

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI FAKULTET

Kosta Z. Spasić

DIJAGNOSTIKA ASIMETRIČNOG I PLAN
PARALELNOG RADIO-FREKVENTNOG
PLAZMA SISTEMA U CILJU DEFINISANJA
PLAZMA HEMIJSKIH PROCESA TOKOM
TRETMANA UZORAKA ORGANSKOG I
NEORGANSKOG POREKLA

doktorska disertacija

BEOGRAD, 2021

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Kosta Z Spasić

DIAGNOSTICS OF ASSYMETRICAL AND
PLAN PARALLEL RADIOFREQUENCY
PLASMA SYSTEMS WITH A GOAL OF
DEFINING PLASMA CHEMICAL PROCESSES
DURING TREATMENTS OF BOTH ORGANIC
AND INORGNANIC SAMPLES

Doctoral Dissertation

BELGRADE, 2021

Mentor:

dr Nevena Puač, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku

Komentor:

Dr Nikola Škoro, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku

Članovi komisije:

dr Nikola Škoro, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku

dr Gordana Malović, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku

dr Srđan Bukvić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

dr Bratislav Obradović, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

dr Goran Poparić, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

Datum odbrane: xx.xx.2021

Doktorska disertacija pod nazivom „Dijagnostika asimetričnog i plan paralelnog radio-frekventnog plazma sistema u cilju definisanja plazma hemijskih procesa tokom tretmana uzoraka organskog i neorganskog porekla“ urađena je pod mentorstvom dr Nevene Puač u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazmi (starije ime: Laboratorija za gasnu elektroniku) Instituta za fiziku u Beogradu. Deo rezultata, vezan za mikrotalasna pražnjenja, je napravljen u Laboratoriji za tehnologije površina, instituta Jožef Štefan iz Ljubljane, pod rukovodstvom dr Mirana Mozetiča. Karakterizacijom površina tekstilnih uzoraka, koja je rađena na Odseku za tekstile, grafiku i dizajn Prirodno-tehničkog fakulteta u Ljubljani, rukovodila je dr Marija Gorjanc. Analizom bioloških uzoraka rukovodila je dr Suzana Živković iz Odeljenja za fiziologiju biljaka Instituta Siniša Stanković iz Beograda.

Svoju zahvalnost dugujem pre svih akademiku dr Zoranu Petroviću koji me je zainteresovao i uveo u svet električnih pražnjenja. Zahvalan sam mu na pruženoj prilici da radim u laboratoriji kojom je rukovodio, na pomoći pri odabiru teme istraživanja, na mnogobrojnim seminarima i konsultacijama tokom kojih je podelio deo svog velikog iskustva ali i na nezamenljivim savetima tokom tumačenja rezultata.

Najveću zahvalnost dugujem svom mentoru dr Neveni Puač na vođenju i usmeravanju istraživanja, na prenetom znanju iz fizike plazme, na osmišljavanju i izradi eksperimenata, na konkretnim savetima bez kojih mnoga merenja ne bih priveo kraju kao i na svim onim satima koje je provela sa mnom u laboratoriji rešavajući probleme koji su mi se u tim trenucima činili nepremostivi. Takođe sam joj zahvalan na strpljenju i instrukcijama koje su bile važne za oblikovanje teksta ove disertacije.

Zahvalio bih se i svom komentoru dr Nikoli Škori čija je pomoć u pisanju disertacije i obradi rezultata bila nezamenljiva. Bez njegove temeljnosti, upornosti i iskustva, pogotovo iz oblasti optičke emisije spektroskopije i aktinometrije, prikupljanje i analiza podataka bi bili značajno veća prepreka.

Svoje prve praktične korake u laboratoriji sam napravio uz veliku pomoć dr Saše Lazovića na čemu sam mu vrlo zahvalan.

Veliku zahvalnost dugujem i dr Gordani Malović pre svega na podeljenom iskustvu i savetima ali i na, ponekad vrlo specifičnoj, motivaciji i ohrabrivanju u trenucima krize kojih je bilo mnogo.

Zahvalio bih se kolegicama sa Instituta za biološka istraživanja dr Suzani Živković i dr Milici Milutinović na saradnji u oblasti primene plazmi tokom tretmana bioloških uzoraka. Zahvalan sam još i kolegama sa instituta Jožef Štefan dr Miranu Mozetiču i dr Gregoru Primcu na saradnji i pruženoj pomoći u oblasti mikrotalasnih pražnjenja i merenja katalitičkom sandom. Posebnu zahvalnost dugujem dr Mariji Gorjanc sa Prirodno-tehničkog fakulteta u Ljubljani bez čije energije, znanja i pomoći tokom tretmana tekstilnih uzoraka bi ova disertacija imala mnogo drugačiji oblik.

Laboratorijskim tehničarima Instituta za fiziku, Vladimiru Saviću i Vladimiru Dragojloviću, sam zahvalan na idejama i tehničkoj pomoći kojom su omogućili bezbedan i kontinualan rad laboratorijske opreme.

Zahvalio bih se kolegama iz kancelarije, dr Dejanu Maletiću i dr Nenadu Selakoviću, na savetima i podršci, Anđeliji Petrović i Oliveri Jovanović kao i svim članovima Laboratorije za neravnotežne procese i primenu plazme Instituta za fiziku na tome što su doprineli da izrada disertacije bude mnogo prijatnije iskustvo.

Na kraju bih se zahvalio prijateljima i porodici, pre svih majci i bratu, na velikom strpljenju i nesebičnoj podršci tokom celog perioda školovanja.

DIJAGNOSTIKA ASIMETRIČNOG I PLAN PARALELNOG RADIO-FREKVENTNOG PLAZMA SISTEMA U CILJU DEFINISANJA PLAZMA HEMIJSKIH PROCESA TOKOM TRETMANA UZORAKA ORGANSKOG I NEORGANSKOG POREKLA

Rezime:

Plazma na niskom pritisku se već duži niz godina primenjuje u industrijama poput automobilske, elektronske ili tekstilne. Zbog načina na koji plazma interaguje sa površinama, može se koristiti za precizno nagrizanje ili pripremu površine za nanošenje nekog materijala, poput boje ili polimera. Upotrebom plazme umesto hemijskih metoda je u mnogim industrijama moguće postići isti efekat ali na način koji ostavlja daleko manje ekološke posledice. Primene u tretmanima bioloških uzoraka, poput semena, poslednjih godina privlače pažnju kako naučnika tako i industrije u tolikoj meri da je razvijena nova oblast istraživanja pod imenom plazma-agrikultura. Unapređenje efikasnosti svih vrsta plazma tretmana zahteva pre svega dublje upoznavanje sa osobinama same plazme ali i interakcije plazme sa površinama.

Kako bi se omogućio tretman uzoraka koji su osetljivi na visoke temperature, u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme Instituta za fiziku je razvijen asimetrični reaktor velike zapremine i cilindrične geometrije. Disertacija sadrži rezultate detaljne karakterizacije pražnjenja u ovom reaktoru u smeši gasova koja je sačinjena od 99% kiseonika (O_2) i 1 % argona (Ar). Metodom masene spektrometrije je ispitano hemijski sastav gasa i praćen je doprinos atoma i molekula kiseonika kao i atoma argona u zavisnosti od primenjene snage pražnjenja i pritiska u komori. Masenom spektrometrijom praga za jonizaciju praćena je količina pobuđenih molekula i atoma kiseonika. Derivativnim sondama su ispitane strujno naponske karakteristike sistema, frekventni sastav strujnog i naponskog signala i određen je stepen efikasnosti predaje snage pražnjenju. Snimljeni su emisijski spektri plazme a primenom metode optičke aktinometrije je izmerena apsolutna koncentracija atoma kiseonika i stepen disocijacije molekula. Kako bi se procenilo kako na osobine plazme utiče odnos površina uzemljene i napajane elektrode ali i kako blizina uzemljenog zida utiče na masene spektre i količinu pobuđenih čestica, sva merenja su rađena za dve različite dimenzije uzemljenih elektroda. Dvodimenzionalnom simulacijom je procenjeno kako će postavljanje dodatne, manje, uzemljene elektrode uticati na protok gasova kroz komoru.

Derivativnim sondama su rađene identične analize u reaktoru plan paralelne geometrije tokom pražnjenja u azotu i argonu za dva različita rastojanja između napajane i uzemljene elektrode. Sa ciljem boljeg razumevanja interakcije plazme sa površinama tretiranog uzorka, u istom reaktoru su snimljeni emisijski spektri tokom pražnjenja u tim gasovima (N_2 i Ar) i praćena je vremenska evolucija karakterističnih linija. Ova snimanja su rađena kako tokom tretmana tako i tokom pražnjenja bez uzorka u komori. Uniformnost pražnjenja u radijalnom smeru je ispitana Langmirovom sondom.

U okviru saradnje sa dve grupe iz Ljubljane, katalitičkom sondom je merena koncentracija atomskog kiseonika na tri različite pozicije, daleko od izvora jonizacije, u reaktoru mikrotalasne pobude.

Nakon karakterizacije, u sva tri reaktora je rađen tretman tekstila sa ciljem nanošenja mikrokapsula. Pored toga, u asimetričnom reaktoru je rađen i tretman semena različitih biljaka. Tretmanom semena industrijskih biljaka je pokazano kako se plazmom može uticati na klijavost i na stepen infekcije. Izlaganjem semena carčinog drveta (*paulownia tomentosa*) plazmi je pokazano kako tretman semena utiče na aktivnost enzima tokom perioda klijanja biljke.

Ključne reči: plazma na niskom pritisku, asimetrične elektrode, plazma tretmani, masena spektroskopija, optička spektroskopija

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika jonizovanih gasova i plazme

UDK: 533.9

DIAGNOSTICS OF AN ASSYMETRICAL AND PLAN PARALLEL RADIOFREQUENT PLASMA SYSTEM WITH A GOAL OF DEFINING PLASMA CHEMICAL PROCESSES DURING TREATMENTS OF BOTH ORGANIC AND INORGANIC SAMPLES

Abstract:

Low pressure plasmas have been used for a long time in industries such as car production, electronic industry or textile industry. Due to the specific way it interacts with the surfaces, plasma can be used for precise etching or surface preparation for the application of materials such as paints or polymers. By using plasma instead of the traditional chemical methods, in many industries, it is possible to achieve the same effect but in a way that is much more environmentally friendly. In recent years, applications in treatments of biological samples, such as seeds, have gathered attention of both scientists and the industry in such an extent that new area of research have been developed. It is called plasma-agriculture. In order to improve all kinds of plasma treatments it is necessary to achieve deeper understanding of both plasma itself and plasma-surface interactions as well.

With an aim to facilitate treatments of thermally sensitive samples, large asymmetrical plasma reactor of cylindrical geometry has been developed in Laboratory for non-equilibrium processes and application of plasmas in Institute of physics. Results of detailed characterisation of discharges in this plasma reactor, in gas mixture of 99 % oxygen (O_2) and 1 % argon (Ar), are presented in the doctoral dissertation in front of you. In order to determine chemical composition of the gasses and to track yields of O_2 , O and Ar versus pressure and applied power we have applied technique of mass spectrometry. Number of excited O and O_2 particles was tracked by means of threshold ionisation mass spectrometry. Derivative probes were used in order to determine current-voltage characteristics of the system, current and voltage signal spectrum and power transfer efficiency. Plasma emission spectra were also recorded while optical actinometry was used to determine absolute O atom concentration and oxygen molecule dissociation degree. In order to assess how does the ratio of grounded to powered electrode surface is affecting plasma parameters and how does vicinity of the chamber wall is changing mass spectra, all of the measurements were performed with the two different sized grounded electrodes. Additionally, two-dimensional computer simulation was used to determine influence of additional, smaller, grounded electrode on the gas flow through the chamber.

The derivative probes were used to perform the same characterisation but of a plan parallel system during nitrogen and argon discharges at two different distances between the powered and the grounded electrodes. Optical emission spectra were recorded and distinct emission line of, both nitrogen and argon, were tracked through the time in order to deepen the understanding of interaction between the plasma and the treated sample. These recordings were performed during plasma treatment and during discharge without the sample in the chamber. Plasma uniformity in radial directions was evaluated by the Langmuir probe measurements.

Within the cooperation with two research groups from Ljubljana, oxygen atom concentration was measured by means of catalytic probe in a microwave discharge afterglow.

After all the diagnostics, textile treatments were performed in all three reactors with the aim of applying microcapsules. Besides that, seeds of various plants were treated in the asymmetrical reactor. We have shown how plasma treatment of industrial plant seeds can influence their germination and infection rate. *Paulownia tomentosa* seeds were exposed to the plasma and we have shown what kind of influence plasma treatments have on enzyme activity during subsequent seed germination phase.

Key words: low pressure plasma, asymmetrical electrodes, plasma treatments, mass spectroscopy, optical spectroscopy

Scientific field: Physics

Research are: Physics of ionized gases and plasma

UDC: 533.9

1. Uvod.....	1
1.1. Osobine neravnotežnih plazmi na niskim pritiscima.....	2
1.1.1. Kapacitivno spregnuta pražnjenja.....	11
1.1.2. Induktivno spregnuta pražnjenja.....	21
1.2. Dijagnostika radio-frekventnih pražnjenja na niskom pritisku.....	23
1.2.1. Masena spektroskopija.....	23
1.2.2. Električna karakterizacija radio-frekventnih pražnjenja – derivativne sonde i merenje snage.....	32
1.2.3. Optička emisiona spektroskopija i optička aktinometrija.....	34
1.2.4. Snimanje iCCD kamerom.....	35
1.2.5. Langmuirova sonda.....	36
1.3. Primene radio-frekventnih pražnjenja na niskim pritiscima.....	40
1.3.1. Primene u tretmanu tekstila.....	42
1.3.2. Primene u tretmanu semena.....	43
1.4. Zaključak.....	45
2. Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine.....	46
2.1. Eksperimentalna postavka.....	46
2.1.1. Asimetrični plazma reaktor.....	46
2.1.2. Derivativne sonde.....	48
2.1.3. Maseno energijski analizator.....	52
2.1.4. Masena spektrometrija praga za jonizaciju.....	57
2.1.5. Optička emisiona spektroskopija i aktinometrija.....	59
2.2. Rezultati merenja i diskusija.....	64
2.2.1. Strujno naponske karakteristike asimetričnog kapacitivno spregnutog pražnjenja.....	64
2.2.1.1. Uzemljena elektroda većeg poluprečnika.....	64
2.2.1.2. Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.....	72
2.2.1.3. Zaključak.....	84
2.2.2. Simulacija protoka u asimetričnom reaktoru velike zapremine.....	85
2.2.3. Masena spektrometrija.....	92
2.2.3.1. Uzemljena elektroda većeg poluprečnika.....	93
2.2.3.2. Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.....	98
2.2.3.3. Zaključak.....	103
2.2.4. Masena spektrometrija praga za jonizaciju.....	103
2.2.4.1. Uzemljena elektroda većeg poluprečnika.....	104
2.2.4.2. Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.....	106
2.2.4.3. Zaključak.....	108
2.2.5. Optička emisiona spektroskopija i aktinometrija.....	109
2.2.5.1. Uzemljena elektroda većeg poluprečnika.....	109
2.2.5.2. Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.....	114
2.2.5.3. Zaključak.....	119
2.3. Primene asimetričnog pražnjenja velike zapremine u tretmanima tekstila i semena.....	121
2.3.1. Eksperimentalna postavka.....	122
2.3.2. Uticaj plazme na aktivnost enzima caričinog drveta.....	123
2.3.3. Tretman komercijalnih semena u cilju povećanja klijavosti i smanjenja zaraze.....	127
2.3.4. Tretman pamučne tkanine sa ciljem nanošenja mikrokapsula.....	129

2.3.5. Zaključak.....	135
2.4. Zaključak.....	135
3. Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje.....	138
3.1. Eksperimentalna postavka.....	138
3.1.1. Plan-paralelni plazma reaktor.....	138
3.1.2. Derivativne sonde.....	139
3.1.3. OES i aktinometrija.....	140
3.1.4. Langmuirova sonda.....	141
3.2. Rezultati merenja i diskusija.....	143
3.2.1. Derivativne sonde.....	143
3.2.2. Optička emisiona spektroskopija.....	164
3.2.3. Langmuirova sonda.....	185
3.2.4. Zaključak.....	188
3.3. Primene plan paralelnog pražnjenja u tretmanu tekstila.....	189
3.3.1. Eksperimentalna postavka.....	189
3.3.2. Rezultati tretmana.....	190
3.3.3. Zaključak.....	196
3.4. Zaključak.....	196
4. Mikrotalasno pražnjenje.....	199
4.1. Eksperimentalna postavka.....	199
4.1.1. Plazma reaktor za mikrotalasna pražnjenja.....	199
4.1.2. Katalitička sonda.....	200
4.2. Rezultati merenja i diskusija.....	203
4.2.1. Katalitička sonda.....	203
4.2.2. Zaključak.....	209
4.3. Primene u tretmanu tekstila.....	209
4.3.1. Eksperimentalna postavka.....	210
4.3.2. Rezultati tretmana.....	211
4.3.3. Zaključak.....	218
4.4. Zaključak.....	219
5. Zaključak.....	220
6. Literatura.....	224

1 UVOD

Osnovna tema ove disertacije su radiofrekventna električna pražnjenja u gasovima na niskom pritisku. Pored produbljivanja znanja o fundamentalnim osobinama ovakvih plazmi, glavni cilj je bio da se nađu uslovi za najoptimalniji tretman osetljivih uzoraka, poput semena biljaka ili tkanina, koji ne trpe visoke temperature. Pokazano je da se tretiranjem semena može uticati na njihovu klijavost kao i na aktivnost određenih enzima nakon što seme proklija, dok se izlaganjem tekstila zračenju iz plazme omogućuje uspješnije nanošenje mikrokapsula. Podešavanjem uslova tretmana poput pritiska, primenjene snage i vremena koje uzorci provedu u plazmi omogućen je izbor parametara kojima se ostvaruje da se željeni efekti postignu uz najmanji utrošak vremena, energije i gasova, što je veoma važno za korišćenje ovih procesa u industriji, kako sa finansijske tako i sa ekološke tačke gledišta.

Za potrebe ove disertacije su korišćena tri kapacitivno spregnuta reaktora. Dva cilindrična reaktora različitih dimenzija koji su već uspešno korišćeni u tretmanima tekstila i semena [1], [2] a koji su konstruisani tako da obezbeđuju blage uslove tretmana bez pojave strimera i jedan, manji, reaktor plan paralelne geometrije kojim je moguće postići nešto intenzivnije plazme. Za dijagnostiku pražnjenja je korišćeno nekoliko dijagnostičkih metoda. Standardna masena spektrometrija je primenjena kako bi se precizno odredilo prisustvo svih vrsta u plazmi i njihov doprinos u ukupnom broju čestica, dok je masena spektrometrija praga za jonizaciju primenjena kako bi se procenilo prisustvo pobuđenih vrsta koje su važne za tretmane, kako bioloških tako i nebioloških uzoraka. Optička spektroskopija i optička aktinometrija će biti primenjene kako bi se dobile apsolutne koncentracije i stepen disocijacije određenih vrsta. Derivativnim sondama izvršiće se električna karakterizacija sistema ali i dobiti odgovor na pitanja o efikasnosti sistema prilikom predaje snage plazmi. Langmirovom sondom ispitaće se prostorne raspodele plazmenog potencijala, koncentracije elektrona i njihovih temperatura. Dodatna merenja i tretmani tekstila će biti urađeni i u mikrotalasnom reaktoru.

U uvodnom delu disertacije, odnosno u prvoj glavi, biće napravljen kraći teorijski uvod u fiziku plazme. S obzirom na to da su u prezentovanim rezultatima korišćene kapacitivno spregnute radio frekventne plazme, poseban akcenat će biti na pražnjenjima sa naizmeničnom pobudom. Takođe će biti razjašnjen princip rada svake od primenjenih dijagnostičkih metoda uključujući njihove prednosti i ograničenja. Poslednji deo uvoda će biti posvećen primenama ovakvih plazmi uz poseban osvrt na tretmane tekstila i bioloških uzoraka.

Druga glava će biti posvećena pražnjenjima u asimetričnom reaktoru. Biće opisana njegova konstrukcija i kompletna eksperimentalna postavka. Opisaćemo proceduru merenja maseno energijskim analizatorom i prikazati dobijene rezultate. Takođe ćemo se osvrnuti na strujno naponske osobine ovog sistema i njegovu efikasnost u predaji snage plazmi. Prikazaćemo dobijene spektre optičke emisije i rezultate merenja dobijene primenom metode optičke aktinometrije. S obzirom na to da je jedan deo merenja bio urađen sa dodatnom uzemljenom elektrodom, manjeg poluprečnika, bilo je potrebno uraditi procenu uticaja njenog postavljanja na protok gasova u komori što je urađeno dvodimenzionalnom simulacijom a rezultati će biti opisani u ovoj glavi. Njen poslednji deo će biti posvećen primenama ovakvog tipa reaktora u tretmanima semena Caričinog drveta i tekstilnih uzoraka.

Kapacitivno spregnuti plan paralelni reaktor će biti analiziran u trećoj glavi. Pored detaljne eksperimentalne postavke, i za ovaj tip reaktora, će biti pokazane njegove strujno-naponske karakteristike i efikasnost predaje snage plazmi. Pokazaćemo prostorne raspodele veličina dobijenih merenjem Langmirovom sondom, optičke spektre i vremensku evoluciju linija određenih vrsta tokom pražnjenja sa i bez uzoraka u komori. U ovom reaktoru je obavljen i tretman tekstila radi primene mikrokapsula, čemu će biti posvećen poslednji deo treće glave.

Mikrotalasni izvor koji se nalazi u Jožef Štefan institutu u Ljubljani će biti opisan u četvrtoj glavi. Pored detalja vezanog za geometriju i konstrukciju reaktora u ovoj glavi će biti opisan način rada katalitičke sonde i konkretna procedura merenja kojom su dobijene koncentracije atomskog kiseonika. Jedan deo ove glave će biti posvećen tretmanima tekstila u ovom reaktoru. Oni su rađeni u okviru saradnje tri istraživačke grupe (Laboratorije za tehnologije površina instituta Jožef Štefan iz Ljubljane, odseka za Tekstile, grafiku i dizajn Prirodno-tehničkog fakulteta u Ljubljani i Laboratorije za neravnotežne procese i primenu plazme Instituta za fiziku u Beogradu) koja je, pored ostalog, bila fokusirana i na tretmane tekstila.

Rezultati istraživanja predstavljenih u okviru disertacije će biti sumirani u petoj glavi. Iznećemo opšte zaključke vezane za analizirana pražnjenja. Upoređićemo plazme ostvarene u različitim tipovima reaktora. Diskutovaćemo o njihovim specifičnostima, sličnostima i razlikama i razmotriti kako se to prenosi na mogućnost njihove primene u tretmanima osetljivih uzoraka. Iznećemo i mišljenje o tome koji je skup spoljnih parametara pražnjenja, u okviru testiranih, najbolje primeniti u tretmanima kako bi se dobili željeni efekti a da se izbegne oštećenje uzorka i upotrebi najmanje vremena, energije i gasova.

1.1 OSOBINE NERAVNOTEŽNIH PLAZMI NA NISKIM PRITISCIMA

Za istraživanja u oblasti fizike plazme, u modernom obliku, možemo da kažemo da su počela 1928. godine kada je Langmir (Irving Langmuir) prvi put upotrebio reč plazma kako bi njom opisao jonizovani gas[3]. Danas se pod pojmom plazma podrazumeva gas za koji može da se kaže da je u globalu kvazi-neutralan ali u kome se nalaze slobodni nosioci naelektrisanja poput jona i elektrona. Sa druge strane kada se govori o jonizovanom gasu, uslov kvazi neutralnosti ne mora da važi.

U plazmama koje su na makroskopskom nivou neutralne u samoj blizini nosioca naelektrisanja će postojati određeno električno polje koje se može dobiti polazeći od Poasonove jednačine [3] i ono iznosi:

$$\text{div}E = e \frac{n_p - n_e}{\epsilon_0}. \quad (1.1)$$

Izraz se zove Gausov zakon i sa E je obeleženo polje, e je elementarno naelektrisanje, ϵ_0 je dielektrična konstanta vakuuma a sa n_p i n_e su obeležene koncentracije pozitivnih i negativnih nosioca naelektrisanja. Oдавde se vidi da će polje biti jednako nuli kada su koncentracije jona i elektrona jednake, što je na makroskopskom nivou zadovoljeno.

Ukoliko operator divergencije električnog polja zapišemo u obliku ∇^2/L^2 gde je sa L označeno rastojanje tokom koga se menja razlika potencijala V [4], formula 1.1 dobija sledeći oblik:

$$\frac{eV}{kT_e} = L^2 \frac{(n_e - n_p)e^2}{\epsilon_0 kT_e}. \quad (1.2)$$

Karakteristična dužina na desnoj strani jednačine se naziva Debajevo rastojanje ili Debajev radijus i predstavlja prostor na kome je kvazineutralnost narušena, odnosno unutar koga postoji značajno razdvajanje elektrona i jona i najčešće se piše u sledećem obliku:

$$\lambda_d = \left(\frac{\epsilon_0 kT_e}{n_e e^2} \right)^{1/2}. \quad (1.3)$$

Ukoliko je koncentracija elektrona veoma velika, Debajev radijus će biti mali pa će i devijacija od kvazi neutralnosti biti mala. U ovakvom slučaju će, pod dejstvom električnog polja, elektroni i joni da se kreću zajedno [5]. Sa druge strane ovog ekstrema je situacija u kojoj je ova koncentracija veoma mala i tada će se joni i elektroni kretati praktično nezavisno jedni od drugih, odnosno kvazineutralnost će biti narušena. Za praktične primene se često koristi formula u kojoj su zamenjene vrednosti fizičkih konstanti i ona ima sledeći oblik:

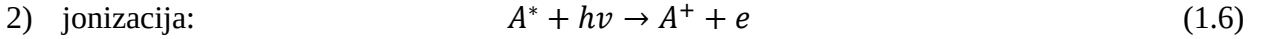
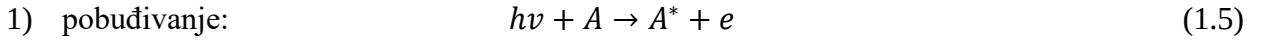
$$\lambda_d \approx 743 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} [cm]. \quad (1.3)$$

Primeru radi, za koncentraciju elektrona se može ubaciti vrednost od $10^{17} m^{-3}$ a za njihovu energiju 4eV, što može da odgovara primenjenim plazmama u industriji, i tada se za Debajev radijus dobija vrednost od oko 50 μm .

U gasu pri normalnim uslovima ne može da dođe do nastanka plazme jer u takvom stanju on ne može da provodi struju odnosno ponaša se kao izolator. Za nastanak plazme potrebno je da se u gasu pored neutralnih nađe i određen broj naelektrisanih čestica koje se stvaraju jonizacijom. U većini slučajeva do jonizacije dolazi tako što elektron dobije dovoljno energije da napusti atom ili molekul, koji onda postaju jon – teška čestica, nosioc pozitivnog naelektrisanja. Jedan od procesa kojim ovo može da se realizuje je tako što će atom biti pogođen fotonom koji ima dovoljno energije da izbije elektron i to se onda zove direktna foto jonizacija:



Takođe, može da se desi da foton neće imati dovoljno energije za jonizaciju ali će dovesti atom u neko od pobuđenih stanja posle čega do jonizacije može da dovede drugi foton ili se ona dešava prilikom sudara sa nekim slobodnim elektronom dovoljne energije. U tom slučaju govorimo o stepenastoj jonizaciji koja se događa u dva koraka:



Pobuđena stanja se uglavnom vrlo brzo gasu – deekscituju i tako prelaze u osnovno stanje. Međutim, zbog selekcionih pravila koja zabranjuju radijativnu deekscitaciju sa određenih nivoa, postoje pobuđena stanja čija su vremena života veoma velika, znatno duža od ostalih pobuđenih stanja i njih nazivamo metastabilnim. Atomi u metastabilnim stanjima imaju dovoljno dugo vreme života da efiksno učestvuju u procesima stepenaste jonizacije. Do jonizacije može da dođe i u sudaru između elektrona i atoma ili između dva atoma, pri čemu u oba slučaja mogu da postoje kako direktna tako i stepenasta jonizacija:



Još jedan od sudarnih procesa u kojima može nastati slobodan elektron je sudar jona i neutrala:



Proces u kome slobodan elektron nastaje prilikom raspada molekula na atome ili na više molekula se naziva disocijativna jonizacija. Postoji veliki broj mogućih načina za ovakve procese ali neke od najvažnijih možemo predstaviti sledećim formulama:



S obzirom na to da se svi ovi procesi događaju u samom gasu, odnosno unutar njegove zapremine, njih nekad nazivamo i zapreminskim.

Sa druge strane, postoje i površinski procesi tokom kojih joni ili elektroni nastaju ili nestaju direktno sa površine koja ograničava gas. U laboratorijskim uslovima oni se najčešće događaju na negativno naelektrisanju elektrodi, a pomenućemo četiri najvažnija. Fotoelektronska emisija je proces

tokom koga foton izbija elektron sa elektrode. Ukoliko elektron napusti katodu nakon sudara sa masivnom česticom poput jona, neutralnog atoma ili molekula govorimo o sekundarnoj emisiji. Druga mogućnost je da elektron udarom izbije jon sa anode, ali se to u praksi znatno ređe događa. Može da se desi i da je elektroda toliko zagrejana da njena termalna energija bude toliko velika da elektroni mogu da napuste njenu površinu. Ovaj proces se naziva termoelektronska emisija. Poslednji proces nastajanja slobodnih elektrona sa katode koji ćemo pomenuti je emisija pod dejstvom polja. Kao što iz imena može da se pretpostavi, potrebnu energiju će u ovom slučaju elektron „pokupiti“ od električnog polja na površini elektrode.

Pored procesa u kojima nosioci naelektrisanja nastaju postoje i oni u kojima se njihov broj smanjuje. Bez obzira na tip plazme i odabir gasova balans u ovim procesima je od izuzetne važnosti kako za stabilnost samog pražnjenja tako i za uticaj na kompletnu plazma hemiju čime se direktno određuje mogućnost primene takvih plazmi. Jedan od osnovnih procesa u kome se smanjuje broj naelektrisanih čestica je radijativna rekombinacija u kome se elektron vezuje za pozitivan jon a višak energije izbacuje u obliku fotona (jednačina 1.14). Neutral koji se dobije može da bude u svom osnovnom ili u nekom od pobuđenih stanja. Ovakvi atomi ili molekuli se nakon nekog vremena radijativnom deekscitacijom odnosno ponovnim emitovanjem fotona spontano vraćaju u svoje osnovno stanje (jednačina 1.15).



Ukoliko pri rekombinaciji elektrona i jona ne dolazi do emisije fotona, zbog zakona očuvanja energije i impulsa, sudar koji nastaje je elastičan i čestice iz njega izlaze nepromenjene. Da bi se rekombinacija dogodila višak energije, kroz promenu brzine odnosno zagrevanje, mora da preuzme treći učesnik sudara (jednačina 1.16) što je uslov za odigravanje ovog procesa. Na višim pritiscima to može da bude još jedna neutralna čestica ali ulogu trećeg tela može da preuzme i zid komore za pražnjenje ili elektroda. Pobuđeni atomi se često javljaju kao posledica ove vrste sudara [4].



Atome ili molekule koji i u svom neutralnom stanju imaju visok afinitet prema elektronu i mogu da zadrže elektron i tako postanu negativni joni nazivamo elektronegativnim. Ovakav način nastajanja negativnog jona se zove elektronski zahvat a može da se prikaže na sledeći način:



Specifičan slučaj je ako prilikom disocijacije molekula dođe do zahvata elektrona . Tada govorimo o disocijativnom zahvatu:



Veoma važna reakcija može da se desi ukoliko do sudara dođe između elektrona velike energije i molekula. O nekim reakcijama ove vrste će nešto više reći kasnije ali je za sve njih zajedničko da energija elektrona može da se „potroši“ na cepanje veza u molekulu. Na taj način iz dvoatomskog molekula nastaju dva atoma u procesu koji se zove disocijacija ili sudarna disocijacija (j-na 1.19 i 1.11). Bitno je napomenuti da kroz ove dve reakcije u plazmama nastaje najveći broj hemijski aktivnih radikala koji imaju veliku ulogu u primenama. Kompletnosti radi, samo ćemo napomenuti da elektron ne mora da bude jedini uzročnik ovakvih reakcija već to mogu biti i foton, drugi molekul, atom ili jon.

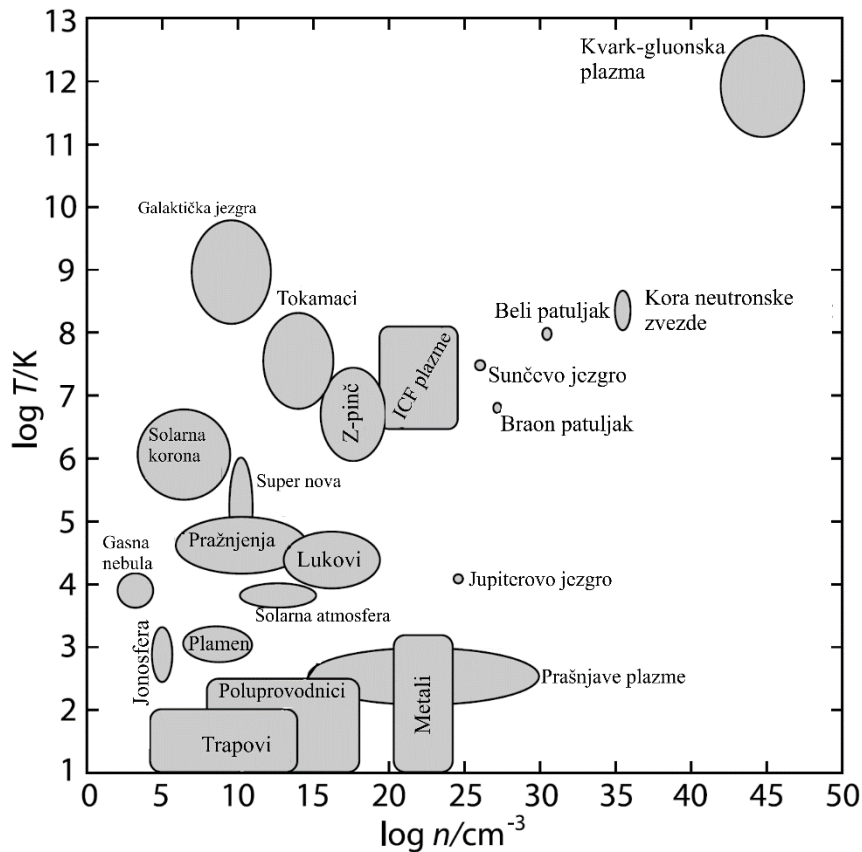


Disocijativna rekombinacija je proces u kome učestvuju molekulski joni. Naime, može da se desi da elektron velike energije naiđe na pozitivan jon molekula i da se tom prilikom nakon sudara dobiju dva atoma. Ovo može da se predstavi kao:

$$e + A_2^+ \rightarrow 2A. \quad (1.20)$$

Kretanje naelektrisanih čestica može da nastane kao posledica postojanja električnog ili magnetnog polja, što se naziva drift. Pod dejstvom električnog polja se naelektrisane čestice kreću u smeru elektrode suprotnog znaka dok se pod dejstvom magnetnog polja kreću po kružnicama koje su normalne na linije polja. Ukoliko u plazmi deluju i električno i magnetno polje, putanje čestica će izgledati kao cikloide u kojima je smer ukupne brzine u svakom trenutku normalan i na $\vec{E}$ i na $\vec{B}$ [6]. Naelektrisane, ali i ostale čestice, mogu da napuste oblast pražnjenja i difuzijom što se najčešće događa zbog postojanja velikog gradijenta pritiska.

Sada, kada smo definisali neke od najvažnijih procesa za nastajanje, nestajanje i kretanje kako naelektrisanih tako i neutralnih čestica, možemo na kratko da se pozabavimo i njihovom temperaturom i koncentracijom. Na slici 1.0.1 je na grafiku temperatura i koncentracija naelektrisanih čestica prikazana praktično sva poznata materija u svemiru [7]. Što se više krećemo ka desnoj strani ove slike nailazimo na materiju koja je sve više jonizovana i sve više spregnuta, odnosno u kojoj je odnos naelektrisanih čestica prema neutralima sve veći. Tako je, na primer, kora neutronske zvezde sačinjena od potpuno jonizovanih atoma gvožđa i elektrona i nalazi se na ekstremno velikoj temperaturi.



Slika 1.0.1 Različiti tipovi plazme i materije u zavisnosti od temperature i koncentracije [7].

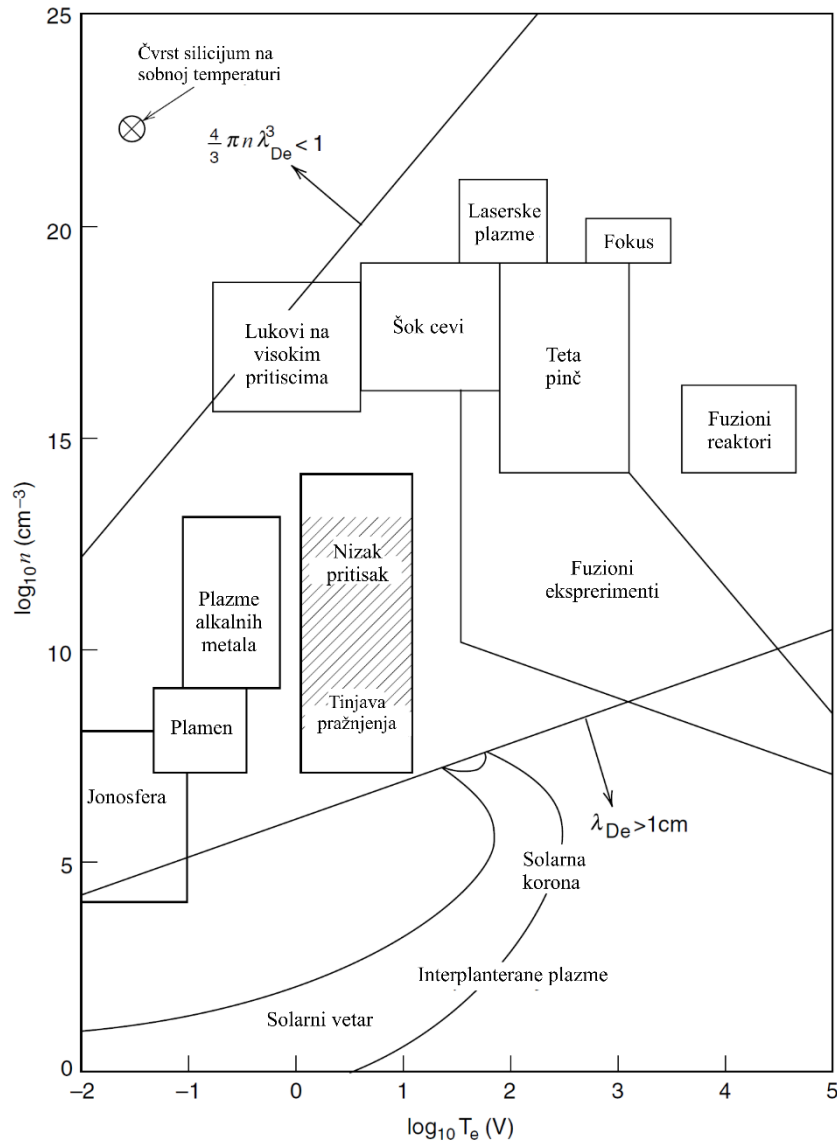
Međutim, kada se govori o temperaturi plazme treba biti veoma obazriv. Ukoliko bi hteli da kompletnom pražnjenju dodelimo jedno T , to bi značilo da se sve njene komponente nalaze na istoj temperaturi odnosno da postoji termodinamička ravnoteža. Ovo u zemaljskim uslovima u eksperimentima važi samo u nekim specifičnim slučajevima, kao što su na primer fuzione plazme u sistemima poput tokamaka, stelaratora, plazma pinčeva i sličnih [5] ali se i kod njih češće govori o

lokalnoj termodinamičkoj ravnoteži. U skoro svim ostalim slučajevima će različite vrste čestica imati različite srednje energije, odnosno temperature. S aspekta termodinamike, za sisteme kod kojih se znatno razlikuju temperature različitih čestica uvodi se pojam neravnotežnog sistema, odnosno u našem slučaju neravnotežne plazme, koja je tema ove disertacije. Osim toga što je bitno da se razdvoje srednje energije po tipu čestica, često ih je potrebno posebno razmatrati i po stepenima slobode poput translacionog, vibracionog ili rotacionog. Ipak, iz praktičnih razloga se temperatura elektrona i njihova koncentracija često koriste kako bi se opisale plazme, bez obzira na njihovu prirodu. Na slici 1.0.2 je prikazana podela plazmi prema ovom kriterijumu sa naznačenim Debajevim radijusom [6]. Temperature se u plazma fizici obično izražavaju u elektron voltima (eV) a može da se kaže da energija od jednog elektron volta odgovara temperaturi od okvirno 11600 K [5].

Odnos temperatura različitih komponenti u neravnotežnoj plazmi može biti veoma komplikovan ali u opštem slučaju najvišu temperaturu imaju elektroni (T_e). U najvećem broju praktičnih slučajeva, temperature elektrona se kreću između 1 i 20 eV sa srednjom vrednošću od svega nekoliko eV. Za njom ide temperatura vibracionih ekscitacija molekula (T_v), dok najmanju temperaturu u sistemu obično nose teške neutralne čestice (T_0) – red veličine nekoliko mV. Pošto se u plazmama koje se proučavaju u ovom radu one nalaze na sobnoj temperaturi, ova temperatura se koristi i kada se govori o temperaturi gasa. Istog reda veličine su još i temperature jona (T_i) i rotacionih ekscitacija molekula. Kada su ispunjeni svi ovi uslovi, neravnotežne plazme se nazivaju još i netermalne. Procena razlike između temperature elektrona i teških čestica, u slabo jonizovanim plazmama, može da se dobije iz kvadrata odnosa električnog polja i pritiska odnosno:

$$T_e - T_i \sim \left(\frac{E}{p}\right)^2. \quad (1.21)$$

Jedan primer neravnotežnih plazmi u prirodi nastaje kada u višim slojevima atmosfere naelektrisane čestice iz sunčevog vetra interaguju sa zemljinim magnetnim poljem koje ih usmerava ka svojim polovima gde nastaje fenomen poznat kao *Aurora Borealis*.



Slika 1.0.2 Podela plazmi u zavisnosti od temperature i koncentracije elektrona [6].

S druge strane da bi plazma nastala u laboratorijskim uslovima u gasu, česticama treba da se preda određena količina energije koja bi bila dovoljna da u gasu dovede do jonizacije. Postoji mnogo načina da se ovo uradi ali ćemo pomenuti tri najvažnija koja se koriste u najvećem broju eksperimenata. Najmanje korišćen način je upotreba udarnih cevi (eng. shock tubes) u kojima se koristi kinetička energija gasa. One se, pored problematike nevezane za fiziku plazme, najčešće koriste u ispitivanjima plamena. Drugi metod, koji se značajno više koristi, podrazumeva upotrebu velike količine fotona kako bi došlo jonizacije, najčešće korišćenjem lasera. Laserski indukovane plazme imaju veoma široko polje upotrebe uključujući proizvodnju i manipulaciju nano česticama, depoziciju tankih filmova, detektovanje bioloških uzoraka i eksploziva [8]. Važno je pomenuti i njihove primene u dijagnostičkoj metodi poznatoj kao LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) i u jednom delu eksperimenata vezanih za nuklearnu fuziju. Treći i najčešće korišćen metod je primenom napona između dve elektrode koji je korišćen i u našim eksperimentima.

Da bi se na ovaj način formirala plazma, odnosno da bi u prostoru između elektroda došlo do proboja i električnog pražnjenja potrebno je da se između njih primeni napon koji je veći ili jednak probojnom naponu. Empirijski je utvrđena veza probojnog napona, pritiska i rastojanja između elektroda prema sledećoj formuli[9]:

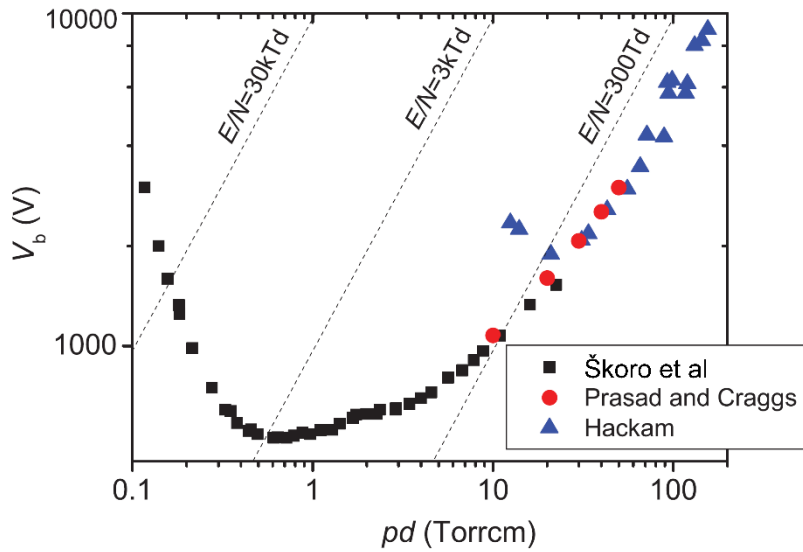
Uvod

$$V_t = \frac{B(pd)}{C + \ln(pd)} \quad (1.22)$$

u kojoj je korišćeno:

$$\frac{E_t}{p} = \frac{B}{C + \ln pd} \text{ i } C = \ln \frac{A}{\ln(1/\gamma + 1)}. \quad (1.23)$$

U ovim formulama su sa A i B obeležene konstante koje se dobijaju eksperimentalnim putem i karakteristika su određenog gasa, sa γ je označen koeficijent sekundarne emisije, p je pritisak a d je rastojanje između dve elektrode. Može da se primeti da dobijena jednačina zavisi samo od proizvoda $p \cdot d$. Na atmosferskom pritisku ovaj napon iznosi 10^6 V/m dok je na manjim pritiscima ova veličina ima svoj minimum. Po naučniku koji se bavio probojima u gasovima (Friedrich Paschen) kriva zavisnosti V_t od pd nosi naziv Pašenova kriva a jedan primer takve krive, za proboj u vodenoj pari [10], je prikazan na slici 1.0.3.



Slika 1.0.3 Primer Pašenove krive za proboj u vodenoj pari [10].

Ukoliko pretpostavimo da se elektron kreće u konstantnom električnom polju od katode ka anodi, koje se nalaze na rastojanju d i na tom putu izvrši određen broj jonizacija, što je opisano koeficijentom α , a zatim da dobijeni joni koji se kreću ka katodi udarom u nju proizvode određen broj elektrona na površini, što se opisuje koeficijentom γ , onda se uslov za samostalno pražnjenje može napisati u sledećem obliku:

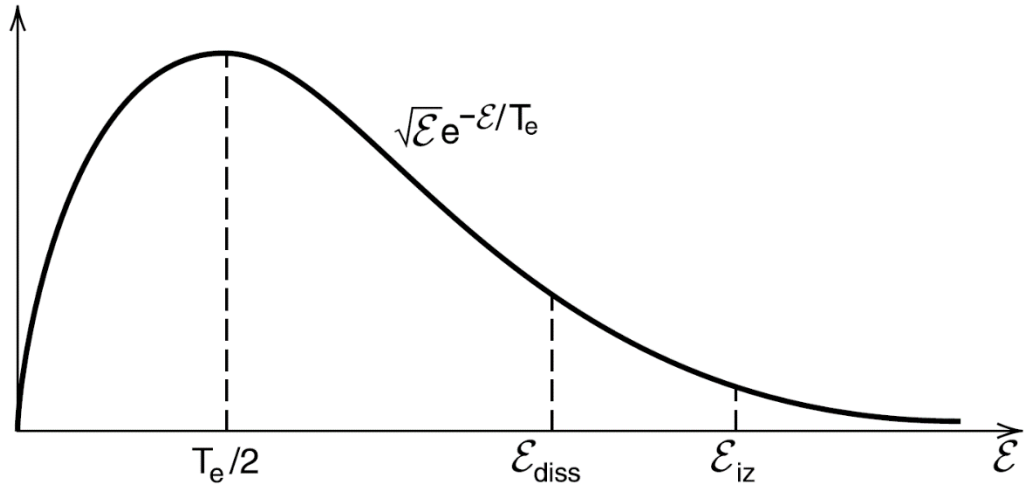
$$\gamma(e^{\alpha d} - 1) = 1. \quad (1.24)$$

Na taj način će svaki elektron koji je prešao put od katode do anode obezbediti stvaranje bar još jednog elektrona, odnosno njihov broj će rasti tokom vremena.

Jasno je da centralnu ulogu u održavanju pražnjenja igraju naelektrisane čestice, iako koncentracije jona n_i i elektrona n_e mogu biti i pet redova veličine manje od koncentracije neutrala [6]. Zapravo, s obzirom na činjenicu da je masa elektrona veoma mala, u određenim situacijama kada postoje brzo-promenljiva električna polja i/ili pritisci pri kojima je broj sudara između čestica odgovarajući, upravo će oni moći da preuzmu najveći deo energije koja se preko električnog polja predaje plazmi povećavajući svoju kinetičku energiju. Usled toga, plazma će postati neravnotežna pri čemu je $T_e \gg T_i$. Energija će se dalje, kroz sudare, prenositi i na teške čestice. Treba imati u vidu da će zbog velike razlike u masama u svakom sudaru sa jonom ili neutralom elektron moći da preda samo

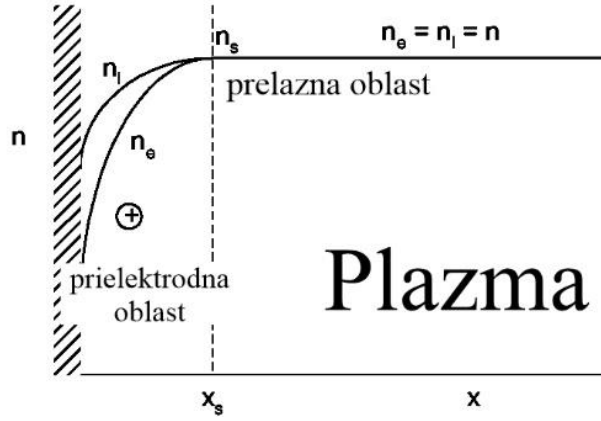
mali deo svoje energije. S druge strane, energija će se znatno efikasnije prenositi u sudarima između čestica iste ili slične mase kao što su sudari između dva jona, jona i neutrala ili teške čestice sa zidom.

Energije elektrona koje se na ovaj način postižu su, u srednjem, manje od pragova koji su potrebni da se izvrše jonizacija ili disocijacija. Međutim, do ovih procesa će ipak doći jer ta energija podleže određenoj raspodeli. Na slici 1.0.4 je prikazana jedna takva raspodela na kojoj se vide odnosi srednje energije i pragova za disocijaciju i jonizaciju. Usled postojanja takozvanog repa funkcije distribucije energije na visokim energijama, postoje elektroni sa energijama koje će biti dovoljne da pokrenu pomenute procese zbog čega će upravo elektroni diktirati kompletnu plazma hemiju. U realnosti će ove raspodele odstupati od Maksvelove.



Slika 1.0.4 Raspodela elektrona po energijama [6], samo visokoenergijski elektroni učestvuju u jonizacijama i disocijacijama.

Osvrnimo se sada na oblast interakcije plazme sa površinom odnosno na prielektrodnju oblast (*eng* sheath). S obzirom na znatno veću mobilnost jona u odnosu na elektrone, za očekivati je da bi mnogo veći broj ovih lakih čestica trebalo da se iz plazme kreće ka graničnoj oblasti. Ako bi se ovo desilo, ili bi neutralnost vrlo brzo bila narušena na makroskopskom nivou ili bi se pražnjenje ugasilo zbog velikog gubitka neelektrisanih čestica. Da do toga ne bi došlo, centralni deo plazme mora da bude na nešto pozitivnijem potencijalu u odnosu na okolne površine – zidove kako bi se zadržali elektroni u pražnjenju i izjednačili fluksevi pozitivnih i negativnih čestica. Prateći Gausov zakon (j-na 1.1), vidi se da u ovoj oblasti n_i treba da bude veće od n_e kako bi rezultujući potencijal opadao sa približavanjem graničnoj površini. Primer prostorne raspodele koncentracija naelektrisanih čestica u prielektrodnoj oblasti je dat na slici 1.0.5. Iz do sada izloženog bi se očekivalo da se ovaj pad napona i koncentracija događa na rastojanju čija bi dužina bila okvirno jednaka Debajevom radijusu ali ono u praksi iznosi nekoliko λ_D [4], [6].



Slika 1.0.5 Pad koncentracije elektrona i jona u prielektrodnoj oblasti [4].

Ukoliko pretpostavimo da za elektrone važi Maksvelova distribucija energije, odnos njihovih koncentracija u prielektrodnoj oblasti (n_e) i na njenoj granici (n_s) može da se predstavi kao:

$$\frac{n_e}{n_s} = \exp\left(\frac{eV}{kT_e}\right). \quad (1.25)$$

Da bismo dobili koncentracije jona, pretpostavićemo da oni u prielektrodnoj oblasti ne nastaju niti nestaju, odnosno da su njihovi fluksevi jednaki na ivici ove oblasti i u njoj:

$$n_i v_i = n_s v_s \quad (1.26)$$

gde se indeksi i odnose na prielektrodnu oblast a indeksi s na njenu ivicu. Ovde je pretpostavljeno da joni na pomenutoj granici imaju neku konačnu brzinu v_s . Iz zakona očuvanja energije može da se dobije sledeće:

$$\frac{mv_i^2}{2} + eV = \frac{mv_s^2}{2}. \quad (1.27)$$

Napon V potiče od razlike potencijala u glavnom odnosno centralnom (eng *bulk*) delu plazme. Kombinovanjem dve poslednje jednačine dolazimo do:

$$\frac{n_i}{n_s} = \frac{1}{(1 - 2eV/Mv_s^2)^{1/2}}. \quad (1.28)$$

Jednačine 1.25 i 1.27 moraju da važe i za jako male promene u potencijalu. U tom slučaju možemo da ih razvijemo u Tejlorov red. Ukoliko se podsetimo da V mora da bude negativno i da treba da važi uslov $n_i > n_e$, može da se dobije:

$$\frac{e|V|}{Mv_s^2} < \frac{e|V|}{kT_e} \quad (1.29)$$

Odakle proizilazi uslov za „ulazak“ u prielektrodnu oblast:

$$v_s > \left(\frac{kT_e}{M}\right)^{1/2} \quad (1.30)$$

koji se još zove i Bomov kriterijum prielektrodne oblasti (*Bohm sheath criterion*).

Između aktivnog dela pražnjenja (eng *bulk*) i prielektrodne oblasti (eng *sheath*) postoji jedan region plazme u kome joni dobijaju usmerenu brzinu i koji se naziva prelazna oblast (eng *presheath*). Električno polje u njoj je dovoljno malo da kvazineutralnost ostaje da važi a njene dimenzije (u zavisnosti od pritiska odnosno srednjeg slobodnog puta čestica) mogu da budu uporedive i sa dimenzijom same plazme. Računanjem kinetičke energije usmerenog kretanja jona iz Bomovog

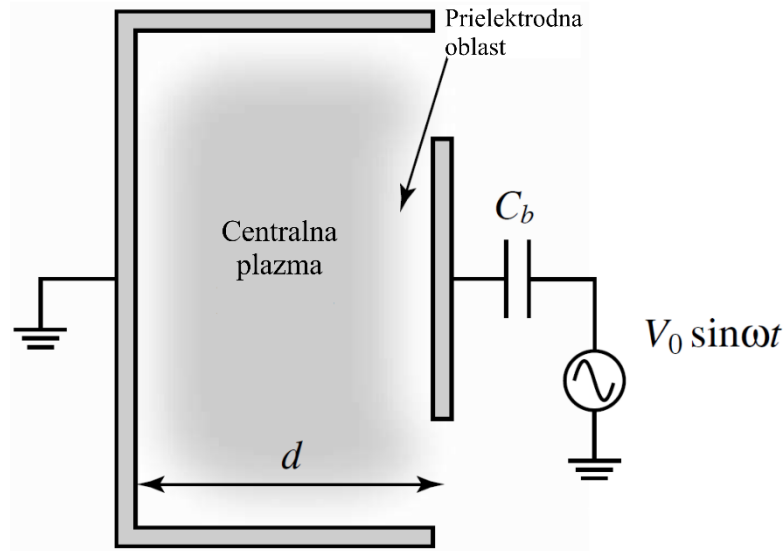
kriterijuma, dobija se pad napona od $1/2kT_e$ između centralnog dela pražnjenja i granice prielektrodne oblasti. Uz pretpostavku Maksvelove raspodele energije elektrona a uzimajući u obzir da je kvazineutralnost očuvana, može da se dobije okvirni uslov za koncentraciju naelektrisanih čestica na granici prielektrodne i prelazne oblasti:

$$n_s = n_0 e^{-1/2} = 0.6n_0 \approx \frac{1}{2}n_0 \quad (1.31)$$

gde je sa n_0 obeležena koncentracija nosilaca naelektrisanja u centralnom delu plazme ($n_0=n_i=n_e$).

1.1.1 KAPACITIVNO SPREGNUTA PRAŽNJENJA

Kapacitivno spregnuta pražnjenja (*eng* Capacitively Coupled Plasmas - CCP) su pražnjenja naizmenične pobude koja su ime dobila po blokirajućem kondenzatoru (C_b) koji se nalazi između izvora napajanja i komore za pražnjenje. Svrha ovog kondenzatora je da blokira prolaz svih jednosmernih (DC) signala od napajanja ka plazmi. Skica jednog ovakvog sistema nalazi se na slici 1.1.1.



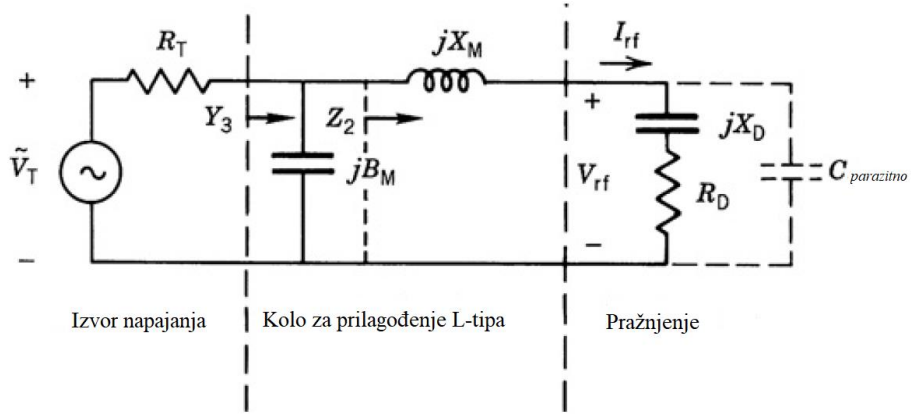
Slika 1.1.1 Skica kapacitivno spregnutog plazma reaktora [3]

Napon održavanja plazme u ovom reaktoru jednak je razlici napona koji daje izvor napajanja i napona na oblogama blokirajućeg kondenzatora:

$$V_{od}(t) = V_{rf}(t) - \frac{1}{C_b} \int_{-\infty}^t I_T(t) dt. \quad (1.32)$$

Gde je $V_{rf}=V_0 \sin(\omega t)$ a I_T predstavlja ukupnu struju kroz kondenzator.

Važan deo svakog sistema za napajanje neravnotežnih plazmi je kolo za prilagođenje čija je uloga da se korigovanjem izlazne impedanse izvora preda najveća moguća snaga plazmi. Jedan primer takvog kola je prikazan na slici 1.1.2.



Slika 1.1.2 Šematski prikaz kola za prilagođenje L-tipa [6]

Vremenski usrednjena snaga koja se predaje kolu može da se napiše kao:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} \text{Re}(\widetilde{V}_{rf} \widetilde{I}_{rf}) \quad (1.33)$$

gde su:

$$\widetilde{I}_{rf} = \frac{\widetilde{V}_T}{R_T + R_D + jX_D} \quad (1.34)$$

$$\widetilde{V}_{rf} = \widetilde{I}_{rf}(R_D + jX_D). \quad (1.35)$$

odakle sledi:

$$\bar{P} = \frac{1}{2} |\widetilde{V}_T|^2 \frac{R_D}{(R_T + R_D)^2 + X_D^2}. \quad (1.36)$$

Prema teoriji [3], maksimalni prenos energije se dobija kada je impedansa plazme jednaka konjugovanoj vrednosti impedanse izvora. Ovu vrednost možemo da nađemo i iz uslova $\partial \bar{P} / \partial X_D = 0$ i $\partial \bar{P} / \partial R_D = 0$ koji će dati da je $X_D = 0$ i $R_D = R_T$ odnosno:

$$\bar{P}_{max} = \frac{1}{8} \frac{|\widetilde{V}_T|^2}{R_T}. \quad (1.37)$$

U standardnom režimu velikih snaga, u praksi, je u ovakvim kolima uvek $R_D < R_T$. Sa druge strane, za manje snage treba da važi $R_D > R_T$ pa se tada umesto L tipa češće koriste T i Π tipovi kola za prilagođenje koji su umesto dva sačinjeni od tri elementa. Kod njih je induktivni element najčešće fiksiran dok se kondenzatori promenljive kapacitivnosti koriste kako bi se postiglo maksimalno prilagođenje.

Ovakve, kapacitivno spregnute plazme se zavisno od frekvencije na kojoj se pražnjenje održava mogu podeliti na nisko i visoko frekventne. Osnovni kriterijum podele je mogućnost jona da prate promene spoljašnjeg polja i za nisko frekventne plazme može da se predstavi kao:

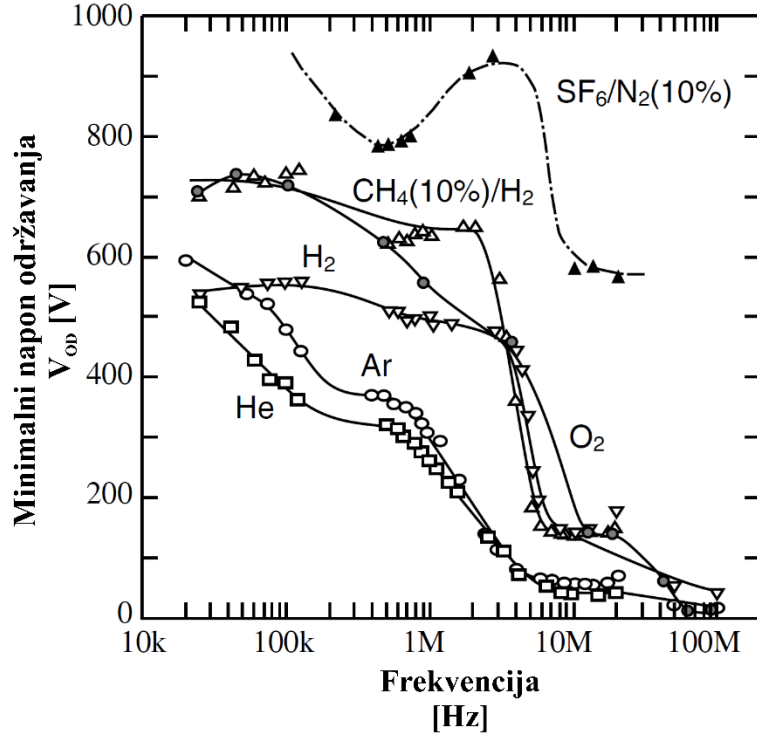
$$V_d^{ef} \frac{1}{2f} > d. \quad (1.38)$$

Ovde je sa V_d^{ef} obeležena efektivna brzina jona, sa f frekvencija a sa d rastojanje između elektroda. U ovom slučaju joni mogu da prate promenu polja, struja i napon su u fazi a priroda prielektrodne oblasti je rezistivna.

Primenjujući istu logiku, uslov za visoko frekventne plazme je:

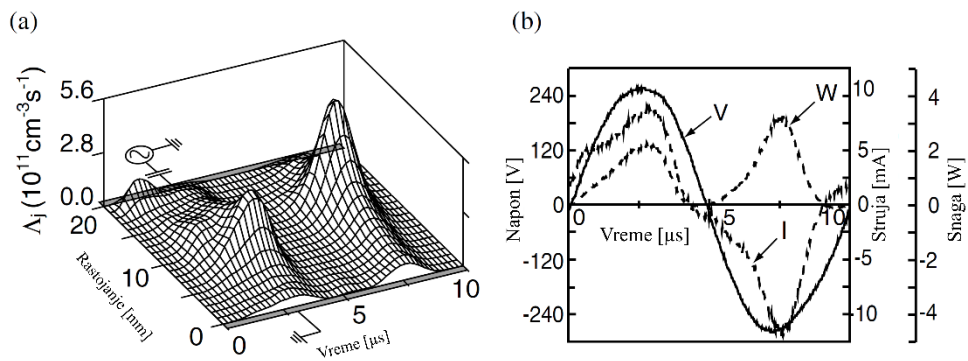
$$V_d^{ef} \frac{1}{2f} \ll d. \quad (1.39)$$

U tom slučaju joni više ne mogu da prate promene spoljašnjeg polja, struja će prednjačiti za određen fazni pomak ispred napona a priroda prielektrodne oblasti je kapacitivna. Granica između ova dva tipa pražnjenja se nalazi na nekoliko MHz. Ovi režimi razlikuju se po preovlađujućim mehanizmima za jonizaciju ali i po naponu održavanja, što se može uočiti na slici 1.1.3 gde su minimalni radni naponi predstavljeni za širok opseg frekvencija pražnjenja na niskom pritisku.



Slika 1.1.3 Minimalni napon održavanja kapacitivno spregnutog pražnjenja u zavisnosti od frekvencije $p=1\text{Torr}$, $d=2\text{cm}$ [3].

Kada se pražnjenje odvija na niskom pritisku i malim frekvencijama (otprilike ispod 100kHz), glavni mehanizam za održavanje pražnjenja je jonizacija elektronima visoke energije koje joni udarom izbijaju iz elektrode. Najintenzivniji fluks jona ka napajanoj elektrodi se događa kada je napon na minimumu, odnosno u slučaju sinusne pobude kada mu je faza $3\pi/2$. Kako bi se izbio dovoljan broj elektrona i kako bi oni imali dovoljno energije da daljim jonizacijama održavaju nisko-frekventno pražnjenje, u prielektrodnoj oblasti postoji jako električno polje i veliki pad napona. Imajući u vidu da je napajanje naizmenično jasno je da će se tokom jednog perioda napajanja ovakve, aktivne, prielektrodne oblasti razviti po jednom ispred svake elektrode. Po koeficijentu emisije sekundarnih elektrona, ovaj način održavanja pražnjenja se zove još i γ -mehanizam. Na slici 1.1.4 je pored odnosa struje, napona i snage (1.1.4 b) prikazano i u kojim će trenucima vremena i oblastima prostora dolaziti do ekscitacija (1.1.4 a).

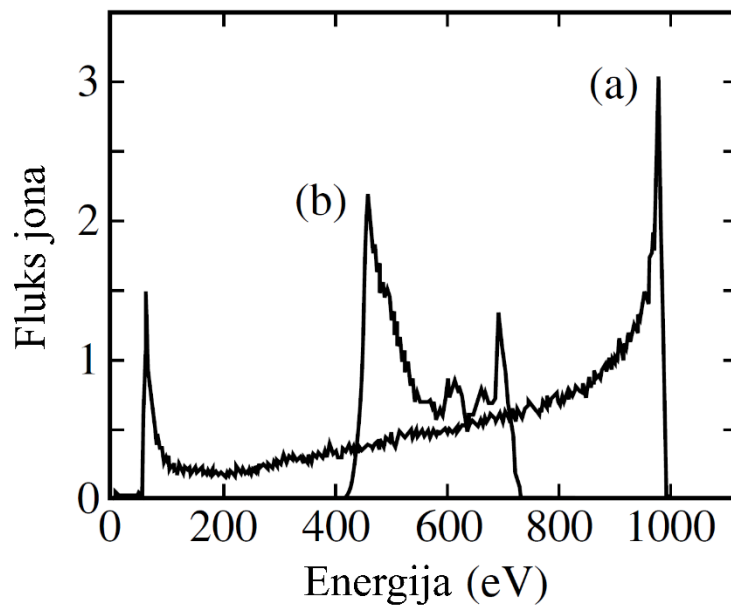


Slika 1.1.4 Nisko frekventno kapacitivno spregnuto pražnjenje na 100 kHz i 1 Torr u H_2 a) oblasti ekscitacija i b) vremenski promenljivi signali struje, napona i snage [3].

Struja u prielektrodnoj oblasti je sačinjena najvećim delom od kondukcione komponente a sa slike 1.1.4 se vidi da, za razliku od napona, nema sinusoidan oblik.

Tri važne osobine nisko frekventnih pražnjenja su:

- a) koncentracije naelektrisanih čestica u plazmi su male i prielektrodna oblast je široka
- b) do elektrode dolaze joni visoke energije
- c) napon održavanja je visok

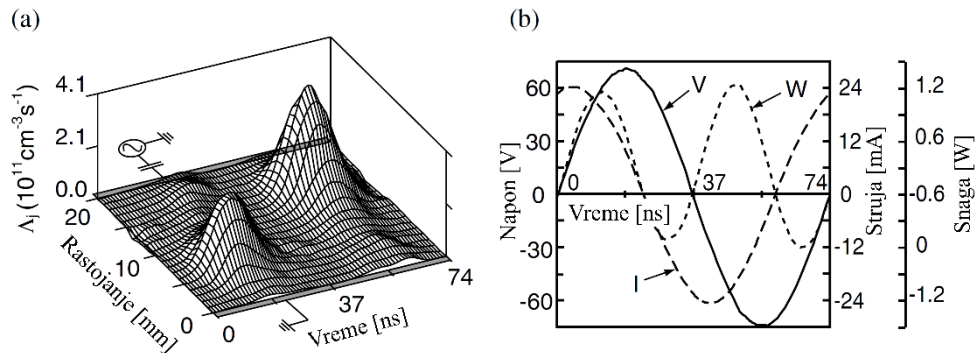


Slika 1.1.5 Bi-modalne distribucije jona po energijama u kapacitivno spregnutim pražnjenjima na niskom pritisku i a) niskoj i b) visokoj frekvenciji [3].

Raspodela jona po energijama u kapacitivnoj spregnutoj plazmi na niskom pritisku je takva da ima dva maksimuma koji će se sa povećanjem frekvencije približavati jedan drugom, kao što je prikazano na slici 1.1.5.

Sa porastom frekvencije napajanja, joni će sve manje biti u stanju da prate promene polja u vremenu i kada uđemo u oblast u kojoj nejednakost 1.39 počinje da važi plazma postaje visoko

frekventna. Struja sada prednjači u odnosu na napon (slika 1.1.6) a broj elektrona i jona koji dolaze do elektroda je značajno manji. Plazma će se održavati elektronima koji dolaze iz centralnog dela plazme a koji energiju dobijaju tako što se odbiju od granice prielektrodne oblasti, koja se takođe pomera. Najveći broj jonizacija biće izvršen upravo na granici između prielektrodne oblasti i centralnog dela neutralne plazme. S obzirom na to da se multiplikacija naelektrisanja događa u sudarnoj jonizaciji u centralnom delu zapremine, koja se opisuje koeficijentom α , za pražnjenja u ovom režimu kažemo da su u α -modu. Sa daljim povećanjem frekvencije i elektroni će sve slabije reagovati na promene spoljašnjeg polja, što će dovesti do smanjenja prielektrodne oblasti ali i pada napona potrebnog za održavanje pražnjenja.



Slika 1.1.6 Visoko frekventno kapacitivno spregnuto pražnjenje na 13.56 MHz u H_2 a) oblasti ekscitacija i b) vremenski promenljivi signali struje, napona i snage [3]

Struja u prielektrodnoj oblasti visoko frekventnih kapacitivno spregnutih pražnjenja u najvećem delu je struja pomeraja a u ovom slučaju i struja i napon mogu da imaju pravilne sinusoidne oblike kao što je ilustrovano na slici 1.1.6.

Osnovne osobine visoko frekventnih pražnjenja su:

- a) plazma ima veliku koncentraciju i usku prielektrodnu oblast
- b) napon održavanja je nizak
- c) do elektrode dolaze joni male energije
- d) struja i napon imaju pravilan sinusoidalni oblik

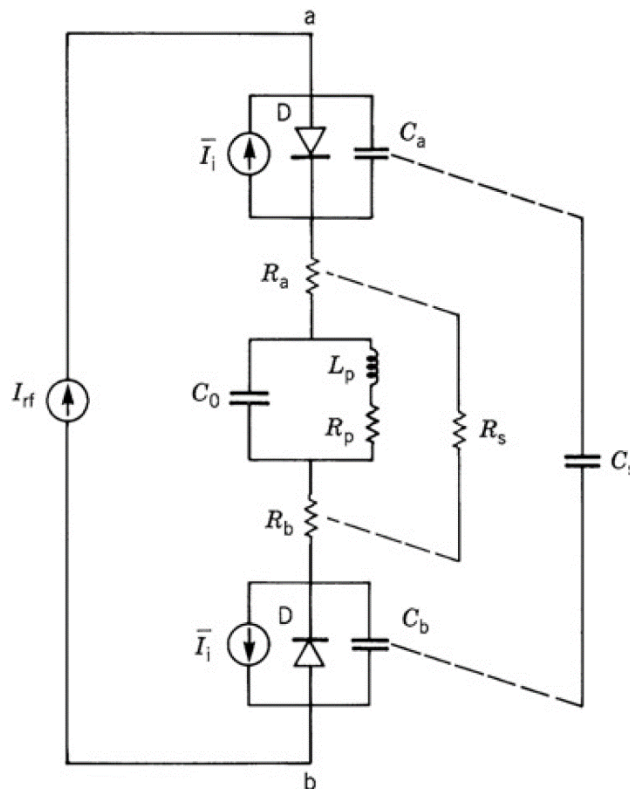
Jonska i elektronska struja u blokirajućem kondenzatoru bi tokom celog perioda trebalo da su jednake, ali će se zbog veće pokretljivosti elektrona negativno naelektrisanje vrlo brzo nagomilati na oblogama kondenzatora. Da bi se sprečilo da se zbog ovoga u plazmi pojavi prednapon, odnosno da bi jednosmerna komponenta signala ostala na nuli, potrebno je da C_B bude na negativnom potencijalu.

Osim frekvencije napajanja, plazma sistem poseduje još nekoliko osobina koje zajedničkim imenom nazivamo spoljni parametri. To su karakteristike sistema koje mi biramo. Neki od najvažnijih su geometrija i dimenzija komore za pražnjenje, koncentracija neutrala, struja ili napon. Ono što se u plazmi fizici zove centralni problem je definisanje veze između pomenutih veličina i unutrašnjih parametara plazme u koje spadaju koncentracija naelektrisanih čestica, njihove temperature, trenutna i srednja debljina prielektrodne oblasti, realna snaga pražnjenja i slično. Imajući u vidu da relevantne čestice mogu da imaju vrlo složene prostorne i vremenske raspodele kao i distribucije po energijama koje često odstupaju od idealnih ili očekivanih, jasno je da nalaženje veze između spoljašnjih i unutrašnjih parametara plazme može da bude veoma komplikovano. Međutim, primenom homogenog modela [6] može da se dođe do nekih rešenja centralnog problema koja ne odstupaju mnogo od realnosti. Osnovne pretpostavke i pojednostavljenja ovog modela su:

- joni reaguju samo na vremenski usrednjene potencijale
- elektroni su nosioci struje pražnjenja i reaguju na trenutne potencijale
- $n_e=0$ u prielektrodnim oblastima
- na elektrodama ne dolazi do transverzalnih varijacija
- $n_i=\text{const}$ u svim oblastima pražnjenja

Uslovi za primenu ovih aproksimacija nisu toliko restriktivni i važe u velikoj većini visokofrekventnih pražnjenja plan paralelne geometrije na niskom pritisku.

Kako bi se dodatno olakšalo razumevanje pražnjenja i njegovih električnih osobina plazma se može predstaviti i preko šeme ekvivalentnog električnog kola. Jedan primer takvog kola je prikazan na slici 1.1.7.



Slika 1.1.7 Model ekvivalentnog električnog kola kojim se opisuju nelinearne električne osobine homogenog radiofrekventnog pražnjenja [6]

Na ovoj šemi su indeksima a i b obeležene veličine vezane za jednu ili drugu elektrodu dok se indeks s odnosi na prielektrodne oblasti (od reči sheath). Tako da je C_s označena ukupna kapacitivnost prielektrodnih oblasti, dok su indeksima a i b označene kapacitivnosti za svaku elektrodu posebno. Struja jona je modelovana strujnim izvorima I_i jer po pretpostavkama homogenog modela ona stalno postoji, ali nije konstanta već zavisi od vrednosti V_{rf} . Sa druge strane da bi se modelovala struja elektrona treba uzeti u obzir da će ona postojati samo u onim trenucima kada centralni deo plazme, koji će se tokom jednog perioda pomeriti sa jedne na drugu stranu pražnjenja i nazad, dodirne elektrodu. Ovakvo ponašanje se najvernije opisuje diodom. Induktivna impedansa plazme je obično mala a treba imati u vidu da se skoro sve promene potencijala događaju u prostoru prielektrodnih oblasti.

Prateći šemu sa slike 1.1.7 i pretpostavke homogenog modela možemo da kažemo sledeće:

Uvod

$$d = l - 2\bar{s} = \text{const} \quad (1.40)$$

$$C_0 = \frac{\varepsilon_0 A}{d} \quad (1.41)$$

$$L_p = \frac{1}{\omega_{pe}^2 C_0}. \quad (1.42)$$

Ovde je sa A obeležena površina elektrode, ω_{pe} je plazmena frekvencija elektrona $((\frac{ne^2}{\varepsilon_0 m})^{1/2})$, l je ukupno rastojanje između elektroda a $\bar{s}$ je srednja dužina prielektrodne oblasti.

Unutar prielektrodne oblasti, odnosno kada važi $x \leq s(t)$, Poasonova jednačina dobija sledeći oblik:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{en}{\varepsilon_0}; \quad (1.43)$$

odnosno

$$E(x, t) = \frac{en}{\varepsilon_0} [x - s(t)]. \quad (1.44)$$

Ako sada struju pomeraja predstavimo kao:

$$I(t) = \varepsilon_0 A \frac{\partial E}{\partial t} \quad (1.45)$$

i u nju ubacimo jednačinu 1.44, dobija se oblik koji povezuje dužinu prielektrodne oblasti i struju:

$$I(t) = -enA \frac{ds}{dt}. \quad (1.46)$$

Ukoliko se struja sada predstavi kao $I(t) = I_{rf}(t) = I_1 \cos \omega t$ i integrihali poslednja jednačina, dobija se konačni oblik jednačine za dužinu prielektrodne oblasti koji zavisi samo od spoljnih parametara:

$$s = \bar{s} - s_0 \sin \omega t, \quad s_0 = \frac{I_1}{en\omega A}. \quad (1.47)$$

Iz dobijenih jednačina, pad napona u prielektrodnoj oblasti možemo jednostavno dobićemo kao:

$$V(t) = \int_0^{s_a} E dx = -\frac{en}{\varepsilon_0} \frac{s^2}{2}. \quad (1.48)$$

Vidimo da će zbog kvadrata sa desne strane ova funkcija imati nelinearan karakter. Međutim ako ukupan pad napona u oblasti ispred obe elektrode napišemo kao $V_{ab} = V_a - V_b$ može da se dobije oblik koji će biti linearan:

$$V_{ab} = \frac{2en\bar{s}s_0}{\varepsilon_0} \sin \omega t. \quad (1.49)$$

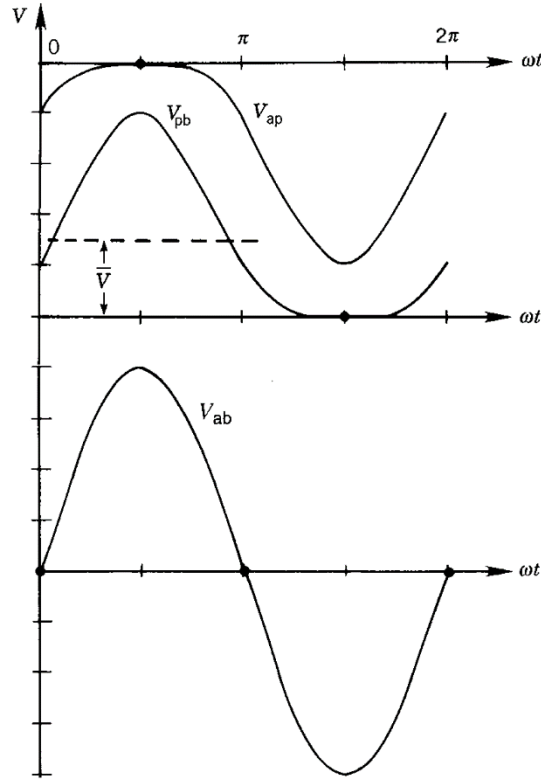
Ukupnu kapacitivnost obe prielektrodne oblasti, C_s , dobijamo tako što je izračunamo kao ekvivalentnu kapacitivnost dva kondenzatora koja su serijski povezana odnosno:

$$C_s = \frac{\varepsilon A}{2s_0}, \quad (1.50)$$

tako da važi:

$$I_{rf} = C_s \frac{dV_{ab}}{dt}. \quad (1.51)$$

Na slici 1.1.8 je prikazano kako, uz pretpostavke homogenog modela, izgledaju nelinearni naponi ispred svake od elektroda i kako će njihova ukupna vrednost imati pravilan sinusni oblik. Sa $\bar{V}$ je obeležena srednja vrednost ispred jedne od elektroda.



Slika 1.1.8 Nelinearni naponi u prielektrodnim oblastima a i b (gore) i njihova linearna razlika (dole) [6].

Najveći deo snage koja se pošalje plazmi će završiti kao toplota u nekom obliku. Koristeći postulate homogenog modela, moguće je proceniti snagu koja će se u toplotu pretvoriti mehanizmima omskog i stohastičkog grejanja.

Pod omskim grejanjem se podrazumeva energija koju oscilujuć elektroni predaju neutralima u sudarima. Vremenski usrednjena vrednost ove veličine dobija se preko sledeće jednačine:

$$\bar{S}_{om} = \frac{1}{2} \frac{l_{rf}^2}{A^2} \frac{m v_m d}{e^2 n}. \quad (1.52)$$

Gde je v_m frekvencija sudara između elektrona i neutrala a n koncentracija naelektrisanih čestica.

Energiju koju će elektroni da prime u jedinici vremena od pokretne granice prielektrodne oblasti nazivamo stohastičkim grejanjem. Ukoliko početnu brzinu elektrona obeležimo sa u , brzinu reflektovanog elektrona sa u_r a brzinu pokretne granice sa u_p , dobićemo jednačinu sličnu kao i kada bi razmatrali udar lopte u pokretan zid:

$$u_r = -u + 2u_p. \quad (1.53)$$

Raspodelu elektrona po brzinama na granici možemo da napišemo kao $f(u, t)$, pa će onda broj onih koji u granicu udari u intervalu dt i opsegu brzina du biti $(u - u_p) f(u, t) du dt$. Odakle se dobija da će stohastičko grejanje biti [6]:

$$S_{stoh} = -2m \int_{u_p}^{\infty} u_p (u - u_p)^2 f(u, t) du. \quad (1.54)$$

Za slučaj uniformne raspodele će da važi:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(u, t) du = n = const. \quad (1.55)$$

Rešavanje ovog problema u realnim plazmama nije ni malo jednostavno jer se pored ostalih veličina i f menja sa vremenom, odnosno sa oscilovanjem granice. Međutim, ako pretpostavimo da je raspodela Maksvelova, odnosno da je nasumični fluks elektrona $\frac{1}{4} n \bar{v}_e$, ako brzinu granice možemo da napišemo kao $u_p = u_0 \cos \omega t$ i ako je struja u centralnom delu plazme u glavnom kondukciona, onda će se za jednu prielektrodnu oblast dobiti:

$$\bar{S}_{stoh} = \frac{1}{2} \frac{m \bar{v}_e I_1^2}{e^2 n A^2}. \quad (1.56)$$

Iako se stohastičko i omsko grejanje i dalje smatraju glavnim mehanizmima predaje energije elektronima, istraživanja ovog problema i dalje traju [11]. Prvu eksperimentalnu potvrdu postajanja stohastičkog mehanizma grejanja dali su Godyak i Popov [12] pokazavši da samo omskim grejanjem ne može da se objasni količina energije koju elektroni preuzimaju. Kasnije je pokazano da pretpostavka tvrdog zida može da se primeni na elektrone visoke energije ali da elektroni manje energije neće uvek da se odbiju od ovakve barijere [13]. Pored mehanizma vraćanja ka centralnom delu plazme, nezanemarljiv udeo u energetsom bilansu mogu da imaju i elektroni koje granica prielektrodne oblasti ubrzava ka zidu [14]. Takođe je pokazano da nelinearni efekti mogu da igraju veliku ulogu u sistemima koji nisu simetrični [15].

Eksperimentalna izučavanja električnih pražnjenja u gasovima su se kroz istoriju, pa i danas, obavljala na velikom broju različitih sistema. Oni se među sobom razlikuju po dimenzijama, obliku, električnim osobinama ili primenjenim dijagnostičkim metodama pa je postalo jasno da je eksperimente koji su rađeni na različitim aparaturama jako teško porediti. Zbog toga su napravljeni koraci sa ciljem standardizacije pre svega plazma reaktora koji se koriste u primenama. Pitanje standardizacije plazma reaktora je prvi put pokrenuto na konferenciji pod imenom Gaseous Electronics Conference u Mineapolisu (Minneapolis) 1988. godine [16]. Dogovoreno je da se razvije sistem koji bi mogao lako da se replicira, lako da se dijagnostikuje različitim metodama i koji bi bio tehnološki relevantan za primene. Dodatni uslov je bio da geometrija reaktora bude jednostavna koliko god je moguće kako bi se olakšalo modelovanje. Kao rezultat je nastala GEC referentna komora za radiofrekventna pražnjenja (*eng* GEC Reference Cell). Kako bi se proverilo da li je moguće dobiti reproducibilne rezultate ukoliko se merenja obavljaju na različitim reaktorima identičnih konstrukcija, odlučeno je da se ispituju električne karakteristike u pražnjenju u čistom argonu a merenja su uređena u 5 različitih laboratorija na 6 različitih komora [17]. Dobijeno je da se faza i amplituda osnovnog harmonika naponskog signala slažu sa greškom od oko 4%, dok je za osnovni harmonik strujnog signala slaganje bilo u okviru od 14%. Zaključak istraživanja je bio da iako postoji značajno slaganje u nekim parametrima plazme, na električne osobine ovakvih reaktora mnogo utiče i konstrukcija spoljnog električnog kola, odnosno parametri poput dužine kablova, konstrukcije kola za prilagođenje, izvora snage ali i pozicija mernih sonde. U jednoj od laboratorija je samo promena RF generatora izazvala promenu napona jednosmerne komponente za 30 do 50 %. Tokom vremena GEC komora je doživela nekoliko zvaničnih modifikacija u konstrukciji [16] a istraživanja i modelovanja na ovakvom sistemu i dalje traju. Konstrukcija jednog od reaktora koji je korišćen u eksperimentima tokom izrade ove disertacije inspirisan je upravo GEC komorom.

Kompletnosti radi, bez ulaženja u detalje, pomenućemo da se radi bolje kontrole kretanja jona i elektrona u pražnjenju često koriste i kapacitivno spregnuta pražnjenja koja se napajaju sa dve frekvencije. Oba izvora mogu da budu povezana na jednu elektrodu ili se zavisno od specifičnosti upotrebe mogu povezati na različite elektrode.

Još jedan specifičan tip plazme može da nastane kada se kao radni gas koriste gasovi koji imaju sklonost ka zahvatu elektrona. Za takve gasove i plazme kažemo da su elektronegativne. Zahvat elektrona odnosno stvaranje negativnog jona može da bude disocijativno i nedisocijativno a kada kao nosioce negativnog naelektrisanja imamo i jone, uslov kvazineutralnosti dobija malo drugačiji oblik:

$$n_p \sim n_e + n_n. \quad (1.57)$$

Ovde se indeks e odnosi na elektrone a indeksi p i n na pozitivne i negativne jone.

Elektronegativnost se definiše kao odnos koncentracija negativnih i pozitivnih jona:

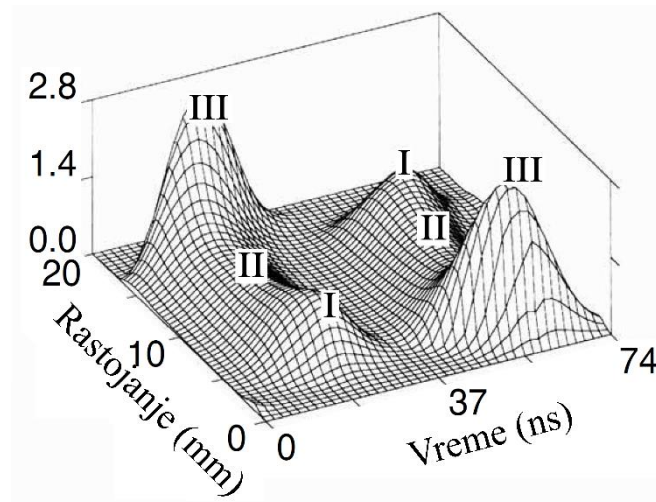
$$H_{en} = \frac{n_n}{n_p}, \quad (1.58)$$

dok se potpuno negativnom plazmom smatra ona u kojoj važi da je $H_{en}=1$. Drugi koeficijent kojim se opisuju ovakve plazme je stepen jonizacije i on je definisan kao:

$$H_j = \frac{n_p}{N}, \quad (1.59)$$

gde je sa N obeležena koncentracija neutrala.

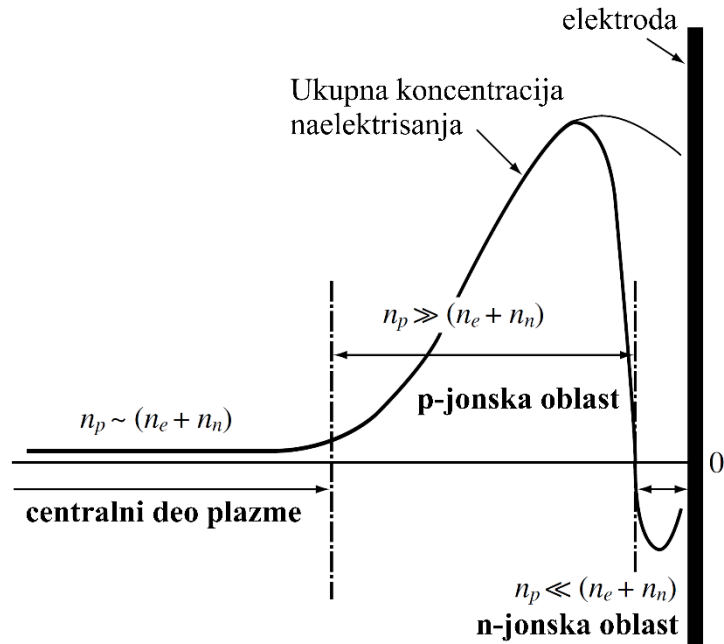
Za razliku od elektropozitivnih plazmi, o kojima je do sada bilo reči, u situaciji kada većinu naelektrisanja nose i pozitivni i negativni joni, dolazi do formiranja jakog polja u prielektrodnoj oblasti dok će i polje u centralnom delu pražnjenja biti intenzivnije. Posledica ovakve situacije je da će postojati tri specifične zone u kojima elektroni stvaraju aktivne čestice. U prvoj zoni se to dešava nakon što se reflektuju od granice prielektrodne oblasti u blizini trenutne katode. U drugoj će se to dešavati pod dejstvom jakog polja u centralnom delu plazme, dok u trećoj zoni to čine elektroni ubrzani dvostrukom prielektrodnom oblašću ispred trenutne anode. Grafički prikaz ovakve situacije za jedan ceo period je dat na slici 1.1.9.



Slika 1.1.9 Tri zone ekscitacije u elektronegativnim plazmama elektronima koji su: I – reflektovani od trenutne katode, II – ubrzani poljem u centralnom delu plazme i III – reflektovani od dvostrukog sloja trenutne anode [3].

U elektronegativnim plazmama se smanjuje fazna razlika između struje i napona, odnosno sa povećanjem H_{en} njihova priroda prelazi iz kapacitivne u rezistivnu. Treba pomenuti i da verovatnoća za zahvat elektrona, odnosno nastajanje negativnih jona, raste sa povećanjem pritiska ali i u koliko se molekuli ili atom ne nalazi u osnovnom već u nekom od pobuđenih stanja. Tipični gasovi u kojima

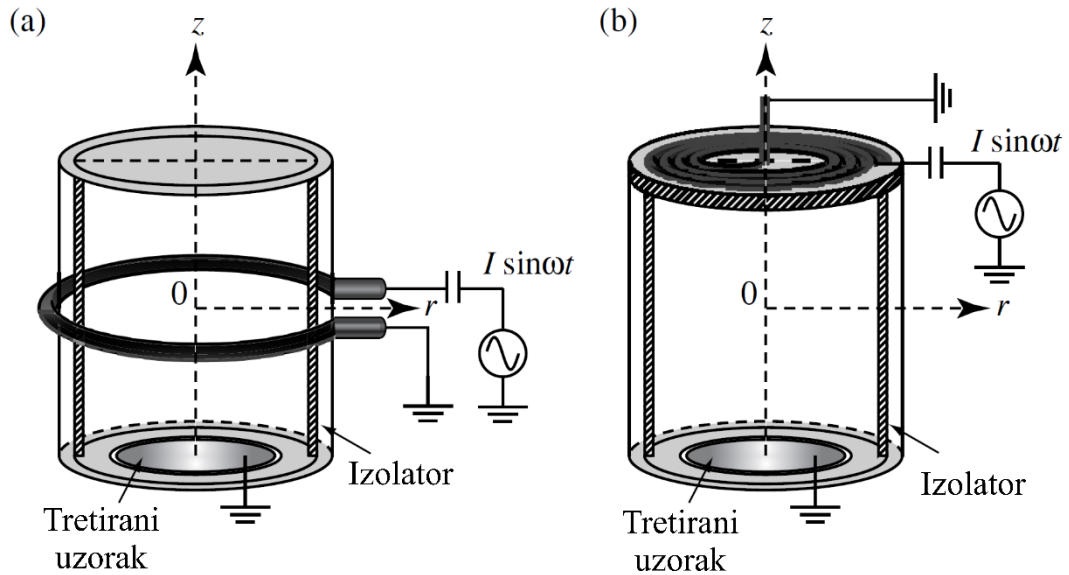
nastaju ovakve plazme su O_2 , SF_6 , Cl_2 , i CF_4 a na slici 1.1.10 je predstavljen izgled dvostruke prielektrodne oblasti ispred trenutne anode u ovakvim pražnjenjima.



Slika 1.1.10 Dvostruka prielektrodna oblast elektronegativnih plazmi [3].

1.1.2 INDUKTIVNO SPREGNUTA PRAŽNJENJA

Do sada smo pričali o pražnjenjima kod kojih se, praktično gledano, plazma stvara između obloga kondenzatora, odnosno o kapacitivno spregnutim pražnjenjima. Međutim, postoji još jedan način konstrukcije reaktora u kome će plazma biti formirana i održavana električnim poljem zavojnice koja se nalazi oko komore za pražnjenje. Ovakve plazme nazivamo induktivno spregnutim (*eng* ICP – inductively coupled plasma) a dve moguće konstrukcije prikazane su na slici 1.1.11.

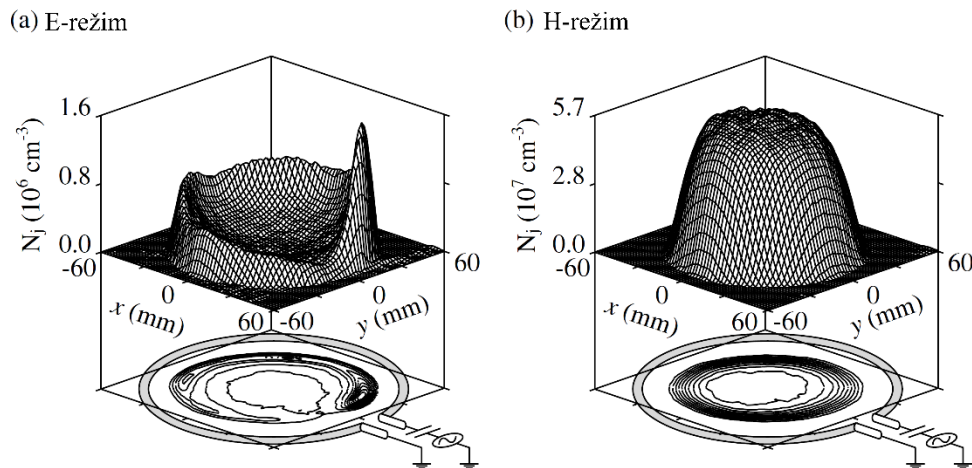


Slika 1.1.11 Primer reaktora za a) induktivno spregnute plazme (ICP) i b) transformatorski spregnute plazme [3].

Poseban slučaj induktivno spregnutih plazmi imamo kada se, kao na slici 1.1.11 b), zavojnica ne nalazi oko reaktora već sa jedne njegove strane i u tom slučaju govorimo o transformatorski spregnutoj plazmi (*eng* TCP – transformer coupled plasma).

S obzirom da ne postoje elektrode u klasičnom smislu te reči, ICP pražnjenja se nazivaju još i bezelektrodna. Proboj se obično događa preko kapacitivne sprege na kontaktima navoja. Režim slabe struje kroz navoj se zove E-režim dok će povećanjem snage, odnosno struje, plazma preći u H-režim kada sprega postaje čisto induktivna.

Prelaz između ova dva režima je jedna od najvažnijih osobenosti induktivnih plazmi. On se, povećanjem struje, obično događa naglo jer postoji granična, minimalna, vrednost struje u kome je održavanje H-režima moguće. Zanimljivo je da se smanjivanjem struje E-H prelaz neće dogoditi na istim parametrima pražnjenja, odnosno kažemo da je za ovaj prelaz karakteristično postojanje histerezisa. Na slici 1.1.12 je prikazana koncentracija pobuđenih atoma u pražnjenju u E (1.1.12 a)) i H-režimu (1.1.12 b)) [3].



Slika 1.1.12 Koncentracija pobuđenih atoma u induktivno spregnutom pražnjenju u nivou kalema u a) E-režimu i b) H-režimu [3].

Za E-režim je karakteristično da je predaja snage slaba, da je koncentracija elektrona mala ali da je njihova srednja energija velika. Iako ne postoji elektroda koja je u dodiru sa plazmom, na mestu gde se snaga predaje, odnosno u blizini kontakata, se razvija svojevrsna prielektrodna oblast u kojoj postoji veliki pad napona što se vidi kao lokalni maksimum u koncentraciji pobuđenih čestica a predaja snage očigledno nije azimutalno uniformna. U H-režimu plazmi se predaje veći deo snage poslate iz izvora. Rezultujuća plazma ima znatno veće koncentracije ali manje prosečne energije elektrona. U oblasti gde se nalaze navoji, koncentracija naelektrisanih čestica je vrlo neuniformna pa se uzorak u ovakvom tipu plazme postavlja dalje od pobudnog kalema gde će plazma parametri imati manje radijalne oscilacije.

Glavni doprinos održavanja ICP plazmi u H-režimu daju elektroni. Oni će energiju dobijati od magnetnog polja koje postoji u sredini kalema (Amperov zakon) ali i od električnog polja koje se pojavljuje zbog promene fluksa magnetnog polja (Faradejev zakon) dok će u blizini zidova delovati i električno polje usled ambipolarne difuzije koje će sprečavati gubitak elektrona na njima.

1.2 DIJAGNOSTIKA RADIO-FREKVENTNIH PRAŽNENJA NA NISKOM PRITISKU

Kako bi se saznalo koji su fizički procesi koji stoje iza formiranja i rada plazme i na koji način se dobijaju primećeni efekti u pražnjenju postoje dva pristupa - kompjutersko modelovanje odnosno simulacija ili merenje odnosno dijagnostika. U mnogim slučajevima željenu veličinu vezanu za plazmu ne možemo direktno da izmerimo, poput recimo koncentracije neutralnih čestica, ali je moguće izmeriti neki od parametara, kao što je recimo optička emisija, koji su sa njom povezani na dobro definisani način. Generalno, dijagnostičke metode možemo da podelimo na one koje neće (znatno) perturbovati sistem – beskontaktno metode, kao što su pasivne optičke metode, i one koje svojim prisustvom utiču na samu plazmu, poput različitih sondnih merenja. Prednost beskontaktnih alata je jasna jer nema promena u pražnjenju. S druge strane, opseg veličina koje se ovako mere je vrlo ograničen i često se ovim metodama dobijaju prostorno usrednjene merene veličine za razliku od lokalnih metoda merenja koje nam mogu dati podatke o veličini u definisanoj tački zapremine sa plazmom. Zbog toga je najbolje, tamo gde je to moguće, primeniti veći broj dijagnostičkih pristupa, koji se često međusobno dopunjuju, kako bi dobili što kompletniju sliku o procesima u plazmi i što jasniju vezu između spoljnih i unutrašnjih parametara pražnjenja. U ovoj glavi će biti reči o principima rada svih dijagnostičkih metoda koje su primenjene tokom izrade ove disertacije.

1.2.1 MASENA SPEKTROMETRIJA

U svojoj osnovi, rad svih masenih spektrometara se bazira na dejstvu Lorencove sile. Odnosno, kada naelektrisana čestica uđe u prostor u kome postoji magnetno polje njena putanja će početi da se menja po zakonu:

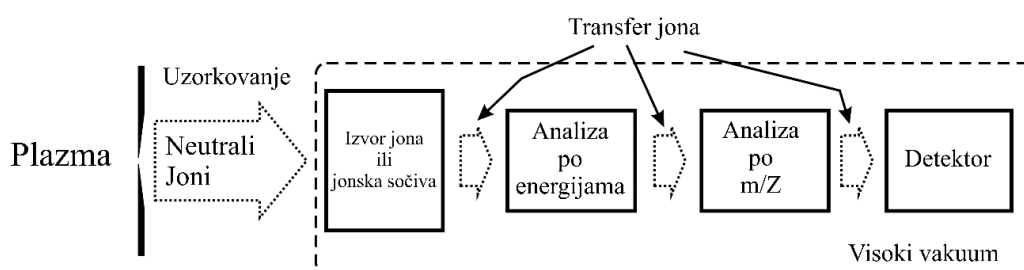
$$\left(\frac{m}{q}\right) \mathbf{a} = \mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B}. \quad (1.60)$$

Ovde je sa m obeležena masa čestice a sa q njeno naelektrisanje. Ostale veličine su vektori i to $\mathbf{a}$ ubrzanje, $\mathbf{E}$ električno polje, $\mathbf{v}$ brzina i $\mathbf{B}$ magnetno polje.

Krajem 19.- veka je otkriveno da bi korišćenjem ukrštenog magnetnog i električnog polja nad česticama koje se kreću, ili njihovim snopovima, one mogle da se razvrstaju po odnosu mase i naelektrisanja. Engleski naučnik Tomson (Judith Jarvis Thomson), koji se smatra i začetnikom

masene spektrometrije, je iskoristio ovaj princip da 1897. godine otkrije do tada nepoznatu česticu vrlo velikog odnosa naelektrisanja prema masi. Tu česticu sada znamo kao elektron a za njegovo otkriće Tomson je dobio i Nobelovu nagradu [18]. Moderni maseni spektrometri, koji su analizirane čestice mogli da razvrstaju po odnosu m/Z , odnosno po odnosu mase i naelektrisanja, su nastali krajem druge decenije 20. veka. Tada su pored ukrštanja magnetnog i električnog polja počeli da ih koriste i u paralelnoj konfiguraciji a kao detektori su se pojavile fotografske ploče. Veliku primenu imali su i tokom drugog svetskog rata, najviše pri analizi izotopa, u istraživanjima vezanim za atomsko oružje.

Tokom mnogo decenija korišćenja maseni spektrometri su doživeli velike promene i unapređenja a današnji uređaji su, uglavnom, sačinjeni od: sistema za uzorkovanje, sistema za jonizaciju ukoliko je potreban, sistema za filtriranje po masama i/ili energijama, detektora i računara kao što je šematski prikazano na slici 1.2.1.



Slika 1.2.1 Šematski prikaz masenog spektrometra [19]

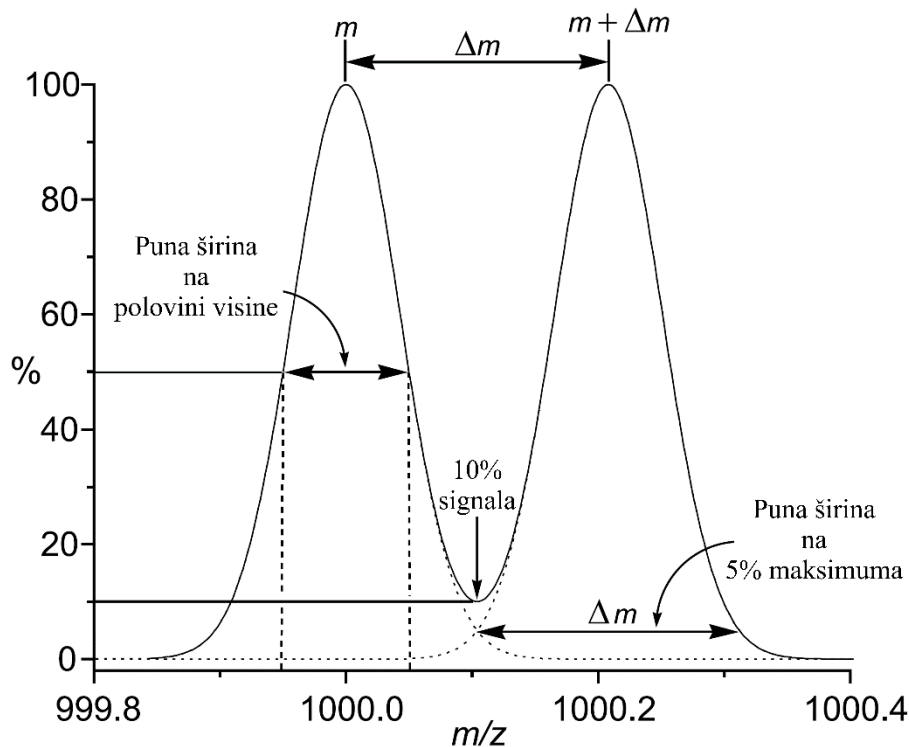
Masa merene čestice se u masenoj spektroskopiji izražava u jedinici koja se zove Dalton. Oznaka je DA a označava masu od $1/12$ ugljenikovog izotopa ^{12}C [20]. Prvi izazov ove dijagnostičke metode, koji je rešen još polovinom prošlog veka, je bio da se identifikuju izotopi jednog istog elementa. To je značilo da uređaji treba da budu dovoljno osetljivi da mogu da razlikuju mase koje su nekoliko redova veličine manje od jednog daltona. Sa druge strane, da bi ova tehnika mogla da se primeni u naukama kao što su farmacija, biologija ili medicina, trebalo je rešiti još jedan problem. U ovim disciplinama se pojavljuju molekuli čije su mase na drugoj strani spektra, odnosno izrazito velike. Ranim tehnikama jonizacije nije bilo moguće ukloniti elektron iz velikog molekula ili mu dodati proton a da taj proces ne dovede do njegovog cepanja na dva ili više delova. Takođe, ukoliko se veliki molekul samo jednom jonizuje može da bude problematično da on uspešno prođe put od sistema za uzorkovanje do detektora. Jedno od rešenja je da se veliki molekul višestruko jonizuje [21]. S obzirom da se u spektroskopiji rezultati predstavljaju kao odbroji u zavisnosti od odnosa m/Z [18], višestruko jonizovani molekuli bi se u takvom spektru pojavili na nekoliko mesta. Iako ovo deluje kao problem, ovi pikovi se mogu posmatrati kao ponovljena merenja čime se zapravo poboljšava ukupna preciznost. Razvijanjem takozvanih mekih metoda jonizacije (*eng* soft ionization), krajem osamdesetih godina prošlog veka, omogućeno je merenje velikih organskih molekula. Među najvažnijim koracima u tom smeru se smatra primena elektro spreja [22] u merenjima u biologiji i otkrivanje MALDI tehnike za jonizaciju [23]. Ovim je omogućeno da se svega nekoliko godina kasnije mere mase od više miliona daltona [24] a ubrzo nakon toga je izolovan i pojedinačni DNK molekul sa masom od preko 10^8 DA [25]. Danas postoji posebna oblast masene spektrometrije koja se bavi merenjima različitih proteina, ostalih velikih molekula pa čak i virusa i zove se proteomika (*eng* proteomics).

Dva važna parametra kojim se opisuje kvalitet samog uređaja i dobijenih spektara su masena rezolucija i tačnost mase [26]. Rezolucija predstavlja mogućnost spektrometra da razdvoji dva jona približnih masa odnosno približnog odnosa m/Z . Ukoliko je ova vrednost velika, pikovi u masenom

spektru će biti oštri i jasno razdvojeni. Numerička vrednost rezolucije može da se predstavi na dva načina. Prvi bi bio preko formule:

$$R = \frac{m}{\Delta m}. \quad (1.61)$$

U jednačini 1.61 je m masa izmerenog jona a Δm je rastojanje do susednog jona. Ovo rastojanje se definiše kao udaljenje između dve bliske mase na kome signal padne na 10% od maksimalne vrednosti. U primeru koji je dat na slici 1.2.2 masu, odnosno m/Z , na vrednosti 1000 delimo sa rastojanjem od 0,208 čime se dobija rezolucija od 4800. Ukoliko ne postoji susedni jon, maksimum se deli sa punom širinom koju pik ima na 5% od maksimalne vrednosti. Važno je istaći da je u pitanju puna širina jer je slučaju preklapanja signala potrebno izvršiti njihovu dekonvoluciju. Ipak, najčešće korišćeni način predstavljanja je preko FWHM (*eng* Full Width at Half Maximum) vrednosti, odnosno tako što se maksimum intenziteta pika podeli sa punom širinom koju ima na 50% te vrednosti. U primeru sa slike će na ovaj način izračunat, isti spektar, imati rezoluciju od 10000. Jasno je da pri poređenju uređaja treba voditi računa da se koriste na isti način definisane vrednosti.



Slika 1.2.2 Primer dva susedna pika u masenom spektru sa naznačenim veličinama koje su potrebne za računanje rezolucije spektrometra [26].

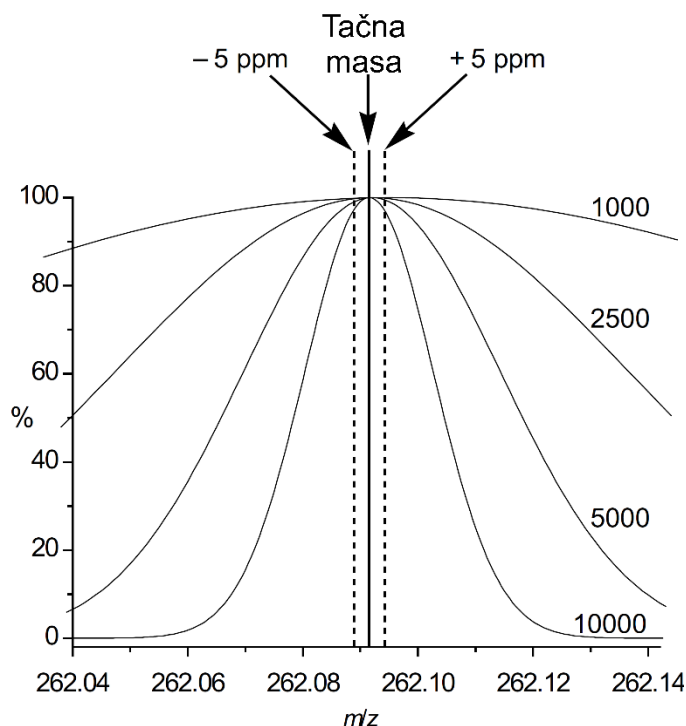
Drugi parametar koji smo pomenuli, tačnost mase, nam govori o tome koliko se razlikuju izmerena i izračunata ili očekivana vrednost. Izražava se u ppm (*eng* parts per million):

$$\text{tačnost (ppm)} = 10^6 * \frac{m_{\text{izračunata}} - m_{\text{izmerena}}}{m_{\text{izmerena}}}. \quad (1.62)$$

Kalibracija se vrši merenjem nekog poznatog jedinjenja a uređaji visoke rezolucije lako mogu da imaju tačnost koja je bolja 5 ppm. Ukoliko je tačnost mala, pik će da bude širok. Primer izmerenih profila za jednu istu masu a sa različitom tačnošću je dat na slici 1.2.3. U ekstremnim slučajevima, zbog previše širokog vrha, može da bude teško da se identifikuje tačna vrednost mase na kojoj se

nalazi izmerena čestica. Dodatni problem, koji se u današnje vreme ređe javlja, nastaje kada korak digitalizacije signala nije dobar. Jasno je da je poželjno da postoji što je moguće veći broj tačaka.

Zavisno od primene kojoj su namenjeni, postoji veliki broj mogućih konstrukcija masenog spektrometra. Ono po čemu se najviše razlikuju su načini jonizacije i principi po kojem se joni razdvajaju u zavisnosti od toga koliki im je m/Z . Objasnićemo ukratko najvažnije među njima a počecemo od tehnika za jonizaciju.



Slika 1.2.3 Primeri oblika profila na jednoj vrednosti m/Z sa tačnostima od 1000 do 10000. Isprekidana linija odgovara tačnosti od 5 ppm [26].

Jedan od najstarijih načina da se jonizuje neutral pre ulaska u maseni spektrometar je u sudaru sa elektronom visoke energije. Ovo je ujedno i jedna od najkorišćenijih metoda a maseno-energijski analizator koji je upotrebljen u izradi ove disertacije služi se upravo ovakvim tipom jonizatora. Uzorak koji se analizira mora da bude u gasnom stanju. Jonizujućii elektroni se emituju sa užarene žice, termoemisijom, a potom pod dejstvom električnog polja prolaze kroz prostor ispunjen ispitivanim gasom. Energija elektrona se bira podešavanjem napona ali je najčešće korišćena vrednost 70 eV. Ovakav jonizator se u glavnom koristi za jedinjenja čija je masa manja od 1000 daltona. U organskoj hemiji se često događa da se veliki molekuli nakon udara elektrona podele na više jona ili na jon i neutral, koji se neće videti u masenom spektru. S obzirom da je za mnoga jedinjenja poznat obrazac fragmentacije i da ona može da pruži informacije o strukturi polaznog molekula, u organskoj hemiji je fragmentacija čak i poželjna.

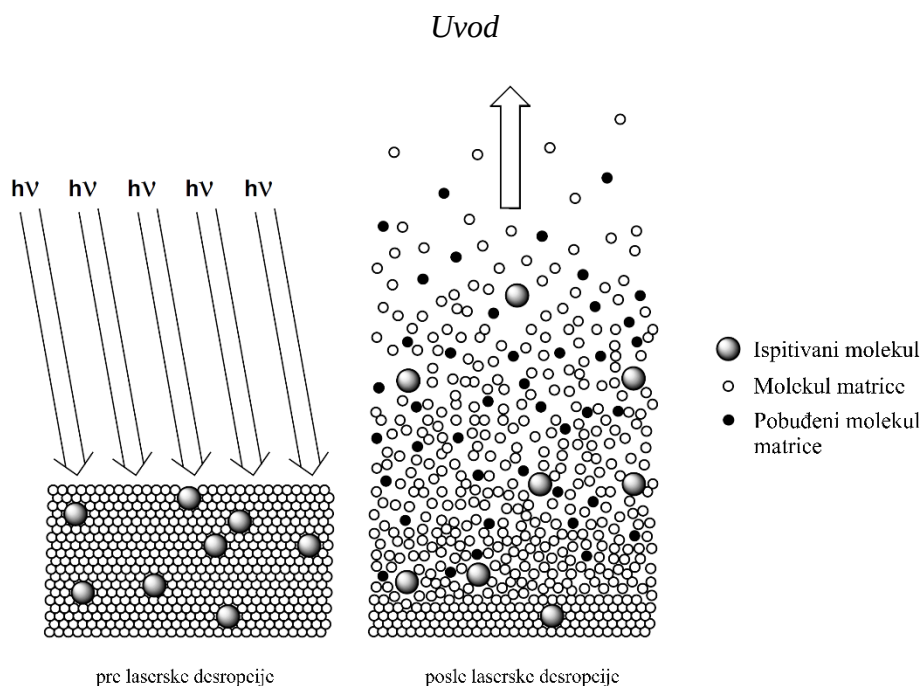
U slučaju da je poželjno sačuvati ispitivanu supstancu od fragmentacije, moguće je upotrebiti drugačiju metodu jonizacije – tzv. hemijsku jonizaciju. Na sličan način kao u prethodnoj metodi se jonizuje neki laki molekul poput CH_4 ili H_2O . Nakon jonizacije gas ulazi u oblast nešto većeg pritiska gde su sudari verovatniji. U tim sudarima nastaje protonizovani jon koji će imati jedan vodonik „viška“ kao na primer CH_5^+ ili H_3O^+ . Ukoliko se sad u zapreminu uvede neki molekul M koji ispitujemo, u sudarima može da dođe do transfera H^+ jona, odnosno protona po čemu se ovakva reakcija nekad naziva i PTR (*eng* Proton Transfer Reaction), pa će da nastane MH^+ jon ili

pseudomolekularni jon [26]. On se zatim pod dejstvom jednosmernog napona vodi ka detektoru. U novijim izvedbama, radi poboljšanja osetljivosti, se pored jednosmernog koristi i RF napon [27]. Iako ne dovodi do fragmentacije, i ova metoda jonizacije se koristi za merenja molekula ne mnogo većih od 1000 daltona.

Tehnika koja je bila popularna 1970-tih godina a koja takođe ne dovodi do fragmentacija velikih molekula je jonizacija poljem. Princip rada je takav da se ispred ulaza u detektor, prostor u kome se nalazi ispitivani gas, nalazi jedna ili više jako oštih igala. Razlika potencijala između te igle i ulaza u detektor je reda veličine 10000 V, a igla je na pozitivnom naponu. Zbog toga što je vrh špicast nastaje veliki gradijent polja, i do 10^{10} V/m, koji će izobličiti orbitale elektrona i efektom kvantnog tunelovanja privući elektron. Jon koji nastaje će pod dejstvom istog polja, će biti odgurnut ka ulazu u detektor. Ukoliko uzorak nije u gasovitom stanju, može da se nanese na iglu koja će se pored primenjenog napona i zagrejati kako bi dovela do isparavanja ispitivane supstance. Masa ispitivanih molekula obično ne prelazi 3000 daltona a najčešće je manja od 1000.

Jonizacija bombardovanjem brzim jonima ili neutralima se svodi na to da se ove čestice sa energijama od reda 10 keV usmeravaju ka rastvoru uzorka i takozvane matrice. Kada one dođu do površine, najveći deo kinetičke energije se potroši na udarni talas kroz rastvor ali će jedan njen deo moći da se iskoristi da izbacijon ispitivane supstance. Materija u kojoj je uzorak rastvoren treba da bude otporna na isparavanje, da ima malu viskoznost, da bude hemijski inertna, da može da rastvori uzorak i da pomaže jonizaciji. Ovaj metod je pogodan za uzorke čija je masa između 200 i 2000. Mogu se ispitivati i veći uzorci ali će u spektru postojati veliki šum.

Jedna od najpopularnijih i najkorisnijih tehnika za jonizaciju velikih molekula je jonizacija laserskom desorpcijom odnosno LDI (*eng* Laser Desorption Ionisation). Međutim, najveću primenu je postigla tek nakon razvoja laserske desorpcije uz pomoć matrica odnosno MALDI (*eng* Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation). Suština ove tehnike je da se kratkim laserskim impulsom površini uzorka preda jako velika količina energije. To dovodi do isparavanja molekula sa njegove površine, ali zbog kratkog vremena delovanja, ne dolazi do reakcija u kojima veliki molekuli mogu da se podele. Kod MALDI tehnike je uzorak čvrst a ispitivani materijal se kristališe zajedno sa materijalom matrice. Nakon izlaganja laserskom pulsu ispareni materijal se širi nadzvučnom brzinom i pretpostavlja se da do jonizacije dolazi upravo u ovoj fazi, u reakcijama između ispitivanih molekula i pobuđenih ili jonizovanih čestica matrice. Princip rada je ilustrovan na slici 1.2.4. Iako je ovu tehniku jonizacije molekula sa masama i do 100.000 prvi upotrebio Tanaka [28] njenoj popularizaciji su doprineli radovi Karasa i Hilenkampa od kojih je prvi izašao iste godine [23] kad je Tanaka predložio upotrebu matrica. Ova tehnika se danas koristi za ispitivanje molekula sa masama znatno većim od milion daltona ali zbog postojanja višestruko jonizovanih vrsta spektar može da bude komplikovan.



Slika 1.2.4 MALDI jonizacija – sa čvrstog uzorka se laserskim impulsom izbijaju ispitivani molekuli i matrica, jonizuju se tokom faze širenja [26].

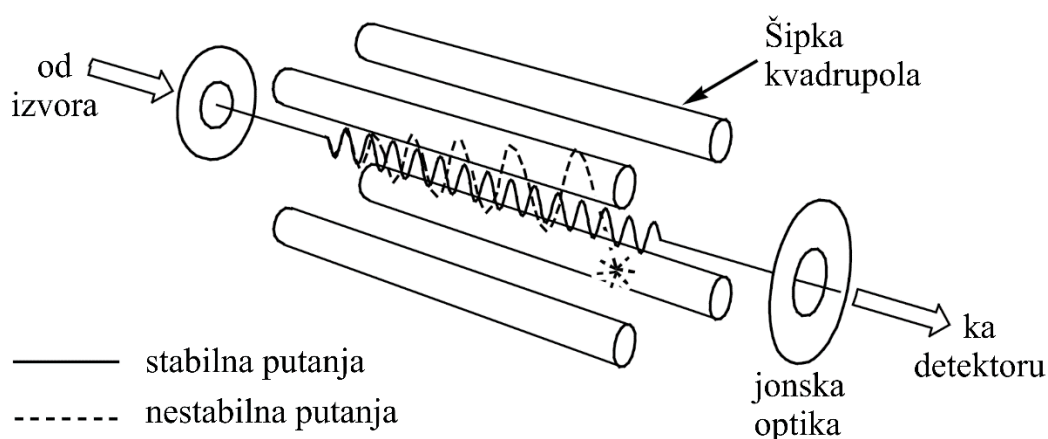
Postoje primene masene spektrometrije u kojima nije potrebno analizirati velike molekule niti je bitna njihova struktura. Ukoliko je dovoljno da se sazna iz kojih je elemenata sačinjen uzorak, za jonizaciju može da se koristi i induktivno spregnuta plazma. Plazma se pravi obično u argonu a ispitivani materijal može da se ubaci direktno u pražnjenje ukoliko je gasnom stanju. Ukoliko je uzorak čvrst ili tečan može se ispariti laserskom ablacijom ili se radni gas (argon) propušta kroz uzorak ili preko njega.

Poslednja metoda jonizacije koju ćemo pomenuti, a kojom je moguće analizirati velike molekule, je jonizacija elektro-sprejom ili ESI (*eng* Electro Spray Ionisation). Ova tehnika je otkrivena 1960-tih ali je u masenoj spektrometriji prvi put upotrebljena tek sredinom osamdesetih [26], [29]. Da bi se formirali joni, rastvor ispitivane supstance se na pritisku koji može da bude i veći od atmosferskog propušta kroz kapilaru koja se nalazi na visokom naponu. Zavisno od potrebe, napon može da bude i pozitivan i negativan, obično je reda nekoliko kV a unutrašnji prečnik kapilare je manji od 250 μm [21]. Nakon prolaska kroz raspršivač nastaju kapljice rastvora jakog naelektrisanja. One se zatim izlažu struji vrućeg neutralnog gasa, najčešće azota, koji će isparavanjem gasa iz kapljice dovesti do njenog smanjivanja. U trenutku kada sila kojom se odbijaju joni ispitivane supstance nadjača površinski napon dolazi do takozvane Kulonove eksplozije, odnosno do pucanja kapljice na više manjih. Ovaj proces može da se ponavlja dok ne ostanu pojedinačni joni. Pomenuti postupak izaziva vrlo malo ili nimalo fragmentacija. S obzirom da se detekcija obavlja na malim pritiscima a raspršivanje na velikim, između detektora i raspršivača se pritisak obično obara višestepenim pumpanjem. Ovom metodom je moguće analizirati vrlo velike molekule ali je odnos mase i naelektrisanja često ispod 2000.

Sve metode za razdvajanje dobijenih jona po odnosu mase i naelektrisanja koriste električno polje, magnetno polje ili njihovu kombinaciju. Jedna od najpoznatijih metoda da se ovo postigne je upotrebom takozvanih sektora. Maseni spektrometri koji koriste ovu metodu su obično sačinjeni od elektrostatičkog analizatora i magnetnog sektora. Nakon što prođu jonizator i nakon što se ubrzaju određenim naponom, joni će prvo da naiđu na elektrostatički analizator. On je sačinjen od dve glatke zakrivljene metalne ploče među kojima je napon koji se može podešavati i time menjati električno polje. Pod dejstvom napona putanja jona će da se zakrivi za određen ugao. U ovom delu se praktično vrši odabir jona po energijama jer će na isto mesto na izlaznom otvoru da dođu joni koji imaju iste

kinetičke energije bez obzira na svoju masu. Ti joni zatim ulaze u magnetni sektor gde u smeru koji je normalan na njihovo kretanje deluje magnetno polje. Pod njegovim dejstvom će se putanje kriviti i to tako što će pod većim uglom skrenuti čestice manje mase. Na ovaj način se vrši selekcija jona po masama. Pažljivim odabirom ubrzavajućeg napona, električnog i magnetnog polja može da se postigne visoka rezolucija i široki opseg masa koje je moguće analizirati.

Jedan od najčešće korišćenih sistema za razdvajanje po masama koristi kvadrupole. Ovoj grupi maseno-energijskih analizatora pripada i uređaj koji korišćen tokom izrade ove disertacije. U njima se, nakon što prođu jonizator, joni usmeravaju u prostor u kome se nalaze četiri metalne šipke a koje su postavljene tako da su im duže ose paralelne sa početnom brzinom čestica. U idealnom slučaju bi njihov poprečni presek trebalo da je hiperboličan ali je u praksi on obično cilindričan. Naspramne šipke se nalaze na istom naponu, dok će druge dve biti na naponu suprotnog znaka. Na ovaj jednosmerni napon je superponiran i radiofrekventni potencijal. Pozitivan jon koji se nađe u ovom prostoru će biti privučen ka elektrodi koja se trenutno nalazi na negativnom naponu a biće odbijen od trenutno pozitivne elektrode. S obzirom da se polaritet elektroda menja, pod dejstvom ovakvog polja nastaje komplikovana trajektorija koja će biti stabilna samo za jone specifičnog m/Z odnosa. U specifičnim situacijama se može koristiti 6 ili čak 8 šipki, ali se u tom slučaju onda ne vrši selekcija po masama već se vrši sužavanje snopa jona što može da bude vrlo korisno ako se uzorkovanje vrši na visokom pritisku. Primer kvadrupolne konstrukcije je dat na slici 1.2.5.



Slika 1.2.5 Primer stabilne i nestabilne putanje jona kroz kvadrupolni analizator [26].

Nobelova nagrada za fiziku je dodeljena za otkriće kvadrupolne jonske zamke koja se skraćeno obeležava sa QIT (*eng* Quadrupole Ion Trap). Konstruisana je u obliku prstena kome se sa donje i gornje strane nalaze dve ispušćene elektrode. Kroz jednu od njih joni ulaze a kroz drugu izlaze. Prostor je ispunjen helijumom na niskom pritisku čija je svrha da u sudarima sa jonima oduzima energiju kako bi ih usporio. Električno polje je takvo da sila koja deluje na jone direktno zavisi od toga koliko je on udaljen od centralne tačke u prostoru. Obično je zarobljen mali broj jona, nekoliko stotina, kako se ne bi međusobno odbijali i time uticali jedni drugima na stabilnost putanje. Da bi joni bili poslani dalje ka detektoru, polje može da se menja tako da prođu samo oni joni koji imaju željeni m/Z . Preciznost može da se poveća tako što se produži vreme tokom kog će joni biti zarobljeni jer će im se na taj način izjednačiti energije.

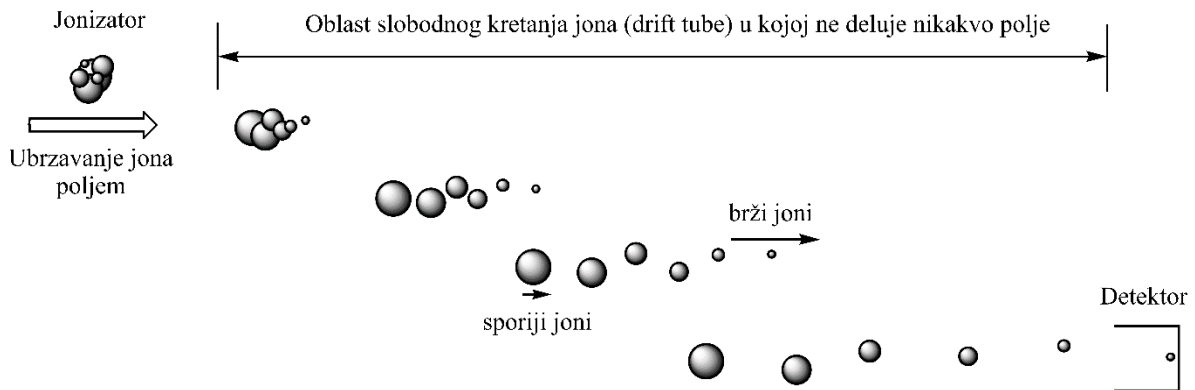
Najjednostavniji metod selekcije po odnosu m/Z je po vremenu preleta koji se koristi u takozvanim TOF analizatorima (*eng* Time Of Flight). Kod ovakvog analizatora je neophodno da se jonizacija odvija impulsno, najčešće primenom lasera, kako bi svi joni nastali istovremeno. Njima se

zatim pod dejstvom polja predaje kinetička energija i usmeravaju se ka cevi u kojoj ne deluje nikakvo polje i u kojoj je pritisak dovoljno mali da ne dolazi do međusobnih sudara. S obzirom da su svi joni ubrzani istom naponom i da su nastali na praktično istom mestu oni će imati identičnu kinetičku energiju. Vreme preleta kroz cev analizatora (*eng* drift tube) će onda da zavisi samo od mase, odnosno brži će biti lakši joni. S obzirom da je dužina cevi fiksna i obično je oko 1 m, i da će joni iste mase do detektora stići u istom trenutku moguće je samo merenjem vremena preleta dobiti m/Z :

$$zeV = \frac{1}{2}mv^2 \quad (1.63)$$

$$\frac{m}{z} = 2eV/\sqrt{v}. \quad (1.64)$$

Iako je princip rada ovakvih analizatora jednostavan, zbog zahteva da pritisak u cevi bude mali njihova cena je obično visoka. Masovniju upotrebu su doživeli tek krajem prošlog veka kada je elektronika postala dovoljno brza tako da je omogućavala precizno merenje vremena preleta. Mane u preciznosti zbog razlika u dužini puta i početne kinetičke energije jona mogu biti uklonjene upotrebom dodatne jonske optike odnosno reflektora. Osnovni princip rada TOF analizatora je ilustrovan na slici 1.2.6.



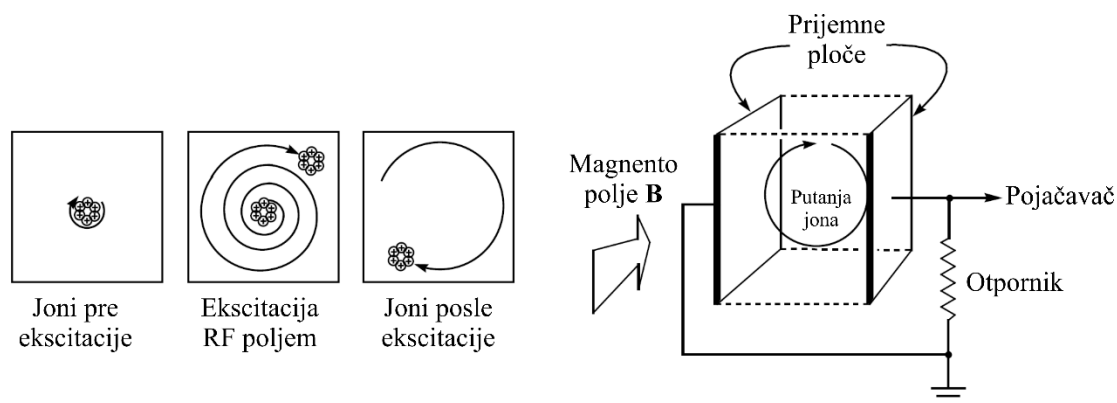
Slika 1.2.6 Princip rada TOF analizatora po masama [26].

Najpreciznija vrsta analizatora po masama, FTICR, koristi princip Furijeove transformacije jonske ciklotronske frekvencije (*eng* Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance). Poput sektorskih analizatora i kod njih se koristi princip zakretanja putanje naelektrisanе čestice u magnetnom polju. Ukoliko je polje dovoljno jako putanja jona će postati potpuno kružna. U tom trenutku su centripetalna sila (mv^2/r) i Lorencova (qvB) sila izjednačene pa može da se dobije da važi uslov:

$$\frac{qB}{m} = \frac{v}{r} = \omega. \quad (1.65)$$

Vidi se da, pri fiksnom magnetnom polju, odnos naelektrisanja i mase direktno zavisi od ugaone frekvencije kretanja jona a ne zavisi od linearne komponente njegove brzine. Upravo zbog ove osobine će FTICR uređaji imati veliku preciznost i malo širenje pikova u masenom spektru. Ugaona brzina kretanja naelektrisanе čestice u magnetnom polju se naziva još i ciklotronska frekvencija, odakle je ova metoda dobila ime, a merenjem ove veličine možemo direktno da dobijemo m/Z . Joni koji su se našli u analizatoru će u početnom trenutku imati male radijuse putanja. Da bi se oni pobudili, odnosno da bi se ti radijusi povećali, prostor unutar analizatora se izlaže delovanju radiofrekventnog polja koje će za kratko vreme preći preko velikog opsega frekvencija. Na bočnim stranama analizatora, jedna preko puta druge, se nalaze prijemne ploče. Prilaženjem jednoj od njih, jon će da privuče određen broj elektrona. Delovanjem magnetnog polja on nastavlja kretanje i prići

će drugoj prijemnoj ploči gde izaziva istu reakciju. U ovim interakcijama joni polako gube energiju a na pločama se indukuje sinusoidna struja. Pojačavanjem ovog signala se dobija komplikovana struja u vremenskom domenu u kome će biti superponirani signali na frekvencijama svih jona unutar analizatora. Furijeovom transformacijom ovog signala se lako i brzo i dobija spektar jona u zavisnosti od m/Z . Iako ovakvi uređaji daju masene spektre izuzetno velike tačnosti i rezolucije zbog uslova jako malog pritiska, kako ne bi dolazilo do sudara između čestica, i korišćenja super-provodnih materijala njihova cena je velika i to sprečava masovniju upotrebu. Princip rada je ilustrovan na slici 1.2.7.



Slika 1.2.7 Princip rada FTICR analizatora. Pobuda jona elektronima (levo) i merenje strujnog signala (desno) [26].

Poslednji korak analize masenog spektra je detekcija. U idealnom slučaju odziv detektora bi trebalo da linearano zavisi od broja jona. Najstariji primerici su bili sačinjeni od fotografskih ploča ili foto-papira. Joni određenog odnosa m/Z , kod ove vrste detektora, nakon što prođu kroz jonizator i selektor po masama, padaju na unapred kalibrisano mesto na ploči ili papiru čime se praktično istovremeno meri ceo spektar. Većina detektora koji se danas koriste rade na principu multiplikacije elektrona. Po svojoj konstrukciji se razlikuju samo u prvom koraku multiplikacije. Jon ili grupa njih, koji dođe do detektora može da padne na površinu, na kojoj ovom prilikom nastaje foton usmeren ka fotomultiplikatoru ili može da izbiye nekoliko elektrona. Dolaskom fotona do fotomultiplikatora, takođe nastaju elektroni. Dalji proces detekcije je praktično identičan. Ova negativno naelektrisana čestica se velikom razlikom napona ubrzava ka sledećoj pozitivno naelektrisanjoj elektrodi gde će dobiti dovoljnu kinetičku energiju kako bi i ona izazvala emisiju nekog broja elektrona. Kaskadnim ponavljanjem ovog procesa, praktično geometrijskom progresijom, se na kraju dobija impuls koji je pojačan i 10^8 puta. U poslednjoj etapi se vrši digitalna konverzija signala koji se obrađuje računarom. Korišćenjem većeg broja ovakvih detektora moguće je da se dobije prostorna raspodela jona ili se proces merenja može paralelizovati. U našem sistemu je korišćen SEM (Secondary Electron Multiplier) detektor u kome udar jona direktno emituje sekundarne elektrone.

Pored dobijanja spektra u zavisnosti od m/Z odnosa, koji nam govori o prisustvu određenih vrsta i njihovom relativnom doprinosu u masenom spektru, maseni spektrometri mogu da se primene u tehnici merenja koja se zove masena spektrometrija praga za jonizaciju ili TIMS (*eng* Threshold Ionization Mass Spectrometry) kojom se razumevanje procesa u plazmi može značajno produbiti. Ona se bazira na činjenici da različite vrste, čak iako imaju iste mase ili isto m/Z , imaju različite pragove za jonizaciju. Ova tehnika primenjuje se isključivo nad neutralnim vrstama a merenja se obavljaju tako što se fiksira odnos m/Z koji se analizira a postepeno se povećava energija jonizujućih elektrona. Početak primene ove metode vezuje se za istraživanja Fonera i Hadsona (S. N. Foner, R. L. Hudson) koji su je primenili kako bi detektovali prisustvo metastabilnih pobuđenih stanja azota u post-pražnjenju (*eng* afterglow) [30]. Osnovna informacija koja može da se dobije ovom metodom,

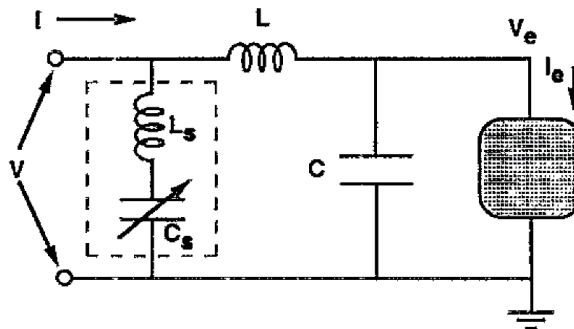
pogotovo ako je kontrola energije elektrona precizna, je upravo energija jonizacije određene vrste [31], [32] ali se ona ipak i dalje najviše koristi kako bi se analizirali pobuđeni atomi i molekuli u pražnjenju [33]. Posebno je interesantno da se, uz određenu kalibraciju i pripremu eksperimenta, mogu meriti i apsolutne koncentracije [34]. One se mogu dobiti za sve neutralne čestice koje odgovaraju konkretnom odnosu m/Z [34]–[37] a može se dobiti i apsolutna koncentracija pobuđenih čestica [33]. Ova tehnika se može koristiti i za potvrdu postojanja određenih reakcija [38] a zanimljive su i primene kojima se u fuzionim reaktorima dobija odnos različitih izotopa ili se razdvajaju vrste istog m/Z [39]. Istovremenom upotrebom dva spektrometra i primenom TIMS-a moguće je odrediti i gubitak pobuđenih čestica određene vrste na zidovima reaktora [40]. U našoj laboratoriji su ovom metodom već rađena merenja pobuđenih čestica u atmosferskom pražnjenju a u ovoj disertaciji će biti prikazani rezultati merenja u pražnjenju na niskom pritisku.

1.2.2 ELEKTRIČNA KARAKTERIZACIJA RADIO-FREKVENTNIH PRAŽNJENJA – DERIVATIVNE SONDE I MERENJE SNAGE

Intuitivno je jasno da će snaga koja se predaje plazmi direktno uticati na mnoge osobine pražnjenja poput energije svih aktivnih čestica u plazmi ili njihovih flukseva prema elektrodama ili zidovima komore. U najopštijem obliku srednju snagu možemo da predstavimo kao integral proizvoda struje i napona u toku n perioda (T):

$$P = \frac{1}{nT} \int_0^{nT} I(t)V(t)dt. \quad (1.66)$$

Kao merilo uniformnosti različitih GEC komora Hargis je odabrao upravo njihove električne osobine [17]. U praksi je, međutim, pogotovo kod radio frekventnih pražnjenja, stvar nešto komplikovanija. Naime struja koja od napajane elektrode ide ka plazmi, odnosno ka uzemljenoj elektrodi, često „vidi“ više od jednog uzemljenja prema kome može da se usmeri [41]. To je najčešće uzrokovano geometrijom komore, odnosno njenim zidovima koji su praktično uvek uzemljeni. Slična stvar postoji i kod merenja napona jer, zavisno i od pozicije na kojoj se meri, postoji čitav niz parazitnih kapacitivnosti koje mogu uticati na rezultat [41], [42]. Takođe, treba imati u vidu i da svaki konektor u određenoj meri ima neku karakteristiku elementa kola (otpor, kapacitivnost, induktivnost) što se odnosi i na kablove, kod kojih je bitan parametar dužina. To sve predstavlja dodatne elemente koji se unose u električno kolo. Kao ilustraciju ćemo skrenuti pažnju na činjenicu da brzini svetlosti, što je brzina putovanja signala kroz kablove, treba oko 3,34 ns da pređe put od jednog metra. Kako period oscilovanja na frekvenciji od 13,56 MHz iznosi 73,75 ns, to znači da bi ova razlika u dužini između dva kabla u sistem unela grešku od oko 5%.



Slika 1.2.8 Pojednostavljena električna šema komore za pražnjenje sa dodatnim šantom. L i C su vrednosti spoljašnjeg kola, isprekidanom linijom je označen šant a plazma crnom kutijom [17].

Kako bi se ove sistematske greške u merenju svele na minimum predloženo je nekoliko različitih rešenja. Jedna ideja je da se u kolo postavi dodatni element, odnosno šant (*eng* shunt) [17]. Konstruiše se tako da mu je induktivnost L_s fiksna a da je moguće menjati njegovu kapacitivnost C_s . Da bi se podesila odgovarajuća vrednost, kroz potpuno evakuisanu komoru se pušta signal male amplitude i C_s se menja sve dok merena struja ne padne na nulu. U tom trenutku će se ukupna reaktansa sistema i reaktansa šanta potirati:

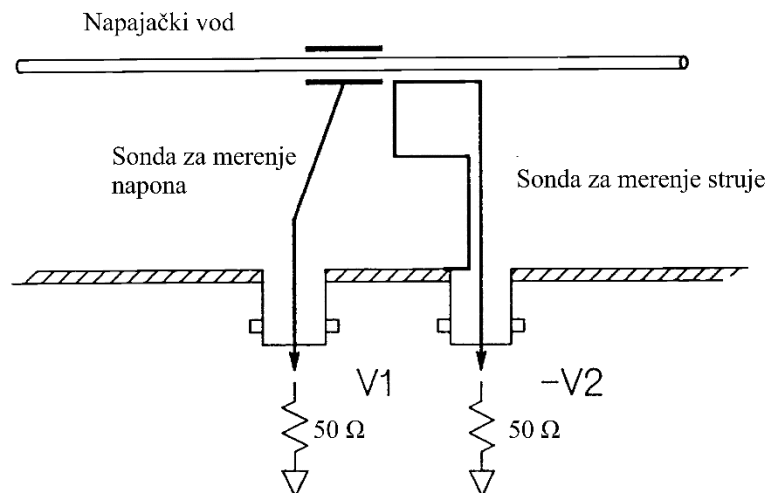
$$j\omega L_s + 1/j\omega C_s = -(j\omega L + 1/j\omega C), \quad (1.67)$$

odnosno na ovaj način su efekti spoljašnjeg električnog kola na proces merenja eliminisani. U poslednjoj formuli su sa L i C obeležena induktivnost i kapacitivnost spoljašnjeg kola. Kad su ovi uslovi ispunjeni snaga može da se računa po formuli:

$$P = \frac{1}{2} \sum_n V_n I_n \cos \varphi_n. \quad (1.68)$$

Ovde je sa indeksom n obeležen n -ti harmonik napona ili struje a φ predstavlja faznu razliku između njih. Pojednostavljena električna šema plazme gde je dodat ovaj element je prikazana na slici 1.2.8. Nesavršenost ove metode se ogleda u činjenici da je pretpostavljeno da se i šant i spoljašnje kolo mogu opisati samo svojim reaktansama, iako u realnosti oni imaju i rezistivnu komponentu.

Još jedan metod eliminisanja efekata spoljašnjeg kola predložio je Miler [43]. Naime, on je primetio da će osobine plazme, poput snage ili vršnih vrednosti napona, biti drugačije čak i kada se napajanje vrši nominalno identičnim izvorima. Zaključio je da plazma na neki način spregnuta sa spoljašnjim kolom koje svojom nelinearnom prirodom utiče na merenje. Ovaj problem je u značajnoj meri rešio konstruisanjem filtera koji je propuštao samo osnovni harmonik frekvencije kojom se sistem napaja a sve više harmonike je reflektovao. Na ovaj način se ne utiče na inherentno nelinearne osobine same plazme ali je ona praktično odvojena od nelinearnih osobina spoljašnjeg kola. U svojim eksperimentima Miler je filtere postavljao što je bliže mogao komori za pražnjenje a oni su danas često sastavni deo kola za prilagođenje.



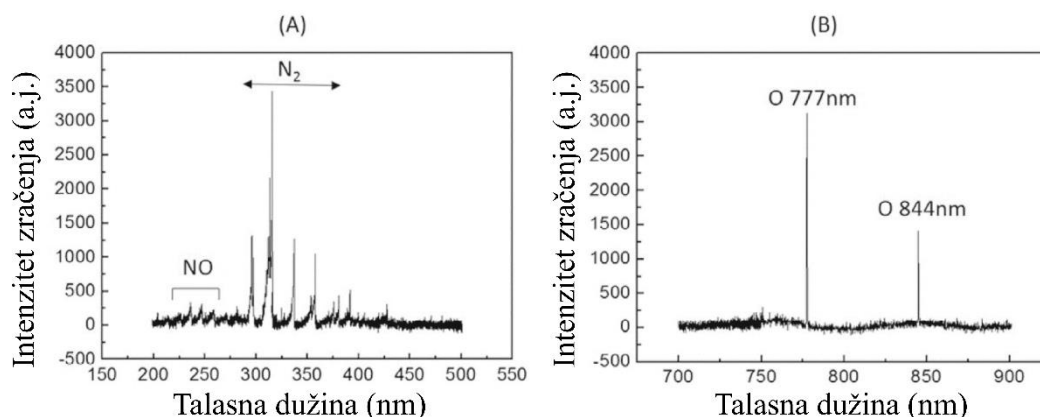
Slika 1.2.9 Primer konstrukcije derivativnih sondi [44].

Za merenje visokofrekventnih signala struje i napona konstruisane su takozvane derivativne sonde. Iako su razvijene još sredinom 60-ih godina prošlog veka, aktivniju upotrebu su doživele krajem njegove poslednje decenije [17], [44]. Sonda koja služi za merenje napona je napravljena tako da sa vodom za napajanje ima kapacitivnu spregu a u početku su pravljene kao prsten oko napajanog voda. Za merenja struje se koristi sonda koja će imati induktivnu spregu a pravi se kao mali kalem pobuđen promenljivim poljem kabla kojim se snaga predaje plazmi. Primer konstrukcije je dat na slici 1.2.10. Ime su dobile po tome što se vrednosti merenih veličina dobijaju preko promene napona na sondama, odnosno zavise od njegovog izvoda (*eng derivative*). Pogodnosti upotrebe derivativnih sondi leže u njihovoj maloj ceni, dobroj linearnosti i širokom opsegu frekvencija u okviru kog mogu da se koriste. Mana im je potreba za faznom i amplitudnom kalibracijom i nemogućnost merenja jednosmernih signala. Tokom samog procesa merenja poželjno je da aparatura ne bude u direktnom kontaktu sa kolom za napajanje ali i da bude što je bliže moguće samoj napajanoj elektrodi, odnosno plazmi [42].

Napajački sistem koji je korišćen tokom izrade ove disertacije ima automatsko kolo za prilagođenje a električne osobine su ispitivane derivativnim sondama razvijenim u našoj laboratoriji [45], [46].

1.2.3 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA I OPTIČKA AKTINOMETRIJA

Optička emisiona spektroskopija, OES, je jedna od najčešće korišćenih dijagnostičkih metoda za neinvazivno ispitivanje plazme. Bazira se na činjenici da će pobuđeni atomi tokom deekscitacije emitovati zračenje na određenim talasnim dužinama. Kada imamo zračenje ovakvog tipa onda govorimo o emisionim linijama. Kod molekula se pored linija pojavljuju i takozvane emisije trake, odnosno zračenje u određenom opsegu talasnih dužina koje pored spektara emisije usled prelaza sa različitih elektronskih nivoa sadrži i emisiju sa različitih vibracionih i rotacionih nivoa. Primer optičkih spektara sa naznačenim molekulskim trakama i atomskim linijama dat je na slici 1.2.10. Analiza zračenja iz plazme, koje se najčešće predstavlja kao intenzitet u zavisnosti od talasne dužine, predstavlja osnovu OES metode. Njenom primenom se pre svega može izvršiti identifikacija pobuđenih vrsta koje učestvuju u pražnjenju [47] ili, ako u njemu učestvuje samo jedna vrsta, odnos različitih izotopa [48]. Danas se takođe koristi za dobijanje odgovora na široku paletu pitanja važnih za osobine plazme kako u nauci tako i u industriji. Primenuje se u kontroli procesa pri proizvodnji tankih dijamantskih [49] ili SiO₂ [50] filmova, proizvodnji nano cevčica [51] pa čak i za praćenje procesa sterilizacije medicinske opreme [52]. Tokom nagrivanja ili depozicije se može koristiti za merenje brzine procesa [53] ili identifikaciju pobuđenih vrsta [54]. U prethodnim poglavljima je već istaknut značaj elektrona za procese u neravnotežnim pražnjenjima, pa je korisno pomenuti da se OES metoda može koristiti za određivanje njihove temperature, odnosno energije [55], u induktivno [56] i u kapacitivno spregnutim pražnjenjima [57] kao i dobijanje funkcije raspodele elektrona po energijama [58].



Slika 1.2.10 Primer optičkih spektara sa A) naznačenim molekulskim trakama (druga pozitivna traka N₂) i B) atomskim linijama (O linije).

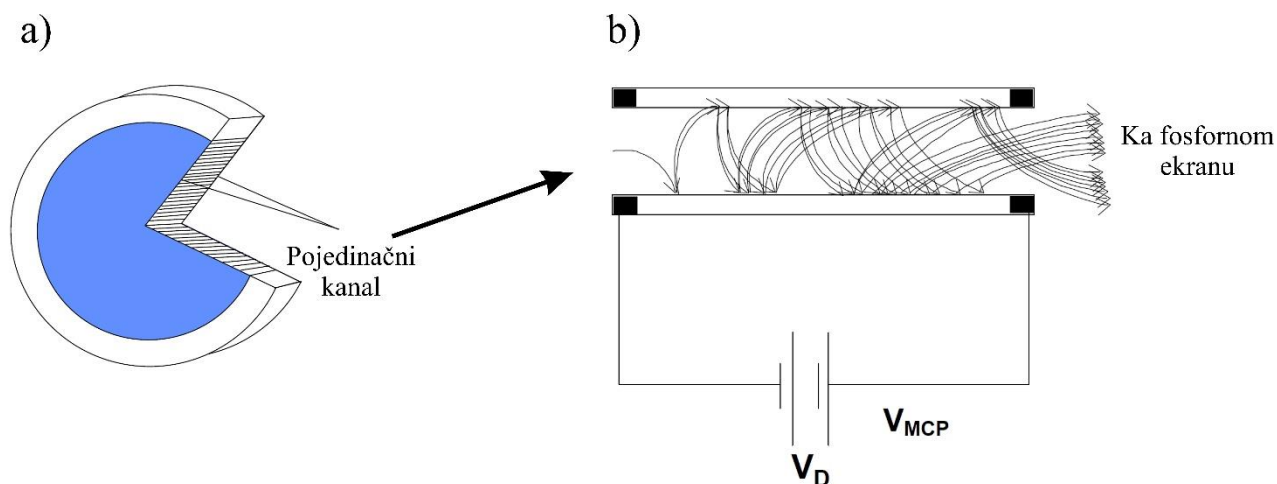
Jedna od tehnika baziranih na OES metodi od posebnog interesa za nas je aktinometrija – optička metoda koju su razvili Koburn i Čen (Coburn, Chen) a kojom je moguće odrediti apsolutne koncentracije određenih vrsta poređenjem intenziteta linija dva različita gasa [59]. Obično se kao gas čija je koncentracija u pražnjenju poznata koristi argon i taj gas se zove aktinometar [60]. Gas kome se određuje koncentracija atoma, merni gas, može da bude vodonik [60], [61], kiseonik [62], [63], azot [64] ali tehnika je primenjivana i za druge gasove. Pored apsolutnih koncentracija atomskih vrsta u osnovnom stanju može da se dobije i stepen disocijacije molekula mernog gasa [63], [64], zatim koncentracija čestica u konkretnom pobuđenom stanju [65] pa čak i koncentracija pojedinih jona [66].

U našim merenjima OES metoda je primenjena kako bi se otkrile linije koje se javljaju u spektru pražnjenja, a koristili smo aktinometriju za određivanje apsolutnih koncentracija atomskog kiseonika i stepena disocijacije molekulskog kiseonika.

1.2.4 SNIMANJE SLIKA iCCD KAMEROM (IMAGING)

U različitim tipovima optičkih merenja u kojima se dobijaju prostorno-vremenski profili emisije iz plazme kao detektor, odnosno senzor, se danas najčešće koristi digitalna kamera. Jedan od tipova ovakve kamere, koja je korišćena i u našem eksperimentu, nosi oznaku ICCD (*eng* Intensified Charge-Coupled Device). Ova kamera je opremljena pojačavačem signala. Ovaj uređaj ima tri glavna dela: fotokatodu, ploču sa mikrokanaalima (*eng* microchannel plate) i fosforni ekran. Svetlost koja prođe kroz objektiv kamere prolazi kroz evakuisanu ulaznu cev i dolazi na fotokatodu. Zavisno od kvantne efikasnosti fotokatodnog sloja, nakon što ga udari foton određene energija (talasne dužine), dolazi do emisije elektrona. Električnim poljem se elektron prevodi preko malog međuprostora, dužine oko 0,2 mm, do mikrokanaalne ploče. Ona je napravljena od stakla, debljine je oko 1 mm i ima veliki broj kanala koji se jedan uz drugi nalaze u formi pčelinjeg saća (slika 1.2.11 a)). Svaki kanal je presvučen provodnim slojem sa ukupnom razlikom napona od 500 do 1000 V između krajeva. Kaskadnim sudarima sa zidom, kao u klasičnom fotomultiplikatoru, stvara se lavina elektrona tako da finalno pojačanje na izlazu iz mikrokanaalne ploče može biti i do 10⁴ (slika 1.2.11 b)). Zatim se elektroni visokim naponom ubrzavaju kroz još jedan međuprostor ka fosfornom ekranu. Nakon sudara sa ekranom elektroni oslobađaju fotone koji, sada pojačan signal, šalju do CCD senzora na kome se vrši digitalizacija.

Na ovaj način upadni signal fotona se višestruko povećava a pojačanje sistema (*eng gain*) se reguliše podešavanjem napona na mikrokanalnoj ploči. Pored toga, regulacijom napona na mikrokanalnoj ploči može se u potpunosti zaustaviti fluks elektrona kroz mikrokanalnu ploču. Pošto se promene naponskog signala mogu vršiti u izuzetno kratkim vremenskim periodima (reda veličine 1 ns) mikrokanalna ploča se može koristiti kao 'brza blenda' omogućavajući izuzetno precizna i kratka vremena ekspozicije koja su nedostižna za mehaničke uređaje.

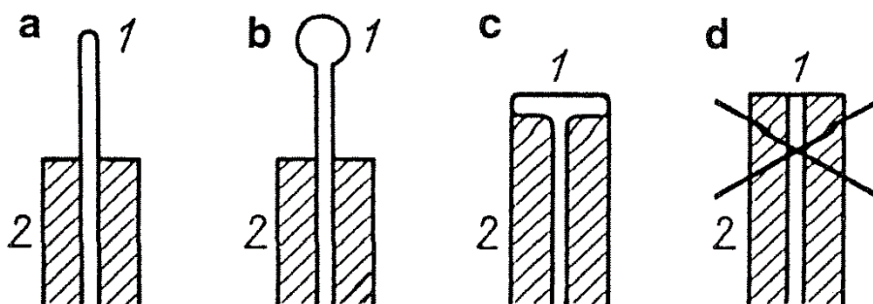


Slika 1.2.11 Najvažniji deo pojačavača je mikrokanalna ploča a). Sačinjena je od velikog broja fotomultiplikatora b), koji su u njoj unutrašnjosti raspoređeni u formi pčelinjeg saća.

Zbog mogućnosti velikog pojačanja signala, izuzetno je bitno da se minimizuje šum u detektoru. Kako bi se smanjio šum zbog termalnih efekata na CCD čipu, kamere su obično opremljene Peltijeovim hladnjakom koji temperaturu čipa može da spusti i do $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$.

1.2.5 LANGMIROVA SONDA

Tokom merenja plazma parametara, često je potrebno dobiti i njihove prostorne raspodele. To podrazumeva da merenja moraju da budu lokalna što se najlakše postiže upotrebom sonde. U svrhu merenja koncentracija naelektrisanih čestica u plazmi početkom 1920.-ih godina Irvin Langmir je razvio posebnu tehniku koja danas nosi ime po svom pronalazaču. U osnovi tehnike nalazi se Langmirova sonda koja predstavlja komad žice koji se uranja plazmu. Sonda se napaja promenljivim naponom i meri se struja kroz nju. Tokom vremena razvijeno je mnogo načina na koji se sonda može konstruisati a tri najosnovnija, cilindrični, sferni i planarni, predstavljena su na slici 1.2.12.

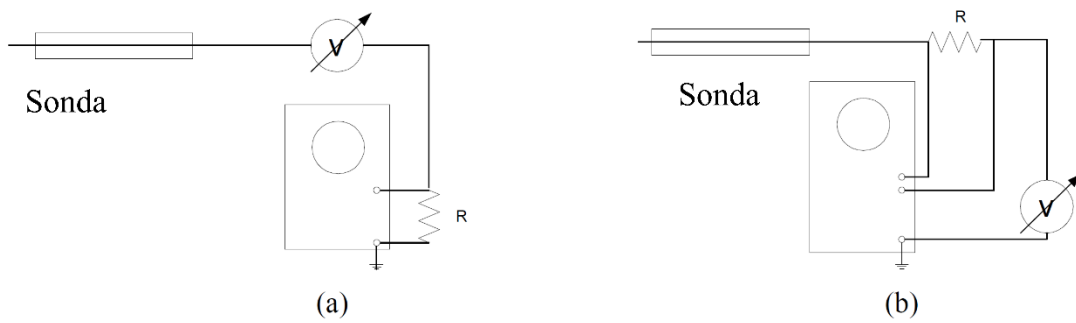


Slika 1.2.12 Tri osnovna tipa konstrukcije Langmirove sonde a) cilindrični, b) sferni, c) planarni i d) primer loše konstruisane sonde [9].

S obzirom da će se vrh sonde nalaziti u pražnjenju gde će biti izložen visokim temperaturama i česticama velike energije, potrebno je da bude napravljen od materijala koji ovakve uslove može da izdrži. U tu svrhu se najčešće koristi volfram ali su u upotrebi i materijali poput molibdena i tantala. Ukoliko se očekuje da će tokom rada vrh sonde biti izložen izrazito velikom fluksu jona koji mogu da oštete ili istope njegovu površinu, poželjno je da se onda koristi grafit. Dužina cilindričnog vrha je obično između 2 i 10 mm dok mu je prečnik između 0,05 i 1 mm [4], [9]. Karakteristične dimenzije kod sfernih i planarnih vrhova su reda veličine 1 mm. Materijal nosača sonde bi trebalo da bude od neke vrste izolatora i u tu svrhu se najčešće koriste keramike poput Al_2O_3 . Da bi se perturbacija plazme svela na minimum poželjno je da nosač bude što tanji ali i da ne dodiruje vrh same sonde, kako bi se smanjila šansa da on dođe u kontakt sa provodnim materijalom koji se može deponovati na površini izolatora.

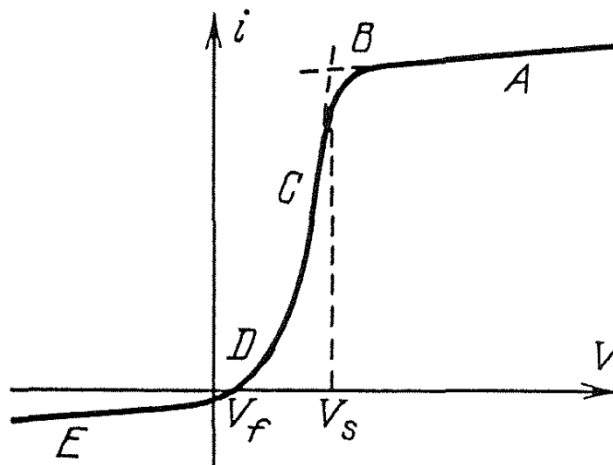
Kako bi merenja ovom metodom bila validna mora se voditi računa o tome da perturbacija koja će se uneti u plazmu ne bude prevelika. Zbog toga je poželjno da karakteristične dimenzije sonde, odnosno njenog vrha, budu manje od dužine srednjeg slobodnog puta čestica u pražnjenju. Takođe, ukoliko su uslovi veoma agresivni tada neće biti moguće da se merenje obavi tokom jedne kontinualne promene napona. Rešenje je da se sonda u kratkim vremenskim intervalima uvlači i izvlači iz plazme ili da se merenje obavlja impulsnom primenom napona. Imajući ovo u vidu, jasno je da postoje određena ograničenja primenljivosti ove metode, koja se u glavnom odnose na visoke temperature ili koncentracije naelektrisanih čestica. Ipak, uz odgovarajuću konstrukciju i pažljivo tumačenje rezultata, Langmirove sonde mogu da daju pouzdane rezultate u širokom opsegu parametara koji podrazumevaju pritiske od nekoliko mTorr do nekoliko Torr-a (okvirno 1-1000 Pa) i koncentracije elektrona do 10^{14}m^{-3} . Problemi u merenju mogu nastati kada je koncentracija negativnih jona značajna ili ako u prostoru pražnjenja postoji magnetno polje. Tada se primenjuju dvostruke sonde.

Postoje dva osnovna načina za primenu napona i merenje struje koji su šematski su prikazani na slici 1.2.13. Prvi način, prikazan na levoj strani slike, podrazumeva da se sonda poveže sa promenljivim izvorom napona a da se struja meri kao pad napona na uzemljenom otporniku. Na ovaj način će uzemljenje značajno smanjiti postojanje lažnih signala. Problem kod ovakvog povezivanja je što će sam izvor napona „plivati“ jer on neće biti povezan na uzemljenje. Takođe, velika kapacitivnost izvora može za naizmenične signale da predstavlja kratki spoj, čime će oni praktično zaobići otpornik na kome se meri struja. U tom slučaju će frekventni odziv sonde biti loš. Da bi se to izbeglo, povezivanje može da se uradi i na drugi način, predstavljen na desnoj strani slike, kada će jedna strana otpornika biti povezana na uzemljeni izvor napajanja a druga strana na sondu. U toj situaciji se merenje nad otpornikom obavlja nekim uređajem koji može da meri plivajući napon, poput diferencijalnog pojačavača.



Slika 1.2.13 Struja na Langmirovoj sondi može da se meri preko a) uzemljenog ili b) neuzemljenog otpornika [4].

Strujno-naponska kriva Langmirove sonde se obično crta tako da joj se elektronski deo nalazi na pozitivnom delu y-ose kao što je predstavljeno na slici 1.2.14 a sačinjena je od 5 karakterističnih delova. Plivajući potencijal, V_f (*eng floating potential*), je mesto gde ona preseca x-osu. Sa njegove leve strane je napon negativan, odnosno sonda privlači pozitivne jone. Oblast jonskog dela krive na kome se struja slabo menja se naziva jonska struja saturacije i obeležava se sa I_{sat} . Sa desne strane plivajućeg potencijala se nalazi eksponencijalni ili tranzicioni deo krive. U njemu sonda, povećavanjem napona, privlači sve veći broj elektrona. Na mestu plazmenog potencijala, V_s (*eng space potential*), nalazi se takozvano koleno posle koga elektronska struja ulazi u saturaciju - I_{es} . U idealnom slučaju će i jonska i elektronska struja saturacije biti paralelna sa x-osom. Oblik I-V karakteristike koji je najpribližniji idealnom imaju planarne sonde.



Slika 1.2.14 Karakteristični delovi I-V krive Langmirove sonde: A – elektronska struja saturacije I_{es} , B – V_s ili koleno, C – tranzicioni deo I_e , D – plivajući potencijal V_f , E – jonska struja saturacije [9].

U prelaznom delu će struja elektrona biti:

$$I_e = I_{es} \exp \left(\frac{e(V_p - V_s)}{kT_e} \right) \quad (1.69)$$

gde je:

$$I_{es} = \frac{eAn_e\bar{v}}{4} = eAn_e \left(\frac{kT_e}{2\pi m} \right)^{1/2} \quad (1.70)$$

Ovde je sa A obeležena površina vrha sonde a sa V_p napon na njemu. U slučaju Maksvelove raspodele elektrona po energijama, na polulogaritamskom grafiku će $I_e(V_p)$ biti prava linija. Iz navedenog je jasno da će u tom slučaju nagib krive u njenom prelaznom delu biti proporcionalan sa $1/T_e$, što se koristi prilikom procene temperature elektrona i neće zavisiti od površine sonde. Takođe, nagib neće zavisiti ni od broja elektronskih sudara u blizini sonde jer se u sudarima oblik distribucije ne menja. U oblasti u kojoj sonda odbija elektrone, odnosno tamo gde je $V_p < 0$, će za Maksvelove elektrone da važi proporcionalnost:

$$f(v) \propto e^{-\frac{\left(\frac{mv^2}{2} + eV\right)}{kT_e}} = e^{\frac{-e|V|}{kT_e}} e^{-\left(\frac{mv^2}{2kT_e}\right)}. \quad (1.71)$$

Uzimajući ovo u obzir, možemo da procenimo da će elektronska struja saturacije biti veća od jonske oko $(M/m)^{1/2}$ puta. Međutim, ovo neće da važi ukoliko je pritisak veliki, jer će povećanje napona na sondi da dovede do povećanja zapremine oblasti u kojoj će elektroni osećati ovu promenu. Odnosno, efektivna površina sonde će se praktično povećavati i to će uticati i na oblik I-V krive. Zbog toga procenu koncentracije elektrona na osnovu I_{es} treba raditi samo u slučaju malih pritisaka, tj. velikih srednjih slobodnih puteva. U svim ostalim slučajevima, bolje je računati koncentraciju jona pa iz pretpostavke kvazineutralnosti dobiti n_e .

Ukoliko je I_{es} ima relativno jasan plato, plazmeni potencijal može da se dobije u preseku produženih linija u kojima su I_e i I_{es} najbolje definisane, kao tačka B na slici 1.2.14. Drugi način određivanja V_p je da se nađe tačka u kojoj I_e počinje da odstupa od eksponencijalne funkcije, odnosno da se nađe maksimum njenog prvog izvoda ili nula drugog izvoda. Mana prvog metoda je njegova neprimenljivost u slučaju da I_{es} ima nepravilan oblik. Kod drugog metoda je problem što struja u toj oblasti eksponencijalno zavisi od napona pa male greške u proceni V_s dovode do velike greške u I_{es} .

Dobijanje koncentracije naelektrisanih čestica je najjednostavnije preko saturacione struje jona u slučaju planarnih sondi. Prielektrodna oblast oko negativno naelektrisanе sonde će biti tanka pa će njena površina biti jednaka površini sonde. U tom slučaju se I_{sat} dobija iz Bomovog kriterijuma:

$$I_{sat} = 0,5eAn\left(\frac{kT_e}{M}\right)^{1/2}, \quad (1.72)$$

faktor 0,5 je uzet iz uslova da je $n_s/n=0,5$. U praksi je vrednost ovog faktora nešto veća.

U slučaju cilindričnih i sfernih sondi situacija je značajno komplikovanija jer će povećanje napona u svakom slučaju dovesti do povećanja prielektrodne oblasti koja okružuje sondu a saturaciona struja će imati određen nagib. Međutim, postoji nekoliko teorija koje se bave ovim problemom. Najjednostavnija, i za nas najznačajnija, je takozvana OML (*eng* Orbital Motion Limited) teorija, koju je predložio sam Langmir. Bez ulaženja u detaljne jednačine, ona se zasniva na ideji da joni ka sondi dolaze iz beskonačnosti gde je napon nula i polako se menja sve do sonde gde iznosi $-V_p$. Uz poštovanje zakona održanja energije i momenta impulsa, dobija se jednačina koja povezuje jonsku struju I , masu jona M , njihovu koncentraciju n i napon na sondi V_p :

$$I = A_p n e \frac{\sqrt{2}}{\pi} \left(\frac{|eV_p|}{M} \right)^{1/2}. \quad (1.73)$$

Oblik zavisnosti struje od napona će imati oblik parabole dok će $I^2(V_p)$ biti prava linija. Da bi ova teorija mogla da se primeni dimenzije sonde moraju da budu znatno manje od veličine prielektrodne oblasti a promene napona ne smeju da budu previše brze.

ABR teorija, koja nosi ime po inicijalima svojih pronalazača Allen, Boyd, Reynolds, u razmatranju problema jonske struje uzima u obzir postojanje prielektrodne oblasti, ne zahteva da

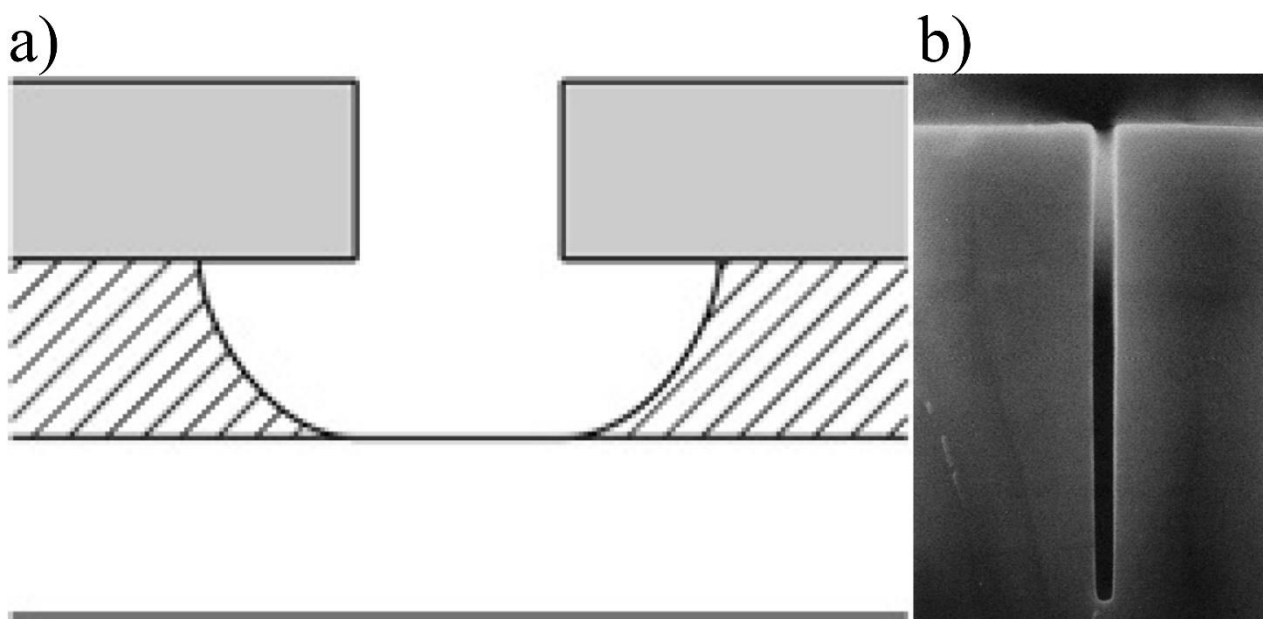
promene napona budu spore ili male ali ne uzima u obzir orbitalno kretanje jona već se pretpostavlja da se iz beskonačnosti joni kreću direktno ka sondi.

Postoji i treća teorija, BRL (Bernstein, Rabinowitz, Laframboise). Njom je obuhvaćeno i orbitalno kretanje jona i postojanje prielektrodne oblasti a ulogu u računu igra i dimenzija sonde. Međutim, zbog komplikovanosti računa ona je nešto manje u upotrebi.

Iako su konstrukcija i proces merenja Lagnmuirovom sondom relativno jednostavni, tumačenje rezultata i teorije kojima se ona opisuje su kompleksni i mogu da utiču na određivanje parametara plazme. Na ovom polju istraživanja i dalje traju [67] a ova vrsta sonde se aktivno koristi za ispitivanje neravnotežnih plazmi na niskom pritisku, kako induktivno [68] tako i kapacitivno [69], [70] spregnutih ali i prašnjavih plazmi (*eng* dusty plasmas) [71].

1.3 PRIMENE RADIO-FREKVENTNIH PRAŽNENJA NA NISKIM PRITISCIMA

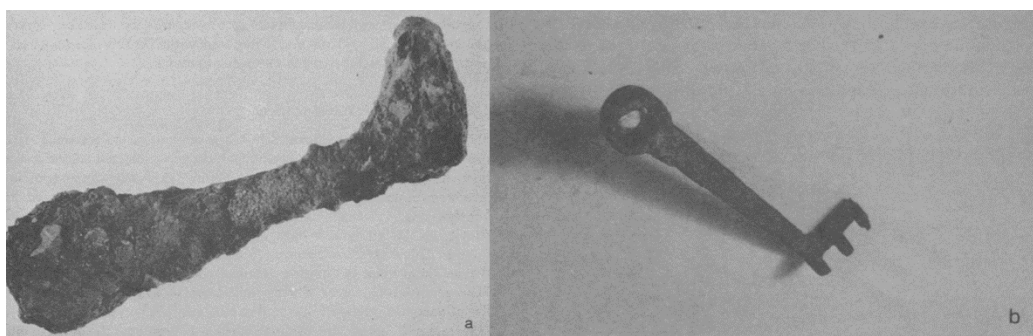
Neravnotežne plazme se danas primenjuju u velikom broju različitih industrija ali najvažniji doprinos su dale od 70-tih godina 20. veka kada su počele da se koriste u procesima vezanim proizvodnju mikro čipova [3], [4], [6]. Procesi plazma nagrivanja i depozicije tokom proizvodnje minijaturnih električnih kola su zamenili takozvane vlažne procese, odnosno hemijske metode koje su se u početku koristile. Njihovom upotrebom, zbog izotropne prirode hemijskog nagrivanja, nastaju kanali kojima je dubina istih ili veoma sličnih dimenzija kao i širina. Rezultat takvog procesa je prikazan na slici 1.3.1 a). Zbog toga dodatna minijaturizacija poluprovodničkih elemenata u mikroelektronici takvim metodama nije bila moguća sve dok u proizvodnji nisu počele da se koriste neravnotežne plazme na niskom pritisku. Njima se može postići izrazito anizotropno nagrivanje, odnosno mogu se napraviti kanali čija je dubina znatno veća od širine, kao što je prikazano na slici 1.3.1 b), čime su otvorena vrata za proizvodnju modernih integrisanih kola. Zanimljivo je napomenuti da se plazma koristi okvirno gledano u jednoj trećini procesa koji su potrebni da se napravi mikro čip. U poslednjih desetak godina se uveliko rade istraživanja vezana nagrivanje kojima je moguće ukloniti slojeve debljine jednog atoma [72], [73].



Slika 1.3.1 Rezultat nagrivanja a) izotropnim hemijskim procesima i b) anizotropnim procesima upotrebom neravnotežne plazme [6].

Pored proizvodnje elektronskih uređaja, neravnotežne plazme mogu da se koriste i za pripremu odnosno aktiviranje različitih vrsta površina pre farbanja ili pre nanošenja određenog materijala. Ničke (Nitschke) je pokazao da se nakon izlaganja plazmi na fluoro-karbonski polimerni lanac mogu hemijskim reakcijama spojiti monomeri ili polimeri ali i da se polimer može pričvrstiti tako što se nakon nanošenja na fluoro-karbonsku površinu izloži plazmi [74]. Pokazano je i da se na sličan način može poboljšati adhezija PPS (Polyphenylene sulfide) plastike na aluminijum. Ukoliko se pre nanošenja adheziva, izvrši tretiranje plastične površine poboljšanje iznosi između 79% ako je tretman obavljan u argonskoj do čak 134% ako je tretman urađen u kiseoničnoj plazmi [75]. Primena suvih metoda tokom nanošenja polimernih materijala umesto hemijskih ima i velike ekološke benefite a pored relativno velikih početnih ulaganja može da bude i finansijski isplativa [76]. Ilustrativan je primer fabrike u Švajcarskoj u kojoj je niskotemperaturna plazma korišćena za čišćenje metalnih i elektronskih komponenti. Pored toga što je oštećenje površina bilo znatno manje, nakon prelaska na suve metode čišćenja u pogonu je umesto 6000 kilograma metilhloroforma (1,1,1-trichloroethane) godišnje potrošnja spala na svega 60 kg CF₄ [77]. Osim čišćenja, plazma može da se koristi i u procesu nitriranja metala, pogotovo kod mehaničkih delova koji trpe veliko opterećenje [78].

Posebno zanimljiva je primena ovakvih vrsta pražnjenja u cilju očuvanja arheoloških artefakata. Naime, proces korozije počinje onog trenutka kada predmet upadne u zemlju ali je zbog manjka kiseonika u njoj on vrlo često spor i takvoj sredini može da opstane i nekoliko hiljada godina [79]. Međutim nakon što se artefakt iskopa i izloži vazduhu, proces se nastavlja i može da dovede do kompletne dezintegracije u svega nekoliko decenija. Dodatni problem je što sloj Fe₂O₃ i blata koji se nalazi na površini predmeta može da bude toliko debeo da njegov originalni oblik ne može da se prepozna pa uspešnost restauracije često zavisi jedino od iskustva restauratora. Međutim, primenom vodonične plazme je moguće ukloniti slojeve korozije i prljavštine sa površine tako da se oni hemijskim putem prevedu u isparljive supstance i na takav način da originalni oblik bude lako uočljiv. Na slici 1.3.2 je pokazna uspešnost ove metode na primeru restauracije rimskog ključa. Ovaj metod je pored gvožđa upotrebljen i na uzorcima od srebra i bronzе i uspešno testiran na 14000 različitih primeraka [80]. Kasnije je ustanovljeno da je pored početnog tretmana plazmom potrebno primeniti još nekoliko koraka kako bi se očuvala dugoročna stabilnost od korozije [81].



Slika 1.3.2 Rimski ključ pre (a) i posle restauracije tretmanom vodoničnom plazmom na niskom pritisku (b) [79].

Postoji velika oblast primene neravnotežnih plazmi u medicini i biologiji ali se tu u najvećoj meri koriste plazme na atmosferskom pritisku zbog same prirode tretiranih uzoraka. Pražnjenja na niskom pritisku, sa druge strane mogu da imaju veoma važnu ulogu u sterilizaciji medicinske opreme i implanata. Za uništavanje bakterijskih spora tokom tretmana su u najvećoj meri odgovorna dva procesa [82]. Prvi je izlaganje ćelijskog DNK ultraljubičastom zračenju iz plazme. Treba obratiti pažnju da postoji određena minimalna doza zračenja koja će izazvati takvo oštećenje da bakterije

neće biti u stanju da poprave DNK lanac. Drugi proces je fizičko i hemijsko nagrivanje površine koje će dovesti do njenog potpunog uništenja i ubijanja spore. Kako bi i jedan i drugi proces bili uspešni, najbolje je koristiti smešu u kojoj se nalaze Ar, O₂ i N₂ [83]. Na taj način se koristi mogućnost smeše kiseonika i azota da emituje intenzivno UV zračenje ali i potencijal Ar/O₂ smeše koja omogućava uspešno fizičko i hemijsko nagrivanje i uklanjanje materijala. Još jedna važna primena ovakvih pražnjenja je u pripremi površine potke (*eng scaffold*) za izgradnju kostiju. Ovakve skele se često prave kao 3D supstrat preko koga će da naraste željeno tkivo a materijal od koga se prave treba da bude biokompatibilan, biorazgradiv, da promoviše nastajanje veza između ćelija i da ima odgovarajuća mehanička svojstva [84]. Za pripremu površine ovakvih uzoraka se često koriste plazme u kojima se nalazi radni gas koji sadrži azot, poput amonijaka [85].

1.3.1 PRIMENE U TRETMANU TEKSTILA

Za nas su od posebnog interesa primene niskotemperaturnih plazmi na niskom pritisku u tretmanima tekstila. Za početak, važno je ustanoviti kakvu vrstu promene plazma uopšte može da napravi na tekstilu, odnosno da li su njeni efekti ograničeni na samu površinu ili utiču i na unutrašnjost uzorka. Ovim pitanjem su se još krajem 70-tih godina prošlog veka bavili Bat i Nadiger (Bhat, Nadiger). U svojim istraživanjima su koristili induktivno spregnuto pražnjenje u azotu u tretmanu tasar svile [86]. Upotrebom elektronskog mikroskopa su ustanovili da na površini tretiranog uzorka dolazi do uklanjanja zrnastog materijala koji je, pre tretmana, u velikoj meri prekrivao vlaknastu strukturu svile. Drugim dijagnostičkim metodama ustanovili su da unutrašnjost uzorka ostaje praktično nepromenjena. Time je ustanovljeno da su u ovim tretmanima efekti plazme na tekstilne uzorke površinske prirode. U istom periodu se sličnim istraživanjima na PET tkanini bavila Aleksandra Vrobel (Wróbel) ali u kapacitivno spregnutim plazmama. Kao radne gasove je koristila kiseonik, azot, ugljendioksid i amonijak i zaključila da su efekti tretmana uočljivi do dubine od 50 do 500 Å [87], što okvirno gledano predstavlja debljinu sloja od nekoliko desetina atoma.

U istraživanjima je takođe primećeno da se izlaganjem tkanina plazmi može uticati na sposobnost materijala da apsorbuje vodu ali i da se te promene vremenom, ili nakon određenog broja pranja, polako gube. Takođe ukoliko je tkanje materijala manje gusto a pritisak u komori dovoljno mali da se aktivne čestice ne gube u sudarima u samom gasu, efekti tretmana mogu da prodru i nešto dublje u unutrašnjost materijala [88]. Pored eksperimentisanja sa različitim vrstama gasova, neki istraživači su pokazali i efikasnost u upotrebi plazma tretmana realizovanog u smeši gasova radi povećanja hidrofilnosti tkanine. Posebno se uspešno pokazala smeša azota, kiseonika i vodonika [89]. Tkanine kojima se na ovaj način obavi suva priprema za nanošenje boje, tj. plazma tretmanom utiče na hidrofilnost površine, znatno će sporije da blede, pri čemu je sam postupak tretmana sa daleko manjim ekološkim posledicama u poređenju sa konvencionalnim metodama [90].

Zanimljivo je da izlaganje pamučne, svilene i PET tkanine SF₆ plazmi, za razliku od većine drugih gasova, zapravo dovodi do povećanja hidrofobnosti tretirane površine [91], [92]. Ova promena se vidi i kroz značajno povećanje kontaktnog ugla ali i u testovima gde se meri vreme koje je potrebno da se apsorbuje ista količina tečnosti. Hidrofobnost materijala se, ipak, najčešće postiže tako što se plazmom aktivira površina na koju se zatim nanese neki drugi materijal koji je hidrofoban. Interesantna je mogućnost da se na poliestersku tkaninu, u kombinaciji sa tretmanom u kiseoničnoj plazmi nanese HMDS (Hexamethyldisiloxane). Pored povećane hidrofobnosti, na ovaj način je i znatno smanjena šansa da će se materijal zapaliti, čak i kad se direktno izloži plamenu [93], pa se tekstilni materijali koji su ovako tretirani mogu koristiti u izradi zaštitne opreme.

Pored nanošenja organskih molekula na površinu tkanine ponekad postoji potreba da se nanese čestice ili sloj nekog metala. Na primer, jedan od načina za nanošenje bakra podrazumeva korišćenje kiseonične ili azotne plazme kako bi se površina uzorka aktivirala. Uzorak sa aktiviranom

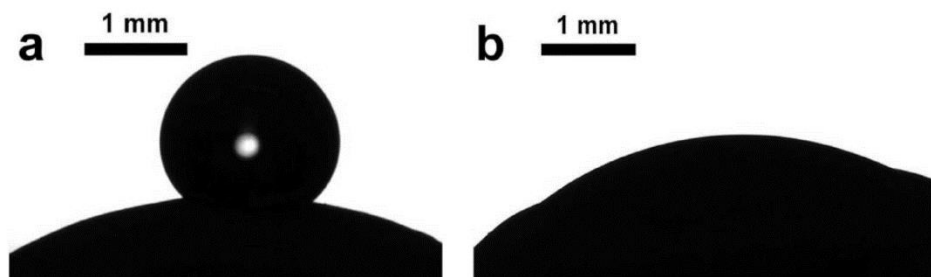
površinom se zatim unosi u magnetron sa jednosmernom strujom u kojem se vrši deponovanje bakra [94]. U konkretnom primeru su dugoročniji efekti i ravnomernije nanošenje postignuti upotrebom N_2 kao radnog gasa u tretmanu tekstila. Baktericidno delovanje bakra je bilo primetno i nakon 2000 ciklusa veštačke abrazije tretiranog tekstila. S druge strane, materijal koji se znatno češće koristi kako bi se tkaninama dodala baktericidna svojstva je srebro. Ono se međutim nešto teže vezuje, pa neki autori predlažu njegovu primenu za proizvode za jednokratnom upotrebu [95]. Jedan od načina za dugotrajnije vezivanje je da se neka vrsta veštačke tkanine, poput poliestera, izloži plazmi što bi dovelo do toga da se na njenoj površine naprave funkcionalne grupe poput $>C-O$, $>C=O$, $-O-C=O$, $-COH$, $-COOH$. Na ovako pripremljenu površinu se zatim nanosi rastvor $AgNO_3$ i potom neki redukcionni agensi [96]. Primećeno je da se povećanjem koncentracije soli u rastvoru dobijaju tkanine sa izraženijim baktericidnim dejstvom. Zavisno od vremena tretmana i pomenute koncentracije moguće je inhibirati i celih 100 % patogena iz vazduha. Nanočestice srebra se mogu naneti i tako što se nakon tretmana plazmom tkanina impregnira koloidnim rastvorom čestica srebra [97]. Dodatno fiksiranje se postiže ponovljenim tretmanima u plazmi, kada do izražaja dolaze i efekti bombardovanja površine jonima srebra, što dovodi do njihove fizičke implantacije. Pored navedenog, baktericidne efekte je moguće postići i nanošenjem čestica TiO_2 [1]. Neki autori su primetili da veličina nanosenih čestica ima uticaj na njihovu postojanost na površini i da se dugotrajniji efekti postižu primenom sitnijih nanočestica. Nakon sličnog procesa nanošenja čestica, primećeno je da „zrna“ veličine 30 nm, posle deset procesa ispiranja, imaju i tri puta veću koncentraciju od onih čiji je prečnik 80 nm [98].

Pored pomenutih osobina tekstila, primenom plazmi je moguće uticati i na tribološka svojstva materijala ali i na osobine poput boje, tvrdoće, otpornosti na savijanje, vazдушnu permeabilnost, skupljanje nakon pranja, termalnih karakteristika i otpornosti na cepanje [99]–[102]. Pобољшanje ovih osobina tekstila posebno je značajno kod specijalnih upotreba tekstila u izradi različite opreme koja se koristi pri ekstremnim uslovima. Posebno su zanimljivi plazma tretmani kojima se tekstilu, poput popularnog denima, postiže iznošeni izgled [103].

1.3.2 PRIMENE U TRETMANU SEMENA

Plazma je u poslednjih par decenija počela da se primenjuje i u oblasti biotehnologije. S obzirom na to da tokom pražnjenja u gasu može da nastane bogat koktel aktivnih čestica i brojne hemijske reakcije, očekivano je da će postojati i značajna mogućnost za efekte na žive organizme. Kako većina biljaka i životinja nije u stanju da izdrži pritiske manje od atmosferskog, neravnotežne plazme na niskom pritisku se u ovom polju primena koriste skoro isključivo za tretman semena. Tretmani plazmom koriste se najčešće kako bi se uticalo na klijavost semena. Jedan od začetnika istraživanja u ovoj oblasti je Džon Volin (John C. Volin) koji je u svom radu iz 2000. godine prikazao efekte pražnjenja u različitim gasovima na različite vrste semena [104]. Za radne gasove je koristio CF_4 , ODFD (octadecafluorodecalin), anilin, hidrazin i cikloheksan i posmatrao je kakvi će efekti biti na klijavost dve vrste graška, rotkvica, soje, kukuruza i pasulja. Iako je efekat plazma tretmana skoro uvek postojao on nije svaki put bio pozitivan, odnosno nije uvek dovodio do povećanja klijavosti i/ili ubrzanja rasta biljaka. Efekat je izrazito zavisio kako od primenjenog gasa tako i od konkretne vrste semena, pa i samih uslova pražnjenja. Na primer, prilikom tretmana cikloheksanom, koji dovodi do stvaranja hidrofobne površine, mogu da se očekuju dva konkurentna procesa. Jedan je da se kroz cepanje velikog molekula uz aktiviranje površine semena ona obloži ovim materijalom što bi neizostavno dovelo ili do smanjenja klijavosti ili do usporavanja rasta. Drugi je da bi aktivne čestice mogle da izvrše nagrizanje površine semena čime bi se kroz tanju ovojnicu povećala propusnost za vodu i vazduh, što bi trebalo da dovede do povećanja klijavosti ili bržeg rasta. U ovom gasu su tretirana semena kukuruza i soje i dok kod kukuruza praktično nije bilo nikakve razlike između tretiranog i kontrolnog uzorka kod soje je primećena značajna razlika i u klijavosti i u količini

apsorbovane vode, pogotovo u ranim fazama klijanja. Slične rezultate dobila je i grupa iz Litvanije tokom tretmana dve različite vrste višegodišnjih biljaka u istim uslovima praznjenja [105]. Kod jedne vrste drveta je plazma delovala u smeru povećanja klijavosti i brzine, dok je kod druge rezultat bio suprotan. Međutim u svim slučajevima tretirano seme je u kasnijim periodima rasta pokazalo bolje parametre, poput broja i površine listova, u odnosu na netretirano [105].



Slika 1.3.3 Kapljica vode na netretiranom (a) i tretiranom (b) semenu sočiva. Rasplinitija kapljica (b) označava bolju hidrofilnost površine semena [106]

Tretmane semena je moguće uspešno obaviti u različitim vrstama plazma reaktora. U tu svrhu se danas koriste radiofrekventna praznjenja kako induktivne [106], [107] tako i kapacitivne [108], [109] sprege. Međutim, moguće je koristiti i mikrotalasne izvore i to tako što se seme postavi direktno u plazmu [110] ili u oblast koja je malo dalje od aktivne zapremine gde i dalje postoji obilje aktivnih čestica [111], [112]. Uz različit stepen uspešnosti delovanja na klijavost autori su do sada tretirali seme velikog broja biljaka uključujući soju, pšenicu, kukuruz, mak, pasulj, povrće, lešnike, kikiriki, drveće i mnoge druge [2], [104]–[107], [109]–[114]. Kao što su mnogi istraživači uključujući i Volina pretpostavili, razloge za promenu klijavosti kod tretiranog semena treba tražiti upravo u promeni morfologije na površini samog semena. Najlakši način da se ta promena dijagnostikuje je upotrebom elektronskog mikroskopa [104], [106], [114], [115]. Međutim, ukoliko želimo da vidimo kako će površina semena da se ponaša u dodiru sa tečnostima, najefikasniji metod je provera kontaktnog ugla [106], [116]. Manji kontaktni ugao podrazumeva bolju apsorpciju pri čemu je kapljica rasplinitija, kao što je predstavljeno na slici 1.3.3. Pored klijavosti i hidrofilnosti površine semena, pokazano je da se plazma tretmanom može uticati i na brzinu rasta biljke, mogućnost boljeg prihvatanja vode, sadržaja šećera nakon klijanja ali i na aktivnost nekih enzima [105], [109], [110]. Posebno je interesantno što je primećeno da neke vrste biljaka nakon tretmana mogu da razviju otpornost na patogene koja ih prati tokom celog procesa klijanja i rasta čime se direktno utiče i na njihov ukupan prinos [108].

Čuvanje semena se često obavlja u takvim uslovima da je vrlo verovatno da dođe do pojave nekih patogena koji svojim prisustvom mogu da ga učine otrovnim za ljudsku upotrebu ili da onemoguće klijanje. Iako postoje hemijske metode kojima se ovakve situacije mogu suzbiti, one su često takve da prave veliku ekološku ili ekonomsku štetu. Jedno od novih rešenja je primena neravnotežnih plazmi u ovakvim situacijama. Za pionira u ovoj oblasti se smatra Larousi (Laroussi) koji je za svoja istraživanja primenio praznjenje na atmosferskom pritisku [117]. Poredeći svoje rezultate sa drugim metodama dekontaminacije, koje nisu uvek dobre po prirodno okruženje, poput izlaganja semena toploti, gasovima, UV zračenju ili zračenju fotona dobio je sličnu efikasnost. Poznato je da u plazmi nastaju vrste koje mogu da imaju negativno dejstvo po bakterije, ali visoka efikasnost dekontaminacije plazmom leži u sinergiji prisustva ovih vrsta sa ultra-ljubičastim zračenjem, elektronima, jonima i toplotom [118]. Patogeni koji se uklanjaju su najčešće bakterije ali mogu biti gljivice [2], [107], [113], [119] i mikrotoksini [120]. Tokom procesa dekontaminacije se najčešće koriste gasovi kao što su vazduh, SF₆, He i Ar. Posebno zanimljiv metod dekontaminacije

je izlaganje patogeni vazduhu koji se prethodno aktivira prolaskom kroz mikrotalasno pražnjenje [121], [122].

1.4 ZAKLJUČAK

U prvom delu uvoda je dat kratak pregled osnovne teorije vezane za fiziku plazme i objašnjeni su osnovni pojmovi koji će se kasnije koristiti. Obradene su teme vezane za električni proboj, energijske bilanse i mehanizme održavanja pražnjenja, sa posebnim akcentom na pražnjenja naizmenične pobude na niskom pritisku koja su i glavna tema ove disertacije. Pojašnjene su razlike između induktivno i kapacitivno spregnutih plazmi kao i pražnjenja sa niskom i visokom frekvencijom pobudnog signala. Drugi deo uvoda je posvećen dijagnostičkim metodama korišćenim u ovom radu. U delu o masenoj spektrometriji opisan je princip rada različitih vrsta masenih spektrometara i naznačeno je kakav je uređaj korišćen tokom naših merenja. U kratkim crtama su iznete osnove optičke emisije spektrometrije i snimanja ICCD kamerom. Takođe je ukratko opisana Langmirova sonda, njena konstrukcija i teorije koje su neophodne za tumačenje rezultata. U trećem delu je iz širokog polja mogućih primena neravnotežnih plazmi na niskom pritisku izdvojeno i predstavljeno nekoliko tipova primena koje su istražene u okviru disertacije. Za nas su najvažnije primene u tretmanima tekstila i bioloških uzoraka kojima je posvećen i najveći deo trećeg poglavlja uvodne glave.

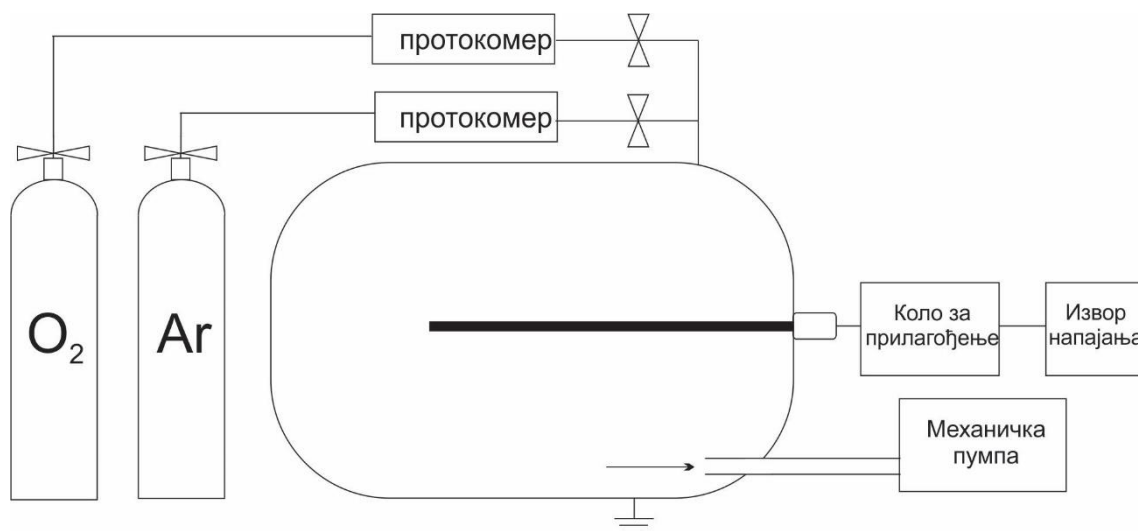
2. ASIMETRIČNO KAPACITIVNO SPREGNUTO PRAŽNJENJE VELIKE ZAPREMINE

2.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

U ovoj glavi će biti opisan asimetrični plazma reaktor velike zapremine. Takođe će biti objašnjeno kako je svaka od dijagnostičkih metoda konkretno primenjena u našem eksperimentu, uključujući njihovu konstrukciju, poziciju u eksperimentu, podešavanja, način prikupljanja i obrade podataka.

2.1.1 ASIMETRIČNI PLAZMA REAKTOR

Asimetrični plazma reaktor velike zapremine je razvijen u Laboratoriji za neravnotežne procese i primene plazme Instituta za fiziku kao prototip uređaja za industrijske primene plazmi u tretmanu osetljivih uzoraka. Cilj konstrukcije je postizanje blažih plazmi i stabilnog pražnjenja u kojem ne bi dolazilo do pojave strimera, koji bi mogli da izazovu oštećenja uzoraka poput tekstila ili semena. Zbog ovih zahteva je odabrana cilindrična geometrija sa jednom centralnom elektrodom. Šema reaktora je prikazana na slici 2.1.1. U laboratoriji su konstruisana dva asimetrična reaktora jednakih geometrija ali različitih dimenzija. Manji reaktor je dugačak 46 cm sa promerom od 37,5 cm dok je veći reaktor dužine 250 cm i promera 117 cm. Osim ukoliko ne bude drugačije naglašeno, u nastavku teksta će se govoriti o velikom reaktoru.



Slika 2.1.1. Šematski prikaz sistema za napajanje (13,56 MHz) i sistema za uvod gasova i kontrolu pritiska asimetričnog reaktora velike zapremine

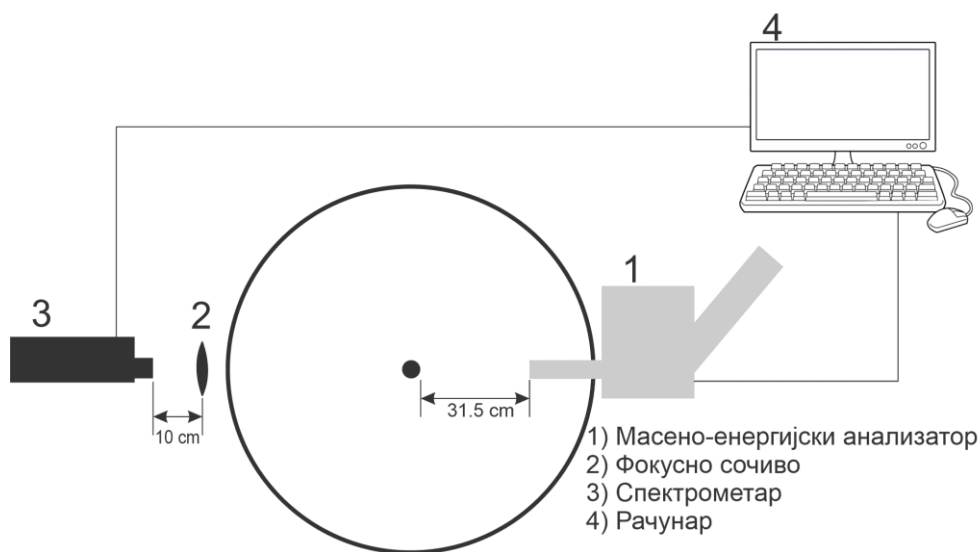
Napajana elektroda je postavljena aksijalno i napravljena je od aluminijuma. Dugačka je 1,5 m a promer joj je 3 cm. Zid komore, koji je napravljen od nerđajućeg čelika, igra ulogu uzemljene elektrode. Od napajane elektrode je električno izolovan elementima od teflona. Velika razlika u površinama napajane i uzemljene elektrode omogućava stvaranje željenih, blažih, osobina pražnjenja. Dodatna prednost ovakve, izrazito asimetrične, geometrije je ta što se izloženost uzorka fluksu

aktivnih čestica poput jona, elektrona ili radikala u praksi može podešavati pažljivim odabirom pozicije u prostoru između napajane šipke i uzemljenog zida. Na dnu komore, 46 cm ispod napajane elektrode, se nalazi platforma od nerđajućeg čelika. Ona je kvadratnog oblika, dimenzija 65 cm x 65 cm i u električnom je kontaktu sa uzemljenom elektrodom. Tokom tretmana, uzorci se nalaze na ovoj platformi. Kako bi se pristupilo unutrašnjosti komore potrebno je kompletno ukloniti njen prednji deo, koji se nalazi naspramno od mesta na kome u reaktor ulazi napajana elektroda, i težak je više desetina kilograma. Moguće ga je pomerati po nosećoj šini sa njegove gornje strane. Vakuumsko zaptivanje se vrši posebno napravljenim gumenim prstenom.

Za napajanje sistema se koristi RF generator Dressler Cesar 1310. Maksimalna snaga ovog izvora je 1000 W a frekvencija na kojoj radi iznosi 13,56 MHz. Opremljen je i automatskim kolom za prilagođenje tipa Variomatch VM 1000A. Kako bi se transfer snage kroz električni sistem doveo do maksimuma, a time izbeglo nepotrebno zagrevanje i oštećenje sistema, dužina korišćenih kablova ne može biti proizvoljna. U idealnom slučaju bi dužina svih pojedinačnih kablova trebalo da bude jednaka talasnoj dužini na korišćenju frekvenciji, odnosno u našem slučaju 22,12 m. S obzirom da je za laboratorijske uslove ovo nepraktično, u našem slučaju je dužina kabla između izvora i kola za prilagođenje približno jednaka četvrtini talasne dužine dok je dužina kabla između kola za prilagođenje i plazme približno jednaka osmini talasne dužine. Tokom naših merenja reflektovana snaga nikad nije prelazila 2 % poslate a u najvećem broju slučajeva je bila ispod 1 %.

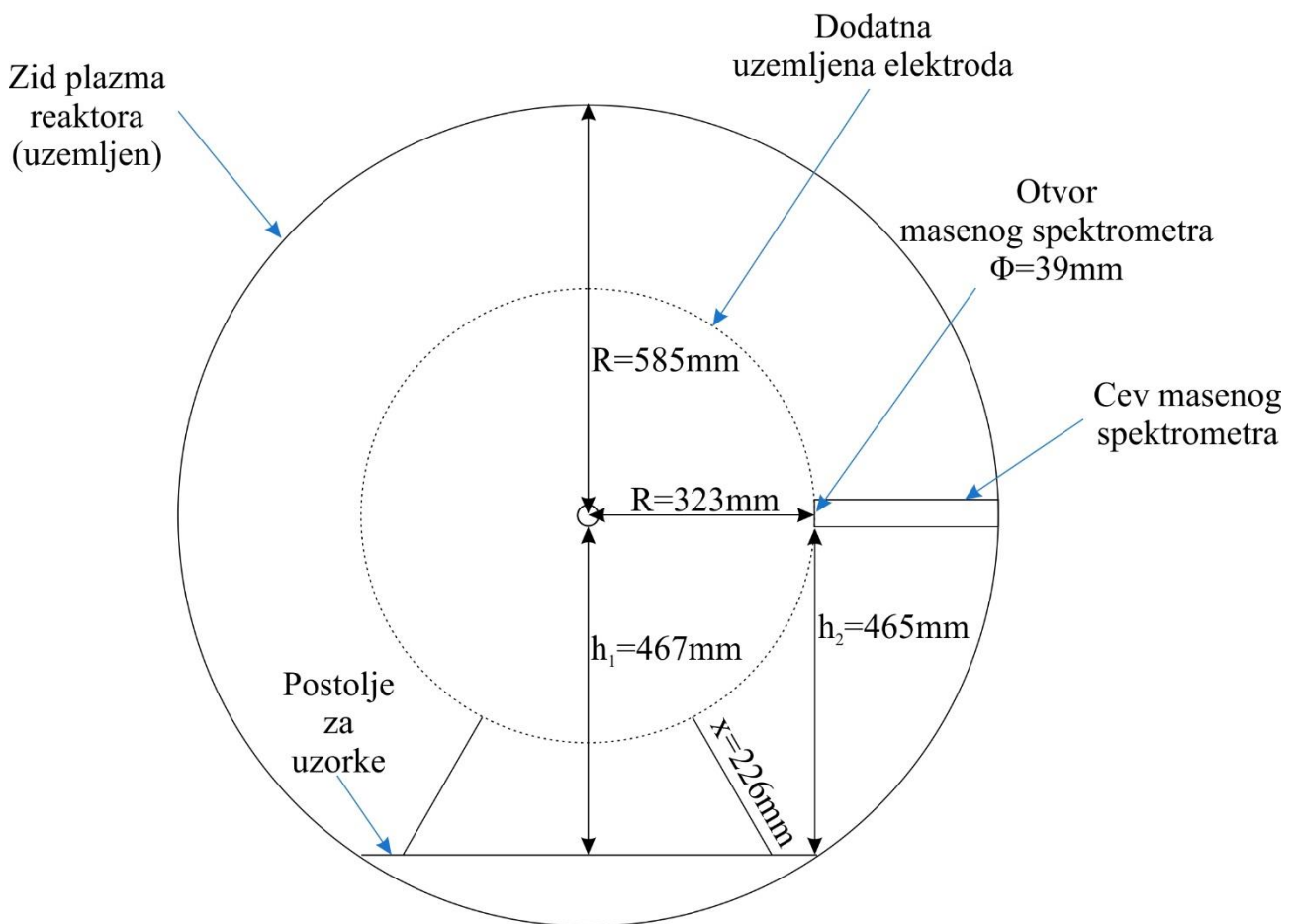
Za vakuumiranje sistema je korišćena Pfeiffer Vacuum DUO 65 mehanička pumpa. Maksimalna brzina vakuumiranja ove pumpe iznosi 70 m³/h. Brzinu pumpanja je moguće podešavati ručnim stepenastim ventilom. Tokom svih merenja ovaj ventil je bio maksimalno otvoren. Pumpa je na komoru povezana preko metalnog tombak creva i KF50 spojeva. Kako bi se unos nečistoća u sistem sveo na minimum, gasovi se uvode preko sistema cevi od nerđajućeg čelika. Kapacitivno merilo za merenje pritiska je postavljeno na komoru sa bočne strane i povezano je preko KF25 spoja. Pritisak u komori se kontroliše i održava kontrolom protoka gasova. Korišćena smeša gasova je sačinjena od 99% kiseonika (O₂) i 1% argona (Ar). Merenja su rađena na pritiscima od 300 mTorr, 450 mTorr i 600 mTorr a njima odgovaraju protoci od 225 sccm, 400 sccm i 580 sccm, respektivno.

Sa bočne strane komore se nalaze prozori prečnika 11 cm, kroz koje se može posmatrati plazma ali se na njih može kačiti i dijagnostička oprema kao što je prikazano na slici 2.1.2.



Slika 2.1.2 Šema postavke dijagnostičke opreme na komori asimetričnog reaktora velike zapremine, frontalni prikaz

Kako bi se ispitao uticaj odnosa površina uzemljene i napajane elektrode na osobine pražnjenja, konstruisana je i dodatna, takođe cilindrična, uzemljena elektroda. Izrađena je od aluminijuma a prečnik je odabran tako da joj se zid nalazi na istom rastojanju od napajane elektrode kao i ulazni otvor maseno-energijskog analizatora. Na njoj su konstruisani i bočni otvori koji su u liniji sa otvorima spoljnog zida komore i omogućavaju nesmetanu dijagnostiku. Prorez koji je napravljen kako bi maseni spektrometar imao pristup pražnjenju je promera 39 mm. Dodatna elektroda je sa prednje i zadnje strane potpuno otvorena a u električnom je kontaktu sa uzemljenim zidom komore kao i sa platformom za postavljanje uzoraka na koju se oslanja preko dva para nožica. Na ovaj način je omogućeno merenje u dve različite konfiguracije uzemljenih elektroda, velikog i malog poluprečnika, a njihov šematski prikaz se vidi na slici 2.1.3.



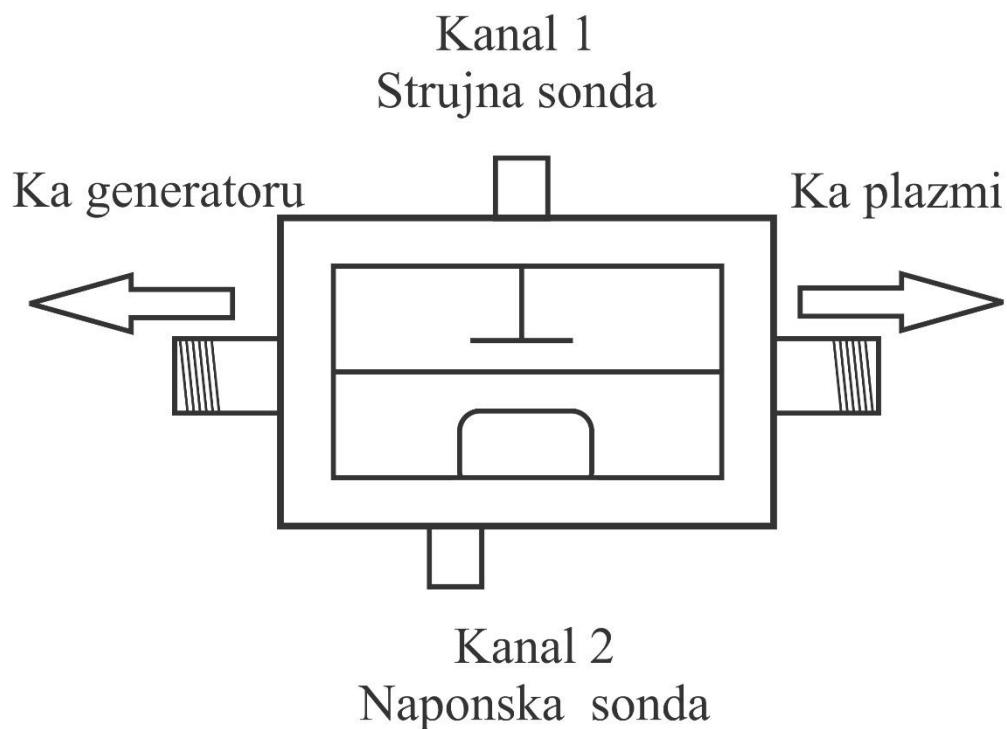
Slika 2.1.3 Šema uzemljenih elektroda sa naznačenom pozicijom masenog spektrometra. Dodatna uzemljena elektroda je obeležena isprekidanom linijom. Na njoj je napravljen otvor promera 39 mm kako bi maseni spektrometar imao pristup plazmi.

2.1.2 DERIVATIVNE SONDE

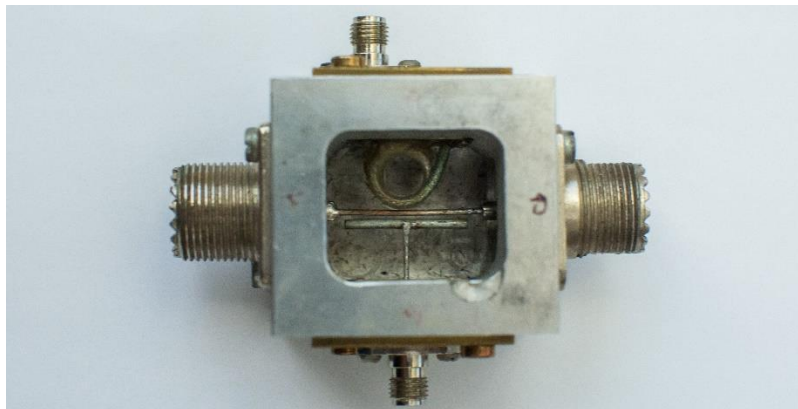
Derivativne sonde koje smo koristili u svim merenjima struno-naponskih karakteristika pražnjenja su razvijene i napravljene u Laboratoriji za neravnotežne procese i primenu plazme Instituta za fiziku. Njihov šematski prikaz se nalazi na slici 2.1.4 dok je fotografija jedne od izvedbi prikazana na slici 2.1.5. Konstruisane su kao par sonde koje su fiksirane u kutiji kroz koju prolazi napajani vod. Kapacitivna, odnosno, naponska sonda je napravljena u obliku slova T dok je

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

induktivna strujna sonda napravljena u obliku kalema. Napon na kapacitivnoj sondi je proporcionalan izvodu napona kroz vod i iznosi $V_c = RC \frac{dV}{dt}$ dok napon na induktivnoj sondi zavisi od promene struje i može se predstaviti kao $V_i = L \frac{dI}{dt}$. Signali se preko BNC ili SMA konektora i koaksijalnih kablova prenose do osciloskopa gde se snimaju radi dalje obrade. Prilikom konstrukcije je potrebno voditi računa o tome da otpornost sistema derivativnih sondi bude 50Ω i da vremenske konstante (RC odnosno L/R) budu manje od glavnog perioda napajanja odnosno od 73,7 ns. Povezivanje kutije sa sondama sa komorom za pražnjenje i izvorom snage se vrši preko UHF ili N konektora. U našim merenjima su korišćeni BNC konektori za povezivanje sa osciloskopom i N konektori za povezivanje kutije sa napajanjem. Podaci su prikupljani Tektronix MDO3014 osciloskopom. Snimano je 100.000 tačaka a svako merenje je bilo usrednjeno 128 puta.



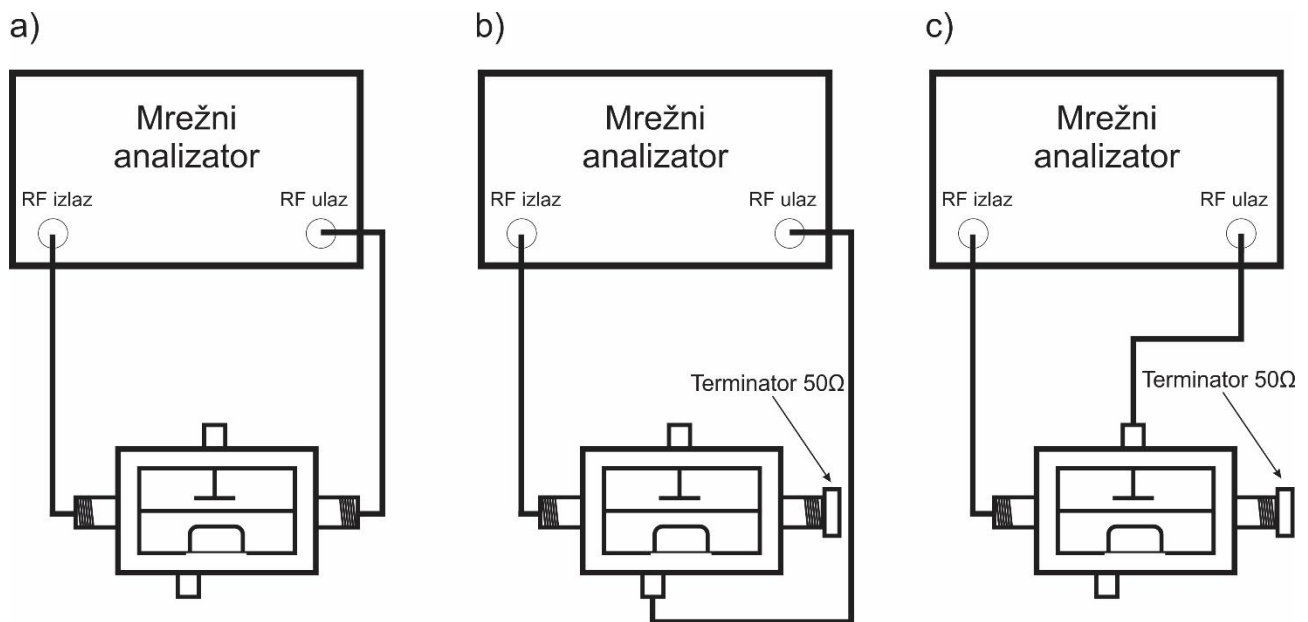
Slika 2.1.4 Šematski prikaz derivativnih sondi



Slika 2.1.5 Fotografija jedne od izvedbi derivativnih sondi

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

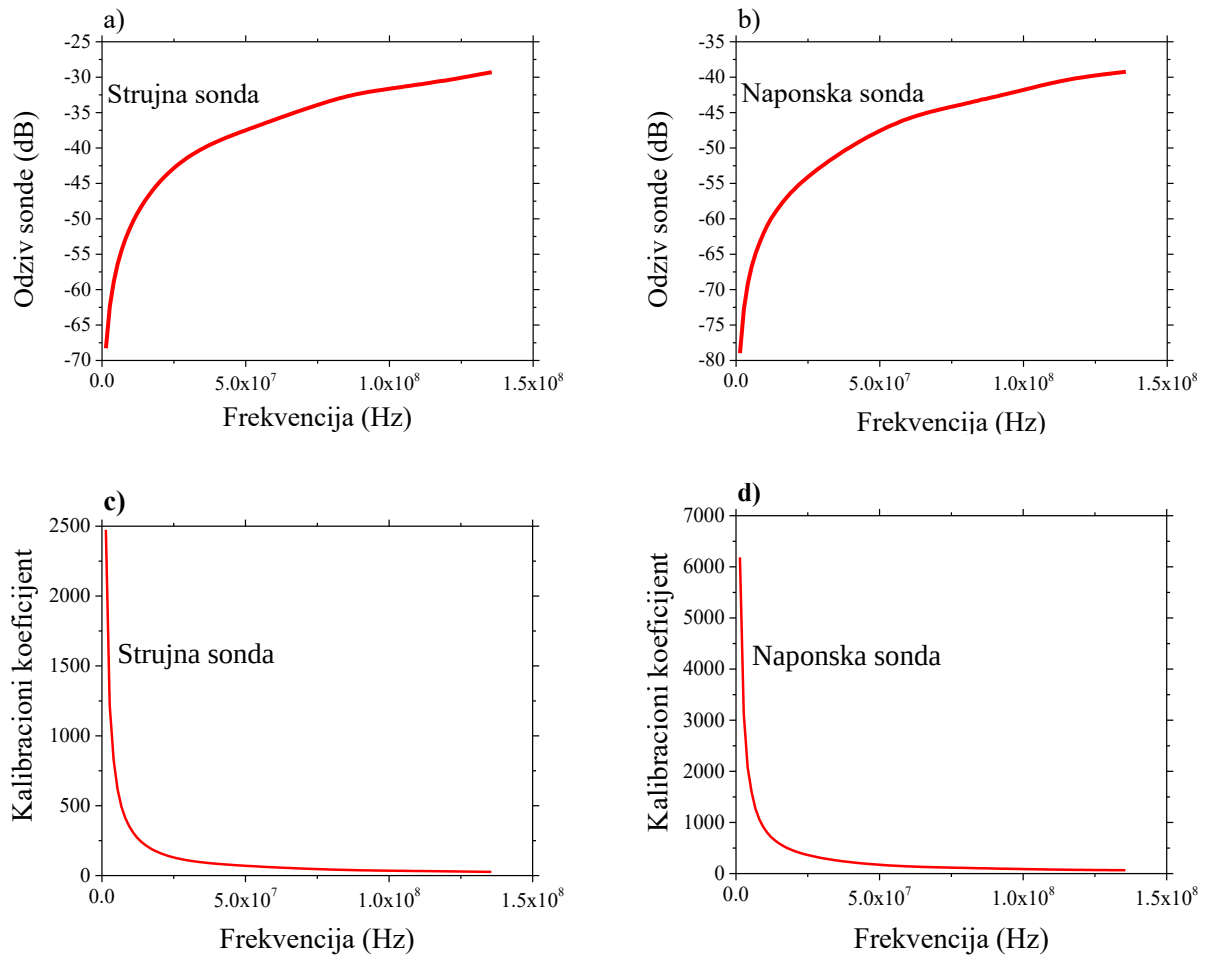
Pre upotrebe u laboratoriji sonde je potrebno kalibrisati i u tu svrhu se koristi mrežni analizator (*eng* Network analyzer). Na intenzitet i oblik dobijenog signala utiče blizina sonde napajanom vodu, dužina kablova i geometrija kutije. Poželjno je da sonde budu što bliže napajanom vodu zbog jače sprege i prilikom konstrukcije treba voditi računa o tome da sprema između strujne i naponske sonde bude minimalna. Kutija derivativnih sondi je zatvorena kako bi se spoljašnje smetnje svele na minimum. S obzirom na to da dužina signalnih kablova bitno utiče na kašnjenje signala, odnosno na njegovu fazu, ovi kablovi moraju da budu iste dužine. Takođe je potrebno da se izvrši kalibracija oba kabla sa setom sondi uz koje će da se koriste.



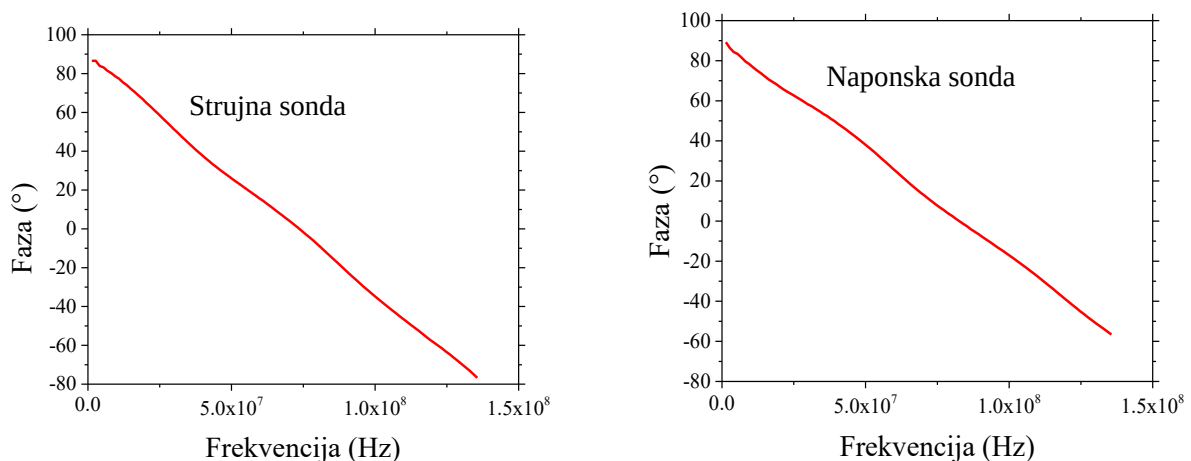
Slika 2.1.6 Postupak kalibracije derivativnih sondi a) mere se vrednosti na centralnom vodu odnosno na napajanoj elektrodi, referentni signal, a zatim se mere odzivi b) strujne i c) naponske sonde.

Tokom kalibracije je potrebno uporediti referenti signal sa signalima na strujnoj i naponskoj sondi. Referentni signal se dobija povezivanjem kutije sa sondama na mrežni analizator tako što se ulaz kutije poveže na izlaz analizatora, dok je izlaz kutije povezan sa ulazom analizatora kao što je prikazano na slici 2.1.6 a). Da bi se zatvorilo kolo, tokom merenja strujnog i naponskog signala na sondama se na izlaz iz kutija postavlja otpornik od 50 Ω . Odziv sonde na poznatu pobudu se zatim dobija tako što se isti pobudni signal pušta kroz kutiju dok se izlazi sonde povezuju sa ulazom mrežnog analizatora kao što je prikazano na slici 2.1.6 b) i c). Kako bi se gubici snage nakon tačke merenja sveli na minimum, nakon kalibracije, sonde je tokom merenja poželjno postaviti što bliže pražnjenju. U našoj postavci, sonde su bile povezane direktno sa napajanom elektrodom.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



Slika 2.1.7 Odzivi a) strujne i b) naponske sonde u odnosu na signal poznatog intenziteta i odgovarajući kalibracioni koeficijenti c) strujne i d) naponske sonde.



Slika 2.1.8 Kalibracione krive za faznu korekciju signala a) strujne i b) naponske sonde

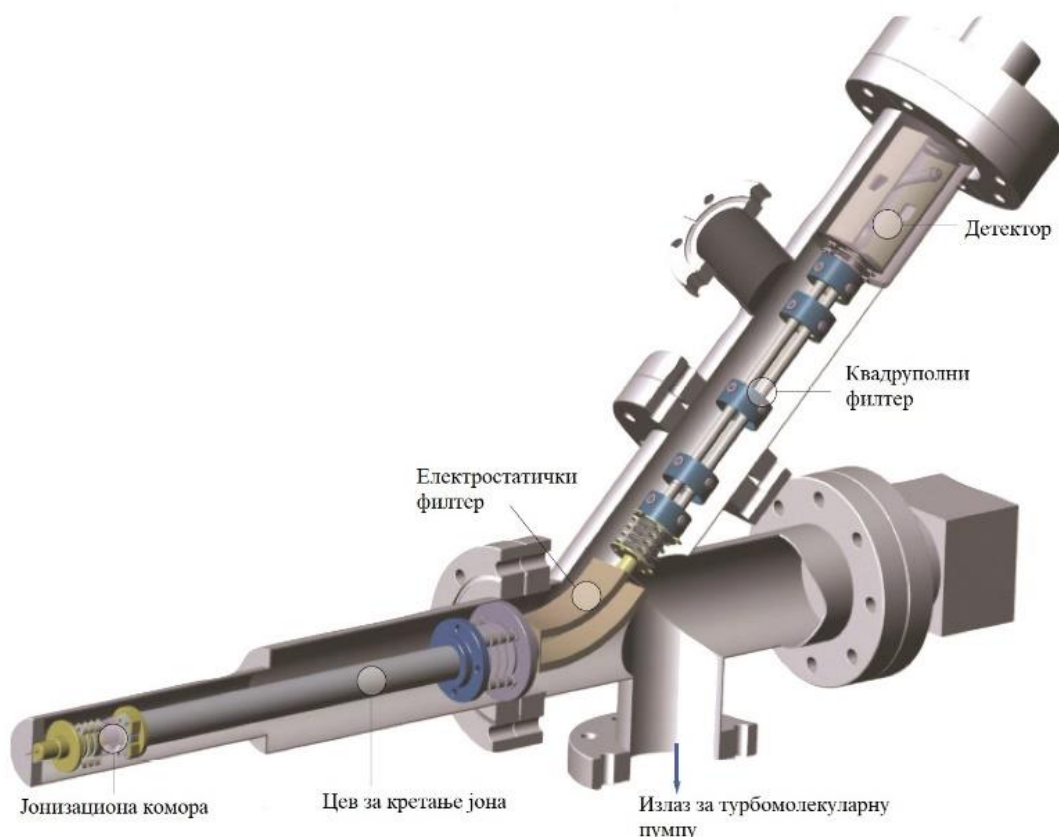
Signale koji se dobiju tokom merenja direktno sa osciloskopa je potrebno korigovati dobijenim kalibracionim krivama. Odzivi strujne i naponske sonde su prikazani na slikama 2.1.7 a) i b) dok su kalibracioni koeficijenti u zavisnosti od frekvencije prikazani na slikama 2.1.7 c) i d). Fazna kalibraciona kriva je za strujnu sondu prikazana na slici 2.1.8 a) a za naponsku na slici 2.1.8 b). Za

obradu signala je korišćena Matlab skripta. Direktno izmereni struja i napon, koji zavise od vremena, se Furijeovom transformacijom (eng. Fast Fourier Transform - FFT) prebacuju u frekventni domen. Oni se zatim koriguju u skladu sa amplitudnim i faznim kalibracionim krivama. Nakon toga se inverznom Furijeovom transformacijom (eng. Inverse Fast Fourier Transform - IFFT) vraćaju u vremenski domen. Ovako dobijeni signali se sada, množenjem integrala struje i napona, mogu koristiti za dobijanje snage pražnjenja.

2.1.3 MASENO ENERGIJSKI ANALIZATOR

Za maseno-energijsku analizu pražnjenja korišćen je komercijalno dostupan sistem EQP Analyser firme Hiden Analytical čiji je šematski prikaz predstavljen na slici 2.1.9. U komoru je postavljen bočno tako da je njegov ulazni otvor okrenut prema napajanoj elektrodi. Isporučuje se sa tri nastavka pomoću kojih je moguće menjati širinu otvora za uzorkovanje čestica na 50 μm , 100 μm ili 300 μm . U našim merenjima je korišćen otvor promera 50 μm .

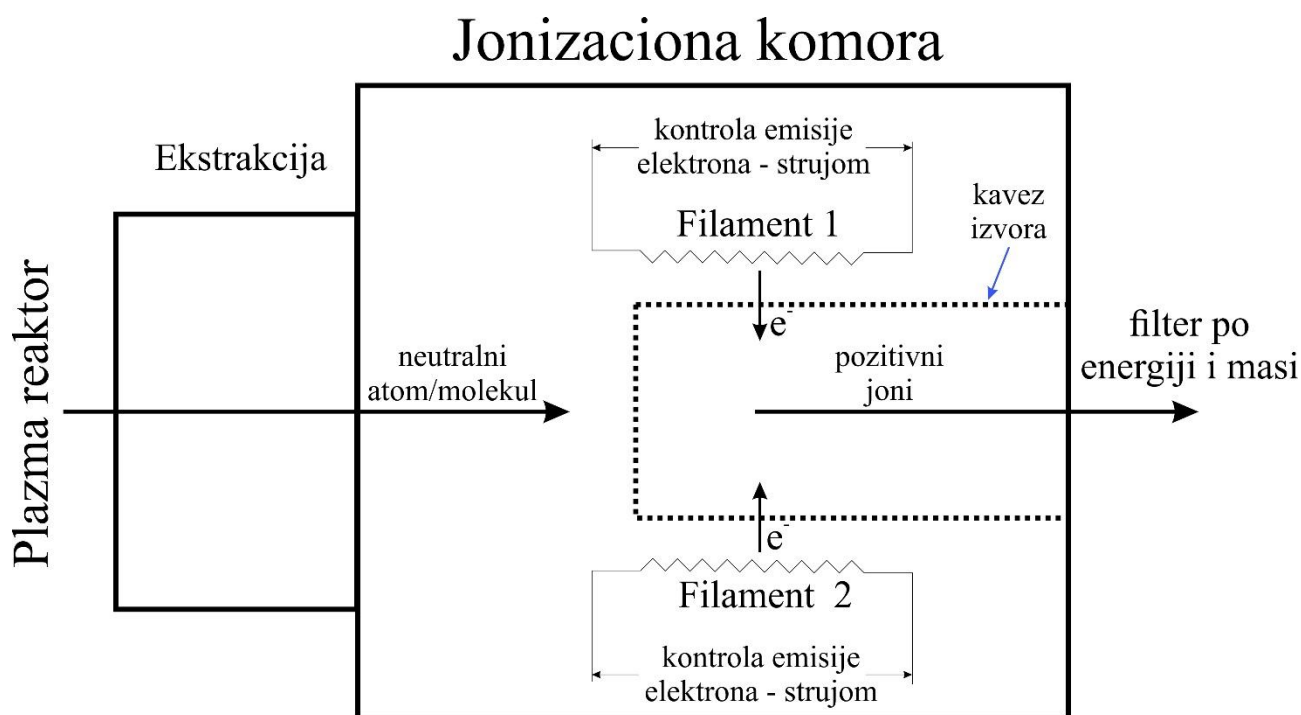
Pre nego što se počne sa radom potrebno je sačekati da pritisak u masenom analizatoru bude manji od $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Za postizanje vakuumu, sistem je opremljen turbo-molekularnom pumpom Edwards EXT75DX uz podršku dvostepene rotirajuće pumpe, dok se za merenje pritiska koristi merilo sa hladnom katodom.



Slika 2.1.9 Šema maseno-energijskog analizatora (www.hidenanalytical.com)

Kako bi omogućio merenje različitih osobina čestica ovaj sistem koristi veći broj elektroda i elektro-magnetnih sočiva koja su grupisana u pet celina: ekstrakcija, izvor, sektor, kvad (quad) i

detektor. Na slici 2.1.9 je prikazana šema maseno-energijskog analizatora, koja je preuzeta sa internet stranice proizvođača. Na njoj su naznačeni najvažniji delovi uređaja ali oni nisu razvrstani po pomenutim celinama. Grupa elektroda koja se zove ekstrakcija se nalazi na samom ulaznom otvoru masenog spektrometra. Nju je moguće aktivirati samo tokom merenja nad naelektrisanim česticama. Iako to nije neophodno ukoliko je signal dovoljno veliki, na ove elektrode može da se dovede napon kako bi se dodatno privukli joni jedne vrste (na primer negativni) a odbili suprotno naelektrisani (na primer pozitivni). Sledeća grupa, izvor, aktivna je samo tokom merenja nad neutralnim česticama. Unutar nje se vrši jonizacija neutrala radi dalje analize. U grupi koja se zove sektor se nalazi cev za kretanje jona (*eng* drift tube) i elektrostatički filter po energijama. Filtriranje čestica po odnosu mase i naelektrisanja (m/Z) se vrši u grupi pod imenom kvad čiji je najvažniji deo kvadrupolni filter. Brojanje čestica se vrši u grupi pod nazivom detektor u kome glavnu ulogu ima SEM (*eng* Secondary Electron Multiplier) odnosno multiplikator sekundarnih elektrona. Različitim podešavanjima sistema sočiva i filtera merenje se može vršiti nad pozitivnim, negativnim ili neutralnim česticama. Moguće je dobiti i raspodelu jona ili neutrala po energijama a posebno korisna opcija je mogućnost kontrole energije jonizujućih elektrona.



2.1.10 Šematski prikaz jonizacione komore maseno-energijskog analizatora sa naznačenim putem neutralnih čestica od plazma reaktora ka filteru po energiji i masi.

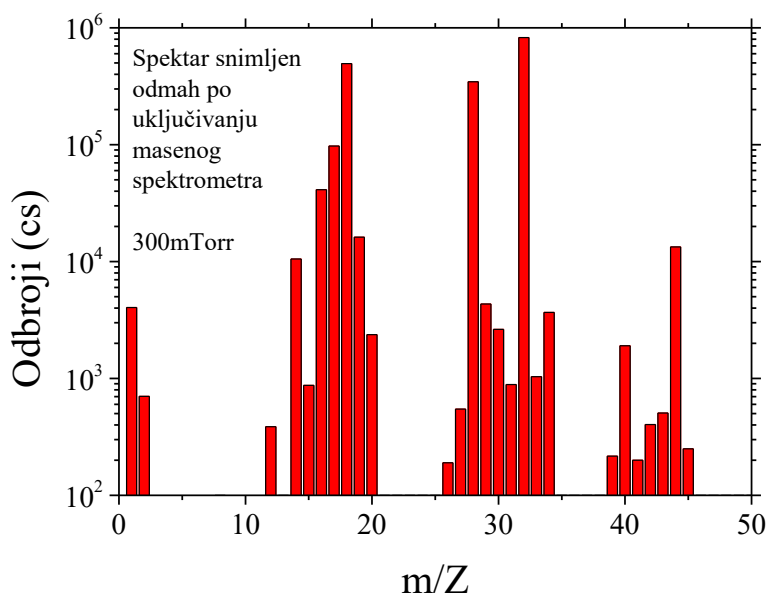
Čestice koje se analiziraju mogu na dva načina da dođu do mesta na kome maseno-energijski analizator vrši njihovo uzorkovanje, odnosno do njegovog ulaznog otvora. Naelektrisane čestice će prema otvoru biti usmerene skupom elektroda i sočiva, koje pripadaju grupi ekstrakcija, dok će neutralne čestice do te pozicije stići difuzijom iz plazme. Tokom merenja nad neutralnim česticama sistem mora da se ubaci u RGA režim (*eng* Residual Gas Analysis). S obzirom na to da je manipulacija nad neutralnim česticama praktično nemoguća, njih je nakon ulaska u analizator potrebno jonizovati kako bi dalja merenja i analize uopšte bile izvodljive. Jonizacija se obavlja u jonizacionoj komori, čija je šema prikazana na slici 2.1.10, sudarom neutrala i elektrona velike energije. Kao izvor elektrona se koristi užareno vlakno, dok se njihova energija kontroliše podešavanjem napona između samog vlakna i kaveza izvora (*eng* source cage). Drugim rečima, ukoliko je potrebno da se neutral sudari sa elektronom energije od, na primer, 20 eV napon između

užarenog vlakna i kaveza izvora će biti podešen na 20 V. Dodatno, moguće je podešavati i ukupan broj elektrona koji se od užarenog vlakna kreće ka kavezu izvora, što se postiže promenom vrednosti struje filameta. Vrednost ove veličine može da se podešava u opsegu od 20 μA do 5000 μA . U našim eksperimentima su korišćene vrednosti od 20 μA i 100 μA . Sistem raspolaže sa dva vlakna koja se mogu koristiti istovremeno ali je tokom naših merenja u upotrebi bilo samo jedno od njih. Naglasimo ponovo da je jonizaciona komora aktivna samo tokom merenja nad neutralima, odnosno u RGA režimu. Situacija je nešto drugačija kada se merenja obavljaju nad česticama koje su naelektrisane. Tokom analize jona sistem mora da bude u SIMS+/- režimu (*eng* Secondary Ion Mass Spectrometry). Za pozitivne jone se koristi SIMS+ a za negativne SIMS-. Ukoliko se merenje vrši nad pozitivnim jonima (SIMS+), elektronska sočiva i elektrode iz grupe ekstrakcija će biti podešena tako da se pozitivni joni usmeravaju ka ulaznom otvoru analizatora dok će prolaz negativnim jonima biti onemogućen. Za merenje nad negativno naelektrisanim česticama (SIMS-), podešavanja će biti obrnuta. Dok je sistem u SIMS režimu, naelektrisane čestice se ekstrakcionim sočivima fokusiraju kroz neaktivnu jonizacionu komoru direktno na njen izlazni otvor. Nakon ove tačke se joni, bez obzira na to da li su nastali u samom masenom spektrometru ili su prikupljeni iz plazme, usmeravaju prema filteru po energijama, kvadrupolu, i na kraju prema detektoru.

Maseni spektri se u literaturi najčešće prikazuju kao doprinosi na određenim vrednostima m/Z [20], [25], [123] ili, nešto ređe, kao odbroji u zavisnosti od m/Z [124]–[126]. Doprinosi se računaju po sledećoj formuli:

$$Y_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^{50} n_i} * 100\%. \quad (2.1)$$

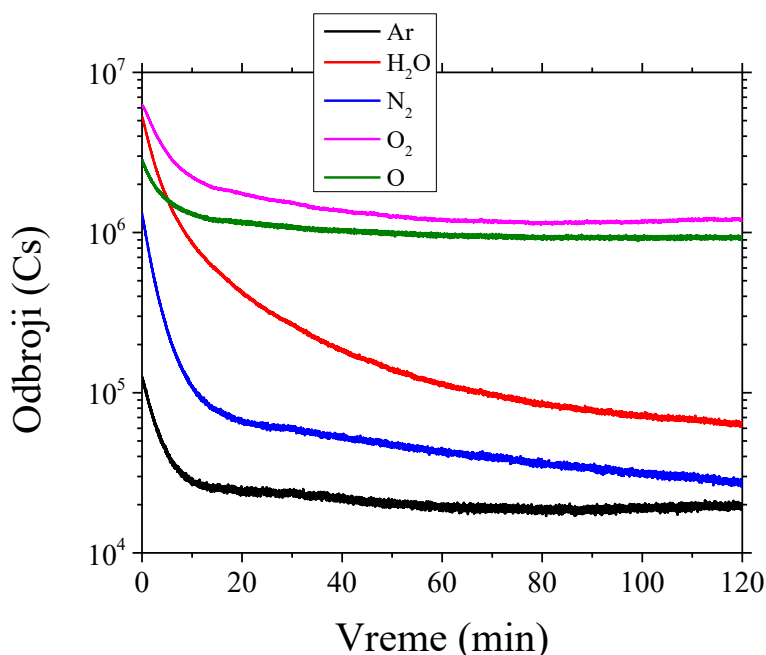
gde je sa Y_i obeležena i -ta vrsta čiji se doprinos računa dok je sa n_i obeležen odbroj i -te vrste. Dobijeni rezultati se predstavljaju u procentima ukupno izbrojanih čestica.



Slika 2.1.11 Maseni spektar koji snimljen čim je pritisak u spektrometru spušten ispod $5 \cdot 10^{-6}$ Tor, odnosno na početku procedure uklanjanja nečistoća iz reaktora.

Za vakuumiranje komore za pražnjenje korišćena je mehanička pumpa (Pfeiffer Vacuum DUO 65) tako da je bilo očekivano i prisustvo određenih nečistoća u masenom spektru. Pored primesa poput ugljen dioksida, čiji prisustvo nije veliko, u sistemu se pojavljuje azot, koji dolazi iz okolne

atmosfera i voda. Zbog toga je bilo potrebno osmisliti proceduru čijom bi se primenom smanjili efekti nečistoća i osigurala reproducibilnost merenja. Priprema celog sistema pre sistematskih merenja se sastoji od sledećih nekoliko koraka. Sistem se vakuumira dok pritisak ne opadne do vrednosti najmanjeg pritiska na kojem će se vršiti merenje, odnosno do 300 mTorr. Nakon postizanja tog pritiska u sistem se upuštaju kiseonik (99%) i argon (1%) na protocima koji će pritisak da održavaju konstantnim i sistem se u takvom, protočnom, stanju ostavlja dva sata. Maseni spektrometar se uključuje čim pritisak u njemu opadne ispod $5 \cdot 10^{-6}$ Torr. Na slici 2.1.11 je prikazan jedan spektar koji snimljen baš u tom trenutku. Jasno je vidljivo prisustvo pomenutih nečistoća. Tokom sledećih dva sata se u realnom vremenu prate odbroji vrsta koje su važne za merenje, poput kiseonika i argona, i vrsta koje su na početku ovog perioda izmerene sa velikim odbrojima a koje su prepoznate kao nečistoće, poput vode i azota. Jedan primer njihove evolucije je dat na slici 2.1.12.

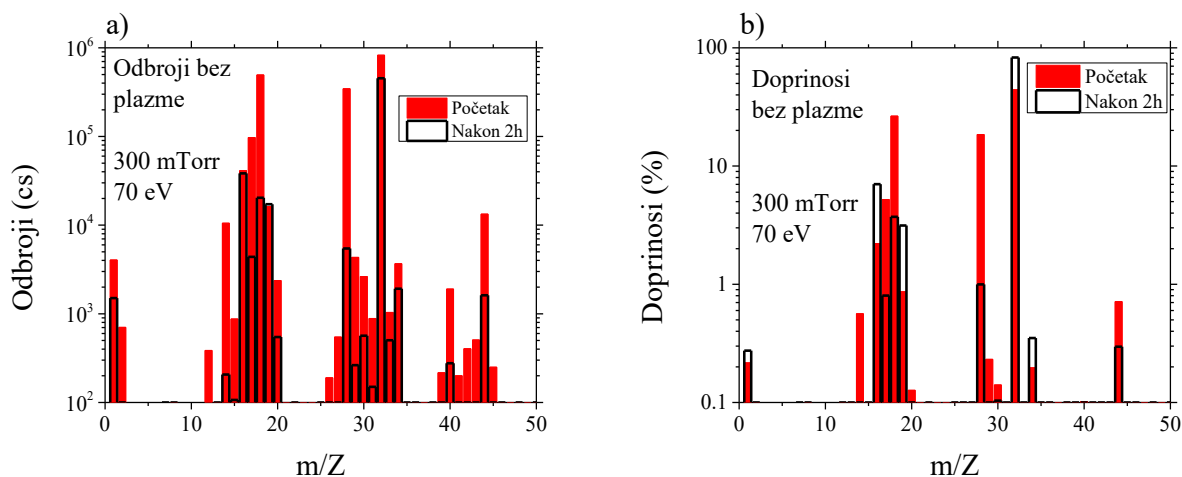


2.1.12 Evolucija odbroja karakterističnih jona i neželjenih primesa u sistemu, poput azota i vode, tokom pripreme za merenje na pritisku od 300 mTorr bez uključenog pražnjenja u komori.

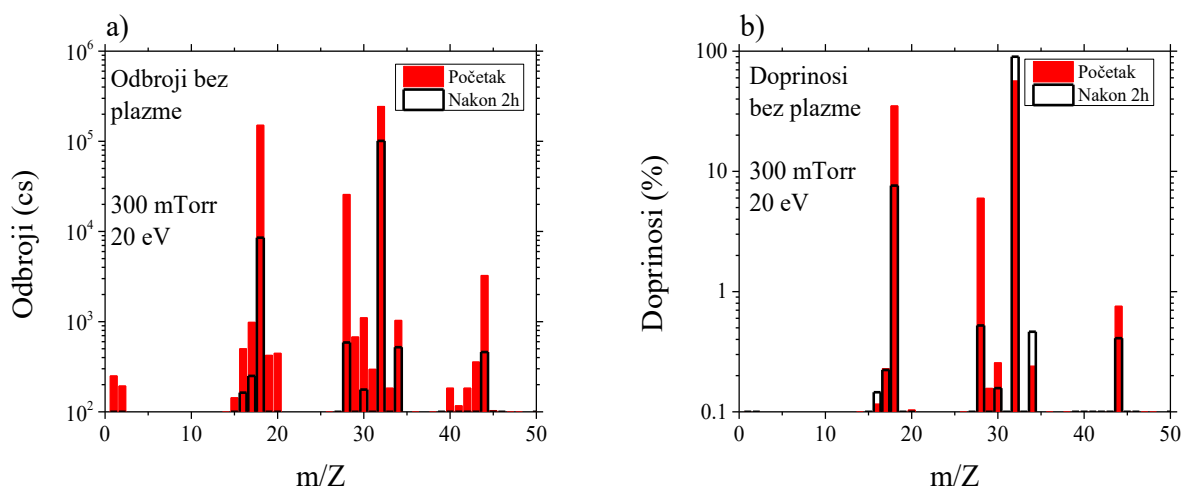
Važnost pripreme sistema pre svakog merenja može da se vidi kroz masene spektre prikazane na slikama 2.1.13 i 2.1.14. U oba slučaja su predstavljeni spektri snimljeni odmah po uključivanju masenog spektrometra i nakon dva sata protočnog režima. Korišćene su dve energije elektrona za jonizaciju, 70 eV (standardno korišćena energija u masenoj spektrometriji) i 20 eV.

Maseni spektri koji su snimljeni sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV po uključivanju masenog spektrometra i nakon dva sata protočnog režima su prikazani na slici 2.1.13. Slika 2.1.13 a) prikazuje maseni spektar u odbrojima a slika 2.1.13 b) pomoću doprinosa. Spektri koji su snimljeni odmah po uključivanju masenog spektrometra su prikazani punim crvenim linijama dok su šupljim crnim linijama označeni spektri koji su dobijeni posle dva sata protočnog režima. Pre početka procedure za uklanjanje nečistoća odbroji vode i molekularnog azota su bili istog reda veličine. Preračunato u doprinose u ukupnom spektru molekulski kiseonik je imao udeo od 44 % dok su voda i azot činili 26 % i 18 %. Drugim rečima, njihov zajednički doprinos je bio identičan doprinosu kiseonika. Plazma koja bi nastala uključivanjem pražnjenja u komori sa ovakvom smešom gasova bi u značajnoj meri sadržala atome azota, N_2^+ i N^+ jone ali i jone i radikale koji su nezaobilazni kada u pražnjenju postoji voda poput H^+ , H_3O^+ ili OH^- . Kompletan plazma hemija bi u takvom slučaju bila značajno drugačija od one koja bi postojala u plazmi u kojoj se nalazi 99 % O_2 i 1 % Ar. Dodatni

problem nastaje zbog činjenice da su kontrolisani protoci kiseonika i argona mnogo veći od količine azota i vode koji u komoru ulaze u istoj jedinici vremena, što znači da će se i sastav smeše neminovno menjati s protokom vremena. Zbog ovih problema je i osmišljena procedura koja obezbeđuje da sastav smeše u velikoj meri odgovara ciljanom, iako je prisustvo određenih primesa nemoguće potpuno odstraniti, a obezbeđena je i reproducibilnost sastava tokom ponovljenih merenja. Nakon 2 sata protočnog režima odbroji primesa su opali u tolikoj meri da doprinos molekuskog kiseonika u ukupnom masenom spektru iznosi 83 % dok su doprinosi azota i vode pali ispod 1 % i 4 %.



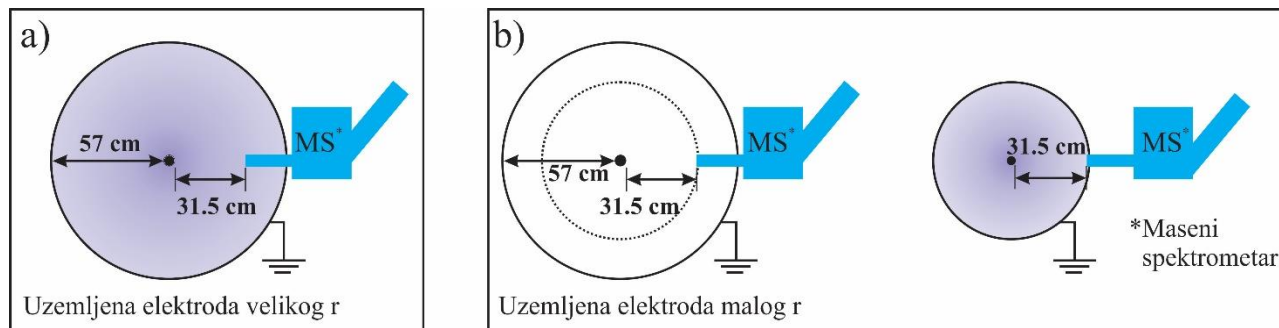
Slika 2.1.13 Spektri neutrala koji su snimljeni na 300 mTorr na početku i na kraju procedure pripreme sistema za merenje sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) odbroja i b) doprinosa.



Slika 2.1.14 Spektri neutrala koji su snimljeni na 300 mTorr na početku i na kraju procedure pripreme sistema za merenje sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV predstavljeni preko a) odbroja i b) doprinosa.

Maseni spektri koji su snimljeni sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV odmah po uključivanju masenog spektrometra i nakon dva sata protočnog režima su prikazani slikama 2.1.14 preko a) odbroja i b) doprinosa. S obzirom da je energija elektrona značajno niža, u ovim spektrima će, u poređenju sa onima predstavljenim na slici 2.1.13, ukupni odbroji biti nešto niži, jer je jonizacija

manje efikasna, a biće i manje proizvoda disocijativne jonizacije poput atoma kiseonika i azota. Zbog ovoga je i moglo da se očekuje da će molekul kiseonika imati nešto veće doprinose nego tokom snimanja na energiji od 70 eV. Odmah po uključivanju spektrometra doprinos ove vrste je iznosio 56 % dok je nakon dva sata on porastao na 90 %. Udeo vode je sa 35 % pao na 7 % dok je molekulski azot sa 6 % opao na 0,5 %.

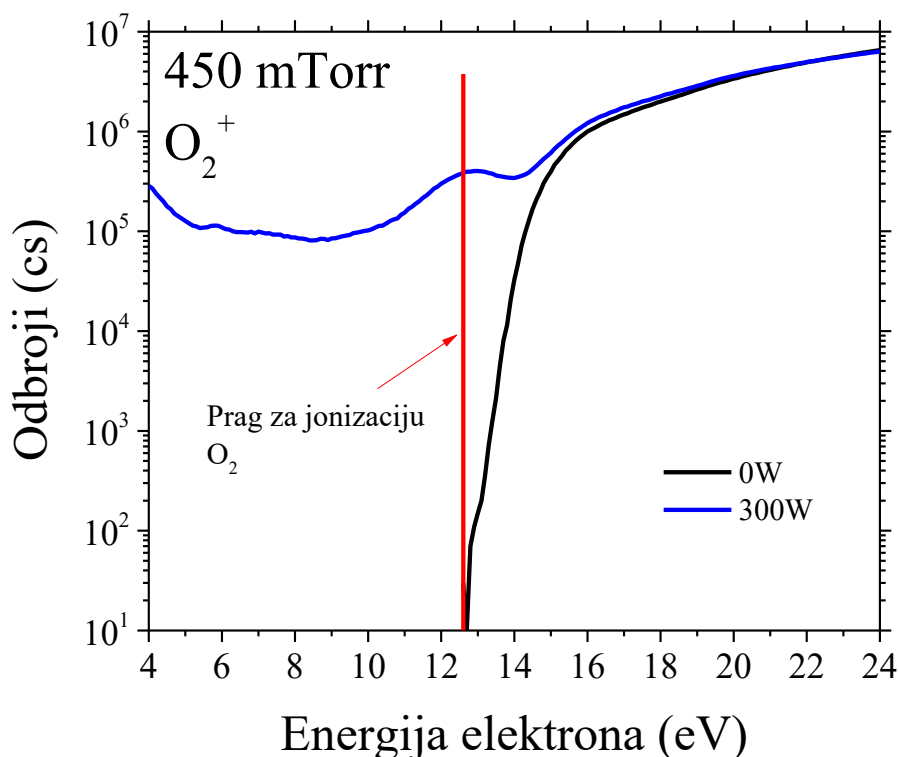


Slika 2.1.15 Pozicija maseno-energijskog analizatora u konfiguraciji a) bez dodatne uzemljene elektrode i b) sa dodatnom elektrodom koja efektivno smanjuje zapreminu komore

Merenja maseno-energijskim analizatorom su rađena u konfiguraciji sa uzemljenom elektrodom velikog i malog poluprečnika. U oba slučaja se otvor za uzorkovanje (otvor masenog analizatora) nalazi na istoj udaljenosti od napajane elektrode ali se njegov položaj u odnosu na uzemljenu elektrodu razlikuje. U geometriji bez dodatne elektrode, koja je prikazana na slici 2.1.14 a), uzorkovanje masenim analizatorom se vrši na nešto manje od pola rastojanja između uzemljene i napajane elektrode. Dodatna uzemljena elektroda, prikazana na slici 2.1.15 b), je napravljena tako da se od napajane nalazi na jednakoj udaljenosti kao i otvor za uzorkovanje maseno-energijskog analizatora čime je efektivno smanjena i zapremina plazme. Na ovaj način se dobija mogućnost da se ispita kako na osobine pražnjenja utiče odnos površina uzemljene i napajane elektrode. Međutim, ova promena će na merenja masenim spektrometrom uticati značajno i zbog relativne promene merne pozicije otvora za uzorkovanje u odnosu na samu plazmu. Naime, u prvom slučaju se čestice uzorkuju iz oblasti koja se nalazi u prostoru između napajane i uzemljene elektrode odnosno iz aktivne oblasti pražnjenja. U drugom slučaju, sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika, se uzorkovanje vrši u nivou uzemljenog zida komore.

2.1.4 MASENA SPEKTROMETRIJA PRAGA ZA JONIZACIJU

Isti maseno-energijski analizator je korišćen za primenu tehnike masene spektrometrije praga za jonizaciju. O ovoj metodi je bilo više reči u uvodnoj glavi, a u našoj laboratoriji je primenjena na ispitivanje prisustva pobuđenih kiseonikovih vrsta, kako atomskih tako i molekulskih.



2.1.16 Odbroji molekula kiseonika u zavisnosti od energije jonizujućih elektrona snimljeni bez uključenog pražnjenja i na snazi od 300 W p=450 mTorr

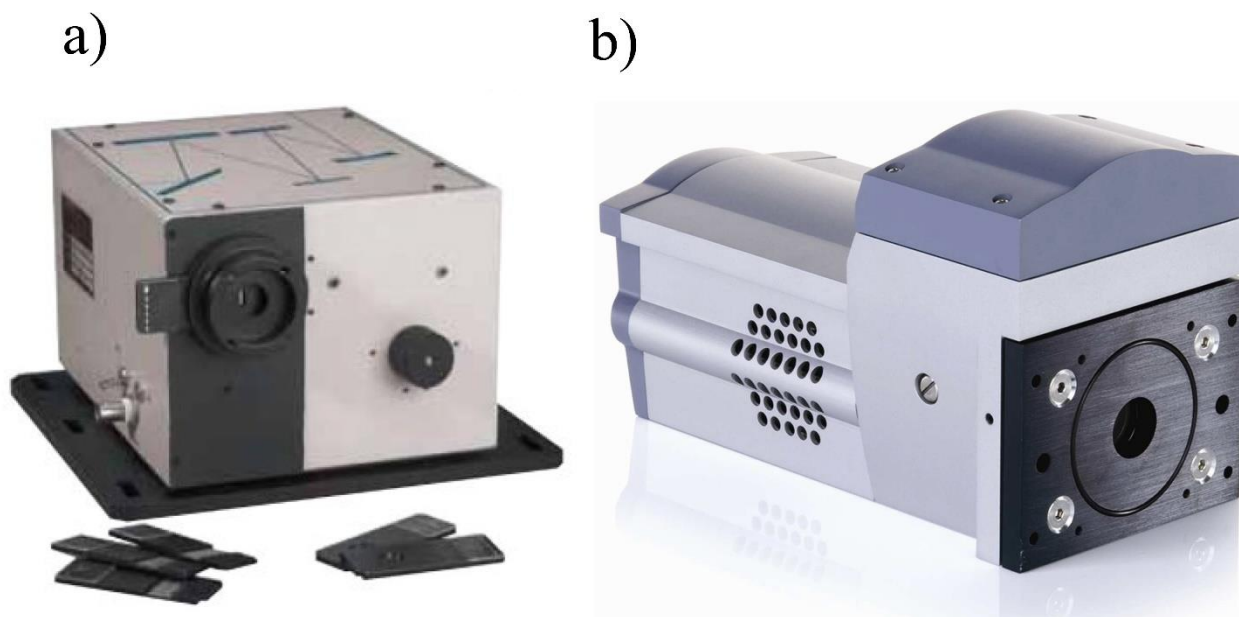
Iako je ovu metodu moguće koristiti za merenje konkretnih pobuđenih stanja [34], sa raspoloživom opremom mi nismo u mogućnosti da pravimo razliku među njima ali možemo da izmerimo njihovo kumulativno dejstvo. Kako bismo to uradili potrebno je maseni spektrometar postaviti u režim za merenje neutralnih čestica (RGA), izabrati odnos m/Z za odgovarajuću vrstu i izmeriti odbroje kao funkciju od energije jonizujućih elektrona. Na slici 2.1.16 su prikazani primeri dve ovakve krive koje su dobijene tokom merenja za m/Z koji odgovara molekulu kiseonika (32).

Kao što je napomenuto, neutralne čestice ne mogu biti analizirane masenim spektrometrom. Zbog toga se u jonizacionoj komori one sudaraju sa elektronom čija je energija veća od praga za jonizaciju. U slučaju molekula kiseonika postoji određeno neslaganje između različitih autora oko vrednosti prvog jonizacionog potencijala. Po podacima koji su dostupni u NIST-ovoj bazi podataka [127], [128] publikovane vrednosti se kreću između 12 eV i 12,8 eV. Vrednost koja se slaže sa našim eksperimentalnim podacima a prijavljena je i od strane drugih autora [129] je 12,6 eV. Kada je pražnjenje u komori isključeno, detekcija neutralnih čestica postaje moguća samo ukoliko je energija jonizujućeg elektrona dovoljna da neutral pretvori u jon, odnosno ukoliko je ona veća od praga za jonizaciju. Jedan primer zavisnosti odbroja od energije jonizujućih elektrona tokom merenja molekulskog kiseonika, bez uključenog pražnjenja u reaktoru, je prikazan crnom bojom na slici 2.1.16. Međutim, kada je pražnjenje uključeno, u plazmi se događaju mnogobrojni procesi kojima se energija predaje neutralnim vrstama. U samom molekulu ta energija može da bude sačuvana u obliku metastabilnog ili nekog drugog pobuđenog stanja. Ovakve čestice je moguće jonizovati i ukoliko je energija elektrona znatno manja od praga za jonizaciju. Zavisnost odbroja O_2 molekula od energije elektrona koja snimljena tokom pražnjenja na snazi od 300 W je prikazana plavom bojom na slici 2.1.16. Za razliku od odbroja koji su predstavljeni crnom linijom, vrlo intenzivan signal postoji i za energije elektrona koje su manje od praga za jonizaciju. Što se tiče energije jonizacije za atom kiseonika, slaganje između autora je značajno bolje. Iako se publikovane vrednosti kreću od 13 eV do 14 eV [130], [131], većina autora se slaže da se ona nalazi na 13,6 eV [132], [133], što je vrednost koju smo i mi koristili. Metoda masene spektrometrije praga za jonizaciju se primenjuje tako što se

od ukupnog broja detektovanih čestica koje su izmerene tokom pražnjenja na određenoj snazi oduzima signal, odnosno ukupan broj čestica, koji je izmeren kada plazma u reaktoru nije bila uključena. Kako ni u jednom našem merenju koje je rađeno bez plazme u komori ne postoji signal ispod praga za jonizaciju, u obzir se uzimaju samo atomi ili molekuli koji su dobijeni tokom merenja sa uključenom plazmom. Ukupan broj pobuđenih čestica koje su došle do otvora masenog-energijskog analizatora dobija se integracijom krive, poput one koja je plavom linijom predstavljena na slici 2.1.16, od minimalne energije na kojoj je moguće vršiti merenje do praga za jonizaciju. Sa našom opremom, minimum energije jonizujućih elektrona iznosi 4 eV. Ovakvim odabirom graničnih uslova za integraciju se izbegava računanje atoma ili molekula, odnosno njihovih jona, koji su nastali jonizacijom iz osnovnog stanja. Takođe, s obzirom na to da se integracija pobuđenih atomskih vrsta vrši do energije od 13,6 eV izbegnuto je i računanje atoma koji nastaju disocijativnom jonizacijom molekula prilikom sudara sa elektronom. Energijski prag za ovu reakciju iznosi 23 eV [129]. Primenom ove metode nije moguće dobiti apsolutne koncentracije pobuđenih vrsta ali se dobija kvalitativan opis pražnjenja koji je veoma važan za primene u tretmanima osetljivih uzoraka.

2.1.5 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA I AKTINOMETRIJA

Za dobijanje optičkih spektara je korišćen Oriel MS127i spektrometar uparen sa Andor iStar ICCD (*eng* Image Intesifier Charge Coupled Device) DH734I kamerom kao detektorom.



Slika 2.1.17 Spektroskopski sistem koji je sačinjen od a) Oriel MS127i spektrometra i b) Andor iStar ICCD kamere.

Spektrometar ima ulaznu žižnu daljinu od 127 mm dok mu je izlazna žiža 138,5 mm. U zavisnosti od toga koja se difrakciona rešetka koristi, opseg talasnih dužina je između 180 nm i 25 μm . Maksimalna rezolucija koja se sa njim može postići je 0,22 nm. Broj proreza korišćene difrakcione rešetke je 1200 mm^{-1} . Opseg talasnih dužina rešetke se definiše kao oblast u kojoj njena efikasnost ne pada ispod 20 % što u našem slučaju znači da se može koristiti između 200 i 1200 nm.

Prilikom pravljenja snimka potrebno je odabrati vrednost napona na mikrokanalnoj ploči. Sa opremom i korisničkim softverom koji smo koristili to se radi odabirom vrednosti parametra „gain“.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

Ova veličina može da bude između 0, što znači da je napon 0, i 255, što znači da se mikrokanalna ploča nalazi na maksimalnom naponu. Radi pojačanja intenziteta detektovanog zračenja Andor iStar ICCD kamera je korišćena u režimu akumulacija. Mi smo koristili softverski režim u kome se vrednosti signala očitavaju pomoću Andorovog programa, pohranjuju na računar a čip se nakon toga vraća u početno stanje. Zatim se pravi novi snimak čije se vrednosti sabiraju sa prethodno sačuvanim. Postupak se može ponavljati proizvoljan broj puta a vreme ekspozicije koje smo koristili za pojedinačni snimak iznosi 300 ms. Rezolucija čipa je 1024x1024 piksela. Iako se čip nalazio na niskoj temperaturi, određeni termalni šum ipak postoji. On se može oduzeti u kontrolnom softveru tako što se napravi jednak snimak kada do senzora ne dolazi nikakva svetlost.

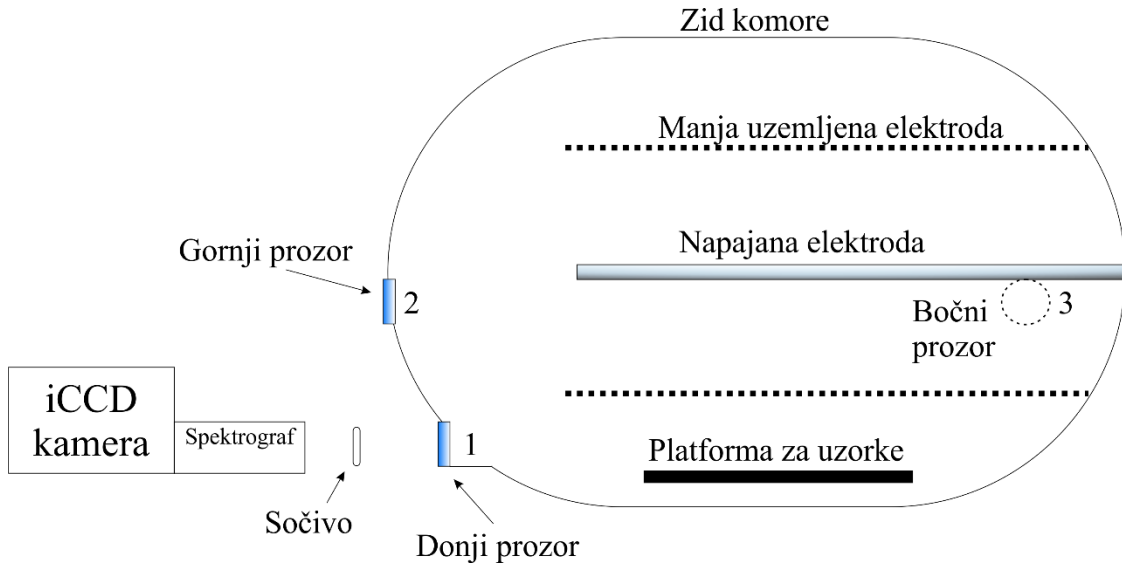
Tokom spektroskopskih merenja, Andor iStar ICCD kamera je bila podešena na sledeće vrednosti:

- Temperatura čipa: -10 °C
- Pojačanje (gain): 100
- Broj akumulacija: 50.

Kako bi dodatno povećali količinu svetlosti koja dolazi do spektrometra, ispred njega je stavljeno sabirno sočivo žižne daljine 10 cm (Slika 2.1.19). Snimanja su obavljanja na tri specifične pozicije:

- Sa prednje strane u nivou napajane elektrode gde je emisija najintenzivnija (pozicija 2).
- Sa prednje strane u nivou platforme za uzorke, 40 cm ispod napajane elektrode (pozicija 1). Na ovoj poziciji je gornja polovina prozora bila zamračena kako bi sprečili prikupljanje svetlosti iz ostalih oblasti pražnjenja.
- Bočno u nivou napajane elektrode (pozicija 3). S obzirom na cilindričnu geometriju reaktora, na ovaj način je prikupljena svetlost iz celog prostora pražnjenja, od napajane do uzemljene elektrode, odnosno zida komore.

Treba imati u vidu da je period pražnjenja 74 ns a da je vreme prikupljanja signala na čipu 300 ms. Takođe upotrebljenim sočivom je prikupljana emisija zračenja iz prostora koji se nalazi direktno ispred njega, pa možemo da kažemo da su sva snimanja bila vremenski i prostorno integrisana duž vidnog polja. Šematski prikaz se na slici 2.1.18. S obzirom na to da tokom snimanja spektara nije potrebno da se sačuva 2D informacija o slici, poželjno je da se koristi FVB režim (*eng* Full Vertical Binding). Tada će se vrednosti svih piksela iz jedna kolone sabrati u jednu vrednost. Kao izlaz se dobija grafik kome će se na X-osi nalaziti broj piksela dok će na Y-osi biti osvetljenje, odnosno intenzitet pika.



Slika 2.1.18 Šematski prikaz eksperimentalne postavke za spektrometrijska snimanja. Snimanja su obavljena na tri pozicije: 1 – prozor u nivou sa platformom za uzorke (frontalno), 2 – prozor u nivou napajane elektrode (frontalno) i 3 – bočni prozor u nivou napajane elektrode

Metoda optičke aktinometrije je iskorišćena za računanje apsolutnih koncentracija atomskog kiseonika i stepena disocijacije molekulskog kiseonika. Kao aktinometar je korišćen argon koji je dodat kiseoniku (99%O₂+1%Ar). Za proračune su korišćene linije kiseonikovog atoma na 844 nm i argona na 810 nm. Njihove intenzitete možemo da definišemo kao:

$$I_O = C(\lambda_H) \frac{hc}{\lambda_O} A_{ji}^O N_{O_j} \quad (2.2)$$

$$I_{Ar} = C(\lambda_{Ar}) \frac{hc}{\lambda_{Ar}} A_{pq}^{Ar} N_{Ar_p} \quad (2.3)$$

Ovde je sa $C(\lambda_x)$ obeležena efikasnost spektroskopskog sistema na talasnoj dužini λ_x dok su sa h i c označene Plankova konstanta i brzina svetlosti. Ajnštajnov koeficijent za spontanu emisiju kiseonikovog atoma tokom deeksticacije sa nivoa j na nivo i je označen kao A_{ji}^O a isti princip je upotrebljen za argon oznakom A_{pq}^{Ar} . N_{O_j} i N_{Ar_p} su koncentracije pobuđenih atoma.

Pobuđeno stanje atomskog kiseonika može da nastane u sudaru elektrona i atoma u osnovnom stanju ili disocijativnom ekscitacijom molekula O₂. Populisanje O_j nivoa kroz deeksticaciju viših pobuđenih stanja će biti uzeto u obzir samo preko koeficijenata za brzine reakcija. Do de-populisanja dolazi spontanom emisijom fotona ili sudarnim gašenjem O₂ molekulom (*eng* quenching). Pobuđeno stanje emitujućeg argona može da nastane samo u sudaru sa elektronom. De-populisanje pobuđenog argona se, takođe, odvija procesom spontane emisije fotona ili tokom sudara sa molekulom kiseonika. Imajući ovo u vidu, možemo da napišemo formule za promenu koncentracije emitera:

$$\frac{dN_{O_j}}{dt} = N_e N_O k_O^{\text{dir}} + N_e N_{O_2} k_O^{\text{dis}} - N_{O_j} A_{ji}^O - N_{O_j} q_{O_j} \quad (2.4)$$

$$\frac{dN_{Ar_p}}{dt} = N_e N_{Ar} k_{Ar}^{\text{dir}} - N_{Ar_p} A_{pq}^{Ar} - N_{Ar_p} q_{Ar_p}. \quad (2.5)$$

U ovim formulama N_x predstavlja koncentraciju vrste x , a N_e je koncentracija elektrona. Brzine gašenja pobuđenih vrsta su obeležene sa q_{O_j} i q_{Ar_p} dok su k_x^{dir} i k_x^{dis} brzine reakcija za direktnu i disocijativnu ekscitaciju. Kombinovanjem ovih formula može da se dobije jednačina u kojoj odnos nepoznate koncentracije atoma kiseonika i poznate koncentracije argona zavisi direktno od konstanti i odnosa intenziteta linija:

$$\frac{N_O}{N_{Ar}} = \frac{I_O}{I_{Ar}} \gamma \frac{k_{Ar}^{dir}}{k_O^{dir}(1+Ds)} \quad (2.6)$$

Ovde je

$$\gamma = \frac{C(\lambda_{Ar})\lambda_O A_{Arp}(\sum_j A_{Oji})}{C(\lambda_O)\lambda_{Ar} A_{Oj}(\sum_p A_{Arpq})} \quad (2.7)$$

i

$$Ds = N_{O_2} k_O^{dis} / (N_O k_O^{dir}). \quad (2.8)$$

Ds predstavlja odnos disocijativne prema direktnoj ekscitaciji a faktorom (Ds+1) se uzima u obzir doprinos disocijacije elektronskim sudarom.

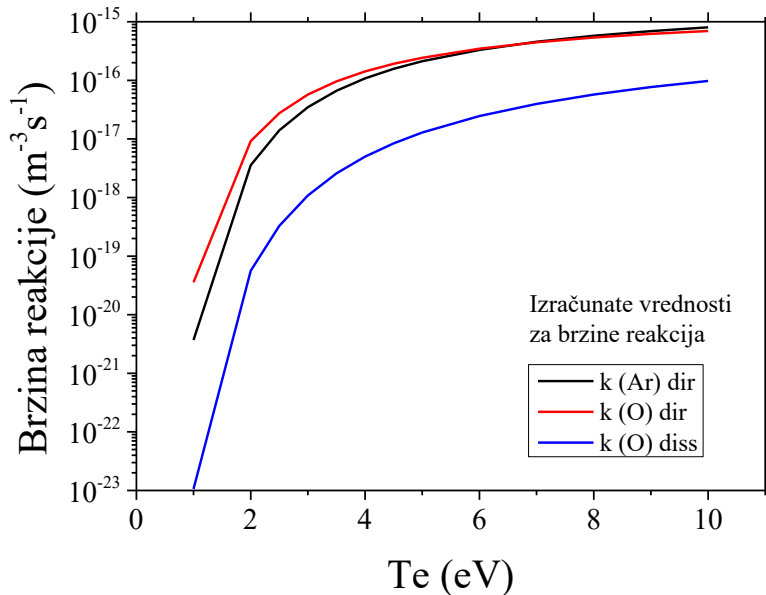
Stepen disocijacije molekula kiseonika se dobija iz formule:

$$x = \frac{1}{2} \cdot \frac{N_O}{N_{O_2}^0} = \frac{N_O/2}{N_{O_2} + N_O/2}. \quad (2.9)$$

Odnosno, imajući u vidu prethodno napisano, možemo ga dobiti iz:

$$x = \left(\frac{N_{Ar}}{N_{O_2}^0} \frac{I_O}{I_{Ar}} \gamma \frac{k_{Ar}^{dir}}{k_O^{dir}} - \frac{k_O^{dis}}{k_O^{dir}} \right) / \left(2 - \frac{k_O^{dis}}{k_O^{dir}} \right). \quad (2.10)$$

Koeficijente za brzinu reakcija smo računali iz setova preseka koje smo preuzeli iz literature [134]–[136] uz pretpostavku Maksvelove raspodele energija elektrona. Dobijene brzine reakcija u zavisnosti od T_e , za pobudne procese, su prikazane na slici 2.1.19. Konkretno vrednosti koeficijenata koje su korišćene su uzete za energiju elektrona od 3 eV i predstavljene su u tabeli 2.1.1 sa naznačenom literaturom odakle su preuzete ili računate.



Slika 2.1.19 Izračunate brzine reakcija za direktno i disocijativno pobuđivanje kiseonikovog atoma i direktno pobuđivanje argona u sudarima sa elektronima

Tabela 2.1.1 Vrednosti koeficijenta potrebnih za spektroskopske proračune

	Vrednost	izvor
A_{ji}^O	$32.2 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$	[NIST]
A_{pq}^{Ar}	$33.1 \cdot 10^6 \text{s}^{-1}$	[NIST]
k_O^{dir}	$5.72162 \cdot 10^{-17} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	[134]
k_O^{dis}	$1.08564 \cdot 10^{-18} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	[135]
k_{Ar}^{dir}	$3.48079 \cdot 10^{-17} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	[136]
q_{O_j}	$8 \cdot 10^{-16} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	
q_{Ar_p}	$8 \cdot 10^{-16} \text{m}^3 \text{s}^{-1}$	

S obzirom na to da se pozicija difrakcione rešetke u korišćenom spektrometru podešava ručno, pre početka merenja je potrebno uraditi kalibraciju sistema po talasnim dužinama. Za tu svrhu je korišćena živa-argonska lampa (Newport Spectral Calibration Lamp Hg(Ar) 18 ± 5 mA). U uputstvu proizvođača nalazi se precizan spisak talasnih dužina koje se pojavljuju u njenom emisionom spektru. Snimanjem zračenja lampe se dobija spektar kao intenzitet u zavisnosti od rednog broja piksela ICCD kamere. Poređenjem uputstva i dobijenog spektra može da se ustanovi na kom se pikselu nalazi emisiona linija lampe, odnosno koji piksel odgovara toj specifičnoj talasnoj dužini. Dodatno, poznajući razliku talasnih dužina dve referentne linije koje su naznačene u uputstvu moguće je odrediti rezoluciju spektra odnosno razliku talasnih dužina između dva susedna piksela.

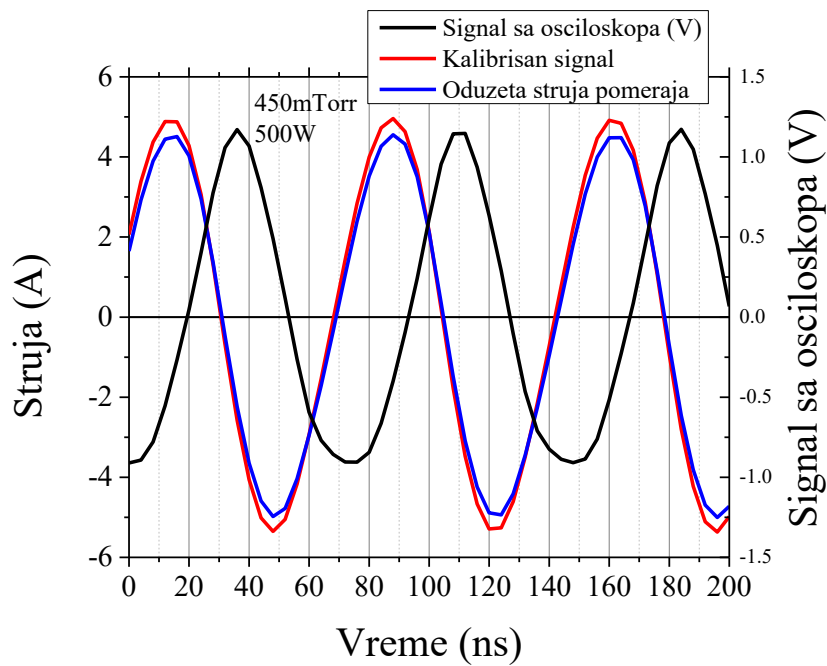
2.2 REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA

2.2.1 STRUJNO-NAPONSKE KARAKTERISTIKE ASIMETRIČNOG KAPACITIVNO SPREGNUTOG PRAŽNJENJA

2.2.1.1 Uzemljena elektroda većeg poluprečnika

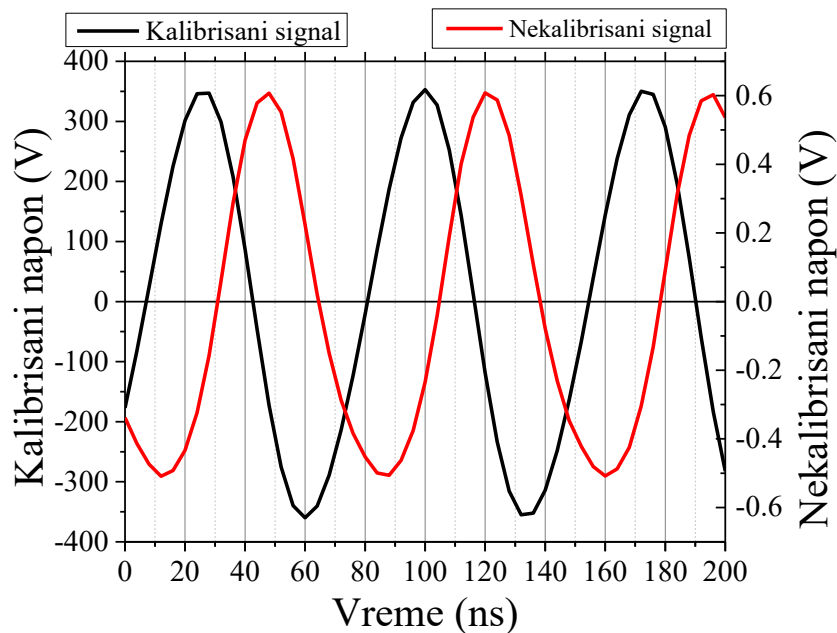
Pre diskusije o električnim osobinama ovog sistema treba se još jednom osvrnuti na sam proces merenja. Hargis *et al.* [17], uvode dodatni shunt koji se sastoji od promenljivog kondenzatora i zavojnice kako bi eliminisali struju pomeraja I_d (*eng.* displacement current) u kolu. Ova struja je proporcionalna promeni fluksa električnog polja i javlja se zbog toga što sama komora predstavlja kondenzator. S obzirom na to da je ovaj plazma reaktor zapravo cilindrični kondenzator, struju pomeraja je tokom obrade podataka neophodno oduzeti od ukupne struje. Međutim, da bi to bilo moguće potrebno je da se zna kapacitivnost tog kondenzatora, odnosno reaktora u našem slučaju. Kako bi odredili ovu veličinu, u komoru se upušta vazduh sve do atmosferskog pritiska. U ovim uslovima nije moguće ostvariti električni proboj, pa će ukupna struja kroz sistem zapravo biti jednaka samo struji pomeraja. Dalje je potrebno derivativnim sondama izmeriti vrednosti struje i napona na napajanoj elektrodi. Iz dobijenih veličina je moguće izračunati ukupnu impedansu sistema, za koju se sada može pretpostaviti da je samo kapacitivne prirode, odnosno da je $z = 1/\omega C$ i u našem slučaju ona iznosi $746,53 \Omega$. Znajući da je $\omega = 2\pi\nu$ i da je $\nu = 13,56 \text{ MHz}$ dobija se kapacitivnost od $15,7 \text{ pF}$. Ova vrednost kapacitivnosti sistema je korišćena kako bi se struja pomeraja oduzela numerički prilikom obrade podataka [137].

Jedan primer obrade strujnog signala je prikazan na slici 2.2.1. Naponski signal koji je snimljen neposrednim merenjima na samoj strujnoj sondi, je na slici prikazan crnom bojom i ima amplitudu $\sim 1 \text{ V}$. Crvenom bojom je predstavljen signal koji smo nazvali kalibrisan a on se dobija nakon množenja signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa vrednostima sa kalibracionih krivi. Konačni oblik strujnog signala se dobija oduzimanjem struje pomeraja i on je predstavljen plavom bojom. U primeru sa slike, struja pomeraja iznosi oko 9% ukupne struje.



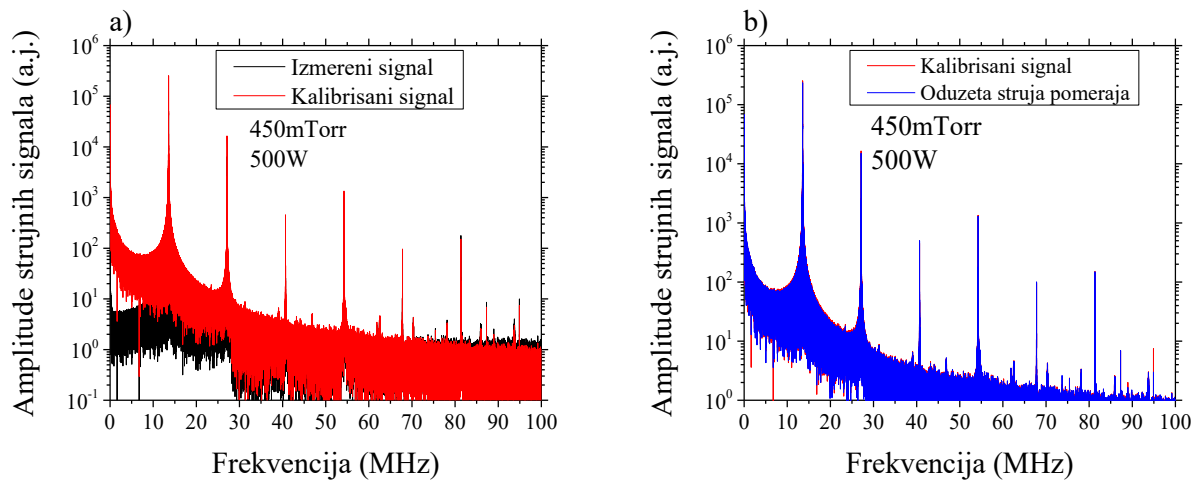
Slika 2.2.1 Primer obrade strujnog signala. Crna linija – podaci dobijeni sa osciloskopa, Crvena linija – fazno i amplitudno kalibrisan signal, Plava linija – vrednost nakon oduzimanja struje pomeraja.

Primer obrade naponskog signala je prikazan na slici 2.2.2. Podaci dobijeni sa osciloskopa, odnosno nekalibrisan signal, je predstavljen crnom bojom i ima amplitudu od oko 0,6 V. Nakon množenja kalibracionim krivama se dobija signal koji je fazno pomeren i ima amplitudu koja je nešto viša od 350 V.



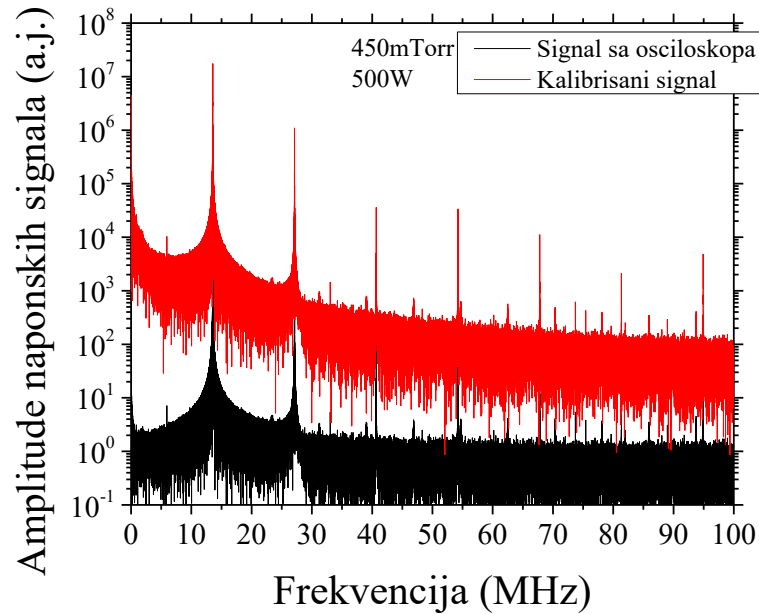
Slika 2.2.2 Primer obrade naponskog signala. Nekalibrisan signal – podaci dobijeni direktno sa osciloskopa, kalibrisan signal – podaci nakon množenja kalibracionim krivama

Nešto bolji uvid u prirodu signala može da se dobije ako se pogleda kako oni izgledaju u frekventnom domenu. Da bi signale preveli iz vremenskog u frekventni domen, primenjuje se Furijeova transformacija upotrebom FFT (*eng* fast fourier transform) algoritma.



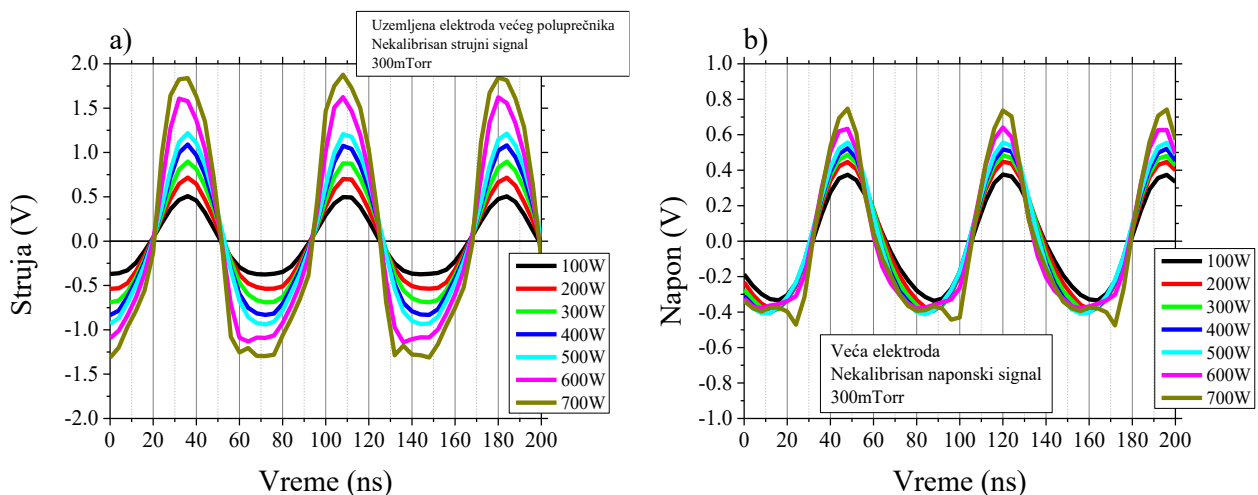
Slika 2.2.3 Amplitude strujnih signala u zavisnosti od frekvencije: a) signal dobijen direktno sa osciloskopa i posle množenja kalibracionim krivama i b) nakon oduzimanja struje pomeraja

Primer frekventnog sastava strujnog signala, odnosno amplituda signala u zavisnosti od frekvencije, koji je snimljen na pritisku od 450 mTorr i sa primenjenom snagom od 500 W je prikazan na slici 2.2.3. Na slici 2.2.3 a) se vidi odnos signala koji je snimljen direktno sa osciloskopa i predstavljen je crnom bojom i signala koji je pomnožen kalibracionim krivama a predstavljen je crvenom bojom. U oba slučaja je najdominantniji osnovni harmonik na 13,56 MHz. Drugi harmonik je za jedan red veličine manje intenzivan, dok su amplitude signala na višim harmonicima za dva do tri reda veličine niže u odnosu na osnovni harmonik. Na slici 2.2.3 b) je prikazan odnos amplituda strujnih signala nakon množenja kalibracionim krivama i nakon oduzimanja struje pomeraja. S obzirom na to da je u konkretnom primeru struja pomeraja mala u odnosu na ukupnu struju, njenim oduzimanjem se frekventni sastav signala ne menja značajno.



Slika 2.2.4 Amplitude naponskih signala u zavisnosti od frekvencije, tokom merenja i nakon kalibracije

Primeri amplituda naponskih signala u zavisnosti od frekvencije koji su snimljeni pri istim uslovima (450 mTorr i 500 W) su prikazani na slici 2.2.4. Kalibrisani signal je zbog množenja kalibracionim krivama sa slike 2.1.7 b) veći od nekalibrisanog za 3 do 4 reda veličine. Najdominantniji su osnovni i drugi harmonik dok su viši harmonici 100 do 1000 puta manji od osnovnog.



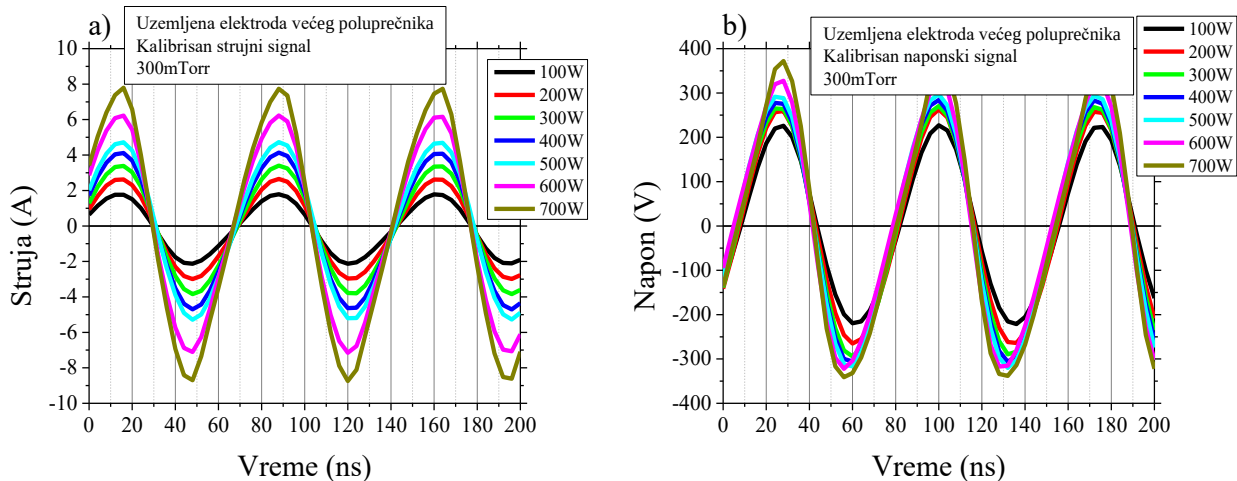
Slika 2.2.5 Strujni i naponski signali dobijeni direktno sa a) strujne i b) naponske sonde na fiksnom pritisku i različitim snagama

Nešto drugačiji uvid u električne osobine sistema može da se dobije ako se pogleda kako će promena snage da utiče na intenzitet i oblik strujnih i naponskih signala. Na slici 2.2.5 su prikazana merenja na fiksnom pritisku od 300 mTorr, dok je primenjena snaga menjana u opsegu od 100 do 700 W. U pitanju su nekalibrisane krive odnosno naponi snimljeni direktno sa osciloskopa. Signali

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

dobijeni sa strujne sonde su prikazani na slici 2.2.5 a) a sa naponske na slici 2.2.5 b). S obzirom da su u pitanju neobrađeni podaci, struja je predstavljena u voltima. Kao što je i očekivano, povećanje snage će da dovede do povećanja amplitude i ono je uočljivije za strujne signale. Takođe je primetno da sa porastom snage oblik signala sve više odstupa od pravilne sinusoide, dok je na najvišim snagama primetan i značajan doprinos viših harmonika.

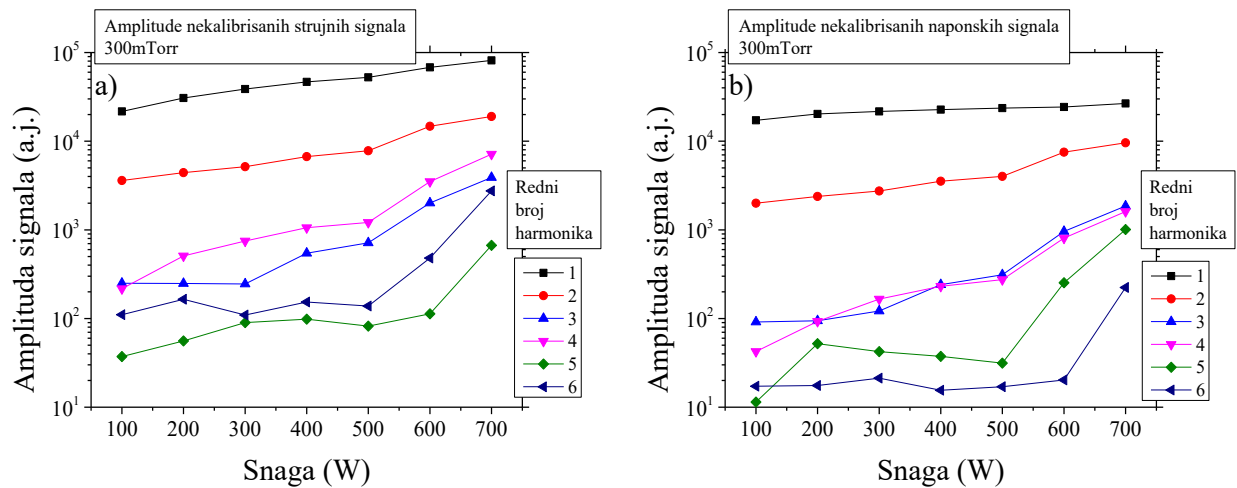
Nakon procesa fazne i amplitudne kalibracije ove krive izgledaju mnogo „pravilnije“ i prikazane su na slici 2.2.6. Može da se primeti da će povećanje snage sa 100 na 700 W dovesti do dupliranja naponskog signala dok se struja za to vreme učtverostruči. Razlog za ovo je jačina sprege svake od sonde u odnosu na napajani vod.



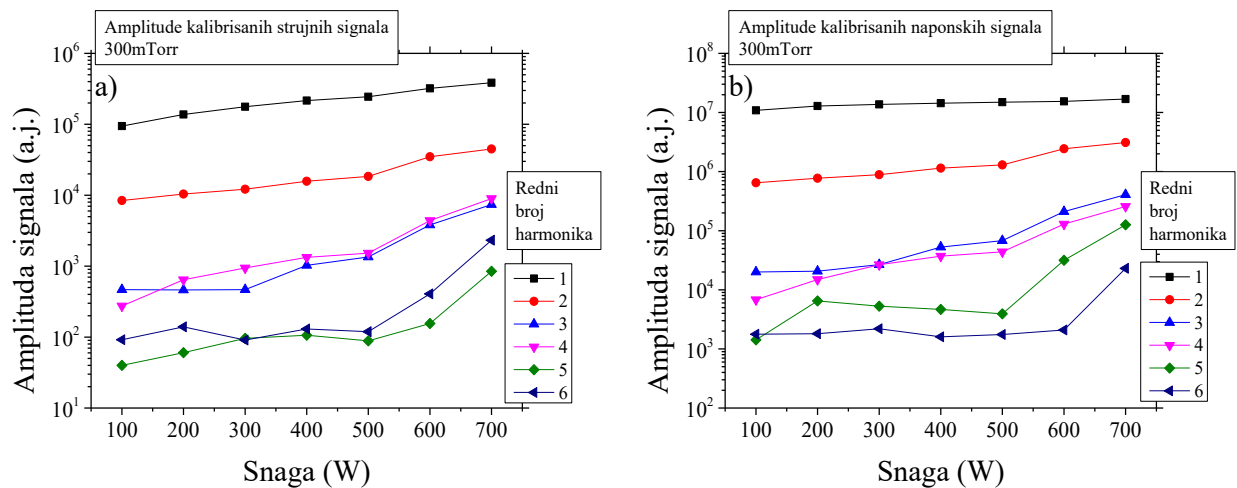
Slika 2.2.6 Oblik signala a) struje i b) napona nakon amplitudne i fazne kalibracije na fiksnom pritisku i različitim snagama.

Detaljniji uvid u efekte primenjene snage na električne osobine sistema može da se dobije ako se pogleda kako ona utiče na frekventni sastav. Na slici 2.2.7 je prikazano kako se prvih 6 harmonika signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa ponašaju sa promenom snage. Izmereni su na fiksnom pritisku od 300 mTorr. Na slici 2.2.7 a) je prikazan efekat snage na frekventni sastav strujnog signala. Primetno je da intenzitet amplituda svih harmonika, uključujući i osnovni, raste sa povećanjem snage što je i očekivano ali se vidi da je ovaj porast znatno izraženiji na višim harmonicima. Ilustracije radi napomenućemo da je intenzitet osnovnog harmonika povećan nešto manje od 4 puta. Sa druge strane, 6.-ti harmonik je na 700 W preko 25 puta intenzivniji nego na 100 W. Nešto je drugačija situacija kada se posmatra frekventni sastav naponskog signala, slika 2.2.7 b). U celom opsegu primenjenih snaga, intenzitet osnovnog harmonika se povećao oko 50 % dok su neki od viših harmonika porasli i više desetina puta. Upravo se ovo povećanje intenziteta viših harmonika na slici 2.2.5 manifestuje kroz pojavu „zubaca“ na vremenskim signalima koji su snimljeni na najvišim snagama.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



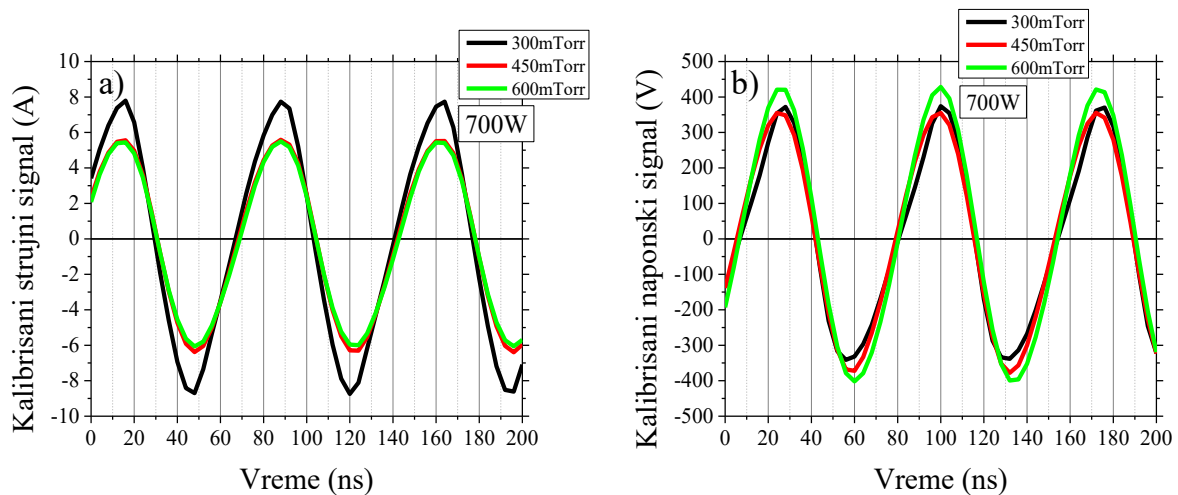
Slika 2.2.7 Amplitude prvih 6 harmonika signala koji su dobijeni direktno sa a) strujne i b) naponske sonde, 300 mTorr.



Slika 2.2.8 Amplitude prvih 6 harmonika a) strujnog i b) naponskog signala nakon množenja kalibracionim krivama, 300 mTorr.

Efekat primenjene snage na frekventni sastav signala koji su dobijeni nakon množenja kalibracionim krivama je prikazan na slici 2.2.8. U pitanju su ista merenja u istim uslovima, na pritisku od 300 mTorr sa primenjenim snagama između 100 i 700 W. Zbog toga što kalibracione krive imaju eksponencijalno opadajuću zavisnost od frekvencije (slika 2.1.7) odnos amplituda osnovnog i viših harmonika će biti znatno veći nego pre kalibracije. Time je efektivno povećan doprinos osnovnog harmonika što se u vremenskom domenu manifestuje kroz oblik signala koji je znatno bliži pravilnoj sinusoidi (slika 2.2.6).

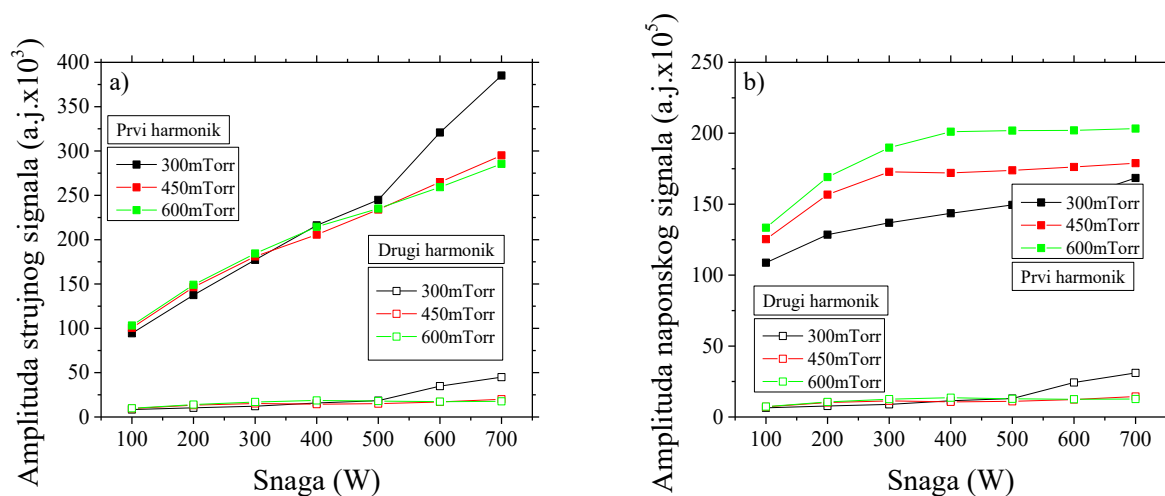
Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



Slika 2.2.9 Promena kalibrisanih signala (a) struje i (b) napona u zavisnosti od pritiska, snaga data RF izvorom je 700 W

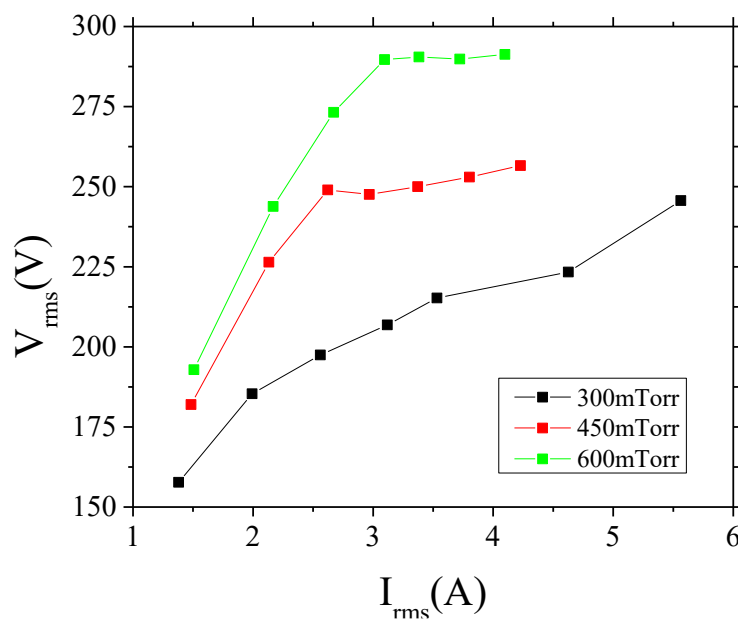
Pored uticaja promene snage na električne osobine sistema, potrebno je proveriti i kako na njih utiče promena pritiska. Na slici 2.2.9 su prikazani kalibrisani strujni (2.2.9 a) i naponski (2.2.9 b) signali u vremenskom domenu. Snimljeni su na fiksnoj snazi od 700 W i na tri različita pritiska. Zanimljivo je da će promena ovog parametra imati potpuno suprotan efekat na struju i napon. Dok je najintenzivniji strujni signal dobijen na 300 mTorr i opadao je sa porastom pritiska, najveći napon je, obrnuto, izmeren na 600 mTorr.

Promenu električnih osobina u zavisnosti od promene pritiska je takođe korisno posmatrati i kroz frekventni domen. Biće prikazana samo prva dva harmonika, jer je već ustanovljeno da su treći i ostali viši harmonici, kod kalibrisanih signala, za minimum dva reda veličine manji od osnovnog. Rezultati su prikazani na slici 2.2.10. Prvi harmonik je označen kvadratima dok je drugi harmonik obeležen krugovima. Amplitude strujnih signala su gotovo identične sve do snage od 600 W, kada amplitude na pritisku od 300 mTorr počinju da rastu znatno brže nego na druga dva pritiska. Ovaj porast je primetan na oba harmonika. Sa druge strane, osnovni harmonik naponskog signala će da raste kako sa povećanjem pritiska tako i sa povećanjem snage. Zanimljivo je da, poput strujnog, i naponski signal na 300 mTorr ima veliki skok na drugom harmoniku na snagama od 600 i 700 W.

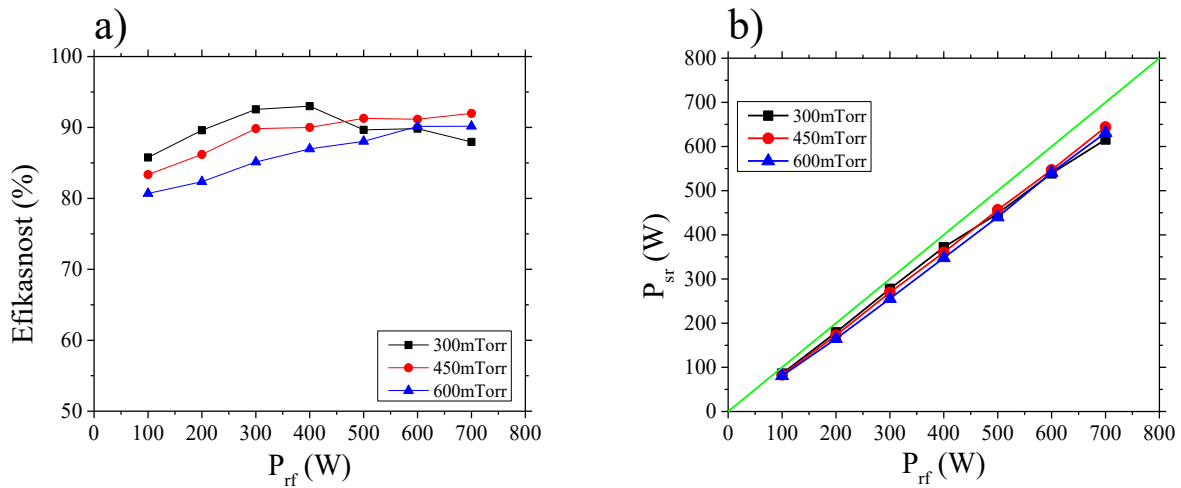


Slika 2.2.10 Zavisnost intenziteta prvog i drugog harmonika kalibrisanog signala (a) struje i (b) napona od nominalne snage i pritiska

Ne može se govoriti o električnim karakteristikama sistema bez osvrta na $I_{\text{rms}}-V_{\text{rms}}$ osobine pražnjenja. One su predstavljene na slici 2.2.11. Svaka tačka na grafiku predstavlja jedan par $I_{\text{rms}}-V_{\text{rms}}$ vrednosti koje su dobijene na snagama od 100 W do 700 W sa korakom od 100 W. Vidimo da su najmanje RMS vrednosti napona izmerene na pritisku od 300 mTorr ali da su i najveće vrednosti struje dobijene upravo na tom pritisku. Zavisnost napona od struje je u ovom reaktoru, u drugom radnom gasu (vazduhu), već merena na malim pritiscima [45] i iz oblika te zavisnosti je zaključeno da se pražnjenje nalazi u α režimu. Iako su struje, izmerene u merenjima za potrebe ove disertacije, veće a naponi manji, jasno je da se pražnjenje nalazi u istom režimu i da, na pritisku od 300 mTorr, u njemu ostaje u celom opsegu primenjenih snaga. Međutim, povećavanjem snage na pritiscima od 450 mTorr i 600 mTorr se dolazi do određene tačke nakon koje ne dolazi do značajne promene u naponu ali će dalje povećanje snage pražnjenja dovesti do porasta struje. Nakon te tačke, plazma se nalazi u γ režimu. S obzirom na to da se u našem sistemu plazma napaja izvorom snage, a ne izvorom struje ili napona, i sam izvor se prilagođava plazmi tako što isporučuje najoptimalnije vrednosti struje i napona koje su neophodne za održavanje pražnjenja. Sa druge strane i plazma se prilagođava uslovima u komori i zavisno od pritiska, osobina prielektrodnih oblasti i snage će od izvora „zahtevati“ onu kombinaciju parametara u kojoj će pražnjenje biti najstabilnije. Kako bi ovo bilo jasnije, obratimo pažnju na vrednosti impedanse same plazme. S obzirom na to da su $I_{\text{rms}}-V_{\text{rms}}$ osobine linearne u oba režima, impedansu smo računali linearnim fitom kao koeficijent zavisnosti $V_{\text{rms}}(I_{\text{rms}})$. U α režimu će na pritisku od 300 mTorr ona iznositi $18,6 \Omega \pm 2,1 \Omega$. Povećanjem pritiska će rasti i impedansa, pa će na 450 mTorr ona biti $59,4 \Omega \pm 6,4 \Omega$, dok je na 600 mTorr ona samo neznatno veća i iznosi $61,6 \Omega \pm 6 \Omega$. Međutim, kada plazma pređe u γ režim dolazi do velikog pada impedanse tako da na 450 mTorr ona iznosi $7,1 \Omega \pm 0,4 \Omega$ a na 600 mTorr svega $3,8 \Omega$. Jasno je da će u uslovima ovako malih impedansi sistemu biti znatno „lakše“, odnosno efikasnije da snagu povećava podizanjem struje umesto napona. Upravo zbog toga će podizanjem snage nakon prelaska iz α u γ režim, što se na 450 mTorr događa na 400 W a na 600 mTorr na 300 W, napon ostati praktično konstantan, dok će rms vrednosti struje biti značajno veće.



Slika 2.2.11 $I_{\text{rms}}-V_{\text{rms}}$ karakteristika sistema sa uzemljenom elektrodom većeg poluprečnika. Svaka tačka predstavlja jedan par $I_{\text{rms}}-V_{\text{rms}}$ vrednosti dobijenih na istoj snazi.



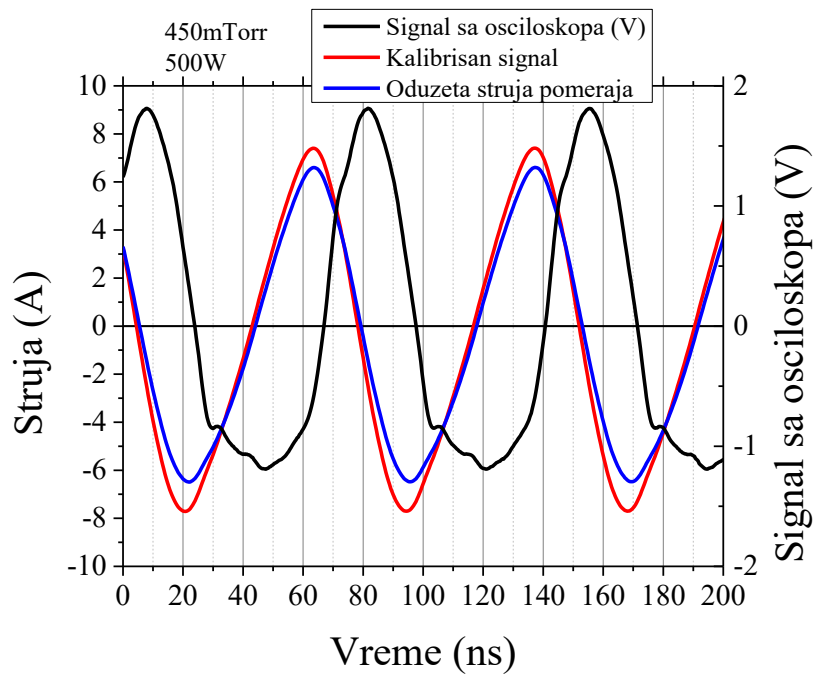
Slika 2.2.12 Efikasnost sistema predstavljena kao (a) procenat nominalne snage i (b) srednja vrednost izmerene snage na napajanoj elektrodi u zavisnosti od nominalne snage generatora.

Jedna od najvažnijih osobina sistema, pogotovo za moguće industrijske primene, je efikasnost predavanja snage plazmi. Ovu veličinu je moguće predstaviti kao efikasnost u zavisnosti od nominalne snage što je prikazano na slici 2.2.12 a) ili kao izmerenu snagu, koju smo označili kao P_{sr} , u zavisnosti od snage poslate sa RF generatora, P_{rf} , što je prikazano na slici 2.2.12 b). Efikasnost sistema će, na svim pritiscima, sve do snage od 400 W, praktično linearno da raste sa nominalnom snagom generatora, pa je njen maksimum dobijen upravo na toj snazi i na pritisku od 300 mTorr i iznosi 93 %. Ukoliko ostanemo na istom pritisku, dalje povećanje snage će da dovede do primetnog pada u odnosu izmerene i nominalne snage. Jedan od mogućih razloga za ovakvo ponašanje efikasnosti, ali i ostalih električnih osobina, je efektivna promena simetrije sistema. Naime, kada je u komori pritisak veliki ili je primenjena snaga mala, plazma ne zauzima celu zapreminu komore već je skoncentrisana u prostoru oko napajane elektrode. Povećanje snage će dovesti do povećanja napona odnosno do povećanja električnog polja, čiji će se efekti osećati na rastojanjima koja su sve dalje od napajane elektrode. Ovo će biti vidljivo kao povećanje zapremine koju plazma zauzima. U uslovima najmanjeg pritiska i najvećih primenjenih snaga uzemljeni zid komore postaje „vidljiv“ za pražnjenje. To znači da će prielektrodna oblast tek na tim uslovima da se formira na samoj uzemljenoj elektrodi. Kada se to desi, dolazi do porasta struje u pražnjenju ali i do promene u efikasnosti predaje snage sa generatora na plazmu. Na manjim pritiscima i snagama ulogu uzemljene elektrode preuzima neutralni gas koji okružuje plazmu a prielektrodna oblast se umesto na uzemljenoj elektrodi formira u oblasti između plazme i neutralnog gasa.

2.2.1.2 UZEMLJENA ELEKTRODA MANJEG POLUPREČNIKA

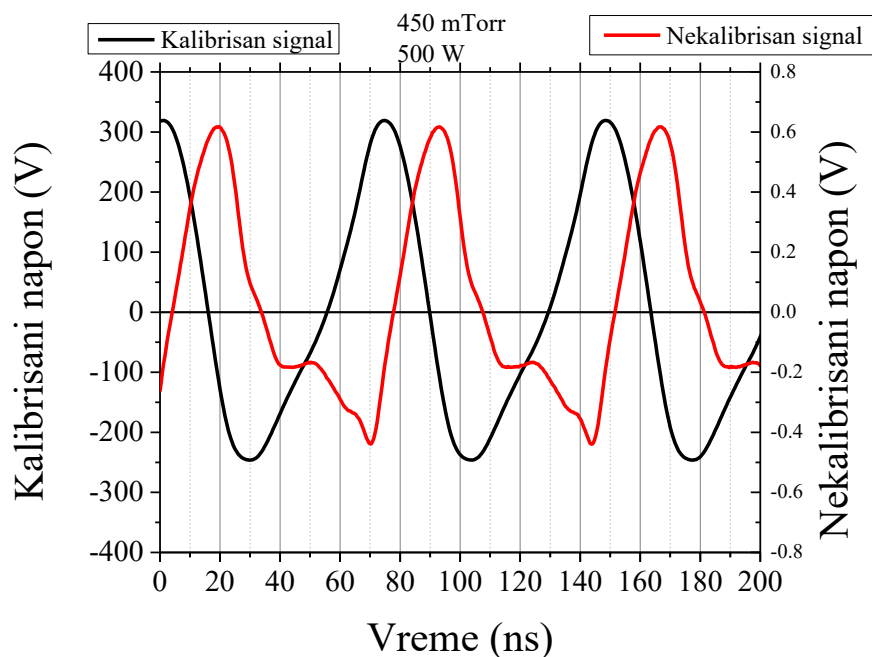
Smanjivanje efektivne zapremine komore za pražnjenje, odnosno postavljanje dodatne uzemljene elektrode, manjeg poluprečnika, bi trebalo da značajno utiče na električne karakteristike sistema pre svega zbog promene kapacitivnosti. Da bi se odredila nova kapacitivnost sistema, primenjuje se isti postupak kao i pre postavljanja dodatne uzemljene elektrode. Prvo se upušta vazduh do atmosferskog pritiska kako bi se iz izmerene struje i napona dobila ukupna impedansa kola za koju pretpostavljamo da je samo kapacitivne prirode. U ovom slučaju je dobijeno da impedansa iznosi 229 Ω , odnosno da je kapacitivnost sistema 50 pF.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



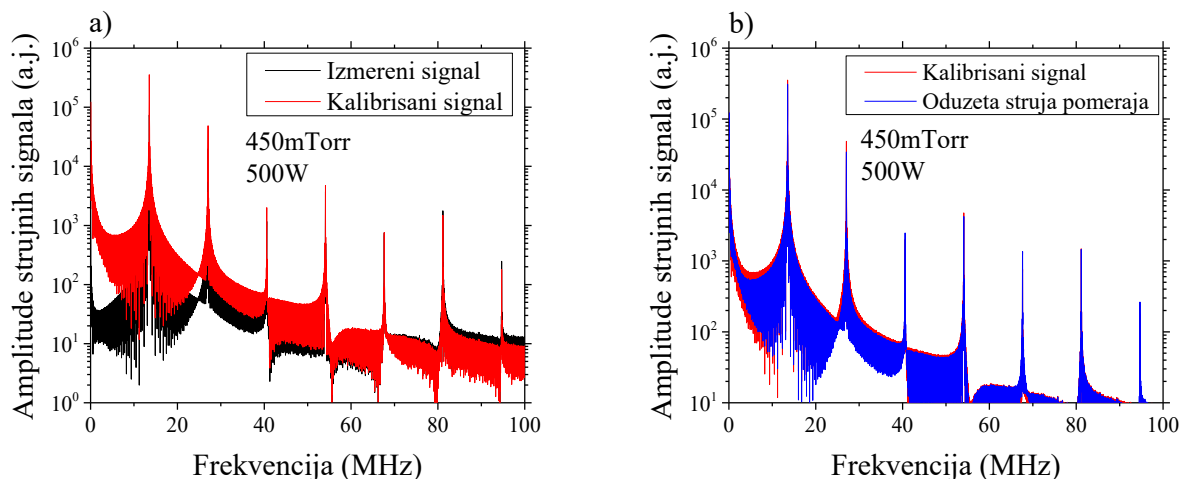
Slika 2.2.13 Primer strujnog signala u komori sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika. Crna linija – signal sa osciloskopa, crvena linija – signal nakon množenja kalibracionim krivama, plava linija – oduzeta struja pomeraja.

Jedan primer postupka obrade strujnog signala kada je u sistemu postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika je prikazan na slici 2.2.13. Podaci su snimljeni na pritisku od 450 mTorr i nominalnoj snazi od 500 W. Primetno je da signal koji je dobijen direktno sa osciloskopa već na ovim uslovima odstupa od pravilne sinusoide. Takođe, zbog značajno veće kapacitivnosti struja pomeraja ima nešto veći doprinos u ukupnom signalu i na ovim uslovima je on oko 18 %.



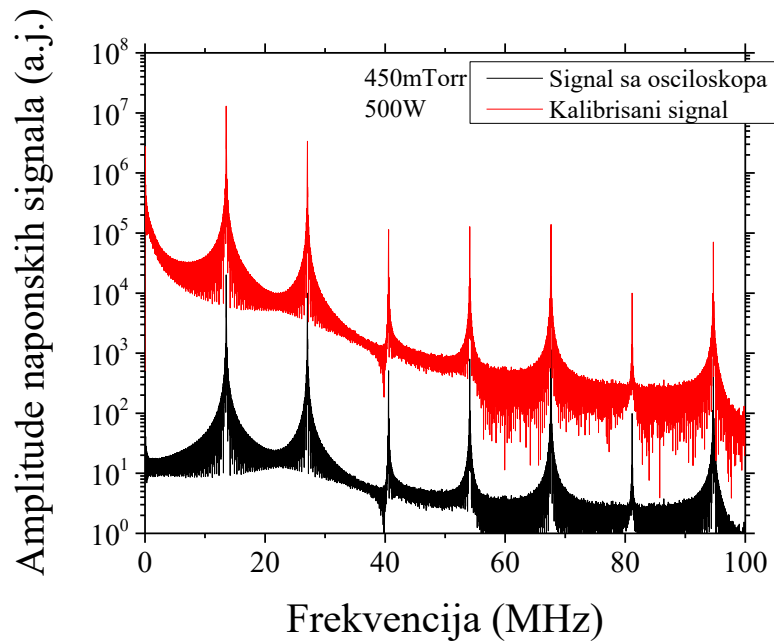
Slika 2.2.14 Primer naponskog signala u komori sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika. Nekalibrisan signal – podaci dobijeni direktno sa osciloskopa, kalibrisan signal – podaci nakon množenja kalibracionim krivama.

Na slici 2.2.14 nalaze se signali dobijeni naponskom sondom. Snimljeni su u istim uslovima kao i signali sa slike 2.2.13. Crvenom linijom je označen signal sa osciloskopa, dok je crnom linijom označen signal koji se dobija nakon fazne i amplitudne kalibracije. Vidimo da podaci koji su dobijeni direktno sa osciloskopa takođe odstupaju od pravilne sinusoida, najverovatnije zbog doprinosa viših harmonika.



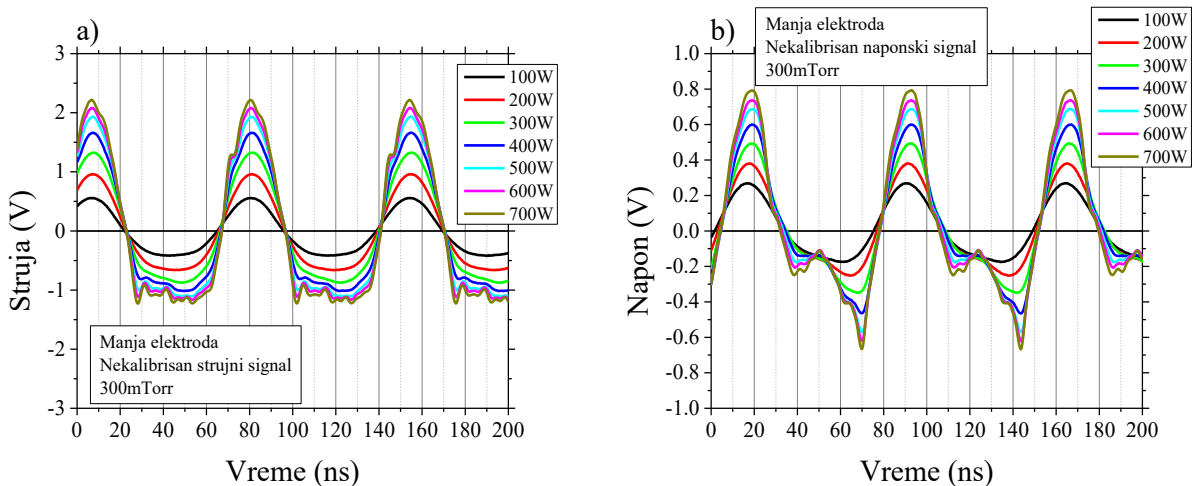
Slika 2.2.15 Amplitude strujnih signala a) izmerenih direktno sa osciloskopa i b) nakon oduzimanja struje pomeraja u zavisnosti od frekvencije.

Primer frekventnog sastava strujnog signala, kada je u komori postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika, je prikazan na slici 2.2.15. Na slici 2.2.15 a) se nalaze amplitude signala koji snimljen direktno sa osciloskopa i signala koji je fazno i amplitudno kalibrisan. Zbog oblika kalibracionih krivi (slika 2.1.7 a)), amplituda kalibrisanog signala na osnovnoj frekvenciji je za nekoliko redova veličine veća u odnosu na nekalibrisan signal, dok su im na višim harmonicima vrednosti približno jednake. Na slici 2.2.15 b) je prikazana razlika između signala koji je fazno i amplitudno kalibrisan i signala kome je oduzeta struja pomeraja. Na frekvenciji od 13,56 MHz, ova razlika iznosi oko 13 %. Treba primetiti da intenzitet amplitude na trećem i četvrtom harmoniku iznosi oko 1 % intenziteta osnovnog harmonika.



Slika 2.2.16 Amplitude naponskih signala. Signal dobijen direktno sa osciloskopa – crna boja, signal nakon fazne i amplitudne kalibracije – crvena boja.

Amplitude naponskog signala pre i posle kalibracije su prikazane na slici 2.2.16. Razlika između intenziteta amplituda ova dva signala na osnovnoj frekvenciji je oko 3 reda veličine. Za razliku od strujnog signala, čak i na višim frekvencijama će odnos amplituda ovih signala biti veći od jednog reda veličine. U frekventnom sastavu napona takođe dominira signal na osnovnoj frekvenciji dok je drugi harmonik svega 4 puta manji od osnovnog. Sledeća tri harmonika, u primeru koji je prikazan na slici (450mTorr, 500 W), će imati intenzitete u nivou od oko 1 % osnovnog.

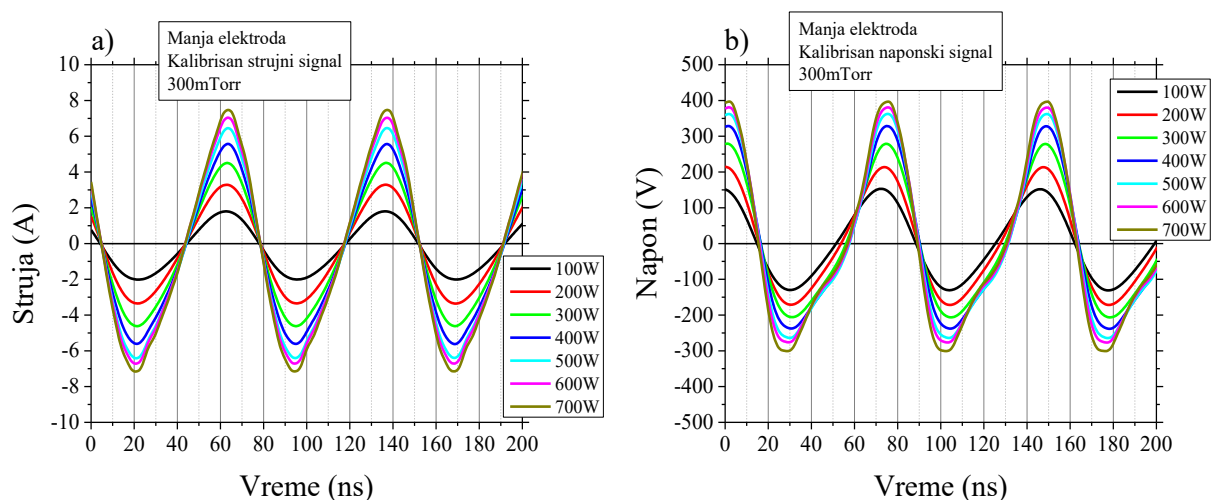


Slika 2.2.17 Strujni i naponski signali, sa postavljenom uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika, dobijeni direktno sa a) strujne i b) naponske sonde na fiksnoj pritisku i različitim snagama.

Uticaj primenjene snage na nekalibrisane strujne i naponske signale, koji su snimljeni na pritisku od 300 mTorr, je prikazan na slici 2.17. U situaciji kada je u komori postavljena uzemljena

elektroda manjeg poluprečnika se odstupanje signala od pravilnih sinusoida primećuje na znatno nižim snagama nego kada nje nema. Na strujnim signalima se efekat viših harmonika primećuje već na snazi od 300 W, dok su signali koji su snimljeni kada je primenjena snaga bila veća od 500 W bili potpuno deformisani. Odstupanje od sinusnog oblika, kod naponskih signala, je vidljivo već na 200 W dok se višestruki minimumi i maksimumi pojavljuju na snagama koje su veće od 500 W.

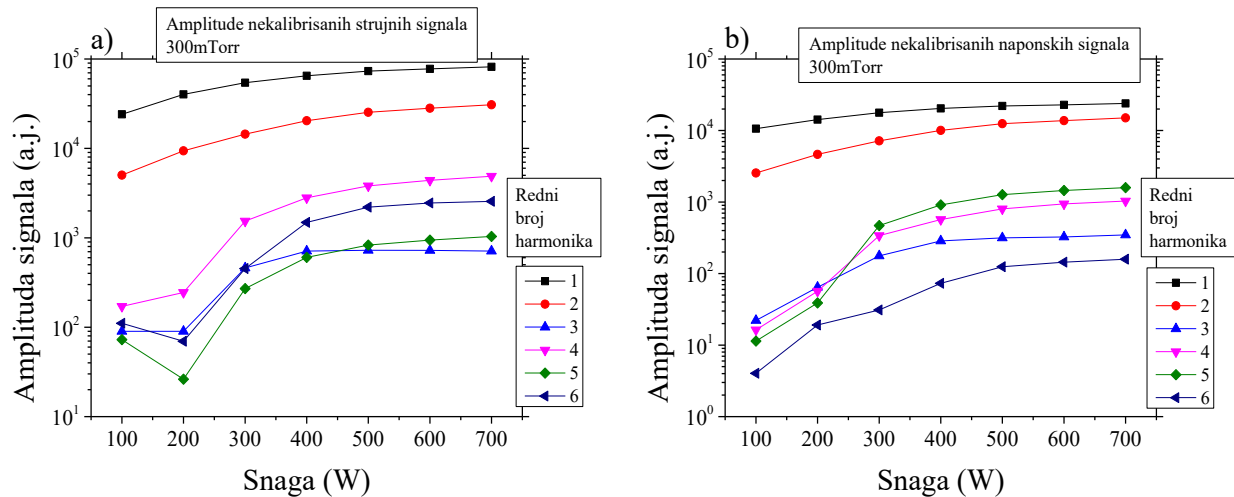
Na slici 2.2.18 je pokazano kako promena primenjene snage utiče na strujne i naponske signale koji su amplitudno i fazno kalibrisani. Suprotno očekivanju ove krive ni nakon kalibracije nemaju oblik pravilnih sinusoida, pogotovo na većim primenjenim snagama. Efekti viših harmonika ili blizine uzemljene elektrode su uočljiviji na naponskim nego na strujnim signalima. Povećanje primenjene snage od 100 do 700 W je na amplitudu struje uticalo tako da je ona porasla sa 1,8 A do 7,5 A. Napon se u istom opsegu snaga povećao od 150 V do 400 V.



Slika 2.2.18 Vremenska zavisnost a) strujnih i b) naponskih signala nakon fazne i amplitudne kalibracije, na fiksnom pritisku i različitim snagama sa postavljenom uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika.

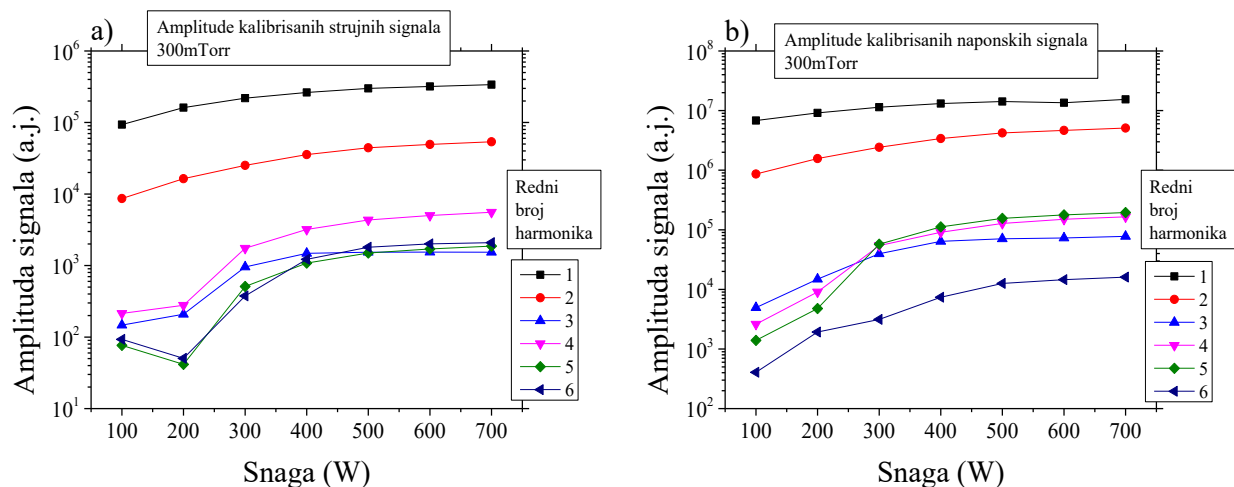
Efekat primenjene snage na frekventni sastav strujnih i naponskih signala je razmatran i za situaciju kada je u komori bila postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika. Na slici 2.2.19 je prikazano kako snaga utiče na intenzitete prvih 6 harmonika strujnih i naponskih signala koji su izmereni direktno na sondama na pritisku od 300 mTorr. Najintenzivniji porast amplituda za sve više harmonike, od trećeg do šestog, se događa između 200 i 300 W posle čega njihov porast usporava. Intenzitet drugog harmonika, sa povećanjem snage, raste ravnomerno u celom opsegu ali znatno brže od osnovnog, pa će i njegov doprinos u ukupnom frekventnom sastavu biti mnogo veći na najvećim primenjenim snagama. Odnosno, može da se kaže da odnos intenziteta prvog i drugog harmonika opada sa porastom nominalne snage.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



Slika 2.2.19 Amplitude prvih 6 harmonika signala, sa postavljenom uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika, koji su dobijeni direktno sa a) strujne i b) naponske sonde.

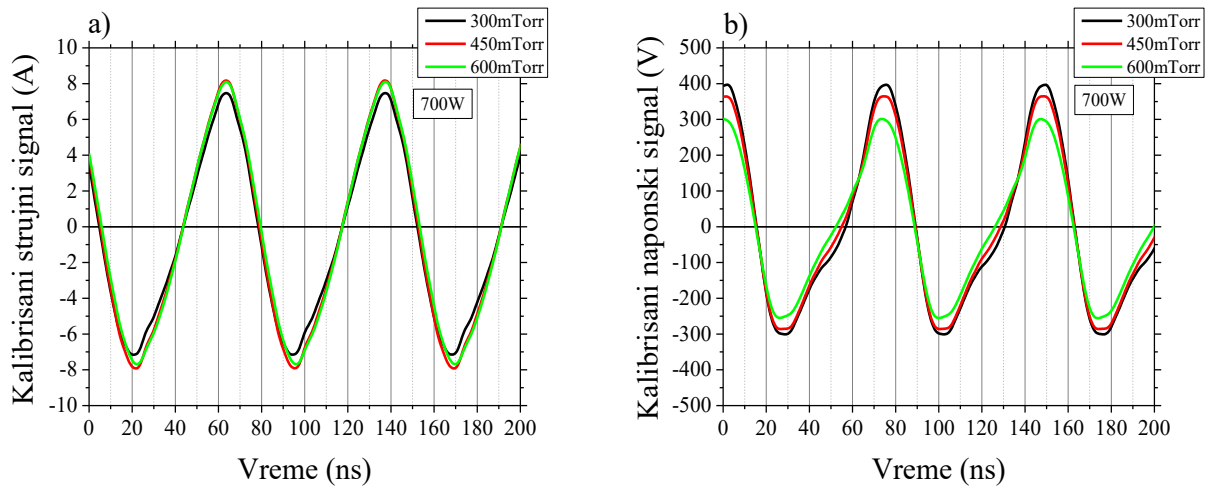
Frekventni sastav kalibrisanih strujnih i naponskih signala u zavisnosti od primenjene snage je prikazan na slici 2.2.20. Njihov nepravilan oblik u vremenskom domenu (slika 2.2.18) može i u ovom slučaju da se objasni porastom intenziteta amplituda na višim frekvencijama. Najveći doprinos, pored osnovnog, ima drugi harmonik. Kod strujnog signala će na snazi od 100 W osnovni harmonik biti 11 puta intenzivniji od drugog. Na snazi od 700 W će odnos njihovih intenziteta biti oko 6. Kod naponskih signala, kod kojih je u vremenskom domenu odstupanje od pravilnih sinusoida uočljivije, će odnos prvog i drugog harmonika na 100 W iznositi 7,9 dok će na 700 W osnovni harmonik biti svega tri puta intenzivniji od drugog. Intenzitet viših harmonika će takođe rasti sa povećanjem snage i to tako da će u merenom opsegu snaga određeni harmonici postati i stotinak puta intenzivniji. Međutim, čak i na najvećim primenjenim snagama najintenzivniji od njih će i dalje biti oko dva reda veličine slabiji od osnovnog harmonika. Ovim smo pokazali da do distorzije vremenskih signala na većim snagama dolazi zbog porasta doprinosa drugog harmonika u frekventnom sastavu, kako strujnih tako i naponskih, signala.



Slika 2.2.20 Amplitude prvih 6 harmonika a) strujnog i b) naponskog signala, sa postavljenom uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika, nakon množenja vrednosti sa kalibracionim krivama.

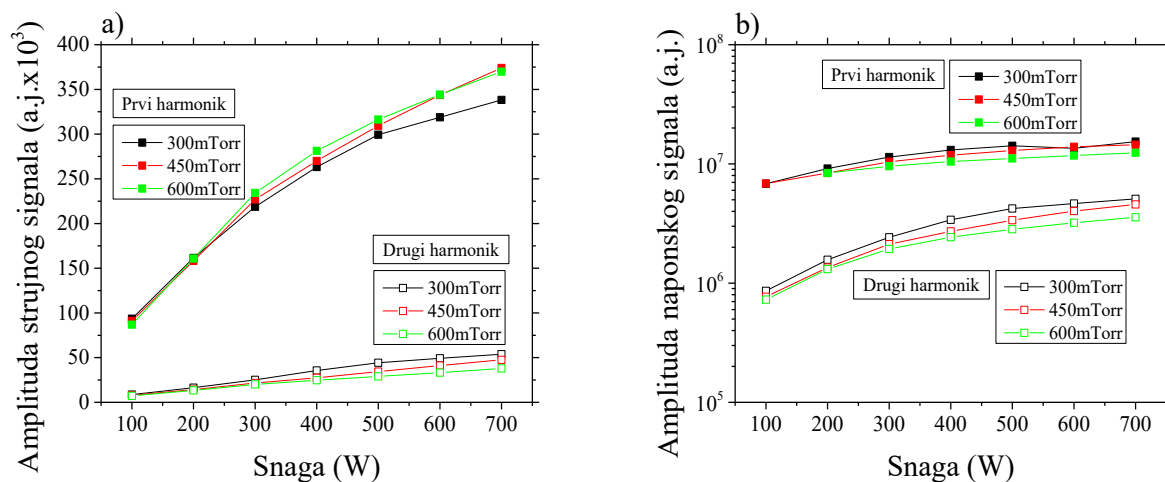
Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

Promena pritiska ima mali efekat na promenu struje. Na slici 2.2.21 a) se vidi da je sa fiksnom snagom od 700 W ta promena manja od 10 %. Sa druge strane, promenom pritiska sa 300 na 600 mTorr na fiksnoj snazi od 700 W dolazi do ukupne promene u naponu od preko 30 %, što je prikazano na slici 2.2.21 b).

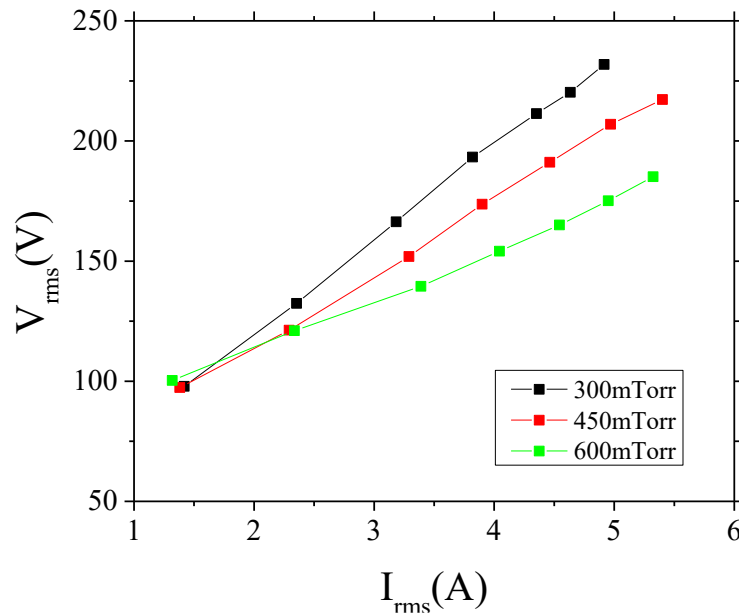


Slika 2.2.21 Promena kalibrisanih signala a) struje i b) napona u zavisnosti od pritiska, za snagu 700 W predatu RF izvorom

I u slučaju uzemljene elektrode manjeg poluprečnika efekat promene pritiska na frekventni sastav struje i napona će biti prikazan samo za prva dva harmonika s obzirom da svi viši harmonici i u ovom slučaju doprinose manje od nekoliko procenata u ukupnom signalu. Kao što se vidi na slici 2.2.22 a), u najvećem delu primenjenih snaga intenzitet osnovnog harmonika strujnog signala raste sa povećanjem pritiska. Drugi harmonik se ponaša potpuno suprotno i u celom opsegu snaga njegov intenzitet opada sa povećanjem pritiska. Sa druge strane, kod naponskog signala intenzitet oba harmonika opada sa povećanjem pritiska.

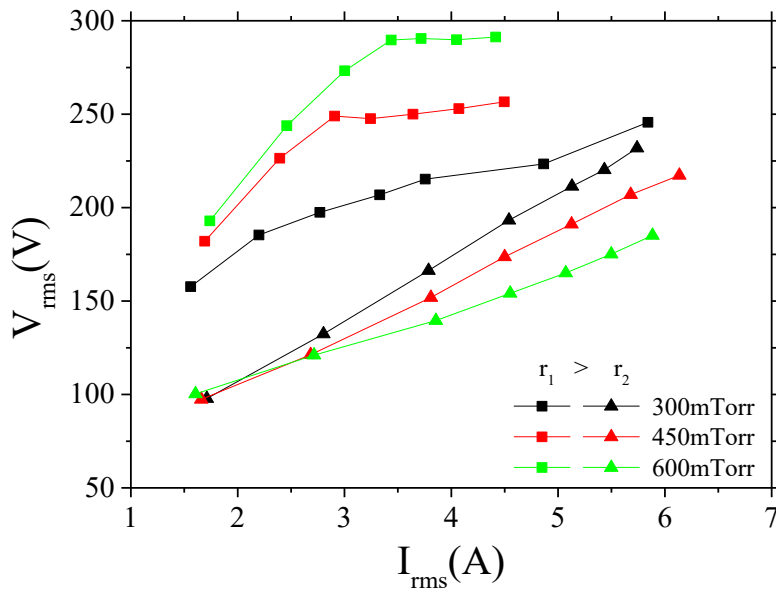


Slika 2.2.22 Zavisnost intenziteta prvog i drugog harmonika kalibrisanog signala a) struje i b) napona od nominalne snage i pritiska, uzemljena elektroda manjeg poluprečnika



Slika 2.2.23 I_{rms} - V_{rms} karakteristika sistema sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika. Svaka tačka predstavlja jedan par I_{rms} - V_{rms} vrednosti dobijenih na istoj snazi

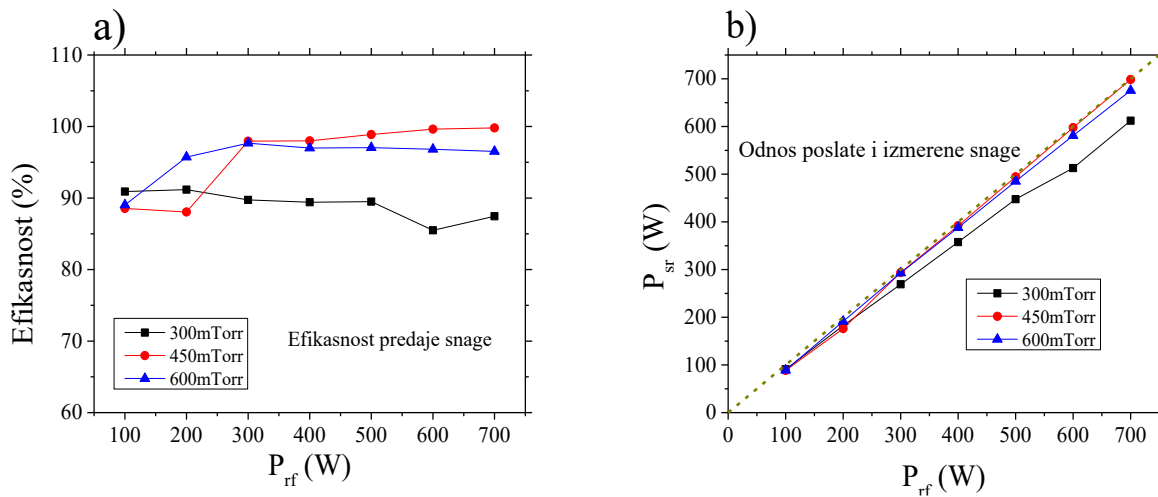
Zavisnost RMS vrednosti napona od struje je prikazana na slici 2.2.23. Isto kao i za slučaj uzemljene elektrode većeg poluprečnika, svaka tačka na grafiku predstavlja jedan par I_{rms} - V_{rms} vrednosti za nominalne snage pražnjenja od 100 do 700 W i korakom od 100 W. Može da se primeti da I_{rms} vrednosti skoro uopšte ne zavise od pritiska na kome je merenje vršeno a nalaze se u opsegu od 1,3 A do 5,4 A. S druge strane, promena pritiska će značajno uticati na RMS vrednosti napona. Na svim primenjenim snagama, osim na 100 W, napon će biti veći ukoliko je merenje urađeno na manjem pritisku. Najveća V_{rms} vrednost, od 234 V, je dobijena na pritisku od 300 mTorr i snazi od 700 W. S obzirom na to da je zavisnost $V_{rms}(I_{rms})$ linearna i da sa povećanjem snage dolazi do značajnog porasta i struje i napona, može da se zaključi da je pražnjenje u α režimu. U celom opsegu snaga i pritisaka, kada je u komori postavljena dodatna uzemljena elektroda, ne dolazi do promene režima, odnosno ne dolazi do prelaska u γ režim. U ovakvoj geometriji sistema impedansa plazme će opadati sa povećanjem pritiska. Na 300 mTorr ona iznosi $38,6 \pm 0,5 \Omega$, na 450 mTorr je $30,6 \pm 0,6 \Omega$ dok je impedansa plazme na pritisku od 600 mTorr $20,8 \pm 0,6 \Omega$.



Slika 2.2.24 Poređenje I_{rms} - V_{rms} vrednosti sistema koje su dobijene sa različitim uzemljenim elektrodama. Pritisci su obeleženi različitim bojama i to crnom 300 mTorr, crvenom 450 mTorr i zelenom 600 mTorr. Kvadratima su obeležene vrednosti dobijene korišćenjem uzemljene elektrode većeg poluprečnika (r_1) a trouglom dobijene uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika (r_2)

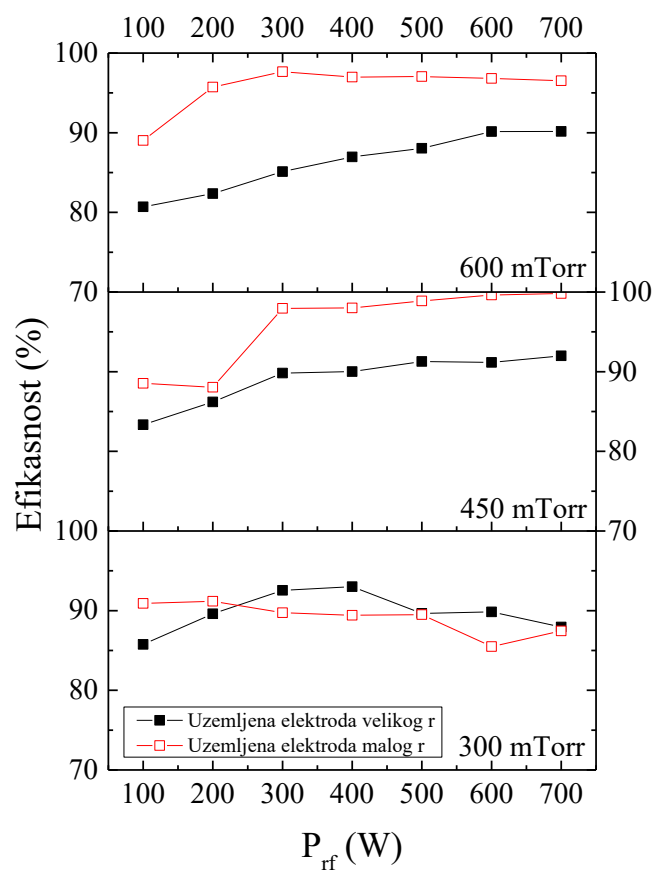
Kako bi se uporedile strujno naponske karakteristike koje su dobijene sa jednom i sa drugom uzemljenom elektrodom na slici 2.2.24. su prikazane I_{rms} - V_{rms} krive dobijene u oba slučaja. Vrednosti napona su veće u slučaju kada je korišćena uzemljena elektroda većeg poluprečnika, dok su maksimalne vrednosti struje za datu snagu RF izvorom manje. U određenim slučajevima vrednosti napona sa većom uzemljenom elektrodom su veće i do 60 %. Kao što je već bilo reči do sada iz V_{rms} - I_{rms} krivi se vidi da u slučaju manje uzemljene elektrode pražnjenje ostaje u α modu za sve vrednosti primenjene snage a u slučaju veće vidimo prelaz iz α moda u γ mod. Zavisnost V_{rms} - I_{rms} od pritiska je različita u ove dve geometrije. Kad je u pitanju manja uzemljena elektroda naponi potrebni za održavanje pražnjenja opadaju sa porastom pritiska. U slučaju veće uzemljene elektrode oni rastu.

Efikasnost predaje snage plazmi, kada je u sistem postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika, predstavljena je na slici 2.2.25 i razmotrićemo ukratko kako se ponaša na svakom pojedinačnom pritisku. Dakle, na najmanjem pritisku od 300 mTorr dolazi do opadanja efikasnosti sa porastom primenjene snage. Osim na najmanjim nominalnim snagama, tokom merenja sa dodatnom uzemljenom elektrodom sistem je bio najneefikasniji upravo na pritisku od 300 mTorr. Minimum efikasnosti je dobijen na 600 W nominalne snage i iznosi 85 %. Na pritisku od 450 mTorr se nalazi najupečatljivija karakteristika efikasnosti predaje snage plazmi u zavisnosti od nominalne snage. Naime, na najmanjim snagama, od 100 i 200 W, zabeležena je i najmanja efikasnost upravo na 450 mTorr. Međutim, već na 300 W dolazi do naglog skoka pa je na toj i svim višim primenjenim snagama sistem najefikasniji na pritisku od 450 mTorr. Ukupni maksimum je postignut na snazi od 700 W i iznosi 99 %. Na najvećem pritisku efikasnost brzo raste sve do snage od 300 W, gde se nalazi lokalni maksimum od oko 97 %. Nakon te snage efikasnost ostaje praktično konstantna.

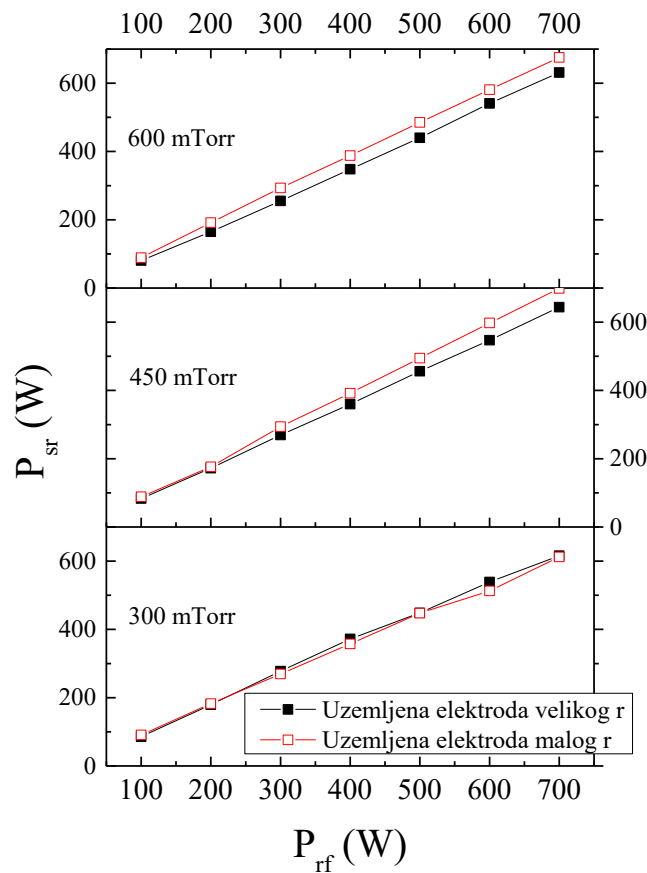


Slika 2.2.25 Efikasnost sistema sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika predstavljena kao a) procenat nominalne snage i b) izmerena snaga na napajanoj elektrodi u zavisnosti od nominalne snage generatora

Poređenje efikasnosti sistema, sa uzemljenim elektrodama različitih poluprečnika, u zavisnosti od nominalne snage generatora je grafički predstavljeno na slici 2.2.26. Može da se primeti da će u uslovima najmanjeg pritiska i najveće primenjene snage, slično kao za I_{rms} - V_{rms} karakteristiku sistema, pražnjenje imati skoro identičnu vrednost za obe geometrije. U oba slučaja ona iznosi oko 87 %. Takođe, jedino na ovom pritisku, u oba slučaja, ne postoji porast efikasnosti sa porastom primenjene snage. Još jedna zajednička osobina sistema za obe uzemljene elektrode je ta da je sistem, na velikim snagama, bio najefikasniji na pritisku od 450 mTorr. Razlike u efikasnosti sistema su uočljivije na većim pritiscima. Evidentno je da je ukupna efikasnost, u celom opsegu snaga, veća za uzemljenu elektrodu manjeg poluprečnika ali i da se glavni skok efikasnosti, na toj elektrodi, događa na nominalnim snagama između 100 i 300 W. S druge strane, u sistemu bez dodatne uzemljene elektrode će efikasnost ravnomerno rasti sa povećanjem primenjene snage.



Slika 2.2.26 Poređenje efikasnosti sistema sa uzemljenim elektrodama različitih poluprečnika (r) u zavisnosti od nominalne snage (P_{rf}) na sva tri različita pritiska.



Slika 2.2.27 Poređenje izmerene snage (P_{sr}) u sistemu sa uzemljenim elektrodama različitih poluprečnika (r) u zavisnosti od nominalne snage (P_{rf}) na sva tri različita pritiska.

Poređenje sistema u situaciji kada je u njemu bila postavljena dodatna elektroda i kada nje nema, može da se predstavi i na drugačiji način. Zavisnost izmerene snage na napajanoj elektrodi u funkciji od nominalne snage generatora, za dve različite uzemljene elektrode, je prikazana na slici 2.2.27. Iako su razlike sada nešto manje uočljive, jasno je da je izmerena snaga veća kada je korišćena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.

S obzirom na to da se derivativne sonde nalaze na samoj napajanoj elektrodi, gubici u kontaktima praktično ne postoje. Takođe, kod cilindrične geometrije su efekti krajeva svedeni na minimum, jer se napajana elektroda nalazi u unutrašnjosti uzemljene pa neće dolaziti do rasipanja energije u prostor u kome ne dolazi do pražnjenja. Ipak, određeni toplotni gubici postoje i naša pretpostavka je da je najveći deo gubitaka upravo toplotne prirode.

U jednom od prvih radova koji je vezan za upotrebu derivativnih sondi, i Miler se osvrnuo i na harmonijski sastav [44] struje i napona. Ta merenja su obavljana u komori plan paralelne geometrije, GEC tipa. Doprinosi viših harmonika, pogotovo drugog, su bili značajno veći nego što je dobijeno u našim merenjima. Zavisno od uslova, odnosno od dužine napajanih kablova, dobio je da se intenzitet drugog harmonika naponskog signala kreće od svega nekoliko procenata pa do 40 % vrednosti osnovnog harmonika. Intenzitet drugog harmonika strujnog signala je varirao u jako širokom opsegu. U specifičnim uslovima merenja osnovni i drugi harmonik su imali identične vrednosti. Ipak, u najvećem broju merenja se intenzitet drugog harmonika kretao oko 30 % vrednosti osnovnog. U nešto novijem radu su sličnim mernim metodama Bora et al [138], takođe u plan paralelnom reaktoru ali asimetrične geometrije, dobili da je drugi harmonik struje znatno intenzivniji od prvog. Ono što je zanimljivo, njihove RMS vrednosti napona su opadale sa povećanjem pritiska,

što je situacija slična našoj kada je u komori postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika. U radu iz 2020. Ravat (Rawat) je takođe analizirao frekventni sastav pražnjenja [139]. Posle osnovnog, najdominantniji je bio treći harmonik koji je bio oko pet puta manje intenzivan od osnovnog, praćen drugim koji je bio još upola manji. Može se primetiti da frekventni sastav struje i napona u pražnjenju zavisi od mnogo faktora, poput geometrije reaktora i dužine kablova. Poredeći naša merenja sa dve dostupne geometrije i sa rezultatima pomenutih autora nameće se zaključak da smo smanjivanjem poluprečnika uzemljene elektrode dobili rezultate koji su mnogo sličniji plan paralelnoj geometriji, s tim što je u svim našim merenjima dominantan bio osnovni harmonik. Međutim kada dodatna elektroda nije bila postavljena, frekventni sastav je bio znatno „čistiji“, odnosno efekti viših harmonika su bili primetni tek na najvećim primenjenim snagama, kada je drugi harmonik struje dostizao 11 % vrednosti osnovnog dok je kod naponskog signala dostizao 18 %.

U ovom sistemu su već rađena merenja efikasnosti ali u nešto manjem opsegu snaga i pritiska. Bez dodatne elektrode, i kada je u komori bio vazduh, postignuta je efikasnost od oko 70 % na primenjenim snagama između 50 i 300 W [45]. Godiak (Godyak) se takođe bavio procenom efikasnosti predaje snage plazmi. U jednom od najstarijih radova na tu temu je za plan paralelnu geometriju, u širokom opsegu snaga, dobio efikasnost između 40 i 75 % na pritisku od 0,01 Torr i između 80 i 90 % za pritisak od 1 Torr, koji je bliži našim eksperimentalnim uslovima. Najveća nominalna snaga u njegovom eksperimentu i najmanja u našem iznosi 100 W i zanimljivo je da su pri tim uslovima dobijene slične efikasnosti od oko 85 %. U potpuno drugačijoj vrsti reaktora Minea i saradnici su takođe ispitivali efikasnost sistema na frekvenciji od 13,56 MHz [140]. U pitanju je magnetno konfinirana plazma ali je ispitivano, između ostalog, kako će postavljanje različite vrste mete uticati na predaju snage plazmi. Naime, u jednom slučaju se ispod magnetrona nalazila provodna meta od bakra, dok je u drugom slučaju ona bila napravljena od boron nitrida koji je izolator. Paralela može da se povuče sa našim eksperimentom u smislu da je, u situaciji kada je korišćena uzemljena elektroda većeg poluprečnika, naša plazma, u najvećem broju parametara poput snage i pritiska, s jedne strane bila ograničena napajanjem elektrodom a sa druge strane neprovodnim neutralnim gasom. Naime i kod magnetrona, na istoj frekvenciji, i u našim eksperimentima, je predaja snage plazmi bila manje efikasna kada se između uzemljene elektrode i aktivnog dela plazme nalazio izolator. Takođe, kada se sa druge strane nalazila provodna meta odnosno provodna uzemljena elektroda manjeg poluprečnika, efikasnost predaje snage je bila velika.

Nameće se zaključak da do porasta struje i efikasnosti u merenjima koja su rađena kada je u sistemu bila postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika dolazi upravo iz razloga što će u takvoj geometriji formiranje prielektrodne oblasti, na uzemljenoj elektrodi, biti moguće i na velikim pritiscima ali i sa malim primenjenim snagama. S druge strane, kada je bila korišćena uzemljena elektroda velikog poluprečnika, osim pri najmanjim pritiscima i najvećim snagama, ulogu uzemljene elektrode je, slično kao i kod atmosferskih plazmi, preuzimao okolni gas. Treba imati u vidu da je reflektovana snaga u svakom trenutku bila ispod 1 % nominalne snage (P_{rf}) što znači da je greška, koju bi u rezultate merenja mogla da unese reflektovana snaga, minimalna i da ona ne može da utiče na zaključke koji su doneti u vezi električnih osobina ovog sistema.

2.2.1.3 Zaključak

Derivativnim sondama su ispitivane električne osobine pražnjenja u konfiguracijama sa dve različite uzemljene elektrode. Iako postoje određene sličnosti, unošenje dodatne elektrode dovodi do promena u ponašanju sistema. Prikazan je način obrade podataka i ispitano je kako faktori poput pritiska i nominalne snage utiču na struju, napon, njihov frekventni sastav, RMS vrednosti i efikasnost sistema. Ustanovljeno da je oblik signala u vremenskom domenu znatno nepravilniji kada je u komori bila postavljena dodatna uzemljena elektroda. Do ovoga dolazi zbog većeg doprinosa viših harmonika u frekventnom sastavu kako strujnog tako i naponskog signala. Uočeno je da, pored

osnovnog, najveći doprinos ukupnom spektru dolazi od drugog harmonika dok intenzitet ostalih retko prelazi 1 % intenziteta osnovnog harmonika. Pokazali smo da odabir uzemljene elektrode značajno utiče i na I_{rms} - V_{rms} karakteristike sistema. Smanjivanje prečnika uzemljene elektrode je dovelo do pada RMS vrednosti napona, ali su RMS vrednosti struje značajno porasle. U najvećem opsegu parametara pražnjenja, promena pritiska nije imala značajan efekat na RMS vrednosti struje. S druge strane, promene pritiska su dovodile do velikih promena RMS vrednosti napona. Zanimljivo je da je pritisak potpuno suprotno uticao na napon zavisno od toga koja je elektroda bila korišćena. Naime tokom merenja bez dodatne uzemljene elektrode je povećanje pritiska dovodilo do povećanja napona, dok je sa dodatnom uzemljenom elektrodom veća RMS vrednost napona zabeležena na manjem pritisku. Promena pritiska nije imala značajan efekat na struju, dok je na RMS vrednosti napona imala potpuno suprotan efekat, zavisno od toga koja je uzemljena elektroda korišćena. Efikasnost predaje plazmi je bila znatno veća kada je korišćena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika. Jedan od razloga za razlike u ponašanju sistema u ove dve geometrije leži i u činjenici da je kapacitivnost komore u jednoj konfiguraciji iznosila 15,7 pF dok je u drugoj bila 50 pF. Međutim, ova promena ipak ne može da objasni sve razlike. Poređenjem rezultata koje smo dobili u našim merenjima, međusobno i sa rezultatima autora iz dostupne literature, zaključili smo da se klasična prielektrodna oblast na uzemljenoj elektrodi, u najvećem opsegu parametara pražnjenja, praktično i „ne formira“ kada je korišćena uzemljena elektroda velikog poluprečnika, već je plazma skoncentrisana u delu prostora oko napajane elektrode. Tokom pražnjenja u tim uslovima, ulogu uzemljene elektrode preuzima neutralni gas koji okružuje plazmu. Sa druge strane kada je bila postavljena dodatna uzemljena elektroda, pražnjenje je u skoro svim uslovima bilo takvo da je dolazilo do formiranja prielektrodne oblasti na njoj, odnosno plazma je ispunjavala ceo prostor između elektroda. Slične uslove pražnjenja, za različite uzemljene elektrode, je moguće dobiti samo na najmanjem pritisku i najvećoj nominalnoj snazi i tada su u obe geometrije dobijene skoro identične RMS vrednosti napona i struje ali i efikasnosti sistema.

2.2.2 SIMULACIJA PROTOKA U ASIMETRIČNOM REAKTORU VELIKE ZAPREMINE

S obzirom na to da su tokom eksperimenata u asimetričnom reaktoru merenja rađena u dve različite geometrije, sa i bez dodatne uzemljene elektrode, bilo je poželjno proveriti da li i kako ova promena utiče na kretanje gasova i njihovu prisutnost u različitim delovima komore. Drugim rečima, zanimalo nas je da li ova promena geometrije sistema može da dovede do promena u uslovima pražnjenja. Mesta od posebnog interesa su oblast oko napajane elektrode gde nastaju aktivne čestice i pozicija na kojoj maseni spektrometar prikuplja čestice za dalju analizu. Imajući u vidu obim i temu ove disertacije, problemom protoka gasova smo se pozabavili na nešto grubljem nivou, upotrebom dvodimenzionalne aproksimacije.

Za tu svrhu je upotrebljen komercijalno dostupan Flowsquare softverski paket koji je besplatan ukoliko se koristi za dvodimenzionalne analize. Iako relativno skromnih mogućnosti, ovaj paket može da se koristi za simuliranje kretanja robota pod vodom [141], modeliranje protoka krvi kroz vene [142], procenu efikasnosti fotokatalizatora u uklanjanju polutanata iz vazduha [143] ali je svoju primenu pronašao čak i u arheologiji [144].

Zavisno od potrebe je moguće primeniti jedan od 4 različita režima simulacije. Iako postoje režimi koji su namenjeni za analizu situacija u kojima dolazi do sagorevanja gasova, neke druge vrste reakcije među njima ili u kojima se pojavljuju oblasti u kojima se fluid kreće nadzvučnom brzinom, za naše proračune je upotrebljen najjednostavniji režim koji podrazumeva protok gasa bez hemijskih reakcija. U tom slučaju se problem svodi na rešavanje jednačine kontinuiteta [145]:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i) = 0, \quad (2.11)$$

i jednačine impulsa:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) + \frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i u_j) = -\frac{\partial p}{\partial x_j} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + (\rho - \rho_\infty) g_j. \quad (2.12)$$

U ovim jednačinama se indeksi i i j odnose na smerove duž različitih osa, sa x je obeležena koordinata a sa u brzina dok je gustina fluida označena slovom ρ . Sa desne strane jednačine 2.12 se pored pritiska nalazi i faktor potiska koji postoji usled delovanja sile gravitacije na fluide različitih gustina ali i viskozni član koji je obeležen slovom τ .

Jednačina 2.12 se rešava u dva koraka. U prvom koraku se razmatra jednačina bez faktora vezanih za pritisak, odnosno rešava se jednačina u sledećem obliku:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j)^* = -\frac{\partial}{\partial x_i} (\rho u_i u_j) + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + (\rho - \rho_\infty) g_j. \quad (2.13)$$

U drugom koraku se uključuje faktor pritiska tako što se vremenski integrali sledeća jednačina:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho u_j) = -\frac{\partial p^*}{\partial x_j}. \quad (2.14)$$

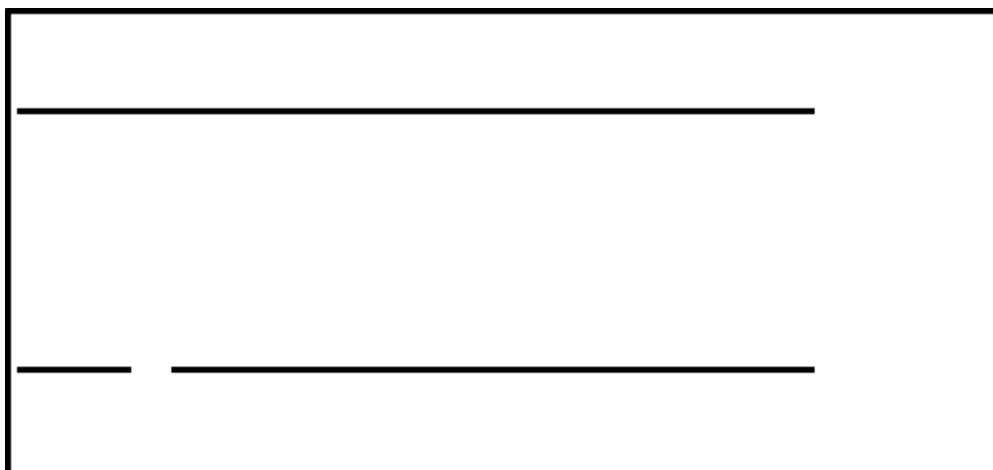
Na osnovu ovih podataka se zatim pristupa rešavanju Poasonove jednačine kako bi se dobile vrednosti korigovanog pritiska:

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x_i^2} = \left(\frac{\partial}{\partial x_j} (\rho u_j)^* + \frac{\partial \rho}{\partial t} \omega_d \right) * \frac{1}{\Delta t}. \quad (2.15)$$

Ovde je sa ω_d obeležen faktor koji se podešava od strane korisnika, dok je vremenski korak simulacije označen sa Δt . U poslednjem koraku, u ovom režimu rada, se izračunava brzina fluida preko sledeće formule:

$$\rho u_j = (\rho u_j)^* - \frac{\partial p^*}{\partial x_j} \Delta t. \quad (2.16)$$

Pre početka svake simulacije je potrebno definisati prostor u kome se gasovi kreću. Da bi se to postiglo, mora da se napravi bmp fajl, odnosno slika, u okviru koga se bojama definišu posebne oblasti i granični uslovi. Crnom bojom su označene površine kroz koje gas ne može da prođe, plavom je označeno mesto na kome gasovi ulaze, dok se crvenom obeležava mesto na kome oni izlaze. Prostor u kome je planirano slobodno kretanje fluida treba da ostane beo. Na slici 2.2.28 je prikazan primer slike koju smo koristili za simulaciju protoka kada je u komori bila postavljena dodatna uzemljena elektroda. Prilikom pravljenja ovog crteža je vođeno računa o tome da proporcije prostora i svih relevantnih rastojanja odgovaraju realnim dimenzijama reaktora. S obzirom na to da je predstavljen jedan presek duž centralne ose simetrije, na slici se ne nalazi napajana elektroda. Imajući u vidu njene dimenzije i poziciju, pretpostavili smo da ona ne utiče značajno na kretanje fluida. Između dodatne elektrode, koja je predstavljena sa dve linije u sredini crteža, i samog zida komore je ostavljen prostor kako bi gasovi mogli da se kreću tom delu „zapremine“, što je situacija koja odgovara realnosti jer uzemljena elektroda manjeg poluprečnika ne naleže savršeno na zid komore. Prekidom linije na donjoj strani dodatne uzemljene elektrode je predstavljena rupa na njenoj površini koja je tokom konstrukcije napravljena kako bi napajana elektroda ostala vidljiva (dostupna) za optička merenja.



Slika 2.2.28 Ulazni fajl za flowsquare simulaciju na kome je predstavljen jedan presek asimetričnog reaktora. Plavom bojom je označeno mesto na kome gasovi ulaze dok je crvenom označeno mesto na kome oni napuštaju komoru.

Pored pomenute slike, pre početka simulacije je potrebno pripremiti još i tekstualni fajl koji ima unapred definisanu formu (grid.txt) a u kome se nalaze svi ostali podaci koji su potrebni za proračun. Među najvažnijim parametrima se nalaze brzine kojima gasovi u komoru ulaze i iz nje izlaze. U korišćenom režimu simulacije je moguće definisati vrednosti za samo jedan gas. Zbog toga smo za svaki pritisak sabrali ukupni protok argona i kiseonika, koji je na protokomerima zabeležen tokom eksperimenata, čime smo dobili totalnu zapreminu gasa koja u komoru ulazi u jedinici vremena (sccm). S obzirom da tokom eksperimenata ne dolazi do promene pritiska, ne menja se količina gasa, ista vrednost je uzeta i kao zapremina koja iz komore izlazi. Da bi se zapreminski protok preračunao za brzinu je korišćena relacija: $\frac{V}{t} = s * v$, gde je sa V obeležena zapremina, sa s površina otvora kroz koji gasovi ulaze i izlaze a sa v njihova brzina. U proračunu su korišćene iste vrednosti za dimenzije ulaznog i izlaznog otvora, iako je ulazno mesto nešto uže. Za vrednost prečnika od 5 cm je dobijena površina od 0,00196 m². Dodatno, potrebno je uneti i gustinu gasa. Ona je računata iz osnovne formule $PV=nRT$, gde je iskorišćena definicija da je $n=m/M$. S obzirom na to da je ulazna smeša sačinjena od 99 % molekulskog kiseonika, korišćena je njegova molarna masa odnosno 0,032kg/mol. Konačno, gustina se dobija jednačine $\frac{V}{m} = \frac{RT}{PM}$ odnosno $\rho = \frac{PM}{RT}$ gde je za univerzalnu gasnu konstantu uzeta vrednost od 8,31mol⁻¹K⁻¹ a za temperaturu 300 K. U tabeli 2.2.1 su prikazane vrednosti svih parametara koje su korišćene u računu.

Tabela 2.2.1 Vrednosti najvažnijih parametara koji su korišćeni prilikom simulacije protoka u asimetričnom reaktoru za tri različita pritiska.

p mTor r	p P a	proto k sccm	protok m ³ /s	v m/s	ρ kg/m ³
300	4 0	212	0,0000035 9	0,00183	0,00051 3
450	6 0	394	0,0000065 6	0,00335	0,00077
600	8 0	576	0,0000096 0	0,00489 8	0,001

Pored fizičkih veličina kojima se opisuje stanje sistema potrebno je, u istom fajlu, odabrati i podesiti određene vrednosti koje se tiču samih numeričkih procedura. U našim simulacijama su korišćene jednačine drugog reda u kombinaciji sa LW (Lax-Wendroff) metodom. Sa ovakvim odabirom se prostorno diferenciranje u i -tom smeru u tački prostora sa rednim brojem j obavlja kao:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_i = (f_{j+1} - f_{j-1})/(2\Delta x_i), \quad (2.17)$$

odnosno kao:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_1 = -(f_1 - f_2)/\Delta x_i, \quad (2.18)$$

ili u opštem obliku:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial x_i}\right)_N = (f_N - f_{N-1})/\Delta x_i. \quad (2.19)$$

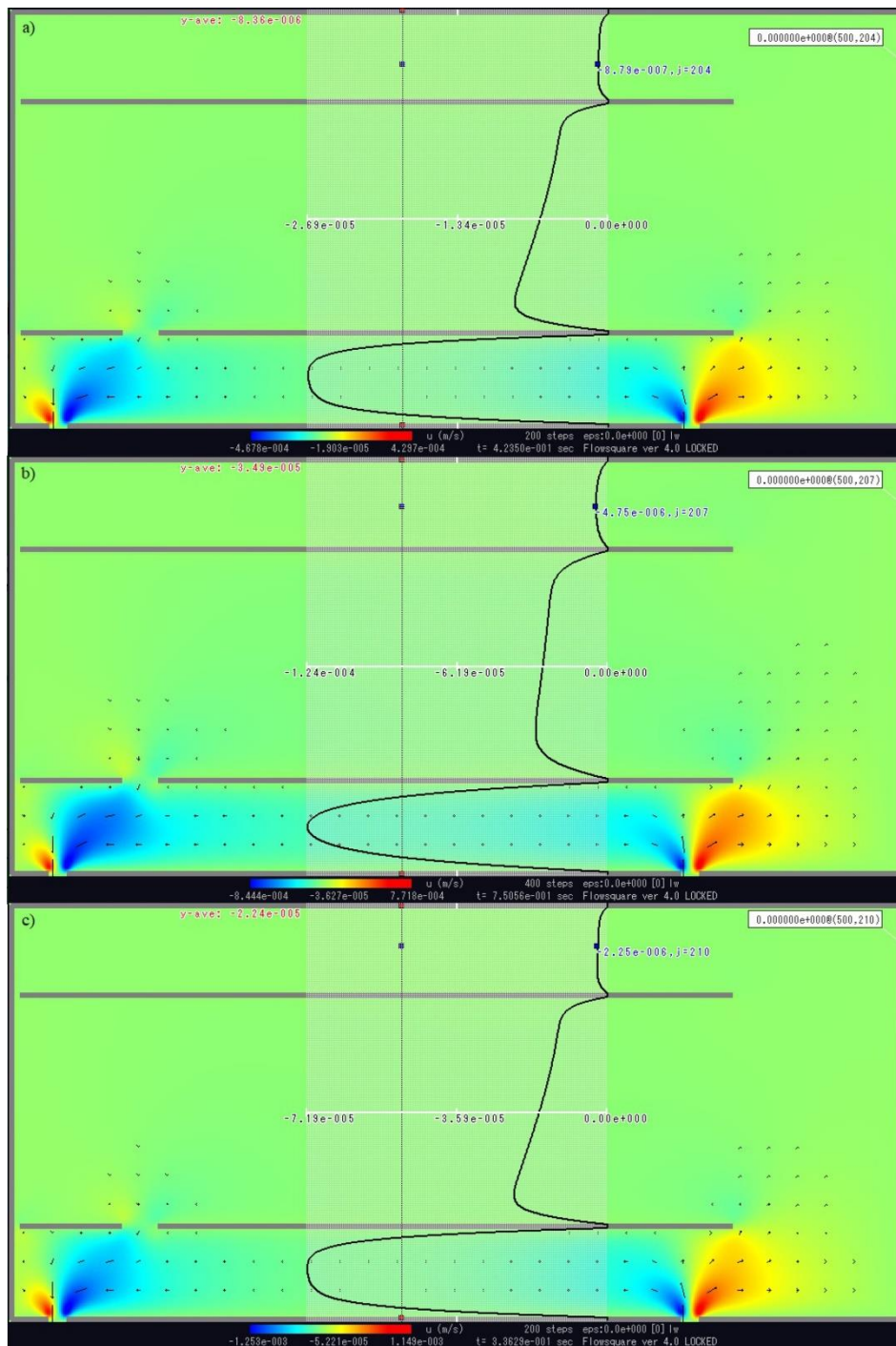
Promena nekog parametra f kroz vreme se računa primenom LW metoda kao integral u dva koraka:

$$f'_n = f_n + \frac{\partial f_n}{\partial t} \frac{\Delta t}{2} \quad (2.20)$$

i

$$f_{n+1} = f'_n + \frac{\partial f'_n}{\partial t} \Delta t. \quad (2.21)$$

Važno je naznačiti da je ovaj softverski paket relativno osetljiv na odabir numeričkih parametara poput vremenskog i prostornog koraka i vrednosti određenih numeričkih filtera. Pogrešnim odabirom ovih veličina dolazi do divergencije. Tada postaje nemoguće da se iz prethodno dobijenih rezultata izračunaju vrednosti u sledećem vremenskom koraku i dolazi do prekida simulacije. Vrednosti koje smo mi odabrali su rezultat velikog broja pokušaja da se dobiju najprecizniji rezultati a da simulacija ne počne da divergira.

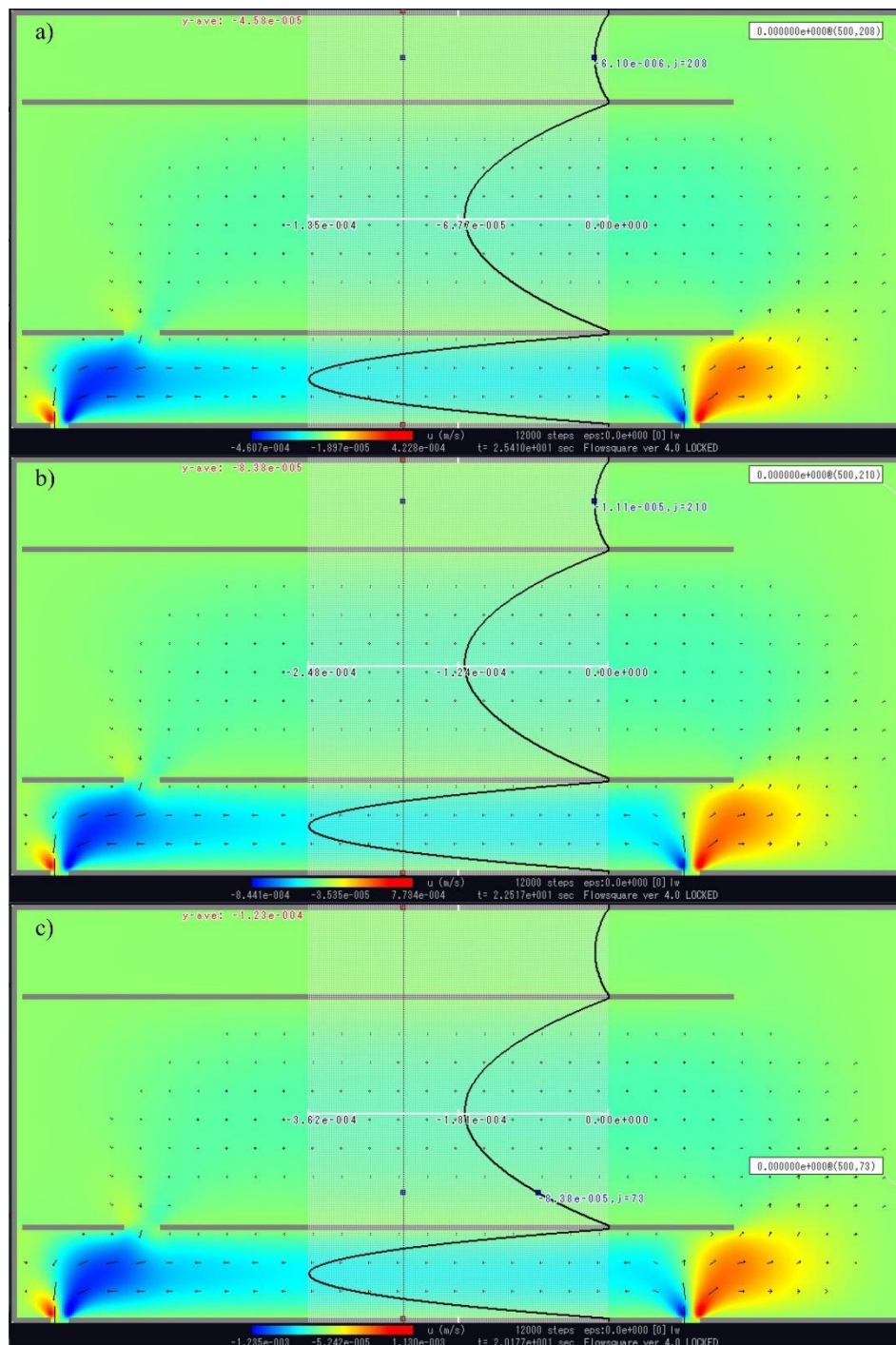


Slika 2.2.29 Brzina gasova kroz poprečni presek komore, koja je dobijena nakon 200 računskih koraka od početka simulacije za pritiske od a) 300 mTorr, b) 450 mTorr i c) 600 mTorr. Strelicama je označen ukupan smer kretanja dok je bojom označen intenzitet projekcije brzine u smeru s leva na desno.

Iako su za simulacije za sva tri pritiska unete iste vrednosti za vremenske i prostorne parametre proračuna, na slici 2.2.29 može se videti da je nakon 200 koraka u sva tri različita slučaja proteklo različito vreme. U programu je moguće odabrati da se kroz grafički prikaz rezultata pokazuju vrednosti jednog od nekoliko parametara. U našim proračunima je odabrana brzina u , odnosno horizontalna komponenta brzine čiji je pozitivan smer sa leva na desno. Takođe, strelicama je prikazana ukupna brzina gasa za određene oblasti prostora i to tako što strelica pokazuje smer kretanja dok njena dužina odgovara intenzitetu ukupne brzine. Na ovim slikama je prikazana i vrednost u

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

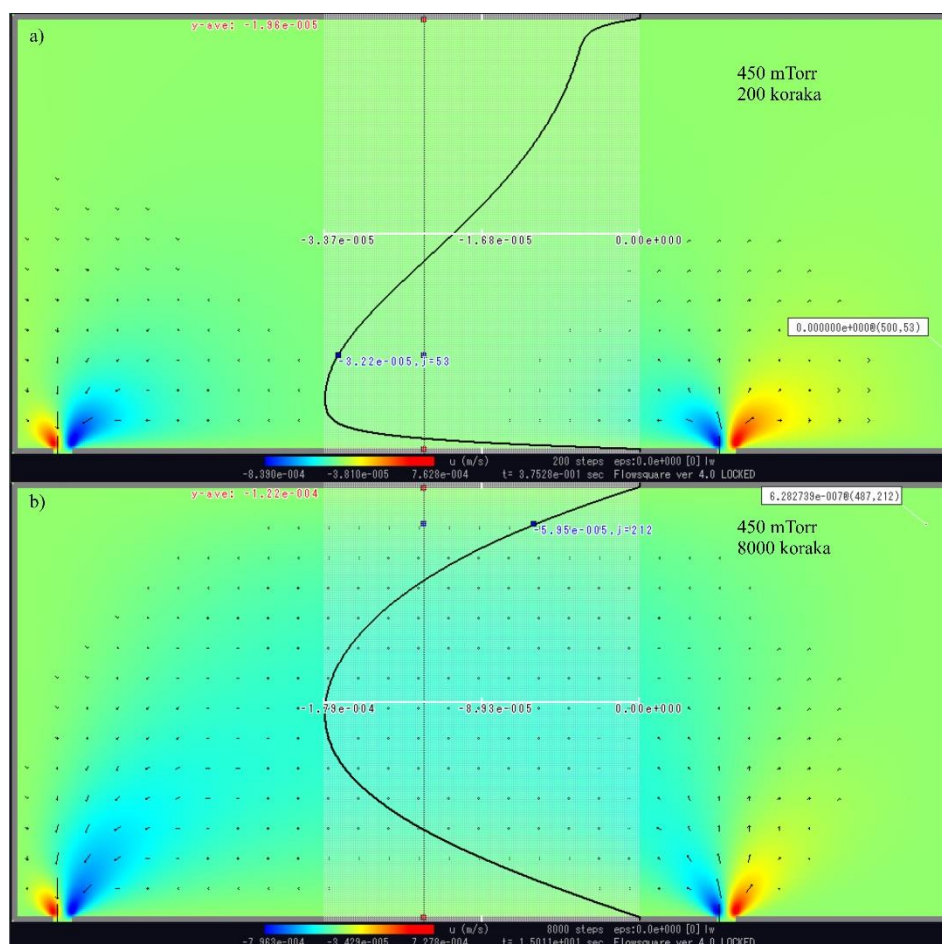
komponente brzine kroz poprečni presek. Pozicija ovog preseka je odabrana tako da se on nalazi između mesta na kojima gasovi ulaze i izlaze ali da ne bude u neposrednoj blizini ni jednog od njih. U trenutku simulacije koji je prikazan na slici 2.2.29 ni na jednom od tri pritiska nije još uvek uspostavljen stacionarni režim protoka. Ono što može da se primeti je da je brzina gasova značajno veća u oblasti između uzemljenih elektroda velikog i malog poluprečnika. S obzirom na to da su početni pritisci u svakoj tački prostora bili jednaki a da su brzine kojima gasovi u komoru ulaze i iz nje izlaze relativno male, tokom naših simulacija nije dolazilo ni do lokalnih promena u pritisku. Takođe, temperatura je bila ista u celoj unutrašnjosti reaktora.



Slika 2.2.30 Brzina gasova kroz poprečni presek komore, koja je dobijena nakon 12000 računskih koraka od početka simulacije za pritiske od a) 300 mTorr, b) 450 mTorr i c) 600 mTorr. Strelicama

je označen ukupan smer kretanja dok je bojom označen intenzitet projekcije brzine u smeru s leva na desno.

Nakon kratkog vremena, na samom početku simulacije, vrlo brzo počinje da raste brzina gasa i u centralnom delu reaktora. Stacionarni režim se, za sva tri pritiska, postiže nakon okvirno 12000 koraka. U simulaciji će do tog trenutka da prođe između 20 s, za pritisak od 600 mTorr, i 25 s, za pritisak od 300 mTorr. Daljim tokom simulacije ne dolazi praktično ni do kakve promene ukupnih brzina ali ni njenih projekcija na jedan od dva karakteristična smera. Raspodela brzina na jednom poprečnom preseku posle uspostavljanja stacionarnog režima je prikazana na slici 2.2.30. Brzine će i dalje biti najveće u prostoru između dve uzemljene elektrode, odnosno tamo gde je najkraći put između mesta za dovod i odvod gasova. U centralnom delu komore će se gasovi kretati nešto sporije ali njihove brzine sada iznose oko polovine brzina koja se postižu u prostoru između elektroda.



Slika 2.2.31 Brzine protoka gasova kada u komori nije bila postavljena dodatna uzemljena elektroda za pritisak od 450 mTorr nakon a) 200 i b) 8000 koraka simulacije.

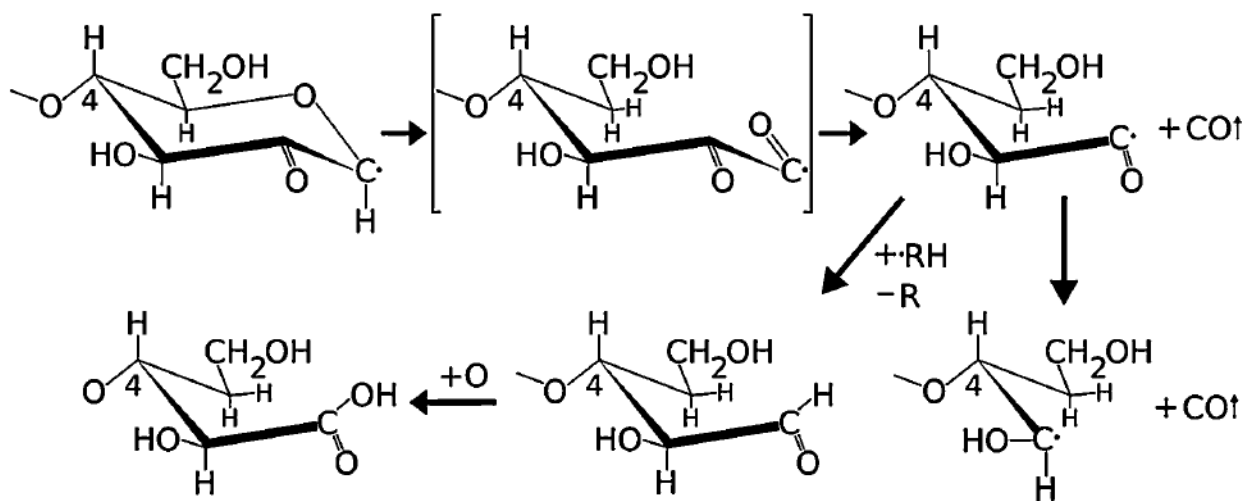
S obzirom na to da su raspodele brzina praktično identične za sva tri pritiska za situaciju kada u komori nije bila postavljena dodatna uzemljena elektroda, na slici 2.2.31 smo prikazali brzine samo za pritisak od 450 mTorr nakon 200 koraka i nakon uspostavljanja stacionarnog režima, odnosno nakon 8000 koraka. U početnom periodu simulacije će najveći deo gasova da se kreće uz sam zid komore. Međutim, sa protokom vremena će rasti brzine u centralnom delu reaktora, tako da će nakon uspostavljanja stacionarnog režima gasovi da se kreću laminarno, kao kroz bilo koju cev. Zanimljivo

je da će ukupne brzine biti nešto niže, čak i u centralnom delu, nego kada je u komori bila postavljena dodatna uzemljena elektroda.

Vidimo da ubacivanjem dodatne elektrode ne dolazi do suštinskog poremećaja u protoku gasova. Odnosno, pokazano je da razlike koje nastaju tokom merenja u ove dve različite konfiguracije nisu uzrokovane manjkom gasa u centralnom delu komore, odnosno u prostoru oko napajane elektrode, već da će one biti posledica različitog rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, promenjenog odnosa njihovih površina i, u slučaju masene spektrometrije, mesta na kome se vrši uzorkovanje čestica.

2.2.3 MASENA SPEKTROMETRIJA

U okviru ove glave će biti prikazani doprinosi atoma i molekula kiseonika u masenom spektru. Kiseonik je odabran zbog njegove važnosti u tretmanima tekstila. Kao što je rečeno u uvodu, tokom tretmana u plazmi se nagrizanjem stvaraju mikrostrukture koje utiču na hidrofilitnost površine, odnosno povećavaju je. Međutim, ukoliko se tretman obavlja baš u kiseoničnoj plazmi, na površini uzorka će nastati i funkcionalne grupe koje sadrže ugljenik [100], [146]. U pitanju su grupe, kao što su $-\text{OH}$, $-\text{C}=\text{O}$, $-\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}-$, $-\text{CHO}$, $-\text{COOH}$, koje zbog svoje polarne prirode dodatno povećavaju hidrofilitnost [100], [147], [148] i time omogućavaju lakšu i dugotrajniju adheziju materijala poput tekstilnih boja. Ovakve grupe se na polimerne površine obično ugrađuju u 3 koraka. Prvo će aktivne vrste u plazmi, bombardovanjem lanaca na površini, napraviti aktivne radikale [149]. Zatim dolazi do reakcije ovih radikala sa vrstama iz plazme i na kraju se funkcionalne grupe ugrađuju u polimerne lance, menjajući na taj način površinu uzorka. Jedan od načina na koji može doći do formiranja pomenutih grupa je, na primeru celuloze, prikazan na slici 2.2.32 [150].



Slika 2.2.32 Proces oksidacije celuloze i formiranje aldehidnih i karboksilnih grupa [150].

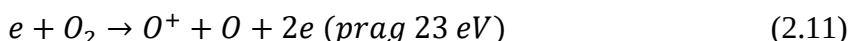
Dodatno, pobuđene kiseonikove vrste su posmatrane kako zbog svoje uloge u samom pražnjenju tako i zbog toga što utiču na biohemijske procese u tretiranim semenima. Pre svega, od interesa su nam $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ i $\text{O}_2(^1\Sigma^+_g)$ stanja čije su energije 0,98 eV i 1,627 eV [151]. Njihova detekcija masenim spektrometrom postala je moguća još sredinom 50.-ih godina [152], a poznato je da u gasnoj kinetici učestvuju kao donori energije [153]. S obzirom da su u pitanju metastabilna stanja, ona ne

mogu da deekscituju direktno u osnovno stanje. Međutim, u binarnim sudarima između molekula koji se nalaze u ovim stanjima ($2O_2(^1\Delta_g)$ ili $2O_2(b^1\Sigma_g^+)$ ili $O_2(^1\Delta_g)+O_2(b^1\Sigma_g^+)$) može da dođe do neelastičnih sudara u kojima kao finalni proizvod nastaju molekuli u osnovnom stanju [153], [154], koji će razliku u energiji pretvoriti u kinetičku. Zavisno od toga koji se radni gas koristi u pražnjenju, na sličan način može doći do depopulacije ovih stanja i u sudarima sa molekulima (poput O_2 , NO_2 , NO , $H_2...$) ili atomima (Ar) u nepobuđenom stanju [155]. Zanimljivo je da, zavisno od pritiska i koncentracije molekula u metastabilnim stanjima, njihovo prisustvo može da utiče i na elektronegativnost plazme odnosno da, na malim pritiscima, disocijativni zahvat tipa:



može da bude jedan od glavnih kanala za nastajanje O^- jona [156]. Do njihove deekscitacije može da dođe i na zidovima reaktora [155], [157]. Na ovaj način, prilikom tretmana bioloških uzoraka, molekuli iz plazme umesto zidu komore, svoju energiju mogu predaju tretiranom semenu. Ovo je veoma važan korak u tretmanima biljaka jer molekul kiseonika u singletnom delta stanju predstavlja signalni molekul. U biljkama uglavnom nastaje tokom procesa fotosinteze i to kada na list pada prevelika količina svetlosti pa višak energije molekul hlorofila predaje kiseoniku u osnovnom stanju [158]. Iako prevelika koncentracija ovog molekula može da pokrene signalne puteve koji će da izazovu nekrozu lista ili kompletne biljke [159], [160] $O_2(^1\Delta_g)$ ima i druge funkcije. Vrlo je toksičan za viruse i bakterije [161] pa se ponekad stvara i kao odgovor organizma kada postoji napad ovih patogenih. Može da pomogne biljci u procesu aklimacije na nove uslove [160], a u malim količinama pomaže i u regulaciji oksidativnog stesa [162]. Reaguje sa velikim brojem biomolekula uključujući masti, proteine i DNK [160] i učestvuje u aktivaciji određenih gena [163], [164]. U našim eksperimentima će biti ispitani doprinosi atomskog i molekulskog kiseonika na tri pritiska i u opsegu snaga od 0 do 700 W sa dve različite dimenzije uzemljene elektrode.

Merenja masenih spektara će biti rađena na dve energije jonizujućih elektrona odnosno na 70 eV i na 20 eV. Energija od 70 eV se koristi kao standardna energija na kojoj se vrše snimanja masenih spektara. Najvećem broju vrsta maksimumi preseka za jonizaciju se nalaze upravo na toj energiji, odnosno na toj energiji je jonizacija najefikasnija [19]. Druga energija jonizujućih elektrona je izabrana pošto se nalazi ispod praga za disocijativnu jonizaciju kiseonika, koji se nalazi na 23 eV [129] (jednačina 2.11). U tom slučaju su svi atomi kiseonika, detektovani od strane masenog spektrometra potekli iz pražnjenja a ne unutar jonizacione komore masenog spektrometra.



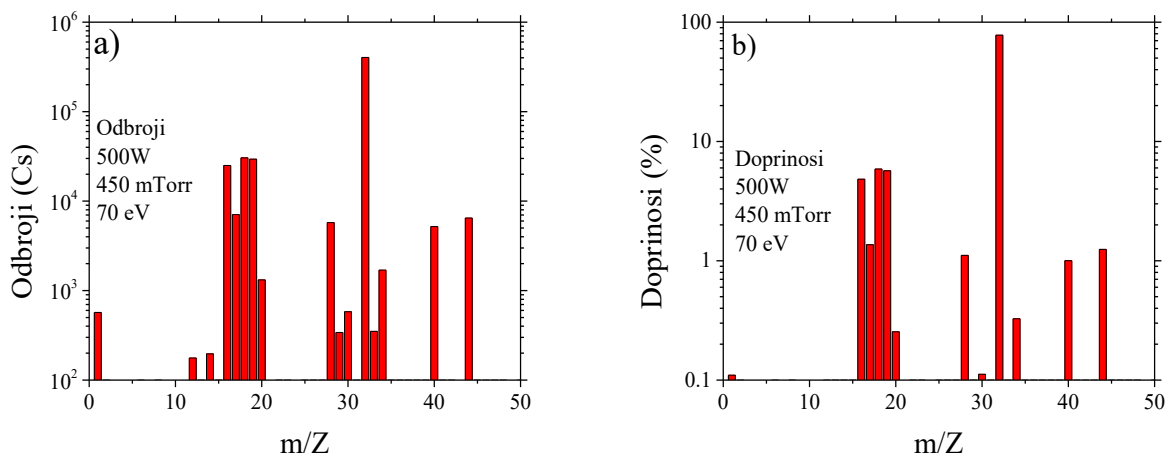
Snimanje masenih spektara je bilo bitno i zbog praćenja prisustva (doprinosa) argonovih atoma. Priprema sistema za masenu spektrometriju, protoka i smeše gasova je maksimalno smanjila uticaj nepoželjnih primesa, ali je bilo potrebno pratiti da li dolazi do promena tokom procesa merenja i koliko su te fluktuacije značajne.

2.2.3.1 Uzemljena elektroda većeg poluprečnika

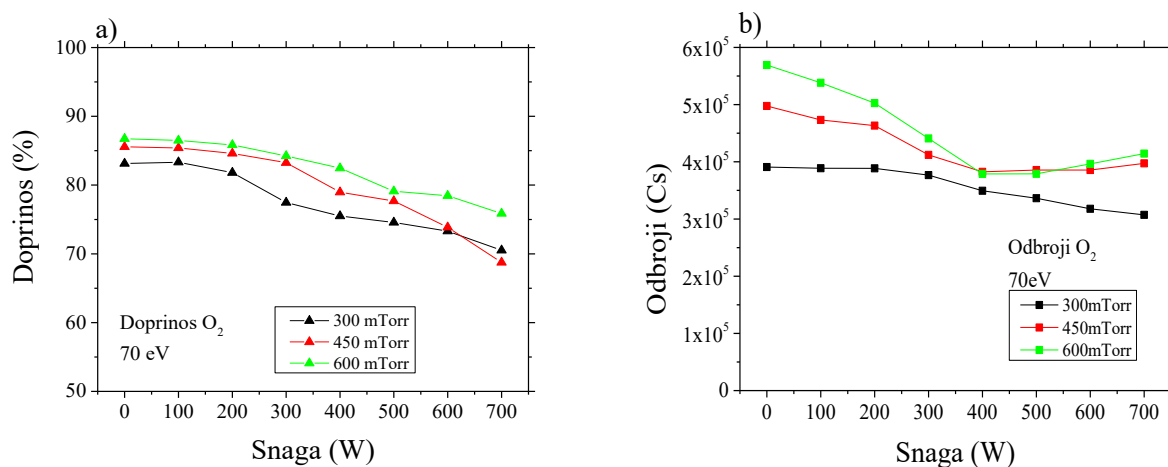
Na slici 2.2.28 se nalazi kompletan maseni spektar koji je snimljen na nominalnoj snazi pražnjenja od 500 W i na pritisku od 450 mTorr, dok je energija jonizujućih elektrona bila podešena na 70 eV. Rezultati su na slici 2.2.33 a) predstavljeni preko odbroja a na slici 2.2.33 b) preko doprinosa koje određeni odnos m/Z ima u ukupnom spektru (u procentima). S obzirom na to da je u pitanju energija jonizujućih elektrona koja je dovoljna da se izvrši disocijativna jonizacija mnogih molekula ali i da su na toj energiji najveće verovatnoće za procese jonizacije, u ovom spektru se nalazi nekoliko molekulskih vrsta a totalni odbroji su veliki. Molekulski kiseonik je dominantna vrsta, sa ukupnim doprinosom od oko 78 % ali su u značajnoj meri prisutne i vrste koje nastaju kao posledica cepanja većih molekula poput N (14 amu), O (16 amu), OH (17 amu) i H (1 amu). Iako je

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

izvršena procedura pripreme sistema za merenje, zbog toga što se vakuumiranje vrši samo mehaničkom pumpom, određene primese, poput vode i azota, su i dalje prisutne. Doprinos argona, koji je u smešu ubačen kako bi mogla da se vrše aktinometrijska merenja, iznosi oko 1 %.



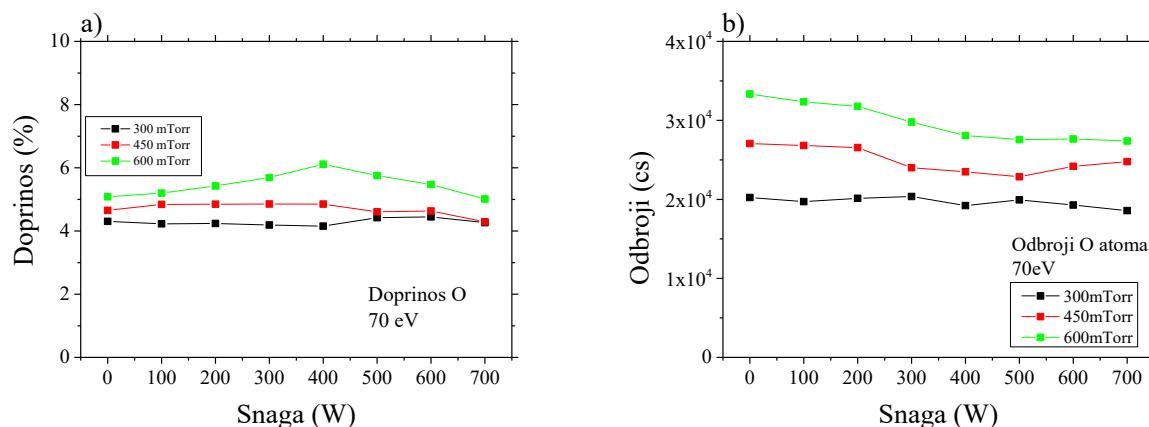
Slika 2.2.33 Maseni spektar neutralnih čestica snimljen na pritisku od 450 mTorr, na snazi od 500 W sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV prikazan preko a) ukupnih odbroja i b) relativnog doprinosa.



2.2.34 Doprinosi molekulskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

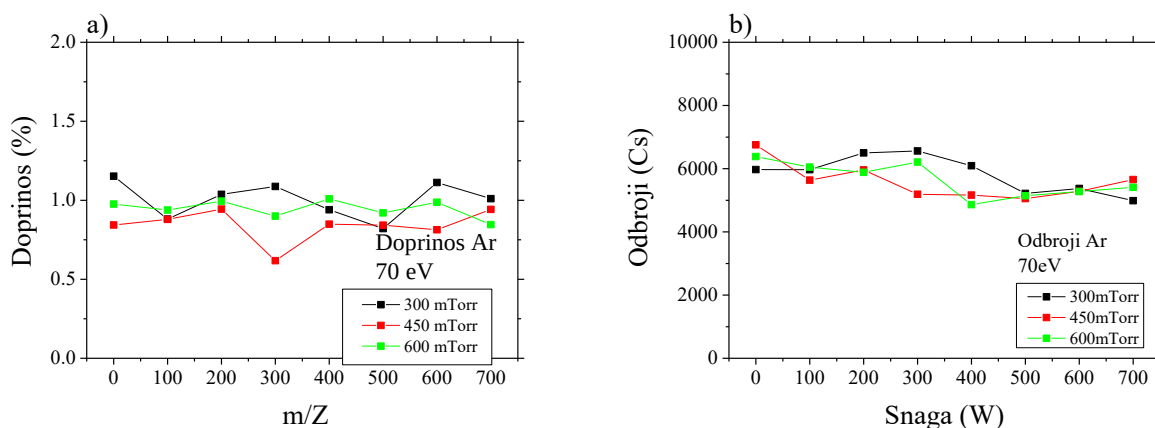
Zavisnost doprinosa molekulskog kiseonika od primenjene snage, koji je izmeren sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV, je prikazan na slici 2.2.34. Merenja su rađena na tri različita pritiska a rezultati su prikazani preko doprinosa na slici 2.2.34 a), a preko totalnih odbroja na slici 2.2.34 b). Kao što je i očekivano, doprinosi molekula opadaju sa povećanjem primenjene snage. S druge strane njihovi totalni odbroji na različitim pritiscima različito zavise od snage pražnjenja. Na najmanjem pritisku su odbroji praktično konstantni sve do snage od 300 W, posle čega počinju da opadaju. Na pritiscima od 450 mTorr i 600 mTorr do velikog pada dolazi na malim snagama posle čega odbroji ostaju konstantni ili polako rastu. Razlika u ponašanju doprinosa u procentima i ukupne količine molekula koji su izbrojani može da se objasni jedino time da na malim snagama odbroji

molekula opadaju nešto sporije nego odbroji drugih vrsta dok na velikim snagama, gde dolazi do rasta, oni rastu sporije nego ostale vrste. Na velikim snagama može da se očekuje i porast broja produkata disocijacije primesa kao što su recimo N ili OH ali i O atoma.



Slika 2.2.35 Doprinosi atome kisika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

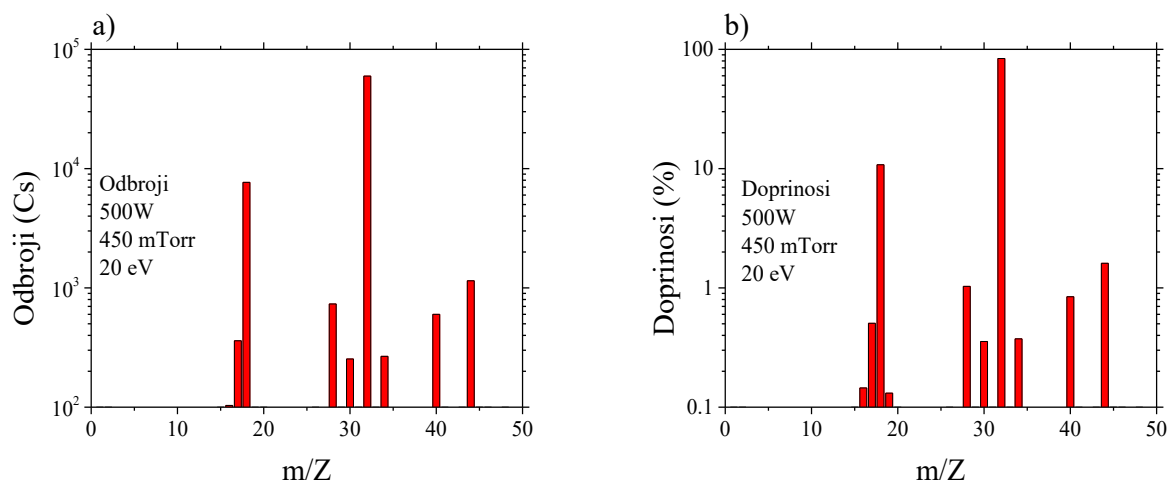
Udeo atome kisika u ukupnom masenom spektru, kao i njegova zavisnost od snage i pritiska, je prikazana na slici 2.2.35 a) dok je na slici 2.2.35 b) prikazano kako od istih parametara zavise njegovi totalni odbroji. Treba imati u vidu da na ovoj energiji jonizujućih elektrona veliki broj O atoma zapravo nastaje u jonizacionoj komori maseno-energijskog analizatora a ne u samoj komori za pražnjenje. Prilikom sudara elektrona visoke energije sa molekulom kisika, u procesu disocijativne jonizacije, nastaje O⁺ jon. S obzirom na to da prag za ovu reakciju iznosi 23 eV, sa energijom elektrona od 70 eV on je nadmašen nekoliko puta. Kao i kod molekula, veći odbroji ali i doprinosi su zabeležni na višim pritiscima. Na manjim pritiscima totalni odbroji slabo zavise od primenjene snage dok se na 600 mTorr primećuje određen pad. Maksimum doprinosa O atoma je zabeležen na pritisku 600 mTorr i snazi od 400 W, što su uslovi na kojima je zabeležen i najveći pad O₂ molekula.



Slika 2.2.36 Doprinosi argona u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

Smeša, 99 % O₂ + 1 % Ar, koja je korišćena tokom svih merenja u asimetričnom reaktoru velike zapremine je kontrolisana protokomerima. Na slici 2.2.36 a) se vidi da, uz male fluktuacije, doprinos argona u ukupnoj smeši praktično ne zavisi ni od pritiska ni od primenjene snage. Totalni odbroji argona imaju nešto komplikovaniju zavisnost od snage a njihov maksimum je, tokom pražnjenja, zabeležen na pritisku od 300 mTorr

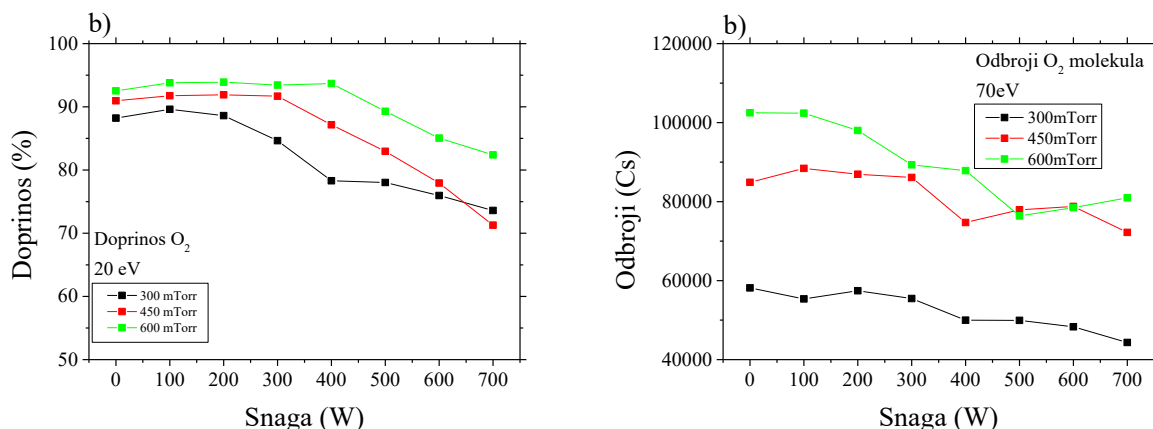
Jedan primer kompletnog masenog spektra neutralnih čestica koji je snimljen na snazi pražnjenja od 500 W i pritisku od 450 mTorr sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV je prikazan na slici 2.2.37. Sa leve strane slike (2.2.37a)) je prikazano kako ukupni odbroji zavise od mase čestica dok je sa desne (2.2.37 b)) prikazan isti spektar ali preko doprinosa koje određeni odnos m/Z ima u ukupnom spektru. Iako je i u ovom slučaju ispoštovana procedura pripreme za merenje, može da se primeti izvestan doprinos primesa poput vode, azota i ugljen dioksida. Kao što je i očekivano, najviše izbrojanih čestica pripada molekularnom kiseoniku dok se na drugom mestu nalazi voda. Argon, čiji je protok kontrolisan da iznosi 1 % protoka kiseonika se po relativnoj zastupljenosti nalazi na četvrtom mestu. Na masi, odnosno m/Z, od 44 su dobijeni odbroji koji su vrlo slični odbroju argona. Na toj masi mogu da se nađu, jednom jonizovane, dve molekulske vrste: CO₂ i N₂O.



Slika 2.2.37 Maseni spektar neutralnih čestica snimljen na pritisku od 450 mTorr, na snazi od 500 W sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV prikazan preko a) ukupnih odbroja i b) relativnog doprinosa.

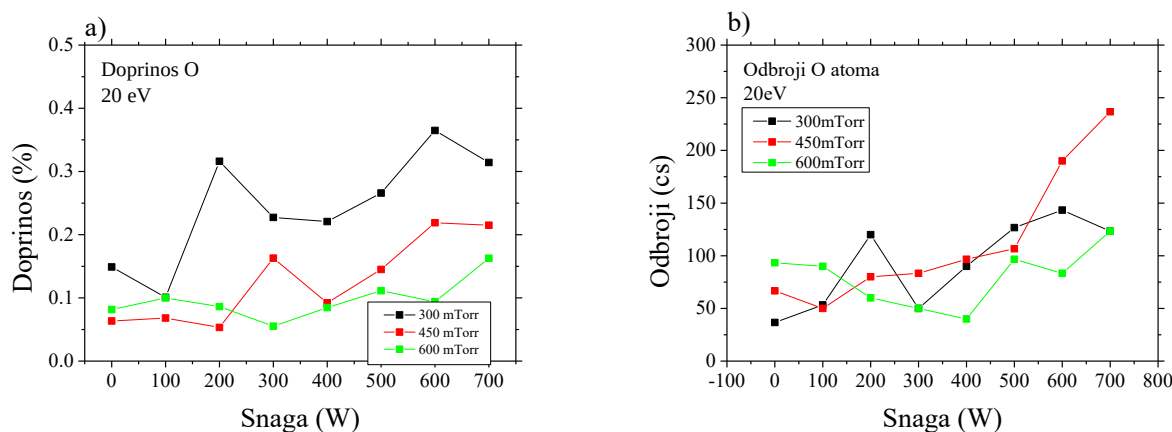
Doprinosi molekulskog kiseonika snimljeni su sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV i na slici 2.2.38 a) može se videti kako zavise od primenjene snage i pritiska. Odbroji, koji su dobijeni pri istim uslovima merenja i pražnjenja, su prikazani na slici 2.2.38 b). S obzirom da je ova energija elektrona ispod praga za disocijativnu jonizaciju i značajno ispod maksimalnog preseka kako za jonizaciju tako i za disocijaciju, može da se kaže da su doprinosi koji su izmereni na ovaj način nešto realniji odraz stanja u samom pražnjenju. Ono što je karakteristično je postojanje platoa, na manjim snagama, na kojima promena snage pražnjenja ne dovodi ni do kakvih promena u doprinosima O₂. Kao što smo primetili i prilikom merenja derivativnim sondama, kada u komori nije postavljena dodatna uzemljena elektroda, aktivni deo plazme zauzima samo prostor u neposrednoj blizini napajane elektrode. Povećanjem primenjene snage dolazi i do povećanja aktivnog dela plazme, što može da se primeti i vizuelnim osmatranjem. Kada je pražnjenje skoncentrisano uz samo napajanu elektrodu, disosovane ili pobuđene vrste kiseonika teško dolaze do masenog spektrometra, a energija jonizujućih elektrona od 20 eV nije dovoljna da se izvrši disocijativna jonizacija. Snaga na kojoj se efektivna zapremina plazme poveća dovoljno da ona dosegne otvor masenog spektrometra zavisi od

pritiska. Nakon ove granične vrednosti dolazi do opadanja prinosa molekulskog kiseonika, kako zbog povećane disocijacije na samom mestu na kome se nalazi otvor za uzorkovanje tako i zbog činjenice da će u maseni spektrometar sve više dospevati i molekuli koji se ne nalaze u osnovnom stanju i koji mogu da se disosuju i na energiji od 20 eV. Kao što je očekivano, ova granična snaga će biti najmanja na pritisku od 200 mTorr na kome opadanje prinosa molekulskog kiseonika počinje da se primećuje već na 200 W. Na pritiscima od 450 i 600 mTorr se ovo događa na snagama koje su, respektivno, veće od 300 W i 400 W.



Slika 2.2.38 Doprinosi molekulskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

Doprinosi atomskog kiseonika, koji su izmereni pri energiji jonizujućih elektrona od 20 eV, su prikazani na slici 2.2.39 a). Oni su sada značajno niži i nalaze se između 0,05 i 0,35 %. Veći doprinosi su, zbog lakšeg prenosa energije iz električnog polja na elektrone i sa elektrona na neutrane, izmereni na nižem pritisku. Povećanje snage pražnjenja, zbog veće verovatnoće da dođe do procesa jonizacije ili disocijacije dovodi do porasta doprinosa O-atoma. Njihovi totalni odbroji su prikazani na slici 2.2.39 b). Zbog toga što su ukupne vrednosti male, greška merenja je nešto veća pa na određenim uslovima dolazi do „odskakanja“ rezultata. Ipak, trend porasta sa povećanjem snage je jasno vidljiv.

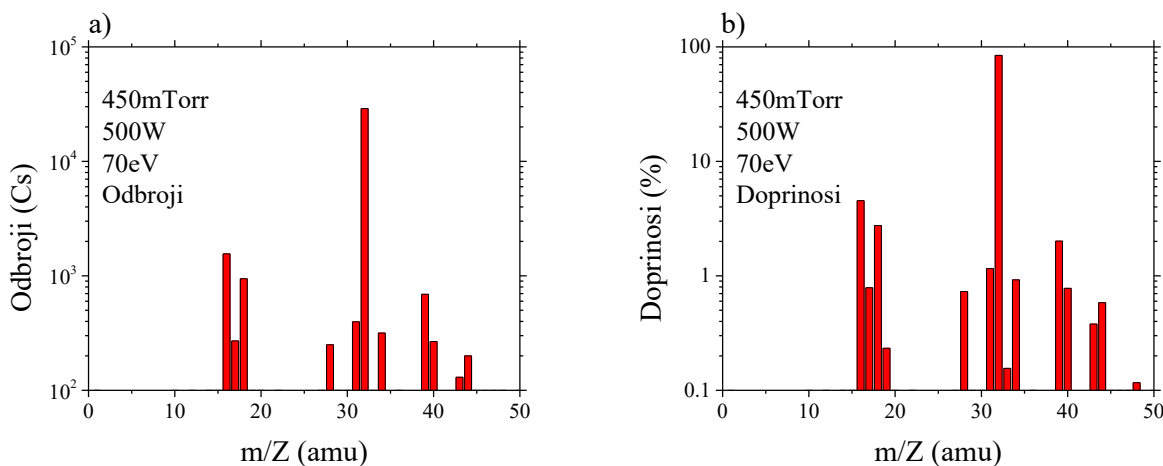


Slika 2.2.39 Doprinosi atomskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 20 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

I u ovim mernim uslovima, sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV, doprinosi argona su za sve pritiske i snage pražnjenja oscilovali oko vrednosti od 1 %.

2.2.3.2 Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika

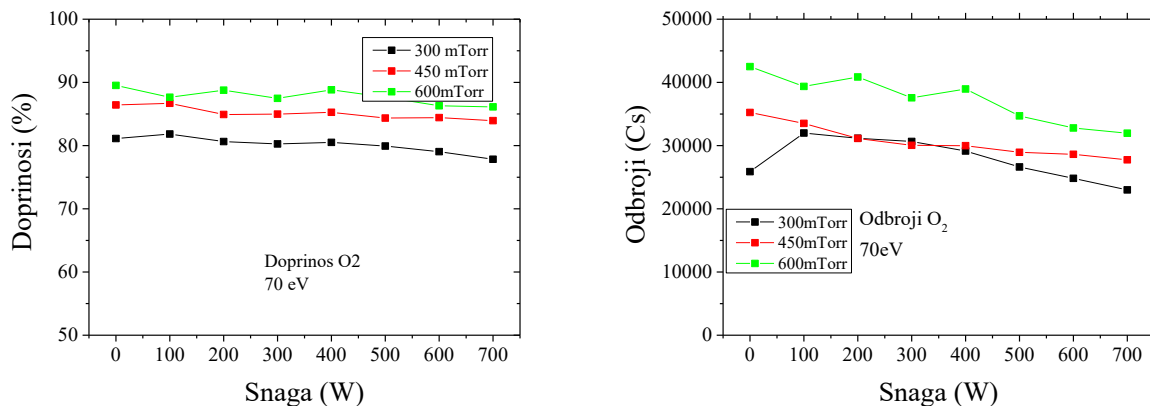
Primer masenog spektra koji je snimljen na pritisku od 450 mTorr sa nominalnom snagom pražnjenja od 500 W i energijom jonizujućih elektrona od 70 eV je, za slučaj kada je u komori bila postavljena dodatna uzemljena elektroda, prikazan na slikama 2.2.40 a) (preko odbroja) i 2.2.40 b) (preko doprinosa). U poređenju sa merenjima bez dodatne elektrode, u ovim spektrima se nalazi nešto manje vrsta a odbroji na pojedinačnim masama, odnosno odnosima m/Z , su za oko jedan red veličine manji. Postoje dva razloga zbog kojih u spektrima koji su mereni u ovoj geometriji uzemljene elektrode postoji manje primesa. Oni molekuli koji se zadržavaju na zidovima komore i koji polako desorbuju u njenu unutrašnjost, poput vode, će se pre svega naći u prostoru između dve uzemljene elektrode i biće dejstvom mehaničke pumpe, u najvećoj meri, izvučeni iz komore pre nego što dođu u oblast iz koje bi mogli da budu prikupljeni masenim spektrometrom. Dodatno, prilikom postavljanja uzemljene elektrode manjeg poluprečnika su zamenjene praktično sve gumice koje su odgovorne za održavanje vakuumu, dok su one koje nisu mogle da se zamene bile očišćene i ponovo postavljene. S obzirom na to da se komora između merenja ne otvara, ovim promenama u sistemu treba da se postigne manje ucurivanje gasova, pre svega azota i ugljen dioksida. Dominantna vrsta u ovom spektru je, takođe, molekulski kiseonik. Treba primetiti da njegov doprinos sada iznosi 84 % dok je pre postavljana dodatne uzemljene elektrode on iznosio 78 %.



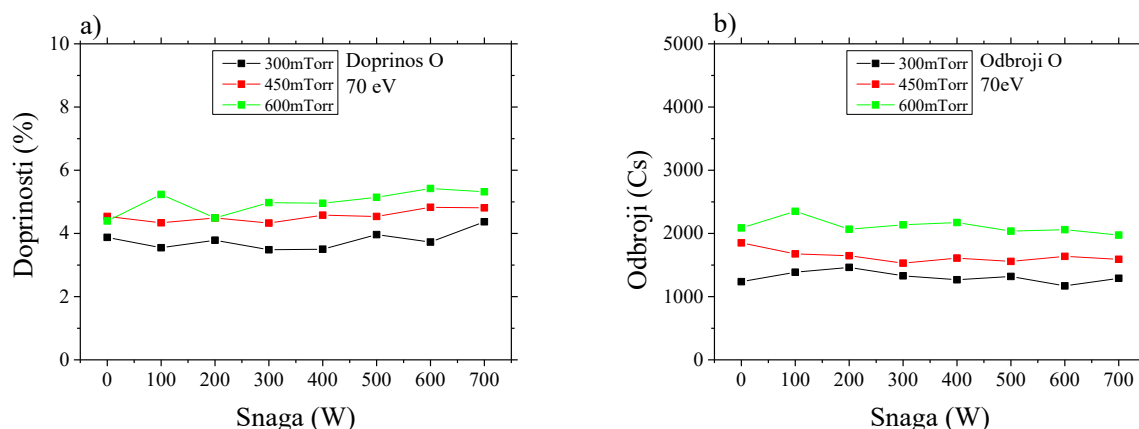
Slika 2.2.40 Maseni spektar neutralnih čestica snimljen na pritisku od 450 mTorr, na snazi od 500 W sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV prikazan preko a) ukupnih odbroja i b) relativnog doprinosa.

Doprinos molekulskog kiseonika u ukupnom masenom spektru koji je snimljen sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV je prikazan na slici 2.2.41 a). Dobijene vrednosti su za sve pritiske i snage nešto niže nego tokom merenja bez dodatne elektrode. Međutim, postoji velika razlika u zavisnosti ovih doprinosa od primenjene snage. Naime, povećanje snage će da dovede do izvesnog pada ali će on biti znatno manji nego kada dodatna elektroda nije bila korišćena. Za razliku od prethodno opisane konfiguracije kada je u datom opsegu snaga udeo molekula kiseonika u ukupnom

spektu čestica mogao da opadne i za celih 20 %, u ovakvoj konfiguraciji njegova promena, ni na jednom pritisku, nije veća od 5 %. Totalni odbroji O₂ molekula su prikazani na slici 2.2.41 b). Kao i u konfiguraciji sa velikom uzemljenom elektrodom, odbroji opadaju sa primenjenom snagom a rastu, kao i doprinosi, sa povećanjem pritiska na kome se merenje vrši.

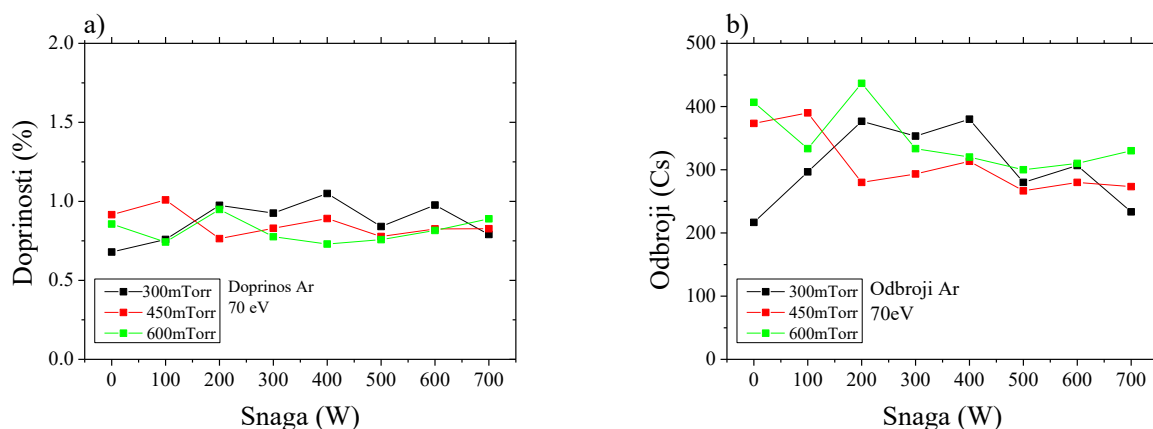


Slika 2.2.41 Doprinosi molekuskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda malog poluprečnika.



Slika 2.2.42 Doprinosi atomskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda malog poluprečnika.

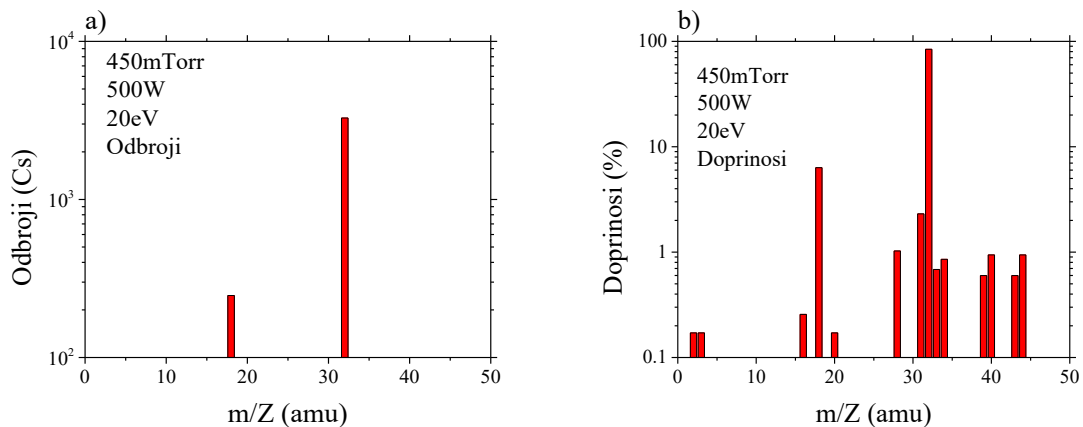
Na slici 2.2.42 a) je prikazano kako, sa dodatnom uzemljenom elektrodom, doprinosi atomskog kiseonika zavise od primenjene snage za tri različita pritiska, kada je energija jonizujućih elektrona bila podešena na 70 eV. Kao i u slučaju bez dodatne elektrode, doprinosi O atoma slabo zavise od primenjene snage iako može da se primeti trend blagog rasta. Kreću se između 3,5 i 5,5 %, što su takođe vrednosti koje su vrlo slične onima koje su dobijene u drugačijoj konfiguraciji uzemljene elektrode. Totalni odbroji, prikazani na slici 2.2.42 b), praktično uopšte ne zavise od primenjene snage dok su veći odbroji izmereni na većim pritiscima.



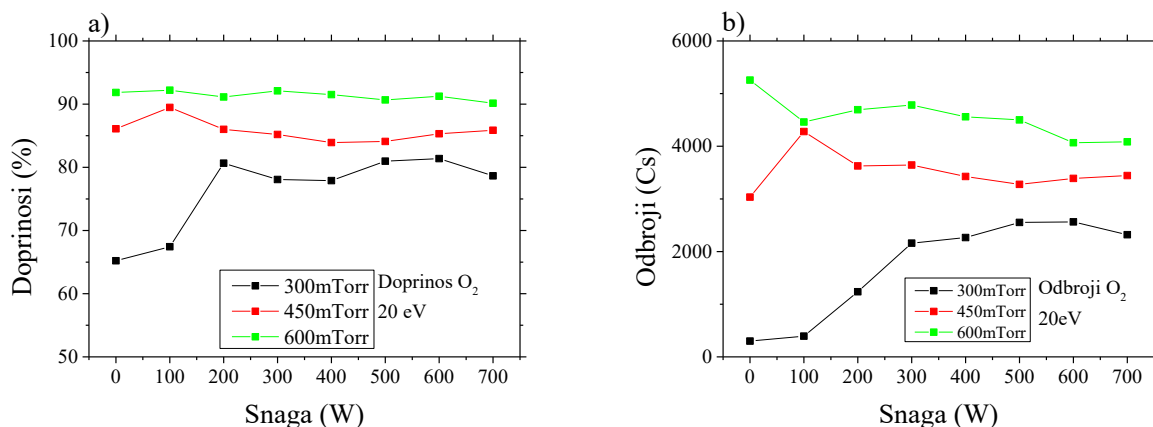
Slika 2.2.43 Doprinosi argona u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 70 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda malog poluprečnika.

Doprinosi argona se i u konfiguraciji sa dodatnom uzemljenom elektrodom, prilikom merenja sa energijom elektrona od 70 eV kreću oko 1 % a prikazani su na slici 2.2.43 a). Ukupni odbroji, prikazani na slici 2.2.43 b), su relativno mali i vrlo nepravilno zavise kako od snage tako i od pritiska.

Jedan primer masenog spektra za slučaj kada je u komori bila postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika je prikazan na slici 2.2.44, preko odbroja (2.2.44 a)) i preko doprinosa (2.2.44 b)). Snimljen je na pritisku od 450 mTorr i snazi od 500 W dok je energija jonizujućih elektrona bila fiksirana na 20 eV. Najdominantnija vrsta, kao i kada su merenja rađena sa elektrodom većeg poluprečnika, je molekularni kiseonik čiji doprinos iznosi skoro 95 % od svih detektovanih čestica. Sledeća vrsta po broju odbroja je voda sa oko 6 % udela u ukupnom spektru. Treća vrsta po zastupljenosti ima m/Z odnos od 31 i doprinos od nešto više od dva procenta. Sa oko 1 % udela u ukupnom spektru se nalaze još i vrste na masama od 28 (N_2), 34 (H_2O_2), 40 (Ar) i 44 (CO_2 i N_2O). Sve ostale vrste imaju doprinose koji su značajno ispod 1 %. U poređenju sa graficima na slici 2.2.37, na kojima su prikazana merenja u istim uslovima, ali u slučaju kada je korišćena uzemljena elektroda većeg poluprečnika, može da se primeti da su odbroji nešto niži ali i da je udeo kiseonika znatno veći, odnosno da je udeo ostalih vrsta u spektru niži. Jedan od razloga za ovakve razlike u rezultatima treba potražiti i u relativnom položaju otvora za uzorkovanje u odnosu na napajanje i uzemljenu elektrodu. Naime, tokom merenja sa uzemljenom elektrodom velikog poluprečnika, zavisno od primenjene snage i pritiska, otvor za uzorkovanje može da se nađe u aktivnom delu plazme. S obzirom na to da je telo masenog spektrometra uzemljeno, u tim uslovima se oko njega formira prielektrodna oblast u kojoj je električno polje veliko. To znači da će u jednom delu zapremine, ispred otvora za uzorkovanje, postojati oblast iz koje se joni usmeravaju prema njemu. Dodatno, kao što je rečeno u uvodu, zbog postojanja prielektrodne oblasti u kojoj elektroni dobijaju energiju pomeranjem njene granice, u toj oblasti će dolaziti i do predaje energije neutralnim česticama. To praktično znači da ispred samog otvora za uzorkovanje sada postoji „izvor“ pobuđenih čestica i jona, što se tokom merenja vidi kao spektar sa većim brojem vrsta i višim odbrojima. S druge strane kada je bila postavljena dodatna uzemljena elektroda, tako da se otvor za prikupljanje čestica nalazi praktično na njenoj površini, prielektrodna oblast se formira na celoj uzemljenoj elektrodi i biće znatno uniformnija. Električno polje će u tim uslovima biti manje, pa će u oblasti ispred masenog spektrometra elektroni gasu predavati znatno manje energije. To dalje znači da će se u prostoru ispred otvora za uzorkovanje nalaziti i neutrali sa manje energije, koje je tokom merenja teže jonizovati, što kao posledicu daje spektre sa manjim odbrojima, pogotovo za vrste koje nastaju kao proizvodi disocijacije.

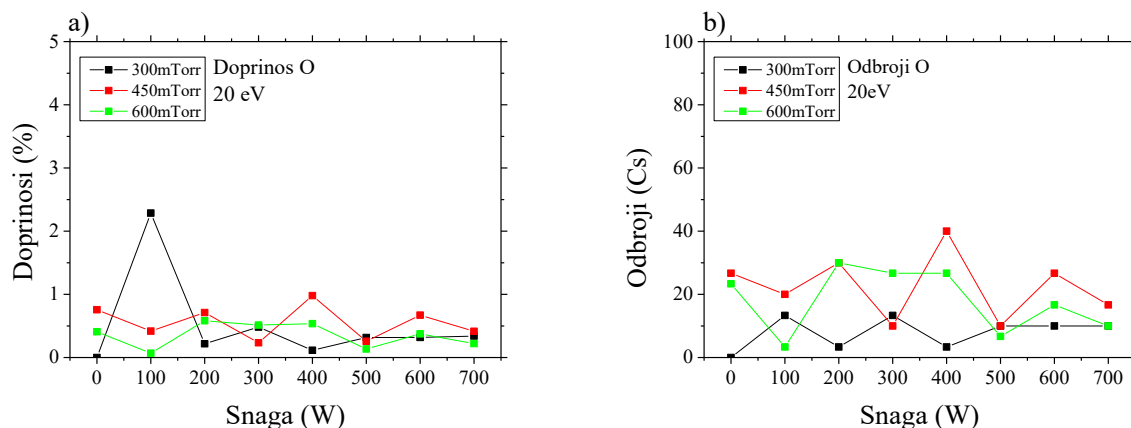


Slika 2.2.44 Maseni spektar neutralnih čestica snimljen na pritisku od 450 mTorr, na snazi od 500 W sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV prikazan preko a) ukupnih odbroja i b) relativnog doprinosa, uzemljena elektroda malog poluprečnika.



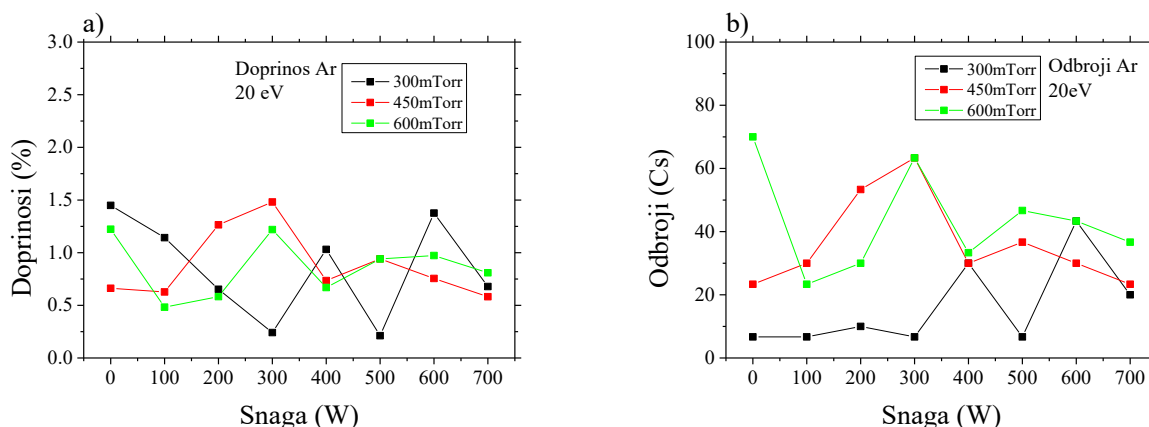
Slika 2.2.45 Doprinosi molekuskog kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 20 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

Kao što je napomenuto, zbog uslova pražnjenja može da se očekuje da će odbroji biti manji kada se snimanja masenim spektrometrom obavljaju u konfiguraciji sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika. Odbroji će dodatno da opadnu ukoliko se energija jonizujućih elektrona smanji sa 70 eV na 20 eV. Zbog toga što u dobijenim spektrima, pogotovo na malim snagama pražnjenja, detektovani signali postoje za svega nekoliko vrednosti m/Z, ponašanje određenih vrsta može da bude vrlo nepraktično pratiti samo preko u procenata zastupljenosti u ukupnom spektru. Na slici 2.2.45 a) su prikazani doprinosi molekuskog kiseonika koji su snimljeni sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV. Ono što odmah pada u oči je mali doprinos molekula u uslovima u kojima se očekuje da on bude veliki, na malim pritiscima i snagama. Ovo je, međutim, posledica načina na koji se doprinosi računaju. Na pritisku od 300 mTorr bez uključenog pražnjenja (0 W) i na snazi od 100 W su, pored minimalnog šuma i argona, u spektru su dobijeni samo O, H₂O i O₂. Bez uključene plazme je detektovano 0 atoma kiseonika, i 100 molekula vode. S obzirom da je tokom istog merenja izbrojano 300 O₂ čestica, dobijen je doprinos ove vrste od oko 65 % (zbog šuma i argona nije iznosio tačno 75 %). Sa povećanjem snage, na pritisku od 300 mTorr, rastu i odbroji molekula kiseonika sve do 300 W posle čega ostaju približno konstantni. I na pritiscima od 450 mTorr i 600 mTorr, osim na snagama od 0 W i 100 W, odbroji ali i doprinosi praktično ne zavise od primenjene snage.



Slika 2.2.46 Doprinosi atoma kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 20 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

Kako se sa energijom jonizujućih elektrona podešenom na 20 eV, nalazimo ispod praga za disocijativnu jonizaciju O_2 molekula, možemo da pretpostavimo da najveći deo atoma kiseonika koji se na ovaj način izmere potiče iz same plazme, odnosno da nisu nastali unutar masenog spektrometra. Doprinosi O atoma, koji su prikazani na slici 2.2.46 a), su u skoro svim uslovima manji 1 % i vrlo nepravilno zavise kako od primenjene snage, tako i od pritiska. Ovakve, komplikovane zavisnosti, dobijene su kao posledica malih odbroja O atoma, koji su prikazani na slici 2.2.46 b). Nešto veći doprinos na pritisku od 300 mTorr i snazi od 100 W rezultat je numeričke procedure i problema koji je opisan u prethodnom pasusu.



Slika 2.2.47 Doprinosi atoma kiseonika u zavisnosti od pritiska i primenjene snage, snimljeni na energiji jonizujućih elektrona od 20 eV predstavljeni preko a) procenta udela u ukupnom spektru i b) totalnih odbroja, uzemljena elektroda velikog poluprečnika.

Podsetimo da je argon u smešu gasova dodat samo u cilju omogućavanja primene metode optičke aktinometrije. Sa udelom od 1 % u ukupnom broju čestica on ne može značajno da utiče ni na plazma hemijske reakcije ni na energijski bilans čestica. Merenjem doprinosa masenom spektrometrijom potvrđeno je da ni u jednom od uslova pražnjenja ne dolazi do značajnog odstupanja od ove vrednosti i da se aktinometrijska metoda može primeniti uz pretpostavku koncentracije argona

od jednog procenta u ukupnoj koncentraciji čestica. Doprinosi i odbroji ove vrste koji su dobijeni sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV su prikazani na slikama 2.2.47 a) i b). Do oscilacija dolazi zbog istih razloga kao i kod atomskog i molekulskog kiseonika.

2.2.3.3 Zaključak

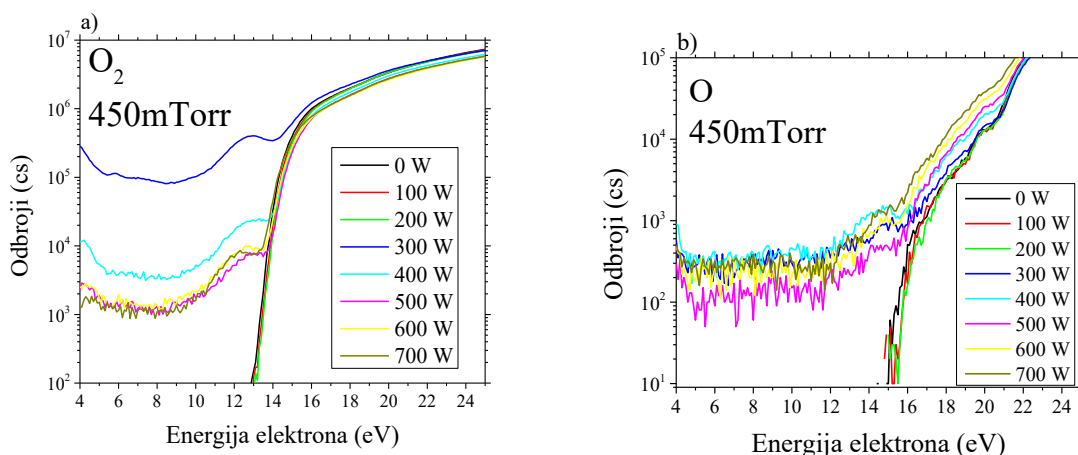
Maseno energijskim analizatorom je ispitivan sastav plazme kao i uticaj faktora poput primenjene snage i pritiska na doprinose ključnih vrsta u pražnjenju. Vrste koje su praćene su pre svega one čiji smo protok kontrolisali, odnosno molekuli kiseonika i atom argona ali i vrste koje mogu da nastanu u pražnjenju, poput atoma kiseonika, ili se u komori pojavljuju kao primese zbog nesavršenosti sistema. Merenja su vršena na dve energije jonizujućih elektrona i u dve konfiguracije uzemljene elektrode. Kada je bila korišćena uzemljena elektroda većeg poluprečnika, doprinosi molekula kiseonika su, nakon određene granične vrednosti koja je bila veća na većem pritisku, opadali sa povećanjem snage, za obe energije jonizujućih elektrona. Sa druge strane, kada je bila postavljena dodatna, manja, uzemljena elektroda doprinosi su mnogo manje zavisili od promene snage, pogotovo kada je energija elektrona bila podešena na 20 eV. U svim uslovima pražnjenja doprinosi O₂ molekula su bili veći na većem pritisku. Doprinosi atomskog kiseonika koji su mereni sa energijom jonizujućih elektrona od 70 eV praktično nisu zavisili od primenjene snage a dobijene su vrlo slične vrednosti u obe konfiguracije uzemljenih elektroda. Sa druge strane na energiji od 20 eV su dobijeni značajno manji doprinosi O atoma tokom merenja sa velikom uzemljenom elektrodom, ali su u toj konfiguraciji odbroji ove vrste bili mnogo veći. Pokazano je da se doprinosi argona, atoma koji je u smešu dodat samo kako bi omogućio primenu metode optičke aktinometrije, u svim uslovima pražnjenja, u obe geometrije uzemljenih elektroda i na obe energije jonizujućih elektrona kreću oko 1 %. Takođe je pokazano da, zbog procedure merenja i načina računanja, nije uvek praktično prikazivati spektre samo preko doprinosa, već ih je poželjno, uporedo, prikazati i preko ukupnih odbroja. Posebno je problematično kada su odbroji mali pa i male oscilacije odbroja jedne vrste mogu da se preslikaju u značajne promene doprinosa neke druge vrste.

2.2.4 MASENA SPEKTROMETRIJA PRAGA ZA JONIZACIJU

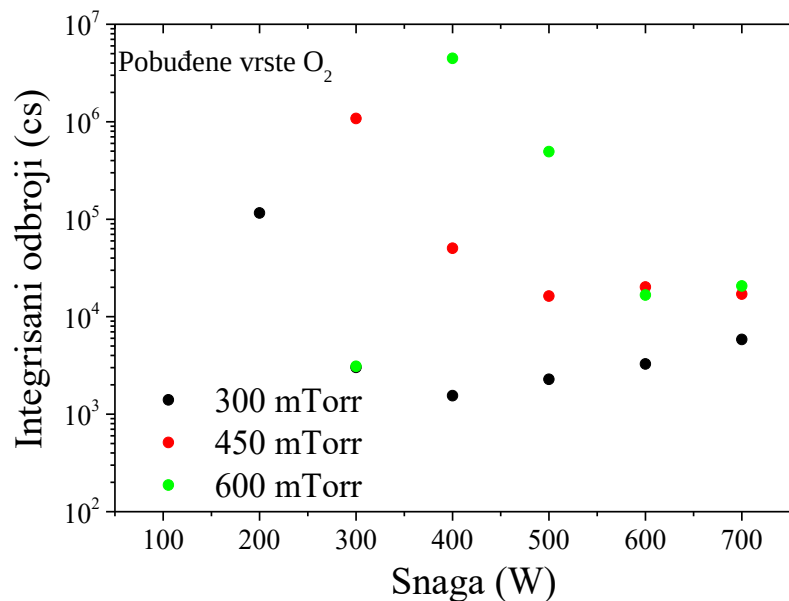
Obična masena spektroskopija može da nam pruži podatke o prisustvu određenih vrsta u našem pražnjenju i njihovom udelu u ukupnom masenom spektru. Međutim, kao što je rečeno na početku prethodne glave i u uvodu, prilikom tretmana osetljivih uzoraka kiseoničnim plazmama veliku ulogu igraju pobuđene čestice, pogotovo prilikom tretmana bioloških uzoraka [2], [165]. Primenom klasične masene spektrometrije, s obzirom da se jonizacija vrši sa elektronima fiksne energije, gubi se informacija o tome da li su neutrali pre jonizacije bili pobuđeni ili ne. S druge strane merenjem odbroja u zavisnosti od energije jonizujućih elektrona, ova informacija ostaje sačuvana. Da podsetimo, sa našom opremom nismo u mogućnosti da detektujemo konkretna pobuđena stanja, popust singletnog delta stanja molekula koje nas najviše interesuje, ali možemo da odredimo ukupan broj pobuđenih čestica određene vrste koje su prikupljene masenim spektrometrom. U ovoj glavi će biti analizirano kako broj pobuđenih atoma i molekula kiseonika zavisi od parametara pražnjenja kao što su pritisak i primenjena snaga.

2.2.4.1 Uzemljena elektroda većeg poluprečnika

Primeri kriva koje su dobijene snimanjem odbroja molekula i atoma kiseonika u zavisnosti od energije jonizujućih elektrona prikazani su na slici 2.2.48. Snimljene su na pritisku od 450 mTorr, na snagama od 0 W (ugašeno pražnjenje) do 700 W. Kada je plazma ugašena, potrebno je da energija elektrona bude veća od praga za jonizaciju kako bi pomenute vrste uopšte mogle da budu detektovane. Sve do snage pražnjenja od 300 W detekcija ovih vrsta ostaje nemoguća ukoliko elektroni nemaju dovoljno veliku energiju. Tokom merenja na masi od 32 amu signal se pojavljuje tačno na energiji od 12,6 eV što odgovara pragu za jonizaciju molekula kiseonika (2.2.48a)). Sa druge strane, na masi koja odgovara atomu kiseonika (2.2.48 b)) će, na malim snagama pražnjenja, odbroji da budu merljivi tek na oko 15 eV. Ta vrednost je od praga za disocijativnu jonizaciju veća za više od 1 eV. Ova razlika, između detektovanog i teorijskog praga za jonizaciju, bi u određenoj meri mogla da se pripíše grešci u određivanju energije elektrona. Ipak, po uputstvu proizvođača ona iznosi $\pm 0,5$ eV, što je manje od primećene razlike. Dodatno u našim merenjima za prag jonizacije molekula greška je manja i od 0,1 eV. Međutim, kada se merenje vrši nad fragmentima disocijacije efikasnost sistema opada u velikoj meri [166]. Naime, nakon sudara sa elektronom se deo energije troši na samu disocijaciju molekula dok se deo energije pretvara u kinetičku energiju fragmenata [167]. Pored toga, treba imati u vidu i da brzine atoma nakon ovog sudara imaju određenu raspodelu po uglovima [168] odnosno da su praktično izbačeni iz snopa neutrala. Podsetimo da se neutralne čestice, pre nego što se jonizuju, kroz sistem masenog spektrometra kreću samo zbog postojanja gradijenta pritiska.

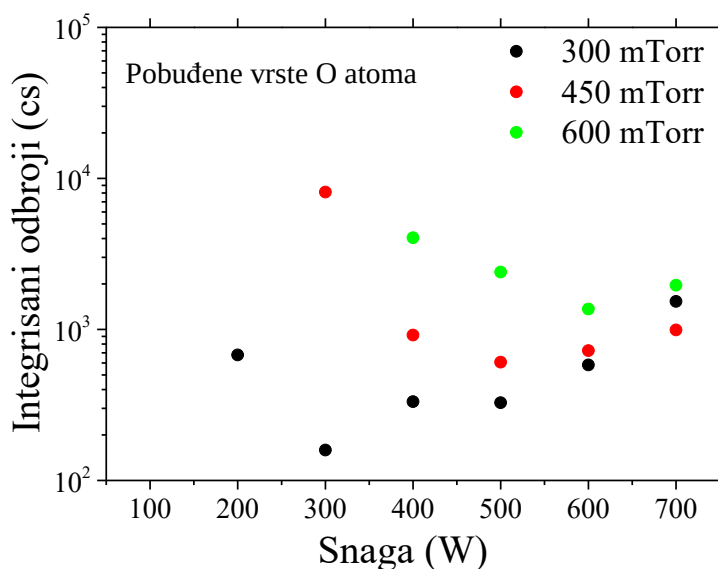


Slika 2.2.48 Odbroji u funkciji od energije elektrona snimljeni na različitim snagama pražnjenja za a) molekulski i b) atomski kiseonik na pritisku od 450 mTorr, uzemljena elektroda većeg poluprečnika



Slika 2.2.49 Integrirani odbroji pobuđenih molekula kiseonika u zavisnosti od snage i pritiska, uzemljena elektroda većeg poluprečnika

Integracijom kriva poput onih sa slike 2.2.48 a) od najmanje energije jonizujućih elektrona do praga za jonizaciju O₂ dobija se ukupni broj pobuđenih molekula koji su dospeli do otvora masenog spektrometra. Rezultati su prikazani na slici 2.2.49. Već smo pomenuli da je na malim snagama pražnjenja plazma skoncentrisana samo u maloj zapremini u neposrednoj blizini napajane elektrode. U takvim uslovima pobuđene čestice ne mogu da dođu do masenog spektrometra. Međutim, sa povećanjem snage detekcija pobuđenih vrsta postaje moguća. Treba primetiti da se na dva od tri pritiska na kojima su rađena merenja, maksimalni odbroji pobuđenih vrsta događaju upravo na tim minimalnim snagama koje su potrebne da njihova detekcija postane moguća. Na pritiscima od 300 i 450 mTorr se te granične vrednosti, ali i maksimalni odbroji pobuđenih vrsta, nalaze na 200 i 300 W respektivno. Međutim, na pritisku od 600 mTorr se minimalna snaga na kojoj je moguća detekcija nalazi na 300 W dok je najveći broj pobuđenih čestica izmeren na 400 W. Dalje povećanje primenjene snage, nakon što su postignuti maksimalni odbroji, dovodi do naglog opadanja količine pobuđenih molekula. Na pritisku od 600 mTorr taj pad iznosi čak dva reda veličine. Nakon početnog smanjenja, integrirani odbroji na sva tri pritiska dolaze do minimuma koji se nalaze 400 W (300 mTorr), 500 W (450 mTorr) i 600 W (600 mTorr). Dodatno povećanje snage će samo na najmanjem pritisku dovesti do sporog porasta izmerenih pobuđenih molekula, dok na druga dva pritiska neće dovesti do značajne promene.

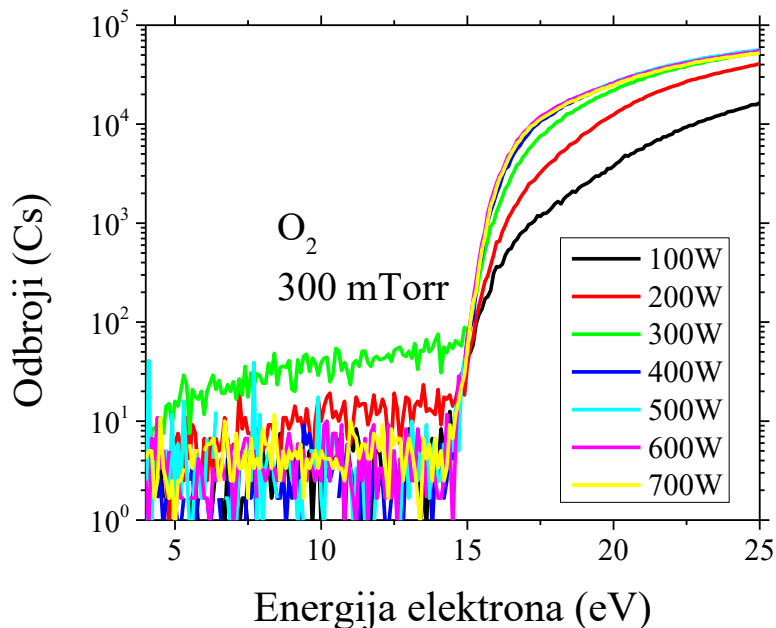


Slika 2.2.50 Integrirani odbroji pobuđenih atoma kiseonika u zavisnosti od snage i pritiska, uzemljena elektroda većeg poluprečnika

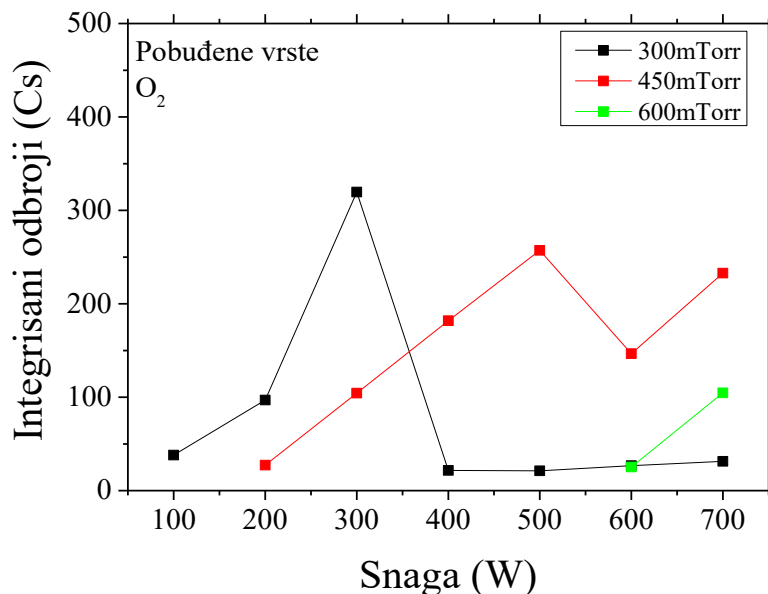
Integracijom krivi poput onih slici 2.2.48 b) dobijaju se odbroji pobuđenih O atoma. Njihova zavisnost od pritiska i primenjene snage je prikazana na slici 2.2.50. Kao i u slučaju molekula, postoje minimalne snage ispod kojih detekcija ovih vrsta nije moguća. Te minimalne snage iznose redom 200 W, 300 W i 400 W za merenja na pritiscima od 300 mTorr, 450 mTorr i 600 mTorr. Povećanje snage, kod atoma kao i kod molekula, u početku dovodi do naglog pada u broju pobuđenih čestica ali on u ovom slučaju neće biti veći od jednog reda veličine i najintenzivniji je na srednjem pritisku od 450 mTorr. Nakon što su dosegnute minimalne vrednosti, na svim pritiscima, integrirani odbroji će sa daljim povećanjem snage polako da rastu. Ukupni odbroji atoma su, zavisno od primenjene snage i pritiska, između 10 i 1000 puta manji od odbroja molekulskih pobuđenih vrsta. Takođe, u skoro svim uslovima merenja, više pobuđenih atoma je izmereno na višem pritisku.

2.2.4.2 Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika

Primeri krive zavisnosti odbroja molekula kiseonika od energije jonizujućih elektrona, koje su snimljene kada je u komori bila postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika, su prikazani na slici 2.2.51. Snimljene su na različitim snagama pražnjenja na pritisku od 450 mTorr. Iako su totalni odbroji relativno niski, znatno manji nego tokom merenja u pražnjenju sa uzemljenom elektrodom velikog poluprečnika, pobuđene čestice se pojavljuju već na 100 W primenjene snage, odnosno čim je pražnjenje uključeno. Situacija je značajno drugačija kada se meri zavisnost odbroja atoma kiseonika od energije jonizujućih elektrona. Iz razloga koji su opisani u prethodnom poglavlju se, dodavanjem uzemljene elektrode manjeg poluprečnika, u oblasti ispred otvora za prikupljanje čestica nalaze molekuli mnogo manjih energija. Upravo zbog toga su i njihovi odbroji značajno manji. Međutim, u konfiguraciji sa dodatnom elektrodom, nisu postojali uslovi pražnjenja (ni snaga ni pritisak) na kojima je detekcija atoma bila moguća ispred praga za jonizaciju.



Slika 2.2.51 Odbroji molekula kiseonika u zavisnosti od energije jonizujućih elektrona na pritisku od 300 mTorr i različitim snagama pražnjenja, uzemljena elektroda manjeg poluprečnika.



Slika 2.2.52 Integrirani odbroji pobuđenih molekula kiseonika u zavisnosti od snage i pritiska, uzemljena elektroda manjeg poluprečnika

Integrirani odbroji pobuđenih molekulskih vrsta su prikazani na slici 2.2.52 i znatno su drugačiji nego kad je merenje rađeno sa uzemljenom elektrodom velikog poluprečnika. Iako su odbroji značajno manji, pobuđene čestice, osim na najvećem pritisku, postaju merljive na nešto manjim snagama. Na pritiscima od 300 i 450 mTorr minimalne snage na kojima je detekcija moguća su za po 100 W manje nego tokom merenja sa elektrodom velikog poluprečnika i iznose 100 i 200 W. Međutim, na 600 mTorr, pobuđeni molekuli kiseonika postaju merljivi tek na snazi od 600 W. Čak i

u tim uslovima, odbroji su izuzetno mali. Maksimalni odbroj pobuđenih molekula, tokom merenja sa dodatnom uzemljenom elektrodom, je dobijen na snazi od 300W i na pritisku od 300 mTorr. Treba primetiti da je dobijena vrednost 2 reda veličine manja u odnosu na merenja na istom pritisku u prethodno opisanoj geometriji. Međutim, ukoliko se uporede totalni maksimumi koji su izmereni u dve različite konfiguracije uzemljenih elektroda, može se primetiti da su tokom merenja sa dodatnom elektrodom dobijene vrednosti koje su čak 5 redova veličine manje.

Pobuđene čestice kiseonikovog atoma u postavci sa manjom uzemljenom elektrodom nisu detektovane ni nakon višestruko ponovljenih merenja. S obzirom na to da rezultat nije bio drugačiji ni nakon merenja u kojima su parametri masenog spektrometra menjani u širokom opsegu, možemo sa sigurnošću da kažemo da u ovakvoj geometriji sistema one ili ne postoje u blizini uzemljene elektrode ili je njihov broj toliko mali da se one ne mogu detektovati opremom koja je nama na raspolaganju.

2.2.4.3 Zaključak

Merenjem prisustva pobuđenih vrsta atoma i molekula kiseonika je pokazano da veličina uzemljene elektrode ima veliki uticaj kako na njihove ukupne odbroje tako i na njihovu zavisnost od pritiska i primenjene snage. Korišćenjem uzemljene elektrode većeg poluprečnika dobijeni su odbroji pobuđenih vrsta kiseonikovog molekula koji su bili dva do pet redova veličine veći nego kada su merenja rađena sa postavljenom dodatnom, manjom, uzemljenom elektrodom. Takođe, pre postavljanja dodatnog uzemljenog cilindra su postojale minimalne snage ispod kojih se pobuđeni molekuli ne mogu detektovati. Na tim snagama je, osim na 600 mTorr izmeren i najveći broj pobuđenih O₂ molekula. S druge strane tokom merenja sa postavljenom dodatnom elektrodom su pobuđene čestice bile detektovane i na nešto manjim snagama, osim na najvećem pritisku, ali su njihovi odbroji bili znatno manji. Dodatna razlika je što je tokom korišćenja uzemljene elektrode velikog poluprečnika veći broj molekula bio izmeren na većem pritisku dok je u drugoj geometriji situacija bila obrnuta i maksimalni broj O₂^{*} molekula je dobijen na 300 mTorr. Najveća razlika između dve konfiguracije je ipak u prisustvu pobuđenih O atoma. Tokom merenja pre modifikacije komore su pobuđene atomske vrste imale zavisnosti od snage i pritiska koje su vrlo ličile na molekulske. Razlika je bila samo u totalnim odbrojima koji su, za atome, bili nešto niži. Međutim, kada je merenje rađeno u nivou uzemljene elektrode, ni u jednoj kombinaciji parametara pražnjenja (pritisk i snaga) pobuđeni atomi nisu detektovani. Do ovoga dolazi pre svega zato što je otvor za uzorkovanje, nakon postavljanja dodatne uzemljene elektrode, okružen efektivnim zidom komore na kome dolazi do rekombinacija atoma u molekule kiseonika. Ovaj fenomen je primećen i tokom merenja koncentracije atoma kiseonika katalitičkom sondom, kada je približavanjem zidu komore dolazilo do naglog pada koncentracije. Dodatni razlog za postojanje tako velike razlike u rezultatima leži i u relativnoj poziciji tačke na kojoj se vrši merenje. Naime, tokom pražnjenja sa elektrodom većeg poluprečnika se otvor za uzorkovanje masenog spektrometra nalazi u aktivnoj oblasti pražnjenja, dok se postavljanjem dodatne uzemljene elektrode merna pozicija nalazi praktično na uzemljenom zidu komore. S obzirom na to da je i maseni spektrometar uzemljen, prielektrodna oblast će se formirati ispred otvora za uzorkovanje i kada se on nalazi u nivou uzemljene elektrode i kada se nalazi u aktivnoj oblasti pražnjenja. Ove dve prielektrodne oblasti, koje nastaju oko masenog spektrometra za dve različite geometrije uzemljenih elektroda neće biti iste, što direktno utiče na razliku u energiji čestica koje se u ovim oblastima nalaze. Kao rezultat ova dva faktora, pre svega zbog blizine efektivnog zida komore, u nivou uzemljene elektrode, nisu uopšte detektovane pobuđene atomske vrste. To znači da ukoliko želimo da u ovakvom reaktoru obavljamo tretmane kojima pogoduje prisustvo pobuđenih kiseonikovih vrsta, bilo bi najbolje da uzorci stoje na postolju od provodnog materijala koje bi, kao i maseni spektrometar tokom merenja bez dodatne elektrode, bilo u električnom kontaktu sa uzemljenjem ali bi se njena gornja površina nalazila u prostoru između

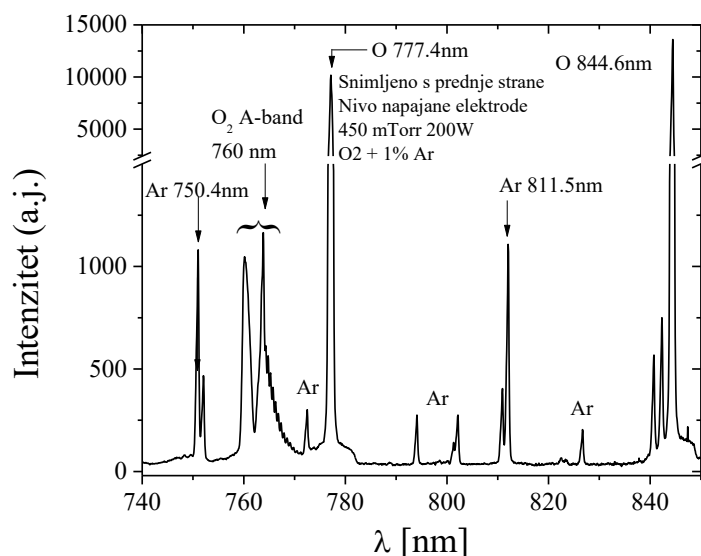
napajane i uzemljene elektrode. Međutim ukoliko se tretiraju osetljivi uzorci, što je bila i osnovna namena konstrukcije ovakvog reaktora, trebalo bi ih postaviti na samu uzemljenu elektrodu jer će na taj način u najvećoj meri biti zaštićeni od delovanja pobuđenih molekula i atoma.

2.2.5 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA I AKTINOMETRIJA

U ovom poglavlju će biti predstavljeni rezultati merenja optičkim metodama. Biće predstavljeni spektri koji su dobijeni metodom optičke aktinometrije ali i stepen disocijacije molekulskog kiseonika i apsolutna koncentracija atomskog kiseonika koji su dobijeni primenom tehnike optičke aktinometrije. Merenja su rađena snimanjem spektara sa prednje strane komore i kroz bočni prozor na komori. Takođe, svetlost je skupljana iz oblasti u nivou napajane elektrode i u nivou uzemljenog postolja za uzorke. Merenja su rađena u dve, već pomenute, konfiguracije uzemljene elektrode. Zbog rasporeda otvora na komori i geometrije dodatne uzemljene elektrode, bočna merenja u nivou uzemljene elektrode nismo bili u mogućnosti da uradimo.

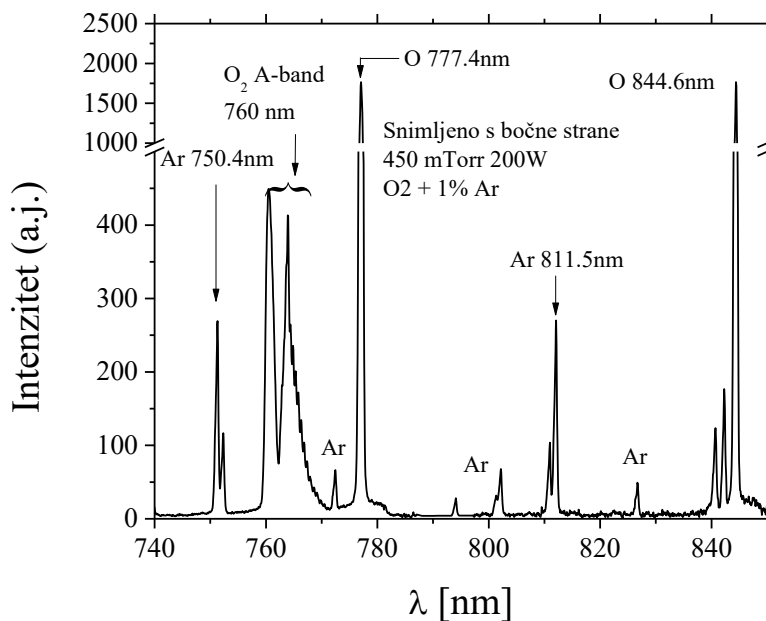
2.2.5.1 Uzemljena elektroda većeg poluprečnika

Princip rada i mogućnosti aktinometrijske metode su objašnjene u uvodnoj glavi disertacije i u poglavlju 2. glave koja se bavila eksperimentalnom postavkom. U našim eksperimentima je ova metoda korišćena za merenje disocijacije O_2 molekula i koncentracije O atoma. Kao aktinometar, gas poznate koncentracije, je korišćen argon čija je koncentracija računata iz jednačine stanja idealnog gasa. Merenjima masenom spektrometrijom je pokazano da može da se pretpostavi da će ukupni sadržaj argona iznositi 1 % ukupne koncentracije čestica u komori. Odnosno, pretpostavili smo da parcijalni pritisak argona iznosi 1 % ukupnog pritiska.



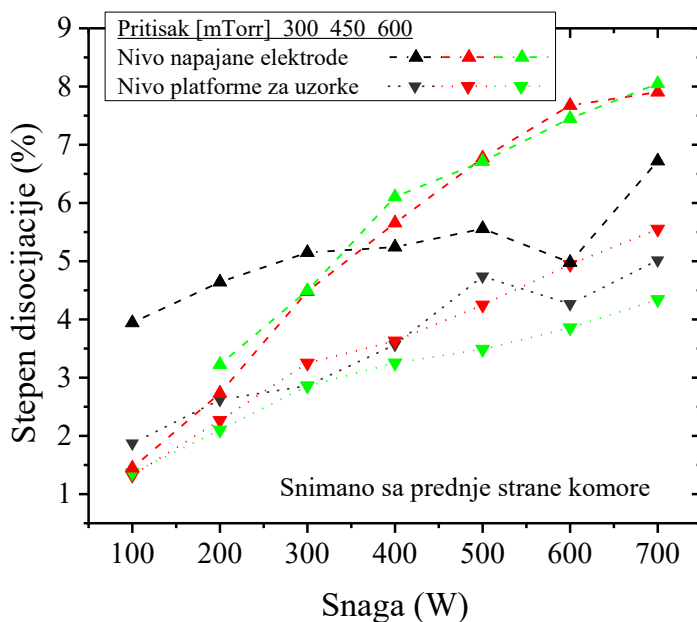
Slika 2.2.53 Emisioni spektar snimljen sa prednje strane komore (450 mTorr, 200 W) u nivou napajane elektrode sa naznačenom molekulskom trakom kiseonika i atomskim linijama kiseonika i argona.

Na slici 2.2.53 nalazi se spektar emisije zračenja iz našeg pražnjenja koji je snimljen sa prednje strane komore. Svetlost je prikupljana iz oblasti oko napajane elektrode na pritisku od 450 mTorr dok je snaga pražnjenja iznosila 200 W. Vidljivo je prisustvo molekulske trake kiseonika i nekoliko intenzivnih linija atomskog kiseonika i argona. Najintenzivnije linije argona nalaze se na 750,4 nm i 811,5 nm dok se intenzivno zračenje O atoma odvija na talasnim dužinama od 777,4 nm i 844,6 nm. Vidljivo je još nekoliko argonovih linija ali, zbog slabog intenziteta, one nisu uzete u razmatranje.



Slika 2.2.54 Emisioni spektar snimljen sa bočne strane komore (450 mTorr, 200 W) u nivou napajane elektrode sa naznačenom molekulskom trakom kiseonika i atomskim linijama kiseonika i argona

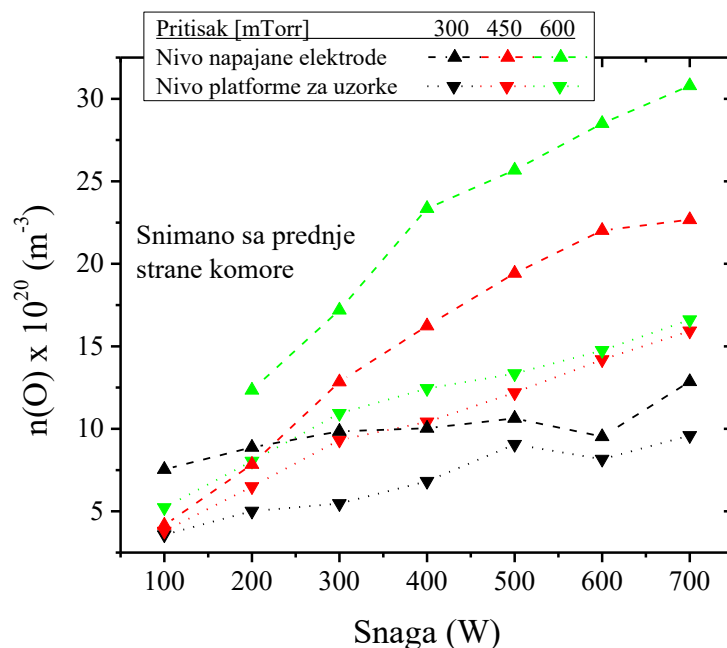
Optički spektar u istom opsegu talasnih dužina i za iste uslove pražnjenja, ali koji je snimljen kroz bočni prozor na komori je prikazan na slici 2.2.54. Iako je intenzitet meren u arbitrarnim jedinicama, jasno je da je intenzitet zračenja koji izmeren kroz bočni prozor znatno manji nego kada je snimanje obavljeno sa prednje strane komore. Ovo nije neočekivan rezultat jer tokom snimanja sa prednje strane komore se svetlost prikuplja iz oblasti koja dugačka koliko i elektroda, dok se kroz bočni prozor vidi samo jedan njen mali deo. Podsetimo se da je elektroda dugačka 1,5 m a da je komora, od zida do zida, široka ukupno 117 cm. Takođe svetljenje, vidljivo golim okom, je skoncentrisano samo u oblasti pražnjenja u neposrednoj blizini napajane elektrode. Međutim, iako je intenzitet zračenja na ovoj poziciji manji, iste četiri atomske linije dominiraju u spektru. U našim aktinometrijskim merenjima će biti korišćena linija atomskog kiseonika koja se nalazi na 844,6 nm i linija argona koja se nalazi na 811,5 nm.



Slika 2.2.55 Stepen disocijacije O₂ molekula dobijen iz spektroskopskih snimaka sa prednje strane komore na tri različita pritiska. Podaci su dobijeni iz snimaka napravljenih u nivou elektrode (trouglovi koji pokazuju na gore) i u nivou platforme za uzorke (trouglovi koji pokazuju na dole)

Zavisnost stepena disocijacije molekulskog kiseonika od primenjene snage je prikazana na slici 2.2.55 za tri različita pritiska i dve merne pozicije. Spektri su snimani sa prednje strane komore u nivou napajane elektrode i u nivou postolja za uzorke. Zbog veličine i pozicije prozora u nivou postolja za uzorke i veličine komore, u efektivni prostorni ugao koji je obuhvaćen snimanjem sa ove pozicije je u jakoj maloj meri dolazila emisija iz oblasti oko elektrode, pa praktično celokupna snimljena emisija potiče iz oblasti u kojoj nema intenzivnog svetljenja. Stepenn disocijacije, na malim snagama, u nivou platforme za uzorke je vrlo sličan za sva tri pritiska. Međutim, sa povećanjem snage se vidi i jasnija razlika u stepenu disocijacije zavisno od pritiska. U nivou postolja za uzorke je najviše molekula disosovalo na pritisku od 450 mTorr na snazi pražnjenja od 700 W kada je stepen disocijacije iznosio oko 5,5 %. Nešto veća disocijacija je izmerena u nivou napajane elektrode. Na najmanjem pritisku je zavisnost od primenjene snage slaba i sve do 600 W se kreće između 4 i 5 %. Veliki skok se događa tek na snazi od 700 W kada je stepen disocijacije dostigao 6,7 %. Na dva veća pritiska su, za sve primenjene snage, dobijene skoro identične vrednosti i kreću se od minimalnih 1,4 % na snazi od 100 W i 450 mTorr do maksimalnih 8 % na pritisku od 600 mTorr i snazi od 700 W. Ukoliko stepene disocijacije uporedimo sa onima koji su dobijeni primenom masene spektrometrije, vidimo da su aktinometrijskom metodom dobijene nešto veće vrednosti. Sa energijom jonizujućih elektrona od 20 eV je dobijeno svega 0,3 % atomskog kiseonika u ukupnom masenom spektru dok je na energiji od 70 eV njegov udeo iznosio maksimalnih 6%. Velika razlika u stepenima disocijacije izmerenim sa ove dve metode u nivou postolja za uzorke može da se objasni različitim oblastima u kojoj se parametar meri i samom geometrijom komore. Naime, aktinometrijom se određuje ukupni stepen disocijacije u nekoj zapremini integracijom signala duž linije posmatranja dok se masenom spektrometrijom uzorkuje u jednoj maloj zapremini, odnosno praktično u jednoj tački prostora. Takođe, treba imati u vidu i da se postolja za uzorke, u poređenju sa otvorom za uzorkovanje masenog spektrometra, nalazi na nešto većoj udaljenosti od napajane elektrode. Sa druge strane, iako je tokom snimanja emisije iz plazme na poziciji platforme gornji deo prozora bio maskiran, kako bi se prikupilo što manje svetlosti iz delova komore koji su blizu napajane elektrode, zbog velikih dimenzija reaktora nije bilo moguće postaviti sabirno sočivo i spektrometar na takav način da se to potpuno spreči.

Takođe, određena količina svetlosti može da dođe do detektora nakon refleksija sa unutrašnje strane reaktora.

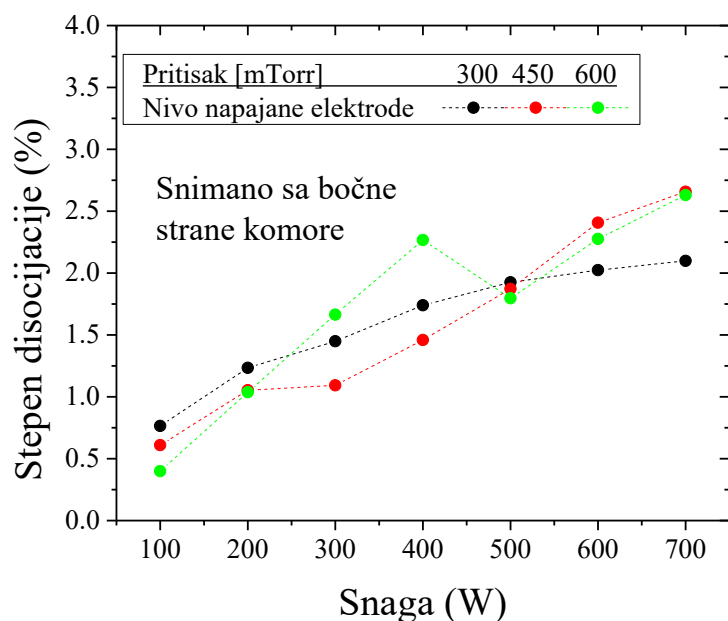


Slika 2.2.56 Koncentracija O atoma dobijena aktinometrijom iz spektroskopskih snimaka sa prednje strane komore na tri različita pritiska. Podaci su dobijeni iz snimaka napravljenih u nivou elektrode (trouglovi) i u nivou platforme za uzorke (obrnuti trouglovi)

Koncentracija atomskog kiseonika u zavisnosti od snage, na sva tri pritiska i obe merne pozicije sa prednje strane komore, je prikazana na slici 2.2.56. U nivou postolja za uzorke su dobijene vrlo slične vrednosti koncentracija na pritiscima od 450 i 600 mTorr. Koncentracija O atoma raste sa povećanjem primenjene snage i, na ovoj mernoj poziciji, će imati maksimalnu vrednost od $1,6 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Na pritisku od 300 mTorr je zavisnost od snage nešto manje izražena iako je primetan pozitivan trend tako da je maksimum dobijen na snazi od 700 W i iznosi $9,6 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Na najmanjem pritisku, mereno u nivou napajane elektrode, je zavisnost od snage još slabije izražena tako da se u celom opsegu ona kreće između $7,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ i $1,29 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Značajno veće koncentracije O atoma su dobijene na pritisku od 450 mTorr na kome dostižu maksimalnu vrednost od $2,27 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Ipak, uz izraženu zavisnost od primenjene snage, najveća koncentracija atomskog kiseonika u našem reaktoru je dobijena na pritisku od 600 mTorr. Dobijena je na snazi pražnjenja od 700 W i iznosi $3,08 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$.

Merenja koncentracije atomskog kiseonika su u ovom reaktoru, u nešto drugačijim eksperimentalnim uslovima, obavljena katalitičkom sondom [169] koja meri koncentraciju atoma kiseonika u jednoj tački. Naime u pražnjenju u vazduhu kada je sonda bila na jednakoj udaljenosti od napajane elektrode kao i postolja za uzorke, na snazi od 500 W i pritisku od 600 mTorr, dobijena je vrednost koncentracije od oko $1 \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$. Aktinometrijskom metodom su, za iste uslove, dobijene vrednosti koje su za dva reda veličine veće. Jedan od razloga za ovoliku razliku leži i u činjenici da je koncentracija molekulskog kiseonika u korišćenim radnim gasovima bila drugačija. Pored toga što je parcijalni pritisak O_2 molekula manji, drugačiji sastav radnog gasa podrazumeva i različitu raspodelu energija kako za elektrone tako i za teže čestice, što kao posledicu daje drugačiju količinu O atoma u reaktoru. Ovo, međutim, ne može da bude dovoljan razlog za tako veliko neslaganje. Dodatni uzrok leži i u primenjenim dijagnostičkim metodama. Naime, iako je direktno poređenje

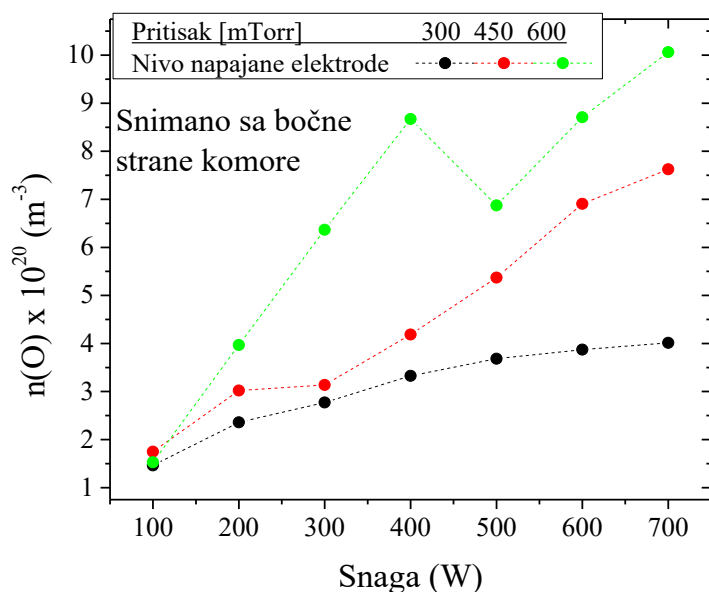
lokalnog merenja sondom i aktinometrijske metode koja daje prostorno usrednjene i integralne vrednosti nemoguće, možemo da pretpostavimo dva uzorka koji dovode do ovako velike razlike u rezultatima. S jedne strane vrednost koncentracije dobijene aktinometrijskom metodom, je verovatno malo precenjena, kako zbog integracije duž pravca posmatranja tako i zbog svetlosti koja je prikupljena iz drugih delova reaktora zbog njegovih dimenzija. Sa druge strane, pre merenja katalitičkom sondom je poželjno njenu površinu izložiti visokoj temperaturi kako bi se ona adekvatno aktivirala. Malo potcenjene vrednosti koje su dobijene katalitičkom sondom mogu da se jave i kao posledica toga što u našoj laboratoriji nismo mogli da postignemo dovoljno velike temperature. Potvrdu pretpostavke da su vrednosti disocijacije O_2 molekula i koncentracije atomskog kiseonika koje su dobijene aktinometrijskom metodom nešto veće od realnih, na velikim udaljenostima od napajane elektrode, možemo da nađemo i poređenjem sa predstavljenim rezultatima masene spektrometrije. Iako je masena spektrometrija takođe lokalna metoda i otvor za uzorkovanje kod masenog spektrometra se nalazi na nešto manjem rastojanju od napajane elektrode nego platforma za uzorke, dobijeni stepen disocijacije (odnosno doprinos atomskog kiseonika u ukupnom spektru) je takođe za ceo red veličine manji u poređenju sa aktinometrijskim merenjima. Treba imati na umu da rezultati aktinometrijske metode i masene spektrometrije, opet zbog suštinskih razlika u metodi merenja, ne mogu direktno da se porede ali je ipak određene paralele između njih moguće povući.



Slika 2.2.57 Stepen disocijacije O_2 molekula dobijen iz spektroskopskih snimaka sa bočne strane komore na tri različita pritiska

Stepen disocijacije koji je izmeren aktinometrijskom metodom, snimanjima kroz bočni prozor na komori, je prikazan u zavisnosti od primenjene snage i pritiska na slici 2.2.57. Na sva tri pritiska će povećanje primenjene snage dovesti do povećanja stepena disocijacije. Dobijene vrednosti su nešto niže od onih koje su dobijene snimanjima sa prednje strane komore u nivou elektrode i više nego duplo niže od rezultata dobijenih iz spektara sa nivoa napajane elektrode. Ovo je posledica geometrije reaktora, odnosno oblasti iz koje je svetlost prikupljana. Bočnim snimanjima se svetlost prikuplja iz prielektrodne oblasti napajane elektrode, iz aktivnog dela plazme uključujući i delove koji su daleko od napajane elektrode ali i iz prielektrodne oblasti uzemljene elektrode. Ovo su oblasti u kojima se koncentracije atomskog i molekulskog kiseonika značajno menjaju ali je jasno da će, zbog udaljenosti od napajane elektrode, u najvećem delu ove zapremine koncentracija molekula biti značajno veća od

koncentracije atoma. Poređenjem linija koju emituju ove dve vrste će se posledično dobiti manji stepen disocijacije. Na malim snagama stepen disocijacije za sva tri ispitana pritiska je sličan, dok su najveće razlike, za različite pritiske, dobijene na snazi od 700 W. Stepenn disocijacije na pritisku od 300 mTorr najmanje zavisi od primenjene snage i u ukupnom opsegu se promeni od 0,75 do 2,1 %. Osim na snagama od 300 i 400 W stepen disocijacije na dva viša pritiska, 450 mTorr i 600 mTorr, je praktično identičan. Kreće se od oko 0,5 % na najmanjoj primenjenoj snazi do nešto više 2,6 % na najvećoj snazi.



Slika 2.2.58 Koncentracija O atoma dobijena iz spektroskopskih snimaka sa bočne strane komore na tri različita pritiska

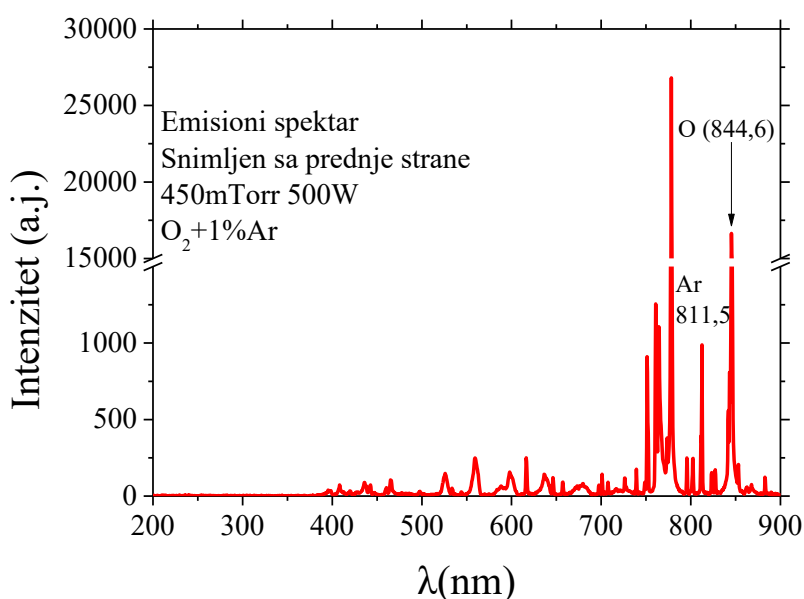
Koncentracija atomskog kiseonika u zavisnosti od snage na sva tri pritiska, dobijena iz spektara koji su snimljeni kroz bočni prozor, je prikazana na slici 2.2.58. Dobijene koncentracije imaju nešto izraženiju zavisnost od pritiska, odnosno veće koncentracije su izmerene na većem pritisku. Jedino na najmanjoj snazi pražnjenja, od 100 W, su na sva tri pritiska dobijene skoro iste vrednosti od oko $1,5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Na 600 mTorr postoji izražen minimum koncentracije na 500 W posle čega će, sa daljim povećanjem snage, i koncentracija atomskog kiseonika nastaviti da raste. Kao i stepen disocijacije, i vrednosti apsolutne koncentracije atomskog kiseonika su manje kada je merenje obavljano kroz bočni prozor u odnosu na ona koja su obavljanja kroz prednji, duž napajane elektrode.

2.2.5.2 Uzemljena elektroda manjeg poluprečnika

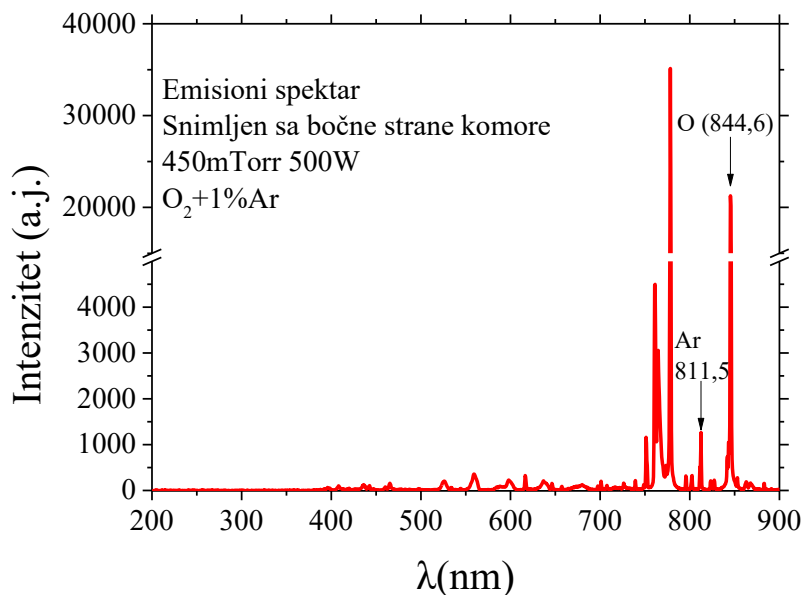
Tokom aktinometrijskih snimanja, kada je u komori bila postavljena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika, korišćen je spektrometar OceanSight Maya 2000 sa optičkim vlaknom (M114L02) i sočivom (Ocean Optics UV74). Sočivo je propusno za talasne dužine u opsegu od 185 nm do 2005 nm i poseduje adapter koji omogućava pričvršćivanje optičkog vlakna u žiži sočiva. Tokom merenja je bilo postavljeno uz sam prozor komore na odgovarajućem stalku. U opsegu talasnih dužina od 200 do 900 nm korišćeno vlakno propušta 99 % svetlosti a nalazi se u omotaču čiji je spoljašnji prečnik 3 mm a unutrašnji 1 mm sa numeričkom aperturom od 0,22. CCD detektor u

spektrometru je namenjen za snimanje spektara u oblasti između 165 i 1100 nm, u okviru koje se nalaze i talasne dužine koje nas zanimaju, odnosno linija kiseonikovog atoma na 844,6 nm i linija argona na 811,5 nm. Nakon snimanja signala a pre dalje analize urađena je korekcija intenziteta u zavisnosti od kvantne efikasnosti sistema. S obzirom na to da je korišćena drugačija oprema za snimanje emisionog spektra nego u slučaju uzemljene elektrode velikog poluprečnika (glava 2.2.5.1), nije moguće direktno poređenje apsolutne vrednosti emisije linija iz spektara koje su dobijene tokom pražnjenja sa dve različite konfiguracije uzemljenih elektroda. Međutim, kako se aktinometrijska metoda zasniva na odnosu intenziteta linija različitih vrsta, aktinometrijski određene koncentracije atomskog kiseonika i stepen disocijacije O_2 molekula iz dve konfiguracije se mogu porediti.

Postavljanjem uzemljene elektrode manjeg poluprečnika u komoru, spektroskopska snimanja su moguća na dve pozicije. Postolje za uzorke se kod elektrode manjeg poluprečnika praktično nalazi na spoljnoj strani reaktora pa u oblasti oko njega nema emisije. Emisioni spektar zračenja u opsegu od 200 nm do 900 nm, koji je snimljen sa prednje strane komore, tokom pražnjenja na pritisku od 450 mTorr i snazi od 500 W, je prikazan na slici 2.2.59. Za razliku od spektra koji je na istoj poziciji dobijen tokom pražnjenja bez dodatne uzemljene elektrode, linija kiseonika na talasnoj dužini od 844,6 nm više nije najintenzivnija. Linija argona na 811,6 nm je ostala najintenzivnija linija ovog atoma. Pored ove dve linije, vidljiva je i linija kiseonika na 777,4 nm ali i traka molekulskog kiseonika na 760 nm i još jedna linija argona na 750,4 nm. Sve ostale linije u spektru imaju značajno manji intenzitet od pomenutih.

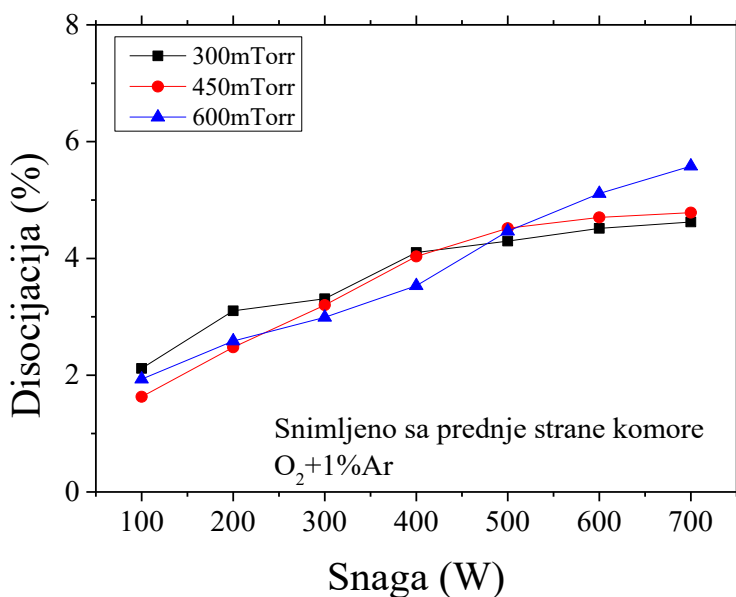


Slika 2.2.59 Emisioni spektar snimljen sa prednje strane komore (450 mTorr, 500 W) u nivou napajane elektrode sa naznačenim linijama koje će biti korišćene u aktinometrijskim proračunima.



Slika 2.2.60 Emisioni spektar snimljen sa bočne strane komore (450 mTorr, 500 W) sa naznačenim linijama koje će biti korišćene u aktinometrijskim proračunima.

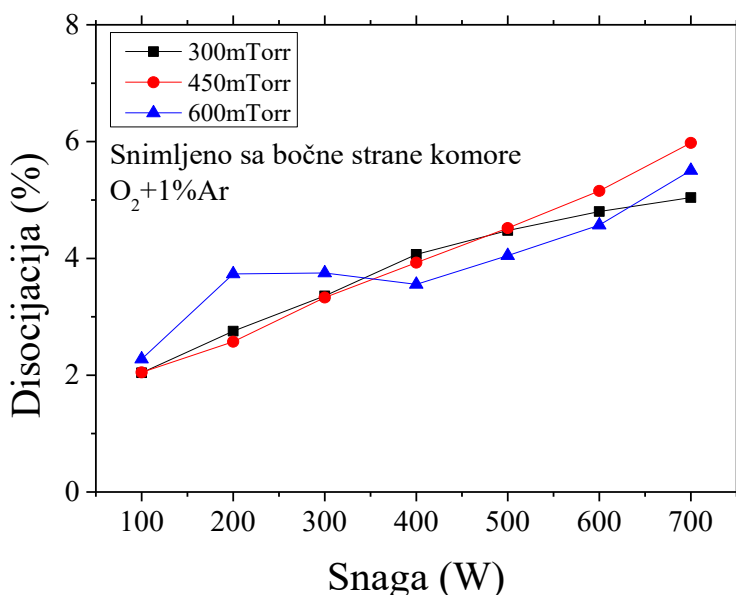
Primer spektra koji je dobijen snimanjem sa bočne strane komore u istim uslovima pražnjenja (450mTorr, 500W) je dat na slici 2.2.60. Linija O atoma na 777,4 nm je i dalje najintenzivnija u spektru sa intenzitetom koji je oko 35 % veći u odnosu na onaj koji je dobijen snimanjem sa prednje strane komore. Intenzitet svih ostalih linija, koje su izmerene sa bočne strane reaktora, je takođe veći što je suprotna situacija u odnosu na merenja sa većom uzemljenom elektrodom, kada su intenziteti svih linija bili veći tokom snimanja sa prednje strane.



Slika 2.2.61 Stepen disocijacije O₂ molekula dobijen iz spektroskopskih snimaka sa prednje strane komore na tri različita pritiska.

Iz izmerenih spektara, korišćenjem aktinometrijske metode, određen je stepen disocijacije O_2 i koncentracija atoma kiseonika. Kao što je i očekivano, stepen disocijacije O_2 molekula raste sa povećanjem primenjene snage kao što se vidi na slici 2.2.61. Na manjim snagama je disocijacija najveća na pritisku od 300 mTorr. Povećanjem snage će disocijacija imati praktično istu vrednost na sva tri pritiska sve do 500 W, posle čega dolazi do nešto приметnijeg skoka disocijacije na 600 mTorr dok na dva niža pritiska neće doći do značajnije promene.

Stepen disocijacije koji je izračunat iz spektara dobijenih snimanjem sa bočne strane komore je, za tri pritiska, prikazan na slici 2.2.61. Dobijene vrednosti su nešto više u odnosu na rezultate koji su dobijeni iz snimaka sa prednje strane i kreću se od 2 do 6 %. Ova situacija je, takođe, obrnuta u odnosu na merenja bez dodatne elektrode tokom kojih su bočnim snimanjima dobijene niže vrednosti. Ukoliko se podsetimo da se nakon postavljanja uzemljene elektrode manjeg poluprečnika dobijaju veće struje i efikasnosti predaje snage ali da maseni spektrometar detektuje manje O atoma, dok pobuđeni atomi nisu uopšte primećeni, možemo da zaključimo dve stvari. Efektivnim približavanjem uzemljene elektrode napajanoj se dobija nešto intenzivnije pražnjenje (veće struje) ali se sama površina uzemljene elektrode praktično ponaša kao ponor za atome. Odnosno, na njoj dolazi do rekombinacije atoma u molekule ali i sami molekuli gube značajan deo energije usled čega je, na toj poziciji, manje atoma kiseonika u masenom spektru.

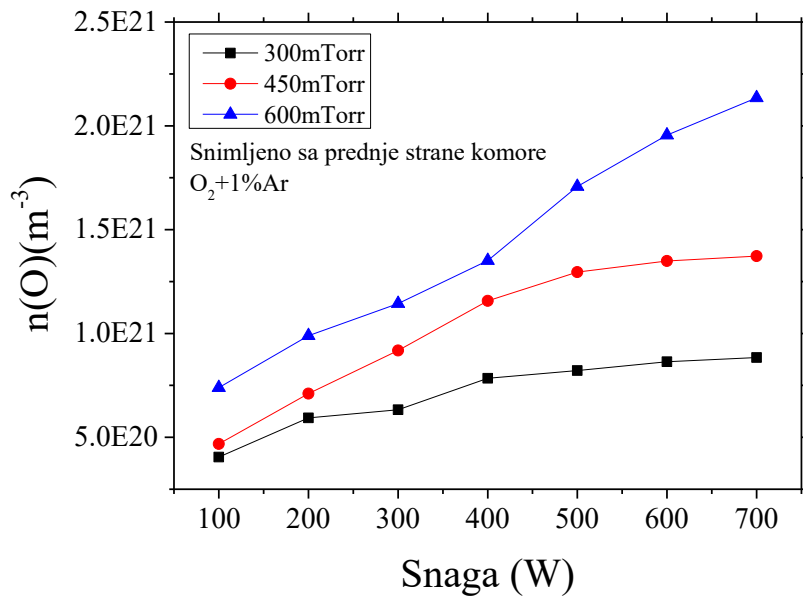


Slika 2.2.62 Stepen disocijacije O_2 molekula dobijen iz spektroskopskih snimaka sa bočne strane komore na tri različita pritiska.

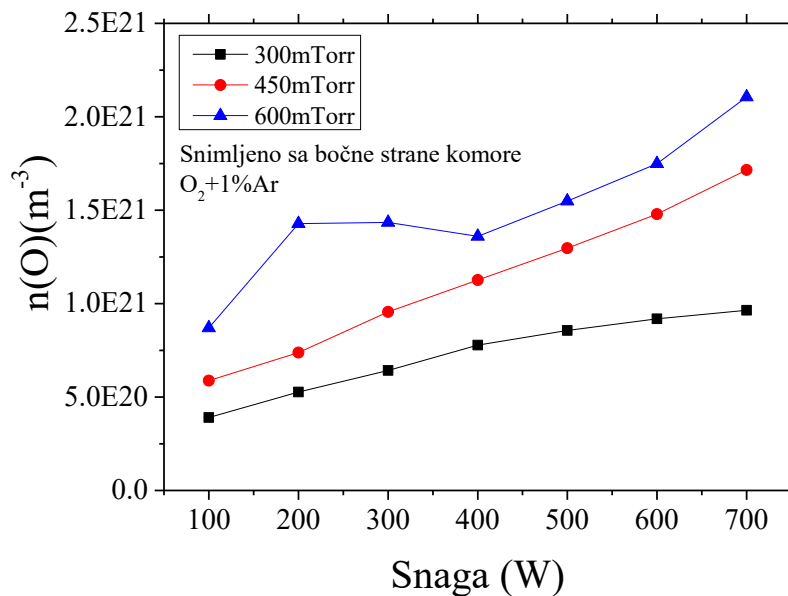
Koncentracije atoma kiseonika, koje su dobijene iz spektara snimljenih sa prednje strane komore kada je u sistemu postavljena dodatna uzemljena elektroda, su nešto manje nego za slučaj kada ona nije bila postavljena a njihova zavisnost od pritiska i primenjene snage je prikazana na slici 2.2.63. Očekivano, koncentracija raste sa povećanjem kako pritiska tako i primenjene snage. Na 300 mTorr dolazi do najvećeg porasta između 100 i 400 W dok na snagama koje su veće od 400 W koncentracija O atoma vrlo slabo zavisi od primenjene snage. Na 450 mTorr je dobijena slična zavisnost od primenjene snage s tim što do platoa dolazi tek na snagama koje su veće od 500 W. Na

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine

najvećem pritisku je ova zavisnost nešto drugačija pa do najintenzivnijeg porasta koncentracije dolazi upravo između 400 i 500 W, a u opsegu snaga koji je korišćen ne pojavljuje se vidljivi plato.



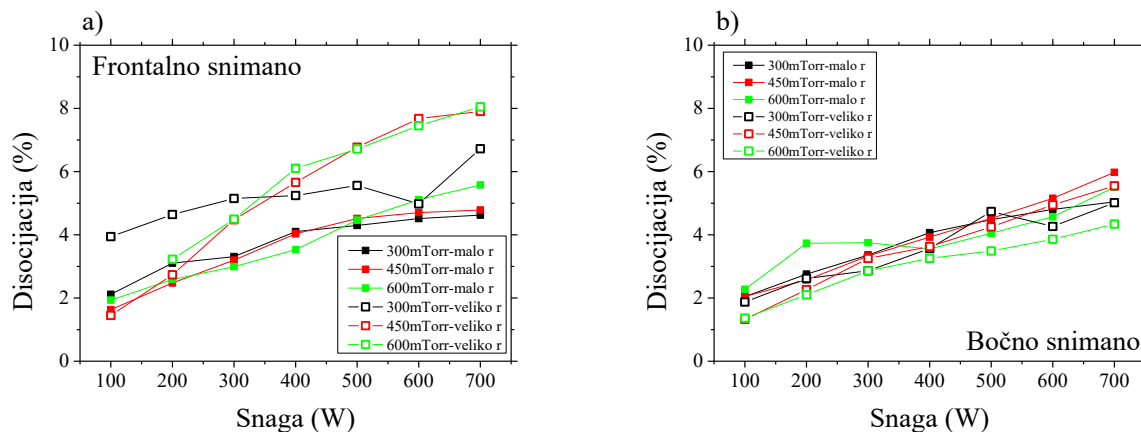
Slika 2.2.63 Koncentracija O atoma dobijena iz spektroskopskih snimaka sa prednje strane komore na tri različita pritiska.



Slika 2.2.64 Koncentracija O atoma dobijena iz spektroskopskih snimaka sa bočne strane komore na tri različita pritiska.

Vrlo slične, mada nešto veće, vrednosti koncentracije O atoma su dobijene iz spektara koji su snimljeni kroz bočni prozor a prikazane su na slici 2.2.64. Najveća promena je zabeležena na

600 mTorr, jer između 200 i 400 W postoji čak i pad koncentracije O atoma, dok su maksimalna i minimalna vrednost, za dve različite pozicije snimanja, na ovom pritisku skoro identične. Dodatno, na 450 mTorr plato više ne postoji a zavisnost od snage je praktično linearna. Na 300 mTorr na velikim snagama rast koncentracije je nešto sporiji.



Slika 2.2.65 Poređenje stepena disocijacije O_2 molekula, koja je aktinometrijskom metodom dobijeno sa dve različite dimenzije uzemljenih elektroda iz spektara snimljenih a) frontalno i b) bočno u odnosu na napajanu elektrodu.

Poređenje stepena disocijacije za različite prečnike uzemljenih elektroda je prikazano na slici 2.2.65. Iz spektara koji su dobijeni snimanjem sa prednje strane komore su proračunati nešto veći stepeni disocijacije za pražnjenje tokom kog je korišćena uzemljena elektroda većeg poluprečnika. Iako su vrednosti bile vrlo slične na malim primenjenim snagama, stepen disocijacije će sa povećanjem snage rasti znatno sporije kada je u komori bila postavljena dodatna uzemljena elektroda. Podsetimo se da se snimanje spektara sa bočne pozicije obavlja kroz prozor na komori i kroz prorez na uzemljenoj elektrodi. Sa te pozicije će i za različitu optičku opremu biti vidljiva ista zapremina pražnjenja. S obzirom na to da su iz bočno snimanih spektara dobijene skoro identične vrednosti za različite prečnike uzemljenih elektroda, možemo da kažemo da do razlike u stepenu disocijacije koji je dobijen iz frontalno snimanih spektara, u određenoj meri, dolazi i zbog toga što je za snimanje korišćena različita oprema koja svetlost skuplja iz nešto drugačijih prostornih uglova.

2.2.5.3 Zaključak

Korišćenjem aktinometrijske metode je, za tri različita pritiska i nominalne snage pražnjenja od 100 do 700 W, izračunat stepen disocijacije molekula kiseonika i apsolutna koncentracija atoma kiseonika iz spektara dobijenih sa dve različite pozicije snimanja. Za proračun je korišćen odnos linije kiseonika na 844,6 nm i linije argona na 811,5 nm.

Koncentracije O atoma koje su dobijene iz spektara snimljenih kroz prednji prozor komore značajno su veće tokom pražnjenja sa uzemljenom elektrodom većeg poluprečnika. Sa druge strane, snimanjima kroz bočni prozor su izmerene koncentracije bile veće tokom pražnjenja sa uzemljenom elektrodom manjeg poluprečnika. Ovde je važno opet naznačiti da se aktinometrijskim merenjima

dobijaju podaci koji su usrednjeni po celom prostornom uglu korišćene merne opreme i vremenski integrisani. S obzirom na izraženu asimetriju sistema i radijalno promenljive intenzitete emisije kod ovakvog reaktora, dobijene podatke u dve različite konfiguracije treba porediti uzimajući u obzir sve parametre prilikom snimanja. Ranije je već pokazano, katalitičkom sondom, da koncentracija atoma u našem reaktoru opada sa povećanjem rastojanja od napajane elektrode [169]. Treba imati u vidu da su snimcima koji su korišćeni tokom aktinometrijskih merenja obuhvaćeni delovi plazme sa veoma različitim koncentracijama kiseonikovih atoma i molekula. Odnosno obuhvaćene su prielektrodne oblasti kako uzemljene tako i napajane elektrode, oblasti uz samu napajanu elektrodu gde je emisija vrlo intenzivna i oblasti koje su nešto dalje od napajane elektrode u kojima je emisija, pogotovo atoma, mnogo manja. Zbog toga dobijena vrednost koncentracije O atoma, ali i disocijacije, zapravo predstavlja usrednjenu vrednost iz cele oblasti iz koje je svetlost prikupljana. Postavljanjem uzemljene elektrode manjeg poluprečnika je sama efektivna zapremina reaktora smanjena. Takođe, zbog nešto drugačije opreme koja je korišćena, zavisno od toga koja je uzemljena elektroda korišćena, emisija je snimana iz nešto drugačijih prostornih uglova. Zbog toga, stepene disocijacije koji su dobijeni iz spektara snimljenih frontalno i bočno, za dve različite dimenzije uzemljenih elektroda, možemo porediti samo ako imamo u vidu i pomenute razlike u prostornim uglovima. Stepene disocijacije dobijen iz frontalno snimljenih spektara je nešto veći tokom pražnjenja bez dodatne uzemljene elektrode, dok su iz bočno snimljenih spektara izračunati vrlo slični stepeni disocijacije. Kao zaključak možemo reći da se u obe konfiguracije uzemljenih elektroda dobijaju vrlo slični stepeni disocijacije O_2 u opsegu od 1,5% do 7% koji zavise od pritiska i primenjene snage.

2.3 PRIMENE ASIMETRIČNOG PRAŽNJENJA VELIKE ZAPREMINE U TRETMANIMA TEKSTILA I SEMENA

U prethodnim poglavljima su prikazani rezultati ispitivanja hemijskog sastava plazme i opisane su neke fizičke osobine pražnjenja. Izvršena su merenja reaktivnih kiseonikovih vrsta, poput neutralnih atoma i molekula ali i njegovih pobuđenih stanja, pokazano je i da su uslovi pražnjenja relativno blagi. Upravo ovakva kombinacija fizičkih i hemijskih osobina je pogodna za tretman osetljivih uzoraka, poput semena različitih biljaka ili tekstila.

U prethodnim eksperimentima je u našoj laboratoriji već ispitivano kako izlaganje semena plazmi utiče na promenu klijavosti. U fokusu je bilo seme caričinog drveta, koje se često koristi kao model biljka. Do sad su kao radni gasovi korišćeni vazduh i argon [45], [170], [171]. Pokazano je da se u određenim uslovima i vremenima tretmana klijavost može povećati i nekoliko puta. Međutim, ukoliko je tretman neadekvatan rezultati mogu biti i znatno lošiji nego kod netretiranog semena. U ekstremnim slučajevima, ukoliko je na primer tretman predugačak, može da se desi da ne proklija ni jedno seme koje je bilo u plazmi. Takođe smo pokazali da se pozitivni efekti tretmana pojavljuju kao sinergija svih fizičkih i hemijskih osobina pražnjenja [171]. Naime, ukoliko se između plazme i tretiranog semena postavi kvarcno staklo koje sprečava UV svetlost da dođe do semena, dobiće se značajno manja maksimalna klijavost u odnosu na situaciju u kojoj je seme bilo izloženo svim efektima plazme.

U ovom poglavlju će biti prezentovani rezultati plazma tretmana semena caričinog drveta. Oni su rađeni sa ciljem ispitivanja efekta takvih tretmana na aktivnost enzima u ranim fazama klijanja. Takođe, tretirano je i seme komercijalnih vrsta kukuruza i žita kako bi se uticalo na njihovu klijavost ali i da bi se videlo da li je plazmom moguće smanjiti stepen infekcije patogenima koji se kod ovih vrsta često pojavljuju.

Caričino drvo (*paulownia tomentosa*) je biljka koja spada u grupu pozitivno fotoblastičnih. To znači da izlaganje semena svetlu utiče na proces klijanja, odnosno da ga u konkretnom slučaju stimuliše. Sam proces klijanja, u ovakvim biljkama, kontrolišu fotoreceptori koji se nazivaju fitohromi (*eng phytochrome*). Tokom razvoja, kako semena tako i mladice, u njima se stvara veliki broj reaktivnih kiseonikovih i azotovih vrsta (RONS) [172]. Pored pozitivnih efekata na biljku, ove vrste mogu da izazovu i određena oštećenja. Međutim, ćelije su tokom evolucije razvile mehanizme za odbranu od ovih neželjenih dejstava [173]. Kao primer jednog takvog jedinjenja, odnosno reaktivne kiseonikove vrste, se može navesti vodonik peroksid (H_2O_2). On može, kao signalni molekul, da aktivira određene gene ili proteine koji su važni za rast i razvoj biljke. Takođe, u procesu lignifikacije odnosno „odrvnjavanja“ biljke dovodi do ojačanja ćelijskog zida. Međutim, u velikim količinama ima potencijalno toksično dejstvo a može da dovede i do oštećenja zbog oksidativnog stresa. U ovakvim situacijama, u odbranu biljke staje upravo katalaza. Ovaj enzim je odgovoran za izbacivanje viška vodonik peroksida, ublažavanje oksidativnog stesa ali i za kontrolu ćelijskog H_2O_2 i modulaciju s njim povezanih signalnih kanala. Katalaza se nalazi u svim aerobnim organizmima u kojima utiče na dismutaciju vodonik peroksida u vodu i kiseonik [174].

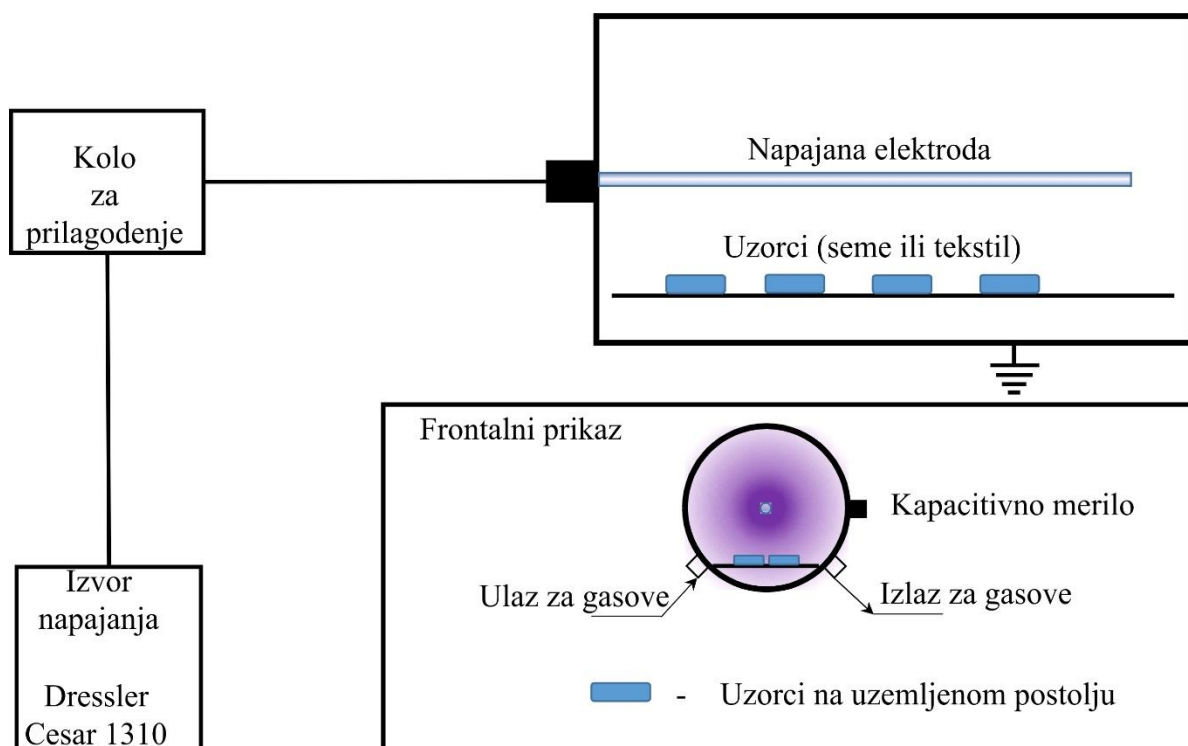
Pored živih uzoraka, semena, u našoj laboratoriji se radi i na tretmanu tekstila. Jedan od glavnih motiva za pokretanje takvih eksperimenata je mogućnost da se plazma tretmanima iz standardnih procesa obrade tekstila izbaci, ili značajno smanji, upotreba hemikalija koje su, u ekološkom smislu, izuzetno štetne [90]. Pokazali smo da je moguće uticati na osobine tekstila kao što je količina vode koju mogu da apsorbuju, kvalitet i dugotrajnost bojenja i štampanja na njima a moguće je i smanjiti skupljane nakon pranja [45], [90]. Zanimljivo je da se umesto mehaničkim ili hemijskim metodama, iznošeni izgled popularnog denima (teksasa) može takođe postići plazma tretmanom. Osim estetskih promena, ovakav tretman dovodi i do određenih promena u fizičkim osobinama materijala [103]. Povećana je otpornost na kidanje ali je u izvesnoj meri smanjena

plastičnost materijala. Pokazali smo i mogućnost da se korišćenjem plazma procesa na površinu tekstila nanese nanočestice TiO_2 [1]. Ovako pripremljen materijal se pokazao kao izuzetno baktericidan, kao dobra zaštita od UV zračenja i postao je znatno otporniji na stvaranje mrlja.

U ovom poglavlju disertacije ćemo predstaviti rezultate eksperimenta u kojima je ispitivano kako plazma tretman utiče na mogućnost nanošenja mikrokapsula na površinu tekstila. Postoje razne vrste mikrokapsula koje mogu da se koriste kao repelent za insekte, da imaju kozmetičku ulogu, da dodaju vatrootpornost materijalu ili da omoguće polihromne i termohromne efekte [175]. Mi smo se skoncentrisali na kapsule koje u sebi sadrže mirisne supstance. Pored toga što mogu da imaju kozmetičku ulogu, ovakve tkanine mogu da se koriste i za aroma terapiju a mogu da imaju i anti-upalno ili umirujuće dejstvo.

2.3.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

Za tretman semena na niskom pritisku je korišćen asimetrični plazma reaktor manje zapremine, koji pomenut u glavi 2.1. Da podsetimo, on je takođe cilindrične geometrije sa aksijalno postavljenom napajanom elektrodom, ali su mu apsolutne dimenzije manje. Dugačak je 46 cm a unutrašnji prečnik mu je 37,5 cm. Manji reaktor je odabran za tretmane uzoraka zbog praktičnosti. Naime, vreme koje je potrebno za otvaranje i zatvaranje velikog reaktora iznosi i po nekoliko sati naspram svega nekoliko minuta, koliko je potrebno za reaktor manjih dimenzija. Takođe, zbog višestruko manje zapremine proces vakuumiranja sa atmosferskog do radnog pritiska se može obaviti za značajno kraće vreme. I kod manjeg reaktora je spoljašnji zid komore, napravljen od nerđajućeg čelika korišćen kao uzemljena elektroda. Napajana elektroda je napravljena od aluminijuma. Dugačka je 40 cm i ima prečnik od 1,4 cm.



Slika 2.3.1 Eksperimentalna postavka. Cilindrični reaktor male zapremine, sa prikazanom pozicijom tretiranog semena u Petrijevim posudama

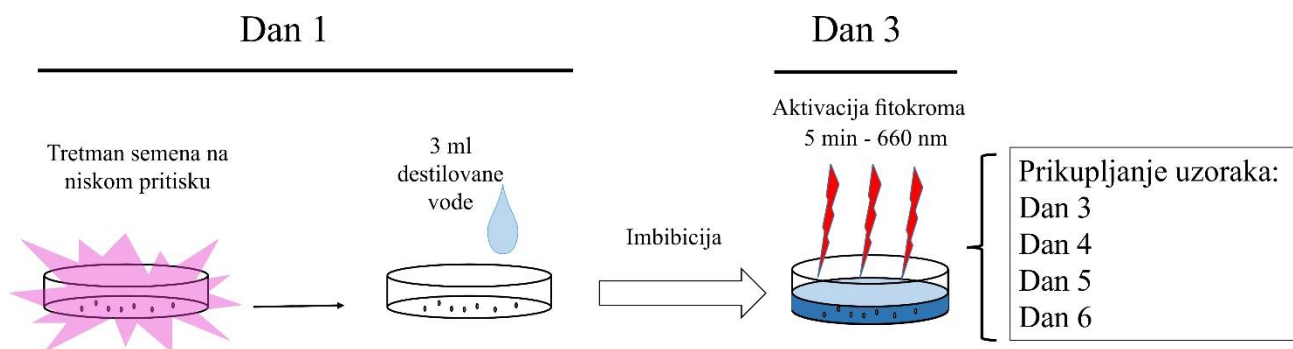
Kako bi se u komoru postavili uzorci otvaraju se vrata sa njene prednje strane, nasuprot napajanoj elektrodi. Postolje za uzorke se nalazi sa donje strane komore. Kako je u električnom kontaktu sa uzemljenim zidom reaktora, i postolje je uzemljeno. Nalazi se 13 cm ispod napajane elektrode. Zavisno od količine uzoraka tokom jednog tretmana, oni se mogu postaviti direktno ispod elektrode ili se mogu poređati u dve kolone kao što je prikazano na slici 2.3.1.

Za postizanje i održavanje niskog pritiska je korišćena ista oprema kao i za asimetrični reaktor velike zapremine. Vakuum se postiže mehaničkom pumpom, dok se kontrola pritiska obavlja podešavanjem protoka radnog gasa. Korišćen je, takođe, identičan sistem za predaju snage plazmi.

2.3.2 UTICAJ PLAZME NA AKTIVNOST ENZIMA CARIČINOG DRVETA

Klijanje caričinog drveta odvija se u tri faze. Faza imbibicije je prva, zatim sledi faza aktivnosti fitokroma, dok u poslednjoj dolazi do izbijanja i rasta klice. Optimalno vreme imbibicije iznosi tri dana. Prethodna istraživanja [176], [177] su pokazala da je za inicijaciju faze aktivnosti fitokroma dovoljno da seme bude 5 minuta izloženo svetlosti na talasnoj dužini od 660 nm. Ova faza traje između 48 i 72 h. Procesi koji slede, uključujući izbijanje klice iz semena, traju nekoliko dana, posle čega može da se kaže da je klijanje biljke završeno.

Tretman semena caričinog drveta je obavljen na pritiscima od 200 i 600 mTorr. Njima su odgovarali protoci od 80 i 435 sccm kiseonika koji korišćen kao radni gas. Minimalni pritisak koji je bilo moguće postići je iznosio 20 mTorr, što znači da su u komori u izvesnoj meri bile prisutne i nečistoće, odnosno vazduh. Svi tretmani su rađeni na nominalnoj snazi generatora od 100 W. Uzorci su bili u Petri posudi koja je postavljena na uzemljeno postolje, što znači da su se praktično nalazili u prielektrodnoj oblasti uzemljene elektrode. Za njihovo postavljanje su, tokom svakog tretmana, korišćene posude prečnika 6 cm u kojima se nalazilo po 100 semena. Vremena tretmana, za svaki pritisak, su iznosila 1, 5, 10 i 20 min.



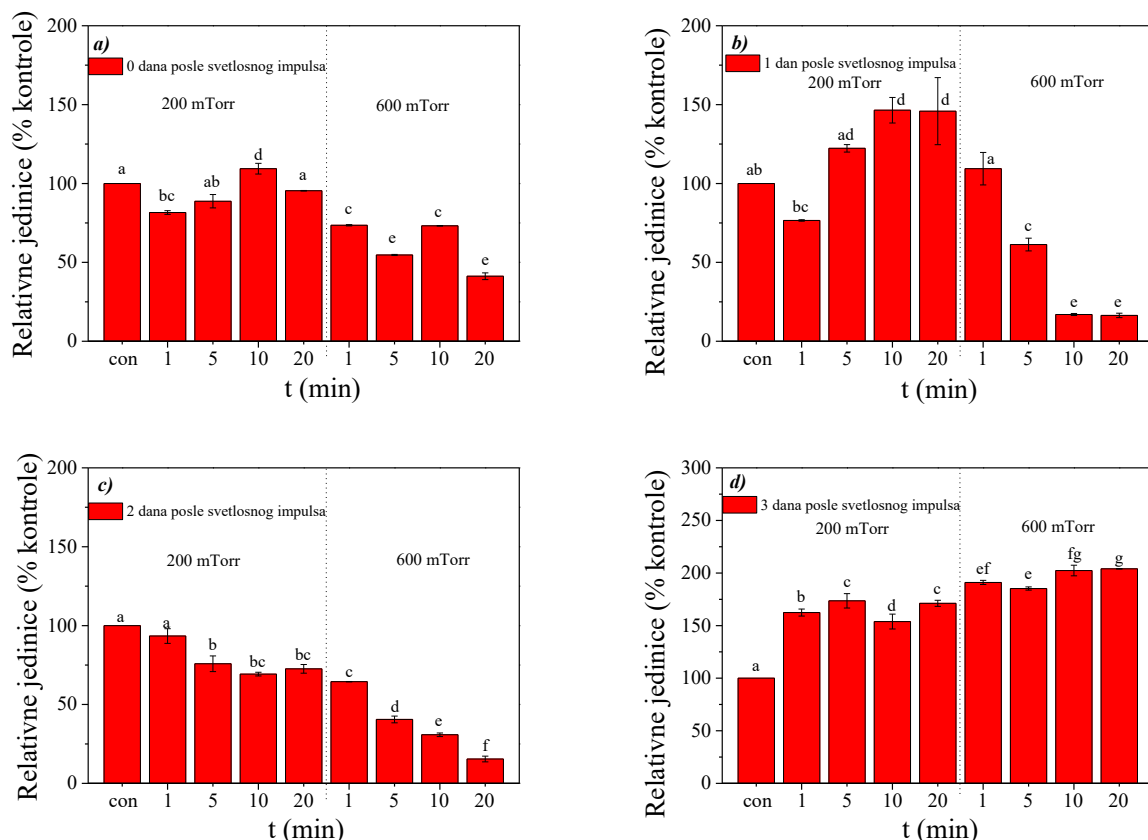
Slika 2.3.2 Eksperimentalna procedura. Nakon tretmana, svakoj Petri posudi sa 100 semena se doda 3 ml vode. Imbibicija traje 3 dana u potpunom mraku posle čega se seme osvetljava (5 min, 660 nm). Uzorci su analizirani sledećih 4 dana na svakih 24 h

Cilj ovog eksperimenta je bio da se uvidi kako će tretman semena plazmom na niskom pritisku uticati na aktivnost katalaze u ranim fazama klijanja. Korišćeno je seme caričinog drveta (*P. tomentosa* Steud.) koje je prikupljeno tokom 2015.-e u bašti Instituta za biološka istraživanja „Siniša Stanković“. Nakon tretmana je u svaku posudu sipano po 3 ml vode, kako bi seme moglo da prođe kroz fazu imbibicije, odnosno prikupljanja vode. Uzorci su nakon toga ostavljeni 3 dana u mraku na temperaturi od $25 \pm 2^\circ\text{C}$. Kako bi se aktivirali fitohromi i inicirao proces klijanja, seme je osvetljeno crvenom svetlošću talasne dužine 660 nm, impulsom čije je trajanje 5 minuta. U tu svrhu su korišćene

Philips TL 20/15 fluorescentne cevi sa Röhm & Haas plastičnim filterima. Tokom sledeća 3 dana su uzorci za analizu uzimani na svakih 24 h. Da bi se izbeglo ponovno osvetljavanje uzoraka, tokom rada sa njima, korišćeno je slabo svetlo zelene boje. Ova eksperimentalna procedura je ilustrovana na slici 2.3.2.

Tretmani su rađeni u našoj laboratoriji, dok su ostale analize izvršene u institutu „Siniša Stanković“. Statistička analiza je rađena pomoću Stargraphics softverskog paketa. Razlike među tretmanima su testirane korišćenjem standardne analize varijanse. Srednje vrednosti su razdvojene korišćenjem Fišerovog LSD testa (*eng* Least Significant Difference) uz uslov da je $p > 0,05$. Za rezultate za koje je važno da je $p \leq 0,05$ smo smatrali da su identični i na graphicima koji slede su takve vrednosti obeležene istim slovom.

Na odabranim parametrima pražnjenja i pritiscima, od 200 i 600 mTorr, glavna razlika u uslovima tretmana se svodi na broj čestica koje dolaze do površine semena. Naravno, biće ih više na većem pritisku. Već je postulirano [170], [171] da pozitivni efekti na rast i klijavost semena potiču od depozicije aktivnih molekula i radikala na seme, najviše preko signalnih procesa u ćeliji. Zbog toga postoji potreba da se pronade veza između plazma hemije tokom tretmana, kada ove aktivne vrste nastaju, i procesa koje one izazivaju unutar ćelija semena.



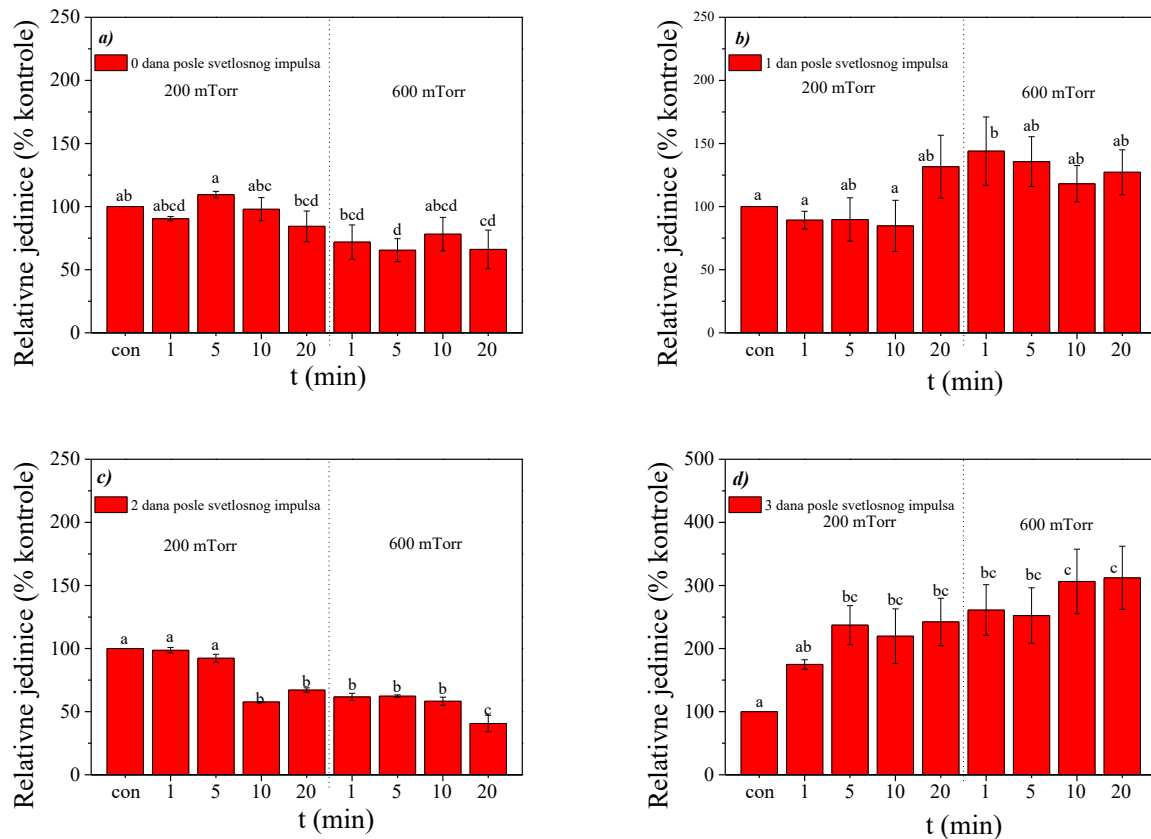
Slika 2.3.3 Aktivnost katalaze u semenu caričinog drveta a) odmah nakon osvetljavanja crvenim impulsom, b) jedan, c) dva i d) tri dana nakon toga. Vrednosti su dobijene iz tri ponovljena eksperimenta sa naznačenom greškom. Rezultati čije su vrednosti po Fišerovom LSD testu takve da važi da je $p \leq 0,05$ su predstavljene istim slovom. [109]

Rezultati merenja aktivnosti katalaze u danima nakon osvetljavanja semena petominutnim crvenim impulsom su prikazani na slici 2.3.3. Važno je napomenuti da kontrolna grupa semena, na

koju su rezultati i normirani, prolazi istu proceduru kao i sva ostala semena osim izlaganja plazmi. To znači da im je faza imbibicije, u odsustvu svetla, takođe trajala 3 dana nakon čega su i ona osvetljena i potom analizirana na svaka 24 časa. Ovde je potrebno naglasiti da je katalaza samo jedan od enzima koji su važni u ranim fazama klijanja i da se njegova aktivnost ne može direktno povezati sa efikasnošću klijanja. U danu u kome je izvršeno osvetljavanje semena, prikazano na slici 2.3.3 a), plazma tretman na pritisku od 200 mTorr nije doveo do značajne promene u aktivnosti. Semena koja su tretirana 1 min su imala pad aktivnosti od oko 20 %, dok je tretman od 10 min uzrokovao blagi porast u odnosu na kontrolnu grupu. Za druga dva vremena tretmana, razlike u odnosu na kontrolu nisu dovoljno značajne. Sa druge strane na pritisku od 600 mTorr je pad uočljiv za sva vremena tretmana a najintenzivniji je, oko 60 %, za vreme od 20 min. Prvog dana nakon osvetljavanja, slika 2.3.3 b), na pritisku od 200 mTorr aktivnost enzima raste sa vremenom tretmana. Na 600 mTorr je situacija potpuno obrnuta, odnosno aktivnost je manja u semenu koje je duže tretirano, pa za vremena od 10 i 20 min, ona iznosi manje od petine aktivnosti kontrolnih uzoraka. Drugog dana nakon osvetljavanja semena je u svim uzorcima izmerena manja aktivnost katalaze u odnosu na kontrolu, slika 2.3.3 c). Primetno je opadanje sa vremenom tretmana ali i sa pritiskom na kome je tretman izvršen pa je najmanja aktivnost izmerena u semenima koja su na pritisku od 600 mTorr provela 20 min u pražnjenju i ona iznosi svega 15 % aktivnosti kontrolnog uzorka. Međutim, četvrtog dana merenja, odnosno tri dana nakon crvenog impulsa situacija postaje značajno drugačija i praktično potpuno suprotna. Za sve uslove tretmana je aktivnost katalaze bila između 1,5 i 2 puta veća od one u kontrolnim uzorcima. Može da se primeti trend povećane aktivnosti sa produžavanjem vremena tretmana ali i sa povećanjem pritiska na kome je on rađen, pa je maksimum dobijen za tretman od 20 min na pritisku od 600 mTorr.

Nakon pomenutih faza klijanja, nastupa sledeća faza u razvoju mladice odnosno faza takozvanog platoa. Tokom nje dolazi do ponovnog pokretanja svih onih mehanizama u metabolizmu koji su aktivni tokom života biljke a nisu aktivni u semenu. Pre ove faze, u neaktivnom semenu i semenu koje tek počinje da klija, ne odvijaju se procesi poput ćelijskog disanja, popravke DNK lanaca, uklanjanja stare i pravljenja nove mRNK, ili deobe ćelija. U fazi platoa dolazi do njihove reaktivacije ali tada dolazi i do aktivacije antioksidativnih enzima [178], [179]. Upravo povećanje aktivnosti katalaze, koja pripada ovoj grupi enzima, može da bude indikator povišene količine reaktivnih kiseonikovih jedinjenja jer ovaj enzim zapravo predstavlja odgovor biljke na povišen oksidativni stres [180]. Takođe bi aktivnost ovog enzima mogla da se koristi kao parametar opšteg stanja biljke [181]. Za fazu klijanja se, u velikoj većini biljaka, može reći da je završena onog trenutka kada klica probije strukture koje okružuju embrion. Tada dolazi do pojačane aktivnosti katalaze, što smo mi i izmerili 3.-eg dana nakon osvetljavanja.

Asimetrično kapacitivno spregnuto pražnjenje velike zapremine



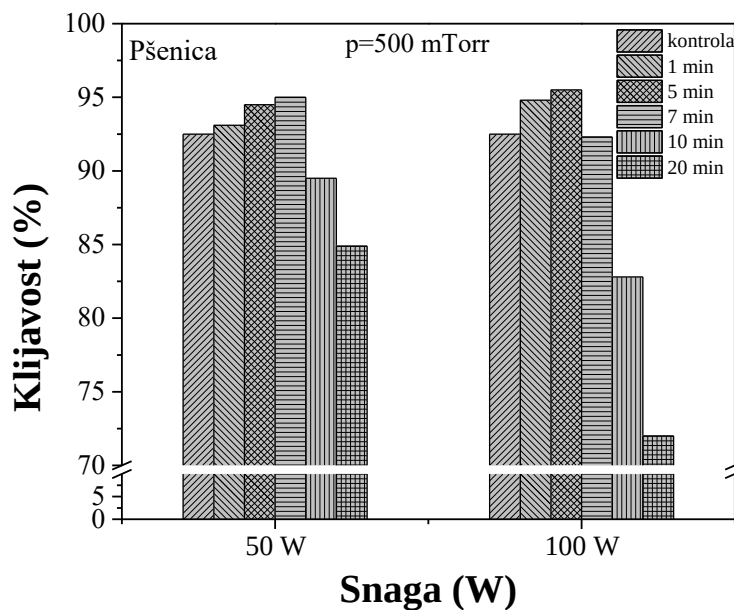
Slika 2.3.4 Sadržaj katalaze dobijen imunoblot analizom, denzitometričkom metodom, u semenu caričinog drveta a) odmah nakon osvetljavanja crvenim impulsom, b) jedan, c) dva i d) tri dana nakon toga. Podaci su normalizovani na kontrolni uzorak i prikazani su sa standardnom greškom. Tretmani koji su označeni istim slovom, po Fišerovom LSD testu, nemaju značajno različite vrednosti ($p \leq 0,05$). [109]

Imunoblot analiza je pokazala da je u našim semenima prisutna samo jedna izoforma katalaze, od 50 kDa. Na slici 2.3.4 je prikazan sadržaj enzima koji je izmeren za iste parametre tretmana i u isto vreme kada je merena i njegova aktivnost. U danu kada je izvršeno osvetljavanje uzoraka, među semenima koja su tretirana na pritisku od 200 mTorr, za skoro sva vremena tretmana, je dobijena vrlo slična količina katalaze. Nešto manji sadržaj, oko 85 % u odnosu na kontrolu, je izmeren u semenima koja su tretirana 20 min. Na većem pritisku su dobijene nešto niže vrednosti i bile su do 35 % manje od kontrolnog uzorka, slika 2.3.4 a). Dan nakon svetlosnog impulsa su za niži pritisak takođe izmerene vrednosti koje se, osim za najduže vreme tretmana, ne razlikuju značajno u odnosu na kontrolu. Međutim, kao što se može videti na slici 2.3.4 b), za semena koja su tretirana na 600 mTorr su dobijene vrednosti koje su bile i do 44 % više od onih u kontrolnom uzorku. Dva dana nakon aktivacije fitokroma je sadržaj katalaze za skoro sve uslove tretmana bio znatno niži, i do 60 %, nego u netretiranim semenima. Ipak, za tretmane na pritisku od 200 mTorr i za vremena od 1 i 5 min nije bilo značajne razlike u odnosu na kontrolne uzorke. Na slici 2.3.4 d) može da se vidi da je trećeg dana nakon osvetljavanja uzorka došlo do velikog porasta u sadržaju enzima u semenu. Uz male oscilacije, sadržaj katalaze je bio veći u semenima koja su duže tretirana ili ako je tretman rađen na višem pritisku. U semenima koja su tretirana 10 i 20 min na 600 mTorr, je bilo preko tri puta više katalaze nego u netretiranim semenima. Ovo se u velikoj meri slaže sa aktivnošću katalaze koja je prikazana na slici 2.3.3 d) gde je takođe primetan značajan porast trećeg dana nakon osvetljavanja semena. Treba imati u vidu da se imunoblot analizom dobijaju podaci vezani sa sintezu podjedinica enzima, koji nisu direktno vezani za njegovu aktivnost.

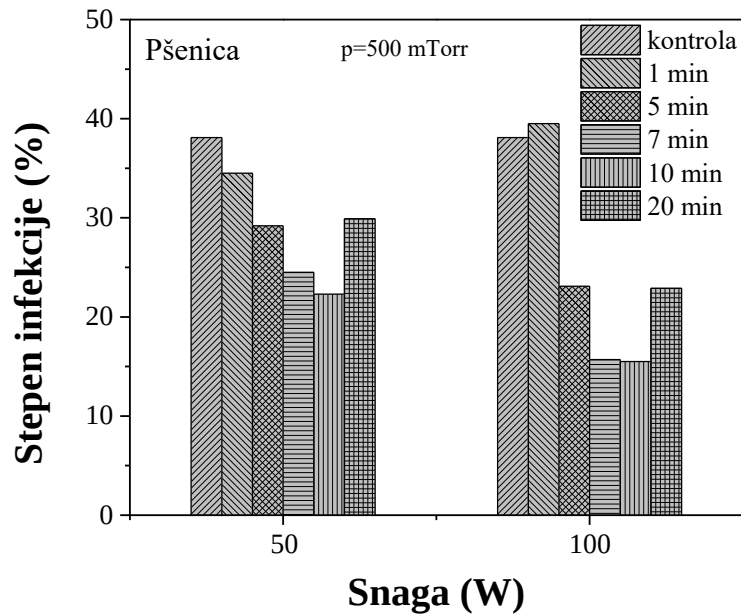
2.3.3 TRETMAN KOMERCIJALNIH SEMENA U CILJU POVEĆANJA KLIJAVOSTI I SMANJENJA ZARAZE

Pored semena caričinog drveta, koje je detaljno analizirano [109], [170], [171], u našoj laboratoriji je urađen čitav niz preliminarnih tretmana semena većeg broja biljaka. Rezultati koje ćemo prezentovati predstavljaju samo deo ovih eksperimenata koji će se u budućnosti nastaviti. Naime, u saradnji sa kolegama iz Belorusije je tretirano seme prolećne pšenice i kukuruza. Tokom tretmana je u komori bilo 60 semena. Petrijeve posude su, i tokom ovih tretmana, bile postavljene ispod napajane elektrode, na postolju za uzorke. U jednu Petrijevu posudu je bilo postavljeno po 20 semena pšenice ili 10 semena kukuruza, koji je znatno veći. Pšenica je tretirana na pritisku od 500 mTorr sa nominalnim snagama od 50 i 100 W, dok je seme kukuruza tretirano na pritisku od 300 mTorr sa primenjenom snagom od 200 W. Kako bi se što bolje procenio efekat dužine tretmana na semena, vremena tretiranja su izabrana tako da pokriju širok opseg. Konkretno: 1 min, 5 min, 7 min, 10 min i 20 min. Tokom ovih eksperimenata je kao radni gas korišćen vazduh.

Na slici 2.3.5 je prikazan efekat tretmana semena pšenice na njegovu klijavost. Važno je imati na umu da je u pitanju komercijalno seme čija je polazna klijavost preko 90 %. Pozitivni efekti plazme na seme su vidljivi samo za kraća vremena tretmana. Maksimalno povećanje klijavosti u odnosu na kontrolni uzorak je dobijeno za vreme od 7 min na snazi od 50 W i za vreme od 5 min na snazi od 100 W. U oba slučaja je ono iznosilo oko 5 %. Sa daljim povećanjem vremena tretmana dolazi do oštećenja semena koje se ispoljava i kroz pad klijavosti. S obzirom da porast temperature nije zabeležen, pretpostavka je da oštećenje izaziva dugotrajno bombardovanje površine jonima i aktivnim vrstama iz plazme. Najintenzivnija negativna promena je nastala upravo na snazi od 100 W i posle tretmana od 20 min. U tim uslovima je koncentracija aktivnih čestica najveća, a kao posledicu njihovog dugotrajnog delovanja na površinu semena imamo pad klijavosti na svega 72%.

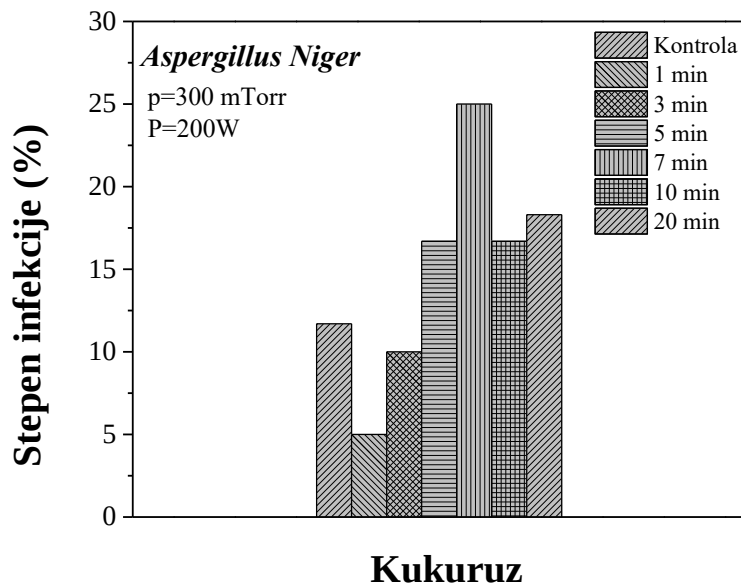


Slika 2.3.5 Klijavost semena pšenice nakon tretmana u vazdušnoj plazmi na pritisku od 500 mTorr. Tretmani su rađeni na nominalnim snagama od 50 i 100 W i trajali su između 1 i 20 min. [2]



Slika 2.3.6 Stepen infekcije semena pšenice, izražen u procentima, nakon tretmana u vazdušnoj plazmi na pritisku od 500 mTorr. Tretmani su rađeni na nominalnim snagama od 50 i 100 W i trajali su između 1 i 20 min. [2]

U uvodnom delu disertacije je rečeno da zbog uslova u kojima se komercijalno seme čuva, često može da dođe do infekcija različitim vrstama gljivica i bakterija. Seme pšenice, kojoj smo imali pristup, je bilo zaraženo gljivicama iz rodova *Mucor* i *Fusarium*. Testirano je da li bi identični uslovi tretmana mogli da pomognu u uklanjanju patogena a rezultati su prikazani na slici 2.3.6. Na manjoj nominalnoj snazi od 100 W je, sve do 20 min, duži tretman dovodio do manjeg stepena infekcije. Najveće smanjenje količine patogena, pri ovoj snazi, je postignuto za vreme tretmana od 10 min gde je stepen infekcije je opao za više od 50 %. Nakon dužeg tretmana, odnosno 20 min, stepen infekcije semena se povećao, ali je i dalje bio manji od kontrolnog uzorka. Poznato je da plazma tretman dovodi do uklanjanja materijala (*eng. sputtering, etching*) sa tretirane površine. Sa povećanjem vremena tretmana omotač semena može da postane previše oštećen i samim tim seme je podložnije delovanju patogena.



Slika 2.3.7 Tretman sa ciljem smanjenja uklanjanja bakterije *Aspergillus Niger*. Pritisak tokom tretmana je bio 300 mTorr a primenjena nominalna snaga 200 W. Vremena tretmana su bila između 1 i 20 min [2].

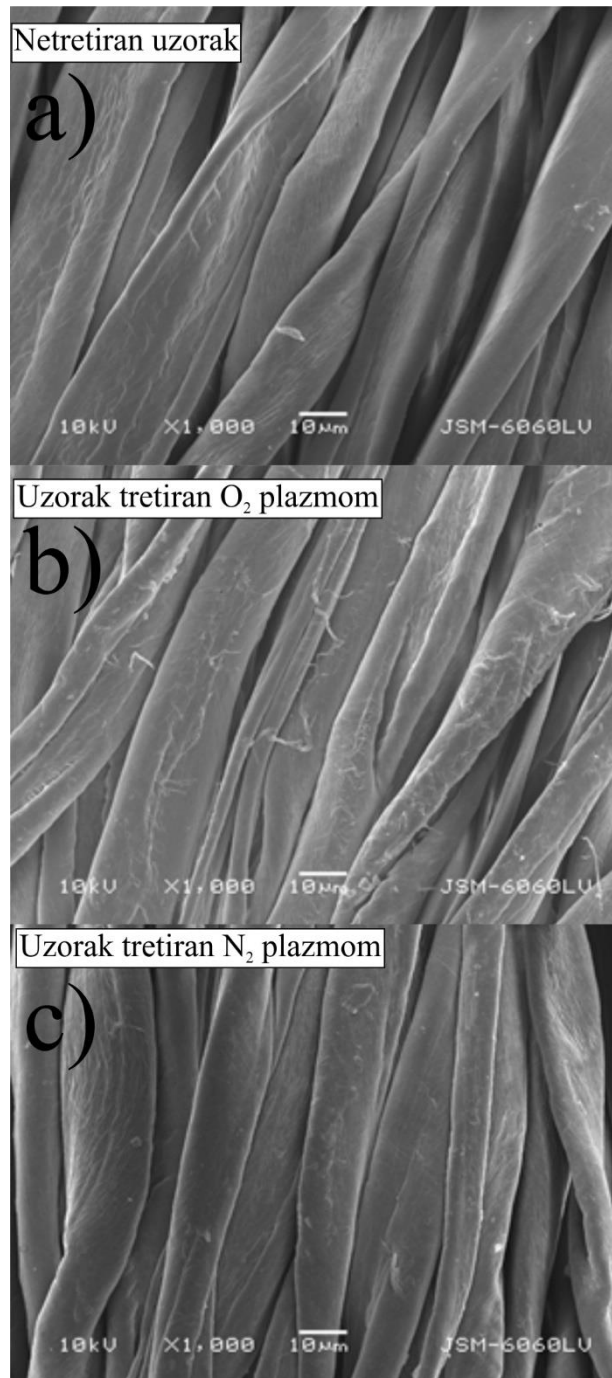
U našim eksperimentima, tretmani vazdušnom plazmom nisu dali pozitivan efekat na klijavost kukuruza i ni za jedan set uslova nisu dali klijavost koja bila veća od kontrolne. Međutim, situacija je nešto drugačija što se tiče tretmana sa ciljem uklanjanja patogena. Seme kukuruza koje je tretirano u našim eksperimentima je bilo zaraženo gljivicom *Aspergillus Niger*. Ova gljivica je jedno vreme bila u žiži srpske javnosti kao patogen koji dovodi do stvaranja vrlo štetnog afla toksina. Kao što je prikazano na slici 2.3.7, najviše patogena je uklonjeno tokom tretmana od samo jednog minuta. Tom prilikom je stepen infekcije opao za više od 50 %. Već nakon tretmana od 3 minuta su rezultati bili značajno lošiji. Iako je stepen infekcije bio manji nego u kontrolnom uzorku, bio je skoro duplo veći nego kod semena koja su tretirana samo jedan minut. Nakon svih ostalih, dužih, tretmana je stepen infekcije, zbog oštećenja površine semena, bio znatno veći nego kod kontrolnih uzoraka.

2.3.4 TRETMAN PAMUČNE TKANINE SA CILJEM NANOŠENJA MIKROKAPSULA

U ovim tretmanima je korišćena tkanina koja je napravljena od 100 % pamuka, hemijski izbeljenog. Kapsule koje su korišćene, (AERO, Slovenija), imale su mirisnu notu jagode.

Kako bi se pritisak tokom tretmana održao na konstantnoj vrednosti od 200 mTorr, podešavan je protok kiseonika ili azota koji su korišćeni kao radni gasovi. Nominalna snaga je bila 100 W a vreme tretiranja svih uzoraka je iznosilo 5 min.

S obzirom da je odavno postulirano, a o tome je i u uvodu bilo reči, da je glavni deo promena u mehaničkim osobinama tekstila uzrokovan promenama u površinskoj morfologiji tkanine, napravljeni su snimci površine pre tretmana i nakon tretiranja kiseoničnom ili azotnom plazmom. Fotografije sa slike 2.3.8 su napravljene elektronskim mikroskopom, JEOL SEM type JSM-6060LV. Pre snimanja je na uzorke bilo potrebno naneti tanak sloj zlata. Napon za ubrzavanje elektrona je bio podešen na 10 kV.



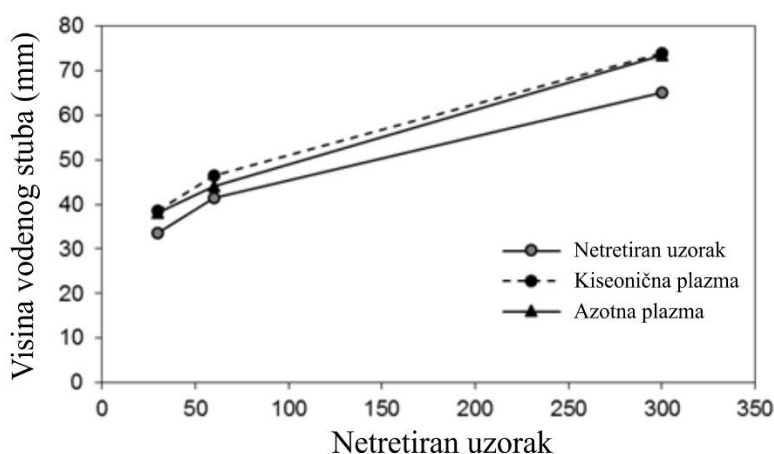
Slika 2.3.8 Morfologija površine uzoraka koji a) nisu tretirani i koji su tretirani plazmi u b) kiseoniku i c) azotu. Slike su dobijene elektronskim mikroskopom (SEM). Uslovi tretmana: 200 mTorr, 100 W, 5 min. Radni gas: azot ili kiseonik.

Uočljive morfološke promene se jasno vide samo na uzorku koji je bio izložen kiseoničnoj plazmi. Na njemu je vidljivo da, usled bombardovanja površine česticama iz pražnjenja, iz glavnog vlakna izlaze pojedinačni filamenti celuloze. Obično kod uzoraka kod kojih su ovakve promene jasno vidljive, one dovode do pogoršanja njihovih mehaničkih osobina [182]. To se najčešće dovodi u vezu sa gubitkom mase uzorka tokom procesa nagrizanja njegove površine. U našim eksperimentima takve promene nisu primećene, što se može videti iz tabele 2.3.1.

Tabela 2.3.1 Mehaničke osobine tretiranih i netretiranih uzoraka. Prikazana je sila kojom je potrebno delovati na uzorak da bi došlo do cepanja (N), maksimalno izduženje pre nego što dođe do cepanja (mm) i otpornost na savijanje (mg cm).

Uzorak	Sila cepanja (N)	Maksimalno izduženje (mm)	Otpornost na savijanje (mg cm)
Netretiran	357 ± 13	14.9 ± 1.5	266.0 ± 19
Tretman u O ₂	403.2 ± 9.2	16.39 ± 0.09	223.0 ± 3.7
Tretman u N ₂	368 ± 26	15.7 ± 0.7	196.0 ± 9.1

Iz prve kolone tabele 2.3.1 se vidi da je najveća sila potrebna da bi se pocepao uzorak koji je tretiran u kiseoničnoj plazmi. Između netretiranog uzorka i uzoraka koji su tretirani u azotnoj plazmi nema značajne razlike u sili koja je potrebna da bi došlo do cepanja. Ono što je zanimljivo je da je kod oba tretirana uzorka došlo do smanjenja otpornosti na savijanje, odnosno uzorci su praktično postali mekši.

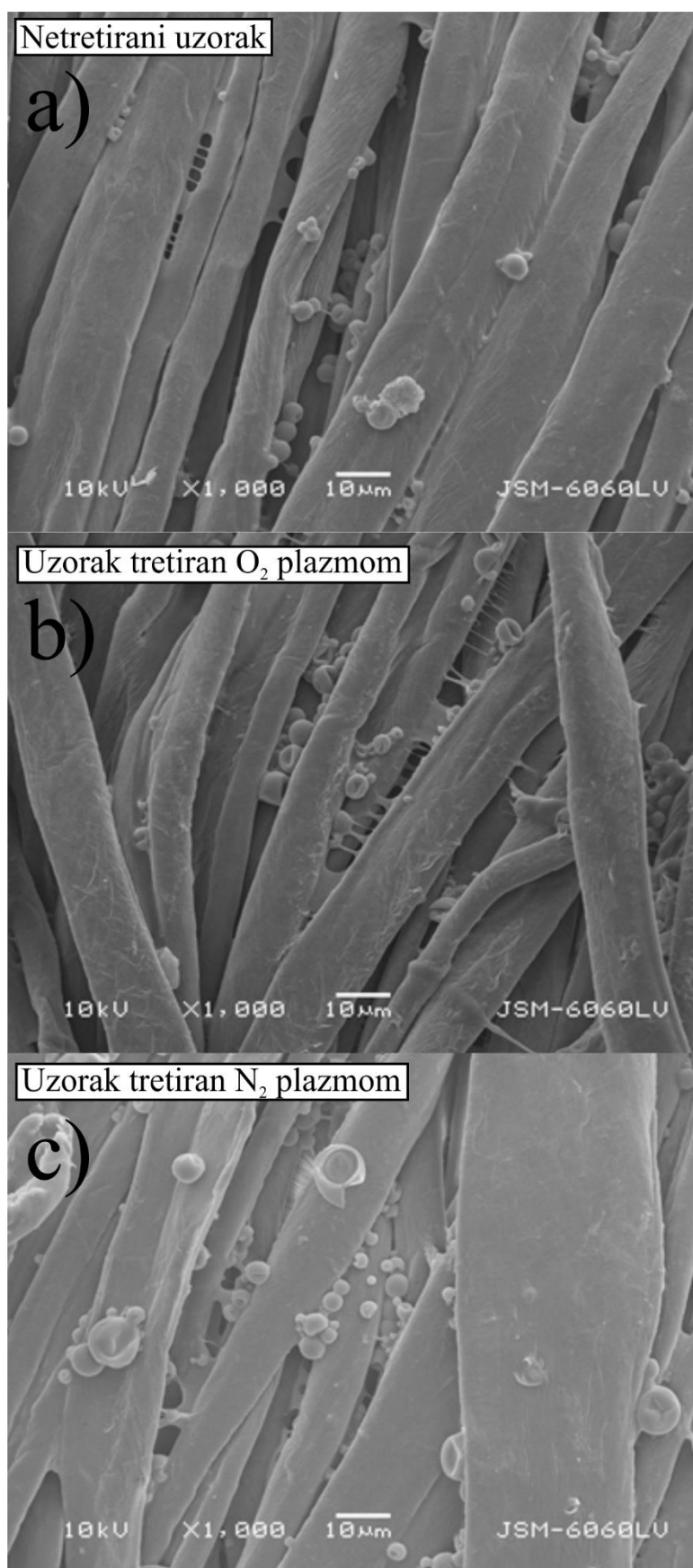


Slika 2.3.9 Sposobnost uzorka da primi vodu je testirana kroz visinu vodenog stuba u vertikalnoj tkanini čiji se jedan kraj nalazi u vodi. Merenja su rađena 30, 60 i 300 sekundi nakon dodirivanja površine vode. Viši stub znači da je uzorak hidrofilniji

Mogućnost uzorka da upije vodu je testirana tako što je tkanina držana vertikalno iznad vode a jedan njen kraj je bio potopljen. Nakon 30, 60 i 300 sekundi je merena visina vodenog stuba u uzorku a rezultati su predstavljeni na slici 2.3.9. Uzorak koji je primio više vode će imati viši vodeni stub, odnosno za njega može da se kaže da ima veću hidrofilnost. U našim eksperimentima su oba tretirana uzorka, i u kiseoniku i u azotu, apsorbovala veću količinu vode od netretiranog uzorka. Ova razlika je najuočljivija 300 s nakon potapanja, kada je visina vodenog stuba kod tretiranih uzoraka, u oba radna gasa, bila oko 1 cm veća nego kod netretiranog.

Na slici 2.3.10 je prikazana morfologija uzoraka nakon što je izvršeno nanošenje mirisnih mikrokapsula. Slike su napravljene elektronskim mikroskopom pod istim uslovima prikazanim na slici 2.3.7. Broj mikrokapsula je vidljivo manji na netretiranom uzorku, dok se samo posmatranjem slike ne može napraviti razlika između uzoraka koji su tretirani u kiseoniku ili azotu.

Kako bi se dodatno procenila uspešnost tretmana, odnosno kako bi se procenilo da li im je miris nanet i koliko dugo kapsule opstaju na tkanini, upotrebljen je standardizovan Luisov test (*eng* Lewis) [183], [184]. U prvom koraku se uzorci ostave sat vremena da se suše kako bi se stabilizovalo isparavanje mirisa. Oni se zatim iznose, pred panel od 30 sudija, u prostoriju za procenu. Tkanina se zatim postavlja na tvrdi podlogu tako da sudija može noktom na njoj da napravi zarez u obliku slova „X“. Na ovaj način će se neke od kapsula polomiti i počće da ispuštaju miris. Sudije imaju najviše 15 min da ocene da li je miris jak, srednji, slab ili ga uopšte nema i da svoje zapažanje unesu u tabelu. Za finalnu ocenu uzorka se uzima ona koju je dalo najviše sudija a ukupni rezultat je prikazan u tabeli 2.3.2.



Slika 2.3.10 Slike uzoraka dobijene elektronskim mikroskopom (SEM) nakon nanošenja kapsula na a) netretiranu površinu i površinu koja je tretirana plazmom u b) kiseoniku i c) azotu. Uslovi tretmana: 200 mTorr, 100 W, 5 min.

Tabela 2.3.2 Intenzitet mirisa uzoraka na koje su nanete mirisne mikrokapsule po oceni panela od 30 sudija. Miris je ocenjivan nakon 1, 5 i 10 ciklusa pranja.

Uzorak	Broj pranja	Intenzitet mirisa			
		Jak	Srednji	Slab	Odsutan
Kontrolni (bez nanesenih kapsula)					+
Kontrolni	0	+			
O ₂ Plazma		+			
N ₂ Plazma		+			
Kontrolni	1		+		
O ₂ Plazma			+		
N ₂ Plazma		+			
Kontrolni	5			+	
O ₂ Plazma				+	
N ₂ Plazma		+			
Kontrolni	10				+
O ₂ Plazma					+
N ₂ Plazma			+		

Iako bi se iz prikazanih rezultata i fotografija elektronskim mikroskopom moglo očekivati da će najintenzivniji i najpostojaniji miris imati uzorci koji su tretirani kiseonikom, panel sudija se ipak odlučio za uzorke koji su pre nanošenja mikrokapsula bili tretirani azotnom plazmom. Već posle prvog ciklusa pranja su kontrolni uzorci i uzorci koji su tretirani u kiseoniku imali miris koji je ocenjen kao srednji. Nakon petog ciklusa je njihov miris ocenjen kao slab, dok je posle desetog pranja ocenjeno da mirisa više uopšte nema. Sa druge strane, uzorci koji su tretirani u azotnoj plazmi su i nakon petog pranja imali jak miris dok je posle desetog pranja njihov miris ocenjen kao srednji. Tretman azotom može da poveća stvaranje pozitivno naelektrisanih funkcionalnih grupa na površini uzoraka. Kao posledica, usled elektrostatičke privlačne veze, pojačana je apsorpcija negativno naelektrisanog akrilnog veziva, što na kraju rezultuje i povećanom količinom mikrokapsula u tekstu odnosno dugotrajnijim i postojanijim mirisom.

2.3.5 ZAKLJUČAK

U ovoj glavi su predstavljeni rezultati tretmana termalno osetljivih uzoraka. Tretirano je seme modelne biljke (caričinog drveta), komercijalno seme (pšenica i kukuruz) i uzorci od beljenog pamuka.

Seme caričinog drveta je tretirano sa ciljem ispitivanja efekta plazma tretmana na aktivnost katalaze. Aktivnost ovog enzima je merena, nakon iniciranja klijanja svetlosnim impulsom, na svaka 24 h. U prva dva dana je aktivnost bila nešto veća u semenima koja su tretirana na niskom pritisku dok se u ostalim semenima ili nije bitno razlikovala u odnosu na kontrolni uzorak ili je bila nešto niža. Trećeg dana nakon osvetljavanja semena se situacija značajno promenila. Aktivnost enzima je, u odnosu na kontrolne uzorke, bila i do dva puta veća. Duže vreme tretmana ali i veći pritisak na kome je on rađen su doveli do veće aktivnosti. S obzirom na to da se aktivnost katalaze u biljci može koristiti i kao parametar kojim se meri njena vitalnost, pogotovo u ranim fazama rasta, kao i da će katalaza biti aktivnija u periodima oksidativnog stresa koji se, pored ostalog, takođe događa u fazi intenzivnog rasta, možemo da zaključimo da je po pitanju aktivnosti ovog enzima tretman bio uspešan. Od uslova koji su primenjeni, najbolji rezultat je dobijen u semenima koja su na pritisku od 600 mTorr u plazmi provela 20 min. Pored aktivnosti je merena i količina katalaze. Ove dve veličine nisu u direktnoj vezi ali, očekivano, među njima postoji određena korelacija. Količina enzima je takođe značajno skočila trećeg dana nakon osvetljavanja a najviše ga je bilo, i do tri puta više od kontrolnog uzorka, u semenima koja su tretirana 20 min na pritisku od 600 mTorr.

Komercijalno seme kukuruza i prolećne pšenice je tretirano sa ciljem menjanja klijavosti i uklanjanja patogena, odnosno smanjenja stepena infekcije. Iako je u pitanju seme sa visokom polaznom klijavašću, plazma tretmanima ju je moguće dodatno podići. Idealni uslovi tretmana, od onih koji su testirani, se postižu na nominalnoj snazi od 100 W tretiranjem semena u trajanju od 5 min. Duži tretmani oštećuju seme što dovodi do smanjenja klijavosti, čak i ispod vrednosti netretiranih semena. Najviše patogena je sa pšenice uklonjeno nakon tretmana od 10 minuta na nominalnoj snazi od 100 W. Kod dostupnog semena kukuruza nismo našli uslove koji dovode do povećanja klijavosti dok je stepen infekcije smanjen nakon tretmana od jednog i tri minuta. Iz ovoga je jasno da neravnotežna plazma na niskom pritisku može da utiče na klijavost, metabolizam biljke i stepen infekcije. Međutim ne mogu isti uslovi pražnjenja da se primene na različita semena. Takođe, isti uslovi neće biti jednako uspešni pri promeni klijavosti ili uklanjanju patogena.

Tretman tkanine je rađen kako bi se na nju nanele mirisne mikrokapsule. Kao radni gas su korišćeni azot ili kiseonik. Fizičke osobine materijala su se značajnije popravile nakon tretmana u azotu. Postao je otporniji na cepanje i, kada na njega deluje sila, više se izdužuje pre nego što dođe do prekida materijala. I jedan i drugi gas su nakon tretmana učinili tkaninu mekšom, odnosno savitljivijom. Procenu o dugotrajnosti i intenzitetu mirisa nakon tretmana je, principom većine, doneo panel od 30 sudija. Zaključili su da se mikrokapsule, odnosno njihov miris, na tkanini duže zadržava nakon tretmana azotnom plazmom. Takođe, miris je i nakon samo jednog ciklusa pranja već bio intenzivniji na uzorcima koji su tretirani u azotu.

2.4 ZAKLJUČAK

Druga glava disertacije je bila posvećena detaljnoj karakterizaciji pražnjenja u asimetričnom reaktoru velike zapremine ali i mogućim primenama ovakvog sistema u tretmanima bioloških uzoraka i tkanina. Sve dijagnostičke metode su primenjene u dve različite konfiguracije uzemljenih elektroda. U jednoj geometriji je kao uzemljena elektroda korišćen sam zid komore. U drugoj je korišćena dodatna uzemljena elektroda, čiji je poluprečnik odabran tako da se otvor za uzorkovanje masenog

spektrometra nalazi praktično na njenoj površini. Na taj način se uzemljena elektroda i otvor za uzorkovanje masenog spektrometra nalaze na istoj udaljenosti od napajane elektrode, odnosno omogućeno je merenje na samoj površini uzemljene elektrode. Dodatno je urađena i simulacija protoka gasova kroz reaktor, kako bi se procenilo da li postavljanjem uzemljene elektrode manjeg poluprečnika dolazi do promene u toku gasova koja bi mogla značajno da utiče na osobine plazme.

Simulacijom je ustanovljeno da će postavljanjem dodatne uzemljene elektrode jedan deo gasova, nešto većom brzinom, u prostoru između dve uzemljene elektrode da se kreće direktno između mesta na kojima se vrši dovod gasova i mesta na kome se vrši njihovo ispumpavanje. Međutim, najveći deo gasova će ipak da se kreće kroz prostor između uzemljene i napajane elektrode. Time smo pokazali da razlike u rezultatima koji su dobijeni tokom merenja sa dve različite uzemljene elektrode ne potiču od načina na koji se gasovi kreću kroz komoru već su uzrokovane faktorima kao što su razdaljina između uzemljene i napajane elektrode i odnosom njihovih površina. Tokom merenja masenim spektrometrom, dodatna razlika postoji i zbog toga što se u jednom slučaju otvor za uzorkovanje nalazi u aktivnom delu pražnjenja, na okvirno pola rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, dok se u drugom slučaju nalazi na samoj površini elektrode koja je uzemljena odnosno praktično na zidu komore.

Derivativnim sondama je pokazano da smanjivanjem uzemljene elektrode dolazi do povećanja kapacitivnosti reaktora sa 15,7 pF na 50 pF. Vremenski signali su bili pravilniji, izgledali su skoro kao pravilne sinusoide, kada nije bila korišćena dodatna uzemljena elektroda. Njenim ubacivanjem je došlo do povećanja intenziteta drugog harmonika struje i napona u odnosu na prvi, što je rezultovalo nepravilnijim oblikom signala u vremenskom domenu. Zaključili smo da u uslovima male nominalne snage pražnjenja i velikog pritiska ulogu uzemljene elektrode preuzima neutralni gas koji se nalazi u prostoru između napajane i uzemljene elektrode. Takav režim, kada prielektrodna oblast nije formirana na uzemljenoj elektrodi, je postojao za skoro sve uslove pražnjenja (pritisak i snaga) tokom merenja bez dodatne elektrode. Posebno, za najveće primenjene snage i najmanji pritisak, prielektrodna oblast je formirana i na uzemljenoj elektrodi velikog poluprečnika. U tim uslovima su u obe geometrije dobijene približno iste vrednosti za I_{rms} , V_{rms} ali i za efikasnost predaje snage plazmi. U opštem slučaju, sistem je bio efikasniji kada je korišćena dodatna uzemljena elektroda. Veće RMS vrednosti napona su izmerene tokom pražnjenja sa elektrodom velikog poluprečnika dok su u drugom slučaju izmerene RMS vrednosti struje bile veće.

Maseno energijskim analizatorom je ispitivan sastav plazme i praćeni su doprinosi molekula i atoma kiseonika ali i argona za različite uslove pražnjenja. U konfiguraciji sa većom uzemljenom elektrodom su dobijeni spektri u kojima se nalazi nešto veći broj vrsta ali su i ukupni odbroji bili veći. Ova razlika postoji pre svega zbog blizine efektivnog zida komore, tokom merenja sa dodatnom uzemljenom elektrodom, na kome dolazi do intenzivne rekombinacije atomskog u molekulski kiseonik. Određena razlika može da postoji i zbog toga što su prielektrodne oblasti koje nastaju ispred otvora za uzorkovanje nešto drugačije tokom merenja sa različitim uzemljenim elektrodama. Kao i tokom merenja derivativnim sondama, primećeno je da povećanjem primenjene snage dolazi do povećanja aktivne oblasti pražnjenja, odnosno njene zapremine, i da se ono odvija brže kada je pritisak u komori bio manji. Ovaj efekat je skoro neprimetan kada je korišćena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika. Odbroji O atoma su, na energiji jonizujućih elektrona od 20 eV bili manji kada se uzorkovanje vršilo na površini uzemljene elektrode (manjeg r). Međutim, njihovi doprinosi su bili značajno veći zbog toga što je i ukupan broj čestica ali i vrsta u spektru bio manji. Dodatna merenja su urađena i primenom metode masene spektrometrije praga za jonizaciju. Praćen je broj pobuđenih vrsta atoma i molekula kiseonika. Tokom merenja bez dodatne elektrode detektovani su veliki odbroji pobuđenih molekula i nešto manji odbroji atoma. Međutim kada je ona bila postavljena, izmereno je značajno manje pobuđenih molekula dok pobuđeni atomi nisu uopšte primećeni. Ovakvi rezultati takođe nastaju kao posledica intenzivnije plazme koja postoji oko otvora za uzorkovanje kada se pražnjenje odvija u konfiguraciji sa uzemljenom elektrodom većeg poluprečnika. Sa druge strane u konfiguraciji elektrode manjeg r , i prisustvo efektivnog zida komore utiče na maseni spektar jer na njemu dolazi do rekombinacije koja značajno smanjuje broj raspoloživih O atoma.

Koncentracija atomskog kiseonika i stepen disocijacije molekula su izmereni primenom metode optičke aktinometrije. Rezultati su dobijeni analizom spektara koji su snimljeni kroz prednji prozor komore, u pravcu ose sistema, i kroz bočni prozor, normalno na napajanu elektrodu. Dobijene su vrednosti koje su nešto drugačije, veće, od onih koje su mogle da se očekuju na osnovu rezultata masene spektrometrije. Razlike postoje kao posledica suštinski različitih metoda merenja. Time je pokazano da je za precizno poznavanje sistema dijagnostiku neophodno obaviti na više načina a da rezultati moraju da se interpretiraju imajući u vidu prednosti i mane, ali i princip rada, svake od metoda.

Tretmani su rađeni kako bi se proverio efekat plazme na aktivnost enzima (katalaze) mladice caričinog drveta, na povećanje klijavosti i suzbijanje infekcija kod komercijalnog semena ali i kako bi se procenila mogućnost za povećanu efikasnost i postojanije nanošenje mikrokapsula na površinu tkanine upotrebom plazme. Uzorci su tokom svih tretmana bili na postolju za uzorke, koje je uzemljeno. U smislu rezultata koji su dobijeni masenom spektrometrijom, uslovi tretmana su bliži onima koji su dobijeni tokom merenja sa manjom uzemljenom elektrodom. Aktivnost enzima i njegova količina u mladicama caričinog drveta je praćena tokom 4 dana klijanja. Tretmani su rađeni na dva pritiska, 200 mTorr i 600 mTorr, na nominalnoj snazi od 100 W i sa vremenima tretmana između jednog i dvadeset minuta. Nakon četvrtog dana klijanja je aktivnost enzima bila veća u semenima koja su duže tretirana na većem pritisku. Na isti način od uslova tretmana je zavisila i količina enzima u biljkama. Tretmani komercijalnog semena su rađeni, zavisno od vrste semena, na pritiscima od 300 mTorr i 500 mTorr i na snagama između 50 W i 200 W. Pokazano je da neće svako seme na isti način reagovati na iste uslove pražnjenja. Takođe je pokazano da uslove tretmana treba pažljivo odabrati jer je moguće „preterati“. Ukoliko je vreme tretmana predugačko ili je snaga pražnjenja velika dolazi do oštećenja semena što rezultuje opadanjem klijavosti i povećanjem stepena infekcije.

Tretmani sa ciljem nanošenja mikrokapsula su rađeni u azotu i kiseoniku sa trajanjem od 5 min i nominalnom snagom od 100 W. Tretmani u azotu su se pokazali kao uspešniji. Nakon tretmana u oba gasa je dolazilo do poboljšanja osobina poput otpornosti na cepanje i elastičnosti, ali su ovi efekti bili izraženiji nakon azotnih tretmana. Mirisne mikrokapsule su bile otpornije na pranje a miris postojaniji, takođe, u onim uzorcima koji su tretirani u N₂ plazmi.

3 PLAN-PARALELNO KAPACITIVNO SPREGNUTO PRAŽNENJE

Pored opisanog asimetričnog reaktora, u našoj laboratoriji je razvijen i plan paralelni reaktor kome je posvećena treća glava ove disertacije. Konstrukcija reaktora je vrlo slična GEC komori o kojoj je bilo reči u uvodu. Pražnjenje je dijagnostifikovano derivativnim sondama, optičkim metodama i Langmirovom sondom. Takođe, ovaj sistem je primenjen u tretmanima tekstila čemu će biti posvećen poslednji deo ove glave.

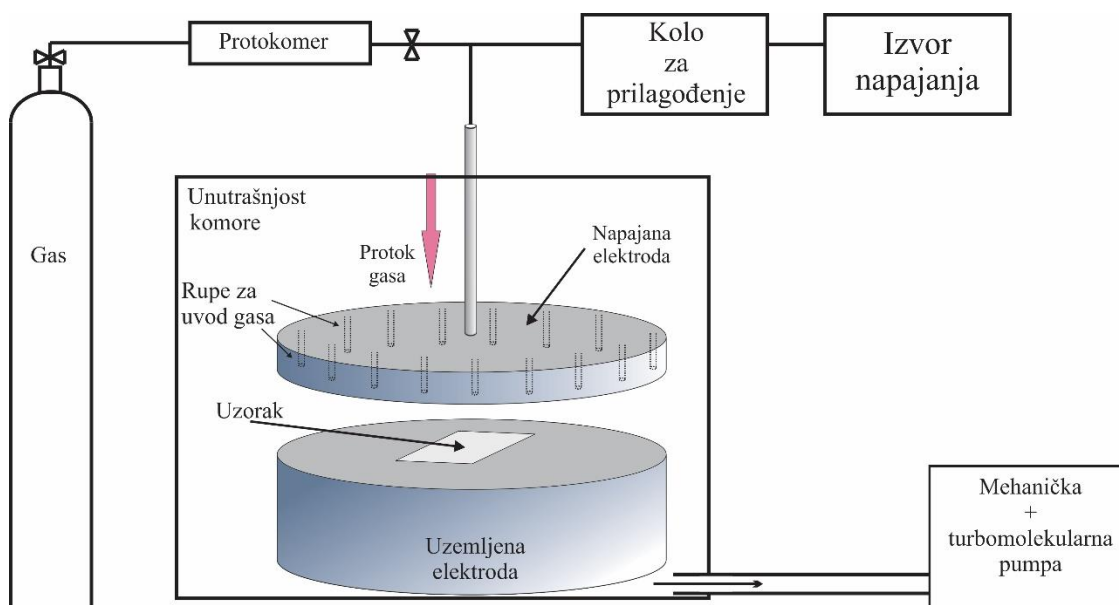
3.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

U ovom poglavlju ćemo opisati detalje vezane za sam reaktor, njegovu geometriju i specifičnosti konstrukcije i kako je u konkretnom slučaju primenjena svaka od dijagnostičkih metoda. Nešto više pažnje će biti posvećeno opisu sistema Langmirove sonde.

3.1.1 PLAN-PARALELNI PLAZMA REAKTOR

Plan paralelni reaktor je razvijen sa ciljem dobijanja intenzivnih homogenih plazmi veće zapremine u kojima bi se tretirali uzorci kojima su potrebni intenzivni fluksevi aktivnih čestica poput elektrona, jona i pobuđenih neutrala. Šema reaktora je prikazana na slici 3.1.1. Elektrode su izrađene od nerđajućeg čelika. Kružnog preseka su, paralelne jedna drugoj, i imaju prečnik od 11 cm. Donja elektroda je uzemljena i pričvršćena za dno komore preko zavrtnja tako da je moguće menjati njenu visinu a time i podešavati međuelektrodno rasotojanje. Tokom naših merenja i tretmana, međuelektrodno rastojanje je bilo između 4 i 7 cm. Tokom tretmana ona se koristi kao postolje za postavljanje uzoraka. Gornja elektroda ima dvostruku funkciju. Prva je da se kroz nju u komoru uvode gasovi. Sa ciljem da u prostoru između elektroda gas bude ravnomerno raspoređen, na gornjoj elektrodi se nalaze rupe u specifičnom simetričnom rasporedu (*eng showerhead*). To je i napajana elektroda koja je preko bakarnog uvodnika povezana na izvor RF signala.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.1.1 Šematski prikaz plan paralelnog plazma reaktora. Kroz napajanu elektrodu se upuštaju gasovi, donjoj elektrodi može da se podešava visina

Kako bi se postigao nizak pritisak, koristi se Pfeiffer Vacuum HiCUBE sistem koji je sačinjen od mehaničke i turbo-molekularne pumpe. Mehanička pumpa ima maksimalnu nominalnu brzinu ispušavanja od 22 m³/h dok kod turbo pumpe ona iznosi 685 l/s. Obe veličine su normirane na protok azota. S obzirom na to da se turbina okreće brzinom od 49200 min⁻¹, proces vakuumiranja se mora obaviti pažljivo kako se ona ne bi oštetila. Problemi mogu da nastanu ukoliko je turbina dugo izložena velikom pritisku ili ukoliko do porasta pritiska dođe naglo. U prvom slučaju dolazi do porasta temperature zbog velike struje elektromotora koji pokreće turbinu dok u drugom postoji opasnost da dođe do mehaničkog krivljenja krilaca turbine. Kako bismo izbegli pomenute probleme tokom merenja ili tretmana koji zahtevaju češće otvaranje komore ili velike oscilacije pritiska, napravili smo direktnu vakuumsku vezu (*eng bypass*). Na taj način je omogućeno da se vakuumiranje obavlja samo mehaničkom pumpom dok pritisak ne padne na dovoljno malu vrednost na kojoj je bezbedno uključiti i turbo molekularnu. Merenje pritiska se obavlja pirani merilom (Pfeiffer Vacuum TPR-280) ili, u slučaju visokog vakuuma, merilom sa hladnom katodom (Pfeiffer Vacuum IKR-270).

Za napajanje sistema je korišćen isti izvor snage kao i kod asimetričnog reaktora, Dressler Cesar 1310. Kontakt je izveden preko uvodnika u obliku šipke koja se sa jedne strane ušrafi u napajanu elektrodu dok je sa njene druge strane povezana na električni konektor N-tipa. Prostor u kome se nalazi ogoljen napajani vod, odnosno pomenuta šipka, je smešten u cilindričnu kutiju od aluminijuma kako bi se sprečilo zračenje u okolni prostor ali i da bi se sprečila sprega napajanih i uzemljenih elemenata. Sistem za dovod gasova je od napajane elektrode, u električnom smislu, izolovan elementima od teflona.

3.1.2 DERIVATIVNE SONDE

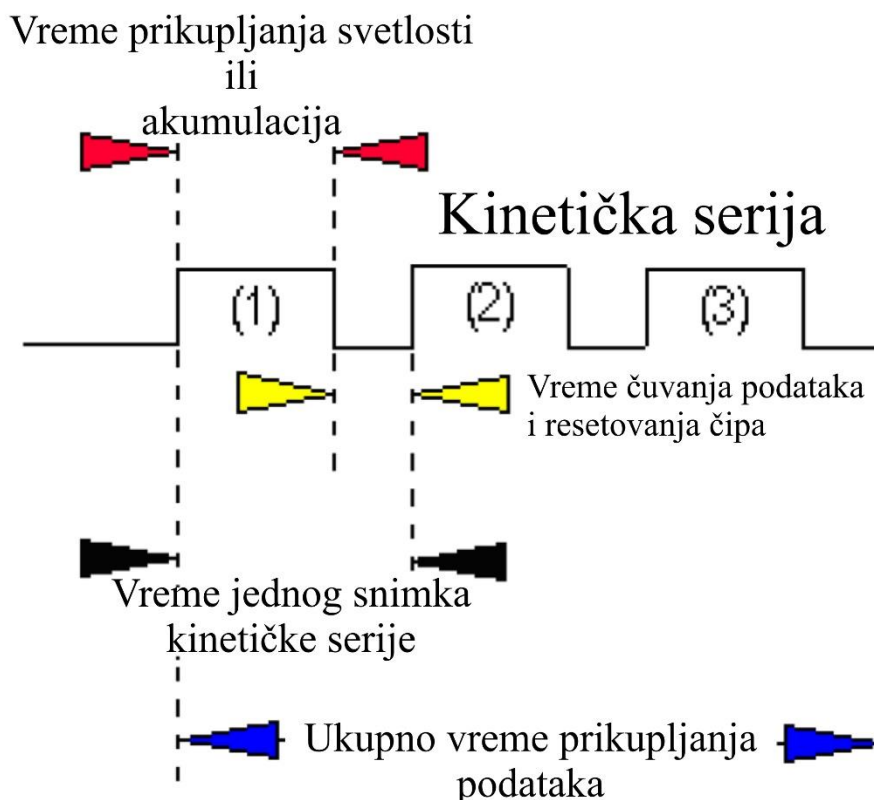
Za merenje električnih osobina ovog sistema korišćene su iste sonde i procedura koja je opisana u drugoj glavi ove disertacije. Postavljene su direktno na N-konektor uvodnika tako da se, u električnom smislu, praktično nalaze najbliže napajanoj elektrodi sa spoljne strane aluminijumske kutije čime je u potpunosti izbegnuta sprega sa zračenjem napajanog voda.

3.1.3 OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

Za optičke metode karakterizacije tokom merenja u plan paralelnom reaktoru je upotrebljen Andor shamrock SR-750 spektrograf, Černi-Turner tipa (Czerny-Turner). Njegova žižna daljina iznosi 750 mm dok mu je f-broj $f/9,8$. U principu, spektrometar može da se koristi za analizu spektara u opsegu od 190 nm do 10 μm . Rezolucija talasne dužine iznosi 0,03 nm i zavisi od konkretnog detektora. Opremljen je automatskim biračem difrakcionih rešetki na kojem je moguće montirati maksimalno tri različite rešetke. Tokom naših merenja, koristili smo dve. Obe su napravljene od aluminijuma sa MgF_2 premazom. Broj proreza im je isti i iznosi 1200 mm^{-1} , dok su im maksimumi spektralne efikasnosti (*eng blaze*) na 300 i 500 nm. Širina ulaznog otvora je tokom svih merenja bila podešena na 20 μm .

Kao i kod asimetričnog reaktora, ispred prozora komore postavljeno je sabirno sočivo žižne daljine od 10 cm kako bi se svetlost fokusirala na ulazni otvor spektrometra. Tokom snimanja bio je maskiran gornji deo prozora kako bi se smanjio prostorni ugao i sprečilo prikupljanje svetla iz oblasti neposredno ispod napajane elektrode. Na taj način je dominantno posmatrana emisija iz oblasti između elektroda i uz uzemljenu elektrodu odnosno iz prostora neposredno iznad postavljenog uzorka.

Kao detektor na spektrometru je korišćena Andor iStar ICCD kamera (DH7341). Pored vremenski integrisanog snimanja spektra praćena je i evolucija određenih emisionih linija tokom vremena, za šta je korišćen režim koji se zove kinetičke serije (*eng kinetic series*). Šematska ilustracija ovog procesa data je na slici 3.1.2. Ovaj režim snimanja sastoji se od vremenski periodičnog niza snimaka pri čemu se periodičnost tj. frekvencija unapred zadaje. Jedan snimak u nizu može da se napravi jedim osvetljavanjem čipa (*eng single shot*) ali se, u slučaju kada je intenzitet prikupljene emisije nizak mogu koristiti i akumulacije. Posle svakog pojedinačnog snimka u nizu vrednosti matrice intenziteta sa čipa se skladišti u računaru a čip detektora da se vrati u početno stanje. Ovako dobijena matrica predstavlja jednu tačku kinetičke serije a broj tačaka se podešava u softveru kamere. Ukupno vreme snimanja zavisi od frekvencije i broja tačaka kinetičke serije.



Slika 3.1.2 Šematski prikaz procesa snimanja u režimu kinetičke serije

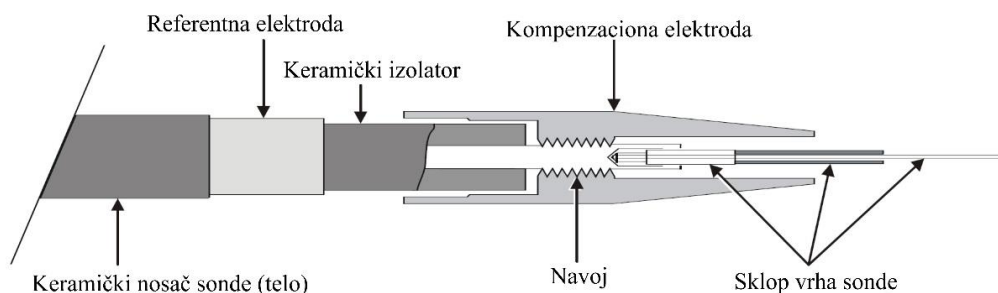
Tokom merenja snimane su različite oblasti talasnih dužina što je omogućeno pomeranjem difrakcione rešetke. S obzirom na to da se pozicioniranje difrakcione rešetke obavlja automatski i da je kompjuterski kontrolisano, kalibraciju sistema nije neophodno uraditi pre svakog merenja.

3.1.4 LANGMIROVA SONDA

Za merenje plazmenog potencijala, koncentracije i temperature elektrona je korišćen komercijalno dostupan uređaj firme HIDEN Analytical. U pitanju je Espion model Langmirove sonde. Konkretan primerak je opremljen automatskim sistemom za pozicioniranje (*eng* Automatic Z-drive). Ukupan „hod“ sonde iznosi 30 cm i precizan je u okviru greške od 0,1 mm. Nosač sonde, odnosno njeno telo, je izrađen od Al_2O_3 keramike. Za izradu vrha sonde se može koristiti više od dvadeset različitih materijala i nekoliko geometrija. U našim merenjima je korišćen cilindrični vrh od volframa dužine 10 mm i širine 0,15 mm. Šematski prikaz konstrukcije vrha sonda dat je slici 3.1.3.

Već smo pomenuli da kod ovakvog tipa sonde mogu da nastanu problemi vezani za frekventni odziv kada se merenja obavljaju u pražnjenjima sa brzim promenama napona. Kako bi se takvi problemi sveli na minimum, ovaj uređaj je opremljen sistemom pasivne RF kompenzacije. Kompenzaciona elektroda je napravljena od eloksiranog aluminijuma. Na sistem sonde je pričvršćena navojem što obezbeđuje dobar električni kontakt a omogućava da se sama elektroda promeni ukoliko dođe do kontaminacije površine. Takođe, da bi se kompenzovale promene malih frekvencija koje mogu da nastanu zbog promena plazmenog potencijala ili problema u izvoru napajanja, ovaj sistem je opremljen i referentnom elektrodom koja je napravljena od nerđajućeg čelika.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.1.3 Šematski prikaz konstrukcije sonde

Sondu je moguće napajati naponom od -100 V do 100 V sa koracima koji se mogu podešavati između 0,01 i 1 V. Pre merenja je potrebno podesiti i opseg struje koji može da bude 1, 10, 100 ili 1000 mA. Korisničkim softverom se može podesiti da svako merenje strujno-naponske karakteristike predstavlja zapravo usrednjenu vrednost većeg broja izmerenih krivih, a broj krivih za usrednjavanje može ići i do 1000. Radi povećanja preciznosti i smanjenja šuma je omogućeno podešavanje minimalnog vremena koje će sistem da iskoristi za snimanje svake pojedinačne krive i ono može da iznosi između jedne milisekunde i 30 s. Pre snimanja svake krive, ili čak svake pojedinačne tačke na strujno-naponskoj krivoj, vrh sonde je moguće očistiti tako što se postavi na određenu vrednost napona, između -200 V i 100 V. U našoj laboratoriji je na osnovu niza merenja sa različitim parametrima uspostavljena praksa da se pre snimanja svake krive vrh sonde ostavi 200 ms na minimalnoj tački opsega napona koji se koristi za dobijanje I-V krive. Međutim, čak i tako dobijene i usrednjene krive su često „izlomljene“ - sa vrednostima koje osciluju oko idealno glatkog oblika krive. Kako bi se kao krajnji rezultat dobila glatka I-V karakteristika koristi se Savicki-Golaj algoritam (Savitzky-Golay) koji numeričkim metodama može, pored ostalog, i da poboljša odnos signal/šum. Ovaj algoritam u softveru ima podesivu širinu opsega pri primeni i ona iznosi između 3 i 25 tačaka. Iako korisnički program sonde nudi mogućnost obrade podataka korišćenjem kako OML tako i ABR teorije, zbog veće mogućnosti pri obradi i analizi signala I-V karakteristike su nakon snimanja i primene Savicki-Golaj algoritma izvezene i analizirane ručno.

Elektronska struja sonde za nemagnetne plazme na niskom pritisku može da se izrazi preko formule:

$$I_e(U) = -\frac{2\pi eS}{m^2} \int_{eU}^{\infty} (W - eU) f(W) dW. \quad (3.1)$$

Ovde je sa e i m obeleženo naelektrisanje i masa elektrona respektivno, S je površina sonde a W je ukupna energija elektrona u prielektrodnoj oblasti sonde i ona iznosi $\frac{mv^2}{2} + eU$. Oznakom U je obeležena razlika napona između sonde i plazmenog potencijala. Ukoliko je $f(\varepsilon)$ izotropna funkcija raspodele, odnosno verovatnoće, elektrona po energijama važiće:

$$\frac{4\pi\sqrt{2}}{m^{3/2}} \int_0^{\infty} f(W) \sqrt{W} dW = \int_0^{\infty} f(\varepsilon) \sqrt{\varepsilon} d\varepsilon = n. \quad (3.2)$$

Funkcija raspodele se može odrediti iz sledeće formule:

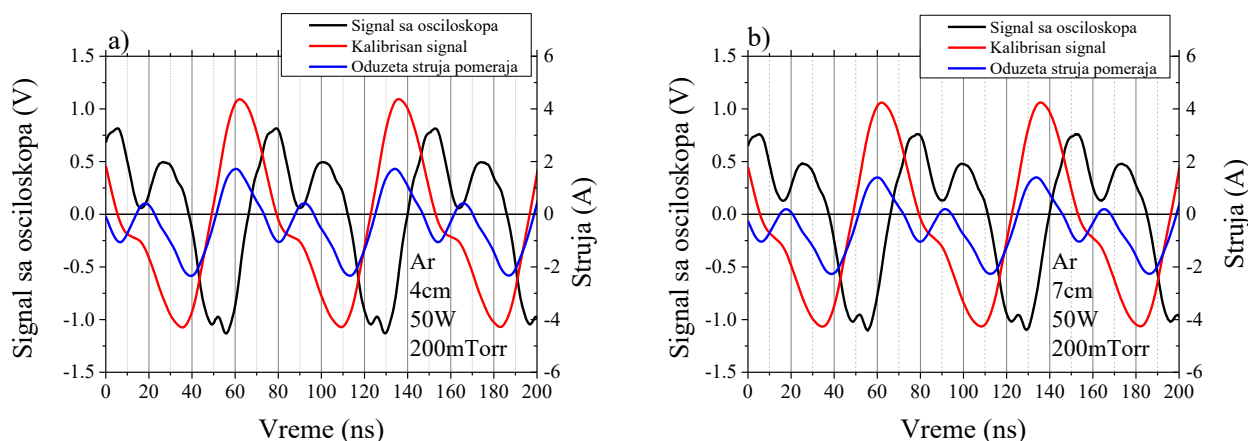
$$f(\varepsilon) = \frac{2\sqrt{2m}}{e^3 S} \frac{d^2 I_e(U)}{dU^2}, \quad (3.3)$$

odakle se vidi da će ona zavisiti od drugog izvoda struje po naponu. Sam proces diferenciranja funkcije tj. izmerene strujno-naponske krive se obavlja numerički uz pomoć računara.

3.2 REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA

3.2.1 DERIVATIVNE SONDE

U ovom poglavlju će biti opisane električne osobine plan paralelnog sistema koje su dobijene merenjem tokom pražnjenja u dva gasa, argonu i azotu, i na dva rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, 4 cm i 7 cm. Kao i tokom ispitivanja u asimetričnom reaktoru, neophodno je odrediti kapacitivnost sistema kako bi iz izmerene vrednosti struje mogla da se dobije vrednost struje u plazmi, bez struje pomeraja. U tu svrhu je korišćena procedura opisana u poglavlju 2.2.1. Da bi se dobile vrednosti struje i napona između elektroda kada u tom prostoru ne dolazi do pražnjenja, upuštanjem vazduha pritisak u komori je podignut do atmosferskog. Primenom već objašnjene procedure merenja dobijaju se impedanse od $98,5 \Omega$ za rastojanje između uzemljene i napajane elektrode od 4 cm, i 100Ω za rastojanje od 7 cm. Uz pretpostavku da je impedansa dominantno kapacitivnog karaktera iz formule za impedansu kondenzatora smo izračunali vrednost kapacitivnosti koja za rastojanje između elektroda od 4 cm iznosi $119,2 \text{ pF}$ dok je za rastojanje od 7 cm ona nešto manja i iznosi $117,4 \text{ pF}$. Treba imati na umu da se, zbog konstrukcije reaktora, dobijena kapacitivnost ne odnosi samo na prostor između napajane i uzemljene elektrode već na celokupni prostor između napajane elektrode i uzemljenih elemenata komore, pre svega njenih metalnih zidova. Zbog ovako velike kapacitivnosti sistema može da se očekuje i veliki doprinos struje pomeraja u izmerenoj struji.



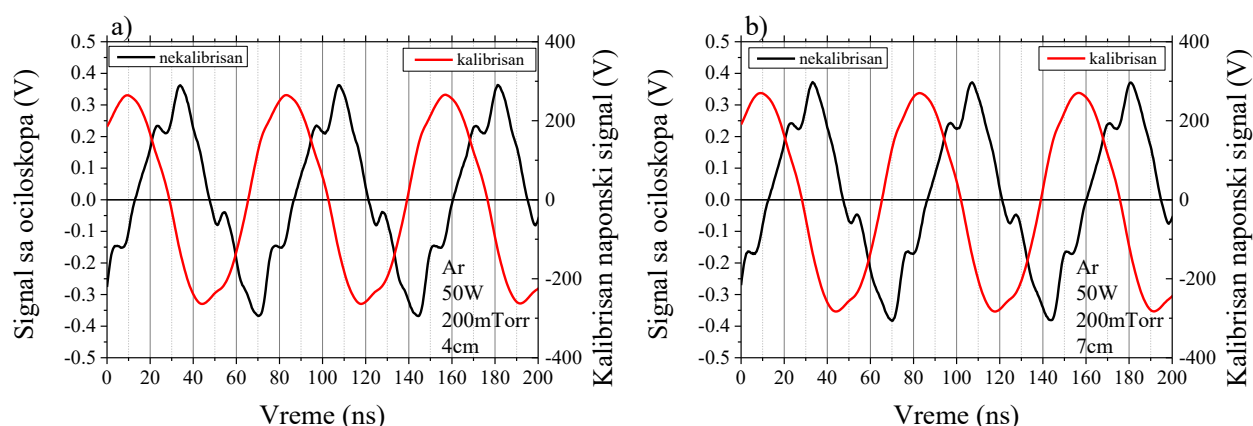
Slika 3.2.1 Primeri strujnih signala koji su dobijeni sa međuelektrodnim rastojanjem od a) 4 cm i b) 7 cm. Crnom bojom su označeni signali izmereni direktno sa osciloskopa (vrednosti su u voltima); strujni signali nakon množenja kalibracionim krivama (vrednosti u amperima) prikazani su crvenom bojom; nakon oduzimanja struje pomeraja – plavom bojom.

Primeri strujnih signala dobijenih u različitim koracima procedure obrade za pražnjenje u argonu je prikazan na slici 3.2.1. Krive dobijene na rastojanju između elektroda od 4 cm prikazane su na slici 3.2.1. a) dok su za rastojanje od 7 cm prikazane na slici 3.2.1 b).

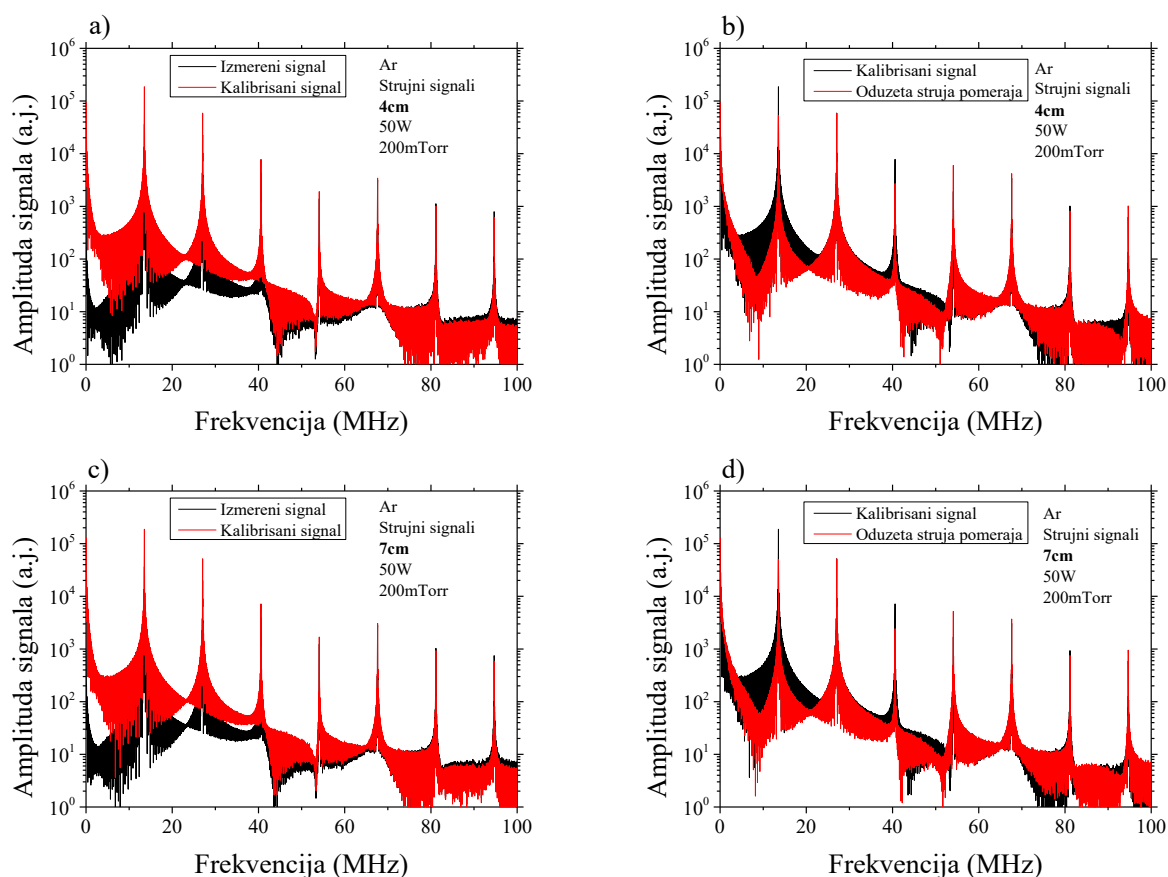
Signali dobijeni direktno sa osciloskopa imaju vrlo nepravilan oblik sa po dva maksimuma u pozitivnom i negativnom poluperiodu i praktično su identični za oba rastojanja. Nakon množenja signala sa kalibracionim krivama dobijen je signal u kome je jedan maksimum u pozitivnom delu

perioda značajno većeg intenziteta ali koji takođe vidljivo odstupa od pravilne sinusoide. Odstupanje strujnih signala od pravilne sinusoide nije nepoznat fenomen. Snažan doprinos viših harmonika u ukupnom signalu je primetio Roberts sa saradnicima još 1991.-e godine, takođe u GEC komori [185]. U njihovim signalima je dominantan bio treći harmonik što je izazvalo još izraženija odstupanja od sinusnog oblika signala u odnosu na naša merenja. Takođe, u jednom od prvih radova koji su vezani za dijagnostiku i standardizaciju električnih osobina GEC komore Sobolevski (Sobolewski) je razmatrao uticaj struje pomeraja i zaključio da je njen doprinos u ukupnoj struji dominantan i da provodna struja može da se zanemari [186]. Na slici 3.2.1 je prikazan i signal struje nakon oduzimanja struje pomeraja. Vidi se da je u našim merenjima efekat struje pomeraja značajan, ali da ne možemo da zanemarimo struju izazvanu kretanjem naelektrisanja u pražnjenju. Takođe, nakon oduzimanja struje pomeraja signal struje ima negativnu vrednost u većem delu perioda što se događa kao posledica oduzimanja velike struje pomeraja od ukupnog strujnog signala. Slična situacija je takođe zabeležena u literaturi [187].

Primeri signala koji su dobijeni sa naponske sonde, pre i posle množenja kalibracionim krivama su prikazani na slici 3.2.2. Može da se primeti da rastojanje između elektroda neće značajno uticati na oblik zavisnosti napona od vremena. Oblik naponskih signala iako su prisutne infleksije ima sličnosti sa sinusnim signalom, a nakon množenja sa kalibracionim krivama dobija se vremenska zavisnost vrlo pravilnog sinusnog oblika.

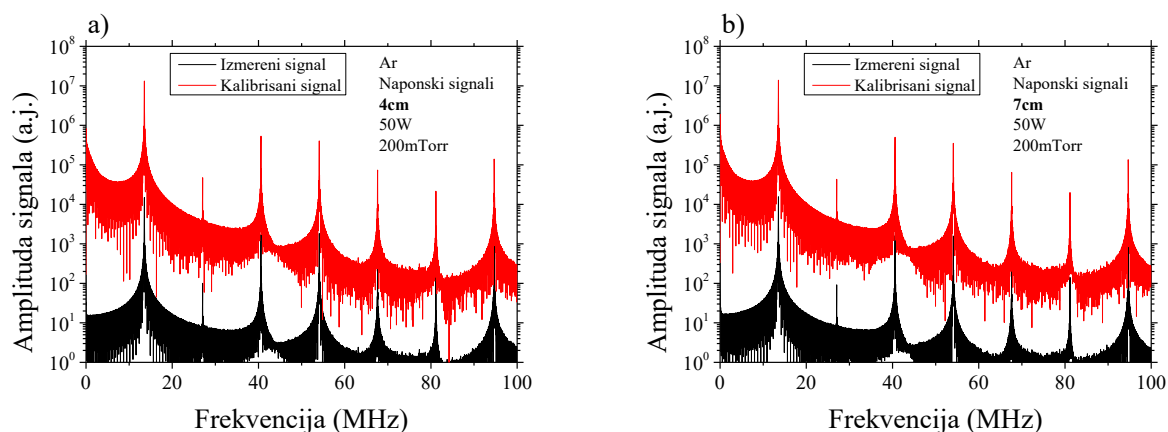


Slika 3.2.2 Primeri naponskih signala koji su dobijeni sa međuelektrodnim rastojanjem od a) 4 cm i b) 7 cm. Crnom bojom su obeleženi signali koji su dobijeni direktno sa osciloskopa dok su crvenom bojom obeleženi signali nakon množenja kalibracionim krivama.



Slika 3.2.3 Zavisnost amplitude strujnih signala od frekvencije za međuelektrodno rastojanje od 4 cm (a i b,) i 7 cm (c i d,), neobrađenog signala i posle množenja kalibracionim krivama (a i c,) i nakon oduzimanja struje pomeraja (b i d,).

Poređenje amplituda strujnih signala u zavisnosti od frekvencije, pre i posle množenja kalibracionim krivama, je za dva međuelektrodna rastojanja prikazano na slikama 3.2.3 a) i 3.2.3c). U primeru sa slike je pritisak bio podešen na 200 mTorr dok je nominalna snaga pražnjenja iznosila 50 W. Kao i u slučaju asimetričnog reaktora (deo 2.2.1) amplitude na malim frekvencijama zbog oblika kalibracionih krivih značajno su veće kod kalibrisanih signala. Na visokim frekvencijama su amplitude signala sa osciloskopa veće. Promena rastojanja između napajane i uzemljene elektrode ne dovodi do značajne razlike u amplitudama signala. Na slikama 3.2.3 b) i d) prikazano je poređenje amplituda u zavisnosti od frekvencije između kalibrisanog signala i nakon što mu se oduzme struja pomeraja. Primetno je da je su amplitude nakon oduzimanja nešto manje u celom u opsegu prikazanih frekvencija, dok je razlika među njima nešto izraženija na nižim frekvencijama, pogotovo na prvom i trećem harmoniku.

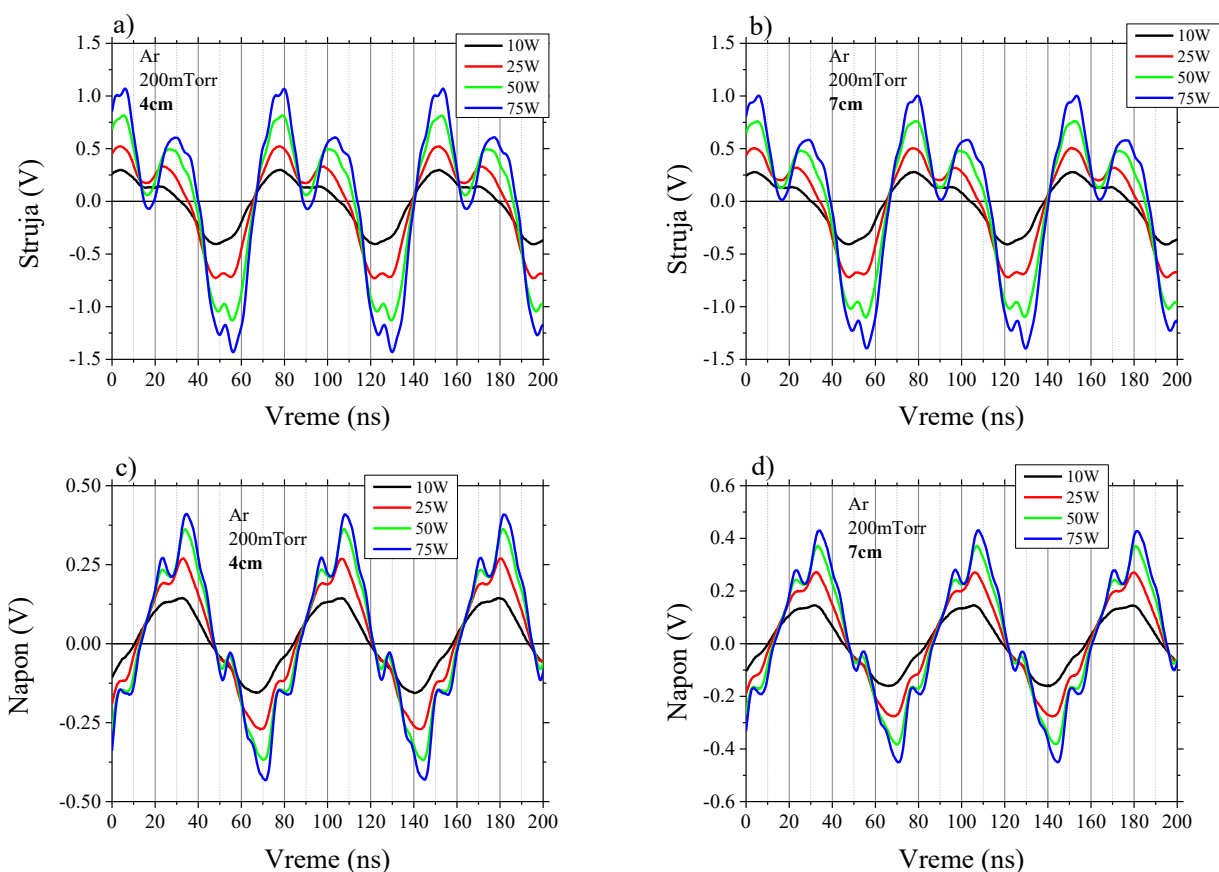


Slike 3.2.4 Zavisnost amplitude naponskog signala od frekvencije za međuelektrodno rastojanje od a) 4 cm i b) 7 cm. Signal dobijen sa osciloskopa je obeležen crnom bojom dok je signal pomnožen kalibracionim krivama obeležen crvenom bojom.

Poređenje amplituda naponskih signala je za iste uslove pražnjenja (Ar, 50 W, 200 mTorr), pre i posle procesa množenja kalibracionim krivama dato na slici 3.2.4 i to za međuelektrodno rastojanje od a) 4 cm i b) 7 cm. Može da se primeti da su, očekivano, amplitude kalibrisanih signala nekoliko redova veće od signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa i da ta razlika opada sa porastom frekvencije. Treba primetiti da je među prvih pet harmonika, najmanji intenzitet amplitude naponskih signala zabeležen na drugom harmoniku i da je on praktično 4 reda veličine slabiji u odnosu na amplitudu na osnovnoj frekvenciji.

Na slici 3.2.5 je pokazano kako neobrađeni signali, dobijeni direktno sa osciloskopa, zavise od snage. Na slikama 3.2.5 a) i b) su prikazani strujni signali za dva različita međuelektrodna rastojanja dok je na slikama 3.2.5 c) i d) prikazano kako izgledaju naponski signali. Strujni signali izgledaju vrlo nepravilno i na najmanjoj primenjenoj snazi, od 10 W. Povećanjem snage dolazi do porasta ukupne vrednosti struje ali i izobličenja, odnosno efekti viših harmonika postaju sve vidljiviji. Na najvišoj nominalnoj snazi, od 75 W, strujni signali na oba rastojanja između elektroda su deformisani i ne podsećaju na sinusni signal. Nešto veći intenzitet neobrađenog strujnog signala je zabeležen na rastojanju od 4 cm.

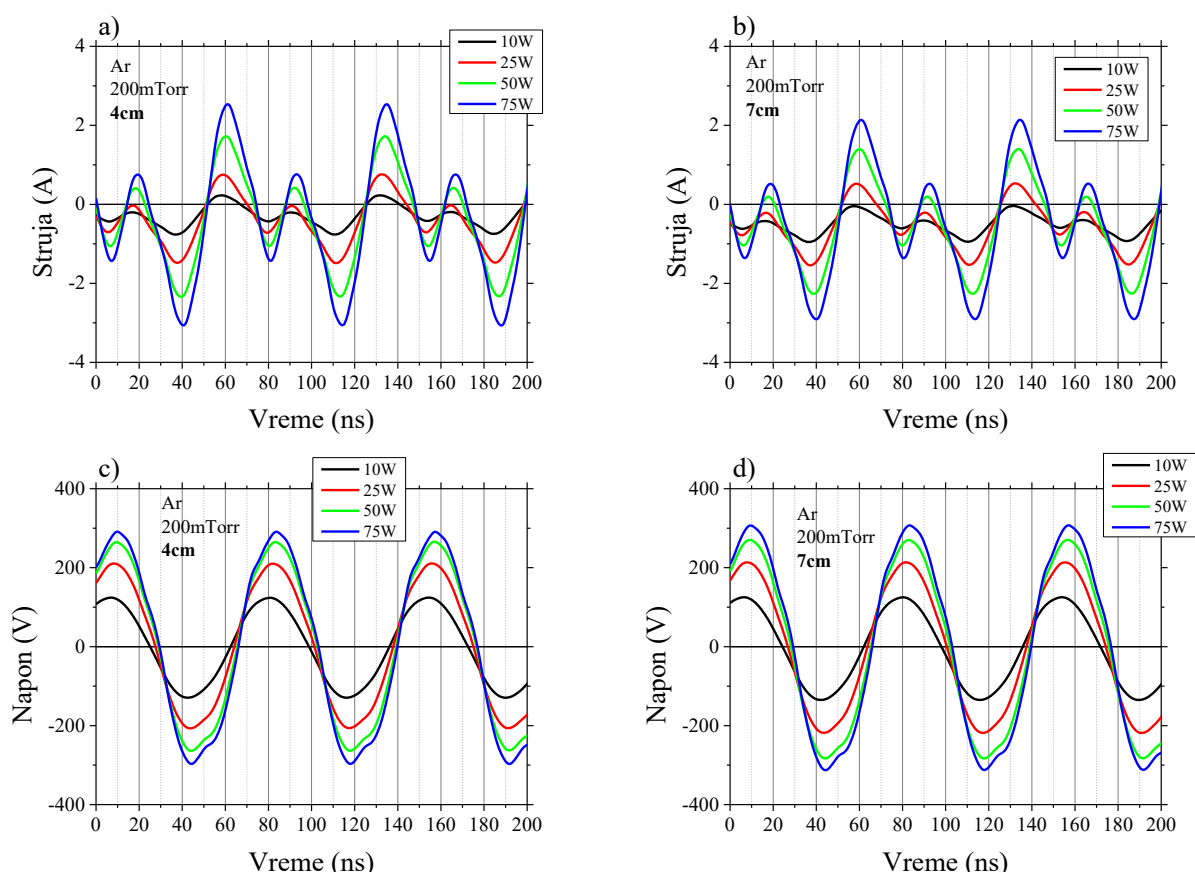
Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.2.5 Poređenje neobrađenih strujnih i naponskih signala u zavisnosti od primenjene snage za rastojanje između elektroda od 4 cm (a) i c)) i 7 cm (b) i d)).

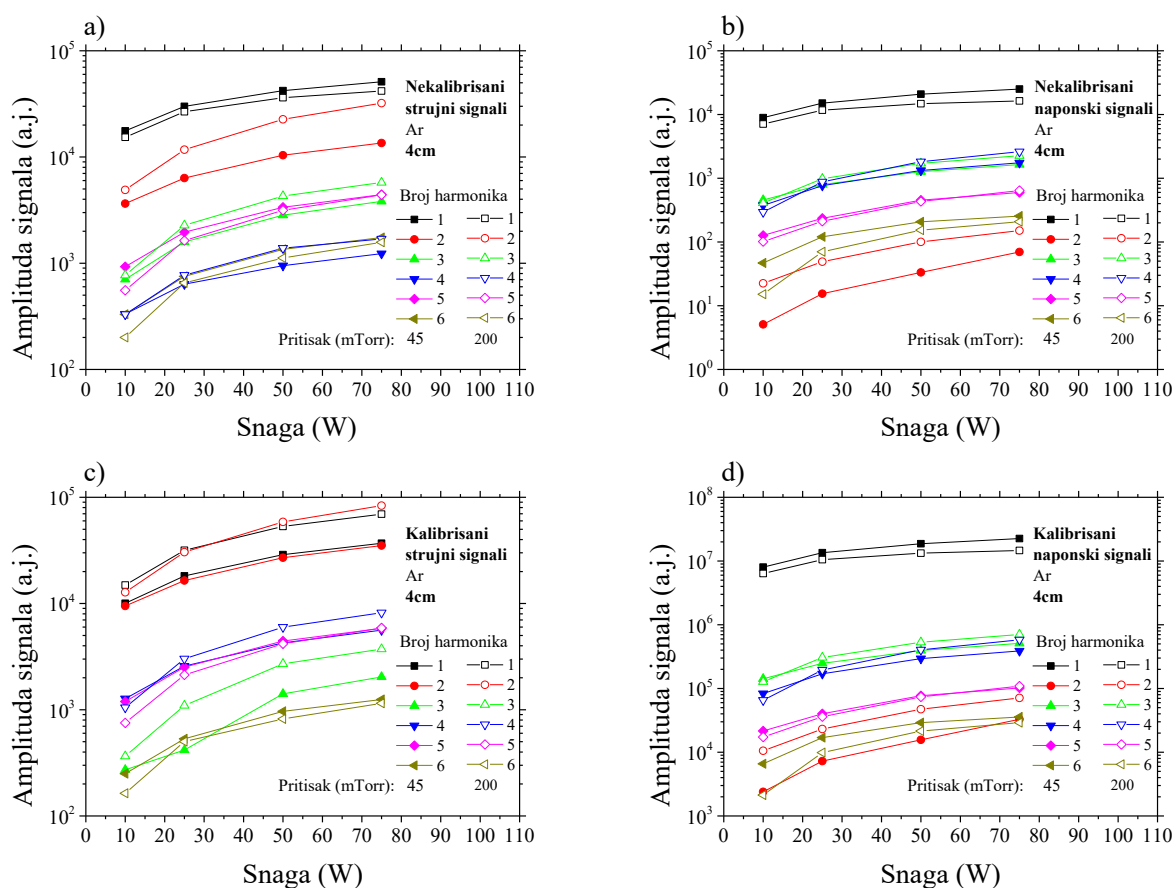
Neobrađeni naponski signali prikazani su na slikama 3.2.5 c) i d). Na najmanjoj snazi, na oba rastojanja između elektroda, oni imaju oblik približan sinusoidi. Međutim sa povećanjem nominalne snage pražnjenja i efekti viših harmonika postaju značajni što dovodi do deformacija signala i njegovog odstupanja od pravilne sinusoida, mada u značajno manjoj meri nego što je to bio slučaj kod strujnih signala. Amplituda neobrađenog naponskog signala je, takođe, bila nešto veća kada je rastojanje između elektroda bilo manje.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.2.6 Poređenje strujnih a) i b) i naponskih c) i d) signala nakon množenja sa kalibracionim krivama, za međuelektrodna rastojanja od a) i c) 4 cm i b) i d) 7 cm. Od strujnih signala je oduzeta struja pomeraja.

Zavisnosti obrađenih strujnih i naponskih signala, odnosno njihovih vrednosti nakon množenja kalibracionim krivama i oduzimanja struje pomeraja, od primenjene snage su za oba međuelektrodna rastojanja prikazane na slikama 3.2.6 a), b), c) i d). Oblik strujnih signala je gotovo identičan kao u merenjima koja je obavio Roberts 1991.-e [185], ali su intenziteti za red veličine veći. Odstupanje od pravilnih sinusoida je vrlo primetno i na najmanjim snagama. Podsetimo se da se na slikama 3.2.4 b) i d), na kojima je predstavljena zavisnost amplitude obrađenog strujnog signala od frekvencije, vidi da su njihovi intenziteti na osnovnom i drugom harmoniku praktično identični. Imajući to u vidu, može da se očekuje da će strujni signali u vremenskom domenu u okviru jednog perioda (od 74 ns) imati dvostruki maksimum i dvostruki minimum. Na slikama 3.2.6 a) i c) se vidi da su, nakon obrade, dobijene upravo ovakve zavisnosti struje od vremena. Dodatno, s obzirom na to da su doprinosi viših harmonika značajno manji od prvog i drugog, dobijeni signali izgledaju kao super pozicija dva signala od kojih jedan ima duplo veću frekvenciju od drugog. Odnosno, izgledaju kao približno pravilna kriva oblika $\sin(\omega t) + \sin(2\omega t)$. Na slikama 3.2.6(c) i 3.2.6(d) je prikazano kako obrađeni naponski signal zavisi od primenjene snage. Iako određene nepravilnosti postoje, ove krive, pogotovo na malim nominalnim snagama, mnogo više liče na pravilne sinusoida. U datom opsegu snaga, od 10 do 75 W, amplituda naponskog signala povećala se skoro tri puta na oba međuelektrodna rastojanja.

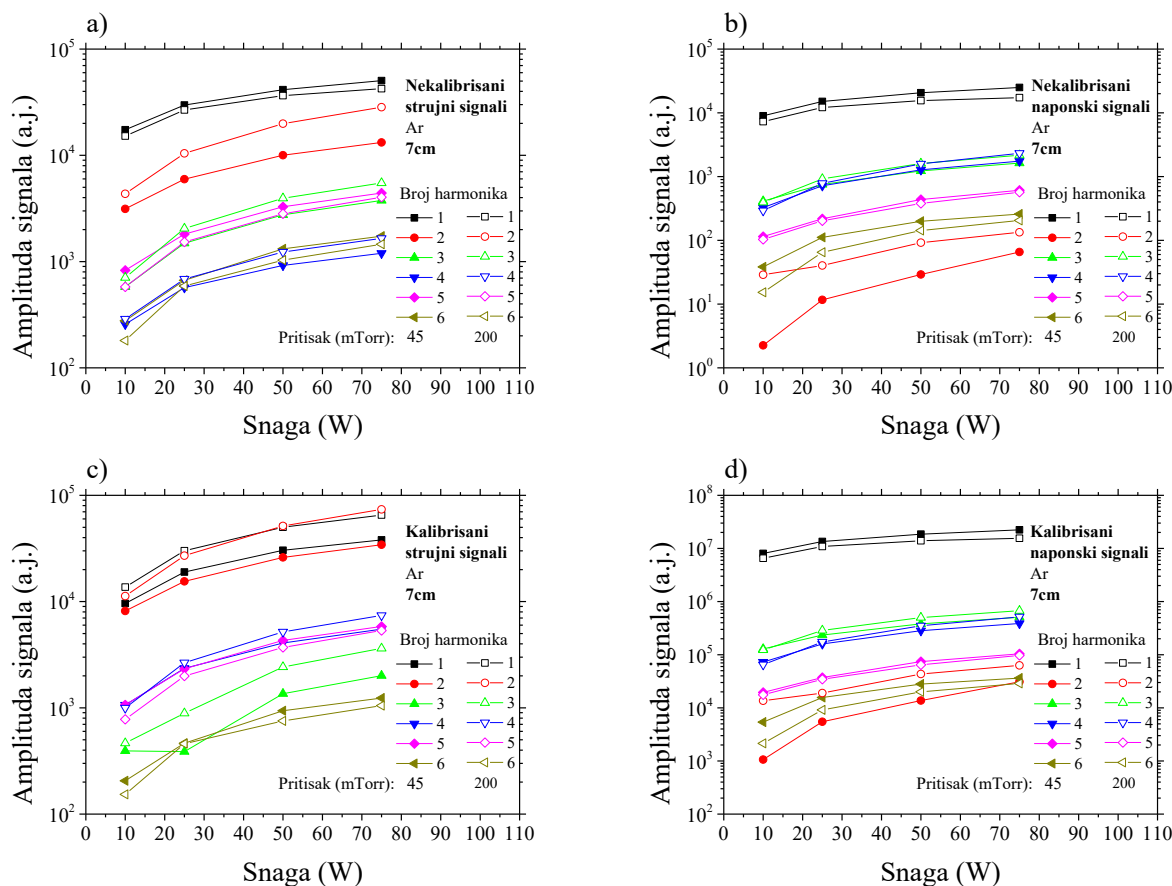


Slika 3.2.7 Amplitude prvih 6 harmonika, strujnih (a) i c)) i naponskih (b) i d)) signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa (a) i b)) i nakon obrade (c) i d)) za rastojanje između elektroda od 4 cm. Rezultati su izmereni na dva pritiska: 45 mTorr – puni simboli, 200 mTorr – prazni simboli.

Efekat primenjene snage na frekventni sastav strujnih i naponskih signala, odnosno na prvih 6 harmonika, je za međuelektrodno rastojanje od 4 cm prikazan na slici 3.2.7. U gornjem delu slike, 3.2.7 a) i b), predstavljeno je kako snaga utiče na promenu intenziteta prvih 6 harmonika nekalibrisanih signala, odnosno onih koji su dobijeni direktno sa osciloskopa, za pritiske od 45 mTorr i 200 mTorr. Iako je kod nekalibrisanog strujnog signala najintenzivnija amplituda na osnovnoj frekvenciji, vrednost drugog harmonika nije značajno manja. Odnos amplituda na ove dve frekvencije (13,56 MHz i 27,12 MHz) je najveći na snazi 10 W i pritisku od 45 mTorr kada je prvi harmonik ~5 puta intenzivniji od drugog. Povećanjem snage i pritiska se njihova razlika smanjuje pa je na pritisku od 200 mTorr i nominalnoj snazi pražnjenja od 75 W prvi harmonik svega 30 % intenzivniji od drugog. Zbog toga se na višim snagama praktično ne prepoznaje sinusna osnova pobudnog signala. Kod neobrađenog naponskog signala je osnovni harmonik znatno dominantniji. Zanimljivo je primetiti da je intenzitet drugog harmonika zapravo najmanji, među prvih 6 prikazanih, i da je oko 3 reda veličine manjeg intenziteta od osnovnog. Intenziteti trećeg i četvrtog harmonika su praktično identični i od osnovnog su, zavisno od snage, 6 do 20 puta manji. Zbog toga što je doprinos drugog harmonika toliko mali i zbog toga što ni viši harmonici nisu previše intenzivni, vremenski oblik nekalibrisanog naponskog signala izgleda kao „nazubljena“ sinusoida.

Nakon amplitudne i fazne korekcije strujnih i naponskih signala, harmonijski sastav izgleda nešto drugačije i prikazan je na slikama 3.2.7 c) i d). Kod strujnog signala će, na pritisku od 45 mTorr, osnovni harmonik i dalje biti najintenzivniji ali će intenzitet drugog harmonika biti svega nekoliko procenata manji a njihova razlika će opadati sa povećanjem nominalne snage. Na 75 W njihovi intenziteti će biti praktično identični. Međutim na 200 mTorr će drugi harmonik biti slabiji od osnovnog samo na dve najmanje snage. Već na 50 W će njegov intenzitet nadmašiti osnovni, dok će

na snazi od 75 W ta razlika iznositi 20 % u korist drugog harmonika. Amplitude viših harmonika ne prelaze 10 % intenziteta osnovnog. Zbog ovakvog harmonijskog sastava čak i obrađeni strujni signali imaju jasno vidljiv doprinos drugog harmonika. Međutim, nakon što se izvrši fazna i amplitudna korekcija naponskih signala, osnovni harmonik će biti još dominantniji nego pre korekcije. Intenzitet drugog harmonika, koji je i dalje najslabiji u spektru, je sada 3 do 4 reda veličine manji od osnovnog dok će intenzitet na trećem harmoniku biti 20 do 45 puta manji od osnovnog. Zbog toga će nakon množenja kalibracionim krivama naponski signali izgledati kao prilično pravilne sinusoide.

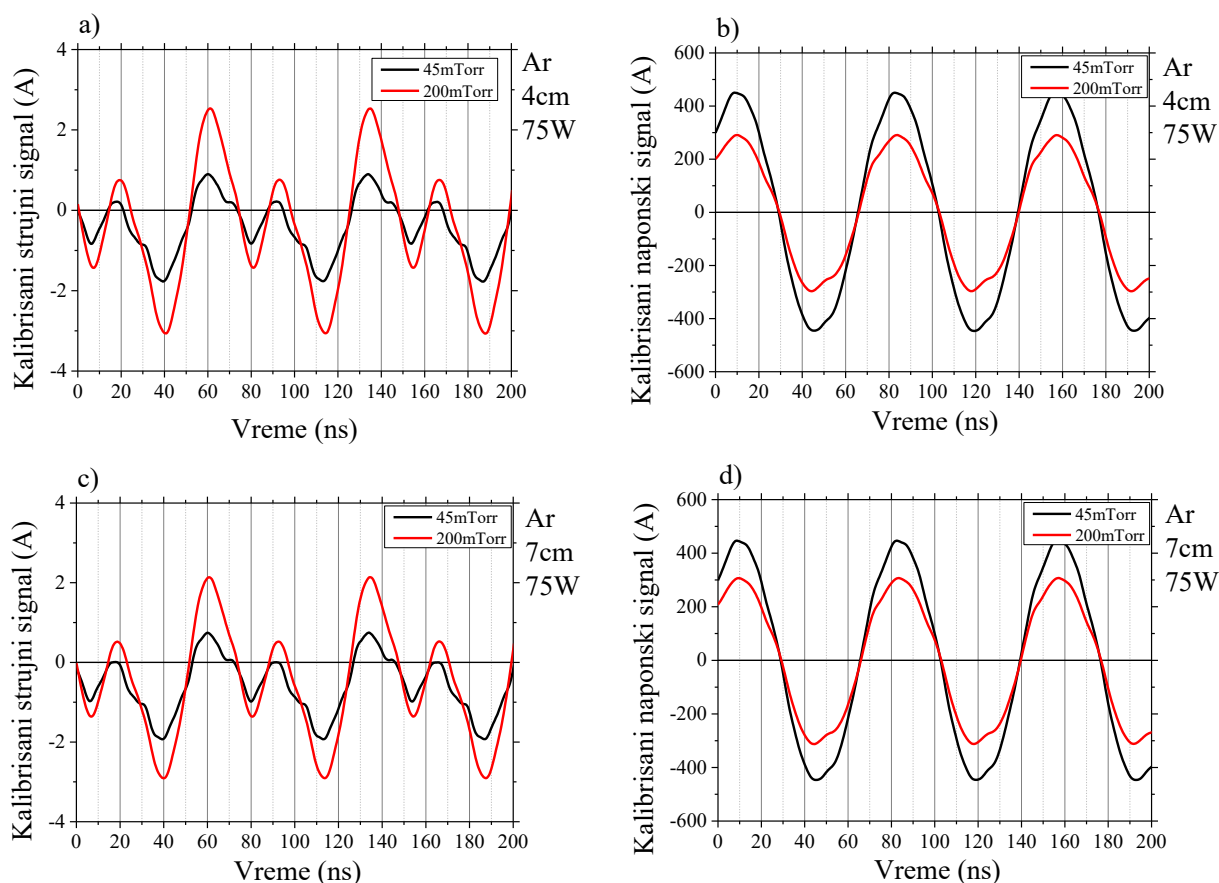


Slika 3.2.8 Amplitude prvih 6 harmonika strujnih (a) i c)) i naponskih (b) i d)) signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa (a) i b)) i nakon obrade (c) i d)) sa rastojanjem između elektroda od 7 cm. Rezultati su izmereni na dva pritiska: 45mTorr – puni simboli, 200mTorr – prazni simboli.

Frekventni sastav električnih signala za međuelektrodno rastojanje od 7 cm i njihova zavisnost od primenjene snage i pritiska je prikazan na slici 3.2.8. Kod nekalibrisanog strujnog signala, slika 3.2.8 a), je prvi harmonik dominantniji a od drugog je veći između 50 % (200mTorr, 75 W) do čak 5,6 puta (10 W, 45 mTorr). Ova razlika se, kao i na manjem rastojanju, smanjuje sa povećanjem primenjene snage. Kod nekalibrisanog naponskog signala je takođe dominantan prvi harmonik. Intenzitet drugog harmonika je nekoliko redova manji od prvog i on je, na pritisku od 45 mTorr, zapravo najmanje intenzivan harmonik od prvih 6 prikazanih. Treći i četvrti harmonik imaju gotovo identične intenzitete koji su od osnovnog manji između 7,5 i 18 puta. Kao i kod neobrađenih strujnih signala ta razlika se smanjuje sa povećanjem primenjene snage.

Nakon amplitudne i fazne korekcije će se, kod strujnih signala, razlika između amplituda prvog i drugog harmonika smanjiti. Slično kao i kada je rastojanje između elektroda iznosi 7 cm, na pritisku od 200 mTorr će drugi harmonik biti intenzivniji od prvog za nominalne snage pražnjenja od 50 i 75 W. Međutim, na ovom rastojanju će njihova razlika biti nešto manja pa će na snazi od 75 W

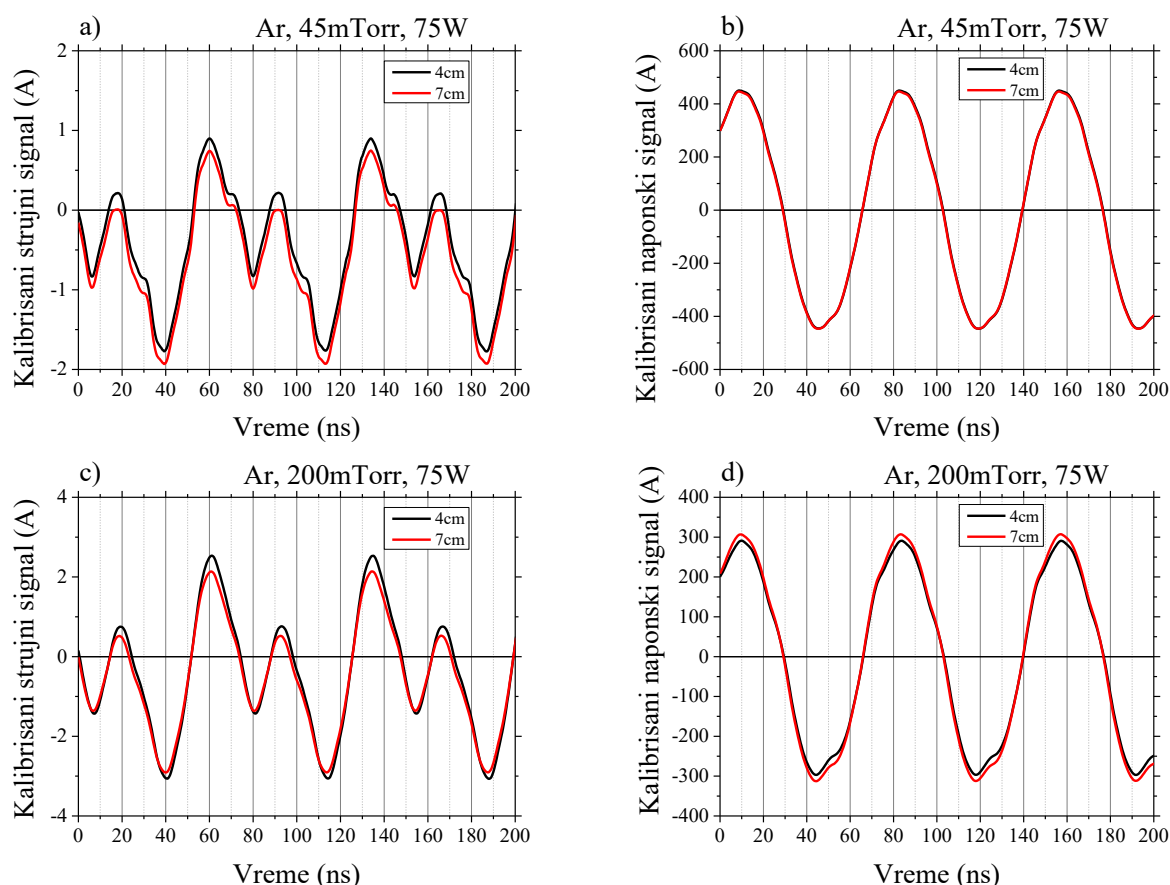
drugi harmonik biti oko 10 % intenzivniji od prvog. Na manjem pritisku je osnovni harmonik u celom opsegu snaga intenzivniji od drugog, ali su njihove vrednosti vrlo slične pa na najvećoj nominalnoj snazi njihova razlika iznosi manje od 12 %. Intenzitet ostalih viših harmonika je za minimum jedan red veličine manji od osnovnog zbog čega obrađeni vremenski strujni signali, u vremenskom domenu, izgledaju kao glatka superpozicija dva signala od kojih jedan ima duplo veću frekvenciju od drugog. Kod obrađenog naponskog signala su, posle osnovnog, najintenzivniji treći i četvrti harmonik koji čine svega nekoliko procenata osnovnog.



Slika 3.2.9 Efekat promene pritiska na strujne, a) i c), i naponske, b) i d), signale na međuelektrodnim rastojanjima od 4 cm, a) i b), i 7 cm, c) i d), na snazi od 75 W.

Efekat promene pritiska na vremenske zavisnosti strujnih i naponskih signala je prikazan na slici 3.2.9 za fiksnu nominalnu snagu pražnjenja od 75 W. Rezultati su predstavljeni za oba međuelektrodna rastojanja. Može da se primeti da će amplitude strujnih signala, koji su predstavljeni na slikama 3.2.9 a) i c), biti veće kada se pražnjenje odvija na višem pritisku. Njihov ukupni porast pri promeni pritiska sa 45 na 200 mTorr iznosi oko dva puta. Takođe, na pritisku od 45 mTorr je nešto vidljiviji doprinos viših harmonika odnosno kriva je manje glatka. Kod naponskih signala promena pritiska izaziva potpuno suprotan efekat, odnosno sa povećanjem pritiska dolazi do pada amplitude napona. Drugim rečima, smanjenje pritiska sa 200 na 45 mTorr dovodi do porasta napona od nešto preko 40 %.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

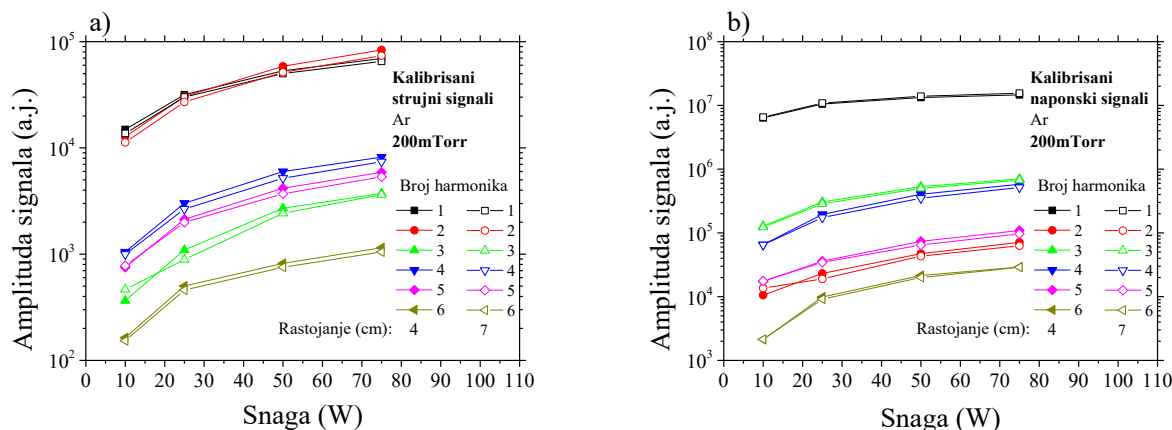


Slika 3.2.10 Efekat promene međuelektrodnog rastojanja na obrađene strujne, a) i c), i naponske, b) i d), signale na pritiscima od 45 mTorr, a) i b), i 200 mTorr, c) i d), na snazi od 75 W.

Kada menjamo rastojanje između napajane i uzemljene elektrode u plan paralelnom sistemu, mi praktično menjamo samo kapacitivnost kondenzatora koji te dve elektrode formiraju. S obzirom da je ta promena u našem sistemu relativno mala, svega par procenata, ne očekujemo da će promena međuelektrodnog rastojanja dovesti do velike promene u obliku i intenzitetu strujnih i naponskih signala. Na slici 3.2.10 je predstavljeno poređenje vremenskih zavisnosti obrađenih strujnih, 3.2.10 a) i c), i naponskih, 3.2.10 b) i d), signala koju su dobijeni na pritiscima od 45 mTorr, 3.2.10 a) i b), i 200 mTorr, 3.2.10 c) i d), za fiksnu nominalnu snagu od 75 W. S obzirom na to da su razlike veoma male, možemo da kažemo da je pretpostavka bila tačna odnosno da promena rastojanja između elektroda neće da dovede do značajne promene ni struje ni napona. Na pritisku od 45 mTorr menjanje rastojanja ne dovodi praktično ni do kakve promene u obliku i intenzitetu strujnog signala, osim što je on na manjem rastojanju nešto pozitivniji. Praktično je cela kriva, na manjem rastojanju, „podignuta“ za oko 0,16 A, što može da bude i posledica eksperimentalne greške. Naponski signali su, na pritisku od 45 mTorr, praktično identični za oba međuelektrodna rastojanja. Na većem pritisku su razlike nešto veće ali i dalje nisu značajne. Povećanjem rastojanja je struja opala za desetak procenata dok napon porastao za oko 5 %.

S obzirom na to da su razlike signala u vremenskom domenu na 45 mTorr praktično zanemarljive i na najvećoj primenjenoj snazi, razliku frekventnog sastava signala za dva različita rastojanja između elektroda ćemo predstaviti samo za pritisak od 200 mTorr. Ovo poređenje je prikazano na slici 3.2.11. Iako su kod strujnih signala razlike očekivano male, one su ipak jasno vidljive. Na svim harmonicima se puni simboli, kojima je predstavljeno rastojanje od 4 cm, nalaze iznad praznih simbola, kojima je označeno 7 cm. Kao posledicu ovakvog harmonijskog sastava, možemo očekivati nešto manju amplitudu, što se može i videti na slici 3.2.10 c). Razlika u frekventnom sastavu naponskih signala je predstavljena na slici 3.2.11 b). S obzirom na to da je

amplituda na rastojanju između elektroda od 7 cm nešto veća nego na 4 cm, može se očekivati da će intenziteti većine harmonika biti uglavnom veći upravo na 7 cm. Međutim, samo je osnovni harmonik intenzivniji na rastojanju od 7 cm dok su svi ostali, od prvih 6 prikazanih, praktično identični ili su intenzivniji oni koji su izmereni na međuelektrodnom rastojanju od 4 cm (puni simboli).

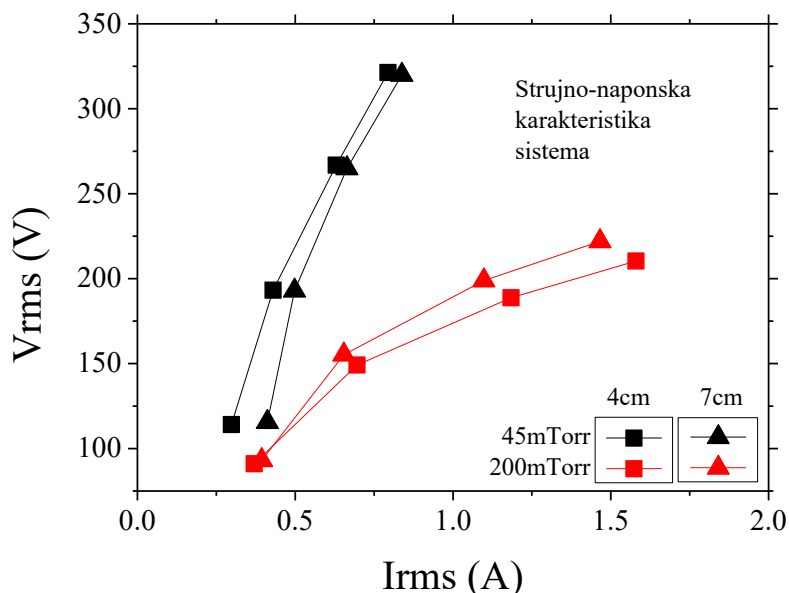


Slika 3.2.11 Poređenje frekventnog sastava a) strujnog i b) naponskog signala na dva različita međuelektrodna rastojanja na različitim snagama i pritisku od 200 mTorr.

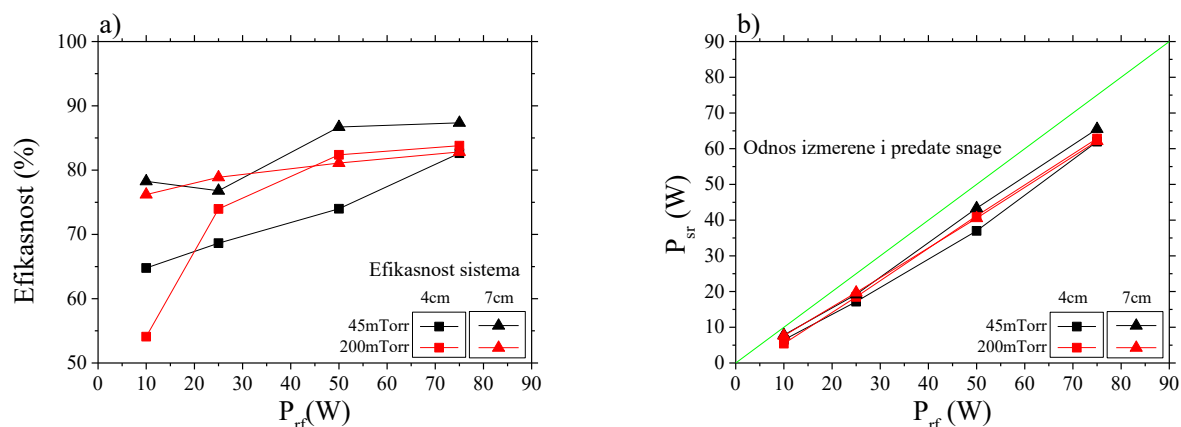
Ukoliko se frekventni sastav strujnog signala uporedi sa autorima koji su ova merenja takođe radili u reaktoru plan paralelne geometrije [44], [138], jasno je da postoje sličnosti, tj. primetan je veoma intenzivan drugi harmonik. Imajmo u vidu da je tokom naših merenja u asimetričnom reaktoru (deo 2.2.1) osnovni harmonik bio dominantan kada je korišćena uzemljena elektroda velikog poluprečnika a da je intenzitet drugog harmonika bio značajno veći nakon postavljanja uzemljene elektrode manjeg poluprečnika. Ovim smo pokazali da se smanjivanjem odnosa uzemljene i napajane elektrode dobijaju signali koji sve više odstupaju od pravilnih sinusoida. I u slučaju plan paralelne geometrije elektroda do ovog odstupanja dolazi zbog toga što raste doprinos drugog harmonika.

Električne osobine svakog sistema najbolje je opisati preko strujno-naponske karakteristike, odnosno kroz zavisnost RMS vrednosti napona od struje. Na slici 3.2.12 je prikazana V-I karakteristika našeg plan paralelnog reaktora za pražnjenje u argonu. Crnom bojom su označene vrednosti dobijene na pritisku od 45 mTorr dok su crvenom bojom označene one koje su dobijene na pritisku od 200 mTorr. Svaka tačka predstavlja jedan par vrednosti struje i napona koji je dobijen za određenu nominalnu snagu napajanja, odnosno redom za 10, 25, 50 i 75 W. Na manjem pritisku su RMS vrednosti struje, u celokupnom opsegu snaga, bile između 0,3 i 0,84 A dok su se vrednosti napona kretale između 114 i 321 V i rasle su, kao i struja, sa povećanjem primenjene snage. Na većem pritisku je sistem radio na značajno nižim naponima ali su struje bile veće. Na 200 mTorr se struja kretala između 0,37 i 1.58 A dok je napon bio između 93 i 222 V. Na ovom mestu treba podsetiti da su u asimetričnom reaktoru, kada je bila korišćena uzemljena elektroda manjeg poluprečnika što je predstavljeno u glavi 2.2.1, dobijene slične zavisnosti RMS vrednosti struje i napona od pritiska. Odnosno, povećanje pritiska je dovođilo do pada vrednosti napona ali i do povećanja vrednosti struje. To znači da smo pokazali da će, osim po svom harmonijskom sastavu, smanjivanjem odnosa površine uzemljene i napajane elektrode asimetrični sistem i po svojoj V-I karakteristici sve više da liči na sistem plan paralelne geometrije. Na slici 3.2.12 su različita rastojanja između uzemljene i napajane elektrode označena kvadratima, 4 cm, i trouglovima, 7 cm. Kao što je pomenuto, promena rastojanja između elektroda ne dovodi do velike promene u osobinama reaktora što je vidljivo i preko V_{rms} - I_{rms} karakteristike sistema. Na 45 mTorr su naponi bili praktično identični na oba rastojanja dok je struja bila nešto veća kada je i rastojanje između elektroda bilo veće. Razlike su bile značajnije na manjim primenjenim snagama. Nešto veći efekat međuelektrodnog rastojanja na strujno naponsku

karakteristiku sistema je zabeležen na pritisku od 200 mTorr. Na tim uslovima pražnjenja je na većem rastojanju između elektroda zabeležena nešto veća RMS vrednost struje ali su izmereni naponi bili niži.



Slika 3.2.12 Strujno naponska karakteristika plan paralelnog izvora za pražnjenje u argonu za dva rastojanja između elektroda i dva pritiska. Crnom bojom je označen pritisak od 45 mTorr a crvenom od 200 mTorr, kvadratima je označeno rastojanje od 4 cm a trouglovima od 7 cm.

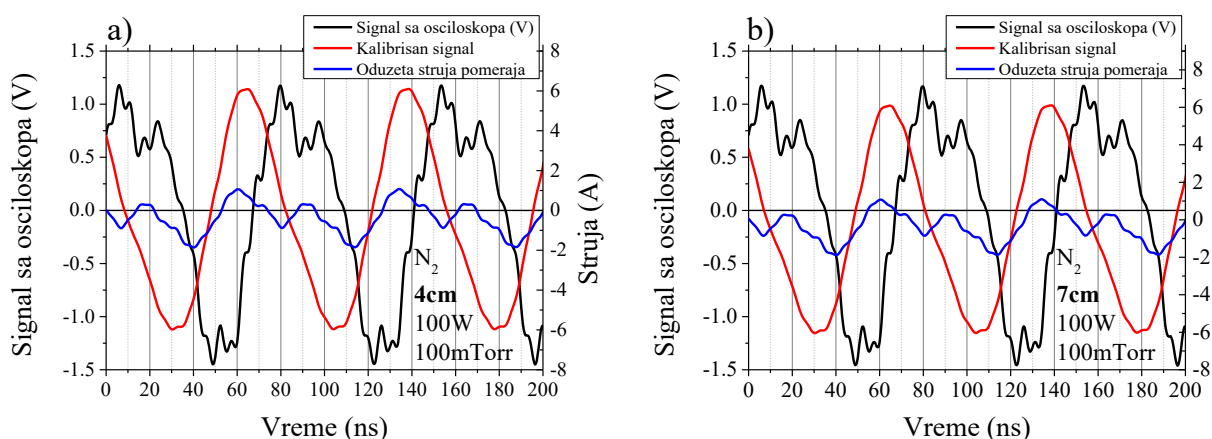


Slika 3.2.13 Efikasnost sistema predstavljena kao a) procenat nominalne snage (P_{rf}) i b) izmerena snaga (P_{sr}) u zavisnosti od nominalne snage generatora (P_{rf}).

Sposobnost sistema da isporučenu snagu preda pražnjenju smo predstavili na slici 3.2.13. Na slici 3.2.13 a) je efikasnost predstavljena kao odnos izmerene (P_{sr}) i nominalne snage (P_f) preko procenta nominalne ($P_{sr}/P_{rf} \cdot 100\%$). Na slici 3.2.13 b), su ovi isti rezultati predstavljeni samo kao zavisnost izmerene (srednja vrednost) od nominalne snage. Iako je efikasnost sistema veća na većim nominalnim snagama, njena zavisnost od pritiska i rastojanja između napajane i uzemljene elektrode je komplikovana. Ipak, u najvećem broju uslova je sistem bio efikasniji na većem međuelektrodnom rastojanju i postigao je maksimum od 87 % na snazi od 75 W i pritisku od 200 mTorr. Sa druge strane,

minimalna efikasnost od svega 54 % je izmerena na pritisku od 45 mTorr, snazi od 10 W i međuelektrodnom rastojanju od 4 cm. Poređenjem sa strujno naponskim karakteristikama sistema (slika 3.2.12), može se izvući empirijski zaključak da će se snaga plazmi efikasnije predavati ukoliko se pražnjenja odvija na većim vrednostima struje i na manjim vrednostima napona.

Pored pražnjenja u argonu, električne osobine sistema su ispitivane i kad je kao radni gas korišćen azot. U ovom slučaju su eksperimenti rađeni na samo jednoj vrednosti pritiska, 100 mTorr, ali sa dva međuelektrodna rastojanja, od 4 i 7 cm. Dodatna razlika je i u vrednostima nominalne snage koja su, tokom pražnjenja u azotu, iznosila 25, 50, 100 i 200 W.

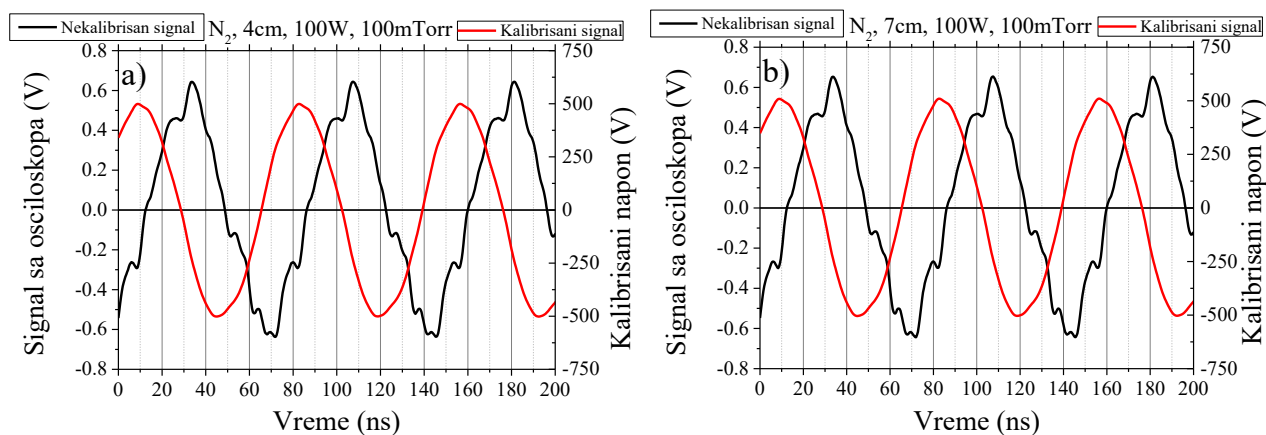


Slika 3.2.14 Primeri strujnih signala koji su dobijeni sa međuelektrodnim rastojanjem od a) 4 cm i b) 7 cm. Crnom bojom su označeni signali izmereni direktno sa osciloskopa (vrednosti su u voltima); strujni signali nakon množenja kalibracionim krivama (vrednosti u amperima) prikazani su crvenom bojom; nakon oduzimanja struje pomeraja – plavom bojom.

Korišćen je identičan postupak obrade signala kao i kada je radni gas bio argon. Na slici 3.2.14 su prikazani strujni signali u vremenskom domenu za dva različita međuelektrodna rastojanja i za nominalnu snagu generatora od 100 W. Signal koji je amplitudno i fazno korigovan, pre oduzimanja struje pomeraja, izgleda kao prilično pravilna sinusoida. Međutim, u signalima koji su dobijeni direktno sa strujne sonde i nakon oduzimanja struje pomeraja jasno je vidljiv doprinos viših harmonika. Takođe, kao i tokom pražnjenja u argonu, finalni strujni signal je većim svojim delom negativan.

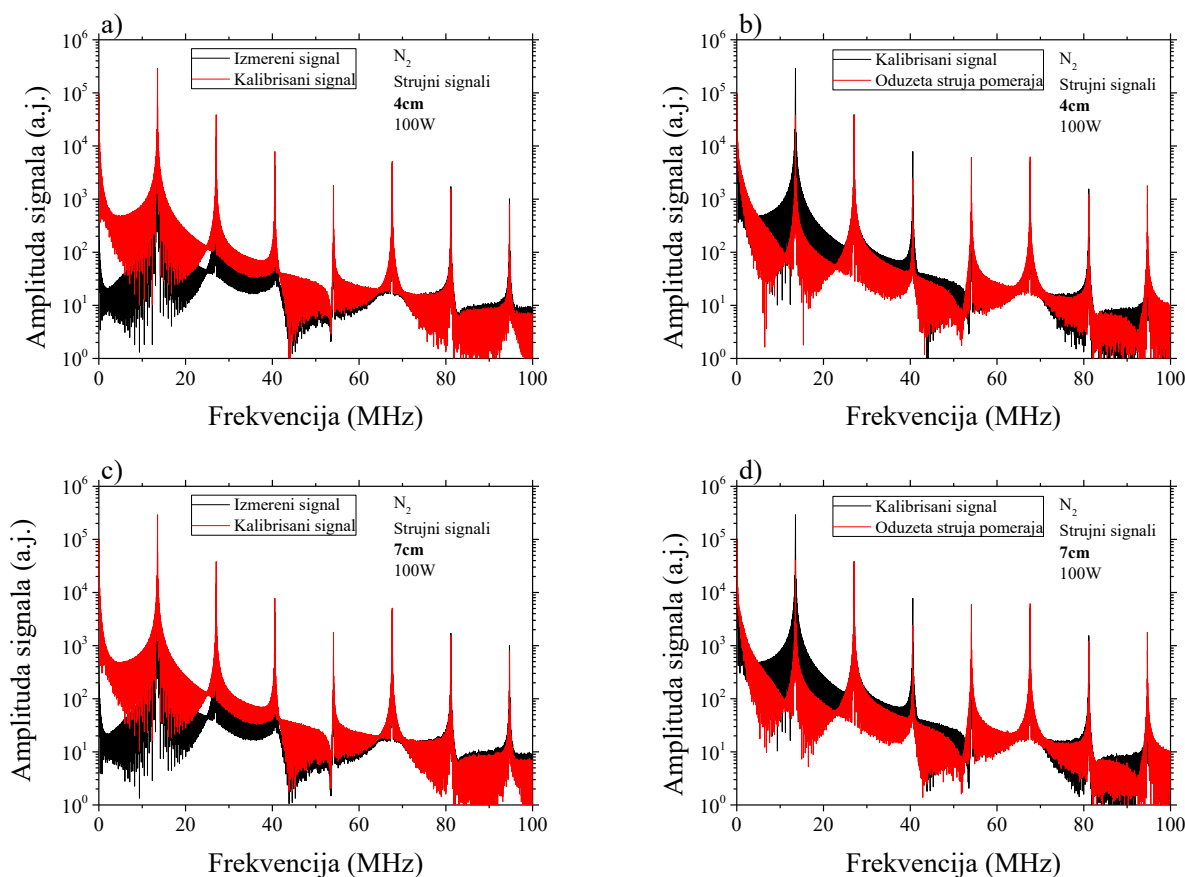
Slično kao i tokom pražnjenja u argonu, vremenske zavisnosti naponskih signala su mnogo bliže sinusnom obliku signala, odnosno manje su vidljivi doprinosi viših harmonika. One su predstavljene na slici 3.2.15 za dva rastojanja između napajane i uzemljene elektrode. Kod signala koji su dobijeni direktno sa sonde se vidi da doprinos drugog harmonika neće biti značajan, jer ne postoje dvostruki maksimumi i minimumi, ali se vidi da doprinosi sa viših frekvencija neće biti zanemarljivi. Međutim, oblik signala koji se dobija nakon fazne i amplitudne korekcije izgleda kao skoro savršena sinusoida.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

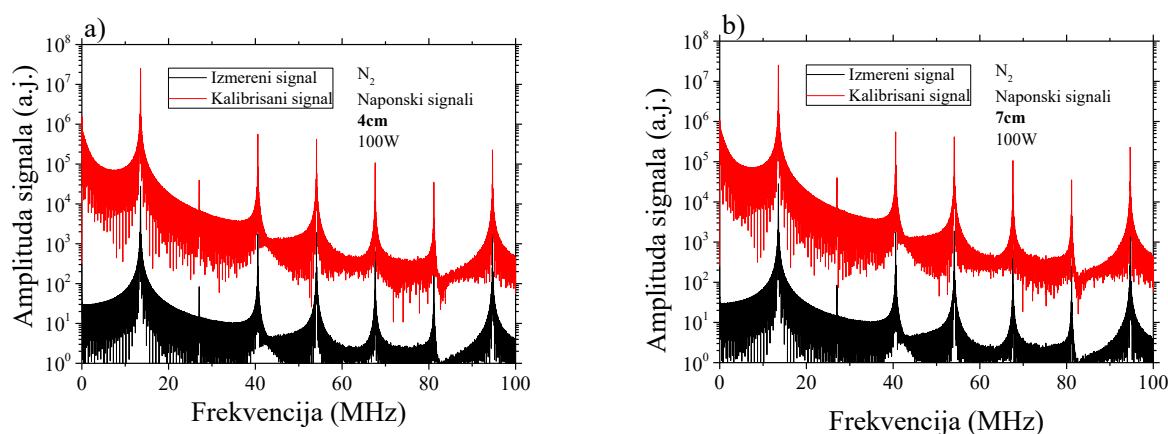


Slika 3.2.15 Primeri naponskih signala koji su dobijeni sa međuelektrodnim rastojanjem od a) 4 cm i b) 7 cm. Crnom bojom su obeleženi signali koji su dobijeni direktno sa osciloskopa dok su crvenom bojom obeleženi signali nakon množenja kalibracionim krivama.

Frekventni sastav strujnog signala za nominalnu snagu pražnjenja od 100 W i za dva među elektrodna rastojanja je prikazan na slici 3.2.16. na slikama a) i c) je prikazan sastav signala koji je dobijen direktno sa osciloskopa i signala koji pomnožen kalibracionim krivama, dok je na slikama b) i d) prikazano poređenje signala koji su amplitudno i fazno korigovani i nakon što je oduzeta struja pomeraja. Na ovim uslovima pražnjenja (100 mTorr, 100 W) su, u finalnom strujnom signalu, amplitude osnovnog i drugog harmonika praktično jednake, na obe rastojanja između napajane i uzemljene elektrode. Drugi harmonik je za red veličine manji ali su treći i četvrti oko 6 puta manji od osnovnog (i drugog) zbog čega su, pored dvostrukih minimuma i maksimuma, vidljive i dodatne nepravilnosti u strujnom signalu.



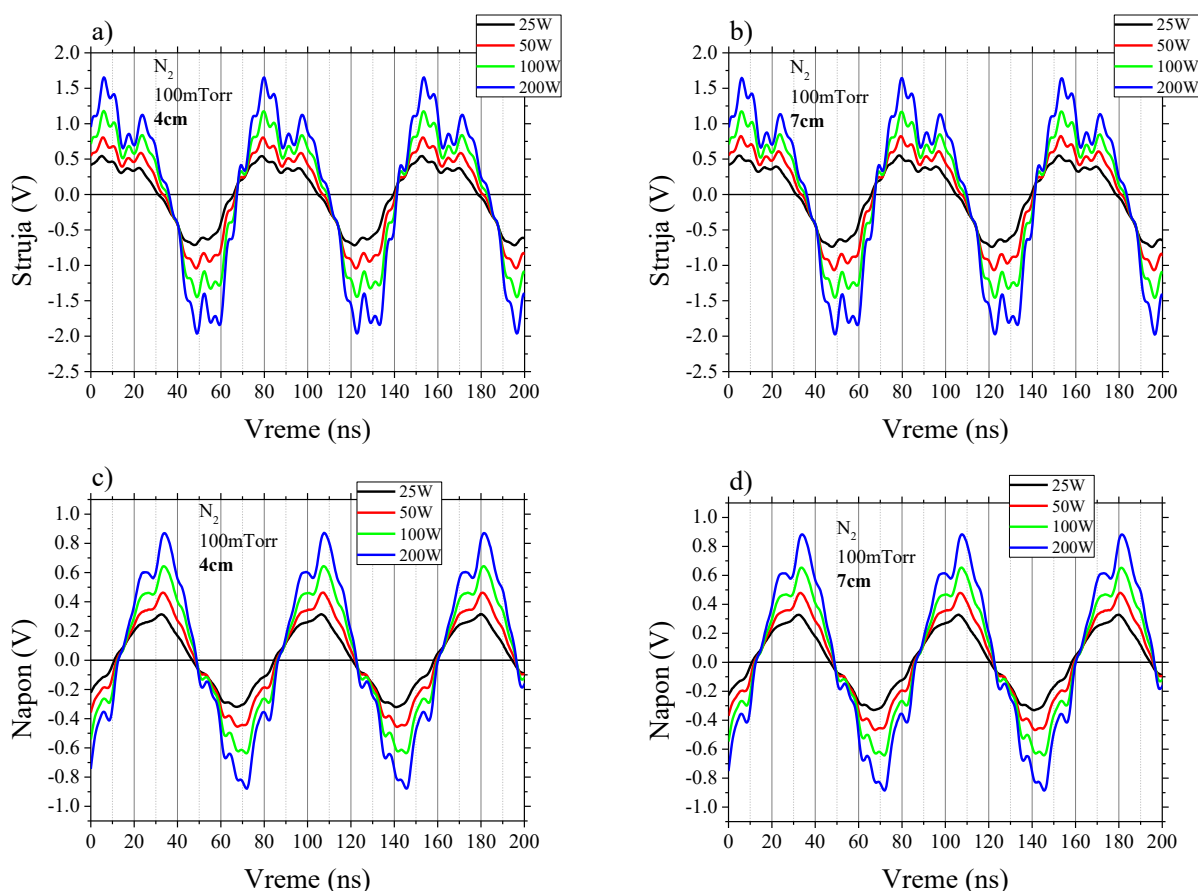
Slika 3.2.16 Zavisnost amplitude strujnih signala od frekvencije za međuelektrodno rastojanje od 4 cm (a i b) i 7 cm (c i d), signala sa osciloskopa i posle množenja kalibracionim krivama (a i c) i nakon oduzimanja struje pomeraja (b i d).



Slika 3.2.17 Zavisnost amplitude naponskog signala od frekvencije za međuelektrodno rastojanje od a) 4 cm i b) 7 cm. Signal dobijen sa osciloskopa je obeležen crnom bojom dok je signal pomnožen kalibracionim krivama obeležen crvenom bojom.

Zavisnost amplitude naponskog signala od frekvencije je prikazana, za dva međuelektrodna rastojanja, na slici 3.2.17. Crnom bojom je označen signal koji je dobijen direktno sa naponske sonde dok je crvenom bojom označen amplitudno i fazno korigovan signal. Na oba rastojanja između elektroda je, kod obrađenog signala, intenzitet drugog harmonika tri reda veličine manji od osnovnog

dok su 3.-i i 4.-i harmonici po intenzitetu za dva reda veličine manji. Imajući ovo u vidu je jasno da vremenski oblik ovakvog signala treba da izgleda skoro kao savršena sinusoida što je i prikazano na slici 3.2.15.

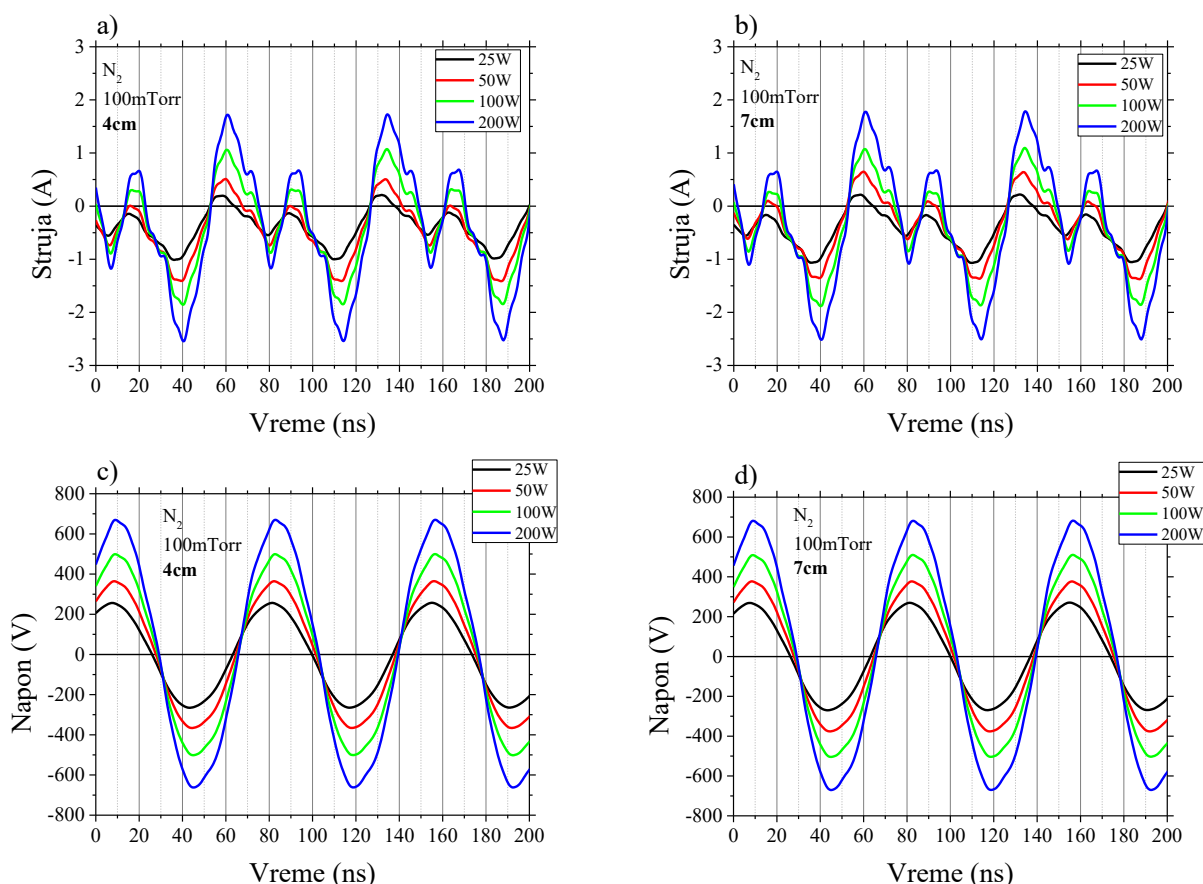


Slika 3.2.18 Poređenje nekalibrisanih strujnih (gore) i naponskih signala (dole) u zavisnosti od primenjene snage za rastojanje između elektroda od 4 cm (a) i c)) i 7 cm (b) i d)).

Zavisnost signala koji su dobijeni direktno sa sonde, u vremenskom domenu, od primenjene snage je prikazana, i za struju i za napon, na slici 3.2.18. Kao i u svim prethodnim merenjima, efekat viših harmonika je jasno vidljiv na nekalibrisanim signalima a njihova amplituda će da raste sa povećanjem primenjene snage. Naponske krive su nešto pravilnijeg oblika a efekat rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, u ovim rezultatima, nije vidljiv.

Efekat nominalne snage na oblik vremenske zavisnosti obrađenih strujnih i naponskih signala je, za oba međuelektrodna rastojanja, prikazan na slici 3.2.19. Iako su nakon amplitudne i fazne korekcije strujni signali nešto pravilniji, oni ipak izgledaju, slično kao i kod pražnjenja u argonu, kao superpozicija signala različitih frekvencija. Velika razlika je što je u azotnom pražnjenju, čak i kod signala u vremenskom domenu, vidljivo da će pored drugog harmonika veliki efekat imati i komponente signala na višim frekvencijama. Sa druge strane, obrađeni naponski signali, na oba rastojanja između elektroda i na svim primenjenim snagama, izgledaju kao gotovo savršene sinusoide.

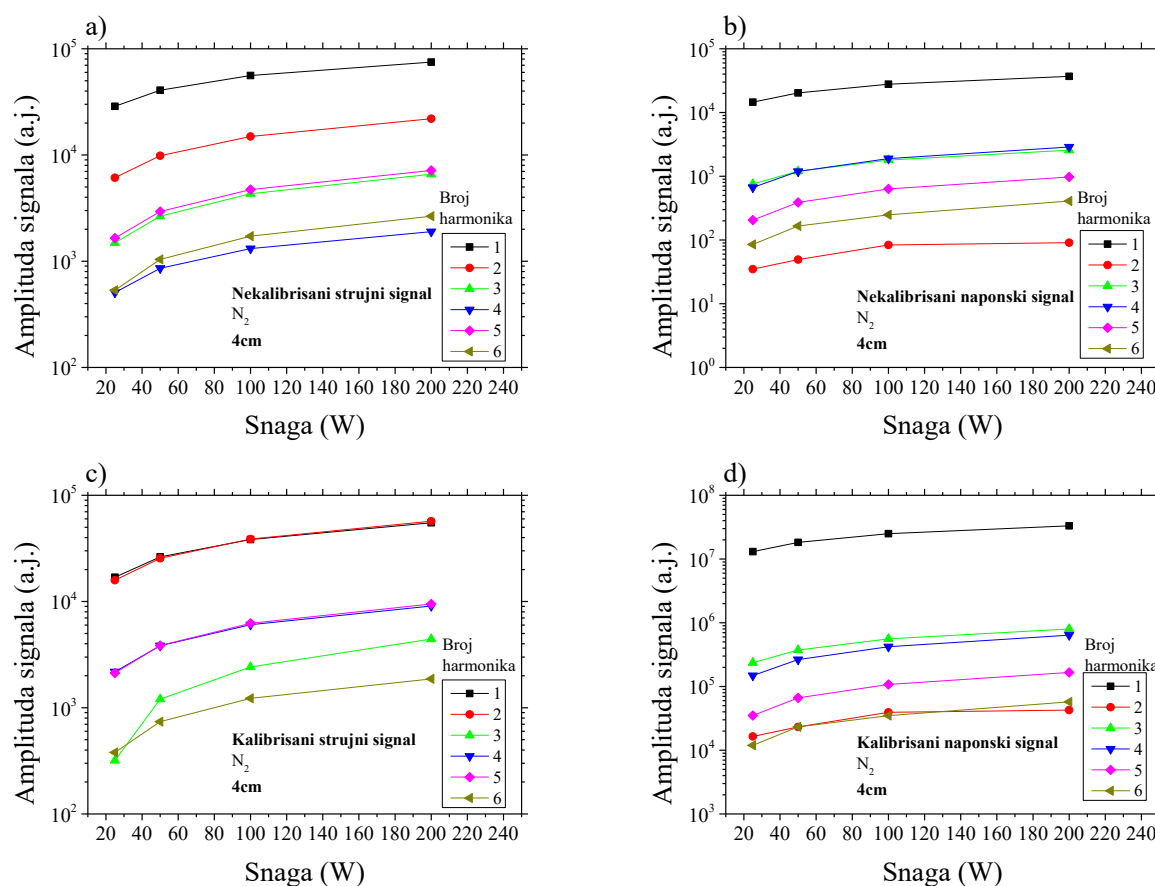
Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.2.19 Poređenje obrađenih strujnih i naponskih signala u zavisnosti od primenjene snage za rastojanje između elektroda od 4 cm (a) i c)) i 7 cm (b) i d)).

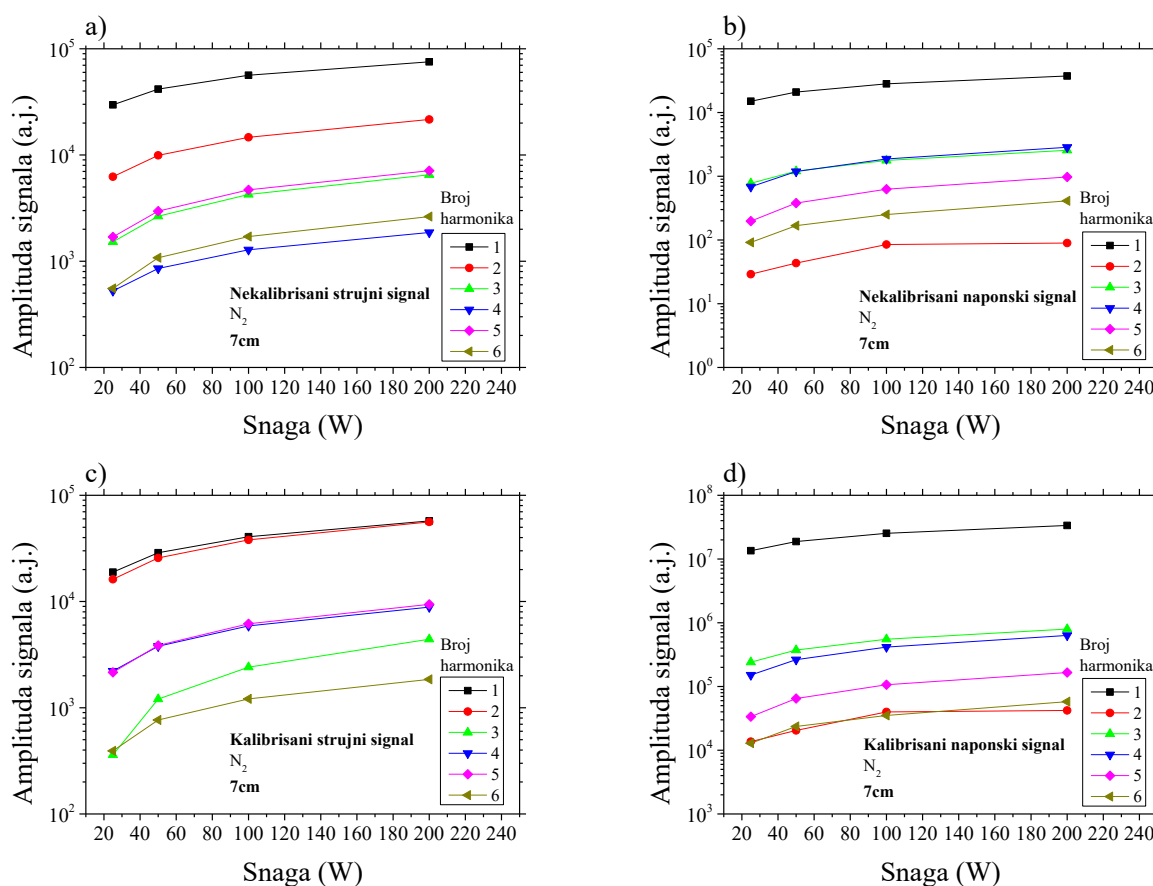
Zavisnost frekventnog sastava strujnog i naponskog signala od nominalne snage pražnjenja je, za međuelektrodno rastojanje od 4 cm, prikazano na slici 3.2.20. Nekalibrisani signali su prikazani na slikama a) i b), dok se korigovani signali nalaze na slikama c) i d). Iako je kod neobrađenog strujnog signala dominantan osnovni harmonik, intenzitet drugog svega tri i po puta manji. Međutim, intenziteti 3.-eg i 5.-og harmonika iznose oko 10 % osnovnog što u vremenskom domenu dovodi do „nazubljenosti“ signala. Kod neobrađenog naponskog signala je takođe dominantan osnovni harmonik ali je karakteristično da je, kao i kod argonskog pražnjenja, intenzitet drugog harmonika najslabiji, čak četiri reda veličine u odnosu na osnovni. Do vidljivih deformacija dovodi prisustvo viših harmonika, najviše trećeg i četvrtog, koji imaju gotovo identične signale čiji intenziteti iznosi nešto manje od 10 % intenziteta signala na 13,56 MHz.

Razlog za postojanje dvostrukih minimuma i maksimuma kod obrađenih strujnih signala leži u činjenici da su, nakon obrade, intenziteti osnovnog i drugog harmonika praktično jednaki. Postojanje dodatnih nepravilnosti uzrokovano je veoma intenzivnim četvrtim i petim harmonikom, koji su svega 6 puta manji od osnovnog i međusobno su praktično jednaki. Pogledom na frekventni sastav obrađenih naponskih signala nam postaje jasno zašto je njihov oblik, u vremenskom domenu, praktično savršena sinusoida. Intenzitet osnovnog harmonika je čak dva reda veličine veći od intenziteta prvog sledećeg harmonika, što je u našem, slučaju bio treći. Drugi harmonik je, i nakon obrade, čak 3 veličine manje intenzivan od osnovnog.



Slika 3.2.20 Amplitude prvih 6 harmonika, strujnih (a) i c)) i naponskih (b) i d)) signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa (a) i b)) i nakon obrade (c) i d)) sa rastojanjem između elektroda od 4 cm.

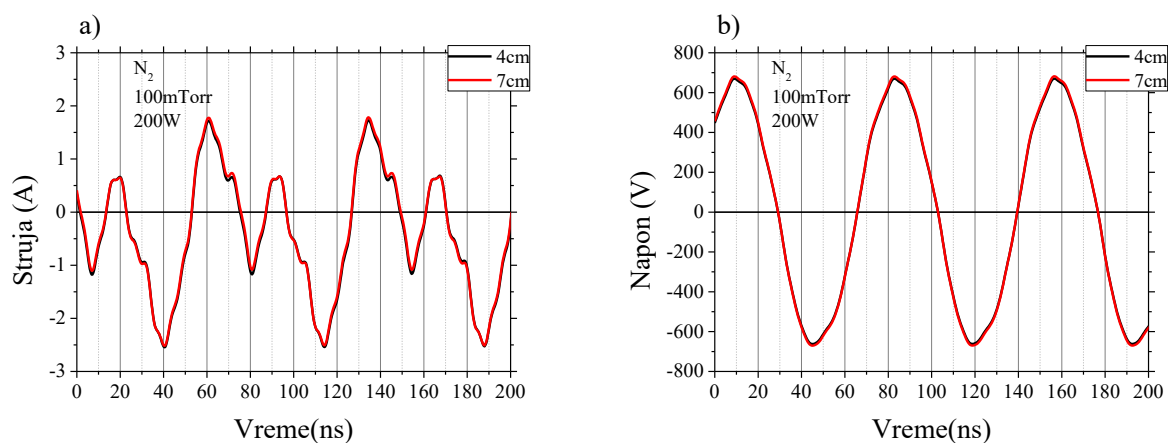
Promena frekventnih sastava signala u zavisnosti od nominalne snage generatora je, za rastojanje između elektroda od 7 cm, predstavljena na slici 3.2.21 i može da se primeti da suštinska razlika u odnosu na međuelektrodno rastojanje od 4 cm ne postoji. Kod nekalibrisanog strujnog signala je osnovni harmonik između tri i pet puta intenzivniji od drugog, dok su intenziteti 4.-og i 5.-og praktično jednaki i iznose oko 10% intenziteta osnovnog. U neobrađenom strujnom signalu, i na ovom rastojanju između elektroda, ubedljivo dominira osnovni harmonik čiji je intenzitet 15 puta veći od prvog sledećeg dok je drugi harmonik najslabiji, odnosno tri reda veličine manji u odnosu na osnovni. Nakon amplitudne i fazne korekcije se kod strujnog signala skoro izjednačavaju intenziteti osnovnog i drugog harmonika, ali je razlika među njima, pogotovo na malim nominalnim snagama, nešto jasnija nego na manjem rastojanju između elektroda. Intenziteti 4.-og i 5.-og harmonika su praktično jednaki i od osnovnog su manji od 6 do 10 puta. Kod obrađenih naponskih signala je, takođe, dominantan osnovni harmonik. On je kao i tokom merenja na manjem rastojanju između elektroda od, po intenzitetu, prvog sledećeg harmonika 2 reda veličine intenzivniji.



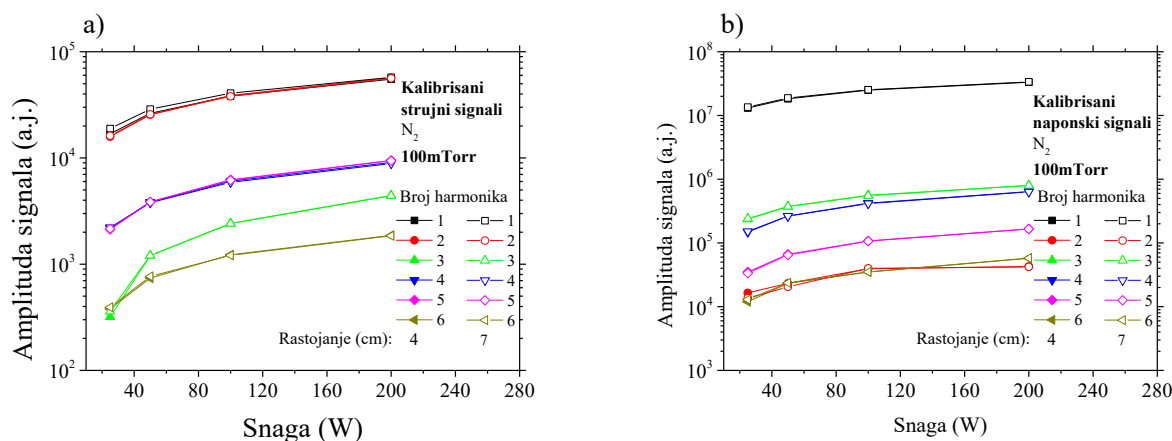
Slika 3.2.21 Amplitude prvih 6 harmonika, strujnih (a) i c)) i naponskih (b) i d)) signala koji su dobijeni direktno sa osciloskopa (a) i b)) i nakon obrade (c) i d)) sa rastojanjem između elektroda od 7 cm.

Da promena rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, u ovom opsegu parametara, ne dovodi do bitnih promena u električnim osobinama sistema može da se vidi i na slici 3.2.22 na kojoj je predstavljeno poređenje obrađenih strujnih i naponskih signala na dva različita međuelektrodna rastojanja, od 4 i 7 cm, ali na istoj nominalnoj snazi pražnjenja, od 200 W. Strujni signali su praktično identični uz jedinu razliku što je signal dobijen na rastojanju od 7 cm malo „pozitivniji“, odnosno pomešten je ka većim vrednostima. Razlika je manja od jednog procenta i može da bude rezultat eksperimentalne greška. Slična je situacija kod naponskih signala koji su takođe praktično identični ali je amplituda na 7 cm par procenata veća.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

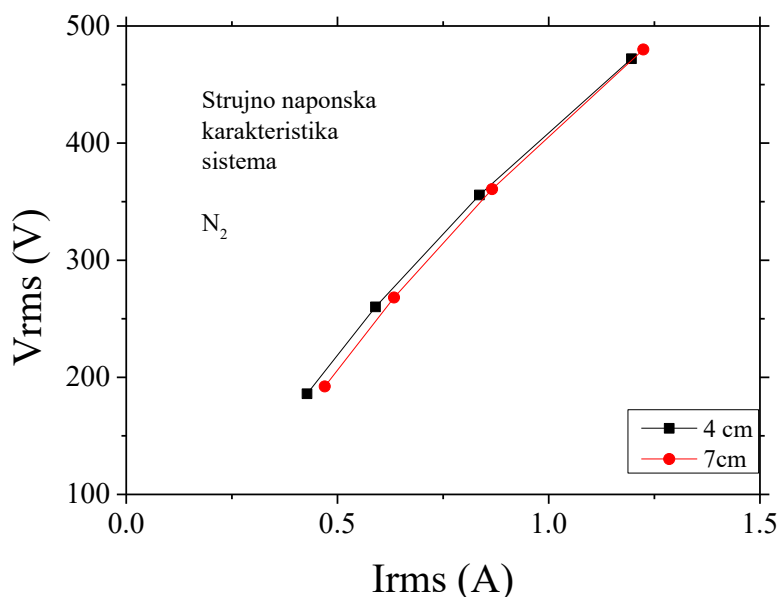


Slika 3.2.22 Efekat promene međuelektrodnog rastojanja na kalibrisane a) strujne i b) naponske signale pri nominalnoj snazi pražnjenja od 200 W.



Slika 3.2.23 Poređenje frekventnog sastava a) strujnog i b) naponskog signala na dva različita međuelektrodna rastojanja.

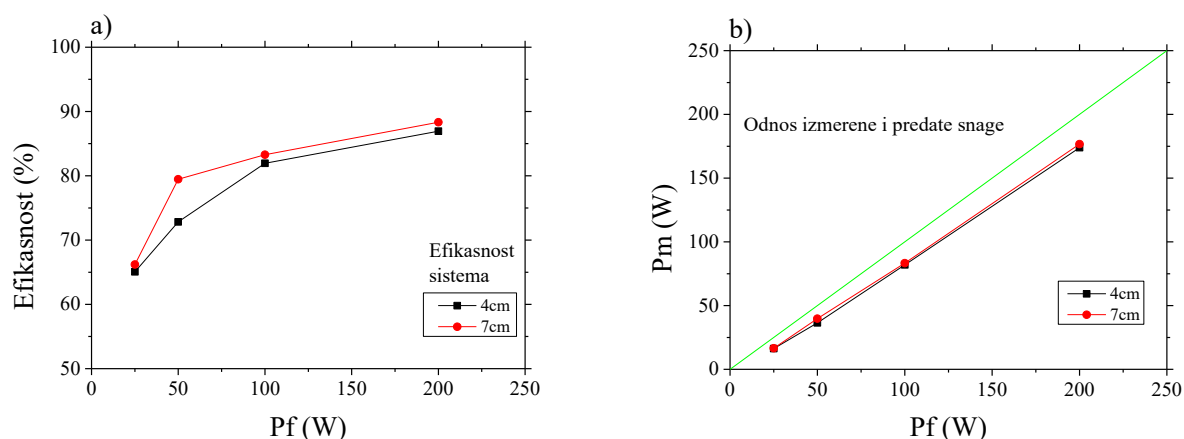
Kao dodatnu proveru slabe zavisnosti električnih osobina reaktora od rastojanja između napajane i uzemljene elektrode smo na slici 3.2.23 direktno uporedili frekventne sastave obrađenih strujnih i naponskih signala. Na skoro svim harmonicima i svim snagama poklapanja su gotovo savršena. Određena razlika postoji u intenzitetu osnovnog harmonika strujnog signala na manjim snagama, kada je nešto veći onaj koji je dobijen tokom merenja na rastojanju od 7 cm. Kod naponskog signala, takođe, postoje male razlike u intenzitetu osnovnog harmonika, koje su izraženije na malim nominalnim snagama generatora. Imajući ovo u vidu, možemo da očekujemo nešto veću efikasnost sistema kada je rastojanje među elektrodama bilo veće, jer su napajani istom nominalnom snagom a dobijene su nešto veće RMS vrednosti struje i napona.



Slika 3.2.24 Strujno naponska karakteristika komore sa plan paralelnim elektrodama za pražnjenje u azotu za dva rastojanja između elektroda i $p=100\text{mTorr}$.

Strujno-naponske karakteristike sistema za pražnjenje u azotu je prikazana na slici 3.2.24 za dva međuelektrodna rastojanja. Kao i prethodnim slučajevima, svaka tačka predstavlja jedan par RMS vrednosti struje i napona a koje su dobijene na snagama od 25 do 200 W nominalne snage. Iako ove vrednosti ne možemo direktno da poredimo sa onima koje su dobijene tokom pražnjenja u argonu, jer su merenja rađena i na drugom pritisku i na drugačijim snagama, možemo ipak da povučemo određene paralele. Naime tokom pražnjenja u argonu je pokazano da povećanje pritiska dovodi do povećanja vrednosti struje. Na pritisku od 200 mTorr Ar, koji duplo veći od pritiska na kome su rađena merenja u azotu, su postignute struje koje su oko 30 procenata veće. U poređenju sa merenjima u argonskom pražnjenju na 45 mTorr, struje u azotu (na 100 mTorr) su bile oko 40 % veće. Poređenjem struja koje su dobijene na nominalnoj snazi pražnjenja od 50 W, što je snaga na kojoj je mereno u oba gasa i na sva tri pritiska, se primećuje da su dobijene skoro iste vrednosti struje za argonsku plazmu na 45 mTorr i azotnu plazmu na 100 mTorr, oko 0,6 A. Iz ovoga možemo da donesemo zaključak da bi tokom pražnjenja na sličnim pritiscima i snagama moglo da se očekuje da će struje u argonskoj plazmi biti veće u odnosu na one u azotnoj. Sa druge strane, tokom pražnjenja na 50 W, su dobijene gotovo identične RMS vrednosti napona u azotu na 100 mTorr i argonu na 45 mTorr (oko 260 V RMS). Na većem rastojanju su, na svim snagama postignute nešto veće vrednosti struje i par procenata veće vrednosti napona.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

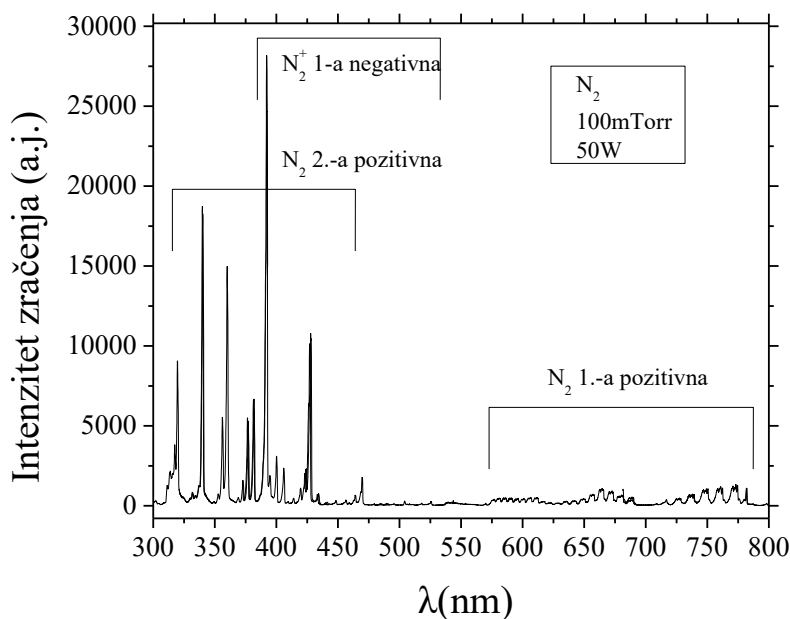


Slika 3.2.25 Efikasnost sistema predstavljena kao a) procenat nominalne snage (P_f) i b) izmerena snaga (P_m) u zavisnosti od nominalne snage generatora (P_f).

Efikasnost predaje snage ovog sistema tokom pražnjenja u azotu je predstavljena na slici 3.2.25. Kao što smo i očekivali iz posmatranja frekventnog sastava strujnog i naponskog signala, ali i iz strujno naponske karakteristike, efikasnost je nešto veća na većem rastojanju između uzemljene i napajane elektrode. Kao i tokom pražnjenja u argonu, ali i u asimetričnom reaktoru, veće efikasnosti su postignute na većim nominalnim snagama. U uslovima koje smo ispitali, efikasnost plan paralelnog reaktora tokom pražnjenja u azotu se kreće od 65 %, na snazi od 25 W i rastojanju od 4 cm, do 88 %, na snazi od 200 W i međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm.

3.2.2. OPTIČKA EMISIONA SPEKTROSKOPIJA

Na slici 3.2.26 prikazan je kompletan spektar zračenja dobijen iz azotne plazme na pritisku od 100 mTorr sa primenjenom snagom od 50 W. Spektar pokriva oblasti od bliskog UV do bliskog IC zračenja, odnosno od 300 do 800 nm. U prikazanom spektru nalaze se samo trake koje pripadaju azotu [188], [189]. Mogu da se primele dve trake molekula, odnosno prva i druga pozitivna traka azota, i jedna traka N_2^+ jona, prva negativna. S obzirom na to da nisu primećene trake ili linije drugih gasova koje se nalaze u vazduhu, poput kiseonika, možemo da kažemo da se u komori nalazi zanemarljivo malo nečistoća čije je poreklo okolna atmosfera. Pre svakog merenja, nakon zatvaranja komore, pritisak u njoj je spuštán do osnovnog pritiska od svega nekoliko mTorr pre nego što je u nju upuštán radni gas.



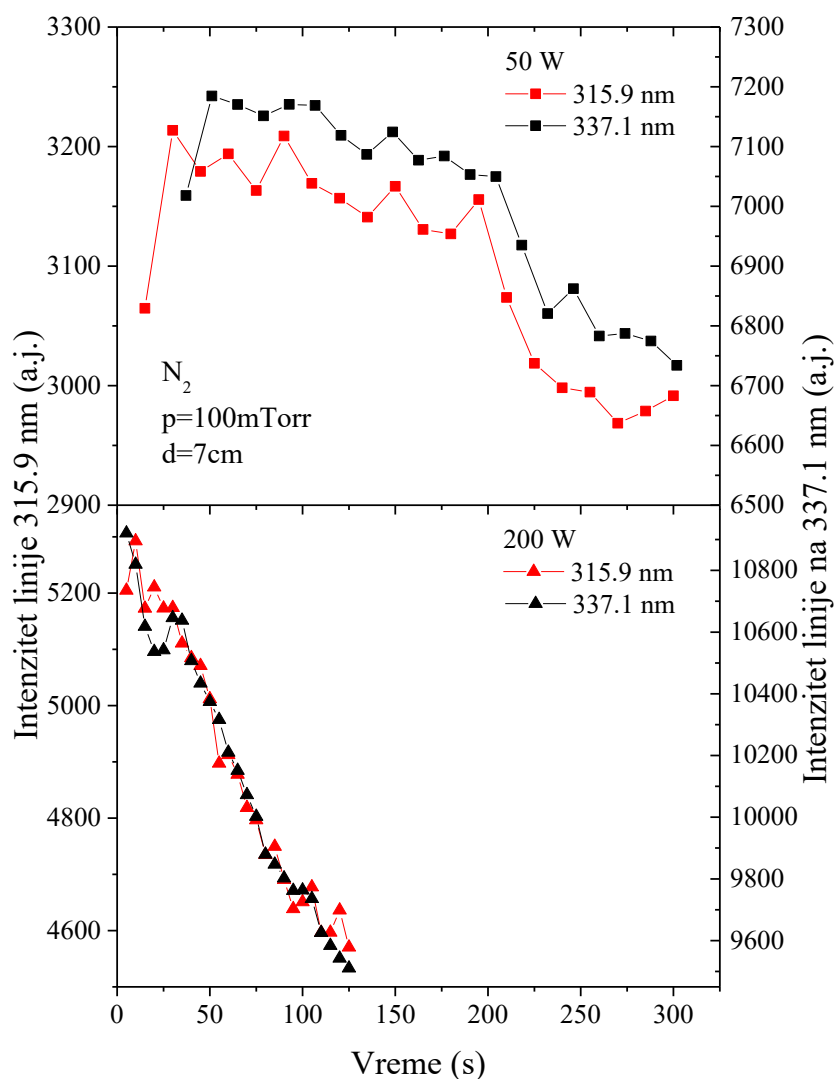
Slika 3.2.26 Spektar zračenja iz pražnjenja (100 mTorr, 50 W, N_2) sa naznačenim molekulskim trakama azota (1.-a i 2.-a pozitivna) i trkama N_2^+ jona (1.-a negativna).

S obzirom na to da je ovaj reaktor korišćen za tretmane nekoliko različitih vrsta uzoraka, nametnulo se pitanje da li se optičkim metodama može ispitati na koji način prisustvo uzoraka u pražnjenju utiče na samu plazmu, tj. da li je moguće u emisionom spektru uočiti promene koje potiču od interakcije pobuđenih čestica sa površinom uzorka? Pokazano je u literaturi da na površini celuloznog tipa materijala dolazi do znatnog povećanja koncentracije azota nakon tretmana u azotovoj plazmi na niskom pritisku [190]. Pretpostavljeni mehanizmi podrazumevaju interakciju sa molekulima na površini, raskidanje spoljašnjih veza i inkorporiranje azota iz plazme u polisaharidni lanac. Azot koji učestvuje u ovim procesima svakako dolazi iz plazme ali je dilema bila da li se ove interakcije mogu uočiti kroz promene u emisionom spektru pobuđenih vrsta u plazmi. Kako su ukupni efekti tretmana plazmom na površinu uzorka u sekundnom vremenskom domenu, tj. par desetina sekundi, to bi za eventualne reakcije koje bi mogle da utiču na osobine plazme takođe bio značajan isti domen. Prema tome usled velike površine uzorka na kojoj dolazi do interakcije, za praćenje potencijalnog fenomena dovoljna je vremenska rezolucija reda veličine par sekundi ili desetina sekundi.

Snimanje optičkih spektara o kojima će biti reči u ovom delu disertacije je rađeno korišćenjem režima kinetičke serije. Da podsetimo, na ovaj način je moguće da se tokom jednog definisanog perioda napravi zadat broj snimaka u jednakim vremenskim razmacima – kinetička serija, što znači da je moguće da se tokom tog perioda prati njihova promena odnosno njihova evolucija. Jedan snimak kinetičke serije, odnosno snimljeni spektar u odgovarajućem vremenskom trenutku, urađen je u režimu akumulacija, tj. dobijen je usrednjavanjem nekoliko snimaka sa kratkom ekspozicijom. Ukupno vreme snimanja je bilo jednako vremenu tretmana. S obzirom na to da se i početak snimanja i početak tretmana, odnosno uključivanje pražnjenja, započinju ručno, prvi snimak kinetičke serije zapravo odgovara prelaznom režimu u okviru kog se pražnjenje tek uspostavlja. Tokom snimanja koja su trajala 5 minuta novi spektar je prikupljan na svakih 15 s dok je za dvominutna pražnjenja pravljen na svakih 5 s. Spektri su snimani u opsegu talasnih dužina između 260 i 330 nm sa centralnom talasnom dužinom $\lambda_c = 300 \text{ nm}$. Tokom ovih snimanja gornji deo prozora je bio

pokriven kako bi se zračenje dominantno skupljalo iz zapremine neposredno iznad uzemljene elektrode, odnosno tretiranog uzorka.

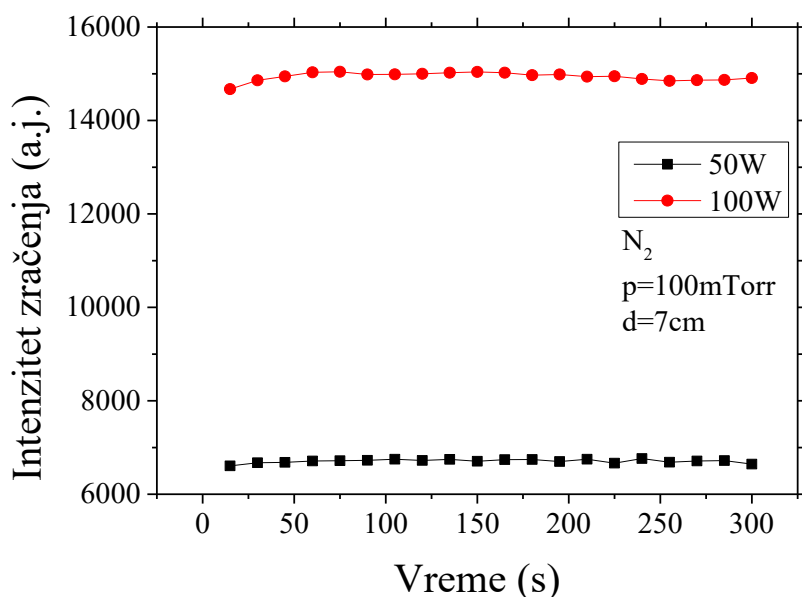
Na početku istraživanja za praćenje vremenskog razvoja zračenja iz plazme su odabrane dve azotove linije druge pozitivne trake ($C^3\Pi_u-B^3\Pi_g$): čelo trake na 337,13 nm i linija prelaza (1,0) na 315,93 nm.



Slika 3.2.27 Vremenska evolucija azotovih linija na 315, 9 nm (leva skala) i 337,1 nm (desna skala) tokom tretmana pamučnog uzorka na nominalnoj snazi od 50 W (gore) i 200 W (dole) Međuelektrodno rastojanje je 7 cm a pritisak 100 mTorr.

Na slici 3.2.27 je prikazana vremenska evolucija linija na 315,9 nm i 337,1 nm tokom pražnjenja kada je u komori bio prisutan pamučni uzorak. Merenja su napravljena na pritisku od 100 mTorr sa međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm. Na gornjem delu slike je predstavljena evolucija linija kada je primenjena snaga iznosila 50 W dok su rezultati na donjem delu slike napravljeni na snazi pražnjenja od 200 W. Snimanje na manjoj snazi je trajalo 5 min (300 s), dok je prikupljanje podataka tokom snimanja na većoj snazi bilo skraćeno na 125 s. Može da se primeti da ove dve linije evoluiraju na praktično identičan način, osim što su im apsolutne vrednosti različite. Zbog toga će u

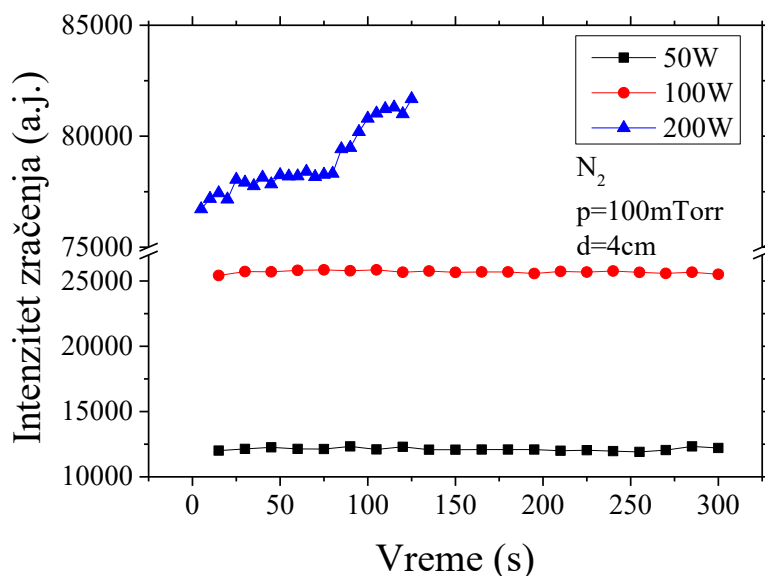
daljim razmatranjima biti predstavljena samo jedna od njih. Izabrana je linija od 337,1 nm jer je zračenje na ovoj talasnoj dužini duplo intenzivnije.



Slika 3.2.28 Evolucija linije na 337,1 nm snimljena u azotnom pražnjenju, bez uzorka u komori, na pritisku od 100 mTorr i sa međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm sa primenjenom snagom od 50 W (crni simboli) i 100 W (crni simboli)

Promena intenziteta azotove linije na 337,1 nm za dve različite snage u komori bez uzorka je prikazana na slici 3.2.28. Pritisak je bio podešen na 100 mTorr a međuelektroдно rastojanje na 7 cm. Na obe snage, od 50 i 100 W, će emisija tokom perioda od 5 minuta ostati praktično konstanta. Može, ipak, da se primeti blagi porast intenziteta u prvih nekoliko snimaka kinetičke serije.

Sa slika 3.2.27 i 3.2.28 vidi se razlika u ponašanju intenziteta emisije azotove linije na 337,1 nm u pražnjenju sa i bez pamučnog uzorka. Maksimum emisije u slučaju sa prisutnim uzorkom u komori postiže se neposredno nakon početka snimanja kinetičke serije, odnosno nakon 45 s. To znači da će u tom trenutku, tokom tretmana, u komori biti najveća koncentracija emitera odnosno pobuđenih molekula azota.

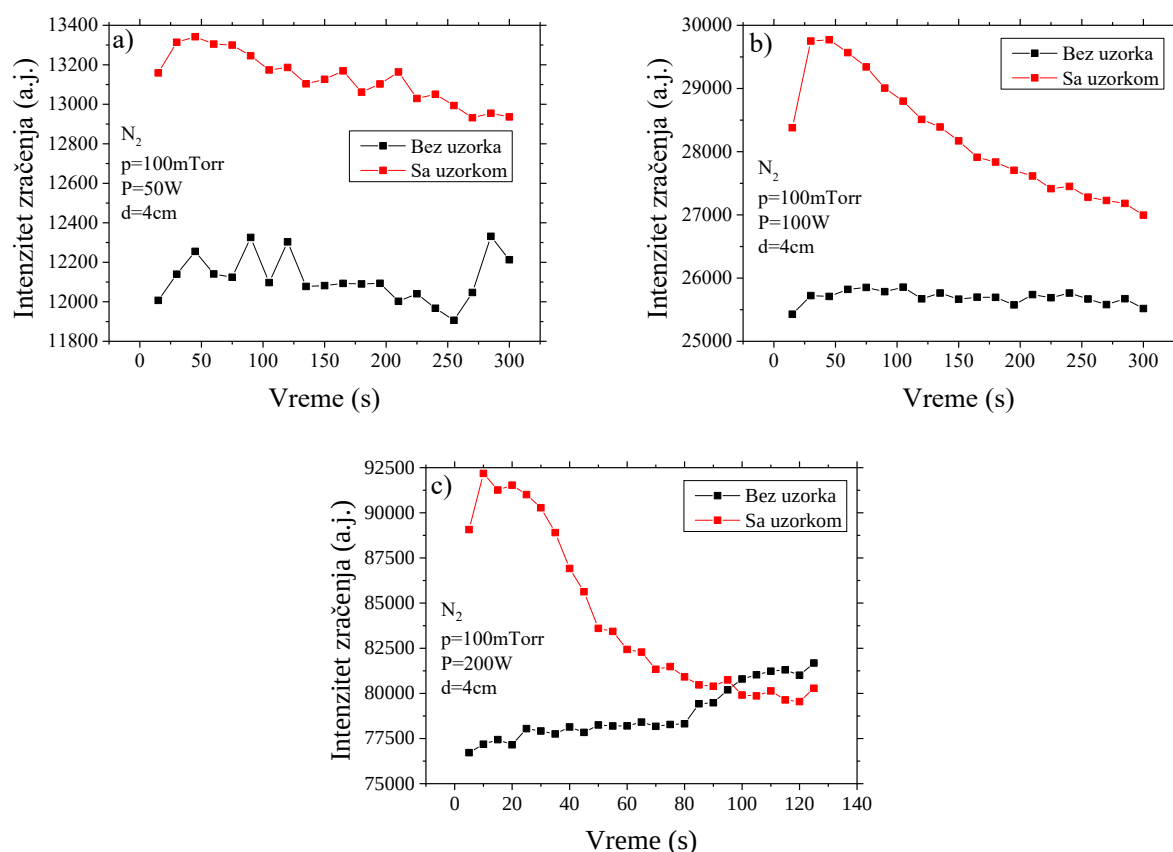


Slika 3.2.29 Evolucija linije na 337.1 nm snimljena u azotnom pražnjenju na pritisku od 100 mTorr i sa među elektrodnim rastojanjem od 4 cm sa primenjenim snagama od 50 W (crni simboli), 100 W (crni simboli) i 200 W (plavi simboli). Snimanja su vršena bez uzorka u komori.

S obzirom na to da u ovom reaktoru imamo mogućnost promene rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, spektroskopska snimanja su urađena i kada je rastojanje između elektroda bilo podešeno na 4 cm. Na slici 3.2.32 je prikazana evolucija linije na 337,1 nm na tom rastojanju i pritisku od 100 mTorr ali za tri različite snage pražnjenja bez uzorka u komori. Iako je intenzitet zračenja izražen u arbitrarnim jedinicama, intenziteti mereni na različitim snagama su mereni sa istim parametrima ekspozicije pa ih je moguće porediti. Intenziteti linije rastu sa porastom nominalne snage što je očekivano. Takođe, primetan je porast u odnosu na emisiju koja snimljena na rastojanju od 7 cm (slika 3.2.28). Ovaj porast je očekivan iz dva razloga. Podsetimo se da su RMS vrednosti napona, koje su predstavljene na slici 3.2.24, gotovo identične za rastojanje između elektroda od 4 cm i 7 cm. S obzirom da je rastojanje značajno manje a da je pad napona skoro isti, sa aspekta srednjih vrednosti to znači da je tokom pražnjenja sa manjim rastojanjem između elektroda u plazmi postojalo mnogo jače električno polje. Dodatno, efektivno je smanjena zapremina reaktora pa je i gustina energije samim tim porasla. Na snagama od 50 i 100 W intenzitet emisije ostaje praktično konstantan tokom celog intervala snimanja od 300 s. Međutim, iako je snimanje na snazi pražnjenja od 200 W trajalo znatno kraće, evidentan je porast intenziteta emisije. Za 120 s, između prvog i poslednjeg snimka kinetičke serije, ovaj porast iznosi oko 6,5 % i do njega najverovatnije dolazi zbog grejanja radnog gasa.

Evolucija emisije na liniji 337,1 nm je tokom tretmana pamučnog uzorka na pritisku od 100 mTorr i sa rastojanjem između elektroda od 4 cm snimljena na snagama od 50, 100 i 200 W sa i bez uzorka u komori. Rezultat je prikazan na slici 3.2.30. Svi intenziteti linija na graphicima, dati u proizvoljnim jedinicama, dobijeni su sa istim parametrima snimanja tako da je omogućeno poređenje. U slučaju kada u komori nema tekstilnog uzorka dobija se približno konstantan intenzitet emisije linije tokom celog posmatranog perioda. Sa druge strane, kada je uzorak u komori kao i slučaju sa većim međuelektrodnim rastojanjem postoji inicijalni skok intenziteta koji je zatim praćen padom intenziteta emisije. Ova promena je, takođe, manje značajna na manjim snagama. Na 50 W ona je nešto viša od 3 %, za snagu od 100 W iznosi 10 % dok je za pražnjenje na 200 W razlika između najintenzivnije i najslabije emisije skoro 16 %. Dakle, u slučaju kada je u komori tekstilni uzorak beljenog pamuka za sve primenjene snage je karakterističan skok intenziteta koji nastaje u prvim trenucima pražnjenja, odnosno koji je primetan kao porast intenziteta linije tokom prvih nekoliko

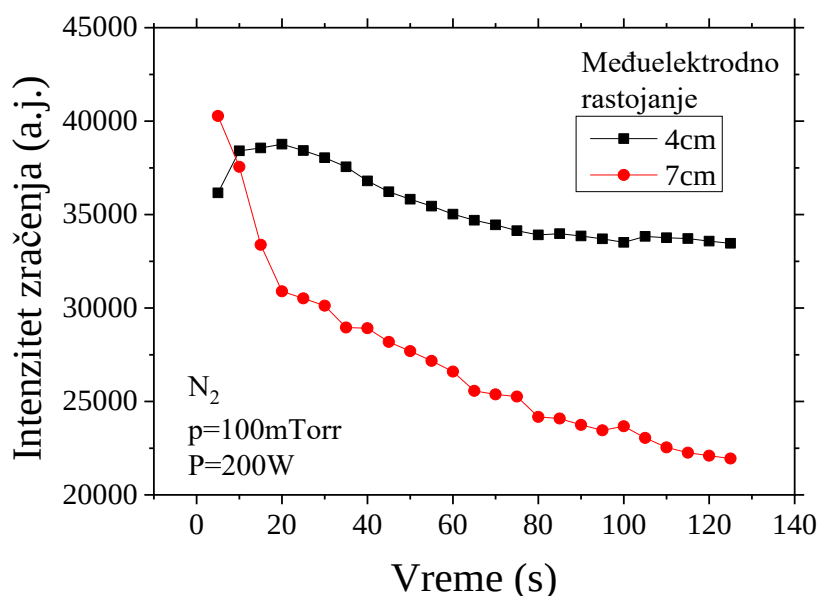
snimaka kinetičke serije. Razlozi za ovo mogu biti višestruki. Ovo može da se događa zbog nesavršenosti izvora snage i nestabilnosti u prvim trenucima nakon uključivanja pražnjenja. Podsetimo se da se od izvora napajanja zahteva da u deliću sekunde počne da isporučuje traženu snagu. Drugi razlog za ovaj skok intenziteta može da bude neusklađenost trenutaka u kome je počelo snimanje i trenutka u kome je pražnjenje uključeno. Praktično, to bi značilo da tokom prvog snimka kinetičke serije čip kamere nije prikupljao svetlost jednako dugo kao tokom pravljenja preostalih snimaka. Ipak, sve greške koje bi na ovaj način mogle da se unesu u merenje, zbog neusklađenosti početnog trenutka snimanja i zbog nesavršenosti sistema napajanja, nastaju tokom vremenskog intervala kraćeg od 1 s i koji traje znatno kraće od perioda koji je potreban da se snimi jedan spektar kinetičke serije. Drugim rečima, promena intenziteta linije, koji traje i po više desetina sekundi, a koji se pojavljuje isključivo kada se u komori nalazi uzorak govori o postojanju procesa koji je posledica interakcije plazme i površine uzorka. Taj proces, očigledno, nije trenutni jer je potrebno da prođe izvesno vreme kako bi emisija postigla svoj maksimum. Brzina dostizanja maksimalnog intenziteta emisije ali i brzina njegovog opadanja nakon tog trenutka zavise od primenjene snage.



Slika 3.2.30 Poređenje evolucije linije na 337,1 nm tokom pražnjenja sa i bez uzorka u komori. Pritisak 100 mTorr, rastojanje između elektroda 4 cm i snaga: a) 50 W, b) 100 W i c) 200 W.

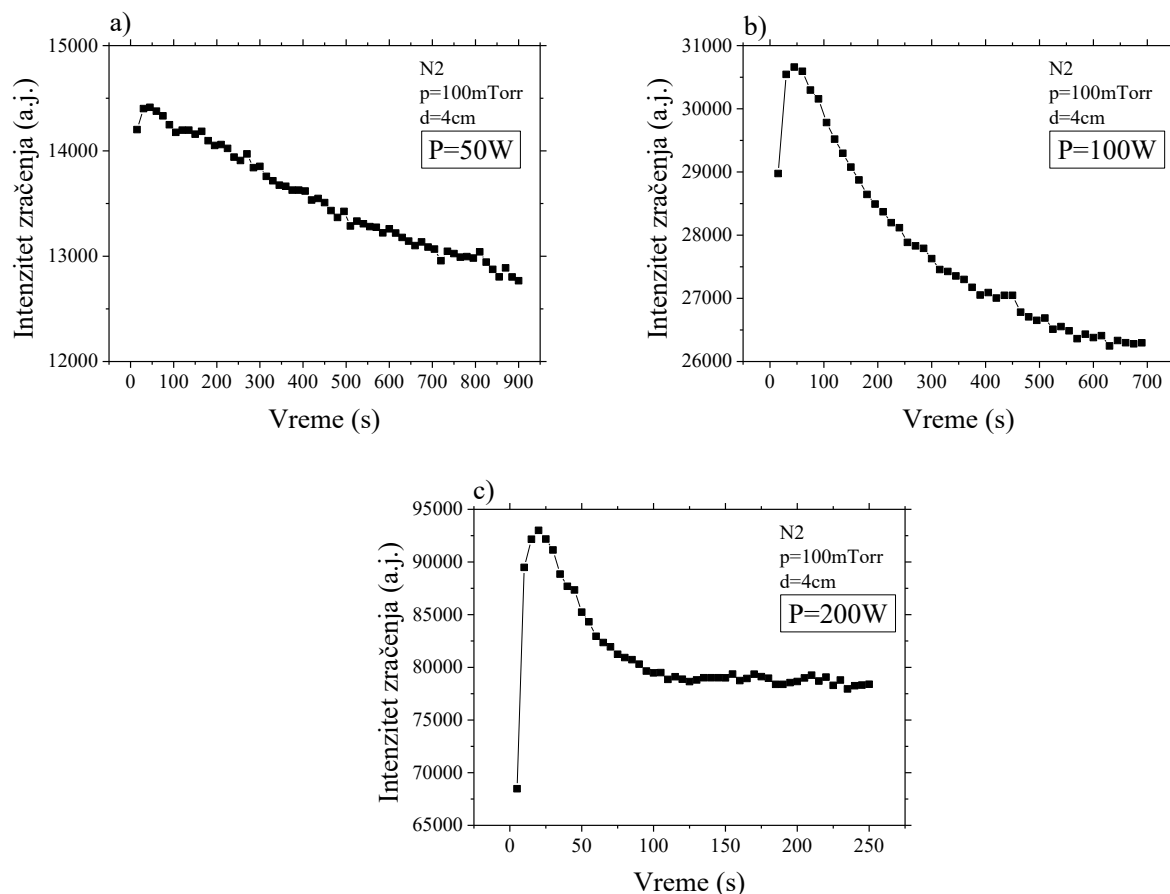
Na slici 3.2.30 za snage od 50 i 100 W se odnos signala ponaša slično kao i kad međuelektrodno rastojanje iznosi 7 cm, odnosno razlike između signala su veće na većoj primenjenoj snazi. Sa primenjenom snagom od 50 W je 45 sekundi od početka snimanja intenzitet linije bio 9,5 % veći kada je u komori bio uzorak. Posle petog minuta je ovaj odnos opao na oko 5 %. Za snagu od 100 W se odnos intenziteta koji su izmereni sa i bez uzorka kreće od maksimalnih 16 %, na početku snimanja, do minimalnih 6 % nakon 300 s. Situacija se međutim značajno menja kad se primeni snaga od 200 W. U ranim fazama snimanja je emisija tokom tretmana bila nešto preko 19 % veća od emisije

koja je izmerena kada u komori nije bilo uzorka. Međutim, s obzirom na to da emisija tokom tretmana uzoraka opada a da u praznoj komori raste će nakon, okvirno, 90 s intenziteti ovih emisija da se poklope. Na kraju perioda od 120 s će emisija iz komore tokom pražnjenja bez uzorka biti oko 2 % intenzivnija nego tokom tretmana. Jedan od razloga može da bude promena u intenzitetu grejanja radnog gasa usled prisustva uzorka. To toga može da dođe iz više razloga. S obzirom da je uzorak od dielektričnog materijala, mogu da nastanu određene promene u strujno naponskim karakteristikama ali i u efikasnosti predaje snage plazmi. Do spuštavanja temperature gasa može da dođe i zbog isparavanja vode sa površine uzorka ali i zbog toga što uzorak predstavlja barijeru između radnog gasa i uzemljene elektrode koja se takođe zagreva.



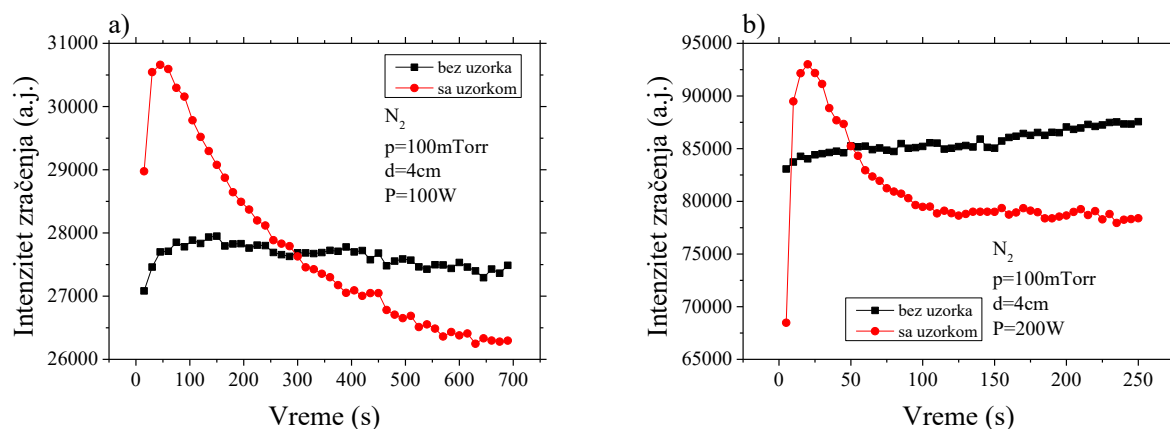
Slika 3.2.31 Poređenje evolucije emisije na 337,1 nm u N_2 pražnjenju na pritisku od 100 mTorr i snazi od 200 W tokom tretmana pamučnog uzorka za međuelektrodno rastojanje od 4 cm (crni simboli) i 7 cm crveni simboli.

Na slici 3.2.31 je prikazano poređenje emisije za iste uslove pražnjenja, $p=100\text{ mTorr}$ i $P_{RF}=200\text{ W}$, ali za različita međuelektrodna rastojanja. Kako bi rezultate bilo lakše uporediti, ova snimanja su napravljena u istom danu, pa se apsolutne vrednosti razlikuju od do sada predstavljenih rezultata. Tokom ovih merenja je u komori bio postavljen uzorak. Osim za prvi snimak kinetičke serije, intenzitet linije na 337,1 nm je tokom celog perioda snimanja bio veći za rastojanje između elektroda od 4 cm. Pored toga što je za manje rastojanje između elektroda veće električno polje, kada su isti primenjeni naponi, veća je i gustina snage po jedinici zapremine, takođe je i svetla regija oko napajane elektrode na manjoj udaljenosti od uzorka, ali i od prostora iz kog se prikuplja svetlost, pa smanjenjem pozadinskog zračenja do izražaja više dolaze procesi vezani za interakciju plazme sa uzorkom. Kao kombinovani rezultat ovih faktora, intenzitet praćene linije će biti veći za međuelektrodno rastojanje od 4 cm. Međutim, pored razlike u intenzitetu, linije ni ne evoluiraju na isti način. Za rastojanje od 7 cm postoji intenzivan pad u prvih dvadeset sekundi koji je nakon toga nešto blaži ali je približno linearan. Sa druge strane je tokom snimanja sa rastojanjem od 4 cm ukupni pad znatno manji. Takođe, primetno je da posle određenog vremena intenzitet linije ostaje praktično konstantan odnosno da postoji izvestan plato. Ovo može da se događa zbog prestanka određenog procesa u aktivnom delu plazme ili zato što interakcija plazme sa uzorkom nakon određenog vremena uđe u ravnotežu. Kako bi se proverilo da li je sličan efekat vidljiv i na manjim snagama ali nakon dužeg vremena, urađena su dodatna snimanja tokom kojih je evolucija praćena znatno duže.



Slika 3.2.32 Evolucije emisije na 337,1 nm u azotnom pražnjenju tokom produženih tretmana pamučnih uzoraka na pritisku od 100 mTorr sa međuelektrodnim rastojanjem od 4 cm na snazi pražnjenja od a) 50 W, b) 100 W i c) 200 W.

Na slici 3.2.30 za snagu od 200 W primećeno je da evolucija intenziteta linije počinje da ulazi u saturaciju. Da bi se ispitala ova pojava, snimanje evolucije intenziteta linije urađeno je sa produženim vremenom tretmana. Produženo praćenje evolucije intenziteta linije tokom tretmana pamučnog uzorka na snazi od 50 W je trajalo 900 s. Prikazano je na slici 3.2.32 a) i može da se primeti praktično uniforman pad tokom celog perioda. Sa povećanjem snage tretmana je bilo potrebno smanjiti i vreme kako ne bi došlo do oštećenja opreme i uzoraka. Za snagu pražnjenja od 100 W, produženi tretman je trajao 700 s. Opadanje intenziteta emisije tokom tretmana, prikazano na slici 3.2.32 b), je u prvom delu perioda nešto izraženije posle čega dolazi do usporavanja. Tokom poslednja dva minuta pražnjenja je intenzitet zračenja bio praktično konstantan. Za najveću primenjenu snagu je produžena evolucija praćena 250 s i prikazana je na slici 3.2.32 c). Treba primetiti da je postizanje maksimalne emisije ostvareno tek nakon četvrtog snimka kinetičke serije. Posle toga sledi oštar pad, ali se već posle 100.-te sekunde intenzitet emisije ne menja sve do kraja snimanja. Očigledno je da ukoliko postoji ravnotežno stanje interakcije plazme i uzorka ili neki proces koji se vremenom gasi, da će do toga ranije da dođe ukoliko se tretman obavlja na većoj snazi.

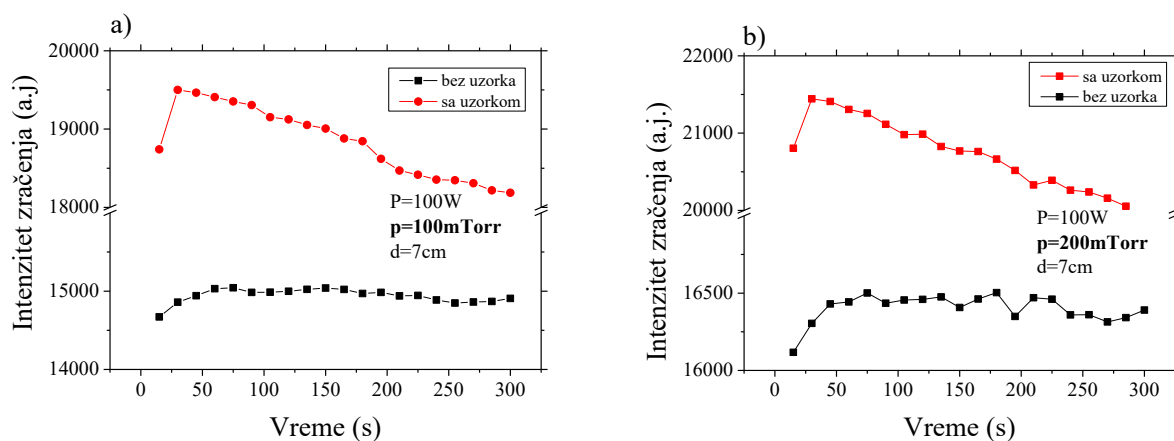


Slika 3.2.33 Poređenje evolucije emisije na 337,1 nm tokom produženog vremena pražnjenja sa i bez uzorka u komori za primenjenu snagu pražnjenja od a) 100 W i b) 200 W.

Emisija tokom dugačkih vremena pražnjenja je praćena, takođe, i kada u komori nije bilo pamučnih uzoraka a poređenje tako dobijenih intenziteta linije na 337,1 nm sa onima koji su izmereni tokom dugačkih tretmana se nalazi na slici 3.2.33. Kao što je već primećeno tokom kraćih snimanja, emisija će tokom pražnjenja bez uzorka u komori na primenjenoj snazi od 100W tokom celog perioda snimanja ostati praktično konstanta. Tokom produženog praćenja evolucije, prikazano na slici 3.2.33 a), može da se primeti postepeno opadanje intenziteta sa protokom vremena. Suprotno tome, kada se snaga pražnjenja podesi na 200 W, intenzitet emisije će tokom vremena, najverovatnije zbog zagrevanja gasa u plazmi, da raste. Ono što se tokom kraćeg praćenja nije primetilo je da i na snazi od 100 W dolazi do izjednačavanja intenziteta emisije tokom pražnjenja sa i bez uzorka u komori. Nakon okvirno 300 s emisija linije na 337,1 nm postaje intenzivnija ukoliko se u komori ne nalazi uzorak. Za veću snagu pražnjenja zračenje iz plazme u kojoj nema uzorka postaje intenzivnije već nakon 50 s.

Može da se primeti da postoje određene razlike u vrednosti apsolutnih intenziteta linije za merenja u kojima je njena evolucija praćena tokom kraćeg i dužeg perioda. Dodatnim merenjima je ustanovljeno da male promene u poziciji opreme mogu da utiču na apsolutne vrednosti snimljene emisije ali da će linija i dalje da evoluiru na identičan način. Tokom naših merenja su, kako bi efekat ove greške sveli na minimum, snimanja evolucija linije sa i bez uzorka rađena istog dana. Na taj način možemo da kažemo da do promene u intenzitetu ne dolazi zbog toga što je merna oprema nešto drugačije postavljena nego da ta promena nastaje kao posledica suštinski drugačijeg pražnjenja. Uzrok ovih razlika će biti predmet daljih istraživanja ali jedan od razloga može da bude i nešto drugačija prielektrodna oblast na uzemljenoj elektrodi koja neće da bude identična ukoliko je ona prekrivena tekstilom koji je dielektrik.

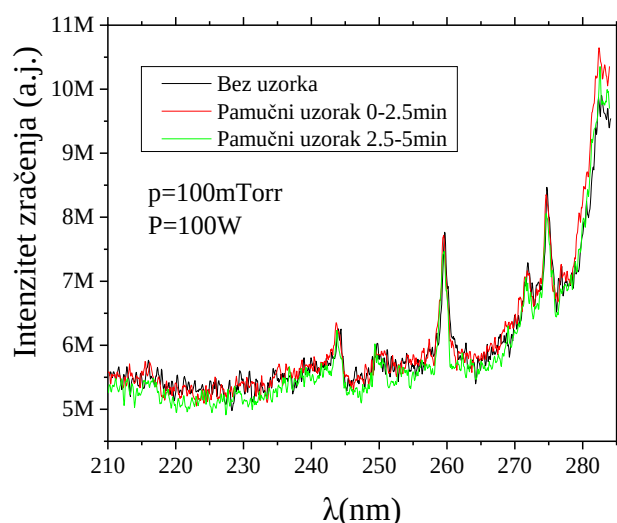
Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



Slika 3.2.34 Evolucija linije na 337,1 nm snimljena u azotnom pražnjenju sa (crvena boja) i bez pamučnog uzorka (crna boja) sa primenjenom snagom od 100 W i na međuelektrodnom rastojanju od 7 cm na pritisku od a) 100 mTorr i b) 200 mTorr.

Dodatno ispitivanje je napravljeno poređenjem evolucije linije snimljene u pražnjenju sa i bez uzorka ali na dva različita pritiska, 100 i 200 mTorr. Za ovo poređenje, prikazano na slikama 3.2.34 a) i b), je rastojanje između napajane i uzemljene elektrode bilo podešeno na 7 cm a primenjena je snaga od 100 W. Intenziteti linije koji su dobijeni merenjem na većem pritisku su nešto veći i tokom tretmana pamučnog uzorka i kada njega nije bilo u komori u poređenju sa onima koji su dobijeni na pritisku od 100 mTorr. Međutim, na 200 mTorr, je odnos intenziteta linije koja je dobijen u pražnjenjima sa i bez uzorka veći od onog koji je dobijen merenjima na nižem pritisku.

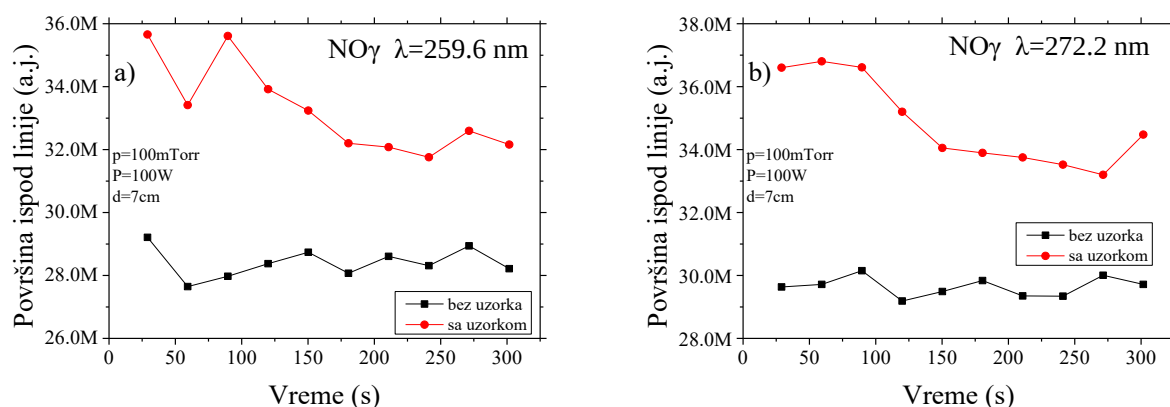
Pored linija azotovog molekula, zanimalo nas je da li je moguće pratiti evoluciju i nekih drugih molekulskih linija. Na slici 3.2.35 se nalazi deo spektra u bliskoj UV oblasti u kome se očekuju linije iz $\text{NO}\gamma$ trake ovog molekula. Ovaj spektar je snimljen jednom tokom pražnjenja kada u komori nije bilo uzorka i dva puta tokom tretmana pamučnog uzorka. Jednom ja snimanje počelo sa početkom tretmana a drugi put je počelo dva i po minuta posle uključivanja pražnjenja. U sva tri slučaja je dobijen vrlo sličan spektar, što znači da se $\text{NO}\gamma$ linije emituju i bez uzorka u komori. Ukupne razlike u apsolutnim intenzitetima, u arbitrarnim jedinicama, su bile oko 10 %.



Slika 3.2.35 Deo emisijnog spektra plazme snimljen tokom pražnjenja bez uzorka (crna linija) i tokom tretmana uzorka, od samog početka (crvena linija) i dva i po minuta posle početka pražnjenja (crna linija), na pritisku od 100 mTorr i snazi pražnjenja od 100 W.

Evolucija linija NO trake ($\text{NO}\gamma$)

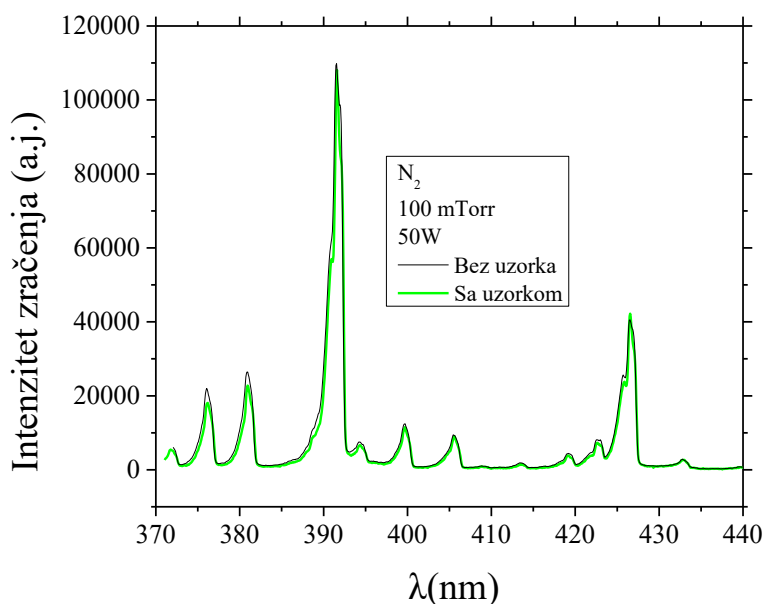
$\text{NO}\gamma$ linije koje mogu da se vide u spektru prikazanom na slici 3.2.39 pripadaju prelazu $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ a najintenzivnije linije se nalaze na 259,6 nm (prelaz 0-3) i 272,2 nm (prelaz 0-4). Kao što može da se primeti na istoj slici, intenzitet emisije na tim talasnim dužinama je prilično slab. Kako bi njihova evolucija tokom vremena uopšte mogla da se prati, način snimanja i obrade podataka je morao da bude nešto drugačiji nego tokom praćenja N_2 molekulskih linija. Pre svega je bilo potrebno povećati broj akumulacija tokom pravljenja jednog snimka kinetičke serije zbog čega je i vreme akumuliranja povećano sa 15 na 30 s. Time je broj spektara snimljen tokom ukupnog trajanja tretmana tj. u kinetičkoj seriji praktično prepolovljen. Međutim, čak i posle ove promene je emisija na ispitivanim talasnim dužinama ostala takva da nije uvek bilo moguće da se sa sigurnošću odredi intenzitet vrha emisione linije. Zbog toga smo odlučili da se umesto intenziteta linije kao parametar koristi ukupna površina ispod linije. Ona se numerički dobija kao integral intenziteta po talasnim dužinama pri čemu se vodi računa da je pozicija osnovne linije u odnosu na koju se računa površina uvek isto postavljena.



Slika 3.2.36 Evolucija $\text{NO}\gamma$ linija na a) 259,6 nm i b) 272,2 nm snimljene tokom azotnog pražnjenja sa (crvena linija) i bez pamučnog uzorka (crna linija) na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W i rastojanjem između elektroda od 7 cm.

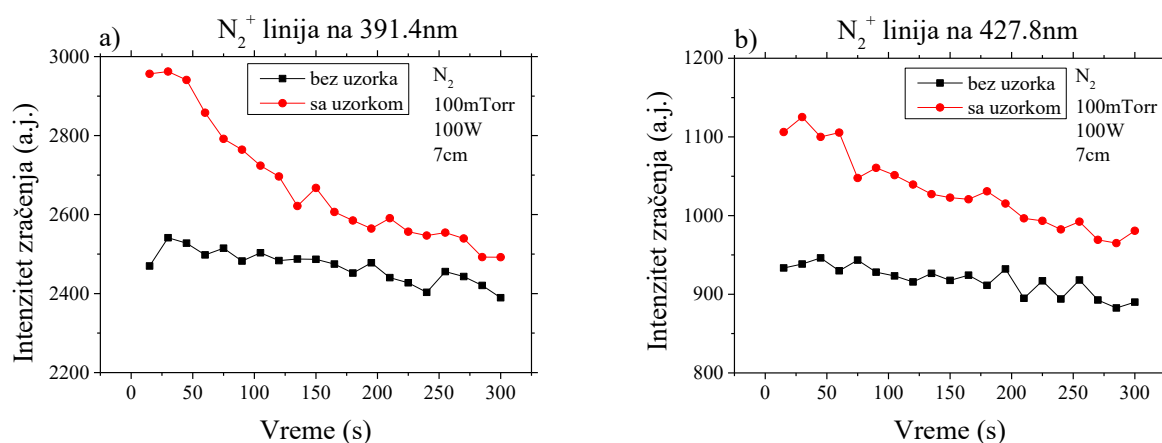
Primer evolucije emisije dve linije iz $\text{NO}\gamma$ trake je dat na slici 3.2.36. Snimanja su rađena na pritisku od 100 mTorr i snazi od 100 W sa rastojanjem između napajane i uzemljene elektrode od 7 cm. Obe linije evoluiraju na vrlo sličan način. Pad ukupnog intenziteta emisije tokom tretmana pamučnog uzorka je nešto intenzivniji na liniji koja se nalazi na 259,6 nm, slika 3.2.36 a), u odnosu na onu koja se nalazi na 272,2 nm, slika 3.2.36 b). Emisija u komori bez uzorka je praktično konstantna na obe talasne dužine. Ovaj način promene intenziteta linija iz $\text{NO}\gamma$ trake tokom vremena je vrlo sličan onome koji zabeležen za linije molekulskog azota. Zbog veoma slabog intenziteta emisije, detaljna analiza evolucije linija iz $\text{NO}\gamma$ traka će tek biti urađena.

Evolucija jonske linije molekula azota (391,4 nm)



Slika 3.2.37 Intenzitet zračenja iz pražnjenja (100 mTorr, 50 W, N_2) sa i bez pamučnog uzorka u komori, uveličan na oblast između 370 i 440 nm.

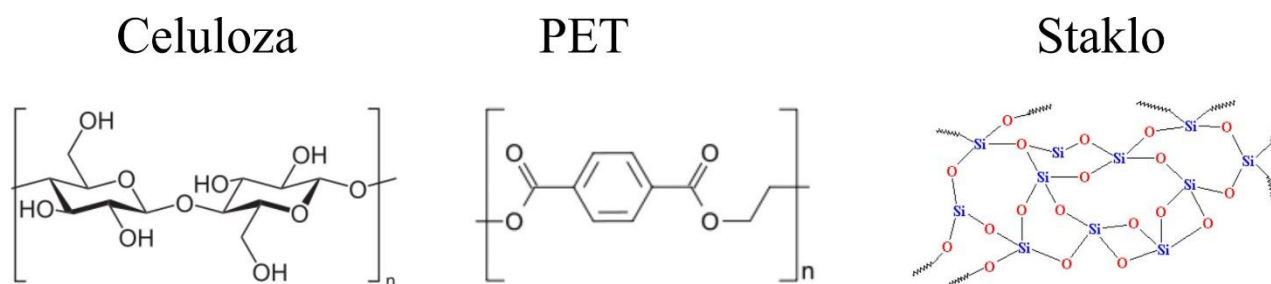
Na slici 3.2.37 nalazi jedan deo spektra, između 370 nm i 440 nm koji je snimljen u N_2 pražnjenju snage 50 W na pritisku od 100 mTorr. Crnom linijom su obeleženi podaci dobijeni snimkom plazme bez uzorka dok je zelenom bojom označen spektar iz pražnjenja sa pamučnim uzorkom. U prikazanom delu spektra dominiraju najintenzivniji prelazi Prve negativne trake N_2^+ . U ovom delu spektra su, pored prikazanih linija u skladu sa rezultatima iz literature [191]–[193] mogle da se očekuju i sledeće linije koje na našim snimcima nisu vidljive: CH traka (oko 390 nm i 431 nm), CO traka (412 nm) i $H\gamma$ (434,1 nm). Činjenica da ove linije nisu vidljive može da se objasni time da uslovi pražnjenja nisu bili dovoljno intenzivni da se ove funkcionalne grupe, bombardovanjem aktivnim česticama, odvoje od pamučnog uzorka i da se, u dovoljnoj količini, nađu u plazmi.



Slika 3.2.38 Evolucija linije N_2^+ jona na a) 391,4 nm i b) 427,8 nm u azotnom pražnjenju sa i bez pamučnog uzorka u komori na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W i međuelektrodnom rastojanju od 7cm.

Iako im je intenzitet nešto slabiji, bili smo u mogućnosti da ispratimo vremensku evoluciju linija N_2^+ jona. Na slici 3.2.38 a) se nalazi evolucija linije na 391,4 nm a na slici 3.2.38 b) linije na 427,8 nm. Iako njihove promene tokom vremena liče na promene molekulskih linija, određene razlike ipak postoje. Intenzitet linija tokom pražnjenja bez uzorka u komori nije konstantan. Iako je totalni intenzitet slab a promena spora, razlika između minimalne i maksimalne vrednosti tokom pražnjenja u komori u kojoj se ne nalazi uzorak iznosi oko 6 do 7 % za obe praćene linije. Ova razlika je još izraženija tokom tretmana pamučnog uzorka. Razlika između minimalne i maksimalne vrednosti intenziteta emisije na talasnoj dužini od 427,8 nm iznosi 16,6 % dok na talasnoj dužini od 391,4 nm ona iznosi čak 18,9 %. Ovo takođe govori u prilog tome da postavljanjem uzorka, u kome postoji određena količina vode, u pražnjenju nastaje plazma hemija koja pogoduje pobuđivanju molekula azota. Posledično će lakše dolaziti i do jonizacije zbog čega je u prvim nekoliko snimaka kinetičke serija emisija jonskih linija velika. Vremenom, kako je sve manje čestica koje napuštaju zapreminu uzorka, smanjuje se količina interakcija između azota i čestica iz uzorka što dovodi do smanjenja broja pobuđenih molekula azota. Kao posledicu imamo i manje jonizacija pa će biti smanjena i emisija na talasnim dužinama koje odgovaraju N_2^+ jonima.

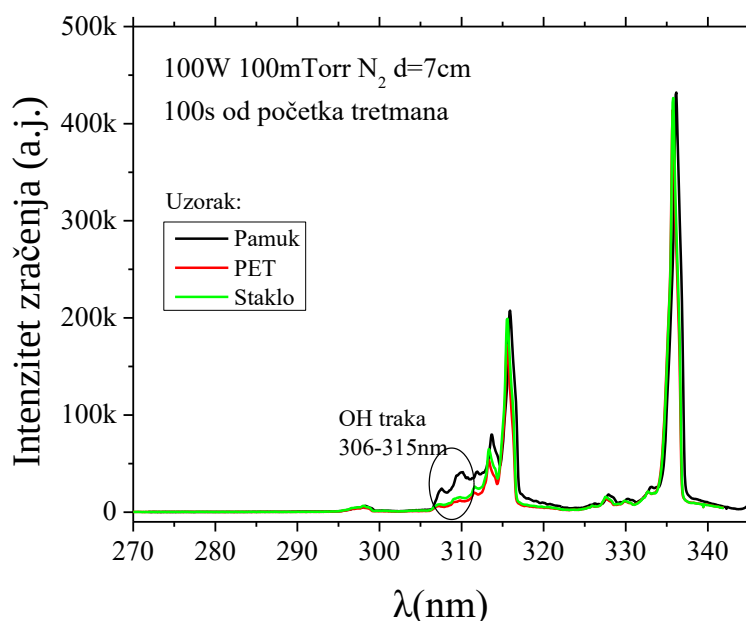
Da bi se dodatno ispitalo kako postavljanje uzoraka utiče na emisiju iz plazme, urađena su spektroskopska snimanja sa još dve vrste uzoraka, PET tkaninom i staklom. Osobine ovih uzoraka poput morfologije površine, poroznosti, strukture, hidrofilnosti, mogućnosti adsorpcije, hemijskog sastava itd. su različite za ove tri vrste uzoraka. Hemijske strukture ispitivanih uzoraka su prikazane na slici 3.2.39. Vlakna pamuka su sačinjena skoro u potpunosti od celuloze na čijim se spoljnim vezama nalaze OH grupe. Celuloza, čija je formula $C_6H_{10}O_5$, je polisaharid koji sačinjen od linearnih lanaca koji sadrže stotine ili hiljade jedinica D-glukoze. Sa spoljne strane ovog lanca se nalaze dvostrukom vezom spojeni kiseonikovi atomi dok OH grupa nema. PET (PoliEtilen-Tereftalat) tkanina je sačinjena od lanca u kome se ponavlja struktura čije je formula $C_{10}H_8O_4$. Staklo spada u grupu amorfnih čvrstih materijala. Osnovna jedinica građe ovog materijala je silikon dioksid, SiO_2 , ali se u njemu nalaze i različiti aditivi poput natrijum oksida, Na_2O , natrijum karbonata, Na_2CO_3 , kalcijum oksida, CaO , magnezijum oksida, MgO , aluminijum oksida, Al_2O_3 , borovog oksida, B_2O_3 , i drugih. Tokom tretmana tri različita tipa uzoraka smo vodili računa o tome da njihove površine budu jednake.



Slika 3.2.39 Hemijska struktura pamuka (celuloza), PET tkanine i stakla

Praćenjem linija azotovih molekula je primećeno da postoji velika razlika kako u njihovim intenzitetima tako i načinu promene tokom vremena zavisno od toga da li se u azotnom pražnjenju nalazio uzorak ili ne. Uopšteno govoreći, izlaganjem bilo kog materijala plazmi se očekuje da će, pod određenim uslovima, bombardovanjem jonima i elektronima biti moguće da se iz njihove površine odvoje određeni strukturni elementi. Prisustvo čestica koje su izbijene sa površine tretiranog uzorka bi, ukoliko ih ima u dovoljnoj koncentraciji i ako nakon pobuđivanja emituju u opsegu talasnih dužina koje su posmatrane, trebalo da bude „vidljivo“ u emisionom spektru. Spektri koji su dobijeni tokom tretmana tri različite vrste uzorka su prikazani na slici 3.2.40. Iz prikazanih struktura pamuka, PET

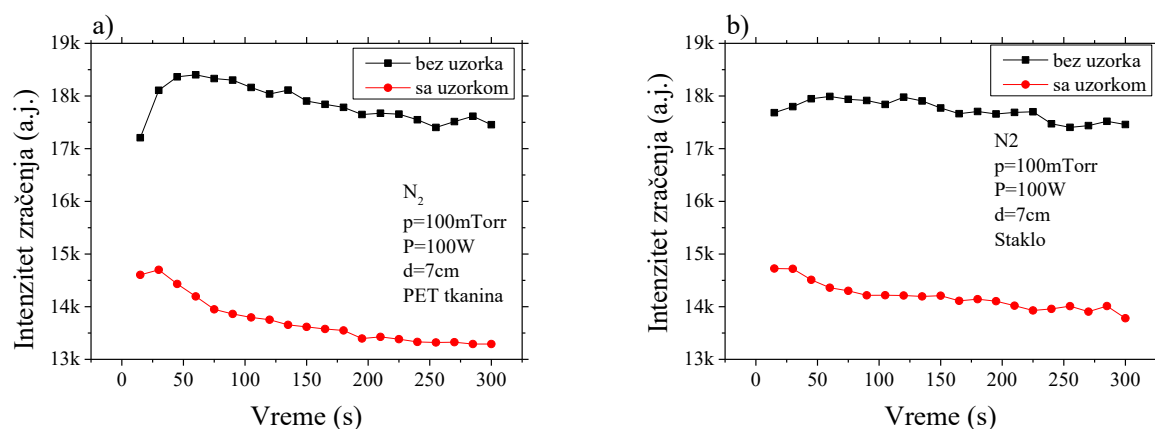
tkanine i stakla je jasno da je za ove vrste uzoraka najmanje energije potrebno da se iz celuloznog lanca odvoje OH grupe, što je i vidljivo na spektru pamučnog uzorka prikazanom na slici 3.2.40.



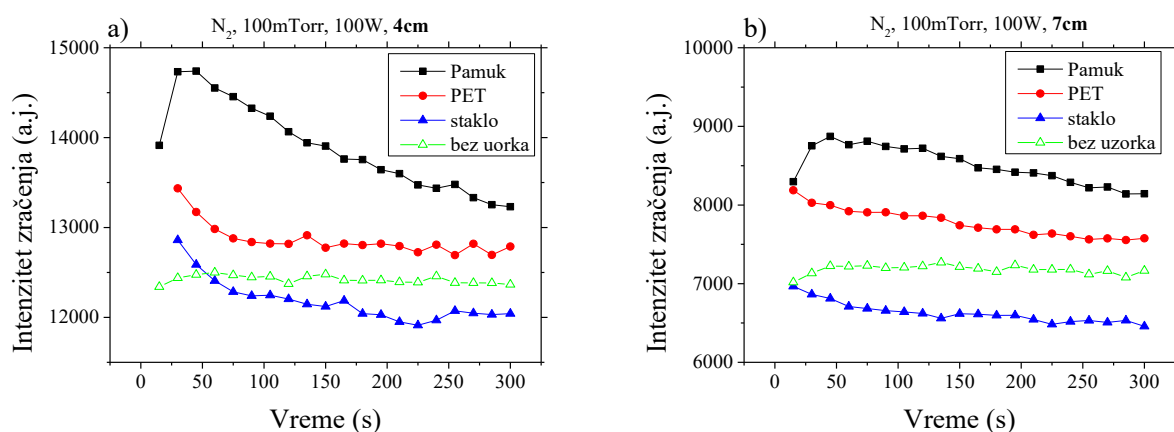
Slika 3.2.40 Poređenje spektara tokom tretmana tri različita uzorka na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W, međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm koji su snimljeni 100 s od početka tretmana. Pamučni uzorka je obeležen crnom linijom, PET crvenom a stakleni zelenom.

Evolucija linije azotovog molekula na 337,1 nm tokom pražnjenja u komori u kojoj nema uzoraka i tokom tretmana PET tkanine i staklenog uzorka je prikazana na slici 3.2.40. Još jedan dokaz da osobine plazme, uključujući i optičku emisiju, zavise od vrste uzorka koji se tretira se vidi iz činjenice da je emisija tokom tretmana PET tkanine i stakla slabija nego kad u komori nema uzoraka. Podsetimo, ovo je potpuno suprotno ponašanje od onog koje je primećeno tokom tretmana pamučnih uzoraka. Sa druge strane, tokom tretmana ove dve vrste uzoraka je, takođe, primećen pad intenziteta emisije koji je postoji i tokom tretiranja pamuka. Ovaj pad emisije iznosi oko 10 % za oba uzorka.

Tretmani tekstilnih uzoraka plazmom su pokazali da se pražnjenjima u azotu postižu manje fizičke promene na površini uzorka nego, recimo, pražnjenjima u kiseoniku ili vazduhu. Odnosno promene osobina poput hidrofilnosti ili morfologije uzorka su ili neprimetne ili značajno manje [194], [195] nego nakon tretmana u drugim gasovima. S obzirom da je u pitanju relativno blaga plazma, vidljive promene u spektru nastale su samo tokom tretmana pamučnog uzorka i to pojavom OH trake. Tokom tretmana stakla i PET tkanine uslovi pražnjenja nisu bili dovoljni da se, u meri u kojoj bi prisustvo radikala moglo da se otkrije optičkom emisionom spektroskopijom, u plazmi nađe dovoljna količina čestica koje potiču sa površine uzorka. Sa druge strane, tretmanom u azotu se postiže značajnija promena hemijske strukture površine koja se vidi kroz pojačano prisustvo funkcionalnih grupa ali i postojanije nanošenje materijala na površinu uzorka [94], [182], [196].



Slika 3.2.40 Evolucija azotove linije na 337,1 nm tokom pražnjenja bez uzorka i tokom tretmana a) PET tkanine i b) stakla na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W i sa međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm.



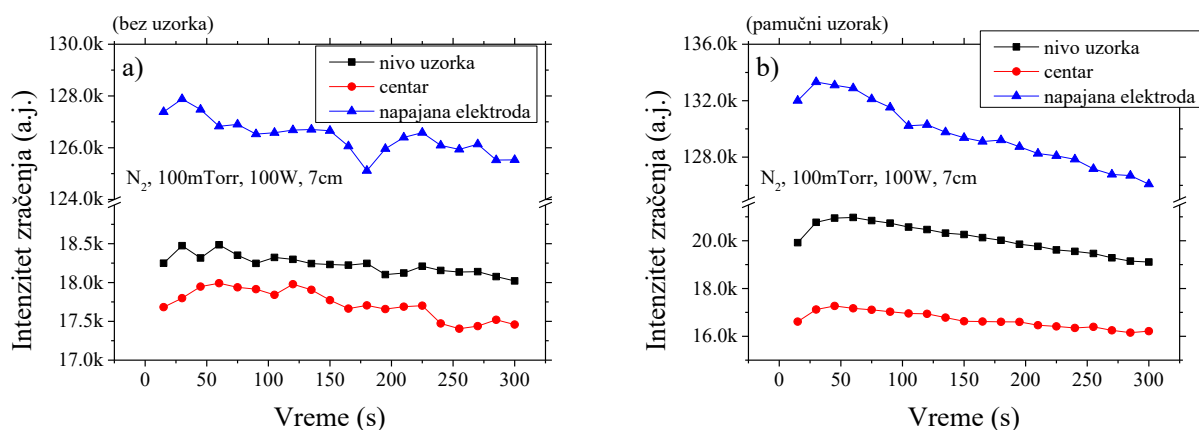
Slika 3.2.41 Evolucija azotove linije na 315,9 nm tokom tretmana pamuka (crna linija), PET tkanine (crvena linija) i stakla (plava linija) na snazi od 100 W i pritisku od 100 mTorr sa rastojanjem između elektroda od a) 4 cm i b) 7 cm.

Poređenje evolucije azotove linije na 315,9 nm tokom tretmana sva tri različita uzorka za dva različita rastojanja između napajane i uzemljene elektrode je prikazano na slici 3.2.41. Ova linija tokom tretmana evoluirala na identičan način kao i linija na 337,1 nm ali su razlike u intenzitetu emisije između različitih uzoraka manje. Najintenzivnija emisija linije 315,9 nm je snimljena tokom tretmana pamučnog uzorka, slabiji intenzitet je izmeren tokom tretmana PET tkanine a najslabiji tokom tretmana stakla.

Ponašanje obe praćene linije (337,1 nm i 315,9 nm) donekle se može objasniti strukturom samih uzoraka. Naime od sva tri materijala koja su korišćena najhidrofilniji je pamuk. To znači da, ukoliko nije čuvan u specijalnim uslovima, u njegovoj zapremini postoji određena količina vode koja će da počne da napušta uzorak kada se on nađe na dovoljno niskom pritisku. Pored toga i hemijska struktura pamuka je takva da je iz njega najlakše izdvojiti funkcionalne grupe, poput OH radikala. Zbog toga može da se očekuje da će tretmanom ovakvog materijala u samoj plazmi da se nađu vrste koje mogu da interaguju sa česticama radnog gasa. Osim što u određenoj meri one mogu da utiču i na ukupnu koncentraciju čestica u komori, pogotovo u prvim trenucima tretmana, njihovo prisustvo može značajno da utiče i na raspodelu ostalih čestica po energijama. Imajući još u vidu da prisustvo uzorka utiče i na protok toplotne energije od napajane ka uzemljenoj elektrodi ali i na način formiranja

prielektrodne oblasti, jasno je da se postavljanjem uzoraka od različitih materijala utiče i na broj emitera (pobuđenih N_2 molekula u našem slučaju) koji ne može da bude isti čak i kad su isti uslovi pražnjenja (poput pritiska, snage i međuelektrodnog rastojanja). S obzirom da ni jedan od odabranih materijala u sebi ne sadrži azot, do promene u intenzitetu emisije linije može da dođe samo zbog promene plazma hemije. Očigledno je da se unošenjem pamučnog uzorka ona menja na taj način da olakšava pobuđivanje N_2 molekula. PET tkanina je značajno hidrofobnija i ima uniformniju strukturu pa je manja šansa da će se u zapremini uzorka od ovog materijala naći čestice koje mogu da utiču na plazma hemiju. Zbog toga je emisija praćene linije nešto manja nego kada je u komori pamučni uzorak ali je i dalje veća nego kada u komori uzorka nije bilo. Najslabiji intenzitet emisije smo dobili iz stakla koje je, iako amorfne prirode, ipak kristal, takođe hidrofoban, iz kog plazma na primenjenim snagama teško može da izbija čestice sa površine.

Dodatna spektroskopska snimanja su urađena sa ciljem dobijanja prostorno razloženih merenja. S obzirom na to da se svetlost prikuplja iz oblasti koja nije precizno definisana, odnosno da je vidno polje konusnog oblika koji se širi sa udaljavanjem od tačke gde se nalazi optički element, merne pozicije su označene samo kao „nivo uzorka“, „centar“ i „napajana elektroda“. Pozicija u nivou uzorka je korišćena tokom svih ostalih merenja, odnosno snimano je tako da je gornja polovina bočnog prozora bila blokirana kako bi se svetlost prikupljala samo iz prostora oko uzemljene elektrode odnosno uzorka. Tokom merenja na poziciji koja je označena kao „centar“ je korišćen isti prozor ali je bila blokirana njegova donja polovina. Na taj način je omogućeno prikupljanje svetlosti iz prostora između elektroda. Za snimanje emisije iz oblasti koja je najbliža napajanoj elektrodi je korišćen je prozor sa prednje strane komore, na njenim vratima, i to tako što je ostao neblokirani samo njegov najviši deo.

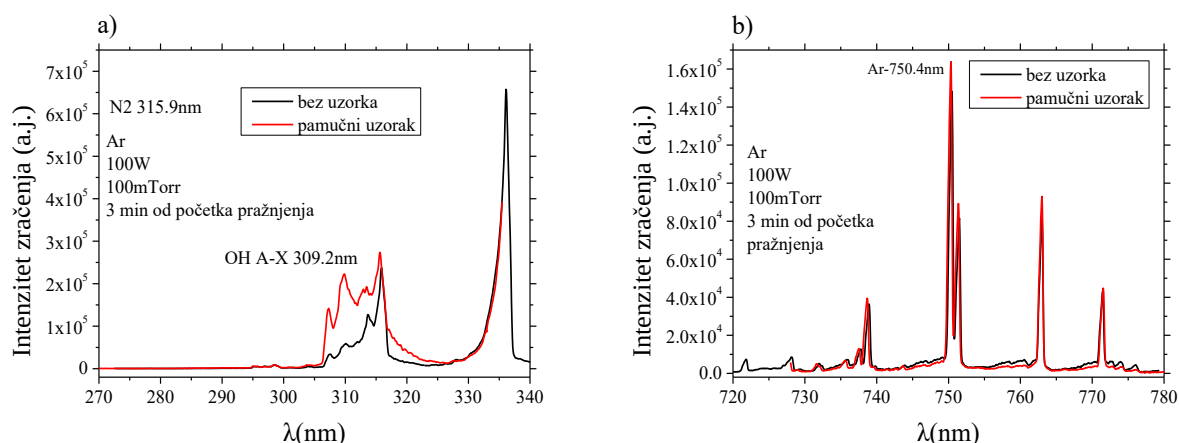


Slika 3.2.42 Poređenje evolucije azotove linije na 337,1 nm snimljene na tri različite pozicije na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W, međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm dok u komori a) nije bilo uzorka i b) dok je tretiran pamučni uzorak

Evolucije N_2 linije na 337,1 nm koje su snimljene, za sve tri pozicije, kada u komori nije bilo uzorka su prikazane na slici 3.2.42 a). Korišćeni su standardni uslovi pražnjenja odnosno pritisak od 100 mTorr, snaga od 100 W i rastojanje između elektroda od 7 cm. Prikazane vrednosti skalirane su tako da omoguće poređenje između različitih pozicija. Može da se primeti da je najslabiji intenzitet linije dobijen snimanjem emisije iz oblasti pražnjenja između elektroda. Ovo je donekle i očekivano jer se i golim okom vidi da je svetljenje oko uzemljene elektrode intenzivnije nego u centralnoj oblasti pražnjenja a da je najintenzivnije u prostoru ispred napajane elektrode. U oblasti oko uzemljene elektrode, gde se formira prielektrodna oblast, će koncentracija neutralnih čestica biti ista kao u

svakoj drugoj tački prostora ali joni i elektroni u toj oblasti imaju veće energije. Zbog toga će do procesa pobuđivanja molekula azota da dolazi nešto lakše, što smo mi i izmerili kao emisiju većeg intenziteta nego iz centralne oblasti plazme. Najveći intenzitet praćene linije je izmeren iz pozicije koju smo označili „napajana elektroda“. Pored toga što takođe dolazi do formiranja prielektrodne oblasti, u tom delu zapremine je najveći pad napona, električno polje, koncentracije i energije aktivnih čestica. Zbog svih ovih faktora je izmerena emisija iz tog dela zapremine je sedam do osam puta veća nego na druge dve pozicije.

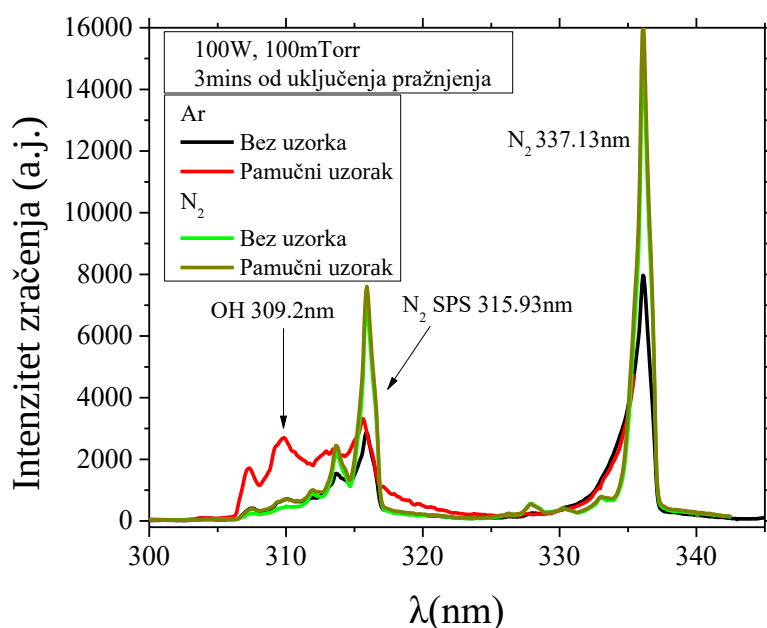
Intenzitet emisije linije na 337,1 nm tokom tretmana pamučnog uzorka i njena evolucija tokom vremena su prikazani na slici 3.2.42 b). Najmanji intenzitet je izmeren iz prostora između elektroda, nešto intenzivnija emisija je dobijena iz prostora oko uzemljene elektrode dok je višestruko veći intenzitet linije dobijen iz prostora oko napajane elektrode. Na sve tri pozicije linije evoluiraju na sličan način. Maksimum intenziteta se postiže na drugom ili trećem snimku kinetičke serije posle čega polako opada do kraja perioda od 300 s. Najmanji ukupni pad intenziteta, od oko 6 %, je zabeležen merenjem na poziciji u blizini napajane elektrode odnosno iz prostora koji je najdalji od uzorka. Nešto veći pad, od 7 %, je izmeren u centralnom delu plazme dok je najveći pad intenziteta linije, u odnosu na maksimalni tokom tretmana uzorka, zabeležen u prostoru neposredno iznad uzorka i iznosi 10 %. Ovo ide u prilog hipotezi da promenu intenziteta emisije uzrokuju čestice koje sa uzorkom ulaze u plazmu. U početku će njihov broj biti veliki pa će i emisija biti velika. Vremenom će se one iscrpeti što će da dovede do slabljenja intenziteta emisije. Tokom pražnjenja bez uzorka u komori je takođe najveća emisija bila u blizini napajane elektrode, zatim značajno manje u nivou uzemljene elektrode dok je najslabija bila u prostoru između njih. Za razliku od pražnjenja tokom tretmana, porast emisije u prvih nekoliko snimaka kinetičke serije je manje izražen. Treba primetiti da tokom pražnjenja, kako sa uzorkom tako i bez njega, intenzitet emisije evoluira na vrlo sličan način, iako su apsolutne vrednosti različite. To može da znači da su u celoj zapremini vidljivi isti procesi ili da je tokom snimanja, zbog ugla „gledanja“, prostor oko uzemljene elektrode bio nedovoljno zaklonjen.



Slika 3.2.43 Spektar zračenja iz a) bliskog UV-a i b) vidljivog dela spektra pražnjenja u argonu koji snimljen 3 min nakon početka pražnjenja na snazi 100 W i pritisku 100 mTorr sa rastojanjem između elektroda od 7 cm.

Kako bi se ispitalo da li interakcija koja proizvodi efekat promene intenziteta azotnih linija pripada fizičkim ili hemijskim procesima indukovanim u plazmi, urađena su merenja emisije iz argonskog pražnjenja iz istog reaktora sa rastojanjem između elektroda od 7 cm. Usled slabe hemijske reaktivnosti i velike molekulske mase argonsko pražnjenja na površini uzorka indukuje fizičke procese interakcije (nagrizanje, raspršivanje) [197], [198]. Na slici 3.2.43 je prikazan spektar

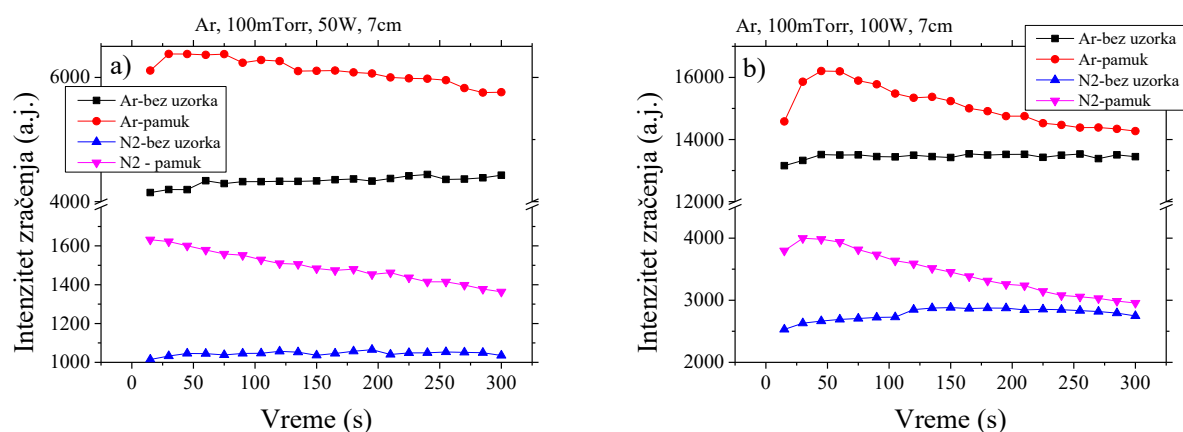
argonske plazme koji dobijen iz komore u kojoj nije bilo uzorka i tokom tretmana pamučnog uzorka. Na slici 3.2.43 a) se nalazi deo spektra između 270 i 340 nm dok je na slici 3.2.43 b) prikazan deo između 720 i 780 nm. Iako je ovom prilikom u komoru upušan samo argon, u spektru su vidljive i linije azotovog molekula kao posledica prisustva nečistoća tj. vazduha u komori, adsorbovanih N_2 molekula na zidovima komore ili uzorku [199]. Tokom tretmana pamučnih uzoraka se u spektru pojavljuju i linije OH grupe (slika 3.2.43 a)) najverovatnije zbog toga što su delovanjem plazme prekinute veze kojima se ova grupa drži za lanac celuloze. Doprinos OH emisiji usled prisustva vode u pamučnom uzorku je minimalan što se može videti pošto je OH traka gotovo neprimetna u slučaju tretmana uzorka u azotnom pražnjenju (slika 3.2.44). Tokom tretmana je, takođe, bio veći intenzitet i azotovih i argonovih linija.



Slika 3.2.44 Poređenje spektara koji su dobijeni u argonskom i azotnom pražnjenju u istim uslovima (100mTorr, 100W 7 cm između uzemljene i napajane elektrode) 3 minuta od uključivanja pražnjenja, sa i bez uzorka u komori. Pre snimanja i upuštanja gasova je pritisak spušan na 3 mTorr

Poređenje evolucije linija argona i azota tokom tretmana pamučnog uzorka i tokom pražnjenja bez uzorka i sa uzorkom u komori je za dve snage prikazano na slici 3.2.45 i to za snagu od a) 50W i b) 100 W. Praćena je argonova linija na 750 nm i linija iz trake azotovog molekula na 315,9 nm. Kao što je i do sada bio slučaj, tokom pražnjenja bez uzorka u komori je intenzitet linija tokom vremena ostajao približno konstantan. Sa druge strane, intenzitet argonove linije će, tokom tretmana, da evoluirao slično azotovim linijama tokom tretmana pamučnog uzorka u plazmi azota. Maksimum intenziteta se dostiže u prvih 50 s tretmana, posle čega dolazi do pada koji je značajno izraženiji na većoj primenjenoj snazi. Ono što treba primetiti je da se za ovo vreme tretmana i na snazi od samo 100 W već vidi usporavanje pada emisije argonove linije ali i linije azota. Podsetimo da ovo usporenje nije primetno u plazmi u azotu na pritisku od 100 mTorr i snazi pražnjenja od 100 W.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

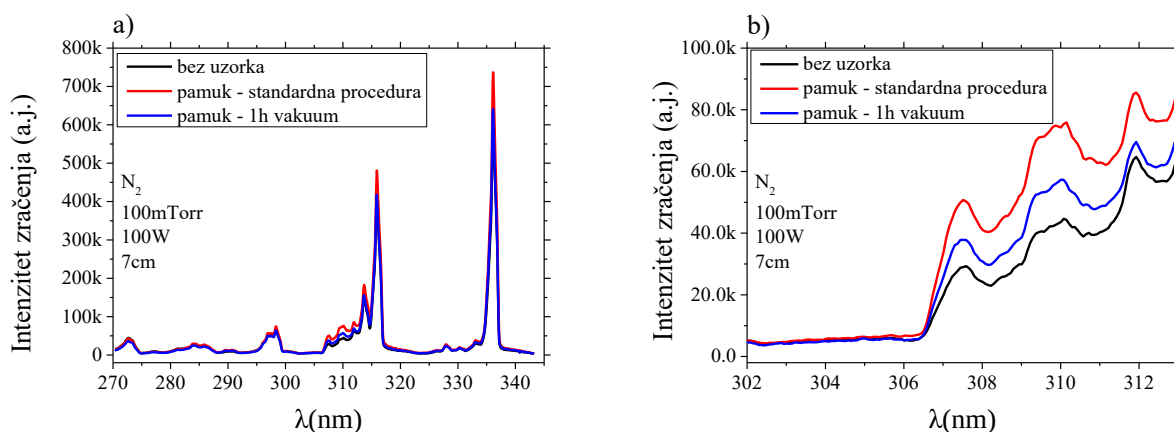


Slika 3.2.45 Evolucije argonove (750 nm) i azotove (315,9 nm) linije tokom pražnjenja u argonu na pritisku od 100 mTorr, međuelektrodnom rastojanju od 7 cm sa primenjenom snagom od a) 50 W i b) 100 W.

Glavni razlog za različitu evoluciju emisija argonske i azotove linije tokom tretmana pamučnih uzoraka u ovim gasovima leži pre svega u tome što oni drugačije interaguju i sa površinom uzorka ali i sa česticama koje iz uzorka ulaze u pražnjenje. Kao što je već rečeno, argon će interagovati nešto intenzivnije, nagrizanjem površine i izbijanjem čestica sa nje. Azot je sa druge strane hemijski reaktivniji i tokom interakcije sa površinom je manje menja u fizičkom smislu. Međutim, sa njom može da reaguje u hemijskom smislu, pogotovo tokom tretmana uzoraka koji su sačinjeni od organskih molekula. Dodatno, i u samom pražnjenju može da dođe do hemijskih reakcija između molekula azota i radikala koji potiču iz uzoraka. Iz navedenog možemo da zaključimo da će sastav uzorka, količina i vrsta primesa u pražnjenju mnogo više da utiče na način pobuđivanja azotnih molekula nego na pobuđivanje hemijski neaktivnog atoma argona. Zbog toga će emisija argona, opadanjem količine primesa u pražnjenju (pre svega vode), brže da dođe u ravnotežno stanje.

Uklanjanje nečistoća iz uzorka i zidova komore

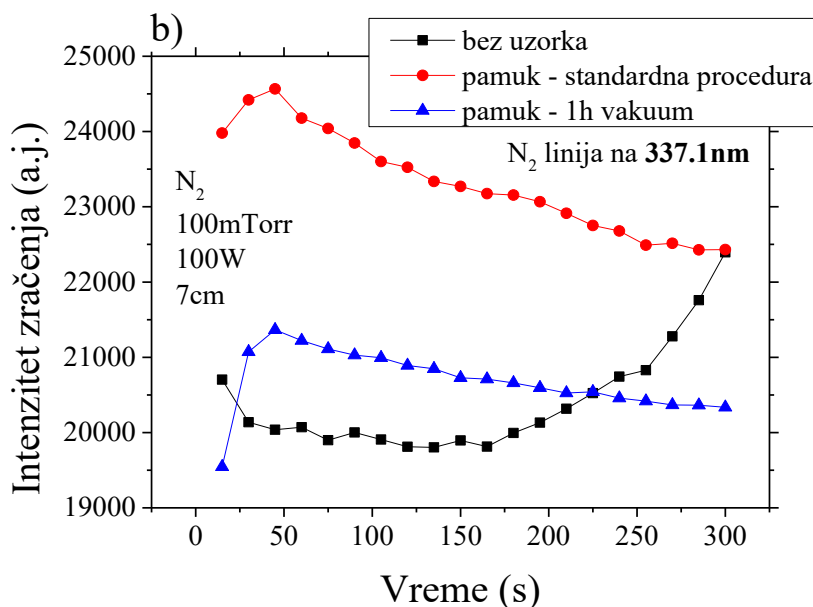
Dodatna ispitivanja su izvršena kako bi se definisao glavni izvor OH radikala u plazmi. S tim ciljem je jedno snimanje spektra obavljeno tek nakon što je uzorak u vakuumu, na najmanjem pritisku koji smo mogli da postignemo, proveo sat vremena. Na taj način bi uzorak na niskom pritisku proveo dovoljno vremena da se iz njegove zapremine ukloni veliki deo isparljivih materija, primarno vode. Time bi dobijeni spektar u najvećoj meri zavisio samo od interakcije plazme sa površinom uzorka dok bi efekat nečistoća koje sa uzorkom ulaze u komoru bio sveden na minimum. Još jedno ispitivanje je rađeno tako što je u komori, pre merenja, uključivana kiseonična plazma kako bi se iz zidova uklonile nečistoće. Na taj način bi se značajno smanjili efekti molekula koji su adsorbovani na zid komore a razlika u intenzitetu emisije bi trebalo da bude najočiglednija snimanjem spektra bez uzorka u komori.



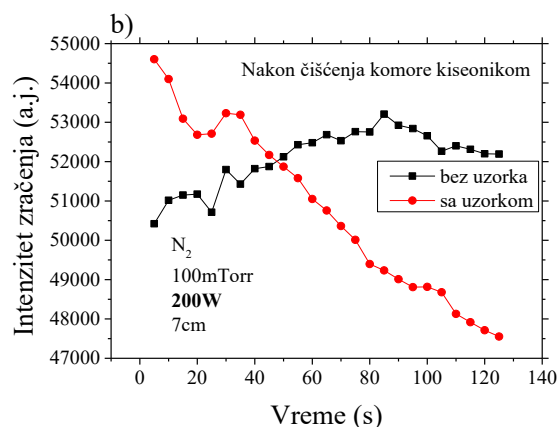
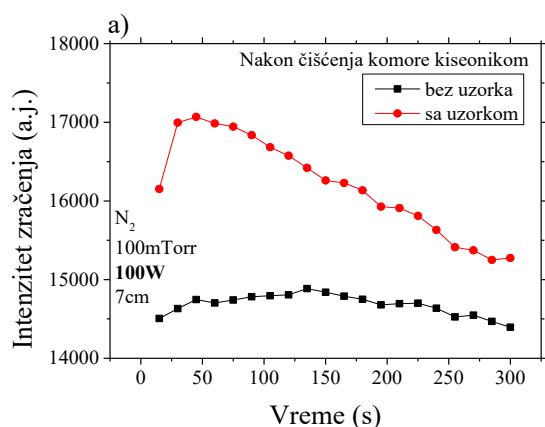
Slika 3.2.46 Poređenje spektara u azotnom pražnjenju a) u bliskom UV-u i b) u oblasti emitovanja OH traka, koji su dobijeni na pritisku od 100 mTorr N_2 , snazi od 100 W i međuelektrodnom rastojanju od 7 cm. Prazna komora (crna linija), standardno tretirani uzorak (crvena linija) i tretman uzorka koji je proveo 1h na pritisku od 10 mTorr (plava linija).

Spektri koji su dobijeni na tri različita načina su prikazani na slici 3.2.46. Bliska UV oblast zračenja je na slici 3.2.46 a) prikazana za merenja koja su obavljena tokom pražnjenja bez uzorka, crnom bojom, tokom standardnog tretmana pamučnog uzorka, crvenom bojom, i tokom tretmana uzorka koji je pre uključivanja plazme proveo sat vremena na pritisku od 10 mTorr. Jasno je vidljivo da je najveći intenzitet azotovih linija na 315,9 nm i 337,1 nm dobijen tokom standardnog tretmana pamučnog uzorka. Na slici 3.2.46 b) je uvećana oblast emisije OH traka, gde su razlike u emisiji između ova tri pražnjenja najizraženije. Najslabiji intenzitet emisije u ovoj oblasti je dobijen za komoru u kojoj se ne nalazi uzorak dok je najjača emisija dobijane tokom standardnog tretmana pamučnog uzorka. Ovo nas navodi na zaključak da je procesom dugotrajnog vakuumiranja smanjen doprinos makar jednog izvora OH grupa. Najverovatnije da je u pitanju voda koja se kao vlaga iz vazduha skupila u pamuku. Preostala emisija najverovatnije potiče od OH čestica koje se delovanjem plazme izdvajaju iz hemijske strukture celuloze.

Na slici 3.2.47 je prikazana evolucija emisije linije molekulskog azota na talasnoj dužini od 337,1 nm koja je snimljena u komori bez uzorka (crna linija) tokom standardnog tretmana pamučnog uzorka (crvena linija) i tokom tretmana uzorka koji je na minimalnom pritisku proveo sat vremena u komori pre početka tretmana (plava linija). Tokom tretmana uzoraka ova emisiona linija je imala manji intenzitet za uzorak koji je sat vremena proveo u vakuumu. Razlika među njima se tokom tretmana od 300 s nije značajno promenila. S obzirom da je tretman rađen u azotu, razliku u intenzitetu emisije u ovom slučaju ne treba tražiti u količini raspoloživih molekula azota već u količini čestica koje bi procesima u plazmi mogle da dovedu do pobuđivanja N_2 molekula. Njihov izvor se, očigledno, nalazi i u uzorku a dugotrajnim izlaganjem vakuumu će njihova količina takođe biti smanjena.



Slika 3.2.47 Evolucija azotove linije na 337.1 nm u azotnom pražnjenju na pritisku od 100 mTorr, snazi od 100 W i međuelektrodnom rastojanju od 7 cm. Prazna komora (crna linija), standardno tretirani uzorak (crvena linija) i tretman uzorka koji je proveo 1h na pritisku od 10 mTorr (plava linija).



Slika 3.2.48 Evolucija azotove linije na 337.1 nm tokom pražnjenja sa i bez pamučnog uzorka u komori na pritisku od 100 mTorr, međuelektrodnom rastojanju od 7 cm i snazi od a) 100 W i b) 200 W.

Evolucija linije azotovog molekula na 337,1 nm tokom pražnjenja sa i bez pamučnog uzorka u komori ali nakon čišćenja komore kiseonikom je prikazana slici 3.2.48 za dve različite snage i rastojanje između elektroda od 7 cm. Na manjoj snazi evolucija je praćena 300 s (slika 3.2.48 a)) dok je zbog grejanja sistema na snazi od 200 W ona praćena tokom perioda od 130 s (slika 3.2.48 b)). Evolucija emisije tokom pražnjenja bez uzorka u komori ima nešto drugačiji oblik nakon procesa čišćenja, u odnosu na one do sada prikazane. Može da se primeti da će intenzitet linije da raste, do okvirno polovine ukupnog vremena, nakon čega dolazi do postepenog pada. Kada primenjena snaga iznosi 200W, bez uzorka u komori, dolazi do kontinualnog porasta intenziteta linije što najverovatnije ima veze sa porastom temperature. S druge strane, emisija tokom tretmana, nakon procedure čišćenja, ne izgleda suštinski drugačije. Ipak, razlika između maksimalne i minimalne vrednosti intenziteta

linije je pre procedure čišćenja iznosila 8,7 %, dok nakon procesa čišćenja komore kiseonikom taj pad iznosi 12 %.

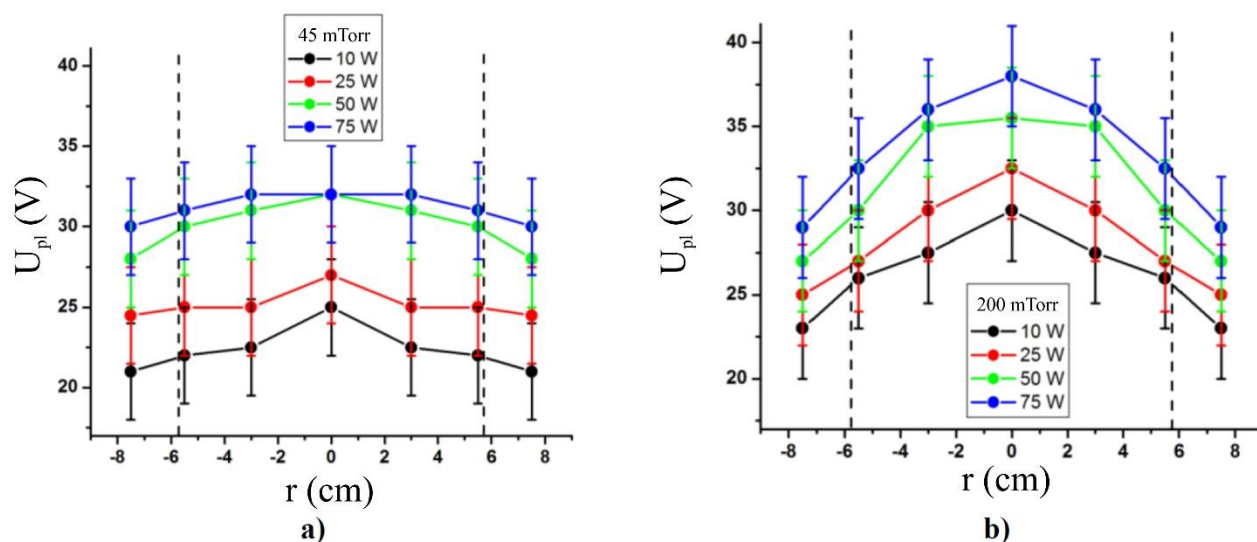
Već smo ustanovili da će za iste uslove pražnjenja do izjednačavanja intenziteta emisije tokom tretmana i tokom pražnjenja bez uzorka u komori doći ranije ukoliko je snaga pražnjenja veća i ukoliko je rastojanje između elektroda manje. Možemo da uporedimo evoluciju linija za iste uslove pražnjenja (100 mTorr, 200 W, 130 s) ali za različita međuelektrodna rastojanja. Čišćenje komore kiseonikom je rađeno pre snimanja, za rastojanje od 7 cm (slika 3.2.48 b)) dok je za rastojanje od 4 cm snimanje rađeno bez procedure čišćenja (slika 3.2.30 b)). Iako bi bilo poželjno da smo bili u mogućnosti da uporedimo evolucije linije za ista međuelektrodna rastojanja, možemo da primetimo da će intenziteti emisije sa i bez uzorka u komori da se izjednače za duplo kraće vreme kada je snimanje rađeno posle procedure čišćenja.

3.2.3 LANGMIROVA SONDA

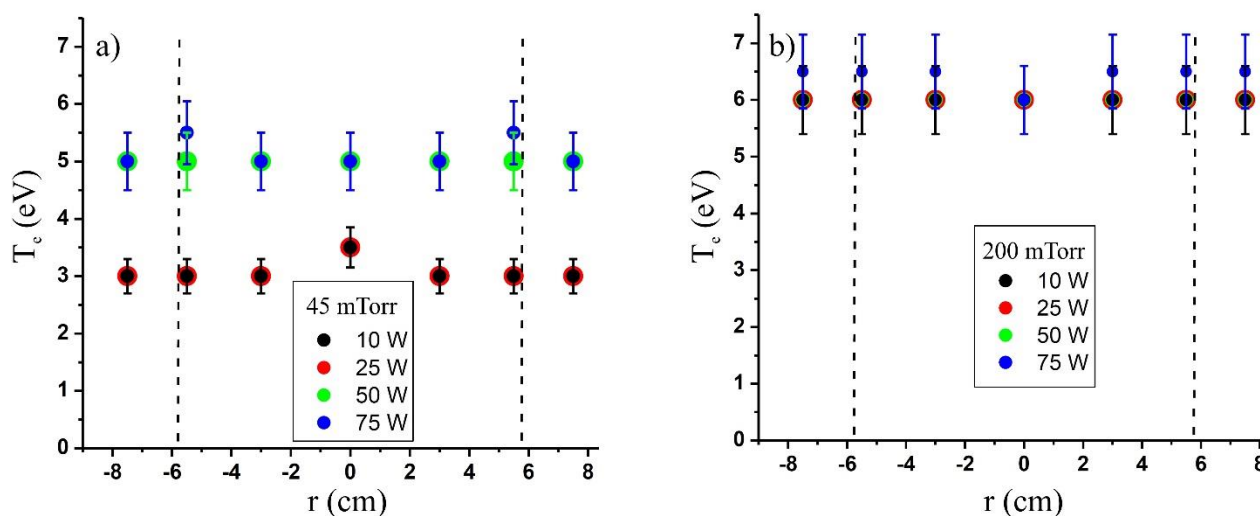
Merenja Langmirovom sondom su rađena kako bi se dobile lokalne vrednosti i prostorne raspodele veličina kao što su plazmeni potencijal, energija odnosno temperatura elektrona i koncentracija elektrona. Iz ovakvih merenja možemo proceniti uniformnost pražnjenja, što je važno tokom tretmana, ali se može omogućiti i saznanje kako će na ove parametre da uticati promena pritiska i snage pražnjenja. Iz literature je poznato da na određenim pd vrednostima, povećanjem pritiska, dolazi do promena distribucije elektrona po energijama, odnosno do prelaska sa stohastičkog na sudarno grejanje [200]. U sistemu poput našeg i sa rastojanjem između napajane i uzemljene elektrode od 7 cm do ove tranzicije dolazi na pritisku koji je nešto viši od 70 mTorr [201]. Kako bi moglo da se oceni da li je ova promena vidljiva u našem sistemu i kako ona utiče na pomenute parametre, pritisci na kojima su rađena merenja su odabrani tako da je jedan od njih značajno ispod te granice, 45 mTorr, gde je glavni mehanizam stohastično grejanje, dok je drugi, 200 mTorr, dovoljno iznad te granice tako da je dominantan sudarni mehanizam grejanja.

Prostorna raspodela plazmenog potencijala je prikazana na slici 3.2.49. Rastojanje na graficima se meri od ose cilindra čije osnove su elektrode a isprekidanim linijama je označena ivica cilindra. Merna tačka sa najvećim udaljenjem od centra se nalazi oko 1 cm van prostora koji je ograničen spoljnim ivicama elektroda. Treba napomenuti da greška prilikom određivanja plazmenog potencijala iznosi 10 %. Najveća vrednost ove veličine je dobijena na centralnoj poziciji i opadala je sa udaljenjem od centra. Ova zavisnost, je bila nešto izraženija na pritisku od 200 mTorr na kome su dobijene i nešto više vrednosti plazmenog potencijala. Takođe, U_{pl} je na svim mernim pozicijama i pritiscima bio veći kada je primenjena snaga pražnjenja bila veća.

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje



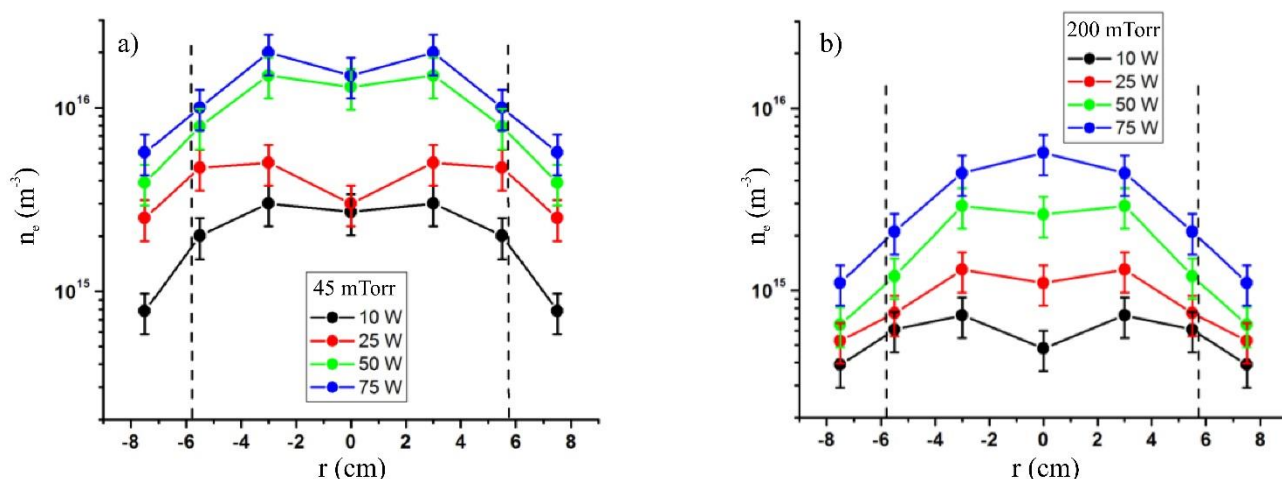
Slika 3.2.49 Prostorna raspodela plazmenog potencijala snimljena Langmirovom sondom na 4 snage pražnjenja (10, 25, 50 i 75 W) i na pritiscima od a) 45 mTorr i b) 200 mTorr [202].



Slika 3.2.50 Prostorna raspodela temperature elektrona, izražena u eV, dobijena za 4 različite snage (10, 25, 50 i 75 W) i na pritiscima od a) 45 mTorr b) 200 mTorr [202].

Temperature elektrona se dobijaju iz njihove raspodele po energijama. Kao što je rečeno, te raspodele su aproksimirane Maksvelovim sve do energije prvog pobuđenog stanja argona. Prostorna raspodela temperature elektrona koja je dobijena ovom procedurom je prikazana na slici 3.2.50 za četiri snage i dva različita pritiska, 45 mTorr i 200 mTorr. Veće temperature elektrona su zabeležene na većem pritisku, ali je dobijeno da ona praktično i ne zavisi od tačke prostora u kojoj je merenje rađeno, odnosno da T_e ima uniformnu prostornu distribuciju. Promena snage dovodi do povećanja T_e samo na najvećim primenjenim snagama a ova zavisnost je uočljivija na manjem pritisku. Na centralnoj poziciji i na pritisku od 200 mTorr je dobijena identična temperatura za sve primenjene snage, tako da možemo da kažemo da u ovakvom tipu reaktora energiju elektrona, u najvećoj meri,

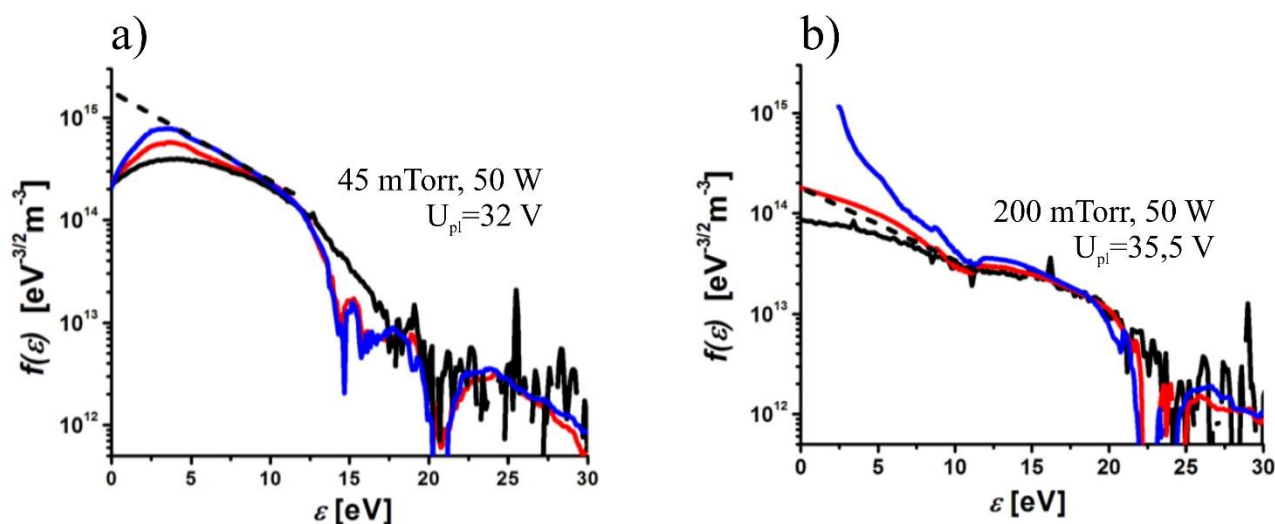
određuje pritisak. Ovaj rezultat je kontra-intuitivan jer se očekuje da energija elektrona bude veća na manjem pritisku. Međutim, kao što je Godijak pokazao [200], na malim pritiscima će tokom pražnjenja u argonu najveći deo elektrona imati energije od svega nekoliko eV. Povećanjem pritiska će vrh raspodele da se širi i da se pomera ka višim energijama što može da utiče na srednju energiju elektrona, odnosno na njihovu temperaturu, tako što će da je poveća.



Slika 3.2.51 Prostorna raspodela koncentracije elektrona dobijena za 4 različite snage (10, 25, 50 i 75 W) i na pritiscima od a) 45 mTorr i b) 200 mTorr [202].

Koncentracija elektrona u zavisnosti od centralnog rastojanja je prikazana na slici 3.2.51 za 4 različite snage pražnjenja i dva pritiska. Kao što je i očekivano, koncentracija elektrona će da bude veća kada je primenjena veća snaga pražnjenja. Sa druge strane, srednji slobodni put elektrona će biti veći na manjem pritisku. Odnosno električno polje će na elektron delovati duže između dva sudara, što za posledicu daje veći broj elektrona velike energije. Ovakvi elektroni mogu da imaju dovoljno energije da izvrše nove jonizacije što kao rezultat daje veću koncentraciju elektrona na manjem pritisku.

Na slici 3.2.53 su crnim linijama predstavljene dve funkcije raspodele dobijene direktnim diferenciranjem iz V-I karakteristika koje su izmerene u pražnjenjima u argonu, na istoj primenjenoj snazi ali na različitim pritiscima [202]. Razlog za izobličenje ovih krivi u oblasti između 0 i 10 eV može da leži u nedovoljnom odnosu površina referentne sonde i vrha sonde, koji bi u idealnom slučaju trebalo da iznosi $\sqrt{M/m}$ gde je M masa jona. Kako bi se kompenzovao nedovoljan odnos površina sonde i referentne elektrode, u procesu obrade podataka je korišćena tehnika uvođenja efektivnog otpornika u kolo sonde, R_{eff} . Naglašavamo da otpornici nisu u fizičkom smislu priključivani na aparaturu, već su u kolo „ubačeni“ tokom proračuna. Na levoj strani slike 3.2.53 su crvenom linijom obeležene krive za otpor od 200 Ω a plavom za 500 Ω , na desnoj strani slike crvena boja odgovara otporu od 2 k Ω dok za plavu važi da je $R_{eff}=5$ k Ω . Za niži pritisak se povećanjem vrednosti otpornika raspodela sve više približava idealnoj i za vrednosti između 5 i 11,56 eV je u potpunosti Maksvelova. Na energijama većim od te počinju odstupanja jer je se tu nalazi prvo pobuđeno stanje argona što znači da sudari elektrona i atoma više nisu elastični. Temperatura elektrona u uslovima pražnjenja na desnoj strani slike iznosi 6 eV i jasno je da plava kriva nije odgovarajuća. Za idealna merenja bi, ipak, bilo potrebno da površina referentne elektrode bude veća.



Slika 3.2.53 Funkcije raspodele elektrona po energijama. Crna linija je dobijena direktnom diferencijacijom. Računskom metodom ubacivanja efektivnog otpora u kolo su dobijene raspodele obeležene crvenom i plavom bojom. Vrednosti R_{eff} su bile a) 200 Ω (crvena) i 500 Ω (plava) i b) 2 k Ω (crvena) i 5 k Ω (plava).

3.2.4 ZAKLJUČAK

Treća glava ove disertacije bila je posvećena dijagnostici reaktora plan paralelne geometrije. Sistem je napajan istim izvorom snage kao asimetrični reaktor velike zapremine. Derivativnim sondama su ispitivane električne osobine pražnjenja, metodom optičke emisije spektroskopije je ispitivano na koji način prisustvo tretiranog uzorka utiče na plazmu dok je Langmirovom sondom ispitivana uniformnost pražnjenja u radijalnom smeru.

Derivativnim sondama su ispitivane električne osobine sistema za međuelektrodna rastojanja od 4 cm i 7 cm. Ispitivanja su rađena za pražnjenja u argonu na pritiscima od 45 mTorr i 200 mTorr, za snage između 10 W i 75 W ali i za pražnjenja u azotu na pritisku od 100 mTorr na nominalnim snagama između 25 W i 200 W. Podaci su obrađivani na isti način kao i tokom merenja u asimetričnom reaktoru. Tokom merenja u argonu odstupanje strujnih signala od pravilne sinusoide je, za oba rastojanja između napajane i uzemljene elektrode, bilo vrlo izraženo čak i za najmanje primenjene snage. Odstupanja su bila izraženija na većim nominalnim snagama. Ispitivanjem frekventnog sastava strujnog signala je zaključeno da do pojave nepravilnosti dolazi zbog izraženog drugog harmonika strujnog signala čiji je intenzitet na većini mernih uslova bio uporediv sa osnovnim harmonikom, dok ga je na najvećim snagama čak i premašivao. S druge strane, naponski signali su bili gotovo savršenog sinusoidnog oblika. Na manjem pritisku, RMS vrednosti napona nisu zavisile od rastojanja između elektroda ali su izmerene nešto veće vrednosti struje na rastojanju od 7 cm. Na pritisku od 200 mTorr su na većem rastojanju izmerene nešto veće RMS vrednosti i struje i napona. Posledično je, u najvećem delu mernih parametara, dobijena veća efikasnost sistema za veće rastojanje između elektroda a njena vrednost se kretala između 54 % i 87 %. Tokom merenja u azotu su dobijene vrlo slične zavisnosti struje i napona i napona od vremena, ali i sličan frekventni sastav signala. Efikasnost sistema se kretala između 65 % i 85 % i, takođe, je bila veća za veće rastojanje između elektroda.

Ispitivanje metodom optičke emisije spektroskopije je rađeno praćenjem vremenske evolucije emisijih linija na dva različita rastojanja, 4 cm i 7 cm, za pražnjenja kada u komori nije bilo uzorka i tokom tretmana pamučne tkanine. Intenzitet emisije je veći tokom tretmana nego kad u

komori nije bilo uzorka. Na početku tretmana je primetan porast emisije a nakon određenog vremena, zavisno od uslova tretmana, dolazi do opadanja intenziteta emisije linije sa čela Druge pozitivne trake molekula N₂. Razlog za opadanje intenziteta emisije predstavlja interakcija pobuđenih molekula azota sa površinom usled čega dolazi do efektivnog smanjenja koncentracije emitera u pražnjenju. Efekat je pokazan za sve različite parametre tretmana (snaga i međuelektrodno rastojanje) i njegov intenzitet se menjao u skladu sa jačinom intenziteta tretmana tekstila. Radi provere hipoteze je praćena evolucija iste azotove linije za iste uslove pražnjenja tokom tretmana uzoraka koji su napravljeni od materijala različite površinske strukture: PET tkanina i staklo. Emisija se kako za stakleni tako i za uzorak od PET tkanine nije menjala u toku vremena. Dodatno je, poređenjem spektara tokom tretmana uzorka od ova tri materijala, primećeno da OH emisiona traka postoji samo kada se u komori nalazio pamučni uzorak. Intenzitet zračenja u oblasti emisije OH trake je upoređen za situaciju kada u komori nije bilo uzorka, tokom standardnog tretmana i tokom tretmana uzorka koji u vakuumu proveo sat vremena. Vrlo slične vrednosti su dobijene za praznu komoru i uzorak koji je sat vremena bio vakuumu dok je tokom standardnog tretmana emisija bila intenzivnija. Treba imati na umu da je struktura pamuka takva da se delovanjem plazme na površinu uzorka iz nje mogu izdvojiti OH radikali koji će doprineti tome da emisiona traka bude intenzivnija tokom tretmana pamučnog uzorka nego kada je komora bila prazna.

Tokom merenja Langmirovom sondom je zbog nedovoljno velike razlike površina referentne sonde i samog vrha sonde, tokom obrade, korišćena metoda efektivnog otpora koji se računskim putem uključuje u električno kolo sistema. Ispitivane su osobine pražnjenja kao što su plazmeni potencijal, temperatura i koncentracija elektrona. Njihovi prostorni profili, odnosno zavisnost ovih veličina od udaljenosti od centralne ose kružnih elektroda je merena na dva različita pritiska (45 mTorr i 200 mTorr) i na 4 različite snage (10 W, 25 W, 50 W i 75 W). Plazmeni potencijal je bio praktično uniforman tokom merenja na pritisku od 45 mTorr dok je na pritisku od 200 mTorr njegova vrednost opadala sa udaljavanjem od centralne ose sistema. Temperatura elektrona je praktično nezavisna od pozicije na kojoj se radilo merenje ali je bila veća kada je i pritisak u komori bio veći. Koncentracija elektrona ima nešto komplikovaniju zavisnost od rastojanja od centralne ose sistema ali je za sve uslove primetan njen značajan pad u oblasti na granici prostora koji je definisan spoljnim ivicama elektroda.

3.3 PRIMENE PLAN-PARALELNOG PRAŽNJENJA U TRETMANU TEKSTILA

U ovoj glavi će biti predstavljeni rezultati tretmana pamučne tkanine sa ciljem nanošenja mikrokapsula na njenu površinu. Rezultati će biti analizirani kroz način koji je uobičajen u tekstilnoj industriji, odnosno kroz promenu K/S vrednosti uzorka. Slovom K je obeležen koeficijent apsorpcije, a slovom S koeficijent rasejanja. Ova veličina se još zove i prinos boje, njenom promenom može da se proceni koliko je uzorak uspešno obojen odnosno, u našem slučaju, da li se na njegovoj površini nalazi više ili manje mikrokapsula. Veći intenzitet ove veličine znači da je uzorak uspešnije obojen. Biće prikazane fotografije tretiranih i netretiranih uzoraka koje su napravljene elektronskim mikroskopom a biće predstavljeni i rezultati FTIR analize površine uzoraka.

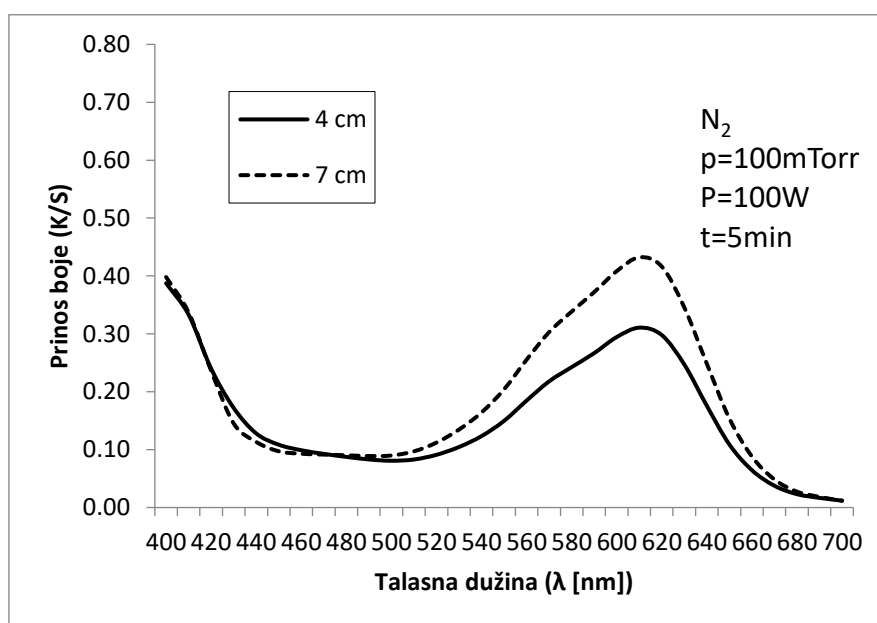
3.3.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

Za vakuumiranje sistema, predaju snage plazmi i spektroskopska snimanja je korišćena ista oprema koja je opisana u poglavlju 3.1. Kao radni gas je u ovim eksperimentima korišćen azot.

Uzorci od beljenog pamuka su bili postavljeni na donju, uzemljenu, elektrodu. Njihove dimenzije su iznosile 5X5 cm ili 7x7 cm. Kako bi se obezbedio ravnomeran tretman cele površine uzorka, njihovi krajevi su lepljivom trakom bili dodatno pričvršćeni za podlogu. Nakon postavljanja uzoraka, pritisak u komori je prvo obaran do 30 mTorr, posle čega je odgovarajućim protokom azota podešavan na željenu vrednost. Trajanje ove procedure iznosi oko 15 min. Parametri kola za prilagođenje su bili unapred podešeni tako da su uključivanjem pražnjenja poslata i reflektovana snaga već bili u najboljem mogućem odnosu. Takođe je i vrednost nominalne snage bila unapred podešena kako se vreme tretiranja ne bi trošilo na podešavanje električnih parametara pražnjenja, odnosno kako bi tokom tog perioda oni sve vreme bili približno konstantni. Pre vađenja uzoraka iz komore, nakon tretmana, je u nju potrebno upustiti vazduh.

3.3.2 REZULTATI TRETMANA

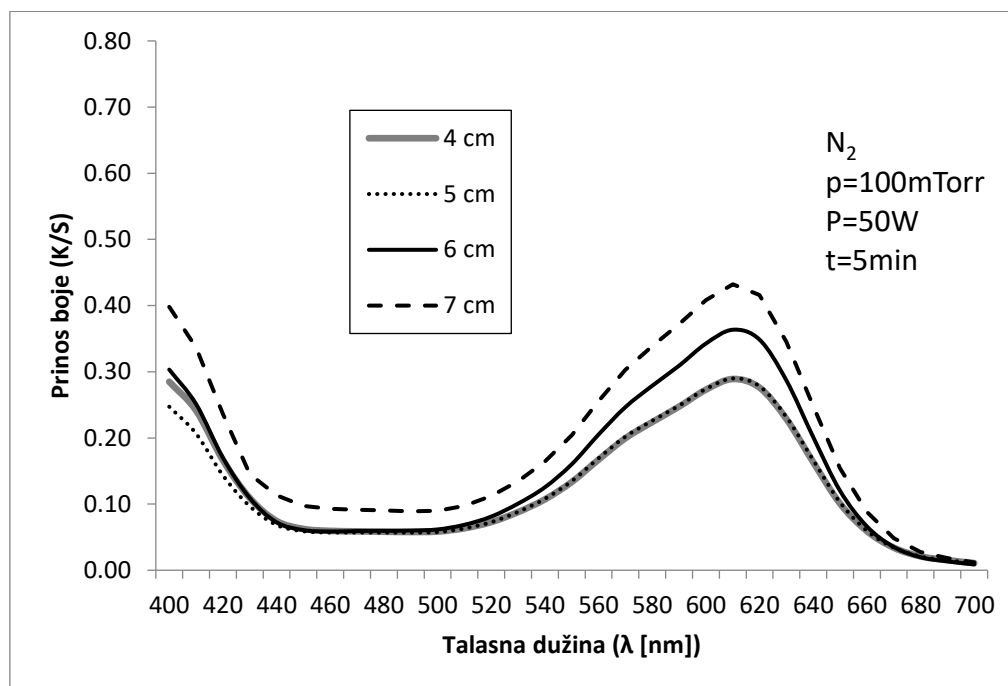
Tokom ovih tretmana su korišćeni isti uslovi pražnjenja kao i tokom eksperimenata koji su opisani u poglavlju 3.2.2. Odnosno, korišćena je azotna plazma na pritisku od 100 mTorr. Primenjena snaga je varirana između 25 i 200 W a rastojanje između napajane i uzemljene elektrode je moglo da se podešava između 4 i 7 cm.



Slika 3.3.1 K/S vrednosti dobijene na pamučnoj tkanini nakon 5 minuta tretmana u azotnoj plazmi na pritisku od 100 mTorr sa primenjenom snagom od 100 W i sa međuelektrodnim rastojanjem od 4 cm i 7 cm.

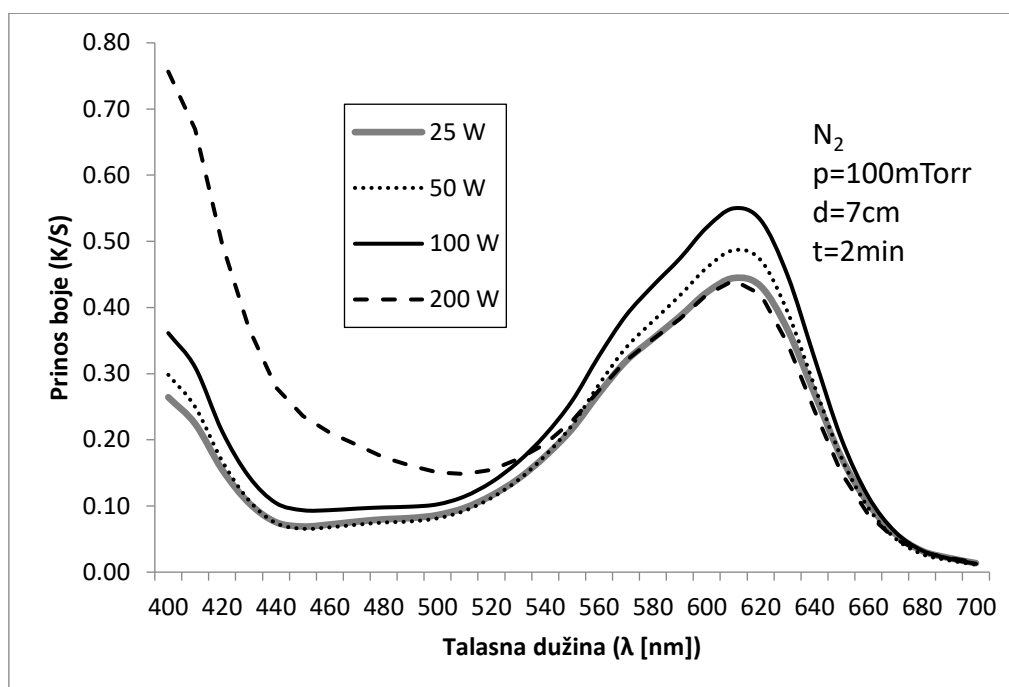
Poređenje K/S vrednosti koje su izmerene na uzorcima koji su tretirani 5 minuta azotnom plazmom na pritisku od 100 mTorr i sa primenjenom snagom od 100 W, za dva različita rastojanja između napajane i uzemljene elektrode je prikazano na slici 3.3.1. U poglavlju 3.2.2 smo pokazali da je intenzitet zračenja linije azotovog molekula na 337,1 nm bio veći kada je međuelektroдно rastojanje iznosilo 4 cm. Ipak, uzorak koji je tretiran sa rastojanjem između elektroda od 7 cm je apsorbovao veću količinu mikrokapsula. Mogući razlog za ovakav rezultat je da je intenzivnija plazma, koja nastaje smanjenjem rastojanja između elektroda, dovela ili do oštećenja uzorka ili je sa

njegove površine, cepanjem hemijskih veza, odvojila previše funkcionalnih grupa za koje bi se vezale mikrokapsule.



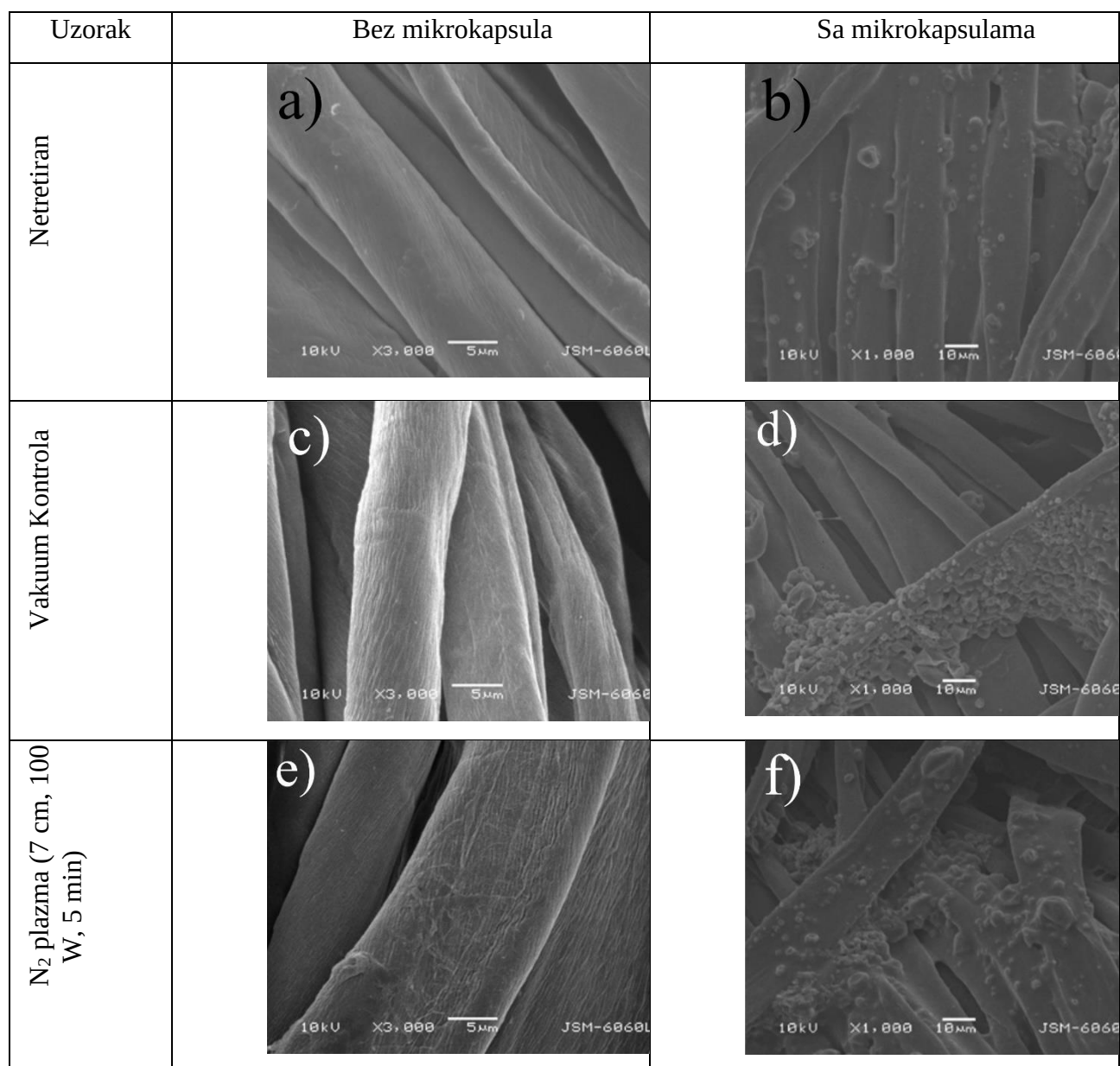
Slika 3.3.2 K/S vrednosti dobijene na pamučnoj tkanini nakon 5 minuta tretmana u pražnjenju u azotu na pritisku od 100 mTorr sa primenjenom snagom od 100 W ali sa različitim međuelektrodnim rastojanjem (4, 5, 6 i 7 cm)

Promene K/S vrednosti u zavisnosti od rastojanja između uzemljene i napajane elektrode tokom petominutnih tretmana azotnom plazmom na pritisku od 100 mTorr i sa snagom pražnjenja od 50 W su predstavljene na slici 3.3.2. Slično kao i tokom pražnjenja na 100 W, uspešnije nanošenje mikrokapsula je zabeleženo za one uzorke koji tretirani sa većim međuelektrodnim rastojanjem. Na većim rastojanjima je, kao što je pokazano u glavi 3.2.2, emisija azota bila manja, što znači da je pamuk toliko osetljiv da već na ovim uslovima (50 W, 5 min), ukoliko je rastojanje između napajane elektrode i uzorka previše malo, plazma može da promeni uzorak na takav način da se mogućnost apsorpcije mikrokapsula smanjuje.



Slika 3.3.3 Poređenje efekata snage tretmana na K/S vrednosti uzoraka. Rastojanje između elektroda je podešeno na 7 cm, pritisak na 100 mTorr a vreme tretmana iznosi 2 min

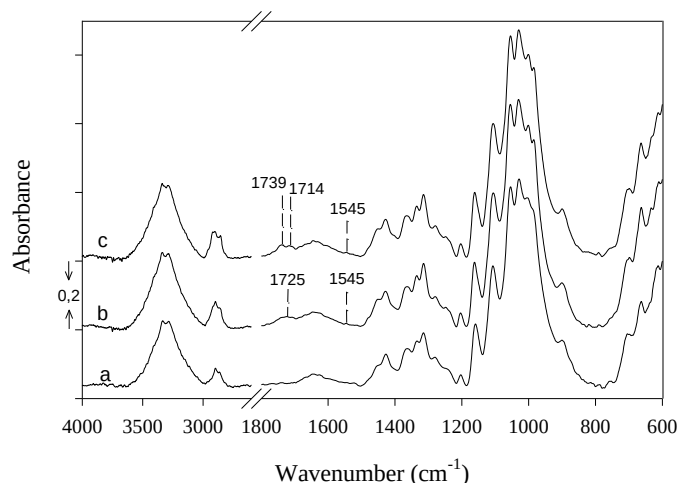
Efekat primenjene snage tokom tretmana uzoraka na promenu boje je testiran za snage od 25 W, 50 W, 100 W i 200 W. S obzirom da je grejanje opreme na snazi od 200 W bilo veoma izraženo, tretman na toj snazi nije mogao da se radi duže od 2 min. Kako bi rezultati bili međusobno uporedivi, tretman je i na svim ostalim snagama trajao 120 s a rezultat je prikazan na slici 3.3.3. Najveća K/S vrednost je dobijena tokom tretmana na snazi od 100 W. Treba primetiti da je dobijena vrednost veća nego kada je na istoj snazi i na istom pritisku tretman trajao 5 min. Ova činjenica ide u prilog hipotezi da se, zavisno od uslova, sa tretmanom može preterati i da će ukupni efekti biti lošiji. Previše intenzivni uslovi se dobijaju kad do površine uzorka dolazi preveliki broj aktivnih čestica, kada je njihova energija prevelika, što se postiže malim rastojanjem između elektroda ili velikom snagom pražnjenja, i ukoliko je vreme tretmana predugačko. Tokom dvominutnih tretmana je, u odnosu na uzorke koji su tretirani sa 100 W, nešto manje intenzivna boja dobijena posle tretmana na snazi od 50 W. Najmanja K/S vrednost je zabeležena za uzorke koji su tretirani na snazi od 25 W, koja nije dovoljna da se njihova površina aktivira na odgovarajući način, i za one koji tretirani na snazi od 200 W. Takođe, uzorak koji tretiran na najvećoj snazi je i pre nanošenja mikrokapsula imao vidljivo promenjenu boju, požuteo je, što znači da je došlo do oštećenja i da je ova snaga prejak za tretman pamučnih uzoraka.



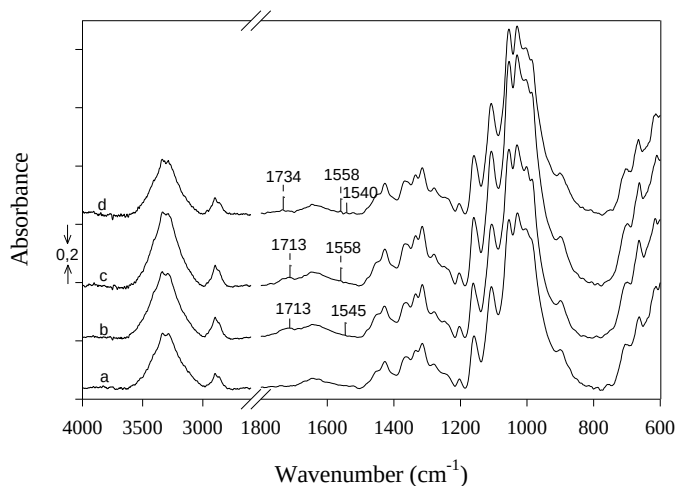
Slika 3.3.4 Fotografije, napravljene elektronskim mikroskopom (SEM), uzoraka pre (a, c i e) i posle (b, d i f) nanošenja mikrokapsula. Prikazana je struktura uzoraka koji nisu uopšte tretirani (a i b), onih koji su bili samo u vakuumu (c i d) i onih koji su tretirani u plazmi (e i f).

Na slici 3.3.4 nalaze se fotografije uzoraka koje su napravljene elektronskim mikroskopom. Uporedno su prikazani uzorci pre i posle procesa nanošenja mikrokapsula za tri specifična slučaja. Netretirani uzorci se nalaze na gornjem delu slike, uzorci koji su „tretirani“ samo tako što su u vakuumu proveli određeno vreme se nalaze u centralnom delu slike dok se na dnu slike nalaze snimci uzoraka koji su tretirani u azotnoj plazmi 5 min na pritisku od 100 mTorr i sa primenjenom snagom od 100 W. Rastojanje između elektroda, tokom tretmana ovih uzoraka, je iznosilo 7 cm. Vlakna uzoraka koja nisu tretirana i onih koji su bili u vakuumu bez uključivanja plazme izgledaju praktično identično. Nešto je drugačiji uzorak koji je prošao tretman. Uzdužne brazde su vidljivo dublje, primetno je postojanje i poprečnih brazdi dok celokupna površina ima nepravilniju morfologiju. Nakon procedure nanošenja mikrokapsula, na netretiranom i uzorku koji je samo vakuumiran se nalazi malo mikrokapsula koje su, takođe, i vrlo neravnomerno raspoređene. Sa druge strane, na tretiranom uzorku se nalazi znatno više, ravnomerno raspoređenih, mikrokapsula.

Za azotnu plazmu se zna da u površinu pamučnih uzoraka, tokom tretmana, može da ugradi grupe kao što su amin, amid ili imid [203], [204]. Na slici 3.3.5 je prikazan FTIR spektar koji je dobijen sa tri različita uzorka. Jedan je kontrolni, odnosno netretiran, dok su druga dva tretirana u azotnoj plazmi po pet minuta na pritisku od 100 mTorr, primenjenoj snazi od 100 W sa rastojanjem između napajane i uzemljene elektrode od 4 i 7 cm. Linija koja se u spektru apsorbanse pojavljuje na 1545 cm^{-1} se pripisuje deformaciji N-H grupe [205]. Dodatno, apsorpcioni pojas koji se pojavljuje na 1725 cm^{-1} odgovara asimetričnim vibracijama karbonilne grupe [206]. Sa slike 3.3.5 se vidi da se nakon tretmana na većem rastojanju između elektroda u spektru pojavljuju dve linije, na 1739 i 1714 cm^{-1} umesto jedne, na 1725 cm^{-1} .



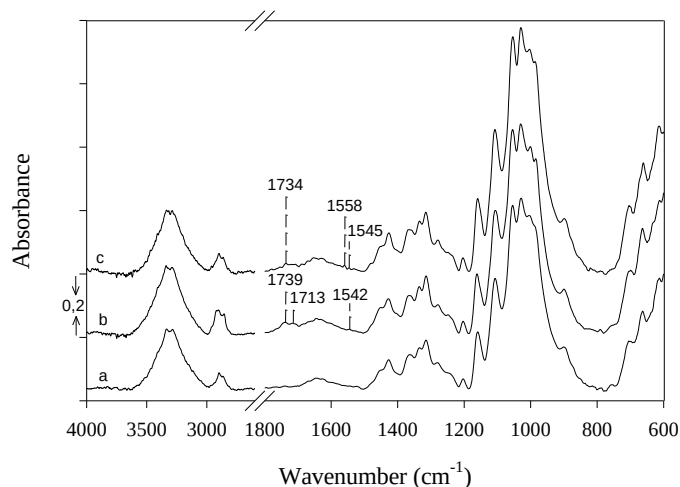
Slika 3.3.5 FTIR spektar uzoraka koji a) nisu tretirani, b) koji su tretirani azotnom plazmom sa rastojanjem između elektroda od 4 cm i c) sa međuelektrodnim rastojanjem od 7 cm



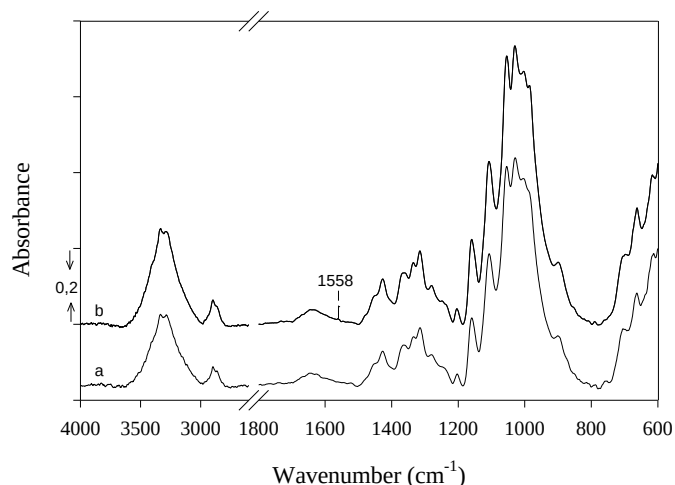
Slika 3.3.6 FTIR spektar uzoraka koji a) nisu tretirani i koji su tretirani u azotnoj plazmi na snagama od b) 200 W, c) 100 W i d) 25 W.

Poređenje FTIR spektara koji su dobijeni sa uzoraka tretiranih na različitim snagama (25, 100 i 200 W) se nalazi na slici 3.3.6. Dužina tretmana je za sve uzorke iznosila 2 min dok je pritisak bio podešen na 100 mTorr. Apsorpcione linije koje se u ovim spektrima pojavljuju na 1540 , 1545 i 1558 cm^{-1} odgovaraju deformacijama N-H grupe (amin II) dok linije koje se primećuju na 1713 i 1734 cm^{-1} pripadaju apsorpcionoj traci koja nastaje asimetričnim istežanjem karbonilne grupe. Sa

povećanjem snage na kojoj su tretirani uzorci dolazi i do povećanja intenziteta linije 1713 cm^{-1} ali i do opadanja one koja se nalazi na 1558 cm^{-1} . Na najmanjoj snazi, od 25 W , primećuje se i dodatna linija na 1545 cm^{-1} .



Slika 3.3.7 FTIR spektar uzoraka koji a) nisu tretirani i koji su tretirani u azotnoj plazmi na pritisku od b) 100 mTorr i c) 200 mTorr.



Slika 3.3.8 FTIR spektar uzoraka koji a) nisu tretirani i b) koji su bili izloženi samo vakuumu.

Efekat pritiska na kome je rađen tretman uzoraka na FTIR spektar dobijen sa njihove površine je prikazan na slici 3.3.7. Tretman je trajao 5 min sa primenjenom snagom od 100 W . Linije koje odgovaraju N-H deformacijama se na uzorku koji je tretiran na 100 mTorr vide na 1542 cm^{-1} dok se kod uzorka koji je tretiran na višem pritisku, od 200 mTorr, one vide na 1558 i 1545 cm^{-1} . Prisustvo karbonilnih grupa na površini uzoraka se vidi kao postojanje linija na 1739 i 1713 cm^{-1} za onaj koji je tretiran na 100 mTorr i na 1734 cm^{-1} za onaj koji je tretiran na 200 mTorr.

Poređenje FTIR spektara koji su dobijeni sa netretiranog uzorka i uzorka koji je na pritisku od 100 mTorr proveo 10 min je prikazano na slici 3.3.8. Jedina uočena razlika je pojava linije na 1558 cm^{-1} koja označava prisustvo N-H grupe u uzorku. U ovim uzorcima, koji nisu bili u pražnjenju, nije uočena pojava linija koja bi označila prisustvo karbonilnih grupa, što znači da je za njihovo nastajanje na pamuku neophodno da uzorci budu izloženi delovanju plazme.

3.3.3 Zaključak

Tretman tekstila sa ciljem nanošenja mikrokapsula je rađen u pražnjenju u azotu na pritisku od 100 mTorr na snagama između 25 W i 200 W. Rastojanje između napajane i uzemljene elektrode je bilo menjano između 4 cm i 7 cm. K/S testom je pokazano da će za iste uslove pražnjenja, vreme i snagu tretmana, tretmani biti uspješniji ukoliko je razmak između elektroda veći. Istim testom je pokazano da će, za isto rastojanje između elektroda i jednako vreme tretmana, uzorak apsorbovati više mikrokapsula ukoliko je tretman rađen sa većom primenjenom snagom. Međutim, treba voditi računa o tome da sa prevelikom snagom pražnjenja može da dođe do oštećenja uzorka što značajno smanjuje kvalitet tretmana. U našim eksperimentalnim uslovima je do oštećenja tkanine došlo kada je primenjena snaga iznosila 200 W. Dodatno poređenje uzoraka je rađeno snimanjem njihovih površina, elektronskim mikroskopom SEM tipa. Snimci su napravljeni pre i posle postupka nanošenja mikrokapsula za uzorke koji nisu bili tretirani, za uzorke koji su na niskom pritisku u azotu proveli određeno vreme i za uzorke koji su tretirani azotnom plazmom. Uzorak koji nije tretiran i uzorak koji je bio samo u vakumu su imali veoma sličnu morfologiju površine i količinu apsorbovanih mikrokapsula. Na površini tretiranog tekstila je vidljiva promena, povećan je broj i dubina brazdi. Takođe, apsorbovano je više mikrokapsula. Površina je analizirana još i primenom FTIR metode. Pokazano je da nakon tretmana dolazi do povećanja linija koje odgovaraju karbonilnim i N-H grupama. Upoređeni su FTIR spektri uzoraka koji nisu tretirani, koji su na niskom pritisku u azotu proveli određeno vreme i koji su tretirani plazmom. Linije karbonilnih grupa su primećene samo u uzorcima koji su tretirani plazmom. Zanimljivo je da su N-H grupe nastale i na površini uzoraka koji su tretirani i na površini tekstila koji je bez uključivanja plazme proveo određeno vreme na niskom pritisku u azotu.

3.4 ZAKLJUČAK

U ovoj glavi su prikazani rezultati dijagnostike pražnjenja u reaktoru plan paralelne geometrije i prikazani su rezultati tretmana pamučnih uzoraka. Električne osobine reaktora su ispitane derivativnim sondama. Merenjima derivativnim sondama je pokazano da strujni signal ima vrlo nepravilan oblik zbog izraženog drugog harmonika u frekventnom sastavu dok je naponski signal pravilnog sinusoidnog oblika. Takođe smo pokazali da RMS vrednosti struje i napona slabo zavise od rastojanja između napajane i uzemljene elektrode ali da se nešto veća efikasnost predaje snage plazmi postiže na većem rastojanju između elektroda. Primenom optičke emisije spektroskopije je ustanovljeno da tokom tretmana uzoraka od hidrofilnih materijala značajan efekat na plazmu ima vlaga koja je sadržana u uzorku ali i da uzorak utiče na protok toplotne energije od napajane ka uzemljenoj elektrodi. Takođe, pokazano je da otvaranjem komore radi postavljanja uzorka dolazi do adsorpcije molekula azota na njene zidove. Uključivanjem pražnjenja dolazi do desorpcije ali će njihova količina u plazmi vremenom opadati. Uniformnost pražnjenja je ispitana Langmirovom sondom i zaključeno je da je temperatura elektrona, za iste vrednosti snage i pritiska, uniformna u celoj ispitanoj zapremini ali da će plazmeni potencijal opadati sa udaljavanjem od centralne ose sistema.

U ovom reaktoru je rađen tretman pamučnih uzoraka azotnom plazmom sa ciljem nanošenja mikrokapsula na njihovu površinu. Kontrola uspešnosti tretmana je rađena poređenjem sa netretiranim uzorkom i uzorkom koji je na pritisku od 100 mTorr proveo deset minuta bez uključivanja plazme. Poređenjem K/S vrednosti, odnosno obojenosti uzoraka, za dve različite snage, od 50 i 100 W, je zaključeno da je u ovakvom reaktoru apsorpcija mikrokapsula veća ukoliko se

Plan-paralelno kapacitivno spregnuto pražnjenje

tretman radi na većem rastojanju između uzemljene i napajane elektrode. Istim testom je zaključeno da, u određenim granicama, povećanje snage pražnjenja tokom tretmana takođe dovodi do povećane apsorpcije. Međutim, na snazi od 200 W je došlo do oštećenja uzorka i apsorpcija je bila mala a sam uzorak je promenio boju, požuteo je. Analizom FTIR spektara tretiranih uzoraka je pokazano da tokom tretmana dolazi do stvaranja karbonilnih grupa na površni uzoraka dok se N-H grupa pojavljuje i nakon plazma tretmana ali i u uzorku koji nije bio tretiran plazmom, već je bio samo na niskom pritisku (u azotu). Uspešnija apsorpcija mikrokapsula na tretiranim uzorcima u odnosu na uzorke koji nisu izlagani plazmi je potvrđena i snimcima koji su napravljeni elektronskim mikroskopom SEM tipa.

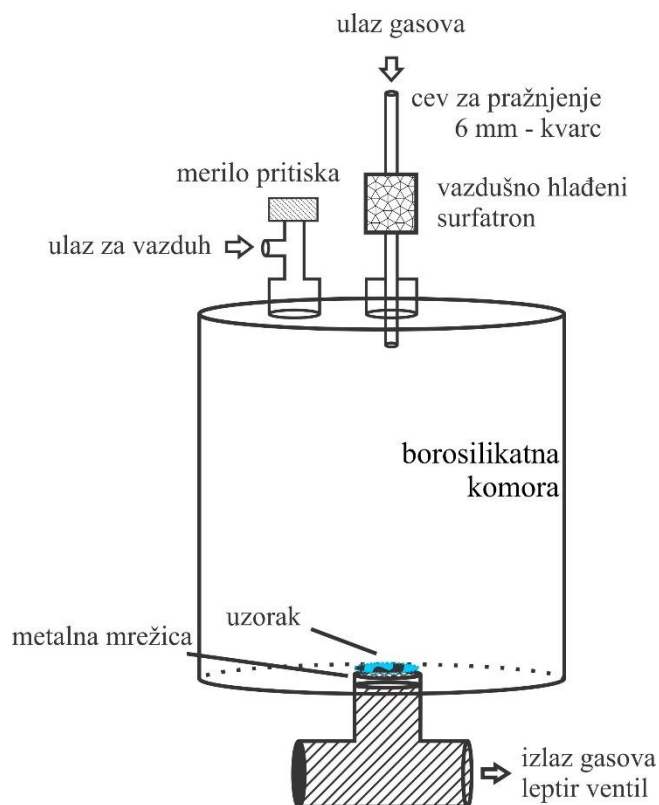
4 MIKROTALASNO PRAŽNJENJE

Reaktor za mikrotalasna pražnjenja u kome su dobijeni rezultati predstavljeni u četvrtoj glavi ove disertacije nalazi se u Institutu Jožef Štefan u Ljubljani i merenja su urađena u saradnji sa Laboratorijom za tehnologije površina instituta Jožef Štefan. Merenja vezana za dijagnostiku plazme u reaktoru rađena su sa idejom da se detaljno opišu osobine plazme koje su od interesa za primenu u tretmanu tekstila, a zatim su urađeni i tretmani tekstilnih uzoraka. Sva merenja i tretmani predstavljeni u ovoj glavi su urađeni u prostoru reaktora koji je daleko od same plazme, u kojem nema jona ali u kome je broj pobuđenih čestica i dalje velik, odnosno u takozvanom afterglow režimu (*eng* afterglow).

4.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

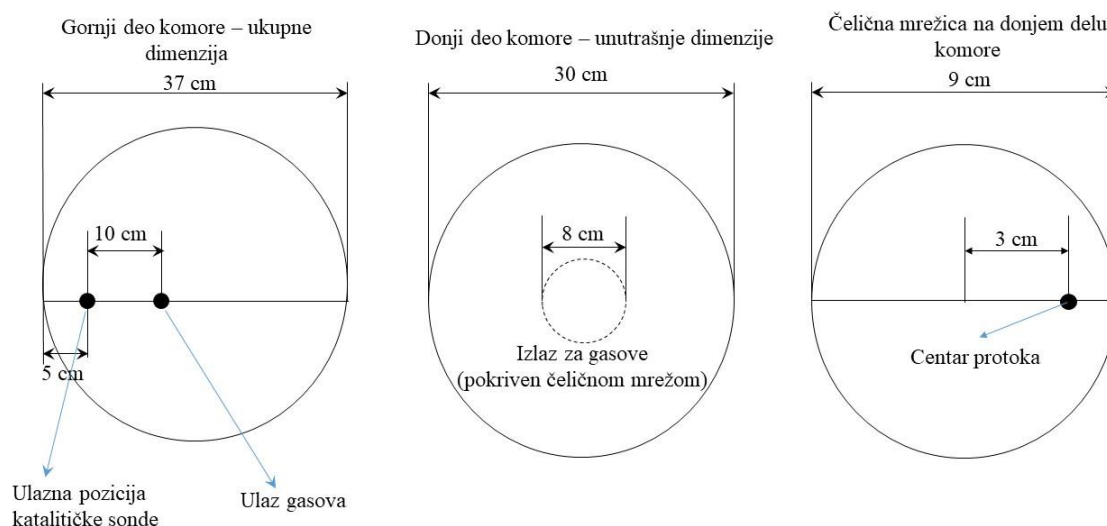
4.1.1 PLAZMA REAKTOR ZA MIKROTALASNA PRAŽNJENJA

Šematski prikaz eksperimenta je dat na slici 4.1.1. Komora je cilindričnog oblika a njeni zidovi su napravljeni od borosilikatnog stakla. Ovaj materijal je izabran jer koeficijent rekombinacije za atome kiseonika i azota na njegovoj površini izuzetno mali. Gornja i donja strana komore su napravljene od nerđajućeg čelika. Unutrašnja strana reaktora je visoka 41 cm dok prečnik iznosi 30 cm.



Slika 4.1.1 Šematski prikaz reaktora za mikrotalasna pražnjenja

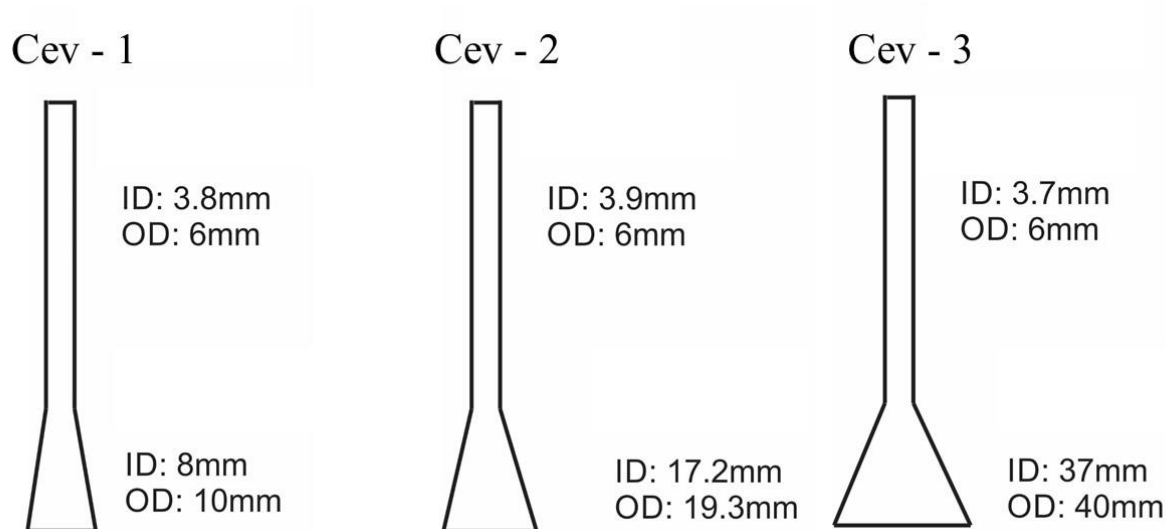
Na sredini donje strane komore nalazi se centralno pozicioniran otvor kroz koji se ispumpavaju gasovi. Njegov dijametar iznosi 8 cm i pokriven je mrežicom od nerđajućeg čelika. Iako se mrežica nalazi u nivou dna komore, visina nosača na kome ona stoji iznosi 8 mm. Ispumpavanje gasova se obavlja mehaničkom pumpom preko ventila koji se elektronski kontroliše. Brzina pumpanja se može podešavati tako što se za propusnost ventila bira vrednost između 0 %, kada je on potpuno zatvoren, i 100 %, kada je on potpuno otvoren. U svim merenjima i tretmanima je ova vrednost bila podešena na 30 %. Gasovi u reaktor ulaze sa njegove gornje strane kroz cev od kvarca. Merilo pritiska se nalazi takođe na gornjoj strani komore a pritisak je, kao i u ostalim eksperimentima, kontrolisan protokom gasova. Ulaz za katalitičku sondu, koja je korišćena za merenje koncentracije atomskog kiseonika, se takođe nalazi na gornjoj strani reaktora i ona u komoru ulazi pod uglom. Ulazi za gasove i katalitičku sondu nisu centralno simetrični a njihove pozicije su šematski prikazane na horizontalnim poprečnim presecima komore na slici 4.1.2.



Slika 4.1.2 Šematski prikaz horizontalnog poprečnog preseka gornjeg dela komore (levo), donjeg dela komore (sredina) i pozicija ulaza za gasove na gornjem delu komore u odnosu na poziciju čelične mreže na izlazu za gasove na dnu komore (desno)

Za formiranje plazme u cevi kroz koju dolaze gasovi je korišćen GMP 03 mikrotalasni izvor snage koji radi na frekvenciji od 2450 MHz. Sva merenja su rađena na 300 W a predaja snage plazmi se obavlja vazdušno hlađenim surfatronom, koji se nalazi 6,5 cm iznad gornje ploče reaktora. Debljina ploče iznosi 2 cm.

Cevi za uvod gasova

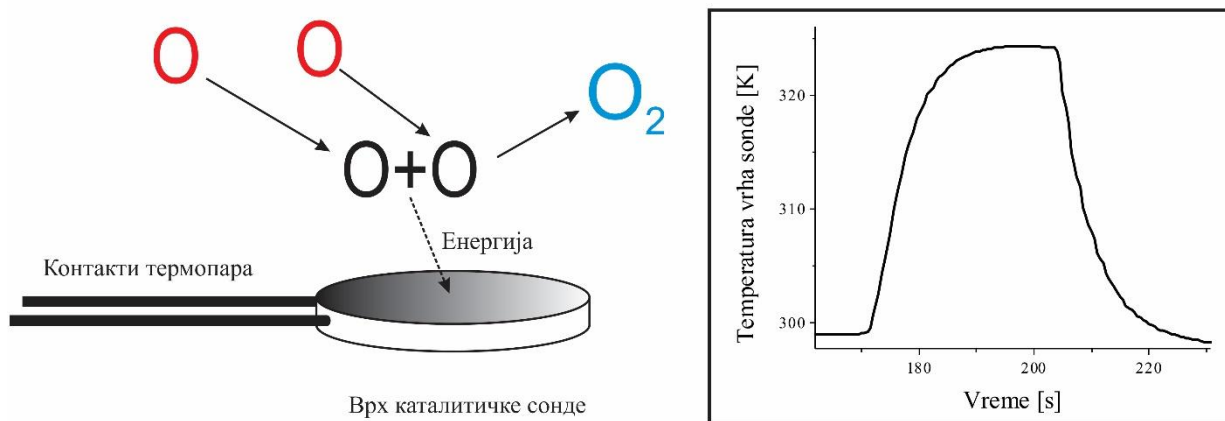


Slika 4.1.3 Tri cevi koje su korišćene za uvod gasova sa naznačenim unutrašnjim (ID) i spoljašnjim (OD) prečnikom

U našim eksperimentima su korišćene tri cevi za uvod gasova. Pravljene su tako da budu identičnih dužina ali da se na njihovim krajevima nalaze konusi različitih dimenzija. Veličine spoljašnjeg prečnika, u najširem delu cevi, se kreću između 10 i 40 mm a detaljne dimenzije za svaku cev su predstavljene na slici 4.1.3.

4.1.2 KATALITIČKA SONDA

Katalitička sonda je jedna od najjednostavnijih dijagnostičkih metoda za merenje koncentracije atomskog kiseonika. Iako postoje i posebne, fiber optičke, izvedbe [207] ona se najčešće konstruiše kao termopar na čijem se toplijem kraju nalazi vrh sonde [208], [209] kao što je prikazano na slici 4.1.4. Materijal vrha sonde mora da bude takav da omogućava rekombinaciju atomskog kiseonika na njegovoj površini. Najčešće se koristi nikl [207], [208] ali su upotrebi i sonde od gvožđa [210] i drugih materijala.



Slika 4.1.4 Princip rada katalitičke sonde (levo) i promena temperature na njoj tokom merenja (desno)

Princip rada katalitičke sonde se zasniva na rekombinaciji atoma kiseonika na površini. U tom procesu će nastati molekul kiseonika a razlika energije će se predati površini u vidu toplote. Na desnoj strani slike 4.1.4 je prikazana promena temperature katalitičke sonde tokom vremena. Sa dolaskom sve većeg broja atoma do njene površine, temperatura će u početku da raste relativno brzo. Sonda će, međutim, određenu količinu toplote da gubi predajući je električnim kontaktima i gasu u komori dok će se jedan njen deo izgubiti i kroz zračenje. Temperatura će prestati da se menja kada se izjednače toplotni gubici sa energijom koja se sondi predaje zbog rekombinacija na njenoj površini. Tada se pražnjenje gasi a iz brzine opadanja temperature može da se dobije ukupna „snaga“ hlađenja. S obzirom na to da je pre isključenja plazme ona bila identična sa snagom grejanja, iz tog podatka može da se proceni broj rekombinacija na sondi u jedinici vremena odnosno koncentracija atomskog kiseonika u toj tački prostora.

Ukoliko se merenja ovakvim sondama obavljaju u centralnom delu plazme, njima se mogu dobiti rezultati koji će u izvesnoj meri da precene koncentraciju atoma kiseonika. Ovo se događa zato što će grejanju sonde doprinositi i apsorpcija fotona iz aktivne zone pražnjenja ali i joni koji dolaze na njenu površinu [211]. U našim eksperimentima prikazanim u ovom poglavlju merenja su rađena u oblasti pražnjenja u kojima ova dva mehanizma grejanja imaju zanemarljiv doprinos.

Jedan par atoma će prilikom procesa rekombinacije sonde da preda energiju od 5,12 eV [209]. Fluks neutralnih čestica koje se u gasu kreću ka određenoj površini može da se dobije iz formule:

$$j = \frac{1}{4} nv. \quad (4.1)$$

Ovde je sa n obeležena koncentracija čestica, u našem slučaju O atoma, a sa v njihova srednja termalna brzina koja ima poznati oblik:

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}. \quad (4.2)$$

Ukupna snaga koja se sondi predaje se dobija tako što se fluks čestica pomnoži sa površinom sonde S , kako bi se dobio broj atoma koji do nje dolazi. Dobijenu vrednost treba pomnožiti sa koeficijentom rekombinacije γ , koji zavisi od upotrebljenog materijala, i sa energijom koja se predaje jednom rekombinacijom W_D . Dobijena snaga grejanja sonde usled rekombinacije atoma na kraju iznosi:

$$P_g = j\gamma S \frac{W_D}{2} = \frac{1}{8} nvSW_d. \quad (4.3)$$

Zaključak

Faktor $\frac{1}{2}$ u prethodnoj jednačini se pojavljuje zato što se molekul kiseonika sastoji od dva atoma.

Kao što je rečeno, postoji više mehanizama hlađenja sonde. Iako bi bilo poželjno da se zna precizan doprinos svakog njih to, međutim, nije neophodno. Svaki od njih će pojedinačno da doprinese hlađenju sonde ali ukupna promena temperature, odnosno dT/dt , zapravo predstavlja njihov kumulativan efekat. Ukoliko se izmeri brzina promene temperature, može da se izračuna i ukupna energija koja sondu napušta u jedinici vremena odnosno ukupna snaga hlađenja. Ovu veličinu možemo da predstavimo kao:

$$P_h = Mc_p \frac{dT}{dt}, \quad (4.4)$$

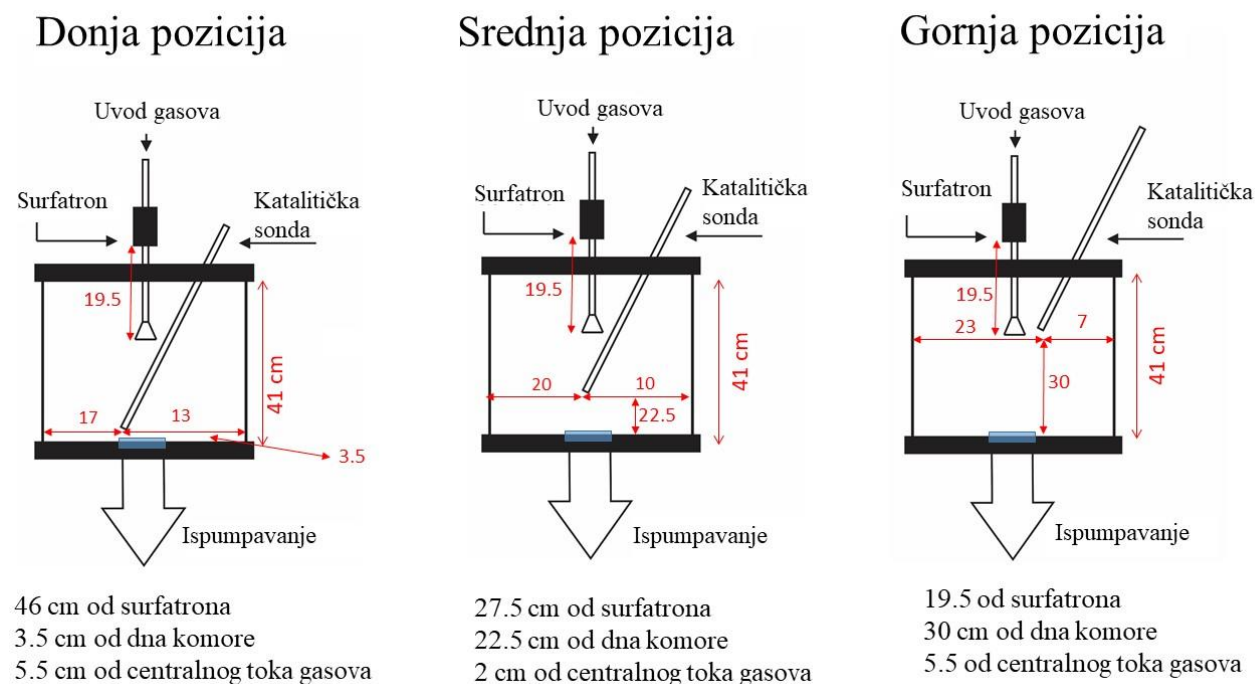
gde je M masa sonde a c_p njen specifični toplotni kapacitet.

Konačno, koncentraciju atoma kiseonika možemo da izračunamo tako što se izjednače jednačine za snagu grejanja i hlađenja odakle se dobija:

$$n = \frac{8Mc_p}{\gamma v S W_D} \frac{dT}{dt}. \quad (4.5)$$

U našim merenjima je korišćena sonda od kobalta, pravougaonog oblika. Dužine je 4,8 mm i širine 1,75 mm dok joj debljina iznosi svega 30 μm .

Merenja su obavljana na tri pozicije koje su ilustrovane na slici 4.1.5. Izbor mernih pozicija je bio ograničen konstrukcijom komore jer je sondu moguće pomerati samo po jednoj dimenziji a u komoru ulazi pod uglom. Lokacija koju smo nazvali donja pozicija je odabrana tako da se vrh sonde nalazi što je bliže moguće samom dnu komore a da se pri tom ne ugrozi telo sonde koje je napravljeno od kvarcnog stakla. Lokaciju koju smo odabrali tako da sonda bude najbliža centralnom toku gasova smo nazvali središnja pozicija. Poslednja merna tačka nalazi se u nivou najnižeg dela konusa cevi kroz koju ulaze gasovi i nju smo nazvali gornja pozicija.

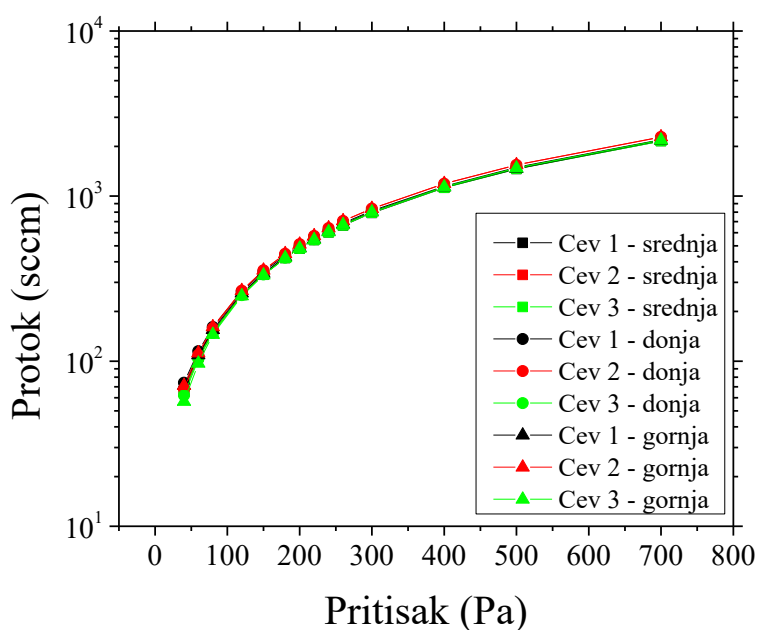


Slika 4.1.5 Prostorne pozicije katalitičke sonde tokom merenja sa rastojanjima. Donja – najbliža dnu komore, Središnja – najbliža centralnom toku gasova, Gornja – u nivou cevi za uvod gasova.

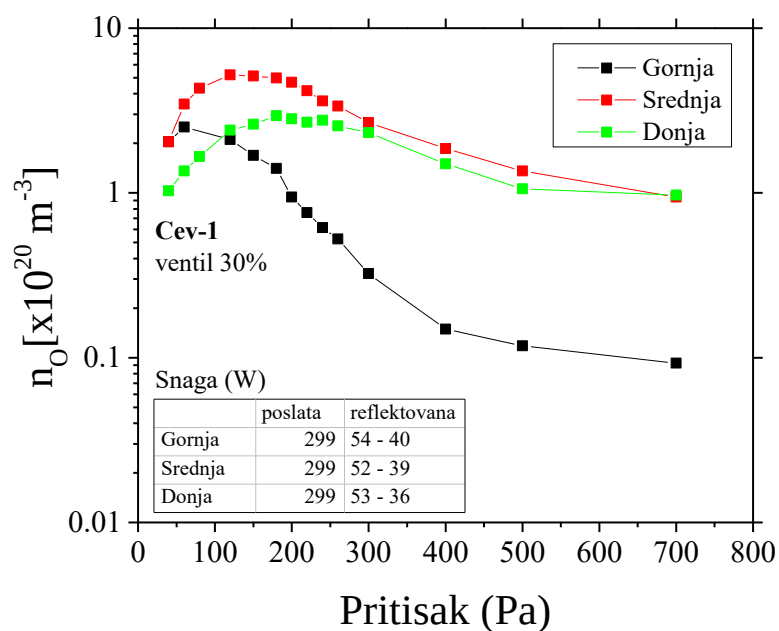
4.2 REZULTATI MERENJA I DISKUSIJA

4.2.1 KATALITIČKA SONDA

S obzirom na to da je kontrola pritiska u komori vršena jedino kontrolom protoka radnog gasa, bilo je potrebno da se proverí da li će za sve tri cevi koje su korišćene isti protok odgovarati istom pritisku. Rezultat ovog testa je prikazan na slici 4.2.1 na kojoj su upotrebljene cevi obeležene, redom od one sa najužim konusom do one sa najširim, , kao na slici 4.1.3 crnom, crvenom i zelenom bojom a pozicije vrha sonde, počev najniže, krugom, kvadratom i trouglom.. U najvećem delu opsega protoka i pritisaka su ostvarene skoro identične vrednosti. Određene razlike postoje samo na najmanjim vrednostima i tada je za postizanje identičnog pritiska bio potreban najmanji protok za cev sa najširim konusom na kraju, dok je najveći protok bio potreban za cev sa najužim konusom na svom kraju. Ovo je i očekivano jer se pritisak meri na gornjoj strani komore. Uska cev će gasove da usmerava praktično direktno ka otvoru za ispušavanje dok će kod cevi sa širokim konusom na kraju gasovi nešto lakše ispunjavati celu zapreminu reaktora. Ipak, kako povećanjem protoka ove razlike vrlo brzo postaju zanemarljive, a nisu velike čak ni na malim pritiscima, možemo da kažemo da će, nevezano za to koja je cev bila upotrebljena i protok, pri istom pritisku, u komoru ulaziti skoro isti broj atoma.

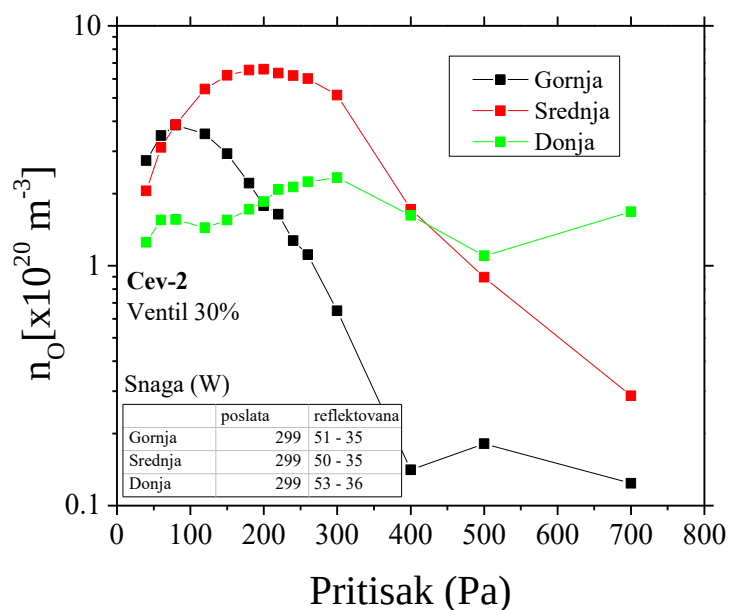


Slika 4.2.1 Protoci kojima su ostvareni željeni pritisci za sve tri različite cevi: Cev-1 (crna boja), Cev-2 (crvena) i Cev-3 (zeleni) i sve tri merne pozicije katalitičke sonde: srednja (kvadrat), donja (krug) i gornja (trougao).

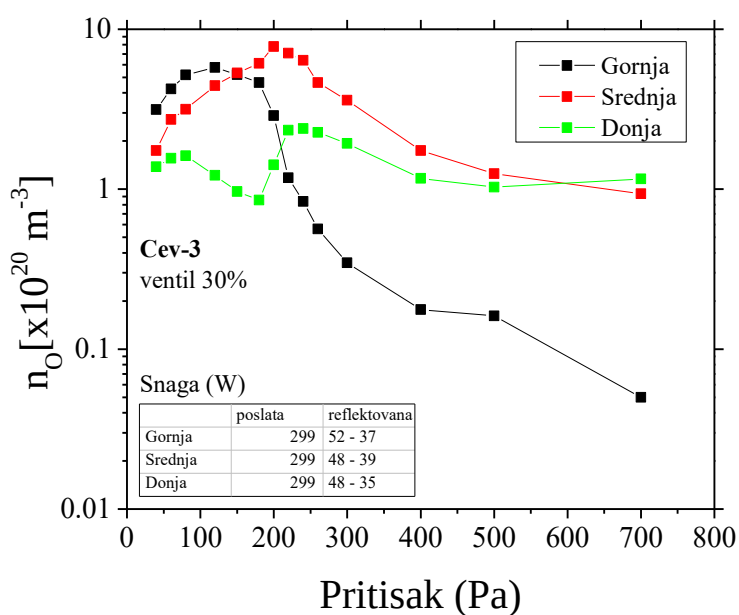


Slika 4.2.2 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena korišćenjem cevi sa najužim konusom na kraju (Cev-1) na sve tri merne pozicije i na različitim pritiscima, sa naznačenom poslatom i reflektovanom snagom surfatrona tokom merenja.

Koncentracija atomskog kiseonika na sve tri različite pozicije, koja je izmerena kada je korišćena Cev-1, u zavisnosti od pritiska je prikazana na slici 4.2.2. Da podsetimo, u pitanju je najuža cev koja ima unutrašnji prečnik konusa, na najširem delu, svega 8 mm. Najveća koncentracija, od oko $5 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$ je zabeležena tokom merenja na srednjoj poziciji. S obzirom da se ona nalazi svega 2 cm od centralnog protoka gasa, ovo je bio i očekivan rezultat. Sa druge strane, na srednjoj i donjoj poziciji su, na malim pritiscima, izmerene iste koncentracije O atoma, od oko $3 \times 10^{20} \text{ m}^{-3}$. Na najmanjem pritisku je srednji slobodni put čestica veliki i to su uslovi u kojima će atomi, difuzijom, najlakše da dođu do sonde na gornjoj poziciji. Maksimum koncentracije, na toj poziciji, je upravo i dobijen na svega 60 Pa. Povećanjem pritiska se srednji slobodni put čestica značajno smanjuje pa će ova pozicija postati praktično nedostupna za atome kiseonika, odnosno njihova koncentracija će biti vrlo mala, što pokazuju i izmerene vrednosti. Na donjoj poziciji će, na malim pritiscima, koncentracije biti male zbog gubitka atomskog kiseonika usled rekombinacije na donjoj ploči reaktora. Povećanjem pritiska i protoka, ovi gubici postaju sve manje značajni što praktično dovodi do izjednačavanja izmerenih koncentracija na donjoj i srednjoj poziciji.



Slika 4.2.3 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena korišćenjem cevi sa prečnikom konusa na najširem delu od 17,2 mm (Cev-2) na sve tri merne pozicije i na različitim pritiscima, sa naznačenom poslatom i reflektovanom snagom surfatrona tokom merenja.

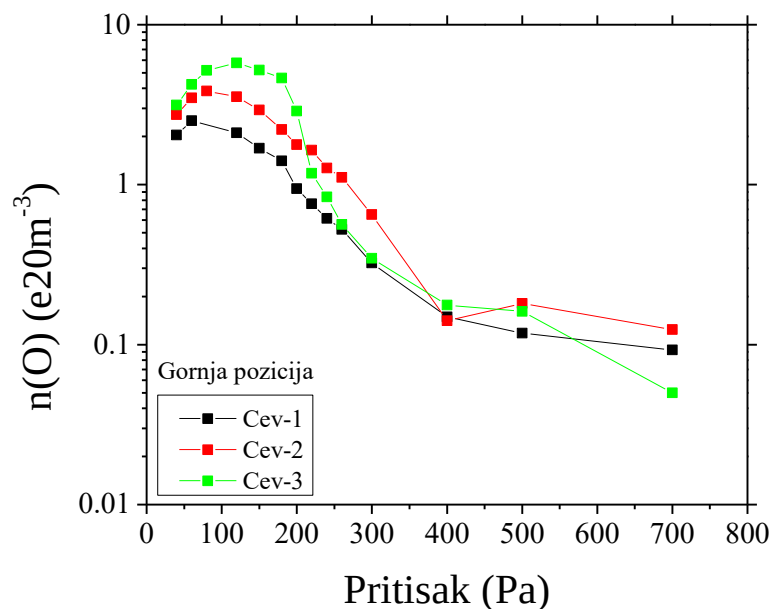


Slika 4.2.4 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena korišćenjem cevi sa najširim konusom na kraju (Cev-3) na sve tri merne pozicije i na različitim pritiscima, sa naznačenom poslatom i reflektovanom snagom surfatrona tokom merenja.

Kada su korišćene cevi 2 (slika 4.2.3) i 3 (4.2.4) čiji su najširi delovi konusa, respektivno, 17,2 i 37 mm, maksimumi koncentracija su bili nešto viši za gornju i srednju poziciju. Takođe, na obe pozicije su maksimumi postignuti na višim pritiscima nego kada je korišćena cev najužeg konusa. Ovi rezultati se slaži sa tvrdnjom da do gornje pozicije atomi kiseonika mogu da dođu samo

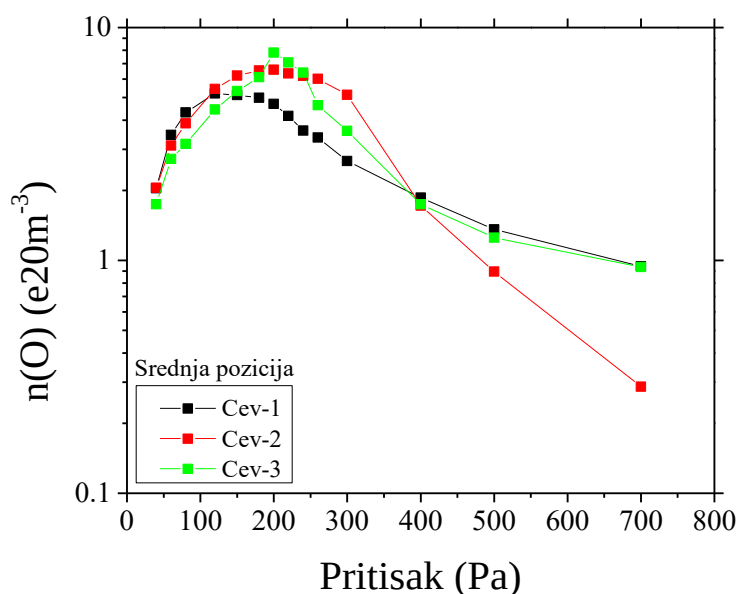
Zaključak

difuzijom. Širenjem konusa na kraju cevi za uvod gasova će radijalna difuzija da bude veća pa će i atomi lakše da dođu do nje, odnosno biće im izmerena veća koncentracija. Sa druge strane, rezultati koji su dobijeni na srednjoj poziciji mogu da se objasne samo ukoliko pretpostavimo da je protok u tom delu reaktora definisan samo najužim delom cevi i da širina konusa tu ne igra veliku ulogu.



Slika 4.2.5 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena na gornjoj poziciji sonde korišćenjem cevi sa tri različita konusa: Cev-1 (crna), Cev-2 (crvena) i Cev-3 (zeleni)

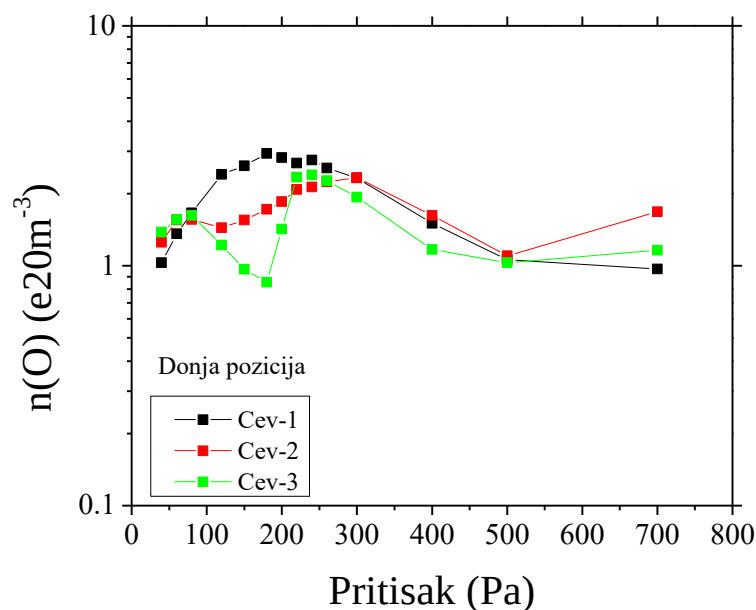
Malo drugačije poređenje može da se dobije ukoliko se pogledaju koncentracije atomskog kiseonika koje su dobijene na istoj mernoj poziciji sa cevima različitih konusa. Na slici 4.2.5 se nalazi poređenje za gornju poziciju. Odavde se još jasnije vidi da se širenjem otvora konusa na cevi olakšava difuzija O atoma ka gornjem delu reaktora. Na nižim pritiscima, sa povećanjem prečnika konusa, koncentracija će da bude veća. Takođe, do maksimuma koncentracije dolazi na nešto većim pritiscima ukoliko je korišćena cev sa konusom većeg poluprečnika. Na pritiscima preko 300 Pa pritisak postaje dovoljno veliki da O atomi sve teže mogu da dođu gornje pozicije, što se vidi i kroz pad izmerene koncentracije i kroz činjenicu da na pritiscima višim od 400 Pa koncentracija više ne zavisi od širine konusa i da je praktično ista za sve tri cevi.



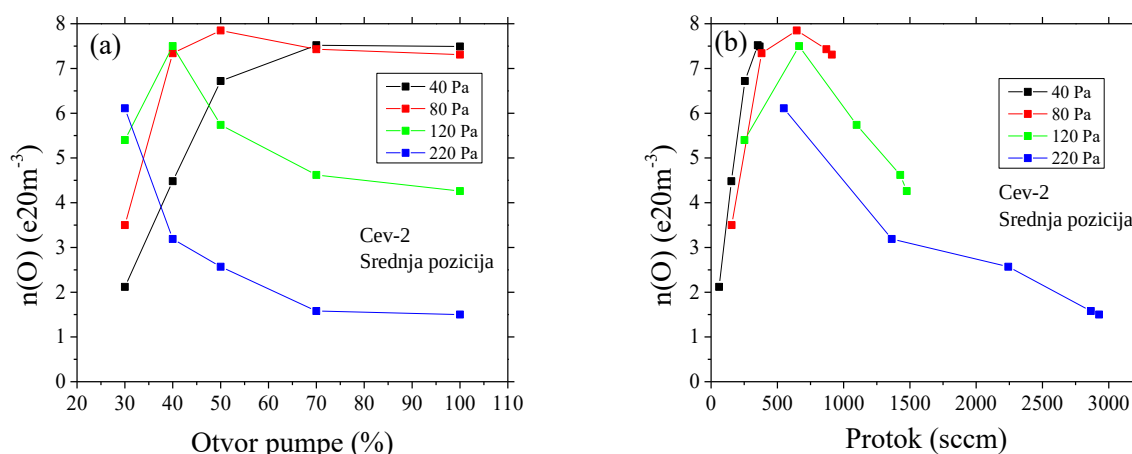
Slika 4.2.6 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena na srednjoj poziciji sonde korišćenjem cevi sa tri različita konusa: Cev-1 (crna), Cev-2 (crvena) i Cev-3 (zeleno)

Koncentracije kiseonika koje su dobijene na srednjoj poziciji upotrebom različitih cevi, upoređene su na slici 4.2.6. Maksimumi koncentracija su, u poređenju sa gornjom pozicijom, nešto veći ali su i postignuti na većim pritiscima. Podsetimo, ovo je pozicija koja je najbliža oblasti sa intenzivnim protokom gasova. Iako se koncentracije koje su dobijene upotrebom različitih cevi ne razlikuju značajno, može da se primeti da će vrednosti maksimuma biti nešto veće ukoliko je korišćena cev sa konusom većeg prečnika. Na ovoj udaljenosti od surfatrona širina konusa očigledno ne utiče značajno na broj O atoma ali je i dno komore dovoljno daleko da se još uvek ne vide ni efekti blizine otvora za ispuštanje gasova.

Situacija je nešto specifičnija kada se uporede koncentracije koje su sa cevima različitih konusa izmerene na donjoj poziciji, slika 4.2.7, neposredno iznad otvora za ispuštanje gasova. Koncentracije su niže u poređenju sa onim dobijenim na prethodne dve pozicije. Međutim, najupečatljivija karakteristika zavisnosti koncentracije od pritiska je pojava dvostrukog maksimuma i jednog lokalnog minimuma. Ovaj karakterističan pad koncentracije je vidljiv na sve tri upotrebljene cevi. Najizraženiji je na cevi sa najširim konusom na kraju dok je najmanje primetan na cevi sa najužim konusom. Razlozi za pojavu ovog lokalnog minimuma mogu da leže u načinu na koji protok zavisi od srednjeg slobodnog puta čestica koji, sa druge strane, takođe zavisi od pritiska. S obzirom da se pritisak kontroliše protokom a da je brzina ispuštanja konstantna, sa povećanjem protoka dolazi do akumulacije atoma u donjim delovima reaktora. Dodatno, metalna ploča na donjoj strani komore, kao treće telo, postaje mesto na kome dolazi do spajanja atoma u molekule, odnosno ona se praktično ponaša kao ponor za atome. Do lokalnog minimuma može da dođe i zbog toga što povećanje koncentracije atoma u donjim delovima komore i brzina njihovog nestajanja na donjoj ploči ne zavise na isti način od pritiska/protoka. Odnosno, do lokalnog minimuma može da dođe na onim uslovima na kojima poniranje atoma smanjuje njihov broj brže nego što on raste zbog nagomilavanja usled protoka. Podsetimo, otvor ventila je za sve uslove merenja bio fiksiran na 30 %.



Slika 4.2.7 Koncentracija atomskog kiseonika izmerena na donjoj poziciji sonde korišćenjem cevi sa tri različita konusa: Cev-1 (crna), Cev-2 (crvena) i Cev-3 (zeleni)



Slika 4.2.8 Koncentracija atomskog kiseonika dobijena na srednjoj poziciji korišćenjem cevi-2 za 4 različita fiksna pritiska u zavisnosti od a) otvora pumpe i b) protoka O_2 .

Iz prethodnih rezultata se nameće pitanje važnosti protoka gasa kao krucijalnog parametra za kontrolu koncentracije atomskog kiseonika. Na slici 4.2.8 je prikazana zavisnost koncentracije kao funkcija procenta otvorenosti ventila pumpe (4.2.8 a)) i kao funkcija protoka gasa (4.2.8 b)) za četiri različita pritiska, pri čemu su isti rezultati predstavljeni na dva različita načina. Vidimo da za pritiske koji su manji od 100 Pa otvaranje ventila dovodi direktno do povećanja koncentracije atoma. Sa druge strane, na visokim pritiscima povećanje otvorenosti ventila dovodi do pada koncentracije O atoma. Iako ovo može da izgleda neočekivano, ovi rezultati se u najvećoj meri slažu sa razmatranjem uticaja smanjenja srednjeg slobodnog puta na mogućnost čestica da dopru do svih delova reaktora. Ovo je jasnije vidljivo na slici 4.2.8 b). Za male pritiske su ostvareni maksimumi protoka od 250 sccm (40 Pa) i 1000 sccm (80 Pa). Daljim povećanjem protoka nije mogao da se ostvari stabilan balans između snabdevanja reaktora gasom i brzine pumpanja kako bi pritisak ostao na željenoj vrednosti.

Već na pritisku od 80 Pa može da se vidi da, povećanjem protoka, dolazi do pojave maksimuma koncentracije, posle kojeg dolazi do opadanja. Ovakav maksimum je vidljiv i na pritisku od 120 Pa. Na pritisku od 220 Pa on nije vidljiv jer dodatnim spuštanjem protoka nije bilo moguće održati pritisak.

4.2.2 ZAKLJUČAK

U ovoj glavi smo predstavili rezultate merenja koncentracije atomskog kiseonika katalitičkom sondom u oblasti pražnjenja koja je daleko od izvora jona ali u kojoj postoji veliki broj aktivnih vrsta. Za uvod gasova su korišćene cevi koje na svojim krajevima imaju konuse različitih dimenzija, što neminovno utiče na način kako se gas kreće kroz reaktor. Koncentracije su merene na tri karakteristične pozicije sonde: u visini cevi za uvod gasova, najbliže centru toka gasova i najbliže otvoru za ispuštanje. Na većini mernih uslova (širina konusa, pozicija sonde) sa povećanjem pritiska će koncentracija da raste do određenog maksimuma nakon čega opada zbog skraćivanja srednjeg slobodnog puta atoma koji sve teže mogu da dođu do površine sonde. Međutim, na najnižoj poziciji se, za sva tri različita konusa, pojavljuje izražen lokalni minimum na određenim vrednostima protoka/pritiska. Naša pretpostavka je da do toga dolazi jer u blizini najniže pozicije sonde, na donjoj ploči reaktora, u tim uslovima dolazi do intenzivne rekombinacije atoma kiseonika u molekule. Povećanjem protoka će koncentracija nastaviti da raste. Ovaj fenomen je najizraženiji kada je korišćena cev sa najširim konusom na kraju. Korišćenjem užih konusa se gasovi usmeravaju praktično direktno ka otvoru za ispuštanje pa efekat blizine donje ploče dolazi manje do izražaja. Za ostale dve pozicije koncentracija je manja kada je korišćena cev užeg konusa jer su atomi, sužavanjem konusa, sve više skoncentrisani u centralnom toku gasova i zbog delovanja pumpe teže mogu da dođu u sve delove reaktora. Za sve tri različite cevi je koncentracija atoma bila najveća na srednjoj poziciji koja je najbliža centralnom protoku gasa. Iz priloženih rezultata može da se zaključi da je, u ovakvom tipu reaktora, koncentracija atomskog kiseonika gotovo jednoznačno određena protokom gasa.

4.3 PRIMENE MIKROTALASNOG PRAŽNJENJA U TRETMANU TEKSTILA

U ovom poglavlju ćemo pokazati da se i režim pražnjenja koji je korišćen u našim eksperimentima, daleko od samog izvora jonizacije (afterglow), može uspešno koristiti za tretman tekstila sa ciljem nanošenja mikrokapsula. Glavni motiv je bio da se napravi tkanina koja bi na prisustvo ultraljubičastog zračenja reagovala promenom boje. Na taj način bi se praktično dobio savitljiv UV detektor. U tu svrhu se najčešće koriste već postojeći fotosenzitivni materijali koji na prisustvo UV zračenja zaista i reaguju tako što im se boja promeni. Kada se izvor zračenja ukloni, oni se vraćaju u početno stanje. Međutim, takvi materijali i boje brzo degradiraju ukoliko su izloženi kiseoniku, ekstremnim pH vrednostima, jakom svetlu ili previsokoj temperaturi. Upravo zbog toga ih je poželjno koristiti u obliku mikrokapsula [212], [213]. Obećavajući materijal, koji bi mogao da se koristi kao nosač, je PET tkanina. Otporna je na različite hemikalije, vremenske uslove i UV zračenje a odlikuje je i velika zatezna čvrstoća [214]. Njena negativna osobina je izrazita hidrofobnost, što znači da je takav tekstil jako teško obojiti ili naneti na njega mikrokapsule. Taj problem je rešiv upotrebom neravnotežnih plazmi ali uspešnost rešenja zavisi u velikoj meri i od odabira gasova u kojima će tretman tekstila biti obavljen. Poznato je da se tretmanom u kiseoničnoj plazmi utiče na povećanje hidrofilitnosti PET tkanine [215], [216]. Sa druge strane, da bi se boje uspešno nanele potrebno je da na površini tekstila postoje funkcionalne grupe koje sadrže amine, što se može postići tretmanom u NH_3 pražnjenjima [217], [218]. Zbog toga smo se u našem pristupu odlučili da se tretman obavlja u dve etape. Uzorci će prvo biti izloženi kiseoničnoj plazmi kako bi se njihova

površina aktivirala i fizički tretirala za bojenje a onda će biti dodatno tretirani u NH_3 pražnjenju kako bi se kroz hemijske reakcije pripremili za nanošenje boja koje u sebi sadrže mikrokapsule.

4.3.1 EKSPERIMENTALNA POSTAVKA

Za vakuumiranje sistema, održavanje pritiska i napajanje eksperimenta je korišćena ista oprema koja je opisana u glavi 4.1. Uzorci se pre tretmana postavljaju preko mrežice na otvoru za izlaz gasova iz komore. Reaktor se zatim vakuumira do minimalnog pritiska koji je moguće postići, što je u našim eksperimentima iznosilo 3 Pa. Tokom svih tretmana je pritisak, upuštanjem gasova, održavan na vrednosti od 40 Pa. Kako bi se to postiglo, kiseonik čistoće 99,99 % je bilo potrebno upuštati sa protokom od 220 sccm. Protok amonijaka, iste čistoće, nismo bili u mogućnosti da direktno merimo ali ga je pomoću preciznog igličastog ventila bilo moguće podesiti tako da pritisak ostane fiksiran na vrednosti od 40 Pa. Kada su tretmani rađeni i u kiseoniku i amonijaku, nakon tretmana kiseonikom je dotok zatvaran dok pritisak ne padne 3 Pa pa je zatim upušan amonijak. Primenjena, nominalna, snaga pražnjenja iznosila je 150 W za oba radna gasa.

Pored aktivnih kiseonikovih vrsta, uzorci su na ovaj način, kada je u komori bio amonijak, bili izloženi i NH_x radikalima kao i atomskom vodoniku u svom osnovnom stanju.

S obzirom na to da mikrokapsule ne mogu direktno da se vežu na PET tkaninu, napravljen je rastvor koji u sebi sadrži 50 g/l UV osetljivih mikrokapsula ali i 50 g/l posebnog veziva. Uzorci se potapaju u ovaj rastvor a nakon vađenja se prvo ocede pa se zatim suše u dve etape. U prvom koraku se 5 min suše na temperaturi od 100 °C dok se u sledećem ostavljaju 3 min na temperaturi od 150 °C. Apsorbovana masa mikrokapsula se računa po sledećoj formuli:

$$\Delta m(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_1} * 100. \quad (4.6)$$

Ovde je sa m_1 obeležena masa uzorka pre nanošenja mikrokapsula a sa m_2 nakon opisanog procesa.

Za analizu površine uzoraka je korišćena FTIR (*eng* Fourier Transform Infrared Spectroscopy) metoda. Spektri su dobijeni korišćenjem Bruker IFS 66/S spektrometra rezolucije 4 cm^{-1} . Tokom analize uzorci su bili pripijeni na cilindar od germanijuma.

Za analizu sastava površine uzorka je korišćena XPS metoda (*eng* X-ray Photoelectron Spectroscopy). U komori uređaja (TFA Physical Electronics XPS) postiže se vakuum od $6 \cdot 10^{-8}$ Pa. Uzorci su pobuđivani monohromatskim snopom ($\text{Al K}_{\alpha 1,2}$) energije 1486,6 eV dok su foto-elektroni detektovani polusfernim analizatorom pod uglom od 45° u odnosu na površinu uzorka.

Hidrofilnost uzoraka je ispitivana standardizovanim AATCC 39-1980 testom (*eng* American Association of Textile Chemists and Colorists). On podrazumeva da se kapljica vode pažljivo nanosi na površinu uzorka a meri se vreme koje protekne između trenutka u kome kapljica dodirne tkaninu do trenutka u kome je ona potpuno apsorbovana uzorkom. Uzorak je hidrofilniji ukoliko je vreme apsorpcije kraće.

Za proveru osetljivosti tretiranih uzoraka na UV zračenje korišćen je model spektrofotometra koji meri refleksiju SF 600 PLUS-CT (Datacolor, Švajcarska). Njihov odziv je meren kao promena boje posle izlaganja ultraljubičastoj svetlosti za šta su korišćene dve Philips UVA lampe od 18 W. Osvetljavanje je trajalo 1 min sa udaljenosti od 15 cm. Za ocenu boje je korišćen CIELAB sistem koji je dizajniran tako da približno odgovara načinu na koji ljudi percipiraju boje. Tako opisane boje imaju tri koordinate. Svetlina se obično obeležava oznakom L^* a vrednost 0 označava crnu boju dok vrednost 100 označava difuzno belu. Druge dve koordinate se označavaju sa a^* i b^* i njima se opisuje pozicija boje između crvene i zelene (a^*) i između žute i plave (b^*). Ukupna promena boje uzoraka ΔE^*_{ab} pre i posle osvetljavanja UV lampom se dobija po formuli:

Zaključak

$$\Delta E_{ab}^* = \sqrt{\Delta E^{*2} + \Delta a^{*2} + \Delta b^{*2}}. \quad (4.7)$$

Tokom ovih merenja, uzorci su presavijani po dva puta da bi se dobio četverostruki sloj.

Jačina boje osvetljenih uzoraka je dobijena preko reflektanse, R, korišćenjem standardne formule za dobijanje K/S vrednosti:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R)^2}{2R}. \quad (4.8)$$

Ovde je sa K obeležen koeficijent apsorpcije a sa S koeficijent rasejanja. Ukoliko indeksom 1 označimo netretirane uzorke a sa indeksom 2 tretirane, promena u jačini boje može da se dobije kao:

$$I(\%) = \frac{K/S_2 - K/S_1}{K/S_1}. \quad (4.9)$$

Vazдушna permeabilnost uzoraka (mm/s) je testirana po ISO 9237:1999 standardu korišćenjem AirTronic 3240A (MESDAN) testera uz pad pritiska od 100 Pa.

4.3.2 REZULTATI TRETMANA

Uzorci su tretirani kiseoničnom plazmom u trajanju od 100 ili 200 s i zatim NH₃ plazmom u trajanju 3, 81 i 243 s. Radi provere efekata koje daje kombinovani tretman, urađeni su i posebni tretmani samo u kiseoničnoj i samo u NH₃ plazmi.

Tabela 4.3.1 Površinski sastav netretiranih i tretiranih uzoraka dobijen XPS analizom površine. Rezultati su izraženi u % ukupnog atomskog sastava.

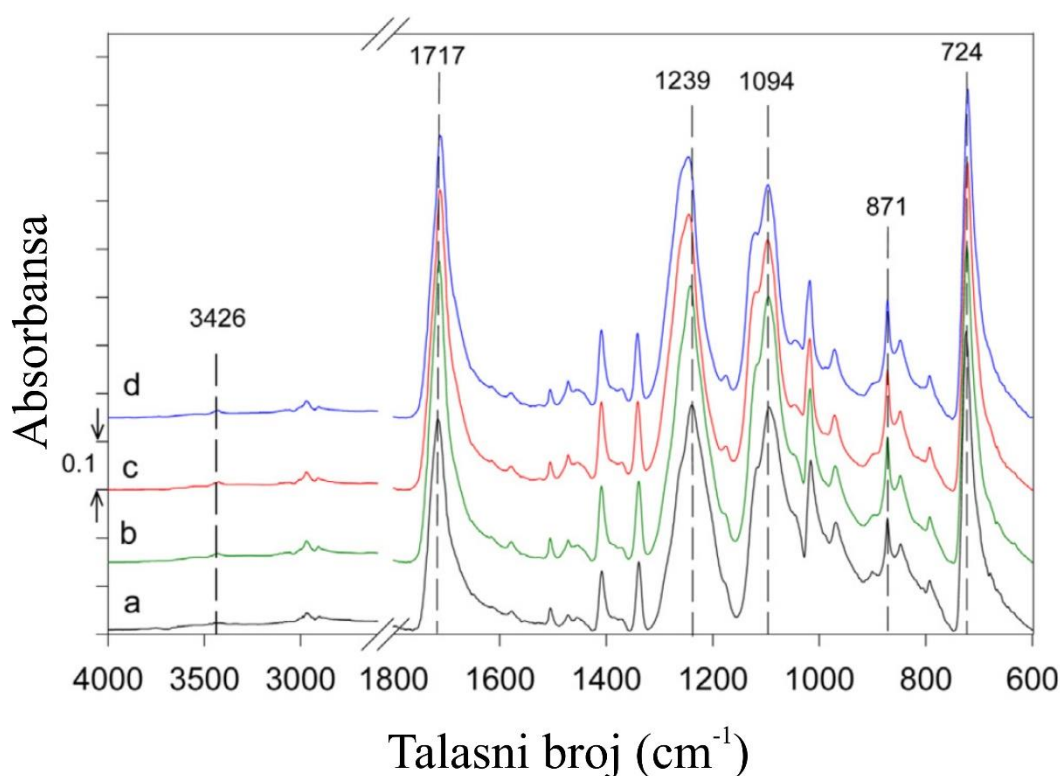
Tretman	C	N	O	O/C	N/C
Netretiran	76,3	0	23,7	0,31	-
100s O ₂	62,8	0	37,2	0,59	-
100s NH ₃	73,6	0,8	25,6	0,36	0,01
100s O ₂ + 3sNH ₃	61,1	2,5	36,4	0,60	0,04
100s O ₂ + 81s NH ₃	60,4	3,4	36,4	0,60	0,05
100s O ₂ +243s NH ₃	59,2	4,6	36,3	0,61	0,08
200s O ₂ +243s NH ₃	58,7	5,0	36,3	0,62	0,09

U tabeli 4.3.1 je prikazan atomski sastav površine uzoraka dobijen XPS metodom. Kao što je i očekivano, u netretiranim uzorcima se nalazi velika količina ugljenika a odnos kiseonika prema ugljeniku iznosi 0,31. Nakon tretmana samo u NH₃ plazmi ne dolazi do značajne promene u količini ugljenika ali je došlo do blagog povećanja količine kiseonika. Razlog za ovaj čudan rezultat može da leži ili u eksperimentalnoj grešci ili u činjenici da raspoloživom opremom nije bilo moguće postići visok vakuum već je pritisak spuštano do minimalne vrednosti od 3 Pa. Veliki deo rezidualnih gasova čini voda, koja izlaganjem mikrotalasnoj plazmi stvara OH radikale koji mogu da se vežu za površinu uzorka. Ono što je posebno važno primetiti je da NH₃ tretman, bez kiseonične pripreme uzorka, ne dovodi do značajne adsorpcije azota na površini, svega 0,8 %. Tretmanom samo u kiseoničnoj plazmi dolazi do pada u površinskoj koncentraciji ugljenika ali do porasta u koncentraciji kiseonika tako da se dobija O/C odnos od 0,59. Korišćenje prvo kiseonične pa zatim NH₃ plazme dovodi do značajne adsorpcije azota na površinu uzorka. Nakon što je uzorak proveo samo tri sekunde u plazmi amonijaka, količina azota na njegovoj površini iznosi 2,5 %. Produžavanjem tretmana je u našim eksperimentima postignut maksimum od 5 % azota. S obzirom na to da se produžavanjem tretmana smanjuje količina C atoma na površini a povećava količina N atoma, N/C odnos će da raste i moguće

Zaključak

je dobiti maksimum od 0,09. Zanimljivo je da se količina kiseonika na površini praktično ne menja sa promenom dužine tretmana i iznosi oko 36 % za sve uzorke, osim netretiranog i onog koji je tretiran samo u amonijaku.

S obzirom na to da XPS analizom ne može da se dobije podatak o vrstama funkcionalnih grupa, već samo o atomskom sastavu površine, urađena je dodatna FTIR analiza a rezultati su prikazani na slici 4.3.1. Pet najintenzivnijih apsorpcionih linija predstavljaju standardan spektar same PET tkanine. Apsorpcione linije malog intenziteta koje se pojavljuju između 2988 cm^{-1} i 2935 cm^{-1} pripadaju C-H sp^3 vibracijama. Povećano prisustvo kiseonikovih grupa nakon tretmana može da se primeti u rastu intenziteta širenju linija na 1717 cm^{-1} (C=O), 1094 cm^{-1} (O=C-O-C) i 724 cm^{-1} (C=O). Linija koja se vidi na 3421 cm^{-1} pripada međumolekularnoj vezi između O-H i C=O grupe u poliesterskom lancu. Iako je taj pik mali, vidljiva je razlika između tretiranih i netretiranih uzoraka. U dobijenim spektrima ne postoje naznake prisustva amino grupa.



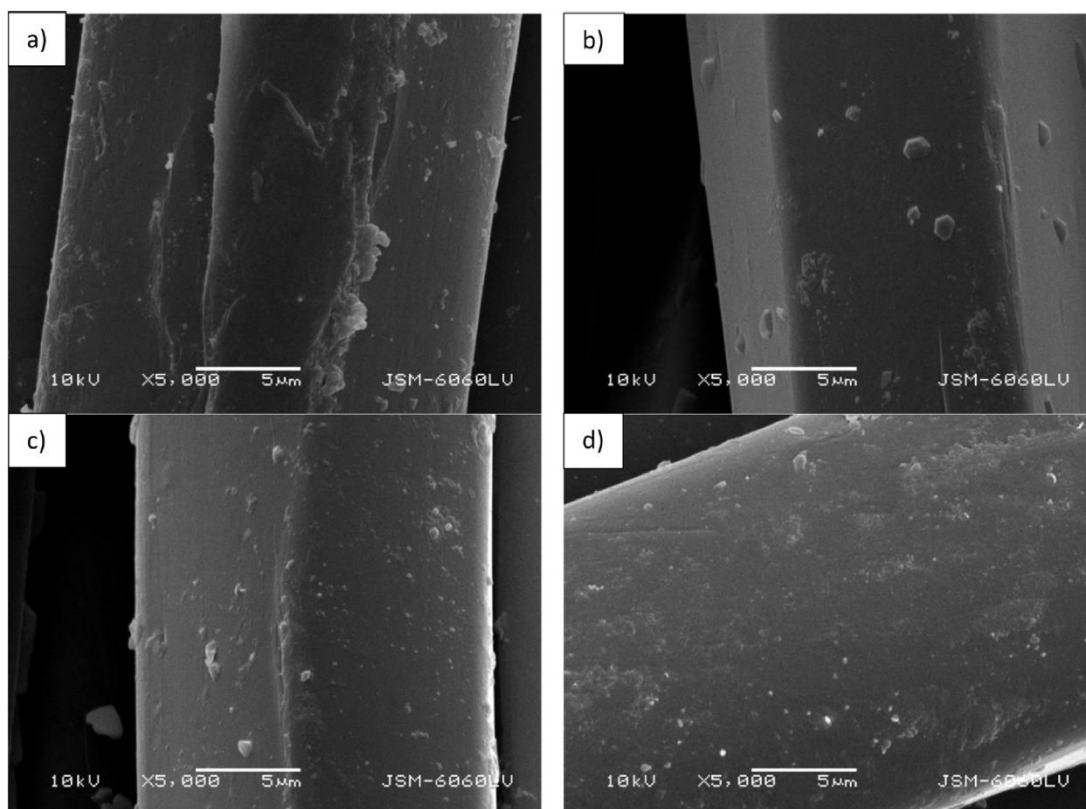
Slika 4.3.1 FTIR analiza tekstilnih uzoraka: a) netretirani uzorak, b) uzorak tretiran samo u kiseoničnoj plazmi, c) uzorak tretiran samo u plazmi amonijaka i d) uzorak tretiran prvo u kiseoničnoj a zatim u NH_3 plazmi.

Tabela 4.3.2 Test hidrofilnosti uzoraka meren kao vreme potrebno za potpunu apsorpciju jedne kapljice vode

Tretman	Vreme apsorpcije (s)
Netretiran	54,5
100s O_2	0,35
100s O_2 + 100s NH_3	0,95
100s NH_3	28,13

Zaključak

Vremena apsorpcije kapljice vode, kao test hidrofilnosti, prikazana su za 4 karakteristična tretmana u tabeli 4.3.2. Poliesterska tkanina spada u red umereno hidrofobnih, za potpunu apsorpciju izmereno je vreme od 54,5 s. Nakon tretmana od 100 s samo u kiseoničnoj plazmi, hidrofilnost uzorka se značajno povećala pa je za apsorpciju jedne kapljice vode potrebno samo 0,35 s što je za dva reda veličine bolje u odnosu na netretiranu tkaninu. Ukoliko se uzorak izloži samo plazmi amonijaka, u trajanju od 100 s, hidrofilnost će biti bolja u odnosu na uzorak koji nije tretiran ali će vreme apsorpcije biti mnogo veće nego nakon tretmana u kiseoniku. Ovim je potvrđeno očekivanje rasta hidrofilnosti nakon tretmana u kiseoniku, što se događa kako zbog fizičkog nagrivanja uzorka tako i zbog implementacije polarnih kiseonikovih grupa na površinu tkanine. Kao što se vidi iz tabele 4.3.1, visok sadržaj kiseonika na površini uzorka se održava čak i posle funkcionalizacije površine u plazmi amonijaka. Izlaganje uzorka prvo kiseoničnoj pa zatim NH_3 plazmi dovodi do određenog pada u hidrofilnosti jer je vreme apsorpcije od 0,95 s skoro tri puta veće u odnosu na uzorak koji bio tretiran samo kiseonikom ali je i dalje značajno manje od netretiranog uzorka. Iz rezultata koji su prikazani u tabelama 4.3.1 i 4.3.2 može da se zaključi da će tkanine koje su prošle prvo kroz tretman u kiseoničnoj plazmi pa zatim kroz funkcionalizaciju u plazmi amonijaka imati površinu koja je izrazito hidrofilna a na kojoj se takođe nalazi i azot. Ovakva kombinacija osobina bi trebalo da olakšava adsorpciju mikrokapsula.



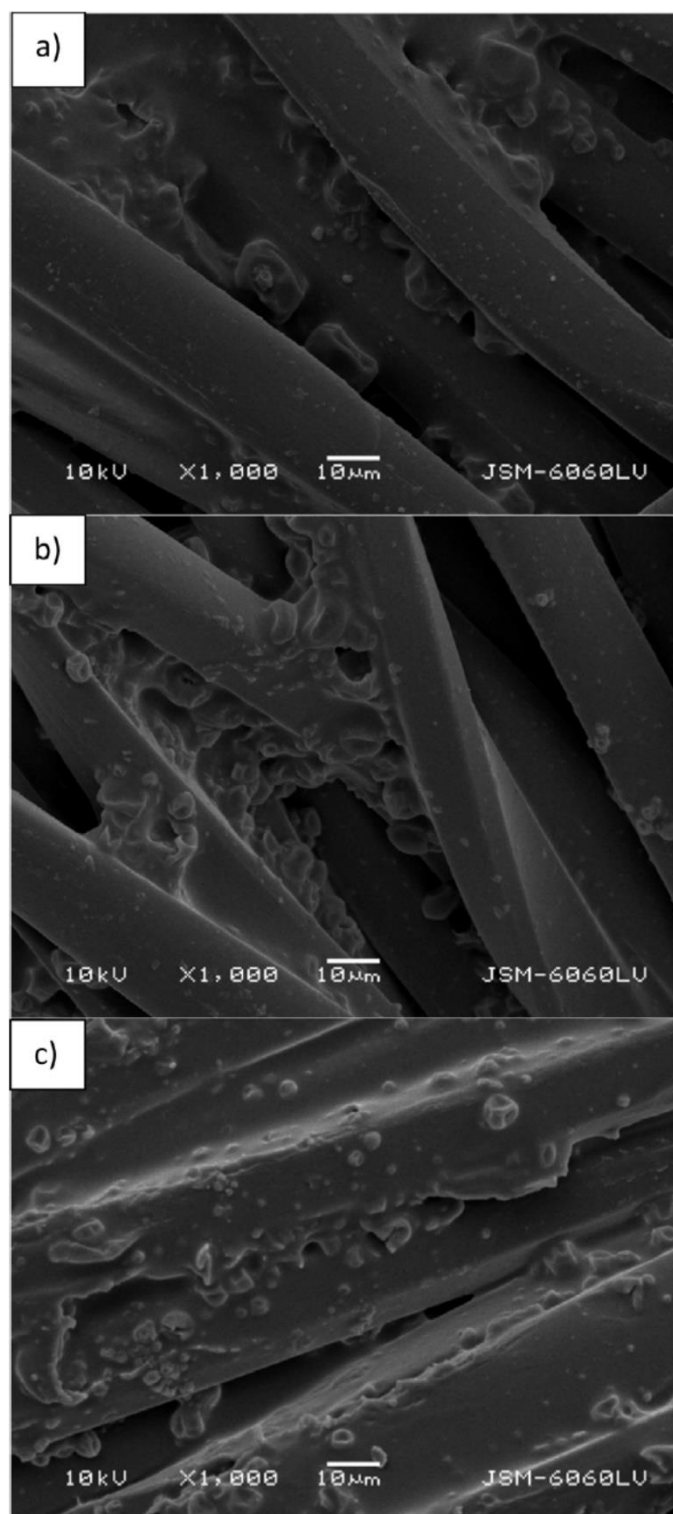
Slika 4.3.2 Snimci uzoraka napravljeni elektronskim mikroskopom (SEM) i to a) netretirani uzorci, b) tretirani 100 s u O_2 a zatim 3 s u NH_3 , c) 100 s O_2 i 243 s NH_3 i d) 200 s O_2 i 243 s NH_3 .

Snimci uzoraka koji su napravljeni elektronskim mikroskopom (SEM) su prikazani na slici 4.3.2. U gornjem levom delu slike (4.3.2 a)) je prikazan netretirani uzorak. Zanimljivo je da su na površini vlakna PET tkanine vidljive nečistoće. Na slikama 4.3.2 b) i c) su prikazani snimci uzoraka koji su tretirani 100 s u kiseoniku a potom 3 odnosno 243 s u amonijaku. Može da se primeti da je tretmanom postignuto čišćenje uzoraka i da je ono bilo uspešnije nakon dužeg tretmana. Morfološke

Zaključak

promene površine uzoraka, kao posledica nagrizanja, su jasno vidljive tek na uzorcima koji su kiseoniku proveli 200 s u kiseoniku i još 243 s u amonijaku i one su predstavljene na slici 4.3.2 d).

Uzorci su snimljeni elektronskim mikroskopom i nakon što su na njih nanete mikrokapsule a rezultat je prikazan na slici 4.3.3. Predstavljani su netretirani uzorak (na slici 4.3.3 a)), uzorak koji je tretiran 100 s u kiseoniku i zatim 243 s u amonijaku (4.3.3 b)) i uzorak koji je tretiran 200 s u kiseoniku i zatim 234 s u amonijaku. Omotač mikrokapsula sa površinom PET tkanine može da interaguje samo ukoliko se na njegovoj površini nalaze reaktivne grupe koje bi se kovalentnom vezom spojile sa funkcionalnim grupama na površini uzorka. Zbog toga nije iznenađenje što je najmanje mikrokapsula adsorbovano na netretiranom uzorku (4.3.3 a)). S obzirom na to da se nakon tretmana povećava količina funkcionalnih grupa na površini vlakana ali i da sam uzorak postaje znatno hidrofilniji, što olakšava svaku vrstu bojenja, na tretiranim uzorcima će broj mikrokapsula biti znatno veći. Na slici 4.3.3 može da se primeti da je uzorak koji je kiseonikom tretiran 200 s adsorbovao nešto više mikrokapsula od uzorka koji mu je bio izložen samo 100 s.

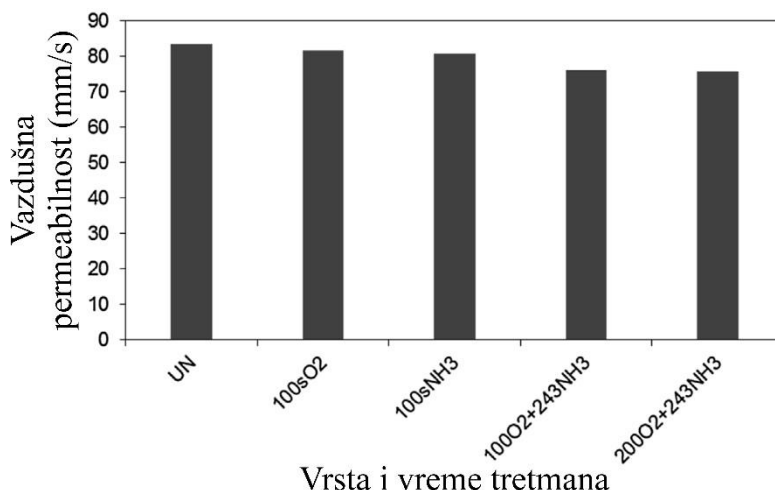


Slika 4.3.3 Snimci uzoraka napravljeni elektronskim mikroskopom (SEM) nakon procedure nanošenja mikrokapsula: a) netretirani uzorak, b) 100 s O_2 i 243 s NH_3 i c) 200 s O_2 i 243 s NH_3 .

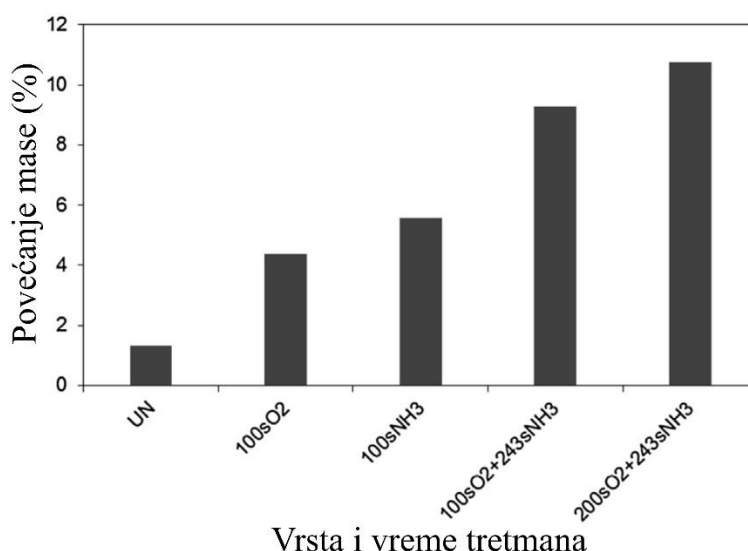
Sposobnost uzoraka da propuste vazduh, odnosno vazдушna permeabilnost je prikazana na slici 4.3.4. Najpropusniji je bio uzorak koji nije bio tretiran (UN). Posle tretmana samo u kiseoniku permeabilnost je opala za 2,13 % dok je nakon tretmana u amonijaku taj pad iznosio 3,21 %. Vazдушna permeabilnost je značajnije opala nakon kombinovanog tretmana u oba gasa i bila je najmanja, 9,56 % manja od početne, posle 200 s kiseoničnog i 243 s NH_3 tretmana. Ovi rezultati su očekivani ukoliko se pogleda povećanje mase uzorka nakon nanošenja mikrokapsula koje je, u

Zaključak

zavisnosti od vrste tretmana, prikazano na slici 4.3.5. Netretirani uzorak je svoju masu povećao za svega 1,31 % dok je uzorak koji je tretiran 200 s u kiseoniku pa zatim 243 s u amonijaku povećao masu za skoro 11 %. Više dodate mase znači da se na uzorku nalazi veći broj mikrokapsula koje mogu da popune sitne otvore u strukturi tkanine i time blokiraju protok vazduha kroz nju, što je i pokazano na slici 4.3.4.



Slika 4.3.4 Vazдушna permeabilnost uzoraka testirana sa padom pritiska od 100 Pa za uzorke koji su tretirani po 100 s samo u kiseoniku ili samo amonijaku i one koji su tretirani po 243 s u amonijaku nakon tretmana od 100 ili 200 s u kiseoniku. UN – uzorak netretiran.

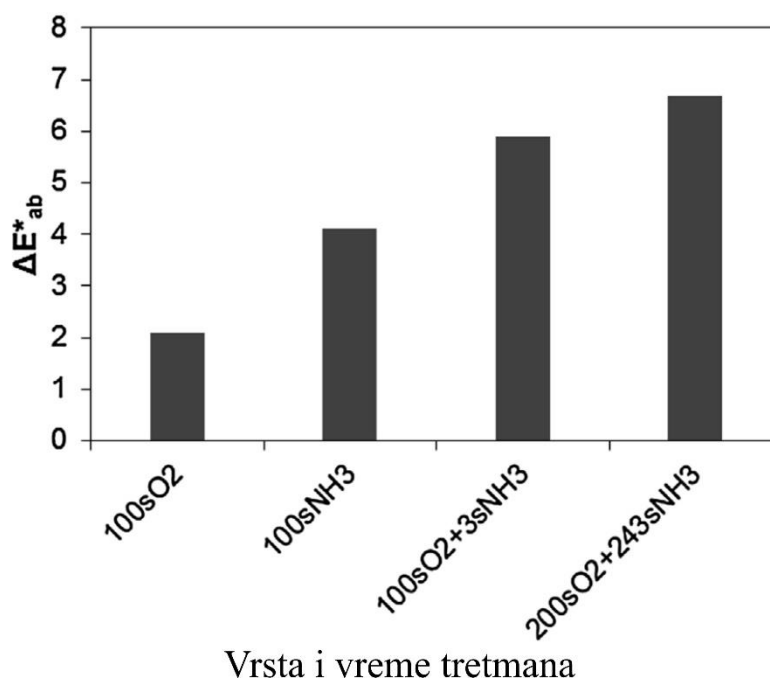


Slika 4.3.5 Povećanje mase tkanine nakon adsorpcije mikrokapsule za uzorke koji su tretirani po 100 s samo u kiseoniku ili samo amonijaku i one koji su tretirani po 243 s u amonijaku nakon tretmana od 100 ili 200 s u kiseoniku. UN – uzorak netretiran.

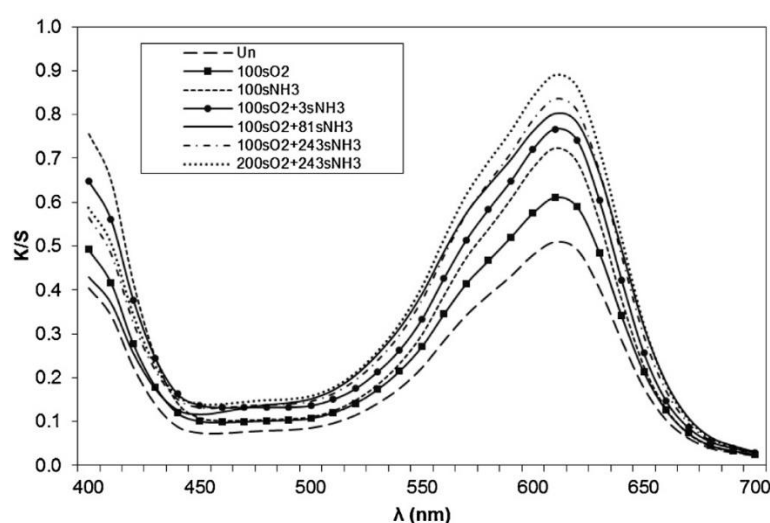
Uspešnost tretmana, odnosno kvalitet apsorpcije mikrokapsula, može da se proceni i preko promene boje uzoraka. U odnosu na netretiran uzorak, svi oni koji su tretirani će imati boju koja se prema CIELAB sistemu opisuje kao tamnija (L^* vrednost), malo više zelena (a^* - osa) i nešto žuća (b^* - osa). Međutim, najverodostojniji test uspešnosti tretmana UV-osetljivim mikrokapsulama se dobija ako se izmeri promena boje tkanine, ΔE_{ab}^* , pre i posle izlaganja ultraljubičastoj svetlosti. Na

Zaključak

ovaj način se proveravaju i fotokromne performanse samih mikrokapsula. Ukoliko je ova promena veća to znači da fotokromna boja ima veću sposobnost da, nakon izlaganja UV zračenju, re-aranžiranjem veza među atomima, promeni boju bezbojnom molekulom, odnosno, u našem slučaju, da je količina mikrokapsula na uzorku veća. Na slici 4.3.6 je prikazana promena boje tretiranih uzoraka u odnosu na netretirane. Najmanja razlika se uočava na uzorcima koji su tretirani samo u kiseoničnoj plazmi. Skoro dvostruko veća razlika je vidljiva na tkanini koja je tretirana samo u amonijaku dok se najveća razlika u boji vidi na uzorcima koji su posle 200 s tretmana u kiseoniku tretirani još 243 s u amonijaku. U tim uzorcima je, kao što je prikazano u tabeli 4.3.1, i najveća koncentracija azota na površini. S obzirom na to da se ΔE_{ab}^* nalazi u opsegu od 2 do 7, ove promene u boji su vidljive i ljudskom oku.

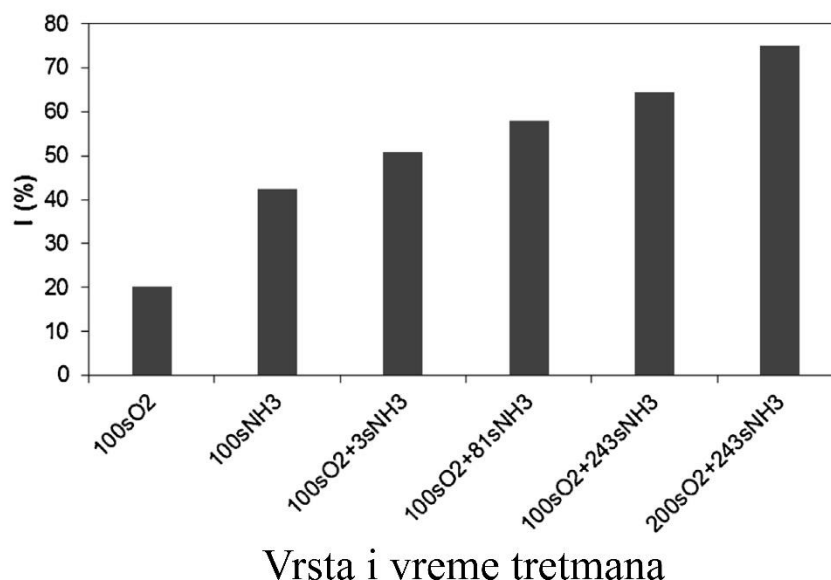


Slika 4.3.6 Promena boje ΔE_{ab}^* tretiranih uzoraka u odnosu na netretirane, prema CIELAB sistemu, nakon izlaganja UV zračenju.



Slika 4.3.7 K/S vrednosti, odnosno jačina boje, tretiranih i netretiranih uzoraka nakon izlaganja UV zračenju.

Iako se iz predstavljenih rezultata jasno vidi da je postupak nanošenja mikrokapsula uspešan, radi kompletnosti predstavljamo i poređenja K/S vrednosti tretiranih i netretiranih uzoraka, slika 4.3.7 i promenu dubine boje tretiranih uzoraka u odnosu na netretirani, slika 4.3.8. Jačinom boje, odnosno K/S vrednošću, se opisuje sposobnost uzoraka da svetlost apsorbuju ili reflektuju. Ukoliko je ova vrednost veća to znači da se na njemu nalazi više sredstva za bojenje, odnosno u našem slučaju mikrokapsula. U predstavljenim rezultatima, za uzorke koji su izloženi UV zračenju, se skok K/S vrednosti pojavljuje na talasnoj dužini od 610 nm, jer boja koja se nalazi u kapsulama (ITOFINISH UV) ima jaku apsorpciju upravo na ovoj talasnoj dužini. Kao što je i očekivano, najmanji intenzitet ovog lokalnog maksimuma imaju uzorci koji nisu tretirani. Sledeći po intenzitetu su uzorci koji su tretirani samo u kiseoniku dok je za uzorke koji su tretirani samo u amonijaku ova vrednost značajno veća. Kod uzoraka koji su tretirani u oba gasa će vrednost maksimuma K/S vrednosti biti veća ukoliko je tretman u amonijaku bio duži. Najviša vrednost je, ipak, zabeležena za uzorke koji su bili tretirani 200 s u kiseoniku i posle toga još 243 s u amonijaku.



Slika 4.3.8 Promena dubina boje, I, tretiranih uzoraka u odnosu na netretirani izražena u procentima.

Promena dubina boje tretiranih uzoraka u odnosu na netretirani, slika 4.3.8, iznosi 20 % već nakon tretmana od 100 s samo u kiseoniku dok nakon tretmana samo u amonijaku ona iznosi oko 40 %. Iz ovih rezultata se, takođe, može videti da se najveća razlika postiže ukoliko se tretman obavi prvo u kiseoniku pa zatim u azotu. Ukoliko se posle O₂ tretmana uzorak tretira samo tri sekunde u amonijaku, poboljšanje iznosi već oko 50 što je više nego dupla razlika u odnosu na tretman samo u kiseoniku. Ova razlika će biti sve veća ukoliko je uzorak bio duže tretiran u amonijaku i dostiže maksimalnih 75 % za tretman od 200 s O₂ + 243 s NH₃.

4.3.3 ZAKLJUČAK

U ovom poglavlju smo predstavili metod za poboljšanje apsorpcije UV responsivnih mikrokapsula na površinu veštačke PET tkanine. Iz literature je poznato da se posle tretmana u kiseoničnoj plazmi bilo kakvo bojenje tkanina obavlja uspešnije zbog povećanja hidrofilnosti površine i zbog postojanja polarnih kiseonikovih grupa. Takođe, nanošenje mikrokapsula je uspešnije

na površini na kojoj se nalaze funkcionalne azotove grupe. Kako bi objedinili ove faktore pretpostavili smo da bi se apsorpcija povećala ukoliko se tkanina tretira prvo u kiseoniku a zatim i u amonijaku. Merenjem vremena potrebnog za apsorpciju vode smo potvrdili povećanje hidrofilnosti samo nakon tretmana u kiseoniku. Merenjem promene mase uzoraka, njihove vazdušne permeabilnosti ali i snimcima elektronskim mikroskopom (SEM) ustanovili smo da do najveće apsorpcije mikrokapsula dolazi nakon najdužih tretmana, odnosno nakon 200 s izlaganja kiseoniku koje je praćeno sa još 243 s tretmana u amonijaku. Ovi rezultati su potvrđeni testovima promene boje nakon izlaganja tkanine UV zračenju. Promene dubine boje, K/S vrednosti i ΔE_{ab}^* su takođe bili najintenzivniji nakon pomenutih uslova tretmana. Bitno je naglasiti da se veće razlike primećuju povećanjem NH_3 tretmana nego dupliranjem vremena izlaganja kiseoniku.

4.4 ZAKLJUČAK

Četvrta glava disertacije bila je posvećena reaktoru koji je konstruisan tako da se izvor aktivnih čestica ne nalazi u njegovoj zapremini. Koncentracija atomskog kiseonika je merena na tri različite pozicije a ispitano je i kako ona zavisi od širine konusa na kraju cevi kojom se gasovi uvode u komoru. Tokom ovih merenja je kao radni gas korišćen čist kiseonik. Dodatno, predstavljen je i metod za poboljšanje apsorpcije mirisnih mikrokapsula na površinu tekstilnih uzoraka.

Pokazano da je koncentracija O atoma neravnomerna u unutrašnjosti reaktora i da u najvećoj meri zavisi od protoka radnog gasa. Najviše atoma je detektovano na poziciji koja je najbliža centralnom toku gasova. Manja koncentracija je izmerena na poziciji koja se nalazi u nivou otvora za uvod gasova jer, zbog geometrije reaktora, atomi ne mogu lako da stignu do nje. Odnosno treba da pređu veliki put tokom kog dožive i veliki broj sudara. U određenom broju sudara dolazi do rekombinacije kojom se broj atoma smanjuje. Najmanja koncentracija je izmerena na najnižoj poziciji jer se ona nalazi u blizini donje, metalne, ploče reaktora koja se ponaša kao ponor za atome.

U dogovoru sa kolegama sa Tehnološkog fakulteta iz Ljubljane tretman tkanine je rađen prvo u kiseoniku a zatim, bez otvaranja komore i vađena uzorka, u amonijaku. Kombinovanim tretmanom su postignuti značajno bolji rezultati nego pojedinačnim tretmanima u kiseoniku ili amonijaku. Došlo je do poboljšanja fizičkih osobina materijala i uspešnije apsorpcije mikrokapsula a promene su bile utoliko veće ukoliko je tretman duže trajao. Poređenjem efekata koji na uzorke ostavlja tretman kiseonikom i amonijakom je zaključeno da do značajnijih promena dolazi ukoliko se produži vreme izlaganja amonijaku.

5 ZAKLJUČAK

Istraživanja čiji su rezultati predstavljani u ovoj disertaciji imala su za cilj, pre svega, produbljivanje znanja o fundamentalnim procesima u pražnjenjima na niskom pritisku. Akcenat je bio na električnim osobinama sistema i interakciji plazme sa površinama. Dodatno je ispitan efekat koji ovakva pražnjenja imaju na termalno osetljive uzorke poput semena biljaka i tekstila, a imajući u vidu veliki potencijal za primenu u industriji, ispitivani su uslovi u kojima se željeni efekti tretmana postižu sa najmanjim utroškom vremena i energije. Eksperimenti su rađeni u tri različita tipa reaktora i svakome od njih je bila posvećena jedna glava disertacije.

Asimetričnom reaktoru velike zapremine i cilindrične simetrije je bila posvećena druga glava. Istraživanja su rađena za dve različite dimenzije uzemljenih elektroda čime je omogućeno da se ispita efekat odnosa površine uzemljene i napajane elektrode na osobine pražnjenja. Dvodimenzionalnom simulacijom je ustanovljeno da prisustvo dodatne elektrode, manjeg poluprečnika, neće značajno da utiče na količinu i brzinu gasova u centralnom delu reaktora. Merenjem električnih osobina je pokazano da smanjivanje prečnika uzemljene elektrode dovodi do smanjivanja RMS vrednosti napona i efikasnosti predaje snage plazmi ali da će RMS vrednosti struje biti veće. Takođe, dolazi do porasta drugog harmonika strujnog signala. Zaključili smo još da u uslovima velikog pritiska i male primenjene snage, kada je aktivna oblast plazme skoncentrisana oko napajane elektrode, ulogu uzemljene elektrode preuzima neutralni gas. Pored toga što je promenjena površina uzemljene elektrode, na merenja masenim spektrometrom značajno utiče i relativna pozicija otvora za uzorkovanje. Tokom merenja sa uzemljenom elektrodom velikog poluprečnika otvor se nalazio u aktivnoj zoni pražnjenja dok je u drugom slučaju on bio u nivou površine uzemljene elektrode. Primenom metode masene spektrometrije praga za jonizaciju je pokazano da se u aktivnom delu pražnjenja nalazi veliki broj pobuđenih molekula kiseonika i nešto manji broj pobuđenih atoma. Međutim, u blizini uzemljenog zida komore je broj pobuđenih molekula značajno manji dok pobuđeni atomi nisu ni detektovani. Time je pokazano da je tokom tretmana, u kojima se zahteva prisustvo pobuđenih čestica, uzorke potrebno postaviti na provodno postolje čime bi se približili aktivnoj oblasti pražnjenja. Koncentracija atomskog kiseonika i stepen disocijacije su procenjeni primenom metode optičke aktinometrije, analizom spektara koji su snimljeni kako sa prednje tako i sa boče strane komore. Ovom metodom je izmeren veći stepen disocijacije nego primenom masene spektrometrije. Razlika postoji zbog suštinski drugačijeg načina merenja. Masena spektrometrija je lokalna metoda, merenje se obavlja u samoj plazmi, dok je aktinometrija beskontaktna, optička metoda, a rezultat predstavlja usrednjenu i vremenski integrisanu vrednost duž vidnog polja.

U asimetričnom reaktoru je tretirano seme caričinog drveta kako bi se procenio efekat plazme na aktivnost enzima katalaze u ranim fazama klijanja. Odvojeno su mereni koncentracija i aktivnost enzima tokom 4 dana klijanja. Pokazano je da tokom prva tri dana dolazi do velikih fluktuacija ali da će nakon četvrtog, poslednjeg dana klijanja, kako aktivnost katalaze tako i njena koncentracija biti veća u onim mladicama čije je seme duže tretirano. Pored vremena izlaganja plazmi važno je i na kom je pritisku tretman rađen. Pokazano je da se tretmanom semena caričinog drveta na višem pritisku postiže veća aktivnost i koncentracija katalaze poslednjeg dana klijanja. Pored pomenutog, tretirano je i seme komercijalnih vrsta biljaka sa ciljem povećanja klijavosti i uklanjanja patogena. Pokazano je da se pažljivim odabirom pritiska, snage i vremena tretmana može postići poboljšanje i kod industrijskog semena koje već ima visok stepen klijavosti. Takođe, u određenom opsegu parametara tretmana, moguće je i značajno smanjiti stepen infekcije. Međutim, ukoliko su uslovi previše intenzivni ili je vreme tretiranja predugačko, dolazi do oštećenja površine semena što može da dovede do pada klijavosti i do povećanja stepena infekcije. U ovakvom reaktoru su tretirani i uzorci pamučne tkanine sa ciljem nanošenja mirisnih mikrokapsula. Upoređeni su efekti koje na pamučnu tkaninu imaju kiseonična i azotna plazma. Na većinu fizičkih osobina uzoraka su oba radna gasa imala veoma sličan efekat, a razlike u odnosu na netretirane uzorke su bile velike. Veće promene

u morfologiji uzoraka su primećene nakon tretmana kiseoničnom plazmom dok je nanošenje mikrokapsula bilo uspješnije na onim uzorcima koji su tretirani u azotu.

Treća glava ove disertacije je bila posvećena analizi pražnjenja i tretmanima u reaktoru plan paralelne geometrije u kome je moguće podešavati rastojanje između uzemljene i napajane elektrode. Električne osobine su, takođe, ispitivane derivativnim sondama. U svim uslovima pražnjenja je strujni signal imao oblik koji je u velikoj meri odstupao od oblika pravilne sinusoide. Analizom frekventnog sastava strujnog signala je ustanovljeno da do toga dolazi zbog intenziteta drugog harmonika koji je bio jednak ili veći od intenziteta harmonika na osnovnoj frekvenciji. Podsetimo se da je smanjenjem površine uzemljene elektrode u asimetričnom reaktoru takođe došlo do „izobličavanja“ strujnog signala zbog porasta intenziteta drugog harmonika. Imajući ovo u vidu, nameće se zaključak da intenzitet drugog harmonika zavisi od odnosa površina uzemljene i napajane elektrode, odnosno da će on biti veći ukoliko je pomenuti odnos manji. U ovakvoj vrsti reaktora, RMS vrednosti struje i napona ne zavise mnogo od rastojanja između elektroda. Efikasnost predaje snage plazmi je, ipak, za najveći opseg parametara nešto veća kada je rastojanje između elektroda bilo veće. Ovakav sistem je, po tom pitanju, manje efikasan od asimetričnog reaktora.

Ispitivanje plan paralelnog reaktora metodom optičke emisije spektroskopije je rađeno kako bi se procenilo u kojoj meri tretirani uzorak može da utiče na osobine plazme. Poređenjem evolucije emisije azotovih linija tokom pražnjenja sa i bez pamučnog uzorka u azotnoj plazmi je primećeno da se intenzitet emisije ne menja ili, zbog grejanja, polako raste kada u komori nema uzorka. Ukoliko je u komori bio uzorak, emisija je bila intenzivnija. Takođe je bio primetan nagli porast u prvim trenucima tretmana koji je, nakon dostignutog maksimuma, bio praćen postepenim padom emisije. Poređenjem emisije tokom tretmana uzoraka od materijala koji su znatno manje hidrofilni, PET tkanine i stakla, pretpostavljeno je da uzrok specifične evolucije azotove linije tokom tretmana pamučnog uzorka leži u količini vode koji uzorak unese u komoru a koja na plazma hemiju utiče tako što olakšava pobuđivanje N_2 molekula. Pretpostavka je delom potvrđena jer je emisiona traka OH radikala primetna samo tokom tretmana pamuka. Emisija ovog radikala je upoređena tokom pražnjenja bez uzorka, tokom tretmana uzorka koji je u vakuumu ostao sat vremena i tokom standardnog tretmana uzorka. Emisija OH trake je bila manja tokom tretmana uzorka koji je proveo sat vremena u vakuumu ali je i tada bila veća nego kada u komori nije bilo uzorka. Treba imati u vidu da u hemijskoj strukturi pamuka postoje OH grupe koje je delovanjem plazme moguće odvojiti od površine materijala. Promene u spektru tokom pražnjenja sa i bez uzorka su značajno manje u argonskoj plazmi. Međutim i tokom pražnjenja u argonu je detektovano prisustvo molekula azota koji u plazmu ulaze desorpcijom sa zidova reaktora. Uniformnost pražnjenja je ispitana Langmirovom sondom merenjima na različitim udaljenostima od centralne ose sistema. Pokazano je da temperatura elektrona zavisi samo od snage i pritiska a da je praktično nezavisna od rastojanja od centralne ose. Međutim, koncentracija elektrona i plazmeni potencijal su u oblasti između ivica elektroda bili mnogo manji nego u centralnom delu reaktora.

Tretman pamučnih uzoraka je rađen u plan paralelnom reaktoru i sa ciljem nanošenja mikrokapsula na njegovu površinu. Tretman je rađen u azotu a rezultati su poređeni sa uzorcima koji nisu uopšte tretirani i sa uzorcima koji su bez uključivanja plazme bili izloženi niskom pritisku u azotu. Efikasnost nanošenja mikrokapsula je bila veća tokom tretmana sa većim rastojanjem između elektroda, što su i uslovi u kojima je predaja snage plazmi bila efikasnija. Pokazano je, kao i tokom tretmana semena u asimetričnom reaktoru, da prevelika snaga može da dovede do oštećenja uzoraka. Na velikoj snazi, tekstilni uzorak je požuteo. FTIR analizom uzoraka je pokazano da tretmanom u azotnoj plazmi dolazi do pojave karbonilnih i N-H grupa na tretiranoj površini. Međutim, N-H grupe su se pojavile i u onim uzorcima koji nisu bili u plazmi ali su proveli određeno vreme na niskom pritisku u azotu. Elektronskim mikroskopom je potvrđen veći broj mikrokapsula u tretiranim uzorcima u odnosu na netretirane.

U poslednjem reaktoru koji je analiziran tokom izrade ove disertacije gasovi se pobuđuju mikrotalasnim surfatronom a u komoru se uvode pomoću staklene cevi. Ovom reaktoru je posvećena

Zaključak

četvrta glava disertacije. Katalitičkom sondom je merena koncentracija atomskog kiseonika na tri specifične pozicije dok su za uvod gasova korišćene cevi koje na svom kraju imaju konuse različitih dimenzija. Pokazano je da je koncentracija O atoma vrlo neravnomerna u zapremini reaktora i da, za fiksirane pozicije, u najvećoj meri zavisi od protoka gasa a u nešto manjoj meri i od dimenzija konusa na kraju cevi za uvod gasova. Na dve od tri pozicije se povećanjem protoka, za fiksnu snagu, postiže porast koncentracije O atoma do određene vrednosti nakon koje ona polako opada. Međutim, na poziciji koja je najbliža donjoj, aluminijskoj, ploči reaktora zavisnost od protoka ima dvostruki maksimum a ukupne koncentracije su najmanje. Mala količina O atoma je na ovoj poziciji izmerena zbog toga što se površina aluminijuma, zbog rekombinacije, ponaša kao ponor za atome.

Tretmanima tekstila, takođe sa ciljem nanošenja mikrokapsula, u ovom reaktoru je pokazano da se najbolji rezultati postižu ukoliko se uzorci prvo izlože kiseoniku kako bi se površina aktivirala a zatim amonijaku kako bi se na nju ugradile funkcionalne grupe azota. Iako je do porasta hidrofilnosti dolazilo samo nakon tretmana u kiseoniku, veća efikasnost nanošenja mikro kapsula se postiže dužim vremena tretmana u amonijaku nego produžavanjem kiseoničnog tretmana.

Zaključak

6 LITERATURA

- [1] D. Mihailović *et al.*, “Improved properties of oxygen and argon RF plasma-activated polyester fabrics loaded with TiO₂ nanoparticles,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 2, no. 6, pp. 1700–1706, Jun. 2010, doi: 10.1021/am100209n.
- [2] I. Filatova, V. Azharonok, V. Lushkevich, A. Zhukovsky, G. Gadzhieva, and K. Spasi, “Plasma seeds treatment as a promising technique for seed germination improvement,” *31st ICPIG*, pp. 4–7, 2013.
- [3] T. Makabe and Z. Petrović, *Plasma electronics: Applications in microelectronic device fabrication*. Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
- [4] F. Chen and J. Chang, *Lecture notes on principles of plasma processing*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [5] A. Fridman, *Plasma Chemistry*. Cambridge University Press, 2008.
- [6] M. Lieberman, A. and A. Lichtenberg, J., *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. John Wiley & Sons, Inc.
- [7] Z. Donko, P. Hartmann, and G. J. Kalman, “Strongly Coupled Plasma Liquids,” pp. 1–10, Oct. 2007, [Online]. Available: <http://arxiv.org/abs/0710.5229>.
- [8] K. Chaudhary, S. Z. H. Rizvi, and J. Ali, “Laser-Induced Plasma and its Applications,” *Plasma Sci. Technol. - Prog. Phys. States Chem. React.*, 2016, doi: 10.5772/61784.
- [9] Y. P. Raizer, *Gas Discharge Physics*. New York: Springer-Verlag, 1991.
- [10] N. Škoro, D. Marić, G. Malović, W. G. Graham, and Z. L. Petrović, “Electrical breakdown in water vapor,” *Phys. Rev. E - Stat. Nonlinear, Soft Matter Phys.*, vol. 84, no. 5, pp. 1–4, 2011, doi: 10.1103/PhysRevE.84.055401.
- [11] T. Lafleur, P. Chabert, and J. P. Booth, “Electron heating in capacitively coupled plasmas revisited,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 23, no. 3, 2014, doi: 10.1088/0963-0252/23/3/035010.
- [12] O. A. Popov and V. A. Godyak, “Power dissipated in low-pressure radio-frequency discharge plasmas,” *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 1, pp. 53–58, 1985, doi: 10.1063/1.335395.
- [13] B. G. Heil, R. P. Brinkmann, and U. Czarnetzki, “The gain and loss of energy by electrons in the RF-CCP sheath,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 8, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/8/085205.
- [14] D. O’Connell, T. Gans, D. Vender, U. Czarnetzki, and R. Boswell, “Plasma ionization through wave-particle interaction in a capacitively coupled radio-frequency discharge,” *Phys. Plasmas*, vol. 14, no. 3, 2007, doi: 10.1063/1.2717889.
- [15] T. Mussenbrock, R. P. Brinkmann, M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, and E. Kawamura, “Enhancement of ohmic and stochastic heating by resonance effects in capacitive radio frequency discharges: A theoretical approach,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 101, no. 8, pp. 1–4, 2008, doi: 10.1103/PhysRevLett.101.085004.
- [16] J. K. Olthoff and K. E. Greenberg, “The Gaseous Electronics Conference RF Reference Cell - An Introduction,” *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, vol. 100, no. 4, p. 327, 1995, doi: 10.6028/jres.100.025.
- [17] P. J. Hargis *et al.*, “The Gaseous Electronics Conference radio-frequency reference cell: A defined parallel-plate radio-frequency system for experimental and theoretical studies of

plasma-processing discharges,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 65, no. 1, pp. 140–154, 1994, doi: 10.1063/1.1144770.

- [18] J. Griffiths, “A brief history of mass spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 15, pp. 5678–5683, 2008, doi: 10.1021/ac8013065.
- [19] J. Benedikt, A. Hecimovic, D. Ellerweg, and A. Von Keudell, “Quadrupole mass spectrometry of reactive plasmas,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 40, 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/40/403001.
- [20] E. de Hoffmann, “Mass Spectrometry,” in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 1040, no. 2, Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005, pp. 1–4.
- [21] G. L. Glish and R. W. Vachet, “The basics of mass spectrometry in the twenty-first century,” *Nat. Rev. Drug Discov.*, vol. 2, no. 2, pp. 140–150, 2003, doi: 10.1038/nrd1011.
- [22] J. B. Fenn, M. Menn, N. C. K. Meng, S. F. Wong, and C. M. Witehouse, “ChemInform Abstract: Electrospray Ionization for Mass Spectrometry of Large Biomolecules,” *ChemInform*, vol. 21, no. 5, Jan. 1990, doi: 10.1002/chin.199005359.
- [23] M. Karas and F. Hillenkamp, “Laser Desorption Ionization of Proteins with Molecular Masses Exceeding 10 000 Daltons,” *Anal. Chem.*, vol. 60, no. 20, pp. 2299–2301, 1988, doi: 10.1021/ac00171a028.
- [24] R. D. Smith, X. Cheng, J. E. Brace, S. A. Hofstadler, and G. A. Anderson, “Trapping, detection and reaction of very large single molecular ions by mass spectrometry,” *Nature*, vol. 369, no. 6476, pp. 137–139, 1994, doi: 10.1038/369137a0.
- [25] R. Chen *et al.*, “Trapping, Detection, and Mass Determination of Coliphage T4 DNA Ions of 108 DA by Electrospray Ionization Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 67, no. 7, pp. 1159–1163, 1995, doi: 10.1021/ac00103a004.
- [26] W. Henderson and J. Scott McIndoe, *Mass Spectrometry of Inorganic and Organometallic Compounds*. John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [27] S. Barber *et al.*, “Increased Sensitivity in Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry by Incorporation of a Radio Frequency Ion Funnel,” *Anal. Chem.*, vol. 84, no. 12, pp. 5387–5391, Jun. 2012, doi: 10.1021/ac300894t.
- [28] K. Tanaka *et al.*, “Protein and polymer analyses up to m/z 100 000 by laser ionization time-of-flight mass spectrometry,” *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, vol. 2, no. 8, pp. 151–153, Aug. 1988, doi: 10.1002/rcm.1290020802.
- [29] M. Yamashita and J. B. Fenn, “Negative ion production with the electrospray ion source,” *J. Phys. Chem.*, vol. 88, no. 20, pp. 4671–4675, 1984, doi: 10.1021/j150664a046.
- [30] S. N. Foner and R. L. Hudson, “Mass Spectrometric Studies of Metastable Nitrogen Atoms and Molecules in Active Nitrogen,” *J. Chem. Phys.*, vol. 37, no. 8, pp. 1662–1667, Oct. 1962, doi: 10.1063/1.1733356.
- [31] D. W. Kang, H. L. Kim, and C. H. Kwon, “Determination of the accurate ionization energy and cationic structure of cyanopyrazine by one-photon mass-analyzed threshold ionization spectroscopy,” *Int. J. Mass Spectrom.*, vol. 397–398, pp. 52–57, 2016, doi: 10.1016/j.ijms.2016.02.002.
- [32] R. E. Fox, W. M. Hickam, D. J. Grove, and T. Kjeldaas, “Ionization in a mass spectrometer by monoenergetic electrons,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 26, no. 12, pp. 1101–1107, 1955, doi: 10.1063/1.1715198.

- [33] J. Pulpytel, F. Arefi-Khonsari, and W. Morscheidt, "Threshold ionization mass spectrometry study of singlet molecular oxygen in the deposition of SnO₂ by PACVD," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 38, no. 9, pp. 1390–1395, 2005, doi: 10.1088/0022-3727/38/9/010.
- [34] S. Agarwal, B. Hoex, M. C. M. Van De Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil, "Absolute densities of N and excited N₂ in a N₂ plasma," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 24, pp. 4918–4920, 2003, doi: 10.1063/1.1630843.
- [35] S. Agarwal, G. W. W. Quax, M. C. M. van de Sanden, D. Maroudas, and E. S. Aydil, "Measurement of absolute radical densities in a plasma using modulated-beam line-of-sight threshold ionization mass spectrometry," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 22, no. 1, pp. 71–81, 2004, doi: 10.1116/1.1627767.
- [36] G. Willems, J. Benedikt, and A. Von Keudell, "Absolutely calibrated mass spectrometry measurement of reactive and stable plasma chemistry products in the effluent of a He/H₂O atmospheric plasma," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no. 33, 2017, doi: 10.1088/1361-6463/aa77ca.
- [37] J. Benedikt, S. Agarwal, D. Eijkman, W. Vandamme, M. Creatore, and M. C. M. van de Sanden, "Threshold ionization mass spectrometry of reactive species in remote Ar/C₂H₂ expanding thermal plasma," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 23, no. 5, pp. 1400–1412, 2005, doi: 10.1116/1.2006138.
- [38] S. A. Carl, M. Van Poppel, and J. Peeters, "Identification of the $\text{CH} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH(A)} + \text{CO}$ Reaction as the Source of OH(A–X) Chemiluminescence in $\text{C}_2\text{H}_2/\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Atomic Flames and Determination of Its Absolute Rate Constant over the Range $T = 296$ to 511 K ," *J. Phys. Chem. A*, vol. 107, no. 50, pp. 11001–11007, Dec. 2003, doi: 10.1021/jp035568j.
- [39] S. Davies, J. A. Rees, and D. L. Seymour, "Threshold ionisation mass spectrometry (TIMS): A complementary quantitative technique to conventional mass resolved mass spectrometry," *Vacuum*, vol. 101, pp. 416–422, 2014, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.06.004.
- [40] M. Sode, T. Schwarz-Selinger, W. Jacob, and H. Kersten, "Wall loss of atomic nitrogen determined by ionization threshold mass spectrometry," *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 19, pp. 1–14, 2014, doi: 10.1063/1.4902063.
- [41] M. A. Sobolewski, "Electrical Characteristics of Argon Radio Frequency Glow Discharges in an Asymmetric Cell," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 23, no. 6, pp. 1006–1022, 1995, doi: 10.1109/27.476490.
- [42] M. A. Sobolewski, "Electrical characterization of radio-frequency discharges in the Gaseous Electronics Conference Reference Cell," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 10, no. 6, pp. 3550–3562, 1992, doi: 10.1116/1.577783.
- [43] P. A. Miller, H. Anderson, and M. P. Splichal, "Electrical isolation of radio-frequency plasma discharges," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 3, pp. 1171–1176, 1992, doi: 10.1063/1.351283.
- [44] P. A. Miller, "Electrical characterization of rf plasmas.pdf," vol. 1594, pp. 179–188, 1991.
- [45] N. Puač, Z. L. Petrović, M. Radetić, and A. Djordjević, "Low Pressure RF Capacitively Coupled Plasma Reactor for Modification of Seeds, Polymers and Textile Fabrics," *Mater. Sci. Forum*, vol. 494, pp. 291–296, Sep. 2005, doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.494.291.
- [46] N. Puač *et al.*, "Measurements of voltage–current characteristics of a plasma needle and its effect on plant cells," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 39, no. 16, pp. 3514–3519, Aug. 2006, doi: 10.1088/0022-3727/39/16/S09.

- [47] V. N. Volynets *et al.*, “Experimental study of spatial nonuniformities in 100MHz capacitively coupled plasma using optical probe,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 26, no. 3, pp. 406–415, 2008, doi: 10.1116/1.2899413.
- [48] W. Pietsch, A. Petit, and A. Briand, “Isotope ratio determination of uranium by optical emission spectroscopy on a laser-produced plasma - basic investigations and analytical results,” *Spectrochim. acta, Part B At. Spectrosc.*, vol. 53, no. 5, pp. 751–761, 1998, doi: 10.1016/S0584-8547(97)00123-7.
- [49] Y. Liou and Y. R. Ma, “Diamond formation in the carbon-hydrogen-oxygen system,” *Diam. Relat. Mater.*, vol. 3, no. 4–6, pp. 573–576, 1994, doi: 10.1016/0925-9635(94)90227-5.
- [50] T. T. Chau, “Optical emission spectra of microwave oxygen plasmas and fabrication of SiO₂ films,” *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.*, vol. 14, no. 1, p. 527, 1996, doi: 10.1116/1.588424.
- [51] H. Lee, Y.-S. Kang, P. S. Lee, and J.-Y. Lee, “Hydrogen plasma treatment on catalytic layer and effect of oxygen additions on plasma enhanced chemical vapor deposition of carbon nanotube,” *J. Alloys Compd.*, vol. 330–332, pp. 569–573, Jan. 2002, doi: 10.1016/S0925-8388(01)01599-7.
- [52] Y. Zhang, Y. Li, Y. Li, S. Yu, H. Li, and J. Zhang, “A novel approach to the pacemaker infection with non-thermal atmospheric pressure plasma,” *Eur. Phys. J. Spec. Top.*, vol. 226, no. 13, pp. 2901–2910, 2017, doi: 10.1140/epjst/e2016-60331-4.
- [53] A. Granier, C. Vallée, A. Goullet, K. Aumaille, and G. Turban, “Experimental investigation of the respective roles of oxygen atoms and electrons in the deposition of SiO₂ in O₂/TEOS helicon plasmas,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 17, no. 5, pp. 2470–2474, 1999, doi: 10.1116/1.581985.
- [54] L. Mochalov *et al.*, “Optical emission spectroscopy of lead sulfide films plasma deposition,” *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 241, 2020, doi: 10.1016/j.saa.2020.118629.
- [55] V. M. Donnelly *et al.*, “Optical plasma emission spectroscopy of etching plasmas used in Si-based semiconductor processing,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3 A, 2002, doi: 10.1088/0963-0252/11/3A/303.
- [56] D. L. Crintea, U. Czarnetzki, S. Iordanova, I. Koleva, and D. Luggenhölscher, “Plasma diagnostics by optical emission spectroscopy on argon and comparison with Thomson scattering,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 4, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/4/045208.
- [57] Z. Chen, V. M. Donnelly, D. J. Economou, L. Chen, M. Funk, and R. Sundararajan, “Measurement of electron temperatures and electron energy distribution functions in dual frequency capacitively coupled CF₄/O₂ plasmas using trace rare gases optical emission spectroscopy,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 27, no. 5, pp. 1159–1165, 2009, doi: 10.1116/1.3179162.
- [58] N. Bibinov, H. Halfmann, and P. Awakowicz, “Determination of the electron energy distribution function via optical emission spectroscopy and a Langmuir probe in an ICP,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, no. 3, 2008, doi: 10.1088/0963-0252/17/3/035004.
- [59] J. W. Coburn and M. Chen, “Optical emission spectroscopy of reactive plasmas: A method for correlating emission intensities to reactive particle density,” *J. Appl. Phys.*, vol. 51, no. 6, pp. 3134–3136, 1980, doi: 10.1063/1.328060.
- [60] W. G. Wang, Y. Xu, Z. C. Geng, Z. W. Liu, and A. M. Zhu, “Determination of atomic

hydrogen density in non-thermal hydrogen plasmas via emission actinometry,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 40, no. 14, pp. 4185–4191, 2007, doi: 10.1088/0022-3727/40/14/013.

- [61] Z. C. Geng, Y. Xu, X. F. Yang, W. G. Wang, and A. M. Zhu, “Atomic hydrogen determination in medium-pressure microwave discharge hydrogen plasmas via emission actinometry,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 14, no. 1, pp. 76–82, 2005, doi: 10.1088/0963-0252/14/1/010.
- [62] S. Saloum, M. Naddaf, and B. Alkhaled, “Active species characterization in RF remote oxygen plasma using actinometry OES and electrical probes,” *Vacuum*, vol. 85, no. 3, pp. 439–442, 2010, doi: 10.1016/j.vacuum.2010.08.007.
- [63] Z. Liu, S. Li, Q. Chen, L. Yang, and Z. Wang, “Measurement of the O₂ dissociation fraction in RF Low pressure O₂/Ar plasma using optical emission spectrometry,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 13, no. 4, pp. 458–461, 2011, doi: 10.1088/1009-0630/13/4/14.
- [64] Y. W. Lee, H. L. Lee, and T. H. Chung, “Dissociation fraction in low-pressure inductively coupled N₂-Ar and O₂-Ar plasmas,” *Curr. Appl. Phys.*, vol. 11, no. 5 SUPPL., pp. S187–S191, 2011, doi: 10.1016/j.cap.2011.03.037.
- [65] N. C. M. Fuller, M. V. Malyshev, V. M. Donnelly, and I. P. Herman, “Characterization of transformer coupled oxygen plasmas by trace rare gases-optical emission spectroscopy and Langmuir probe analysis,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 116–127, May 2000, doi: 10.1088/0963-0252/9/2/304.
- [66] M. V. Malyshev and V. M. Donnelly, “Diagnostics of inductively coupled chlorine plasmas: Measurement of electron and total positive ion densities,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 3, pp. 1130–1137, 2001, doi: 10.1063/1.1381044.
- [67] D. Voloshin, A. Kovalev, Y. Mankelevich, O. Proshina, T. Rakhimova, and A. Vasilieva, “Evaluation of plasma density in RF CCP discharges from ion current to Langmuir probe: Experiment and numerical simulation,” *Eur. Phys. J. D*, vol. 69, no. 1, 2015, doi: 10.1140/epjd/e2014-50313-2.
- [68] M. Fiebrandt, M. Oberberg, and P. Awakowicz, “Comparison of Langmuir probe and multipole resonance probe measurements in argon, hydrogen, nitrogen, and oxygen mixtures in a double ICP discharge,” *J. Appl. Phys.*, vol. 122, no. 1, 2017, doi: 10.1063/1.4991493.
- [69] C. Küllig, T. Wegner, and J. Meichsner, “Spatially resolved Langmuir probe diagnostics in a capacitively coupled radio frequency argon and oxygen plasma,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 24, no. 1, 2015, doi: 10.1088/0963-0252/24/1/015027.
- [70] S. Kechkar, P. Swift, S. Kelly, S. Kumar, S. Daniels, and M. Turner, “Investigation of the electron kinetics in O₂ capacitively coupled plasma with the use of a Langmuir probe,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 26, no. 6, 2017, doi: 10.1088/1361-6595/aa6c90.
- [71] N. Bilik, R. Anthony, B. A. Merritt, E. S. Aydil, and U. R. Kortshagen, “Langmuir probe measurements of electron energy probability functions in dusty plasmas,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 48, no. 10, 2015, doi: 10.1088/0022-3727/48/10/105204.
- [72] A. Agarwal and M. J. Kushner, “Plasma atomic layer etching using conventional plasma equipment,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 27, no. 1, pp. 37–50, 2009, doi: 10.1116/1.3021361.
- [73] E. Vogli, D. Metzler, and G. S. Oehrlein, “Feasibility of atomic layer etching of polymer material based on sequential O₂ exposure and Ar low-pressure plasma-etching,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 102, no. 25, pp. 2–6, 2013, doi: 10.1063/1.4812750.

- [74] M. Nitschke *et al.*, “Low pressure plasma-based approaches to fluorocarbon polymer surface modification,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 103, no. 1, pp. 100–109, 2007, doi: 10.1002/app.24717.
- [75] N. Anagreh, L. Dorn, and C. Bilke-Krause, “Low-pressure plasma pretreatment of polyphenylene sulfide (PPS) surfaces for adhesive bonding,” *Int. J. Adhes. Adhes.*, vol. 28, no. 1–2, pp. 16–22, 2008, doi: 10.1016/j.ijadhadh.2007.03.003.
- [76] H. Yasuda and Y. Matsuzawa, “Economical advantages of low-pressure plasma polymerization coating,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 2, no. 6, pp. 507–512, 2005, doi: 10.1002/ppap.200500002.
- [77] W. Petasch, B. Kegel, H. Schmid, K. Lendenmann, and H. U. Keller, “Low-pressure plasma cleaning: A process for precision cleaning applications,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 97, no. 1–3, pp. 176–181, 1997, doi: 10.1016/S0257-8972(97)00143-6.
- [78] A. S. Korhonen and E. H. Sirvio, “A new low pressure plasma nitriding method,” *Thin Solid Films*, vol. 96, no. 1, pp. 103–108, Oct. 1982, doi: 10.1016/0040-6090(82)90218-8.
- [79] S. Vepřek, J. Patscheider, and J. Elmer, “Restoration and conservation of ancient artifacts: A new area of application of plasma chemistry,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 5, no. 2, pp. 201–209, 1985, doi: 10.1007/BF00566215.
- [80] S. Vepřek, C. Eckmann, and J. T. Elmer, “Recent progress in the restoration of archeological metallic artifacts by means of low-pressure plasma treatment,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 8, no. 4, pp. 445–466, Dec. 1988, doi: 10.1007/BF01016059.
- [81] K. Schmidt-Ott and V. Boissonnas, “Low-Pressure Hydrogen Plasma: an Assessment of its Application On Archaeological Iron,” *Stud. Conserv.*, vol. 47, no. 2, pp. 81–87, Jan. 2002, doi: 10.1179/sic.2002.47.2.81.
- [82] F. Rossi, O. Kylián, H. Rauscher, M. Hasiwa, and D. Gilliland, “Low pressure plasma discharges for the sterilization and decontamination of surfaces,” *New J. Phys.*, vol. 11, 2009, doi: 10.1088/1367-2630/11/11/115017.
- [83] O. Kylián and F. Rossi, “Sterilization and decontamination of medical instruments by low-pressure plasma discharges: Application of Ar/O₂/N₂ ternary mixture,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 42, no. 8, 2009, doi: 10.1088/0022-3727/42/8/085207.
- [84] X. Liu and P. X. Ma, “Polymeric Scaffolds for Bone Tissue Engineering,” *Ann. Biomed. Eng.*, vol. 32, no. 3, pp. 477–486, Mar. 2004, doi: 10.1023/B:ABME.0000017544.36001.8e.
- [85] M. Nitschke, G. Schmack, A. Janke, F. Simon, D. Pleul, and C. Werner, “Low pressure plasma treatment of poly(3-hydroxybutyrate): Toward tailored polymer surfaces for tissue engineering scaffolds,” *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 59, no. 4, pp. 632–638, 2002, doi: 10.1002/jbm.1274.
- [86] N. V Bhat and G. S. Nadiger, “Nitrogen Morphology Properties,” pp. 685–691, 2015.
- [87] A. . Wróbel, M. Kryszewski, W. Rakowski, M. Okoniewski, and Z. Kubacki, “Effect of plasma treatment on surface structure and properties of polyester fabric,” *Polymer (Guildf).*, vol. 19, no. 8, pp. 908–912, Aug. 1978, doi: 10.1016/0032-3861(78)90197-0.
- [88] M. M. Hossain, A. S. Herrmann, and D. Hegemann, “Plasma hydrophilization effect on different textile structures,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 3, no. 3, pp. 299–307, 2006, doi: 10.1002/ppap.200500152.
- [89] T. H. C. Costa, M. C. Feitor, C. Alves, P. B. Freire, and C. M. De Bezerra, “Effects of gas composition during plasma modification of polyester fabrics,” *J. Mater. Process. Technol.*,

vol. 173, no. 1, pp. 40–43, 2006, doi: 10.1016/j.jmatprotec.2005.11.008.

- [90] M. Radetic, P. Jovancic, N. Puac, and Z. L. Petrovic, “Environmental impact of plasma application to textiles,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 71, no. 1, 2007, doi: 10.1088/1742-6596/71/1/012017.
- [91] C. Riccardi *et al.*, “A SF 6 RF plasma reactor for research on,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 10, pp. 92–98, 2001.
- [92] P. Chaivan, N. Pasaja, D. Boonyawan, P. Suanpoot, and T. Vilaithong, “Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 193, no. 1-3 SPEC. ISS., pp. 356–360, 2005, doi: 10.1016/j.surfcoat.2004.08.144.
- [93] Y. Jayasinghe, C. Jayaweera, R. Botheju, M. Ariyasinghe, U. Gunasekera, and N. Wanasekara, “Flame Retardant Synthetic Fabrics by Low Pressure Plasma Technology,” *MERCon 2019 - Proceedings, 5th Int. Multidiscip. Moratuwa Eng. Res. Conf.*, pp. 727–731, 2019, doi: 10.1109/MERCon.2019.8818949.
- [94] S. Shahidi and M. Ghoranneviss, “Comparison between oxygen and nitrogen plasma treatment on adhesion properties and antibacterial activity of metal coated polypropylene fabrics,” *Fibers Polym.*, vol. 13, no. 8, pp. 971–978, 2012, doi: 10.1007/s12221-012-0971-5.
- [95] Y. A. Timoshina, E. F. Voznesensky, E. S. Tskhay, V. A. Sysoev, I. V. Krasina, and G. N. Kulevtsov, “Modification of surface of textile materials with silver nanoparticles in the radio-frequency induction plasma discharge of low pressure,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1328, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1328/1/012083.
- [96] T. Yuranova *et al.*, “Antibacterial textiles prepared by RF-plasma and vacuum-UV mediated deposition of silver,” *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 161, no. 1, pp. 27–34, 2003, doi: 10.1016/S1010-6030(03)00204-1.
- [97] Y. A. Timoshina, A. V. Trofimov, I. S. Miftakhov, and E. F. Voznesenskii, “Modification of Textile Materials with Nanoparticles Using Low-Pressure High-Frequency Plasma,” *Nanotechnologies Russ.*, vol. 13, no. 11–12, pp. 561–564, 2018, doi: 10.1134/S1995078018060101.
- [98] M. Gorjanc, V. Bukošek, M. Gorenšek, and A. Vesel, “The Influence of Water Vapor Plasma Treatment on Specific Properties of Bleached and Mercerized Cotton Fabric,” *Text. Res. J.*, vol. 80, no. 6, pp. 557–567, 2010, doi: 10.1177/0040517509348330.
- [99] F. Guo, Z. Z. Zhang, W. M. Liu, F. H. Su, and H. J. Zhang, “Effect of plasma treatment of Kevlar fabric on the tribological behavior of Kevlar fabric/phenolic composites,” *Tribol. Int.*, vol. 42, no. 2, pp. 243–249, 2009, doi: 10.1016/j.triboint.2008.06.004.
- [100] K. K. Wong, X. M. Tao, C. W. M. Yuen, and K. W. Yeung, “Low Temperature Plasma Treatment of Linen,” *Text. Res. J.*, vol. 69, no. 11, pp. 846–855, 1999, doi: 10.1177/004051759906901108.
- [101] J. Yip, K. Chan, K. M. Sin, and K. S. Lau, “Low temperature plasma-treated nylon fabrics,” *J. Mater. Process. Technol.*, vol. 123, no. 1, pp. 5–12, 2002, doi: 10.1016/S0924-0136(02)00024-9.
- [102] P. Erra, R. Molina, D. Jovic, M. R. Julia, A. Cuesta, and J. M. D. Tascon, “Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer,” *Text. Res. J.*, vol. 69, no. 11, pp. 811–815, Nov. 1999, doi: 10.1177/004051759906901103.
- [103] M. Radetić, P. Jovančić, N. Puač, Z. L. Petrović, and Z. Šaponjić, “Plasma-induced Decolorization of Indigo-dyed Denim Fabrics Related to Mechanical Properties and Fiber

Surface Morphology,” *Text. Res. J.*, vol. 79, no. 6, pp. 558–565, 2009, doi: 10.1177/0040517508095612.

- [104] J. C. Volin, F. S. Denes, R. A. Young, and S. M. T. Park, “Modification of seed germination performance through cold plasma chemistry technology,” *Crop Sci.*, vol. 40, no. 6, pp. 1706–1718, 2000, doi: 10.2135/cropsci2000.4061706x.
- [105] V. Mildaziene *et al.*, “Response of perennial woody plants to seed treatment by electromagnetic field and low-temperature plasma,” *Bioelectromagnetics*, vol. 37, no. 8, pp. 536–548, 2016, doi: 10.1002/bem.22003.
- [106] E. Bormashenko, R. Grynyov, Y. Bormashenko, and E. Drori, “Cold radiofrequency plasma treatment modifies wettability and germination speed of plant seeds,” *Sci. Rep.*, vol. 2, pp. 3–10, 2012, doi: 10.1038/srep00741.
- [107] M. Selcuk, L. Oksuz, and P. Basaran, “Decontamination of grains and legumes infected with *Aspergillus* spp. and *Penicillium* spp. by cold plasma treatment,” *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 11, pp. 5104–5109, 2008, doi: 10.1016/j.biortech.2007.09.076.
- [108] I. Filatova, V. Lyushkevich, S. Goncharik, A. Zhukovsky, N. Krupenko, and J. Kalatskaja, “The effect of low-pressure plasma treatment of seeds on the plant resistance to pathogens and crop yields,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 24, 2020, doi: 10.1088/1361-6463/ab7960.
- [109] N. Puač *et al.*, “Activity of catalase enzyme in *Paulownia tomentosa* seeds during the process of germination after treatments with low pressure plasma and plasma activated water,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 15, no. 2, p. 1700082, Feb. 2018, doi: 10.1002/ppap.201700082.
- [110] J. Jiang *et al.*, “Effect of cold plasma treatment on seed germination and growth of wheat,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 16, no. 1, pp. 54–58, 2014, doi: 10.1088/1009-0630/16/1/12.
- [111] B. Šerá, I. Gajdová, M. Šerý, and P. Špatenka, “New physicochemical treatment method of poppy seeds for agriculture and food industries,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 15, no. 9, pp. 935–938, 2013, doi: 10.1088/1009-0630/15/9/19.
- [112] B. Šerá *et al.*, “How various plasma sources may affect seed germination and growth,” *Proc. Int. Conf. Optim. Electr. Electron. Equipment, OPTIM*, pp. 1365–1370, 2012, doi: 10.1109/OPTIM.2012.6231880.
- [113] P. Basaran, N. Basaran-Akgul, and L. Oksuz, “Elimination of *Aspergillus parasiticus* from nut surface with low pressure cold plasma (LPCP) treatment,” *Food Microbiol.*, vol. 25, no. 4, pp. 626–632, 2008, doi: 10.1016/j.fm.2007.12.005.
- [114] I. I. Filatova, V. V. Azharonok, S. V. Goncharik, V. A. Lushkevich, A. G. Zhukovsky, and G. I. Gadzhieva, “Effect of rf Plasma Treatment on the Germination and Phytosanitary State of Seeds,” *J. Appl. Spectrosc.*, vol. 81, no. 2, pp. 250–256, 2014, doi: 10.1007/s10812-014-9918-5.
- [115] B. Šerá, P. Špatenka, M. Šerý, N. Vrchotová, and I. Hrušková, “Influence of plasma treatment on wheat and oat germination and early growth,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 38, no. 10 PART 2, pp. 2963–2968, 2010, doi: 10.1109/TPS.2010.2060728.
- [116] R. Lonlua and S. Sarapirom, “The effect of low-pressure plasma treatment on sunflower seed germination and sprouts growth rate,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 1380, no. 1, 2019, doi: 10.1088/1742-6596/1380/1/012157.
- [117] M. Laroussi, “Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma,”

IEEE Trans. Plasma Sci., vol. 24, no. 3, pp. 1188–1191, 1996, doi: 10.1109/27.533129.

- [118] L. Marsili, S. Espie, J. G. Anderson, and S. J. MacGregor, “Plasma inactivation of food-related microorganisms in liquids,” *Radiat. Phys. Chem.*, vol. 65, no. 4–5, pp. 507–513, 2002, doi: 10.1016/S0969-806X(02)00367-5.
- [119] N. Ulbin-Figlewicz, A. Jarmoluk, and K. Marycz, “Antimicrobial activity of low-pressure plasma treatment against selected foodborne bacteria and meat microbiota,” *Ann. Microbiol.*, vol. 65, no. 3, pp. 1537–1546, 2015, doi: 10.1007/s13213-014-0992-y.
- [120] E. Janić Hajnal *et al.*, “Effect of Atmospheric Cold Plasma Treatments on Reduction of *Alternaria* Toxins Content in Wheat Flour,” *Toxins (Basel)*, vol. 11, no. 12, p. 704, Dec. 2019, doi: 10.3390/toxins11120704.
- [121] U. Schnabel *et al.*, “Decontamination of microbiologically contaminated specimen by direct and indirect plasma treatment,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 9, no. 6, pp. 569–575, 2012, doi: 10.1002/ppap.201100088.
- [122] U. Schnabel, R. Niquet, O. Schlüter, H. Gniffke, and J. Ehlbeck, “Decontamination and Sensory Properties of Microbiologically Contaminated Fresh Fruits and Vegetables by Microwave Plasma Processed Air (PPA),” *J. Food Process. Preserv.*, vol. 39, no. 6, pp. 653–662, 2015, doi: 10.1111/jfpp.12273.
- [123] D. Magni, C. Deschenaux, C. Hollenstein, A. Creatore, and P. Fayet, “Oxygen diluted hexamethyldisiloxane plasmas investigated by means of in situ infrared absorption spectroscopy and mass spectrometry,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 34, no. 1, pp. 87–94, 2001, doi: 10.1088/0022-3727/34/1/315.
- [124] D. Maletić *et al.*, “Detection of atomic oxygen and nitrogen created in a radio-frequency-driven micro-scale atmospheric pressure plasma jet using mass spectrometry,” *Plasma Phys. Control. Fusion*, vol. 54, no. 12, p. 124046, Dec. 2012, doi: 10.1088/0741-3335/54/12/124046.
- [125] L. A. McDonnell and R. M. A. Heeren, “Imaging mass spectrometry,” *Mass Spectrom. Rev.*, vol. 26, no. 4, pp. 606–643, Jul. 2007, doi: 10.1002/mas.20124.
- [126] D. Touboul *et al.*, “Tissue Molecular Ion Imaging by Gold Cluster Ion Bombardment,” *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 6, pp. 1550–1559, Mar. 2004, doi: 10.1021/ac035243z.
- [127] M. Farber, R. D. Srivastava, and J. W. Moyer, “Mass-spectrometric determination of the thermodynamics of potassium hydroxide and minor potassiumcontaining species required in magnetohydrodynamic power systems,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 14, no. 12, pp. 1103–1113, 1982, doi: 10.1016/0021-9614(82)90032-5.
- [128] M. Gomez, C. Chatillon, and M. Allibert, “Thermodynamics of gaseous and condensed indium oxides by mass spectrometry with controlled oxygen pressure,” *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 14, no. 5, pp. 447–459, 1982, doi: 10.1016/0021-9614(82)90137-9.
- [129] Y. Itikawa, “Cross sections for electron collisions with oxygen molecules,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 38, no. 1, pp. 1–20, 2009, doi: 10.1063/1.3025886.
- [130] S. Banon, C. Chatillon, and M. Allibert, “High Temperature Mass Spectrometric Study of Ionization and Fragmentation of TiO and TiO₂ Gas Under Electron Impact,” *High Temp. Sci.*, vol. 15, no. 1, pp. 17–40, 1982.
- [131] R. C. Paule, “Mass Spectrometric Studies of Alumina Vaporization Processes,” *High Temp. Sci.*, 1976.
- [132] H. W. M., M. R., and R. . Lide David, *Handbook of Chemistry and Physics*, 94th Edition

[Online]. 2010.

- [133] Y. Itikawa and A. Ichimura, “Cross Sections for Collisions of Electrons and Photons with Atomic Oxygen,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 19, no. 3, pp. 637–651, 1990, doi: 10.1063/1.555857.
- [134] R. R. Laher and F. R. Gilmore, “Updated Excitation and Ionization Cross Sections for Electron Impact on Atomic Oxygen,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 19, no. 1, pp. 277–305, Jan. 1990, doi: 10.1063/1.555872.
- [135] M. B. Schulman, F. A. Sharpton, S. Chung, C. C. Lin, and L. W. Anderson, “Emission from oxygen atoms produced by electron-impact dissociative excitation of oxygen molecules,” *Phys. Rev. A*, vol. 32, no. 4, pp. 2100–2116, Oct. 1985, doi: 10.1103/PhysRevA.32.2100.
- [136] J. E. Chilton, J. B. Boffard, R. S. Schappe, and C. C. Lin, “Measurement of electron-impact excitation into the 3p54p levels of argon using Fourier-transform spectroscopy,” *Phys. Rev. A*, vol. 57, no. 1, pp. 267–277, Jan. 1998, doi: 10.1103/PhysRevA.57.267.
- [137] N. Puač, “Razvoj i dijagnostika radio-frekventne plazme za poboljšanje klijanja semena,” Univerzitet u Beogradu, 2003.
- [138] B. Bora, H. Bhuyan, M. Favre, E. Wyndham, H. Chuaqui, and M. Kakati, “Measurements of time average series resonance effect in capacitively coupled radio frequency discharge plasma,” *Phys. Plasmas*, vol. 18, no. 10, pp. 1–7, 2011, doi: 10.1063/1.3646317.
- [139] A. Rawat, A. Ganguli, R. Narayanan, and R. D. Tarey, “A novel ex situ diagnostic technique for characterizing harmonics in radio frequency discharges,” *Rev. Sci. Instrum.*, vol. 91, no. 9, 2020, doi: 10.1063/5.0009015.
- [140] T. M. Minea, J. Bretagne, D. Pagnon, and M. Touzeau, “Electrical characterization of an rf planar magnetron in inert gases,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 33, no. 15, pp. 1884–1893, 2000, doi: 10.1088/0022-3727/33/15/319.
- [141] A. I. Moktadir Alam, “CFD Analysis for Rigid Moving Body at the High Tidal Environment of Sea-bed,” Pekan, Pahang, Malaysia, 2014.
- [142] M. Simka and P. Latacz, “Numerical modeling of blood flow in the internal jugular vein with the use of computational fluid mechanics software,” *Phlebol. J. Venous Dis.*, vol. 36, no. 7, pp. 541–548, Aug. 2021, doi: 10.1177/0268355521996087.
- [143] F. Gauvin, V. Caprai, Q. L. Yu, and H. J. H. Brouwers, “Effect of the morphology and pore structure of porous building materials on photocatalytic oxidation of air pollutants,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 227, no. December 2017, pp. 123–131, 2018, doi: 10.1016/j.apcatb.2018.01.029.
- [144] K. Carpenter, “Hydraulic modeling and computational fluid dynamics of bone burial in a sandy river channel,” *Geol. Intermt. West*, vol. 7, pp. 97–120, Apr. 2020, doi: 10.31711/giw.v7.pp97-120.
- [145] Y. Minamoto, “Flowsquare 4.0: Theory and Computation,” no. December, 2013.
- [146] D. Štular *et al.*, “Influence of non-thermal plasma treatment on the adsorption of a stimuli-responsive nanogel onto polyethylene terephthalate fabric,” *Prog. Org. Coatings*, vol. 120, no. March, pp. 198–207, 2018, doi: 10.1016/j.porgcoat.2018.03.023.
- [147] F. Rombaldoni *et al.*, “Adhesion enhancement of electrospun nanofiber mats to polypropylene nonwoven fabric by low-temperature oxygen plasma treatment,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 216, pp. 178–184, 2013, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.11.056.

- [148] D. Sun and G. K. Stylios, “Effect of Low Temperature Plasma Treatment on the Scouring and Dyeing of Natural Fabrics,” *Text. Res. J.*, vol. 74, no. 9, pp. 751–756, 2004, doi: 10.1177/004051750407400901.
- [149] K. Narushima, N. Yamashita, M. Fukuoka, N. Inagaki, Y. Isono, and M. R. Islam, “Surface modifications of polyester films by ammonia plasma,” *Japanese J. Appl. Physics, Part 1 Regul. Pap. Short Notes Rev. Pap.*, vol. 46, no. 7 A, pp. 4238–4245, 2007, doi: 10.1143/JJAP.46.4238.
- [150] A. Calvimontes, P. Mauersberger, M. Nitschke, V. Dutschk, and F. Simon, “Effects of oxygen plasma on cellulose surface,” *Cellulose*, vol. 18, no. 3, pp. 803–809, 2011, doi: 10.1007/s10570-011-9511-5.
- [151] J. T. Gudmundsson and H. Hannesdóttir, “On the role of metastable states in low pressure oxygen discharges,” *AIP Conf. Proc.*, vol. 1811, 2017, doi: 10.1063/1.4975734.
- [152] S. N. Foner and R. L. Hudson, “Metastable oxygen molecules produced by electrical discharges,” *J. Chem. Phys.*, vol. 25, no. 3, pp. 601–602, 1956, doi: 10.1063/1.1743000.
- [153] B. V. Zhdanov, D. K. Neumann, R. J. Knize, and M. P. Murdough, “Direct measurement of the deactivation rate of excited singlet sigma and singlet delta molecular oxygen by oxygen,” in *Technical Digest. Summaries of papers presented at the Quantum Electronics and Laser Science Conference. Postconference Technical Digest (IEEE Cat. No.01CH37172)*, 2001, pp. 182–183, doi: 10.1109/QELS.2001.962040.
- [154] M. B. Knickelbein, K. L. Marsh, O. E. Ulrich, and G. E. Busch, “Energy transfer kinetics of singlet molecular oxygen: The deactivation channel for $O_2(b\ 1\Sigma_g^+)$ [1],” *J. Chem. Phys.*, vol. 87, no. 4, pp. 2392–2393, 1987, doi: 10.1063/1.453120.
- [155] S. Bowman, I. V. Adamovich, and W. R. Lempert, “Effect of singlet delta oxygen production on the kinetics of low temperature repetitively pulsed nonequilibrium plasmas,” *49th AIAA Aerosp. Sci. Meet. Incl. New Horizons Forum Aerosp. Expo.*, vol. 2, no. 2, 2011, doi: 10.2514/6.2011-968.
- [156] J. T. Gudmundsson, “Recombination and detachment in oxygen discharges: The role of metastable oxygen molecules,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 37, no. 15, pp. 2073–2081, 2004, doi: 10.1088/0022-3727/37/15/005.
- [157] A. Proto and J. T. Gudmundsson, “The role of surface quenching of the singlet delta molecule in a capacitively coupled oxygen discharge,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 27, no. 7, 2018, doi: 10.1088/1361-6595/aaca06.
- [158] B. B. Fischer, É. Hideg, and A. Krieger-Liszkay, “Production, detection, and signaling of singlet oxygen in photosynthetic organisms,” *Antioxidants Redox Signal.*, vol. 18, no. 16, pp. 2145–2162, 2013, doi: 10.1089/ars.2012.5124.
- [159] A. Danon, O. Miersch, G. Felix, R. G. L. Op Den Camp, and K. Apel, “Concurrent activation of cell death-regulating signaling pathways by singlet oxygen in *Arabidopsis thaliana*,” *Plant J.*, vol. 41, no. 1, pp. 68–80, 2005, doi: 10.1111/j.1365-313X.2004.02276.x.
- [160] F. Ramel, S. Birtic, C. Ginies, L. Soubigou-Taconnat, C. Triantaphylidès, and M. Havaux, “Carotenoid oxidation products are stress signals that mediate gene responses to singlet oxygen in plants,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 109, no. 14, pp. 5535–5540, 2012, doi: 10.1073/pnas.1115982109.
- [161] T. P. A. Devasagayam and J. P. Kamat, “Biological significance of singlet oxygen,” *Indian J. Exp. Biol.*, vol. 40, no. 6, pp. 680–692, 2002.

- [162] H. K. Ledford, B. L. Chin, and K. K. Niyogi, "Acclimation to singlet oxygen stress in *Chlamydomonas reinhardtii*," *Eukaryot. Cell*, vol. 6, no. 6, pp. 919–930, 2007, doi: 10.1128/EC.00207-06.
- [163] U. Leisinger *et al.*, "The glutathione peroxidase homologous gene from *Chlamydomonas reinhardtii* is transcriptionally up-regulated by singlet oxygen," *Plant Mol. Biol.*, vol. 46, no. 4, pp. 395–408, 2001, doi: 10.1023/A:1010601424452.
- [164] B. B. Fischer *et al.*, "Function and regulation of the glutathione peroxidase homologous gene GPXH/GPX5 in *Chlamydomonas reinhardtii*," *Plant Mol. Biol.*, vol. 71, no. 6, pp. 569–583, 2009, doi: 10.1007/s11103-009-9540-8.
- [165] D. B. Graves, "The emerging role of reactive oxygen and nitrogen species in redox biology and some implications for plasma applications to medicine and biology," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 45, no. 26, p. 263001, Jul. 2012, doi: 10.1088/0022-3727/45/26/263001.
- [166] H. Singh, J. W. Coburn, and D. B. Graves, "Appearance potential mass spectrometry: Discrimination of dissociative ionization products," *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 2, pp. 299–305, Mar. 2000, doi: 10.1116/1.582183.
- [167] H. U. Poll, C. Winkler, D. Margreiter, V. Grill, and T. D. Märk, "Discrimination effects for ions with high initial kinetic energy in a Nier-type ion source and partial and total electron ionization cross-sections of CF₄," *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, vol. 112, no. 1, pp. 1–17, Jan. 1992, doi: 10.1016/0168-1176(92)87029-E.
- [168] R. J. Van Brunt, G. M. Lawrence, L. J. Kieffer, and J. M. Slater, "Electron energy dependence of the kinetic energy and angular distributions of O⁺ from dissociative ionization of O₂," *J. Chem. Phys.*, vol. 61, no. 5, pp. 2032–2037, Sep. 1974, doi: 10.1063/1.1682207.
- [169] S. Lazović *et al.*, "Plasma properties in a large-volume, cylindrical and asymmetric radio-frequency capacitively coupled industrial-prototype reactor," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 46, no. 7, p. 075201, Feb. 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/7/075201.
- [170] S. Živković, N. Puač, Z. Giba, D. Grubišić, and Z. L. Petrović, "The stimulatory effect of non-equilibrium (low temperature) air plasma pretreatment on light-induced germination of *Paulownia tomentosa* seeds," *Seed Sci. Technol.*, vol. 32, no. 3, pp. 693–701, 2004, doi: 10.15258/sst.2004.32.3.05.
- [171] N. Puač, Z. L. Petrović, S. Živković, Z. Giba, D. Grubišić, and A. R. Đorđević, "Low-Temperature Plasma Treatment of Dry Empress-Tree Seeds," in *Plasma Processes and Polymers*, Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, pp. 193–203.
- [172] C. Bailly, H. El-Maarouf-Bouteau, and F. Corbineau, "From intracellular signaling networks to cell death: the dual role of reactive oxygen species in seed physiology," *Comptes Rendus - Biol.*, vol. 331, no. 10, pp. 806–814, 2008, doi: 10.1016/j.crv.2008.07.022.
- [173] L. Rajjou and I. Debeaujon, "Seed longevity: Survival and maintenance of high germination ability of dry seeds," *Comptes Rendus - Biol.*, vol. 331, no. 10, pp. 796–805, 2008, doi: 10.1016/j.crv.2008.07.021.
- [174] J. G. Scandalios, G. Lingqiang, and A. N. Polidoros, *Catalases in plants: gene structure, properties, regulation, and expression*. Cold Spring Harbor Laboratory Press, 1997.
- [175] A. Cerempei, "Aromatherapeutic Textiles," in *Active Ingredients from Aromatic and Medicinal Plants*, vol. 853, InTech, 2017, pp. 439–446.
- [176] D. Grubišić, M. Nešković, and R. Konjević, "Changes in light sensitivity of *Paulownia*

tomentosa and *P. fortunei* seeds,” *Plant Sci.*, vol. 39, no. 1, pp. 13–16, May 1985, doi: 10.1016/0168-9452(85)90185-2.

- [177] D. Grubišić, Z. Giba, and R. Konjević, “The Effect of Organic Nitrates in Phytochrome-Controlled Germination of *Paulownia tomentosa* Seeds,” *Photochem. Photobiol.*, vol. 56, no. 5, pp. 629–632, Nov. 1992, doi: 10.1111/j.1751-1097.1992.tb02213.x.
- [178] H. Nonogaki, G. W. Bassel, and J. D. Bewley, “Germination—still a mystery,” *Plant Sci.*, vol. 179, no. 6, pp. 574–581, 2010, doi: 10.1016/j.plantsci.2010.02.010.
- [179] J. D. Bewley, K. J. Bradford, H. W. M. Hilhorst, and H. Nonogaki, *Seeds*, vol. 9781461446. New York, NY: Springer New York, 2013.
- [180] K. Apel and H. Hirt, “Reactive Oxygen Species: Metabolism, Oxidative Stress, and Signal Transduction,” *Annu. Rev. Plant Biol.*, vol. 55, no. 1, pp. 373–399, Jun. 2004, doi: 10.1146/annurev.arplant.55.031903.141701.
- [181] C. Bailly, A. Benamar, F. Corbineau, and D. Côme, “Free radical scavenging as affected by accelerated ageing and subsequent priming in sunflower seeds,” *Physiol. Plant.*, vol. 104, no. 4, pp. 646–652, Dec. 1998, doi: 10.1034/j.1399-3054.1998.1040418.x.
- [182] A. Vesel, I. Junkar, U. Cvelbar, J. Kovac, and M. Mozetic, “Surface modification of polyester by oxygen- and nitrogen-plasma treatment,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 40, no. 11, pp. 1444–1453, Nov. 2008, doi: 10.1002/sia.2923.
- [183] S. Li, H. Boyter, and L. Qian, “UV curing for encapsulated aroma finish on cotton,” *J. Text. Inst.*, vol. 96, no. 6, pp. 407–411, Dec. 2005, doi: 10.1533/joti.2005.0116.
- [184] B. Golja, B. Šumiga, and P. Forte Tavčer, “Fragrant finishing of cotton with microcapsules: comparison between printing and impregnation,” *Color. Technol.*, vol. 129, no. 5, pp. 338–346, Oct. 2013, doi: 10.1111/cote.12044.
- [185] J. R. Roberts, J. K. Olthoff, R. J. Van Brunt, and J. R. Whetstone, “Measurements on the NIST GEC Reference Cell,” in *Advanced Techniques for Integrated Circuit Processing*, Mar. 1991, vol. 1392, pp. 428–436, doi: 10.1117/12.48936.
- [186] M. A. Sobolewski and J. R. Whetstone, “Electrical measurements for monitoring and control of ifplasma processing M. A. Sobolewski and J.R. Whetstone National,” Apr. 1993, vol. 1803, pp. 309–320, doi: 10.1117/12.142926.
- [187] P. Belenguer, P. Guillot, and L. Therese, “Electrical characterization of radiofrequency glow discharge used for optical emission spectroscopy,” *Surf. Interface Anal.*, vol. 35, no. 7, pp. 604–610, 2003, doi: 10.1002/sia.1581.
- [188] R. W. Pearse and A. G. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*, Fourth edi. London: Chapman and Hall Ltd, 1976.
- [189] A. Lofthus and P. H. Krupenie, “The spectrum of molecular nitrogen,” *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 6, no. 1, pp. 113–307, Jan. 1977, doi: 10.1063/1.555546.
- [190] Y. Deslandes, G. Pleizier, E. Poire, S. Sapieha, M. R. Wertheimer, and E. Sacher, “The Surface Modification of Pure Cellulose Paper Induced by Low-Pressure Nitrogen Plasma Treatment,” 1998.
- [191] M. Gorjanc *et al.*, “Plasma treated polyethylene terephthalate for increased embedment of UV-responsive microcapsules,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 419, pp. 224–234, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.04.177.
- [192] T. Vatuša, P. Špatenka, J. Píchal, J. Koller, L. Aubrecht, and J. Wiener, “PES fabric plasma

modification,” *Czechoslov. J. Phys.*, vol. 54, no. S3, pp. C475–C482, Mar. 2004, doi: 10.1007/BF03166441.

- [193] M. D. Teli, K. K. Samanta, P. Pandit, S. Basak, and S. K. Chattopadhyay, “Low-temperature dyeing of silk fabric using atmospheric pressure helium/nitrogen plasma,” *Fibers Polym.*, vol. 16, no. 11, pp. 2375–2383, Nov. 2015, doi: 10.1007/s12221-015-5166-4.
- [194] A. Vesel, M. Mozetic, S. Strnad, Z. Peršin, K. Stana-Kleinschek, and N. Hauptman, “Plasma modification of viscose textile,” *Vacuum*, vol. 84, no. 1, pp. 79–82, 2009, doi: 10.1016/j.vacuum.2009.04.028.
- [195] R. Molina, P. Jovančić, F. Comelles, E. Bertran, and P. Erra, “Shrink-resistance and wetting properties of keratin fibres treated by glow discharge,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, vol. 16, no. 11, pp. 1469–1485, Jan. 2002, doi: 10.1163/156856102320252903.
- [196] S. Shahidi, N. Aslan, M. Ghoranneviss, and M. Korachi, “Effect of thymol on the antibacterial efficiency of plasma-treated cotton fabric,” *Cellulose*, vol. 21, no. 3, pp. 1933–1943, 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0250-2.
- [197] D. B. Graves and D. Humbird, “Surface chemistry associated with plasma etching processes,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 192, no. 1–4, pp. 72–87, May 2002, doi: 10.1016/S0169-4332(02)00021-1.
- [198] V. Krishnamurthy and I. L. Kamel, “Argon plasma treatment of glass surfaces,” *J. Mater. Sci.*, vol. 24, no. 9, pp. 3345–3352, Sep. 1989, doi: 10.1007/BF01139063.
- [199] R. Barni, C. Riccardi, and M. Fontanesi, “Experimental study of outgassing from textile materials,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 21, no. 3, pp. 683–689, 2003, doi: 10.1116/1.1568347.
- [200] V. A. Godyak and R. B. Piejak, “Abnormally low electron energy and heating-mode transition in a low-pressure argon rf discharge at 13.56 MHz,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 65, no. 8, pp. 996–999, Aug. 1990, doi: 10.1103/PhysRevLett.65.996.
- [201] V. A. Godyak, R. B. Piejak, and B. M. Alexandrovich, “Measurement of electron energy distribution in low-pressure RF discharges,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 1, no. 1, pp. 36–58, Mar. 1992, doi: 10.1088/0963-0252/1/1/006.
- [202] M. Dimitrova *et al.*, “Radial profile of the electron energy distribution function in RF capacitive gas-discharge plasma,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 700, no. 1, p. 012007, Mar. 2016, doi: 10.1088/1742-6596/700/1/012007.
- [203] C.-E. Zhou and C. Kan, “Plasma-assisted regenerable chitosan antimicrobial finishing for cotton,” *Cellulose*, vol. 21, no. 4, pp. 2951–2962, Aug. 2014, doi: 10.1007/s10570-014-0266-7.
- [204] C.-W. Kan, “Using Plasma Treatment for Enhancing the Coating for Rechargeable Antimicrobial Finishing of Cotton Fabric,” *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, vol. 6, no. 6, pp. 432–435, Dec. 2015, doi: 10.7763/IJCEA.2015.V6.524.
- [205] A. Rashidi, S. Shahidi, M. Ghoranneviss, S. Dalalsharifi, and J. Wiener, “Effect of Plasma on the Zeta Potential of Cotton Fabrics,” *Plasma Sci. Technol.*, vol. 15, no. 5, pp. 455–458, May 2013, doi: 10.1088/1009-0630/15/5/12.
- [206] N. Abidi and E. Hequet, “Cotton fabric graft copolymerization using microwave plasma. I. Universal attenuated total reflectance-FTIR study,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 93, no. 1, pp. 145–154, Jul. 2004, doi: 10.1002/app.20442.
- [207] U. Cvelbar, M. Mozetič, and A. Ricard, “Characterization of oxygen plasma with a fiber

optic catalytic probe and determination of recombination coefficients,” *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. 33, no. 2 II, pp. 834–837, 2005, doi: 10.1109/TPS.2005.845286.

- [208] A. Kamenetskikh, N. Gavrilov, S. Krivoschapko, and P. Tretnikov, “Application of the catalytic probe method for measuring the concentration of oxygen atoms in Ar/O₂ plasma of a low-pressure arc,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, 2021, doi: 10.1088/1361-6595/abd0df.
- [209] I. Šorli and R. Ročak, “Determination of atomic oxygen density with a nickel catalytic probe,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 18, no. 2, pp. 338–342, 2000, doi: 10.1116/1.582189.
- [210] M. Mozetic, A. Vesel, U. Cvelbar, and A. Ricard, “An iron catalytic probe for determination of the o-atom density in an Ar/O₂ afterglow,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 26, no. 2, pp. 103–117, 2006, doi: 10.1007/s11090-006-9004-8.
- [211] M. Mozetič, A. Vesel, M. Gaillard, and A. Ricard, “Atomic oxygen concentration in a flowing post-discharge reactor,” *Plasmas Polym.*, vol. 6, no. 1–2, pp. 71–79, 2001, doi: 10.1023/A:1011305020613.
- [212] N. Vázquez-Mera, C. Roscini, J. Hernando, and D. Ruiz-Molina, “Liquid-Filled Capsules as Fast Responsive Photochromic Materials,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 1, no. 9, pp. 631–636, Sep. 2013, doi: 10.1002/adom.201300121.
- [213] Y. Zhou, Y. Yan, Y. Du, J. Chen, X. Hou, and J. Meng, “Preparation and application of melamine-formaldehyde photochromic microcapsules,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 188, pp. 502–512, 2013, doi: 10.1016/j.snb.2013.07.049.
- [214] R. Alagirusamy, B. Gupta, B. Deopura, and M. Joshi, Eds., *Polyesters and polyamides*. Boca Raton: CRC Press, 2008.
- [215] J. Lv, Q. Zhou, T. Zhi, D. Gao, and C. Wang, “Environmentally friendly surface modification of polyethylene terephthalate (PET) fabric by low-temperature oxygen plasma and carboxymethyl chitosan,” *J. Clean. Prod.*, vol. 118, pp. 187–196, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.01.058.
- [216] I. Junkar, M. Modic, and M. Mozeti, “Modification of PET surface properties using extremely non-equilibrium oxygen plasma,” *Open Chem.*, vol. 13, no. 1, pp. 490–496, Jan. 2014, doi: 10.1515/chem-2015-0061.
- [217] T. Salem, D. Pleul, M. Nitschke, M. Müller, and F. Simon, “Different plasma-based strategies to improve the interaction of anionic dyes with polyester fabrics surface,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 264, pp. 286–296, Jan. 2013, doi: 10.1016/j.apsusc.2012.10.014.
- [218] J. Casimiro *et al.*, “Introduction of Primary Amino Groups on Poly(ethylene terephthalate) Surfaces by Ammonia and a Mix of Nitrogen and Hydrogen Plasma,” *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 32, no. 2, pp. 305–323, Apr. 2012, doi: 10.1007/s11090-011-9345-9.

PRILOZI

Биографија аутора

Коста Спасић је рођен 11.08.1984. године у Београду. Основне академске студије, смер Примењена физика и информатика, завршио је 2010. године на Физичком факултету Универзитета у Београду са просечном оценом 8,26. Дипломски рад под називом „Активација Лангмуирове сонде и мерење концентрације електрона и јона у нискотемпературним плазмама у аргону“ урадио је у лабораторији за Гасну електронику (данас је њено име Лабораторија за неравнотежне процесе и примену плазме) Института за физику у Београду под менторством Др Невене Пуач.

Докторске студије уписао је 2011. године на Физичком факултету Универзитета у Београду, смер – Физика јонизованог гаса и плазме. Положио је све изборне испите са просечном оценом 10.00. Тему докторске дисертације под називом „Дијагностика асиметричног и план паралелног радио-фреквентног система у циљу дефинисања плазма хемијских процеса током третмана узорака органског и неорганског порекла“ одбранио је пред колегијумом на седници Наставно-научног већа Физичког факултета на седници која је одржана 24.10.2018. године. Извештај комисије за оцену испуњености услова и оправданост предложене теме је усвојен на седници Наставно-научног већа Физичког факултета која је одржана 27.3.2019. године и том приликом је прихваћен и предлог да се за ментора који ће да руководи израдом дисертације постави Др Невена Пуач.

Од 1. јануара 2011. године је запослен у Институту за физику у Београду у оквиру Лабораторије за неравнотежне процесе и примену плазми. До децембра 2019. године је учествовао на иновационом пројекту Министарства за просвету, науку и технолошки развој Републике Србије „Примене нискотемпературних плазми у биомедицини, заштити човекове околине и нанотехнологијама“ (ИИИИ41011) као и на пројекту основних истраживања „Фундаментални процеси и примене транспорта честица у неравнотежним плазмама, траповима и наноструктурама“ (ОН171037). Од 2020. године на институту је ангажован институционално. Учествовао је и на неколико билатералних пројеката а резултати ових сарадњи су представљени и у оквиру докторске дисертације.

Његова област истраживања је плазма физика. Према SCOPUS бази података, резултате свог рада је приказао у 8 радова, који су према истој бази цитирани 63 пута. Био је коаутор на неколико међународних предавања по позиву а своје резултате је представио и на већем броју конференција.

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора _____ Коста Спасић _____

Број индекса _____ 8022/2018 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Дијагностика асиметричног и план паралелног радио-фреквентног система у циљу дефинисања плазма хемијских процеса током третмана узорака органског и неорганског порекла

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да дисертација у целини ни у деловима није била предложена за стицање друге дипломе према студијским програмима других високошколских установа;
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио/ла интелектуалну својину других лица.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Коста Спасић

Број индекса 8022/2018

Студијски програм Физика јонизованог гаса и плазме

Наслов рада Дијагностика асиметричног и план паралелног радио-
фреквентног система у циљу дефинисања плазма хемијских процеса током третмана узорака
органиског и неорганиског порекла

Ментор др Невена Пуач

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањивања у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

„Дијагностика асиметричног и план паралелног радио-фреквентног система у циљу дефинисања плазма хемијских процеса током третмана узорака органског и неорганског порекла“ која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду и доступну у отвореном приступу могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
- ☒ 3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.
Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

1. **Ауторство.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. **Ауторство – некомерцијално.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. **Ауторство – некомерцијално – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. **Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. **Ауторство – без прерада.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. **Ауторство – делити под истим условима.** Дозвољаваате умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.