Prostorno i vremenski razlučiva spektroskopska karakterizacija niskotlačnih hladnih plazmi

Kregar, Zlatko

Doctoral thesis / Disertacija

2013

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:819671

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Zlatko Kregar

PROSTORNO I VREMENSKI RAZLUČIVA SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA NISKOTLAČNIH HLADNIH PLAZMI

DOKTORSKI RAD

Zagreb, prosinac 2013.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Zlatko Kregar

SPATIALLY AND TEMPORALLY RESOLVED SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF LOW PRESSURE COLD PLASMAS

DOCTORAL THESIS

Zagreb, December 2013

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Zlatko Kregar

PROSTORNO I VREMENSKI RAZLUČIVA SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA NISKOTLAČNIH HLADNIH PLAZMI

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, prosinac 2013.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Zlatko Kregar

SPATIALLY AND TEMPORALLY RESOLVED SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF LOW PRESSURE COLD PLASMAS

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. sc. Slobodan Milošević

Zagreb, December 2013

PROSTORNO I VREMENSKI RAZLUČIVA SPEKTROSKOPSKA KARAKTERIZACIJA NISKOTLAČNIH HLADNIH PLAZMI

Zlatko Kregar

Institut za fiziku, Zagreb

Mentor: Dr. sc. Slobodan Milošević, Institut za fiziku

Sažetak: U ovoj disertaciji predstavlja se izrada i primjena novog eksperimentalnog uređaja za obradu uzoraka pomoću induktivno vezane niskotlačne hladne plazme. Uređaj omogućuje praćenje i karakterizaciju procesa međudjelovanja hladne plazme s površinom uzorka. Primarna metoda karakterizacije je optička emisijska spektroskopija. Spektralne značajke plazme su prostorno i vremenski razlučene pomoću minijaturnih spektrometara. Spektralna karakterizacija plazme je uspoređena s mjerenjima koncentracije atoma pomoću katalitičkih sondi. Izmjereni parametri korišteni su za optimizaciju procesa međudjelovanja hladne plazme i uzorka, a posebna pozornost usmjerena je na istraživanje povratnog utjecaja uzorka na plazmu.

(146 stranica, 101 slika, 17 tablica, 116 literarnih navoda)

Jezik izvornika: hrvatski
Ključne riječi: optička emisijska spektroskopija, hladna plazma, radio frekventna induktivno vezana plazma, atomski i molekulski procesi.
Datum obrane: 17.12.2013.
Povjerenstvo za obranu:

1. Prof. dr. sc. Damir Veža (Predsjednik povjerenstva), PMF
2. Dr. sc. Slobodan Milošević (Mentor), Institut za fiziku
3. Dr. sc. Mladen Movre, Institut za fiziku

Rad je pohranjen u Središnjoj knjižnici za fiziku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu, Bijenička cesta 32.

SPATIALLY AND TEMPORALLY RESOLVED SPECTROSCOPIC CHARACTERIZATION OF LOW PRESSURE COLD PLASMAS

Zlatko Kregar

Institute of Physics, Zagreb

Supervisor: Dr. sc. Slobodan Milošević, Institute of Physics

Extended abstract: This dissertation presents the development of a new experimental device for low pressure inductively coupled cold plasma sample processing. The device enables monitoring and characterization of the process of cold plasma interactions with the surface of the sample. Primary method of characterization is optical emission spectroscopy. Spectral characteristics of plasma are spatially and temporally resolved using miniature spectrometers. Spectral characterization of plasma is compared with measurements of the concentration of atoms with catalytic probes. The measured parameters are used to optimize the process of interaction between the cold plasma and the sample, and special attention is focused on the sample influence on plasma. Investigations included spatially resolved spectroscopy of oxygen, water vapour and hydrogen plasmas. Methane plasma and the deposition of amorphous carbon films and its subsequent removal by oxygen plasma was investigated by optical emission spectroscopy and pirometry. Numerous materials were introduced into various plasmas. These include: ammonia plasma and its effect on sodium hyaluronate (effects on the samples were analysed by XPS). Also, characteristics of oxygen plasma during treatment of polymer graphite composite were monitored by optical emission spectroscopy. Investigation of dental posts modification in hydrogen plasma was performed, where similar effect to classical methods in their pretreatment was achieved. Various polymers (PP, PVC, PTFE and many other) were monitored during plasma treatment by oxygen, hydrogen and argon plasmas. Oxygen plasma was also used in the treatment and modification of surface characteristics of cotton.

(146 pages, 101 figures, 17 tables, 116 references)

Original in: Croatian
Keywords: optical emission spectroscopy, cold plasma, radio frequency inductively coupled plasma, atomic i molecular processes.
Date of thesis defense: 17.12.2013.
Thesis committee:

1. Prof. dr. sc. Damir Veža (Commitee chair), Faculty of Science
2. Dr. sc. Slobodan Milošević (Supervisor), Institute of Physics
3. Dr. sc. Mladen Movre, Institute of Physics

Thesis is deposited in Central Physics Library, Faculty of Science, Physics Department, Bijenička cesta 32.

Istraživanja predstavljena u ovom radu izvedena su na Institutu za fiziku u Zagrebu u *Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme* pod mentorstvom dr.sc. Slobodana Miloševića u sklopu projekta:

Laserska spektroskopija hladne plazme za obradu materijala, projekt broj: 035-0352851-2856, (2007-2013)

u sklopu Sveučilišnog poslijediplomskog studija prirodnih znanosti, smjera Atomska i molekulska fizika.

Mojim curama, Gordani i Lari

Sadržaj

1 Uvod **1**

2 Radio-frekventne hladne plazme **5**
2.1 Glavne značajke neravnotežnih hladnih plazmi 6

3 Metode karakterizacije plazme **11**
3.1 Spektroskopske metode 12
3.1.1 Optička emisijska spektroskopija 12
3.1.2 Aktinometrija 15
3.2 Katalitička sonda 17

4 Eksperimentalni postavi **21**
4.1 Postav RF induktivno vezane plazme 22
4.1.1 Uspostavljanje plazme i vakuumski sistem 22
4.2 Dijagnostički uređaji 26
4.2.1 Spektrometri 26
4.2.2 Katalitičke sonde 31
4.2.3 Električne sonde 32
4.2.4 Strujno-naponska karakterizacija sistema 32
4.2.5 Električno polje 34

5 Rezultati **37**
5.1 Osnovna emisijska mjerenja 38
5.1.1 Kisikova plazma 38
5.1.2 Vodikova plazma 43

5.1.3 Dušikova plazma 46
5.1.4 Argonska plazma 49
5.1.5 Plazma ugljikovog monoksida i dioksida 52
5.2 Prostorno razlučena spektroskopija plazme H_2, O_2 i H_2O 55
5.2.1 Prostorno razlučena kisikova plazma 55
5.2.2 Prostorno razlučena plazma vode 57
5.3 Spektroskopija CH_4 plazme 66
5.4 Optička emisija kisikove plazme u E i H modu 77
5.5 Karakterizacija plazme u cijevi i u komori 81
5.5.1 Katalitičke sonde 81
5.5.1.1 Koncentracije u kisikovoj plazmi 81
5.5.1.2 Koncentracije u vodikovoj plazmi 88
5.5.2 Aktinometrija 89
5.6 Modifikacija uzoraka RF induktivno vezanom plazmom 91
5.6.1 Modifikacija dentalnih kolčića vodikovom plazmom 91
5.6.2 Optička emisijska spektroskopija prilikom modifikacije polipropilena 94
5.6.3 Modifikacija grafita u kisikovoj plazmi 100
5.6.4 Modifikacija HA u plazmi amonijaka 104
5.6.5 Interakcija argonske, vodikove i kisikove IVP sa poli(vinil-kloridom) 108
5.6.6 Modifikacije različitih polimera u IVP 114
5.6.7 Modifikacija tekstila 118

6 Zaključak **121**

Reference **125**

Curriculum Vitae **139**

Popis publikacija **141**

1 Uvod

Istraživanje hladne neravnotežne plazme je raznoliko i vrlo aktivno područje fizike plazme i tehnologije [1]. Takve plazme uglavnom imaju temperature elektrona veće od 10000 K (1 eV), dok su temperature težih čestica (iona i neutrala) skoro dva reda veličine manje ($>$ 300 K). Međudjelovanje hladne plazme i površine materijala u cilju modifikacije svojstava materijala predstavlja jedno od najaktivnijih područja primijenjene fizike. Osnovna značajka hladne plazme je veliki broj radikala (neutralnih, ali i ionskih), pobuđenih atoma i molekula, metastabila, kao i fotona različitih valnih duljina koji intenzivno reagiraju s površinom. Ključan korak u razumijevanju plazme su kvalitativne i kvantitativne metode kojima se otkrivaju bitni parametri plazme i njihovo ponašanje za vrijeme međudjelovanja plazme i materijala. Ponajprije, potrebno je razviti kontrolu i praćenje plazmenih procesa u stvarnom vremenu, kao i njihovu prostornu i vremensku razlučivost i predvidivost. Plazma zbog postojanja velikog broja međudjelujućih čestica (molekule, atomi, molekulski ioni, ioni, elektroni) može biti prilično teška za opisivanje i modeliranje, ali za njezin potpun opis to postaje nužno. Ovaj rad prvenstveno je usmjeren na spektroskopske metode istraživanja (optička emisijska spektroskopija – OES), a također su korištene i nespektroskopske metode (katalitičke, strujne, naponske i električne sonde).

Radiofrekventna induktivno vezana plazma (RF IVP) je etablirana tehnika u fizici plazme [2, 3]. To je tehnika kojom se pomoću visokofrekventne izmjenične struje koja prolazi kroz zavojnicu stvara izmjenično magnetsko polje, koje inducira izmjenično električno polje. Električno polje ubrzava elektrone što dovodi do ionizacije plina. Na ovakav način stvara se hladna neravnotežna plazma, visokih elektronskih gustoća, ali bez visokih temperatura neutrala i iona. Jedna od njenih glavnih prednosti je u tome što elektroda (zavojnica) nije u kontaktu s plazmom (za razliku od kapacitivno vezane plazme) te stoga ne dolazi do kontaminacije elektroda i plazme. Jedna od prvih primjena IVP je bila u

elektroničkoj industriji i proizvodnji poluvodičkih elemenata, a zatim i za naparavanje tankih filmova naročito različitih ugljikohidrata iz metanskih, acetilenskih ili ciklopropanskih plazmi [4].

Prirodan nastavak istraživanja je uklanjanje deponiranih materijala [5]. IVP (najčešće kisikova) se u ovom slučaju pokazuje kao vrlo učinkovita metoda, jer može uklanjati deponirane slojeve pri vrlo nepovoljnim uvjetima korištenja (npr. nedostupna mjesta unutar fuzijskog reaktora [6]). Bitna primjena IVP je u sterilizaciji biomedicinske opreme [7, 8], odnosno u mogućnosti efikasnog uništavanja patogena na površinama osjetljivih materijala koji nisu izdržljivi na visokim temperaturama. Sterilizacija pripada u puno šire područje koje je upravo u procesu velikog razvoja – plazma medicinu [9]. Istraživanja također idu i u smjeru povećanja mikrobiološke sigurnosti i kvalitete hrane [10], ali tako da se ne kompromitiraju nutricionističke, funkcionalne i osjetilne karakteristike. Također, vrlo je široko i područje koje istražuje utjecaj IVP na modifikaciju materijala. Jedna od primjena je i modifikacija te funkcionalizacija polimera [11,12], tj. poboljšavanje njegovih površinskih karakteristika (površinske energije i adhezije) bez promjena u unutrašnjosti materijala. Iz spomenutih slučajeva jasno je da je karakterizacija IVP prilikom interakcije s materijalom ključna za daljnja primijenjena istraživanja [13] jer značajno drugačiji efekti na osjetljive uzorke su mogući prilikom male promjene parametara [14], tj. unutrašnji parametri plazme (elektronske temperature i gustoće) se jako mijenjaju u ovisnosti o vanjskim parametrima (geometrija i dimenzije uređaja, te tlak plina).

Metode korištene za karakterizacije mogu se generalno podijeliti na tri tipa [1]: aktivne sonde koje se uranjaju u plazmu, senzori uklopljeni u „zidove“ sustava, te pasivne ili aktivne spektroskopske metode. Aktivne sonde su Langmuirove sonde [15,16], katalitičke sonde (KS) [17], B-dot sonde [18] i ostale. U svakom slučaju bilo koja sonda koja ulazi u plazmu, unosi i mogućnost promjena same plazme, kao i utjecaja plazme na sonde. Senzori u „zidovima“ su masena spektroskopija [19], analizator energije iona ili drugi strujni senzori. S druge strane široke mogućnosti pružaju spektroskopske metode. Emisijska spektroskopija [20–23], apsorpcijska spektroskopija [24,25], aktivne laserske spektroskopske metode (LIF - *engl.* Laser Induced Flourescence, TALIF - *engl.* Two-photon Absorption Laser Induced Fluorescence), lasersko Thompsonovo raspršenje [26,27] i aktinometrija [28,29]. Spektroskopske metode su često preferirane jer se mogu relativno lagano i jeftino uklopiti u primijenjena istraživanja plazme kao i u industrijske primjene [30,31].

Izazovi koji se još pojavljuju u fizici plazme su mnogobrojni i raznoliki [1,32]. Najnovija istraživanja, u područjima kao što je plazma medicina, zahtijevaju značajno bolje razumijevanje dinamike plazme i fenomena koji se pojavljuju prilikom interakcije s materijalom (u ovom slučaju stanicama, tkivima i organizmima). Istraživanje povratnog

utjecaja uzorka na plazmu za vrijeme trajanja obrade je izazov koji zahtijeva mogućnost praćenja promjene parametara plazme u stvarnom vremenu brzim eksperimentalnim metodama. Izazovi su također i u dijelu opisa nestabilnosti u plazmi, prijelaza modova, kao i proširivanje skale plazmenih sistema na male (mikro-plazme u biomedicini) i velike dimenzije (paneli za obradu plazmom u industrijskim primjenama). Osjetni izazovi postoje i u: teorijskom modeliranju (kompleksnost opisa neravnotežnog dinamičkog procesa), a zatim i u dijagnostici (naročito u *in-situ* mjerenjima i mjerenjima u stvarnom vremenu). Na kraju, u svim procesima postoji i manjak poznatih vrijednosti nekih ključnih parametara. Od koeficijenata rekombinacije na površinama, preko eksitacijskih kanala i sudarnih procesa do atomskih i molekulskih udarnih presjeka i koeficijenata reakcije. Ovakav manjak podataka je često popraćen nedovoljno jasnim i dostupnim bazama podataka. Spomenute eksperimentalne metode u kombinaciji s modeliranjem i simulacijama plazme i njenih efekata vode prema potpunijem opisu IVP i njenog utjecaja na modifikaciju materijala.

2 Radio-frekventne hladne plazme

Hladne plazme u laboratorijskim i industrijskim uvjetima stvaraju se na velik broj načina: istosmjerni (DC) tinjavi izboji (*engl.* glow discharges), elektronska ciklotronska rezonancija (ECR), mikrovalni izboji (u GHz području), te radiofrekventni (RF) izboji u MHz području. Ovo poglavlje predstavlja opis niskotlačne induktivno vezane plazme, odnosno njene fizikalne osnove i koncepte.

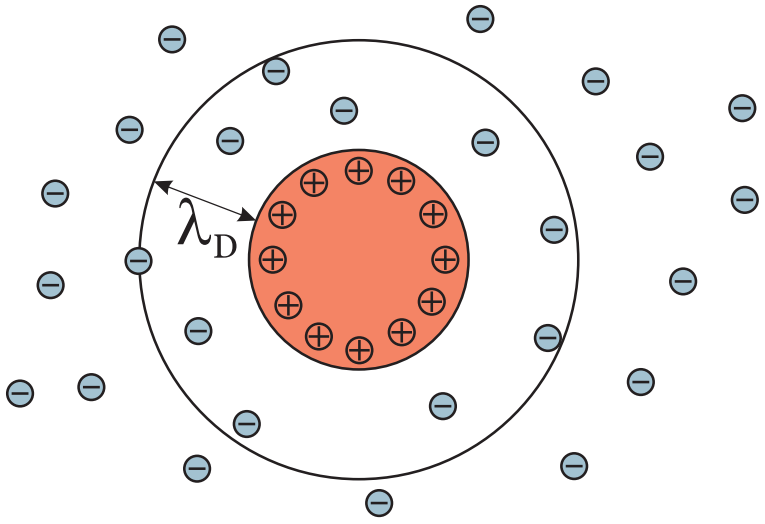
2.1 Glavne značajke neravnotežnih hladnih plazmi

RF plazme su u velikom broju slučajeva daleko od termodinamičke ravnoteže, što znači da je u takvim situacijama elektronska temperatura znatno veća od temperature iona i temperature neutrala, odnosno 1 eV $\lesssim T_e \lesssim$ 5 eV, a ionska je $T_i < 0.05$ eV. Jedan od glavnih razloga za ovakve razlike je zbog toga što lakši elektroni trenutačno reagiraju na RF elektromagnetska polja, dok teži ioni reagiraju tek na vremenski usrednjena polja. Elektroni lako prenose energiju na sve ostale komponente plazme i tako ostvaruju ionizaciju, pobuđivanje i disocijaciju ostalih čestica u plazmi. Također, plazma ostaje u stanju kvazi-neutralnosti, jer su koncentracije elektrona i iona približno iste.

Raspon frekvencija koje se koriste u izbojima je od jednog do nekoliko stotina MHz, $f \cong 1 - 100$ MHz. Odgovarajuće valne duljine su vrlo velike u odnosu na dimenzije plazmenog uređaja ($\lambda = 3 - 300$ m). Najčešće je korištena frekvencija od 13.56 MHz ($\lambda = 22$ m) kao i viši harmonik na 27.12 MHz - ove frekvencije su standard propisan međunarodnim konvencijama (zbog izbjegavanja interferencija) [33].

Parametri koji definiraju ponašanje plazme su gustoća elektrona $n_e(cm^{-3})$ i elektronska temperatura T_e (eV ili K), a iz njih se mogu izvesti i neki drugi parametri koji pomažu u opisu plazme.

Debye-evo zasjenjenje (koncept kojeg su uveli Debye i Huckel 1923) nastaje zbog činjenice da su bilo kakve perturbacije naboja brzo zasjenjene, tj. preraspodjela naboja oko perturbacije efektivno blokira ili zasjenjuje potencijal perturbacije.



Slika 2.1: Debye-ovo zasjenjenje.

Naprimjer, pozitivni ion uronjen u plazmu uzrokuje malo odmicanje pozitivnih iona

i privlačenje elektrona, konačni rezultat je negativno nabijeni oblak oko pozitivnog iona. Gledano izvana, potencijal oblaka djelomično poništava potencijal iona - efektivno, dolazi do zasjenjenja [34]. Može se definirati i Debye–va duljina λ_D (relacija 2.1) koja predstavlja udaljenost na kojoj potencijal (u Debye– Hückelovoj aproksimaciji potencijal ima ekponencijalnu ovisnost) padne na $1/e$ svoje početne vrijednosti. λ_D zapravo predstavlja udaljenost izvan koje su naboji zasjenjeni (slika 2.1), odnosno nemaju utjecaja:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{n_e e^2}}, \tag{2.1}$$

gdje je ϵ_0 permitivnost vakuuma, T_e elektronska temperatura, n_e gustoća elektrona u plazmi, dok je e jedinični naboj. Za male vrijednosti λ_D i velike elektronske gustoće, nema velikih razlika od kvazi-neutralnosti, te se elektroni i ioni pomiču kao grupa (difuzija je ambipolarna). U suprotnom slučaju, plazma nije kvazi-neutralna i difuzija čestica je slobodna. Debye–va duljina je mjera dubine penetracije vanjskog elektrostatskog polja u plazmu, odnosno debljina graničnog sloja (*engl.* sheath) gdje se kvazi-neutralnost ne može uspostaviti. U tom pozitivno nabijenom graničnom sloju (prema zidovima sistema) veće su koncentracije iona nego elektrona, a razlog je što su puno lakši elektroni i puno brži, pa se brzo absorbiraju u zidovima sistema, a u sloju ostaju uglavnom ioni. U tablici 2.1 su prikazane neke plazme i njihovi karakteristični parametri (objašnjeni malo u tekstu).

Tablica 2.1: Parametri u različitim prirodnim i umjetnim plazmama.

Plazma	n(m^{-3})	T(eV)	ω_p (s^{-1})	λ_D (m)
Međuzvjedani prostor	10^6	10^{-2}	6×10^4	0.7
Sunčeva kromosfera	10^{18}	2	6×10^{10}	5×10^{-6}
Sunčev vjetar (1 AJ)	10^7	10	2×10^5	7
Ionosfera	10^{12}	0.1	6×10^7	2×10^{-3}
Lučni izboj	10^{20}	1	6×10^{11}	7×10^{-7}
Tokamak	10^{20}	10^4	6×10^{11}	7×10^{-5}
Fuzija inercijalnim zatočenjem	10^{28}	10^4	6×10^{15}	7×10^{-9}

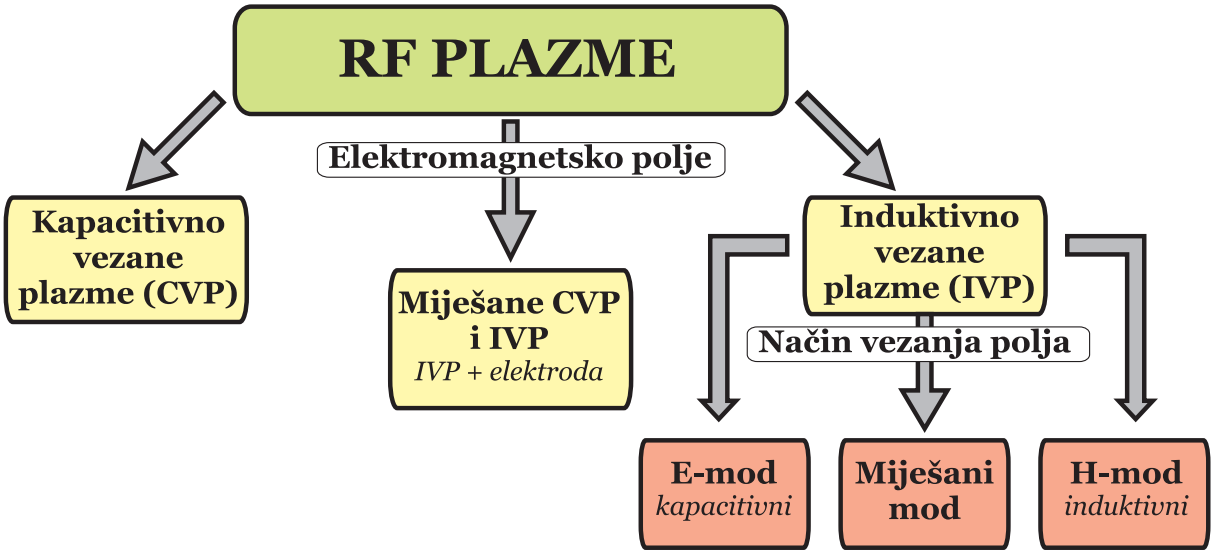
Jaka elektrostatska polja koja pomiču elektrone da bi ponovno uspostavila kvazi-neutralnost uzrokuju oscilacije oko ravnotežne pozicije (zapravo perturbacije) i titraju frekvencijom ω_p, koja se naziva plazmena ili Langmuirova frekvencija. Ta frekvencija daje mjeru karakterističnih vremena u plazmi (tj. vrijeme reakcije na vanjsku električnu perturbaciju), te se izražava kao:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{\epsilon_0 m_e}} = \frac{\sqrt{kT_e/m_e}}{\lambda_D}. \tag{2.2}$$

Može se uočiti da su ω_p i λ_D povezani preko $\sqrt{kT_e/m_e}$ što odgovara termičkoj brzini elektrona. Znači da je vrijeme reakcije na vanjsku električnu perturbaciju $1/\omega_p$ zapravo vrijeme potrebno da termički elektron prijeđe udaljenost Debye-eve duljine. Frekvencije elektromagnetskog zračenja $\omega < \omega_p$ ne mogu prodrijeti u plazmu, već se reflektiraju zbog činjenice da se elektroni stignu raspodijeliti tako da neutraliziraju polje.

Srednji slobodni put λ_{ab} se definira kao prosječni put koji čestica prođe bez sudara, te za atome kisika pri tlakovima od 70–40–10 Pa iznosi 0.4–0.7–2.8 mm, dok na istim tlakovima za molekulu kisika taj put iznosi 0.1–0.2–0.9 mm.

Generalna podjela radiofrekventnih plazmi prikazana je na slici 2.2. Kapacitivno vezane plazme (CVP) su plazme koje sadrže elektrode ili unutar ili izvan plazmenog uređaja. U induktivno vezanim plazmama elektromagnetsko polje koje održava plazmu je inducirano izmjeničnom strujom kroz antenu (koja se nalazi izvan uređaja). Također postoji i miješana verzija gdje se IVP dodaje i dodatna elektroda. U IVP postoji više načina (modova) vezanja snage u sistem, a dva glavna moda su *E-mod* i *H-mod*.

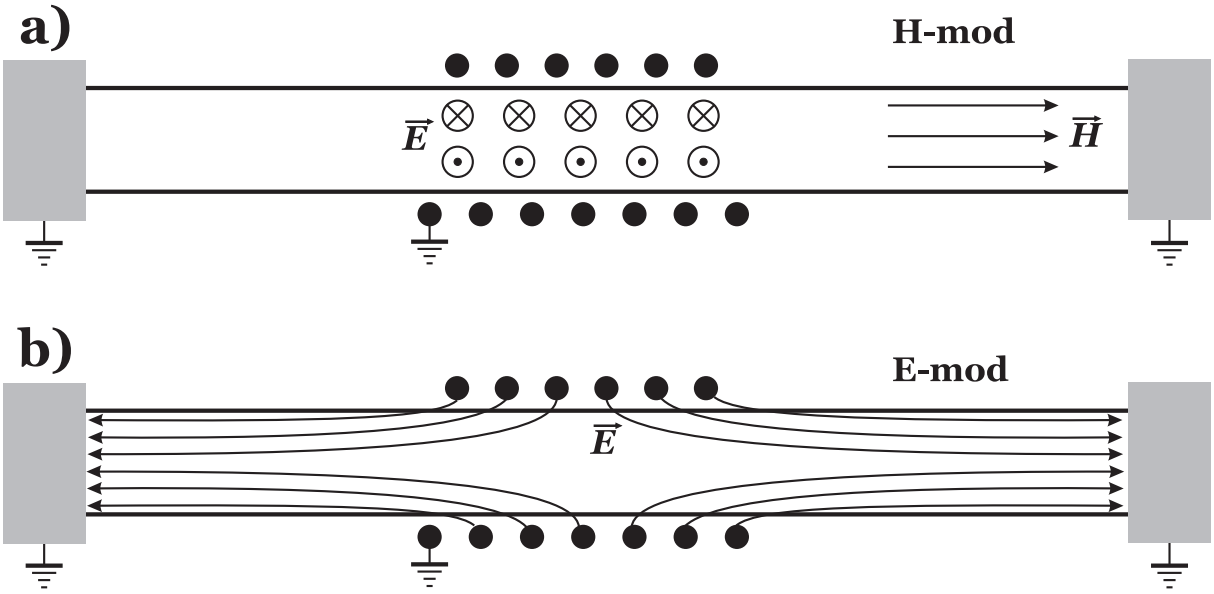


Slika 2.2: Shema podjele radio-frekventnih plazmi.

Kako je u ovom radu proučavana induktivno vezana RF plazma, ona će biti detaljnije objašnjena. Općeniti princip nastanka induktivne RF plazme je prikazan na slici 2.3. Visokofrekventna izmjenična struja prolazi kroz zavojnicu te inducira visokofrekventno magnetsko polje u smjeru osi zavojnice, na slici 2.3 a) označeno kao **H**. Magnetsko polje

zatim prema Faradayevu zakonu inducira visokofrekventno električno polje u okomitom smjeru, odnosno koncentrično na elemente zavojnice, na slici 2.3 to polje je označeno **E**.

Plin uvijek sadrži barem mali broj slobodnih elektrona (nastalih npr. djelovanjem kozmičkih zraka). Takvi primarni elektroni se ubrzavaju primijenjenim električnim poljem. Zatim se visokoenergetski elektroni sudaraju s neutralima i zidovima komore te proizvode dodatne nabijene čestice. Dolazi do lavinastog efekta, te uspostave izboja. Ovako stvorena induktivno vezana plazma može biti prilično snažna (preko 1 kW), te se može održavati na širokom rasponu snaga. Kako je magnetsko polje koje nastaje unutar zavojnice ovisno o struji u zavojnici, tako je i električno polje ovisno o frekvenciji (u RF rasponu od $f \cong 1 - 100$ MHz). U praksi se pojavljuje i aksijalno električno polje koje nastaje zbog razlike potencijala na krajevima zavojnice (slika 2.3 b)). Dominirajući efekti jednog (koncentričnog) ili drugog (aksijalnog) električnog polja određuju različite modove plazme. Pri nižim snagama, odnosno strujama kroz zavojnicu aksijalno polje dominira i taj se mod zove *E-mod*. S povećavanjem snage dolazi do naglog prijelaza u mod kojim dominira inducirano polje, *H-mod*. Mora se i naglasiti da oba polja uvijek postoje, ali dominira jedno.



Slika 2.3: Shema električnih i magnetskih polja u a) H-modu, b) E-modu IVP.

Također, moguće je uspostaviti prijelazni mod, u kojem su oba polja usporedive snage. Kao što se slike 2.3 može vidjeti, u realnim uvjetima mora se računati i na metalne završetke staklene cijevi, koji uzemljeni služe kao druga elektroda. Jače aksijalno polje dovodi do ravnomjernije raspodjele elektrona po uređaju (a time i intenziteta zračenja), dok u H-modu elektroni ostaju ograničeni na područje oko zavojnice. Prijelaz između

modova je ovisan o tlaku plina i o primijenjenoj snazi, a vrlo često je primijećeno histerezno ponašanje prilikom promjene moda [35, 36].

3 Metode karakterizacije plazme

Postoje mnogobrojne metode za karakterizaciju plazme, a jedan dio njih je i spomenut u uvodu. U ovoj disertaciji kao primarna metoda korištena je klasična optička emisijska spektroskopija uz pomoć minijaturnih spektrometara, te je ona detaljno opisana u ovom poglavlju. Korištena je i ekstenzija OES metode - aktinometrija. Za usporedbu sa spektroskopijom upotrebljena je i katalitička sonda koja se pokazala ključna za potpuni opis sistema s komorom.

3.1 Spektroskopske metode

3.1.1 Optička emisijska spektroskopija

Za niskotlačnu hladnu plazmu, u većini primjena, svojstveno je intenzivno zračenje u području vidljivog (kao i blisko vidljivog - UV i IR) dijela spektra. Stoga se kao prirodna i praktična metoda za detekciju koristi optička emisijska spektroskopija (OES). Emisijska spektroskopija se bavi isključivo prijelazima iz pobuđenih stanja atoma i molekula u niža stanja. Atomi i molekule u pobuđena stanja dolaze sudarima, primarno elektronima - *elektronska sudarna pobuda* ili sudarima s drugim težim česticama -*ionska* i *neutralna sudarna pobuda*. Pobuđena stanja se spontano (odnosno, emisijom fotona) ili sudarima s drugim česticama relaksiraju u niža energetska stanja. Bitno je naglasiti da emisijska spektroskopija uvijek mjeri isključivo pobuđena stanja atoma, iona i molekula, zbog toga mjereni spektar daje informaciju samo o koncentracijama pobuđenih stanja i ne daje direktno populacije u osnovnom stanju. Prvotno nastalo elektromagnetsko zračenje može biti i ponovno apsorbirano u plazmi (dok ne dođe do ruba plazme). Česta je pretpostavka da je plazma optički tanka, što znači da za veći dio zračenja koje nastaje u plazmi nema ponovne apsorpcije.

Prvo ćemo provjeriti pretpostavku o optičkoj debljini naše plazme. Razina reapsorpcije atomske linije može se procijeniti iz optičke debljine plazme $\tau = \kappa \cdot d$, gdje je κ apsorpcijski koeficijent, a d je duljina puta kroz koji zračenje prolazi (geometrijska veličina plazme). Za $\tau \geq 1$, reapsorpcija (fotoeksitacija) postaje bitna. Za $\tau \gg 1$ već se može govoriti o optički debeloj (netransparentnoj) plazmi [37]. Za Dopplerom proširenu spektralnu liniju, optička debljina τ na centralnoj valnoj duljini λ_0 u plazmi dimenzija d iznosi:

$$\tau = (e^2/mc^2)(\pi Mc^2/2kT)^{1/2} N\lambda_0 f d, \tag{3.1}$$

gdje je f snaga oscilatora (može se uzeti 0.5 jer je približno toliko za mnoge rezonantne linije), M je atomska masa, a m je masa elektrona. N je koncentracija atoma koji apsorbiraju zračenje (u donjem stanju). Uvrštavanjem konstanti to postaje:

$$\tau = 5.5 \cdot 10^{-17} N\lambda_0 d(\mu/kT)^{1/2}, \tag{3.2}$$

gdje je μ maseni broj, a uzima se kT u (eV), N u (cm^{-3}), λ_0 (Å) i d (cm).

Proračun optičke debljine za rezonantnu liniju kisika, uz koncentraciju atoma kisika u osnovnom stanju koja je $10^{12}\mathrm{cm}^{-3}$ (to su najmanje koncentracije izmjerene katalitičkim

sondama), te d=1 cm uz temperaturu od 350 K i rezonantnu liniju na 297.23 nm, daje optičku debljinu od ~ 7. Znači da nismo još u optički debelom sredstvu iako se fotoeksitacija ne može zanemariti. Pri većim koncentracijama se približavamo optički debelom sredstvu - očekivan efekt s obzirom na velike gustoće atoma (naročito u zavojnici).

Također je kao dodatna provjera ponašanja optičke debljine, prema 3.3 napravljen i proračun za nerezonantne linije. Kako koncentracije atoma u različitim pobuđenim stanjima nisu točno poznate, uzeta je pretpostavka da su 10% koncentracija u osnovnom stanju (vrlo konzervativna procjena). Korištena formula je malo drugačijeg oblika:

$$\tau = \frac{N_1 g_2 A_{21} \lambda_0^3 d}{8 g_1 \pi^{3/2} v_{th}}, \tag{3.3}$$

gdje je N_1 populacija u nižem stanju, g_1 i g_2 su g faktori za dani prijelaz, A_{21} je Einsteinov koeficijent, a v_{th} je termalna brzina.

U tablici 3.1 su prikazane optičke debljine za različite kombinacije parametara u našim plazmama.

Tablica 3.1: Optička debljina τ, u ovisnosti o dimenzijama plazme d i koncentraciji u pobuđenom stanju n.

Atomska linija	τ			
	n=10^{11} cm^{-3}		n=10^{12} cm^{-3}	n=10^{13} cm^{-3}
	d=1 cm	d=50 cm	d=1 cm	
O I 777.194	0.90736	45.36792	9.07358	90.73584
O I 777.417	0.64867	32.43356	6.48671	64.86712
O I 777.539	0.38939	19.4693	3.89386	38.9386
4	1.0256	51.28024	10.25605	102.56049
5	0.22926	11.46314	2.29263	22.92629
6	0.82078	41.03906	8.20781	82.07811
7	0.2345	11.72482	2.34496	23.44963

Primjećuje se da u većini situacija kakve imamo u našoj plazmi (koncentracije atoma u pobuđenom stanju $\sim 10^{11}$ cm^{-3} i udaljenosti $\sim$ cm), ona ostaje uglavnom optički tanka. Na većim dimenzijama plazme (to je analogno snimanju spektra duž cijevi), te većim koncentracijama plazma je sve manje optički tanka. Također, zanimljivo je da unutar jednog tripleta (npr. O I na 777 nm) optička debljina nije jednaka za svaku liniju.

Ukupna snaga ϵ_{line} izračena spektralnom linijom frekvencije ν po jedinici elementa volumena i po jedinici prostornog kuta je:

$$\epsilon_{line} = (4\pi)^{-1} \cdot h\nu \cdot A_{ki} \cdot N_k, \tag{3.4}$$

gdje je A_{ki} vjerojatnost prijelaza (Einsteinov koeficijent), N_k je gustoća atoma (broj po jedinici volumena) u pobuđenom stanju k. Za homogeni izvor svjetlosti dimenzije l i za slučaj optički tankog medija totalni intenzitet linije po jedinici prostornog kuta iznosi:

$$I_{line} = \epsilon_{line} l = \int_0^{+\infty} I(\lambda) d\lambda = (4\pi)^{-1} (\frac{hc}{\lambda_0}) A_{ki} N_k l, \tag{3.5}$$

gdje je λ_0 valna duljina središta linije.

U niskotlačnim IVP uglavnom se ne nalazimo u termodinamičkoj ravnoteži i naročito je velika razlika između elektrona (imaju malu masu i veliku mobilnost - prvi reagiraju na električna polja) i neutrala i iona (teže čestice). Ali glavni pokretač većine procesa (od ionizacije do eksitacije) u niskotlačnim plazmama su sudari s elektronima tako da je najvažnije koliko elektrona ima dovoljnu energiju za te procese. To se opisuje *distribucijskom funkcijom energije elektrona* $f(\epsilon)$ (*engl.* Electronic Energy Distribution Function - EEDF). Ukoliko $f(\epsilon)$ prvenstveno ovisi o elektronskoj temperaturi T_e, onda možemo govoriti o Maxwell-Boltzmannovoj (MB) raspodjeli:

$$f(\epsilon) = 2\sqrt{\epsilon/\pi(kT_e)^3} \cdot exp(-\epsilon/kT_e), \tag{3.6}$$

gdje k Boltzmannova konstanta. U slučaju Maxwell-Boltzmannove raspodjele, te kada je velika većina pobude čestica isključivo elektronska, možemo koncentracije u pobuđenim stanjima napisati kao [33]:

$$\frac{N_k}{N_0} = \frac{g_k}{g_0} \exp\left(-\frac{E_k}{kT}\right). \tag{3.7}$$

Ovdje indeks k označava pobuđeno stanje, a 0 je osnovno stanje. E je energija, T je temperatura sistema (u ovom slučaju elektronska), dok su g_j i g_0 statističke težine stanja.

Potrebno je definirati udarni presjek σ, jer udarni presjek sam govori o vjerojatnosti za neku reakciju u plazmi (sudari elektrona i atoma ili atoma i atoma). Za velike otklone (nabijenih čestica u plazmi) iznosi:

$$\sigma_V = \pi \cdot \left(\frac{q_T q_F}{4\pi\epsilon_0 \mu v_0^2} \right), \tag{3.8}$$

gdje je q_T naboj testne čestice, q_F naboj čestice u plazmi (na koju nalijeće q_T), μ je reducirana masa tih čestica, a v_0 je početna brzina čestice T.

Praktično je uvesti i koeficijent brzine reakcije (*engl.* reaction rate) k_i:

$$k_i = \int_0^\infty v_r \sigma(v_r) f(v_r) dv_r. \tag{3.9}$$

Ovdje $f(v_r)dv_r$ predstavlja udio sudara u kojima je relativna brzina, v_r, u intervalu od v_r do $v_r + dv_r$. Mjerna jedinica je $cm^3 s^{-1}$. U situacijama kada se radi o sudaru elektrona i atoma može se pretpostaviti da je brzina elektrona v_e puno veća od brzine atoma. Često se koristi koeficijent brzine reakcije za elektronsku pobudu k_e, a on iznosi (integracija preko elektronskih energija):

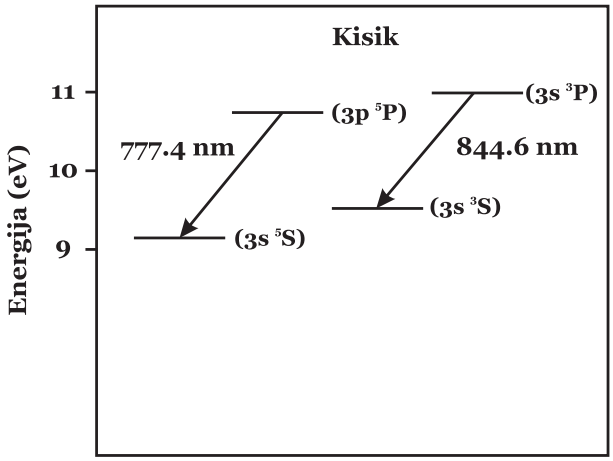
$$k_e = \int_0^\infty f(\epsilon) \sigma_e \sqrt{\frac{2\epsilon}{m_e}} d\epsilon, \tag{3.10}$$

gdje je $f(\epsilon)$ raspodjela energija elektrona (normalizirana na 1), σ_e udarni presjek za elektronsku pobudu, ϵ je energija, a m_e je masa elektrona.

3.1.2 Aktinometrija

Emisijska spektroskopija omogućava dobivanje informacije isključivo o populacijama u pobuđenim stanjima. Pomoću OES-a moguće je praćenje kvalitativnih promjena i identifikacija spektara. Kvantificiranje je moguće pomoću aktinometrije. Aktinometrija je spektroskopska metoda za određivanje stupnja disocijacije i koncentracija u molekulskim plazmama (O_2, H_2, N_2...). Princip je temeljen na korištenju poznate mješavine plinova, te mjerenju *omjera* intenziteta atomskih linija - mjere se intenziteti odabranih linija atoma od interesa i intenzitet linije atoma inertnog plina (aktinometra) koji se u mješavinu dodaje u malim količinama [28]. U ovom radu, aktinometrija je primijenjena na niskotlačnu kisikovu plazmu u koju je dodano 2 % argona.

Mjere se kisikove linije na 844.6 nm ili 777.3 nm, te argonove linije na 811.5 nm ili 750.4 nm (pojednostavljeni energetski dijagram je prikazan na slici 3.1. Najčešća je pretpostavka da se pobuđena stanja pune pobudom elektronima koji imaju Maxwell-Boltzamannovu raspodjelu izravno iz osnovnog stanja. Također i deeksitacija je isključivo radijativna. Takva pretpostavka obilježava klasičnu aktinometriju, kakvom se mi ovdje bavimo.



Slika 3.1: Energetski dijagram, prikazuje nivoe za kisikove atomske linije (844 i 777 nm)

Slijede detalji opisa metode. Relacija 3.5 prikazuje intenzitet linije (za optički tanko sredstvo). Ako računamo omjer dvije emisijske linije, a možemo ga nazvati J_{omjer}, dobivamo:

$$J_{omjer} = \frac{I^O(k,i)}{I^{Ar}(k,i)} = \frac{N_k^O A^O(k,i) E^O(k,i) L^O/(4\pi)}{N_k^{Ar} A^{Ar}(k,i) E^{Ar}(k,i) L^{Ar}/(4\pi)}. \tag{3.11}$$

$E(k,i)$ su razlike energije prijelaza od interesa, N_k su koncentracije u pobuđenim stanjima, dok su $A(k,i)$ vjerojatnosti prijelaza. Naravno, možemo uzeti da su $L^{Ar} = L^O = L$, tj. dimenzije izvora su iste za atome kisika i argona. Stoga, jednostavniji izraz je:

$$J_{omjer} = \frac{N_k^O A^O(k,i) E^O(k,i)}{N_k^{Ar} A^{Ar}(k,i) E^{Ar}(k,i)}. \tag{3.12}$$

Naravno, nama nije poznat omjer koncentracija u pobuđenim stanjima N_k^O/N_k^{Ar}, već možemo iz omjera koncentracija u osnovnom stanju N_0^O/N_0^{Ar} u kojem je poznata koncentracija argona u osnovnom stanju izračunati N_i^O nakon što povežemo te omjere.

Kada imamo situaciju u kojoj imamo elektronsku pobudu iz osnovnog stanja 0 u neko pobuđeno stanje (k), te zatim deeksitaciju u niže pobuđeno stanje (i), možemo pisati:

$$N_e \cdot N_0 \cdot k_e(0,k) = N_k \cdot A_{(k,i)}, \tag{3.13}$$

gdje je lijeva strana jednadžbe elektronska pobuda osnovnog stanja (N_e je koncentracija elektrona, k_e je koeficijent brzine reakcije), a desna strana radijativna deeksitacija. Stoga je koncentracija pobuđenog stanja:

$$N_k = \frac{N_0 \cdot N_e \cdot k_e(0,k)}{A_{(k,i)}} \tag{3.14}$$

a nakon što jednadžbu 3.14 uvrstimo u jednadžbu 3.12 i preuredimo, dobivamo:

$$N_0^O = N_0^{Ar} \cdot J_{omjer} \cdot \frac{k_e^{Ar}(0,k)}{k_e^O(0,k)} \cdot \frac{E^{Ar}(k,i)}{E^O(k,i)}. \tag{3.15}$$

Da bi ovaj izvod mogli koristiti, moraju vrijediti sljedeće pretpostavke:
1. Nema interakcije između argona i kisika, odnosno količina argona je mala i ne mijenja kisikovu plazmu.
2. Pobuda preko ostalih atomskih nivoa je zanemariva u odnosu na direktnu elektronsku pobudu iz osnovnog stanja.
3. Nema pobude preko molekulske disocijacije.
4. Sva deeksitacija je preko radijativnih prijelaza - nema sudarne deeksitacije (*engl.* quenching).

3.2 Katalitička sonda

Katalitičke sonde (KS) rade na principu zagrijavanja sonde do kojeg dolazi zbog disipacije energije prilikom heterogene rekombinacije atoma na površini sonde uronjene u plazmu. Prati se temperatura sonde nakon isključivanja plazme, te se iz krivulje pada uz poznavanje rekombinacijskog koeficijenta materijala sonde mogu izračunati gustoće neutralnih atoma. Detaljniji opis principa rada slijedi [38, 39].

Kada se sonda nalazi u plazmi (plazma čistog kisika ili čistog vodika) na njenoj površini se događaju egzotermne reakcije:

$$O + O \rightarrow O_2 \tag{3.16}$$

$$H + H \rightarrow H_2 \tag{3.17}$$

Znači da se na površini sonde pri spomenutim rekombinacijama oslobađa disocijacijska energija W_D (za kisik je $W_D = 5.12eV$ [40], a za vodik je $W_D = 4.52eV$ [41]).

Toplina zagrijavanja sonde površine S, te gustoće toka topline J iznosi:

$$P_Z = J \cdot S \tag{3.18}$$

Gustoća toka topline J je:

$$J = \frac{1}{4} \cdot n \cdot v \cdot \gamma \cdot \frac{W_D}{2} \tag{3.19}$$

U toj jednadžbi n predstavlja gustoću atoma, γ rekombinacijski koeficijent, a v termičku brzinu atoma.

$$v = \sqrt{\frac{8kT}{m_a \pi}} \tag{3.20}$$

T je temperatura plina, a m_a je masa atoma. Kada se jednadžbe 3.19 i 3.20 uvrste u jednadžbu 3.18 dobije se:

$$P_Z = \frac{1}{4} \cdot n \cdot v \cdot \gamma \cdot \frac{W_D}{2} \cdot S \tag{3.21}$$

Na taj način se sonda zagrijava sve dok ne dostigne ravnotežnu temperaturu (potrebno je 10-20 s). Pri toj temperaturi snaga zagrijavanja jednaka je snazi hlađenja P_H. Zatim isključimo plazmu, te dolazi do hlađenja sonde i njezina snaga je tada:

$$P_H = m \cdot c_p \cdot \left| \frac{dT}{dt} \right| \tag{3.22}$$

U trenutku isključivanja plazme (dok je sonda na ravnotežnoj temperaturi) $P_Z = P_H$ i tada dobivamo izraz:

$$n = \frac{8 \cdot m_a \cdot c_p}{v \cdot \gamma \cdot S \cdot W_D} \cdot \left| \frac{dT}{dt} \right| \tag{3.23}$$

To je izraz za koncentraciju atoma (kisikovih ili vodikovih). Koncentracija ovisi o masi atoma m_a, specifičnom toplinskom kapacitetu materijala c_p, termičkoj brzini v (3.20), površini sonde S , disocijacijskoj energiji W_D, rekombinacijskom koeficijentu γ i apsolutnom iznosu vremenske derivacije temperature. Vrijednosti ovih parametara za korištene sonde su prikazane u tablici 4.1 u poglavlju 4.2.2.

Jednostavno se može pokazati da do rekombinacije kisikovih atoma u molekulu dolazi

samo uz sudjelovanje dodatne čestice, a kako na niskim tlakovima sudari triju čestica (atoma ili molekula) nisu vjerojatni, tu ulogu preuzima površina sonde.

Glavna prednost katalitičkih sondi je njihova konceptualna jednostavnost (mjerenje temperature u vremenu), te omogućuju mjerenja koncentracija atoma u širokom rasponu (tri reda veličine). S druge strane, ova metoda ima neke nedostatke, počevši od klasičnog nedostatka svih kontaktnih sondi - lokalno dolazi do promjene plazme (u ovom slučaju smanjenja koncentracije atoma), zatim postoji određen problem s RF smetnjama na sondi koje su najizraženije u blizini zavojnice i na kraju ima relativno slabu vremensku razlučivost (potrebno je sondu prvo grijati, pa zatim hladiti).

4 Eksperimentalni postavi

Eksperimentalni postav koji čini srž ovog istraživanja nalazi se u Laboratoriju za lasersku spektroskopiju hladne plazme, na Institutu za fiziku. Detaljan opis cijelog postava dan je u ovom poglavlju. Opisani su postavi za stvaranje hladne plazme, kao i vakuumska komora dodana u postav koja služi za umetanje uzoraka, te za praćenje njihove interakcije s plazmom. Također je opisana i oprema korištena u dijagnostici plazme i uzoraka.

4.1 Postav RF induktivno vezane plazme

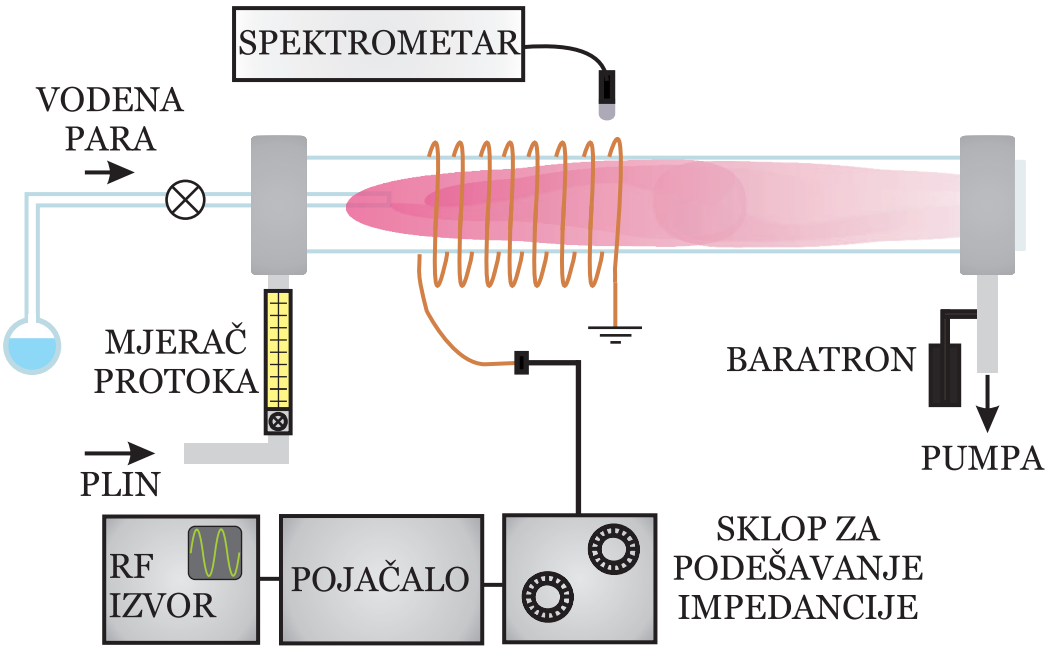
4.1.1 Uspostavljanje plazme i vakuumski sistem

Glavni dio cjelokupnog postava je cijev od borosilikatnog stakla (vanjskog promjera d_1= 42 mm, unutrašnjeg d_2= 37 mm, duljine L= 800 mm) na koju je namotana zavojnica napravljena od bakrene cjevčice radijusa r=3 mm. Zavojnica može imati između 6 i 8 zavoja, biti ukupne dužine l=100 mm do l=140 mm, a cijela se zavojnica može pomicati uzduž cijevi. U idealiziranom slučaju, induktivitet zavojnice je (u H):

$$L = \frac{\mu_0 \cdot N^2 \cdot A}{l}, \tag{4.1}$$

gdje su μ_0 permeabilnost vakuuma (efektivno možemo računati da se u cijevi nalazi vakuum), A je površina presjeka, N broj zavoja, a l duljina zavojnice. Znači, induktivitet zavojnice je u rasponu od 0.5 do 0.7 μH.

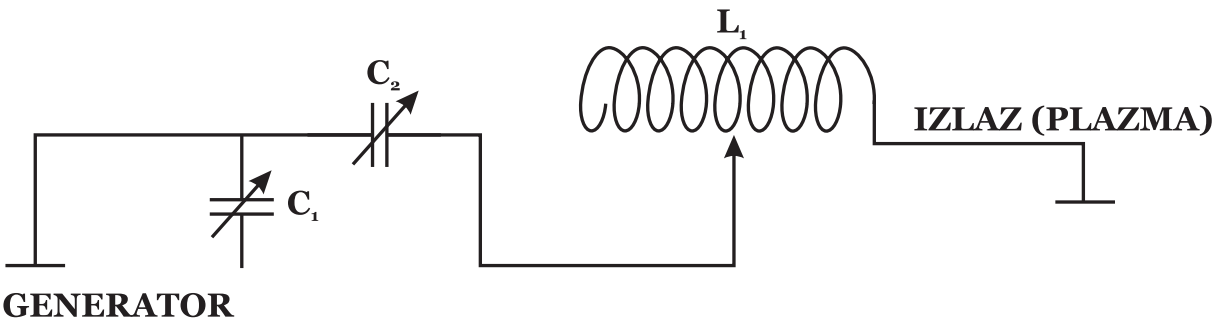
Jedna od varijanti sistema uključuje i mogućnost unošenja para različitih tekućina u plazmu. Zbog toga se u borosilikatnoj cijevi nalazi staklena kapilara vanjskog promjera 6 mm, unutrašnjeg promjera 1 mm i duljine 5 cm. Kapilara je pri kraju zataljena i ima rupicu od oko 100 μ m kroz koju se u cijev ubacuju pare raznih tekućina, kao što je prikazano na slici 4.1, a obrađeno u radu [42].



Slika 4.1: Eksperimentalni postav, verzija sa staklenom kapilarom

Kao izvor visokofrekventnog napona korišten je Hameg HM8131-2 generator. Njime je stvaran sinusoidalni signal amplitude od 0.2 do 1.5 V i frekvencije 13.56 MHz, koji je provjeravan na osciloskopu Trio CS-2110 (da bi se uočila bilo kakva izobličenja signala). Signal je zatim pojačan radio-frekventnim pojačalom RIZ SW KV 300 W VF. Pojačalo može prenositi snagu i do 300 W, a na njemu se mogu promatrati prenesena (*engl.* forwarded power, P_F) i reflektirana (*engl.* reflected power, P_R) komponenta snage. Razlika tih dviju komponenti je primijenjena snaga $P=P_F-P_R$.

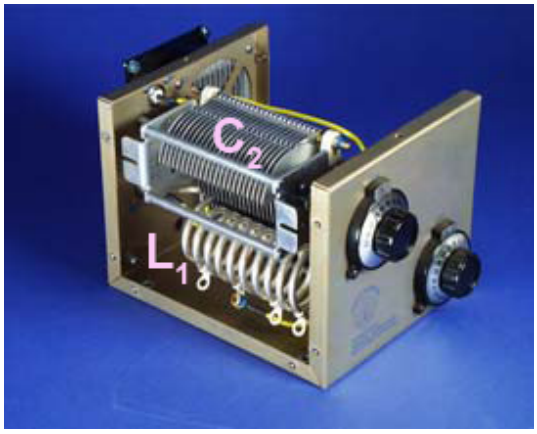
Koaksijalnim kabelom signal tada dolazi do jednog od najbitnijih dijelova eksperimentalnog postava – sklopa za podešavanje impedancije (*engl.* matching network) Manitou Systems MTK-600-L-13. Taj sklop služi za podešavanje impedancije plazme u odnosu na impedanciju RF izvora koja iznosi 50 Ω. U sklopu se koristi tzv. "L" izvedba kruga (prikazano na slici 4.2).



Slika 4.2: Shema sklopa za podešavanje impedancije

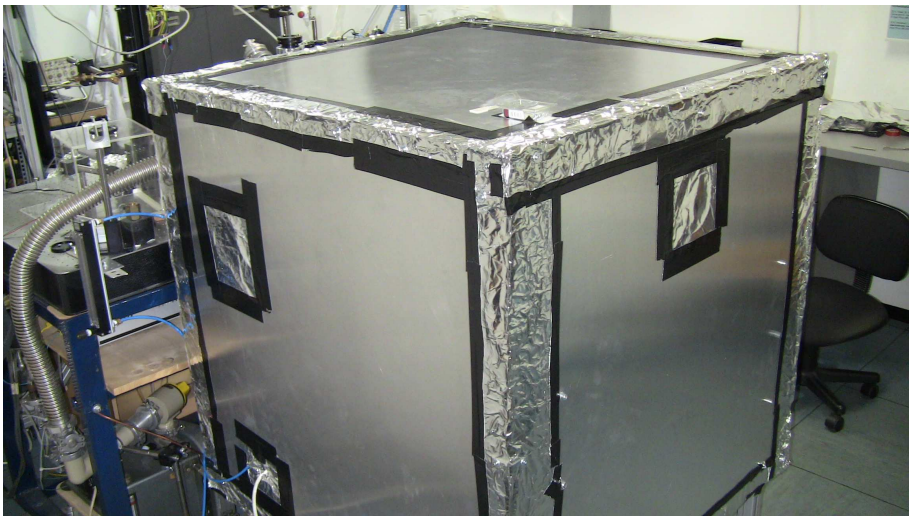
Ovaj električni krug se sastoji od zavojnice induktiviteta $L_1 = 0.9\ \mu H$ (induktivitet je moguće promijeniti variranjem broja namotaja zavojnice L_1), promjenjivog paralelno spojenog odvodnog kondenzatora (*engl.* shunt) $C_1 = 1000$ pF i serijski spojenog kondenzatora $C_2 = 488$ pF (pomoću kondenzatora C_2 se može ukloniti dio serijske indukcije). Radi se o promjenjivim kondenzatorima, a nazivaju se LOAD i TUNE (C_1 i C_2). Ta tri elementa kombinirano se koriste za usklađivanje složene impedancije plazme i omogućavaju generatoru funkcioniranje s 50 Ω opterećenjem.

Na slici 4.3 označeni su: zavojnica L_1, promjenjivi kondenzator C_1 i C_2. Promjenama kapaciteta tih kondenzatora postiže se optimalna podešenost između impedancija opterećenja i generatora, te se tako postiže maksimum prenesene snage s izvora na plazmu (minimizira se reflektirana snaga).



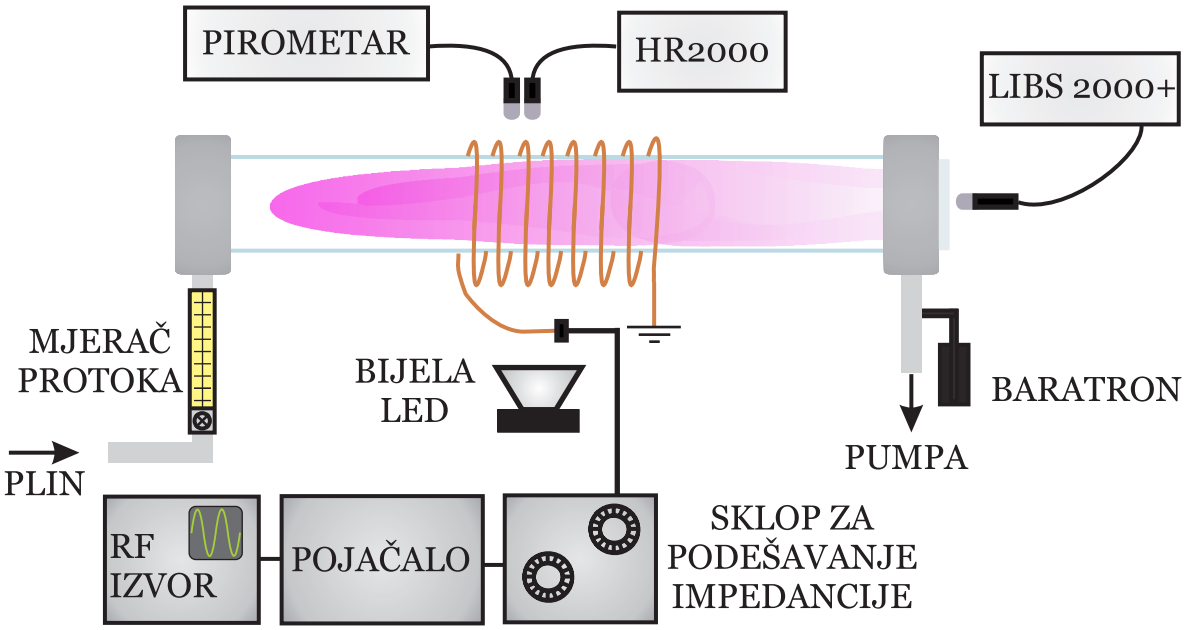
Slika 4.3: Fotografija sklopa za podešavanje impedancije

Kako RF zračenje dovodi do povećanja šuma na osjetljivoj elektroničkoj opremi (ponajprije CCD detektoru na monokromatoru MDR-23), izrađen je Faradayev kavez oko cijelog postava. Korištene su aluminijske ploče debljine 1 mm, a takva zaštita je prikazana na slici 4.4



Slika 4.4: Fotografija Faraday-evog kaveza oko RF sistema.

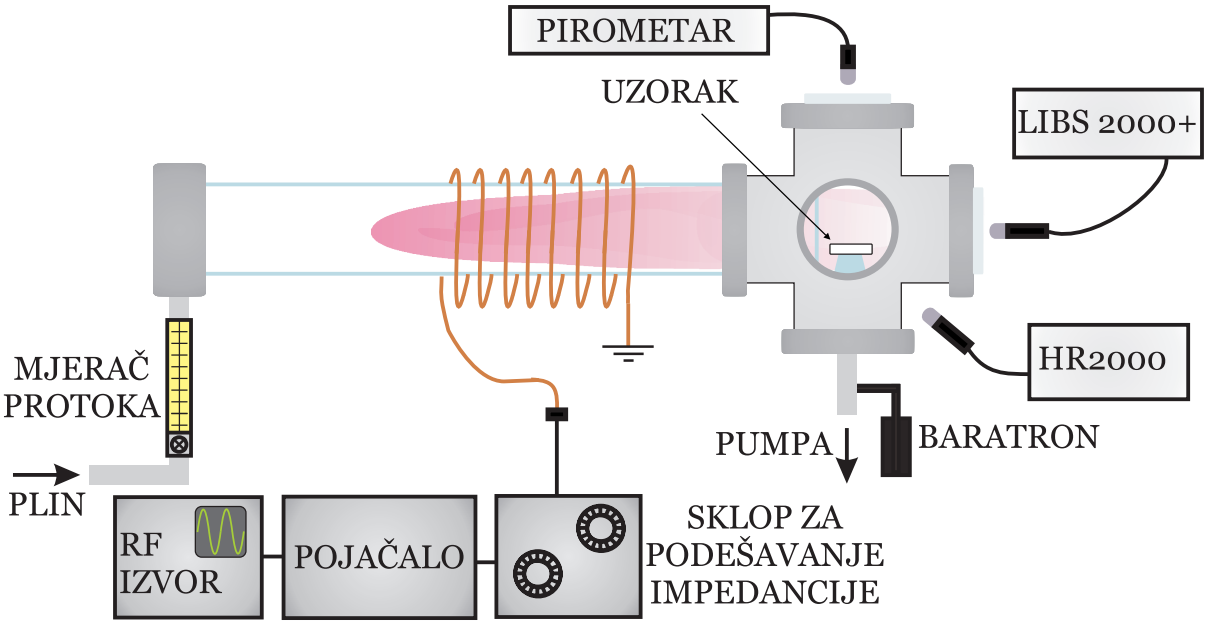
Dodatna varijanta postava uključuje i dodavanje LED lampe, te drugačiju orijentaciju spektrometara, kao što je prikazano na slici 4.5. Ovakav postav je korišten pri istraživanjima u plazmi metana, gdje je dolazilo do naparavanja ugljikovih slojeva na stijenke cijevi [43]. Pomoću LED lampe i spektrometra, mjerena je transmisija svjetlosti kroz naparene slojeve, a također je i pirometrom (Cole-Palmer MI) mjerena temperatura staklene cijevi.



Slika 4.5: Eksperimentalni postav, verzija za praćenje naparavanja slojeva.

Za praćenje plazme prilikom interakcije s uzorcima (polimeri i tekstili) izrađena je vakuumska komora koja je ključna za umetanje uzoraka u plazmu, jer omogućuje simultano mjerenje emisije iz plazme spektrometrima, temperature uzoraka pirometrom te mjerenja koncentracija atoma katalitičkim sondama (KS). Također je bitno naglasiti da komora omogućuje kombinaciju IVP s plazmama proizvedenim na druge načine – laserski proizvedenom plazmom, te plazmenom iglom. Komora je izrađena od čelika i ima 12 ulaza/prozora. Ovakav postav s vakuumskom komorom je prikazan na slici 4.6 i primijenjen je u radu [44].

Vakuum se uspostavlja pomoću rotacijske pumpe Edwards Speedivac ED75. Tlak se mjeri pomoću MKS Baratrona, a najniži tlak je 0.1 Pa (bazni tlak). Protok plina u sistem je kontroliran pomoću mehaničkog mjerača protoka Cole Palmer. Protoci plinova su bili do 30 mL/min (maksimalan protok kisika je 230 mL/min). Prilikom eksperimenta ipak dolazi do zagrijavanja staklene cijevi (ponajprije u blizini zavojnice), stoga su ispod cijevi postavljeni mali ventilatori koji ju hlade, tj. održavaju je na približno stalnoj temperaturi.



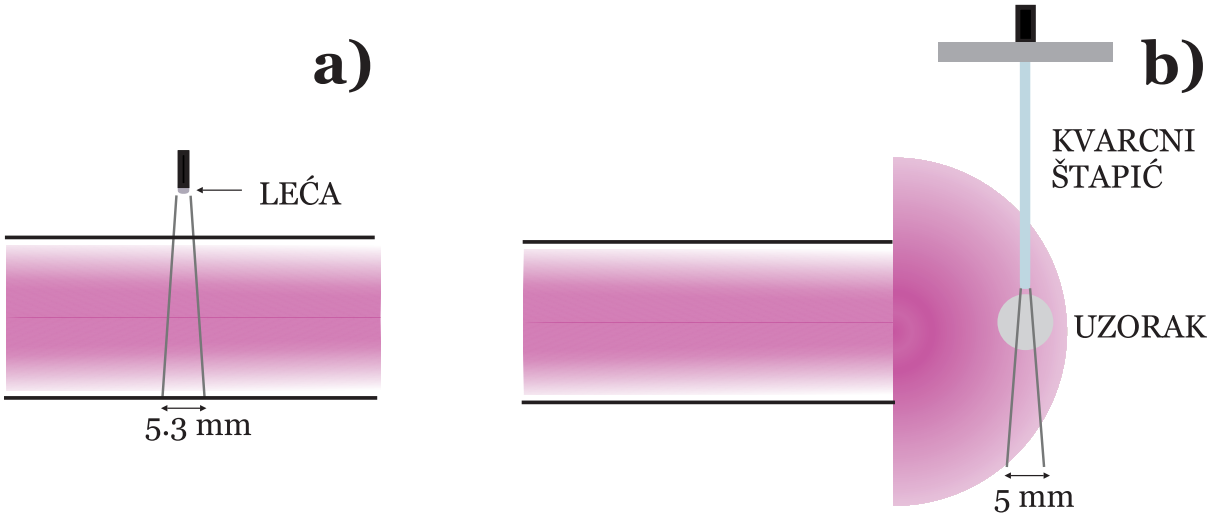
Slika 4.6: Eksperimentalni postav s vakuumskom komorom za uzorke

4.2 Dijagnostički uređaji

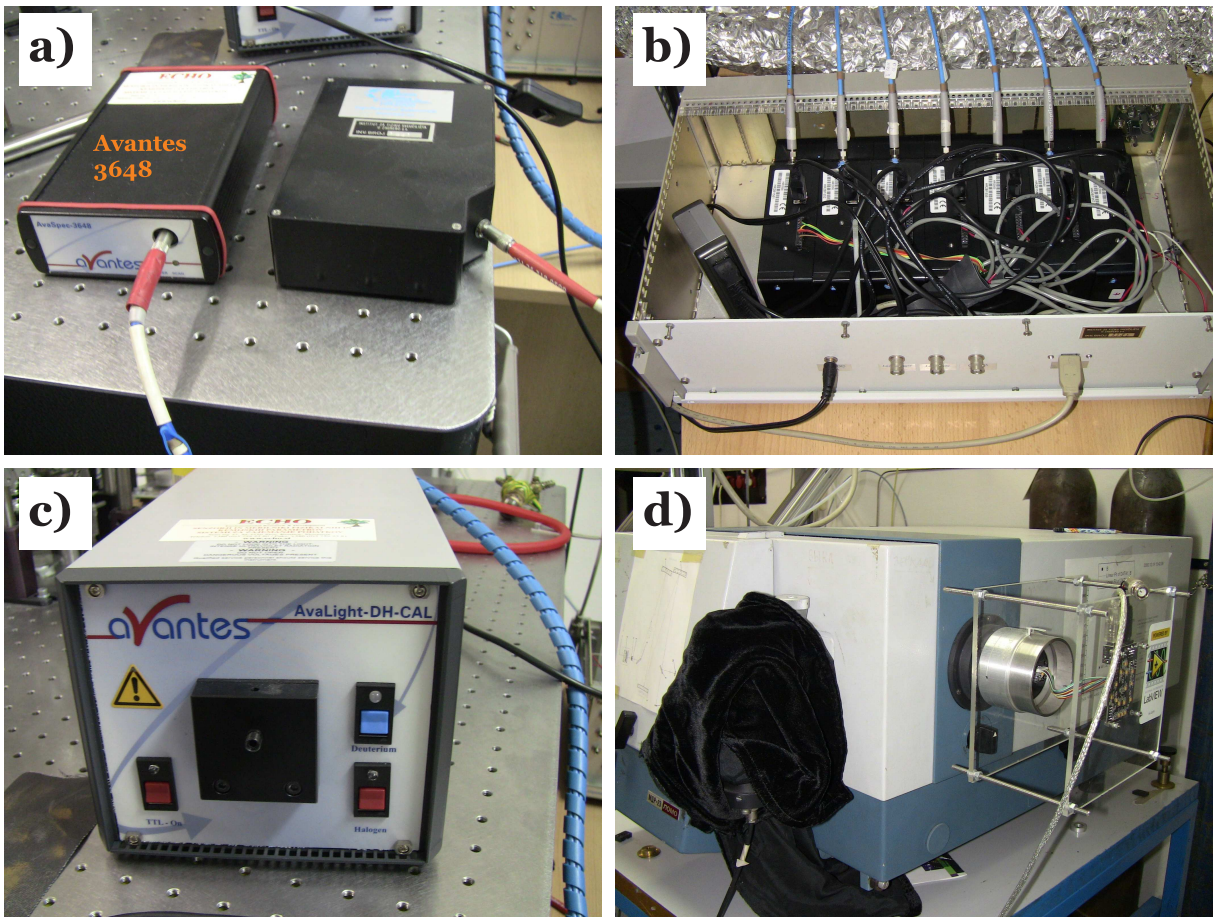
4.2.1 Spektrometri

Prvi korak u detekciji emisije iz plazme predstavlja sakupljanje svjetlosti pomoću optičkog vlakna s lećom, koje svjetlost dovodi do spektrometra. Korišteno je nekoliko vrsta spektrometara, ovisno o eksperimentu: brzi minijaturni spektrometri (*Ocean Optics HR2000*, *LIBS2000+* i *Avantes AvaSpec 3648*) kao i visokorazlučivi *MDR-23* 60 cm monokromator (poboljšan CCD kamerom). *HR2000* ima razlučivanje 1 nm u području od 200-1100 nm, s 12 bitnom A/D konverzijom (4000 jedinica u intenzitetu) koristeći *Sony ILX–511* CCD linearni detektor (2048 piksela) postavljen na optičku klupu sa 101 mm fokalnom duljinom. *Avantes AvaSpec 3648* ima razlučivanje 0.8 nm u području od 200-1100 nm, ali sa 16 bitnom A/D konverzijom (64000 jedinica u intenzitetu) CCD detektora (3648 piksela) postavljenim na simetričnu Czerny-Turner optičku klupu sa 75 mm fokalnom duljinom. Korišten je i *Ocean Optics LIBS2000+* spektrometar. Radi se o spektrometru većeg razlučivanja koji se sastoji od 7 pojedinačnih *HR2000* spektrometara, gdje svaki minijaturni spektrometar ima različitu optičku rešetku, tj. različiti broj zareza rešetke (od 600 do 1800 zareza po milimetru) te svaki spektrometar pokriva jedno područje spektra. Spektralna rezolucija svakog od minijaturnih spektrometara ovisi o broju zareza na rešetki, kao i o širini ulazne pukotine.

Ukupna spektralna rezolucija *LIBS 2000+* spektrometra je postignuta optimalnom kombinacijom ova dva efekta i iznosi 0.1 nm u području između 200-980 nm. Za *LIBS2000+* korišteno je i posebno optičko vlakno koje se sastoji od sedam spojenih vlakana i dugačko je 2 m. Na kraju vlakna se nalazi leća *74–UV* promjera 5 mm, fokalne duljine od 10 mm, koja je propusna za zračenje između 200 i 2000 nm. Bitna karakteristika je divergencija snopa manja od 2° što znači da leća skuplja svjetlost iz sloja cijevi širokog najviše 5.3 mm ako je leća udaljena 5 mm od cijevi (slika 4.7 a)). Tako relativno mala divergencija snopa ne vodi do velikih problema u prostornoj rezoluciji ako se gleda plazma okomito na cijev (kao u mjerenjima intenziteta po duljini cijevi). Pri skupljanju svjetla iz komore za uzorke (prozori su udaljeni i do 100 mm od plazme - leća vidi dio plazme dimenzija većih od 11 mm) bolja preciznost je postignuta korištenjem kvarcnih štapića (promjera 4.4 mm) na koje je povezan optički kabel, koji se u potpunosti približe uzorku i tako smanje širinu područja koje se gleda (slika 4.7 b)).



Slika 4.7: a) Mjerenje lećom postavljenom 5 mm okomito u odnosu na cijev. b) Kvarcni štapić unutar komore



Slika 4.8: a) Avantes 3648 i HR2000 minijaturni spektrometri, b) LIBS2000+ visokorazlučivi spektrometar, c) kalibracijska lampa DH-CAL, d) modificirani MDR-23.

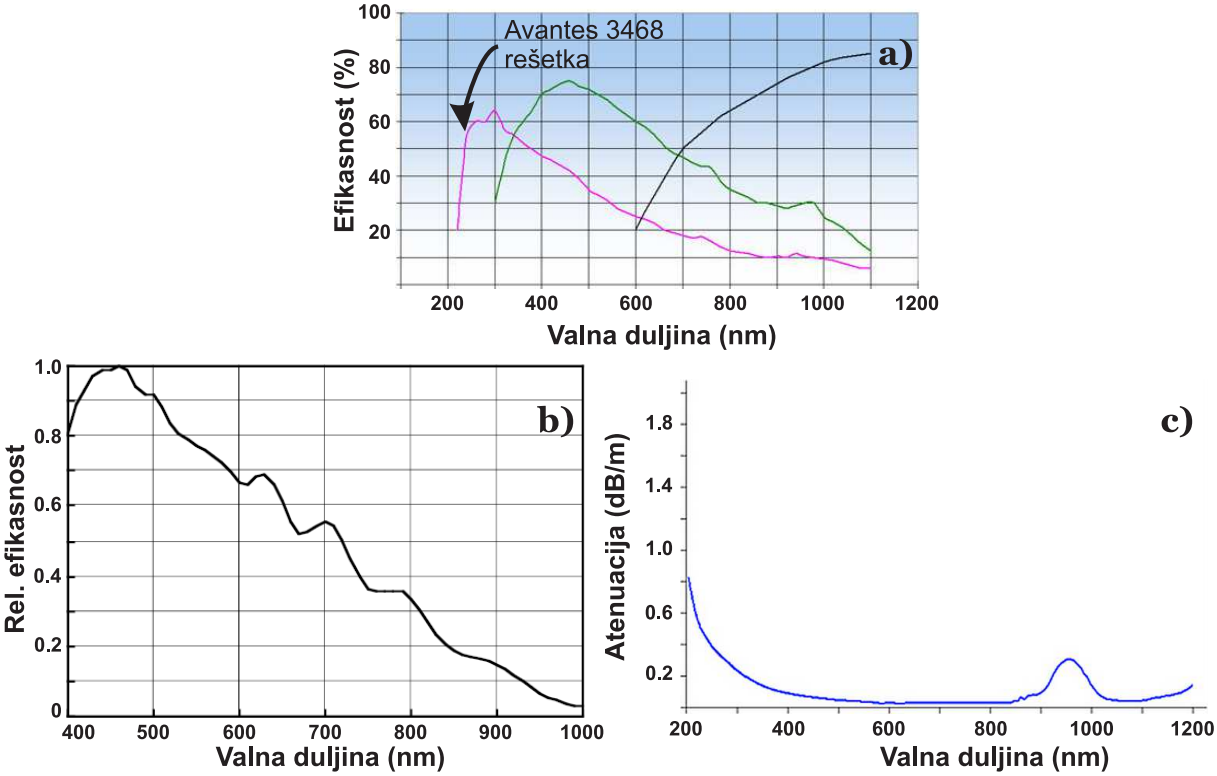
Kao dodatni visoko razlučivi spektrometar korišten je 60 cm monokromator *MDR-23*. Modificiran je tako da je na izlaz umjesto fotomultiplikatora postavljen linearni CCD detektor *Mightex SSE-1304-U* u fokalnu ravninu. Kako je maknuta izlazna pukotina, postavljeni CCD detektor je prilično teško namjestiti u fokalnu ravninu, kao i postizanje ravnomjernog osvjetljavanja svih piksela. Tako je dobiven modificirani spektrometar koji omogućuje razlučivost od 0.01 nm naviše, ali i snimanje spektara u realnom vremenu. Ograničenje je također i u manjem spektralnom rasponu od ostalih CCD spektrometara, a taj raspon iznosi 38 nm. Na slici 4.8 prikazani su svi CCD spektrometri korišteni u eksperimentima.

Osjetljivost cijelog sistema CCD spektrometra, odnosno veza između stvarnog signala i detektiranog signala nije ista za sve valne duljine, a ovisi o mnogo parametara. To su odziv detektora, gubici u optičkom vlaknu, efikasnost rešetke, odziv ulazne optike i efekti tamne struje. Naprimjer, na slici 4.9 prikazane su te ovisnosti za spektrometre *HR2000* i *Avantes AvaSpec 3648*.

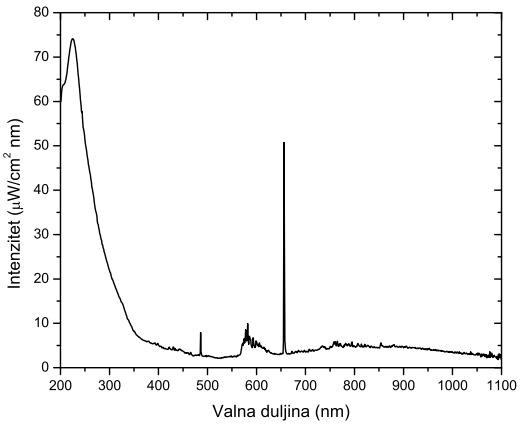
Zbog svih ovih efekata, potrebno je za svako mjerenje napraviti kalibraciju. Utjecaj odziva detektora, gubici u optičkom vlaknu, efikasnost rešetke i odziv ulazne optike mogu se ukloniti usporedbom snimljenog spektra kalibracijske lampe s teorijskim spektrom.

Utjecaj tamne struje se djelomično uklanja modificiranim programom za akviziciju (snimanje tamnog spektra i uprosječivanje mjerenja). Korištena je kalibracijska lampa *Avantes AvaLight-DH-CAL* (slika 4.8), teorijski krivulja je prikazana na slici 4.10, a na slici 4.11 snimljeni spektri i kalibracijske krivulje za sve korištene spektrometre.

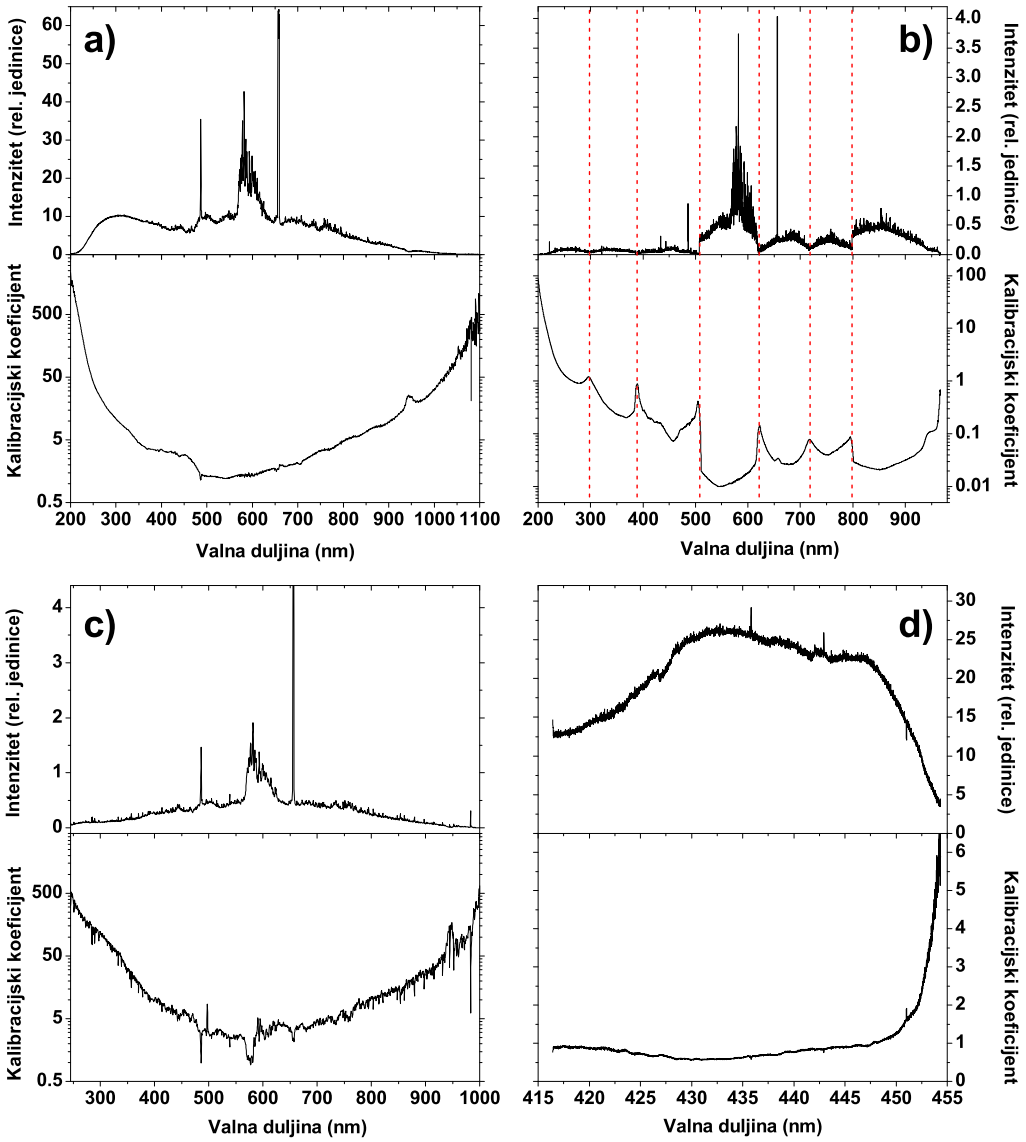
Kod spektrometra *MDR-23* bilo je potrebno i provesti dodatnu kalibraciju po valnim duljinama. Korišteni su emisijski spektri laserski proizvedenih plazmi različitih metala (Cu, Ni, Fe) s jasno izraženim emisijskim linijama.



Slika 4.9: a) Efikasnost rešetke za *Avantes AvaSpec 3648* [45] b) Relativna efikasnost *Sony ILX–511* detektora u spektrometru *HR2000* [46] c) Atenuacija signala u optičkom vlaknu (solar resistant fiber).



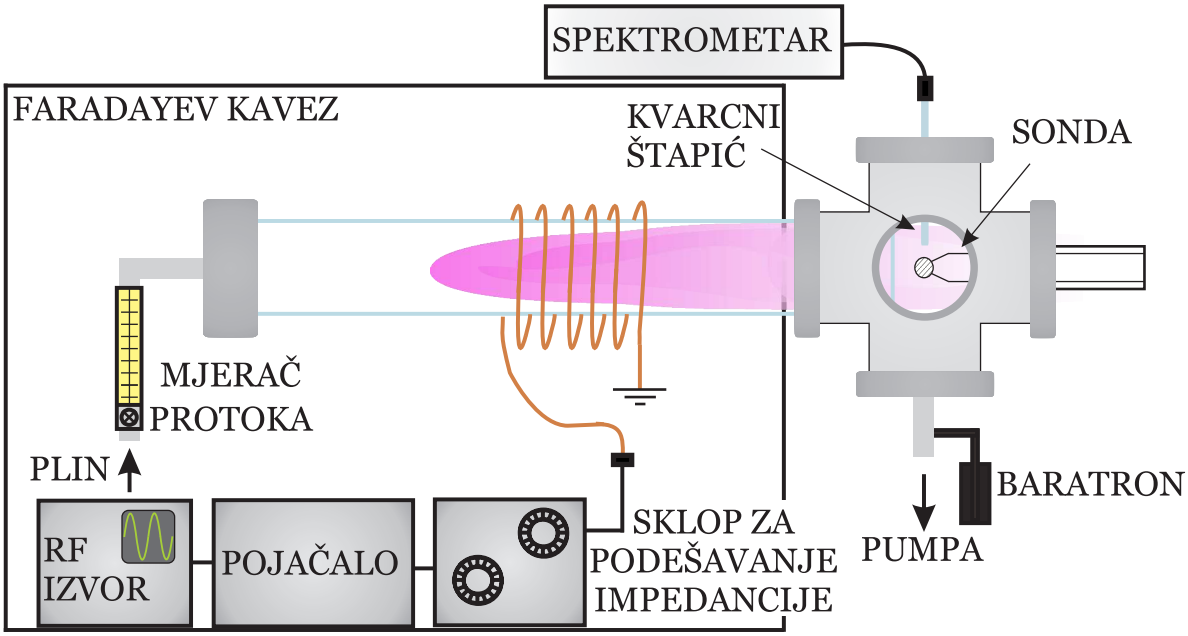
Slika 4.10: Teorijski spektar kalibracijske lampe DH-CAL.



Slika 4.11: Snimljeni spektar kalibracijske lampe i kalibracijska krivulja za spektrometre: a) Avantes 3648 b) LIBS2000+ c) HR2000 d) MDR23 s CCD-om (monokromator na 436 nm). Korišteno je Ocean Optics Solar Resistant optičko vlakno.

4.2.2 Katalitičke sonde

Kao dodatne (nespektroskopske) metode za karakterizaciju plazme uvedene su katalitičke sonde (KS). KS mjere koncentracije atoma u plazmi, a rade na principu mjerenja dodatne toplinske energije koja nastaje prilikom rekombinacije dva atoma u molekulu (princip je detaljnije opisan u prethodnom poglavlju). Kako se ne može razlikovati između više različitih atoma koji se rekombiniraju, isključivo se koriste čiste plazme (ne mješavine) i za svaku reakciju postoji posebna sonda. Sonda izrađena od nikla prilagođena je za mjerenje koncentracije kisikovih atoma, a sonda od zlata za mjerenje vodikovih atoma. Verzija postava s KS, te novom komorom i Faradayevim kavezom prikazana je na slici 4.12.



Slika 4.12: Eksperimentalni postav s katalitičkom sondom

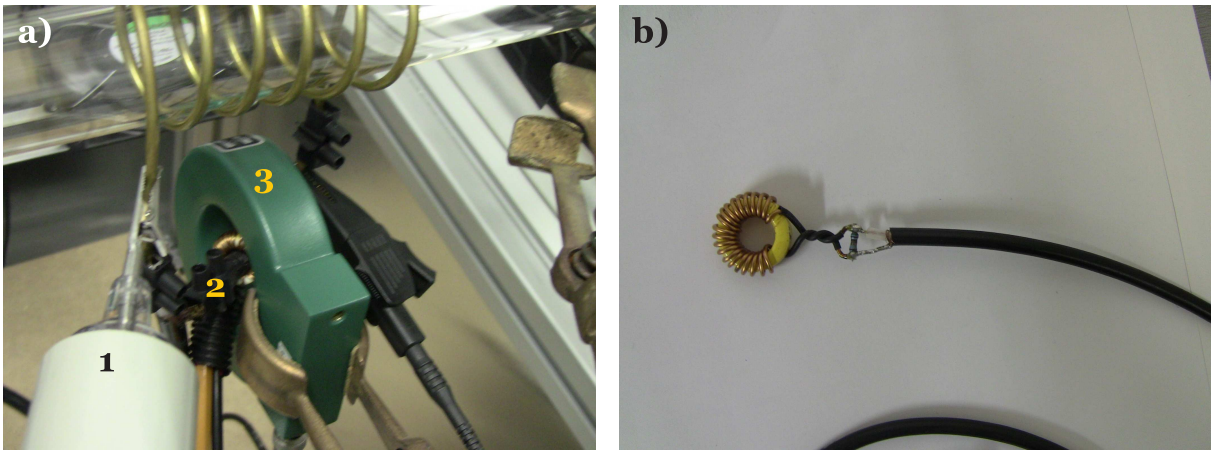
Također, u tablici 4.1 su prikazani podaci o sondama korištenim u mjerenjima.

Tablica 4.1: Karakteristike korištenih sondi, d je debljina pločice, S je ukupna površina rekombinacijske pločice u interakciji s plazmom, m masa rekombinacijske pločice, γ je rekombinacijski koeficijent, a c_p specifični toplinski kapacitet.

Sonda	d(μ m)	S(cm^2)	m(kg)	γ	$c_p(Jkg^{-1}K^{-1})$
Ni	40	$1.41{\cdot}10^{-5}$	$2.52{\cdot}10^{-6}$	0.27	444
Au	100	$1.22{\cdot}10^{-5}$	$1.17{\cdot}10^{-5}$	0.18	127

4.2.3 Električne sonde

Na slici 4.13 a) vidi se kako su u postojeći sistem uklopljene dodatne dijagnostičke metode za mjerenje električnih parametara. Radi se o: visokonaponskoj sondi Tektronix P6015A (omogućuje mjerenje izmjeničnog napona do 20 kV pri 460 kHz, te do 1.5 kV pri frekvencijama do 75 MHz), zatim sonda Pearson 6595 (mjeri napon do 20 A rms), te sonda R&S HZ 11 (mjeri električno polje plazme). Signali iz svih električnih sondi su analizirani na višekanalnom digitalnom osciloskopu LeCroy WaveRunner HRO 66Zi. Sonda Pearson 6595 je služila i za kalibraciju lokalno proizvedene sonde za mjerenje struje, slika 4.13.

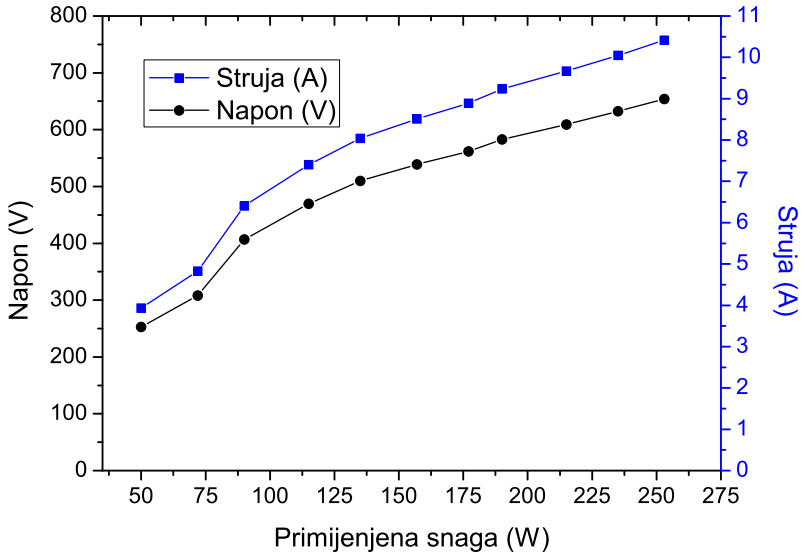


Slika 4.13: a) električne sonde uklopljene u sistem (1 - Tektronix P6015A, 2 - sonda domaće izrade, 3 - Pearson 6595) b) fotografija domaće sonde za mjerenje struje.

4.2.4 Strujno-naponska karakterizacija sistema

Bitan dio opisa samog sistema za stvaranje IVP je detaljno razmatranje struje i napona u zavojnici. Korištene su sonde opisane u prethodnom potpoglavlju. Na slici 4.14 prikazani su struja kroz zavojnicu te napon na njoj u ovisnosti o primijenjenoj snazi. Mjerene su efektivne vrijednosti struje I_{rms} i napona U_{rms} ($I_{rms} = \frac{I}{\sqrt{2}}$)

Primjećuje se vrlo izražen rast obje veličine u ovisnosti o snazi. Jasno je da tolika promjena u struji povećava inducirana polja koja su odgovorna za ubrzavanje elektrona, te zbog toga veće snage vode do većih koncentracija elektrona, pa time i koncentracija svih ostalih čestica (atoma i radikala u pobuđenim stanjima).

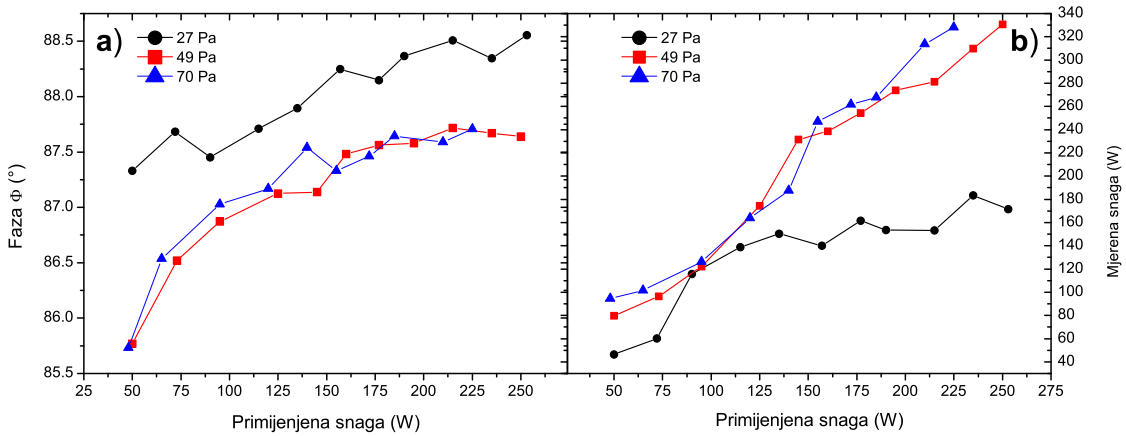


Slika 4.14: Struja i napon u ovisnosti o primijenjoj snazi, za 29 Pa kisikove plazme.

Pri mjerenju dvaju izmjeničnih veličina, postoji i razlika u fazi između njih, Φ. Taj fazni pomak je mjeren za svako mjerenje, a uz njega je i moguće preko 4.2 odrediti snagu koja se isporučuje plazmi.

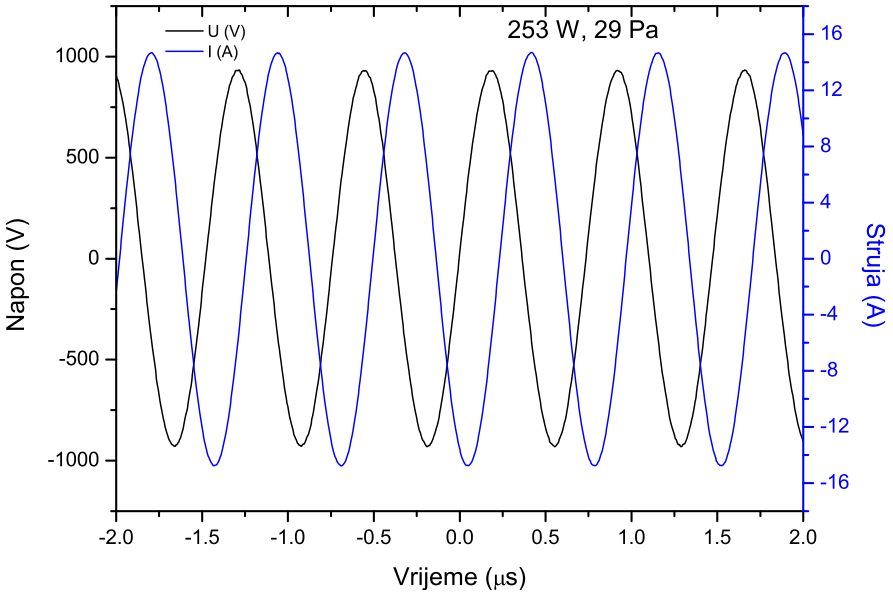
$$P_{pl} = U_{rms} \cdot I_{rms} \cdot cos\Phi. \tag{4.2}$$

Na slici 4.15 a), prikazane su faze u ovisnosti o primijenjenoj snazi, za različite tlakove. Snage izračunate iz mjerenih struje i napona prikazane su na slici 4.15 b).



Slika 4.15: a) Faza između struje i napona b) mjerena snaga za različite tlakove u ovisnosti o primijenjoj snazi.

Primjećuje se da je faza vrlo bliska 90, tj. protufazi. Zbog toga je i jasno da su prema 4.2, mjerene snage usporedive s primijenjenim snagama. Primijenjena snaga je očitavana na pojačalu prije zavojnice (razlika prenesene i reflektirane snage), te uočena odstupanja od snage dobivene mjerenjem struje i napona zavojnice nisu iznenađujuća.



Slika 4.16: Vremenski prikaz krivulja struje i napona, za 29 Pa kisikove plazme i 253 W primijenjene snage.

Na slici 4.16 prikazane su sinusoide mjerenih struje i napona, na najvećoj primijenjenoj snazi (253 W) i tlaku od 29 Pa. Radi se o pravilnim krivuljama, bez izobličenja signala, a vrlo slična je situacija i u svim drugim slučajevima (nižih snaga i većih tlakova).

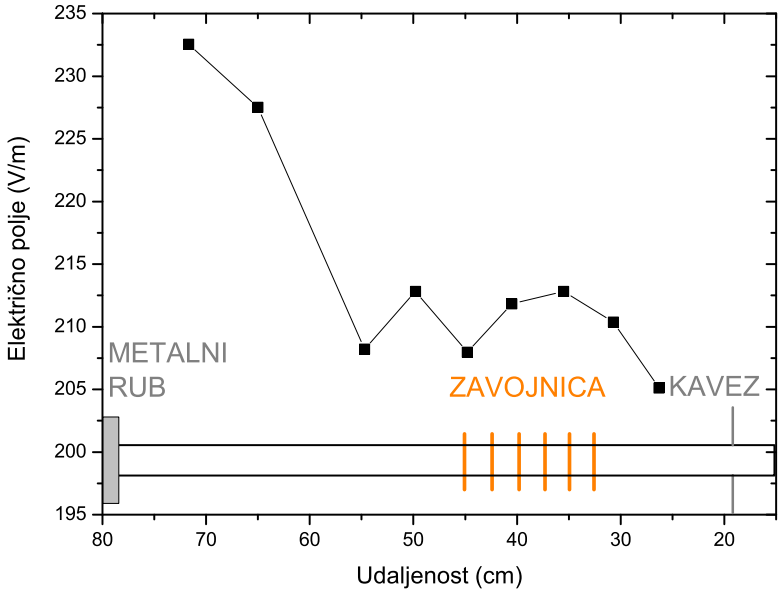
4.2.5 Električno polje

Osim mjerenja katalitičkim sondama, napravljena su i prostorno razlučena mjerenja električnog polja. Korištena je sonda R&S HZ 11 (36 mm promjera), postavljena na udaljenost od 3 cm od staklene cijevi. Mjerenja su izvršena na plazmi kisika, pri 49 Pa i 250 W. Sonda je pomicana cijelom dužinom cijevi (ali samo unutar Faradayevog kaveza, nije moguće mjerenja napraviti unutar vakuumske komore). Rezultati su prikazani na slici 4.17.

Primjećuje se lokalni maksimum električnog polja na području zavojnice, te značajniji rast prema rubu cijevi. Porast prema rubu cijevi se objašnjava induciranim električnim strujama u metalnim dijelovima sistema (nedovoljno uzemljeni). Taj efekt vjerojatno i objašnjava mali skok el. polja na 50 cm, naime na otprilike tom mjestu se nalazio metalni

nosač koji unosi šum.

Ipak, promjene električno polje nisu prevelike magnitude te su izmjerene značajne promjene intenziteta (i koncentracije atoma) u ovisnosti o položaju posljedica promjene električnih polja unutar plazme (koja ne možemo mjeriti ovom metodom).



Slika 4.17: Električno polje u ovisnosti o položaju, tlak je 49 Pa, a snaga 250 W.

5 Rezultati

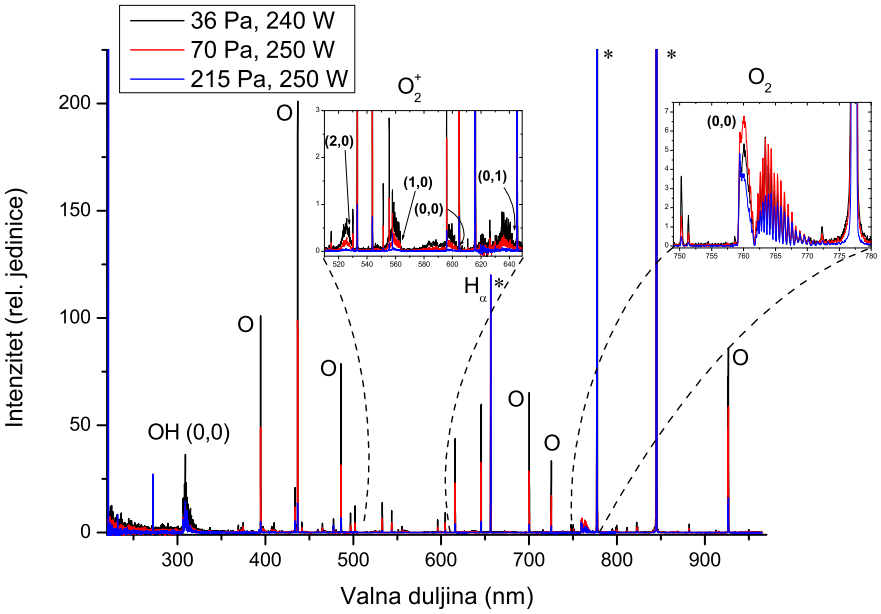
Mjerenja i njihova analiza obavljena tijekom izrade disertacije predstavljena su u ovom poglavlju. Veći dio rezultata je predstavljen u publikacijama u znanstvenim časopisima, dok jedan dio predstavljaju trenutačno neobjavljena mjerenja.

5.1 Osnovna emisijska mjerenja

Prvenstveni korak u analizi podataka optičke emisijske spektroskopije predstavlja osnovna identifikacija spektara. U ih nekoliko potpoglavlja prezentirane su IVP različitih plinova, te njihovi identificirani spektri.

5.1.1 Kisikova plazma

Kisikova plazma najvažnija je od svih plazmi koje su karakterizirane u ovoj disertaciji. Glavni razlog je što većina primjena kao radnu plazmu koristi kisikovu IVP. Spektri su snimani spektrometrom LIBS2000+ u smjeru osi cijevi (orijentacija spektrometra kao na slici 4.6), te su kalibrirani na spektralni odziv. Za mjerenja je korišten tehnički kisik, čistoće 3.0.



Slika 5.1: Optički emisijski spektar kisika, za tri različita tlaka, uvećani su dijelovi spektra s molekulskim vrpcama. Primijenjena snaga je 240-250 W.

Primjećuje se da su intenziteti veći na nižim tlakovima, te se osim mnogih kisikovih linija primjećuju i neke spektralne značajke od atoma i molekula koji se u kisikovoj plazmi nalaze kao nečistoća. Najintenzivnije linije i vrpce u kisikovoj plazmi nalaze se u tablici 5.1.

Tablica 5.1: Kisikove atomske linije opažene u IVP [47].

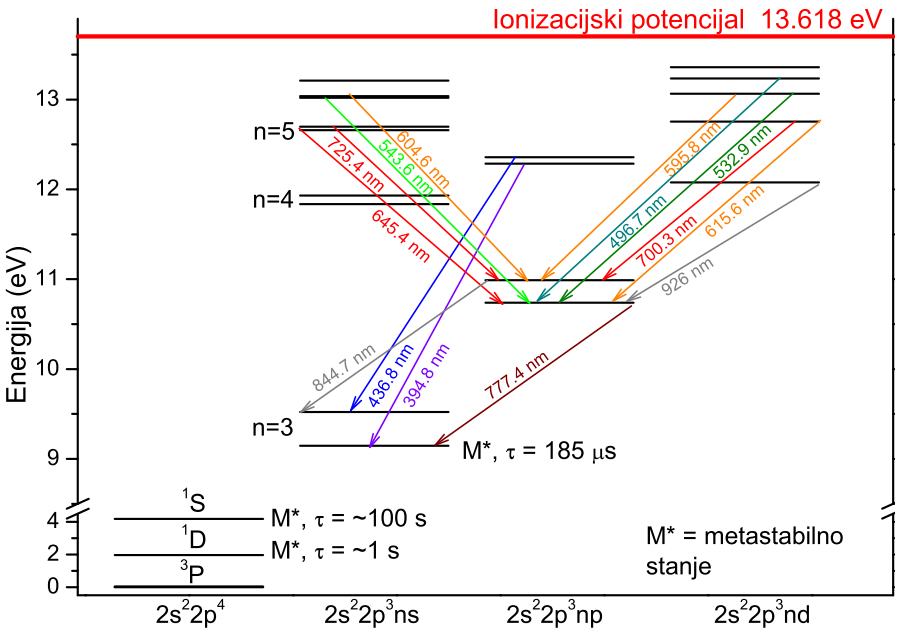
KISIKOV ATOM						
λ (nm)	E_i(eV)	E_k(eV)	Konfiguracija (i-k)		Term	
394.75	9.14609	12.28607	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4p$	$^5S_2^\circ$	^5P_J
436.83	9.52136	12.35886	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4p$	$^3S_1^\circ$	$^3P_1$
496.74	10.74022	13.2355	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6d$	$^5P_1$	$^5D_J^o$
496.79	10.74048	13.23549	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6d$	$^5P_2$	$^5D_J^o$
496.88	10.74093	13.23549	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6d$	$^5P_3$	$^5D_J^o$
501.88	10.74022	13.20994	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)7s$	$^5P_1$	$^5S_2^\circ$
501.93	10.74048	13.20994	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)7s$	$^5P_2$	$^5S_2^\circ$
502.02	10.74093	13.20994	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)7s$	$^5P_3$	$^5S_2^\circ$
532.91	10.74022	13.06613	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5d$	$^5P_1$	$^5D_J^\circ$
532.97	10.74048	13.06613	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5d$	$^5P_2$	$^5D_J^\circ$
533.07	10.74093	13.06612	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5d$	$^5P_3$	$^5D_J^\circ$
543.52	10.74022	13.02073	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6s$	$^5P_1$	$^5S_2^\circ$
543.58	10.74048	13.02073	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6s$	$^5P_2$	$^5S_2^\circ$
543.69	10.74093	13.02073	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6s$	$^5P_3$	$^5S_2^\circ$
595.84	10.98879	13.06905	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5d$	$^3P_1$	$^3D_J^o$
595.86	10.98886	13.06905	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5d$	$^3P_2$	$^3D_J^o$
604.64	10.98879	13.03883	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)6s$	^3P_J	$^3S_1^o$
615.60	10.74022	12.75372	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4d$	$^5P_1$	$^5D_J^o$
615.67	10.74048	12.75372	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4d$	$^5P_2$	$^5D_J^o$
615.82	10.74093	12.7537	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4d$	$^5P_3$	$^5D_J^o$
645.36	10.74022	12.66086	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5s$	$^5P_1$	$^5S_2^o$
645.44	10.74048	12.66086	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5s$	$^5P_2$	$^5S_2^o$
645.60	10.74093	12.66086	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5s$	$^5P_3$	$^5S_2^o$
700.19	10.98879	12.75903	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4d$	$^3P_1$	$^3D_2^o$
700.22	10.98886	12.75901	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)4d$	$^3P_2$	$^3D_3^o$
725.44	10.98879	12.69747	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)5s$	^3P_J	$^3S_1^o$
777.19	9.14609	10.74093	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^5S_2^o$	$^5P_3$
777.42	9.14609	10.74048	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^5S_2^o$	$^5P_2$
777.54	9.14609	10.74022	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^5S_2^o$	$^5P_1$
798.19	10.98879	12.54167	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$^3P_1$	$^3D_1^\circ$
798.23	10.98886	12.54167	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	^3P_J	$^3D_1^\circ$
798.72	10.98879	12.54069	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	^3P_J	$^3D_2^\circ$
799.51	10.98886	12.53919	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$^3P_2$	$^3D_3^\circ$
822.18	12.53919	14.04677	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^3D_3^o$	$^3D_3$
822.77	12.54069	14.0472	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^3D_2^o$	$^3D_1$
823.00	12.54069	14.04677	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^3D_2^o$	$^3D_3$
823.30	12.54167	14.0472	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^3D_1^o$	$^3D_1$
823.54	12.54167	14.04677	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^3D_1^o$	$^3D_2$

Nastavak na sljedećoj stranici

Tablica 5.1: Nastavak

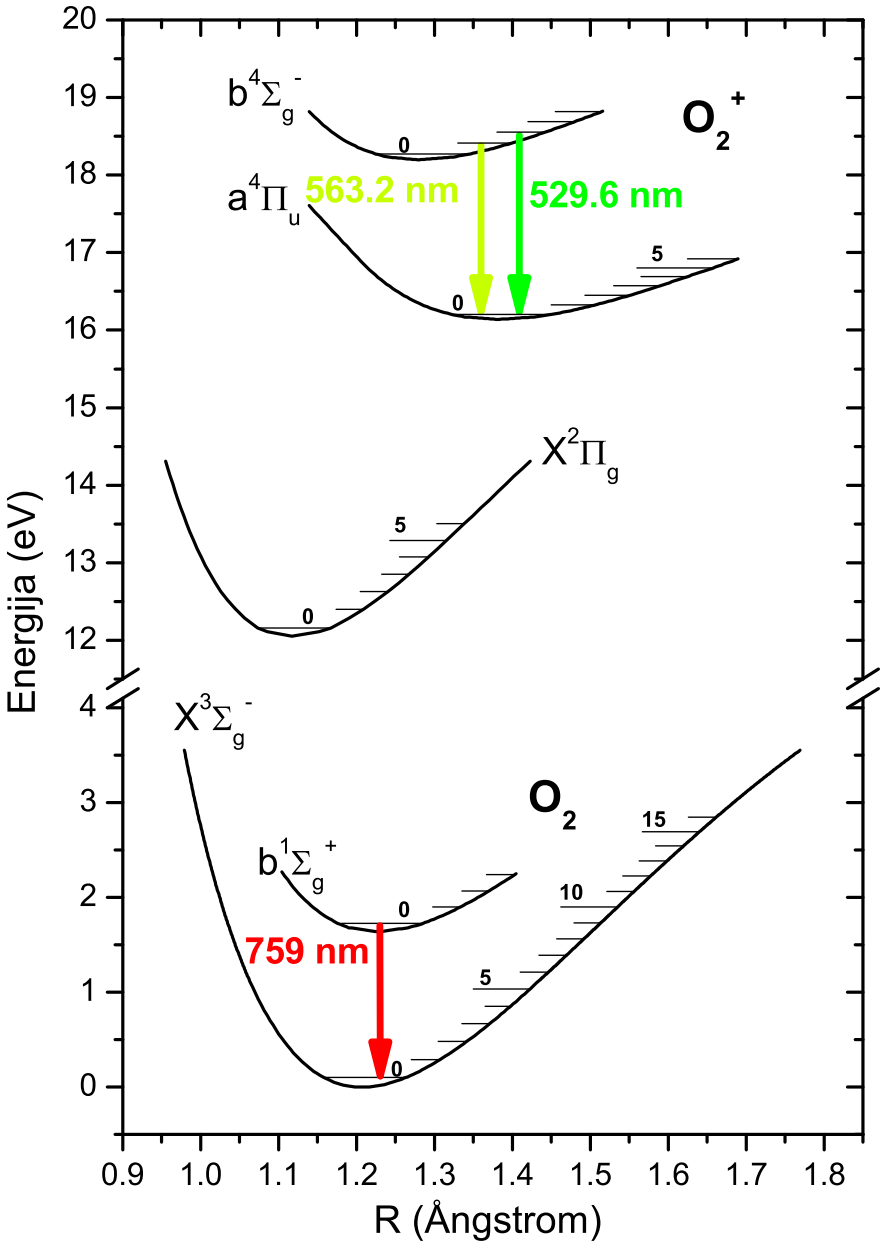
λ (nm)	E_i(eV)	E_k(eV)	Konfiguracija (i-k)		Term	
844.62	**9.52136**	**10.98888**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^3S_1^o$	$^3P_0$
844.64	**9.52136**	**10.98886**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^3S_1^o$	$^3P_2$
844.68	**9.52136**	**10.98879**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$^3S_1^o$	$^3P_1$
882.04	**12.72847**	**14.13373**	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3s$	$2s^2 2p^3(^2D^\circ)3p$	$^1D_2^o$	$^1F_3$
926.08	**10.74022**	**12.07866**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3d$	$^5P_1$	$^5D_J^o$
926.27	**10.74048**	**12.07866**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3d$	$^5P_2$	$^5D_J^o$
926.59	**10.74093**	**12.07864**	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3p$	$2s^2 2p^3(^4S^\circ)3d$	$^5P_3$	$^5D_J^o$

Na slici 5.2 prikazan je energetski dijagram kisikovog atoma, s označenim svim primjećenim prijelazima. Posebno su označena metastabilna stanja, s njihovim vremenima života.



Slika 5.2: Energetski dijagram kisikovog atoma s označenim opaženim linijama. Dodatno su označeni i metastabilni nivoi i njihova vremena života.

Također, na slici 5.3 su ucrtane potencijalne krivulje za molekulu kisika, kao i molekulski ion, uz ucrtane opažene prijelaze (samo vrhovi vrpci - O_2 (0,0) i O_2^+ (2,0) i (1,0)).



Slika 5.3: Neke potencijalne krivulje O_2 molekule, [48]

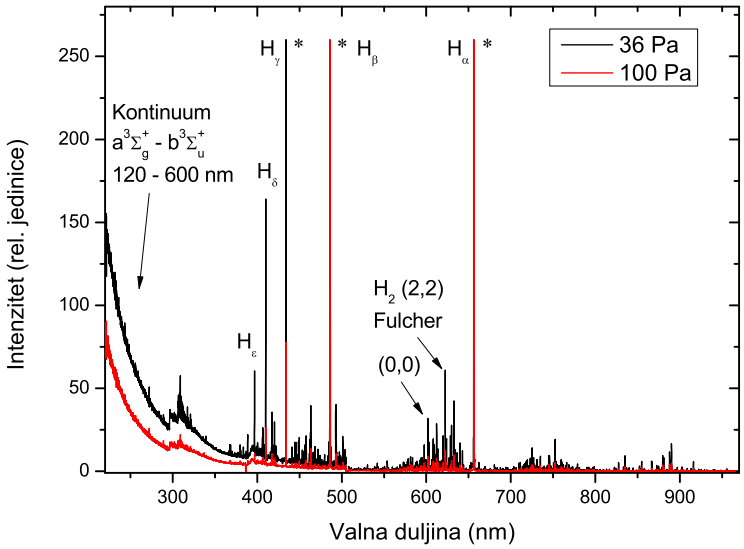
U tablici 5.2, prikazane su molekulske vrpce primijećene u IVP kisika. Osim vrpci kisika, navedena je i molekulske vrpca OH (pojavljuje se relativno često kao nečistoća u sistemu).

Tablica 5.2: Molekularne vrpce u IVP kisika, vrhovi vrpci (*engl.* band heads) iz [48].

KISIKOVA MOLEKULA O_2		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelaz**
759.37	**Atmosferska vrpca O_2 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$**	**(0,0)**
KISIKOV MOLEKULSKI ION $O_2{}^+$		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelazi**
525.12, 525.92, 527.47, 529.57	**Prva negativna vrpca O_2^+ $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a\ ^4\Pi_u$**	**(5,3) (4,2) (3,1) (2,0)**
559.76, 563.19		**(2,1) (1,0)**
588.35, 592.57, 597.35, 602.64		**(3,3) (2,2) (1,1) (0,0)**
635.11, 641.92, 685.63		**(1,2) (0,1) (0,2)**
HIDROKSIL RADIKAL OH		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelazi**
283, 309	**$A^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$**	**(1,0) (0,0)**

5.1.2 Vodikova plazma

Snimani su spektri vodikove plazme na različitim tlakovima. Korišten je spektrometar LIBS2000+ te su spektri kalibrirani na spektralni odziv. Za mjerenja je korišten vodik čistoće 5.0.



Slika 5.4: Optički emisijski spektar vodika, pri tlaku od 36 i 100 Pa, uz primijenjenu snagu od 250 W.

Spektar jasno prikazuje Balmerovu seriju atomskih linija vodika kao i molekulske vrpce H_2 (Fulcherova vrpca). Zanimljiva karakteristika vodikove plazme je vrlo intenzivan kontinuum u UV području [49]. Ponovno, u tablici 5.3 se nalaze atomske i molekulske linije i vrpce primijećene u vodikovoj plazmi.

Tablica 5.3: Atomske linije u IVP vodika [47].

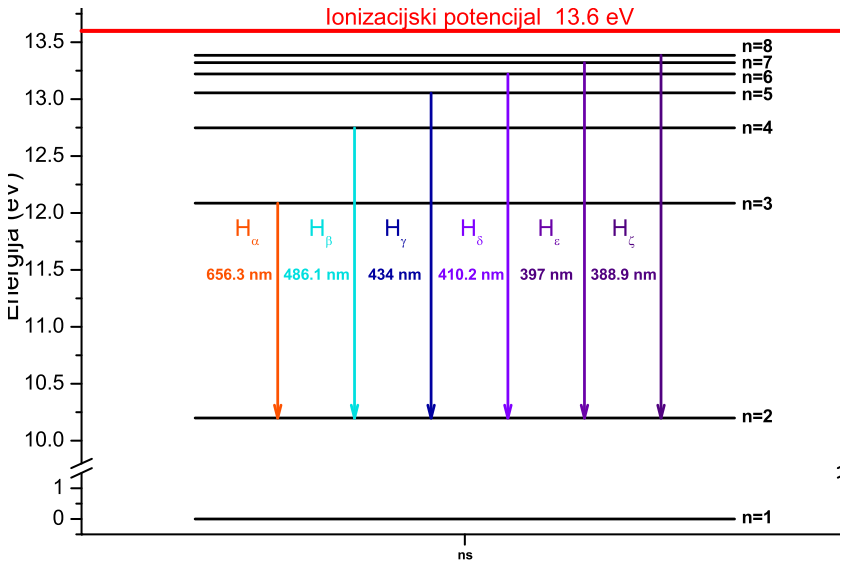
VODIKOV ATOM – Balmerova serija					
λ (nm)	**E_i(eV)**	**E_k(eV)**	**Konfiguracija (i-k)**		**Naziv**
388.9064	**10.198835**	**13.38596021**	**2**	**8**	**H_ζ**
397.0075	**10.198835**	**13.32091736**	**2**	**7**	**H_ϵ**
410.1734	**10.198835**	**13.22070308**	**2**	**6**	**H_δ**
434.0472	**10.198835**	**13.0545009**	**2**	**5**	**H_γ**
486.135	**10.198835**	**12.7485385**	**2**	**4**	**H_β**
656.279	**10.198835**	**12.087504**	**2**	**3**	**H_α**

U sljedećoj tablici se nalaze molekulske vrpce u vodikovoj plazmi (tablica 5.4). U vodikovoj molekuli je rotacijska struktura prilično otvorena, te nema karakterističnih rotacijskih vrpci. U tablici su označeni Q1 prijelazi nekih vibracijskih vrpci [49–51].

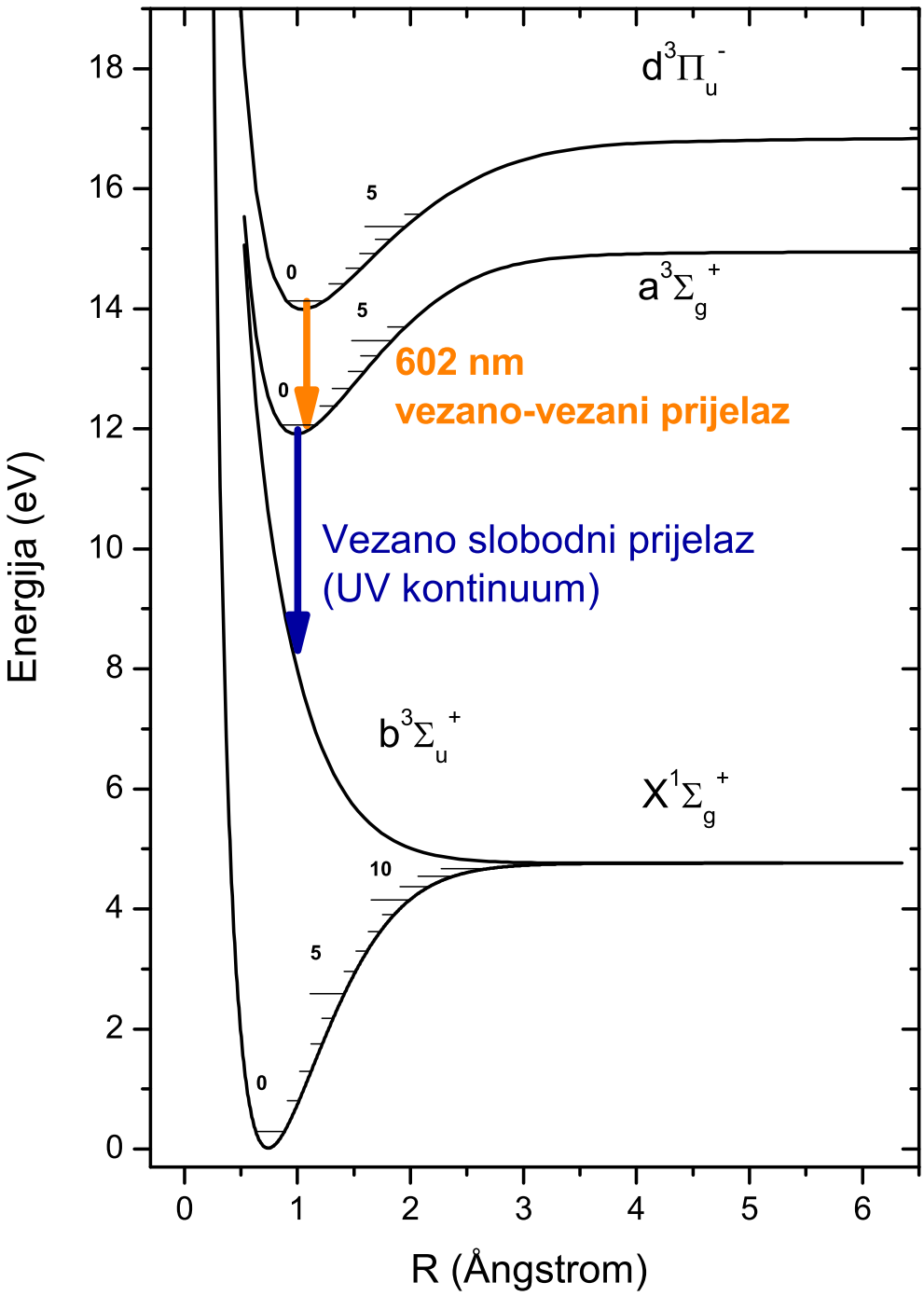
Tablica 5.4: Molekularne vrpce u IVP vodika, te molekulska vrpca CH kakva se pojavljuje u plazmama ugljikovodika.

VODIKOVA MOLEKULA H_2		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelazi**
601.84, 612.25	**Fulcher-α vrpca H_2 $d^3\Pi_u^- \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$**	**(0,0) (1,1)**
622.6, 632.87		**(2,2) (3,3)**
400-430	**G,K$^1\Sigma_g^+ \rightarrow$ B$^1\Sigma_u^+$**	
450-500	**g$^1\Sigma_g^+ \rightarrow$b$^1\Sigma_u^+$**	
200-600	**vezano-slobodni prijelaz, kontinuum a$^3\Sigma_g^+ \rightarrow$ b$^3\Sigma_u^+$**	
MOLEKULA CH		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelaz**
431	**A$^2\Delta \rightarrow$X$^2\Pi$**	**(0,0)**

Ponovno, energetski dijagram vodikovog atoma i molekulski potencijali prikazani su na sljedećim slikama (5.5 i 5.6)



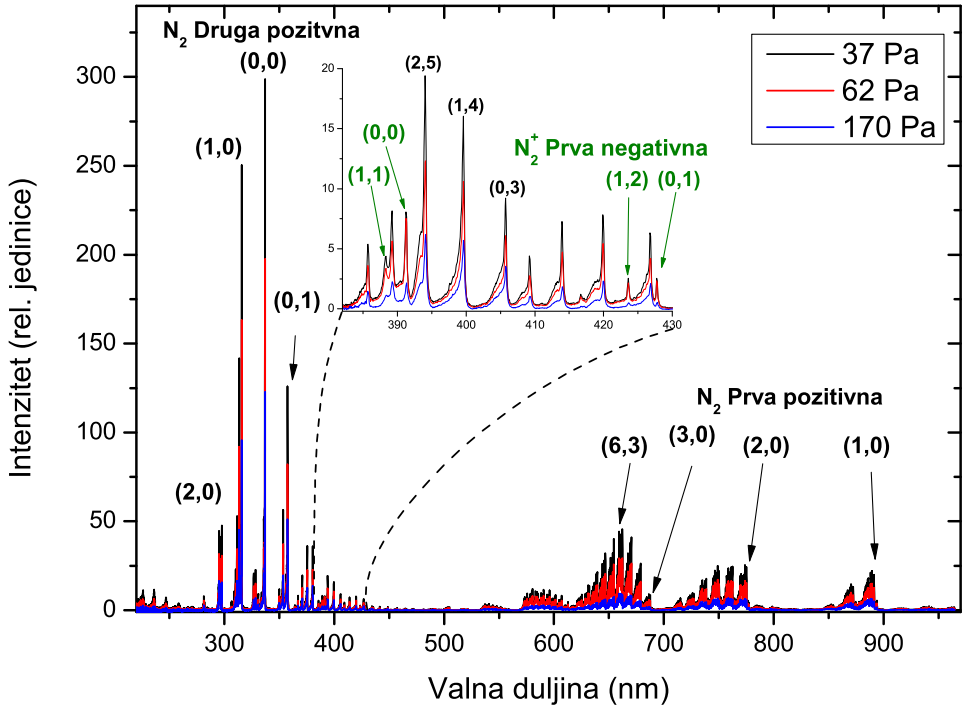
Slika 5.5: Energetski dijagram vodikovog atoma s označenim opaženim linijama.



Slika 5.6: Neke potencijalne krivulje H_2 molekule, [52]

5.1.3 Dušikova plazma

Dušikova plazma i njen spektar prikazan je slici 5.7. Takva je plazma, za razliku od vodikove i naročito kisikove, i dalje uglavnom molekulska. Ne primjećuju se atomske linije dušika, a spektrom dominiraju dvije vrpce N_2, uz mali trag molekulskog iona N_2^+.

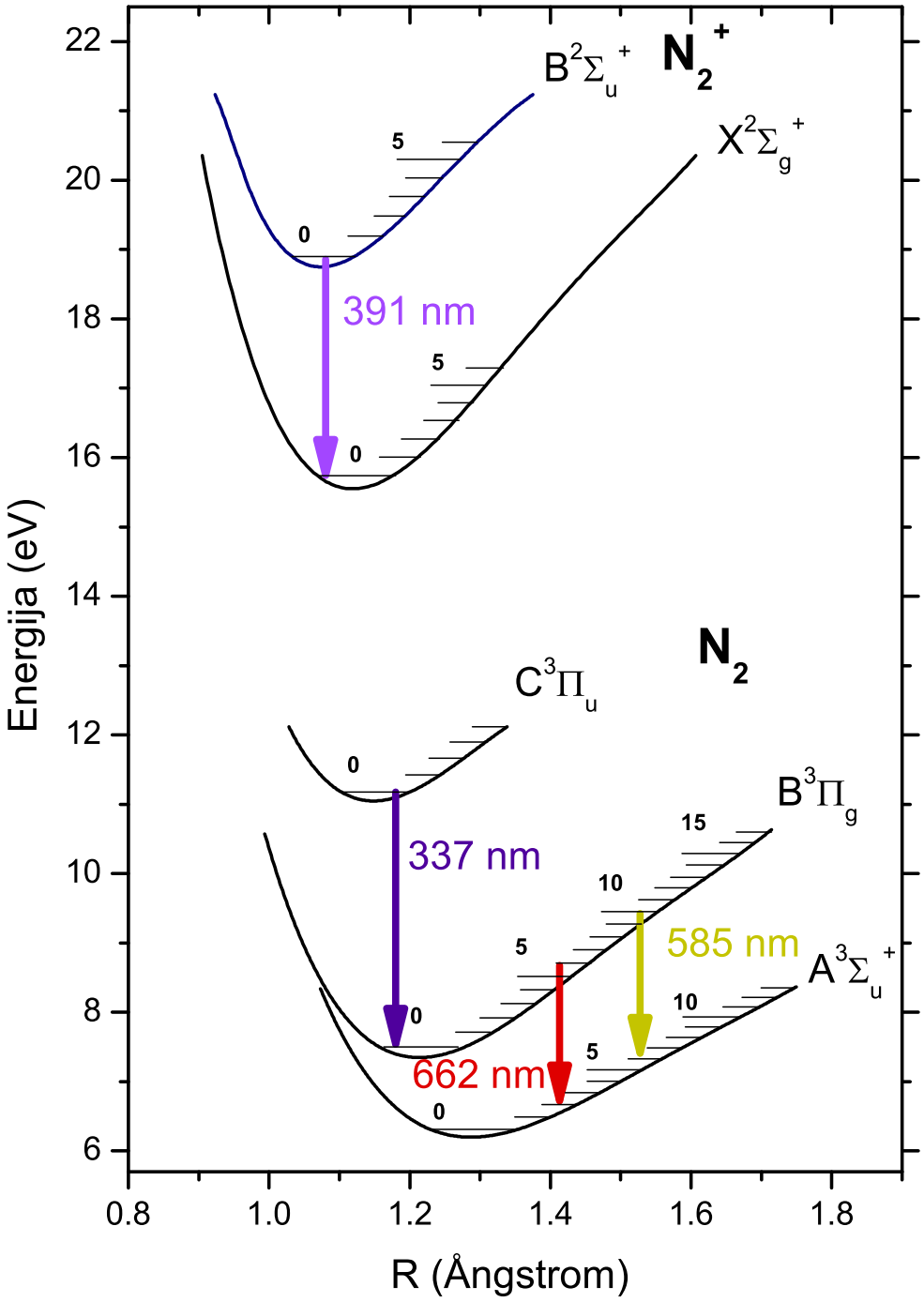


Slika 5.7: Optički emisijski spektar dušika za tri različita tlaka, a uvećan je dio spektra (382-430 nm) s molekulskom vrpcom N_2^+ (zelenom bojom i strelicama su označene ionske vrpce). Primijenjena snaga od 200 W.

Tablica 5.5 prikazuje molekulske vrpce opažene u niskotlačnoj hladnoj dušikovoj plazmi.

Tablica 5.5: Molekularne vrpce u IVP dušika.

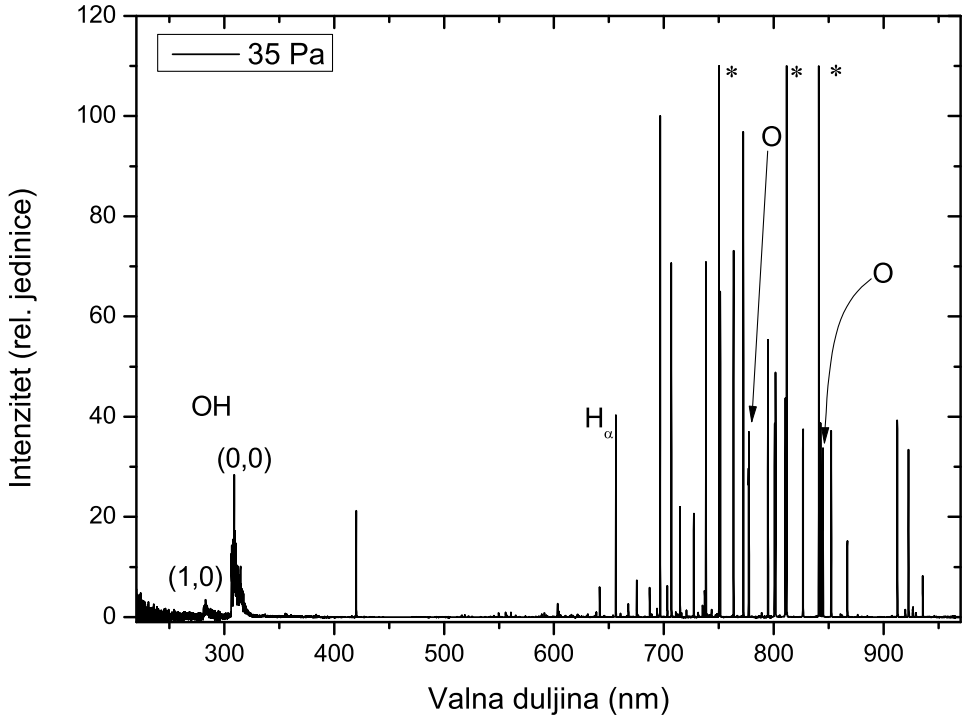
DUŠIKOVA MOLEKULA N_2		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelazi**
281.43, 281.98	**Druga pozitivna vrpca N_2** $C^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$	**(4,1) (3,0)**
295.32, 296.20, 297.68		**(4,2) (3,1) (2,0)**
310.40, 311.67, 313.60, 315.93		**(4,3) (3,2) (2,1) (1,0)**
330.9, 333.89, 337.13		**(2,2) (1,1) (0,0)**
350.05, 353.67, 357.69		**(2,3) (1,2) (0,1)**
365.19, 371.05, 375.54, 380.49		**(3,5) (2,4) (1,3) (0,2)**
537.21, 540.70, 544.22, 547.82	**Prva pozitivna vrpca N_2^+** $B^3\Pi_g \rightarrow A\ ^3\Sigma_u^+$	**(12,7) (11,6) (10,5) (9,4)**
551.53, 555.43, 559.26, 575.52		**(8,3) (7,2) (6,1) (12,8)**
580.42, 585.44, 590.60, 595.90		**(11,7) (10,6) (9,5) (8,4)**
601.35, 606.97, 612.73, 618.68		**(7,3) (6,2) (5,1) (4,0)**
625.31, 632.29, 639.47, 646.86		**(11,8) (10,7) (9,6) (8,5)**
654.49, 662.36, 670.48, 678.86		**(7,4) (6,3) 5,2) (4,1)**
687.52, 716.48, 727.40, 738.72		**(3,0) (7,5) (6,4) 5,3)**
750.47, 762.68, 775.37, 854.25		**(4,2) (3,1) (2,0) (3,2)**
872.30, 891.24		**(2,1) (1,0)**
DUŠIKOV MOLEKULSKI ION $N_2{}^+$		
λ (nm)	**Vrpca**	**Prijelaz**
388.4	**Prva negativna vrpca N_2^+** $C^3\Pi_u \rightarrow B\ ^2\Sigma_u^+$	**(1,1)**
391.3		**(0,0)**
423.6		**(1,2)**
427.8		**(0,1)**



Slika 5.8: Neke potencijalne krivulje N_2 molekule i N_2^+ molekulskog iona, [53]

5.1.4 Argonska plazma

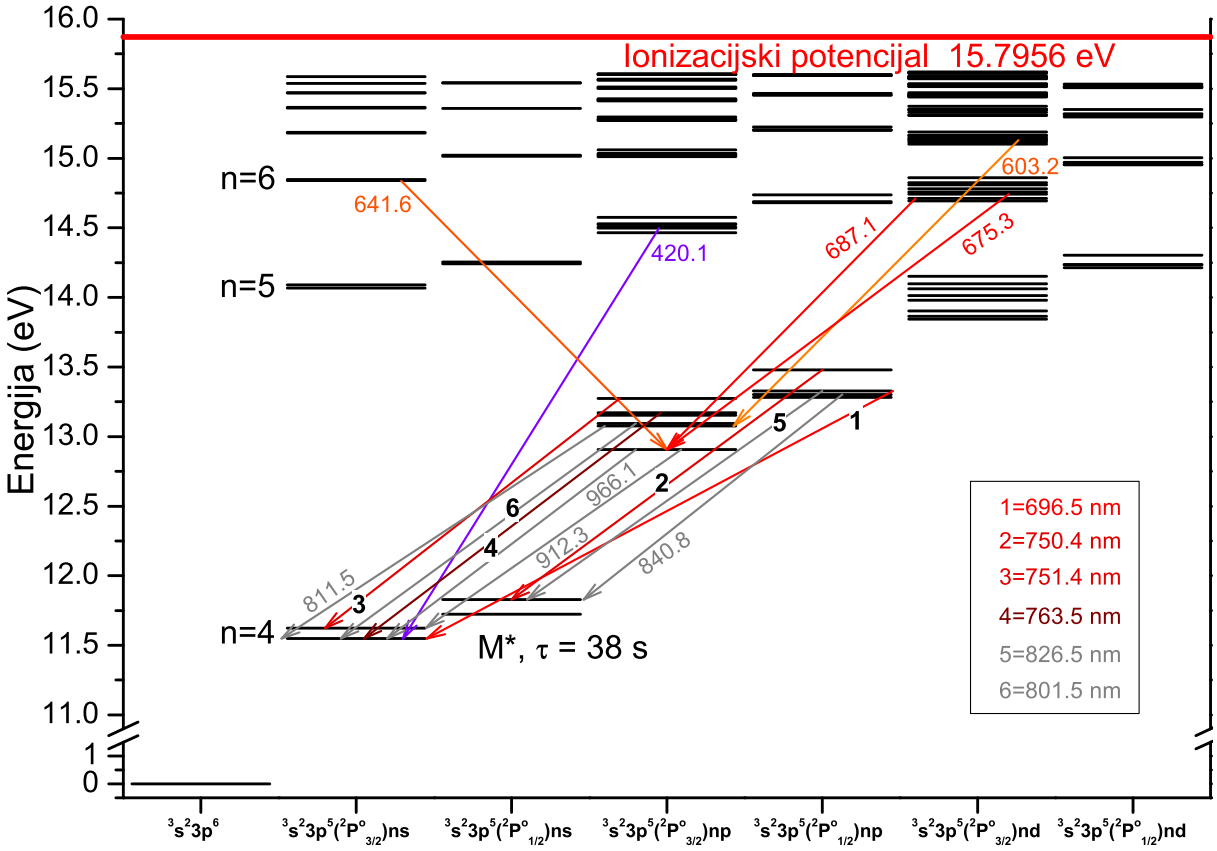
Argonska plazma se koristi kada se želi izbjeći kemijska interakcija radikala s površinom materijala. Naime, argonska plazma se sastoji isključivo od atoma i iona argona. Glavne značajke su i postojanje metastabilnih stanja argona, koja mogu služiti za dodatne kanale pobude (osim izravne elektronske pobude). Ponovno, u spektru se pojavljuju vrpce hidroksil radikala i atomske linije vodika - one su posljedica malih količina vodene pare preostale u sistemu. Na slici 5.9 prikazan je spektar argona, dok su u tablici 5.6 nabrojane najintenzivnije opažene linije, a na slici 5.10 prikazan je energetski dijagram.



Slika 5.9: Optički emisijski spektar argona pri 35 Pa, neke linije argona (700-850 nm) su puštene u saturaciju da bi se bolje vidjele i ostale linije. Linije u saturaciji su označene s (*), a sve neoznačene linije su linije Ar. Primijenjena snaga je 240 W.

Tablica 5.6: Atomske spektralne linije u IVP argona [47].

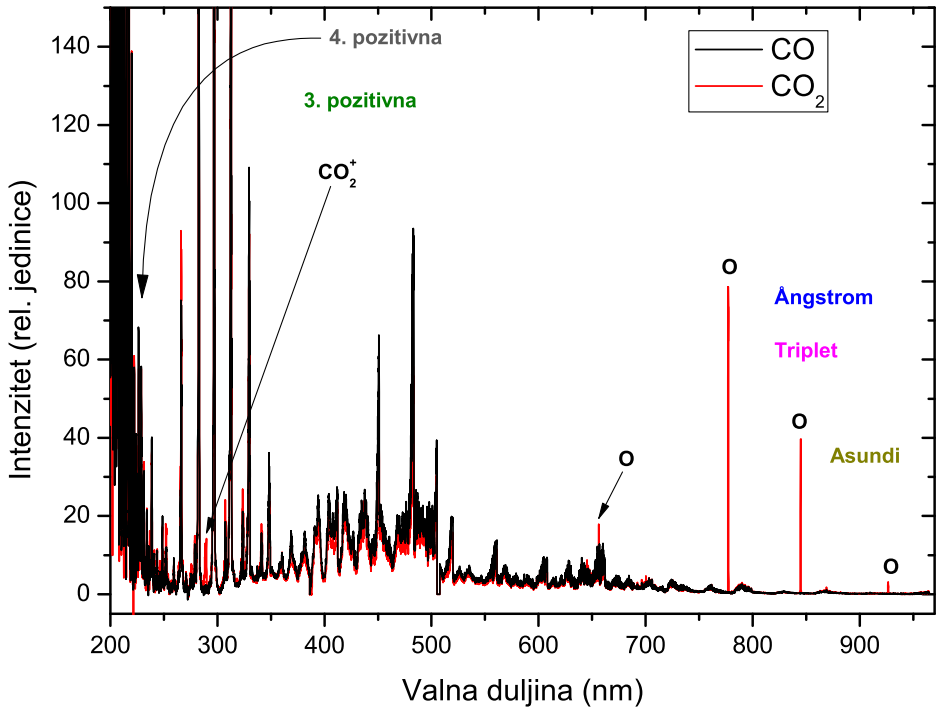
ARGONOV ATOM								
λ (nm)	E_i(eV)	E_k(eV)	Konfiguracija (i-k)		Term		J	
420.07	**11.5484**	**14.4991**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})5p$	$^2[^3/_2]$	$^2[^5/_2]$	**2**	**3**
603.21	**13.0757**	**15.1305**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})5d$	$^2[^5/_2]$	$^2[^7/_2]$	**3**	**4**
641.63	**12.9070**	**14.8388**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})6s$	$^2[^1/_2]$	$^2[^3/_2]$	**1**	**2**
675.28	**12.9070**	**14.7425**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4d$	$^2[^1/_2]$	$^2[^3/_2]^\circ$	**1**	**2**
687.13	**12.9070**	**14.7109**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4d$	$^2[^1/_2]$	$^2[^1/_2]^\circ$	**1**	**1**
696.54	**11.5484**	**13.3279**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**2**	**1**
750.39	**11.8281**	**13.4799**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4p$	$^2[^1/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**1**	**0**
751.47	**11.6236**	**13.2730**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**1**	**0**
763.51	**11.5484**	**13.1718**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^3/_2]$	**2**	**2**
811.53	**11.5484**	**13.0757**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^5/_2]$	**2**	**3**
826.45	**11.8281**	**13.3276**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4p$	$^2[^1/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**1**	**1**
840.82	**11.8281**	**13.3022**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{1/2})4p$	$^2[^1/_2]^\circ$	$^2[^3/_2]$	**1**	**2**
912.30	**11.5486**	**12.9070**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**2**	**1**
965.78	**11.6236**	**12.9070**	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4s$	$3s^2 3p^5(^2P^\circ_{3/2})4p$	$^2[^3/_2]^\circ$	$^2[^1/_2]$	**1**	**1**



Slika 5.10: Energetski dijagram argona s označenim opaženim linijama, a dodatno su označeni i metastabilni nivoi i njihova vremena života.

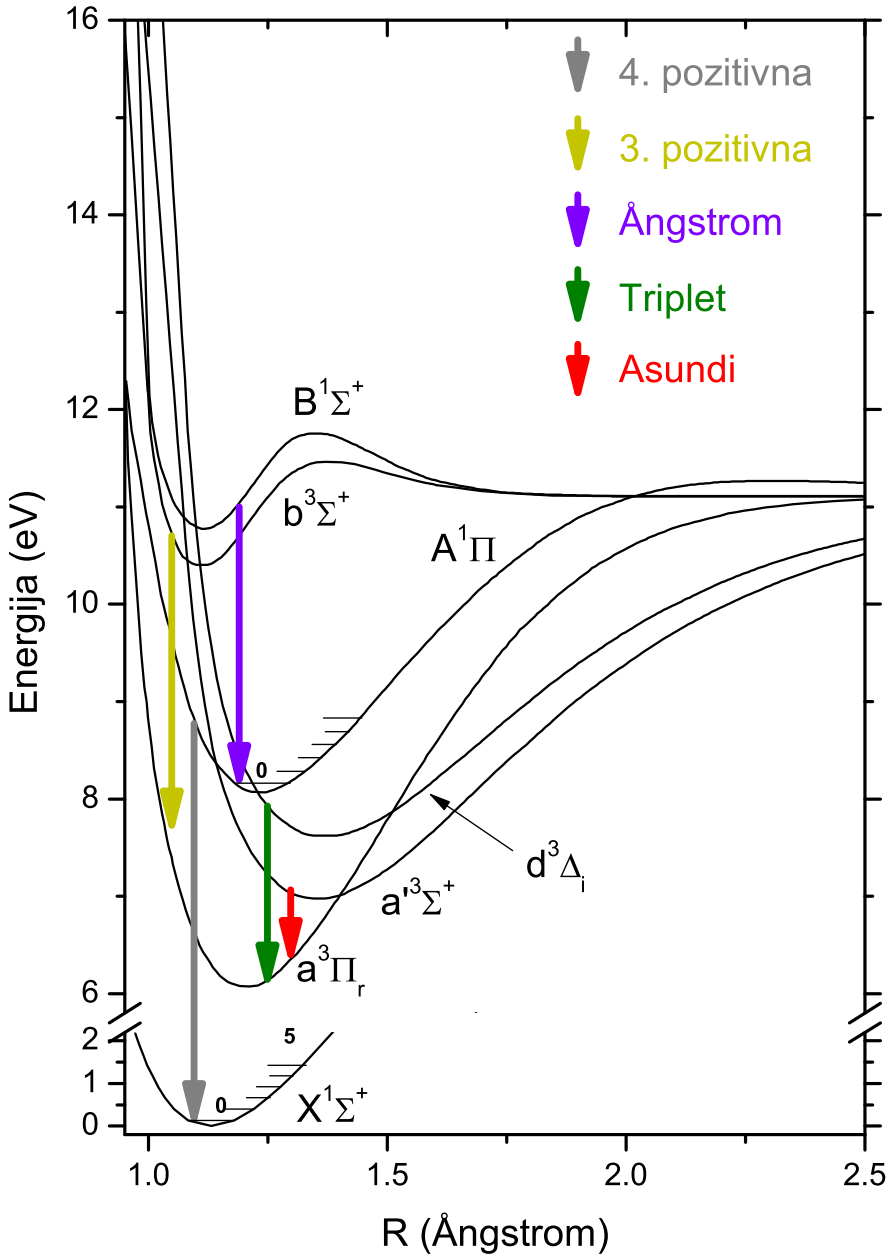
5.1.5 Plazma ugljikovog monoksida i dioksida

Plazme nastale od CO i CO_2 plinova su vrlo slične i emisijskim spektrima dominiraju različite vrpce CO [54]. U plazmi CO_2 primjećuju se i atomske linije kisika kao i vrpca iona CO_2^+. Na slikama su redom prikazani optički emisijski spektar obje plazme (slika 5.11) i potencijalne krivulje CO molekule (slika 5.12), dok su u tablici 5.7 zapisani opaženi molekulski prijelazi.



Slika 5.11: Optički emisijski spektar CO i CO_2 plazme, s (*) su označene vrpce u saturaciji. Tlak CO i CO_2 plazme je 35 Pa, a snaga 250 W.

Potencijalne krivulje CO molekule s označenim prijelazima su prikazane na slici 5.12.



Slika 5.12: Neki molekulski potencijali za CO.
[55, 56]

Molekularni prijelazi opaženi u IVP CO i CO_2 prikazani su u tablici 5.7, [55, 57, 58], a u istoj tablici prikazane su atomske linije ugljika primijećene u plazmama nastalim međudjelovanjem kisika i uzoraka koji sadrže ugljik.

Tablica 5.7: Molekularne vrpce CO opažene u IVP ugljik dioksida i monoksida (CO_2 i CO), te atomske linije ugljika [47].

CO (u obje plazme)						
Vrpca	**λ (nm)**	**Prijelaz**	**λ (nm)**	**Prijelaz**	**λ (nm)**	**Prijelaz**
4. pozitivna vrpca $A^1\Pi \rightarrow X\ ^1\Sigma^+$	**200.58**	**(1,8)**	**213.7**	**(7,14)**	**224.72**	**(8,16)**
	201.18	**(5,11)**	**215.02**	**(4,12)**	**226.17**	**(5,14)**
	202.58	**(2,9)**	**216.16**	**(8,15)**	**228.61**	**(6,15)**
	203.44	**(6,12)**	**217.3**	**(5,13)**	**231.15**	**(7,16)**
	204.63	**(3,10)**	**218.81**	**(9,16)**	**233.8**	**(8,17)**
	206.78	**(4,11)**	**219.4**	**(2,11)**	**238.16**	**(6,16)**
	208.99	**(5,12)**	**219.68**	**(6,14)**	**240.76**	**(7,17)**
	210.72	**(2,10)**	**221.58**	**(3,12)**	**243.39**	**(8,18)**
	211.31	**(6,13)**	**222.15**	**(7,15)**	**246.32**	**(9,19)**
	212.83	**(3,11)**	**223.83**	**(4,13)**		
3. pozitivna vrpca $b^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$	**252.6**	**(2,0)**	**297.29**	**(0,1)**	**330.05**	**(0,3)**
	266.19	**(1,0)**	**307.57**	**(1,3)**	**341.47**	**(1,5)**
	278.91	**(1,1)**	**312.95**	**(0,2)**	**348.77**	**(0,4)**
	282.87	**(0,0)**	**323.77**	**(1,4)**	**369.36**	**(0,5)**
Ångstrom vrpca $B^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$	**412.36**	**(1,0)**	**483.52**	**(0,1)**	**561**	**(0,3)**
	439.29	**(1,1)**	**501.5**	**(1,3)**	**581.7**	**(1,5)**
	451.09	**(0,0)**	**519.82**	**(0,2)**	**607.99**	**(0,4)**
	469.7	**(1,2)**	**539.75**	**(1,4)**	**662.03**	**(0,5)**
Asundi $a'^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$	**870**	**(4,0)**	**700.7**	**(8,1)**	**611.9**	**(10,1)**
	828.1	**(6,1)**	**682**	**(10,2)**	**587.6**	**(9,0)**
	788.8	**(5,0)**	**670.4**	**(7,0)**	**576.97**	**(11,1)**
	759.8	**(7,1)**	**653**	**(9,1)**	**567.14**	**(13,2)**
	735.9	**(9,2)**	**625.78**	**(8,0)**		
	722.9	**(6,0)**	**615.95**	**(15,4)**		
Triplet $d^3\Delta_i \rightarrow a\ ^3\Pi$	**751.5**	**(1,0)**	**497.9**	**(9,1)**	**402.37**	**(16,2)**
	692.5	**(2,0)**	**480.67**	**(8,0)**	**391.75**	**(13,0)**
	643.31	**(3,0)**	**474.75**	**(10,1)**	**378.79**	**(14,0)**
	601.05	**(4,0)**	**458.64**	**(9,0)**	**367.45**	**(15,0)**
	564.26	**(5,0)**	**439.1**	**(10,0)**	**355.84**	**(16,0)**
	533	**(6,0)**	**421.37**	**(11,0)**		
	505.27	**(7,0)**	**406.6**	**(12,0)**		

CO_2^+ (u CO_2 plazmi)		
Vrpca	**λ (nm)**	**Prijelaz**
$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	**288-290 nm**	

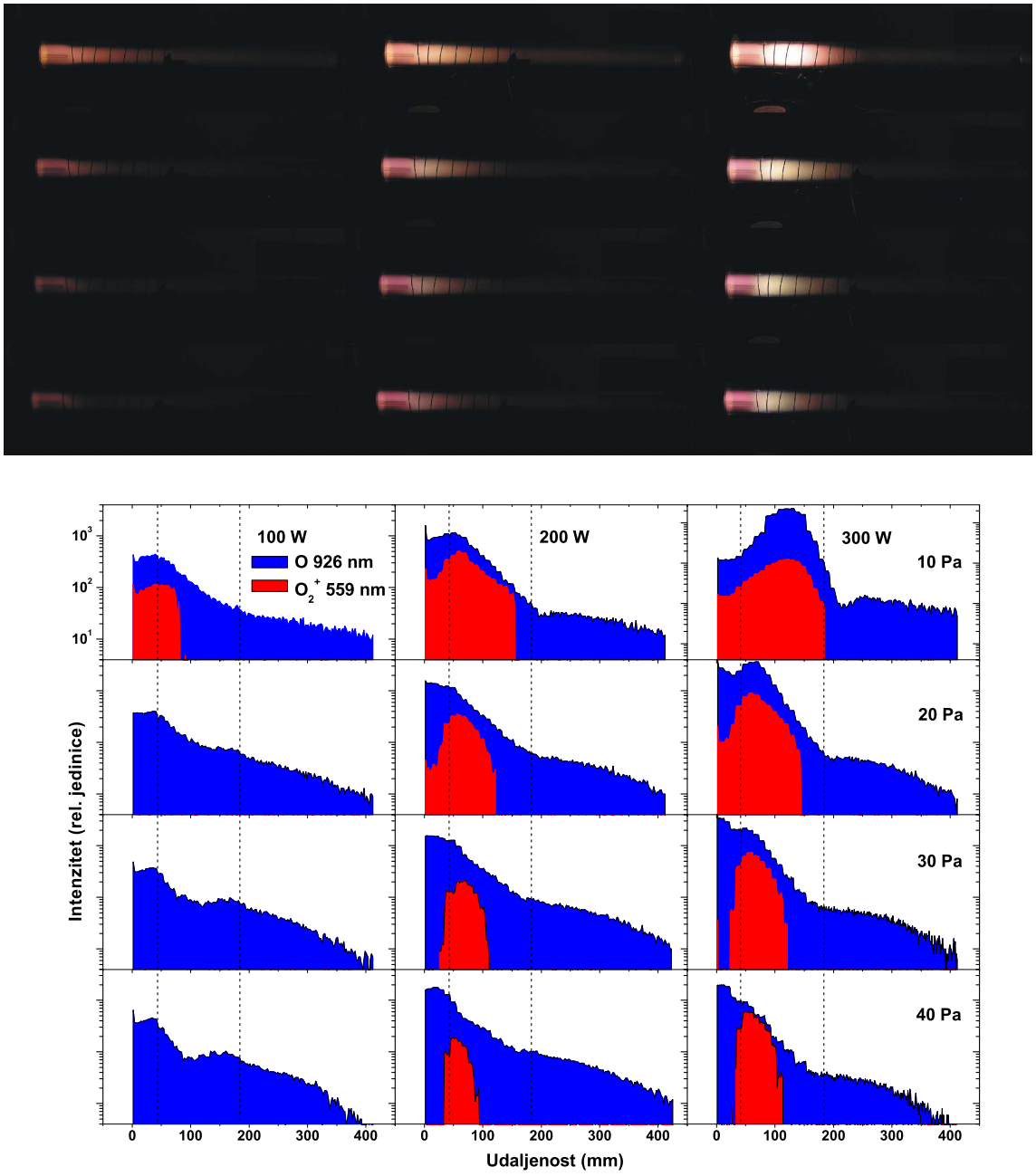
ATOM UGLJIKA						
λ (nm)	**E_i(eV)**	**E_k(eV)**	**Konfiguracija (i-k)**		**Term**	
247.86	**2.68401**	**7.68477**	**$2s^22p^2$**	**$2s^22p^23s$**	**$^1S_0$**	**$^1S_1^\circ$**
833.52	**7.68477**	**9.17184**	**$2s^22p^23s$**	**$2s^22p3p$**	**$^1S_1^\circ$**	**$^3P_2$**
906.14	**7.48277**	**8.85066**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_1^\circ$**	**$^3P_2$**
906.25	**7.48039**	**8.84812**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_0^\circ$**	**$^3P_1$**
907.83	**7.48277**	**8.84812**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_1^\circ$**	**$^3P_1$**
908.85	**7.48277**	**8.84658**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_1^\circ$**	**$^3P_0$**
909.48	**7.48780**	**8.85066**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_2^\circ$**	**$^3P_2$**
911.18	**7.48780**	**8.84812**	**$2s^22p^33s$**	**$2s^22p3p$**	**$^3P_2^\circ$**	**$^3P_1$**

5.2 Prostorno razlučena spektroskopija plazme kisika, vodika i vode

Da bi se utvrdile generalne karakteristike kisikove plazme, bilo je potrebno izmjeriti prostornu raspodjelu intenziteta. Mjerenja su napravljena na plazmi kisika [59], vodika i vode [42].

5.2.1 Prostorno razlučena kisikova plazma

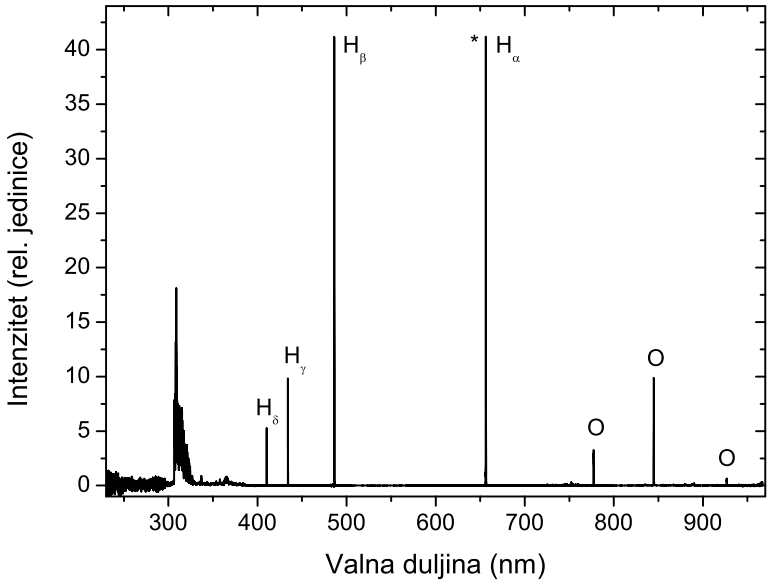
Pri mjerenjima kisikove plazme, korišten je eksperimentalni postav kao na slici 4.1. Zavojnica je imala 8 zavoja, duljine 14 cm, te je bila smještena 5 cm od ruba cijevi. Korišten je spektrometar LIBS2000+, a također plazma je fotografirana u svim uvjetima. Optičko vlakno je postavljeno okomito na cijev, na udaljenosti od 0.4 cm. Vlakno je pomicano u koracima od 1 cm duž cijevi (kroz 45 cm). Na svakoj poziciji spektri su snimani 10 s, a integracijsko vrijeme je bilo do 2000 ms. Ovako su dobiveni profili, a na njima se mogu primijetiti tri različita područja, kao što je vidljivo na slici 5.13, lijevo od zavojnice, unutar zavojnice, te desno od zavojnice (u smjeru protoka plina).
Opažene su spektralne značajke karakteristične za O, O_2, O_2^+. Područje plazme prema izlazu plina (desno od zavojnice) karakteriziraju dominantne atomske linije kisika na 777 nm i 844 nm, dok su vrpce molekulskog iona O_2^+ (526 (4,2), 560 (2,1) i 597 (1,1) nm) uglavnom lokalizirane na područje zavojnice. Dodatno su vidljive i slabije kisikove atomske linije (npr. 926, 615 i 532 nm), te slabije intenzivna atmosferska vrpca kisikove molekule (760-764 nm). Slika 5.13, prikazuje i fotografije plazma reaktora pri različitim tlakovima kisika (redovi) na tri različite prenesene snage (stupci). Pripadajući prostorni profili intenziteta kisikove linije na 926 nm (uzeta je jedna tipična linija) prikazani su na donjem dijelu slike 5.13. Na otprilike 10 Pa i 300 W primjećuje se da je plazma prešla u H-mod. U H-modu intenziteti su značajno veći, naročito unutar zavojnice, dok iz prostornog profila (kao i fotografija) možemo vidjeti da je, za razliku od E-moda (preostale slike), plazma relativno ravnomjerno raspoređena po duljini zavojnice i naglo pada s udaljavanjem od zavojnice.



Slika 5.13: Fotografije IVP kisika i pripadajuće prostorne raspodjele intenziteta tipične kisikove linije na 926 nm (plavo) i molekulske vrpce O_2^+ (1,0) na 560 (2,1) nm (crveno). Redovi odgovaraju različitim tlakovima plina: 10, 20, 30 i 40 Pa (odozgora). Stupci odgovaraju primijenjenim snagama od 75 W, 160 W, 250 W (slijeva na desno). Potrebno je napomenuti da je skala za slučaj 10 Pa i 300 W, 7 puta veća od ostalih.

5.2.2 Prostorno razlučena plazma vode

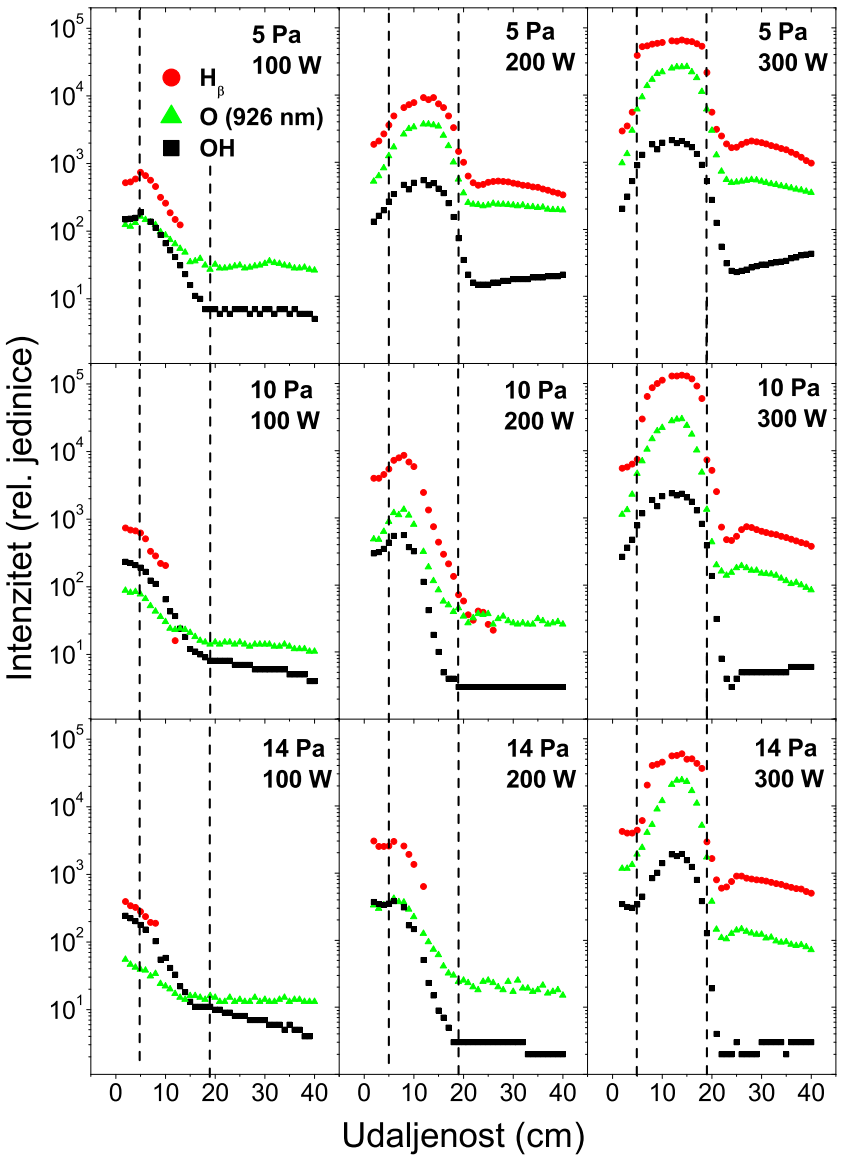
Prostorna raspodjela intenziteta (a time i gustoće radikala) je ključna u primjenama gdje se uzorci postavljaju u plazmu. Vrlo često se primjećuju histerezni efekti pri promjeni tlaka plina ili primijenjene snage [60]. Plazma vodene pare je zanimljiva zbog toga što se može koristiti za poboljšanje otpornosti na koroziju [61], modifikaciju tekstila [62], kao i za polimerizaciju [63]. Njen glavni potencijal leži u činjenici da se u plazmi vode nalazi mnogo različitih radikala - O, H i OH. Također, vodene plazme se dodaju u plazme drugih para (C_2H_5OH) ili plinova (CH_4), gdje se mogu koristiti za nanofabrikaciju materijala.
Za mjerenja je korišten isti eksperimentalni postav (slika 4.1). U cijev je kroz kapilaru uvođena vodena para (male količine 10^{-4} g), dok je pristup plinova bio zatvoren, tako da totalni tlak u cijevi odgovara tlaku vodene pare. Staklena posuda s deioniziranom vodom (kapaciteta 10 ml) je održavana na sobnoj temperaturi. Ponovno je korišten LIBS2000+ spektrometar, a optičko vlakno je pomicano duž 40 cm cijevi u koracima od 1 cm. Na slici 5.14 prikazan je vrlo sličan spektar, primjećuju se tipične vodikove linije (Balmerova serija - H_α, H_β, H_γ i H_δ), kisikove linije ($3p^5\mathrm{P}-3s^5\mathrm{S}$ na 777 nm, $3p^3\mathrm{P}-3s^5\mathrm{S}$ na 844 nm i $3d^5\mathrm{D}^O - 3p^5\mathrm{P}$ na 926 nm). Također, (0,0) prijelaz molekulske vrpce OH na 309 nm jasno se uočava.



Slika 5.14: Tipičan spektar plazme vodene pare. Linije označene s (*) su u saturaciji.

Slika 5.15 prikazuje prostorne profile intenziteta karakterističnih linija i vrpci. Korištene su kisikova linija na 926 nm, H_β i (0,0) prijelaz OH vrpce na 309 nm (ove linije su izabrane zbog izbjegavanja efekata saturacije). Označena su tri različita područja plazme,

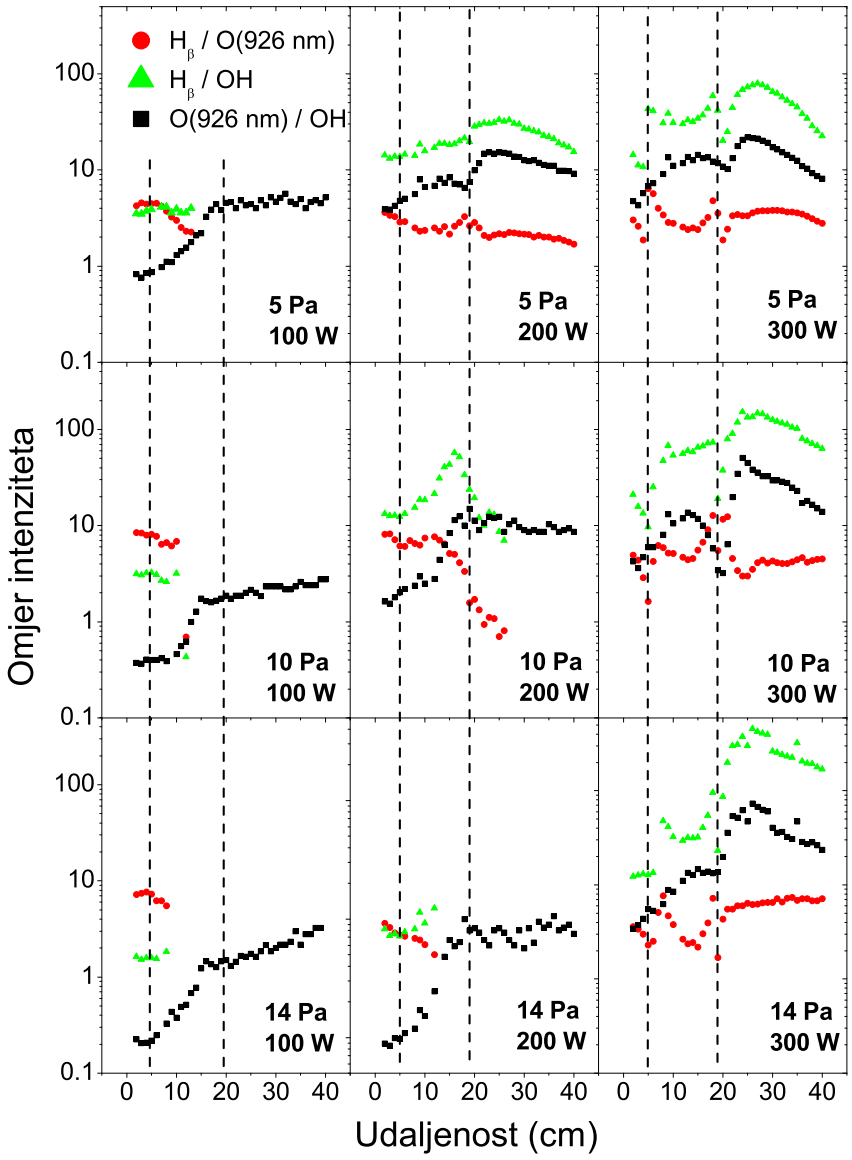
u stupcima su različiti tlakovi vodene pare, a u redovima primijenjene snage. Na snagama od 300 W (kao i 200 W na 5 Pa) primjećuje se H-mod. Ponovno, u H-modu dolazi do velikog porasta intenziteta (red veličine) svih linija te do promjene prostornih profila.



Slika 5.15: Prostorna raspodjela intenziteta za H_β na 486 nm, O ($3d^5D^O - 3p^5P$) liniju na 926.3 nm i OH(0,0) na 309 nm. Tok vodene pare je slijeva nadesno, a crtkane linije označavaju poziciju zavojnice.

U E-modu intenziteti se smanjuju po duljini zavojnice, dok su u H-modu praktički konstantni unutar zavojnice, a zatim oštro padaju izvan. Atomske linije (vodik i kisik)

imaju slično ponašanje - u E-modu konstantne su prije zavojnice, padaju po duljini zavojnice. U H-modu atomske linije se mjere po cijeloj duljini cijevi, maksimalne su i relativno konstantne po zavojnici, a bilježe drastični pad izvan. Malo izvan zavojnice (z=24 cm) primjećuje se lokalni minimum, nakon kojeg slijedi lokalni maksimum (z=27 cm).



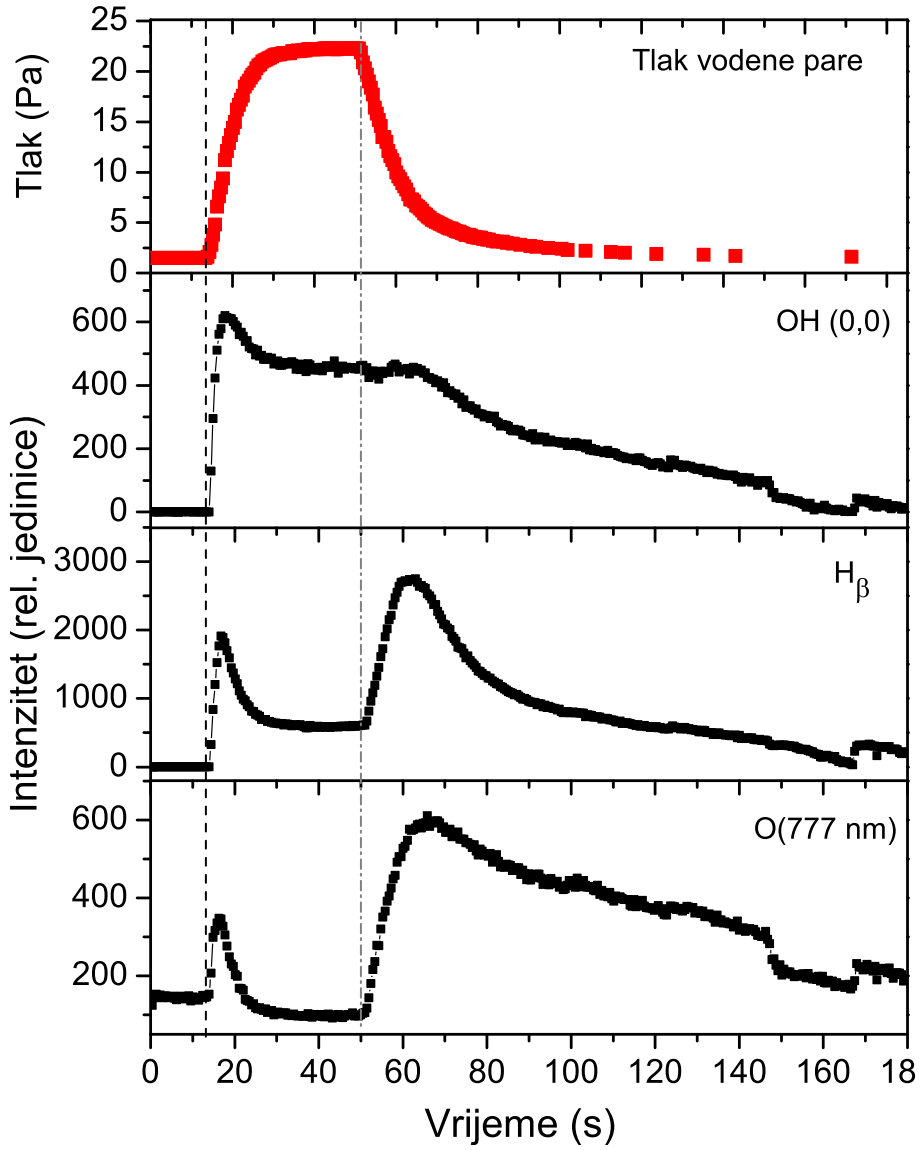
Slika 5.16: Prostorna raspodjela omjera intenziteta za H_β na 486 nm, O ($3d^5D^O - 3p^5P$) liniju na 926.3 nm i OH(0,0) na 309 nm. Tok vodene pare je slijeva nadesno, a crtkane linije označavaju poziciju zavojnice.

Te promjene se mogu objasniti lokalnom geometrijom električnog polja. Nakon tog

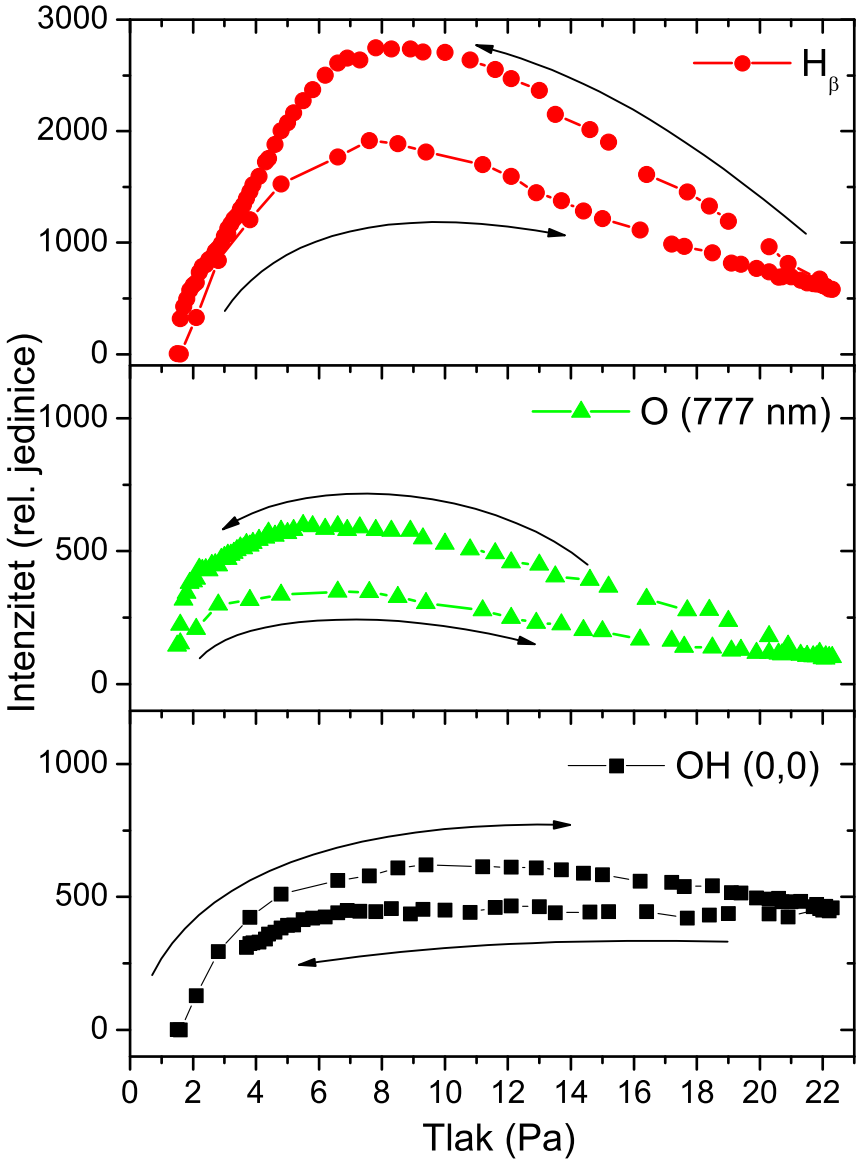
maksimuma obje linije monotono padaju do kraja cijevi. S druge strane, intenzitet (0,0) prijelaza OH molekulske vrpce ima drugačije ponašanje - na višim tlakovima i nižim snagama konstantan je ili pada prema kraju cijevi, a na nižim tlakovima i velikim snagama prema kraju cijevi raste.

Na slici 5.16 prikazani su omjeri između atomskih linija i molekulske vrpce OH (0,0). Općenito, s porastom snage i smanjenjem tlaka (u H-modu), omjeri atomskih linija i OH vrpce su veći, dok omjer vodika i kisika ostaje otprilike isti. Prostornu raspodjelu omjera je lakše razmatrati na većim snagama, zato što na nižim intenzitet H_β pada u nulu na većim udaljenostima. Najveći omjeri su na poziciji od 27 cm.

Drugi dio ove grupe mjerenja predstavljaju mjerenja na fiksnoj poziciji optičkog vlakna (z=5 cm) te fiksnoj snazi, dok se otvaranjem i zatvaranjem ventila kapilare mijenjao tlak u sistemu. Tipično vremensko odvijanje je prikazano na slici 5.17. Na vrhu slike 5.17 je prikazana promjena tlaka u vremenu, dok su na grafovima ispod prikazane promjene intenziteta u istom vremenu. Isprekidane linije označavaju otvaranje (14 s nakon početka plazme na baznom tlaku) i zatvaranje teflonskog ventila (52 s nakon početka plazme). Ventilu su potrebne 2-3 s za potpuno otvaranje. Tlak je na maksimalnoj vrijednosti tijekom 25 s, a zatim nakon zatvaranja padne natrag na bazni tlak (ali nešto sporije).
S druge strane, intenziteti emisijskih linija imaju drugačije ponašanje: otvaranje ventila odmah dovodi do velikog rasta intenziteta, zatim slijedi pad na konstantnu vrijednost sve dok je ventil otvoren. Nakon zatvaranja ventila, prvo dolazi do značajnog rasta nakon kojeg dolazi do laganog smanjivanja. Jedina je razlika u OH vrpci, koja ostaje konstantna nakon zatvaranja, a tek nakon određenog vremena dolazi do laganog smanjivanja.
Jasno je da se primjećuje efekt histereze, koji je detaljnije prikazan na slici 5.18. Histereze su potpuno različite za atomske linije od molekulske vrpce OH. Eksperiment je ponovljen i s isključenim ventilatorima za hlađenje, a iako je došlo do određenog zagrijavanja cijevi histereze se i dalje pojavljuju. To znači da histereze nisu ovisne o temperaturi cijevi.
Konačno, spektri su mjereni na fiksnoj poziciji optičkog vlakna i fiksnom tlaku, a mijenjan je napon na izvoru signala (efektivno, radi se o snazi). Ponovno, opažena je histereza, a potrebno je napomenuti da su impedancije sistema bile optimalno usklađene. Na slici 5.19 izabrana je H_β linija, na poziciji vlakna z=15 cm (ostale linije i vrpce prikazuju vrlo slično ponašanje). Promjena moda je primijećena na 715-720 mV (pri povećavanju napona), te na 692-686 mV (pri smanjenju napona), slika 5.19 (a). Histereza je također primijećena i kada je istraživana ovisnost o primijenjenoj snazi, slika 5.19 (b). Može se uočiti postojanje raspona snaga (između 185 i 210 W) u kojem je plazma nestabilna i nije ju moguće uspostaviti.

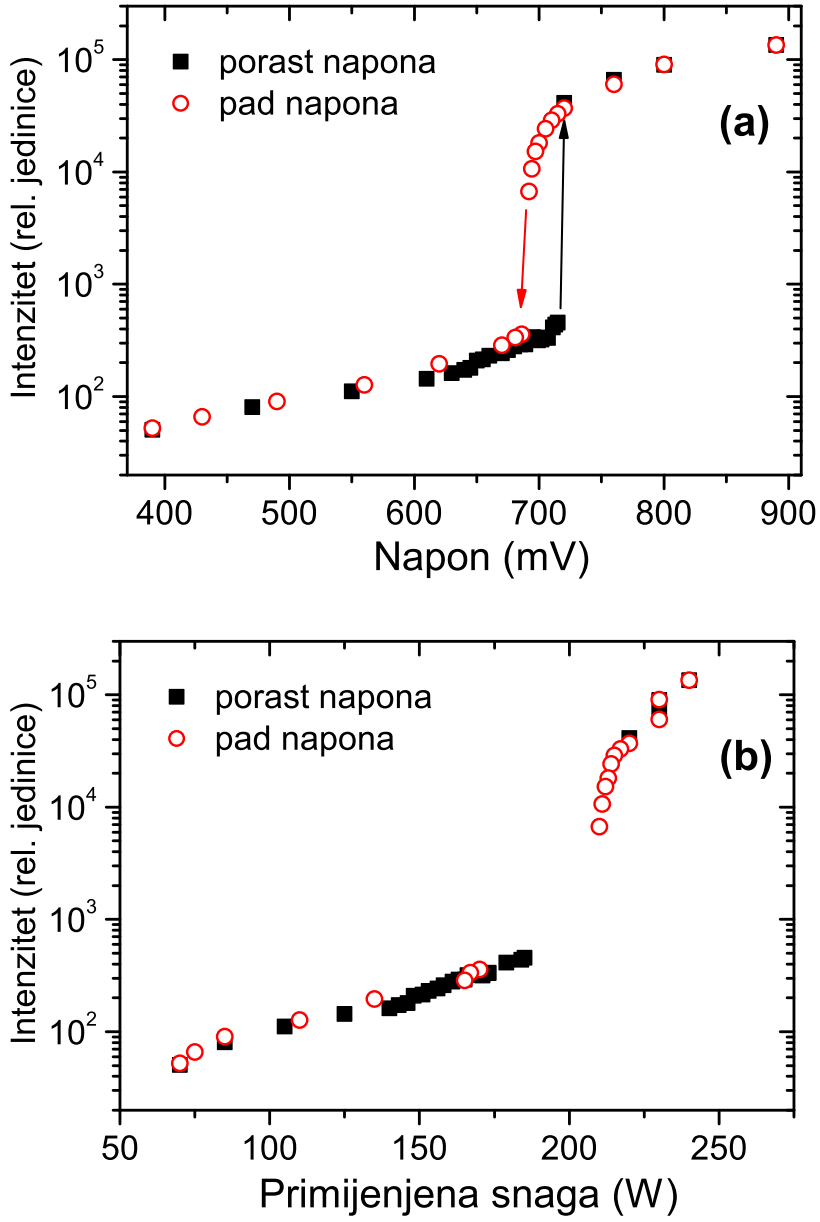


Slika 5.17: Vremenski razlučen tlak vodene pare i intenziteti za H_β liniju na 486 nm, O ($3d^5\mathrm{D}^O - 3p^5\mathrm{P}$) liniju na 926.3 nm i OH(0,0) vrpcu na 309 nm. Crtkane linije označavaju otvaranje i zatvaranje ventila.



Slika 5.18: Intenzitet H_β na 486 nm, O ($3p^5P-3s^5S$) linije na 777.3 nm i OH(0,0) na 309 nm na fiksnoj snazi od 300 W pri promjeni tlaka (položaj z=5 cm).

Plazma u E-modu je održavana statičkim električnim poljem nastalim zbog razlike potencijala na dvije strane zavojnice. Polje se smanjuje s jedne na drugu stranu zavojnice što znači i da se smanjuje gustoća elektrona (n_e), stoga ima manje elektrona za pobudu atoma i molekula (većina pobude u ovakvim plazmama je elektronima) i intenziteti su manji.



Slika 5.19: Intenzitet H_β linije na fiksnom tlaku od 10 Pa pri promjeni (a) napona (b) primijenjene snage (položaj z=15 cm).

H-mod karakterizira inducirano električno polje, puno snažnije i praktički konstantno duž zavojnice. Generalno veća snaga dovodi do većih elektronskih gustoća i većih intenziteta, a s druge strane niži tlak dovodi do viših elektronskih temperatura (T_e) [64]. Promjena intenziteta s tlakom je ipak manje izražena nego sa snagom zato što iako T_e raste s manjim tlakom, n_e pada.

Atomi i molekule u vodenim plazmama mogu nastati kroz različite procese gdje elektronski i ionski sudari igraju značajnu ulogu [65]. Molekule vode su u većini slučajeva

disocirane sudarima s elektronima. Najvažniji kanali pobude i njihove energije su navedeni u tablici 5.8 [66]. Minimalna energija za disocijaciju vode je 5.1 eV, reakcija (1), a na niskim energija (kao u našem slučaju) ova reakcija je najvjerojatnija.

Tablica 5.8: Kanali disocijacije molekule vode elektronskom pobudom.

Reakcija	Minimalna energija (eV)
(1) $e + H_2O \longrightarrow OH(X) + H(1s) + e$	5.1
(2) $e + H_2O \longrightarrow O^*(^1D) + H_2(X) + e$	7.0
(3) $e + H_2O \longrightarrow OH^*(A) + H(1s) + e$	9.15
(4) $e + H_2O \longrightarrow O^*(^1S) + H_2(X) + e$	9.22
(5) $e + H_2O \longrightarrow O^*(^3P) + 2H + e$	9.51
(6) $e + H_2O \longrightarrow O^*(3s^3S^o) + H_2(X) + e$	14.56
(7) $e + H_2O \longrightarrow OH^*(A) + H^*(n = 2) + e$	15.3
(8) $e + H_2O \longrightarrow OH^*(A) + H^*(n = 3) + e$	17.19

S druge strane, rekombinacija u vodenu molekulu se događa kroz proces (9) [67]:

$$H + OH^* + M \longrightarrow H_2O + M \tag{5.1}$$

Udarni presjek za disocijaciju pri čemu se stvara OH radikal u osnovnom stanju, proces (1), iznosi 0.7×10^{-16} cm^2 (pri 20 eV). OH radikal može nastati i u pobuđenom stanju, proces (3), i tada je udarni presjek 0.09×10^{-16} cm^2 (pri 20 eV). To znači da je barem dio mjerenog intenziteta (ispod 10 %) uzrokovan procesom (3), a ostatak je pobuda elektronima iz osnovnog stanja. Udarni presjeci za stvaranje ostalih produkata disocijacije u pobuđenom stanju su mali u odnosu na one za OH radikal; za pobudu u H(n=3) stanje, iz kojeg dolazi do emisije H_α linije, iznosi 0.002×10^{-16} cm^2 (pri 20 eV), a za ostale Balmerove linije ili kisikove linije (^{3}P i ^{5}P) su još i manji [66]. Znači, velika većina mjerenog intenziteta emisije kisikovih i vodikovih linija je posljedica direktne pobude energetskim elektronima.

U području nakon zavojnice u smjeru toka plina, intenzitet OH vrpce raste prema kraju cijevi. Taj efekt može biti objašnjen činjenicom da na kraju cijevi ima manje elektrona s energijom dovoljnom za sve druge reakcije osim (1). Zapravo, to znači da ima više OH radikala u osnovnom stanju, koji se zatim pobuđuju. Također, na hladnijim dijelovima cijevi vjerojatnija je kondenzacija (9) pa ipak i dolazi do smanjenja doprinosa (1).

Omjeri intenziteta (slika 5.16) između atomskih linija i OH radikala su veći u H-modu, nego u E-modu. U H-modu, gustoće elektrona su veće što znači da je vjerojatnost za di-

socijaciju molekula vode veća; a to znači da je relativno manje OH radikala prisutno nego u E-modu. Također, u H-modu omjer između atomskih linija je praktički konstantan u cijeloj cijevi što je indikacija da do pobude svugdje dolazi istim mehanizmom (direktna pobuda elektronima). Smanjenje omjera atomskih linija i OH vrpce na velikim udaljenostima od zavojnice posljedica je već objašnjenog porasta OH radikala pri kraju cijevi.

Detaljna analiza omjera u E-modu problematična je zbog malih intenziteta H_β linije na većim udaljenostima (većim od z∼10 cm). Unatoč tome, općeniti trend se može primijetiti: omjeri atomskih linija i OH vrpce su veći na nižim tlakovima i većim snagama. To ukazuje na različite mehanizme pobude atomskih linija u odnosu na OH vrpcu. A kako intenziteti atomskih linija pokazuju direktniju vezu s promjenom tlaka i snage, odnosno T_e i n_e, od OH vrpce, znači da pobuda OH nije isključivo elektronska iz osnovnog stanja, već jedan dio intenziteta dolazi od procesa (3) i sličnih.

Kao što je već napomenuto, pri promjeni tlaka vodene pare primjećuje se efekt histereze. Sa slike 5.17 može se uočiti sporiji pad tlaka nakon zatvaranja nego nakon otvaranja. Taj sporiji pad upućuje na "lijepljenje" molekula vode na stijenke, tako da stijenke služe kao spremnik za molekule vodene pare čak i nakon zatvaranja ventila. Potrebno je napomenuti da je ovaj efekt provjeren i na drugim plinovima i parama. Kad su korištene pare etanola, metanola i acetona sličan efekt histereze je opažen, dok je za plinove situacija drugačija. Otvaranje i zatvaranje ventila je dovodilo do puno bržeg porasta i pada tlaka, ali efekt histereze je i dalje postojao (samo slabiji). To ukazuje da osim "lijepljenja" molekula na stijenke (koje vjerojatno dominira za pare tekućina) postoje i drugi mehanizmi koji su odgovorni za histereze. Mogući mehanizmi uključuju i dodatnu pobudu zbog uvjeta plazme prije zatvaranja (kao što je viša n_e prije snižavanja, nego prije povećavanja tlaka) ili promjene u rekombinacijskim svojstvima zidova (kao što je lokalizirano grijanje) zbog interakcije s plazmom. Takve histereze imaju bitnu ulogu u praćenju i interpretaciji rezultata dobivenih pri modifikaciji i čišćenju materijala plazmom [68].

Histereza koja nastaje prilikom promjene pogonskog napona ili primijenjene snage ne može biti objašnjena procesima u plazmi. Vjerojatno objašnjenje ove histereze je nedetektirani gubitak snage u sistemu. Na ovo dodatno upućuje činjenica da je histereza manje izražena kada se gledaju primijenjene snage. Pretpostavka je da bi se histereza mogla potpuno izbjeći efikasnijim podešenjem sklopa za impedanciju (odnosno, boljim modelom sklopa). Ali u svakom slučaju raspon snaga u kojem nije moguća stabilna plazma neće nestati.

5.3 Spektroskopija metanske plazme, naparavanje i uklanjanje amorfnih ugljikovih spojeva

Istraživanja plazme metana te spektroskopija IVP prilikom procesa naparavanja u metanovoj plazmi i čišćenja u kisikovoj plazmi većinom su obrađena u radu [43].

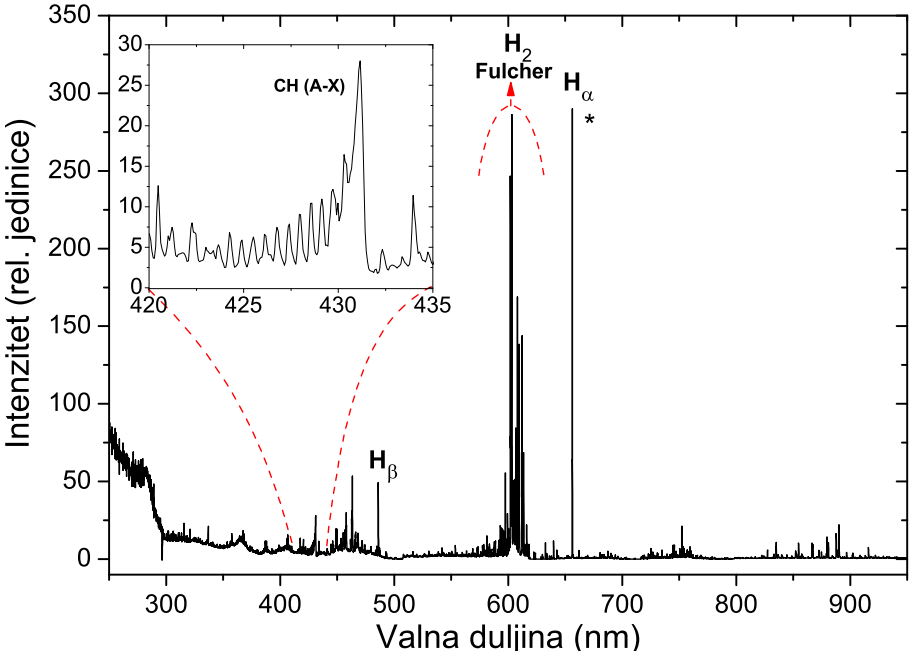
Među mnogim primjenama niskotlačnih IVP vrlo su interesantne primjene u procesima sterilizacije i čišćenja [8,68]. Bitna primjena je i uklanjanje amorfnih ugljikovodičnih naslaga sa stijenki fuzijskih reaktora [69]. Općenito, postoji manjak pouzdanih metoda za praćenje procesa naparavanja, a glavna metoda koja se koristi za detekciju je OES [70–73]. Ova istraživanja su bitna zato što su metanske plazme korištene u mnogim primjenama za proizvodnju tankih filmova ugljika [74–77]. Iako je u većini primjena korištena kapacitivno vezana plazma (CVP) [78], naša IVP ima veliku prednost u tome što su elektrode izvan reaktora, te nema naparavanja ugljika na njima. Vremensko odvijanje oba procesa (naparavanja i čišćenja) je simultano mjereno OES-om (sastav plazme), transmisijskom spektroskopijom (debljina slojeva), temperaturnim mjerenjima i praćenjima tlaka plina.

Koristili smo poznati eksperimentalni sistem, ali s dodanim detekcijskim metodama - LED lampa je orijentirana okomito na cijev i promatrana je transmisija zračenja kroz naparene slojeve na spektrometru $HR2000$, a pirometrom je mjerena temperatura cijevi (slika 4.5). Ponovno, korišten je spektrometar $LIBS2000+$, ali ovaj puta preko kvarcnog prozora (transparentan je od 200 nm do dubokog IC područja) uz odgovarajuću spektralnu kalibraciju. Pirometar je $Cole - Palmer\ MI$ sa spektralnim odzivom između 8 i 14 μs i omjerom D/S od 10:1. Senzor se nalazi u teflonskom kućištu, te je postavljen na udaljenost od 30 cm od cijevi. Tlak metana je kontroliran mehaničkim mjeračem protoka i nalazio se u rasponu od 25 do 70 Pa. Korištena je LED Luxeon 5W Star Helix lampa, a transmisija je mjerenja spektrometrom $HR2000$. Korištena je vrlo jaka lampa, uz integracijsko vrijeme spektrometra $HR2000$ od 25 ms, pa je isključen utjecaj plazme na transmisijski spektar.

Svako mjerenje uključuje depoziciju a:C-H tankih filmova uz korištenje čiste CH_4 plazme te naknadno čišćenje i uklanjanje tih slojeva kisikovom plazmom. Simultano su mjerena četiri parametra: optički emisijski spektri duž cijevi (longitudinalno), transmisijski spektri okomito na cijev, temperatura vanjskog dijela cijevi (na području zavojnice) i ukupni tlak u plazmi.

Slika 5.20 prikazuje tipični spektar CH_4 plazme u području od 250 do 950 nm za tlak metana od 70 Pa i primijenjenu snagu od 230 W. Glavne spektralne značajke su CH vrpca ($A^2\Delta(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0)$) na 431 nm, Balmerova serija atomskih linija vodika (H_α, H_β i H_γ) te sljedeće H_2 vrpce: Fulcher-α ($d^3\Pi_u \rightarrow a^3\Sigma_g^+$) oko 602 nm, ($G,K^1\Sigma_g^+ \rightarrow B^1\Sigma_u^+$)

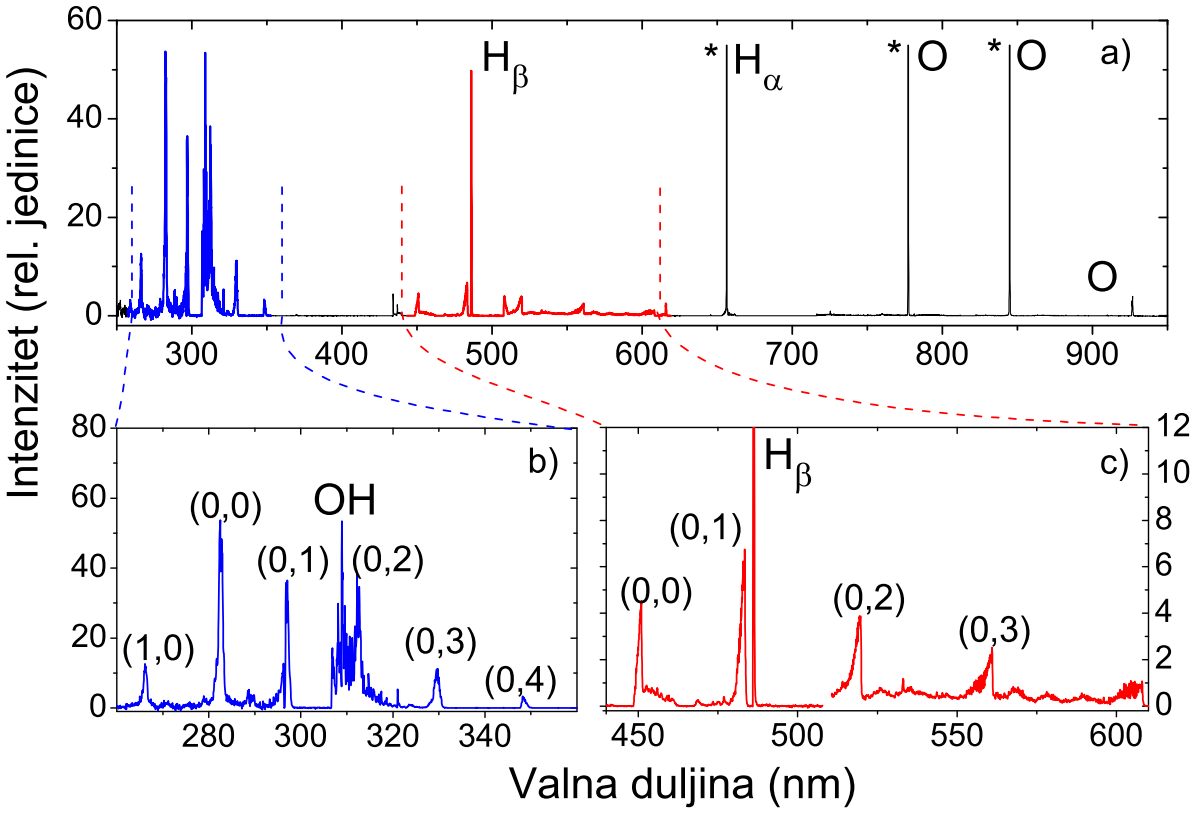
oko 420 nm, ($g^1\Sigma_g^+ \rightarrow b^1\Sigma_u^+$) oko 460 nm [51], te H_2 kontinuum ($a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$) od 200 do 600 nm [49]. Potrebno je napomenuti da pri ovim uvjetima nismo uočili emisiju C_2 molekule koja se ponekad pojavljuje u metanskim plazmama [79].



Slika 5.20: Spektar CH_4 plazme, tlak plina je 70 Pa, primijenjena snaga je 230 W. H_α linija je u saturaciji, a povećan je dio grafa koji prikazuje CH ($A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi(0,0)$ molekulsku vrpcu.

Slika 5.21 (a) prikazuje tipičan spektar plazme prilikom uklanjanja amorfnih ugljikovodika pomoću kisikove plazme (u području 250 do 950 nm). Uočavaju se kisikove linije (777, 844 i 926 nm) te Balmerova serija atomskih linija vodika (H_α, H_β i H_γ). U spektru se vide i mnoge vrpce CO: 3. pozitivna vrpca ($b^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$) od 250 nm do 360 nm (slika 5.21 (b)), tri preklopljene vrpce na području od 390 do 900 nm (dio prikazan na slici 5.21 (c)) - Ångstrom ($B^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$), Asundi ($a'^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$) i Triplet ($d^3\Delta_i \rightarrow a\ ^3\Pi$) [80]. Također, primjećuje se i OH molekulska vrpca ($A^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0)).

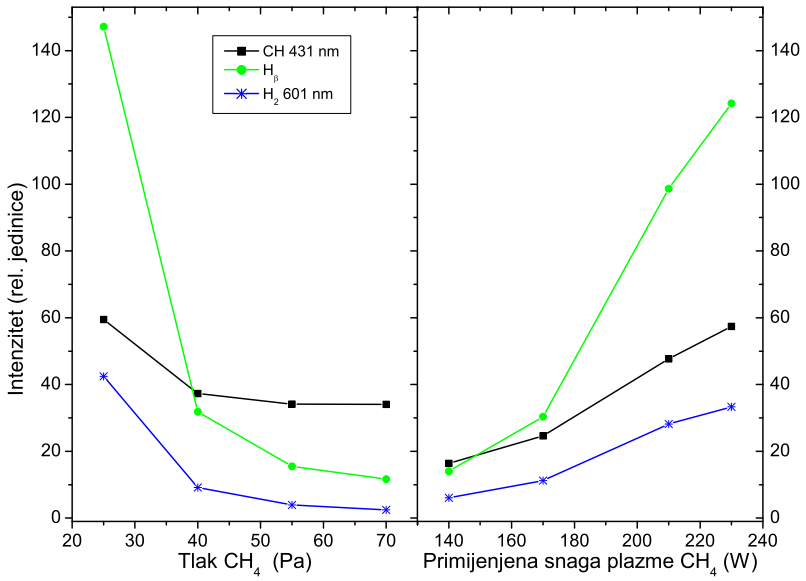
Slika 5.22 (a) prikazuje intenzitete glavnih spektralnih linija i vrpci prilikom procesa depozicije u CH_4 plazmi: CH vrpca na 431 nm, H_β na 486.1 nm, te molekulska vrpca H_2 na 602 nm (Q1 linija iz (0,0) prijelaza) prilikom promjene tlaka (230 W primijenjene snage). Slika 5.22 (b) prikazuje iste te linije u ovisnosti o snazi (tlak je 25 Pa). Prema očekivanju najveći su intenziteti na najmanjim tlakovima i najvećim snagama. Može se primijetiti mala razlika između intenziteta u (a) i (b) slučaju pri 25 Pa i 230W. Razlika se može pripisati jedva mjerljivoj razlici snaga (od 5 W).



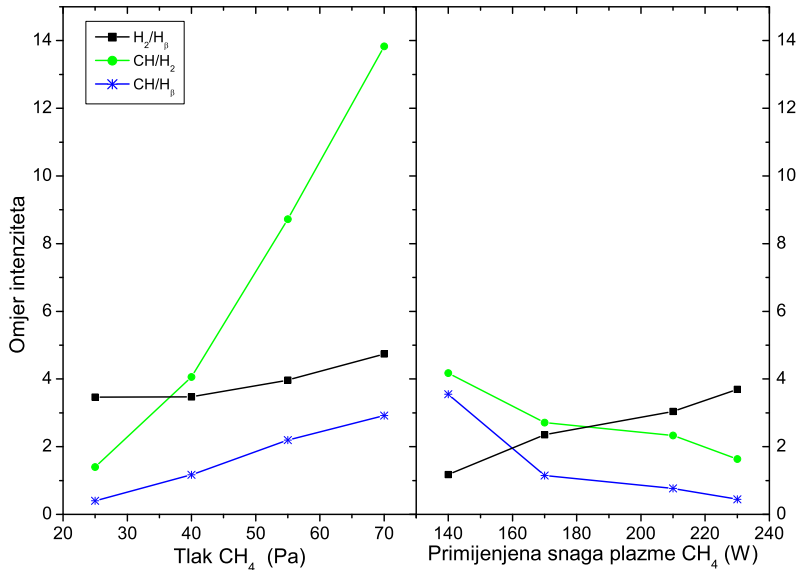
Slika 5.21: Spektar O_2 plazme prilikom uklanjanja a:C-H slojeva, tlak plina je 70 Pa, primijenjena snaga je 230 W. Linija označene s $*$ su u saturaciji. Spektar između 250 i 950 nm (a), dio grafa koji prikazuje OH molekulsku vrpcu ($A^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0)) i 3. pozitivna vrpca CO (b), te CO emisija u području 440 do 610 nm (c).

Slika 5.23 pokazuje bitne omjere linija i vrpci u ovisnosti o tlaku (a) i primijenjenoj snazi (b). CH/H_2 i CH/H_β omjeri pokazuju sličan opadajući trend s porastom snage, dok H_2/H_β omjer raste. Najveći efekt se vidi u omjeru CH/H_2 koji se poveća za red veličine kako tlak raste s 25 na 70 Pa. U istom intervalu tlakova omjeri H_2/H_β i CH/H_β imaju gotovo linearni porast. To je posljedica činjenice da intenzitet CH vrpce ne ovisi o tlaku toliko koliko ovise vodikove atomske i molekulske linije. On se smanjuje oko 10 puta, dok intenzitet CH vrpce padne samo 50 %. Potrebno je napomenuti da se vrijednost tlaka odnosi na tlak prije uključivanja plazme.

Slike 5.24 i 5.25 (lijevi stupac) prikazuju transmisiju svjetla okomitog na cijev prilikom naparavanja slojeva za različite tlakove (slika 5.24) i različite snage (slika 5.25) u ovisnosti o vremenu. Iako svako spremanje podataka daje transmisijske krivulje za cijelo područje spektra od 420 do 700 nm (to su granice mogućnosti LED lampe), na slikama su prikazane krivulje na valnim duljinama od 430, 510, 590 i 670 nm.



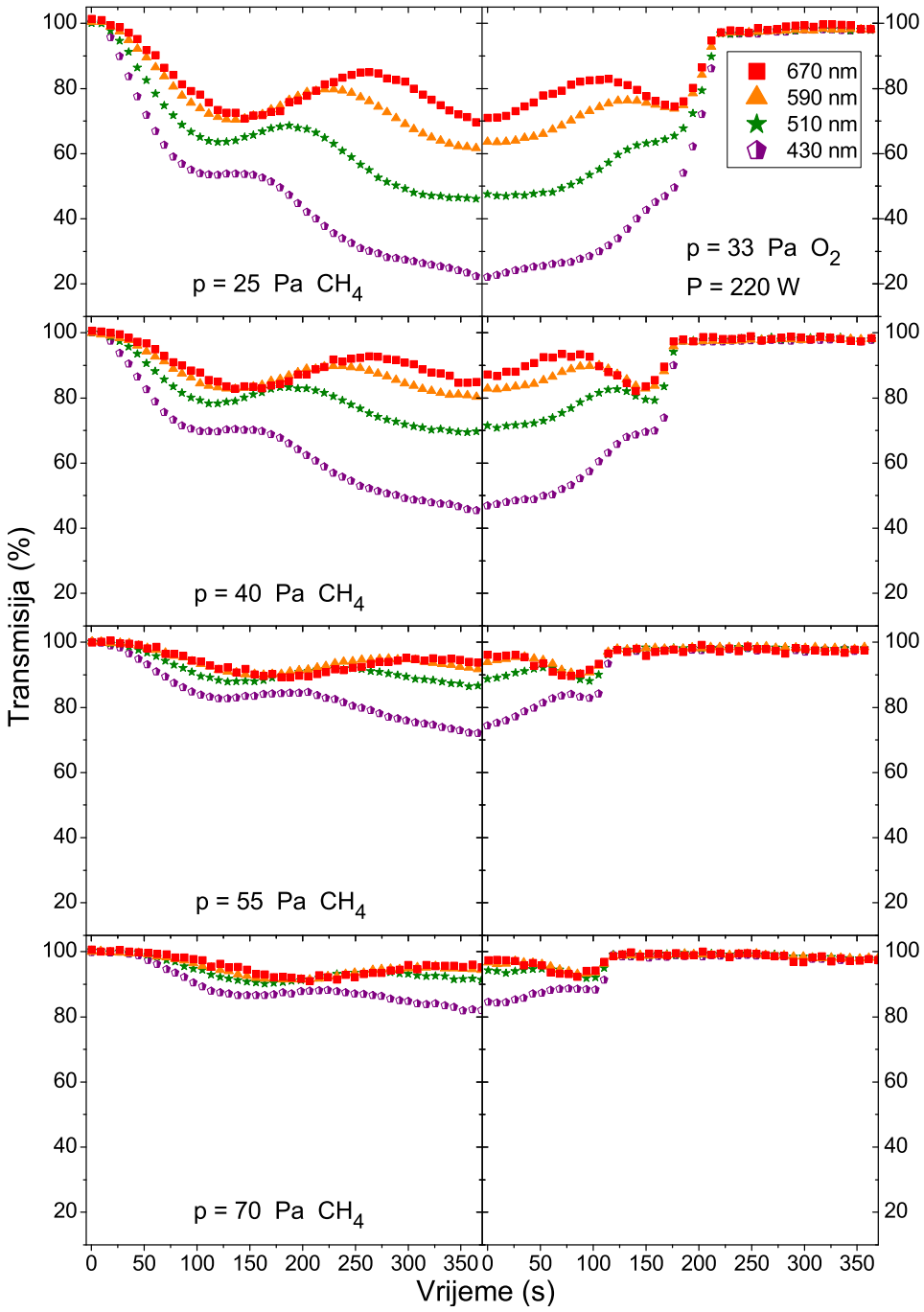
Slika 5.22: Ovisnost intenziteta molekulske vrpce CH (A-X), atomske linije H_β i Q1 linije iz (0,0) Fulcherove vrpce (na 602 nm) o tlaku (fiksna snaga od 230 W) (a) i primijenjenoj snazi (fiksni tlak od 25 Pa) (b).



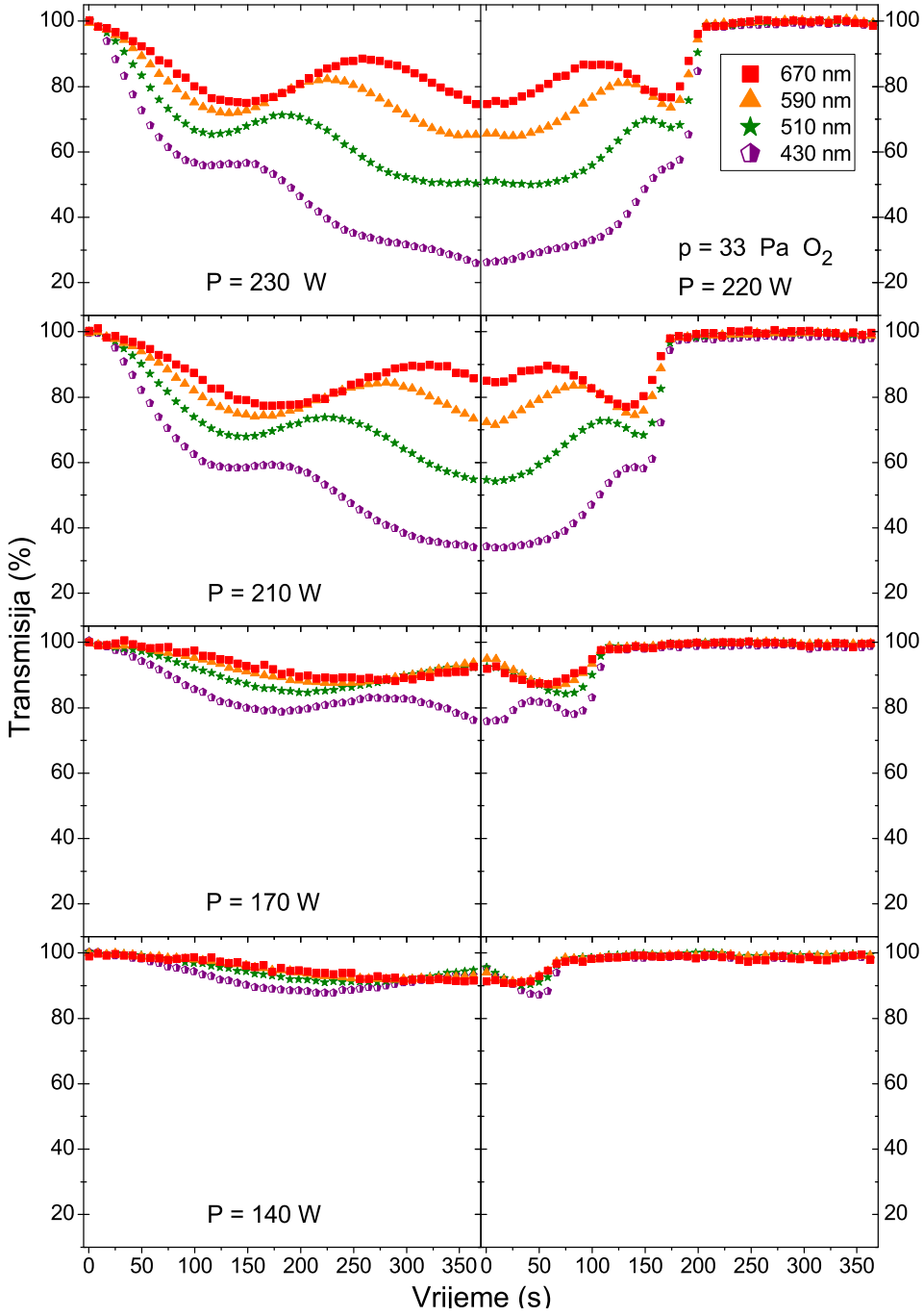
Slika 5.23: Ovisnost omjera intenziteta molekulske vrpce CH (A-X, atomske linije H_β i Q1 linije iz (0,0) Fulcherove vrpce (na 602 nm) o tlaku (fiksna snaga od 230 W) (a) i primijenjenoj snazi (fiksni tlak od 25 Pa) (b).

Na kraćim valnim duljinama transmisija brže pada nego na duljim valnim duljinama [81]. Valovita struktura je posljedica interferencijskih efekata, koji će biti objašnjeni malo kasnije. Desni stupac na slikama 5.24 i 5.25 prikazuje promjenu transmisije prilikom čišćenja ugljikovodičnih slojeva kisikovom plazmom. Tlak O_2 (prije uključivanja plazme)

je bio 33 Pa, a primijenjena snaga 220 W. Valovita struktura iz lijevog stupca je reflektirana i u desnom, ali u kraćem vremenskom intervalu, zato što je uklanjanje u kisikovoj plazmi brže.



Slika 5.24: Transmisija svjetla u vremenu kroz napareni sloj, za četiri različita tlaka CH_4. Lijevi stupac prikazuje transmisiju prilikom naparavanja za 25-70 Pa uz 230 W snage. Desni stupac prikazuje transmisiju prilikom uklanjanja slojeva, tlak O_2 je uvijek 33 Pa, a snaga 220W.



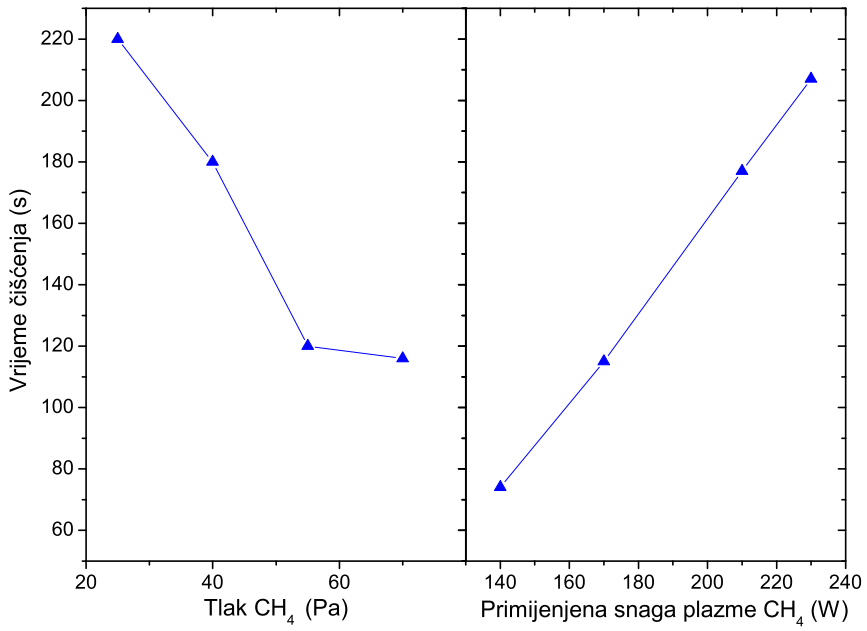
Slika 5.25: Transmisija svjetla u vremenu kroz napareni sloj, za četiri različite snage. Lijevi stupac prikazuje transmisiju prilikom naparavanja za 140-230 W uz tlak od 25 Pa CH_4. Desni stupac prikazuje transmisiju prilikom uklanjanja slojeva, tlak O_2 je uvijek 33 Pa, a snaga 220W.

Slika 5.26 prikazuje ovisnost karakterističnog vremena čišćenja (vrijeme potrebno da se transmisija vrati na 100 %) o tlaku i primijenjenoj snazi. Temperatura cijevi praćena je i za vrijeme naparavanja i za vrijeme čišćenja te su na slici 5.27 prikazane tipične

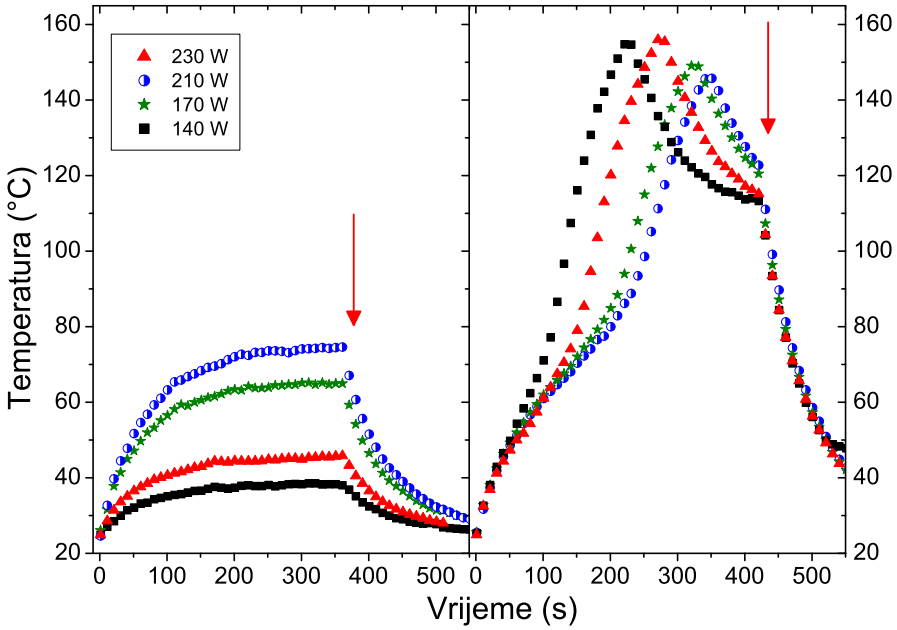
temperature u vremenu (za različite tlakove).

Za vrijeme naparavanja slojeva CH_4 plazmom, osnovni parametri plazme kao što su tlak, primijenjena snaga i intenziteti svih spektralnih značajki ostaju relativno konstantni tijekom cijelog tretmana (tipično vrijeme trajanja je oko 350 s).

Temperatura staklene cijevi u području zavojnice relativno sporo raste kroz prvih 100 s od sobne temperature pa sve do 40-75 °C (ovisno o tlaku i snazi). Najveća temperatura se postiže za najniže tlakove i najviše snage. Za vrijeme tih 350 s cijela unutrašnjost cijevi na području zavojnice se prekrije a:C-H slojevima, kao što se može vidjeti na slici 5.28. Do depozicije dolazi u E-modu metanove plazme. Zbog toga je depozicija nešto brža na lijevoj strani zavojnice na kojoj se nalazi veći napon.



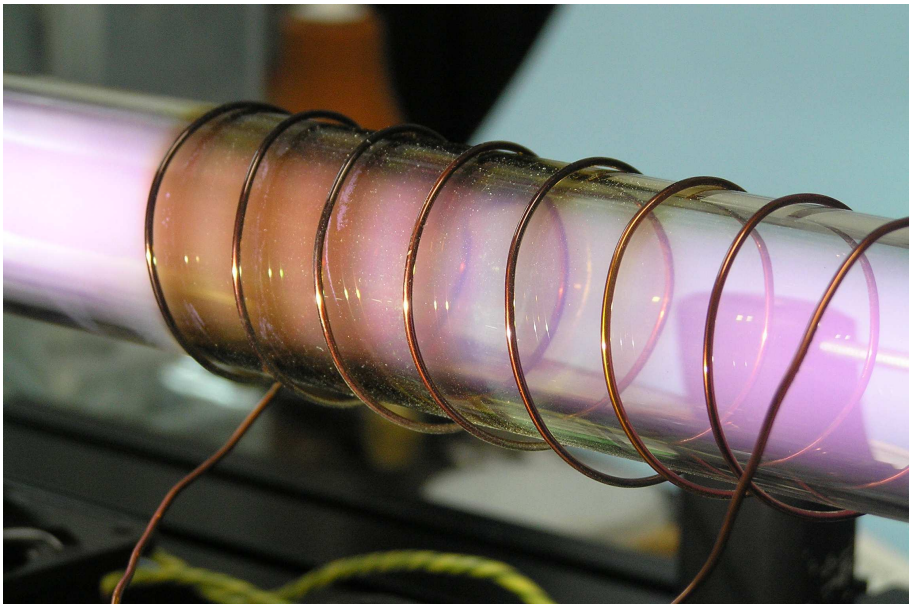
Slika 5.26: Karakteristično vrijeme u kojem se transmisija vraća na 100 % prilikom uklanjanja slojeva O_2 plazmom. Lijevi graf prikazuje to vrijeme pri promjeni tlaka, a desni pri promjeni snage.



Slika 5.27: Temperatura cijevi prilikom procesa naparavanja u CH_4 plazmi (lijevo) i uklanjanja slojeva O_2 plazmom (desno). Naparavanje je uvijek bilo s 25 Pa CH_4, a uklanjanje s 33 Pa O_2 i 220 W. Crvene strelice označavaju isključivanje plazme.

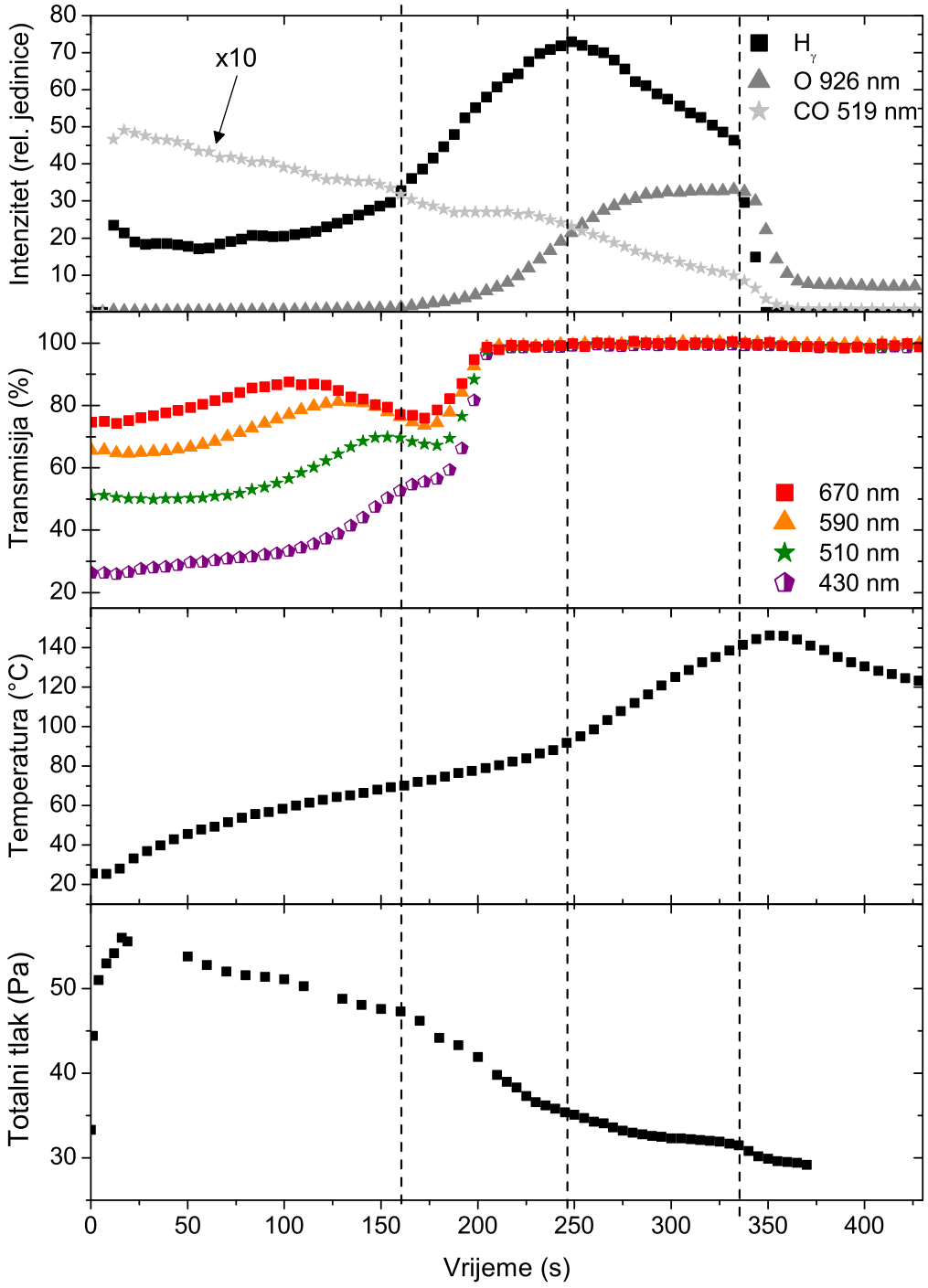
Kao što je i očekivano [81], brzina naparavanja slojeva jako ovisi o tlaku i primijenjenoj snazi (kao što se vidi na slikama 5.24 i 5.25). Pretpostavljene brzine depozicije su između 1.1 i 1.3 nm/s, na tlaku od 25 Pa i snazi od 230 W. Ta pretpostavka je temeljena na transmisijskim i refleksijskim mjerenjima [82]. U našem spektralnom rasponu (od 420 do 700 nm) pojavljuje se vrlo malih broj interferencijskih oscilacija, stoga je debljine ispod 200 nm teško izmjeriti. Jasno je da je debljina sloja izravno proporcionalna vremenu naparavanja. Potrebno je napomenuti da brzine naparavanja mogu biti značajno drugačije ukoliko su nečistoće (kao što je N_2) prisutne u plazmi (iako se vide samo u OES-u [83]). U spektrima nismo primijetili nikakve nečistoće, kao naprimjer CN (B-X) vrpcu na 388 nm.

Kao što se može vidjeti iz slike 5.26, karakteristično vrijeme čišćenja u kisikovoj plazmi (na 33 Pa i 220 W) je otprilike dva puta kraće od vremena naparavanja. To je indikacija da je brzina čišćenja slojeva otprilike 2 nm/s (400 nm uklonjeno je u 200 s). Taj rezultat je u slaganju s drugim rezultatima [69].



Slika 5.28: Fotografija prilikom procesa naparavanja u CH_4 plazmi.

Uklanjanje amorfnih ugljikovodičnih slojeva pokazuje vrlo zanimljiva svojstva u usporedbi s naparavanjem. Slika 5.29 prikazuje usporedbu četiri parametra praćena u vremenu prilikom uklanjanja a:C-H slojeva kisikovom plazmom. Odozgora prema dolje: glavne spektralne značajke, transmisija svjetla, temperatura cijevi i tlak u sistemu prilikom čišćenja. Odabrane su Balmerova linija H_γ, kisikova linija na 926 nm i CO Ångstrom vrpca na 519 nm (0,2). Vremenska evolucija OH je vrlo slična kisiku i vodiku i zbog jednostavnosti nije prikazana. Prisustvo OH i vodika je dodatna potvrda činjenice da se radi o ugljikovodičnim slojevima. Proces uklanjanja počinje s danim postavkama kisikove plazme (33 Pa i 230 W). U trenutku uključivanja plazme, ukupni tlak vrlo brzo raste i unutar 20 s postiže vrijednost od 55 Pa. Taj porast se pripisuje stvaranju velikih količina plina (CO) što se i vidi u jakom signalu CO emisijskih vrpci. Kako uklanjanje napreduje, i CO emisija i ukupni tlak se linearno smanjuju u vremenu. Za vrijeme ove etape (do otprilike 160 s) emisija atomskog kisika je relativno slaba zato što su kisikovi atomi potrošeni u reakcijama kojima nastaje CO i OH. Vodikova emisija je prilično konstantna na početku, ali zatim počinje lagani rast kako se približava kraj prve etape.



Slika 5.29: Usporedba različitih parametara prilikom uklanjanja naparenih slojeva. Tlak kisika je 33 Pa, a primijenjena snaga je 230 W. Crtkane linije označavaju razne stadije procesa.

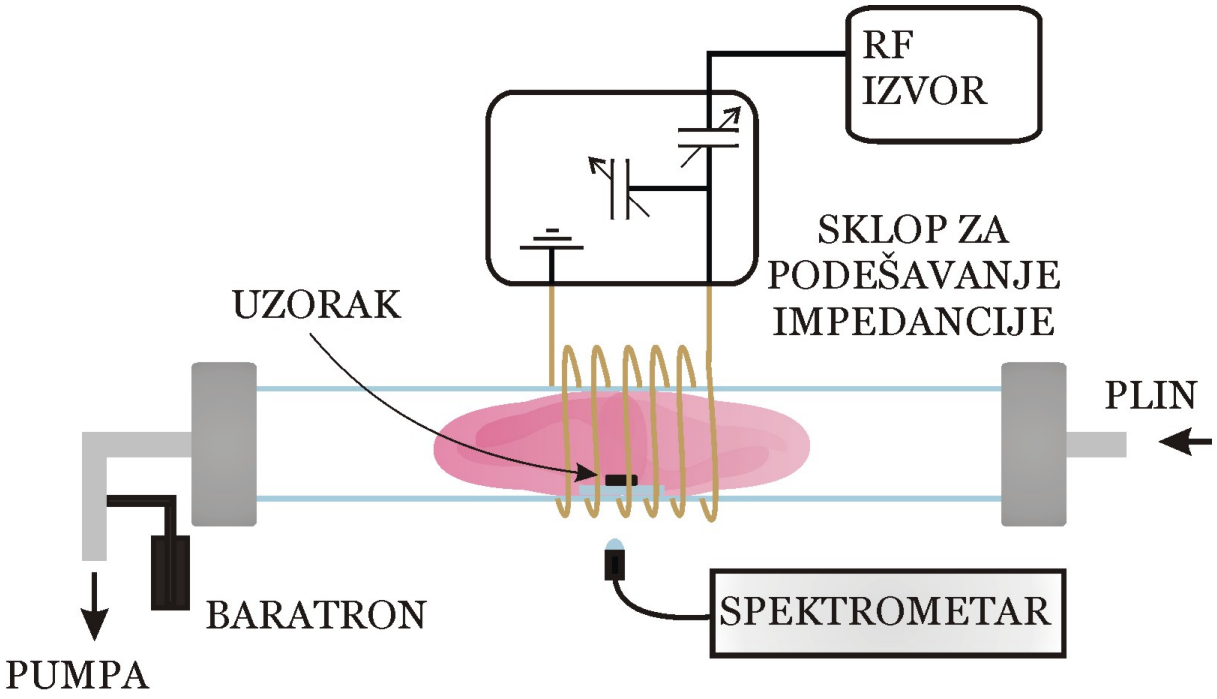
Otprilike 160 s nakon uključenja plazme, emisija iz atomskog kisika počinje naglo rasti. To je praćeno i s malim padom u CO emisiji i ukupnom tlaku, a također se primjećuje i mala infleksija u porastu temperature. U sredini druge etape transmisija se vraća na početnih 100 %. Vizualno cijev izgleda kao da su uklonjeni svi slojevi, a također se može i vidjeti da je plazma iz E-moda prešla u H-mod [42]. Treća etapa (oko 250 s) čišćenja počinje s naglim smanjenjem emisije atomskog vodika, a emisija atomskog kisika nastavlja rast do konstantne vrijednosti. Temperatura još brže raste nego u drugoj etapi. Ovo dodatno zagrijavanje je posljedica rekombinacije kisika na unutrašnjoj stijenci cijevi. Na početku četvrte etape, vodikova emisija naglo pada na nulu, a uz malo sporiji pad isto se događa i s emisijom CO. To je popraćeno stepenastim padom ukupnog tlaka, što znači da je cijeli sistem sada slobodan od CO molekula i vodika, odnosno da su slojevi a:C-H potpuno uklonjeni. Nekoliko sekundi kasnije temperatura dostiže svoj maksimum, te nakon toga počinje padati. Maksimalna temperatura postignuta tijekom čišćenja je otprilike 20-30 % veća od čiste kisikove plazme pri istim parametrima. Zanimljivo je da se pri istim parametrima nije mogao uspostaviti H-mod u čistoj kisikovoj plazmi (bez naslaga a:C-H). Možemo zaključiti da na impedanciju plazme koja upravlja prijelazom modova utječe količina vodika i CO. Emisija vodika je vrlo slaba (na razini nečistoće koja se uvijek vidi u kisikovoj plazmi), a kisikova emisija je na razini na kojoj bi bila u čistoj plazmi. To se događa otprilike 150 s nakon što je vizualno i iz transmisije izgledalo kao da je cijev očišćena od a:C-H slojeva.

Pretpostavlja se da se slični efekti promjene moda plazme (kao što se primjećuje u zadnjoj etapi čišćenja) pojavljuju i u ostalim primjenama čišćenja sličnih slojeva IVP RF plazmom. To je vrlo bitno u sterilizaciji [8, 84] ili sličnim primjenama čišćenja kisikovom plazmom [68] gdje je određivanje završnog trenutka procesa od velike važnosti.

5.4 Optička emisija kisikove plazme u E i H modu

Za detaljnije proučavanje E i H moda, korišten je snažniji izvor plazme. Ta mjerenja induktivno vezane plazme i njihova karakterizacija napravljena su u Ljubljani, na Institutu Jožef Stefan u grupi dr. Mirana Mozetiča. Korišten je snažniji sistem za stvaranje IVP, dok je optičkom emisijskom spektroskopijom praćena i karakterizirana plazma. Također, u dijelu eksperimenata vršena je modifikacija uzoraka IVP, te su modificirani uzorci istraživani i drugim $ex - situ$ metodama.

Induktivno vezane plazme su stvarane u eksperimentalnom postavu koji je prikazan na slici 5.30. Cijev duljine 80 cm te promjera 4 cm napravljena je od kvarca što je omogućilo i snimanje spektra ispod 300 nm u UV području. IVP je stvarana radio-frekventnim generatorom Dressler CESAR 1312 (Advanced Energy) koji je koaksijalnim kabelom, preko sklopa za usklađivanje impedancije, povezan sa zavojnicom od 6 navoja (hlađena kombinirano protokom vode i zraka).



Slika 5.30: Eksperimentalni postav na Institutu Jožef Stefan.

Generator radi na standardnoj frekvenciji od 13.56 MHz i moguće su nominalne snage do 1200 W. Sistem za usklađivanje impedancija bio je optimiziran za rad u H-modu (nominalna snaga preko ∼500 W i vrlo niske reflektirane snage), a za razliku od sistema u Zagrebu usklađivanje je automatsko. Ukoliko se mjerenja rade u E-modu pri nižim

nominalnim snagama, moguće je postići vrlo male primijenjene snage (npr. 10 W se postiže s P_F=100 W, P_R=90 W u vrlo stabilnom radu). Vakuum je uspostavljen pomoću rotacijske pumpe (brzina pumpanja je 80 m^3/h), uz bazni tlak ispod 1 Pa.

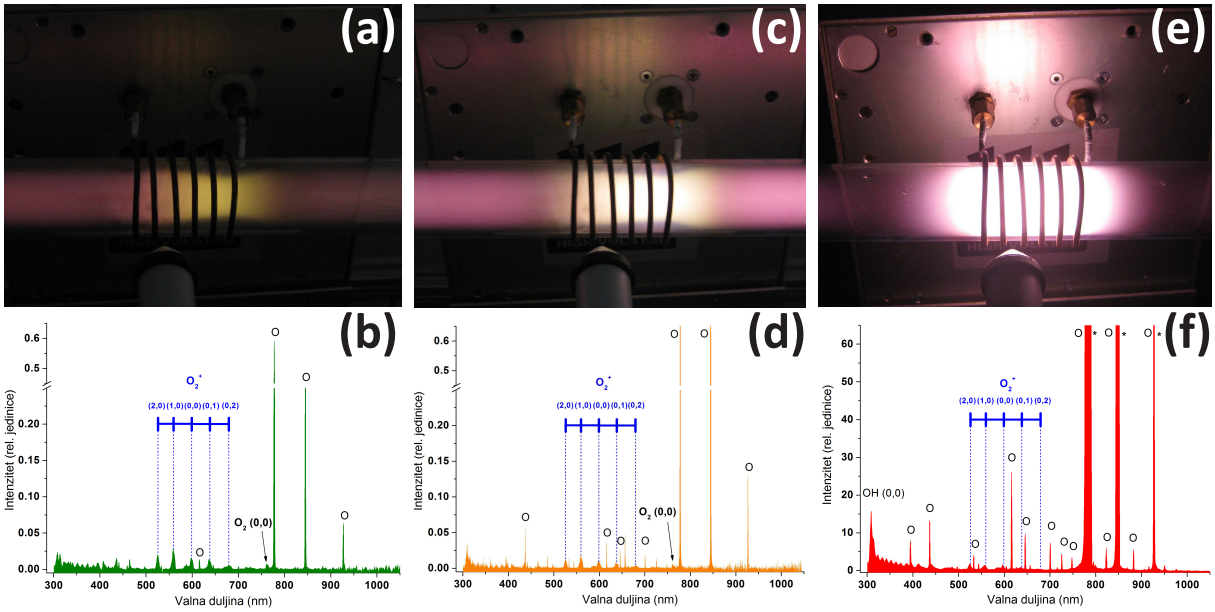
Kao glavni spektrometar za detekciju korišten je Avantes AvaSpec 3648 CCD (rezolucija 0.8 nm u rasponu od 200 do 1100 nm) kalibriran na spektralni odziv. Također, za mjerenja temperature cijevi ili temperature uzoraka korišten je infracrveni pirometar Raytek MX4+. Temperature uzorka (mjerene preko NaCl prozora) je bilo moguće mjeriti samo do snage od 300 W plazme jer su na većim snagama RF interferencije bile prevelike.

Za naknadnu analizu uzoraka korišten je uređaj za fotoelektričnu spektroskopiju rendgenskim zračenjem (*engl.* X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS) - model je TFA XPS (Physical Electronics). Bazni tlak u komori bio je 6×10^{-8} Pa, a površina uzorka od 400 $\mu m \times 400$ μm je bila osvijetljena rendgenskim zračenjem, korišteno je monokromatsko Al $K_{\alpha 1,2}$ zračenje od 1486.6 eV.

Mjerenja optičke emisije u opisanom plazmenom sistemu započela su istraživanjima prijelaza između E i H-moda u kisikovoj plazmi [85]. Korišten je spektrometar Avantes, a optičko vlakno je postavljeno okomito na cijev i maksimalno približeno zavojnici. Spektri su kalibrirani pomoću lampe Avantes AvaLight-DH-CAL. Fotografije su napravljene pomoću fotografskog aparata Canon Ixus 80is, s rezolucijom od 8.0 megapiksela.

Slika 5.31 prikazuje fotografije i odgovarajuće spektre IVP kisika u različitim modovima. 5.31 (a) je fotografija plazme u E-modu. Tlak kisika u sistemu je 50 Pa, nominalna snaga je 50 W, a primijenjena je 13 W. Emisija svjetla je prilično slaba i uniformno raspoređena po cijevi. Spektar niske rezolucije plazme u E-modu prikazan je na slici 5.31 (b).

Prema očekivanju, dominiraju atomske linije kisika (777 i 844 nm su najintenzivnije) ali se također mogu primijetiti i molekulske vrpce iona O_2^+ (Prva negativna vrpca O_2^+ $b^4\Sigma_g^- \rightarrow a\ ^4\Pi_u$ od 525 nm do 642 nm) i relativno slaba emisija iz molekulske vrpce O_2 (atmosferska vrpca O_2 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ oko 760 nm). Prijelaz u H-mod se na 50 Pa događa oko 240 W, dok se prijelaz iz H-moda u E-mod događa pri 70 W. Takve histereze pri promjenama moda su opisane u prethodnim poglavljima.



Slika 5.31: (a) Fotografija kisikove plazme u E-modu. (b) Emisijski spektar plazme. (c) Fotografija kisikove plazme u prijelaznom modu. (d) Emisijski spektar za prijelazni mod. (e) Fotografija kisikove plazme u H-modu. (f) Emisijski spektar u H-modu, skala intenziteta je 100 puta veća, a (*) su označene linije u saturaciji. U svim slučajevima tlak je 50 Pa.

Slika 5.31 (c) prikazuje prijelazni mod (između E i H modova, primijenjena snaga 55 W, nominalna 235 W). Spektar koji odgovara toj situaciji je prikazan na slici 5.31 (d). Primjećuju se i dodatne kisikove linije (436.8, 645.5 i 700.2 nm), te su molekulske vrpce nešto manje nego u E-modu.

Slika 5.31 (e) je fotografija plazme u H-modu (600 W nominalno, 510 W primijenjeno), dok je slika 5.31 (f) odgovarajući spektar. Odmah se može primijetiti da su sve spektralne značajke tri reda veličine intenzivnije nego u E-modu. Ovakav prikaz zorno demonstrira značajne razlike između dva moda plazme. Potrebno je napomenuti da jednom kada plazma pređe u H-mod s daljnjim povećavanjem primijenjene snage nema značajnijeg povećavanja intenziteta. U svakom slučaju, spektar je sada još bogatiji atomskim linijama kisika (primjećuju se i 394.7, 533, 543.6, 725.4, 798.2, 823 i 882 nm). Pobuđeni su i nivoi na višim energijama, znači više je energetskih elektrona s dovoljnim energijama (elektronske koncentracije su veće). Također, dolazi i do značajnog povećanja intenziteta OH molekulske vrpce iako nema dodatnih vodikovih linija. Vrpce molekulskog iona kisika su (u usporedbi s kisikovim linijama) značajno slabije, dok vrpca molekule kisika na 760 nm nije uopće uočena. To je indikacija za vrlo disocirani plin. Tako nešto ne iznenađuje kada se uzme u obzir da se radi o 500 W spregnutih u volumen od otprilike 1 dm^3 plina.

Također, pri mjerenjima koncentracije sondama, koja će biti predstavljena kasnije, na snagama od $\sim$ 250 W stupanj disocijacije je bio $\sim$ 20 %. Još značajnije, rekombinacija O atoma natrag u molekulu je malo vjerojatna jer je tlak dovoljno mali da se mogu zanemariti sudari tri tijela, a rekombinacijski koeficijent na ovom tipu stakla je prilično nizak ($\sim 2 \times 10^{-4}$).

5.5 Karakterizacija plazme u cijevi i u komori

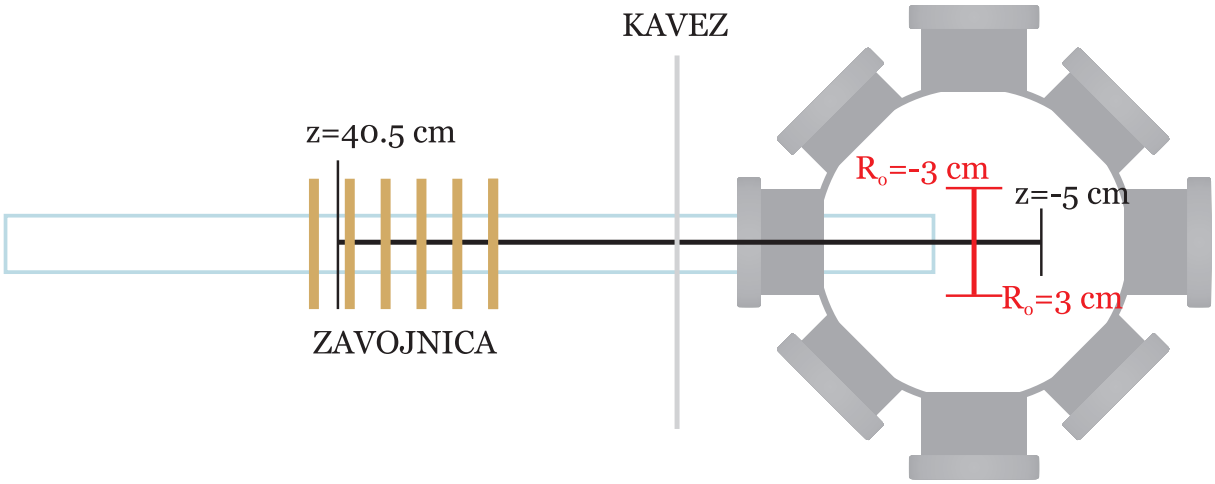
Induktivno vezana plazma može imati vrlo intenzivnu interakciju s materijalima, koja često nije poželjna jer vodi do jetkanja, pretjeranog zagrijavanja i velike degradacije uzorka. Zbog toga većinu uzoraka postavljamo dalje od zavojnice, u područje koje nazivamo *engl.* "after glow", odnosno rani "after glow". To je dio u kojem je plazma uglavnom održavana kapacitivnom komponentom polja (naročito blizu rubova sistema i u komori). U tom području ima više dugoživućih stabilnih čestica, temperatura plina je niža, a koncentracija nabijenih čestica je značajno niža - tako da je temperaturno opterećenje uzorka manje nego u zavojnici. Zbog toga je te dijelove sistema bitno detaljnije karakterizirati jer će se na ta mjesta postavljati uzorci.

5.5.1 Katalitičke sonde

Pomoću katalitičkih sondi, opisanih u poglavljima 3.2 i 4.2.2, u potpunosti su kvantificirane koncentracije atoma kisika u našem sistemu. Mjerenja su provedena u širokom rasponu snaga (10 snaga) i tlakova (4 tlaka), ali i položaja (30-tak pozicija unutar cijevi i komore). Mjerenja su također napravljena i za plazmu mješavine kisika i argona (98% O_2 i 2% Ar) kakva je korištena u aktinometriji. Također, napravljena je i slična karakterizacija vodikove plazme, s nešto manjim brojem parametara (2 tlaka i 10 snaga, te 15-tak pozicija). Potrebno je napomenuti da su koncentracije mjerene u oba moda plazme (E i H), i u vodikovoj i u kisikovoj plazmi.

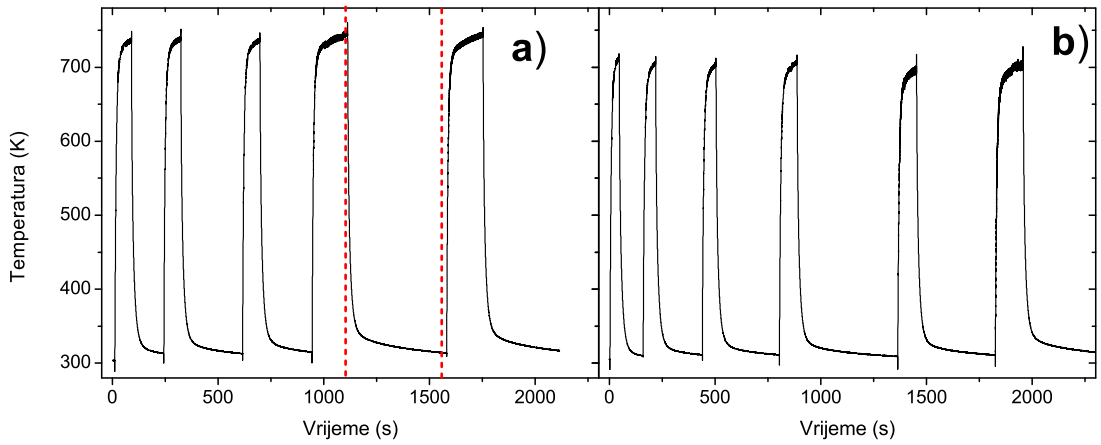
5.5.1.1 Koncentracije u kisikovoj plazmi

Katalitička sonda (za kisik se koristi niklova sonda) je bila orijentirana kao na slici 4.12, te je pomicana u malim pomacima (korak je bio manji unutar komore, da bi se točnije karakterizirala). Na slici 5.32 je prikazana geometrija uvođenja sonde, odnosno točne pozicije na kojima su mjerene koncentracije.



Slika 5.32: Pozicije mjerenja, z je dimenzija u smjeru osi cijevi, a R_0 je u smjeru okomitom na cijev.

Prvo je provjerena pouzdanost mjerenja sondom, pri stalnom tlaku (29 Pa) i fiksiranoj snazi (250 W), a mjerenja su ponavljana više puta. Na slici 5.33 prikazano je mjerenje temperature sonde za kisik i mješavinu kisika i argona (98/2 %).



Slika 5.33: Temperatura Ni sonde u ovisnosti o vremenu na tlaku od 29 Pa i snazi od 250 W: a) čisti kisik b) mješavina kisika i argona. Crvenim crtama je označeno jedno područje hlađenja sonde, gdje se mjeri dT/dt, iz koje se računa koncentracija.

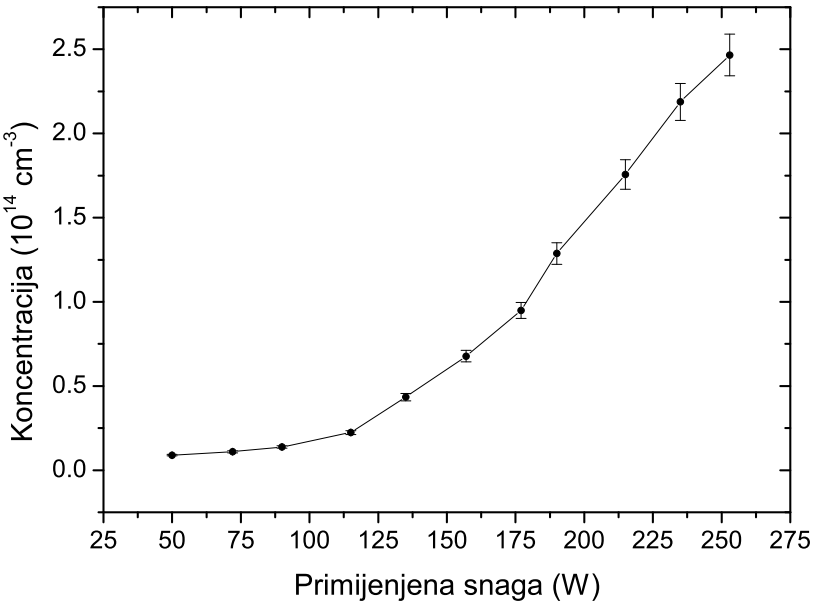
Dobivene koncentracije s pripadajućim pogreškama za različite plinove na poziciji z=0 cm prikazane su u tablici 5.9:

Tablica 5.9: Koncentracije i njihove relativne pogreške za različite plinove i tlakove, na poziciji z=0.

Plin	O_2 (29 Pa)	O_2 + Ar (29 Pa)	O_2 + Ar (15 Pa)	H_2 (39 Pa)
n (10^{14} cm^{-3})	4.23 ± 0.08	3.8 ± 0.07	2.84 ± 0.02	0.53±0.03
R (%)	1.9	1.8	0.7	5.6

Primjećuje se mala relativna pogreška za kisik (ispod 2 %), dok je za vodik nešto veća. Razlog je u tome što su u testiranim uvjetima mjerenja koncentracije vodika nešto niže, a to znači da su temperature zagrijane sonde niže pa veći utjecaj ima šum. U daljnjim mjerenjima nije bilo praktično koristiti statistiku (jedno mjerenje statistike traje preko 2000 s), pa će biti korištena relativna pogreška od 5 % u svim rezultatima (iako će na većim koncentracijama takva pogreška biti prevelika). Samo na slici 5.34 su ucrtane pogreške na graf, dok je na daljnjim slikama to izbjegnuto zbog preglednosti grafova.

Na slici 5.34 prikazana je koncentracija kisikovih atoma u ovisnosti o primijenjenoj snazi. Koncentracija je na poziciji z=0, odnosno u samoj sredini komore. Tlak kisikove plazme je bio 49 Pa.

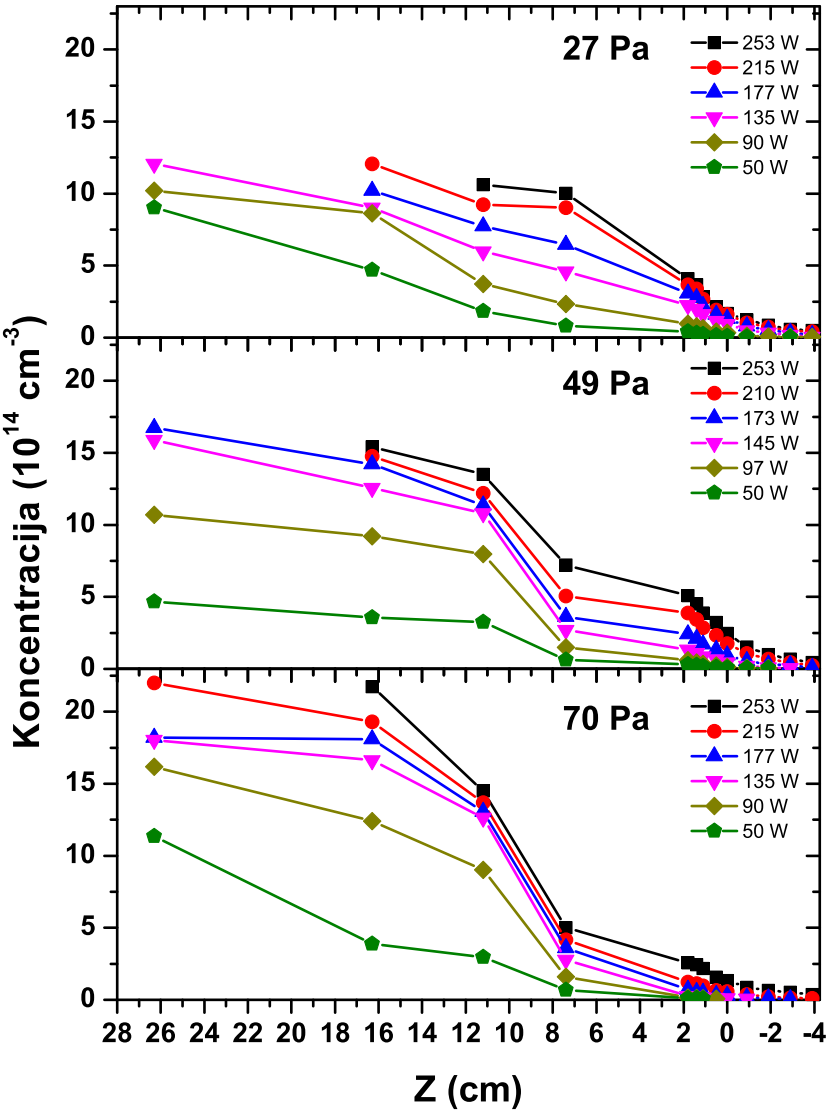


Slika 5.34: Koncentracija kisikovih atoma na z=0 cm, pri 49 Pa, u ovisnosti o primijenjenoj snazi.

Primjećuje se značajan rast koncentracija na višim snagama, koji je zapravo prilično konzistentan sa slikom 4.14, ali samo na višim snagama. Plazma na nižim snagama jedva

da dolazi do centra komore (z=0 cm) te su zbog toga i koncentracije značajno niže. Na nižim snagama (ispod 100 W) plazma praktički nije vidljiva (niti ju je moguće detektirati spektrometrom). To pokazuje da nezanemariva koncentracija kisikovih atoma postoji u svim dijelovima sistema.

Prostorna raspodjela koncentracije kisikovih atoma je prikazana na slici 5.35. Radi se u tri tlaka (27, 49 i 70 Pa) te 6 snaga.



Slika 5.35: Prostorna raspodjela koncentracije, za različite primijenjene snage, pri tri različita tlaka kisika. Mjereno u smjeru cijevi.

Primjećuje se vrlo veliki raspon koncentracija - dva reda veličine (od $7{\cdot}10^{18}$ cm^{-3} do $2{\cdot}10^{21}$ cm^{-3}). Također se primjećuje i vrlo strmi pad koncentracija unutar komore

(naročito nakon cijevi). Takav pad je i očekivan zbog veće vjerojatnosti za rekombinaciju atoma u molekulu na čeliku, za razliku od stakla. Ovi rezultati jasno pokazuju da je prostorna karakterizacija komore za uzorke jako bitna, naime već na skali od 1 cm dolazi do velikih promjena koncentracija. Tako da se prilikom obrade uzoraka o tome mora voditi računa, odnosno poželjna je mala veličina uzoraka ako se želi potpuno izotropno djelovanje na površinu.

Kako je kisik molekulski plin te je njegov tlak poznat (prije paljenja plazme) iz dobivenih koncentracija (n_O) može se izračunati stupanj disocijacije η molekula kisika.

$$\eta = \frac{n_O}{2 \cdot n_{0,O_2}}, \tag{5.2}$$

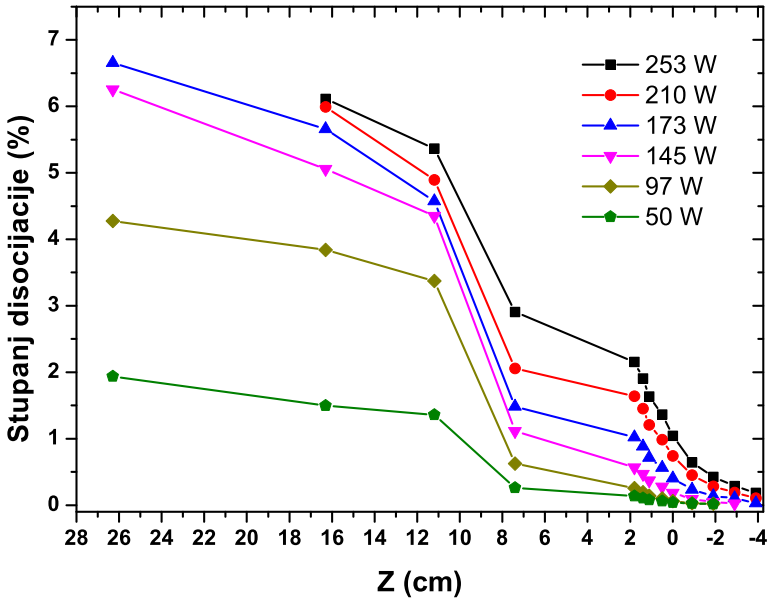
gdje je n_{0,O_2} gustoća kisikovih molekula prije uključivanja plazme, a nju izračunavamo iz jednadžbe idealnog plina na sobnoj temperaturi T, pri tlaku plina p_{0,O_2}:

$$p_{0,O_2} = n_{0,O_2} \cdot k \cdot T. \tag{5.3}$$

Konačna jednadžba za računanje stupnja disocijacije η je:

$$\eta = \frac{n_O \cdot k \cdot T}{2 \cdot p_{0,O_2}}. \tag{5.4}$$

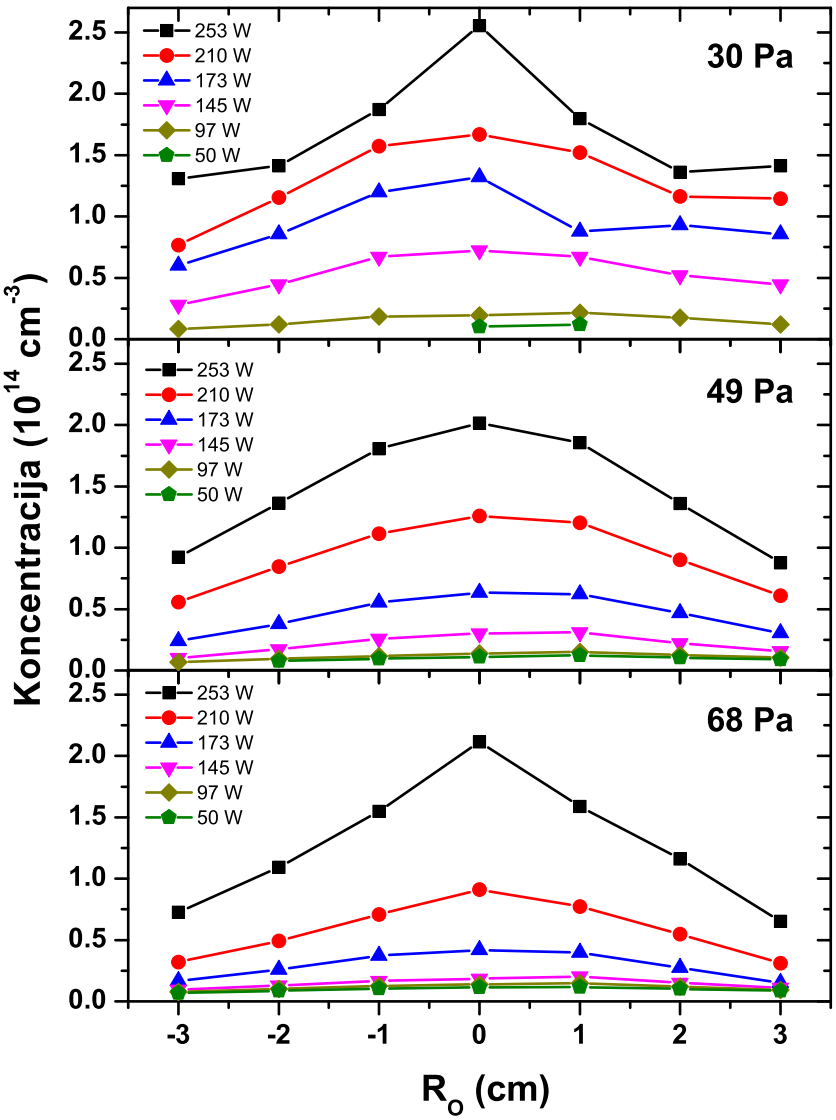
Pomoću jednadžbe 5.4 i koncentracija sa slike 5.35 dobiven je stupanj disocijacije u ovisnosti o položaju, na tlaku od 49 Pa (slika 5.36).



Slika 5.36: Stupanj disocijacije kisikove molekule pri tlaku od 49 Pa, u ovisnosti o primijenjenoj snazi.

Čak i blizu zavojnice (na najvećim koncentracijama), stupanj disocijacije ne prelazi 10 %. Zapravo, pokazuje se da će u većini primjena plazme na modifikaciju uzoraka stupanj disocijacije biti relativno nizak (kad god se uzorak ne postavlja u zavojnicu).

Napravljena su i mjerenja okomito na os cijevi, na slici 5.32 taj smjer je označen s R_0.



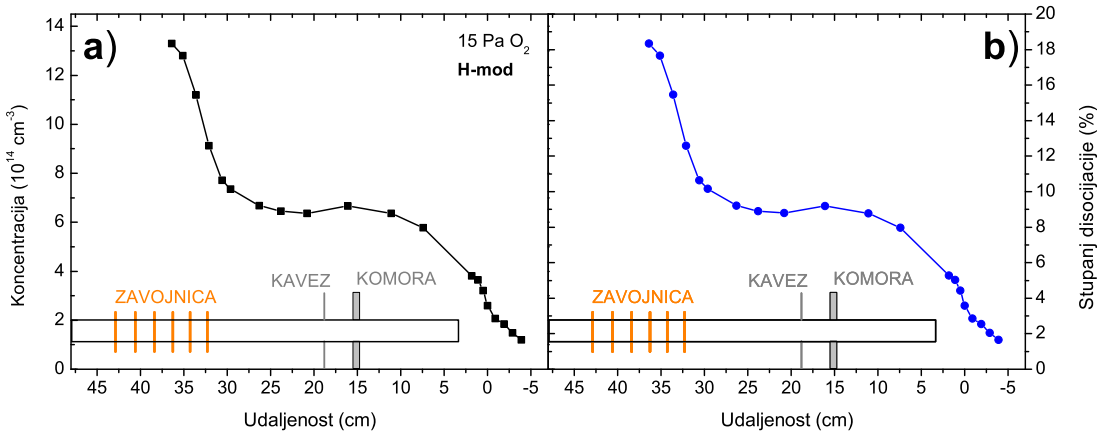
Slika 5.37: Prostorna raspodjela koncentracije, za različite primijenjene snage, pri tri različita tlaka kisika. Mjereno okomito na cijev, unutar komore.

Pri mjerenju u ovom smjeru koncentracije pokazuju priličnu simetriju, što je vrlo dobro s obzirom na činjenicu da postoji tok plina i plazme. Naime, na negativnoj strani R_0 se

nalazi izlaz prema pumpi.

Također, pad koncentracije prema većim vrijednostima R_0 nije previše dramatičan. Odnosno, može se zaključiti da je koncentracija kisika po promjeru cijevi (unutrašnji promjer je 3.6 cm) prilično konstantna. To se zaključuje zbog toga što se plazma nakon izlaska iz cijevi definitivno širi (mjerenje je izvršeno na udaljenosti po z-osi od 3 cm od kraja cijevi), pa je razumna pretpostavka da homogenost unutar cijevi može biti samo veća od ovog mjerenja.

Mjerenja koncentracije u zavojnici su napravljena tako da su promatrane i pozicije u zavojnici, te je korišten niži tlak 15 Pa i maksimalna primijenjena snaga. Takva kombinacija parametara je napravljena da bi se postigao H-mod plazme i da se sonda što više približi zavojnici (slika 5.38).



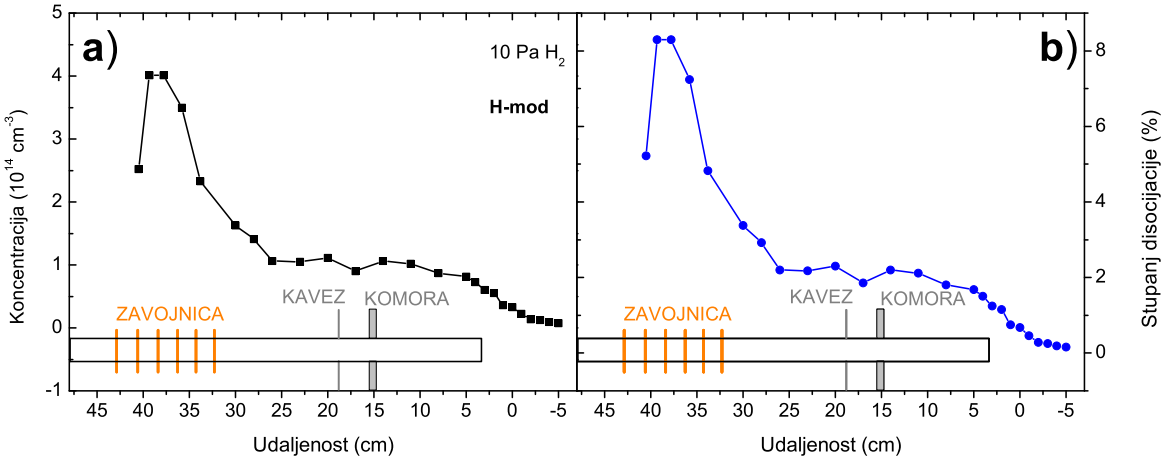
Slika 5.38: a) Koncentracije kisikovih atoma u H modu, pri 15 Pa, b) stupanj disocijacije u istim uvjetima.

Primjećuje se jaki pad koncentracije kisikovih atoma, odmah iza zavojnice. Takav oblik prostorne raspodjele u H-modu je već viđen u prijašnjim mjerenjima, ali u intenzitetu kisikovih linija. Ovakav rezultat definitivno ukazuje da intenzitet emisije spektralne linije dobro opisuje koncentracija atoma (za optički tanko sredstvo je to vrlo vjerojatno).

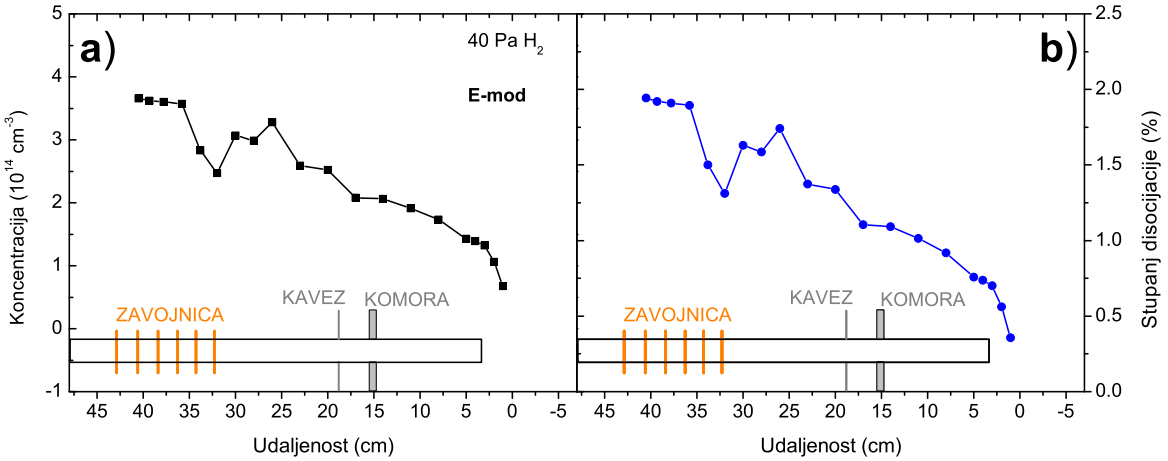
5.5.1.2 Koncentracije u vodikovoj plazmi

Koncentracije vodikove plazme su mjerene pomoću zlatne katalitičke sonde. Slično kao u prošlom slučaju, sonda je pomicana u smjeru osi cijevi. Zlatnu sondu je čak i moguće pomaknuti preko cijele zavojnice (RF smetnje su manje).

Slike 5.39 i 5.40 prikazuju prostornu ovisnost koncentracije, kao i pripadajućeg stupnja disocijacije u vodikovoj plazmi za dva slučaja: E i H mod.



Slika 5.39: a) Koncentracija vodikovih atoma u H-modu, pri 10 Pa, b) stupanj disocijacije u istim uvjetima.



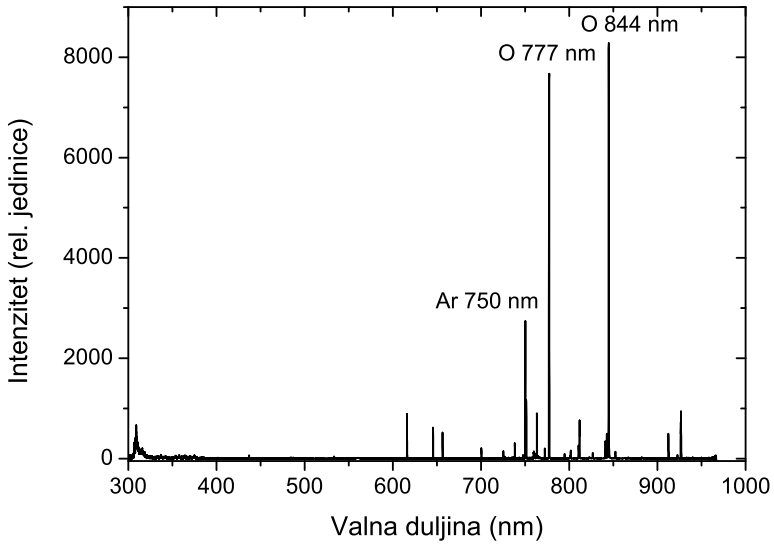
Slika 5.40: a) Koncentracija vodikovih atoma u E-modu, pri 39 Pa, b) stupanj disocijacije u istim uvjetima.

Ovakva mjerenja je najbolje usporediti s prostorno razlučenim mjerenjima intenziteta vodikovih linija. Ponovno se primjećuje vrlo slično ponašanje: u E-modu koncentracija i

intenzitet blago padaju prema rubu cijevi, dok u H-modu postoji jaki pad odmah nakon zavojnice.

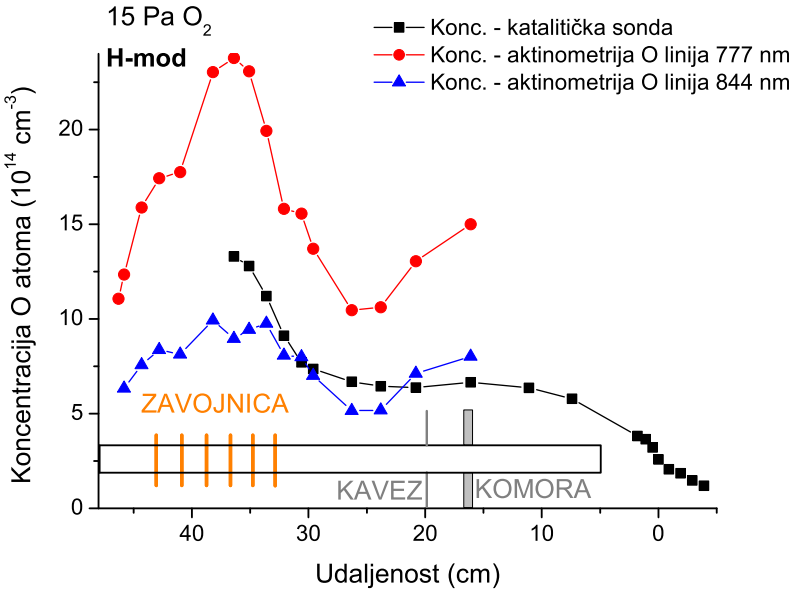
5.5.2 Aktinometrija

Za usporedbu s koncentracijama mjerenim KS uvedena je metoda aktinometrije (detaljnije opisana u poglavlju 3.1.2). Korištena je mješavina plazme kisika i argona (98% O_2 i 2% Ar), a spektri su mjereni na pozicijama koje odgovaraju mjerenim sondama. Korišten je kvarcni štapić, kako bi se bolje lokalizirala emisija iz plazme.



Slika 5.41: Spektar mješavine Ar-O_2.

Slika 5.41 prikazuje tipični spektar mjeren spektrometrom Avantes. Bitno je korištenje spektrometra Avantes jer je samo sa 16-bitnom elektronikom (odnosno intenzitet se mjeri do 64000 jedinica) moguće u svim uvjetima snimiti i kisikove linije na 777 i 844 nm i argonovu na 750 nm (bez saturacije kisikovih linija, a s dovoljno jakim signalom za argonsku).



Slika 5.42: Koncentracije kisika dobivene pomoću aktinometrije (777/750 nm omjer i 844/750 nm omjer) i katalitičke sonde.

Preko formule u poglavlju 3.1.2, izračunate su koncentracije atoma kisika. Zbog lakše usporedbe s mjerenjima sondama, na slici 5.42 su prikazane koncentracije dobivene pomoću obje metode. Prikazane su koncentracije dobivene preko omjera obje linije kisika s argonom (844 i 777 nm), iako se u literaturi češće navodi korištenje 844 nm linije zbog manjeg doprinosa disocijativne pobude [28, 86].

Primjećuje se da su koncentracije dobivene preko aktinometrije nešto veće za omjer 777/750 nm, a to je indikacija da pobuda nije u potpunosti elektronska sudarna. Na danim tlakovima, uz elektronsku sudarnu pobudu dolazi i do disocijativne pobude, kao što se vidi iz tablice 5.10 [87].

Tablica 5.10: Stopa produkcije pobuđenog stanja, za prijelaze na 777 nm i 844 nm u kisiku, za različite elektronske temperature.

T_e	1 eV	1.5 eV	2 eV	5 eV
P (cm^{-3} s^{-1})	P (cm^{-3} s^{-1})	P (cm^{-3} s^{-1})	P (cm^{-3} s^{-1})	P (cm^{-3} s^{-1})
777 dir.	5.6	5.4	2.8	0.4
844 dir.	11	10	6	1.4
777 dis.	0.09	0.6	1.6	6.0
844 dis.	0.04	0.3	7.8	2.8

Kako točne vrijednosti elektronske temperature nisu poznate za naš sistem, jasno je da će aktinometrija imati određenu pogrešku. Ipak, elektronska temperatura je oko 3 eV (usporedivo s rezultatima na drugim plazmama), te je na tim temperaturama direktna pobuda usporediva s disocijativnom. Unutar i u blizini zavojnice prostorna raspodjela koncentracija se vrlo dobro poklapa za obje metode (iako dobiveni iznosi nisu jednaki). Na udaljenostima malo daljim od zavojnice, dolazi do većeg odstupanja od profila (koncentracija dobivena aktinometrijom raste, dok ona dobivena sondama ostaje konstantna). Može se pretpostaviti da tako daleko od zavojnice dolazi do veće promjene elektronske temperature, te zbog toga dolazi do odstupanja (za račun je korištena samo jedna T_e). Konačno, rezultati aktinometrije će rijetko biti potpuno kvantitativni, ali daju zadovoljavajući raspon koncentracija za osnovna mjerenja i usporedbe (npr. u slabo opisanim komercijalnim plazmama kakve se često susreću u aplikacijama). Zanimljivo je da se prostorna promjena koncentracije poklapa sa stvarnom, a to daje dodatnu dimenziju i upotrebljivost metodi, kao što je npr. spomenuto i u radu [86]: "*engl. The second reason is that the relative changes of oxygen concentrations are surprisingly well described*".

Ipak, za najbolju točnost potrebno je imati dodatne metode (najbolje su sonde) za mjerenje T_e.

5.6 Modifikacija uzoraka RF induktivno vezanom plazmom

Modifikacija uzoraka je rađena uz izvore IVP niže snage. U Sloveniji je modificiran polipropilen (PP) kisikovom plazmom, te je praćena optička emisija u vremenu [88]. Zatim, u našem sistemu je u vodikovoj plazmi napravljena modifikacija dentalnih kolčića. Nakon toga, potpuno je modificiran naš sistem, te je u takvom sistemu napravljena modifikacija polivinil klorida IVP kisika [44]. Konačno, tretman tekstila je proveden u novoj komori.

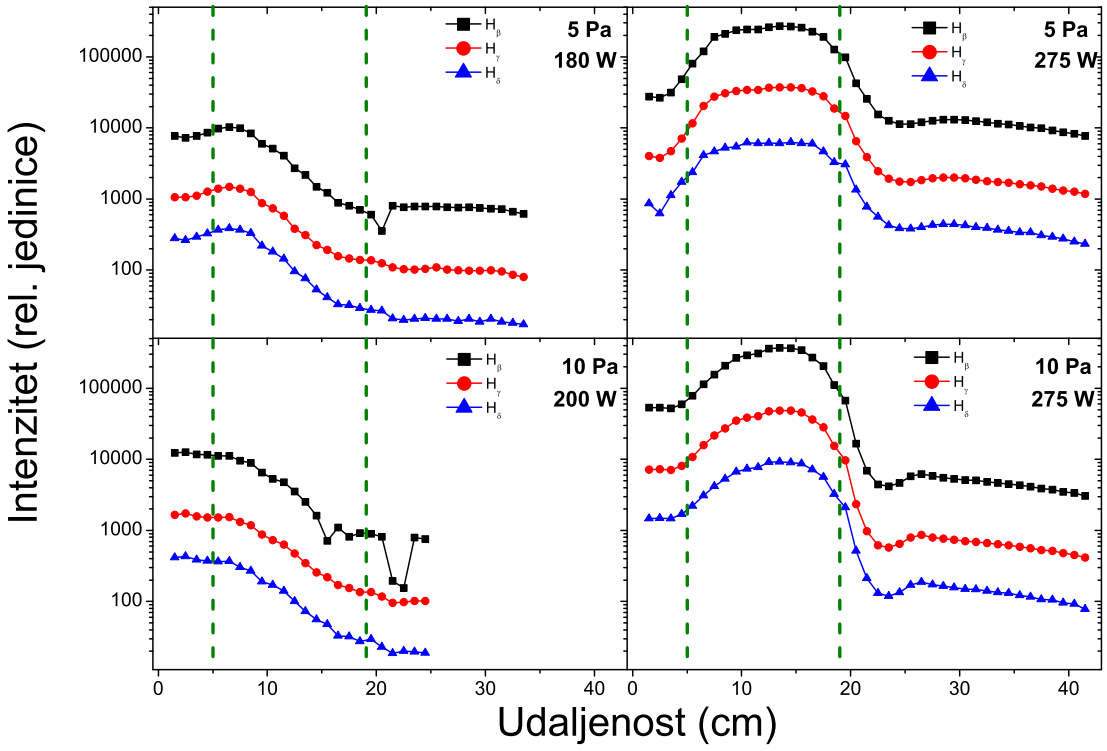
5.6.1 Modifikacija dentalnih kolčića vodikovom plazmom

Dentalni kolčić je struktura koja se umeće u korijen oštećenog zuba te služi kao ojačanje zuba. Korišteni su pripremljeni kolčići (u našem slučaju FRC Postec - staklena vlakna uronjena u kompozitnu matricu), koji su zbog bolje adhezije na zub prvo prošli tretman 37 % ortofosfornom kiselinom.

Ideja je zamijeniti klasičan tretman, što podrazumijeva "mokar" postupak, suhim tretmanom vodikovom plazmom, koji se može napraviti izvan ordinacije. Korištena je vodikova plazma, zato što se željelo izbjeći veliku reaktivnost kisikove plazme.

Spektri za vrijeme tretmana plazmom praćeni su spektrometrom LIBS2000+, dok je naknadna analiza uzoraka napravljena pomoću skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM) JSM 7000-F, s energetski disperzivnim spektrometrom (EDS) za analizu elemenata.

Intenzitet svjetlosti iz plazme je prvo prostorno razlučen po cijevi, kako bi se istražila lokacija na koju se postavlja uzorak. Slika 5.43 prikazuje vodikove atomske linije po duljini cijevi, u E i H modu.

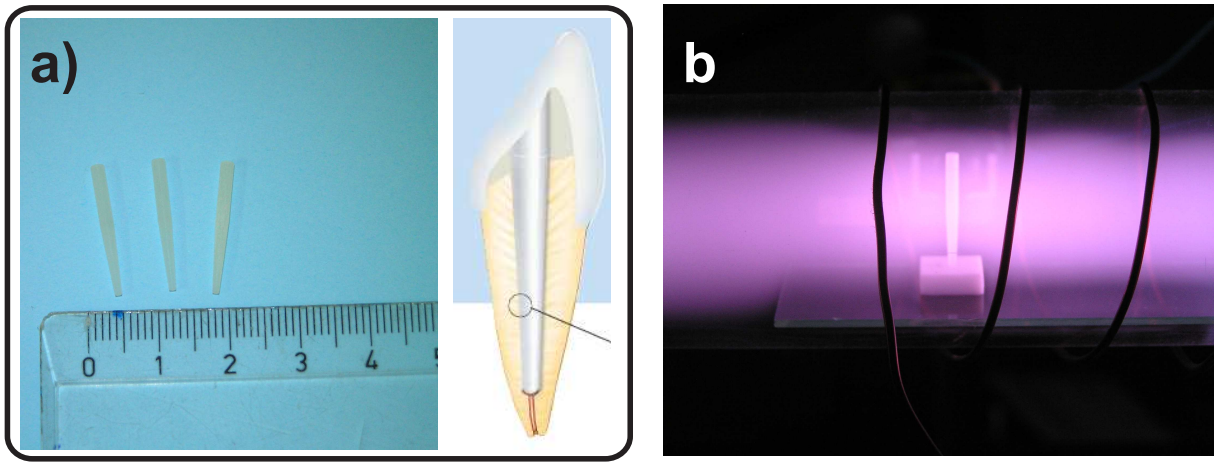


Slika 5.43: Atomske linije vodika, u ovisnosti o položaju, za oba moda vodikove plazme. Zelenim crtkanim linijama označena je pozicija zavojnice.

Primjećuje se tipična raspodjela intenziteta: u H-modu intenziteti su značajno veći, a u H modu postoji vrlo strmi pad izvan zavojnice.

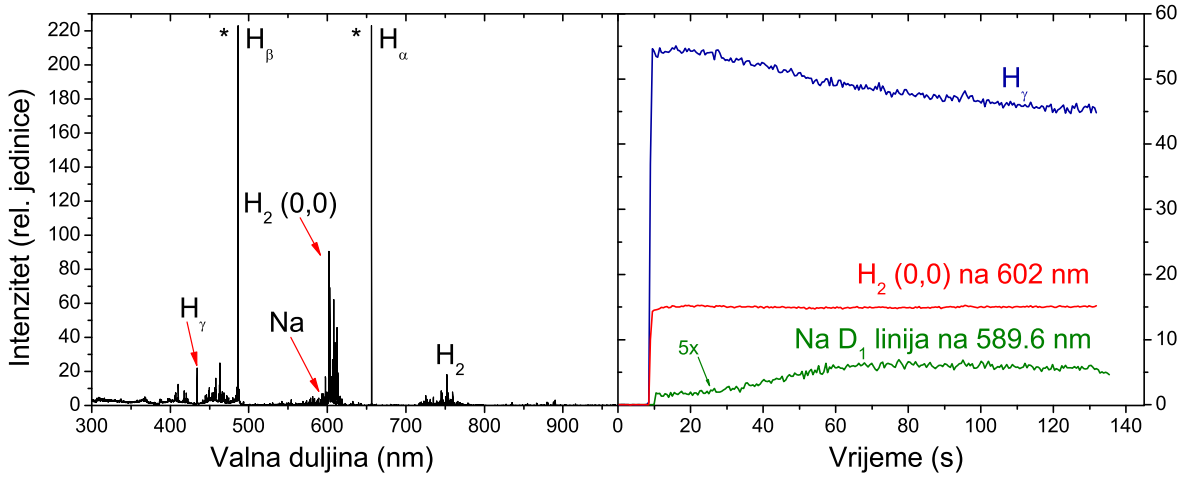
Uzorci su stavljani u zavojnicu, pri različitim tlakovima i maksimalnim primijenjenim snagama (250 - 270 W).

Na slici 5.44 a) prikazan je izgled i shema FRC Postec kolčića, a na 5.44 b) prikazan je tretman vodikovom plazmom. Sastav kolčića je otprilike: staklena vlakna (70 %), dimetakrilati (21 %), iterbij fluorid (9 %) te katalizatori i stabilizatori (< 0.5 %).



Slika 5.44: a) Fotografija kolčića i shema ugradnje u zub, b) fotografija plazme prilikom obrade kolčića.

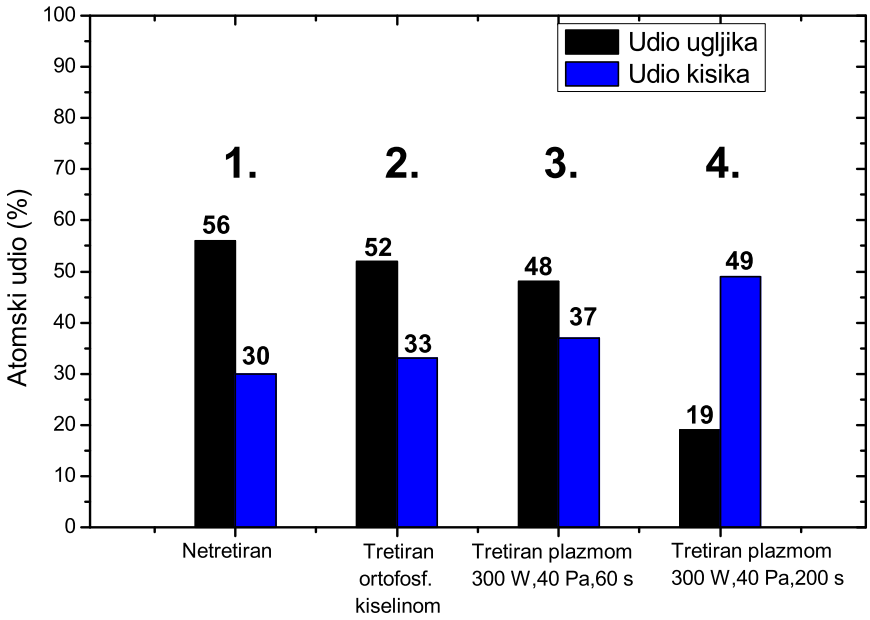
Slika 5.45 prikazuje spektar plazme prilikom modifikacije kolčića te vremensko odvijanje intenziteta najzanimljivijih spektralnih linija. Prikazane su H_γ atomska linija, zatim vrh Fulcherove vrpce H_2 na 602 nm i poznati Na dublet na 589 nm.



Slika 5.45: a) Spektar vodikove plazme pri obradi kolčića, b) odabrane spektralne linije u vremenu.

Tri različite linije i vrpce imaju različiti trend za vrijeme trajanja tretmana (120 s). Molekularni vodik ostaje potpuno konstantan prilikom jetkanja, dok atomske linije vodika (kao H_γ) padaju, a Na linija raste. To ukazuje da se vodikovi atomi troše na jetkanje dentalnih kolčića, a Na (u tragovima) se povećava, odnosno izlazi iz kolčića. Primjećuje se da se ostali potencijalni produkti, kao što su iterbij fluorid ili CO ili CH ne pojavljuju u spektrima, pri našoj osjetljivosti spektrometra.

Naknadna analiza uzoraka pomoću SEM-EDS-a je pokazala zanimljive rezultate (slika 5.46):



Slika 5.46: Udio kisika i ugljika u dentalnim kolčićima za četiri različita slučaja (označeni na slici)

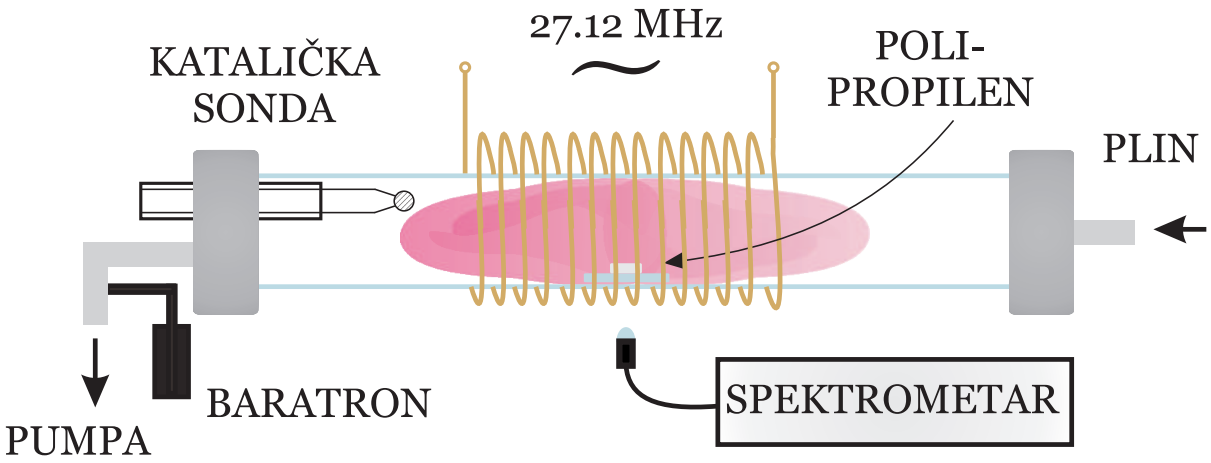
Rezultati pokazuju da u usporedbi s netretiranim kolčićem (1.) i klasično tretiranim kiselinom (2.), modifikacija plazmom (3. i 4.) može dovesti do velikih promjena sastava. Kada se gleda posebno zanimljiv omjer kisika i ugljika, primjećuje se da se za poseban set parametara može prilično dobro oponašati klasičan tretman, te se može koristiti kao zamjenska metoda [89]. A jedan od glavnih efekata je i promjena močivosti površine kolčića [90].

5.6.2 Optička emisijska spektroskopija prilikom modifikacije polipropilena

Optička emisijska spektroskopija je korištena za praćenje evolucije kemijskih reakcija na površini polukristaliničnog polipropilena prilikom tretmana kisikovom plazmom [88].

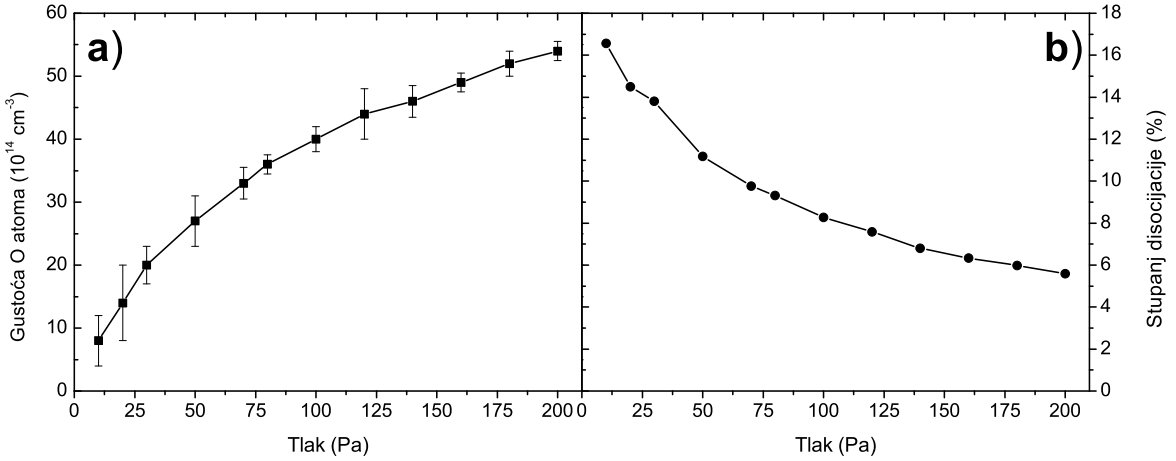
Polipropilen je jedan od najčešćih polimera u ogromnom broju aplikacija. Sastoji se isključivo od atoma ugljika i vodika, a kao i mnogi drugi polimeri poprilično intenzivno međudjeluje s radikalima u plazmi. Općenito, međudjelovanje s kisikovom plazmom karakterizirano je s dva procesa: 1) funkcionalizacija površine zbog toka radikala na nju, 2) raspad funkcionalnih grupa na površini i oksidacija materijala. Uzorci komercijalnog

polukristaličnog polipropilena su izrezani na dimenzije $20 \times 15 \times 1$ mm^3. Prije tretmana su očišćeni etanolom.



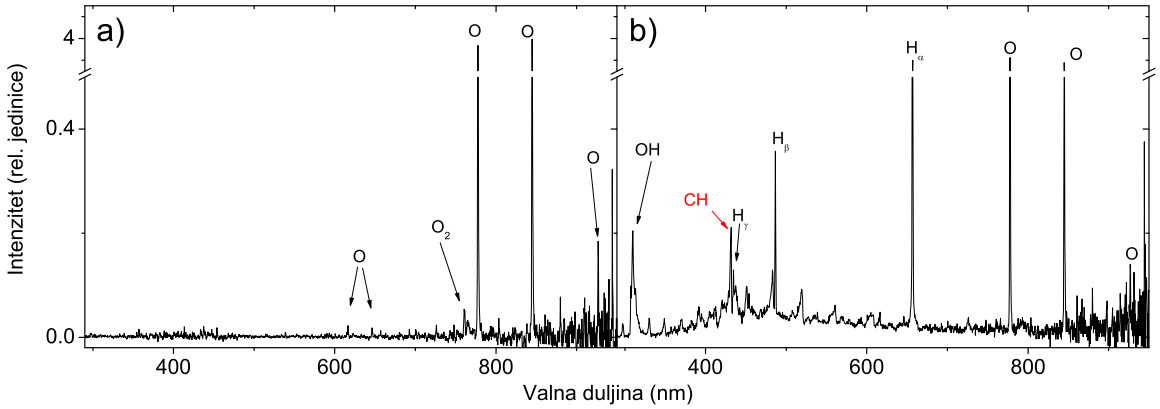
Slika 5.47: Eksperimentalni postav za tretman polipropilena.

Sistem je prikazan na slici 5.47. Korištena je rotacijska pumpa (brzina pumpanja 16 m$^3/h$) i bazni tlak je bio oko 0.1 Pa. Ova verzija uređaja nema sklop za podešavanje impedancije te je uz nominalnu snagu RF generatora od 200 W, snaga potrošena u plazmi oko 50 W, dok je generator frekvencije 27.12 MHz. Za mjerenje koncentracije kisikovih atoma korištena je niklova katalitička sonda, postavljena na poziciju dovoljno udaljenu od svijetlog dijela plazme da bi se izbjegle smetnje. Rezultati su prikazani na slici 5.48, a) koncentracija kisikovih atoma na položaju sonde u ovisnosti o tlaku plina, dok je na 5.48 b) stupanj disocijacije molekule kisika (račun je prikazan u prošlom poglavlju, jednadžba 5.4).



Slika 5.48: a) Koncentracija O atoma u ovisnosti o tlaku, b) stupanj disocijacije kisikove molekule.

Spektri su kontinuirano mjereni za vrijeme tretmana, korištenjem spektrometra HR2000 (nominalne rezolucije od 1 nm od 200 do 1000 nm). Tipični spektri prikazani su na slici 5.49 a) čista (bez uzorka) plazma kisika na 100 Pa i b) prilikom tretmana polipropilena. Spektrom čistog kisika 5.49 a) dominiraju kisikove atomske linije na 844 i 777 nm, zatim se primjećuju i ostale kisikove linije (615, 645 i 926 nm), a od molekulskih značajki uočava se samo atmosferska vrpca O_2 $b^1\Sigma_g^+ \rightarrow X\ ^3\Sigma_g^-$ na 760 nm.



Slika 5.49: Spektri na 100 Pa, a) čista plazma kisika b) prilikom tretmana polipropilena, nakon 350 s.

Spektar kisikove plazme s uzorkom propilena, 5.49 b), sadrži i dalje kisikove linije na 844 i 777 nm, ali također su prilično intenzivne i vodikove atomske linije iz Balmerove serije (H_α, H_β i H_γ). Primjećuje se i puno molekulskih vrpci: OH $A^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$ (0,0), tri preklopljene vrpce CO na području od 390 do 900 nm - Ångstrom ($B^1\Sigma^+ \rightarrow A\ ^1\Pi$),

Asundi ($a'^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$) i Triplet ($d^3\Delta_i \rightarrow a\ ^3\Pi$), 3. pozitivna vrpca CO($b^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$) od 250 nm do 370 nm, kao i CH vrpca $A^2\Delta(v' = 0) \rightarrow X^2\Pi(v'' = 0)$ na 431 nm.

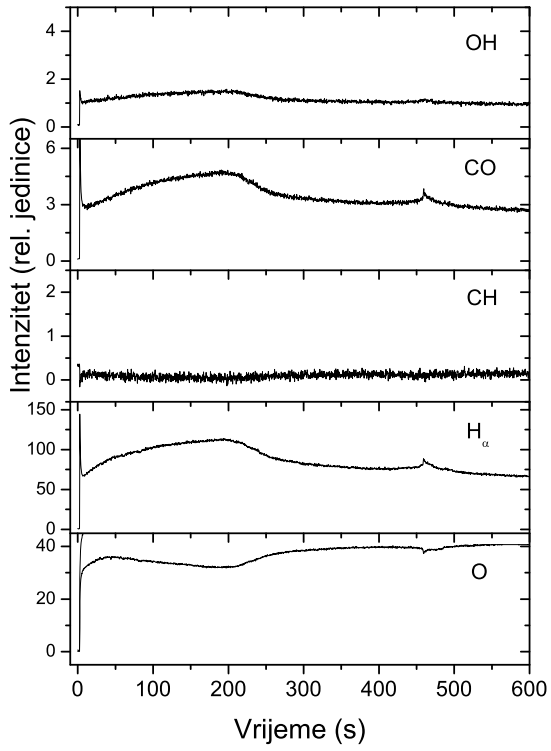
Vremensko odvijanje najvažnijih spektralnih značajki prikazano je slikama 5.50 —5.56 u rasponu od 20-140 Pa. Izabrane su: OH vrpca na 309 nm, (0,2) prijelaz u Ångstrom vrpci na 519 nm, (0,0) prijelaz u CH (A-X) vrpci na 431 nm, H_α atomska linija na 656 nm i kisikova linija na 844 nm. Potrebno je napomenuti da se CH vrpca dosta preklapa sa CO vrpcama (Asundi i Triplet), stoga je oduzet doprinos CO vrpci u intenzitetu (relativno jednostavno zbog oštrog reza CH vrpce prema crvenom).

Na svim tlakovima, osim na najnižem, primjećuje se spori porast za sve spektralne linije i vrpce koje nisu dio čiste kisikove plazme (odnosi se na CO, CH, H_α). Taj spori rast je nakon nekog vremena zamijenjen prilično brzim rastom intenziteta. Ovaj skok odgovara brzom nestajanju O atomske linije. To karakteristično vrijeme τ ovisi o tlaku i postoji vrlo izražen minimum na 100 Pa, kao što je vidljivo na slici 5.57. τ je $\sim$ 40 s na minimumu, a $\sim$ 200 s na maksimumu (odnosno najnižem tlaku). Kao što je već objašnjeno u prethodnom poglavlju 5.6.3, kemijske reakcije između kisika i polipropilena koje stvaraju CO i CH su ovisne o temperaturi i gustoći kisikovih atoma. Kada se analizira slika 5.48, primjećuje se da je od 20 - 100 Pa porast koncentracije kisika nešto brži nego nakon otprilike 100 Pa. Tako da i zagrijavanje uzorka raste na isti način. Potrebno je također napomenuti da se s većim tlakom povećava i hlađenje uzorka (preko plina). Konačni efekt je da su koncentracija O atoma i grijanje konstantni nakon 100 Pa, dok hlađenje raste $\rightarrow$ vrijeme τ ponovno raste. To je i najvjerojatnije objašnjenje za minimum na slici 5.57.

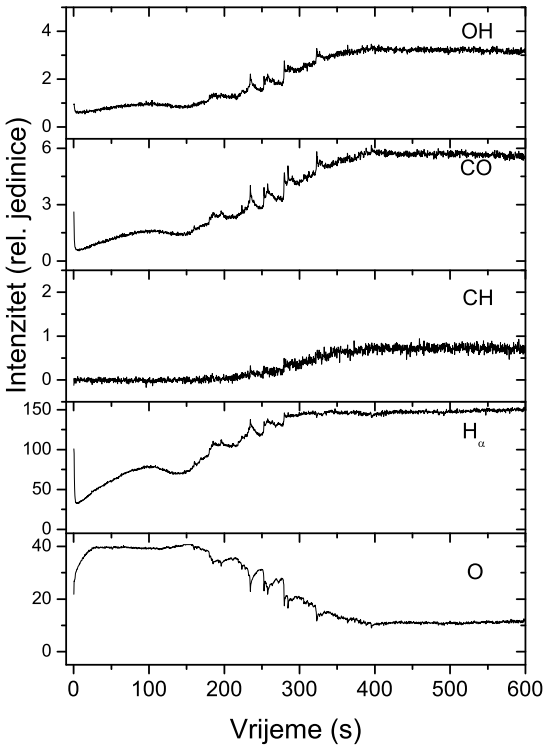
Za vrijeme tretmana PP, primijećeno je da se na površini polimera stvaraju mjehurići, što ukazuje da prilično intenzivno isparavanje polimera. Taj se efekt događa uvijek nakon vremena τ. Ali kako nakon što dođe do takvih promjena intenzitet CO ostaje prilično konstantan u vremenu, može se pretpostaviti da je to zbog činjenice da stalno isparavanje polimera drži njegovu temperaturu na približno istoj vrijednosti, te nema razloga da reakcije koje stvaraju CO postaju učestalije.

Za razliku od CO molekula koje su stvorene u reakcijama, te njihov intenzitet raste od prve sekunde plazme, CH radikal je ispod granice detekcije prije vremena τ (vrlo dobro se vidi na 5.53 i 5.54). To je i očekivano jer su najdominantnije reakcije kisikovih radikala i ugljikohidrata, koje stvaraju OH i CO. Emisija CH je stoga posljedica intenzivnog isparavanja i raspadanja polimera u plazmi.

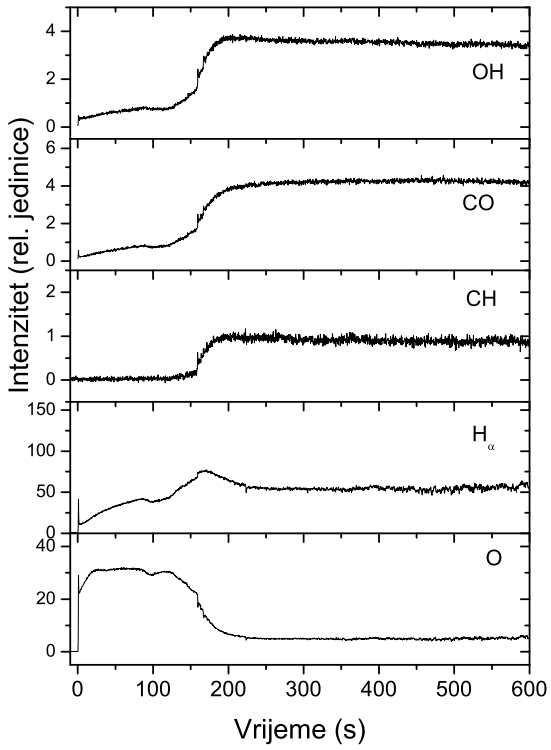
Ponašanje H_α linije u vremenu pokazuje trend koji je sličan CO molekuli (na nižim tlakovima). Postoji bitna razlika; vrlo izražen maksimum, koji odgovara vremenu najvećeg porasta intenziteta CH, CO i OH vrpci. Taj maksimum se objašnjava preko nekoliko mogućih mehanizama. Najjednostavnije objašnjenje je desorpcija vode s površine polimera



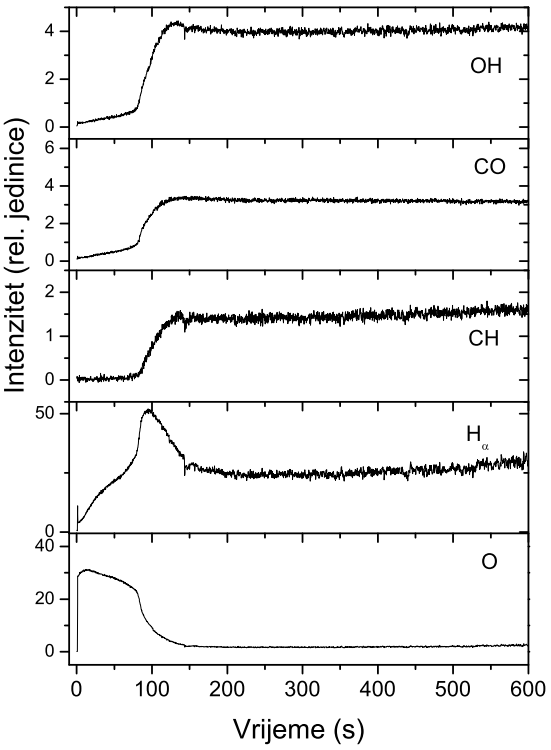
Slika 5.50: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 20 Pa



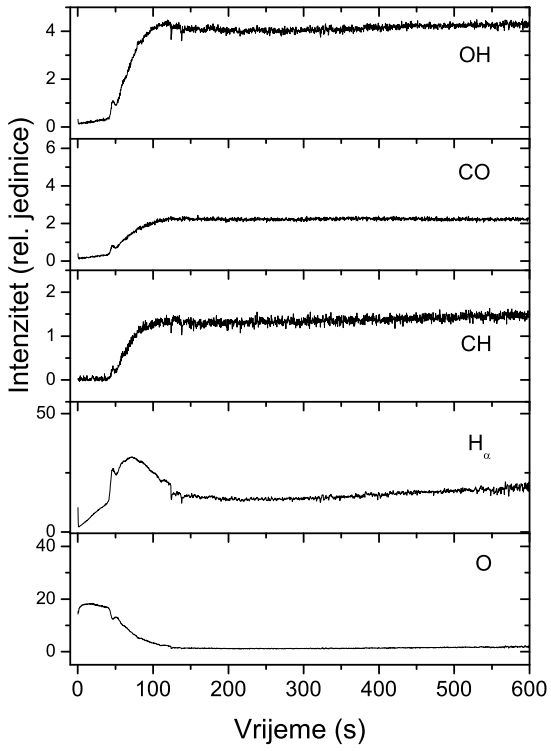
Slika 5.51: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 40 Pa



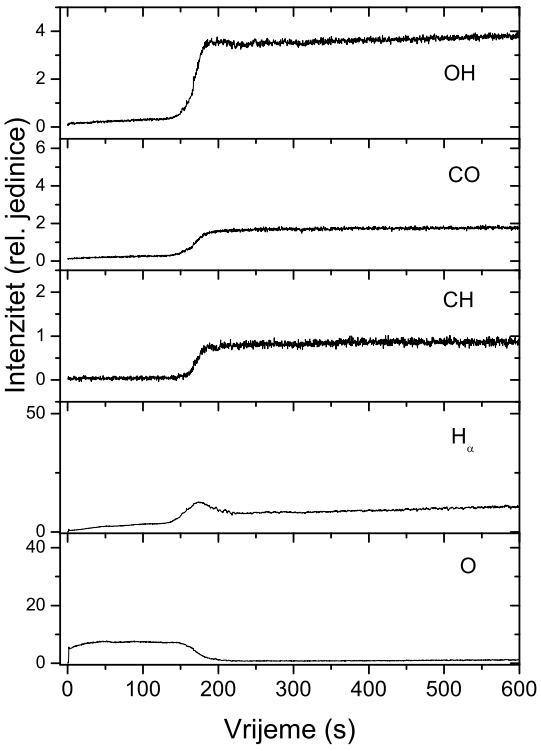
Slika 5.52: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 60 Pa



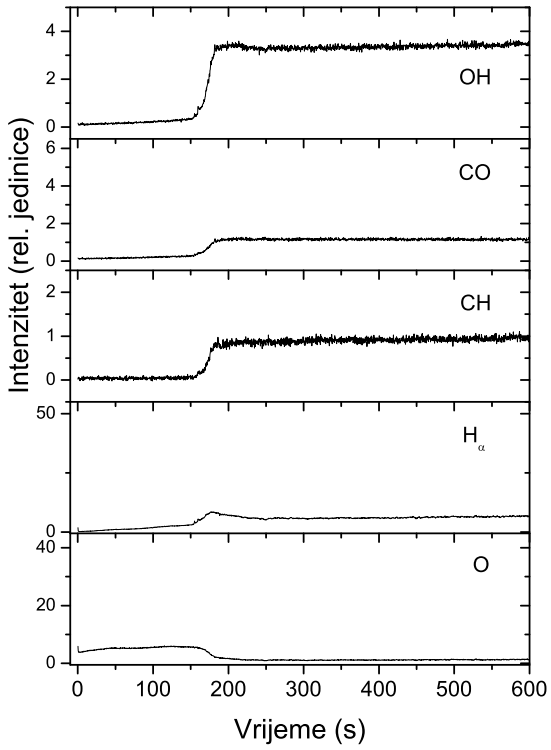
Slika 5.53: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 80 Pa



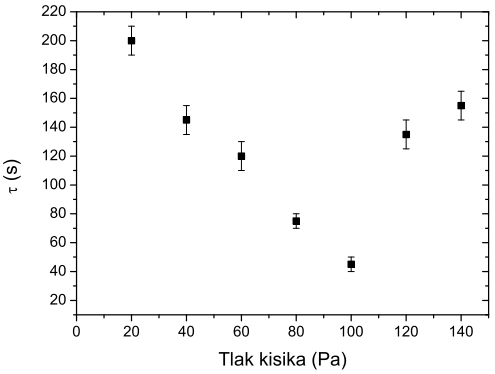
Slika 5.54: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 100 Pa



Slika 5.55: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 120 Pa



Slika 5.56: Vremensko odvijanje odabranih linija, na 140 Pa



Slika 5.57: Karakteristično vrijeme τ, u ovisnosti o tlaku.

(svi polimeri sadržavaju vodu). Kako temperatura raste, voda difundira prema površini polimera, te izađe iz polimera unutar tih nekoliko desetaka sekundi. Ipak, da je takva situacija dominantna vidio bi se ekvivalentni skok u OH vrpci. Iako se blagi maksimum vidi u otprilike isto vrijeme, očito je da postoji još neki mehanizam. Druga mogućnost je da se radi o selektivnom izbacivanju vodika iz površinskog sloja. Također, moguće je i da uzorak po dubini nije homogen, već da je bogatiji vodikom blizu površine.

Kao što je vidljivo sa slike 5.48, gustoća kisikovih atoma je prilično niska na 20 Pa, a tada je zagrijavanje uzorka puno slabije. Zbog puno manjeg isparavanja uzorka, emisija CH vrpce je ispod praga detekcije čak i nakon 600 s tretmana.

Kako se CO vrpca detektira u emisijskim spektrima, čak i u prvoj sekundi tretmana, dok je temperatura uzorka sobna, može se sa sigurnošću reći da oksidacija počinje trenutačno. Takav proces se može primijetiti na svim tlakovima, a posebno je vidljiv na 20 Pa, slika 5.50. Tako da se jasno pokazuje da osim zagrijavanja dolazi i do kemijske reakcije između O radikala i polimera. Iako je vjerojatnost za reakcije veća na većim temperaturama, razlika nije dramatična. Ta oksidacija vjerojatno za posljedicu ima uklanjanje slabo vezane amorfne komponente s površine, čime se mijenja močivost materijala. Duži tretman dovodi do većih temperatura i veće degradacije i zapravo se može vidjeti da tretman treba završiti čim se u spektru počne pojavljivati CH.

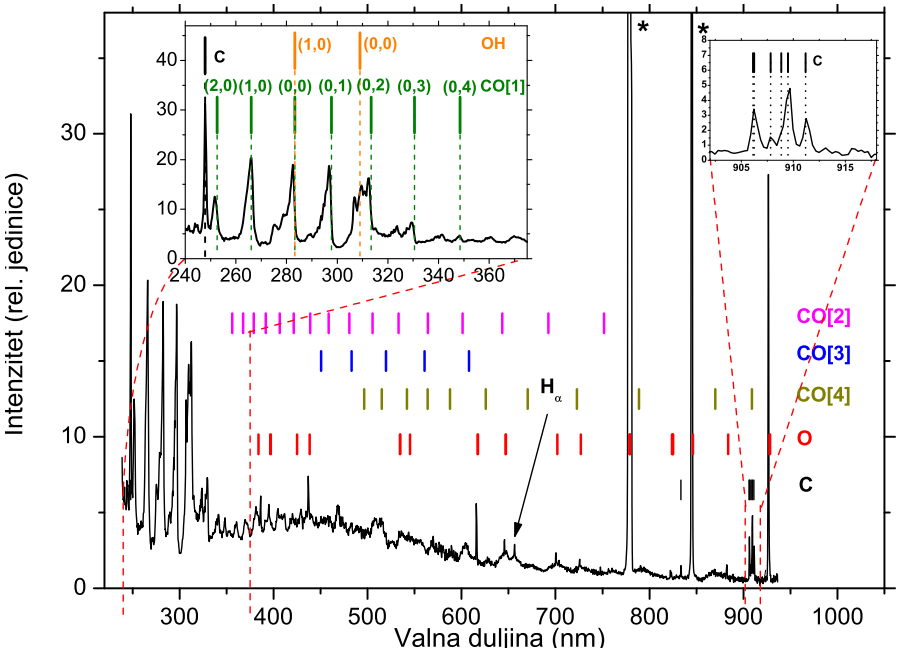
5.6.3 Modifikacija grafita u kisikovoj plazmi

Kisikova plazma je vrlo popularan medij za modifikaciju različitih materijala [91, 92]. Posebno je pogodna za modifikaciju uzoraka koji sadržavaju ugljik [93–95]. Kanali za reakcije uključuju povezivanje kisika u površinu materijala, kao i jetkanje O radikalima koje proizvodi CO i CO_2 molekule koje se brzo desorbiraju iz uzorka i izvlače protokom plina iz sistema. Ukoliko se želi samo apsorbirati kisik u površinu materijala, tada se proces naziva površinska funkcionalizacija. Tada se koriste slabije ionizirane, visoko neravnotežne plazme (u našem slučaju to bile IVP u E-modu u "afterglow-u"). Ukoliko je potrebno ukloniti barem dio materijala, koriste se puno jače plazme kao što su: lučni izboj, mikrovalne plazme, te RF izboji u H-modu. Takva plazma u H-modu je korištena i u sljedećim mjerenjima.

Eksperiment je napravljen u uređaju opisanom na slici 5.30, a svi rezultati u ovom potpoglavlju su objavljeni u radu [96]. Tlak kisika je bio 75 Pa, a primijenjena snaga je bila 550 W. Korišten je spektrometar Avantes, a optičko vlakno je bilo fokusirano na udaljenost 5 mm iznad uzorka. Uzorci, čisti komercijalni grafit u obliku diska promjera 25 mm i debljine 8 mm, umetnuti su u samo središte zavojnice.

Tipični emisijski spektar je prikazan na slici 5.58, s kalibriranim odzivom. Primjećuju se atomske linije kisika, ali u ovom slučaju i atomske linije ugljika. Također, vidljive su i mnoge vrpce CO molekule. Umetak na slici 5.58 prikazuje UV dio spektra s razlučenom 3. pozitivnom vrpcom ($b^3\Sigma^+ \rightarrow a\ ^3\Pi$) CO, te u IC području razlučene atomske linije kisika. U UV području može se primijetiti i ugljikova atomska linija na 247.9 nm, kao i OH molekulska vrpca koja se prekriva s (0,2) prijelazom CO molekule.

Spektri su mjereni s integracijskim vremenom spektrometra od 7 ms (uprosječeni 10 puta) - oko 13 spektara u sekundi. Slika 5.59 prikazuje intenzitet kisikove linije na 926 nm u vremenu. Slika 5.60 otkriva ponašanje spektralnih značajki vezanih uz ugljik u vremenu: vrh CO (0,1) vrpce na 266.2 nm, atomska linija ugljika na 909.5 nm i kontinuum (izabran dalje od molekulskih i atomskih linija) na 464 nm. Slika 5.61 prikazuje značajke vezane za vodik u vremenu: H_α na 656 nm i OH na 309 nm (od obje linije je oduzet doprinos preklapanja s CO vrpcama).

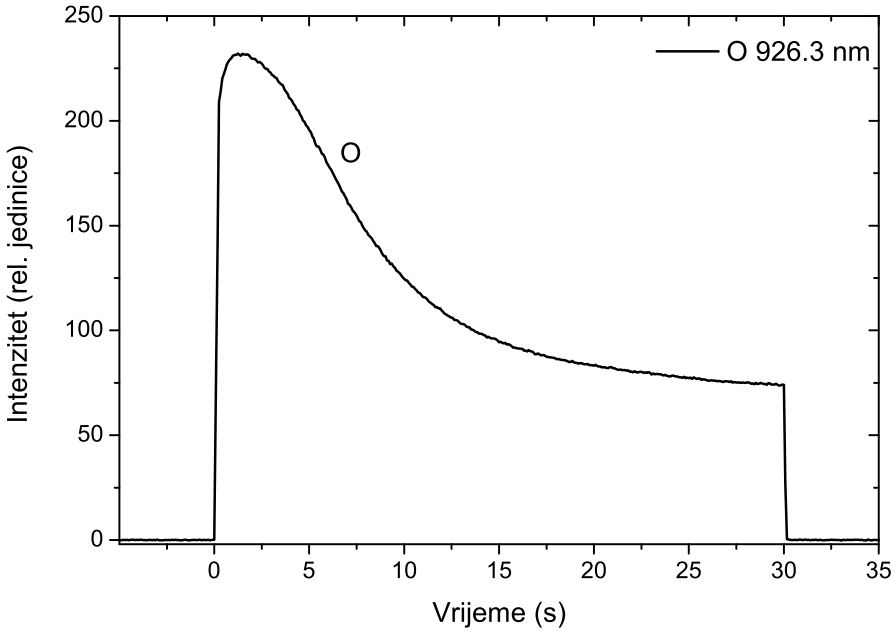


Slika 5.58: Tipični kalibrirani spektar kisikove plazme pri tretmanu grafita. Spektar je snimljen 30 s nakon uključenja plazme. Linije u saturaciji su označene sa (*). Umetci pokazuju detalje 3. pozitivne vrpce CO u UV području, kao i ugljikove linije u IC području. Korištene su kratice: CO[1] = 3. pozitivna vrpca, CO[2]= Triplet, CO[3]= Ångstrom i CO[4]= Asundi.

Kontinuum vidljiv iz spektra na slici 5.58 može biti objašnjen na više načina. Očito je da ne može biti posljedica visoko zagrijanog tijela, jer bi ovakav kontinuum s vrhom na oko 450 nm značio zračenje tijela zagrijanog na 7000 K. Stoga, najvjerojatnije objašnjenje leži

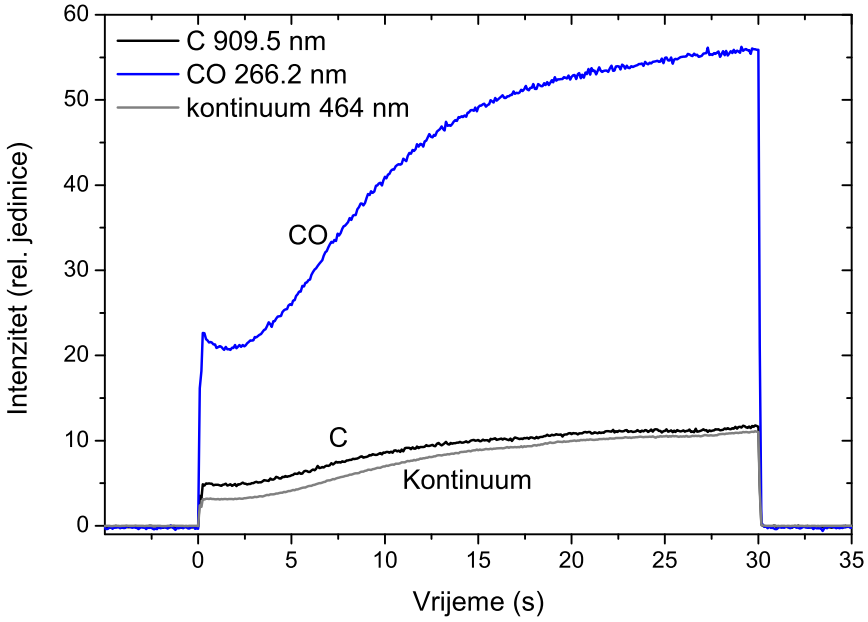
u činjenici da su spektri snimani spektrometrom Avantes, rezolucije 0.8 nm te je kontinuum posljedica preklapanja mnogih vrpci CO molekule, kao i atomskih linija ugljika. Također, iz slike 5.60 se može vidjeti da ima vrlo slično ponašanje u vremenu kao CO i C spektralne značajke.

Zanimljivo je da se u spektru jasno vide linije atoma ugljika (na 247.9, 833.5 i 909.5 nm). Linije ugljika u području između 300 i 800 nm niti ne mogu biti razlučene od intenzivnijih CO vrpci. Porijeklo C atoma u plazmi moglo bi se pripisati raspršenju (*engl.* sputtering) energetskih iona iz plazme na uzorku. Kako je DC polje u našem sistemu prisutno samo kao pad napona preko graničnog sloja (sheath-a) između plazme i neuzemljenog uzorka (*engl.* floating potential), a iznos napona je samo ∼10 V, teško je očekivati značajniji doprinos raspršenja. Tako da je jedino objašnjenje za prisutnost atoma ugljika u plazmi disocijacija CO molekule. Iako je energija disocijacije vrlo velika, 11.1 eV (za O_2 je 5.16 eV) [97], očito je ovakva plazma dovoljno bogata energetskim elektronima potrebnim za disocijaciju CO.



Slika 5.59: Vremenska ovisnost intenziteta kisikove linije na 926 nm.

Iz slike 5.59, koja prikazuje vremensku evoluciju kisikove linije, primjećuje se trenutačni rast nakon uključivanja plazme, a vrlo brzo, nakon par sekundi, počinje kontinuirani pad. Taj pad je posljedica gubitka neutralnog kisika na površini uzorka. Mehanizmi uključuju heterogenu površinsku rekombinaciju, kao i kemijske reakcije.



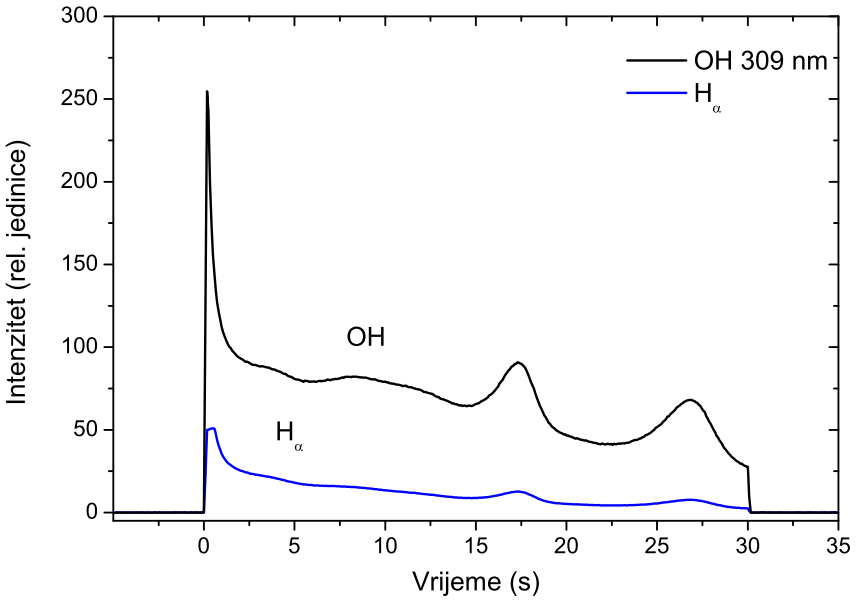
Slika 5.60: Vremenska ovisnost intenziteta CO vrpce na 266.2 nm, atomske linije C na 909.5 nm, te kontinuuma na 464 nm.

U našem slučaju dominantan utjecaj imaju kemijske reakcije jer kada se usporede slike 5.59 i 5.60, primjećuje se komplementarnost, odnosno, kako O linija pada, CO i C linije rastu. To je jasna indikacija da je gubitak O atoma posljedica reakcija kojom se stvara CO. Rast CO i C linija se dodatno može objasniti i zagrijavanjem uzorka. Uzorak se brzo grije preko mnogih mogućih mehanizama: površinskom neutralizacijom nabijenih čestica, relaksacijom metastabila, površinskom rekombinacijom radikala, egzotermalnim kemijskim reakcijama ali i grijanjem vrućim česticama iz plazme (jer u H-modu temperatura neutrala je viša od sobne). Kako vjerojatnost za kemijsku reakciju raste s temperaturom, proizvodnja CO molekula se povećava s porastom temperature.

Interesantno je da je u prvom trenutku (prvi snimljeni spektar $\sim$ 20 ms nakon uključivanja) CO emisija već dosta značajna. Kako ovisnost za reakciju ovisi o temperaturi, a na početku je uzorak još na sobnoj temperaturi, ovako brz porast emisije se ne može objasniti zagrijavanjem. Inače se ovako brza oksidacija neovisna o temperaturi objašnjava djelovanjem energetskih iona, ali kako je već napomenuto, u našoj plazmi ih nema dovoljno. Kandidat koji preostaje su atomi kisika u metastabilnim stanjima koji u ovako jakim plazmama imaju dovoljnu koncentraciju [98, 99] za reakcije.

Na slici 5.61, primjećuje se da je maksimum za obje linije (H i OH) u početnom trenutku, te da zatim pada. Taj maksimum se može objasniti desorpcijom molekula vode s uzorka, kao i sa cijevi. Vodene molekule se zatim brzo disociraju u plazmi. Daljnji

ekstremi ($\sim$ 17 s i $\sim$ 27 s) mogu se objasniti dodatnom desorpcijom molekula vode iz uzorka, iako točno porijeklo nije u potpunosti jasno.



Slika 5.61: Vremenska ovisnost intenziteta OH vrpce na 309 nm, te H_α na 656 nm.

5.6.4 Modifikacija HA u plazmi amonijaka

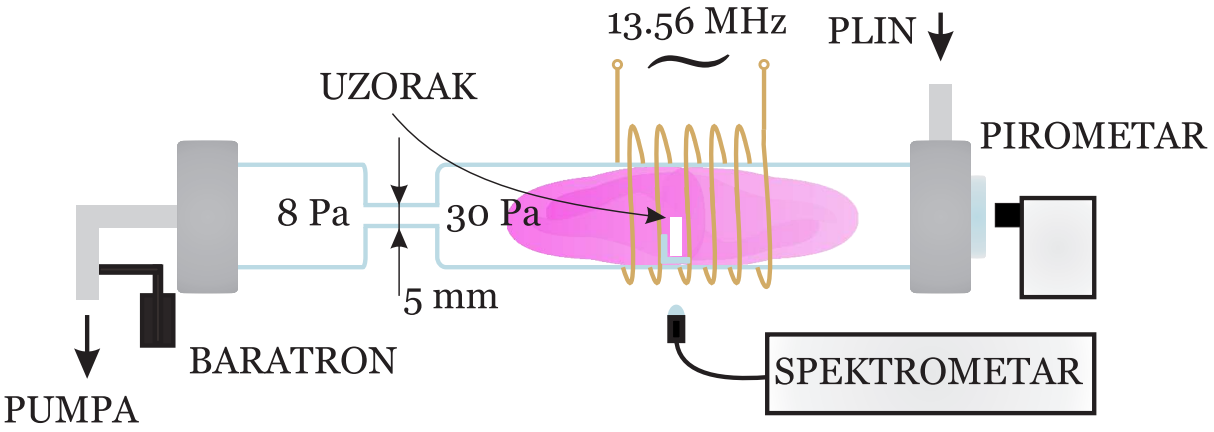
Sistem velike snage u Ljubljani se koristio i za modifikaciju bioloških uzoraka. Istraživan je [100] hijaluronan (ili hijaluronanska kiselina HA); hijaluronan je ugljikohidrat, točnije polisaharid koji se vrlo često nalazi u tkivima životinja i ljudi (najveće koncentracije su u vezivnim tkivima, koži i pupčanoj vrpci). U prirodi se HA najčešće nalazi u obliku natrijeve soli, tj. natrijevog hijaluronata (Na-HA).

HA molekule stvaraju dugačke lance, ali ne umrežene (*engl.* cross-linked), a kemijska formula im je $(C_{14}H_{20}NNaO_{11})_n$. Koriste se u mnogim područjima medicinske tehnologije (oftalmologija, dermatologija, prijenos lijekova i proizvodnja tkiva). Tradicionalne metode dobivanja HA uključuju izolaciju iz različitih životinjskih tkiva te je uvijek potrebna i intenzivna kemijska obrada.

Cilj ovog dijela istraživanja je bila modifikacija Na-HA uzoraka plazmom kako bi se dobili uzorci s dodatnim amino grupama, što je korak u smjeru Na-HA umrežavanja bez korištenja kemijskih otopina, te na taj rješavanja problematičnih otapala.

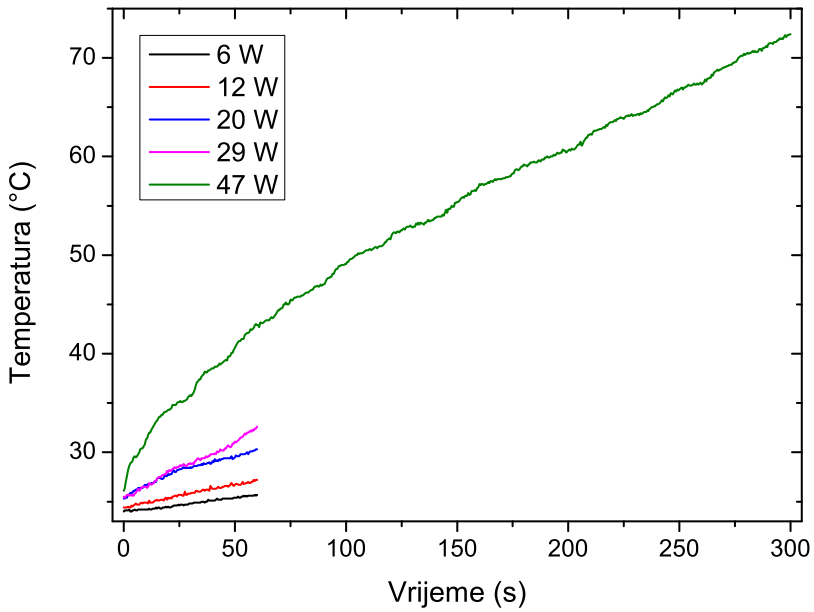
Korištena je IVP amonijaka (NH_3), za vrijeme tretmana praćena OES-om, a naknadno je obavljena analiza uzoraka XPS-om. Malo je modificiran već opisani eksperimentalni postav, odnosno korištena je drugačija cijev, slika 5.62. Tlak je bio 30 Pa u "glow" dijelu

cijevi gdje se nalazi zavojnica, a 8 Pa u dijelu sa slabim tinjavim izbojem (*engl.* postglow), uz protok amonijaka od ∼ 10 mL/min. Iako je sistem optimiziran za H-mod, korištene su vrlo niske snage u E-modu, zbog očekivane brze degradacije osjetljivog uzorka. Trajanje procesa je bilo 1 min i 5 min, na primijenjenim snagama od 11 W do 47 W.



Slika 5.62: Shema kvarcne cijevi korištene u eksperimentu.

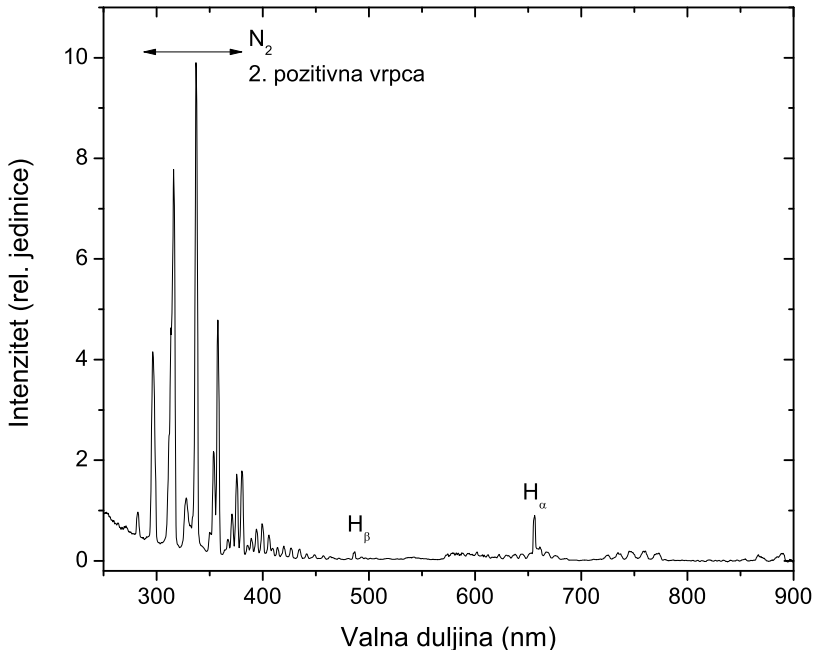
Tijekom eksperimenta, kontinuirano su mjereni emisijski spektri, kao i temperatura, slika 5.63. Temperature koje su postizane pri 60 s tretmana su ∼ 43°C, a čak i najduži tretman (300 s) na najvećoj snazi postiže temperaturu od tek ∼ 73°C koja je značajno niža od granice za temperaturnu degradaciju Na-HA (∼ 150°C).



Slika 5.63: Temperature HA uzorka prilikom obrade, za različite primijenjene snage.

Slika 5.64 prikazuje tipični spektar NH_3 plazme pri 17 W. Primjećuje se dominirajuća druga pozitivna vrpca N_2 $C^3\Pi_u \rightarrow B\ ^3\Pi_g$ u UV području, zatim relativno slaba prva pozitivna vrpca N_2 $B^3\Pi_g \rightarrow A\ ^3\Sigma_u^+$ od 537-805 nm.

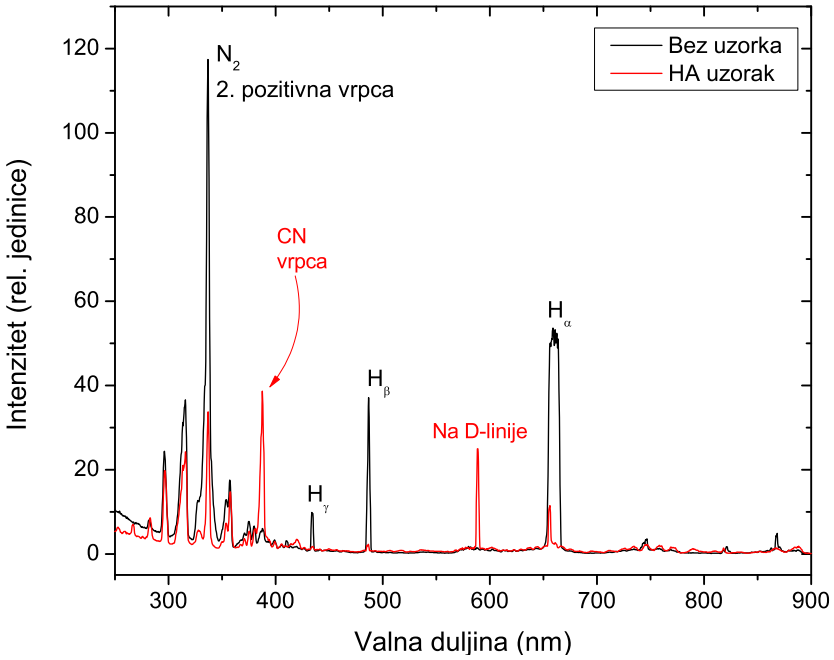
Također, vidljive su atomske linije iz Balmerove serije vodika H_α i H_β. Prilikom 60 s tretmana uzorka ne vidi se molekulska vrpca CN ($B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$ na 388 nm) [101] ili atomske D-linije natrija koje bi se trebale pojaviti pri intenzivnoj reakciji plazme s uzorkom. Ali pri tretmanu od 300 s i snazi od 29 W došlo je do blage vizualne promjene na uzorku (proziran uzorak je nakon 300 s postao smeđ). Ipak, u tom trenutku u emisijskim spektrima nije pronađen nikakav trag CN vrpce i Na linija. Zbog toga je za usporedbu napravljeno mjerenje gdje je korišten H-mod plazme pri 550 W primijenjene snage. U ovom slučaju, došlo je do vrlo brze (unutar nekoliko sekundi) potpune degradacije uzorka - uzorak je potpuno pocrnio i skupio se.



Slika 5.64: Tipični spektar NH_3 plazme pri 17 W.

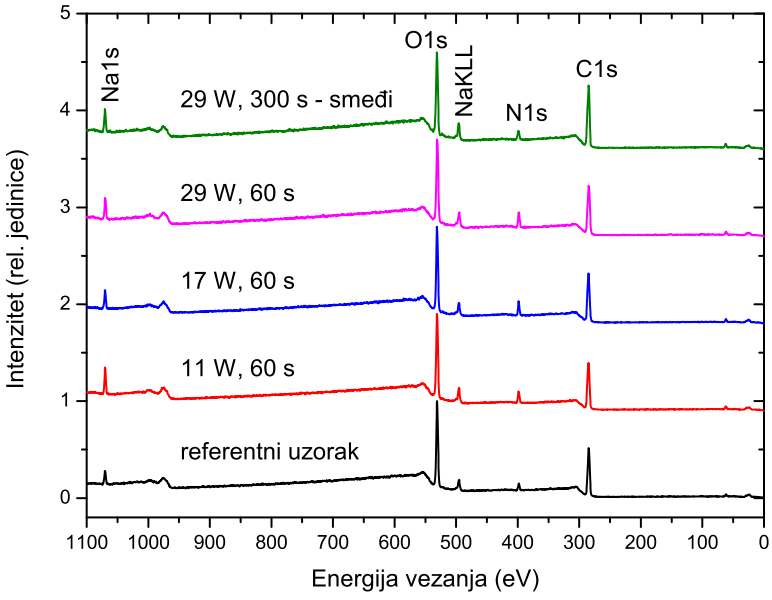
Na slici 5.65 prikazana je plazma NH_3 u dva slučaja: pri 550 W prilikom obrade Na-HA te bez uzorka, samo plazma NH_3. Ovaj put, pri tretmanu Na-HA uzorka jasno se vidi CN molekulska vrpca, kao i atomske linije Na u spektru (u praznoj cijevi nisu vidljive). Prisutnost tih spektralnih značajki u plazmi može se objasniti jedino intenzivnom reakcijom s uzorkom. Na ovom mjestu se može i napraviti usporedba sa čistom dušikovom plazmom (slika 5.7) - primjećuje se da je tamo uz 2. pozitivnu vrpcu, značajno intenzivniji i doprinos 1. pozitivne vrpce. Očito je da u plazmi amonijaka postoji i veliki doprinos

vodikovih atomskih linija (Balmerova serija), dok se molekulske vrpce H_2 (npr. Fulcher) ne detektiraju.



Slika 5.65: Spektri u H-modu, pri 550 W, za praznu cijev i prilikom tretmana uzorka, H_α je u saturaciji.

Nakon tretmana IVP amonijaka, uzorci Na-HA su analizirani na XPS-u (slika 5.66), te su u tablici 5.11 prikazani njegovi rezultati.



Slika 5.66: XPS spektri za pet uzoraka, s označenim difrakcijskim vrhovima.

Tablica 5.11: Sastav Na-HA uzoraka, za tretirane i netretirane slučajeve (at. %)

	C	N	O	Na	Si	Ca	N/C
Teorijski sastav	51.9	3.7	40.7	3.7			0.07
Referenca	55.1	4.1	37.4	3.5			0.07
11 W, 60 s	52.3	6.4	35.6	5.6			0.12
17 W, 60 s	53.8	6.9	34.4	4.6	0.3		0.13
29 W, 60 s	53.7	7.8	33.4	4.7	0.4		0.14
29 W, 300 s (smeđi)	27.0	1.9	46.9	17.9	5.7	0.5	0.07

Primjećuje se da je referentni netretirani uzorak nešto drugačijeg sastava od teorijskog, što se može objasniti samo-organizacijom Na-HA molekula prilikom pripreme uzorka [102]. Uzorci tretirani manje od 60 s u plazmi imaju vrlo slično ponašanje, porastom snage raste i koncentracija dušika, uz blagi pad ugljika i kisika, dok je koncentracija natrija porasla u svim tretiranim slučajevima. Primjećuje se da je za duži tretman (300 s) situacija potpuno drugačija: ugljik i dušik su dramatično smanjeni, dok je došlo do porasta kisika i natrija u površinskim slojevima. Moguće je da je do porasta kisika došlo zbog toga što je jako degradirani uzorak nestabilan na zraku i prilikom vađenja iz sistema dolazi do dodatne oksidacije.

Bitan rezultat je uspješna modifikacija Na-HA, prilikom koje je došlo do skoro dvostruko veće koncentracije funkcionalnih skupina koje sadrže dušik na površini uzorka. Ovaj rezultat predstavlja korak u smjeru umrežavanja makromolekule (*engl.* crosslinking) Na-HA.

5.6.5 Interakcija argonske, vodikove i kisikove IVP sa poli(vinil-kloridom)

Daljnja istraživanja utjecaja IVP na različite materijale nastavljena su na već poznatom postavu, koji je prikazan na slici 4.6. Razmatran je utjecaj induktivnih plazmi tri plina (argona, vodika i kisika) na uzorke poli(vinil-klorida)(PVC) [44]. PVC je polimer koji se koristi u jako širokom broju primjena, od kojih je vrlo zanimljiva pakiranje. Poželjne karakteristike PVC-a su: stabilnost na sobnoj temperaturi (kao i na nešto većim temperaturama), niska permeabilnost za kisik i niska cijena. Kako se PVC koristi i u pakiranju u industriji hrane, potrebna je i otpornost na različite procese sterilizacije. Osim klasičnih metoda, sve više se koriste niskotemperaturne plazme [8, 103, 104]. Kako se želi izbjeći pretjeranu degradaciju, jetkanje i zagrijavanje polimera [105–107], umjesto ener-

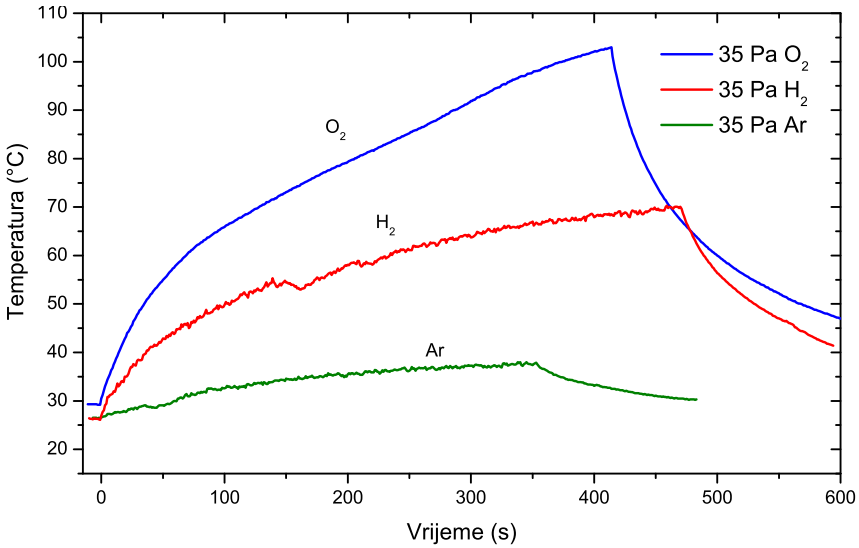
getske plazme (u našem slučaju u zavojnici) koristi se "early afterglow", odnosno položaj oko sredine vakuumske komore [108].

Korišten je komercijalni PVC (proizvođač Goodfellow), debljine 0.4 mm i površine 1.5×1.5 mm^2. Uzorci su stavljeni u komoru, na nosač promjera 2 cm i visine 4 cm. Komora je napravljena od čelika i opremljena je prozorima (kvarcni za OES i germanijski za pirometar). Za mjerenje emisije korišteni su spektrometar HR2000, orijentiran okomito na cijev i fokusiran točno iznad uzorka, te LIBS2000+ čije je optičko vlakno usmjereno duž osi cijevi (slika 4.6), uz kalibraciju na spektralni odziv. Zavojnica je bila dugačka 14 cm i 4 cm udaljena od ruba komore, odnosno udaljena je od uzorka 12 cm. Nominalne snage su između 250-275 W, a primijenjene 200-225 W. U većini slučajeva, plazma je u H-modu i unutar komore je samo vrlo slabi "glow" plazme. Korišteni su plinovi čistoća: 99.999 % za Ar i H, te 99.5 % za O, te su protoci bili ispod 300 mL/min.

Područje plazme u kojem se nalazi uzorak se naziva "early afterglow", iako takav izraz nije uvijek potpuno točan u našim plazmama, koristimo ga jer ne postoji raširenija termin. Točnije bi bilo: slabo ionizirana plazma, održavana slabom kapacitivnom komponentom unutar dominantno induktivnog polja. U našem slučaju, uzemljena čelična komora služi kao druga elektroda za kapacitivnu komponentu polja. Tako da energetske i nabijene čestice difundiraju i izvan područja zavojnice, prema komori. Unutar komore su koncentracije znatno niže, kao što se može i vidjeti iz dodatnih mjerenja katalitičkim sondama i aktinometrijom, poglavlja 5.5.1.1 i 5.5.2.

Temperatura uzoraka PVC-a, mjerena pirometrom, prilikom tretmana sa sve tri plazme je prikazana na slici 5.67. Zagrijavanje je najveće za kisikovu plazmu, u kojoj temperatura raste i preko 100 °C.

Kada pogledamo nakon 200 s od uključivanja plazme, u kisikovoj plazmi se uzorak zagrijao 50 °C, u vodikovoj 30 °C, a u argonskoj 10 °C. Uzorci su tretirani od najmanje 6 min (Ar) do 8 min (H_2). Očito je da zagrijavanje, odnosno intenzitet egzotermnih reakcija na površini uzorka značajno ovisi o tipu plazme.

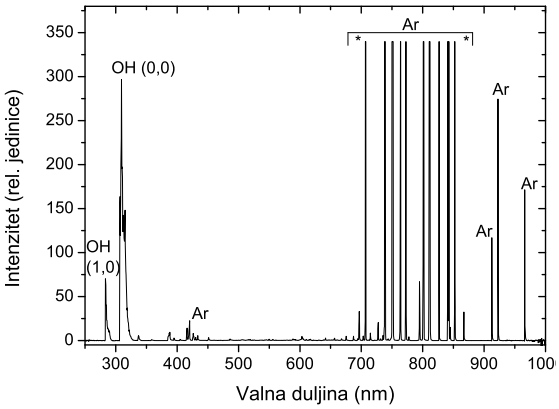


Slika 5.67: Temperatura uzoraka u vremenu, za tri plina.

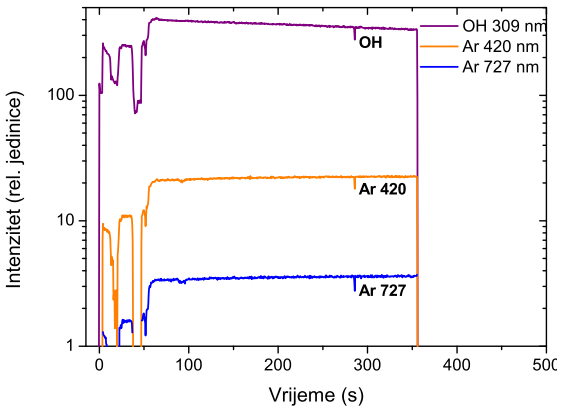
Optička emisija je mjerena pomoću dva spektrometra. Tipični spektar argonske plazme je prikazan na slici 5.68. Osim velikog broja argonskih atomskih linija (ciljano ih je većina puštena u saturaciju, da bi se bolje uočile slabije linije nečistoća), vide se i molekulske vrpce OH radikala (1,0) i (0,0) $A^2\Sigma \rightarrow X\ ^2\Pi$.

Kada se razmotre eksitacijske energije u argonskoj plazmi, primjećuje se da je najniža energija za pobudu OH u prvo vibracijsko stanje $A^2\Sigma^+$, samo 4.06 eV [109]. Odgovarajuća valna duljina prijelaza je 309 nm. Argonsku plazmu obilježavaju relativno niska energetska stanja: prvo pobuđeno na 11.55 eV ($4s^3P_2$) i drugo pobuđeno na 11.62 eV ($4s^3P_0$). Ta stanja su metastabilna s vremenima života od 55.9 s i 44.9 s [110] i imaju važan doprinos energetici plazme.

Vremenska evolucija najvažnijih obilježja spektra prikazana je na slici 5.69. Iako se u spektru pojavljuju mnoge linije Ar, prikazane su dvije koje nisu u saturaciji (420.1 i 727.3 nm), te (0,0) prijelaz OH radikala. Jasno se vidi da u spektru nema nikakvih CO ili CH vrpci. One se vrlo često primjećuju pri obradi plazmom različitih ugljikovih spojeva. Njihovo odsustvo se može objasniti na dva načina: slaba eksitacija ili preniska koncentracija. Kako različite vrpce CO imaju dosta niske eksitacijske energije -> 1.44 eV (Asundi), 1.93 eV (Triplet) i 2.87 eV (Ångstrom), malo je vjerojatno da do pobude ne bi došlo ukoliko CO postoji u plazmi. Naročito kada se uzme u obzir velika koncentracija metastabila u argonskim plazmama, jer su sve linije Ar vidljive u spektru (slika 5.68) prijelazi u metabilna stanja. Prisutnost OH radikala u plazmi se može objasniti desorpcijom molekula vode sa stijenki cijevi (voda je uvijek prisutna nakon svakog otvaranja sistema). Čak i vrlo mala količina se može detektirati, zato što je za pobudu u $A^2\Sigma^+$ stanje potrebna



Slika 5.68: Tipičan spektar argonske plazme nakon 200 s modifikacije PVC. Linije označene sa (*) su u saturaciji.



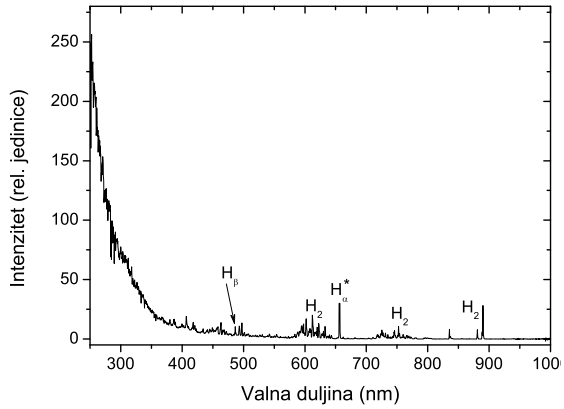
Slika 5.69: Vremensko odvijanje glavnih spektralnih linija u argonskoj plazmi.

relativno niska energija, a kao što je napomenuto argonska plazma je puna metastabila većih energija. Ova činjenica je i potvrđena vremenskom evolucijom, slika 5.69, gdje se vidi da intenzitet OH vrpce u vremenu pada, dok argonske linije ostaju konstantne.

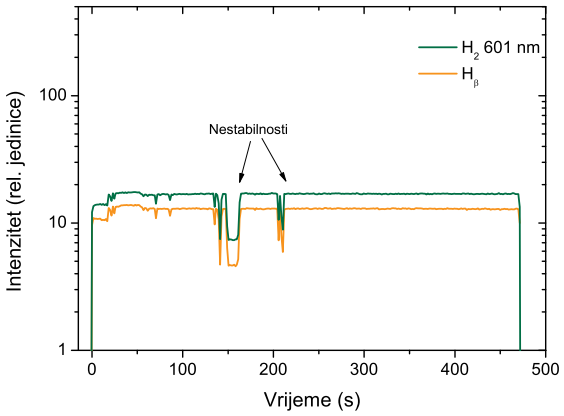
Zanimljivo je uočiti da i u argonskoj plazmi dolazi do zagrijavanja PVC-a. Sa slike 5.67 se vidi da je porast temperature otprilike 0.01 K s^{-1}. Takav porast se objašnjava fizikalnom interakcijom plazme i materijala. Zapravo, moguće je gušenje (*engl.* quenching) metastabila na površini, čime može doći do njenog zagrijavanja. Kako je zagrijavanje relativno sporo, ta interakcija nije previše intenzivna.

Slika 5.70 prikazuje spektar vodikove plazme prilikom interakcije s polimerom. Ponovno je odabran karakteristični trenutak 200 s nakon uključivanja plazme. Primjećuju se atomske linije iz Balmerove serije, Fulcherove molekulske vrpce H_2 ($d^3\Pi_u^- \rightarrow a\ ^3\Sigma_g^+$) i intenzivan H_2 kontinuum u UV području ($a^3\Sigma_g^+ \rightarrow b^3\Sigma_u^+$). H_α linija je namjerno puštena u saturaciju da bi se bolje vidjele ostale linije.

Ipak, ovakav spektar nije u potpunosti tipičan za induktivne plazme u staklenim cijevima, zbog relativno slabih linija atoma H iz Balmerove serije. Tipično je Balmerova H_α linija red veličine snažnija u odnosu na Fulcherovu vrpcu (visoko disocirana plazma), te se primjećuju i ostale linije iz Balmerove serije (H_β, H_γ i H_δ) [111]. Ovako relativno slaba atomska emisija se objašnjava intenzivnom rekombinacijom vodikovih atoma na stijenkama čelične komore. Naime, prema [112] rekombinacijski koeficijent za heterogenu površinsku rekombinaciju je oko 0.1. Stoga, velika većina atoma stvorenih u plazmi se gubi u rekombinaciji na zidovima i zbog toga su atomske linije nižeg intenziteta. Slika 5.71 prikazuje vremensko odvijanje H_β linije i vrh Fulcher vrpce na 601.8 nm. Obje linije su u potpunosti konstantne u vremenu (osim malih nestabilnosti uređaja) što potvrđuje



Slika 5.70: Tipičan spektar vodikove plazme nakon 200 s modifikacije PVC. Linije označene sa (*) su u saturaciji.



Slika 5.71: Vremensko odvijanje glavnih spektralnih linija u vodikovoj plazmi.

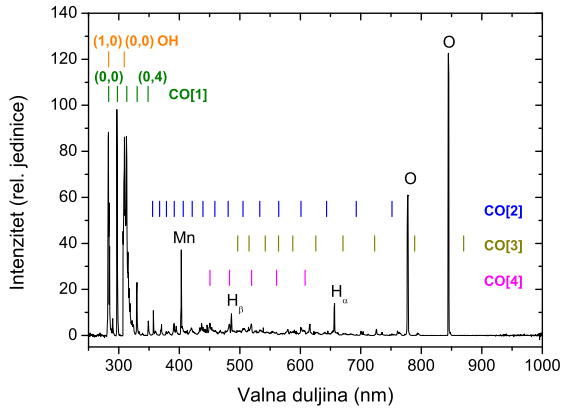
stabilnost polimera prilikom interakcije. S druge strane temperatura uzorka ipak dosta naraste (a ne uočava se CH vrpca koja bi ukazivala na jetkanje), što znači da na površini polimera dolazi do površinske rekombinacije atoma vodika.

Na slici 5.72 prikazan je spektar kisika, ponovno 200 s nakon početka plazme. Uz kisikove atomske linije, vidljive su i vrpce CO (najintenzivnija je 3. pozitivna) a u UV području dolazi do preklapanja CO vrpci i vrpce OH radikala. Kako se tri vrpce CO preklapaju u području od 400 do 600 nm (Ångstrom, Triplet i Asundi), a također je i niska rezolucija spektrometra, za vremensko odvijanje (slika 5.73) odabrana je 3. pozitivna vrpca ((0,1) prijelaz na 297.2 nm) koja je prilično slobodna od preklapanja s drugim spektralnim značajkama.

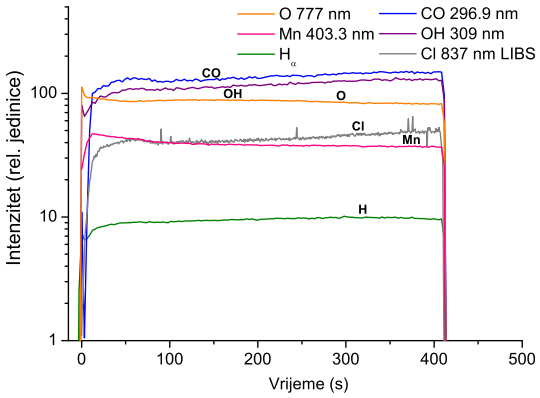
Sa slike 5.67 opaža se najintenzivnije zagrijavanje uzorka, odmah nakon uključivanja plazme dolazi i do porasta od 1 K s^{-1}. Zbog toga jasno je da do najvećeg međudjelovanja s uzorkom dolazi u kisikovoj plazmi.

Zanimljivo je da se u spektru pojavljuje i linija na 403.3 nm, identificirana kao rezonantna linija mangana. Kako pronalaženje mangana u spektrima nije uopće bilo očekivano, postavljen je dodatni spektrometar LIBS2000+ (u smjeru osi cijevi, slika 4.6) koji je korišten prilikom originalnih mjerenja, kao i u dodatnim mjerenjima. Taj spektrometar, osim emisije iz komore, zahvaća i emisiju iz cijevi i zavojnice gdje se nalazi više intenzivna plazma, te je mjerio tijekom cijelog tretmana. Ovim spektrometrom veće razlučivosti uočena je i dodatna Mn linija (na 280 nm). Zapravo, ove dvije linije pod većim razlučivanjem se raspoznaju kao rezonantni tripleti → 279.48, 279.83, 280.11, 403.08, 403.31 i 403.45 nm. Spektar snimljen spektrometrom LIBS 2000+ je na slici 5.74. Porijeklo Mn će biti objašnjeno malo kasnije.

Kisikova linija na slici 5.73 polako pada u vremenu, dok većina ostalih spektralnih značajki raste. Zanimljiva je i korelacija između temperature uzorka (slika 5.67) i intenziteta CO vrpce. Slika 5.67 pokazuje veliki početni porast temperature (u nekoliko desetaka sekundi), a takav porast se primjećuje i u intenzitetu CO vrpce (skala na slici 5.73 je logaritamska. Takva korelacija otkriva ovisnost temperature polimera o intenzitetu oksidacije. Ponovno, CO vrpce se primjećuju već i u prvom snimljenom spektru. Znači, oksidacija polimera počinje i na sobnoj temperaturi. Kao i u drugim sličnim slučajevima, u interakciji s površinom dominantni su neutrali kisika (kisikovi radikali) koji su u ovakvim plazmama vrlo česti [113].



Slika 5.72: Tipičan spektar argonske plazme nakon 200 s modifikacije PVC. Linije označene sa (*) su u saturaciji.



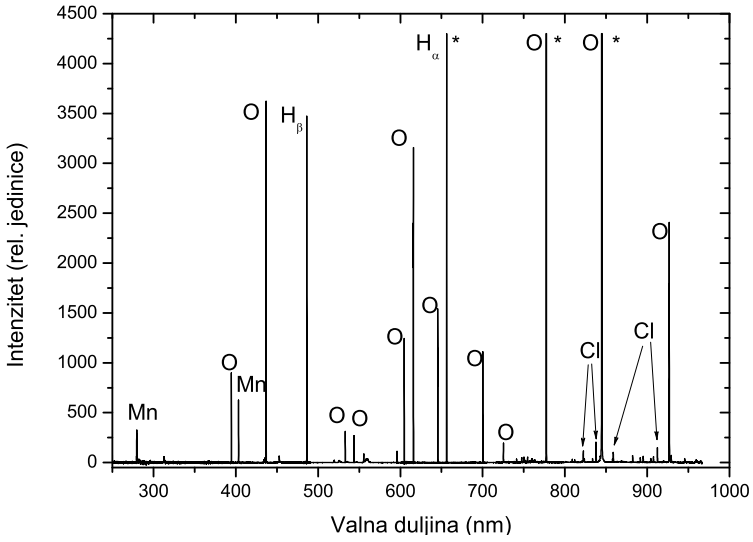
Slika 5.73: Vremensko odvijanje glavnih spektralnih linija u kisikovoj plazmi.

Potrebno je razjasniti nedostatak klorovih atomskih linija (klor je sastavni dio PVC-a, koji se značajno modificira u kisikovoj IVP). Naime, mnoge linije klora se nalaze u crvenom području spektra u kojem nema preklapanja s molekulskim spektrima te bi trebale biti vidljive (nema ih niti na većim integracijskim vremenima). Činjenica da se oni ne opažaju objašnjava se potrošnjom Cl atoma na jetkanje čeličnih zidova komore (čelik je slitina željeza i mangana). To jetkanje je i vjerojatni izvor manganovih atoma uočenih u plazmi.

Tipični spektar snimljen LIBS spektrometrom prikazan je na slici 5.74. U spektru se sada primjećuju mnogobrojne klorove linije, uglavnom u infracrvenom području. Radi se o linijama: 822.17, 837.59, 858.6 i 912.11 nm. Znači da su elektronske temperature i gustoće u cijevi dovoljno visoke da dođe do pobude klorovih atoma. Primjećuje se da je relativni intenzitet manganovih atoma prilično nizak, a može se pretpostaviti da je razlog tome što su manganovi atomi uglavnom zadržani u komori (mali broj ih dolazi do

područja jače pobude unutar zavojnice).

Izvršena su i dodatna mjerenja, pri kojima je uzorak PVC-a postavljen u područje zavojnice, te je modificiran kisikovom plazmom. Nije primijećen nikakav trag manganovih atomskih linija, te su klorove linije bile znatno snažnije. Stoga se može tvrditi da je izvor manganovih atoma jetkanje čelične komore atomima klora.



Slika 5.74: Spektar snimljen paralelno postavljenim spektrometrom LIBS2000+. Linije označene sa (*) su u saturaciji.

Potrebno je još samo pojasniti kako se u cijevi primjećuju atomi klora (uzorak PVC-a je u komori udaljenoj 10-tak cm). Iako je tok plina od cijevi prema komori, u cijevi se pojavljuju produkti interakcije plazme i PVC-a. Taj paradoks se lako rješava malim računom. Pumpa može ispumpati 35 m^3 h^{-1}, a površinski presjek cijevi je 10.2 cm^2. Aproksimacija driftne brzine daje $v = \frac{S}{A} = \frac{35m^3h^{-1}}{10.2cm^2}$. Najvjerojatnija brzina atoma (u MB raspodjeli) klora je $v_p = \sqrt{2RT/M} = 375$ m s^{-1}. Očito je da je ta brzina znatno veća od driftne brzine, te zbog toga može doći do difuzije Cl atoma (i to onih koji ne sudjeluju u jetkanju Mn) iz komore u cijev, gdje je i vjerojatnije da će do pobude doći.

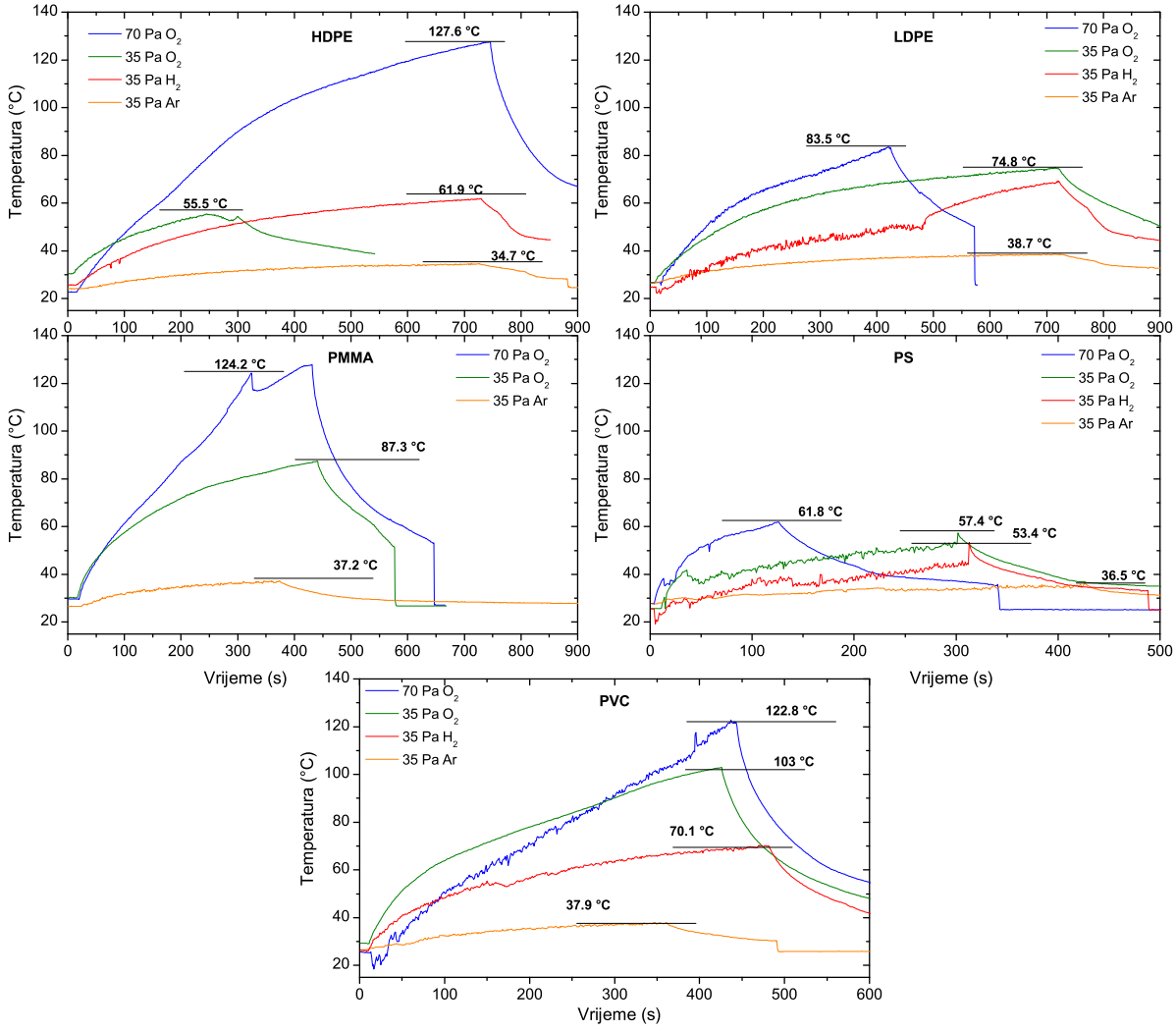
5.6.6 Modifikacije različitih polimera u IVP

Osim detaljne analize utjecaja plazme argona, vodika i kisika na uzorke PVC-a, napravljena su i dodatna mjerenja na sljedećim polimerima: HDPE (*engl.* High Density Polyethylene), LDPE (*engl.* Low Density Polyethylene), PMMA (*engl.* Poly(methyl methacrylate)) i PS (*engl.* Polystyrene). Posebno, istraživan je i utjecaj plazme kisika na PTFE (teflon). Neka svojstva prikazana su u slijedećoj tablici 5.12:

Tablica 5.12: Kemijske formule i temperature taljenja polimera od interesa.

Polimer	Kemijska formula	Temperatura taljenja (°C)
HDPE	$(C_2H_4)_n$	130
LDPE	$(C_2H_4)_n$	120
PMMA	$(C_5O_2H_8)_n$	160
PS	$(C_8H_8)_n$	240
PVC	$(C_2H_3Cl)_n$	160
PTFE	$(C_2F_4)_n$	327

Mjerene su temperature i spektri u vremenu. Slika 5.75 prikazuje ovisnosti temperatura za sve spomenute polimere.



Slika 5.75: Temperature pet polimera prilikom obrade različitim plazmama.

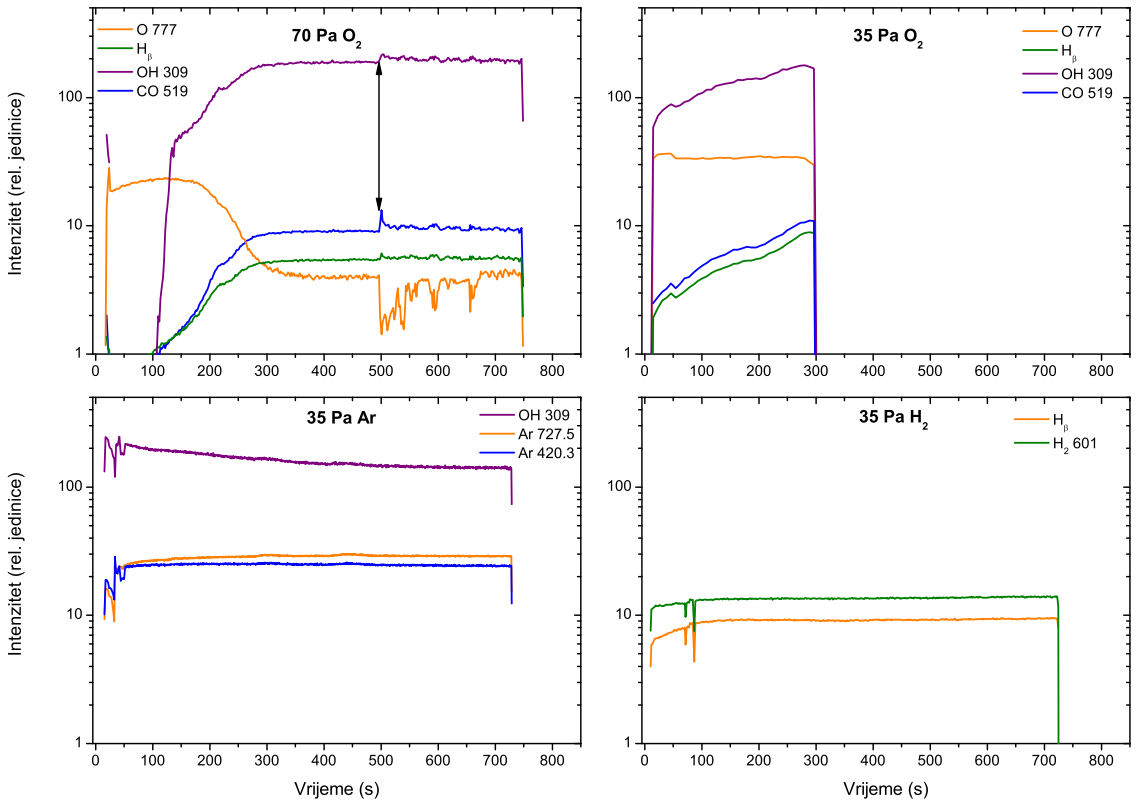
Rezultati se mogu sumirati u slijedećoj tablici (5.13):

Tablica 5.13: Promjena temperature nakon 200 s modifikacije, za različite plinove na 35 Pa.

Plin 35 Pa	HDPE ΔT 200 s (°C)	PS ΔT 200 s (°C)	LDPE ΔT 200 s (°C)	PMMA ΔT 200 s (°C)	PVC ΔT 200 s (°C)
O_2	22.8	28.2	31.1	43.7	49.9
H_2	21.2	20	20.1	21	33.2
Ar	5.9	7.3	7.9	8.6	8.6

Očito je da do najvećeg i najbržeg zagrijavanja dolazi prilikom obrade kisikovom plazmom. Također sa slike 5.75, primjećuje se da je zagrijavanje veće i na višem tlaku kisika. Kao najotporniji polimer pokazao se HDPE (tj. došlo je do najmanjeg zagrijavanja).

Kao primjer vremenskog odvijanja odabranih spektralnih linija uzet je HDPE, slika 5.76.

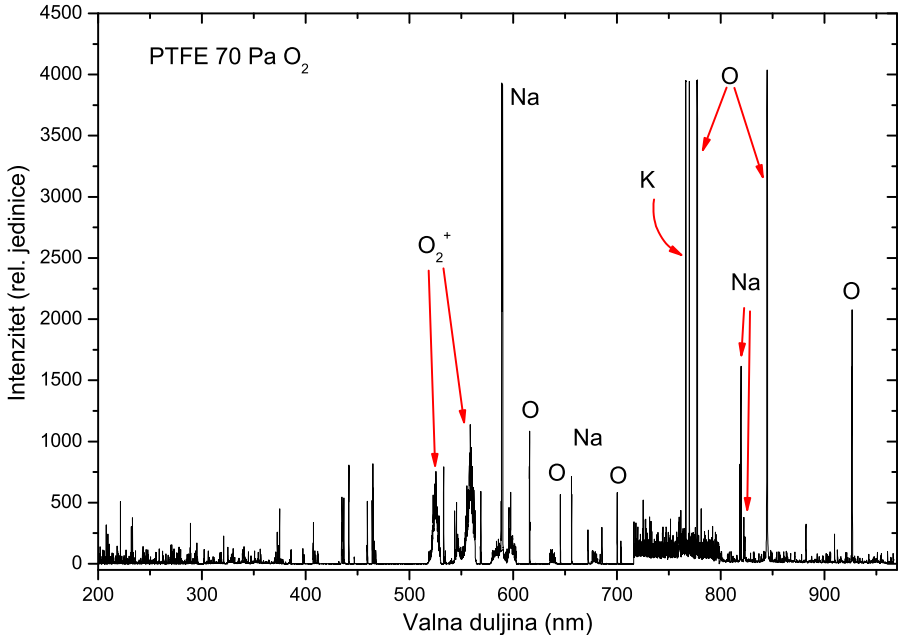


Slika 5.76: Vremensko odvijanje odabranih spektralnih linija, za četiri plazme. Potrebno je primijetiti različite skale vremenskog odvijanja.

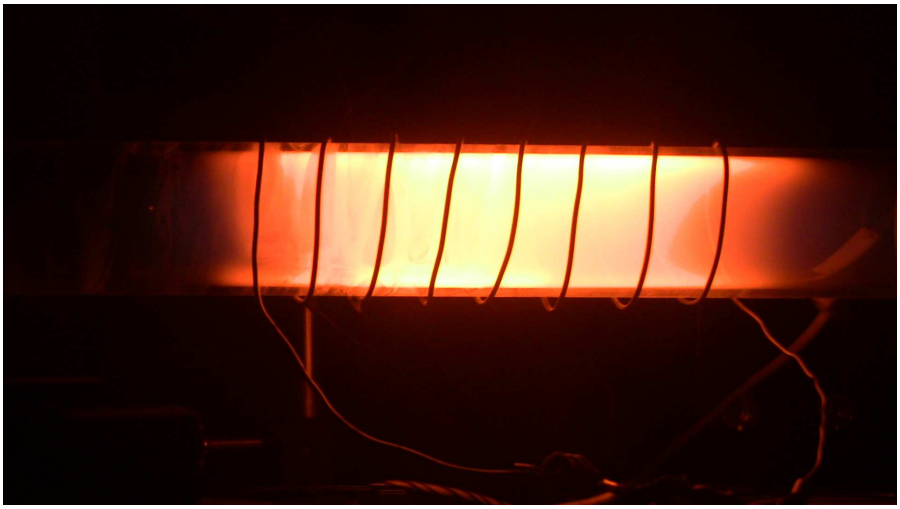
Na višem tlaku kisika (70 Pa), primjećuje se da spektralne linije koje rastu (odnosno, odgovaraju česticama koje izlaze iz uzorka - vodik, ugljik monoksid i OH) postaju otprilike konstantne nakon $\sim$ 300 s. Nadalje, nakon $\sim$ 500 s dolazi do "ključanja" uzorka, odnosno nastanka mjehurića na njemu. Tako da se u spektrima pojavljuju skokovi intenziteta (povezani s pucanjem pojedinog mjehurića). Sa slike 5.75 se može primijetiti da otprilike u to vrijeme dolazi i do usporavanja rasta temperature. Potrebno je napomenuti da je jedan dio promjene temperature možda i posljedica promjene emisivnosti uzorka (uzorak potamni) - može dovesti do očitavanja 10-tak % niže temperature nego je stvarno. Čini se da je za niži tlak kisika (35 Pa) potrebno duže vrijeme modifikacije da do tog efekta dođe.

Za vodikovu i argonovu plazmu, spektralne značajke u vremenu se ponašaju vrlo slično kao za PVC, što je objašnjeno u prethodnom potpoglavlju (5.6.5).

Modifikacija teflona (PTFE) u kisikovoj plazmi dovela je do vrlo zanimljivih rezultata. Naime, početno mjerenje je uključivalo plazmu kisika na 70 Pa. Tijekom mjerenja uočeno je da se plazma dramatično mijenja. Kao što se može vidjeti na idućoj slici (slika 5.77), kao i na fotografiji plazme 5.78.



Slika 5.77: Spektar plazme kisika, s oštećenim borosilikatnim staklom u komori.



Slika 5.78: Fotografija plazme prilikom obrade teflona, jarka narančasta boja je posljedica intenzivnih natrijevih D-linija.

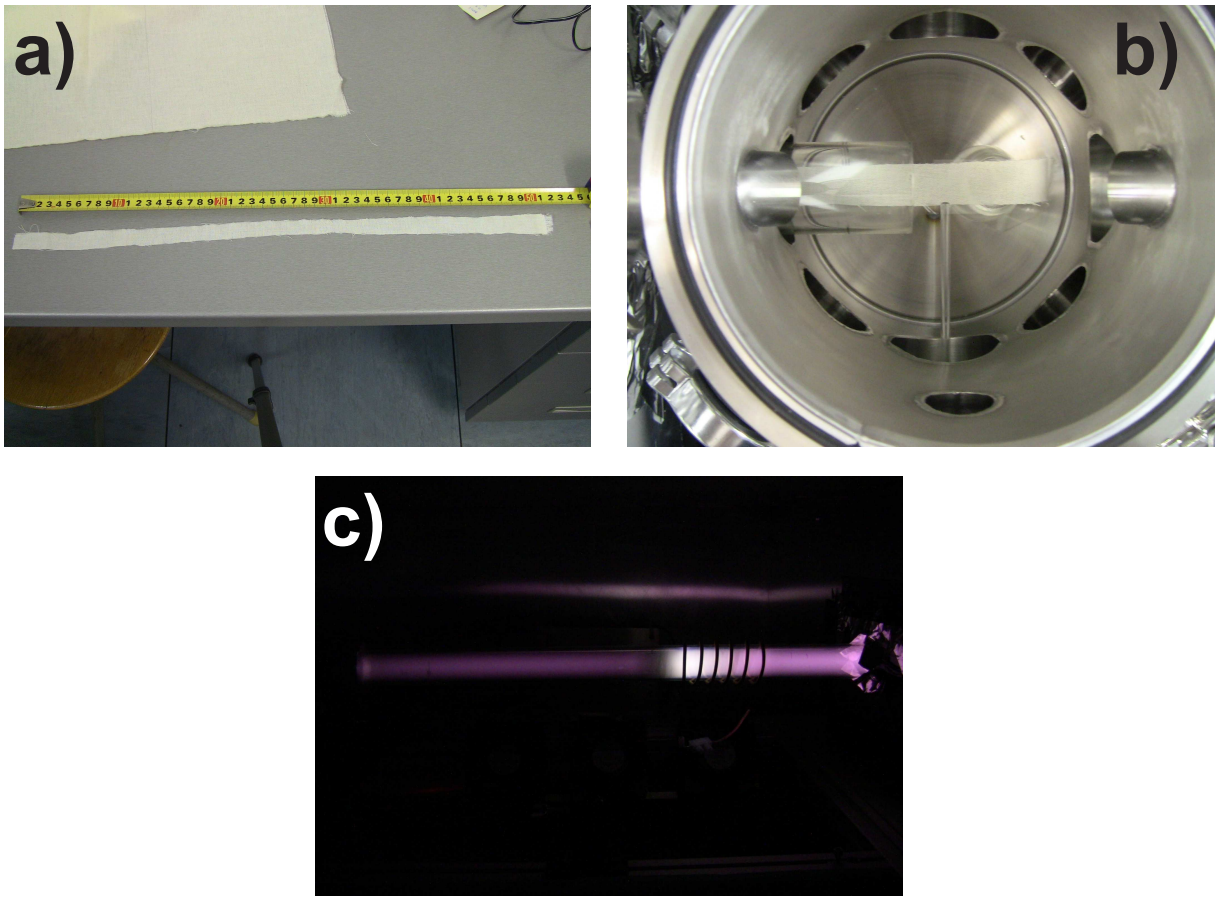
Pojavljivanje natrija i kalija (Na D-linije na 589.0 i 589.59 nm, te K D-linije na 766.7 i 770.11 nm) u spektru je vrlo iznenađujuće jer u sastavu teflona natrija i kalija nema. Ali, natrij (kojeg zbog vrlo jednostavne pobude elektronima možemo detektirati i u malim koncentracijama) se nalazi u borosilikatnom staklu. Pretpostavka je da je reakcijom kisikovih atoma i teflona došlo do oslobađanja vrlo reaktivnog fluora (slabe linije fluora se mogu primijetiti u spektru - 685.6 i 703.75 nm). Taj fluor je zatim reagirao sa staklenim stijenkama i doveo do njihovog oštećivanja. Oštećenje je bilo trajno, nakon te serije mjerenja natrij se u cijevi vidio i bez uzorka teflona. Zbog trajnog oštećenja cijela cijev je morala biti zamijenjena, te postaje jasno da je pri upotrebi kisikove plazme za modifikaciju PTFE potrebno voditi računa o potencijalnom oštećivanju staklenih elemenata.

5.6.7 Modifikacija tekstila

Primjena hladne plazme u modifikaciji svojstava različitih tekstila je vrlo aktivan dio primijenjene fizike plazme [114, 115].

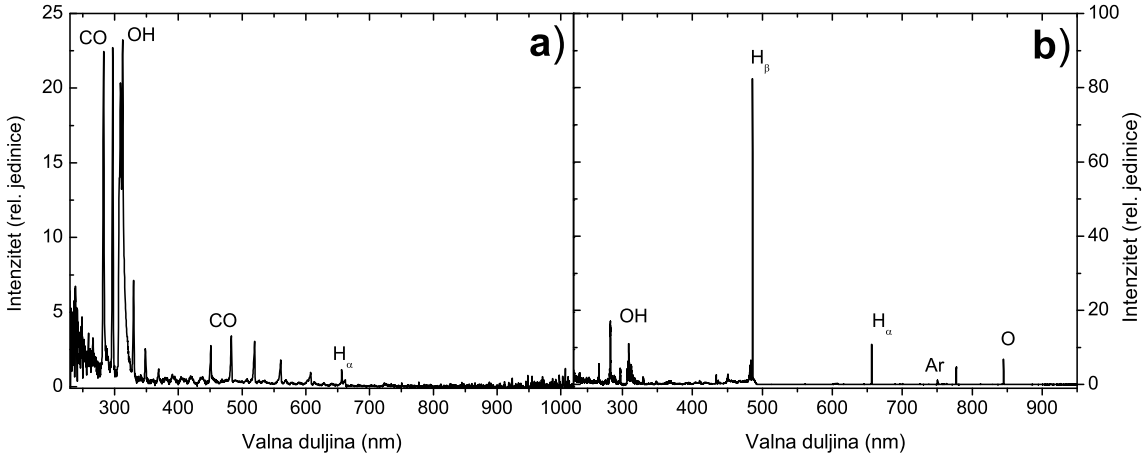
Kako bi se istraživanja utjecaja kisikove plazme na materijale koja se rade na Tekstilnotehnološkom Fakultetu u Zagrebu [116] proširila dodatnim spoznajama o plazmi i procesima u njoj, izvršeno je početno istraživanje u našem sistemu. Sirovi pamuk je postavljen u plazmu mješavine kisika i argona, tako da se pomoću OES i aktinometrije može izmjeriti koncentracija kisikovih atoma. Također, pirometrom je mjerena i temperatura tkanine, a korištene su identične kombinacije parametara kao prilikom mjerenja katalitičkim sondama.

Slika 5.79 prikazuje pripremljeni uzorak, korišten je dugačak uzorak tako da se jednim mjerenjem napravi modifikacija na više položaja unutar sistema. Također, prikazani su i unutrašnjost komore s uzorkom i fotografija plazme.



Slika 5.79: a) Neobrađeni uzorak sirovog pamuka, b) uzorak unutar komore, primjećuje se i kvarcni štapić za mjerenje spektra tik iznad uzorka, c) fotografija O_2 - Ar plazme.

Snimljeni su spektri plazme za vrijeme interakcije, a prikazani su na slici 5.80. Pokazuje da se u spektru mjerenom tik iznad uzorka (slika 5.80 a)) uopće ne primjećuju kisikove linije. To upućuje na činjenicu da se svi radikali kisika troše u reakcijama s tekstilom. Također, dodatna indikacija jako intenzivne reakcije je i činjenica da ukupni tlak u sistemu tijekom tretmana poraste za više od faktor 2 (50 $\rightarrow$ 120 Pa). To se može objasniti intenzivnom reakcijom kisikovih radikala s celulozom i organskim filmovima i mastima kojima je prekriven prirodni netretirani pamuk. Odnosno, dolazi do kidanja veza unutar materijala i izbacivanja dodatnih čestica u plazmu. Uzrok podizanju tlaka nije CO, jer je svaka CO molekula nastala u reakciji s kisikovim atomom te nema dodatnog porasta tlaka. Vjerojatno se radi o OH radikalima oslobođenim u interakciji s početnim slojevima platna.



Slika 5.80: a) Spektar plazme u interakciji s pamukom, snimljen spektrometrom Avantes tik iznad uzorka, b) spektar snimljen spektrometrom LIBS2000+ po dužini cijevi.

Kao prava mjera konačnog efekta na uzorak, promatrano je vrijeme močenja površine pamuka, odnosno njegova hidrofobnost i hidrofilnost (mjerenja su izvršena na Tekstilno-tehnološkom fakultetu) (tablica 5.14).

Tablica 5.14: Močivost uzoraka, tretiranih i netretiranih.

Uzorak	Neobrađeni	5 s plazme	20 s plazme	600 s plazme
$t_{močenja}$	∞	0.98	0.6	0.3

Jasno se vidi da početna hidrofobnost pamuka tretmanom plazmom u potpunosti prelazi u skoro savršenu hidrofilnost. Također, za željeni efekt nije nužno koristiti dugačko vrijeme tretmana, već je dovoljno vrijeme od nekoliko desetaka sekundi.

6 Zaključak

Cilj ovog rada je bio uspostava i razumijevanje uređaja za stvaranje IV hladne plazme. Uređaj omogućava istraživanje same plazme, kao i tamnijeg dijela tinjavog izboja ("early afterglow"). Istraživana je plazma različitih plinova, te njena interakcija s materijalima. Glavna metoda korištena pri dijagnostici plazme je optička emisijska spektroskopija. Plazme su karakterizirane kao čiste, kao i one s prisustvom materijala koji se obrađuje.

Kao plinovi su korišteni prvenstveno O_2, zatim H_2, N_2, Ar, CH_4 i NH_3. Tako široki raspon različitih plinova nam daje dobar uvid u generalno ponašanje IV hladnih plazmi, te ukazuje na veliki broj mogućih kombinacija u primjenama IVP.

Izgradnja nove vakuumske komore posebno prilagođene za kontinuirano praćenje procesa koji se odvijaju u plazmi za vrijeme interakcije s uzorcima otvara široke primjene u suradnji s drugim grupama, institucijama i tvrtkama. Primjer tako započetih istraživanja je aktivna suradnja s Tekstilno-tehnološkim fakultetom.

Prvi dio rada odnosi se na prikaz osnovne identifikacije spektara, te ponašanje spektara u odnosu na neke osnovne makroskopske parametre plazme. Ovaj dio rezultata je jako bitan za daljnja istraživanja, te će i ubuduće služiti kao referenca i baza za mjerenja i modele.

Istraživanja su fokusirana na detaljnije opise plazme i njene spektroskopske karakterizacije u "čistim" plazmama - plazmama bez uzorka (kisik, vodena para i vodik). U tom dijelu istraživanja su jasno primijećeni različiti modovi IVP - kapacitivni E-mod, induktivni H-mod i prijelazni mod između njih. Primjenjivost optičke emisijske spektroskopije u praćenju tih modova i prijelaza između njih je u potpunosti pokazana. Parametri potrebni za održavanje modova su određeni OES-om, te je pomoću nje praćeno i ponašanje histereze. Bilo je vrlo bitno precizno prostorno razlučiti cijelu cijev, te promatrati raspodjelu intenziteta spektroskopskih linija.

Za istraživanja utjecaja reaktivnih produkata na osnovnu plazmu razmatran je slučaj plazme metana, odnosno istraživanje naparenih slojeva a:C-H na staklenoj cijevi kao i uklanjanje istih slojeva kisikovom plazmom. Za ova mjerenja korištena je dodatna dijagnostika - pirometar. Temperatura cijevi se pokazala kao vrlo koristan parametar za potpuniji opis sistema. Također, utvrđeno je da se tijek uklanjanja slojeva najbolje može pratiti OES-om, odnosno da transmisijska mjerenja nisu dovoljna za određivanje kraja procesa. Ovi rezultati su bitni za primjene kisikove plazme pri uklanjanju velikih naslaga ili sterilizaciji. Na impedanciju plazme, koja upravlja prijelazom modova, utječe količina CO i vodika - tako da pri čišćenju slojeva dolazi do promjene plazme, što je vrlo bitno za primjene.

Jedan dio istraživanja napravljen je i na jačem sistemu u Ljubljani, te su osnovni principi prijelaza modova i prostorne raspodjele intenziteta uočeni i na takvim plazmama.

Na tom sistemu su započeta istraživanja utjecaja plazme na uzorke. Zanimljivim se pokazala modifikacija i funkcionalizacija Na-HA slojeva. Korištena je plazma amonijaka na niskim snagama, uz praćenje spektroskopskih značajki OES-om i mjerenje temperature uzorka prilikom tretmana. Došlo je do značajnog povećanja broja funkcionalnih skupina koje sadrže dušik u prvih nekoliko slojeva na uzorku (potvrđeno XPS-om). Rezultati su bitan korak prema umrežavanju makromolekula na površini tankih filmova.

Mjerenje utjecaja kisikove plazme na grafitne uzorke, pokazalo je velike mogućnosti IVP u agresivnijem tretmanu materijala. Naime, prilikom tretmana pronađeni su parametri plazme prilikom kojih je došlo do značajne degradacije i zagrijavanja (do užarenog sjaja) vrlo stabilnog uzorka. Ovom prilikom vremensko razlučivanje spektralnih značajki pokazalo se kao vrlo praktična metoda jer njihovo praćenje omogućava pogled u procese interakcije (porast CO molekulskih vrpci, pad O linija itd.). Također, primijećen je utjecaj i nečistoća koje se nalaze u plazmi (vodena para desorbirana sa stijenki cijevi i sistema).

U sistemu niže snage istraživan je utjecaj kisikove plazme na polimere, specifično na polipropilen. OES-om su praćenje spektralne značajke plazme u vremenu: O, CO, CH, Balmerova serija i OH su kontinuirano praćeni u vremenu, na tlakovima između 20 i 140 Pa. Vremenska promjena linija je povezana s reakcijama plazme i polimera, kao i njegovim zagrijavanjem. Pronađena su i optimalna vremena tretmana za značajnu degradaciju polimera.

Prostorno razlučena mjerenja vodikove plazme pokazala su se vrlo bitnim za interakciju plazme i dentalnih kolčića. Pokazalo se da kratak tretman površine kolčića dovodi do sličnih efekata kao i klasična metoda tretmana ortofosfornom kiselinom. To upućuje na činjenicu da plazma vodika ima perspektivu zamijeniti "prljavu" kemijsku metodu u komercijalnoj proizvodnji dentalnih kolčića.

U našem poboljšanom sistemu (nova vakuumska komora) detaljnije je istražen utjecaj različitih plazmi (kisik, vodik i argon) na veliki broj polimera. Kao uzorci su prvenstveno korišteni PVC, a zatim i HDPE, LDPE, PS, PMMA i PTFE (teflon). U ovom slučaju uzorci su postavljani u slabi tinjavi izboj (nazvan pojmom "early afterglow") unutar komore. Korišteno je nekoliko spektrometara za kontinuirano mjerenje spektara, kao i pirometar za simultano mjerenje temperature uzorka. Rezultati su pokazali različite efekte plazmi; argonska je vrlo slabo zagrijavala polimere, vodikova je imala nešto veći utjecaj, dok je kisikova vodila do značajne degradacije materijala. Za primjenu u sterilizaciji osjetljivih uzoraka kao najbolja se pokazuje vodikova plazma, naročito zbog vrlo snažnog UV kontinuuma. Također je kao bitan rezultat uočeno da zbog uništavanja PVC-a u kisikovoj plazmi dolazi i do oslobađanja reaktivnih klorovih atoma koji oštećuju čeličnu komoru. Sličan efekt je uočen i pri obradi teflona, u tom slučaju su iz uzorka oslobođeni fluorovi atomi koji su značajno oštećivali staklenu cijev. Bitna činjenica je da su ovi efekti isključivo uočeni spektralno, odnosno pojavile su se neočekivane linije u spektrima (Mn, te Na i K). Tako se i pokazalo da je OES vrlo bitna u bilo kakvim obradama potencijalno reaktivnih uzoraka.

Strujno-naponske karakteristike sistema su detaljno istražene korištenjem posebnih sondi. Mjerene su struje kroz zavojnicu reda veličine 10 A, a naponi preko zavojnice su iznosili do 1000 V. Istraživana je i prostorna ovisnost električnog pola, koja je pokazala određene sličnosti s raspodjelom intenziteta.

Za potpuni opis plazme u našem sistemu, OES iako daje dobar kvalitativni prikaz sastava i procesa ne mjeri kvantitativne vrijednosti. Zbog toga su u sistem, preko nove komore, uvedene katalitičke sonde. Detaljno je istražen utjecaj RF plazme na rad KS, određene pogreške mjerenja i utjecaj različitih plinova (kisik i mješavine kisik+argon). Dobivene su koncentracije kisikovih i vodikovih atoma, prostorno razlučene u cijelom sistemu, u širokom rasponu primijenjenih snaga i tlakova. Najmanje mjerene vrijednosti od $\sim 5 \times 10^{12}$ cm^{-3} su u najdaljim dijelovima vakuumske komore, dok su najveće od $\sim 2 \times 10^{15}$ cm^{-3} u blizini zavojnice. Prostorni profil koncentracije je vrlo sličan profilima intenziteta, uz naročito tipičan profil u H-modu. Iz dobivenih koncentracija je i izračunat stupanj disocijacije, koji je u rasponu od 0.06 % do $\sim$ 20 %. Znači, da i u najjačoj plazmi u H-modu, unutar zavojnice i dalje postoji puno molekula kisika koje sudjeluju u reakcijama.

Mjerena je i koncentracija atoma kisika pomoću spektroskopske aktinometrije a dobiveni rezultati su, uz nezanemariva odstupanja, usporedivi s KS. Iako ovakva metoda nije potpuno kvantitativna, njena jednostavnost daje mogućnost upotrebe u različitim sistemima.

Novi pravac istraživanja je otvoren suradnjom s TTF-om u modifikaciji površinskih svojstava tekstila. U tom primjeru, vidi se perspektiva korištenja u potpunosti opisanog laboratorijskog sistema, te korištenje dodatnih *ex-situ* metoda analize obrađenih uzoraka.

Perspektive istraživanja su u dodatnim karakterizacijama plazme, uvođenjem sondi kao što su Langmuirova i katalitička. Daljnje usavršavanje aktinometrije i korištenje poboljšanog monokromatora, te osnove modeliranja (detalji distribucijske funkcije energije elektrona - EEDF-a) dati će dodatni uvid u procese u plazmi prilikom interakcije s materijalima. Vrlo perspektivan budući smjer istraživanja predstavlja i interakcija laserski proizvedenih plazmi s IVP.

Reference

[1] S. Samukawa, M. Hori, S. Rauf, K. Tachibana, P. Bruggeman, G. Kroesen, J. C. Whitehead, A. B. Murphy, A. F. Gutsol, S. Starikovskaia, U. Kortshagen, J.-P. Boeuf, T. J. Sommerer, M. J. Kushner, U. Czarnetzki, N. Mason, "The 2012 Plasma Roadmap," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 45, JUN 27 2012.

[2] J. Hopwood, "Review of inductively coupled plasmas for plasma processing," *PLASMA SOURCES SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 1, str. 109–116, MAY 1992.

[3] S. Xu, K. N. Ostrikov, Y. Li, E. L. Tsakadze, I. R. Jones, "Low-frequency, high-density, inductively coupled plasma sources: Operation and applications," *PHYSICS OF PLASMAS*, vol. 8, str. 2549–2557, MAY 2001. .

[4] J. Beckers, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, "Temperature dependence of nucleation and growth of nanoparticles in low pressure Ar/CH4 RF discharges," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 42, AUG 7 2009.

[5] A. Drenik, A. Vesel, M. Mozetič, "Controlled carbon deposit removal by oxygen radicals," *JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS*, vol. 386-88, str. 893–895, APR 30 2009. .

[6] G. Federici, C. Skinner, J. Brooks, J. Coad, C. Grisolia, A. Haasz, A. Hassanein, V. Philipps, C. Pitcher, J. Roth, W. Wampler, D. Whyte, "Plasma-material interactions in current tokamaks and their implications for next step fusion reactors," *NUCLEAR FUSION*, vol. 41, str. 1967–2137, DEC 2001.

[7] H. Halfmann, N. Bibinov, J. Wunderlich, P. Awakowicz, "A double inductively coupled plasma for sterilization of medical devices," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 40, str. 4145–4154, JUL 21 2007.

[8] D. Vujošević, M. Mozetič, U. Cvelbar, N. Krstulović, S. Milošević, "Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during degradation of Escherichia coli," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 101, MAY 15 2007.

[9] M. G. Kong, G. Kroesen, G. Morfill, T. Nosenko, T. Shimizu, J. van Dijk, J. L. Zimmermann, "Plasma medicine: an introductory review," *NEW JOURNAL OF PHYSICS*, vol. 11, NOV 26 2009.

[10] J. Wan, J. Coventry, P. Swiergon, P. Sanguansri, C. Versteeg, "Advances in innovative processing technologies for microbial inactivation and enhancement of food safety - pulsed electric field and low-temperature plasma," *TRENDS IN FOOD SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 20, str. 414–424, SEP 2009.

[11] U. Cvelbar, M. Mozetič, I. Junkar, A. Vesel, J. Kovac, A. Drenik, T. Vrlinic, N. Hauptman, M. Klanjšek-Gunde, B. Markoli, N. Krstulović, S. Milošević, F. Gaboriau, T. Belmonte, "Oxygen plasma functionalization of poly (p-phenilene sulphide)," *APPLIED SURFACE SCIENCE*, vol. 253, str. 8669–8673, AUG 31 2007.

[12] S. Tajima K. Komvopoulos, "Surface modification of low-density polyethylene by inductively coupled argon plasma," *JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY B*, vol. 109, str. 17623–17629, SEP 22 2005.

[13] D. Mariotti K. Ostrikov, "Tailoring microplasma nanofabrication: from nanostructures to nanoarchitectures," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 42, MAY 7 2009.

[14] M. J. van de Sande, P. van Eck, A. Sola, J. J. A. M. van der Mullen, "The relation between internal and external parameters of a spectrochemical inductively coupled plasma," *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, vol. 57, str. 829–842, MAY 31 2002.

[15] V. A. Godyak, R. B. Piejak, B. M. Alexandrovich, "Electron energy distribution function measurements and plasma parameters in inductively coupled argon plasma," *PLASMA SOURCES SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 11, str. 525–543, NOV 2002.

[16] J. Wahlund, R. Bostrom, G. Gustafsson, D. Gurnett, W. Kurth, A. Pedersen, T. Averkamp, G. Hospodarsky, A. Persoon, P. Canu, F. Neubauer, M. Dougherty, A. Eriksson, M. Morooka, R. Gill, M. Andre, L. Eliasson, I. Muller-Wodarg, "Cassini measurements of cold plasma in the ionosphere of Titan," *SCIENCE*, vol. 308, str. 986–989, MAY 13 2005.

[17] D. Babič, I. Poberaj, M. Mozetič, "Fiber optic catalytic probe for weakly ionized oxygen plasma characterization," *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, vol. 72, str. 4110–4114, NOV 2001.

[18] E. T. Everson, P. Pribyl, C. G. Constantin, A. Zylstra, D. Schaeffer, N. L. Kugland, C. Niemann, "Design, construction, and calibration of a three-axis, high-frequency magnetic probe (B-dot probe) as a diagnostic for exploding plasmas," *REVIEW OF SCIENTIFIC INSTRUMENTS*, vol. 80, NOV 2009.

[19] G. K. Zoorob, J. W. McKiernan, J. A. Caruso, "ICP-MS for elemental speciation studies," *MIKROCHIMICA ACTA*, vol. 128, no. 3-4, str. 145–168, 1998.

[20] C. Rond, A. Bultel, P. Boubert, B. G. Cheron, "Spectroscopic measurements of nonequilibrium CO2 plasma in RF torch," *CHEMICAL PHYSICS*, vol. 354, str. 16–26, DEC 10 2008.

[21] P. Scheubert, U. Fantz, P. Awakowicz, H. Paulin, "Experimental and theoretical characterization of an inductively coupled plasma source," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 90, str. 587–598, JUL 15 2001.

[22] Z. Machala, M. Janda, K. Hensel, I. Jedlovsky, L. Lestinska, V. Foltin, V. Martisovits, M. Morvova, "Emission spectroscopy of atmospheric pressure plasmas for biomedical and environmental applications," *JOURNAL OF MOLECULAR SPECTROSCOPY*, vol. 243, str. 194–201, JUN 2007. 19th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy (PRAHA 2006), Prague, CZECH REPUBLIC, AUG 29-SEP 02, 2006.

[23] V. Donnelly, "Plasma electron temperatures and electron energy distributions measured by trace rare gases optical emission spectroscopy," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 37, str. R217–R236, OCT 7 2004.

[24] C. Wang, F. Mazzotti, G. Miller, C. Winstead, "Cavity ringdown spectroscopy for diagnostic and analytical measurements in an inductively coupled plasma," *APPLIED SPECTROSCOPY*, vol. 56, str. 386–397, MAR 2002.

[25] S. Zhang, W. Liu, X. Zhang, Y. Duan, "Plasma-cavity ringdown spectroscopy for analytical measurement: Progress and prospectives," *SPECTROCHIMICA ACTA PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY*, vol. 85, str. 1–12, JUL 1 2013.

[26] J. P. Booth, Y. Azamoum, N. Sirse, P. Chabert, "Absolute atomic chlorine densities in a Cl-2 inductively coupled plasma determined by two-photon laser-induced fluorescence with a new calibration method," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 45, MAY 16 2012.

[27] K. Muraoka A. Kono, "Laser Thomson scattering for low-temperature plasmas," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 44, FEB 2 2011.

[28] R. E. Walkup, K. L. Saenger, G. S. Selwyn, "Studies of atomic oxygen in O-2+CF4 RF discharges by 2-photon laser-induced flourescence and optical-emission spectroscopy," *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 84, str. 2668–2674, MAR 1 1986.

[29] E. Karakas, V. M. Donnelly, D. J. Economou, "Optical emission spectroscopy and Langmuir probe diagnostics of CH3F/O-2 inductively coupled plasmas," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 113, JUN 7 2013.

[30] N. Lewen, "The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals," *JOURNAL OF PHARMACEUTICAL AND BIOMEDICAL ANALYSIS*, vol. 55, str. 653–661, JUN 25 2011.

[31] A. J. M. Mackus, S. B. S. Heil, E. Langereis, H. C. M. Knoops, M. C. M. van de Sanden, W. M. M. Kessels, "Optical emission spectroscopy as a tool for studying, optimizing, and monitoring plasma-assisted atomic layer deposition processes," *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A*, vol. 28, str. 77–87, JAN 2010.

[32] V. Negovetić Mandić, S. Milošević, M. Ristić, Z. Kregar, V. Pandurić, Z. Tarle, "Low temperature plasma science: Not only the fourth state but all of them," in *Report of the Department of Energy Office of Fusion Energy Sciences Workshop on Low Temperature Plasmas*.

[33] A. Fridman A. L. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*. New York: Taylor & Francis, 2004.

[34] Paul Murray Bellan, *Fundamentals of Plasma Physics*. Cambridge University Press, 2006.

[35] U. Kortshagen, N. D. Gibson, J. E. Lawler, "On the E-H mode transition in RF inductive discharges," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 29, str. 1224–1236, MAY 14 1996.

[36] K. N. Ostrikov, S. Xu, M. Y. Yu, "Power transfer and mode transitions in low-frequency inductively coupled plasmas," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 88, str. 2268–2271, SEP 1 2000.

[37] R. Elton, "4. atomic processes," in *Plasma Physics* (H. R. Griem R. H. Lovberg, eds.), vol. 9, Part A of *Methods in Experimental Physics*, str. 115 – 168, Academic Press, 1971.

[38] I. Poberaj, M. Mozetic, D. Babic, "Comparison of fiber optics and standard nickel catalytic probes for determination of neutral oxygen atoms concentration," *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE & TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS*, vol. 20, str. 189–193, JAN-FEB 2002.

[39] R. Zaplotnik, *Optimizacija sklopa med visokofrekvenčnim generatorjem in nizkotlačnom plazmom*. Doktorska disertacija, Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana, Ljubljana, Slovenija, 2012.

[40] P. Brix G. Herzberg, "The dissociation energy of oxygen," *J. Chem. Phys.*, vol. 21, str. 2240, 1953.

[41] B. P. Stoicheff, "On the dissociation energy of molecular hydrogen," *CANADIAN JOURNAL OF PHYSICS*, vol. 79, str. 165–172, OCT 2001.

[42] Z. Kregar, N. Krstulović, N. Glavan Vukelić, S. Milošević, "Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 42, JUL 21 2009.

[43] M. Bišćan, Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević, "Time Resolved Spectroscopic Characterization of a-C:H Deposition by Methane and Removal by Oxygen Inductively Coupled RF Plasma," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 30, str. 401–412, JUN 2010.

[44] Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, M. Mozetič, A. Vesel, "Interaction of Argon, Hydrogen and Oxygen Plasma Early Afterglow with Polyvinyl Chloride (PVC) Materials," *PLASMA PROCESSES AND POLYMERS*, vol. 9, str. 1020–1027, OCT 2012.

[45] Avantes Systems, "Model AvaSpec 3648," *Owner's manual*.

[46] Sony Corp., "ILX511 CCD linear detector," *Owner's manual*.

[47] L. Minnhagen, K. W. Meissner, G. Norlén, NIST ASD Team (2013), *NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.0), [Online]*. National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, [2013, July 30].

[48] P. H. Krupenie, "The spectrum of molecular oxygen," *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, vol. 1, no. 2, str. 423–534, 1972.

[49] U. Fantz, B. Schalk, K. Behringer, "Calculation and interpretation of the continuum radiation of hydrogen molecules," *NEW JOURNAL OF PHYSICS*, vol. 2, str. 71–715, APR 11 2000.

[50] D. R. Farley, D. P. Stotler, D. P. Lundberg, S. A. Cohen, "Modeling of hydrogen ground state rotational and vibrational temperatures in kinetic plasmas," *JOURNAL OF QUANTITATIVE SPECTROSCOPY & RADIATIVE TRANSFER*, vol. 112, str. 800–819, MAR 2011.

[51] U. Fantz D. Wuenderlich, "Franck-Condon factors, transition probabilities, and radiative lifetimes for hydrogen molecules and their isotopomeres," *ATOMIC DATA AND NUCLEAR DATA TABLES*, vol. 92, str. 853–973, NOV 2006.

[52] T. Sharp, "Potential-energy curves for molecular hydrogen and its ions," *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 2.

[53] A. Lofthus P. H. Krupenie, "The Spectrum of Molecular Nitrogen," *JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA*, vol. 6, no. 1, str. 113–307, 1977.

[54] M. Bišćan, Z. Kregar, N. Glavan-Vukelić, S. Milošević, "Analysis of co emission spectra observed in plasmas," in *18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techinque - Book of abstracts*, str. 26–26, 2011.

[55] P. H. Krupenie S. Weissman, "Potential-Energy Curves for CO and CO+," *JOURNAL OF CHEMICAL PHYSICS*, vol. 43, no. 5, str. 1529–&, 1965.

[56] I. Borges Jr., P. Caridade, A. Varandas, "Potential Energy Curves for $X^1\Sigma^+$ and $A^1\Pi$ States of CO: The $A^1\Pi$ (v'=1–23) $\leftarrow$ $X^1\Sigma^+$ (v"=0, 1) Transitions," *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 209, no. 1, str. 24 – 29, 2001.

[57] R. Pearse A. Gaydon, *The Identification of Molecular Spectra*. Wiley, 1950.

[58] D. Gauyacq, M. Horani, S. Leach, J. Rostas, "The emission spectrum of the co2+ ion: Band system," *Canadian Journal of Physics*, vol. 53, no. 19, str. 2040–2059, 1975.

[59] Z. Kregar, N. Krstulović, S. Milošević, K. Kenda, U. Cvelbar, M. Mozetič, "Inductively coupled RF oxygen plasma studied by spatially resolved optical emission spectroscopy," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, vol. 36, str. 1368–1369, AUG 2008.

[60] A. M. Daltrini, S. A. Moshkalev, T. J. Morgan, R. B. Piejak, W. G. Graham, "Plasma power measurement and hysteresis in the E-H transition of a rf inductively coupled plasma system," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 92, FEB 11 2008.

[61] X. B. Tian, C. B. Wei, S. Q. Yang, R. K. Y. Fu, P. K. Chu, "Water plasma implantation/oxidation of magnesium alloys for corrosion resistance," *NUCLEAR INSTRUMENTS & METHODS IN PHYSICS RESEARCH SECTION B-BEAM INTERACTIONS WITH MATERIALS AND ATOMS*, vol. 242, str. 300–302, JAN 2006. 14th International Conference on Ion Beam Modification of Materials (IBMM 2004), Pacific Grove, CA, SEP 05-10, 2004.

[62] M. Gorjanc, V. Bukošek, M. Gorenšek, A. Vesel, "The Influence of Water Vapor Plasma Treatment on Specific Properties of Bleached and Mercerized Cotton Fabric," *TEXTILE RESEARCH JOURNAL*, vol. 80, str. 557–567, APR 2010.

[63] Z. Shao, A. Ogino, M. Nagatsu, "Effect of Water Vapor Addition on the Microwave-Excited Ar Plasma-Induced Poly(ethylene glycol) Polymerization and Immobilization of L-Cysteine," *APPLIED PHYSICS EXPRESS*, vol. 5, APR 2012.

[64] S. Xu, K. N. Ostrikov, W. Luo, S. Lee, "Hysteresis and mode transitions in a low-frequency inductively coupled plasma," *JOURNAL OF VACUUM SCIENCE*

& TECHNOLOGY A-VACUUM SURFACES AND FILMS, vol. 18, str. 2185–2197, SEP-OCT 2000.

[65] T. J. DOLAN, "Electron and ion collisions with water-vapor," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 26, str. 4–8, JAN 14 1993.

[66] Y. Itikawa N. Mason, "Cross sections for electron collisions with water molecules," *JOURNAL OF PHYSICAL AND CHEMICAL REFERENCE DATA*, vol. 34, no. 1, str. 1–22, 2005.

[67] A. Khachatrian P. J. Dagdigian, "Vibrational relaxation of OH by oxygen atoms," *CHEMICAL PHYSICS LETTERS*, vol. 415, str. 1–5, OCT 24 2005.

[68] A. Vesel, M. Mozetič, A. Drenik, S. Milošević, N. Krstulovič, M. Balat-Pichelin, I. Poberaj, D. Babic, "Cleaning of porous aluminium titanate by oxygen plasma," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 26, str. 577–584, DEC 2006.

[69] A. Drenik, A. Vesel, M. Mozetič, "Controlled carbon deposit removal by oxygen radicals," *JOURNAL OF NUCLEAR MATERIALS*, vol. 386-88, str. 893–895, APR 30 2009. 13th International Conference on Fusion Reactor Materials (ICFRM-13), Nice, FRANCE, DEC 10-14, 2007.

[70] A. Pastol Y. Catherine, "Optical-emission spectroscopy for diagnostic and monitoring of CH4," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 23, str. 799–805, JUL 14 1990.

[71] M. A. R. Alves, E. D. Braga, A. Fissore, L. Cescato, "Optical emission end point detecting for monitoring oxygen plasma a-C : H stripping," *VACUUM*, vol. 49, str. 213–215, MAR 1998.

[72] A. Ricard, F. Gaboriau, C. Canal, "Optical spectroscopy to control a plasma reactor for surface treatments," *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 202, str. 5220–5224, AUG 30 2008. 6th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Nagasaki, JAPAN, SEP 24-29, 2007.

[73] J. Ma, M. N. R. Ashfold, Y. A. Mankelevich, "Validating optical emission spectroscopy as a diagnostic of microwave activated CH4/Ar/H-2 plasmas used for diamond chemical vapor deposition," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 105, FEB 15 2009.

[74] J. Beckers, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, "Temperature dependence of nucleation and growth of nanoparticles in low pressure Ar/CH4 RF discharges," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 42, AUG 7 2009.

[75] J. A. McLaughlin P. D. Maguire, "Advances on the use of carbon based materials at the biological and surface interface for applications in medical implants," *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, vol. 17, str. 873–877, APR-MAY 2008. International Conference on New Diamond and Nano Carbons, Osaka, JAPAN, MAY 28-31, 2007.

[76] A. Grill, "Diamond-like carbon: state of the art," *DIAMOND AND RELATED MATERIALS*, vol. 8, str. 428–434, MAR 1999. 9th European Conference on Diamond, Diamond-like Materials, Nitrides and Silicon Carbide (Diamond 1998), IRAKLION, GREECE, SEP 13-18, 1998.

[77] H. Y. Sang, W. J. Zhang, T. M. Wang, "The effects of oxygen plasma radiation on a-C : H films," *VACUUM*, vol. 68, str. 203–209, OCT 31 2002.

[78] A. Chingsungnoen, J. I. B. Wilson, V. Amornkitbamrung, C. Thomas, T. Burinprakhon, "Spatially resolved atomic excitation temperatures in CH4/H-2 and C3H8/H-2 RF discharges by optical emission spectroscopy," *PLASMA SOURCES SCIENCE & TECHNOLOGY*, vol. 16, str. 434–440, AUG 2007.

[79] C. Alves Junior, N. K. M. Galvao, A. Gregory, G. Henrion, T. Belmonte, "OES during reforming of methane by microwave plasma at atmospheric pressure," *JOURNAL OF ANALYTICAL ATOMIC SPECTROMETRY*, vol. 24, no. 10, str. 1459–1461, 2009. European Winter Conference on Plasma Spectrochemistry, Graz, AUSTRIA, FEB 15-20, 2009.

[80] C. Rond, A. Bultel, P. Boubert, B. G. Cheron, "Spectroscopic measurements of nonequilibrium CO2 plasma in RF torch," *CHEMICAL PHYSICS*, vol. 354, str. 16–26, DEC 10 2008.

[81] M. A. R. Alves, J. F. Rossetto, O. Balachova, E. D. Braga, L. Cescato, "Some optical properties of amorphous hydrogenated carbon thin films prepared by rf plasma deposition using methane," *MICROELECTRONICS JOURNAL*, vol. 32, str. 783–786, SEP 2001.

[82] E. Marquez, J. Ramirez-Malo, P. Villares, R. Jimenez-Garay, P. J. S. Ewen, A. E. Owen, "Calculation of the thickness and optical-constants of amorphous arsenic,"

JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS, vol. 25, str. 535–541, MAR 14 1992.

[83] K. J. Clay, S. P. Speakman, G. A. J. Amaratunga, S. R. P. Silva, "Characterization of C:H:N deposition from CH4/N-2 rf plasmas using optical emission spectroscopy," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 79, str. 7227–7233, MAY 1 1996.

[84] U. Cvelbar, D. Vujošević, Z. Vratnica, M. Mozetič, "The influence of substrate material on bacteria sterilization in an oxygen plasma glow discharge," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 39, str. 3487–3493, AUG 21 2006.

[85] Z. Kregar, S. Milošević, A. Vesel, "Optical Emission From Oxygen Plasma in E and H Modes," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, vol. 39, str. 2502–2503, NOV 2011.

[86] H. Katsch, A. Tewes, E. Quandt, A. Goehlich, T. Kawetzki, H. Dobele, "Detection of atomic oxygen: Improvement of actinometry and comparison with laser spectroscopy," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 88, str. 6232–6238, DEC 1 2000.

[87] E. J. H. Collart, J. A. G. Baggerman, R. J. Visser, "Excitation mechanisms of oxygen-atoms in a low-pressure O-2 radiofrequency plasma," *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, vol. 70, str. 5278–5281, NOV 15 1991.

[88] Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, A. Vesel, "Monitoring Oxygen Plasma Treatment of Polypropylene With Optical Emission Spectroscopy," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, vol. 39, str. 1239–1246, MAY 2011.

[89] V. Negovetić Mandić, S. Milošević, M. Ristić, Z. Kregar, V. Pandurić, Z. Tarle, "Low-pressure hydrogen plasma etching of frc postec," in *CED-2009-Abstract book*, str. 73–74, 2009.

[90] V. Negovetić Mandić, S. Milošević, Z. Kregar, N. Krstulović, Z. Tarle, V. Pandurić, "Pretreatment of frc postec with low-pressure plasma," in *IADR-2009 General session - Abstract book*, str. 606, 2009.

[91] C. C. Wu, C. I. Wu, J. C. Sturm, A. Kahn, "Surface modification of indium tin oxide by plasma treatment: An effective method to improve the efficiency, brightness, and reliability of organic light emitting devices," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 70, str. 1348–1350, MAR 17 1997.

[92] S. Guruvenket, G. M. Rao, M. Komath, A. M. Raichur, "Plasma surface modification of polystyrene and polyethylene," *APPLIED SURFACE SCIENCE*, vol. 236, str. 278–284, SEP 15 2004.

[93] G. M. Wu, "Oxygen plasma treatment of high performance fibers for composites," *MATERIALS CHEMISTRY AND PHYSICS*, vol. 85, str. 81–87, MAY 15 2004.

[94] U. Cvelbar, B. Markoli, I. Poberaj, A. Zalar, L. Kosec, S. Spaic, "Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment," *APPLIED SURFACE SCIENCE*, vol. 253, str. 1861–1865, DEC 15 2006.

[95] M. Sowe, I. Novak, A. Vesel, I. Junkar, M. Lehocky, P. Saha, I. Chodak, "Analysis and Characterization of Printed Plasma-Treated Polyvinyl Chloride," *INTERNATIONAL JOURNAL OF POLYMER ANALYSIS AND CHARACTERIZATION*, vol. 14, no. 7, str. 641–651, 2009.

[96] Z. Kregar, M. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, U. Cvelbar, "Optical emission characterization of extremely reactive oxygen plasma," *MATERIALI IN TEHNOLOGIJE*, vol. 46, str. 25–30, JAN-FEB 2012.

[97] Darwent, B. B., *Bond dissociation energies in simple molecules.* NSRDS-NBS, U.S. National Bureau of Standards; for sale by the Supt. of Docs., U.S. Govt. Print. Off., 1970.

[98] S. Wickramanayaka, N. Hosokawa, Y. Hatanaka, "Variation of the recombination coefficient of atomic oxygen on pyrex," *JAPANESE JOURNAL OF APPLIED PHYSICS PART 1-REGULAR PAPERS SHORT NOTES & REVIEW PAPERS*, vol. 30, str. 2897–2900, NOV 1991.

[99] K. Takeda, S. Takashima, M. Ito, M. Hori, "Absolute density and temperature of O((1)D(2)) in highly Ar or Kr diluted O(2) plasma," *APPLIED PHYSICS LETTERS*, vol. 93, JUL 14 2008.

[100] O. Grulich, Z. Kregar, M. Modic, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Mraček, P. Ponizil, "Treatment and Stability of Sodium Hyaluronate Films in Low Temperature Inductively Coupled Ammonia Plasma," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 32, str. 1075–1091, OCT 2012.

[101] S. Abdelli-Messaci, T. Kerdja, A. Bendib, S. Malek, "CN emission spectroscopy study of carbon plasma in nitrogen environment," *SPECTROCHIMICA ACTA*

PART B-ATOMIC SPECTROSCOPY, vol. 60, str. 955–959, AUG 31 2005. 3rd International Conference on Laser Induced Plasma Spectroscopy and Applications, Torremolinos, SPAIN, SEP 28-OCT 01, 2004.

[102] O. Grulich, *The surface modification of hyluronan thin films by plasma treatment.* Magistarska disertacija, Thomas Bata University, Zlin, Češka, 2009.

[103] M. Laroussi, "Sterilization of contaminated matter with an atmospheric pressure plasma," *IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE*, vol. 24, str. 1188–1191, JUN 1996.

[104] S. Villeger, S. Cousty, A. Ricard, M. Sixou, "Sterilization of E-coli bacterium in a flowing N-2-O-2 post-discharge reactor," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 36, str. L60–L62, JUL 7 2003.

[105] M. Lehocky, H. Drnovska, B. Lapcikova, A. Barros-Timmons, T. Trindade, M. Zembala, L. Lapcik, "Plasma surface modification of polyethylene," *COLLOIDS AND SURFACES A-PHYSICOCHEMICAL AND ENGINEERING ASPECTS*, vol. 222, str. 125–131, JUL 30 2003. International Symposium on Electrokinetic Phenomena, KRAKOW, POLAND, AUG 18-22, 2002.

[106] G. N. Taylor T. M. Wolf, "Oxygen plasma removal of thin polymer-films," *POLYMER ENGINEERING AND SCIENCE*, vol. 20, no. 16, str. 1087–1092, 1980.

[107] K. K. Ostrikov, I. Levchenko, U. Cvelbar, M. Sunkara, M. Mozetič, "From nucleation to nanowires: a single-step process in reactive plasmas," *NANOSCALE*, vol. 2, no. 10, str. 2012–2027, 2010.

[108] E. A. Bernardelli, T. Belmonte, D. Duday, G. Frache, F. Poncin-Epaillard, C. Noel, P. Choquet, H. N. Migeon, A. Maliska, "Interaction Mechanisms Between Ar-O-2 Post-Discharge and Stearic Acid I: Behaviour of Thin Films," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 31, str. 189–203, FEB 2011.

[109] B. Benstaali, P. Boubert, B. G. Cheron, A. Addou, J. L. Brisset, "Density and rotational temperature measurements of the OH degrees and NO degrees radicals produced by a gliding arc in humid air," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 22, str. 553–571, DEC 2002.

[110] N. E. Small-Warren L. Y. Chow Chiu, "Lifetime of metastable P-3(2) and P-3(0) states of rare-gas atoms," *PHYSICAL REVIEW A*, vol. 11, no. 6, str. 1777–1783, 1975.

[111] V. Schulz von der Gathen H. F. Dobele, "Critical comparison of emission spectroscopic determination of dissociation in hydrogen RF discharges," *PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING*, vol. 16, str. 461–486, DEC 1996.

[112] M. Mozetič, M. Drobnič, A. Zalar, "Recombination of neutral hydrogen atoms on AISI 304 stainless steel surface," *APPLIED SURFACE SCIENCE*, vol. 144-45, str. 399–403, APR 1999. 14th International Vacuum Congress/10th International Conference on Solid Surfaces/5th International Conference on Nanometre-Scale Science and Technology/10th International Conference on Quantitative Surface Analysis, BIRMINGHAM, ENGLAND, AUG 31-SEP 04, 1998.

[113] K. Kutasi, P. A. Sa, V. Guerra, "O-2 dissociation in Ar-O-2 surface-wave microwave discharges," *JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS*, vol. 45, MAY 16 2012.

[114] P. Chaivan, N. Pasaja, D. Boonyawan, P. Suanpoot, T. Vilaithong, "Low-temperature plasma treatment for hydrophobicity improvement of silk," *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 193, str. 356–360, APR 1 2005. 4th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, Jeju City, SOUTH KOREA, SEP 28-OCT 03, 2003.

[115] K. K. Samanta, M. Jassal, A. K. Agrawal, "Improvement in water and oil absorbency of textile substrate by atmospheric pressure cold plasma treatment," *SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY*, vol. 203, str. 1336–1342, FEB 25 2009.

[116] S. Ercegović Ražić, R. Čunko, V. Svetličić, S. Šegota, "Application of AFM for identification of fibre surface changes after plasma treatments," *MATERIALS TECHNOLOGY*, vol. 26, str. 146–152, JUL 2011.

Curriculum Vitae

Zlatko Kregar rođen je 15. svibnja 1981. u Zagrebu. Osnovnu školu "Izidor Kršnjavi" i opću gimnaziju "Tituš Brezovački" završio je u Zagrebu. 1999. godine upisuje inženjerski smjer fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. 20. veljače 2008. brani diplomski rad iz eksperimentalne fizike naslova "Spektroskopska karakterizacija hladne plazme", mentor dr. sc. Slobodan Milošević. Upisuje doktorski studij Atomske i molekulske fizike na Sveučilištu u Zagrebu u lipnju 2008. U rujnu 2008. počinje raditi na Institutu za fiziku u svojstvu znanstvenog novaka/asistenta. Objavio je 11 znanstvenih radova, te 29 konferencijskih radova sa 11 poster prezentacija (dobivena jedna nagrada za najbolji poster) i dva usmena izlaganja.

Popis publikacija

Znanstveni radovi u časopisima s međunarodnom recenzijom

11. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević: Spectroscopic characterization of laser-produced GaAs plasma in helium and argon background gases. *Optics Communications* **315** (2014) 37-41

10. O. Grulich, **Z. Kregar**, M. Modic, A. Vesel, U. Cvelbar, A. Mraček, P. Ponizil: Treatment and Stability of Sodium Hyaluronate Films in Low Temperature Inductively Coupled Ammonia Plasma. *Plasma chemistry and plasma processing* **32** (2012) (5) 1075-1091

9. **Z. Kregar**, M. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič: Optical emission characterization of extremely reactive oxygen plasma during treatment of graphite samples, *Materiali in tehnologije* **46** (2012) (1) 25-30

8. **Z. Kregar**, M. Bišćan, S. Milošević, M. Mozetič, A. Vesel, Interaction of Argon, Hydrogen and Oxygen Plasma Early Afterglow with Polyvinyl Chloride (PVC) Materials, *Plasma processes and polymers* **9** (2012), 10, 1020-1027

7. A. Das Arulsamy, **Z. Kregar**, K. Eleršič, M. Modic, U. Shankar Subramani: Polarization induced water molecule dissociation below the first-order electronic-phase transition temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13** (2011) (33) 15175-15181

6. P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Bernstorff: Pulsed laser ablation of GaAs using nano pulse length. *Applied surface science* **257** (2011) (12) 5358-5361

5. **Z. Kregar**, S. Milošević, A. Vesel: Optical Emission From Oxygen Plasma in E and H Modes, *IEEE transactions on plasma science* **39** (2011) (11) 2502-2503

4. **Z. Kregar**, S. Milošević, M. Bišćan, A. Vesel, Monitoring Oxygen Plasma Treatment of Polypropylene with Optical Emission Spectroscopy, *IEEE Transactions on Plasma Science* **39** 2011(5) 1239-1246

3. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević, Time Resolved Spectroscopic Characterization of a-C:H Deposition by Methane and Removal by Oxygen Inductively Coupled RF Plasma, *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30** (2010) (3) 401-412.

2. **Z. Kregar**, N. Krstulović, N. Glavan, S. Milošević: Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma, *Journal of physics. D, Applied physics* **42** (2009) (14) 145201-145208

1. **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević, K. Kenda, U. Cvelbar, M. Mozetič: Inductively Coupled RF Oxygen Plasma Studied by Spatially Resolved Optical Emission Spectroscopy, *IEEE Transactions on Plasma Science* **36** (2008) (4) 1368-1369

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

10. O. Grulich, A. Mraček, U. Cvelbar, A. Vesel, **Z. Kregar**. Additional amino groups creation on hyaluronan films by low-temperature plasma, 3rd International Conference on Advanced Plasma Technologies, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš , Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : SlovenianSociety for Vacuum Technique, 2010. 45-50.

9. **Z. Kregar**, S. Milošević, G. Primc, M. Mozetič. Characterization of oxygen plasma created in RF discharge by optical emission spectroscopy, 3rd International Conference on Advanced Plasma Technologies, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : SlovenianSociety for Vacuum Technique, 2010. 57-62.

8. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma during a:C-H thin film deposition, 2nd

International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 147-149.

7. **Z. Kregar**, V. Negovetić Mandić, M. Ristić, Z. Tarle, S. Milošević. Optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF hydrogen plasma during etching of composite materials, 2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 143-146.

6. N. Krstulović, **Z. Kregar**, P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević. Spectroscopic characterization of laser-induced plasma during deposition of nanostructures in various background gases, 2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš , Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 81-83.

5. N. Krstulović, **Z. Kregar**, D. Matošević, M. Bišćan, S. Milošević. Characterization of underwater laser induced plasma for surface modifications and nanoparticle production, 2nd International Conference on advanced plasma technologies with 1st international plasma nanoscience symposium, Conference Proceedings, Cvelbar, Uroš ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for vacuum Techniques, 2009. 238-240.

4. N. Glavan, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Milošević. Low-pressure inductively coupled oxygen plasma loaded with acetone vapours studied by optical emission spectroscopy, Midem Conference 2008 Proceedings, Amon, S ; Mozetič, M ; Šorli, I (ur.). Ljubljana : MIDEM, Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008. 235-238.

3. **Z. Kregar**, N. Glavan, N. Krstulović, S. Milošević. Spatial and Temporal OES Characterization of RF Inductively Coupled Plasma, 44th International Conference on Microelectronics, Devices and Materials and the Workshop on Advanced Plasma Technologies (Midem 2008) : Proceedings, Amon, S ; Mozetič, M ; Šorli, I (ur.). Ljubljana : MIDEM - Society for Microelectronics, Electronic Components and Materials, 2008. 219-222.

2. N. Čutić, N. Glavan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević. Transition phenomena and striations in inductively coupled radiofrequency plasma studied by optical emission spectroscopy, XXVIII International Conference on Phenomena in Ionized Gases, Proceedings, Schmidt, J. ; Šimek, M. ; Pekárek, S. ; Prukner, V. (ur.). Prag : Institute of Plasma Physics AS CR, v.v.i., 2007. 2060-2062.

1. N. Krstulović, N. Čutić, N. Glavan, **Z. Kregar**, S. Milošević. Characterization of cold plasmas for new materials preparation by optical spectroscopy methods, MIPRO 2007 30th Jubilee International Convention, Biljanović, Petar ; Skala, Karolj (ur.). Rijeka : Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics, 2007. 45-49.

Sažeci u zbornicima skupova

19. M. Bišćan, **Z. Kregar**, M. Orlić, M. Jelovica Badovinac, N. Orlić, S. Milošević. Effects of ambient gases on LIBS of metallic alloys, 18th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts, Kovač, Janez (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2013.

18. **Z. Kregar**, M. Bišćan, R. Zaplotnik, S. Milošević. Comparison of spectroscopic and catalytic probe characterization of afterglow and hydrogen plasma, 10th Frontiers in Low Temperature Plasma Diagnostics, Book of Abstracts. 2013.

17. **Z. Kregar**, M. Bišćan, R. Zaplotnik, S. Milošević. Spectroscopic and catalytic probe characterization of oxygen and hydrogen plasmas, 18th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts, Kovač, Janez (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2013.

16. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević. Spectroscopy of GaAs laser produced plasma, 14th Joint Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts, Radić, Nikola ; Milošević, Slobodan (ur.). Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 153-153.

15. **Z. Kregar**, M. Bišćan, S. Milošević, M. Mozetič, A. Vesel. Optical emission spectroscopy of plasma during treatment of polymers, 14th Joint Vacuum Conference - 12th European Vacuum Conference - 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society - 19th Croatian - Slovenian Vacuum Meeting, Book of abstracts, Radić, Nikola ; Milošević, Slobodan (ur.). Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2012. 89-89.

14. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Glavan Vukelić, S. Milošević. Analysis of CO emission spectra observed in plasmas, 18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techinque - Book of abstracts, Mozetič, Miran ; Vesel, Alenka (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2011. 26-26.

13. **Z. Kregar**, M. Bišćan, S. Milošević. Spectroscopy of cold plasmas during treatment of polymers under laser irradiation, 20th International Laser Physics Workshop, Book of Abstracts. Sarajevo : The University of Sarajevo, Sarajevo, Bosnia and Herzegovina, 2011.

12. **Z. Kregar**, M. Bišćan, S. Milošević, K. Eleršič, R. Zaplotnik, G. Primc, A. Vesel, U. Cvelbar, M. Mozetič. Optical Emission Characterization Of Extremely Reactive Oxygen Plasma During Treatment Of Graphite Samples, 18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Techinques, Book of abstracts, Mozetič, Miran ; Vesel, Alenka (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique, 2011. 49-49.

11. P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Bernstorff. Pulsed laser ablation of GaAs using nano pulse length, E-MRS 2010 Spring Meeting BOOK OF ABSTRACTS. Strasbourg, 2010.

10. P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Bernstorff. Ablacija GaAs primjenom nanosekundnih laserskih pulseva, Zbornik sažetaka 17. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika, Pivac, Branko (ur.). Zagreb, 2010.

9. **Z. Kregar**, O. Grulich, A. Mraček, U. Cvelbar, M. Mozetič. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF ammonia plasma, Zbornik sažetaka 17. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika, Pivac, Branko (ur.). Zagreb, 2010.

8. M. Bišćan, **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF methane plasma, 16th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstracts, Kovač, Janez , Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 14-14.

7. I. Capan, P. Dubček, M. Buljan, U. Desnica, R. Slunjski, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Milošević, N. Radić, H. Zorc, T. Betti, I. Zulim, B. Pivac. Nanostructures for the next generation semiconductor devices, Zbornik sažetaka, Croatian-Japanese

Workshop on Advanced Materials Science, Gumhalter, Branko , Tadić, Tonči (ur.). Zagreb, 2009.

6. **Z. Kregar**, N. Krstulović, N. Glavan Vukelić, S. Milošević. E - H mode transitions and hysteresis effects of inductively coupled RF water vapour plasma, 16th International Scientific meeting on vacuum science and technique, Book of Abstract, Kovač, Janez ; Mozetič, Miran (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Techniques, 2009. 26-26.

5. V. Negovetić Mandić, S. Milošević, **Z. Kregar**, N. Krstulović, Z. Tarle, V. Pandurić. Pretreatment of FRC Postec with Low-pressure Plasma, Journal of Dental Research, Vol. 88, Special Issue A. 2009.

4. V. Negovetić Mandić, S. Milošević, M. Ristić, **Z. Kregar**, V. Pandurić, Z. Tarle. Low-Pressure Hydrogen Plasma Etching of FRC Postec, CED-2009-Abstract book. 2009. 73-74.

3. **Z. Kregar**, N. Glavan, N. Krstulović, S. Milošević. Spektroskopija radio-frekventne induktivno vezane plazme vode, Zbornik sažetaka, 15. Međunarodni sastanak Vakuumska znanost i tehnika, Radić, Nikola , Capan, Ivana (ur.). Zagreb : Hrvatsko vakuumsko društvo, 2008. 16-16.

2. **Z. Kregar**, N. Krstulović, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of inductively coupled RF hydrogen plasma, Brijuni conference, Book of abstracts, Bosanac, Slobodan (ur.). Zagreb : Institut Ruđer Bošković, 2008. 28-28.

1. N. Glavan, N. Krstulović, **Z. Kregar**, S. Milošević. Optical emission spectroscopy of oxygen low-pressure inductively coupled plasma loaded by ethanol, methanol and acetone vapours, Zbornik Povzetkov 14. Mednarodni znanstveni sestanek Vakuumska znanost in tehnika, Šetina, Janez , Kovač, Janez (ur.). Ljubljana : Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2007. 18-18.

Zahvale

Zahvaljujem svome mentoru, dr. sc. Slobodanu Miloševiću, što mi je omogućio ulaz u svijet istraživanja i eksperimenta. Kroz cijelo vrijeme moje disertacije, njegovi savjeti, diskusije i ideje su unaprijeđivali i usmjeravali moj rad i formirali me kao znanstvenika.

Daljnje zahvale idu kolegama i prijateljima Dr. sc. Nikši Krstuloviću i dipl. inž. (titula vrijedi još dva dana) Marijanu Bišćanu, te od nedavno i mag. phys. Domagoju Kosu. Rad u labosu kao i pisanje članaka, sažetaka i doktorata bez njih niti bi bilo moguće, niti previše zanimljivo.

Sa strane Fizičkog odsjeka, moj rad je vodio i prof. dr. sc. Damir Veža, njegovi savjeti su uvijek bili dobrodošli, a njegova spremnost za pomoć mi je poznata još od fakultetskih dana.

Dr. sc. Mladen Movre je, kao član komisije, pripomogao izradi disertacije mnogim savjetima.

Posebno zahvaljujem kolegama iz Slovenije dr. Miranu Mozetiču, dr. Urošu Cvelbaru i dr. Roku Zaplotniku na vremenu, strpljenju, savjetima i opremi (i u Ljubljani i u Zagrebu).

Lista suradnika s kojima sam radio za vrijeme ove disertacije je dugačka, sa svakim je bilo ugodno i plodonosno surađivati, a neke suradnje tek počinju (dr. Alenka Vesel, inž. Gregor Primc, mag. Ondrej Grulich, dr. Andrew Das Arulsamy, dipl. inž. Nataša Glavan Vukelić, doc. dr. Sanja Ercegović Ražić, bacc. Jelena Peran).

Zahvaljujem i svim kolegama sa Instituta za fiziku, koji su mi tijekom rada pomogli savjetima, idejama i izradom opreme.

Velike zahvale idu mojoj obitelji, na svojoj podršci od početka školovanja do danas (a nije uvijek bilo lako ju pružiti).

Najveće zahvale za ovaj rad dugujem Gordani, bila je uz mene od davnih dana klasične mehanike, pa sve do dana mog doktorata i bila je moja kontinuirana snaga i podrška.