



UNIVERZITET U NOVOM SADU
FAKULTET TEHNIČKIH NAUKA



Nikola Bednar

SINTEZA METALNIH NANOČESTICA U GRANIČNOM SLOJU ELEKTROLITA I PLAZME

DOKTORSKA DISERTACIJA

Mentor:
Prof. dr Goran Stojanović

Novi Sad, 2014. godine



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	Монографска документација
Тип записа, ТЗ:	Текстуални штампани материјал
Врста рада, ВР:	Докторска дисертација
Аутор, АУ:	Никола Беднар
Ментор, МН:	Проф. др Горан Стојановић
Наслов рада, НР:	Синтеза металних наночестица у граничном слоју електролита и плазме
Језик публикације, ЈП:	Српски
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	
Година, ГО:	2014.
Издавач, ИЗ:	Ауторски репринт
Место и адреса, МА:	
Физички опис рада, ФО: <small>(поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)</small>	8 поглавља/116 страна/227 референци/14 табела/92 слике/0 прилога
Научна област, НО:	Електротехничко и рачунарско инжењерство
Научна дисциплина, НД:	Нанотехнологије
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Металне наночестице, нискотемпературна плазма, диелектрична баријерна пражњења
УДК	Монографска документација
Чува се, ЧУ:	Библиотека Факултета техничких наука, Универзитет у Новом Саду
Важна напомена, ВН:	
Извод, ИЗ:	<p>Металне наночестице спадају у наноматеријале са широким спектром примена у плазмоници, електроници, катализи и биомедицини. Развијене су бројне методе њихове фабрикације. У овој дисертацији представљена је могућност синтезе металних наночестица коришћењем једног новог метода, у којем се користи гранични слој електролита и плазме. Нискотемпературни јони из плазме се помоћу електричног поља уводе у електролит са прекурсорским материјалом. Овако уведени јони иницирају оксидо-редукционе реакције са прекурсором метала у нанометарски танком слоју на површини електролита.</p> <p>Развијен је генератор нискотемпературне плазме базиран на конфигурацији диелектричних баријерних пражњења. Урађена је његова карактеризација и мерење струје формираних реактивних јона. Метод је верификован на примеру наночестица сребра и платине.</p>
Датум прихватања теме, ДП:	12. 9. 2013.
Датум одбране, ДО:	
Чланови комисије, КО:	Председник: др Љиљана Живанов, ред. проф. Члан: др Владимир Срдић, ред. проф. Члан: др Миљко Сатарић, ред. проф. Члан: др Мирјана Дамњановић, ванр. проф. Члан: др Зоран Јакшић, науч. савет. Члан, ментор: др Горан Стојановић, ванр. проф.
	Потпис ментора



КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	Monograph documentation
Type of record, TR :	Textual printed material
Contents code, CC :	PhD thesis
Author, AU :	Nikola Bednar
Mentor, MN :	Prof. dr Goran Stojanović
Title, TI :	Synthesis of metallic nanoparticles in electrolyte-plasma interface
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	
Publication year, PY :	2014.
Publisher, PB :	Author reprint
Publication place, PP :	
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	8 chapters/116 pages/227 references/14 tables/92 figures/0 appendixes
Scientific field, SF :	Electrical and computer engineering
Scientific discipline, SD :	Nanotechnology
Subject/Key words, S/KW :	Metallic nanoparticles, nonthermal plasma, dielectric barrier discharges
UC	
Holding data, HD :	Library of the Faculty of Technical Sciences, University of Novi Sad
Note, N :	<p>Metallic nanoparticles are nanomaterials with wide range of applications in plasmonics, electronics, catalysis and biomedicine. Thus, a number of methods for their fabrication exist. In this dissertation a possibility of synthesis of metallic nanoparticles using a new method, which exploits an interface between plasma and electrolyte. By means of an electric field, low-temperature ions from plasma are introduced into the electrolyte with precursor material. The ions from plasma start redox reactions with metal precursor ions within a nanometer-thin layer on the surface of the electrolyte. Nonthermal plasma generator based on dielectric barrier discharges was developed and characterized. Currents of generated reactive ions were subsequently measured. The developed method was verified by synthesis of silver and platinum nanoparticles.</p>
Accepted by the Scientific Board on, ASB :	12. 9. 2013.
Defended on, DE :	
Defended Board, DB :	President: dr Ljiljana Živanov, full professor
	Member: dr Vladimir Srdić, full professor
	Member: dr Miljko Satarić, full professor
	Member: dr Mirjana Damjanović, associate professor
	Member: dr Zoran Jakšić, senior scientist
	Mentor: dr Goran Stojanović, associate professor
	Mentor's sign

Istraživanja prikazana u ovoj disertaciji urađena su na Katedri za elektroniku, Departmana za energetiku, elektroniku i telekomunikacije na Fakultetu tehničkih nauka u Novom Sadu, u okviru projekta TR-32016 finansiranog od strane Ministarstva prosvete i nauke Republike Srbije.

Eksperimentalni deo istraživanja koji je vršen na Institutu za senzore i aktuatore, Tehničkog univerziteta u Beču, urađen je u okviru projekta FP7-REGPOT-APOSTILLE.

Najiskrenije se zahvaljujem svom mentoru prof. dr Goranu Stojanoviću na podršci, usmeravanju i pomoći od samog početka mog naučno-istraživačkog rada, kao i na divnoj saradnji tokom doktorskih studija i rada na Katedri za elektroniku.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Jovanu Matoviću na pomoći i sugestijama tokom svih faza istraživanja, koje su doprinele uspešnoj realizaciji rada na ovoj disertaciji.

Od sveg srca se zahvaljujem svojoj porodici, a posebno mojoj Heleni na ogromnoj ljubavi, strpljenju i podršci.

Ovu disertaciju posvećujem svojim roditeljima Zlatku i Verici.

Autor

Izvod

Disertacija se bavi izučavanjem mogućnosti korišćenja niskotemperaturne (hladne) plazme u procesu sinteze materijala nanometarskih razmera. Niskotemperaturna plazma se u ovom slučaju koristi kao izvor reaktivnih jona koji učestvuju u reakcijama hemijske redukcije jona prekursorskog materijala do neutralnih metalnih nanočestica.

Za generisanje niskotemperaturne plazme korišćen je plazma generator zasnovan na dielektričnim barijernim pražnjenjima (DBP). Izvršena je elektrostatička simulacija nekoliko različitih geometrija DBP generatora, a potom i njihova izrada. Izrađena su tri DBP generatora, zasnovana na tri tipa geometrije elektroda i urađena je njihova karakterizacija. Takođe, izrađen je i izvor visokonaponskih impulsa, koji se koristi za napajanje DBP generatora.

Za izvlačenje reaktivnih niskotemperaturnih jona iz generisane plazme primenjeno je uniformno električno polje, pomoću treće elektrode postavljene paralelno sa DBP generatorom. Izmerene su struje jona iz plazme koji se kreću ka trećoj elektrodi, u zavisnosti od polarizacionog napona i položaja treće elektrode u odnosu na aktivnu elektrodu DBP generatora.

Konačna aparatura se dobija zamenom treće elektrode tečnim elektrolitom. Kako je „elektroda“ u ovom slučaju površina tečnosti, u tankom graničnom sloju plazme i elektrolita dolazi do interakcije jona izvučenih iz plazme sa jonima elektrolita, tj. oksido-redukcionih reakcija. Simulacijom je utvrđeno da joni iz niskotemperaturne plazme na ovaj način prodiru u elektrolit do dubine manje od nanometra, što je i eksperimentalno potvrđeno. Elektrolit se sastoji od prekursorskog materijala (metalne soli), površinski aktivne materije (surfaktanta) i rastvarača (u ovom slučaju voda). Konačno, korišćenjem razvijene metode sintetizovane su nanočestice srebra i platine i izvršena je njihova karakterizacija pomoću elektronske mikroskopije.

Abstract

In this dissertation the possibilities of using nonthermal plasma in the process of synthesis of nanomaterials were explored. Nonthermal plasma was used as a source of reactive ions, reaction of chemical reduction of precursor ions to neutral metal (nano)particles.

Plasma generator based on dielectric barrier discharges (DBD) was used to generate nonthermal plasma. Electrostatic simulation of several different geometries of DBD generators was carried out. Three DBD generators based on simulated geometries were fabricated. A pulsed high-voltage source for supplying the DBD generators was also constructed.

In order to extract reactive ions from nonthermal plasma, an additional electric field was created by introducing the third electrode polarized with uniform voltage in respect to the active electrode of DBD generator. The currents of ions traversing towards the third electrode, in respect to the applied polarizing voltage and position of the third electrode, were measured subsequently.

The apparatus is completed by replacing the third electrode with a liquid electrolyte. As the surface of the electrolyte acts as an “electrode”, the interaction (redox reactions) between plasma and electrolyte ions occurs in the thin plasma/electrolyte interface layer. Simulations showed that ions introduced in this manner penetrate into the electrolyte to sub-nanometer depths. The resulting spatial confinement of redox reactions opens the possibility to use the developed apparatus for the synthesis of nanomaterials.

The used electrolyte is composed of precursor material (metal salt), surface active agent and solvent. Finally, the developed method was used to synthesize silver and platinum nanoparticles, and electronic microscopy characterisation was carried out.

Sadržaj

1	Uvod	1
1.1	Tema disertacije	2
1.2	Organizacija disertacije.....	2
2	Metalne nanočestice	4
2.1	Osobine metalnih nanočestica.....	4
2.1.1	Geometrijska struktura i stabilnost	4
2.1.2	Fotoekscitacija i optička apsorpcija	7
2.1.3	Stabilnost nanočestica dispergovanih u tečnosti.....	13
2.1.3.1	Površinski aktivne materije – surfaktanti.....	15
2.2	Fabrikacija metalnih nanočestica.....	16
2.2.1	Fabrikacija iz gasne faze.....	16
2.2.2	Fabrikacija iz čvrste faze	16
2.2.3	Fabrikacija iz tečne faze.....	17
2.2.4	Depozicija i samo-raspoređivanje na površini.....	18
2.3	Primene metalnih nanočestica.....	18
2.3.1	Biomedicina	19
2.3.2	Konverzija energije.....	23
2.3.3	Kataliza	25
2.3.4	Elektronski uređaji	27
3	Niskotemperaturna plazma	30
3.1	Osobine niskotemperaturne plazme	30
3.1.1	Sudari čestica u plazmi	31
3.1.2	Električna pražnjenja na niskom pritisku.....	32
3.1.3	Električni proboj	34
3.1.3.1	Elektronske lavine.....	35
3.1.3.2	Taunsendov proboj.....	36
3.1.3.3	Mehanizam stvaranja varnice	37
3.1.4	Sprega elektromagnetskog polja i plazme	37
3.2	Niskotemperaturna plazma na atmosferskom pritisku.....	39
3.2.1	Koronarno pražnjenje.....	41
3.2.2	Plazma džet	42
3.2.3	Pražnjenje u mikro-šupljoj katodi (MHCD)	43
3.2.4	Dielektrično barijerno pražnjenje	44
3.2.4.1	Mehanizmi proboja u DBP	46
3.2.4.2	Sastav DBP plazme u vazduhu	50

3.3	Primene DBP niskotemperaturne plazme	51
4	Granični sloj plazme i elektrolita	56
4.1	Sinteza nanočestica upotrebom interfejsa plazma-elektrolit.....	57
4.2	Metod sinteze metalnih nanočestica u ovoj disertaciji	60
5	Modelovanje i simulacija.....	62
5.1	Kretanje jona izvučenih iz plazme	62
5.1.1	Energija jona u električnom polju.....	62
5.1.2	Prodor niskotemperaturnih jona u elektrolit	63
5.2	Elektrostatička simulacija	68
5.2.1	Metod konačnih elemenata - FEM.....	68
5.2.2	Elektrostatička simulacija površinskih DBP generatora.....	70
6	Fabrikacija aparature za nanosintezu	74
6.1	Izbor tehnologije za izradu DBP generatora.....	74
6.2	Fabrikacija DBP generatora.....	76
6.3	Visokonaponski impulsni izvor napajanja	79
6.4	Karakterizacija generatora niskotemperaturne plazme	81
6.4.1	Električna karakterizacija.....	81
6.4.2	Termalna karakterizacija.....	84
6.5	Merenje struje izvučenih jona.....	85
6.5.1	Uticaj relativne vlažnosti vazduha	89
6.5.2	Uticaj protoka vazduha	90
6.6	Izrada reaktora za nanosintezu.....	90
7	Rezultati i diskusija.....	92
7.1	Potvrda metode	92
7.2	Sinteza metalnih nanočestica	93
7.2.1	Sinteza nanočestica srebra	94
7.2.2	Sinteza nanočestica platine	95
7.3	Karakterizacija uzoraka nanočestica.....	95
7.4	Moguća unapređenja.....	99
8	Zaključak.....	101
	Literatura.....	103

Spisak slika

Slika 2.1. Nanočestica od 561 atoma sa FCC kristalnom strukturom [3].....	5
Slika 2.2. Kontinualno smanjenje energije nanočestica u zavisnosti od veličine. Lokalni minimumi se javljaju pri popunjenim atomskim ljuskama.	6
Slika 2.3. Temperatura topljenja klastera zlata u zavisnosti od njihovog prečnika D [5]	7
Slika 2.4. Ilustracija interakcije svetlosti (elektromagnetnog talasa) sa metalnom nanočesticom. Električno polje uzrokuje pomeranje provodnih elektrona, koji se akumuliraju na površini nanočestice, formirajući električni dipol.	8
Slika 2.5. Dijagram poprečnog preseka prigušenja (σ_{ext}) u funkciji talasne dužine svetlosti pri kojoj se javlja plazmonska rezonanca i materijala nanočestica. Veličina nanočestica je 10 nm, medijum je vazduh. Vrednost σ_{ext} srebra skalirana je 20x, zbog lakše vizuelne prezentacije [8].	9
Slika 2.6. Električno polje i raspodela naelektrisanja na površini metalne nanočestice čije su dimenzije (gore) mnogo manje i (dole) reda veličine talasne dužine svetlosti.....	10
Slika 2.7. Apsorpcioni spektar nanočestica srebra u zavisnosti od njihovog prečnika [13]	10
Slika 2.8. a) Ilustracija akumulacije naelektrisanja na nanoštapićima za longitudinalne i transferzalne površinske plazmone, b) apsorpcioni spektar nanoštapića zlata za različite vrednosti odnosa dimenzija duž dve koordinate (od 1:1 do 5:1) [8]	11
Slika 2.9. Promena apsorpcionog spektra nanočestica srebra veličine 50 nm u zavisnosti od sredine u kojoj se nalaze, ilustrovana promenom poprečnog preseka prigušenja (σ_{ext}) [13].....	12
Slika 2.10. Energija interakcije u zavisnosti od rastojanja između čestica u disperziji.....	14
Slika 2.11. Šematski prikaz a) elektrostatičke i b) steričke stabilizacije dispergovanih metalnih nanočestica	14
Slika 2.12. Jedan od najstarijih sačuvanih primera upotrebe nanočestica zlata – Likurgov pehar (400. godina N.E.) pri a) reflektovanom i b) transmitovanom svetlošću [52]	19
Slika 2.13. Metodi za konjugaciju oligonukleotida sa nanočesticama zlata [58].....	20
Slika 2.14. Različite tehnike za vizuelizaciju ćelija obeleženih nanočesticama zlata [57]	20

Slika 2.15. Strategija DNK sekvenciranja korišćenjem metalnih nanočestica. a) konjugacija nanočestica sa oligonukleotidom nepoznate sekvence, b) površina za prepoznavanje sa serijama oligonukleotida poznatih sekvenci, c) vezivanje konjugovanih sistema za oligonukleotide sa komplementarnom sekvencom.....	20
Slika 2.16. Termoliza ćelije izvršena posredstvom nanoštapića zlata. a) Ćelije raka sa vezanim nanoštapićima zlata (crveno) za ćelijsku membranu. b) Laserskom iradijacijom dolazi do zagrevanja nanoštapića i razaranja ćelijske membrane, na šta ukazuje žuta boja (etidijum bromid) c,d) Zdrave ćelije nisu vezale nanoštapiće zlata i nisu pretrpele razaranje usled zračenja [61]...	21
Slika 2.17. Multifunkcionalni nanosistem za isporuku leka.....	22
Slika 2.18. Uloga kiseonika i liganada u antibakterijskoj aktivnosti Ag nanočestica.....	23
Slika 2.19. Evolucija interakcije između bakterije (<i>Staphylococcus aureus</i>) i Ag nanočestica. U početnoj fazi a) nanočestice se vezuju za ćelijski zid bakterije, na mestima koja su bogata negativno naelektrisanim funkcionalnim grupama. Posle nekog vremena b) nanočestice prodiru u ćeliju, ili u nekim slučajevima c) nanočestice vezane za ćelijski zid razaraju membranu i uzrokuju prolivanje ćelijske plazme [72].....	23
Slika 2.20. a) Šematski prikaz fotonaponske ćelije. Apsorpcija svetlosti u blizini p-n spoja izaziva eksitacija elektrona i separaciju naelektrisanja. Ukoliko se eksiton formira daleko od p-n spoja, postoji velika mogućnost rekombinacije. Ilustracija procesa povećanja efikasnosti pomoću metalnih nanočestica b) rasejanjem fotona i c) lokalnog pojačanja el. polja [80].	24
Slika 2.21. Tipični pozadinski plazmotski reflektor tankoslojne fotonaponske ćelije	25
Slika 2.22. SEM mikrograf niza nanotuba TiO ₂ a) pre i b) posle deponovanja Au nanočestica prečnika oko 2 nm na površinu zida nanotuba. Linija razmere je 200 nm [86].	25
Slika 2.23. AFM mikrograf Au nanočestica deponovanih na ultratankom polikristalnom TiC filmu. Na desnoj strani je šematski prikaz reakcije oksidacije CO pomoću Ag nanočestice [87].	26
Slika 2.24. Šematski prikaz sloja multifunkcionalnog katalizatora kojeg čine nanočestice Pt na ugljeničnoj podlozi pomešane sa nanočesticama oksida nekog od prelaznih metala (TMO). Elektroni nisu prikazani na slici [89].....	27
Slika 2.25. SEM mikrografi Ag nanočestica prečnika 100 nm deponovanih na Si supstrat a) sušenih na sobnoj temperaturi, b) sinterovanih na 150 °C tokom 5 min, c) sinterovanih na 150 °C tokom 3h [90].....	28

Slika 2.26. Zavisnost provodljivosti srebrnog filma dobijenog sinterovanjem nanočestica srebra u obliku provodnog mastila u zavisnosti od temperature sinterovanja [90].....	28
Slika 2.27. Struktura i SEM mikrograf molekularnog tranzistora, baziranog na dva molekula antitela, sa konjugovanim Au nanočesticama (interfejs sa sorsom i drejnom) i CdSe nanočesticom (zeleno) koja omogućava gejtovanje kola apsorpcijom fotona [91]	29
Slika 3.1. Šema elektronske cevi sa sniženim pritiskom.....	33
Slika 3.2. Naponsko-strujna karakteristika električnog pražnjenja sa DC pobudom na sniženom pritisku	34
Slika 3.3. Ilustracija elektronske lavine prilikom proboja.....	35
Slika 3.4. Pašanova kriva za nekoliko gasova– zavisnost probojnog napona od proizvoda pritiska i rastojanja između elektroda (pd) [94]	37
Slika 3.5. Načini napajanja plazma reaktora: a) direktna sprega, b) induktivna sprega korišćenjem feritnog jezgra, c) induktivni kalem, d) spiralni induktivni kalem, e) kapacitivna sprega, f) talasovod [96].....	38
Slika 3.6. Temperature elektrona i gasa u plazmi kao funkcija pritiska [98]	40
Slika 3.7. a) Šematski prikaz konfiguracije koronarnog pražnjenja; b) fotografija korone [100]	41
Slika 3.8. Šematski prikaz plazma džet konfiguracije i fotografija plazma džeta [99] ...	42
Slika 3.9. a) Geometrija reaktora sa šupljom katodom; b) fotografija MHCD matrice u argonu i odgovarajući poprečni presek upotrebljenog generatora [108].....	43
Slika 3.10. Osnovne konfiguracije DBP reaktora: a) zapreminska, b) površinska i c) koplanarna	44
Slika 3.11. Raspored filamentarnih mikropražnjenja u DBP kroz prozirnu elektrodu [124]	46
Slika 3.12. Ilustracija poremećaja električnog polja usled pojave remanentnog naelektrisanja mikropražnjenja; a) formiranje strimera, b) mikro-kanal i remanentno naelektrisanje, c) superpozicija električnog polja remanentnog naelektrisanja i spoljašnjeg električnog polja, koje je povećano na katodnoj strani, a smanjeno na strani anode.....	47
Slika 3.13. Oblici strujnog i naponskog signala DBP u filamentarnom modu u N_2	49
Slika 3.14. Oblici strujnog i naponskog signala homogenog (difuznog) DBP u N_2	49
Slika 3.15. Različiti modovi DBP u He na atmosferskom pritisku pri frekvencijama napajanja a) 20 kHz - difuzni, b) 60 kHz – filamentarni mod [129].....	49

Slika 3.16. Dijagram primarnih hemijskih reakcija u vazdušnoj plazmi, do kojih dolazi nakon udara elektrona u molekule O ₂ i N ₂	51
Slika 3.17. Industrijski generator ozona baziran na DBP [143]	52
Slika 3.18. Merenje ugla kvašenja PTFE supstrata a) pre (128,4°) i b) posle tretiranja DBP plazmom (39,4°) [162]	53
Slika 3.19. Površina poliiimida a) pre i b) posle tretiranja DBP plazmom [163].....	54
Slika 3.20. Primer ink-džet štampe na poliiimidu a) pre i b) posle hidrofobne modifikacije površine [163]	54
Slika 3.21. Poprečni presek asimetričnog površinskog DBP sa prikazanim približnim indukovanim tokom vazduha	55
Slika 3.22. Demonstracija sprečavanja turbulentnog toka vazduha upotrebom DBP plazma aktuatora na gornjoj površini aerodinamičkog profila; a) turbulencija sa ugašenim aktuatorom; b) po uključenju aktuatora, tok gasa se ponovo „lepi“ za površinu [172]......	55
Slika 3.23. Primena DBP plazme za terapijsko tretiranje kože [176].....	55
Slika 4.1. Šematski prikaz aparature za ispitivanje interfejska plazme i elektrolita. Koncentracija H ⁺ jona u elektrolitskom rastvoru u zavisnosti od vremena tretiranja plazmom i početne pH vrednosti rastvora [184].....	57
Slika 4.2. Aparatura za sintezu Pt nanočestica korišćenjem vodonične plazma-džet konfiguracije, b) sintetizovane Pt nanočestice [185].....	58
Slika 4.3. Korišćenje difuzne plazme u vakuumu i jonskih tečnosti kao elektrolita za sintezu Au nanočestica [186]	58
Slika 4.4. DBP plazma-džet konfiguracija korišćena u [190]	59
Slika 4.5. levo) Aparatura za sintezu nanočestica korišćenjem plazma-džet konfiguracije i desno) uzorci sintetizovanih nanočestica [191]	59
Slika 4.6. Poprečni presek aparature za nanosintezu razvijene u ovoj disertaciji	61
Slika 5.1. Kretanje pozitivnog i negativnog naelektrisanja u uniformnom električnom polju između dve paralelne ploče	62
Slika 5.2. Primer rezultata simulacije pomoću SRIM softvera: simulacija pređenog puta atoma azota energije 10 eV u vodi, usmerenog u pravcu normale na površinu tečnosti.....	67
Slika 5.3. Rezultati simulacije dubine prodiranja atoma različitih elemenata u vodenu sredinu	67
Slika 5.4. Primer diskretizacije dvodimenzionalnog elektrostatičkog modela na konačne elemente	71

Slika 5.5. Raspodela jačine električnog polja duž poprečnog preseka simuliranih generatora #1, #2 i #3	72
Slika 5.6. Oblasti u blizini aktivnih elektroda simuliranih DBP generatora 1, 2 i 3 u kojima može doći do dielektričnog proboja gasa	73
Slika 6.1. Šematski prikaz kapilarnih mikropražnjenja pomoću porozne dielektrične barijere	74
Slika 6.2. a) Mikroskopska slika porozne dielektrične barijere dobijene delimičnim sinterovanjem staklenih kuglica, b) izgled aparature za nanosintezu sa generatorom sa poroznom dielektričnom barijerom	75
Slika 6.3. DBP generator sa štampanom Ag elektrodom. a) maska aktivne elektrode. b) DBP generator posle nekoliko minuta rada. Na desnoj strani elektrode se vidi postepena degradacija usled erozije.	76
Slika 6.4. Maske za izradu aktivne (crna) i kontra-elektrode (siva) generatora 1 (levo) i generatora 2 (desno)	77
Slika 6.5. Izmerene kapacitivnosti DBP generatora	78
Slika 6.6. Komparativni prikaz fabrikovanih plazma generatora #1, #2 i #3, u isključenom (gore) i uključenom (dole) stanju.....	78
Slika 6.7. Uprošćena električna šema izvora impulsnog visokog napona.....	79
Slika 6.8. Oblici visokonaponskih impulsa bez priključenog opterećenja na različitim radnim frekvencijama a) 10 kHz, b) 20 kHz i c) 50 kHz	80
Slika 6.9. Vršne vrednosti visokonaponskog impulsa u zavisnosti od frekvencije	81
Slika 6.10. Povezivanje aparature za električnu karakterizaciju	82
Slika 6.11. Oblik strujnih pražnjenja kroz generatore a) 1, b) 2 i c) 3	83
Slika 6.12. Oblik strujnih pražnjenja (sa prikazanim tragovima svih strimera u toku poslednje sekunde) kroz generatore a) 1, b) 2 i c) 3.....	83
Slika 6.13. Uticaj promene amplitude napona na oblik strujnih pražnjenja generatora 2: a) 2 kV, b) 4 kV, c) 6kV, d) 7,5 kV	83
Slika 6.14. Uticaj promene amplitude napona na oblik strujnih pražnjenja generatora 3: a) 2 kV, b) 4 kV, c) 6kV, d) 8 kV.....	83
Slika 6.15. Termalne slike plazma generatora #1, #2 i #3 posle 2 minuta rada	84
Slika 6.16. Krive zagrevanja fabrikovanih plazma generatora tokom prva 4 minuta rada	85
Slika 6.17. Poprečni presek konfiguracije za merenje anjonskih i katjonskih struja	85
Slika 6.18. Uporedni prikaz gustine jonskih struja u zavisnosti od primenjenog DC napona i rastojanja između DBP generatora i treće elektrode za: generator	

#1 a) anjonske i b) katjonske struje; generator #2 c) anjonske i d) katjonske struje; generator #3 e) anjonske i f) katjonske struje.....	86
Slika 6.19. Ilustracija razlike strujnih karakteristika na različitim rastojanjima d , pri čemu je opseg vrednosti primenjenog jednosmernog električnog polja ista u svim slučajevima	88
Slika 6.20. Gustina jonske struje u zavisnosti od rastojanja između DBP generatora #1 i treće elektrode	89
Slika 6.21. Uticaj promene relativne vlažnosti vazduha na vrednosti gustine jonskih struja DBP generatora #1, pri rastojanju $d=3$ mm.....	89
Slika 6.22. Uticaj uspostavljanja protoka vazduha u procepu između DBP generatora i treće elektrode na gustinu jonske struje. Pri merenju je korišćen DBP generator #1, a širina procepa je $d=3$ mm	90
Slika 6.23. a) Posuda nanoreaktora sa naparenom Cr/Au elektrodom, b) montirani DBP generator #1 na vrhu posude reaktora.....	91
Slika 7.1. Tanki film srebra formiran na površini elektrolita	92
Slika 7.2. Struktura korišćenih surfaktanata: Triton X-100 i NaDDBS	94
Slika 7.3. Korišćeni uređaj za skenirajuću elektronsku mikroskopiju.....	96
Slika 7.4. Uzorci fabrikovanih nanočestica srebra pripremljeni za mikroskopiju.....	96
Slika 7.5. Fabrikovani uzorci (1-4) nanočestica srebra (prema tabeli 7.2) i odgovarajuće raspodele čestica po veličini	97
Slika 7.6. Rezultati SEM analize nanočestica platine.....	98
Slika 7.7. Sintetizovane čestice platine u obliku prizmi.....	99

Spisak tabela

Tabela 2.1. Odnos između prečnika nanočestice zlata, broja atoma i procenta površinskih atoma u nanočestici. Prečnik atoma zlata je $d=288$ pm [3].	5
Tabela 2.2. Neka od redukcionih sredstava pogodna za korišćenje u sintezi nanočestica Au, Ag i Cu, i karakteristike odgovarajućih reakcija.	17
Tabela 3.1. Osnovne vrste sudara u plazmi.	31
Tabela 3.2. Tipične vrednosti parametara atmosferske niskotemperaturne plazme dobijene pomoću različitih vrsta plazma generatora.	45
Tabela 3.3. Tipične karakteristike mikropražnjenja u DBP generatoru sa procepom od 1 mm na atmosferskom pritisku [124].	47
Tabela 3.4. Gustina elektrona u različitim tipovima plazme.	50
Tabela 5.1. Srednje vrednosti kinetičke energije jona dobijene usled ubrzanja uniformnim električnim poljem E , u trenutku dodira sa površinom elektrolita.	65
Tabela 5.2. Uporedni prikaz mase i veličine atoma korišćenih u simulaciji.	66
Tabela 5.3. Dielektrične osobine materijala za izradu dielektrične barijere	70
Tabela 5.4. Podaci o simuliranim DBP plazma generatorima.	73
Tabela 6.1. Podaci o fabrikovanim DBP plazma generatorima.	78
Tabela 6.2. Odnos gustine struja pozitivnih i negativnih jona fabrikovanih DBP reaktora.	88
Tabela 7.1. Neki od metala pogodni za korišćenje u razvijenoj metodi i odgovarajućeg prekursorskog jedinjenja.	93
Tabela 7.2. Fabrikovani uzorci nanočestica srebra i parametri sinteze.	94

Spisak skraćenica

- AMU – jedinica atomske mase (*atomic mass unit*)
- APPJ – atmosferski plazma džet (*atmospheric pressure plasma jet*)
- CMC – kritična koncentracija micela (*critical micelle concentration*)
- CVD – hemijska parna depozicija (*chemical vapor deposition*)
- DBP – dielektrična barijerna pražnjenja
- DLS – dinamičko rasejanje svetla (*dynamic light scattering*)
- DNK – dezoksiribonukleinska kiselina
- EBL – litografija elektronskim snopom (*electron beam lithography*)
- FEM – metod konačnih elemenata (*finite element method*)
- FIB – fokusirani jonski snop (*focused ion beam*)
- MHCD – pražnjenje kroz mikro-šuplju katodu (*micro-hollow cathode discharge*)
- MOSFET – metal-oksidi-poluprovodnik tranzistor sa efektom polja (*metal-oxide-semiconductor field effect transistor*)
- NaDDBS – natrijum dodecil benzen sulfonat
- PCB – štampana ploča (*printed circuit board*)
- PECVD - hemijska parna depozicija potpomognuta plazmom (*plasma enhanced chemical vapor deposition*)
- PMMA – polimetil metakrilat
- PTFE - politetrafluoroetilen
- PVA – polivinil alkohol
- PVP – polivinil pirolidin
- RH – relativna vlažnost (*relative humidity*)
- SEM – skenirajuća elektronska mikroskopija
- TEM – transmisiona elektronska mikroskopija
- TEOS – tetraetil ortosilikat

Napomena: Kurzivom su obeleženi pojmovi preuzeti iz engleskog jezika, dok su masnim slovima u tekstu i jednačinama obeležene vektorske fizičke veličine.

1 Uvod

Interesovanje za oblast nanotehnologija je u naglom porastu i u poslednjih par decenija ova naučna oblast predmet je velikog broja istraživanja. Nanotehnologije se bave proučavanjem funkcionalnih materijala i sistema veoma malih dimenzija ($< 10^{-6}$ m). Na ovim rastojanjima prestaju da važe zakoni klasične fizike i dolaze do izražaja kvantno-mehanički fenomeni, tako da se osobine objekata nanometarskih dimenzija znatno razlikuju od makroskopskih. Usled toga, manipulacijom materije na molekularnom nivou upotrebom kvantnih fizičkih i hemijskih efekata otvaraju se velike mogućnosti primena u medicini (isporuka lekova, nove tehnike dijagnoze i terapije), elektronici (memorije, optoelektronski i poluprovodnički uređaji, kvantni računari, fleksibilna elektronika, nanofotonika, spintronika, dalja miniturizacija čipova), energetici (solarne ćelije, baterije, gorivne ćelije), očuvanju životne sredine (hemijski senzori, katalizatori), građevini (novi građevinski materijali), proizvodima široke potrošnje (tekstil, kozmetika) i drugim oblastima.

Kako bi sve ove primene mogle da se realizuju, najpre je potrebno obezbediti efikasnu proizvodnju nanomaterijala specifičnih oblika, veličina i fizičkog sastava. Nanomaterijali poseduju jednu ili više dimenzija u nanometarskoj razmeri, tako da se po broju redukovanih dimenzija razlikuju 0-D strukture (nanočestice, kvantne tačke i kavezi), 1-D strukture (nanožice, nanotube) i konačno 2-D strukture (nanometarski filmovi i nanomembrane). Takođe, i neke kompozitne 3-D strukture, sa česticama ili porama nanometarskih veličina, mogu se smatrati nanomaterijalima.

Iako nanotehnologije predstavljaju relativno mladu naučnu disciplinu, istraživanja vezana za objekte ovako malih razmera imaju dužu istoriju. Još se Faradej (*Michael Faraday*) bavio istraživanjem koloidalnih čestica zlata, što je objavljeno u radu iz 1857. godine [1]. Motivacija ovog istraživanja bila je iznenađujuća crvena boja čestica zlata (korišćenih za dekoraciju stakla u crkvama), za razliku od uobičajene dobro poznate žute boje zlata. Ipak, tek je razvoj instrumenata koji su omogućili proučavanje sistema na atomskom nivou doveo do pojave nanotehnologije kao nove naučne oblasti.

Predavanje poznatog američkog teorijskog fizičara Ričarda Fejnmana (*Richard Feynman*) održano na Kaltek univerzitetu 1959. godine pod nazivom “*There’s Plenty of Room at the Bottom*” bavi se razmatranjem mogućnosti direktne manipulacije pojedinačnih atoma putem novog pristupa hemijske sinteze kakva tada nije postojala [2]. Ovaj govor se smatra začetkom nanotehnologije, pošto je izneo sasvim nove ideje, od kojih su neke i danas aktuelne i koje se smatraju „svetim gralom“ nanotehnologije (poput nanorobota i sinteze bilo kojeg makro-objekta manipulacijom gradivnih atoma i molekula).

1.1 Tema disertacije

Tema disertacije je izučavanje mogućnosti korišćenja niskotemperaturne (hladne) plazme kao izvora jona koji učestvuju u procesu sinteze materijala nanometarskih razmera. U ovom istraživanju obuhvaćene su dve aktuelne oblasti: nanočestice metala i niskotemperaturna plazma. Primena tehnologije niskotemperaturne plazme je u poslednjih par decenija veoma zastupljena u različitim disciplinama. Napredak elektronske industrije ne bi bio moguć bez industrijskih procesa baziranih na niskotemperaturnoj plazmi. Međutim, korišćenje ove tehnologije u sintezi nanomaterijala proučavano je do sada samo u nekoliko pionirskih radova, koji će biti predstavljeni u poglavlju 4.1.

Tokom rada na doktorskoj disertaciji rešavani su problemi iz relativno širokog kruga naučnih disciplina, kao što su: fizika plazme, fizička hemija, elektronika i nanotehnologija. Bilo je potrebno savladavanje i korišćenje različitih metoda iz ovih naučnih disciplina. Stoga uvodna razmatranja i pregled literature daju uvid u sve oblasti relevantne za uspešno planiranje i izvođenje eksperimenata.

Kako je disertacija u oblasti tehnično-tehnoloških nauka, rad je uravnoteženo raspoređen između teorijskog i eksperimentalnog. Predloženi metod sinteze nanočestica je uspešno korišćen u procesu sinteze nanočestica srebra i platine. Ipak, ostaje još mnogo mesta za buduća istraživanja na dobijanju drugih nanomaterijala, koja prevazilaze okvire ove disertacije.

Disertacija se zasniva sledećoj hipotezi koja će biti diskutovana i eksperimentalno potvrđena:

- Joni niske energije izvučeni pomoću električnog polja iz oblaka niskotemperaturne plazme i usmereni ka površini elektrolita interaguju sa molekulima rastvorenih soli kroz heterogene reakcije. Dubina prodora ubačenih jona ograničena je njihovom upadnom energijom i ne prelazi 1 nm, stvarajući tako pogodnu platformu za sintezu objekata nanorazmera.

1.2 Organizacija disertacije

Disertacija je organizovana u osam poglavlja.

U prvom poglavlju data su uvodna razmatranja, predstavljena je tema disertacije i osnovna hipoteza.

Drugo poglavlje bliže opisuje metalne nanočestice. Ukratko su opisane njihove najznačajnije osobine, metode fabrikacije i primene. Opisane su prednosti i mane navedenih metoda za sintezu metalnih nanočesticama, kako bi se mogle uporediti sa razvijenim metodom u okviru ove disertacije.

Kako se disertacija bazira na sintezi metalnih nanočestica upotrebom jona iz niskotemperaturne plazme, drugo poglavlje detaljnije opisuje niskotemperaturnu plazmu.

Prikazani su fizički mehanizmi koji se odvijaju u stanju plazme, kao i struktura sastojaka u plazmi. Akcenat je stavljen na opisu niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku, vrstama reaktora i primeni niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku. Detaljnije su opisani generatori plazme na bazi dielektričnih barijernih pražnjenja, kao jedna od najjednostavnijih konfiguracija generatora niskotemperaturne plazme, koja je korišćena u eksperimentalnom delu disertacije.

Četvrto poglavlje opisuje heterogene fizičko-hemijske reakcije koje se odigravaju pri interakciji elektrolita i niskotemperaturne plazme i objašnjeni su metodi primenjeni u procesu nanosinteze. Predstavljena su nova istraživanja vezana za ovu problematiku i posebno je obrazložena novina ove metode u odnosu na postojeće metode bazirane na sličnom principu. Kako drugo, treće i četvrto poglavlje spadaju u teorijski deo disertacije, u njima je dat obiman prikaz korišćene literature.

Peto poglavlje opisuje modelovanje i simulaciju, koji su izvršeni pre pristupanju eksperimentalnom delu rada. Simulirana je interakcija niskotemperaturnih jona iz plazme sa elektrolitom, koja je osnova razvijene metode. Takođe, izvršena je i elektrostatička simulacija generatora niskotemperaturne plazme, kako bi se odredili njihovi optimalni geomertijski parametri, pre izrade aparature.

U šestom poglavlju opisan je eksperimentalni deo rada na disertaciji. Opisana je izrada i karakterizacija (električna i termalna) generatora niskotemperaturne plazme. Takođe, izmerene su i struje niskotemperaturnih jona koji se izvlače iz plazme.

U sedmom poglavlju prikazana je primena razvijene aparature za sintezu metalnih nanočestica. Potvrda metode izvršena je sintezom nanočestica srebra i platine. Prikazana je analiza nekoliko sintetizovanih uzoraka nanočestica.

Osmo poglavlje iznosi zaključke vezane za rad na disertaciji, dalje moguće primene i kasnija poboljšanja.

2 Metalne nanočestice

Pod pojmom nanočestice ili nanoklastera podrazumevaju se objekti čije su dimenzije u rasponu od 1-100 nm. U principu, bilo kakav skup međusobno vezanih atoma čije su dimenzije u navedenoj razmeri može se smatrati nanočesticom. Nanočestice mogu biti izgrađene od većeg broja elemenata iz periodnog sistema. U zavisnosti od vrste elemenata nanočestice se mogu klasifikovati kao: metalne, poluprovodničke, nanočestice neorganskih i organskih jedinjenja. Zbog svog značaja, ugljenični nanoklasteri se obično prikazuju kao posebna klasa nanočestica koja obuhvata fullerene (C_{60}) i nanotube.

Ukoliko sadrže atome samo jednog hemijskog elementa, nanočestice se nazivaju homogenim. Sa druge strane, heterogene nanočestice su sačinjene od različitih elemenata periodnog sistema. U zavisnosti od naelektrisanja, nanočestice se mogu klasifikovati na neutralne ili naelektrisane (pozitivno ili negativno).

U ovom poglavlju biće opisane važne osobine homogenih neutralnih metalnih nanočestica, načini njihove fabrikacije, kao i značajnije primene.

2.1 Osobine metalnih nanočestica

Čestice nanometarskih dimenzija predstavljaju prelazni stepen između pojedinačnih atoma/molekula i makroskopskih objekata. One poseduju osobine, različite od makroobjekata sačinjenih od istog materijala. U nastavku će biti opisane specifične strukturne i optičke osobine metalnih nanočestica, koje zavise od njihovih dimenzija. Pošto se veliki broj primena metalnih nanočestica bazira na plazmonskoj rezonanci, u nastavku je data i pojednostavljena teorija plazmonske rezonance, kako bi se omogućilo lakše praćenje disertacije.

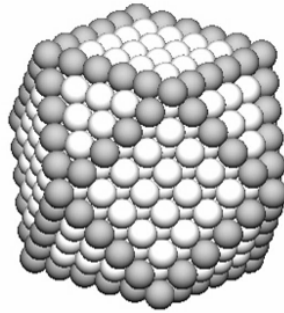
2.1.1 Geometrijska struktura i stabilnost

Najjednostavniji model koji se koristi za opis veličine nanočestica je model kapi tečnosti (*liquid drop model*). Zanimaruje se unutrašnja struktura čestice i pojednostavljeno se predstavlja kao sfera poluprečnika R . Za potrebe ovog modela se koristi poluprečnik najmanje primitivne ćelije r_s (*Wigner-Seitz radius*), tj. poluprečnik sfere čija je zapremina V jednaka zapremini koju zauzima jedan atom u zapreminskom materijalu [3]. Ako je zapremina nanoklastera jednaka NV , gde je N broj atoma u čestici, lako se dobija da je

$$R = N^{1/3} r_s. \quad (2.1)$$

Metalne nanočestice obično poseduju istu kristalnu strukturu kao i kristalna rešetka tog metala u makroskopskoj razmeri. Npr. nanočestice bakra imaju tendenciju da obrazuju površinski centriranu kristalnu strukturu (*face-centered cubic – FCC*), kao što je

prikazano na slici 2.1. Ovo je gusto pakovana struktura koja maksimizuje broj najbližih suseda (12), kao i energiju međuatomske veze. Međutim, geometrijska struktura nanočestica veoma malih dimenzija (nekoliko nanometara) je zavisna od broja atoma u čestici i pojavljuju se odstupanja od kristalne strukture, kako bi nanočestica obrazovala geometrijsku strukturu minimalne energije. Npr. nanočestice bakra sa 55 i 147 atoma formiraju savršenu ikosaedarsku strukturu.



Slika 2.1. Nanočestica od 561 atoma sa FCC kristalnom strukturom [3]

Eksperimentalno je uočeno da su nanočestice određenih dimenzija, usled svoje izražene stabilnosti, zastupljenije od drugih. Ovo se može objasniti modelom geometrijskih ljuski i tendencijom svakog fizičkog sistema da zauzme stanje sa minimalnom energijom. Prema ovom modelu pri porastu broja atoma u nanočestici oni obrazuju koncentrične ljuske, pri čemu svaki novi sloj atoma (ljuska) poseduje sve veći broj atoma. Stabilne strukture su one u kojima atomi obrazuju popunjene geometrijske ljuske. Brojevi atoma koji obrazuju nanočestice ovako stabilne strukture nazivaju se „magični brojevi“. U tabeli 2.1 prikazan je odnos prečnika nanočestice zlata, broja atoma i procenta površinskih atoma u nanočestici, pri popunjenim ljuskama [4]. Prečnik nanočestice iznosi $(2n-1)d$, gde je n broj popunjenih ljuski, a d rastojanje između središta najbližih suseda u kristalnoj rešetki.

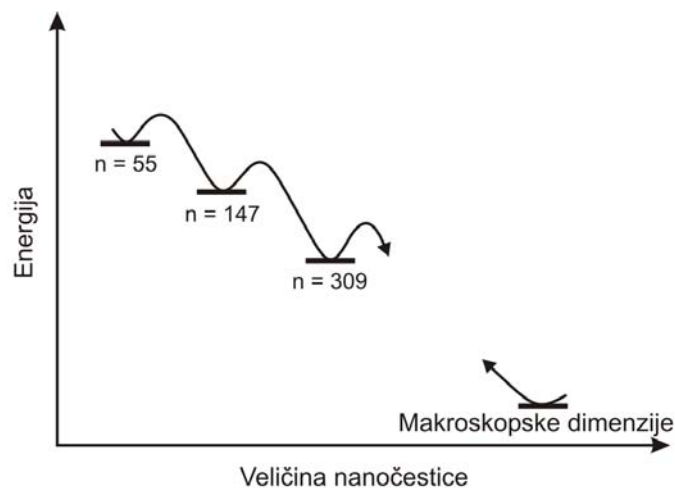
Tabela 2.1. Odnos između prečnika nanočestice zlata, broja atoma i procenta površinskih atoma u nanočestici. Prečnik atoma zlata je $d=288$ pm [4].

Ljuska	Prečnik (nm)	Broj atoma	Površinski atomi	% atoma na površini
1	0,288	1	1	100
2	0,864	13	12	92,3
3	1,44	55	42	76,4
4	2,01	147	92	62,6
5	2,59	309	162	52,4
6	3,16	561	252	44,9
7	3,74	923	362	39,2
8	4,32	1415	492	34,8
9	4,89	2057	642	31,2
10	5,47	2869	812	28,3
25	14,1	$4,9 \cdot 10^4$	5083	23,8
50	28,5	$4,04 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^4$	5,9
199	57,3	$3,28 \cdot 10^6$	$9,8 \cdot 10^4$	3,0

Kao što se vidi iz tabele 2.1, udeo površinskih atoma se dramatično povećava smanjenjem veličine čestice. U nanočestici veličine 3 nm oko 45% atoma su na površini, dok je kod nanočestice veličine 1 nm ovaj procenat čak 76%.

Atomi na površinama materijala poseduju veću potencijalnu energiju od onih u unutrašnjosti. Atomi u čvrstim telima jače interaguju sa drugim atomima u unutrašnjosti tela, nego sa znatno ređim atomima u tečnoj ili gasovitoj sredini u kojoj se čvrsto telo nalazi. Potrebno je uložiti rad (energiju) kako bi se atomi transportovali iz unutrašnjosti na površinu tela.

Kako nanočestice spadaju u materijale sa izrazito velikim odnosom površina/zapremina, njihova površinska energija je znatno veća u poređenju sa površinskom energijom tela makroskopskih dimenzija izgrađenog od istog materijala. Stoga nanočestice poseduju tendenciju da se grupišu u veće celine kako bi se formirala konfiguracija sa manjom površinskom energijom. Energija metalne čestice u zavisnosti od veličine prikazana je na slici 2.2. Na slici se vide lokalni maksimumi koji odgovaraju nanočesticama sa popunjenim geometrijskim ljuskama atoma.

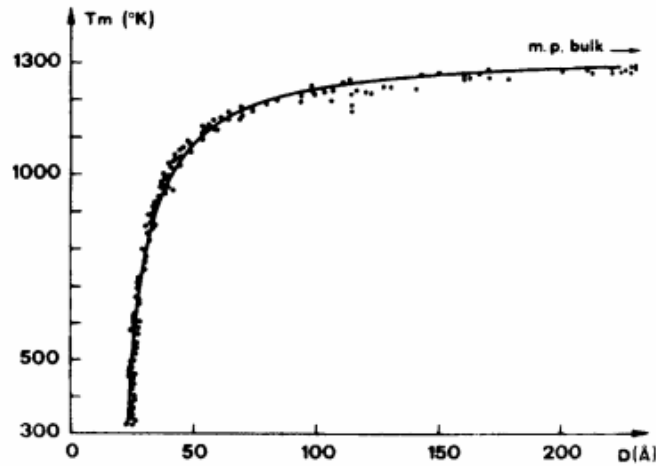


Slika 2.2. Kontinualno smanjenje energije nanočestica u zavisnosti od veličine. Lokalni minimumi se javljaju pri popunjenim atomskim ljuskama.

Temperatura topljenja nanočestica takođe zavisi od veličine nanočestice, tj. od broja atoma na površini čestice. Odnos temperatura topljenja nanočestice i makroskopskog objekta od istog materijala obrnuto je srazmeran poluprečniku nanočestice R , kao u sledećoj jednačini, pri čemu je A konstantna vrednost:

$$\frac{T_m}{T_{bulk}} = 1 - \frac{A}{R}. \quad (2.2)$$

Eksperimentalna potvrda ove jednačine izvršena je posmatranjem nanočestica zlata deponovanim na supstrat od amornog ugljenika [5]. Rezultati merenja i kriva koja odgovara jednačini (2.2) prikazani su na slici 2.3. Povećanjem temperature, gubi se kristalna struktura nanočestice (amorfno stanje), pa i izrazito stabilna stanja vezana za geometrijske magične brojeve.



Slika 2.3. Temperatura topljenja klastera zlata u zavisnosti od njihovog prečnika D [5]

Elektronska struktura metalnih nanočestica bazirana je na modelu elektronskih ljuski. Ovaj model opisuje elektrone kao slobodne čestice unutar sferične granice poluprečnika R (iz (2.1)). Ovo je analogno teoriji slobodnih elektrona u čvrstim telima, s tim što su granice kod čvrstih tela makroskopskih dimenzija i energetska raspodela elektrona je kontinualna. Kako su granice nanočestica u nanometarskoj razmeri, ne postoji dovoljno elektrona u nanočestici da bi se formirale kontinualne energetske zone, pa su energetske nivoi diskretizovani. Kod nanočestica sa malim brojem atoma ($N < 100$), čestice sa potpuno popunjenim elektronskim ljuskama (npr. $N = 2, 8, 18, 20\dots$ kod nanočestica natrijuma) imaju izraženu stabilnost [6].

2.1.2 Fotoekscitacija i optička apsorpcija

Interakcija elektromagnetnog talasa sa metalnom nanočesticom može da izazove nekoliko različitih fenomena. Usled sudara fotona sa nanočesticom dolazi do rasejanja ili apsorpcije. Da li će doći do rasejanja ili apsorpcije zavisi prvenstveno od veličine nanočestice [7]. Pojednostavljeno posmatrajući, rasejanje se javlja kod većih nanočestica (veličine nekoliko desetina nm) i predstavlja elastični proces (sa neznatnim prenosom energije), pri čemu se pravac fotona menja usled interakcije sa nanočesticom.

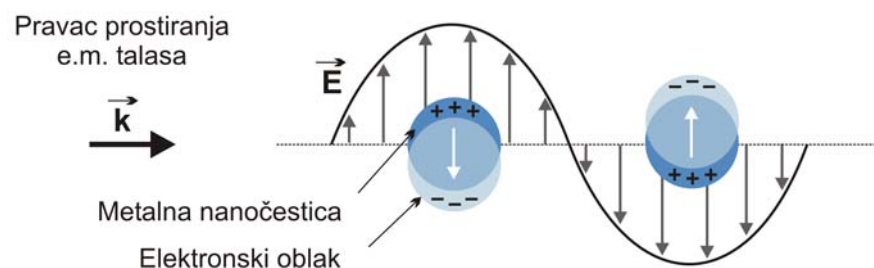
Kod manjih nanočestica veća je verovatnoća da će doći do apsorpcije. Apsorpcija fotona može izazvati internu ekscitaciju ili fotojonizaciju. Pri internoj ekscitaciji energija fotona prenosi se na neki od slobodnih elektrona unutar nanočestice koji prelazi u pobuđeno stanje sa višom energijom. Ukoliko foton poseduje dovoljnu energiju ($h\nu > E_i$) dolazi do fotojonizacije, tj. izbijanja slobodnog elektrona iz najviše elektronske ljuske. Energija E_i se naziva energija jonizacije. Kod materijala makroskopskih razmera vrednost energije potrebna za jonizaciju naziva se radna funkcija.

Kako je energija jonizacije funkcija veličine nanočestice može se koristiti izvor monohromatske svetlosti (laser, monohromator) promenljive frekvencije (energije), za određivanje ovog praga, kako bi se odredila veličina nanočestice. Druga strategija je korišćenje monohromatske svetlosti fiksne frekvencije (koja prelazi prag jonizacije) i

merenje kinetičke energije izbijenih elektrona. U ovom procesu, elektroni se pobuđuju iz niza zauzetih energetske nivoa u nanočestici i spektar kinetičke energije emitovanih elektrona daje informacije o gustini stanja energetske nivoa u nanočestici.

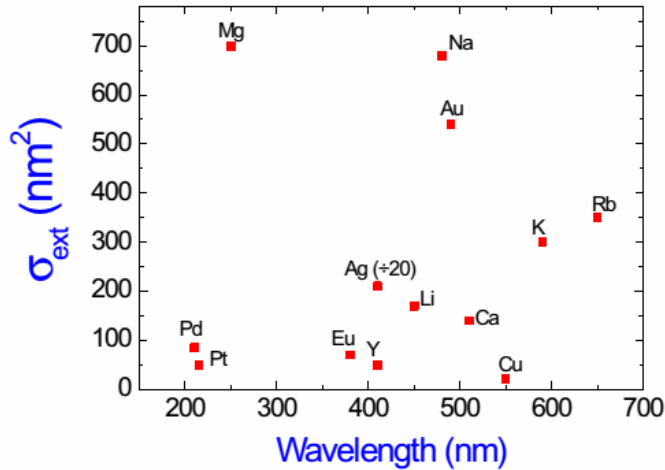
Međutim, najznačajniji efekat do kojeg dolazi interakcijom elektromagnetnog talasa i metalnih nanočestica je površinska plazmonska rezonanca, koja se ne javlja kod objekata makroskopskih razmera. Ona predstavlja kolektivno oscilovanje slobodnih elektrona unutar nanočestice pobuđenih elektromagnetnim poljem. Ove rezonantne oscilacije se kod čestica nekih metalnih nanočestica javljaju u vidljivom delu spektra elektromagnetnih talasa tako da se može govoriti o svetlosnom talasu.

U pojednostavljenom modelu, metalna nanočestica se može smatrati mrežom pozitivnih jezgara oko kojih se slobodni elektroni mogu slobodno kretati (sa određenim usporavanjem izazvanim interakcijom sa atomima). Elektromagnetno polje svetlosti deluje na slobodne elektrone pomerajući ih ka površini nanočestice. Na jednoj strani nanočestice dolazi tako do akumulacije elektrona (negativnog naelektrisanja), dok višak pozitivnih naelektrisanja ostaje na drugoj strani nanočestice, formirajući električni dipol. Ovakav električni dipol formira električno polje unutar čestice suprotnog smera u odnosu na pobudno električno polje, što je ilustrovano na slici 2.4. Ukidanjem pobudnog električnog polja elektroni nastavljaju da (prigušeno) osciluju frekvencijom koja se naziva plazmonska frekvencija. Oscilacije elektrona imaju najveću amplitudu ukoliko je frekvencija svetlosnog talasa jednaka plazmonske frekvenciji (rezonanca) i značajno opada kako se pobudna frekvencija udaljava od ove rezonantne frekvencije. Amplituda oscilacija elektrona srazmerna je prigušenju električnog polja svetlosnog talasa na rezonantnoj frekvenciji.



Slika 2.4. Ilustracija interakcije svetlosti (elektromagnetnog talasa) sa metalnom nanočesticom. Električno polje uzrokuje pomeranje provodnih elektrona, koji se akumuliraju na površini nanočestice, formirajući električni dipol.

Prigušenje električnog polja kod nanočestice pri plazmonske frekvenciji predstavljena je poprečnim presekom prigušenja (*extinction cross section*) σ_{ext} . Ova vrednost kod savršeno neprozirne čestice poluprečnika R iznosi $R^2\pi$, dok kod metalnih nanočestica, usled plazmonske rezonance, σ_{ext} može dostići i 10 puta veću vrednost od njihovog geometrijskog poprečnog preseka. Na slici 2.5 prikazane su vrednosti σ_{ext} i talasne dužine na kojima dolazi do plazmonske rezonance kod nekoliko nanočestica različitih metala.



Slika 2.5. Dijagram poprečnog preseka prigušenja (σ_{ext}) u funkciji talasne dužine svetlosti pri kojoj se javlja plazmonska rezonanca i materijala nanočestica. Veličina nanočestica je 10 nm, medijum je vazduh. Vrednost σ_{ext} srebra skalirana je 20x, zbog lakše vizuelne prezentacije [8].

Analitički izraz za izračunavanje σ_{ext} sfernih čestica razvio je Gustav Mi (*Gustav Mie*) 1908. godine, pokušavajući da objasni crvenu boju koloidnih rastvora zlata [9]. Rešavanjem Maksvelovih jednačina sa sferičnim graničnim uslovima dobija se jednačina koja opisuje poprečni presek prigušenja

$$\sigma_{ext} = \frac{2\pi}{|k^2|} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \cdot \text{Re}[a_L + b_L] \quad (2.3)$$

Funkcije a_L i b_L predstavljene su sa

$$a_L = \frac{m\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - \Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)},$$

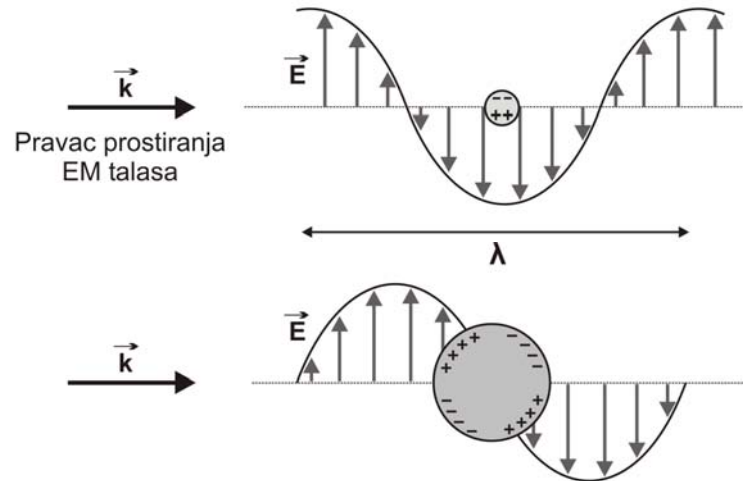
$$b_L = \frac{\Psi_L(mx) \cdot \Psi'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \Psi_L(x)}{m\Psi_L(mx) \cdot \eta'_L(x) - m\Psi'_L(mx) \cdot \eta_L(x)},$$

gde je k talasni vektor u dielektričnom medijumu, $x=|k| \cdot R$, R je poluprečnik nanočestice, $m=n/n_m$, a n i n_m su, respektivno, indeksi refrakcije metala (kompleksna vrednost) i dielektrične sredine. Ψ_L i η_L su cilindrične *Bessel-Riccati* funkcije [10]. Rešavanje ovih jednačina je kompleksno i razvijeni su softverski algoritmi za njihovo rešavanje [11][12]. Ukoliko se uvedu određene aproksimacije koje će biti opisane, jednačina (2.3) se znatno uprošćava.

Dipolna aproksimacija podrazumeva da su dimenzije metalnih nanočestica mnogo manje u odnosu na talasnu dužinu pobudnog elektromagnetnog talasa. Kako se radi o talasima u vidljivom delu svetlosnog spektra (360-720 nm), uslov za dimenzije nanočestica je ispunjen za čestice ispod 50 nm. U ovom slučaju električno polje unutar nanočestice može se smatrati uniformnim i čestica se može opisati kao električni dipol (slika 2.6). Primenom ove aproksimacije na jednačinu (2.3), tj. uzimajući da je x malo, može se uzeti u obzir samo prvi član $L=1$. Tada jednačina (2.3) postaje

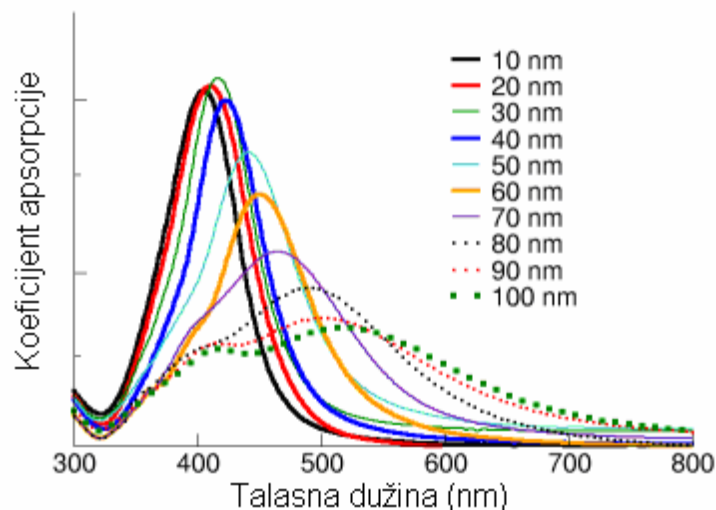
$$\sigma_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \epsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\epsilon_2}{(\epsilon_1 + 2\epsilon_m)2 + \epsilon_2^2}, \quad (2.4)$$

gde je λ talasna dužina svetlosti, ϵ_m realna dielektrična funkcija sredine a $\epsilon_1 + i\epsilon_2$ kompleksna dielektrična funkcija metala.



Slika 2.6. Električno polje i raspodela naelektrisanja na površini metalne nanočestice čije su dimenzije (gore) mnogo manje i (dole) reda veličine talasne dužine svetlosti

Na slici 2.7 prikazan je apsorpcioni spektar nanočestica srebra u zavisnosti od njihove veličine. Sa slike se može uočiti da povećanje prečnika nanočestica od 10 do 100 nm dovodi do pomeranja apsorpcionog maksimuma od 400 nm ka 500 nm. Kod većih čestica (veličine preko 80 nm), dipolna aproksimacija više ne važi i javlja se sekundarni maksimum na nižim talasnim dužinama, koji je posledica četvoropolne rezonance.



Slika 2.7. Apсорpcioni spektar nanočestica srebra u zavisnosti od njihovog prečnika [13]

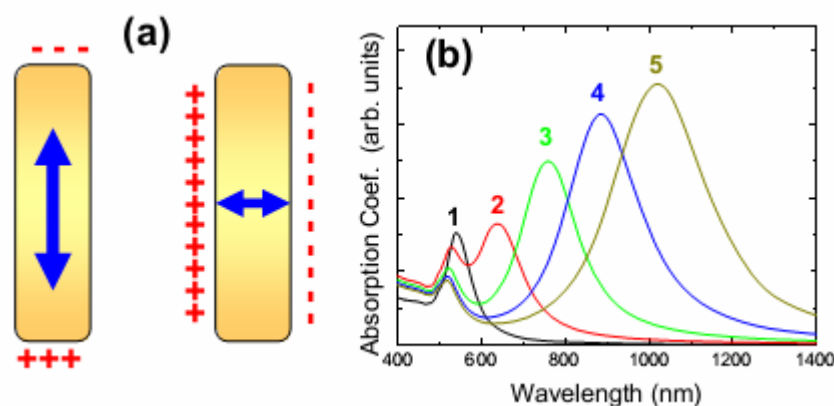
Kod metala, valentna i provodna zona se preklapaju, formirajući kontinualni spektar mogućih energetske stanja slobodnih elektrona. Međutim, pri malom broju atoma unutar

materijala, što je slučaj kod nanočestica, energetske zone nisu potpuno formirane. Kako energetske zone nisu potpuno preklopljene, u ovakvom sistemu se mogu javiti unutrašnje tranzicije elektrona, slične onima u poluprovodničkom materijalu [14]. Tranzicije elektrona između unutrašnjih nivoa na apsorpcionom spektru odgovaraju malim talasnim dužinama i u određenoj meri se preklapaju sa rezonantnim plazmanskim pikom (slika 2.7).

Pored toga, na površinsku plazmonsku rezonancu značajno utiče i oblik nanočestica. Unutrašnje indukovano električno polje srazmerno je višku naelektrisanja akumuliranog na površini nanočestice, tako da je u direktnoj vezi sa dimenzijama nanočestice u pravcu električnog polja svetlosti (normalno na pravac propagacije svetlosnog talasa). Najočigledniji primer ove zavisnosti su nanoštapići (*nanorods*), koje imaju dimenziju duž jedne ose značajno veću od ostale dve. Ovde dolazi do pojave dva maksimuma u apsorpcionom spektru, od kojih svaki odgovara oscilacijama elektrona po jednoj dimenziji nanoštapa (longitudinalni i transverzalni plazmoni). Rezonantna frekvencija transferzalnih plazmona je na istoj poziciji kao i kod sferičnih nanočestica istih dimenzija, dok se rezonantni maksimum u apsorpcionom spektru kod longitudinalnih plazmona pomera ka većim talasnim dužinama sa porastom odnosa dužina/širina nanoštapića.

Ilustracija zavisnosti apsorpcionog spektra od odnosa dužina/širina nanoštapa zlata prikazana je na slici 2.8. Korišćenjem polarizovane svetlosti moguće je odvojeno pobuđivanje longitudinalnih i transverzalnih plazmona u nanoštapićima. Međutim, ukoliko nanoštapići nisu makroskopski orijentisani (što je slučaj npr. u koloidnim rastvorima), izmereni apsorpcioni spektar odgovara prosečnoj orijentaciji gde su pobuđeni i longitudinalni i transferzalni plazmoni.

Ostale geometrije, kao što su trouglaste prizme, nanokocke ili nanokavezi, dovode do komplikovanijih efekata, ali generalno, odstupanje od sferičnosti pomera rezonantni maksimum ka većim talasnim dužinama [15] [7].



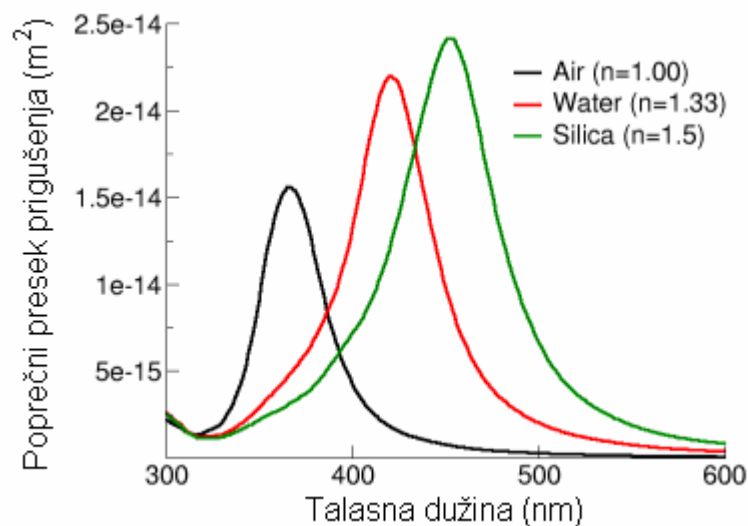
Slika 2.8. a) Ilustracija akumulacije naelektrisanja na nanoštapićima za longitudinalne i transferzalne površinske plazmone, b) apsorpcioni spektar nanoštapića zlata za različite vrednosti odnosa dimenzija duž dve koordinate (od 1:1 do 5:1) [8]

Optička svojstva nanočestica takođe zavise i od sredine (medijuma), tj. od dielektrične konstante (permitivnosti) materijala u kojem se nalaze. Povećanje dielektrične konstante sredine dovodi do smanjenja talasne dužine svetlosti u okolini nanočestice, utičući tako na geometriju električnog polja na površini nanočestice. Odnos talasne dužine svetlosti u vakuumu i u dielektričnom materijalu naziva se refraktivni indeks, i može se izraziti preko permitivnosti dielektričnog materijala kao $n = \epsilon_m^{1/2}$.

Međutim, promena dielektrične konstante sredine snažnije utiče na površinski plazmonski efekat promenom polarizacije sredine. Zavisnost vektora polarizacije \mathbf{P} od vektora električnog polja \mathbf{E} u sredini sa dielektričnom konstantom ϵ_m definisana je kao $\mathbf{P} = \epsilon_0(\epsilon_m - 1)\mathbf{E}$.

Naelektrisanja iz dielektrične sredine, pored naelektrisanja metalne nanočestice, se akumuliraju na površini čestice i tako dodatno utiču na pobudno električno polje svetlosnog talasa. Povećanje dielektrične konstante sredine (ϵ_m) tako dovodi do pomeranja rezonantnog maksimuma u apsorpcionom spektru ka većim talasnim dužinama, kao i do povećanja njegove amplitude. Pored toga, za rešavanje jednačine (2.3) za nanočestice u datoj dielektričnoj sredini može se koristiti aproksimacija teorijom efektivnog medijuma, gde se definiše ϵ_{eff} kao kombinacija dielektrične konstante sredine i kompleksne dielektrične konstante metala [16].

Kao ilustracija uticaja sredine na površinsku plazmonsku rezonancu, na slici 2.9 je prikazan apsorpcioni spektar nanočestica srebra veličine 50 nm u vazduhu, vodi i silicijum dioksidu. Zbog osetljivosti plazmonske rezonance na dielektričnu konstantu, tj. ambijentalne promene, metalne nanočestice se široko koriste kao osnova raznih hemijskih senzora i biosenzora za detektovanje ambijentalnih promena [17][18].



Slika 2.9. Promena apsorpcionog spektra nanočestica srebra veličine 50 nm u zavisnosti od sredine u kojoj se nalaze, ilustrovana promenom poprečnog preseka prigušenja (σ_{ext}) [13]

2.1.3 Stabilnost nanočestica dispergovanih u tečnosti

Kako je u disertaciji razvijen metod sinteze metalnih nanočestica u tečnoj fazi, u daljem tekstu je analizirana stabilnost čestica dispergovanih u tečnosti. Sistemi u kojima se čestice čvrstog materijala nalaze u tečnoj fazi nazivaju se disperzije. U zavisnosti od veličine dispergovanih čestica disperzije se dele se na rastvore, koloidne rastvore i suspenzije.

Rastvori su homogene smeše dve ili više supstanci, pri čemu su komponente koje se mešaju atomi, joni ili molekuli ($<10^{-9}$ m). Suspenzije (ili grubo-disperzni sistemi) formiraju krupnije čestice u tečnoj fazi (obično veće od 1 μm), čija je masa dovoljno velika da uticaj gravitacije na njih nije zanemarljiv. Komponente suspenzije se mogu ravnomerno rasporediti mehaničkim mešanjem (agitacijom), ali posle nekog vremena se talože na dnu posude pod dejstvom gravitacije. Koloidne rastvore formiraju čestice u nanometarskoj razmeri dispergovane u rastvaraču.

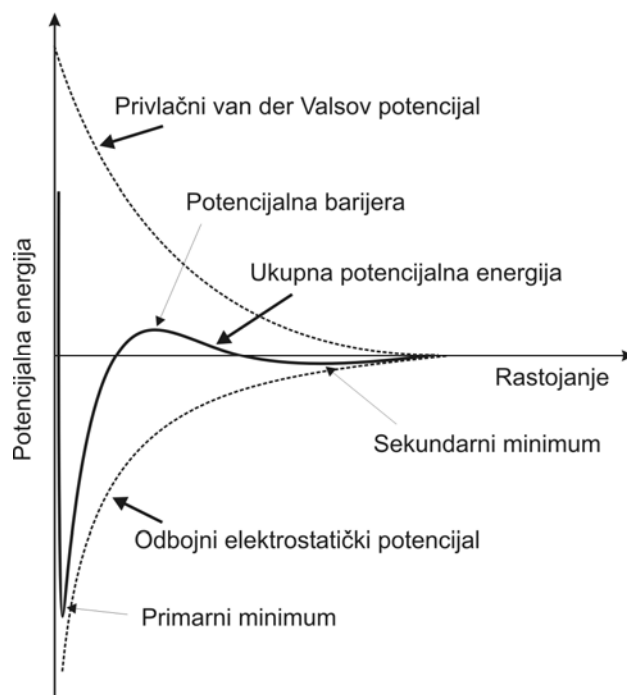
U zavisnosti od afiniteta dispergovane komponente ka tečnoj sredini, koloidni rastvori se dele na liofobne (koji veoma slabo reaguju sa tečnom fazom) i liofilne (koji snažno reaguju sa tečnom fazom). Metali u koloidnom stanju spadaju u liofobne sisteme, tj. metalne nanočestice vezuju molekule rastvarača u veoma malom stepenu. Usled toga ovakvi sistemi su nestabilni, lako se talože i ireverzibilni su [19].

Pod stabilnošću koloidnih rastvora se podrazumeva zadržavanje čestica u dispergovanom stanju i posle protoka dužeg perioda vremena (dana do godina). Stabilnost nanočestica u disperziji opisuje DLVO teorija, nazvana po četiri naučnika *Derjaguin, Landau, Verwey, and Overbeek* [20]. Prema ovoj teoriji, između dispergovanih čestica javljaju se odbojne elektrostatičke (pošto su čestice u disperziji istog polariteta) i van der Valsove privlačne sile.

Van der Valsove sile se javljaju između momenata električnih dipola atoma ili molekula. Sila između dva dipola veoma brzo slabi sa rastojanjem ($1/r^3$). Usled termalnog kretanja i rotacije dipola, njihova interakcija postaje slabija sa porastom rastojanja (što se pokazuje statističkom raspodelom i vremenskim usrednjavanjem za opis modela) [21]. Iako su van der Valsove sile takođe elektrostatičke prirode, veoma su kratkog dometa ($1/r^6$) i javljaju se samo među česticama koje su u direktnom kontaktu. Ukoliko se nanočestice nađu na ovako malom međusobnom rastojanju, privlačne sile preovladaju i potrebno je uložiti veliku energiju za njihovo razdvajanje. Ova pojava nagomilavanja nanočestica zove se aglomeracija.

Metalne nanočestice (M_n^0) ne poseduju višak naelektrisanja. Ipak, na površini nanočestice mogu se javiti indukovana naelektrisanja (δ^+), osiromašenjem površinskog sloja elektronima, usled adsorpcije X^- jona (ili molekula sa funkcionalnim grupama koje imaju višak naelektrisanja). Nanočestica tako postaje anjonska $M_n^0 \cdot X_m^{m-}$. Ovako obrazovane naelektrisane čestice su istog polariteta i međusobno se odbijaju usled elektrostatičke interakcije. Negativne čestice privlače čestice suprotnog (pozitivnog) naelektrisanja,

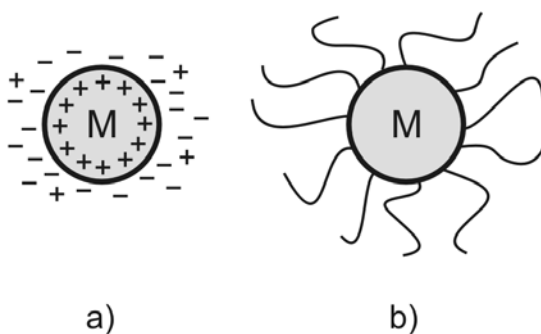
formirajući zajedno sa indukovanim naelektrisanjima električni „dupli sloj“ (*double layer*) na površini čestice.



Slika 2.10. Energija interakcije u zavisnosti od rastojanja između čestica u disperziji

Na slici 2.10 je prikazana ukupna potencijalna energija između dve nanočestice, koja predstavlja zbir van der Valsove i elektrostatičke energije adsorbovanih jona. Stabilizacija koloidnih rastvora se vrši održavanjem međusobnog rastojanja između čestica iznad kritične vrednosti pri kojoj dolazi do aglomeracije. To se može postići na dva načina (slika 2.11):

- elektrostatički, tj. adsorpcijom anjona (npr. Cl^- , citrati $^-$ itd.) na površini nanočestice, izazivajući elektrostatičko odbijanje, ili
- sterički, adsorpcijom polimera (polivinilpirolidin (PVP), polivinilalkohol (PVA), i sl.), pri čemu se rastojanje između nanočestica održava na vrednosti pri kojoj je energija interakcije pozitivna (odbojna).



Slika 2.11. Šematski prikaz a) elektrostatičke i b) steričke stabilizacije dispergovanih metalnih nanočestica

2.1.3.1 Površinski aktivne materije – surfaktanti

U razvijenom metodu za sintezu metalnih nanočestica prikazanom u ovoj tezi bilo je potrebno izvršiti stabilizaciju proizvedenih nanočestica, kako bi se sprečilo njihovo nekontrolisano nagomilavanje (aglomeracija). U nastavku će biti dat kratak pregled površinski aktivnih supstanci koje se najčešće koriste za stabilizaciju nanočestica u disperziji, koje se zajedničkim imenom nazivaju surfaktanti (*SURFace ACTIVE AgeNT*). Surfaktanti su materije koje, kada se dodaju u malim koncentracijama u sistem, imaju svojstvo da se adsorbuju na površinama između različitih faza u sistemu (interfejsima) i da u određenoj meri modifikuju površinsku energiju ovih površina [22].

Dejstvo surfaktanta najviše dolazi do izražaja u sistemima kod kojih je površinska oblast relativno velika u odnosu na zapreminu (npr. kod emulzija, pena ili disperzija čvrstih čestica u tečnosti). Koriste se kao deterdženti, sredstva za poboljšanje kvašenja i za poboljšanje karakteristika emulzija i disperzija.

Surfaktanti poseduju karakterističnu molekularnu strukturu i sastoje se iz strukturne grupe koja se snažno vezuje za rastvarač (liofilna grupa) i druge grupe koja veoma slabo reaguje sa rastvaračem (liofobna grupa). Kada se molekul ovakve strukture potopi u rastvarač, liofobna grupa izaziva promenu strukture rastvarača, povećavajući slobodnu energiju u sistemu. Sistem teži strukturi sa minimalnom dodirnom površinom rastvarača i liofobne grupe. U slučaju rastvaranja surfaktanta u vodenoj sredini, liofobna (tj. hidrofobna) grupa menja strukturu vode razbijanjem vodoničnih veza u njenoj blizini. Kao rezultat ove promene, molekuli surfaktanta se pomeraju ka granici faza u sistemu i hidrofobne grupe se orijentišu ka spolja, kako bi se smanjila dodirna površina sa molekulima vode. Površina vode se tako prekriva monomolekulskim slojem surfaktanta. Prisustvo hidrofilne grupe sprečava njihovo uklanjanje sa površine vode.

U zavisnosti od prirode hidrofilne grupe, surfaktanti mogu biti:

- anjonski (Površinski aktivni deo molekula je negativno naelektrisan. Npr. RCOO^-Na^+ (sapun), $\text{RC}_6\text{H}_4\text{SO}_3^-\text{Na}^+$ (alkilbenzen sulfonat));
- katjonski (Površinski aktivni deo molekula je pozitivno naelektrisan. Npr. $\text{RNH}_3^+\text{Cl}^-$, $\text{RN}(\text{CH}_3)_3^+\text{Cl}^-$);
- cviterjonski (Površinski aktivni deo molekula sadrži i pozitivna i negativna lokalna naelektrisanja. Npr. $\text{RN}^+\text{H}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$, $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3^-$);
- nejonski (Površinski aktivni deo molekula ne poseduje izraženo naelektrisanje. Npr. $\text{RCOOCH}_2\text{CHOHCH}_2\text{OH}$, $\text{RC}_6\text{H}_4(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$, $\text{R}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$).

Pri većim koncentracijama surfaktanta, sve granične površine rastvora i susednih faza su pokrivene monomolekularnim slojem surfaktanta. Daljim povećanjem koncentracije, višak surfaktanta formira sferne strukture u kojoj su liofobni krajevi molekula orijentisani ka unutrašnjosti sfere, kako bi se izbegao njihov kontakt sa rastvaračem. Ovakve sferne strukture nazivaju se micelle, a koncentracija pri kojoj dolazi do njihovog formiranja naziva se kritična micelarna koncentracija – CMC (*critical micelle concentration*).

Izbor i korišćenje surfaktanata za stabilizaciju nanočestica u razvijenoj metodi sinteze biće opisani u eksperimentalnom delu disertacije u odeljku 7.2.

2.2 Fabrikacija metalnih nanočestica

Postoji veliki broj hemijskih i fizičkih metoda fabrikacije metalnih nanočestica. Izbor metode zavisi od više faktora: materijala, potrebnih fizičkih i hemijskih karakteristika dobijenih nanočestica. U zavisnosti od sredine u kojoj se odvija nanosinteza, metode se mogu podeliti u sledeće tri grupe: fabrikacija iz gasne, čvrste ili tečne faze.

2.2.1 Fabrikacija iz gasne faze

Većina metoda fabrikacije metalnih nanočestica iz gasne faze se bazira na proizvodnji prezasićene metalne pare u visokom vakuumu, koja se kondenzuje u nanočestice [23][24]. Metalne pare mogu se generisati laserskom ablacijom [25], spaterovanjem [26][27], lučnim pražnjenjem [28] ili termalno [29].

Dobijene nanočestice se dalje filtriraju po masi i akumuliraju na površini ili se ko-deponuju sa parom drugih materijala radi proizvodnje nanočestica ugrađenih u rešetku drugog materijala [30]. Ovo je najfleksibilnija tehnika sinteze i omogućava proizvodnju nanočestica [31] širokog spektra materijala u različitim sredinama (od slobodnih čestica u vakuumu, pa do ugrađenih nanočestica u rešetke čvrstih materijala) sa precizno izabranim veličinama, korišćenjem masenog filtriranja.

2.2.2 Fabrikacija iz čvrste faze

Opisane metode fabrikacije iz gasne faze spadaju u *bottom-up* grupu metoda, u kojima se pojedinačni atomi vezuju obrazujući nanočestice. Proizvodnja nanočestica iz čvrste faze bazira se na obrnutom, tzv. *top-down* pristupu. Kod *top-down* pristupa nanočestice se dobijaju fizičkom obradom (razbijanjem) većih metalnih struktura (*bulk*).

Dve osnovne metode su litografija elektronskim snopom (*electron beam lithography* – EBL) [32] i mlevenje fokusiranim jonskim snopom (*focused ion beam* – FIB). Kod EBL metode, supstrat se prvo oblaže rezistom otpornim na elektrone, uglavnom PMMA (polimetil metakrilat), koji se zatim izlaže elektronskom snopu i formira se struktura otvora u rezistu. Ovako pripremljen rezist se koristi kao maska kroz koju se vrši depozicija nanometarskih ostrva metala na supstrat. Kod FIB mlevenja, sloj metala koji treba da se iseče u nanočestice se prvo deponuje na supstrat i zatim se neželjeni delovi uklanjaju snopom Ga^+ jona tipične energije oko 30 keV. Obe tehnike imaju ograničavajuću rezoluciju od oko 20 nm, tako da ne mogu da se koriste za proizvodnju manjih nanočestica, što se postiže *bottom-up* metodama. Sa druge strane, *top-down* metode su fleksibilnije u proizvodnji nanočestica različitih oblika, kao što su kvadratne, kružne, trouglaste ili eliptične čestice.

Još jedna od fizičkih metoda fabrikacije iz čvrste faze je laserska ablacija, gde se laser visoke energije koristi za direktnu evaporaciju atoma iz metala makroskopskih dimenzija

[33]. Takođe, i kod ove metode se proces odvija na visokoj temperaturi (preko 1000 °C), uz korišćenje vakuuma i skupe opreme.

2.2.3 Fabrikacija iz tečne faze

Metode koje se baziraju na proizvodnji nanočestica iz tečne faze su najbrojnije. Zasnivaju se na hemijskoj reakciji prekursorskog materijala (obično metalne soli) i redukcionog sredstva u tečnoj fazi, pri čemu se dobijaju atomi metala i rezidualna so. Redukcija metalnih jona u rastvoru može se ostvariti na više načina koji će biti opisani u nastavku.

Tabela 2.2. Neka od redukcionih sredstava pogodna za korišćenje u sintezi nanočestica Au, Ag i Cu, i karakteristike odgovarajućih reakcija.

Metalni jon	Redukciono sredstvo	Temp. reakcije	Brzina reakcije
Au ³⁺	alkoholi, poliol	> 70 °C	spora
Ag ⁺	aldehidi, šećeri hidrazin, H ₃ PO ₂ NaBH ₃ , borani citrat	< 50 °C ambijentalna ambijentalna > 70 °C	srednja brza veoma brza srednja
Cu ²⁺	poliol aldehidi, šećeri hidrazin, vodonik NaBH ₄	> 120 °C 70-100 °C < 70 °C ambijentalna	spora spora srednja brza

Jedna od najčešće korišćenih metoda je tzv. poliol metod [34]. Ovde se kao redukciono sredstvo koristi alkohol sa visokom temperaturom ključanja i oleinska kiselina kao stabilizator za kontrolu rasta nanočestica. Npr. delikatne i stabilne monodispergovane nanočestice legure FePt mogu se proizvesti ovim postupkom, u veličini od 3-10 nm [35][36].

Sledeća metoda je izrada metalnih nanočestica u mikroemulziji. Mikroemulzije su kompleksne tečnosti koje se sastoje iz dve nemešljive faze (ulje i voda) u velikom zapreminskom odnosu i površinski aktivnih supstanci. Podesnim izborom koncentracija komponenti dobijaju se stabilne mikroemulzije reda nanometara. Ovakvi sistemi predstavljaju pogodnu platformu za nanosintezu putem redukcije metalnih prekursora (rastvorljivih u jednoj fazi) i redukcionih supstanci (rastvorljivih u drugoj fazi) [37][38].

Još jedan od često korišćenih metoda za dobijanje nanočestica metalnih oksida zasniva se na sol-gel procesu [34][39]. Prekursor metala (obično metal alkoksid) zajedno sa reagensima formira stabilan rastvor (sol), koji se zatim hidrolizom i kondenzacijom prevodi u razgranatu strukturu (gel). Posle procesa sazrevanja koji može da traje do nekoliko dana, gel se konačno zagreva, kako bi se odstranile organske materije.

U tabeli 2.2 prikazan je spisak najčešće korišćenih hemikalija u redukciji soli zlata, srebra i bakra, kao i karakteristike odgovarajućih hemijskih reakcija [40].

U poslednjih nekoliko godina dolazi do ekspanzije „zelenih“ metoda, u kojima se ne koriste tradicionalna (uglavnom toksična) redukciona sredstva. Ove metode se zasnivaju na sintezi pomoću biomolekula [41], polisaharida [42][43], ili mikroorganizama [44][45].

Redukcija metalnih jona može se izvesti, pored opisanih hemijskih metoda, i fizičkim putem. Neke od novijih metoda za fabrikaciju nanočestica baziraju se na interakciji elektromagnetnog zračenja sa prekursorskim materijalom u tečnoj fazi [46][47][48][49].

Reaktivne čestice iz jonizovanog gasa (plazme) takođe se mogu upotrebiti za redukciju metalnih jona u tečnoj fazi. Ova disertacija bazirana je na jednom ovakvom procesu, korišćenjem niskoenergetskih jona izvučenih iz niskotemperaturne plazme. Interakcija plazme i tečnog elektrolita biće detaljnije opisana u poglavlju 4.

2.2.4 Depozicija i samo-raspoređivanje na površini

U velikom broju primena metalne nanočestice proizvedene iz gasne ili tečne faze je potrebno deponovati na površinu na određen način (ostrva nanočestica, mono-sloj, i sl.).

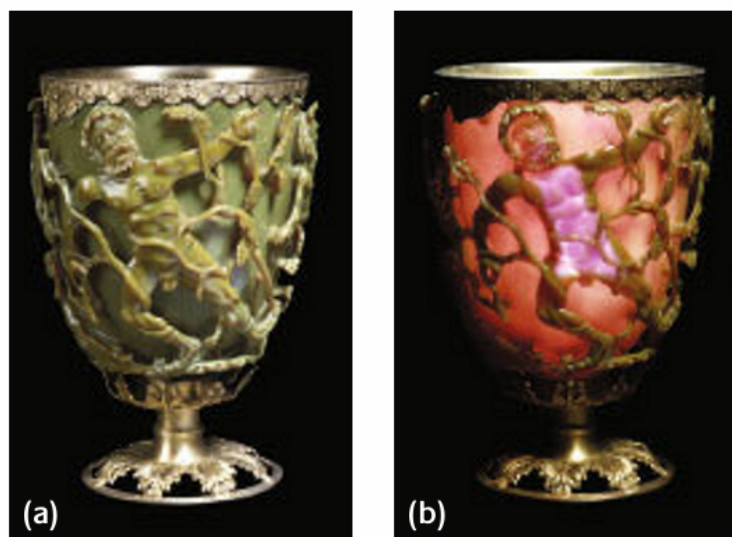
U najjednostavnijem slučaju, kao podloga se koristi materijal niske površinske energije, kao što je grafit. Kod ove metode kontrola rasta se ostvaruje optimizacijom stepena pokrivenosti, temperature supstrata i brzine depozicije. Naprednija metoda je depozicija na površinama sa prirodnim strukturama, kao što je površina zlata orijentacije Au(1,1,1) na kojoj se ostrva metala stvaraju na specifičnim mestima [50]. Ovako formirana metalna ostrva čine strogo određene redove, što je prednost za neke eksperimentalne tehnike. U ovu grupu metoda fabrikacije spadaju i elektro-deponovani filmovi.

Kod dispergovanih nanočestica (u tečnoj fazi) postupak samo-raspoređivanja na površini je sledeći: kap disperzije pipetom se postavlja na površinu i u kontrolisanim uslovima isparavanja disperzija se prevodi u tanki sloj nanočestica na površini [51].

2.3 Primene metalnih nanočestica

Metalne nanočestice korišćene su još u antičko doba. Najpoznatiji primer je Likurgov pehar (*Lycurgus cup*) koji potiče iz 400. godine N.E. [52] i izložen je u Britanskom muzeju u Londonu (slika 2.12). Staklo od kojeg je izrađen sadrži nanočestice zlata koje pri osvetljavanju pehara izazivaju opisani efekat površinske plazmonske rezonance, koji dovodi do izraženog dihromatizma. Pri direktnom osvetljenju pehar je zeleno-žute boje (svetlost reflektovana sa površine), međutim ukoliko se osvetli iznutra, pehar dobija rubin crvenu boju (svetlost transmitovana kroz materijal). Ova osobina naziva se dihromatizam.

Razvoj hemije tokom renesansnog perioda omogućio je bolju kontrolu boje stakla i grnčarije sa koloidnim metalima [53][54]. Staklo sa koloidnim zlatom ili srebrom se koristilo u srednjem veku za izradu vitražnog stakla intenzivnih boja [55][56].



Slika 2.12. Jedan od najstarijih sačuvanih primera upotrebe nanočestica zlata – Likurgov pehar (400. godina N.E.) pri a) reflektovanom i b) transmitovanom svetlošću [52]

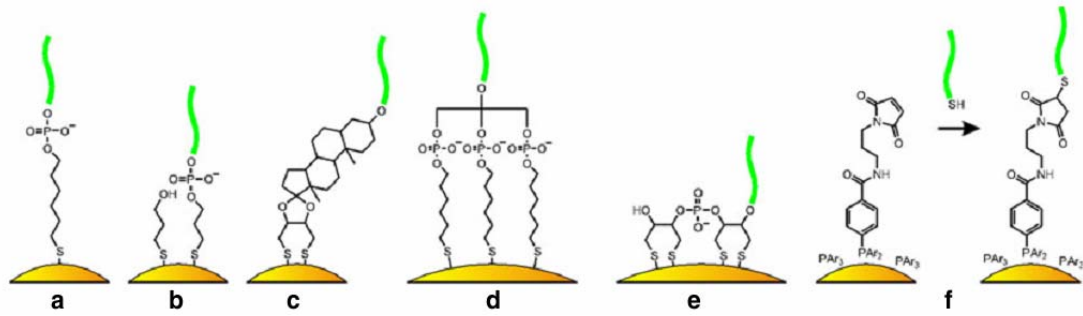
Razvoj tehnologije za pravljenje ovakvog stakla bilo je čisto empirijski, bez znanja o poreklu dobijenih optičkih efekata mešanjem metala sa staklom. Mijeva teorija je početkom XX veka objasnila površinsku plazmonska rezonancu koja stoji iza ovakvih optičkih efekata, ali je dalje istraživanje bilo ograničeno nemogućnošću kontrolisane sinteze i manipulacije metalnih nanočestica. Tek razvojem nanotehnologije krajem XX veka nanočestice nalaze primene u širokom spektru oblasti.

Fenomen optičke apsorpcije i mogućnost podešavanja položaja rezonantnog maksimuma apsorpcionog spektra su osnova za mnoge primene koje sežu od čisto dekorativnih do površinske Ramanove spektroskopije, plazmonske uređaja, primene u medicini ili korišćenja nanočestica kao bioloških ili hemijskih senzora.

U nastavku će biti predstavljene neke od najznačajnijih primena metalnih nanočestica svrstanih u četiri oblasti: biomedicina, plazmonika i konverzija energije, kataliza i elektronski uređaji.

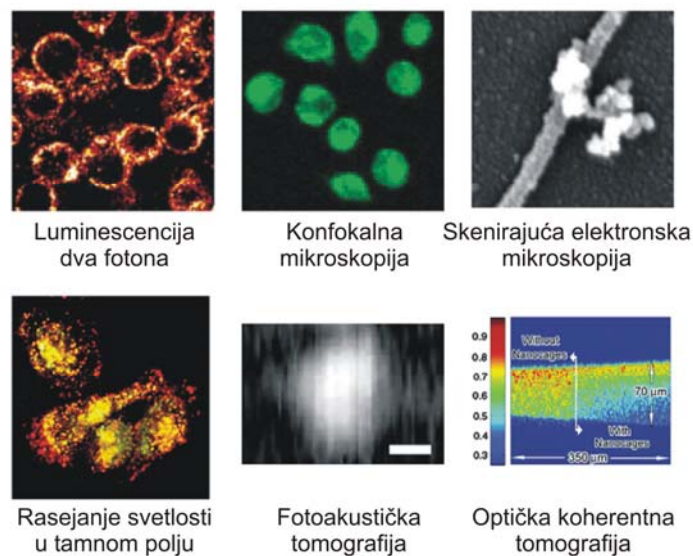
2.3.1 Biomedicina

Biomedicinske primene se baziraju na malim dimenzijama nanočestica, koje su reda veličine ili manje od virusa, bakterija i živih ćelija. Pored toga, nanočestice plemenitih metala su biokompatibilne i jednostavne za funkcionalizaciju. Konjugacija sa organskim molekulima uglavnom se vrši korišćenjem tiolskih lanaca (ugljenična jedinjenja sa atomima sumpora), koji formiraju jaku vezu sa površinom nanočestice. Primer konjugacije kratkih lanaca DNK (oligonukleotida) na nanočestice zlata prikazan je na slici 2.13. Na slici 2.14 prikazane su različite tehnike obeležavanja ćelija korišćenjem nanočestica zlata [57].

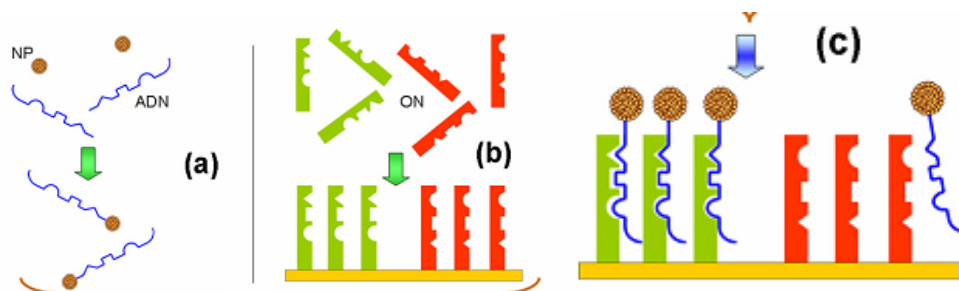


Slika 2.13. Metodi za konjugaciju oligonukleotida sa nanočesticama zlata [58]

Na osnovu ove tehnike vezivanja nanočestice za organske molekule, nanočestice zlata se koriste za sekvenciranje lanca DNK, tj. analizu redosleda baza (A, G, T i C) koji nosi genetsku informaciju [59]. Ova metoda sve više zamenjuje korišćenje fluorescentnih organskih boja, koje su nestabilne u nekim sredinama i zahtevaju skupe senzorske uređaje [58]. Strategija se zasniva na konjugaciji nanočestica sa oligonukleotidom čiju sekvencu baza je potrebno odrediti (slika 2.15). Ovako funkcionalizovane nanočestice se uvode na površinu sa oligonukleotidama poznatih (različitih) sekvenci, nakon čega se nepoznata sekvencu vezuje za komplementarnu sekvencu sa poznatim položajem.

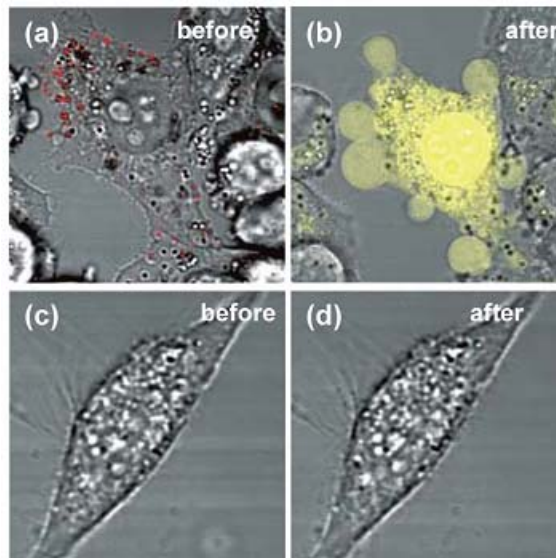


Slika 2.14. Različite tehnike za vizuelizaciju ćelija obeleženih nanočesticama zlata [57]



Slika 2.15. Strategija DNK sekvenciranja korišćenjem metalnih nanočestica. a) konjugacija nanočestica sa oligonukleotidom nepoznate sekvence, b) površina za prepoznavanje sa serijama oligonukleotida poznatih sekvenci, c) vezivanje konjugovanih sistema za oligonukleotide sa komplementarnom sekvencom

Na sličnom principu se zasniva i upotreba metalnih nanočestica za obeležavanje ćelija (*cell labeling*). Nanočestice se funkcionalizuju biomolekulima sa afinitetom ka određenim osobinama ćelije i unose se u ćelijsku kulturu koja sadrži i ćelije koje treba obeležiti. Dolazi do nagomilavanja čestica oko ciljnih ćelija, što se usled plazmonske rezonance može detektovati optičkim mikroskopom. Ova tehnologija je podesna za identifikaciju ćelija kancera [60].



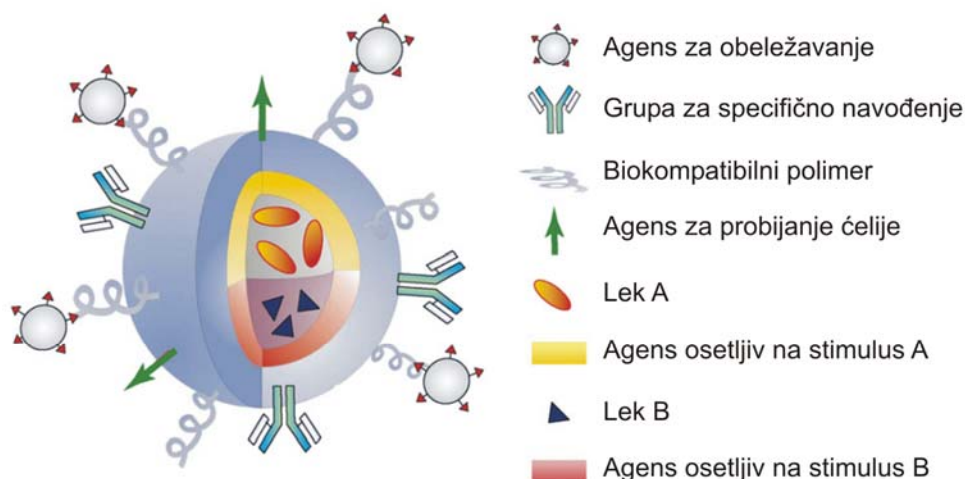
Slika 2.16. Termoliza ćelije izvršena posredstvom nanoštapića zlata. a) Ćelije raka sa vezanim nanoštapićima zlata (crveno) za ćelijsku membranu. b) Laserskom iradijacijom dolazi do zagrevanja nanoštapića i razaranja ćelijske membrane, na šta ukazuje žuta boja (etidijum bromid) c,d) Zdrave ćelije nisu vezale nanoštapiće zlata i nisu pretrpele razaranja usled zračenja [61].

Primena metalnih nanočestica u kliničkoj medicini još uvek je u fazi razvoja i mali broj proizvoda baziranih na nanočesticama je ušao u upotrebu, ali dosadašnja istraživanja pokazuju velike mogućnosti [62][63]. Medicinske aplikacije se baziraju na malim dimenzijama nanočestice u odnosu na ćeliju i njihovo lako kretanje kroz organizam. Slično kao u slučaju tehnika za obeležavanje ćelija i dijagnostiku, metalne nanočestice koriste se i za terapijsko tretiranje malignih ćelija (selektivnom hipertermijom ili kontrolisanom isporukom lekova), pri čemu se zdrave ćelije organizma ne oštećuju [61]. Na slici 2.16 prikazani su rezultati termolize ćelije posredstvom nanoštapića zlata.

Selektivna hipertermija se zasniva na pobuđivanju površinskih plazmona nanočestica vezanih za maligne ćelije, pri čemu nanočestice apsorbuju energiju. Apsorbovana energija se oslobađa u vidu toplote, što dovodi do zagrevanja i uništenja abnormalnih ćelija (termoliza), poremećajem ćelijskih procesa i razaranjem ćelijske membrane [64][65][66].

Kontrolisana isporuka lekova zasniva se na sličnom principu. Agresivni lekovi koji imaju neželjeno dejstvo na zdravo tkivo oblažu se membranom, koja je bazirana na konjugatu polimera, metalnih nanočestica i antitela koja reaguju sa specifičnim antigenima koji su prisutni u obolelim ciljnim ćelijama. Po prispeću leka na odredište, kontrolisano oslobađanje leka postiže se razaranjem zaštitne membrane zagrevanjem nanočestica [67].

Formiranjem složenih konjugata metalnih nanočestica sa različitim funkcionalnim grupama moguće je dobiti multifunkcionalne nanosisteme za isporuku lekova (slika 2.17). Ovakvi sistemi kombinuju ciljne agente (antitela ili peptide), nanočestice za praćenje leka, agente koji prodiru kroz ćelijsku membranu, biokompatibilnu polimersku membranu, nanočestice za razaranje polimerske membrane (za isporuku leka) i terapijski sadržaj (lek). Nekoliko istraživačkih grupa su već sprovele uspešne *in vivo* eksperimente sa ovakvim multifunkcionalnim nanočesticama [68][69].



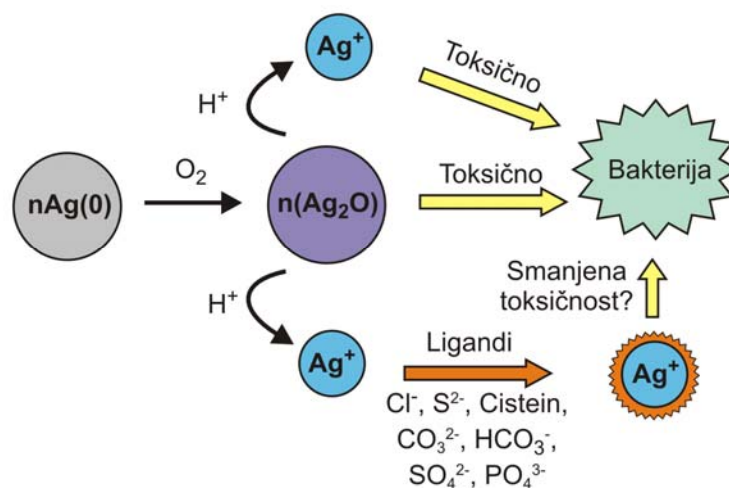
Slika 2.17. Multifunkcionalni nanosistem za isporuku leka

Pored upotreba metalnih nanočestica u medicini baziranih na plazmonskom efektu, nanočestice određenih metala se koriste zbog svog izraženog antibakterijskog dejstva [70]. Pod antibakterijskim dejstvom se podrazumeva selektivno uništavanje bakterija ili usporavanje njihovog rasta, bez negativnog uticaja na okolno tkivo.

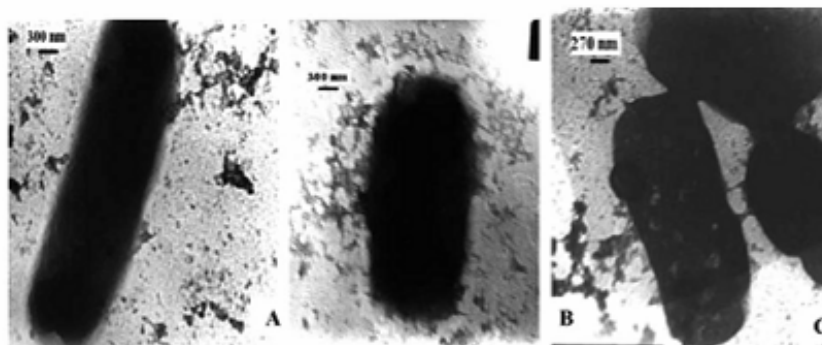
Većina antibakterijskih agenasa koji se trenutno koriste su hemijski modifikovana prirodna jedinjenja (kao što je npr. penicilin). Usled njihove intenzivne upotrebe, pojava bakterija koja je postala imuna na antibakterijske lekove postala je široko rasprostranjeni problem. Ovako mutirane bakterije potrebno je tretirati sve većim dozama lekova, koje često deluju previše toksično na organizam.

Antibakterijsko dejstvo pojedinih metalnih nanočestica je veoma specifično vezano za vrstu tretiranih bakterija. U literaturi se za primer nanotoksičnosti u najvećem broju slučajeva navode srebrne nanočestice i brojna istraživanja su sprovedena na ovu temu [71][72][73][74]. Antibakterijsko dejstvo srebra se bazira na oslobađanju srebrnih jona sa površine nanočestice. Srebrne nanočestice ne poseduju višak naelektrisanja (neutralne su) i nisu rastvorljive u vodi. Međutim, usled oksidacije, na površini nanočestice se stvara srebro oksid (Ag_2O), koji u reakciji sa protonom iz spoljne sredine formira slobodni Ag^+ jon [75] (slika 2.18). Srebrni joni se putem elektrostatičke interakcije vezuju na ćelijsku membranu bakterije i izazivaju povećanje njene propustljivosti i razaranja membrane. Takođe, prodiranjem jona unutar ćelije može se izazvati poremećaj rada ćelijskih

organela ili aberaciju hromozoma, što dovodi do poremećaja ćelijskih funkcija, nemogućnosti replikacije i konačno, smrti ćelije [76][77][78]. Primer interakcije između bakterije (*Staphylococcus aureus*) i Ag nanočestica prikazan je na slici 2.19. Tačni mehanizmi dejstva nanočestica na ćelije još nisu u potpunosti istraženi i mnoga istraživanja daju kontradiktorne zaključke.



Slika 2.18. Uloga kiseonika i liganada u antibakterijskoj aktivnosti Ag nanočestica

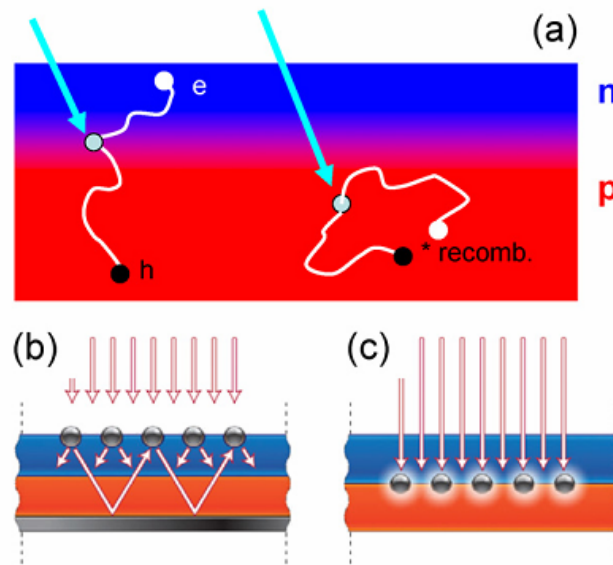


Slika 2.19. Evolucija interakcije između bakterije (*Staphylococcus aureus*) i Ag nanočestica. U početnoj fazi a) nanočestice se vezuju za ćelijski zid bakterije, na mestima koja su bogata negativno naelektrisanim funkcionalnim grupama. Posle nekog vremena b) nanočestice prodiru u ćeliju, ili u nekim slučajevima c) nanočestice vezane za ćelijski zid razaraju membranu i uzrokuju prolivanje ćelijske plazme [72].

2.3.2 Konverzija energije

Potruga za obnovljivim i čistim izvorima energije i postepeni prestanak neumerene eksploatacije fosilnih goriva jedan je od osnovnih zadataka koji se postavlja u polju energetike. U ovom kontekstu Sunce predstavlja stabilan i čist izvor energije. Energija koju tokom jednog sata Zemlja primi od Sunca prevazilazi trenutnu godišnju svetsku potrošnju električne energije [79]. Jedan od načina eksploatacije sunčeve energije je primena fotonaponskih tehnologija (pored fotohemijskih i fototermalnih), kojima se omogućava konverzija svetlosne u električnu energiju. Osnovno ograničenje fotonaponskih tehnologija ogleda se u visokoj ceni energetske konverzije, što ih čini nekonkurentnim sa ekonomskog aspekta.

Svi fotonaponski uređaji (solarne ćelije) baziraju se na p-n spoju na kome se razdvajaju parovi elektron-šupljina (eksitoni), generisani usled apsorpcije svetlosti (slika 2.20(a)). Akumulacijom ovih nosilaca naelektrisanja na elektrodama sa suprotnih strana fotonaponske ćelije formira se električni napon. Osnovni problem pri povećanju efikasnosti ovakvih sistema je potreba debelog sloja aktivnog materijala, kako bi se apsorbovalo što više svetlosti, što je posebno kritično za svetlost većih talasnih dužina. Međutim, debeli slojevi povećavaju put koji elektroni treba da pređu prilikom separacije naelektrisanja, što dovodi do povećanih gubitaka usled rekombinacije, kao i veću potrošnju materijala (tj. višu cenu proizvodnje).

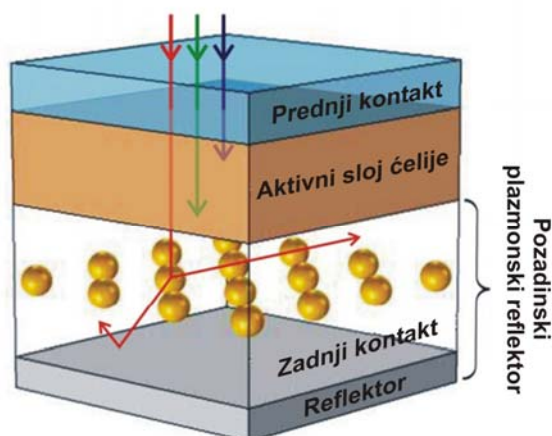


Slika 2.20. a) Šematski prikaz fotonaponske ćelije. Apsorpcija svetlosti u blizini p-n spoja izaziva eksitaciju elektrona i separaciju naelektrisanja. Ukoliko se eksiton formira daleko od p-n spoja, postoji velika mogućnost rekombinacije. Ilustracija procesa povećanja efikasnosti pomoću metalnih nanočestica b) rasejanjem fotona i c) lokalnog pojačanja el. polja [80].

Upotreba metalnih nanočestica, bazirana na fenomenu površinske plazmonske rezonance, omogućava povećanje efikasnosti fotonaponskih uređaja na nekoliko različitih načina [80][81][82]. Raspoređivanjem metalnih nanočestica na apsorpcioni sloj izaziva rasejanje fotona pod velikim uglom, znatno povećavajući efektivnu putanju fotona (optički put) unutar apsorpcionog sloja. Podesnim izborom veličine i svojstava nanočestica, može se postići totalna unutrašnja refleksija, višestruko reflektujući fotone, dok se konačno ne apsorbuju (slika 2.20(b)). Drugi metod je postavljanje nanočestica na p-n spoju (slika 2.20(c)). U okolini nanočestica dolazi do lokalnog povećanja električnog polja svetlosti na frekvencijama bliskim plazmonskoj frekvenciji (koji je potrebno podesiti da odgovara većim talasnim dužinama svetlosnog spektra – 700-1200 nm), što dovodi do povećanja efikasnosti apsorpcije.

Jedan od nedostataka ovakvog pozicioniranja metalnih nanočestica je pojava nezanemarljive apsorpcije svetlosti u samim nanočesticama, što dovodi i do zagrevanja materijala [83]. Raspoređivanjem nanočestica unutar transparentnog kontakta u pozadini fotonaponske ćelije, stvara se pozadinski plazmonski reflektor i nanočestice reaguju samo

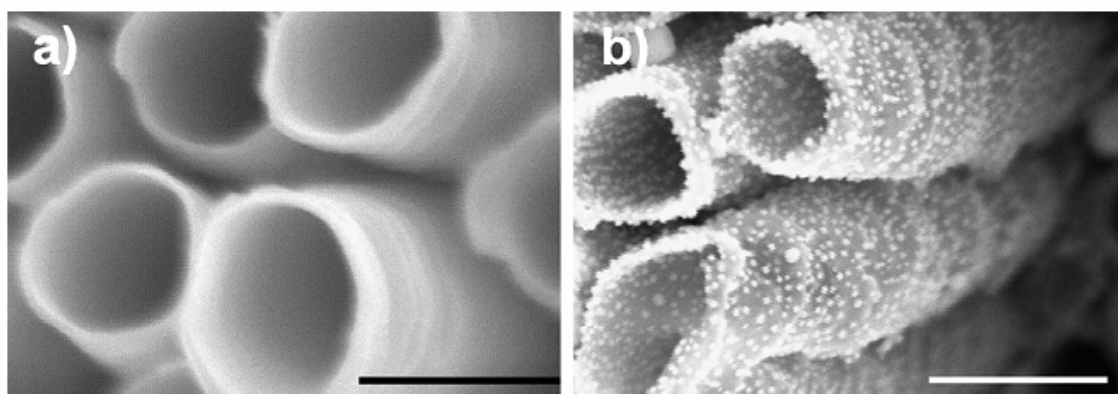
sa fotonima koji nisu apsorbovani u prvom prolasku kroz aktivni materijal ćelije, smanjujući gubitke usled apsorpcije (slika 2.21) [84].



Slika 2.21. Tipični pozadinski plazmonski reflektor tankoslojne fotonaponske ćelije

2.3.3 Kataliza

Kataliza predstavlja proces ubrzavanja toka hemijske reakcije između različitih reagenasa posredstvom trećeg reagenasa – katalizatora, koji se za razliku od reagenasa ne troši u reakciji. Dejstvo katalizatora zasniva se na smanjenju energije koja je potrebna za aktiviranje hemijske reakcije. U preko 90% industrijskih hemijskih procesa koristi se neka vrsta katalize. Katalizatori bazirani na plemenitim metalima (Ru, Rh, Pd, Pt i Au) su široko rasprostranjeni u petrohemijskoj i hemijskoj industriji, kao i u uređajima za smanjenje emisije izduvnih gasova. Kako se radi o retkim i skupim materijalima, potrebno je da katalitička efikasnost bude što veća. Ovo se postiže povećanjem broja atoma u katalizatorskom materijalu koji učestvuju u hemijskoj reakciji, tj. povećanjem odnosa površina/zapremina materijala (smanjivanjem dimenzija čestica katalizatora). Najaktivnije nanočestice su one od samo nekoliko desetina do nekoliko stotina atoma, što odgovara veličini od par nanometara [85].

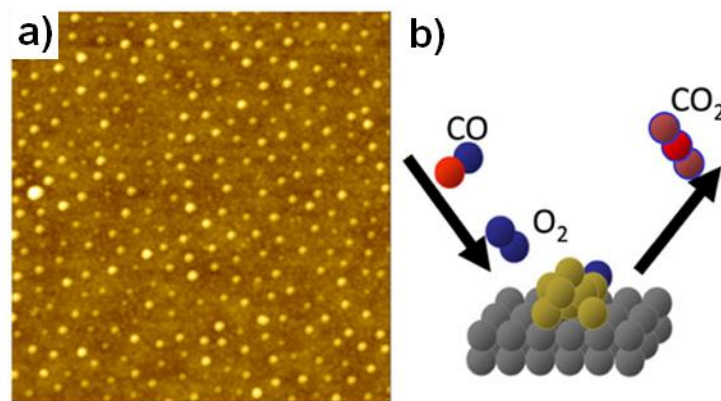


Slika 2.22. SEM mikrograf niza nanotuba TiO_2 a) pre i b) posle deponovanja Au nanočestica prečnika oko 2 nm na površinu zida nanotuba. Linija razmere je 200 nm [86].

Slobodne nanočestice se mogu koristiti kao homogeni katalizator, ili se češće ugrađuju u heterogenu podlogu (nosač) u obliku poroznog materijala. Kao nosač se uglavnom koriste oksidi, kao što su Fe_2O_3 , TiO_2 , Co_3O_4 , SiO_2 , Al_2O_3 ili rešetke od ugljenika (ugljenične nanotube ili grafen). Na slici 2.22 je prikazana porozna struktura TiO_2 sastavljena od niza nanotuba, sa deponovanim nanočesticama zlata [86].

Nanočestice zlata se mogu koristiti za katalizu u procesu oksidacije ugljen-monoksida (CO) do ugljen-dioksida (CO_2), pri čemu se temperatura potrebna za uspostavljanje reakcije smanjuje na tek 200 K. Na ovaj način se znatno smanjuje emisija otrovnog CO u izduvnim gasovima vozila (i u prvih nekoliko minuta dok je motor hladan) korišćenjem filtera sa Au nanočesticama. Na slici 2.23 prikazan je tanak film TiC sa deponovanim nanočesticama zlata [87].

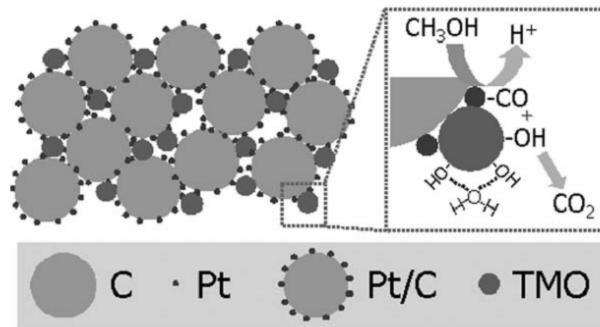
Takođe, metalne nanočestice se nalaze kao katalizatori u sistemima za uklanjanje azotnih oksida (NO i NO_2), koji se stvaraju sagorevanjem fosilnog goriva.



Slika 2.23. AFM mikrograf Au nanočestica deponovanih na ultratankom polikristalnom TiC filmu. Na desnoj strani je šematski prikaz reakcije oksidacije CO pomoću Ag nanočestice [87].

U uređajima za konverziju hemijske energije goriva u električnu energiju (gorivne ćelije), katalizatori na bazi nanočestica platine igraju važnu ulogu. Konverzija energije se zasniva na bazi oksidacije goriva (uglavnom se koristi vodonik, ali i prirodni gas ili alkoholi) u prisustvu katalizatora ugrađenog u elektrode. Kako bi se razdvojila generisana naelektrisanja i ostvario tok struje elektrona, koristi se selektivno propustljiva membrana koja je provodna samo za protone. Na katalitičku aktivnost Pt nanočestica, pored njihove veličine, utiče i oblik, kao i orijentacija površinskih ravni nanočestice (usled različite površinske energije, tj. gustine atoma na različitim ravnima) [88].

Kod gorivnih ćelija koje koriste alkohol kao gorivo javlja se problem zasićenja katalizatora molekulima CO koji se stvaraju razgradnjom goriva. Ovde mogu da posluže složeni multifunkcionalni katalizatori koji istovremeno vrše i oksidaciju problematičnog CO. Na slici 2.24 prikazana je struktura multifunkcionalnog katalizatora, kojeg čine nanočestice Pt na ugljeniku, pomešane sa nanočesticama oksida nekog od prelaznih metala [89].



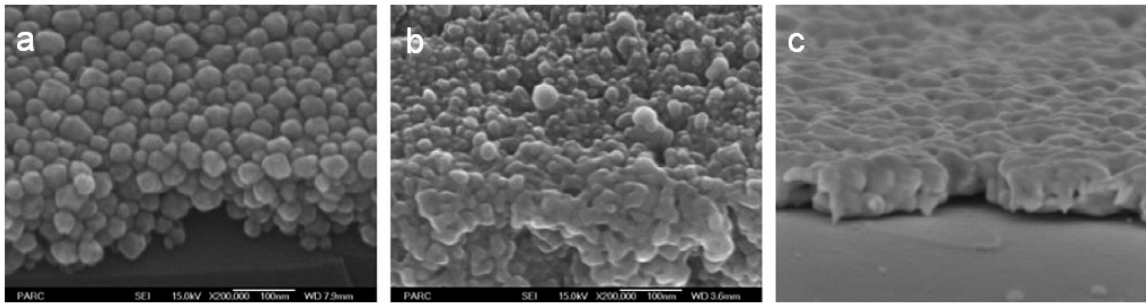
Slika 2.24. Šematski prikaz sloja multifunkcionalnog katalizatora kojeg čine nanočestice Pt na ugljeničnoj podlozi pomešane sa nanočesticama oksida nekog od prelaznih metala (TMO). Elektroni nisu prikazani na slici [89].

2.3.4 Elektronski uređaji

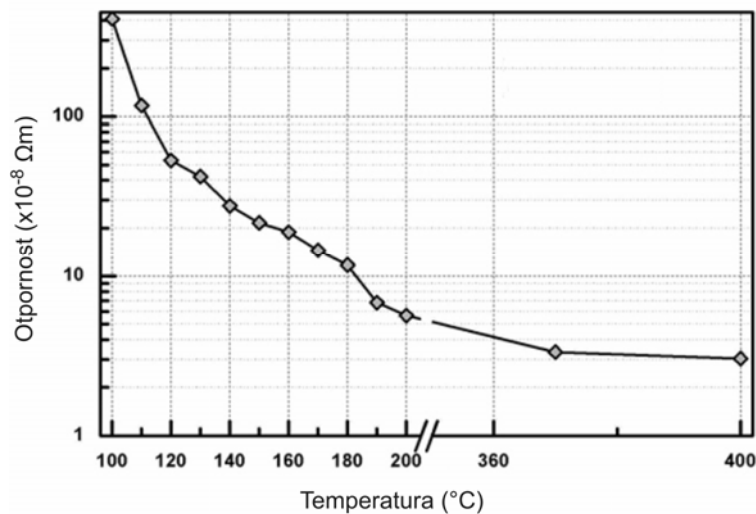
Primena metalnih nanočestica u elektronici najviše je zastupljena u štampanoj elektronici, tj. u fabricaciji elektronskih uređaja putem depozicije funkcionalnih materijala na supstrat nekim od tehnika štampe: ink-džet, sito štampa i sl. Mastilo (*ink*) sastoji se iz funkcionalnog materijala – nanočestica stabilizovanih u rastvaraču (voda, organski rastvarači) i veziva, obično polimera.

Male dimenzije nanočestica omogućavaju njihovu preciznu depoziciju na željenim pozicijama na supstratu u aditivnom procesu štampe, pri čemu se troši značajno manje materijala nego pri subtraktivnim procesima (npr. litografija), u kojima se delovi prethodno nanetih slojeva selektivno uklanjaju, ostavljajući željenu strukturu. Po deponovanju na supstrat, nanočestice je potrebno izložiti povišenoj temperaturi kako bi rastvarač i organska veziva isparili iz odštampanog sloja. Nanočestice se tope i spajaju sa susednim nanočesticama, što dovodi do formiranja kontinualnog provodnog sloja metala. Ovaj proces se naziva sinterovanje. Manje dimenzije čestica uzrokuju nižu tačku njihovog topljenja (kao što je opisano u odeljku 2.1.1), što omogućava nisku temperaturu sinterovanja nanočestica. Na slici 2.25 prikazane su deponovane Ag nanočestice na Si supstrat pre i posle sinterovanja na 150 °C [90]. Sinterovanje na višim temperaturama dovodi do bolje provodnosti štampanog sloja, međutim neki supstrati, kao što su polimeri ili papir, nisu pogodni za zagrevanje do visokih temperatura. Na slici 2.26 prikazana je zavisnost otpornosti štampanog srebrnog sloja od temperature sinterovanja.

Metalni nanomaterijali se u kolima štampane elektronike koriste za provodne linije, zbog dobre električne provodljivosti. Najčešće se koriste nanočestice srebra koje je metal sa najmanjom specifičnom otpornošću ($\rho_{Ag}=15,87 \text{ n}\Omega\text{m}$) ili bakra ($\rho_{Cu}=16,78 \text{ n}\Omega\text{m}$), koji je znatno jeftiniji.



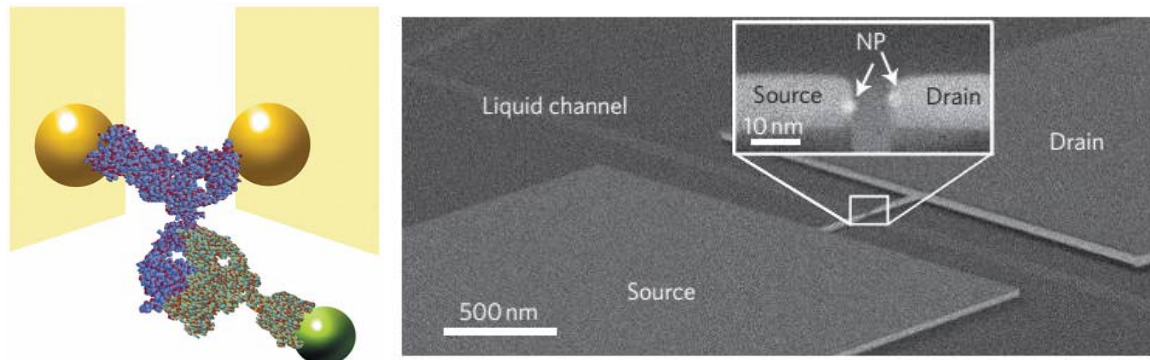
Slika 2.25. SEM mikrografi Ag nanočestica prečnika 100 nm deponovanih na Si supstrat a) sušenih na sobnoj temperaturi, b) sinterovanih na 150 °C tokom 5 min, c) sinterovanih na 150 °C tokom 3h [90]



Slika 2.26. Zavisnost provodljivosti srebrnog filma dobijenog sinterovanjem nanočestica srebra u obliku provodnog mastila u zavisnosti od temperature sinterovanja [90]

Zbog svoje bio-kompatibilnosti, nanočestice zlata mogu naći primenu u kolima molekularne elektronike, gde igraju ulogu interfejsa između molekula i metalnih elektroda. Na slici 2.27 prikazan je molekularni (proteinski) tranzistor kojeg čini molekul antitela (imunoglobulin G) u obliku slova Y, sa dve konjugovane Au nanočestice, koje su povezane za elektrode sorsa i drejna [91]. Polarizacijom elektrolitskog kanala (ili promenom njegovog hemijskog sadržaja) u koji je potopljena ova struktura, moguće je upravljati provodnošću molekula imunoglobulina G. Upravljanje provodnošću kanala moguće je i iluminacijom CdSe nanočestice (kvantne tačke) povezane preko drugog molekula antitela.

Još jedna od dobro razvijenih primena metalnih nanočestica je u hemijskim i biosenzorima. Njihov princip rada je baziran na reakciji nanočestica na promeni maksimuma apsorpcionog spektra usled uticaja sredine (prisustva supstance koju treba detektovati) na površinsku plazmonsku rezonancu, što je već prethodno opisano kod primena u biomedicini.



Slika 2.27. Struktura i SEM mikrograf molekularnog tranzistora, baziranog na dva molekula antitela, sa konjugovanim Au nanočesticama (interfejs sa sorsom i drejnom) i CdSe nanočesticom (zeleno) koja omogućava gejtovanje kola apsorpcijom fotona [91]

3 Niskotemperaturna plazma

U ovoj disertaciji se za sintezu metalnih nanočestica koristi niskotemperaturna plazma. Ovaj metod sinteze sličan je hemijskom metodu u tečnoj fazi, sa bitnom razlikom što se za redukciju prekursora metala, umesto hemijskih redukcionih sredstava, koriste naelektrisane čestice izvučene iz niskotemperaturne plazme. Osobine korišćene niskotemperaturne plazme (vrsta radnog gasa, tip plazma generatora, i sl.) značajno utiču na karakteristike sintetizovanih nanočestica. Zbog toga će u ovom poglavlju biti opisane osobine niskotemperaturne plazme, vrste niskotemperaturnih pražnjenja, kao i najvažnije primene.

Termin „plazma“ u fizici predstavlja četvrto stanje materije, pored čvrstog, tečnog i gasovitog, koje opisuje stanje jonizovanog gasa i koje čini 99% Univerzuma. U svom najjednostavnijem obliku sastavljena je od elementarnih čestica u atomu: elektrona i jona (atoma koji su izgubili elektrone usled jonizacije). Međutim, u najvećem broju slučajeva, pored elektrona i pozitivnih jona prisutne su i druge čestice: negativni joni, slobodni radikali, atomi i molekuli gasa u osnovnom ili nekom od pobuđenih stanja.

U zavisnosti od energije čestica u plazmi, može se izvršiti podela na

- visokotemperaturne, termalne ili fuzione plazme, kod kojih su sve čestice (elektroni, joni i neutrali) u stanju termodinamičke ravnoteže, tj. poseduju istu (visoku) energiju (1-10 eV) i
- niskotemperaturne ili hladne plazme (tzv. gasna pražnjenja), koje karakteriše odsustvo termodinamičke i elektronske ravnoteže. Energija u ovom slučaju nije ravnomerno raspodeljena između energetskih („vrućih“) elektrona ubrzanih primenjenim električnim poljem u generatoru plazme i ostalih znatno masivnijih čestica, koje ostaju na niskoj energiji (blisko sobnoj temperaturi).

3.1 Osobine niskotemperaturne plazme

U ovom odeljku biće opisane osnovne osobine plazme koje se odnose i na niskotemperaturnu plazmu, kao što su interakcija čestica u plazmi, mehanizmi električnog proboja i sprega elektromagnetnog polja i plazme. Kako se često u fizici gasnih pražnjenja javlja zavisnost parametara pražnjenja (npr. primenjeni napon, struja) od odnosa jačine električnog polja i gustine čestica gasa (E/n_0) pogodno je umesto vrednosti električnog polja E , koristiti odnos E/n_0 koji se naziva **redukovano električno polje**. U idealnom gasu pri normalnim uslovima (na temperaturi od 20 °C i atmosferskom pritisku) gustina čestica je $n_0=2,5 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$. Umesto prirodne jedinice za redukovano električno

polje $V\text{cm}^2$, uvedena je jedinica Taunsend ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ Vcm}^2$). Po ovoj konvenciji 1 Td u normalnim uslovima je ekvivalentan električnom polju jačine 250 V/cm [92].

Takođe, u fizici gasnih pražnjenja se za pritisak radnog gasa često koristi jedinica Torr, koja se definiše kao $1/760$ standardnih atmosfera ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$), tj. $1 \text{ Torr} \approx 133,3 \text{ Pa}$. Jedinica Torr je približno jednaka jedinici mm Hg, tj. pritisku koji stvara stub žive visine 1 mm u barometru. Tačna vrednost pritiska od 1 mm Hg prema datoj definiciji jedinice nije egzaktna; zavisna je od nadmorske visine na kojoj se instrument nalazi, pa nije pogodna za upotrebe u kojima se zahteva velika preciznost..

3.1.1 Sudari čestica u plazmi

Do razmene energije između pojedinačnih čestica u plazmi dolazi posredstvom sudara. Na ovaj način se energija elektrona u električnom polju prenosi na neutralne čestice. Najčešće zastupljeni sudari između elektrona, jona, neutralnih čestica i molekula prikazane su u tabeli 3.1. Sa A, B i C su obeleženi atomi različitih elemenata.

Tabela 3.1. Osnovne vrste sudara u plazmi.

Elektroni	
$e + A \rightarrow A^+ + 2e$	Jonizacija
$e + A \rightarrow e + A^* \rightarrow e + A + h\nu$	Ekscitacija
$e + A^* + B \rightarrow 2e + A + B^+$	Peningova jonizacija
$e + A \rightarrow e + A$	Elastično rasejanje
$e + AB \rightarrow e + A + B$	Disocijacija
$e + AB \rightarrow 2e + A^+ + B$	Disocijativna jonizacija
$e + AB \rightarrow A^- + B$	Disocijativni zahvat elektrona
$e + A^+ + B \rightarrow A + B$	Rekombinacija
Joni	
$A^+ + B \rightarrow A + B^+$	Razmena naelektrisanja
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B$	Elastično rasejanje
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^+ + e$	Jonizacija
$A^+ + B \rightarrow A^+ + B^* \rightarrow A^+ + B + h\nu$	Ekscitacija
$A^+ + e + B \rightarrow A + B$	Rekombinacija
$A^+ + BC \rightarrow A + B + C$	Disocijacija
$A + BC \rightarrow C + AB$	Hemijska reakcija

Sudari se mogu podeliti na elastične i neelastične. Pri elastičnim sudarima važi zakon očuvanja momenta impulsa, tj. očuvanja ukupne kinetičke energije čestica, koja je ista pre i posle sudara. Kod neelastičnih sudara je početna ukupna kinetička energija čestica pre sudara veća od ukupne kinetičke energije čestica posle sudara. Razlika ovih energija posledica je nekog od procesa pri kojem dolazi do apsorpcije energije (tabela 3.1). Jedan od takvih procesa je **ekscitacija** (pobuđivanje) neutralnog atoma usled sudara sa naelektrisanom česticom dovoljno velike energije, pri čemu jedan slobodan elektron prelazi u više (pobuđeno) energetsko stanje. Do **jonizacije** atoma dolazi ukoliko se atomu neutralnog gasa pogođenim elektronom ili jonom prenese energija jednaka ili veća od energije jonizacije atoma, pri čemu atom oslobađa jedan ili više elektrona. Ukoliko se

neutralni gas sastoji iz molekula, može doći i do **disocijacije**, pri čemu sudar sa energetskom naelektrisanom česticom dovodi do razbijanja molekula na manje delove (manje molekule ili atome). Sudar sa razmenom naelektrisanja prouzrokuje **razmenu elektrona** između neenergetskog (hladnog) neutralnog atoma ili molekula i energetskog jona u plazmi. Konačno, ukoliko je delimično jonizovana plazma dovoljno velike gustine (pri atmosferskom ili većem pritisku), javlja se značajna **rekombinacija**, što predstavlja formiranje neutralnog atoma ili molekula od elektrona i jona, u prisustvu treće čestice.

Ukoliko su u plazmi prisutni atomi elektronegativnih gasova, dolazi do **zahvata elektrona**. Elektronegativni gasovi imaju tendenciju da vezuju elektrone i nalaze se u gornjem desnom uglu periodnog sistema. Ovim elementima nedostaje jedan (ili eventualno dva) elektron da bi im bila popunjena najviša elektronska ljuska. Npr. fluor ima najvišu vrednost elektronegativnosti (3,98) i zahvatom slobodnog elektrona popunjava drugu elektronsku ljusku ($2s^2 2p^6$). Sledeći element sa najvećom vrednosti elektronegativnosti (3,44) je kiseonik.

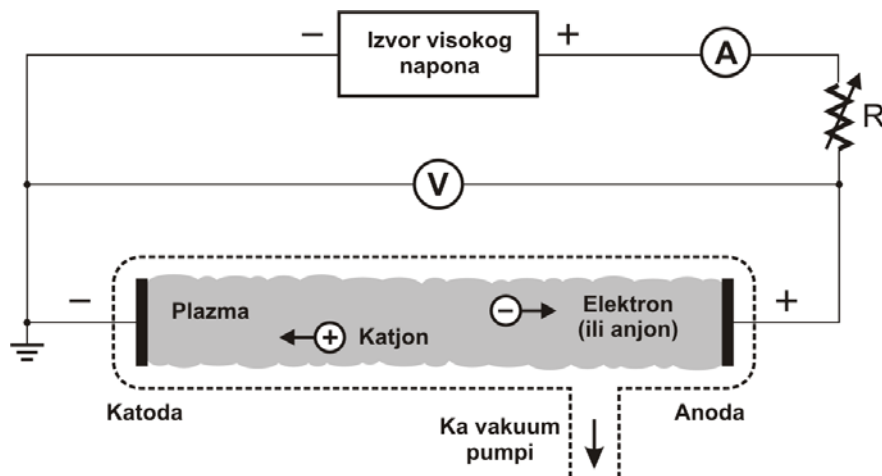
U istraživanjima koja se bave nuklearnom fuzijom su bitni i sudari dve čestice, pri čemu su obe naelektrisane (dva jona ili elektrona i jona). Ovakvi sudari su kod niskotemperaturne plazme zanemarujući, pošto je reč o slabo jonizovanoj plazmi. Stepenn jonizacije se definiše kao odnos gustine elektrona i ukupnog broja čestica u plazmi $n_e/(n_e+n_0)$. Gustina ukupnog broja čestica je ovde definisana kao zbir gustine elektrona i neutralnih čestica. Kod slabo jonizovane plazme stepenn jonizacije je reda veličine oko 10^{-5} . Dominantni procesi kod slabo jonizovanih plazmi su sudari između naelektrisanih čestica i molekula nejonizovanog gasa.

Pored ovih sudarnih interakcija javljaju se i **heterogene interakcije** koje se odigravaju između različitih faza, tj. interakcija plazme sa čvrstom ili tečnom fazom. Većinu ovih interakcija čini bombardovanje zidova reaktora (ili elektroda) slobodnim radikalima, jonima ili elektronima, koje može dovesti do izbijanja elektrona (sekundarna elektronska emisija) ili neutralnih atoma (spaterovanje ili erozija) iz materijala zidova. Takođe, kada joni ili elektroni iz plazme dođu u dodir sa površinom, mogu se rekombinovati i formirati neutralne atome ili molekule, što je upravo mehanizam na kojem se zasniva metoda koja je tema ove disertacije. Udari čestica plazme u površinu mogu delovati katalitički, pri čemu čestice adsorbovanog gasa stupaju u hemijsku reakciju sa materijalom površine. Konačno, može doći do depozicije ili oblaganja materijala u vidu tankog filma, usled nagomilavanja udarnih čestica iz plazme ili izazivanja hemijskih reakcija na površini.

3.1.2 Električna pražnjenja na niskom pritisku

Na niskom pritisku, gde je mala gustina čestica, sudari su retki i ponašanje pojedinačnih čestica može se iskoristiti za modelovanje procesa. U vakuumskoj cevi, pri pritisku manjem od 10^{-5} Pa, koncentracija čestica je reda veličine 10^9 cm^{-3} , a srednji slobodni put čestica je veći od 1 km. Na atmosferskom pritisku, velika je gustina čestica (reda veličine 10^{19} cm^{-3}), što izaziva učestalije sudare (srednji slobodni put je kraći od 100 nm), pa se za

opis procesa u plazmi umesto brzine pojedinačnih čestica, koriste statistički usrednjene vrednosti.



Slika 3.1. Šema elektronske cevi sa sniženim pritiskom

Iako se u ovoj disertaciji koristi niskotemperaturna plazma na atmosferskom pritisku, za jednostavnije razumevanje režima rada plazme pogodno je posmatrati plazmu na sniženom pritisku. U većini pionirskih eksperimenata sa gasnim pražnjenjima korišćena je staklena cev sa sniženim pritiskom sa dve elektrode priključene na izvor jednosmernog (DC) visokog napona (slika 3.1). Podešavanjem balastnog otpornika R , radna tačka se kreće duž naponsko-strujne karakteristike (V - I).

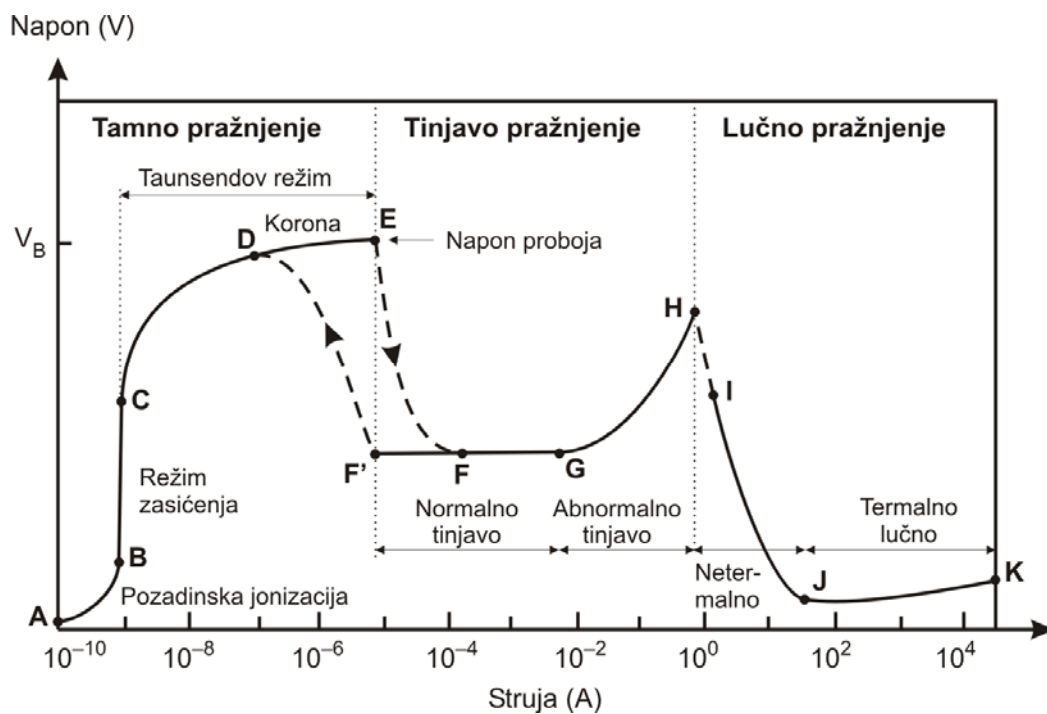
Odgovarajuća V - I karakteristika je izrazito nelinearna i promenom napona napajanja prolazi se kroz tri osnovna režima pražnjenja: tamno, tinjavo i lučno (slika 3.2). Krećući od veoma niskog napona, oblast između tačaka A i B je u **režimu pozadinske jonizacije**, u kojem se ubrzava sve veći deo jona i elektrona dobijenih jonizacijom usled kosmičkog zračenja ili nekim drugim vidom pozadinskog jonizujućeg zračenja.

U **režimu zasićenja** (između B i C) svi joni i elektroni stvoreni pozadinskom jonizacijom su napustili cev preko elektroda, a elektroni ne poseduju dovoljnu energiju da izazovu novu jonizaciju. U režimu između C i E, koji se naziva **Taunsendov režim** (*Townsend regime*) elektroni ubrzani putem električnog polja dostižu dovoljnu energiju da jonizuju atome neutralnog gasa, izazivajući nagli porast struje (eksponencijalno zavisni od primenjenog napona). U oblasti između D i E, kao rezultat lokalnih visokih vrednosti električnog polja na oštrim uglovima i ivicama elektroda, javljaju se **koronarna pražnjenja**. Ove visoke vrednosti lokalnih električnih polja premašuju vrednost dielektričnog proboja neutralnog gasa. Daljim povećanjem napona do vrednosti V_B (u tački E), dolazi do **električnog proboja**. Režim između A i E naziva se **tamno pražnjenje**, pošto se osim koronarnih, pražnjenja u gasu ne vide.

Po uspostavljanju električnog proboja u tački E, pražnjenje prelazi u **režim tinjavog pražnjenja** (*glow discharge*) u kojem je struja dovoljno jaka i broj ekscitacija u neutralnom gasu dovoljan da plazma bude vidljiva. Posle diskontinuiteta E-F u **režimu normalnog tinjanja** napon pražnjenja je gotovo nezavistan od struje u oblasti od

nekoliko redova veličine struje pražnjenja. Daljim povećanjem struje od F ka G, deo katode prekriven plazmom se povećava, sve dok plazma u potpunosti ne prekrije površinu katode (tačka G). Od ove tačke počinje **režim abnormalnog tinjanja** (od G do H) u kojem napon raste sa povećanjem struje. Ukoliko bi se od tačke G kretalo ulevo (smanjenjem struje), primećuje se da naponsko-strujna karakteristika formira histerezisnu petlju, i umesto prelaska od F ka E, pražnjenje se održava u normalnom modu tinjanja do tačke F' i tek tada, pri znatno manjoj struji se vraća u Taunsendov režim rada.

U tački H, gustina struje na katodi je toliko velika da uzrokuje zagrevanje katode do usijanja, pokrećući diskontinualni prelaz ka lučnom pražnjenju. Posle ovog prelaza, pražnjenje se ustaljuje u nekoj tački između tačaka I i K, što zavisi od unutrašnje otpornosti izvora DC napona. U **lučnom režimu pražnjenja** (I do K) napon pražnjenja se smanjuje sa porastom struje, dok se ne postigne visoka struja u tački J. Ovaj režim opadajućeg napona sa povećanjem struje (I do J) naziva se **netermalni lučni režim**, u kojem su temperature elektrona, jona i molekula gasa nejednake. Deo karakteristike između J i K naziva se **termalno lučno pražnjenje** u kojoj je plazma u termodinamičkoj ravnoteži i temperature svih čestica su približno jednake.



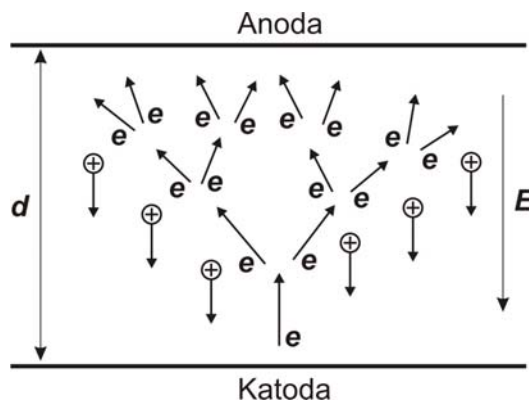
Slika 3.2. Naponsko-strujna karakteristika električnog pražnjenja sa DC pobudom na sniženom pritisku

3.1.3 Električni proboj

Električni proboj je proces formiranja provodnog kanala u gasu, koji se javlja kada vrednost električnog polja pređe kritičnu vrednost. Iako mehanizmi proboja mogu biti veoma složeni, svi oni započinju stvaranjem elektronske lavine, tj. umnožavanjem primarnih elektrona putem kaskadne jonizacije.

3.1.3.1 Elektronske lavine

Najjednostavniji proboj može se prikazati posmatrajući procep između elektroda na rastojanju d , povezanih na jednosmerni napon V . Kao rezultat stvara se električno polje $E=V/d$. Spontano formiranje primarnih elektrona u blizini katode uzrokuje veoma nisku inicijalnu struju i_0 . Primarni elektroni driftuju ka anodi i posredstvom sudara jonizuju neutralne atome gasa (formirajući sekundarne elektrone), što dovodi do stvaranja elektronske lavine (slika 3.3).



Slika 3.3. Ilustracija elektronske lavine prilikom proboja

Jonizacija u lavini može se opisati pomoću Taunsendovog (*Townsend*) koeficijenta jonizacije α , koji predstavlja stvaranje elektrona po jedinici dužine, ili umnožavanje elektrona (početna gustina je n_{e0}) u jedinici dužine $dn_e/dx=\alpha n_e$, što integracijom po dužini daje $n_e(x)=n_{e0}\exp(\alpha x)$.

Ukoliko su u radnom gasu prisutni atomi elektronegativnih gasova, javlja se mehanizam elektronskog zahvata. Uticaj elektronskog zahvata može se posmatrati slično procesu jonizacije uvođenjem drugog Taunsendovog koeficijenta β , koji označava gubitak elektrona usled zahvata elektrona po jedinici dužine. Kombinacijom koeficijenata α i β dobija se ekponencijalna zavisnost broja elektrona po jedinici dužine u smeru prostiranja lavine

$$\frac{dn_e}{dx} = (\alpha - \beta)n_e, \quad n_e(x) = n_{e0} \exp[(\alpha - \beta)x]. \quad (3.1)$$

Taunsendovi koeficijenti α i β se definišu kao

$$\alpha = \frac{v_i}{v_d} = \frac{1}{v_d} k_i \left(\frac{E}{n_0} \right) n_0 = \frac{1}{\mu_e} \frac{k_i(E/n_0)}{E/n_0}, \quad (3.2)$$

$$\beta = \frac{v_a}{v_d} = \frac{1}{v_d} k_a \left(\frac{E}{n_0} \right) n_0 = \frac{1}{\mu_e} \frac{k_a(E/n_0)}{E/n_0},$$

gde su v_i frekvencija jonizacije, v_a je frekvencija zahvata elektrona, v_d brzina drifta elektrona, μ_e pokretljivost elektrona, k_i koeficijent stepena jonizacije, k_a koeficijent stepena zahvata elektrona, a n_0 koncentracija neutralnih čestica.

Međutim, jonizacija često u velikoj meri prevazilazi elektronski zahvat pri visokim vrednostima redukovanoeg električnog polja, tako da se koeficijent β može zanemariti u odnosu na koeficijent α .

Prema definiciji Taunsendovog koeficijenta α (3.1), svaki primarni elektron generisan u blizini katode proizvede $\exp(\alpha d)-1$ pozitivnih jona u procepu. Ovde se zanemaruje gubitak elektrona usled rekombinacije i zahvata elektrona. Rekombinacija elektron-jon je zanemarena pošto je stepen jonizacije veoma nizak tokom proboja ($\sim 10^{-5}$).

Svih $\exp(\alpha d)-1$ pozitivnih jona formiranih u procepu od strane jednog elektrona kreću se nazad do katode gde izbijaju ukupno $\gamma[\exp(\alpha d)-1]$ elektrona iz katode u procesu sekundarne elektronske emisije. Koeficijent γ je koeficijent sekundarne emisije koji se definiše kao verovatnoća stvaranja sekundarnog elektrona usled udara jona u katodu. Ovaj koeficijent zavisi od materijala i stanja površine katode, vrste gasa i redukovanoeg električnog polja, koje definiše energiju jona). Tipične vrednosti γ su između 0,01 i 0,1.

3.1.3.2 Taunsendov proboj

Struja u procepu nije samo-održiva sve dok je $\gamma[\exp(\alpha d)-1] < 1$, pošto pozitivni joni koji su nastali lavinom jednog elektrona moraju da uzrokuju izbijanje bar jednog novog elektrona iz katode, kako bi se pokrenula nova lavina. Čim električno polje dostigne dovoljno visoku vrednost, dolazi do formiranja samo-održive struje, tzv. Taunsendovog proboja. Tako da je najjednostavniji uslov proboja

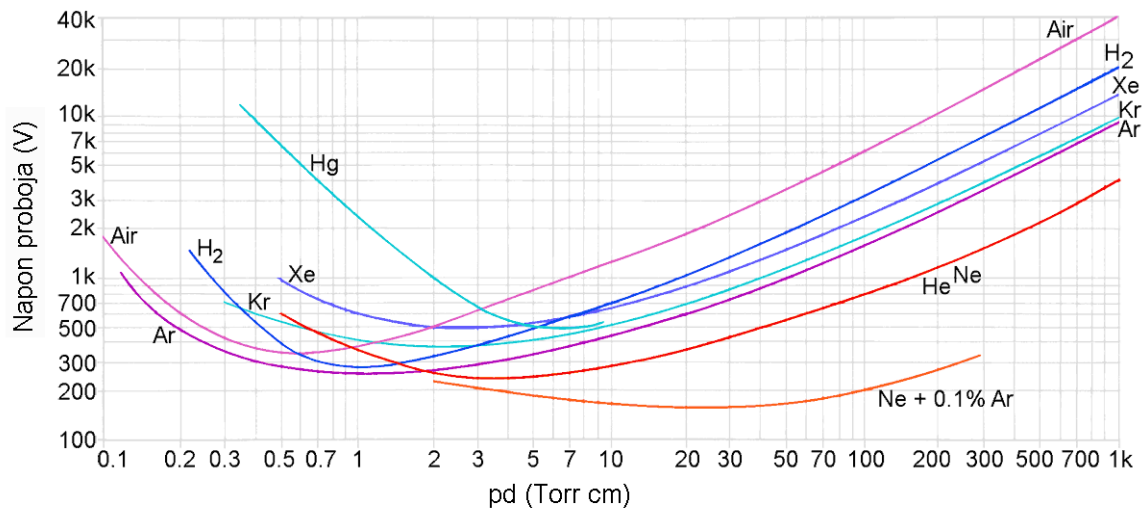
$$\gamma[\exp(\alpha d)-1]=1, \quad \alpha d = \ln\left(\frac{1}{\gamma}+1\right). \quad (3.3)$$

Empirijski je utvrđeno da vrednost redukovanoeg električnog polja (pa i napona) pri kojem dolazi do proboja zavisi od proizvoda pritiska gasa i širine procepa između elektroda, i može se izraziti kao

$$\left(\frac{E}{p}\right) = \frac{B}{C + \ln(pd)}. \quad (3.4)$$

Ova zavisnost vrednosti električnog polja pri kojoj dolazi do proboja u funkciji parametra pd , kao što je prikazano u (3.4), naziva se Pašenova (*Paschen*) kriva. Tipični oblik Pašenove krive prikazan je na slici 3.4. Eksperimentalne Pašenove krive za različite gasove date su u [93][94]. Ove krive imaju tačku minimalnog napona pri kojem dolazi do proboja i mogu se izraziti iz (3.4). Tako V_{\min} iznosi

$$V_{\min} = \frac{eB}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right), \quad \left(\frac{E}{p}\right)_{\min} = B, \quad (pd)_{\min} = \frac{e}{A} \ln\left(1 + \frac{1}{\gamma}\right). \quad (3.5)$$



Slika 3.4. Pašenova kriva za nekoliko gasova – zavisnost probojnog napona od proizvoda pritiska i rastojanja između elektroda (pd) [94]

Tipična vrednost minimalnog napona potrebnog za ostvarivanje proboja u vazduhu je 327 V, pri vrednosti parametra pd od 0,567 Torr·cm. Sa slike se vidi da je vrednost probojnog napona za vrednost parametra pd od 76 Torr·cm, što odgovara procepu od 1 mm pri atmosferskom pritisku (red veličine parametra pd koji će biti korišćen u eksperimentalnom delu disertacije), je oko 5 kV.

3.1.3.3 Mehanizam stvaranja varnice

Pri velikim širinama procepa i pri visokom pritisku dolazi do stvaranja varnice. Varnica, za razliku od Taunsendovog proboja, označava proboj kroz lokalni uski kanal, bez direktne povezanosti sa osobinama elektrode, i karakterisan je veoma visokim strujama (do $10^4 - 10^5$ A). Varničnim probijem oslobađa se značajna energija koja može imati destruktivan uticaj na elektrode reaktora.

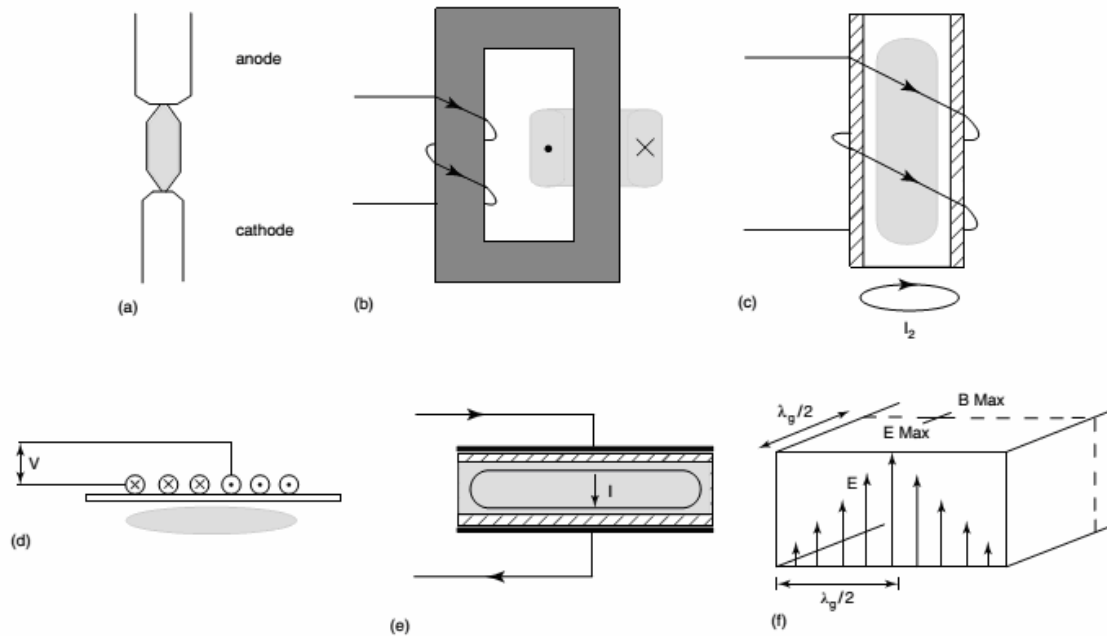
Varnični proboj pri visokim vrednostima parametra pd odigra se znatno brže od vremena potrebnog da joni pređu procep do katode i izazovu sekundarnu emisiju, tako da je ovaj proboj praktično nezavisan od materijala od kojeg je izrađena katoda.

Na konceptu varničnog proboja bazira se pojava strimera (*streamer*), tj. tankog kanala jonizovanog gasa, koji se razvija brzo između elektroda [95]. Strimeri nastaju kao posledica intenzivnih primarnih lavina ukoliko je prostorno naelektrisanje lavine dovoljno veliko da formira električno polje koje je reda veličine ukupnog električnog polja koje formira napon primenjen između elektroda ($E_a \approx E_0$). Ovaj uslov formiranja strimera se naziva Mikov (*Meek*) kriterijum.

3.1.4 Sprega elektromagnetskog polja i plazme

Energetska sprega spoljnog električnog polja i plazme uspostavlja se prenosom energije iz električnog polja elektronima, koji putem elastičnih i neelastičnih sudara prenose energiju atomima i jonima. Sprega energije električnog izvora i plazme može biti

ostvorena pomoću elektroda (direktna sprega) ili bez elektroda (indirektna sprega). Indirektna sprega može se uspostaviti induktivno ili kapacitivno, korišćenjem dielektrika koji sprečava kontakt plazme i elektroda. Na slici 3.5 prikazani su neki od načina napajanja plazma reaktora.



Slika 3.5. Načini napajanja plazma reaktora: a) direktna sprega, b) induktivna sprega korišćenjem feritnog jezgra, c) induktivni kalem, d) spiralni induktivni kalem, e) kapacitivna sprega, f) talasovod [96]

Kod pobude **jednosmernim izvorom** (DC) i izvorom niske frekvencije, elektroni i joni u plazmi se ponašaju kao spregnuta naelektrisanja, tj. pozitivni joni teže da ograniče kretanje elektrona. Naelektrisane čestice teže da ponište naelektrisanja suprotnog znaka, na sličan način kao pri prolasku struje kroz provodnik u čvrstom stanju. Električna otpornost plazme pri jednosmernoj pobudi je reda veličine električne otpornosti metala $\sim 10^{-9} \Omega\text{m}$. Na niskom pritisku, kako se rastojanje između čestica povećava i broj sudara opada, sprega među česticama se smanjuje i procesi su opisani ponašanjem pojedinačnih čestica.

Na atmosferskom pritisku postoji velika razlika između brzina i energija pojedinačnih čestica i lokalna ravnoteža naelektrisanja je održana. Energija koja se prenosi sudarima je mala, ali je zato frekvencija sudara veoma velika ($\sim 10^{10} \text{ s}^{-1}$) [97]. U ovom slučaju ponašanje plazme se opisuje statističkim raspodelama.

Električna provodljivost plazme pri pobudi pomoću **naizmjeničnih izvora napona** (AC) slična je kao i pri jednosmernoj pobudi, ali pri frekvencijama višim od 1 kHz uticaj inercije težih jona dolazi do izražaja. Ispod rezonantne frekvencije elektrona u plazmi ($\omega < \omega_e$), naelektrisane čestice (elektroni i joni) su u spregnutom modu. Ponašanje naelektrisanih čestica plazme u električnom polju je slično protoku električne struje kroz provodnike u čvrstom stanju i mehanizam apsorpcije energije elektromagnetskog polja analogan je rezistivnim gubicima pri niskim frekvencijama.

Povećanjem frekvencije polja dolazi do rezonance jona, a daljim povećanjem i do rezonance elektrona. Rezonantne frekvencije elektrona (ω_{pe}) i jona (ω_{pi}) iznose

$$\begin{aligned}\omega_{pe} &= \sqrt{4\pi n_e e^2 / m_e} \\ \omega_{pi} &= \sqrt{4\pi n_i Z^2 e^2 / m_i}\end{aligned}\quad (3.6)$$

Kao što se vidi iz (3.6) rezonantna frekvencija jona zavisi od molekularne mase jona, dok rezonantna frekvencija elektrona ne zavisi od mase jona i često se naziva frekvencija plazme. Kako raste gustina elektrona, frekvencija plazme se povećava.

Na frekvencijama višim od rezonantne frekvencije plazme, pri velikim gustinama elektrona pomeraj čestica je mali, a broj sudara veliki. Naelektrisane čestice se ponašaju kao elektroni u provodniku.

Induktivno spregnuta plazma zasniva se na indukovanju električne struje posredstvom magnetnog polja na sličan način kao u sekundarnim navojima transformatora, pri čemu se plazma ponaša kao jedan namotaj.

Kapacitivno spregnuta plazma formira se postavljanjem dielektričnih materijala između elektroda plazma reaktora, koji se mogu modelovati kao kondenzatori redno povezani sa električnim pražnjenjem. Kapacitivno spregnuta plazma ponaša se slično kao i direktno spregnuta plazma na visokim frekvencijama (kondenzator postaje provodna linija). Dielektrik deluje kao distribuirani stabilizacioni element, smanjujući tendenciju da se pražnjenje suzi u luk visoke gustine struje, istovremeno štiteći elektrode od spaterovanja usled udara elektrona.

Pri visokim frekvencijama izvora napajanja od preko 30 MHz potrebno je voditi računa da svi elementi generatora plazme imaju veoma male vrednosti induktivnosti i kapacitivnosti, kako bi se sprečili parazitni gubici. Na mikrotalasnim frekvencijama (> 1 GHz) umesto diskretnih komponenti koriste rezonantne šupljine i talasovodi.

3.2 Niskotemperaturna plazma na atmosferskom pritisku

Kao što je već definisano na početku poglavlja, pod pojmom niskotemperaturne plazme podrazumeva se stanje jonizovanog gasa (plazme) koje nije u termodinamičkoj ravnoteži, tj. kod kojeg temperatura elektrona nije ista kao temperatura ostalih činilaca plazme (jona i neutralnih čestica). Kod niskotemperaturne plazme ukupna kinetička energija sistema približno je jednaka energiji elektrona. Iako srednja temperatura elektrona u plazmi dostiže i nekoliko puta veću vrednost sobne temperature, elektroni samo neznatno utiču na povećanje temperature sistema, zbog prisustva teških niskotemperaturnih jona i neutrala. Kako je stepen jonizacije kod niskotemperaturne plazme reda veličine 10^{-5} , udeo elektrona u ovakvom slabo jonizovanom gasu je zanemarljiv.

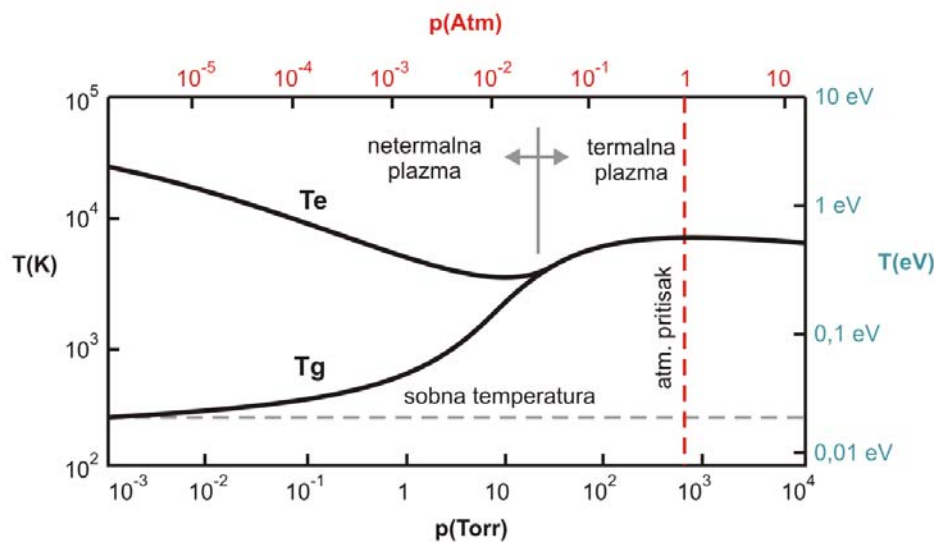
Pri niskim vrednostima pritiska, reda mTorr, u slabo jonizovanom gasu koncentracija elektrona je 10^8 - 10^{13} cm⁻³. Frekvencija sudara elektrona i neutralnih čestica je niska, što dovodi do slabe razmene energije između elektrona mase m_e i teških čestica u gasu mase

m_g . Povećanjem pritiska, broj sudara se povećava i energija se efikasnije prenosi i na teže čestice, pri čemu je teže održavati uslove termodinamičke neuravnoteženosti. Za ustaljena pražnjenja moguće je izraziti odstupanje od lokalne termodinamičke ravnoteže, na osnovu energetskega balansa

$$\frac{T_e - T_g}{T_e} = \frac{m_g}{4m_e} \frac{(\lambda_e e E)^2}{\left(\frac{3}{2} k_B T_e\right)^2} \quad (3.7)$$

gde je T_e temperatura elektrona, T_g je temperatura gasa, λ_e je srednji slobodni put elektrona, član $\lambda_e e E$ je energija koju elektron dobije duž srednjeg slobodnog puta, usmerena u pravcu vektora električnog polja, a $\frac{3}{2} k_B T_e$ je srednja termalna energija (e je naelektrisanje elektrona, a k_B je Bolzmanova konstanta). Iz jednačine (3.7) sledi da visoke vrednosti srednjeg slobodnog puta (nizak pritisak ili gustina čestica), velika električna polja i niske energije elektrona povoljno utiču na odstupanje od lokalne termodinamičke ravnoteže.

Zavisnost temperature (i energije) elektrona i ostalih čestica u plazmi od pritiska gasa prikazana je na slici 3.6. U slabo jonizovanoj plazmi na niskom pritisku od ~ 1 mTorr, temperatura gasa je 300 K, dok je temperatura elektrona preko 10000 K. Na atmosferskom pritisku odstupanje od uslova lokalne termodinamičke ravnoteže je oko 1%. Već pri vrednostima pritiska preko 25 Torr (slabi vakuum) može se smatrati da je u sistem u ravnoteži.



Slika 3.6. Temperature elektrona i gasa u plazmi kao funkcija pritiska [98]

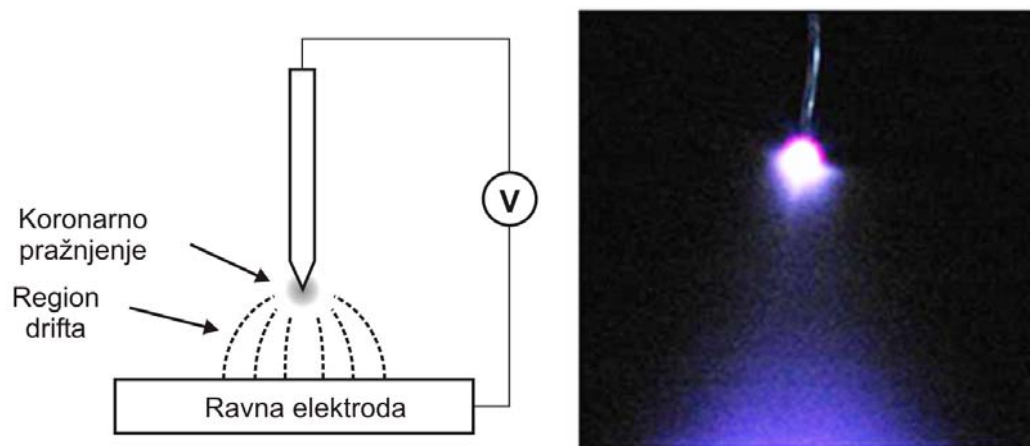
Međutim, i na povišenom (atmosferskom) pritisku može se postići stanje lokalne termodinamičke neuravnoteženosti što dovodi do formiranja niskotemperaturne plazme. Ovo se postiže brzim uključivanjem/isključivanjem pražnjenja ili u oblastima sa visokim gradijentima električnog polja ili koncentracije.

Pored termodinamičke neuravnoteženosti, niskotemperaturnu plazmu odlikuje i elektronska neuravnoteženost. To podrazumeva da je u sistemu većinu vremena broj jona zanemarljiv, tj. rekombinovan na elektrodi ili dielektriku. Mehanizmi električnih pražnjenja koji opisuju ovakvo stanje u niskotemperaturnoj plazmi biće predstavljeni na primeru dielektričnih barijernih pražnjenja u odeljku 3.2.4.1.

Neke od najčešće korišćenih konfiguracija za dobijanje niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku su: koronarno pražnjenje, dielektrično barijerno pražnjenje, plazma džet i mikro-šuplja katoda (*micro hollow cathode discharge – MHCD*). U nastavku će biti dat kratak opis svake od ovih konfiguracija.

3.2.1 Koronarno pražnjenje

Koronarno pražnjenje javlja se usled lokalnog proboja u gasu u okolini nehomogenog električnog polja. Nehomogen raspored električnog polja u procepu formira se pomoću zašiljene elektrode, sa poluprečnikom krivine značajno manjim od vazdušnog procepa, tj. rastojanja između elektroda (slika 3.7(a)). Tipična vrednost poluprečnika vrha elektrode je 3 μm , a vazdušnog procepa 4-16 mm [99]. Usled veoma visokih vrednosti električnog polja oko vrha elektrode, napon proboja je mnogo manji u odnosu na napon proboja iz Pašenovog zakona, koji se odnosi na dve paralelne ravne elektrode i iznosi od 2-5 kV.



Slika 3.7. a) Šematski prikaz konfiguracije koronarnog pražnjenja; b) fotografija korone [100]

Plazma je prisutna u prostoru od oko 0,5 mm u okolini vrha elektrode. Ova oblast je vidljiva usled prisustva pobuđenih atoma, koji deekscitacijom emituju fotone, što se može videti sa slike 3.7(b). Izvan ovog prostora (oblast drifta) naelektrisane čestice iz plazme difunduju ka planarnoj elektrodi, gde se rekombinuju. Gustina elektrona u okolini vrha elektrode je od $10^9 - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$. U oblasti drifta gustina elektrona je znatno manja, oko 10^6 cm^{-3} [101].

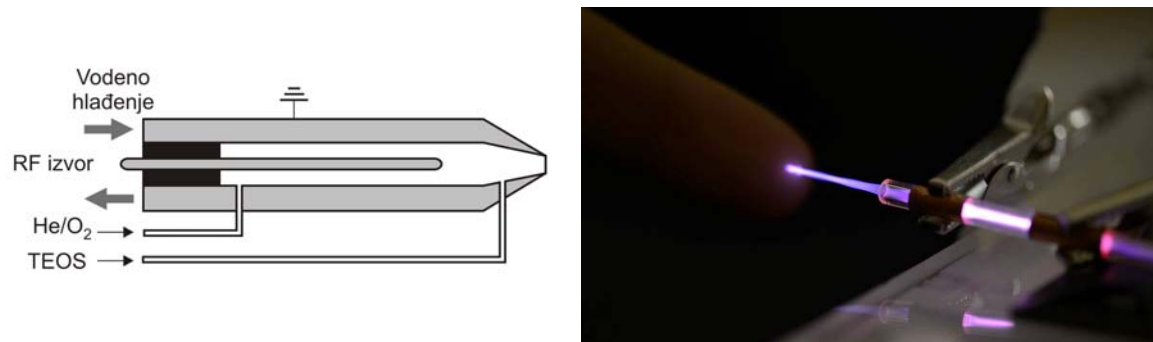
Koronarna pražnjenja karakterišu male struje od $10^{-10} - 10^{-5} \text{ A}$. Ova struja se odnosi na generator korone sa jednim šiljkom. Pri strujama većim od 10^{-5} A dolazi do formiranja strimera između elektroda i pri vrednosti struje od $5 \cdot 10^{-4} \text{ A}$ dolazi do formiranja luka [102]. Spontani prelazak iz strimerskog u lučno pražnjenje posebno je izražen pri radu

generatora na atmosferskom pritisku. Ograničenje struje pražnjenja, tj. održavanje uslova termodinamičke neuravnoteženosti, vrši se postavljanjem balastnih otpornika u seriju sa koronarnim reaktorom.

U prvobitnim industrijskim primenama atmosferske niskotemperaturne plazme korišćeni su generatori zasnovani na koronarnim pražnjenjima, mada je u određenim slučajevima veliki nedostatak mala dimenzija oblasti u kojoj se formira plazma (npr. tretiranje površina plazmom). Pojava korone u nekim slučajevima može biti i nepoželjna. Spontano formirana koronarna pražnjenja su čest problem kod visokonaponskih sistema, gde dovode do gubitka energije u okolini oštih ivica ili tankih provodnika (npr. na provodnicima elektro-distributivnih sistema).

3.2.2 Plazma džet

Šematski prikaz plazma džet konfiguracije na atmosferskom pritisku (*Atmospheric Pressure Plasma Jet - APPJ*) predstavljen je na slici 3.8. Ova konfiguracija reaktora niskotemperaturne plazme sastoji se od dve koncentrične elektrode, između kojih je uspostavljen protok gasa (npr. helijum, kiseonik). Spoljna (cevasta) elektroda je obično uzemljena, dok se unutrašnja elektroda napaja RF izvorom frekvencije 13,56 MHz. Za uspostavljanje („paljenje“) plazme potreban je napon od 100-250 V, dok je struja pri probodu reda veličine 0,01 A.



Slika 3.8. Šematski prikaz plazma džet konfiguracije i fotografija plazma džeta [99]

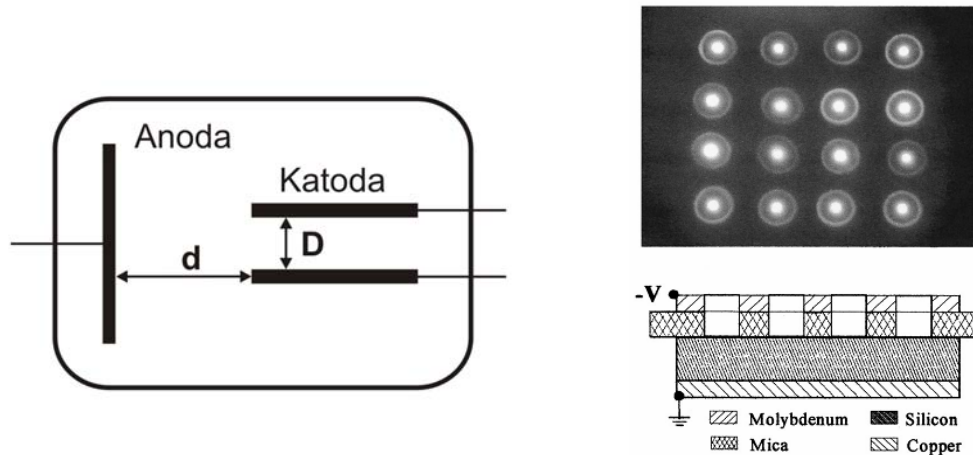
Jonizovani gas iz unutrašnjosti reaktora istiskuje se kroz otvor mlaznice i usmerava na supstrat, koji se postavlja na nekoliko centimetara niže. Pri tipičnim vrednostima rada, brzina gasa je oko 12 m/s, a temperatura oko 400 K.

Utvrdeno je da plazma džet poseduje svojstva tipična za DC pražnjenja na niskom pritisku [103]. Koncentracija izbačenih naelektrisanih čestica je relativno niska, reda veličine 10^{10} cm^{-3} . Međutim, u mlazu unutar elektrode koncentracija elektrona je veća, na šta ukazuju merenja emisionog spektra. Ovom metodom je procenjeno da je temperatura elektrona u plazma džetu oko 1-2 eV [104].

Ovaj izvor niskotemperaturne plazme korišćen je za ecovanje polimera i silicijum dioksida, kao i za depoziciju slojeva SiO_2 u postupku CVD (*chemical vapor deposition*) potpomognute plazmom [105][106][107].

3.2.3 Pražnjenje u mikro-šupljoj katodi (MHCD)

Reaktori sa šupljom katodom sastoje se od katode sa šupljinom i anode proizvoljnog oblika, koje su priključene na jednosmerni visoki napon, kao što je prikazano na slici 3.9. U odeljku 3.1.2 pokazano je da svojstva pražnjenja zavise od faktora pd , tj. proizvoda pritiska i rastojanja između elektroda. Ovde se ubraja i Pašenov zakon, izražen jednačinom (3.4), koji opisuje zavisnost napona proboja od faktora pd .



Slika 3.9. a) Geometrija reaktora sa šupljom katodom; b) fotografija MHCD matrice u argonu i odgovarajući poprečni presek upotrebljenog generatora [108]

Reaktori sa šupljom katodom jedinstveni su po tome što je faktor skaliranja kod njih definisan kao pD , tj. proizvod pritiska i prečnika šupljine u katodi (slika 3.9), a ne rastojanja između katode i anode. Opseg vrednosti pD u kojima je moguće ostvariti pražnjenje je od 0,1-10 Torr·cm. Pri malim vrednostima struje, pražnjenja se odvijaju između katode i anode (van katodne šupljine). Povećanjem struje pozitivno prostorno naelektrisanje zalazi u unutrašnjost katode i formira virtuelnu anodu duž ose katodne šupljine. Ovo dovodi do promene raspodele električnog polja, koje od aksijalnog (duž pravca d) postaje radijalno (duž pravca D) i dovodi do snažnog radijalnog ubrzanja elektrona ka središtu šupljine.

Za stabilan rad na atmosferskom pritisku, potrebno je smanjiti prečnik šupljine D do reda veličine stotine mikrona. Kod plemenitih gasova, potreban prečnik šupljine je do 250 μm [108]. Temperatura gasa u slučaju korišćenja plemenitih gasova je relativno niska (nekoliko stotina Kelvina) [109], dok kod MHC pražnjenja u vazduhu temperatura gasa dostiže i 2000 K [110]. U ovom slučaju izbor materijala reaktora je ograničen na materijale sa visokom temperaturom topljenja (alumina za dielektrik i molibden za elektrode).

Prosečna energija elektrona unutar MHCD je oko 1 eV [111], međutim postoji znatan broj elektrona sa energijama i preko 10 eV (i raspodela energije elektrona je termodinamički neuravnotežena).

Praktične primene mikropražnjenja zahtevaju formiranje paralelno ili serijski vezanih nizova MHCD generatora. Najrasprostranjenije primene mikropražnjenja sa šupljom

katodom su kao izvori ultraljubičastog zračenja (postignute su snage i do nekoliko W/cm^2), među kojima su i plazma displeji i mikrolaseri [112][113]. Takođe, predložene su i primene MHCD u protočnim reaktorima [114], za tretiranje polimera [115] ili kao detektori halogenizovanih ugljovodonika [116].

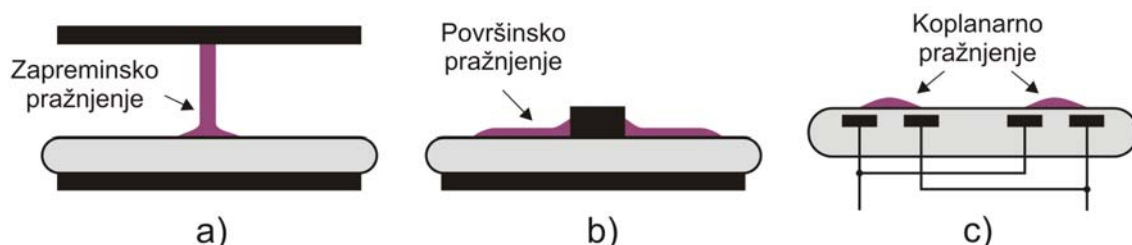
3.2.4 Dielektrično barijerno pražnjenje

Dielektrično barijerno pražnjenje (DBP) je vrsta niskotemperaturne plazme, čije se formiranje bazira na upotrebi dielektrične barijere u procepu između elektroda, koja onemogućava protok električne struje, sprečavajući formiranje varnice. Prisustvo dielektrične barijere onemogućava rad DBP sistema na jednosmernom naponu, tako da se koriste frekvencije od 50 Hz do 500 kHz. DBP se nazivaju još i tiha pražnjenja, usled nepostojanja varničenja.

Struktura DBP generatora sastoji se iz dve elektrode od kojih je bar jedna obložena dielektričnim materijalom. Tipične vrednosti rastojanja između elektroda su od 0,1 mm pa do nekoliko centimetara. Primenjeni naizmenični naponi su reda veličine od nekoliko do par desetina kilovolti. Formirano električno polje unutar reaktora je dovoljnog intenziteta da ubrza primarne elektrone do energije potrebne za jonizaciju radnog gasa i održanje plazme. Ove vrednosti su reda veličine dielektrične čvrstoće korišćenog gasa (za vazduh ova vrednost je 30 kV/cm). Dielektrična barijera se obično izrađuje od stakla, kvarca, keramike, ili drugih materijala sa malim dielektričnim gubicima i velikom dielektričnom čvrstinom.

Postoje tri osnovne konfiguracije DBP reaktora (slika 3.10):

- zapreminska - jedna ili obe elektrode su prekrivene dielektričnom barijerom i između njih se nalazi gasni procep,
- površinska - obe elektrode leže na površini jedne dielektrične barijere (Mikropražnjenja se formiraju između bočne strane elektrode i dielektrika. U ovakvim sistemima inicijalni probojni napon je smanjen, usled pojave neravnomerne raspodele električnog polja u okolini ivica elektroda),
- koplanarna – obe elektrode se nalaze unutar dielektrika i mikropražnjenja se formiraju na površini dielektrika u prostoru između elektroda.



Slika 3.10. Osnovne konfiguracije DBP reaktora: a) zapreminska, b) površinska i c) koplanarna

Svaka od ovih konfiguracija DBP generatora može biti izvedena i u osno-simetričnoj geometriji.

U tabeli 3.2 dat je uporedni pregled osnovnih parametara navedenih konfiguracija generatora niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku. Iz tabele 3.2 vidi se da je za sve vrste niskotemperaturne plazme karakteristična visoka koncentracija elektrona, od 10^9 cm^{-3} kod reaktora baziranih na koronarnim pražnjenjima, pa čak do 10^{15} cm^{-3} u nekim oblicima dielektričnih barijernih pražnjenja, odnosno 10^{16} cm^{-3} kod generatora sa mikro-šupljom katodom. Generatori sa mikro-šupljom katodom generišu plazmu sa slabim odstupanjem od uslova termodinamičke ravnoteže, što je izraženo nešto višom temperaturom gasa. Kod vazdušne plazme na granici termodinamičke raznoteže na 2000 K koncentracija elektrona je $n_e = 3 \cdot 10^6 \text{ cm}^{-3}$ [117]. Temperature gasa prikazane u tabeli 3.2 merene su spektroskopskim metodama: optičkom emisijom ili Ramanovom spektroskopijom.

Mogućnost skaliranja plazma generatora odnosi se na zadržavanje svih parametara plazme (gustina proboja, napon proboja na 1 atm i nepromenjenoj vrednosti rastojanja između elektroda i sl.) pri povećanju dimenzija reaktora, upotrebom električnog izvora veće snage. Svi tipovi generatora niskotemperaturne plazme navedeni u tabeli 3.2 pogodni su za skaliranje, osim generatora koronarnog pražnjenja, kod kojih dimenzije zaoštrene elektrode u velikoj meri utiču na električno pražnjenje (menja se oblik gradijenta električnog polja, koji je karakterističan za koronarna pražnjenja). Osim toga, struja kod koronarnih pražnjenja je ograničena na 10^{-4} A , što je nedovoljno za jonizaciju većih količina gasa.

Tabela 3.2. Tipične vrednosti parametara atmosferske niskotemperaturne plazme dobijene pomoću različitih vrsta plazma generatora.

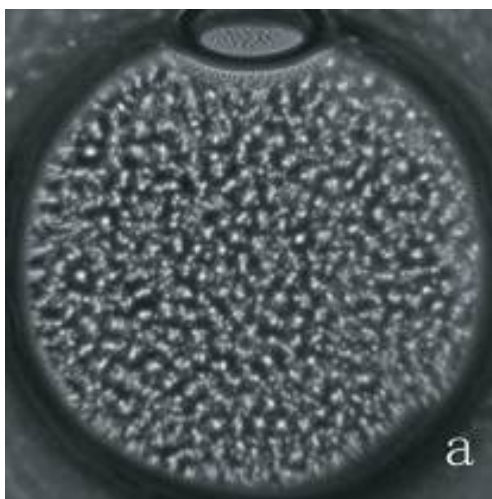
Parametri	Korona	Plazma-džet	MHCD	DBP
Opis	Šiljak	RF kapacitivna sprega	mikro-šuplja elektroda	Dielektrična barijera između elektroda
Pobuda	Impulsna, DC	RF 13,5 MHz	DC	AC ili RF
Pritisak gasa	1 atm	1 atm	1 atm	1 atm
Energija elektrona (eV)	~5	1-2	1 - >10	1-10
Gustina elektrona (cm^{-3})	10^9 - 10^{13}	10^{11} - 10^{12}	10^{15} - 10^{16}	10^{12} - 10^{15}
Napon proboja (kV)	10-50	0,05-0,2	0,15-0,5	5-25
Mogućnost skaliranja	Ne	Da	Da	Da
Temperatura (K)	300	400	2000	300
Ref.	[118][119]	[120][104]	[110][111][121]	[122][123]

Na osnovu navedenih karakteristika različitih tipova generatora niskotemperaturne plazme, generatori bazirani na DBP su izabrani za korišćenje u eksperimentalnom delu ove disertacije. U nastavku će biti detaljnije diskutovani mehanizmi proboja u generatorima plazme baziranim na dielektričnim barijernim pražnjenjima, zatim sastav

DBP plazme kada se kao radni gas koristi vazduh. Na kraju poglavlja su date najvažnije primene DBP plazme, kako u istraživačke, tako i u industrijske svrhe.

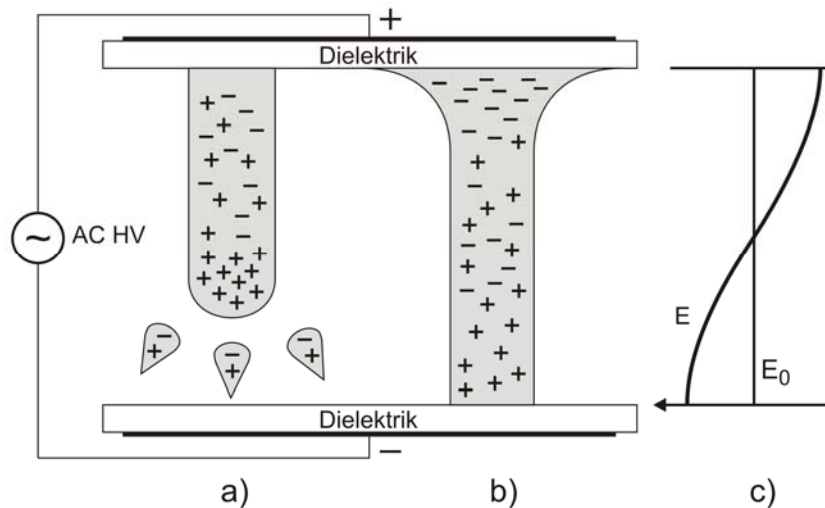
3.2.4.1 Mehanizmi proboja u DBP

Dielektrična barijerna pražnjenja se sastoje iz velikog broja mikropražnjenja raspoređenih po površini dielektrika (slika 3.11). Pod mikropražnjenjem se podrazumeva prostorno lokalizovana grupa procesa: elektronska lavina, stvaranje provodnog kanala i gašenje elektronske struje.



Slika 3.11. Raspored filamentarnih mikropražnjenja u DBP kroz prozirnu elektrodu [124]

Mikropražnjenja se baziraju na lavinskom proboku, opisanom u odeljku 3.1.3. Ukoliko je prostorno naelektrisanje lavine dovoljno veliko da formira električno polje koje je reda veličine spoljnog električnog polja (Mikov kriterijum), dolazi do formiranja strimera. Strimer u roku od nekoliko nanosekundi premošćuje gasni procep, formirajući provodni kanal slabo jonizovane plazme, kroz koji protiče intenzivna elektronska struja. Elektroni napuštaju procep jonizovanog gasa za oko 40 ns, ali ne dospevaju do elektrode, već se deponuju na površini dielektrika. Teški, slabo pokretljivi joni zadržavaju se u prostoru pražnjenja nekoliko mikrosekundi. Ovako razdvojena naelektrisanja (elektroni na površini dielektrika i joni u prostoru ugašenog mikrokanala) formiraju električno polje suprotnog smera od primenjenog električnog polja, što dovodi do drastičnog opadanja rezultantnog polja (slika 3.12). Na ovaj način se sprečava pojava novih elektronskih lavina i varničnog proboka. Nakon gašenja elektronske struje pozitivni joni iz traga strimera sporo se kreću ka elektrodi, što izaziva slab i veoma dug impuls jonske struje (10 μ s za procepe od 1 mm). Takođe, u prostoru gde je bio provodni mikro-kanal broj vezanih elektrona u remanentnim atomima (ili jonima) ostaje pobuđen, i tokom deekscitacije dolazi do zračenja u UV i na granici vidljivog spektra.



Slika 3.12. Ilustracija poremećaja električnog polja usled pojave remanentnog naelektrisanja mikropražnjenja; a) formiranje strimera, b) mikro-kanal i remanentno naelektrisanje, c) superpozicija električnog polja remanentnog naelektrisanja i spoljašnjeg električnog polja, koje je povećano na katodnoj strani, a smanjeno na strani anode

Uobičajena radna frekvencija DBP generatora je oko 10-20 kHz, što znači da do promene polariteta napona napajanja dolazi na svakih 25-50 μ s. Po promeni polariteta električnog polja, usled postojanja remanentnog naelektrisanja u ugašenom kanalu strimera, deponovani elektroni formiraju nove lavine i strimere na istom mestu kao i u prethodnoj poluperiodi. Na ovaj način uzastopno formirani strimeri makroskopski deluju kao jedan svetli prostorno lokalizovani filament. Na slici 3.11 prikazan je primer pojave lokalizovanih filamentnih mikropražnjenja, vidljiv kroz transparentnu elektrodu [124]. Prisustvo sporih nerekombinovanih jona u procepu (rezidual pražnjenja) pre formiranja sledećeg strimera naziva se efekat memorije. Tipične karakteristike DBP mikropražnjenja prikazane su u tabeli 3.3.

Tabela 3.3. Tipične karakteristike mikropražnjenja u DBP generatoru sa procepom od 1 mm na atmosferskom pritisku [125]

Trajanje	1-10 ns
Vršna vrednost struje	0,1 A
Gustina elektrona	10^{14} - 10^{15} cm^{-3}
Ukupno preneto naelektrisanje	0,1-1 nC
Ukupna oslobođena energija	5 μ J
Zagrevanje	5 K
Poluprečnik filameta	50-100 μ m
Gustina struje	100-1000 Acm^{-2}
Energija elektrona	1-10 eV
Temperatura gasa	oko 300 K

Usled nagomilanih naelektrisanja na površini dielektrika DBP reaktora i smanjenog električnog polja, lavinska struja se gasi u roku od desetina nanosekundi nakon proboga (tabela 3.3). Ovako kratko trajanje mikropražnjenja dovodi do zagrevanja od svega nekoliko stepeni unutar strimerskog mikro-kanala, i DBP plazma ostaje

niskotemperaturna. Ovo vreme je nedovoljno da dođe do relaksacije sistema i razmene energije između energetske elektrona i ostalih čestica, tako da sa termodinamičkog gledišta sistem poseduje visok stepen neuravnoteženosti.

Osobine mikropražnjenja (trajanje, intenzitet, količina prenetog naelektrisanja) u DBP reaktoru mogu se proučavati posmatranjem oblika naponskih i strujnih signala između elektroda reaktora, merenih pomoću osciloskopa.

Strujna i naponska karakteristika DBP u filamentarnom modu prikazane su na slici 3.13 [126]. Može se uočiti veliki broj mikropražnjenja tokom porasta vrednosti napona. Promenom polariteta napona (u drugoj poluperiodi) menja se i polaritet mikropražnjenja, tj. smer kretanja naelektrisanja. Iako se protok struje i disipacija energije odvijaju tokom mnogobrojnih kratkih mikropražnjenja, osobine DBP mogu se izraziti pomoću usrednjenih vrednosti. Primenom naizmeničnog visokog napona između elektroda DBP generatora, javljaju se vremenski periodi kada dolazi do uzastopnih strimerskih pražnjenja (tokom najstrmijeg dela porasta naponskog signala) i vremenski periodi u kojima ne dolazi do pražnjenja (kada je rast primenjenog napona ispod kritične vrednosti). Kao što je prikazano na slici 3.13 mogu se jasno uočiti ovi periodi aktivnosti i pauza.

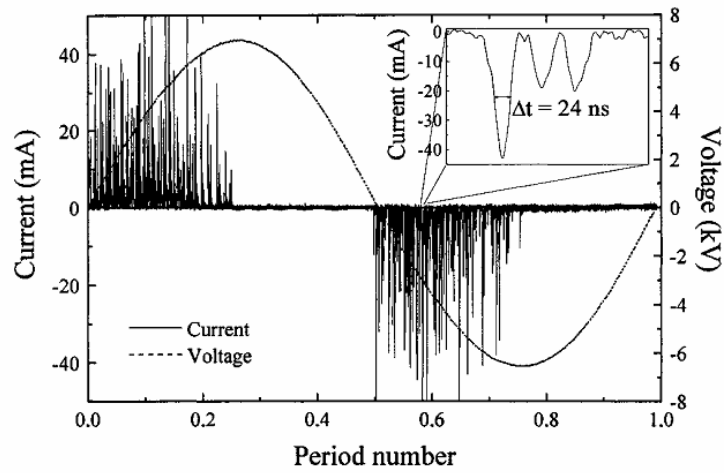
Pored filamentarnog moda pražnjenja, dielektrična barijerna pražnjenja mogu se pod određenim uslovima odvijati i u difuznom (*glow*) modu na atmosferskom pritisku [127]. Potrebni uslovi za realizaciju stabilne difuzne DBP plazma su:

- postojanje dielektrične barijere između elektroda,
- upotreba pogodnog radnog gasa (najčešće He ili mešavina metana i Ar [128]) i
- frekvencija napona napajanja iznad 1 kHz.

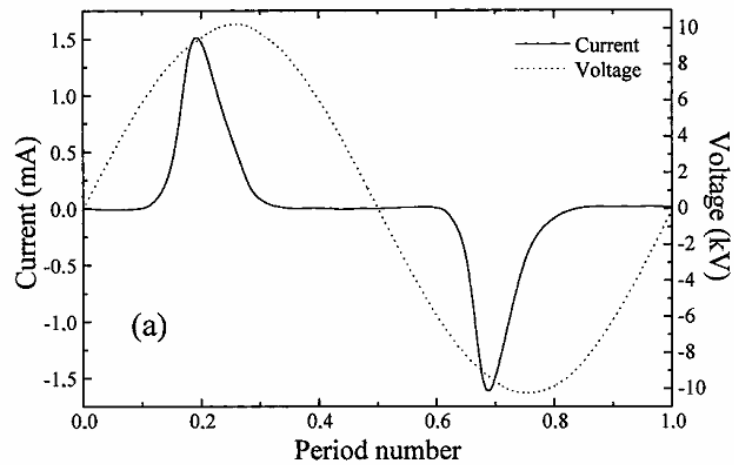
Ovaj mod pražnjenja ne karakterišu vidljivi filament, već je plazma homogena. To potvrđuje i oblik strujnog signala, koji je kontinualan tokom porasta napona. Strujna i naponska karakteristika DBP u difuznom modu prikazane su na slici 3.14 [126]. Difuzni mod rada odgovara radu na granici normalnog tinjavog pražnjenja, opisanog u odeljku 3.2.1 (slika 3.2).

Iako još nije potpuno poznat način rada DBP u difuznom modu, zna se da se pojava strimera izbegava primenom električnog polja vrednosti ispod Mikovog kriterijuma. Na ovaj način pražnjenja su bazirana na elektronskim lavinama, bez formiranja strimera. Difuzni mod DBP je nestabilan i povećanjem frekvencije ima tendenciju spontanog prelaska u filamentarni mod rada. Primer dva različita moda pražnjenja na istom DBP generatoru pri različitim frekvencijama pobudnog napona prikazan je na slici 3.15 [129].

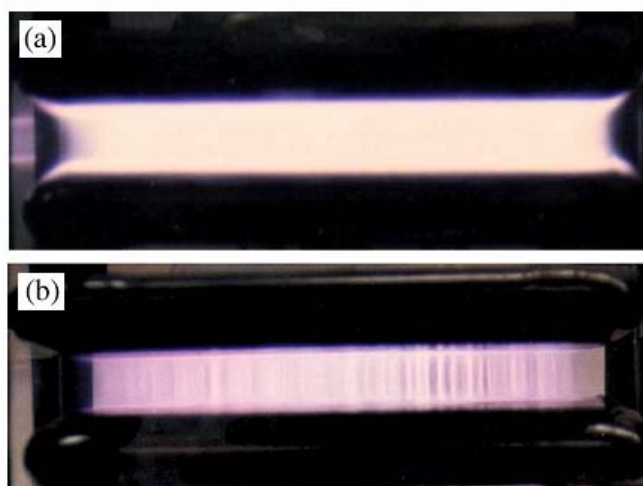
Difuzni i filamentarni mod DBP razlikuju se i prema fizičkim karakteristikama plazme, od kojih su u praktičnim primenama najbitniji gustina elektrona n_e i njihova kinetička temperatura T_e . Unutar strimera je $n_e=10^{14}-10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $T_e=1-10 \text{ eV}$, dok je kod difuznog pražnjenja $n_e=10^9-10^{11} \text{ cm}^{-3}$ i $T_e=0,2-5 \text{ eV}$ [125].



Slika 3.13. Oblici strujnog i naponskog signala DBP u filamentarnom modu u N_2



Slika 3.14. Oblici strujnog i naponskog signala homogenog (difuznog) DBP u N_2



Slika 3.15. Različiti modovi DBP u He na atmosferskom pritisku pri frekvencijama napajanja a) 20 kHz - difuzni, b) 60 kHz – filamentarni mod [129]

3.2.4.2 Sastav DBP plazme u vazduhu

Kao što je već bilo reči u prethodnim poglavljima, plazmu čine različite čestice: elektroni, slobodni radikali, joni, neutrali, ekscitoni i sl. Ukoliko se kao radni gas koriste elektronegativni gasovi, pored pozitivnih jona, u plazmi će biti prisutni i negativni joni, koji su u najvećem broju slučajeva jednostruko naelektrisani ($q = -e$). Pored čistih gasova koji često koriste u industrijskim primenama (azot, helijum, argon, kiseonik i sl.), kao radni gas mogu se koristiti i kompleksne smeše gasova, kao što je vazduh (u prvobitnim primenama, DBP su i korišćene za proizvodnju ozona u vazduhu). U tom slučaju kompozicija plazme je veoma složena.

Postojanje negativnih jona u plazmi isključivo zavisi od prirode korišćenog radnog gasa u DBP plazmi, tj. prisustva elektronegativnih komponenti. Kako kiseonik, koji spada u elektronegativne gasove, ima značajan udeo u smeši gasa (21%), DBP plazma formirana korišćenjem vazduha kao radnog gasa sadrži i pozitivne i negativne jone.

Vazduh u proseku sadrži 78 % N_2 (molekularni azot), 21 % O_2 (molekularni kiseonik), 0,9 % Ar (argon) i tragovi CO_2 (ugljen dioksid), H_2O (vodena para), O_3 (ozon), He (helijum) i drugih gasova. Gustina elektrona u plazmi zavisi od stepena jonizacije, rekombinacije i zahvata elektrona. Uporedni prikaz gustina elektrona u DBP plazmi i drugim tipovima plazme prikazan je u tabeli 3.4 [99].

Tabela 3.4. Gustina elektrona u različitim tipovima plazme.

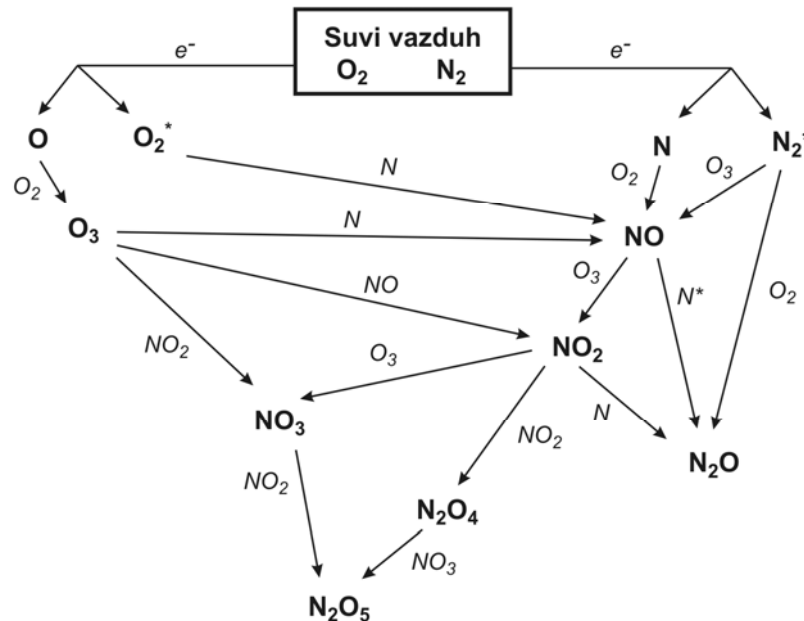
Tip plazme	Gustina elektrona u plazmi (cm^{-3})
Pražnjenje na niskom pritisku	10^8-10^{13}
Lučno pražnjenje	$10^{16}-10^{19}$
Korona	10^9-10^{13}
Dielektrično barijerno pražnjenje	$10^{12}-10^{15}$
Plazma džet	$10^{11}-10^{12}$

Manja gustina uzrokuje niže temperature i brzine čestica plazme usled manjeg broja udara. Proces jonizacije stvara različite jone, koji imaju značajno različita vremena života (od nekoliko ns, do nekoliko minuta i duže). Jedino stabilni joni su pogodni za manipulaciju i izvlačenje [130]. U poglavlju 6 biće opisana fabrikacija DBP generatora sa mogućnošću izvlačenja stabilnih niskotemperaturnih jona iz plazme.

Procesi u gasnoj fazi od značaja za vazdušne plazme, koji su navedeni u tabeli 3.1, detaljno su proučavani i izloženi u literaturi [131][132][133].

Hemijske reakcije vezane za jone i neutralne čestice su odgovorne za stvaranje velikog broja različitih čestica, što posebno dolazi do izražaja u složenim gasnim smešama (vazduh). Inicijaciju hemijskih procesa u vazduhu izaziva disocijacija molekula N_2 i O_2 (koji čine 99% u vazdušnoj smeši) posredstvom udara elektrona, pri čemu dolazi do stvaranja reaktivnih atomskih radikala ovih gasova. Zahvatom elektrona za molekul O_2 , dolazi do formiranja negativnog jona i reaktivnog radikala (O^-+O) (disocijativni zahvat) ili molekulskog jona O_2^- (nedisocijativni zahvat). Za ilustraciju složenosti hemijskih

procesa u vazdušnoj plazmi na slici 3.16 su prikazane reakcije vezane za atome i molekule azota i kiseonika, ozona i azotnih oksida (NO_x) [134].



Slika 3.16. Dijagram primarnih hemijskih reakcija u vazdušnoj plazmi, do kojih dolazi nakon udara elektrona u molekule O_2 i N_2

Vazduh takođe sadrži i određenu količinu vodene pare. Koncentracija vodene pare, u zavisnosti od vlažnosti vazduha kreće se od 10 ppm (suvi vazduh) do 50000 ppm (zasićeni vlažni vazduh). Ponašanje molekula vodene pare u gasu još uvek nije dovoljno istraženo. Poznato je da molekuli vode predstavljaju električne dipole, koji se kratkotrajnim vodoničnim vezama vezuju za naelektrisane čestice u gasu, stvarajući hidratizovane jonske klasterne. Razlike u hemiji klastera dovode do toga da negativni joni imaju veću mobilnost (manju masu) od pozitivnih jona u atmosferskom vazduhu [135].

Vršena su istraživanja [136] o uticaju vlažnosti na osobine hidratizovanih jonskih klastera u jonizovanom vazduhu. Zaključeno je da električna pražnjenja u vlažnom vazduhu proizvode sledeće negativne jone: $\text{CO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{O}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, NO_3^- , $\text{NO}_2^-(\text{H}_2\text{O})_n$, O^- , O_3^- , dok su pozitivni joni uglavnom hidratizovani protoni $\text{H}^+(\text{H}_2\text{O})_n$. Svi ovi joni su jednovalentni, što je odlika DBP plazme u vazduhu.

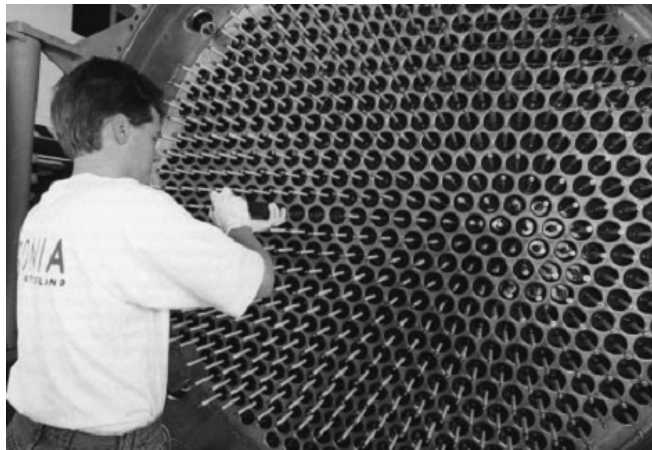
3.3 Primene DBP niskotemperaturne plazme

Dielektrična barijerna pražnjenja imaju veliki broj industrijskih primena, pošto predstavljaju jedan od najjednostavnijih načina za dobijanje niskotemperaturne plazme na atmosferskom pritisku, pri relativno maloj snazi i bez korišćenja sofisticiranih brzih izvora napajanja.

Jedna od najstarijih primena DBP na atmosferskom pritisku je u proizvodnji ozona. Ozon je veoma efikasan oksidant (efikasniji su jedino fluor i radikali poput OH ili atoma O) i njegova upotreba je najzastupljenija u postrojenjima za prečišćavanje vode. Ozon se

dobija električnim pražnjenjem u gasu u kome je prisutan kiseonik, disocijacijom molekula O_2 , i zatim reakcijom dobijenog radikala O i molekula O_2 u prisustvu trećeg tela [137][138][139][140]. Ukoliko se pražnjenja odigravaju u vazduhu, u kao treće telo u sudaru učestvuju O_2 ili N_2 molekuli [141][142].

Za proizvodnju ozona neophodna je niska temperatura, pošto povećanjem temperature ozona dolazi do povećane termalne dekompozicije. Takođe, potreban je i visok (atmosferski) pritisak, tj. dovoljna koncentracija čestica koje učestvuju u sudarima. Oba ova uslova zadovoljavaju DBP niskotemperaturne plazme. Takođe, prednost DBP konfiguracije je mogućnost povećanja površine DBP generatora, pri čemu se održavaju karakteristike pražnjenja, jednostavnim povećanjem snage napajanja. Veliki industrijski generatori ozona uglavnom sadrže nekoliko stotina cilindarskih DBP konfiguracija dužine do 3 m, sa prinosom od preko 100 kg/h (slika 3.17). Tipične vrednosti snage električnog izvora za napajanje ovakvih sistema su od 1-10 kW/m² površine elektroda.



Slika 3.17. Industrijski generator ozona baziran na DBP [143]

DBP se intenzivno koristi za prečišćavanje izduvnih gasova i razbijanje teških čestica organskih materija koje uzrokuju zagađenje vazduha [144]. Ova primena se bazira na stvaranju velikog broja reaktivnih slobodnih radikala, pre svega radikala OH (koji je efikasniji oksidant i od ozona) i reaktivnih radikala kiseonika. Oksidacijom se toksična jedinjenja prevode u manje štetna, npr. CO u CO_2 [145], ili u oblik koji je pogodniji za uklanjanje, npr. NO_x u HNO_3 [146][147], ili SO_2 u H_2SO_4 [148]. Pokazano je uspešno dejstvo DBP u dekompoziciji izopropanola [149], vodonik sulfida [150], elementarne žive iz izduvnih gasova [151][152], kao i za dekontaminaciju hrane [153][154] ili uklanjanje organskih zagađivača iz vode [155].

Upotrebom plemenitih gasova ili smeše halogenih i plemenitih gasova na atmosferskom pritisku, DBP generatori deluju kao izvori intenzivnog ultraljubičastog (UV) zračenja. Mikropražnjenja u plazmi u ovim uslovima slična su onima u ekscimerskim laserima. Tipičan primer je formiranje Xe_2^* , $KrCl^*$ ili $XeCl^*$ ekscimerskih kompleksa (sa $*$ je označen pobuđeni atom), koji emituju zračenje sa talasnim dužinama od 172 nm, 222 nm i 308 nm, respektivno [156]. Konfiguracije DBP optimizovane za efikasno generisanje

UV zračenja uskog spektra na specifičnim talasnim nazivaju se ekscimerske (*excimer = excited dimer*) lampe [157][158][159].

U plazma-displejima svaki piksel sastavljen je od 3 minijturna DBP reaktora, tj. ekscimerske lampe. Unutrašnji zidovi DBP reaktora se oblažu fosforom, kako bi se UV zračenje konvertovalo u vidljivu svetlost. U zavisnosti od karakteristika korišćenog fosfornog filma, atomi fosfora ekscitovani UV zračenjem, generišu crvenu, zelenu ili plavu svetlost prelaskom u nepobuđeno stanje. Rastojanje između adresabilnih DBP ćelija je ispod 100 μm . Korišćene gasne smeše sadrže 5-10% Xe u Ne ili He, na sniženom pritisku od 50-70 kPa.

Površine polimera često imaju mali ugao kvašenja; usled toga je na njima problematična depozicija lepka, boje, ili metalnih prevlaka. Korišćenjem DBP plazme na atmosferskom pritisku moguće je aktivirati ovakve površine. Delovanjem slobodnih radikala iz DBP plazme (kao što su reaktivni radikali kiseonika) na površini polimera, povećava se ugao kvašenja [160][161]. Povećanje ugla kvašenja PTFE (politetrafluoroetilen) supstrata tretiranjem DBP plazmom prikazano je na slici 3.18 [162].

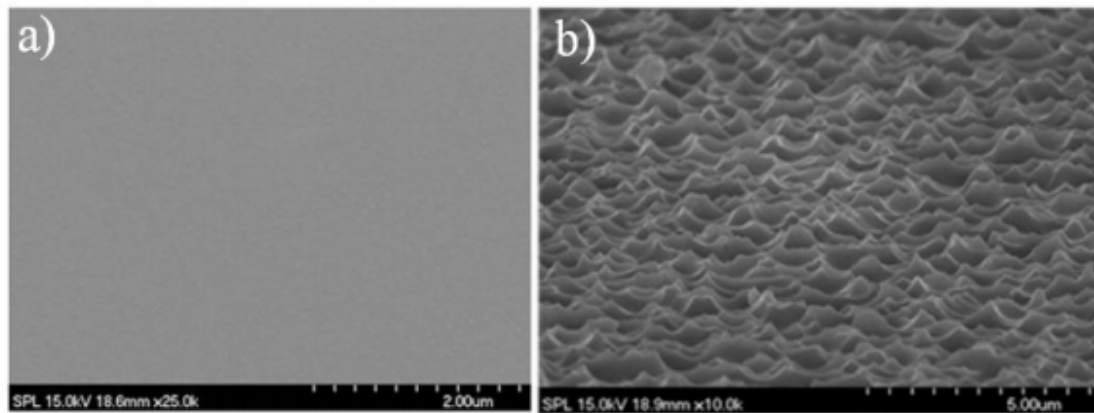


Slika 3.18. Merenje ugla kvašenja PTFE supstrata a) pre ($128,4^\circ$) i b) posle tretiranja DBP plazmom ($39,4^\circ$) [162]

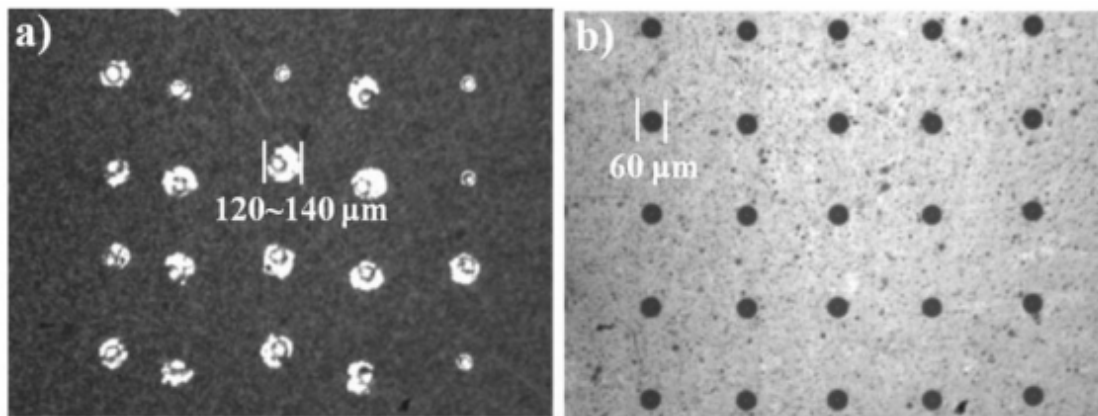
Pored ovakvog hidrofilnog tretiranja, u nekim primenama je poželjno da površina supstrata bude hidrofobna. To je npr. slučaj kod ink-džet štampe, zaštiti od korozije ili kod površina sa osobinom samo-čišćenja (*self-cleaning surfaces*). Tretiranjem DBP plazmom može se postići ne samo hemijska, već i fizička modifikacija morfologije površine, tj. povećanje njene hrapavosti. Modifikacija hrapavosti površine polimida pomoću DBP plazme prikazana je na slici 3.19 [163]. Na slici 3.20 prikazana je razlika veličine kapljice štampane pomoću ink-džet tehnologije na površini polimida pre i posle hidrofobne modifikacije. Vidi se da je nakon tretiranja supstrata DBP plazmom pozicioniranje kapljice znatno olakšano i njihova veličina je uniformna, što je posledica slabijeg ugla kvašenja. *Roll-to-roll* sistemi za DBP tretiranje fleksibilnih supstrata širine do 10 m pri brzinama folije od 10 m/s koriste se rutinski u poslednjih dve decenije. Potrebna snaga za napajanje ovakvih industrijskih DBP je reda veličine 100 kW. Takođe, reaktivne čestice iz DBP plazme se koriste za uklanjanje fotorezista pri fabricaciji mikroelektronskih komponenti [164].

U tehnologiji fabricacije mikroelektronskih komponenti za formiranje tankoslojnih struktura, DBP niskotemperaturna plazma se koristi u procesu PECVD (*plasma enhanced chemical vapor deposition*). Aktivne čestice iz plazme i prekursorske pare u reaktorima za PECVD reaguju sa površinom supstrata formirajući tanki film. Pored češće korišćenih tehnika na sniženom pritisku, sve češće se razvijaju sistemi za rad na atmosferskom

pritisku, pri čemu se izbegava korišćenje skupe vakuumske opreme i omogućava protočna obrada (*roll-to-roll*) supstrata većih površina [165][166][167], kao što je opisano u primenama DBP plazme za tretiranje polimera.



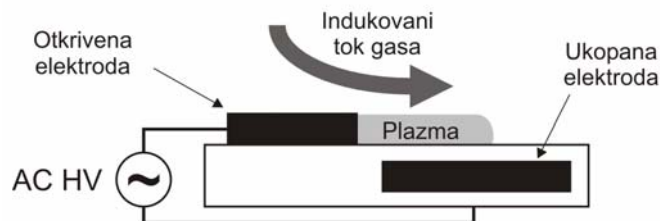
Slika 3.19. Površina poliimida a) pre i b) posle tretiranja DBP plazmom [163]



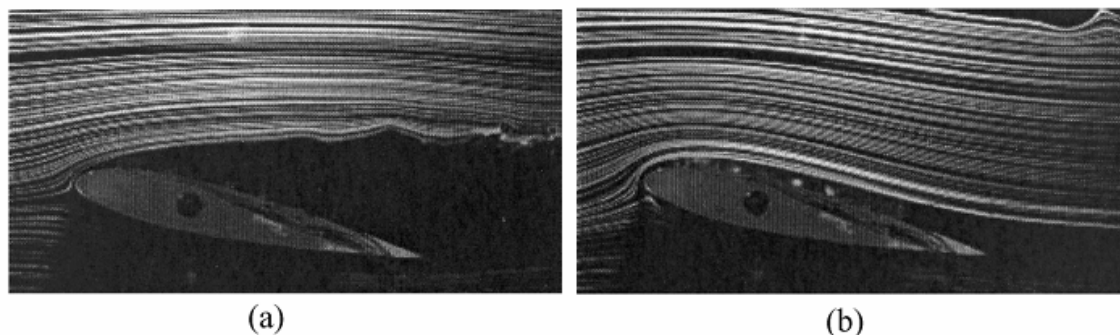
Slika 3.20. Primer ink-džet štampe na poliimidu a) pre i b) posle hidrofobne modifikacije površine [163]

Jedna od veoma rasprostranjenih upotreba reaktora plazme baziranih na DBP tokom poslednje decenije je u stabilizaciji i upravljanjem tokom vazduha. Za ove primene najčešće se koriste konfiguracije bazirane na površinskim DBP (slika 3.21) i nazivaju se aerodinamički plazma aktuatori [168][169].

Ovakvi uređaji postavljaju na površine aerodinamičkih profila (*airfoils*), npr. krilima aviona ili lopaticama avionskih turbina, gde dolazi do neželjenog odvajanja toka vazduha od zadnjeg dela površine (turbulencije), što dovodi do povećanog otpora vazduha i gubitaka snage. Na površini asimetričnih DBP plazma aktuatora, usled prenosa momenta kretanja sa naelektrisanih na neutralne čestice, javlja se elektrohidrodinamička sila koja deluje na tok čestica vazduha [170], kao što je prikazano na slici 3.21. Vrednosti postignutih brzina indukovanog toka vazduha su do 10 m/s [171]. Ovakva vrsta aktivnog upravljanja tokom vazduha demonstrirana je na podzvučnim brzinama. Primer ponovnog uspostavljanja laminarnog kretanja vazduha uz površinu aerodinamičnog profila korišćenjem DBP plazma aktuatora prikazan je na slici 3.22.

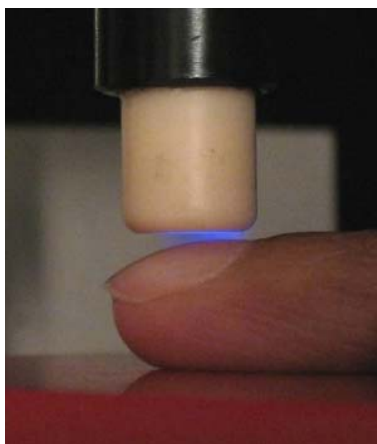


Slika 3.21. Poprečni presek asimetričnog površinskog DBP sa prikazanim približnim indukovanim tokom vazduha



Slika 3.22. Demonstracija sprečavanja turbulentnog toka vazduha upotrebom DBP plazma aktuatora na gornjoj površini aerodinamičkog profila; a) turbulencija sa ugašenim aktuatorom; b) po uključanju aktuatora, tok gasa se ponovo „lepi“ za površinu [172].

Upotreba DBP konfiguracija niskotemperaturne plazme u medicinske svrhe nije značajno rasprostranjena. Ove primene su uglavnom bazirane na jakom antibakterijskom dejstvu reaktivnih radikala iz DBP plazme, slično deaktivaciji bakterija u vazduhu ili vodi [173][174]. Razvijene su DBP konfiguracije sa samo jednom elektrodom, napajanom visokim naponom i obloženom slojem dielektrika (najčešće alumina). Drugu (uzemljenu) elektrodu može da formira objekat velikog kapaciteta, npr. ljudsko telo (slika 3.23) [175]. Reaktivne čestice iz plazme, a takođe i UV-fotoni deluju u terapiji kožnih bolesti i oštećenja, kao i za sterilizaciju površine kože [176].



Slika 3.23. Primena DBP plazme za terapijsko tretiranje kože [176]

4 Granični sloj plazme i elektrolita

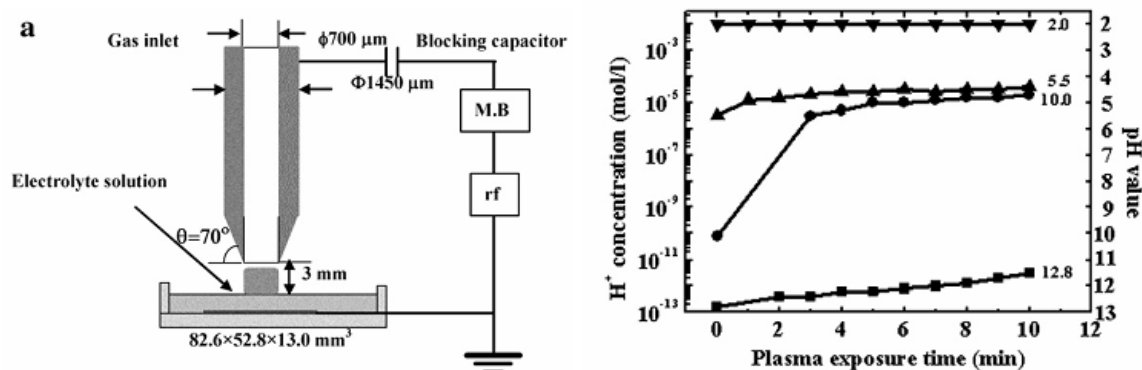
Sistemi u kojima je niskotemperaturna plazma u fizičkom dodiru sa elektrolitskim rastvorom interesantni su zbog hemijskih reakcija u graničnom sloju gasne i tečne faze (interfejsu). Ako se ovakav sistem posmatra kao elektrohemijaska ćelija, interfejs ima ulogu tečne (ukoliko se posmatra sa stanovišta plazme) ili gasne (ukoliko se posmatra sa stanovišta elektrolita) elektrode. Termin „elektroda“ ovde ce koristi uslovno, pošto za razliku od metalne elektrode, granični sloj elektrolita i plazme omogućava i razmenu jona između dve faze. Na ovaj način se izbegava adsorpcija jona na površini elektrode, što je slučaj kod uobičajenih metalnih elektroda u elektrohemijaskim ćelijama.

Prvi eksperimenti sa sistemima koji sadrže interfejs plazma-elektrolit potiču još iz 1887. godine [177]. Ovakvi sistemi našli su brojne primene u sistemima za prečišćavanje vode [178], sintezu amino-kiselina [179][180] i medicini [181]. Dodatno, plazma-elektrolitski sistemi su veoma pogodni za eksperimente sa biološkim makromolekulima i polimerima, koji su stabilni u tečnostima kao što su elektrolitski rastvori. Ovakva vrsta električnih pražnjenja upotrebljava se u sistemima za kontinualnu analizu vode [182][183].

Uspostavljanje kontakta plazme sa elektrolitima pokreće oksido-redukcione reakcije u gasnoj fazi. Istovremeno, gasna električna pražnjenja utiču na svojstva elektrolitskog rastvora, kao što je kiselost rastvora, inicirajući hemijske reakcije u tečnoj fazi.

Priroda prenosa naelektrisanja na interfejsu plazma-elektrolit za sada nije dovoljno istražena. Jedna od studija koja proučava koje naelektrisane čestice vrše redukciju u elektrolitu, koji se koristi kao tečna elektroda u konfiguraciji reaktora atmosferske plazme, prikazana je u literaturi [184]. Autori su koristili niskotemperaturnu plazmu na atmosferskom pritisku napajanu DC izvorom visokog napona, pri čemu se kao katoda koristi elektrolit. Elektrolit se sastoji od mešavine rastvora NaOH i HCl, u različitim koncentracijama, kako bi se dobile različite pH vrednosti početnog rastvora. Na slici 4.1 prikazana je zavisnost koncentracije jona vodonika $[H^+]$, odnosno pH vrednosti rastvora od dužine izlaganja argonskoj plazmi. Uočeno je da se u elektrolitskom rastvoru vremenom povećava koncentracija H^+ jona tj. smanjuje se pH vrednost. Ova promena pH vrednosti može se objasniti procesom prenosa na interfejsu, tj. ubacivanjem pozitivnih radikala iz plazme u elektrolitski rastvor. U elektrolitu se na ovaj način stvara višak H_3O^+ jona, tj. hidratizovanih protona.

Promenom polariteta elektroda, u elektrolit se uvode negativni nosioci naelektrisanja koji iniciraju oksido-redukcionih reakcija u suprotnom smeru.



Slika 4.1. Šematski prikaz aparature za ispitivanje interfejsa plazme i elektrolita. Koncentracija H^+ jona u elektrolitskom rastvoru u zavisnosti od vremena tretiranja plazmom i početne pH vrednosti rastvora [184]

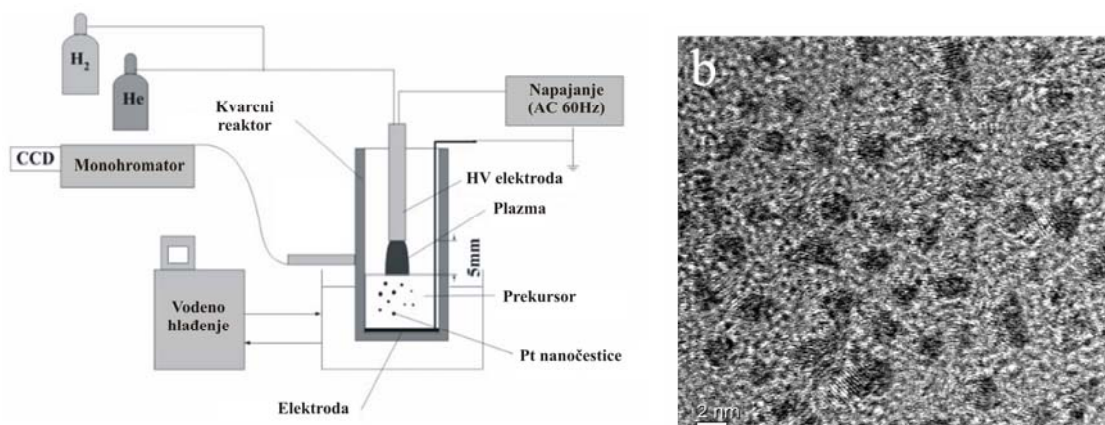
4.1 Sinteza nanočestica upotrebom interfejsa plazma-elektrolit

Opisana konfiguracija sa tečnim elektrolitom i generatorom niskotemperaturne plazme je nova platforma za nanosintezu. Uloga plazme kao gasne elektrode u elektrolitskoj elektrohemijskoj ćeliji omogućava prenos naelektrisanja, istovremeno sprečavajući pojavu adsorpcije i nagomilavanja proizvoda reakcije na njoj (što je slučaj kod korišćenja čvrstih, metalnih elektroda).

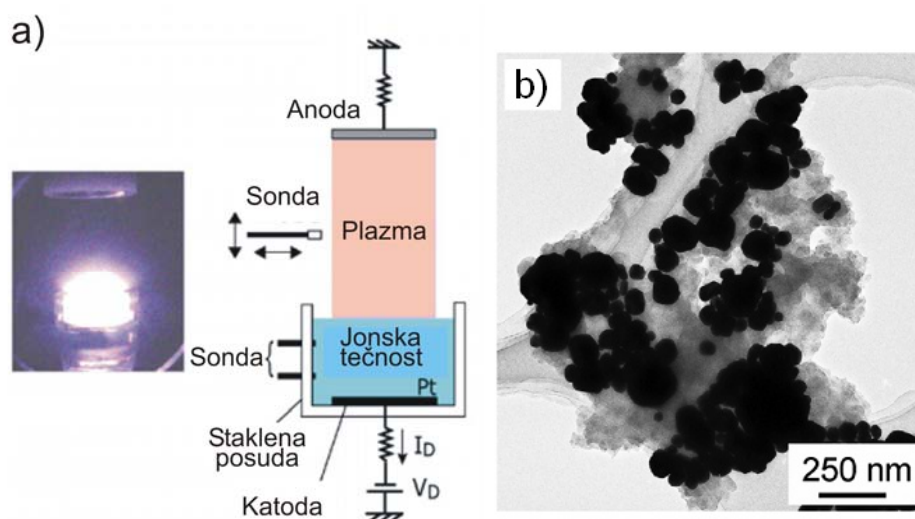
Postoji svega nekoliko radova koji se baziraju na korišćenju interfejsa plazma-tečnost za sintezu nanočestica, koji će biti predstavljeni u nastavku. U većini slučajeva autori su koristili niskotemperaturnu plazmu na sniženom pritisku, što zahteva korišćenje vakuumskih pumpi, kao i sužen izbor rastvarača. Uobičajeno korišćeni rastvarači (voda, alkoholi i sl.) na sniženom pritisku prelaze u gasovito agregatno stanje, što onemogućava njihovu upotrebu. Za ovu svrhu potrebno je korišćenje jonskih tečnosti ili polimeri. Ove supstance karakteriše nizak pritisak pare, tako da ostaju u tečnom agregatnom stanju i na sniženom pritisku.

Jedan od prvih pokušaja primene sloja između niskotemperaturne plazme i elektrolita za formiranje nanočestica objavljen je 2005. godine [185]. U radu je opisano korišćenje vodonične plazme u plazma-džet konfiguraciji za sintezu nanočestica platine. Na slici 4.2 prikazana je aparatura korišćena u ovom eksperimentu, kao i uzorak sintetizovanih nanočestica platine.

Korišćenje jonskih tečnosti kao elektrolita u sličnoj konfiguraciji za sintezu nanočestica proučavano je u [186]. Šematski prikaz aparature i uzorak sintetizovanih nanočestica zlata dobijenih ovim postupkom prikazani su na slici 4.3. Sličan rad je baziran na korišćenju jonske tečnosti [Bmim]BF₄ (1-butil-3-metilimidazolium tetrafluoroborat) kao rastvarača i PVP (polivinil pirolidin) za stabilizaciju. U ovom radu je takođe korišćena plazma na niskom pritisku. Redukcijom prekursora HAuCl₄ (hloroaurične kiseline) dobijene su veoma sitne (oko 2 nm) nanočestice zlata [187]. U radu [188] korišćene su jonske tečnosti i argonska plazma na sniženom pritisku za dobijanje bakarnih nanočestica redukcijom prekursora CuCl (bakar hlorid).



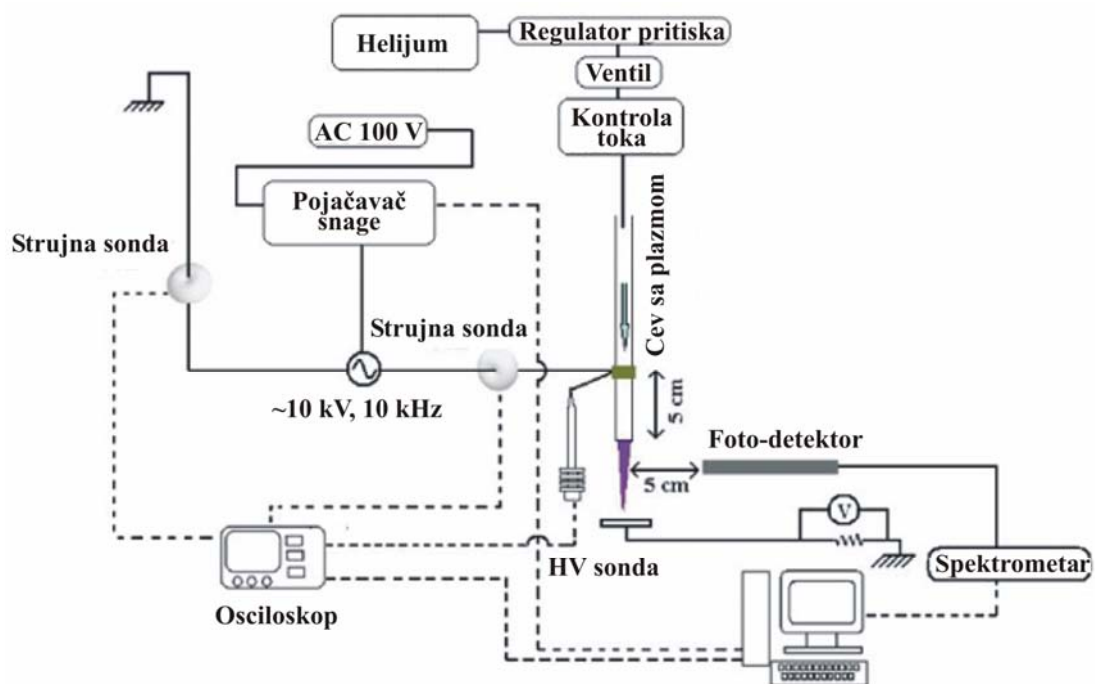
Slika 4.2. Aparatura za sintezu Pt nanočestica korišćenjem vodonične plazma-džet konfiguracije, b) sintezovane Pt nanočestice [185]



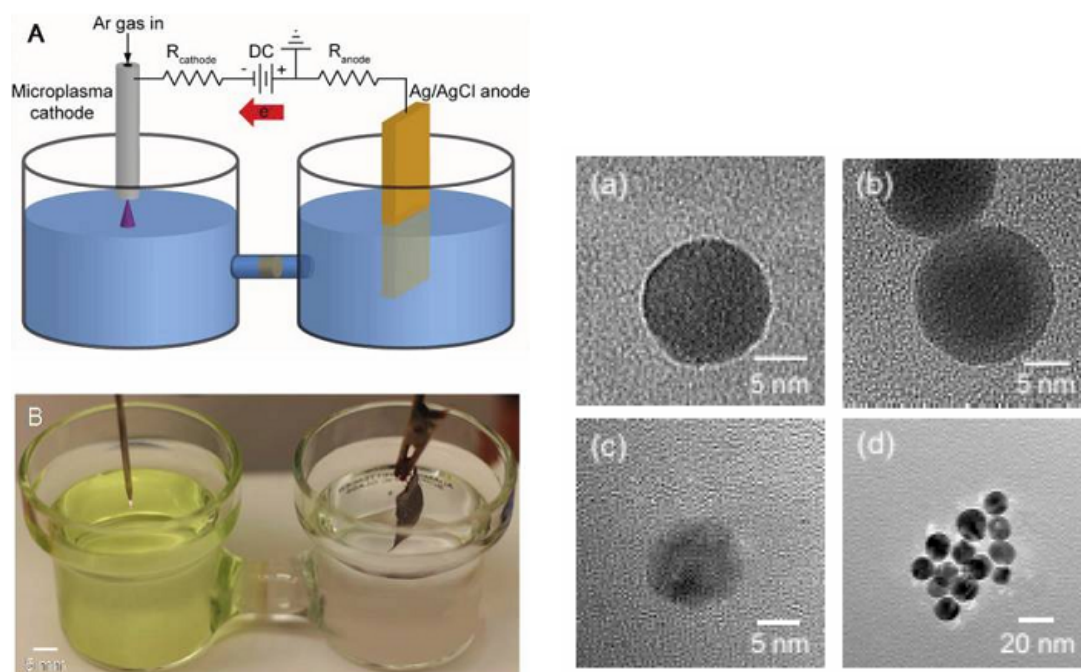
Slika 4.3. Korišćenje difuzne plazme u vakuumu i jonskih tečnosti kao elektrolita za sintezu Au nanočestica [186]

Takođe, sprovedena su i pionirska istraživanja u kojima se koristi niskotemperaturna plazma na atmosferskom pritisku. U [189] dobijene su nanočestice Pt, Pd, Ag i Au redukcijom metalnih jona na supstratu (porozni Al_2O_3) pomoću argonske plazme na atmosferskom pritisku.

U [190] opisana je sinteza nanočestica zlata u rastvoru sa PEG (polietilen glikol) stabilizatorom, potpomognuta helijumskom plazmom u plazma-džet konfiguraciji. Korišćena eksperimentalna konfiguracija sa plazma-džetom prikazana je na slici 4.4. Još jedna primena plazma-džet konfiguracije za redukciju metalnih jona u rastvoru opisana je u [191]. Međutim u ovom radu se kao stabilizator koriste šećeri (u ovom slučaju fruktoza), koji ujedno igraju ulogu i redukcionog sredstva, pored čestica ubačenih iz plazme. Korišćena aparatura i uzorci sintetizovanih nanočestica korišćenjem ove aparature prikazani su na slici 4.5. Primer hemijske redukcije metalnih jona korišćenjem samo šećera kao redukcionog sredstva opisana je u [192].



Slika 4.4. DBP plazma-džet konfiguracija korišćena u [190]



Slika 4.5. levo) Aparatura za sintezu nanočestica korišćenjem plazma-džet konfiguracije i desno) uzorci sintetizovanih nanočestica [191]

4.2 Metod sinteze metalnih nanočestica u ovoj disertaciji

Generator plazme koji je korišćen kao izvor niskotemperaturnih jona u ovoj disertaciji, baziran je na konfiguraciji površinskog dielektričnog barijernog pražnjenja, gde obe elektrode naležu na dielektrik celom svojom površinom (slika 3.10(b)). Električna pražnjenja se formiraju na površini dielektrika uz ivicu aktivne elektrode i uniformno su prostorno raspoređena po površini dielektrika. Površinska konfiguracija DBP je odabrana zbog toga što su generisani joni u okolini aktivne elektrode pogodni za manipulaciju, tj. za izvlačenje pomoću dodatnog električnog polja. U DBP generatoru sa zapreminskom konfiguracijom (slika 3.10(a)), plazma se formira između dve elektrode, tako da su generisani joni zarobljeni između elektroda, što onemogućava njihovu manipulaciju. Koplanarna konfiguracija je takođe pogodna za izvlačenje jona, međutim, njena fabrikacija je nešto složenija, s obzirom da su elektrode potpuno zatopljenje u dielektričnom materijalu (npr. PTFE).

Izborom radne frekvencije oko 10 kHz, prostor u kojem se odvijaju električna pražnjenja oslobođen je elektrona, usled njihove brze rekombinacije na aktivnoj elektrodi, kao što je opisano u odeljku 3.2.4. Rezidualni niskotemperaturni joni formirani u prostoru pražnjenja, spontano se kreću (Braunovo kretanje) i usled difuzije samo u izvesnoj meri napuštaju prostor u kojem su jonizovani [193].

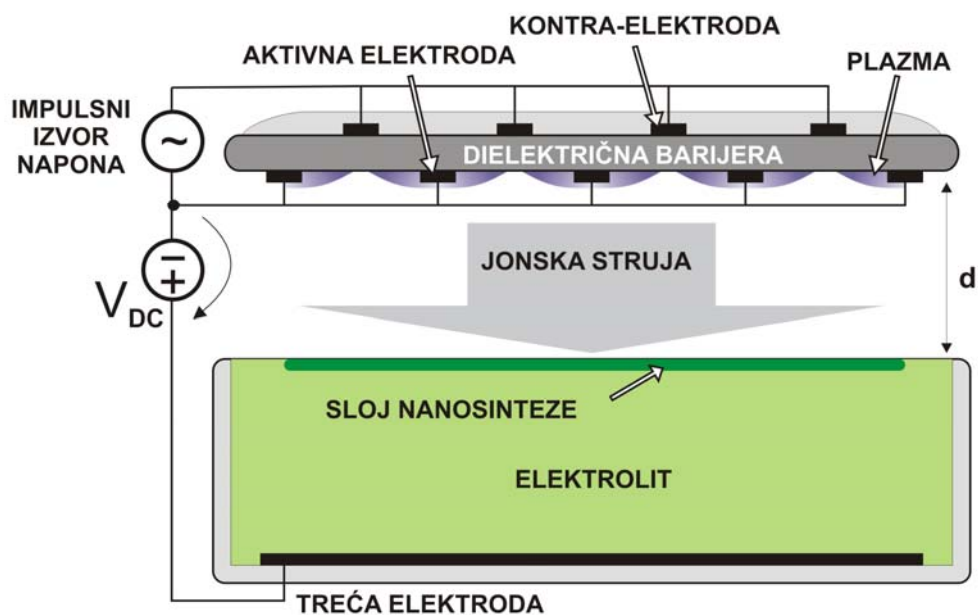
Međutim, uspostavljanjem dodatnog uniformnog električnog polja, generisane naelektrisane čestice usmeravaju se ka dodatnoj trećoj elektrodi i aktivno izvlače iz plazme. Treća elektroda za izvlačenje jona predstavlja novinu u ovoj metodi. Na ovaj način se u dva koraka dobija izvor reaktivnih niskotemperaturnih jona:

1. pomoću generatora baziranog na dielektričnim barijernim pražnjenjima generiše se niskotemperaturna plazma, osiromašena elektronima,
2. primenom dodatnog električnog polja iz plazme se izvlače joni (ne i elektroni) temperature $T \approx 300$ K.

Treća elektroda postavljena je u neposrednoj blizini ($d = 1-5$ mm) aktivne elektrode i polarizovana jednosmernim visokim naponom u odnosu na aktivnu elektrodu. Ovako izvučeni joni usmereni na treću elektrodu mogu se iskoristiti za izazivanje niza heterogenih reakcija (depozicija jona na interfejsu, iniciranje hemijskih i oksido-redukcionih reakcija). Međutim, za razliku od već dobro poznatih tehnika (spaterovanje [194], PECVD [195], itd.) koje koriste elektrone i jone visoke energije, na ovaj način se mogu izazvati heterogene reakcije sa osetljivim materijalima. Takođe, niska energija aktivnih jona omogućava preciznu lokalizaciju procesa, što će biti pokazano u narednim poglavljima. Ceo proces se odigrava na atmosferskom pritisku sa vazduhom kao radnim gasom.

Upotrebom elektrolita u funkciji treće elektrode, opisana konfiguracija je iskorišćena za istraživanje mogućnosti sinteze nanomaterijala, redukcijom metalnih soli rastvorenih u

elektrolitu, pomoću niskotemperaturnih jona iz DBP plazme. Poprečni presek opisane aparature prikazan je na slici 4.6.



Slika 4.6. Poprečni presek aparature za nanosintezu razvijene u ovoj disertaciji

5 Modelovanje i simulacija

U ovom poglavlju biće opisano modelovanje i simulacija dva bitna koncepta u razvijenoj metodi za sintezu nanočestica u tečnoj fazi pomoću jona izvučenih iz niskotemperaturne plazme, tj. u graničnom sloju između plazme i elektrolita.

Prvi model opisuje prodiranje jona različitih energija u tečnost (vodu) i bitan je za potvrdu početne hipoteze o dubini do koje niskotemperaturni joni prodiru u tečni elektrolit sa prekursorskim materijalom. Ovo rastojanje potrebno je da bude reda veličine nanometra kako bi se proces redukcije odigravao samo u površinskom sloju.

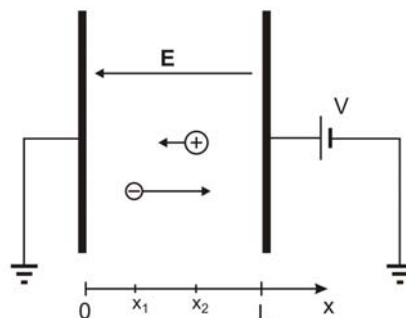
Drugi deo simulacije odnosi se na elektrostatičku simulaciju DBP plazma generatora. U ovom koraku se određuje jačina generisanog električnog polja u radnom gasu u blizini aktivne elektrode, pošto od ove vrednosti direktno zavisi efikasna jonizacija gasa i formiranje plazme.

5.1 Kretanje jona izvučenih iz plazme

Kako bi se bolje razumeli i lokalizovali procesi koji se odigravaju uvođenjem niskotemperaturnih jona u elektrolit, potrebno je odrediti njihovo kretanje pod dejstvom električnog polja koje stvara treća (ekstrakciona) elektroda. Energija koju joni steknu ubrzavanjem u električnom polju, određuje dubinu unutar elektrolita do koje oni prodiru. Pored energije jona, dubina njihovog prodora zavisi od vrste jona, kao i od sastava elektrolita.

5.1.1 Energija jona u električnom polju

Energija naelektrisanih čestica u električnom polju biće određena korišćenjem konfiguracije pločastog kondenzatora. Ovu konfiguraciju čine dve paralelne provodne ploče (elektrode) na međusobnom rastojanju L i polarizovane međusobnom razlikom potencijala V (slika 5.1).



Slika 5.1. Kretanje pozitivnog i negativnog naelektrisanja u uniformnom električnom polju između dve paralelne ploče

Po definiciji, smer električnog polja E između postavljenih ploča određen je smerom kretanja pozitivnog naelektrisanja (ka elektrodi na nižem potencijalu). Elektrostatička sila koja deluje na naelektrisanje je

$$F = qE, \quad (5.1)$$

gde je q naelektrisanje, a E je vektor električnog polja koji je definisan preko gradijenta elektrostatičkog potencijala V ,

$$E = -\nabla V. \quad (5.2)$$

Mehanički rad koji izvrši naelektrisana čestica pomeranjem iz tačke x_1 u tačku x_2 u jednodimenzionalnom sistemu, prikazanom na slici 5.1, može se izračunati preko definicije električnog polja

$$\int_{x_1}^{x_2} F \cdot ds = -q \int_{x_1}^{x_2} \frac{dV}{dx} dx = q(V_1 - V_2), \quad (5.3)$$

ili preko drugog Njutnovog zakona

$$\int_{x_1}^{x_2} F \cdot ds = m \int_{x_1}^{x_2} \frac{dv}{dt} dx = m \int_{x_1}^{x_2} v dv = \frac{1}{2} m v_2^2 - \frac{1}{2} m v_1^2, \quad (5.4)$$

gde su v_1 i v_2 brzine čestice u tačkama 1 i 2, respektivno.

Izjednačavanjem ove dve jednačine dobija se

$$qV_1 + \frac{1}{2} m v_1^2 = qV_2 + \frac{1}{2} m v_2^2 = W = const., \quad (5.5)$$

gde je W ukupna energija čestice, i po zakonu održanja energije je konstantna. Tako je konstantna ukupna energija čestice naelektrisanja q u elektrostatičkom polju koje potiče od potencijala V jednaka

$$W = \frac{1}{2} m v^2 + qV = E_k + E_p. \quad (5.6)$$

Naelektrisana čestica sa nultom početnom brzinom koji se emituje sa katode poseduje potencijalnu energiju $E_p = qV$. Kretanjem kroz električno polje, kinetička energija čestice E_k raste na osnovu potencijalne energije i pri udaru u anodu, ukupna energija čestice jednaka je kinetičkoj energiji.

5.1.2 Prodor niskotemperaturnih jona u elektrolit

U nastavku će biti opisan prodor pojedinačnih niskotemperaturnih jona izvučenih iz plazme u tečni elektrolit. Jednačinom (5.6) opisana je ukupna energija naelektrisane čestice u električnom polju. U proračunu energije jona u tački dodira sa površinom elektrolita (tj. elektrodom), može se smatrati da je potencijalna energija čestice usled

električnog polja potpuno transformisana u kinetičku energiju, tj. $E_{p2} = 0$. Energija ovako ubrzanog jona pri dodiru sa elektrodom može se predstaviti kao

$$W = E_{k2} = E_{k0} + \Delta E_k, \quad (5.7)$$

gde je E_{k0} početna kinetička (termalna) energija jona pri napuštanju oblasti pražnjenja, a ΔE_k je kinetička energija dobijena ubrzavanjem jona u električnom polju formiranom pomoću treće elektrode, tj. površine elektrolita (aparatura je prikazana na slici 4.6). Kako se radi o niskotemperaturnoj plazmi, sve čestice osim elektrona su nisko-energetske. Temperatura plazme sa velikim masenim udelom niskoenergetskih čestica bliska je sobnoj temperaturi (300 K). Za izračunavanje termalne energije, koju poseduju joni pre ubrzavanja električnim poljem, može se aproksimativno iskoristiti izraz za termalnu energiju atoma sa jednim translacionim stepenom slobode kretanja. Kinetička energija čestica koja potiče od vertikalne komponente termalne brzine (normalne na površinu elektrolita), koja je jedina od interesa za proračun dubine prodora čestica u elektrolit, u blizini aktivne elektrode (termalna energija E_{k0} u jednačini (5.7)) iznosi

$$E_{k0} = \frac{1}{2} k_B T, \quad (5.8)$$

gde je k_B Bolcmanova konstanta, a T temperatura niskotemperaturne plazme. Pri temperaturama plazme od 300 K (niskotemperaturna plazma), komponenta kinetičke energije jona u jednoj dimenziji iznosi $E_{k0} = 25$ meV.

Primenom uniformnog električnog polja, joni driftuju ka elektrolitu. U prostoru između generisane plazme (u blizini aktivne elektrode) i površine elektrolita nalazi se sloj nejonizovanog vazduha na atmosferskom pritisku. Za određivanje komponente kinetičke energije jona, stečene ubrzavanjem u električnom polju $\Delta E_k = mv^2/2$, potrebno je poznavati brzinu jona u krajnjoj tački kretanja (pre udara u površinu elektrolita). Brzina jona dospelih do površine elektrolita moguće je izračunati na osnovu brzine kretanja čestice u električnom polju kroz proizvoljni materijal (brzina drifta), koja se definiše kao

$$v = \mu E = \mu \frac{V}{d}, \quad (5.9)$$

gde je μ električna pokretljivost jona u zadatom materijalu, E je intenzitet primenjenog električnog polja (normalnog na površinu elektrolita), V je jednosmerni napon između treće i aktivne elektrode, dok je d rastojanje između ove dve elektrode. Uticaj difuzije na brzinu čestica je zanemaren, pošto se čestice nalaze na atmosferskom pritisku (mali srednji slobodni put čestica) i sobnoj temperaturi (mali koeficijent difuzije čestica).

Električna pokretljivost, kao što se vidi iz jednačine (5.9) opisuje brzinu koju naelektrisana čestica dobije pod dejstvom električnog polja. Pokretljivost je blisko povezana sa masom čestice, temperaturom i pritiskom okolnog gasa [196]. Kako se u ovom eksperimentu koristi vlažni vazduh na sobnoj temperaturi i atmosferskom pritisku, možemo se pozvati na neku od brojnih studija merenja pokretljivosti jona u vazduhu kako u gradskoj sredini, tako i u eksperimentalnim uslovima [135][197][198][199]. U svim

prikupljenim podacima izmereno je da su vrednosti pokretljivosti hidratizovanih jona u atmosferskom vazduhu između 1 i 2,3 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Srednja vrednost pokretljivosti pozitivnih jona je 1,18 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, dok je ova vrednost za negativne jone viša i iznosi 1,8 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ [135].

Veličina (i masa) hidratizovanih jona u vazduhu zavisi od broja molekula vode koji se vezuju za jon, tj. relativne vlažnosti vazduha. Prosečne vrednosti molekularne mase hidratizovanih pozitivnih jona u vazduhu u uslovima vlažnosti vazduha od 42% i 80% su 50 amu (*atomic mass unit* – jedinica atomske mase) i 350 amu, respektivno. Ove vrednosti za hidratizovane negativne jone su 50 amu i 130 amu [136]. Procenjene vrednosti srednjih kinetičkih energija jona izvučenih iz oblaka DBP plazme u vlažnom vazduhu prikazane su u tabeli 5.1. Vrednosti električnog polja za izvlačenje niskotemperaturnih jona korišćene u proračunu su u opsegu od 0,1 do 2 kV/mm, što su realne vrednosti koje se postižu razvijenom aparaturom. Ukupna energija je zbir kinetičke energije dobijene ubrzavanjem jona u električnom polju i početne kinetičke (termalne) energije ($25 \cdot 10^{-3}$ eV).

Tabela 5.1. Srednje vrednosti kinetičke energije jona dobijene usled ubrzanja uniformnim električnim poljem E , u trenutku dodira sa površinom elektrolita

Električno polje (kV/mm)	Energija pozitivnih jona (meV)		Energija negativnih jona (meV)	
	42% RH	80% RH	42% RH	80% RH
0,1	0,03	0,22	0,08	0,22
1	3,1	21,7	8,4	21,8
2	12,5	87,8	33,5	87,2

Za simulaciju kretanja jona uvedenih u elektrolit korišćen je softver SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*) [200]. Ovaj softver izračunava zaustavljanje jona u materijalu bazirajući se na kvantno-mehaničkom tretiranju sudara atom-jon. Korišćenjem statističkih algoritama dobija se efikasna simulacija sudara pojedinačnih jona sa atomima materijala. Kako se sudari odvijaju slučajnim procesima, uzima se u obzir veliki broj simuliranih jona, da bi se dobile usrednjene vrednosti. Program je prvenstveno namenjen za izračunavanje potrebnih energija akceptorskih ili donorskih jona i njihovu dubinu prodora u materijal poluprovodnika pri procesu dopiranja. Međutim, program poseduje i opciju za simuliranje gasovitih ili tečnih materijala u koje se usmeravaju joni.

Izvedene su simulacije nekoliko jona različitih elemenata koji se nalaze u vazdušnoj atmosferskoj plazmi. Početne energije jona pri ulasku u rastvor menjane su u opsegu od 1 eV do 20 eV, kako bi se utvrdio oblik zavisnosti dubine prodiranja od energije jona. Realne energije niskotemperaturnih jona znatno su manje i od 1 eV i iznose do 0,1 eV. Opravdanost upotrebe ovako velikih energija čestica biće komentarisana na kraju ovog odeljka. Kako je ovaj softver prvenstveno namenjen za proračune vezane za tehnologije spaterovanja ili implantacije jona u materijal, omogućen je unos energija jona i do 2 GeV/amu. Minimalna energija jona koju je moguće zadati je velika za potrebe simulacije

niskoenergetskih jona i iznosi 1 eV. Kako je u ovom slučaju dovoljno odrediti maksimalnu dubinu prodiranja jona u tečni elektrolit, ove vrednosti energija u simulaciji su zadovoljavajuće.

Pod „jonima“ SRIM softver smatra atome bilo kojeg elementa ubrzane ka materijalu, sa zadatom energijom u trenutku dodira sa površinom materijala. Način ubrzavanja atoma, kao i sredina iz koje upadaju u materijal, nisu od značaja. U najvećem broju slučajeva, atomi su jonizovani i ubrzavaju se primenom električnog polja, međutim, softver dozvoljava i proračun prodora nejonizovanih atoma (kao što su plemeniti gasovi) u materijal, ukoliko su im poznate početne energije. Ovo je iskorišćeno da bi se ispitala dubine prodiranja jona iz niskotemperaturne plazme (koji su u većini slučajeva molekularni), koji imaju uporedljive mase sa nekim atomima višeg atomskog broja.

Kretanjem kroz materijal, u interakciji sa atomima datog materijala posmatrani jon postepeno gubi energiju i konačno se zaustavlja na određenoj dubini. Kako su rezultati ovih procesa statističke prirode (npr. ugao rasejanja), za proračun se uzima veliki broj jona (oko 10000). Simulirani su joni elemenata koji su najzastupljeniji u vazdušnoj plazmi: He, N, O i Ar. Veliki udeo jona u vazdušnoj plazmi čine (pozitivni i negativni) joni oksida azota, kao i ozona, ali korišćeni softver može da simulira samo atomske jone, ne i molekularne. Međutim, kako dubina prodiranja različitih jona (držanjem ostalih parametara konstantnim) prvenstveno zavisi od njihove mase (momenta) i veličine (poprečni presek sudara), simuliran je i atom argona, koji je po masi približan ovim molekulima. Radi poređenja, izvršena je simulacija i nekih težih atoma (Xe i Rn). U tabeli 5.2 prikazane su mase i veličine ovih atoma.

Tabela 5.2. Uporedni prikaz mase i veličine atoma korišćenih u simulaciji

Atom	Masa (amu [*])	Prečnik (pm) [201][202]
He	4	31
N	14	56
O	16	48
Ar	40	71
Xe	131	108
Rn	222	120

* 1 amu $\approx 1.66053886 \cdot 10^{-27}$ kg

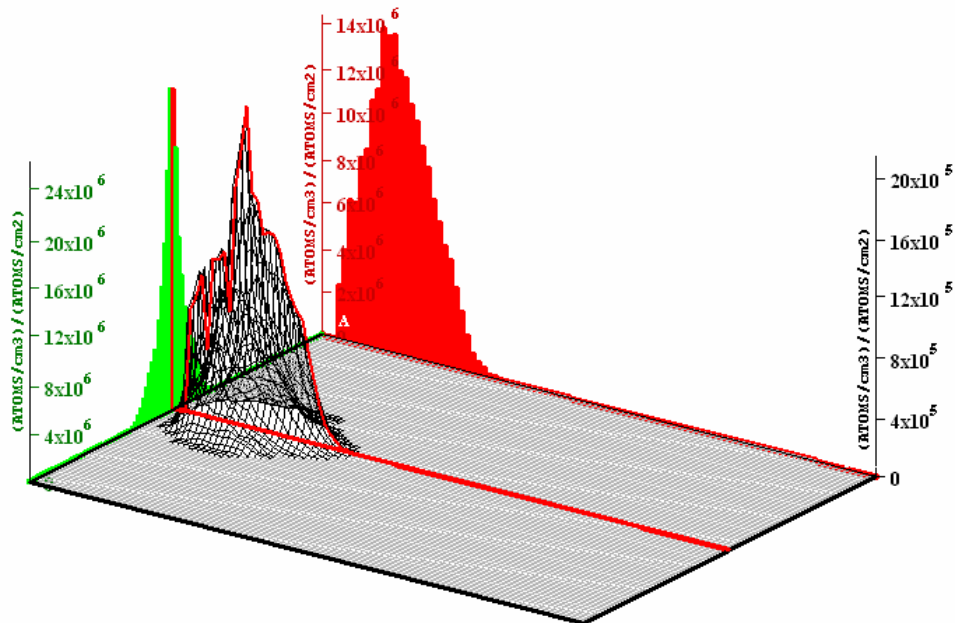
Sredina u koju se usmeravaju joni u eksperimentima su vodeni rastvori metalnih soli, koncentracije oko 10 mM (1 M = 1 mol/dm³). Kako su ovi rastvori u velikoj meri razblaženi, za potrebe simulacije elektrolitski rastvor se može aproksimirati vodom. U korišćenom softveru voda je definisana kao sredina koju čine atomi H i O u stoihiometrijskom odnosu 2:1, u stanju fluida gustine 1 g/cm³.

Za demonstraciju rada softvera je uzet primer prodora jona N⁺ energije 10 eV u vodu. Rezultat simulacije u obliku 3D grafika je prikazan na slici 5.2. Zelenom bojom je označena lateralna (u ovom slučaju horizontalna) distribucija jona, a crvenom je označena vertikalna distribucija dubine prodora jona u materijalu, koja je ovde od interesa. Sa slike 5.2 se vidi da je srednja dubina prodora simuliranog modela 7 Å, sa varijacijom ± 3 Å.

Kako je smatrano da joni upadaju pod pravim uglom u tečnost, bočni pređeni put jona je zanemarljiv. Rezultati simulacije dubine prodiranja svih navedenih elemenata prikazani su na slici 5.3.

Ion Distribution

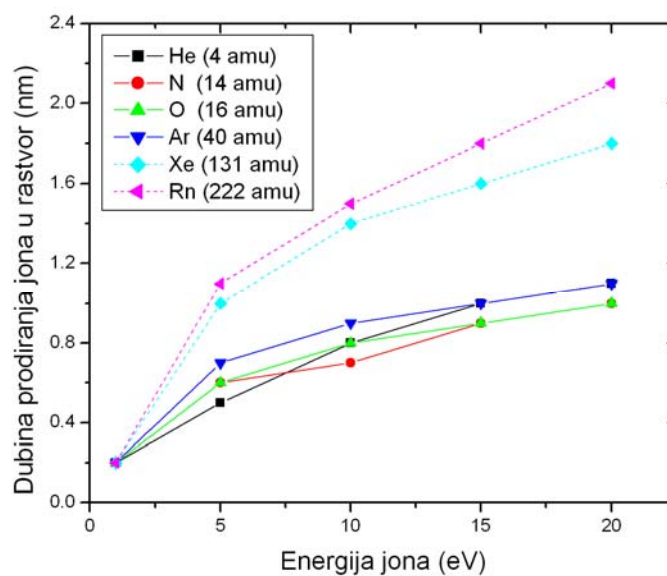
Ion Range = 7 A Skewness = 0.236
Straggle = 3 A Kurtosis = 2.465



Plot Window goes from 0 A to 50 A; cell width = 0 A
Press PAUSE TRIM to speed plots. Rotate plot with Mouse.

Ion = N (10. eV)

Slika 5.2. Primer rezultata simulacije pomoću SRIM softvera: simulacija pređenog puta atoma azota energije 10 eV u vodi, usmerenog u pravcu normale na površinu tečnosti



Slika 5.3. Rezultati simulacije dubine prodiranja atoma različitih elemenata u vodenu sredinu

Sa slike 5.3 vidi se da teže čestice prodiru dublje u rastvor u odnosu na lakše čestice sa istom energijom. Teži atomi, usled većeg momenta sporije gube energiju. Npr. pri energiji od 10 eV atomi He, N, O i Ar imaju dubinu prodiranja od $\sim 7 \text{ \AA}$, dok teži atomi Xe i Rn prodiru u elektrolit do 14 \AA i 15 \AA , respektivno. Dubina prodora atoma, u najvećoj meri zavisi od energije koju poseduju u trenutku kontakta sa površinom elektrolita. Veći atomi imaju veći poprečni presek interakcije, pa stupaju u veći broj sudara sa česticama tečnosti, što ubrzava njihovo zaustavljanje. Ipak, masa upadnih atoma ne igra značajnu ulogu pri energijama nižim od 10 eV. Kao što se vidi iz rezultata simulacije, skoro svi atomi energije 5 eV, dopiru do iste dubine rastvora od $6 \text{ \AA} \pm 1 \text{ \AA}$, tj. samo 0,6 nm. Atomi Xe i Rn sa početnom energijom 5 eV imaju nešto veću dubinu prodiranja, koja iznosi $\sim 1 \text{ nm}$.

Rezultati simulacije pokazuju da je i pri prodoru atoma/jona značajno veće energije od realnih energija niskotemperaturnih jona, njihova dubina proboja u elektrolit ograničena na nanometarski monosloj. Zbog ovoga je opravdano korišćenje energije čestice reda veličine eV u simulaciji. Iz tabele 5.1 vidi se da izvučeni joni iz niskotemperaturne DBP plazme imaju maksimalne energije 100 meV. Na osnovu ovih rezultata opravdano je očekivati da svi izvučeni niskoenergetski joni stupaju u hemijske reakcije sa jonima iz elektrolita u samom površinskom sloju, ne debljem od 1 nm. Ovaj rezultat simulacije biće ispitan i u eksperimentalnom delu disertacije.

5.2 Elektrostatička simulacija

Dalje numeričke simulacije se odnose na DBP generatore niskotemperaturne plazme. Prvi korak pri dizajniranju DBP generatora predstavlja elektrostatička simulacija. Na osnovu nje se može odrediti oblik i intenzitet električnog polja koje stvaraju različite geometrijske konfiguracije elektroda površinskih DBP generatora. Poređenjem ovih rezultata može se zaključiti koji tip elektroda DBP generatora je optimalan za formiranje DBP plazme. Elektrostatička simulacija vršena je korišćenjem metode konačnih elemenata (*Finite Element Method* – FEM).

5.2.1 Metod konačnih elemenata - FEM

Razvoj računara (povećanje brzine obrade podataka i količine operativne memorije) omogućio je rešavanje nekih kompleksnih inženjerskih problema koji bi se analitički teško mogli rešiti. Numeričke metode za približno rešavanje (sa dovoljno malom greškom) inženjerskih i fizičkih problema (uglavnom baziranim na diferencijalnim jednačinama drugog reda) najčešće se baziraju na metodama konačnih elemenata, graničnih elemenata ili konačnih razlika [203][204].

Metod konačnih elemenata se zasniva na podeli geometrije problema na sitne domene konačnih dimenzija, unutar kojih su fizičke veličine apriksimirane linearnim funkcijama. Ovaj korak naziva se diskretizacija (*meshing*). Na osnovu unetih podataka o geometriji problema, osobinama materijala i početnim uslovima, formira se niz parcijalnih diferencijalnih jednačina. Za numeričko rešavanje diferencijalnih jednačina razvijene su

razne varijacione metode, kojima se iterativnim postupkom nalazi stabilno rešenje sa greškom u zadatim granicama tolerancije.

Elektrostatički problemi obuhvataju izračunavanje vektora električnog polja \mathbf{E} i vektora električnog pomeraja \mathbf{D} u dielektričnim materijalima. Od Maksvelovih jednačina od značaja za ovu problematiku su Gausov zakon i Faradejev zakon elektromagnetne indukcije. Gausov zakon kaže da je fluks koji izvire iz zapreminskog domena jednak naelektrisanju obuhvaćenom posmatranom zapreminom, i u diferencijalnom obliku glasi

$$\nabla \cdot \mathbf{D} = \rho, \quad (5.10)$$

gde je ρ gustina naelektrisanja unutar domena. Faradejev zakon opisuje da je vremenski promenljivo magnetno polje uvek praćeno prostorno promenljivim električnim poljem. Diferencijalni oblik Faradejevog zakona glasi

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (5.11)$$

gde je \mathbf{B} vektor magnetne indukcije. Kako je problem statičke prirode, ne postoje vremenski promenljiva elektromagnetna polja. Diferencijalni oblik Faradejevog zakona se za probleme elektrostatičke svodi na

$$\nabla \times \mathbf{E} = 0. \quad (5.12)$$

Vektori pomeraja i jačine električnog polja povezani su konstitutivnom relacijom

$$\mathbf{D} = \varepsilon \mathbf{E}, \quad (5.13)$$

gde je ε električna permitivnost. Za jednostavno izračunavanje vrednosti vektora \mathbf{E} i \mathbf{D} koji zadovoljavaju ove jednačine, koristi se elektrostatički skalarni potencijal V , koji se definiše kao

$$\mathbf{E} = -\nabla V. \quad (5.14)$$

Kako za svaku skalarnu vrednost ψ važi da je $\nabla \times \nabla \psi = 0$, Faradejev zakon je uvek zadovoljen. Uvrštavanjem konstitutivne relacije u Gausov zakon dobija se parcijalna diferencijalna jednačina drugog reda

$$-\varepsilon \nabla^2 V = \rho, \quad (5.15)$$

koja važi za domen sa homogenim ε .

Da bi zadati problem imao jedinstveno rešenje granični uslovi moraju biti definisani. Granični uslovi se definišu zadavanjem konstantnih vrednosti elektrostatičkog potencijala na uzemljenoj elektrodi ($V=0$) i na aktivnoj elektrodi DBP generatora ($V=\text{const.}$). Korišćeni softver za simulaciju rešava jednačinu (5.15) po V , koristeći zadate granične uslove.

5.2.2 Elektrostatička simulacija površinskih DBP generatora

Postoji veći broj softverskih paketa, komercijalnih i besplatnih, za simulacije bazirane na metodu konačnih elemenata, kao što su Abacus [205], ANSYS HFSS [206] ili COMSOL Multiphysics [207]. Kako se problem simulacije DBP generatora u ovoj tezi može svesti na dvodimenzionalni ekvivalentni model, sa jednostavnim početnim uslovima (vrednosti potencijala na elektrodama), za njegovo rešavanje dovoljan je jednostavan softver. Elektrostatička simulacija urađena je korišćenjem besplatno dostupnog softvera FEMM (*Finite Element Method Magnetics*) [208]. Pomoću njega moguće je opisati probleme iz oblasti elektrostatičke, magnetike, toka električne struje i protoka toplote. Predviđen je za rešavanje jednostavnih dvodimenzionalnih ili osno-simetričnih problema.

Simulacije su izvedene vodeći računa o materijalima koji su pogodni i dostupni za fabrikaciju. Prvi materijal koji je bio na raspolaganju za izradu elektroda površinskih DBP generatora je dvostrani kaširani vitroplast, koji se koristi za fabrikaciju standardnih PCB kola. Dobra strana ovog materijala je ta što nije potrebno naknadno nanošenje elektroda na površinu dielektrika. Tanak sloj bakra je već nanosen laminacijom na dielektrični supstrat FR-4. Debljina dielektričnog materijala je 1,5 mm i simulacije su izvedene uzimajući u obzir ovu vrednost. Druga dobra strana je jednostavan proces fabrikacije bakarnih elektroda korišćenjem nekog od softvera za projektovanje PCB kola [209][210] i izrada. Dielektrična čvrstoća FR-4 supstrata je oko 20 kV/mm, a dielektrični gubici su $\tan\delta = 0,018$ pri pobudi na 100 MHz.

Mnogo pogodniji materijal za formiranje dielektrične barijere je kvarceno staklo. Površina ovog materijala je savršeno glatka i poseduje veliku dielektričnu čvrstoću od oko 25 do 40 kV/mm, kao i izuzetno male dielektrične gubitke $\tan\delta = 0,0002$ (pri pobudi na 100 MHz). Debljina dostupnog kvarcnog stakla je 1 mm, što će i biti iskorišćeno u simulacijama. Uporedni prikaz navedenih osobina dostupnih materijala za izradu dielektrične barijera prikazan je u tabeli 5.3.

Tabela 5.3. Dielektrične osobine materijala za izradu dielektrične barijere

Materijal	Relativna diel. permitivnost (ϵ_r)	Dielektrična čvrstoća	Dielektrični gubici na 100 MHz	Debljina
FR-4	4,7	20 kV/mm	$\tan\delta = 0,018$	1,5 mm
Kvarc	4,2	25-40 kV/mm	$\tan\delta = 0,0002$	1,0 mm

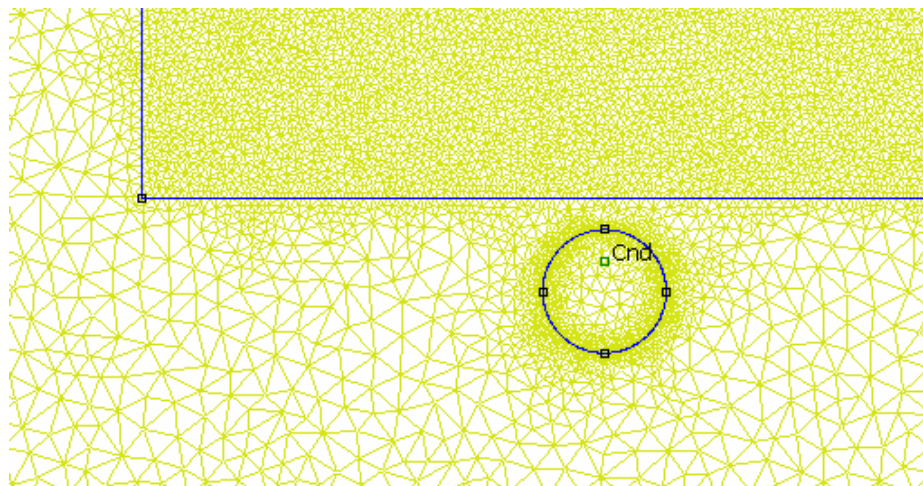
Postoji nekoliko mogućnosti za pozicioniranje elektroda površinskih DBP generatora. Najčešće se koriste pločaste elektrode, koje se dobijaju deponovanjem metala na površini dielektrika ili laminacijom metalnog filma i dielektrične barijere. Takođe, postoji i mogućnost depozicije dielektričnog materijala na metalnu elektrodu, kako bi se formirala barijera. U ovom slučaju u funkciji pločastih elektroda korišćene su bakarne folije laminirane na površinu FR-4 materijala. Kod DBP generatora sa kvarcnom dielektričnom barijerom korišćene su žičane elektrode, čija je prednost stvaranje većih lokalnih električnih polja, usled njihovih malih dimenzija, slično koronarnim pražnjenjima.

Razlika između koronarnih pražnjenja i DBP sa tankom žičanom elektrodom, je u tome što je žičana elektroda u obliku kontinualnog tankog cilindra, bez ivica u obliku šiljaka na kojima bi se u jednoj tački formiralo lokalno intenzivno električno polje.

Simulirane su tri različite geometrije poprečnog preseka aktivne i kontra-elektrode:

- „traka-traka“ – aktivna i kontra-elektroda su u obliku paralelnih traka, raspoređenih naizmenično sa jedne i druge strane dielektrične barijere, tako da ne postoje oblasti na dielektriku koje su prekrivene elektrodama sa obe strane.
- „traka-ploča“ – aktivna elektroda je u obliku traka, dok je kontra-elektroda u obliku ploče i pokriva celu površinu dielektrika.
- „žica-ploča“ – aktivna elektroda je u obliku paralelnih žica, dok je kontra-elektroda ista kao u prethodnom slučaju, pokriva celu površinu dielektrika.

Prva dva modela su bazirana na FR-4, a treći na kvarcnom dielektriku. Širina svih modela generatora plazme u simulacijama je 6,5 mm, dok je za proračun energije skladištene u dielektriku korišćena dubina od 5 mm. Razlika potencijala između elektroda u simulacijama je 5 kV, što odgovara srednjoj vrednosti naizmeničnog napona kojim će se napajati generator. Radni gas, tj. sredina u kojoj se nalaze DBP generatori je vazduh. Diskretizacija modela urađena je pomoću automatizovanog algoritma ugrađenog u FEMM softver, koji bira veličinu elemenata u zavisnosti od stepena zakrivljenosti linija na granicama različitih domena. Veličine elemenata mogu se i eksplicitno zadati za svaki domen pojedinačno definisanjem vrednosti najmanje veličine elementa. Primer diskretizacije segmenta jednog DBP generatora prikazan je na slici 5.4.

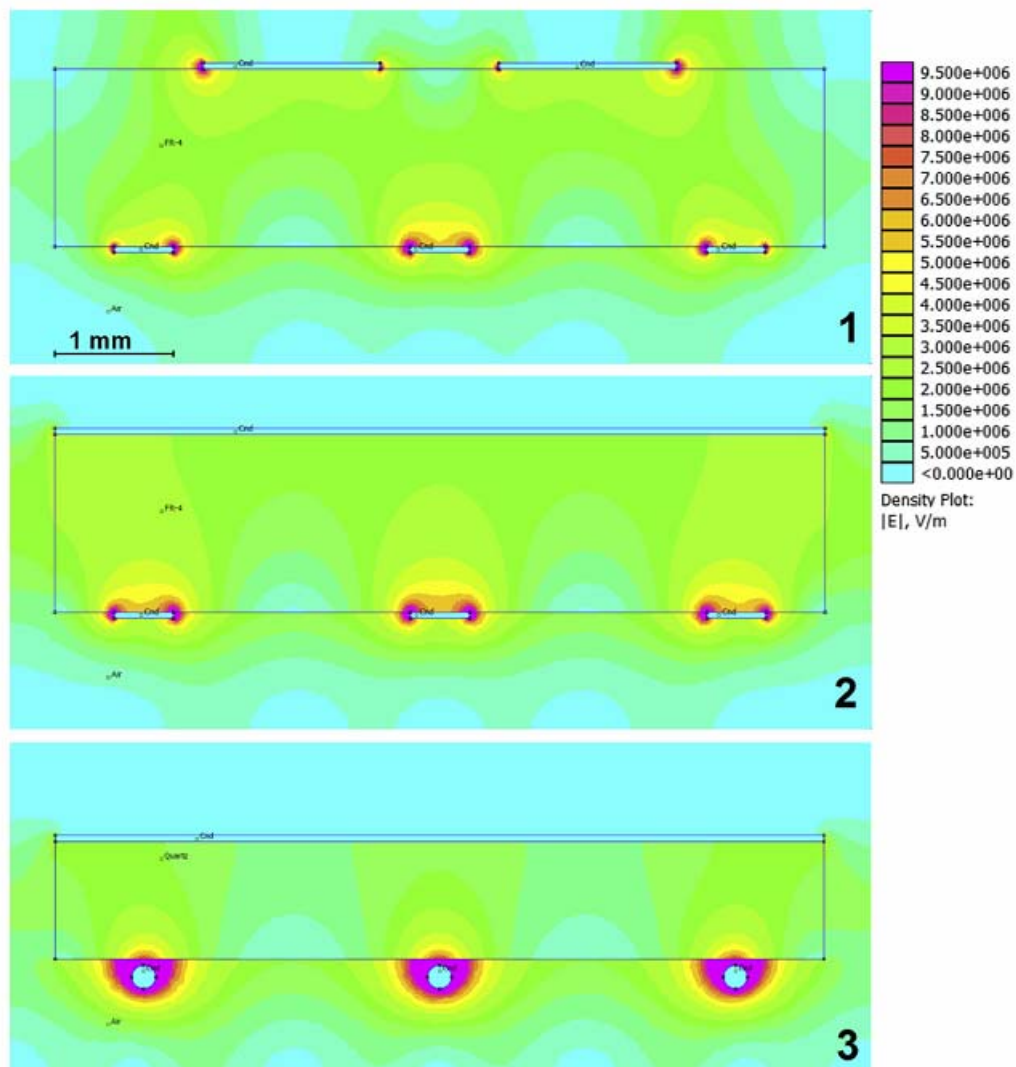


Slika 5.4. Primer diskretizacije dvodimenzionalnog elektrostatičkog modela na konačne elemente

Raspodela jačine električnog polja kroz poprečni presek modelovanih DBP generatora prikazana je na slici 5.5. Dva bitna parametra mogu se dobiti na osnovu ovih simulacija. Prvo, energija skladištena u dielektriku izračunata je integracijom vrednosti potencijala po površini poprečnog preseka dielektrika DBP generatora. Drugi, i mnogo bitniji zaključak je o vrednostima jačine električnog polja u radnom gasu u blizini elektroda, koje se mogu direktno očitati sa slike. Kapacitivnosti simuliranih modela DBP generatora

izračunate su korišćenjem dobijenih podataka o energiji skladištenoj u dielektriku generatora na osnovu relacije $C=2W/V^2$, gde je W energija u dielektriku, a V je napon između elektroda, za koji je u svim simulacijama uzeta vrednost od 5 kV. Svojstva simuliranih modela generatora i rezultati simulacija prikazani su u tabeli 5.4.

Sa slike 5.5 primećuje se jedna od prednosti površinskih generatora DBP u odnosu na zapreminske generatore DBP. Kod zapreminskih DBP raspodela električnog polja je uniformna u pravcu između elektrida, tj. $E=dV/dy=const.$ (gde je y pravac normale na površinu dielektrične barijere). Kod površinskih DBP raspodela jačine električnog polja je drugačija, usled pojave oštih ivica duž ivica elektroda. Ova neuniformnost povećava vrednost jačine električnog polja u oblastima gde aktivna elektroda naleže na dielektrik. Zbog toga je vrednost pobudnog napona kojim se započinje primarni (Taunsendov) proboj u gasu niža kod površinskih u odnosu na zapreminske DBP generatore.

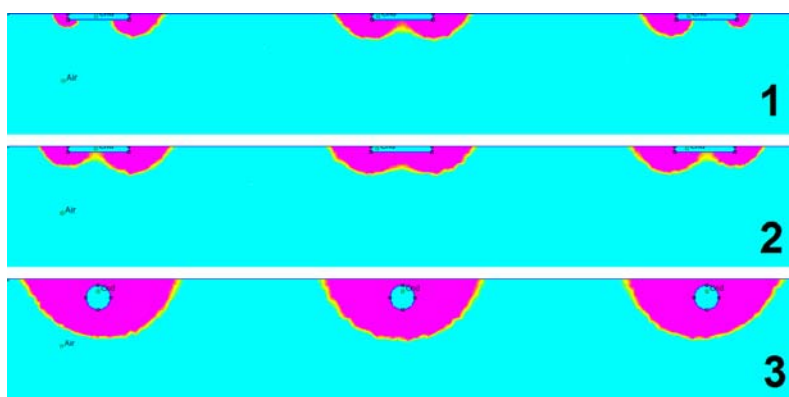


Slika 5.5. Raspodela jačine električnog polja duž poprečnog preseka simuliranih generatora #1, #2 i #3

Tabela 5.4. Podaci o simuliranim DBP plazma generatorima

ID	Materijal dielektrika	Debljina (mm)	Geometrija	Energija u dielektriku (μJ)	Kapacitivnost (pF)
#1	FR-4	1,5	traka-traka	7,58	0,61
#2	FR-4	1,5	traka-ploča	6,00	0,48
#3	Kvarc	1,0	žica-ploča	2,45	0,20

Kako bi se istakle oblasti u kojima vrednost jačine električnog polja prevazilazi vrednost dielektrične čvrstine vazduha ($3 \cdot 10^6 \text{ V/m}$), opseg vrednosti za prikaz je smanjen tako što su granice postavljene na $2,8 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ i $3,2 \cdot 10^6 \text{ V/m}$ i rezultat je predstavljen na slici 5.6. U ovim oblastima dolazi do električnog proboja gasa (vazduha) što dovodi do jonizacije i stvaranja mikropražnjenja.



Slika 5.6. Oblasti u blizini aktivnih elektroda simuliranih DBP generatora #1, #2 i #3 u kojima može doći do dielektričnog proboja gasa

Na osnovu rezultata urađenih elektrostatičkih simulacija može se zaključiti da je generator sa kvarcnim dielektrikom (generator #3) znatno efikasniji za generisanje netermalne plazme od prva dva generatora fabrikovana na FR-4 supstratu. Energija skladištena u dielektriku takođe je znatno manja kod generatora sa kvarcnom pločicom. Ova energija je u direktnoj vezi sa gubicima usled zagrevanja dielektrika i kapacitivnosti generatora. Sa slike 5.6 može se videti da generator #3 stvara najveću oblast u blizini elektroda u kojima je vrednost jačine električnog polja veća od dielektrične jačine vazduha.

U eksperimentalnom delu biće fabrikovan po jedan DBP generator baziran na svakoj od simuliranih konfiguracija.

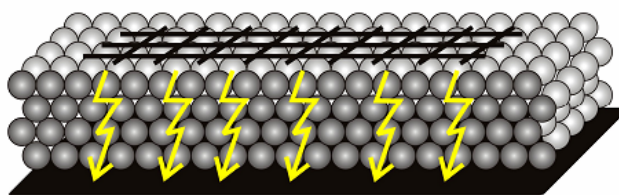
6 Fabrikacija aparature za nanosintezu

U ovom poglavlju biće opisan eksperimentalni deo disertacije, koji obuhvata izradu aparature za nanosintezu: fabrikacija i karakterizacija generatora niskotemperaturne plazme, kao i merenje struje jona izvučenih iz niskotemperaturne plazme.

6.1 Izbor tehnologije za izradu DBP generatora

U ovom odeljku biće opisani DBP generatori korišćeni u preliminarnoj fazi eksperimentalnog rada na disertaciji. Od ovih rešenja se u kasnijem toku rada odustalo, međutim, problemi koji su se javljali kod ovakvih rešenja i njihovi nedostaci su značajni za finalni dizajn DBP generatora.

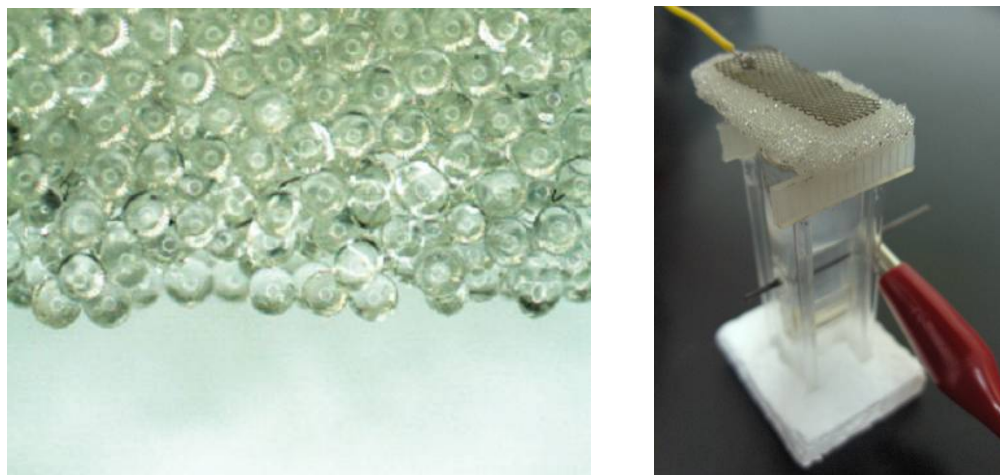
Tokom inicijalnih eksperimenata sa različitim materijalima dobre rezultate pokazalo je korišćenje poroznih materijala za formiranje dielektrične barijere (različiti tipovi porozne keramike – Al_2O_3). Električna pražnjenja kroz mikroporozne materijale čine posebnu grupu DBP i nazivaju se kapilarna mikropražnjenja (slika 6.1). Električna pražnjenja se odvijaju unutar pora u dielektriku, čije dimenzije mogu varirati od 1-1000 μm [211]. Rezultat ovakve geometrije su prostorno ograničena mikropražnjenja (mikroplazma). Elektrode ovakvog generatora moraju biti takođe porozne (npr. metalna mreža) kako bi se omogućilo prodiranje radnog gasa unutar šupljina u dielektriku. Karakteristike pražnjenja zavise od veličine pora i debljine dielektrika [212]. Primenom napona od nekoliko kV dobijene su jonske struje reda veličine 100 μA , što su relativno visoke vrednosti, s obzirom na površinu porozne alumine od nekoliko cm^2 .



Slika 6.1. Šematski prikaz kapilarnih mikropražnjenja pomoću porozne dielektrične barijere

Nakon pozitivnih početnih eksperimenata, pristupilo se izradi porozne dielektrične ploče. Porozni dielektrik je dobijen sinterovanjem staklenih kuglica prečnika 500 μm dok se ne dobije stabilna ploča sa porama (slika 6.2(a)). Najbolji rezultati (uniformne pore i čvrsta veza između kuglica) su postignuti pri sinterovanju na temperaturi od 700 $^{\circ}\text{C}$ tokom 2 minuta [213][214]. Debljina pločice je 3 mm, a prosečni prečnik pora oko 50-60 μm .

Izgled aparature sa DBP reaktorom sa poroznom elektrodom i kivetom sa elektrolitom prikazana je na slici 6.2(b). U radu posle nekoliko inicijalnih eksperimenata ovakvi DBP generatori pokazali su nedostatke. Problem je predstavljala velika udaljenost između elektroda (metalne mreže i površine elektrolita), kao i kapilarno kvašenje porozne barijere u slučaju neželjenog dodira sa tečnošću. Zbog ovih nedostataka, od aparature sa poroznim dielektrikom se ubrzo odustalo i nastavljeni su eksperimenti sa uobičajenim dielektričnim materijalima.

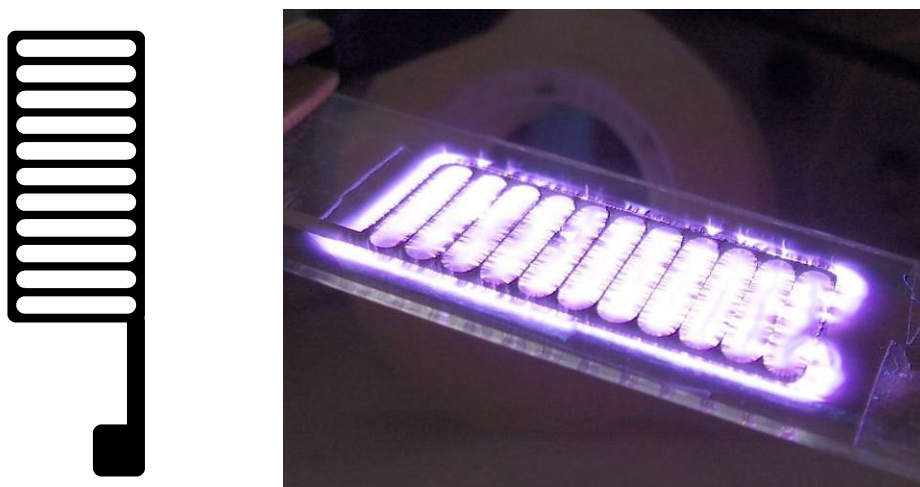


Slika 6.2. a) Mikroskopska slika porozne dielektrične barijere dobijene delimičnim sinterovanjem staklenih kuglica, b) izgled aparature za nanosintezu sa generatorom sa poroznom dielektričnom barijerom

Pored ovih DBP generatora, u početnom razmatranju je još nekoliko tehnologija. Razmatrana je fabrikacija površinskog DBP generatora sa traka-traka ili traka-ploča oblikom elektroda na kvarcnom i borosilikatnom staklu.

Prvi set elektroda baziran je na ink-džet tehnologiji štampe, kojom se jednostavno nanose funkcionalni materijali u proizvoljnom obliku na ravnu podlogu. Korišćeno je srebrno mastilo SunTronic Jet Silver U6503, dok je za podlogu upotrebljeno borosilikatno staklo debljine 1 mm. Nacrt aktivne elektrode prikazan je na slici 6.3(a). Štampanje je urađeno korišćenjem ink-džet štampača Dimatix Materials Printer DMP-3000. Posle štampe, srebrno mastilo je sinterovano na temperaturi od 200 °C oko 30 minuta. Kao kontra-elektroda korišćena je bakarna pločica. Po priključivanju na impulsni visokonaponski izvor, u okolini aktivne elektrode pojavila su se brojna pražnjenja karakteristična za strimere, što je jedan od pokazatelja ispravnog rada DBP generatora (kao što je opisano u 3.2.4). Međutim posle nekoliko minuta rada, usled udara elektrona iz formirane plazme u aktivnu elektrodu dolazi do erozije srebrnih linija i postepenog uklanjanja materijala, dok konačno ne dođe do njihovog prekida. Na slici 6.3(b) prikazan je DBP generator posle nekoliko minuta rada. Na desnoj strani aktivne elektrode može se uočiti prekid poslednje provodne linije. Kako bi se odštampane nanočestice srebra snažnije sjedinile, testirano je sinterovanje na višim temperaturama (do 400 °C). Međutim, efekat erozije materijala je ostao isti.

Sledeći set elektroda je baziran na depoziciji zlata na kvarcnom supstratu, međutim usled komplikovanog procesa poravnavanja maski za fotorezistni sloj, od ove fabrikacije se odustalo, i prešlo na jednostavniju PCB tehnologiju, koja je već opisana u odeljku 5.2.



Slika 6.3. DBP generator sa štampanom Ag elektrodom. a) maska aktivne elektrode. b) DBP generator posle nekoliko minuta rada. Na desnoj strani elektrode se vidi postepena degradacija usled erozije.

6.2 Fabrikacija DBP generatora

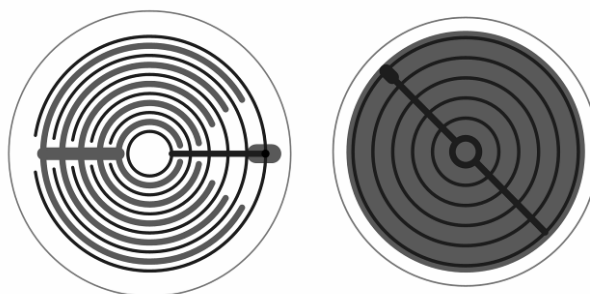
Nakon opisanih nekoliko neuspelih praktičnih realizacija DBP generatora, izbor je pao na standardnu PCB tehnologiju, kao i ručno montiranje žičanih elektroda na kvarcnu dielektričnu barijeru. U skladu sa osobinama ovih materijala, izvršena je elektrostatička simulacija, koja je prethodno opisana u odeljku 5.2.

Dakle, u konačnoj fabrikaciji DBP generatora, dielektrični materijali namenjeni za funkciju barijere su kvarc i FR-4. Dielektrične osobine ovih materijala takođe su opisane u odeljku 5.2. Kako bi se uporedile karakteristike DBP generatora sa rezultatima dobijenim na osnovu simulacije, fabrikovan je po jedan DBP generator na osnovu svake od simuliranih konfiguracija elektroda:

- traka-traka (generator #1),
- traka-ploča (generator #2) i
- žica-ploča (generator #3).

Vodeći računa o primeni generatora plazme u fabrikaciji nanomaterijala, odlučeno je da elektrode budu kružnog oblika, kako bi mogle biti jednostavno montirane iznad posude reaktora, koja se koristi kao deo aparature za fabrikaciju nanočestica. U ovim slučajevima 2D modeli proučavani u simulaciji, iskorišćeni su kao poprečni presek za osno-simetričnu geometriju. Na osnovu ovih modela za generatore #1 i #2 nacrtane su maske kružnog oblika korišćenjem programa za dizajn PCB kola i prikazane su na slici 6.4. Nakon toga, ovi generatori su fabrikovani na osnovu dizajniranih maski u standardnoj tehnici za izradu štampanih kola korišćenjem FR-4 dielektrika, laminiranog bakrom sa obe strane. Po jedan provodnik pomoću za uspostavljanje električne veze sa izvorom impulsnog visokog

napona, zalemljen je na svaku od elektroda. Kako su struje kroz DBP generator u obliku retkih impulsa amplitude nekoliko desetina mA, dovoljno je koristiti tanke fleksibilne provodnike. Kontra-elektrode generatora prekrivene su milimetarskim slojem dielektrične epoksi smole kako bi se sprečila neželjena pojava električnih pražnjenja na poledini generatora. Na ovaj način se smanjuju gubici snage i povećava efikasnost fabrikovanih generatora netermalne plazme [215].



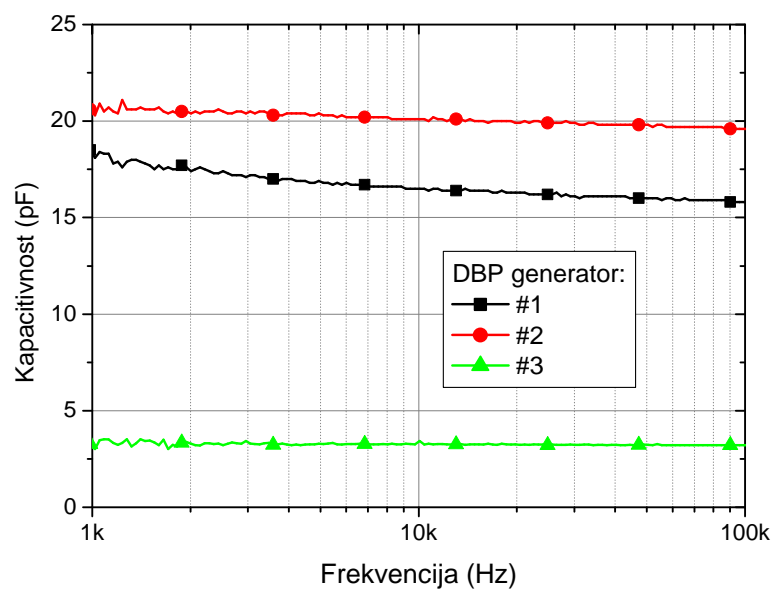
Slika 6.4. Maske za izradu aktivne (crna) i kontra-elektrode (siva) generatora 1 (levo) i generatora 2 (desno)

Simulacija generatora #3 sa konfiguracijom elektroda žica-ploča urađena je sa dielektričnom barijerom od kvarcnog stakla. Pri izradi ovog generatora odustalo se od planiranog kružnog oblika dielektrične barijere, usled poteškoća pri kružnom sečenju kvarcnog stakla. Dielektrik je isečen do približnih željenih dimenzija i montirane su elektrode sa obe strane. Pet čeličnih žica prečnika 0,3 mm postavljene su na rastojanju od 2 mm i međusobno električno spojene. Učvršćene su cijanoakrilatom na jednu površinu dielektrične kvarcne pločice, formirajući eksponiranu (aktivnu) elektrodu. Kao kontra-elektroda iskorišćena je tanka bakarna folija pripijena uz drugu stranu dielektrika. Kontra-elektroda je obložena poliimidnom folijom radi dodatne izolacije i sprečavanja pojave električnog luka između aktivne i kontra-elektrode.

Nakon fabrikacije, izmerene su kapacitivnosti DBP generatora pomoću analizatora impedanse HP4194A i prikazane na slici 6.5. Vrednosti kapacitivnosti su relativno konstantne na radnim frekvencijama od interesa (od 1 do 100 kHz). Izmerene vrednosti kapacitivnosti bliske su kapacitivnostima odgovarajućih simuliranih modela (kada se vrednosti kapacitivnosti skaliraju da odgovaraju realnim dimenzijama fabrikovanih generatora).

U tabeli 6.1 dat je uporedni pregled fabrikovanih DBP generatora sa geometrijskim svojstvima i izmerenim kapacitivnostima. Uporedni prikaz DBP generatora u isključenom i uključenom stanju predstavljen je na slici 6.6.

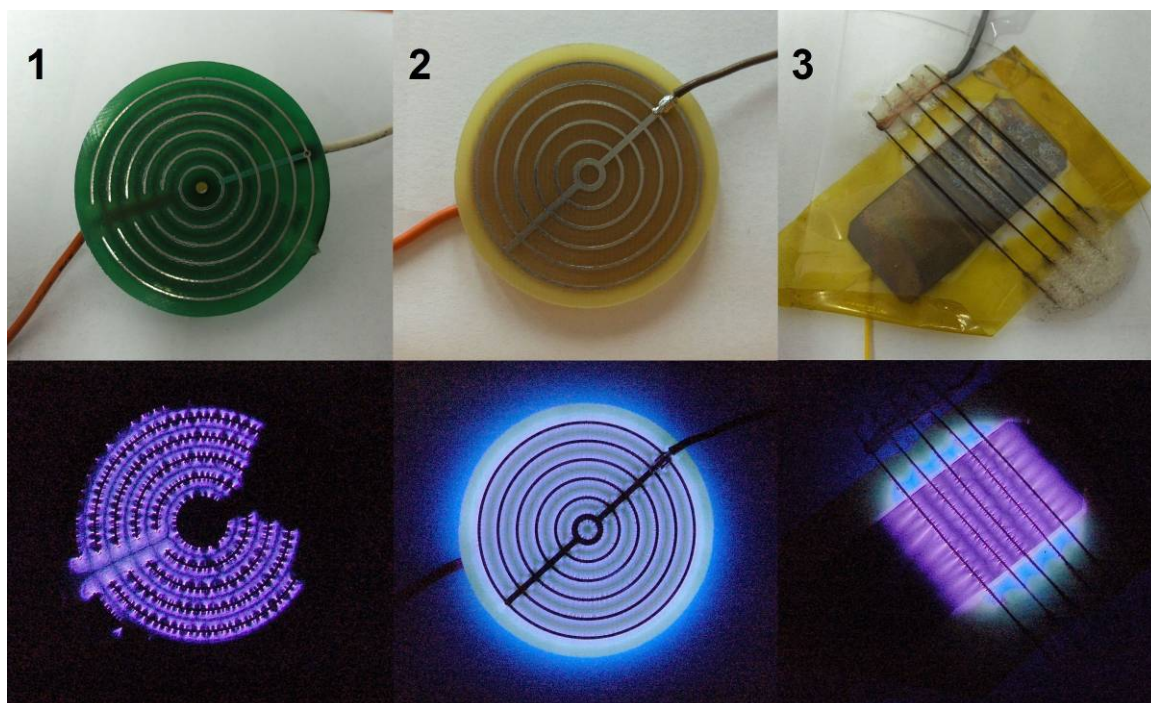
Fotografije DBP generatora u isključenom stanju prikazuju DBP generatore sa strane na kojoj se nalazi aktivna elektroda. Kod generatora #1 i #2 dielektrična barijera (FR-4) je neprozirna. Međutim, kod generatora #3 je upotrebljen proziran transparentni dielektrik (kvarc), tako da je moguće i videti kontra-elektrodu u obliku bakarnom filma, montiranu sa druge strane dielektrika.



Slika 6.5. Izmerene kapacitivnosti DBP generatora

Tabela 6.1. Podaci o fabrikovanim DBP plazma generatorima

ID	Materijal dielektrika	Debljina (mm)	Geometrija	Površina (cm ²)	Kapacitivnost (pF) @10 kHz
#1	FR-4	1,5	traka-traka	12	16
#2	FR-4	1,5	traka-ploča	10	20
#3	Kvarc	1,0	žica-ploča	2	3,5



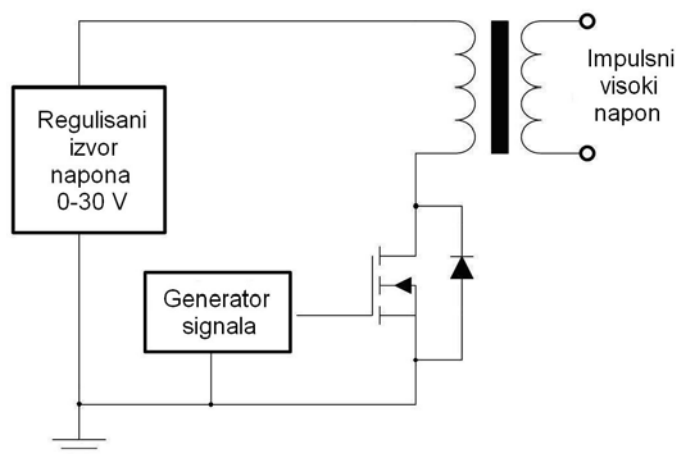
Slika 6.6. Komparativni prikaz fabrikovanih plazma generatora #1, #2 i #3, u isključenom (gore) i uključenom (dole) stanju

Fotografija uključenih DBP generatora dobijena je pri ekspoziciji od 4 sekunde, kako bi bio obuhvaćen znatno veći broj strimera. Zbog efekta memorije (kao što je opisano u odeljku 3.2) u rezidualnom tragu pražnjenja, strimeri su prostorno lokalizovani (uzastopno se pojavljuju na istom mestu). Fotografije na ovaj način prikazuju realan izgled DBP generatora koji rade u realnom vremenu.

Pozadinski sjaj koji se formira kod DBP generatora #2 i #3 potiče od električnih pražnjenja na strani kontra-elektrode, usled nedovoljnog sloja dielektrične epoksi paste kojom je pokrivena kontra-elektroda.

6.3 Visokonaponski impulsni izvor napajanja

Visokonaponski impulsni izvor napajanja je realizovan korišćenjem flajbek (*flyback*) transformatora. Ovo je jedan od najjednostavnijih, a efikasnih kola za dobijanje visokonaponskih impulsa amplitude do nekoliko desetina kilovolti. Prvobitna upotreba ovih transformatora bila je u sklopu za upravljanje elektronskim snopom u televizorima sa katodnom cevi. Danas se često mogu naći u modernim prekidačkim izvorima napajanja. Jednostavna električna šema impulsnog izvora napona, sklopljenog za napajanje DBP generatora, prikazana je na slici 6.7.



Slika 6.7. Uprošćena električna šema izvora impulsnog visokog napona

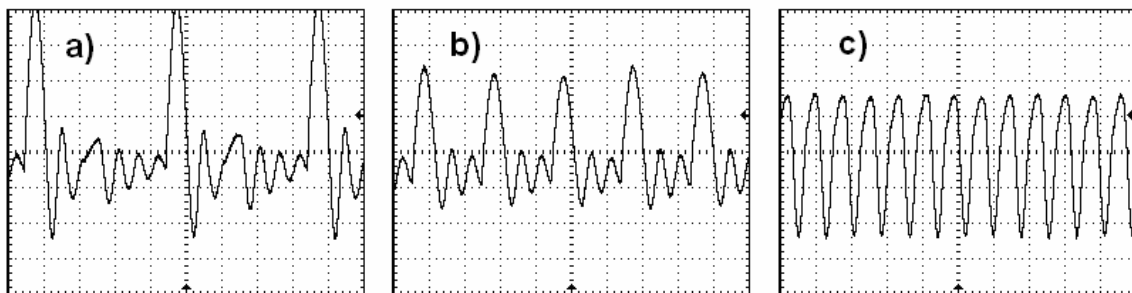
Flajbek transformator, za razliku od konvencionalnih transformatora, ne napaja se istim oblikom napona koji se očekuje na izlazu, a struja ne teče kroz navojke primara i sekundara istovremeno. Tako da se ovaj element pre može smatrati parom spregnutih induktora, nego klasičnim transformatorom. Primarni i sekundarni kalem su motani oko feritnog jezgra sa vazдушnim procepom, što omogućava rad na frekvencijama u kHz opsegu. Vazdušni procep istovremeno povećava i reluktansu magnetskog kola, a samim tim i sposobnost skladištenja energije.

Primar flajbek transformatora se napaja pomoću regulacionog izvora jednosmernog napona čija se vrednost može menjati u opsegu od 0 do 30 V i može da snabde kolo maksimalnom strujom od 2 A. Kao prekidački element u primarnom kolu transformatora

korišćen je visokonaponski MOSFET (IRF840). Između sorsa i drejna povezana je dioda inverzno u odnosu na smer napona napajanja, kako bi zaštitila tranzistor od inverznog strujnog impulsa koji se stvara u primarnom kolu transformatora prilikom isključenja prekidača (MOSFET-a). Frekvencija prekidanja podešava se pomoću generatora signala koji dovodi četvrtke amplitude 5 V na gejt tranzistora.

Po isključivanju prekidača, magnetska energija skladištena u jezgru transformatora prelazi u električnu energiju u vidu visokonaponskog impulsa amplitude nekoliko kilovolti na sekundaru transformatora. Što je frekvencija prekidanja manja, duži je vremenski period punjenja magnetskog kola transformatora, što rezultuje generisanjem visokonaponskih impulsa veće amplitude.

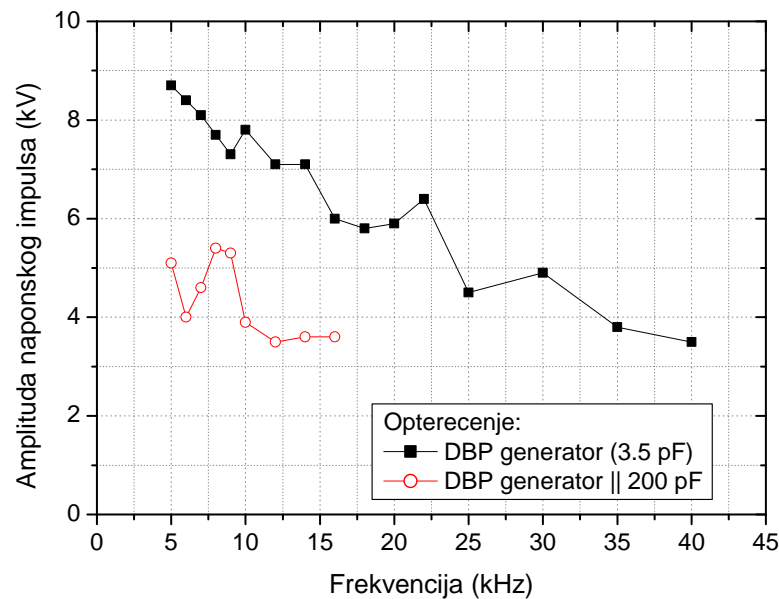
Na slici 6.8 prikazani su oblici naponskog signala na sekundaru DBP generatora, bez priključenog opterećenja, pri frekvencijama prekidanja od 10, 20 i 50 kHz. Merenje je izvršeno pomoću visokonaponske sonde i osciloskopa, kao što će kasnije biti opisano u odeljku koji opisuje električnu karakterizaciju DBP generatora (6.4.1). Nakon primarnog impulsa, kojim se transformiše najveći deo energije iz magnetskog kola, sledi niz manjih impulsa koji nastaju usled oscilacija kroz parazitne induktivnosti u kolu. Ove prigušene oscilacije napona traju sve do pojave nove okidne ivice napona sa generatora signala. Širina osnovnog impulsa iznosi oko 20 μ s. Sa slike 6.8 može se uočiti i opisano smanjenje amplitude impulsa sa porastom frekvencije. Povećanjem frekvencije preko 50 kHz, period pražnjenja je manji od vremenskog perioda trajanja visokonaponskog impulsa, što dovodi do suženja impulsa i smanjenja njegove amplitude, pošto prenosi manju energiju.



Slika 6.8. Oblici visokonaponskih impulsa bez priključenog opterećenja na različitim radnim frekvencijama a) 10 kHz, b) 20 kHz i c) 50 kHz

Oblik visokonaponskih impulsa zavisi od opterećenja priključenog na sekundar flajbek transformatora. Kako je opterećenje reaktivne prirode, poželjno je da DBP generatori poseduju što manju kapacitivnost. Na slici 6.9 prikazane su vršne vrednosti visokonaponskog impulsa merene u opsegu prekidačke frekvencije od 5-40 kHz. U prvom merenju, na izlazu impulsnog visoko-naponskog (HV) izvora povezan je DBP generator #3 kapacitivnosti 3.5 pF. U drugom merenju, na izlazu je paralelno sa DBP generatorom #3 povezan kondenzator kapacitivnosti 200 pF. Sa slike 6.9 vidi se značajan pad amplitude impulsa pri povećanju kapacitivnosti priključenog opterećenja. Nelinearnosti u zavisnosti izlaznog napona od frekvencije javljaju se usled postojanja

nekoliko rezonantnih frekvencija, čije vrednosti zavise od priključenog opterećenja [216]. Tokom preliminarnih testova, radna frekvencija od 10 kHz pokazala se najstabilnijom za rad.



Slika 6.9. Vršne vrednosti visokonaponskog impulsa u zavisnosti od frekvencije

6.4 Karakterizacija generatora niskotemperaturne plazme

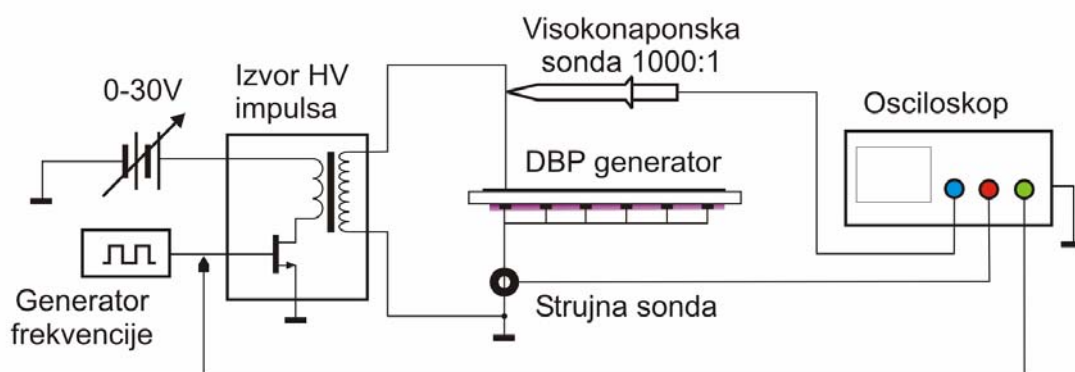
Izvedena je električna i termalna karakterizacija fabrikovanih DBP generatora. Sekundar flajbek transformatora je galvanski razdvojen od ostatka kola što omogućava nesmetano korišćenje osciloskopa za merenje strujnih i naponskih signala na izvodima DBP generatora netermalne plazme.

6.4.1 Električna karakterizacija

Posmatranje oblika strujnih pražnjenja kroz DBP generator predstavlja važan izvor informacija o osobinama generisane netermalne plazme [217][218]. Ova struja je uglavnom sastavljena od nekoliko komponenti različitog porekla. Prva komponenta je kapacitivna reaktivna struja usled prisustva dielektričnog sloja između dve elektrode, koji se ponaša kao kondenzator u kolu. Kod DBP generatora sa naizmeničnom pobudom (kao što je ovde slučaj) ova komponenta ima isti oblik kao i pobudni visokonaponski signal, sa faznim pomakom od $T/4$ (T je period prekidačkog signala, što za signal frekvencije 10 kHz iznosi $10 \mu\text{s}$) u odnosu na signal pobudnog napona. Amplituda kapacitivne komponente struje je mala i direktno srazmerna kapacitivnosti DBP generatora. Druga komponenta, koja takođe nije impulsne prirode, je karakteristična za tinjava električna pražnjenja (*glow discharges*). Tokom pozitivne poluperiode naponskog impulsa, javljaju se koronarna pražnjenja na aktivnoj elektrodi, dok se na kontra-elektrodi formira negativna korona. Strujni impulsi reda nanosekundi odgovaraju strimerima (*streamer*) koji su osnovni činioci pozitivnih pražnjenja. Pozitivna i negativna pražnjenja menjaju polaritet tokom negativne poluperiode pobudnog visokonaponskog signala. Poslednja,

četvrta komponenta izmerene struje je šum koji najvećim delom potiče usled procesa kvantizacije kod digitalnog osciloskopa. Detaljna studija zavisnosti osobina strimerskih pražnjenja od oblika aktivne elektrode (žičana ili trakasta) navedena je u literaturi [215].

Električna karakterizacija je sprovedena korišćenjem digitalnog osciloskopa Tektronix TDS 2024B (4 kanala, merni opseg do 200 MHz). Za merenje visokih napona korišćena je visokonaponska sonda Tektronix P6015A (1000:1, max. $V=20$ kV), dok je za merenje strujnih pražnjenja korišćena strujna sonda (strujni transformator) Tektronix P6022 (AC only, max. $I_{pp}=6$ A). Način na koji su povezane sonde osciloskopa na aparaturu prikazan je na slici 6.10. Na svim oscilogramima prvi kanal (plavi) predstavlja napon na DBP generatoru u razmeri 2 kV/div, drugi kanal (crveni) prikazuje strujna pražnjenja kroz DBP generator u razmeri 50 mA/div, dok treći kanal (zeleni) predstavlja odgovarajuću okidajuću ivicu pri kojoj se generiše visokonaponski impuls. Vremenska baza pri svim merenjima je 5 μ s/div.



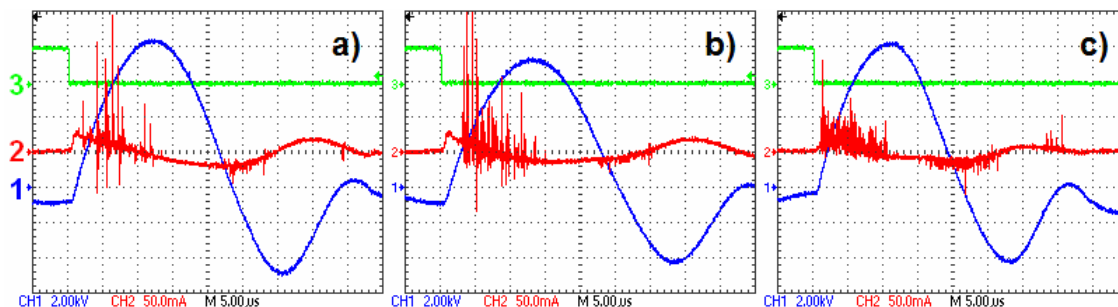
Slika 6.10. Povezivanje aparature za električnu karakterizaciju

Uporedni pregled oscilograma tri fabrikovana DBP generatora prikazan je na slici 6.11. Kako bi strujni signali bili verno predstavljeni usled nasumičnih javljanja strimerskih pražnjenja, na osciloskopu je aktivirana opcija za prikaz tragova svih signala tokom poslednje sekunde (slika 6.12). Usled ove opcije, linije intenzivno crvene boje predstavljaju strujna pražnjenja koja su se javila u trenutku beleženja slike sa osciloskopa, dok envelope svetlo crvene boje predstavlja sve strujne signale koji su zabeleženi u toku poslednje sekunde praćenja signala (10000 perioda pri 10 kHz).

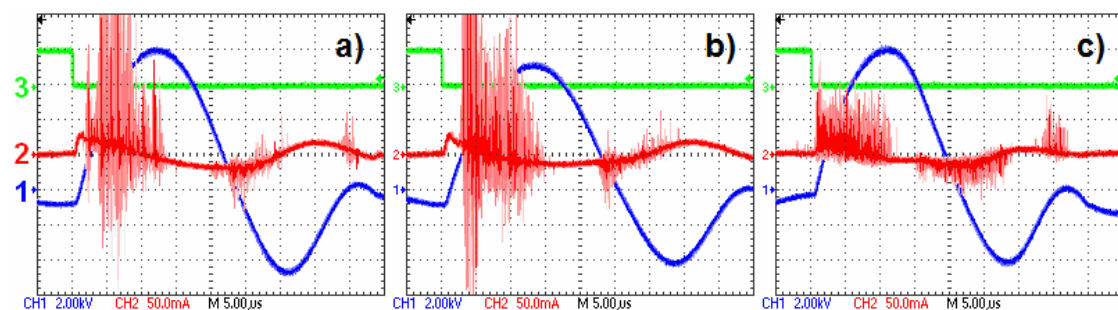
Na slikama 6.13 i 6.14 prikazan je uticaj promene amplitude naponskog signala od 2 kV do maksimalnih 8 kV na oblike strujnih impulsa kroz DBP generatore #2 i #3, respektivno. Može se uočiti da je potreban napon od minimalno 4 kV da bi se uspostavila plazma na generatoru #2, što se ogleda u pojavi malog broja strimerskih pražnjenja u okolini maksimuma naponskog signala. Sa porastom napona, broj i intenzitet strimera se povećava, dok se vremenski period u kome se javljaju strimeri proširuje na ceo interval tokom rastuće ivice naponskog signala.

Na generatoru #3 stvara se značajno veći broj strimera, tako da je očekivano da je koncentracija generisanih jona veća u odnosu na generatore #1 i #2. Dovoljan je niži

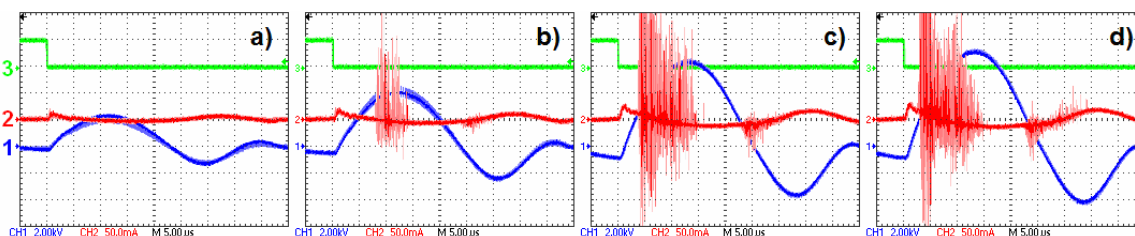
napon (oko 3 kV) za aktivaciju plazme, usled tanje dielektrične barijere. Povećanjem napona napajanja broj strimera raste, ali im intenzitet opada na maksimalnih 50 mA. Ovaj pad je uzrokovan strujnim ograničenjem korišćenog izvora napona, koji može da snabde potrošač maksimalnom strujom od 2 A.



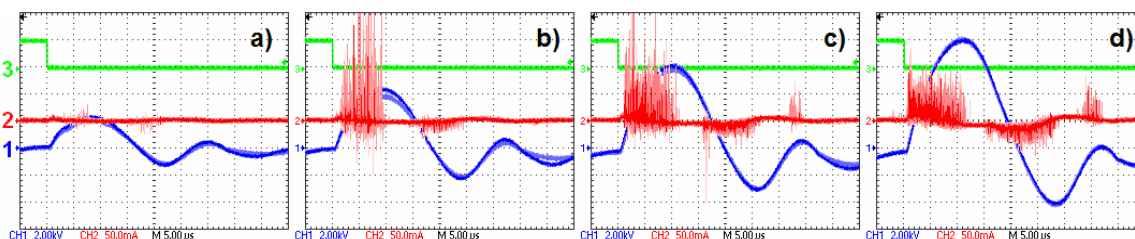
Slika 6.11. Oblik strujnih pražnjenja kroz generatore a) 1, b) 2 i c) 3



Slika 6.12. Oblik strujnih pražnjenja (sa prikazanim tragovima svih strimera u toku poslednje sekunde) kroz generatore a) 1, b) 2 i c) 3



Slika 6.13. Uticaj promene amplitude napona na oblik strujnih pražnjenja generatora 2: a) 2 kV, b) 4 kV, c) 6kV, d) 7,5 kV



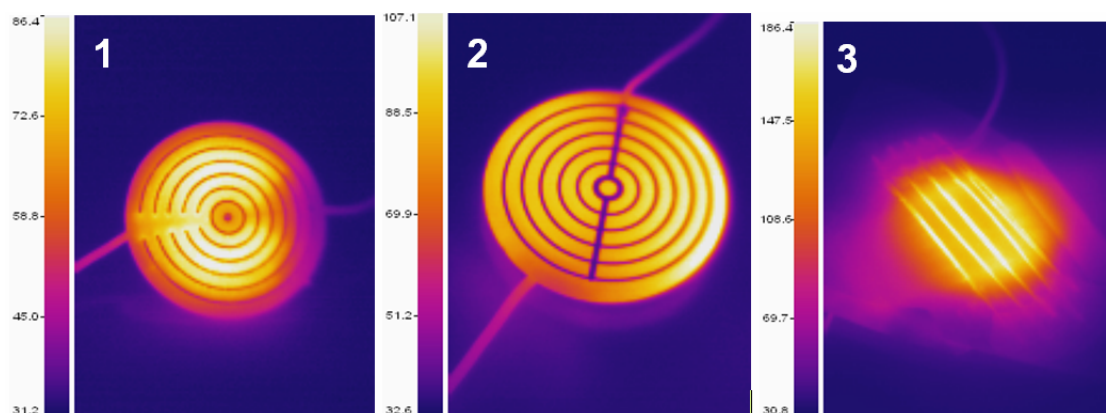
Slika 6.14. Uticaj promene amplitude napona na oblik strujnih pražnjenja generatora 3: a) 2 kV, b) 4 kV, c) 6kV, d) 8 kV

6.4.2 Termalna karakterizacija

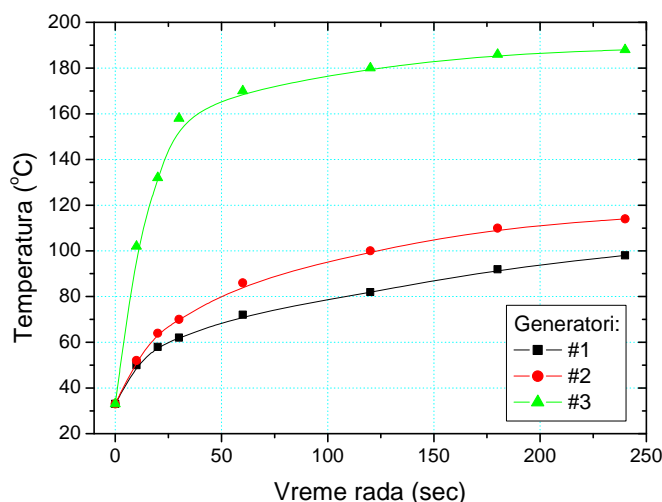
Iako se koristi niskotemperaturna plazma, temperatura DBP generatora se povećava tokom rada. Zagrevanje je posledica dielektričnih gubitaka (oslobađanja toplotne energije u dielektriku usled dipolne polarizacije), kao i udara visoko-energetskih (1-10 eV) elektrona u elektrode i dielektrik. Materijali upotrebljeni za izradu dielektrične barijere poseduju sličnu vrednost termalnog kapaciteta. Specifična toplota FR-4 kompozita je 600 kJ/kgK, dok je specifična toplota kvarca 830 kJ/kgK. Kako je masa generatora #3 približno dva puta veća od mase generatora #1 i #2 (zbog velike površine kvarcne pločice koja deluje kao hladnjak), pri dodavanju iste toplotne energije dielektrik generatora #3 će se zagrejati značajno manje (2,7x) od dielektrika generatora #1 ili #2 (masa FR-4 dielektrika je 3,3 g, dok je masa kvarcne pločice 6,5 g).

Temperature plazma generatora merene su pomoću ULIRvision TI160 infracrvene kamere. Termalne slike plazma generatora posle 2 minuta rada prikazane su na slici 6.15. Krive zagrevanja plazma generatora tokom prvih 4 minuta rada prikazane su na slici 6.16. Može se uočiti da temperatura svih generatora naglo raste tokom prvog minuta rada, posle čega porast oslabi i temperatura se skoro ustali na konstantnoj vrednosti. Generator #1 sa traka-traka geometrijom elektroda oslobađa manje toplote u odnosu na generator #2 sa traka-ploča geometrijom elektroda. Ova razlika u zagrevanju generatora može se delimično objasniti manjim dielektričnim gubicima (koji su direktno srazmerni toploti oslobođenoj u dielektriku) generatora #1 usled interdigitalne geometrije elektroda. Površina preklapanja aktivne i kontra-elektrode kod DBP generatora #1 je svedena na minimum.

Ipak, glavni uzrok zagrevanja su udari elektrona visoke energije iz plazme u aktivnu elektrodu u procesu rekombinacije, tokom negativne ivice pobudnog visokog napona. Iako elektroni neznatno utiču na povećanje srednje temperature plazme, značajno utiču na povećanje temperature samog plazma generatora. Kao što se može uočiti poređenjem dijagrama sa slika 6.12 i 6.14, temperatura generatora je srazmerna broju strujnih pražnjenja u jednom radnom ciklusu.



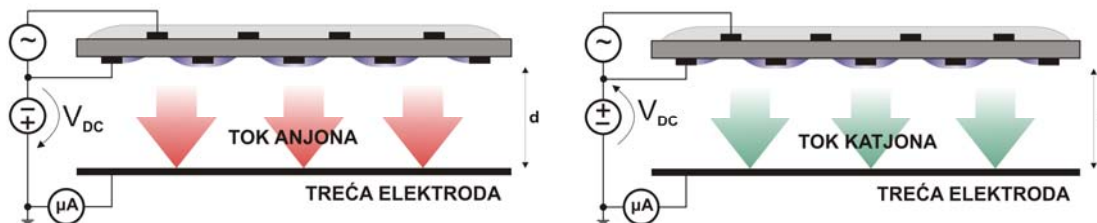
Slika 6.15. Termalne slike plazma generatora #1, #2 i #3 posle 2 minuta rada



Slika 6.16. Krive zagrevanja fabrikovanih plazma generatora tokom prva 4 minuta rada

6.5 Merenje struje izvučenih jona

Nakon karakterizacije DBP generatora priključenom na visokonaponski impulsni izvor napajanja, izvršeno je merenje struje izvučenih jona u konfiguraciji sličnoj konačnoj konfiguraciji korišćenoj za nanosintezu. Kako bi se izmerile i uporedile gustine jonskih struja fabrikovanih DBP generatora, upotrebljena je konfiguracija prikazana na slici 6.17. Kao treća (ekstrakciona) elektroda korišćena je bakarna ploča postavljena paralelno sa dielektrikom DBP generatora. Opseg rastojanja između aktivne elektrode i treće elektrode d manjan je od 1 do 5 mm u koracima od 1 mm.

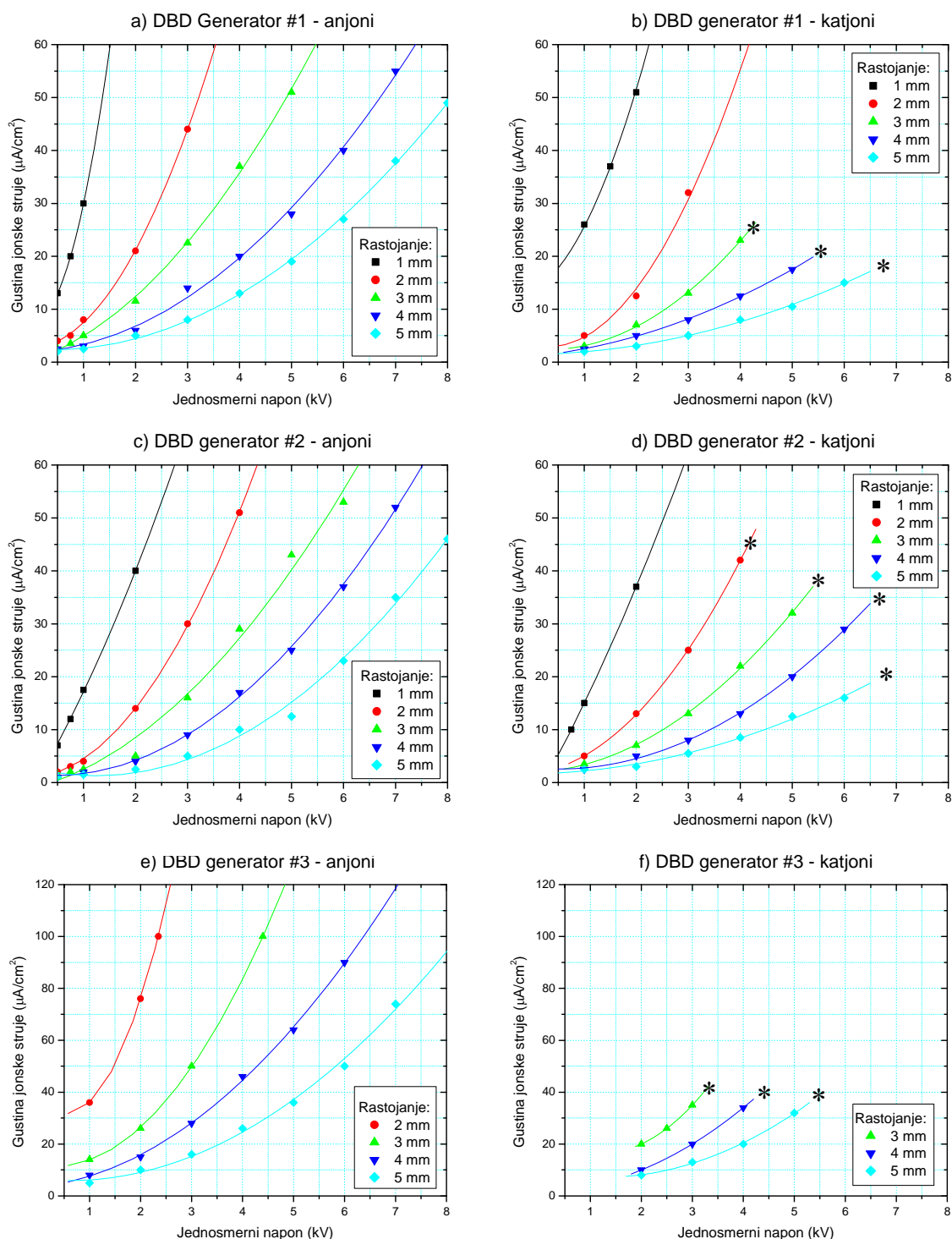


Slika 6.17. Poprečni presek konfiguracije za merenje anjonskih i katjonskih struja

Polaritet jona koji se izvlače iz plazme bira se polaritetom jednosmernog visokog napona koji se dovodi na treću elektrodu. Ukoliko se treća elektroda polarizuje pozitivno u odnosu na aktivnu elektrodu, ka njoj se usmeravaju negativni joni (slika 6.17(a)). I obrnuto, ako je treća elektroda na nižem potencijalu od aktivne elektrode, ka njoj se usmeravaju pozitivni joni (slika 6.17(b)). Primenjeni jednosmerni napon manjan je u opsegu od 1 kV do vrednosti pri kojoj dolazi do varničnog proboja ka trećoj elektrodi. Kako je dielektrična čvrstoća vazduha 3 kV/mm, ovo je najveća vrednost polja pri kojoj dolazi do proboja. Pošto je vazduh u procepu jonizovan, ova vrednost je i znatno manja, i zavisi od rastojanja d .

Komparativni prikaz katjonskih i anjonskih struja prikazan je na slici 6.18. Pri merenjima svi DBP generatori napajani su maksimalnom amplitudom naponskog impulsa od 8 kV (odnosno 7,5 kV za DBP generator #2). Struje su merene pomoću mikroampermetra, čiji

je jedan kraj uzemljen, kako bi se sprečile smetnje koje potiču od oscilovanja generatora visokog napona, koji se nalazi u neposrednoj blizini postavke za merenje.



Slika 6.18. Uporedni prikaz gustine jonskih struja u zavisnosti od primenjenog DC napona i rastojanja između DBP generatora i treće elektrode za: generator #1 a) anjonske i b) katjonske struje; generator #2 c) anjonske i d) katjonske struje; generator #3 e) anjonske i f) katjonske struje

Na kretanje jona u plazmi utiču dve komponente: komponenta kretanja usled primenjenog električnog polja (drift), i difuziona komponenta, koja potiče od razlike koncentracije jona u prostoru. Stoga se gustina jonske struje u gasnoj fazi, u pravcu normale na površinu DBP generatora (obeleženo sa x) može predstaviti sa

$$J = Ze(n\mu E + D \frac{\partial n}{\partial x}), \quad (6.1)$$

gde je Z stepen naelektrisanja, e je elementarno naelektrisanje, n koncentracija jona, μ pokretljivost jona, D je koeficijent difuzije, a E primenjeno električno polje. Koeficijent difuzije D definisan je Ajnštajnovom relacijom

$$D = \frac{\mu k_B T}{Ze} \quad (6.2)$$

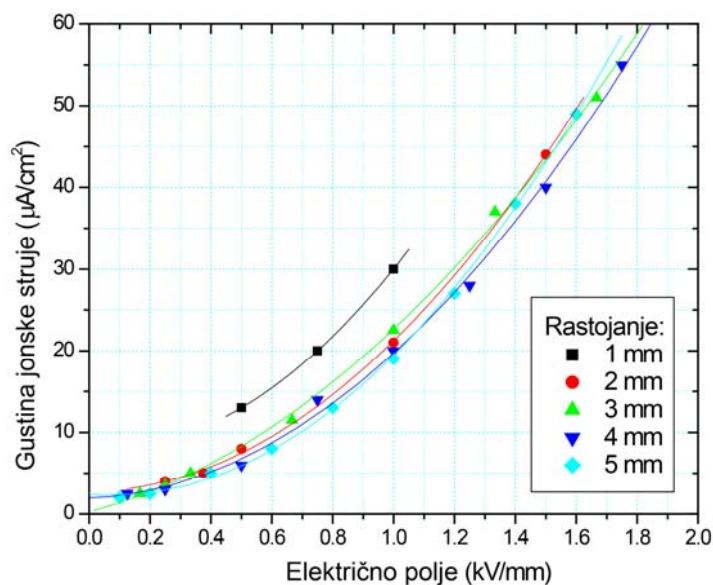
gde je k_B Bolcmanova konstanta, a T temperatura okoline. Kako je $T \approx 300$ K, uticaj difuzije je mali.

Sa slike 6.18 se vidi da je zavisnost gustine struje jona od primenjenog jednosmernog visokog napona (takođe i električnog polja) u obliku parabole. Svi grafici na slici 6.18 su fitovani polinomskom funkcijom stepena 2, tj. $y = a + bx + cx^2$. Ova kvadratna zavisnost struje od jačine električnog polja se može objasniti uticajem električnog polja na proširenje oblasti jonizovanog gasa (plazme) ka trećoj elektrodi. Naime, povećanjem jačine primenjenog električnog polja, povećava se prostor jonizovanog gasa ka trećoj elektrodi, smanjujući tako nejonizovani sloj gasa kroz koji joni prolaze. Ovaj efekat je više izražen pri manjim rastojanjima d , kada je jednosmerno električno polje jače. Sličan efekat koristi se za povećanje površine dielektričnih barijernih pražnjenja u površinskim DBP reaktorima sa tri elektrode, gde i treća elektroda leži na površini dielektrika, postavljena paralelno sa aktivnom elektrodom [219][220]. Ovakve konfiguracije se nazivaju plazma zavesa (*plasma curtain*) ili klizeće pražnjenje (*sliding discharge*).

Pri merenju gustine struje pozitivnih jona, dolazi do varničnog proboja ka trećoj elektrodi pri dostizanju kritičnih vrednosti električnog polja, koje su niže od vrednosti dielektrične čvrstine vazduha. Ove vrednosti iznose 1,4 kV/mm, 1,7 kV/mm i 1,2 kV/mm za generatore #1, #2 i #3, respektivno. Tačke pri kojima dolazi do proboja označene su zvezdicama (*) na slici 6.18. Pri izvlačenju negativnih jona ne dolazi do varničenja pri vrednostima polja manjim od vrednosti dielektrične čvrstine vazduha.

Debljina sloja nejonizovanog vazduha kroz koji joni prolaze, krećući se ka trećoj elektrodi, određena je rastojanjem između aktivne i treće elektrode (pored već opisanog uticaja jačine jednosmernog električnog polja). Pri rastojanjima $d < 2$ mm, sloj nejonizovanog vazduha je veoma tanak, što omogućava većem broju jona da dospeju do treće elektrode pri manjim vrednostima primenjenog električnog polja. Ovaj efekat ilustrovan je na slici 6.19, koja prikazuje zavisnost gustine anjonske struje od jačine električnog polja ($E = V/d$) na generatoru #1. Ovaj grafik je dobijen na osnovu vrednosti sa grafika sa slike 6.18(a), skaliranjem apscise parametrom d . Sa grafika se vidi da se za iste

vrednosti primenjenog električnog polja, krive gustine jonske struje u velikoj meri poklapaju za vrednosti rastojanja od 2-5 mm. Pri smanjenju rastojanja ($d=1$ mm) vrednost jonske struje je nešto viša.



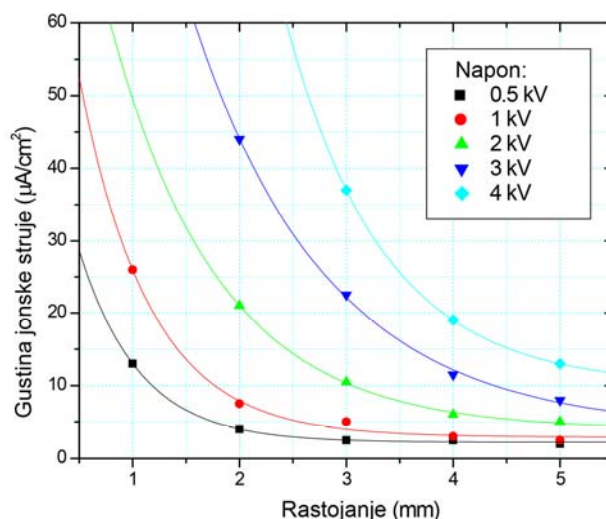
Slika 6.19. Ilustracija razlike strujnih karakteristika na različitim rastojanjima d , pri čemu je opseg vrednosti primenjenog jednosmernog električnog polja ista u svim slučajevima

Gustine katjonskih struja dobijenih pomoću svakog od fabrikovanih DBP generatora su manje od gustine anjonskih struja. Ovi odnosi su prikazani u tabeli 6.2. Sa slike 6.18 se vidi da generatori #1 i #2 izrađeni korišćenjem FR-4 dielektrika imaju slične strujne karakteristike. Generator #3 fabrikovan korišćenjem kvarcnog dielektrika stvara 2-3 puta veće jonske struje.

Tabela 6.2. Odnos gustine struja pozitivnih J_+ i negativnih J_- jona fabrikovanih DBP reaktora

DBP generator	#1	#2	#3
odnos J_+/J_-	0,6-0,7	0,8-0,9	0,7

U daljoj diskusiji su zbog jednostavnosti korišćena merenja jonskih struja samo DBP generatora #1. Isti princip važi i za druga dva fabrikovana generatora. Opadanje jonske struje sa povećanjem rastojanja d prikazano je na slici 6.20. Merenja su vršena za 5 različitih vrednosti primenjenog jednosmernog napona od 0,5 do 4 kV, a rastojanje d je menjano od 1 do 5 mm. Prikazane izmerene vrednosti su fitovane eksponencijalno opadajućom funkcijom.

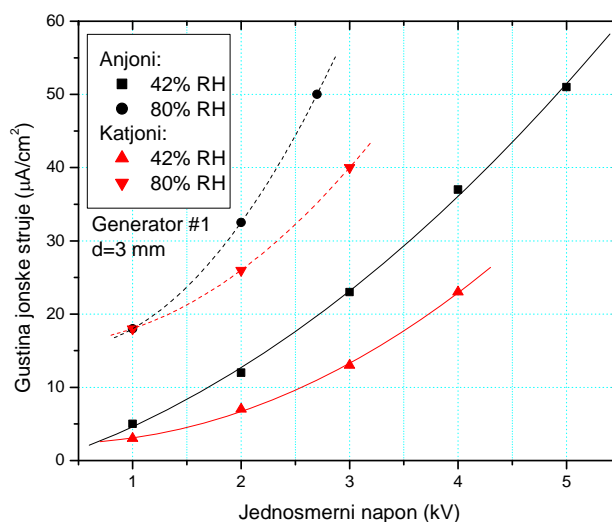


Slika 6.20. Gustina jonske struje u zavisnosti od rastojanja između DBP generatora #1 i treće elektrode

6.5.1 Uticaj relativne vlažnosti vazduha

Relativna vlažnost vazduha je jedan od parametara koji znatno utiče na kompoziciju formirane plazme. Povećanje koncentracije vodene pare uvodi dodatne elektronegativne komponente, koje modifikuju električna pražnjenja. Takođe, prisustvo molekula vode u vazduhu dovodi do hidratacije naelektrisanih čestica, obrazovanjem slabih vodoničnih veza između jona i polarnih molekula vode, što je izloženo u odeljku 3.2).

Efekat relativne vlažnosti vazduha (RH) prikazan je na primeru generatora #1, merenjem gustine struje pozitivnih i negativnih jona za dve vrednosti vlažnosti vazduha (42% i 80%). Rezultati merenja prikazani su na slici 6.21. Vidi se da povećanje relativne vlažnosti gasa značajno pojačava struju i pozitivnih i negativnih jona.

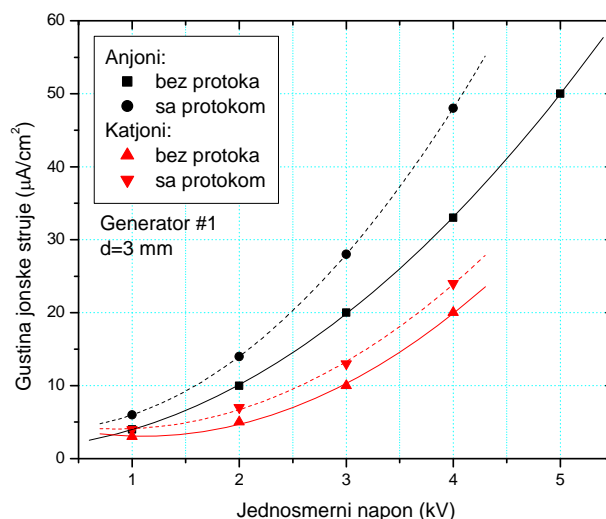


Slika 6.21. Uticaj promene relativne vlažnosti vazduha na vrednosti gustine jonskih struja DBP generatora #1, pri rastojanju $d=3$ mm

6.5.2 Uticaj protoka vazduha

Gustina struje izvučenih jona može se dodatno povećati uspostavljanjem protoka vazduha u vazдушnom procepu između DBP generatora i treće elektrode. Pri radu u statičnom radnom gasu (bez uspostavljenog protoka gasa), usled izvlačenja generisanih jona, prostor postaje osiromašen jonima. Smanjena koncentracija čestica u plazmi dovodi do manjeg broja sudara, odnosno do slabijeg formiranja plazme. Usled difuzije, u prostor sa manjom koncentracijom čestica (između aktivne elektrode i treće elektrode) ulaze nove čestice nejonizovanog gasa.

Proces spontane difuzije može se poboljšati uspostavljanjem dotoka gasa (vazduha) ka aktivnoj elektrodi DBP generatora. Dotok nejonizovanog vazduha uspostavljen je pomoću pumpe (sa protokom oko 10 litara u minuti) i silikonskog creva montiranog na DBP generator. Poređenje jonske struje sa i bez protoka vazduha u primeru DBP generatora #1 sa rastojanjem $d=3$ mm, prikazano je na slici 6.22. Uspostavljanjem protoka vazduha gustina struje anjona povećana je za 40%, dok se povećanje struje katjona menja od 20% do 40%, u zavisnosti od primenjenog napona za polarizaciju treće elektrode.

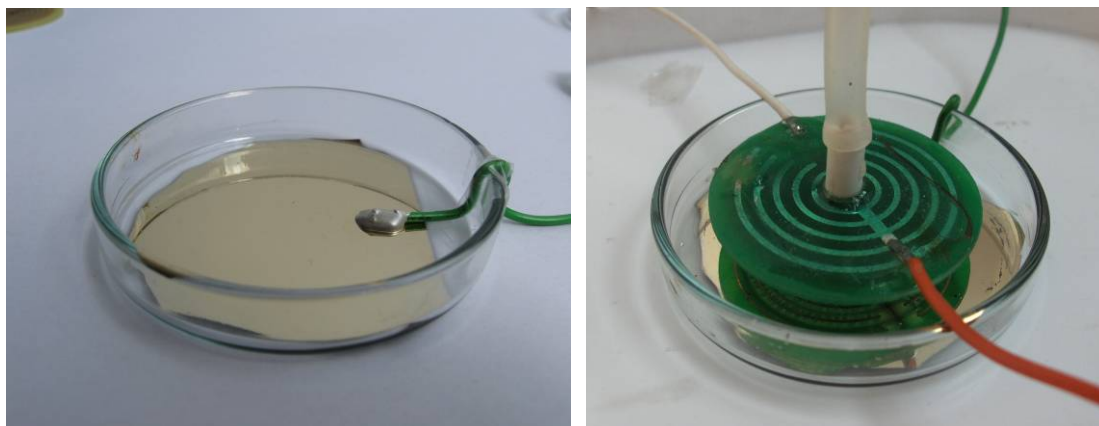


Slika 6.22. Uticaj uspostavljanja protoka vazduha u procepu između DBP generatora i treće elektrode na gustinu jonske struje. Pri merenju je korišćen DBP generator #1, a širina procepa je $d=3$ mm

6.6 Izrada reaktora za nanosintezu

Aparaturu za razvijeni metod nanosinteze, pored opisanih DBP generatora čini i posuda reaktora za nanosintezu. Korišćena posuda reaktora prikazana je na slici 6.23(a). Na dno posude naparen je tanak adhezivni sloj Cr (~ 100 nm) i preko njega tanak sloj Au (~ 20 nm). Zlato je izabrano usled svojih dobrih provodnih karakteristika ($\sigma_{Au} = 4,1 \cdot 10^7$ S/m) i slabe reaktivnosti. Električni kontakt sa provodnikom, koji se povezuje na izvor jednosmernog visokog napona, ostvaren je pomoću srebrne epoksi paste.

Na slici 6.23(b) prikazan je DBP generatora #1 montiran na posudu reaktora. Na vrhu generatora montirano je crevo za uspostavljanje dotoka nejonizovanog vazduha.



Slika 6.23. a) Posuda nanoreaktora sa naparenom Cr/Au elektrodom, b) montirani DBP generator #1 na vrhu posude reaktora

7 Rezultati i diskusija

Upotrebom razvijene aparature sprovedena su dva seta eksperimenata. Prvi set je baziran na potvrdi metode i optimizaciji parametara procesa kao bi se ostvarila što efikasnija nanosinteza. Drugi set eksperimenata je baziran na sintezi nanočestica metala.

7.1 Potvrda metode

Po sklapanju aparature i optimizacije struje jona koji se uvode u reaktor, bilo je potrebno potvrditi hipotezu, tj. da li dolazi do redukcije pozitivnih metalnih jona u elektrolitu. U odeljku 5.1 izračunate su dubine prodiranja jona niske energije u tečnost (vodu). Sledeći ove rezultate, usmeravanjem negativnih jona iz plazme ka rastvoru metalne soli, joni na interfejsu između plazme i tečnosti brzo razmenjuju višak elektrona sa pozitivnim jonima iz rastvora. Hemijska reakcija je prostorno ograničena na nanometarski tanak sloj u kontaktu između ove dve faze.

U ovom eksperimentu je kao elektrolit korišćen 10mM rastvor srebro nitrata u dejonizovanoj vodi. Kao izvor reaktivnih jona korišćen je DBP generator #1, pri maksimalnom naponu napajanja (visina visokonaponskog impulsa je 8 kV). Treća elektroda (u rastvoru) polarisana je pozitivno u odnosu na aktivnu elektrodu DBP generatora, kako bi se u rastvor uveli negativni joni.

Posle nekoliko minuta rada, na površini elektrolita formirala se tanka metalna struktura, kao što je prikazano na slici 7.1. Ovo je pouzdana indikacija da u gornjem sloju rastvora dolazi do redukcije. Kako je redukcija lokalizovana u tankom površinskom sloju i uspostavljena dovoljno velika struja reaktivnih jona, formirane nanočestice ne stižu da difunduju dublje u rastvor. Dolazi do njihovog nagomilavanja i stvaranja tankog srebrnog filma.



Slika 7.1. Tanki film srebra formiran na površini elektrolita

7.2 Sinteza metalnih nanočestica

Korišćenjem razvijene aparature sintetizovane su nanočestice srebra i platine. U tabeli 7.1 navedeni su neki od metala koji su pogodni za sintezu nanočestica korišćenjem razvijene metode. U desnoj koloni tabele navedene su odgovarajuće metalne soli koje su pogodni prekursorski materijali.

Tabela 7.1. Neki od metala pogodni za korišćenje u razvijenoj metodi i odgovarajućeg prekursorskog jedinjenja

Metal	Prekursor
platina (Pt)	hloroplatinska kiselina (H_2PtCl_6)
zlato (Au)	hloroaurična kiselina (HAuCl_4)
srebro (Ag)	srebro nitrat (AgNO_3)
bakar (Cu)	bakar(II) sulfat (CuSO_4)
hrom (Cr)	hrom(III) hlorid (CrCl_3)
nikl (Ni)	nikl(II) hlorid (NiCl_2)

Ograničenje ove metode je nemogućnost primene na metale koji lako oksidišu (npr. Fe ili Zn), zbog korišćenja vazdušne plazme. Međutim, ovo ograničenje može se prevazići promenom radnog gasa, npr. azota ili argona, umesto gasa koji sadrži kiseonik.

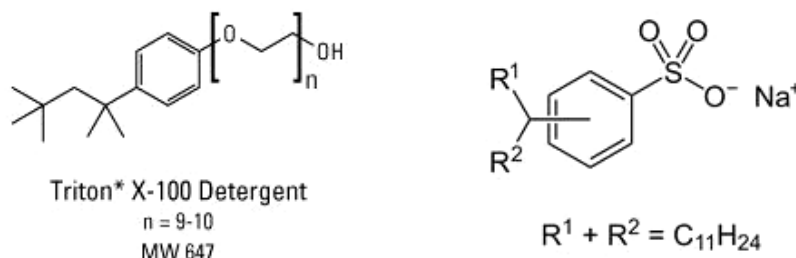
Kako ne bi došlo do nagomilavanja nanočestica u tankoslojnu metalnu strukturu, u rastvor je pre sinteze potrebno dodati površinski aktivnu materiju - surfaktant. Osobine i funkcija surfaktanata su opisane u odeljku 2.1.3.

Kako su nanočestice metala $\text{M}(0)_n$ nenaelektrisane, pogodno je korišćenje nejonskih surfaktanta. Ovi surfaktanti nemaju izraženo naelektrisanje u liofobnom (hidrofobnom) lancu. Kako ovi delovi složenog molekula teže formiranju što manje zajedničke površine sa sredinom rastvarača, pokrivaju površine drugih faza prisutnih u elektrolitu (npr. formiranih nanočestica) ili zidove posude. Ovakva vrsta stabilizacije naziva se prostorna ili sterična.

Međutim, u disperzijama metalnih nanočestica u polarnim rastvorima, kao što je voda, nanočestice imaju tendenciju ka slabom (parcijalnom) pozitivnom naelektrisanju na površini [221]. Površina se osiromašuje elektronima usled adsorpcije negativnih jona. Zbog toga su testirane dve vrste surfaktanta, jedan nejonski i jedan anjonski.

Prvi od korišćenih surfaktanata je Triton X-100 ($\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n$). To je nejonski surfaktant sa hidrofilnim lancem polietilen oksida i aromatičnom ugljovodoničnom hidrofobnom grupom (slika 7.2). Usled svoje kompatibilnosti sa živim ćelijama, često se koristi u sastavu vakcina, ili kao stabilizator proteina. Takođe, koristi se i kao deterdžent u nekim proizvodima za čišćenje. Kritična micelarna koncentracija (CMC) ovog surfaktanta u vodi je oko 0,24 mM (0,0155% w/v), što znači da pri ovoj koncentraciji dolazi do formiranja micela i povećavanjem koncentracije surfaktanta, sva dodatna količina surfaktanta obrazuje micelle. Veličina micela zavisi od temperature i iznosi od 5-8 nm na temperaturama od 30-50 °C [222][223].

Drugi korišćeni surfaktant je NaDDBS (natrijum dodecil benzen sulfonat), čija je hemijska formula $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3Na$. Većina NaDDBS ima linearnu (nerazgranatu) dodecil grupu ($C_{12}H_{25}$) i u zavisnosti od toga na kojoj poziciji se nalazi benzensulfonatna grupa javljaju se različiti izomeri (slika 7.2). Vrednost CMC ovog surfaktanta u vodi je oko 1,6 mM. NaDDBS se u laboratorijskim primenama najčešće koristi za stabilizaciju disperzija ugljeničnih nanotuba [224][225].



Slika 7.2. Struktura korišćenih surfaktanata: Triton X-100 i NaDDBS

7.2.1 Sinteza nanočestica srebra

Srebro je izabrano za prvi materijal koji će biti testiran primenom razvijene metode sinteze, zbog rasprostranjene primene u elektronici i plazmonici. Upotreba nanočestica srebra opisana je ranije u odeljku 2.3. Najčešće korišćeni prekursor srebra je natrijum nitrat, koji u vodi disosuje na dva jednostruko naelektrisana jona Ag^+ i NO_3^- . U ovom slučaju hemija procesa je jednostavna, što je još jedan od razloga zašto je srebro izabrano za ovu svrhu.

Sintetizovan je veći broj uzoraka nanočestica srebra. U nastavku će biti prikazana četiri uzorka sa različitim parametrima procesa sinteze. Parametri sinteze fabrikovanih uzoraka prikazani su u tabeli 7.2. U svim uzorcima korišćen je elektrolitski rastvor 10 nM $AgNO_3$ u dejonizovanoj vodi. Menjan je upotrebljeni surfaktant, kao i DBP generator. Trajanje nanosinteze je menjano u opsegu od 1 h do 3 h, što nije imalo većeg uticaja na produkt sinteze, osim količine produkta.

Za sintezu su korišćeni DBP generatori #1 i #3 napajani maksimalnim naponskim impulsom od 8 kV. Generator #2 nije korišćen u sintezi nanočestica, pošto su mu karakteristike pražnjenja slične pražnjenju generatora #1, samo sa manjom strujom jona. Vrednost jednosmernog električnog polja regulisanog polarizacijom elektrode u elektrolitu bila je konstantna (oko 1 kV/mm), pri čemu je strogo vođeno računa da ne dođe do varničnog pražnjenja između elektrolita i aktivne elektrode.

Tabela 7.2. Fabrikovani uzorci nanočestica srebra i parametri sinteze

Broj uzorka	Prekursor	Surfaktant	Korišćeni DBP generator	Trajanje nanosinteze
1	10 mM $AgNO_3$	0,1% TX-100	#1	2 h
2	10 mM $AgNO_3$	1 mM NaDDBS	#1	3 h
3	10 mM $AgNO_3$	1 mM NaDDBS	#3	1 h
4	10 mM $AgNO_3$	0,01% TX-100	#3	1,5 h

7.2.2 *Sinteza nanočestica platine*

Drugi materijal korišćen za testiranje metode je platina. Prekursorski materijal upotrebljen za sintezu je hloroplatinska kiselina (H_2PtCl_6). U ovom slučaju, hemija procesa je nešto složenija. Kako je oksidacioni broj vodonika +1, a hlora -1, sledi da je oksidacioni broj platine u ovom jedinjenju +4, što znači da je jonu Pt^{+4} potrebno dovesti četiri elektrona, kako bi prešao u nenaelektrisano stanje $\text{Pt}(0)$. Dakle, potrebno je četiri puta više elektrona uneti u sistem kako bi se redukovao isti broj atoma platine u odnosu na broj atoma srebra, krećući od iste količine (mola) prekursorskih materijala.

U nastavku će biti prikazan jedan uzorak sintetizovanih nanočestica platine. Koncentracija prekursora je 1 mM H_2PtCl_6 , dok je korišćen surfaktant u koncentraciji 1 mM NaDDBS. Kao i u slučaju sinteze nanočestica srebra, korišćen je generator #3, pri maksimalnoj prednosti vršnog napona napajanja (8 kV) i vrednost ekstrakcionog električnog polja je bila oko 1 kV/mm. Vreme nanosinteze je oko 1 h.

7.3 Karakterizacija uzoraka nanočestica

Predviđeno je da se karakterizacija uzoraka radi metodama elektronske mikroskopije i DSL metodom (*dynamic light scattering*). Izvršeno je nekoliko preliminarnih merenja DLS metodom korišćenjem uređaja Malvern Zetasizer Nano ZS. Merenje veličine čestica u koloidnom rastvoru ovim metodom zahteva uzorke sa uskom, skoro monodisperznom, raspodelom veličina nanočestica. U dobijenim uzorcima veličina nanočestica u većini slučajeva nije monodisperzna, tako da su DLS merenja pokazala nezadovoljavajuće rezultate.

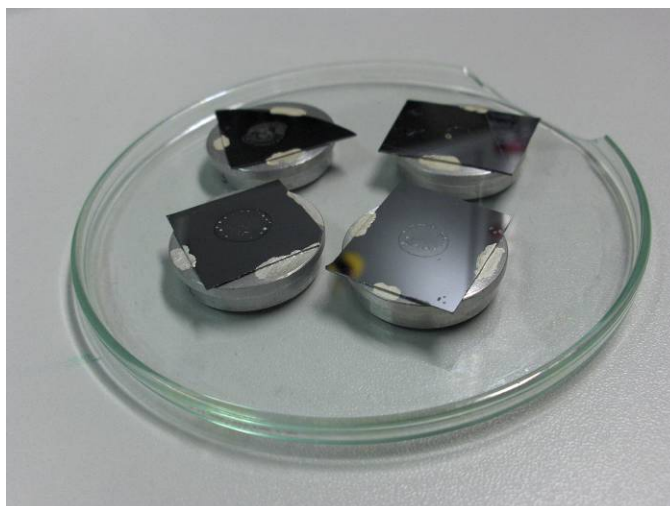
Umesto toga, karakterizacija dobijenih uzoraka nanočestica urađena je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Ovim metodom se uzorak gađa elektronskim snopom i na senzoru se broje elektroni reflektovani od površine uzorka. Snopom se skenira ceo uzorak i dobija se dvodimenzionalna topografska slika površine uzorka. Takođe, usled detektovanja sekundarnih elektrona, izbijenih iz uzorka elektronskim snopom, može se dobiti i informacija o vrsti materijala koji se posmatra. Korišćen je skenirajući elektronski mikroskop HITACHI SU8030 (slika 7.3).

Za karakterizaciju metalnih nanočestica u većini postojeće literature korišćeni su uređaji za transmisionu elektronsku mikroskopiju (TEM), koji u trenutku izrade eksperimentalnog dela disertacije nisu bili dostupni. Međutim, dobre rezultate je pokazala i korišćena SEM analiza.

Kako je metoda sinteze bazirana na redukciji metalnih soli u tečnoj fazi, potrebno je bilo pripremiti uzorke za mikroskopiju. Kap uzorka je pomoću pipete naneta na komad silicijumske pločice (*wafer*), prethodno očišćene u dejonizovanoj vodi. Uzorak je ostavljen da se suši nekoliko časova na temperaturi od 70 °C kako bi rastvarač ispario. Posle sušenja nije vršena nikakva filtracija uzoraka, tako da su prisutne i veće čestice. Uzorci pripremljeni za mikroskopiju prikazani su na slici 7.4.



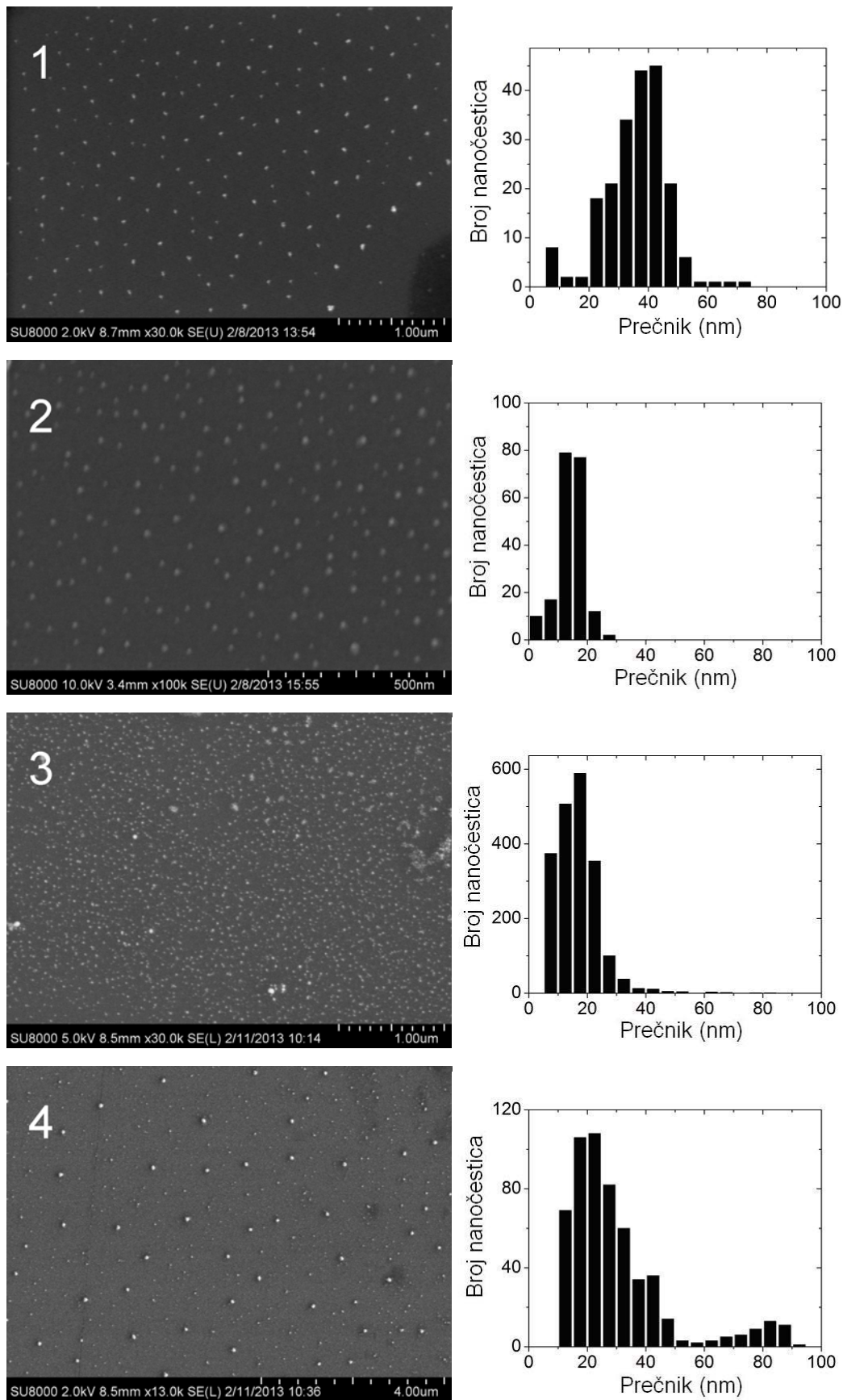
Slika 7.3. Korišćeni uređaj za skenirajuću elektronsku mikroskopiju



Slika 7.4. Uzorci fabrikovanih nanočestica srebra pripremljeni za mikroskopiju

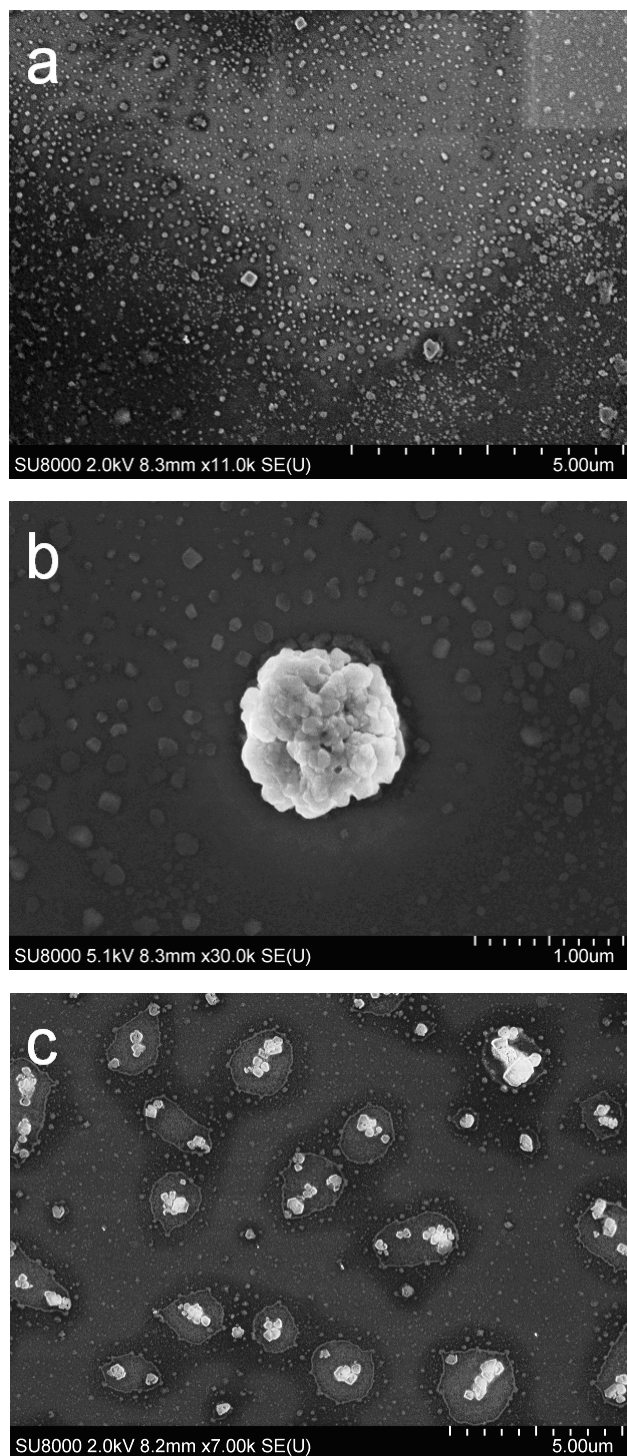
SEM karakterizacijom potvrđeno je postojanje nanočestica metala, ravnomerno raspoređenih na površini silicijumskih pločica. Na obodima uzorka nanočestice su nagomilane (*coffee-ring effect*) usled bržeg sušenja uzorka po obodu. Na slici 7.5 prikazani su SEM mikrofotografiji četiri ispitana uzorka.

Za grafičku obradu rezultata i određivanje veličine čestica korišćen je program ImageJ [226]. Kontrast na slikama je nelinearno povećavan dok nisu dobijeni strogo odvojene beli krugovi na crnoj površini, koji odgovaraju metalnim nanočesticama. Zatim je izvedeno prepoznavanje čestica i određivanje njihovih veličina. Na desnoj strani slike 7.5 prikazani su histogrami koji predstavljaju raspodele nanočestica po veličini, grupisani u stupce od po 10 nm.



Slika 7.5. Fabrikovani uzorci (1-4) nanočestica srebra (prema tabeli 7.2) i odgovarajuće raspodele čestica po veličini

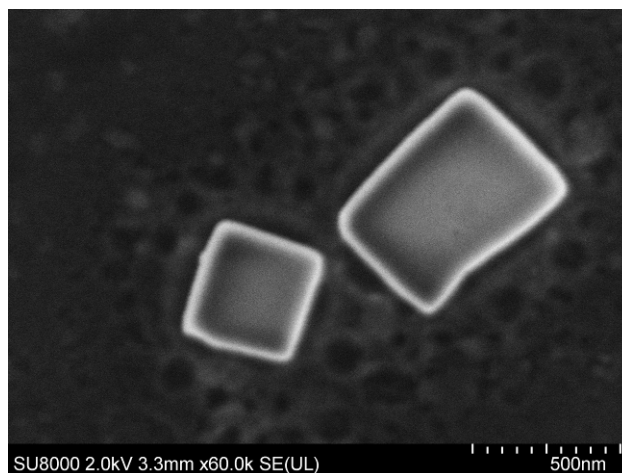
Na osnovu raspodela čestica po veličini koje su prikazane slici 7.5 vidi se da uzorci 2 i 3 imaju nanočestice najmanje veličine (15-20 nm) i najuže raspodele. Ova dva uzorka su skoro identična, iako su za njihovo dobijanje korišćeni različiti DBP generatori. Međutim, u oba ova uzorka je korišćen surfaktant NaDDBS, dok je u ostala dva uzorka (1 i 4) korišćen surfaktant Triton X-100. Može se zaključiti da na veličinu nanočestica dominantni uticaj ima izbor surfaktanta. Ovo je logičan zaključak, pošto surfaktanti svojim vezivanjem za nanočestice metala ograničavaju njihov rast.



Slika 7.6. Rezultati SEM analize nanočestica platine

U slučaju korišćenja surfaktanta TX-100, raspodele su znatno šire. Kod uzorka 1 maksimum raspodele je na 40 nm. Kod uzorka 2 maksimum raspodele je na oko 20 nm, međutim, pored ovog širokog pika, javlja se još jedan pik na oko 80 nm, pri čemu veličine sintetisanih nanočestica obuhvataju gotovo ceo opseg od 10-100 nm. Moguće objašnjenje ovako široke raspodele u slučaju uzorka 4 je mala koncentracija surfaktanta (0,01 %), koja je nešto ispod kritične koncentracije za obrazovanje micela (0,015 %). Pored toga, generator #3 koji je korišćen u slučaju uzorka 4 daje znatno veću struju jona u odnosu na generator #1, koji je korišćen u slučaju uzorka 1.

Rezultati SEM analize sintetizovanih nanočestica Pt prikazani su na slici 7.6. Mikrografi su u mikronskoj razmeri i uzete su sa različitih pozicija na istom uzorku. Vidi se da je u uzorku izražena agregacija pojedinačnih čestica u velike klastere. Takođe, kao što se može videti na slici 7.6(c), dolazi do formiranja ostrva u okolini velikih agregata. Mehanizam nukleacije i rasta ovakvih struktura vezan je za proces sušenja uzorka i zavisi od površinske energije podloge, lateralne energije vezivanja čestica i temperature sušenja [227].



Slika 7.7. Sintetizovane čestice platine u obliku prizmi

Na slici 7.7 vidi se da u uzorku nanočestica Pt postoje i velike čestice u obliku prizmi, veličine nekoliko stotina nanometara, nastale rastom pojedinačnih nanočestica, a ne grupisanjem u agregate, kao što se moglo videti na prethodnim slikama.

7.4 Moguća unapređenja

Dalji rad na ovoj temi obuhvatao bi korišćenje razvijene metode za sintezu nanočestica drugih metala (tabela 7.1).

Kako bi se sprečila aglomeracija nanočestica tokom faze rasta, može biti primenjen i drugačiji pristup koji isključuje upotrebu stabilizacionih sredstava u vidu surfaktanata. Pristup se bazira na smanjenju koncentracije formiranih nanočestica na površini rastvora.

Ovo se može postići smanjenjem struje jona iz plazme, tako da se redukcija metalnih jona u aktivnom sloju odvija sporije. Na ovaj način, manja je koncentracija formiranih

nanočestica i one međusobno ne interaguju, zbog velike udaljenosti (sličan efekat kao pri korišćenju sterične stabilizacije). Usled difuzije, nanočestice napuštaju površinski sloj elektrolita u kojem se odigrava nanosinteza. Mana ovakvog pristupa je značajno smanjenje prinosa nanočestica usled usporene redukcije, kao i stabilnost koloida.

Drugi pristup bi bio aktivno mešanje rastvora, kako bi se novo-formirane nanočestice brže udaljavale iz površinskog sloja rastvora, zadržavajući visoku struju jona iz plazme. Ovakvo poboljšanje bi, međutim, samo povećalo stabilnost nanočestica dok je njihova koncentracija u disperziji mala. Povećanjem koncentracije, došlo bi do njihove aglomeracije.

8 Zaključak

U ovoj disertaciji prikazana je uspešno realizovana metoda za sintezu nanočestica metala, u kojoj se koristi niskotemperaturna plazma kao izvor reaktivnih jona, koji pokreću proces nanosinteze. Tema disertacije je multidisciplinarna i spaja dve aktuelne oblasti: metalne nanočestice i niskotemperaturnu plazmu. Naučni doprinosi disertacije su sledeći:

1. Razvijena je nova metoda sinteze metalnih nanočestica.
2. Proučena je oblast metalnih nanočestica i dat je pregled njihovih osobina, postojećih metoda fabrikacije, kao i najznačajnije primene, sa bogatim pregledom literature.
3. Kako se metoda zasniva na korišćenju niskotemperaturne plazme, proučeni su mehanizmi električnih pražnjenja karakteristični za niskotemperaturnu plazmu, dat je pregled generatora atmosferske plazme, sa naglaskom na generatore zasnovane na dielektričnim barijernim pražnjenjima (DBP).
4. Razvijena su i konstruisana tri DBP generatora sa različitom geometrijom elektroda i izvršena je njegova karakterizacija. Takođe, konstruisan je i izvor visokonaponskih impulsa, vršnog napona 8 kV sa promenljivom frekvencijom impulsa od 5-20 kHz, koji se koristi za napajanje DBP generatora.
5. Sklopljena je aparatura za nanosintezu sa razvijenim DBP generatorima i elektrodom pomoću koje se izvlače niskotemperaturni joni iz plazme. Utvrđeno je da generator koji koristi kvarcnu pločicu (generator #3 u disertaciji) generiše najintenzivniji fluks jona ($>100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, što nije moguće postići DBP generatorima #1 i #2, koji su bazirani na FR-4 dielektričnoj barijeri).
6. Korišćenjem razvijene metode za nanosintezu fabrikovane su nanočestice srebra i platine i upoređene su veličine dobijenih nanočestica u zavisnosti od parametara procesa nanosinteze.
7. U procesu sinteze nanočestica srebra testirana su dva surfaktanta. Nejonski surfaktant TX-100 uticao je na formiranje nanočestica manjih dimenzija (15-20 nm) i strme raspodele, dok su upotrebom anjonskog surfaktanta NaDDBS dobijene znatno veće nanočestice (~40 nm kod uzorka 1, odnosno dva maksimuma raspodele kod uzorka 4 – na ~20 nm i ~80 nm) sa širom raspodelom po veličini.

Na osnovu rezultata prikazanih u ovoj disertaciji publikovan je jedan rad u časopisu sa SCI liste (M22), kao i na tri međunarodne konferencije (M33). Spisak objavljenih radova direktno vezanih za temu disertacije:

1. **N. Bednar**, J. Matović, G. Stojanović, “Properties of Surface Dielectric Barrier Discharge Plasma Generator for Fabrication of Nanomaterials“, *Journal of Electrostatics* (IF: 1.265), vol. 71, no. 6. pp. 1068-1075, 2013, ISSN: 0304-3886 (**M22**).
2. **N. Bednar**, J. Matović, G. Stojanović, “Actuators for Dielectric Barrier Discharge Reactor Used in Synthesis of Metal Nanoparticles”, IX International Symposium on Industrial Electronics – INDEL 2012, 1-3 November, Banja Luka, Bosnia and Herzegovina (**M33**).
3. **N. Bednar**, J. Matović, I. Atassi, G. Stojanović, “Synthesis of Metal Nanoparticles using One Atmosphere Pressure Glow Plasma”, IEEE International Conference on Microelectronics - MIEL, Nis, 2012 (**M33**).
4. **N. Bednar**, J. Matović, I. Atassi, G. Stojanović, “A Metallic Nanoparticles Generation Method for Conductive Inks”, International Symposium on Power Electronics – Ee2011, Novi Sad, 2011 (**M33**).

Literatura

- [1] M. Faraday, “The Bakerian Lecture: Experimental Relations of Gold (and Other Metals) to Light,” *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, vol. 147, pp. 145–181, 1857.
- [2] R. Feynman, “There’s Plenty of Room at the Bottom,” *Caltech Engineering and Science*, vol. 23, no. 5, pp. 22–36, 1960.
- [3] J. A. Blackman, *Metallic Nanoparticles*. Elsevier, 2009.
- [4] C. P. Poole and F. J. Owens, *Introduction to Nanotechnology*. John Wiley & Sons, 2003.
- [5] P. Buffat and J.-P. Borel, “Size effect on the melting temperature of gold particles,” *Physical Review A*, vol. 13, no. 6, pp. 2287–2298, 1976.
- [6] W. Ekardt, “Work function of small metal particles: Self-consistent spherical jellium-background model,” *Physical Review B*, vol. 29, no. 4, pp. 1558–1564, 1984.
- [7] P. K. Jain, K. S. Lee, I. H. El-Sayed, and M. A. El-Sayed, “Calculated Absorption and Scattering Properties of Gold Nanoparticles of Different Size, Shape, and Composition: Applications in Biological Imaging and Biomedicine,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 14, pp. 7238–7248, 2006.
- [8] M. A. Garcia, “Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 38, p. 389501, 2012.
- [9] W. Hergert and T. Wriedt, *The Mie Theory: Basics and Applications*. Springer, 2012.
- [10] A. R. Jones, “Calculation of the ratios of complex Riccati-Bessel functions for Mie scattering,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 16, no. 3, p. L49, 1983.
- [11] Ş. Yüzbaşı, “A numerical approximation based on the Bessel functions of first kind for solutions of Riccati type differential–difference equations,” *Computers & Mathematics with Applications*, vol. 64, no. 6, pp. 1691–1705, 2012.
- [12] I. Charamisinau, G. Happawana, G. Evans, A. Rosen, R. A. Hsi, and D. Bour, “Semiconductor laser insert with uniform illumination for use in photodynamic therapy,” *Applied Optics*, vol. 44, no. 24, pp. 5055–5068, 2005.
- [13] “NanoComposix.” [Online]. Available: <http://nanocomposix.eu/>.
- [14] M. S. Dresselhaus and G. Dresselhaus, “Interband Transitions for Metals in a Magnetic Field,” *Physical Review*, vol. 125, no. 2, pp. 499–508, 1962.
- [15] M. Hu, J. Chen, Z.-Y. Li, L. Au, G. V. Hartland, X. Li, M. Marquez, and Y. Xia, “Gold nanostructures: engineering their plasmonic properties for biomedical applications,” *Chemical Society Reviews*, vol. 35, no. 11, pp. 1084–1094, 2006.
- [16] S. Bosch, J. Ferré-Borrull, N. Leinfellner, and A. Canillas, “Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations,” *Surface science*, vol. 453, no. 1, pp. 9–17, 2000.
- [17] K. Lee, V. Scardaci, H.-Y. Kim, T. Hallam, H. Nolan, B. E. Bolf, G. S. Maltbie, J. E. Abbott, and G. S. Duesberg, “Highly sensitive, transparent, and flexible gas sensors based on gold nanoparticle decorated carbon nanotubes,” *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 188, pp. 571–575, 2013.

- [18] J. Luo, J. Luo, L. Wang, X. Shi, J. Yin, E. Crew, S. Lu, L. M. Lesperance, and C.-J. Zhong, "Nanoparticle-structured thin film sensor arrays for breath sensing," *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, no. 1, pp. 845–854, 2012.
- [19] A. Alshammari, A. Köckritz, V. N. Kalevaru, and A. Martin, "Influence of precursor on the particle size and stability of colloidal gold nanoparticles," in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. Volume 175, M. D., S. Hermans, P. A. Jacobs, J. A. Martens and P. Ruiz E.M. Gaigneaux, Ed. Elsevier, 2010, pp. 409–412.
- [20] H. Ohshima, "DLVO Theory of Colloid Stability," in *Biophysical Chemistry of Biointerfaces*, John Wiley & Sons, Inc., 2010, pp. 420–430.
- [21] K. A. Dill and S. Bromberg, *Molecular Driving Forces: statistical Thermodynamics in Biology, Chemistry, Physics and Nanoscience*, Second Edition. Garland Science, 2012.
- [22] M. J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, Third Edition. John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [23] K. Wegner, P. Piseri, H. V. Tafreshi, and P. Milani, "Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 39, no. 22, pp. R439–R459, 2006.
- [24] P. Milani and S. Iannotta, *Cluster beam synthesis of nanostructured materials*. Springer, 1999.
- [25] S. Maruyama, L. R. Anderson, and R. E. Smalley, "Direct injection supersonic cluster beam source for FT-ICR studies of clusters," *Review of Scientific Instruments*, vol. 61, no. 12, pp. 3686–3693, 1990.
- [26] H. Haberland, M. Karrais, M. Mall, and Y. Thurner, "Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study," *Journal of Vacuum Science & Technology A*, vol. 10, no. 5, pp. 3266–3271, 1992.
- [27] E. Barborini, P. Piseri, and P. Milani, "A pulsed microplasma source of high intensity supersonic carbon cluster beams," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 32, no. 21, pp. L105–L109, 1999.
- [28] R.-P. Methling, V. Senz, E.-D. Klinkenberg, T. Diederich, J. Tiggesbäumker, G. Holzhüter, J. Bansmann, and K. H. Meiwes-Broer, "Magnetic studies on mass-selected iron particles," *The European Physical Journal D - Atomic, Molecular, Optical and Plasma Physics*, vol. 16, no. 1, pp. 173–176, 2001.
- [29] S. H. Baker, S. C. Thornton, K. W. Edmonds, M. J. Maher, C. Norris, and C. Binns, "The construction of a gas aggregation source for the preparation of size-selected nanoscale transition metal clusters," *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, no. 8, pp. 3178–3183, 2000.
- [30] A. Perez, P. Melinon, V. Dupuis, P. Jensen, B. Prevel, J. Tuillon, L. Bardotti, C. Martet, M. Treilleux, M. Broyer, M. Pellarin, J. L. Vaille, B. Palpant, and J. Lerme, "Cluster assembled materials: a novel class of nanostructured solids with original structures and properties," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 5, p. 709, 1997.
- [31] D. A. Eastham, B. Hamilton, and P. M. Denby, "Formation of ordered assemblies from deposited gold clusters," *Nanotechnology*, vol. 13, no. 1, pp. 51–54, 2002.
- [32] W. Cao and H. E. Elsayed-Ali, "Stability of Ag nanoparticles fabricated by electron beam lithography," *Materials Letters*, vol. 63, no. 26, pp. 2263–2266, 2009.
- [33] C. H. Bae, S. H. Nam, and S. M. Park, "Formation of silver nanoparticles by laser ablation of a silver target in NaCl solution," *Applied Surface Science*, vol. 197, pp. 628–634, 2002.

- [34] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, and M. A. El-Sayed, "Chemistry and Properties of Nanocrystals of Different Shapes," *Chemical Reviews*, vol. 105, no. 4, pp. 1025–1102, 2005.
- [35] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks, and A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices," *Science*, vol. 287, no. 5460, pp. 1989–1992, 2000.
- [36] C. Liu, X. Wu, T. Klemmer, N. Shukla, X. Yang, D. Weller, A. G. Roy, M. Tanase, and D. Laughlin, "Polyol Process Synthesis of Monodispersed FePt Nanoparticles," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 20, pp. 6121–6123, 2004.
- [37] B. K. Paul and S. P. Moulik, "Microemulsions: An Overview," *Journal of Dispersion Science and Technology*, vol. 18, no. 4, pp. 301–367, 1997.
- [38] S. P. Moulik and B. K. Paul, "Structure, dynamics and transport properties of microemulsions," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 78, no. 2, pp. 99–195, 1998.
- [39] C. H. Yu, C. C. H. Lo, K. Tam, and S. C. Tsang, "Monodisperse Binary Nanocomposite in Silica with Enhanced Magnetization for Magnetic Separation," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 22, pp. 7879–7882, 2007.
- [40] D. V. Goia and E. Matijević, "Preparation of monodispersed metal particles," *New Journal of Chemistry*, vol. 22, no. 11, pp. 1203–1215, 1998.
- [41] K. B. Narayanan and N. Sakthivel, "Green synthesis of biogenic metal nanoparticles by terrestrial and aquatic phototrophic and heterotrophic eukaryotes and biocompatible agents," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 169, no. 2, pp. 59–79, 2011.
- [42] K. Shameli, M. Bin Ahmad, S. D. Jazayeri, S. Sedaghat, P. Shabanzadeh, H. Jahangirian, M. Mahdavi, and Y. Abdollahi, "Synthesis and Characterization of Polyethylene Glycol Mediated Silver Nanoparticles by the Green Method," *International Journal of Molecular Sciences*, vol. 13, no. 12, pp. 6639–6650, 2012.
- [43] V. K. Sharma, R. A. Yngard, and Y. Lin, "Silver nanoparticles: Green synthesis and their antimicrobial activities," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 145, no. 1–2, pp. 83–96, 2009.
- [44] U. Shedbalkar, R. Singh, S. Wadhvani, S. Gaidhani, and B. A. Chopade, "Microbial synthesis of gold nanoparticles: Current status and future prospects," *Advances in Colloid and Interface Science*, 2014.
- [45] S. M. Ghaseminezhad, S. Hamed, and S. A. Shojaosadati, "Green synthesis of silver nanoparticles by a novel method: Comparative study of their properties," *Carbohydrate Polymers*, vol. 89, no. 2, pp. 467–472, 2012.
- [46] M. Sakamoto, M. Fujistuka, and T. Majima, "Light as a construction tool of metal nanoparticles: Synthesis and mechanism," *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, vol. 10, no. 1, pp. 33–56, 2009.
- [47] P. Kshirsagar, S. S. Sangaru, M. A. Malvindi, L. Martiradonna, R. Cingolani, and P. P. Pompa, "Synthesis of highly stable silver nanoparticles by photoreduction and their size fractionation by phase transfer method," *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 392, no. 1, pp. 264–270, 2011.
- [48] X. Tian, K. Chen, and G. Cao, "Seedless, surfactantless photoreduction synthesis of silver nanoplates," *Materials Letters*, vol. 60, no. 6, pp. 828–830, 2006.
- [49] D. Yu, X. Sun, J. Bian, Z. Tong, and Y. Qian, "Gamma-radiation synthesis, characterization and nonlinear optical properties of highly stable colloidal silver nanoparticles in suspensions," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 23, no. 1–2, pp. 50–55, 2004.

- [50] S. Padovani, I. Chado, F. Scheurer, and J. P. Bucher, "Transition from zero-dimensional superparamagnetism to two-dimensional ferromagnetism of Co clusters on Au(111)," *Physical Review B*, vol. 59, no. 18, pp. 11887–11891, 1999.
- [51] D. Sen, S. Mazumder, J. S. Melo, A. Khan, S. Bhattacharya, and S. F. D'Souza, "Evaporation Driven Self-Assembly of a Colloidal Dispersion during Spray Drying: Volume Fraction Dependent Morphological Transition," *Langmuir*, vol. 25, no. 12, pp. 6690–6695, 2009.
- [52] I. Freestone, N. Meeks, M. Sax, and C. Higgitt, "The Lyncurgus Cup — A Roman nanotechnology," *Gold Bulletin*, vol. 40, no. 4, pp. 270–277, 2007.
- [53] O. Bobin, M. Schvoerer, C. Ney, M. Rammah, B. Pannequin, E. C. Platamone, A. Daoulatli, and R. P. Gayraud, "The role of copper and silver in the colouration of metallic luster decorations (Tunisia, 9th century; Mesopotamia, 10th century; Sicily, 16th century): A first approach," *Color Research & Application*, vol. 28, no. 5, pp. 352–359, 2003.
- [54] P. Colomban, "The Use of Metal Nanoparticles to Produce Yellow, Red and Iridescent Colour, from Bronze Age to Present Times in Lustre Pottery and Glass: Solid State Chemistry, Spectroscopy and Nanostructure," *Journal of Nano Research*, vol. 8, pp. 109–132, 2009.
- [55] S. Pérez-Villar, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Study of color and structural changes in silver painted medieval glasses," *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 354, no. 17, pp. 1833–1844, 2008.
- [56] F. Rubio, S. Pérez-Villar, M. A. Garrido, J. Rubio, and J. L. Oteo, "Application of Gradient and Confocal Raman Spectroscopy to Analyze Silver Nanoparticle Diffusion in Medieval Glasses," *Journal of Nano Research*, vol. 8, pp. 89–97, 2009.
- [57] M. S. Khan, G. D. Vishakante, and Siddaramaiah H, "Gold nanoparticles: A paradigm shift in biomedical applications," *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 199–200, pp. 44–58, 2013.
- [58] W. Fritzsche and T. A. Taton, "Metal nanoparticles as labels for heterogeneous, chip-based DNA detection," *Nanotechnology*, vol. 14, no. 12, p. R63, 2003.
- [59] J. F. Hainfeld and R. D. Powell, "New Frontiers in Gold Labeling," *Journal of Histochemistry & Cytochemistry*, vol. 48, no. 4, pp. 471–480, 2000.
- [60] I. H. El-Sayed, X. Huang, and M. A. El-Sayed, "Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer," *Nano Letters*, vol. 5, no. 5, pp. 829–834, 2005.
- [61] L. Tong, Q. Wei, A. Wei, and J.-X. Cheng, "Gold nanorods as contrast agents for biological imaging: optical properties, surface conjugation and photothermal effects†," *Photochemistry and Photobiology*, vol. 85, no. 1, pp. 21–32, 2009.
- [62] T. Skotland, T.-G. Iversen, and K. Sandvig, "New metal-based nanoparticles for intravenous use: requirements for clinical success with focus on medical imaging," *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 6, no. 6, pp. 730–737, 2010.
- [63] P. Cherukuri, E. S. Glazer, and S. A. Curley, "Targeted hyperthermia using metal nanoparticles," *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 62, no. 3, pp. 339–345, 2010.
- [64] I. Brigger, C. Dubernet, and P. Couvreur, "Nanoparticles in cancer therapy and diagnosis," *Advanced drug delivery reviews*, vol. 54, no. 5, pp. 631–651, 2002.
- [65] J.-L. Li, L. Wang, X.-Y. Liu, Z.-P. Zhang, H.-C. Guo, W.-M. Liu, and S.-H. Tang, "In vitro cancer cell imaging and therapy using transferrin-conjugated gold nanoparticles," *Cancer Letters*, vol. 274, no. 2, pp. 319–326, 2009.

- [66] L. Minai, D. Yeheskely-Hayon, and D. Yelin, “High levels of reactive oxygen species in gold nanoparticle-targeted cancer cells following femtosecond pulse irradiation,” *Scientific Reports*, vol. 3, 2013.
- [67] D. Pissuwan, S. M. Valenzuela, and M. B. Cortie, “Therapeutic possibilities of plasmonically heated gold nanoparticles,” *Trends in Biotechnology*, vol. 24, no. 2, pp. 62–67, 2006.
- [68] J. Yang, C.-H. Lee, H.-J. Ko, J.-S. Suh, H.-G. Yoon, K. Lee, Y.-M. Huh, and S. Haam, “Multifunctional Magneto-Polymeric Nanohybrids for Targeted Detection and Synergistic Therapeutic Effects on Breast Cancer,” *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, no. 46, pp. 8836–8839, 2007.
- [69] N. Sanvicens and M. P. Marco, “Multifunctional nanoparticles – properties and prospects for their use in human medicine,” *Trends in Biotechnology*, vol. 26, no. 8, pp. 425–433, 2008.
- [70] M. J. Hajipour, K. M. Fromm, A. Akbar Ashkarran, D. Jimenez de Aberasturi, I. R. de Larramendi, T. Rojo, V. Serpooshan, W. J. Parak, and M. Mahmoudi, “Antibacterial properties of nanoparticles,” *Trends in Biotechnology*, vol. 30, no. 10, pp. 499–511, 2012.
- [71] H. H. Lara, E. N. Garza-Treviño, L. Ixtepan-Turrent, and D. K. Singh, “Silver nanoparticles are broad-spectrum bactericidal and virucidal compounds,” *J Nanobiotechnology*, vol. 9, p. 30, 2011.
- [72] N. Musee, M. Thwala, and N. Nota, “The antibacterial effects of engineered nanomaterials: implications for wastewater treatment plants,” *Journal of Environmental Monitoring*, vol. 13, no. 5, p. 1164, 2011.
- [73] A. M. Allahverdiyev, E. S. Abamor, M. Bagirova, and M. Rafailovich, “Antimicrobial effects of TiO₂ and Ag₂O nanoparticles against drug-resistant bacteria and leishmania parasites,” *Future microbiology*, vol. 6, no. 8, pp. 933–940, 2011.
- [74] M. Guzman, J. Dille, and S. Godet, “Synthesis and antibacterial activity of silver nanoparticles against gram-positive and gram-negative bacteria,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 8, no. 1, pp. 37–45, 2012.
- [75] Z.-M. Xiu, J. Ma, and P. J. J. Alvarez, “Differential Effect of Common Ligands and Molecular Oxygen on Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles versus Silver Ions,” *Environmental Science & Technology*, vol. 45, no. 20, pp. 9003–9008, 2011.
- [76] H. Barani, M. Montazer, N. Samadi, and T. Toliyat, “In situ synthesis of nano silver/lecithin on wool: Enhancing nanoparticles diffusion,” *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 92, pp. 9–15, 2012.
- [77] W.-R. Li, X.-B. Xie, Q.-S. Shi, S.-S. Duan, Y.-S. Ouyang, and Y.-B. Chen, “Antibacterial effect of silver nanoparticles on *Staphylococcus aureus*,” *BioMetals*, vol. 24, no. 1, pp. 135–141, 2011.
- [78] F. Martínez-Gutierrez, E. P. Thi, J. M. Silverman, D. Oliveira, C. Camargo, S. L. Svensson, A. V. Hoek, E. M. Sánchez, N. E. Reiner, E. C. Gaynor, E. L. G. Pryzdial, E. M. Conway, E. Orrantia, F. Ruiz, Y. Av-Gay, and H. Bach, “Antibacterial activity, inflammatory response, coagulation and cytotoxicity effects of silver nanoparticles,” *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, vol. 8, no. 3, pp. 328–336, 2012.
- [79] “National Renewable Energy Laboratory (NREL),” *Solar Energy Basics*. [Online]. Available: http://www.nrel.gov/learning/re_solar.html.
- [80] H. A. Atwater and A. Polman, “Plasmonics for improved photovoltaic devices,” *Nature Materials*, vol. 9, no. 3, pp. 205–213, 2010.
- [81] S. Pillai and M. A. Green, “Plasmonics for photovoltaic applications,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 94, no. 9, pp. 1481–1486, 2010.

- [82] K. R. Catchpole and A. Polman, "Plasmonic solar cells," *Optics Express*, vol. 16, no. 26, pp. 21793–21800, 2008.
- [83] M. J. Mendes, S. Morawiec, I. Crupi, F. Simone, and F. Priolo, "Colloidal Self-assembled Nanosphere Arrays for Plasmon-enhanced Light Trapping in Thin Film Silicon Solar Cells," *Energy Procedia*, vol. 44, pp. 184–191, 2014.
- [84] S. Morawiec, M. J. Mendes, S. Mirabella, F. Simone, F. Priolo, and I. Crupi, "Self-assembled silver nanoparticles for plasmon-enhanced solar cell back reflectors: correlation between structural and optical properties," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 26, p. 265601, 2013.
- [85] D. Astruc, *Nanoparticles and Catalysis*. Wiley-VCH, 2008.
- [86] M. A. Elmoula, E. Panaitescu, M. Phan, D. Yin, C. Richter, L. H. Lewis, and L. Menon, "Controlled attachment of gold nanoparticles on ordered titania nanotube arrays," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 19, no. 26, p. 4483, 2009.
- [87] L. K. Ono, D. Sudfeld, and B. Roldan Cuenya, "In situ gas-phase catalytic properties of TiC-supported size-selected gold nanoparticles synthesized by diblock copolymer encapsulation," *Surface Science*, vol. 600, no. 23, pp. 5041–5050, 2006.
- [88] D. Dixon, J. Melke, M. Botros, J. Rathore, H. Ehrenberg, and C. Roth, "Increase of catalyst utilization in polymer electrolyte membrane fuel cells by shape-selected Pt nanoparticles," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 30, pp. 13393–13398, 2013.
- [89] J. Xi, J. Wang, L. Yu, X. Qiu, and L. Chen, "Facile approach to enhance the Pt utilization and CO-tolerance of Pt/C catalysts by physically mixing with transition-metal oxide nanoparticles," *Chemical Communications*, no. 16, p. 1656, 2007.
- [90] J. R. Greer and R. A. Street, "Thermal cure effects on electrical performance of nanoparticle silver inks," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 18, pp. 6345–6349, 2007.
- [91] Y.-S. Chen, M.-Y. Hong, and G. S. Huang, "A protein transistor made of an antibody molecule and two gold nanoparticles," *Nature Nanotechnology*, vol. 7, no. 3, pp. 197–203, 2012.
- [92] L. G. H. Huxley, R. W. Crompton, and M. T. Elford, "Use of the parameter E/N," *British Journal of Applied Physics*, vol. 17, no. 9, p. 1237, 1966.
- [93] J. P. Rajzer, *Gas discharge physics*. Berlin: Springer, 1997.
- [94] H. H. Wittenberg, "Gas Tube Design," in *Electron Tube Design*, Radio Corporation of America, 1962, pp. 792–817.
- [95] J. M. Meek and J. D. Craggs, *Electrical breakdown of gases*. Clarendon Press, 1954.
- [96] J. E. Harry, *Introduction to Plasma Technology*. John Wiley & Sons, 2011.
- [97] E. Nasser, *Fundamentals of Gaseous Ionization and Plasma Electronics*. New York: John Wiley & Sons Inc, 1971.
- [98] S. C. Brown, *Basic Data of Plasma Physics: The Fundamental Data on Electrical Discharges in Gases*. American Inst. of Physics, 1997.
- [99] A. Schutze, J. Y. Jeong, S. E. Babayan, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "The atmospheric-pressure plasma jet: a review and comparison to other plasma sources," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 26, no. 6, pp. 1685–1694, 1998.
- [100] D. S. Antao, D. A. Staack, A. Fridman, and B. Farouk, "Atmospheric pressure dc corona discharges: operating regimes and potential applications," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 18, no. 3, p. 035016, 2009.

- [101] J. Chang, P. A. Lawless, and T. Yamamoto, "Corona discharge processes," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 19, no. 6, pp. 1152–1166, 1991.
- [102] M. Goldman, A. Goldman, and R. S. Sigmond, "The corona discharge, its properties and specific uses," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 57, no. 9, pp. 1353–1362, 1985.
- [103] H. Koinuma, H. Ohkubo, T. Hashimoto, K. Inomata, T. Shiraishi, A. Miyanaga, and S. Hayashi, "Development and application of a microbeam plasma generator," *Applied Physics Letters*, vol. 60, no. 7, pp. 816–817, 1992.
- [104] K. Inomata, N. Aoki, and H. Koinuma, "Production of Fullerenes by Low Temperature Plasma Chemical Vapor Deposition under Atmospheric Pressure," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. Part 2, No. 2A, pp. L197–L199, 1994.
- [105] S. E. Babayan, J. Y. Jeong, V. J. Tu, J. Park, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, no. 3, p. 286, 1998.
- [106] V. Raballand, J. Benedikt, S. Hoffmann, M. Zimmermann, and A. von Keudell, "Deposition of silicon dioxide films using an atmospheric pressure microplasma jet," *Journal of Applied Physics*, vol. 105, no. 8, p. 083304, 2009.
- [107] J. Y. Jeong, S. E. Babayan, V. J. Tu, J. Park, I. Henins, R. F. Hicks, and G. S. Selwyn, "Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 7, no. 3, p. 282, 1998.
- [108] K. H. Schoenbach, A. El-Habachi, M. M. Moselhy, W. Shi, and R. H. Stark, "Microhollow cathode discharge excimer lamps," *Physics of Plasmas*, vol. 7, no. 5, pp. 2186–2191, 2000.
- [109] P. Kurunczi, N. Abramzon, M. Figus, and K. Becker, "Measurement of rotational temperatures in high-pressure microhollow cathode (MHC) and capillary plasma electrode (CPE) discharges," *Acta Physica Slovaca*, vol. 54, no. 2, pp. 115–124, 2004.
- [110] A.-A. H. Mohamed, R. Block, and K. H. Schoenbach, "Direct current glow discharges in atmospheric air," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 30, no. 1, pp. 182–183, 2002.
- [111] M. Moselhy, I. Petzenhauser, K. Frank, and K. H. Schoenbach, "Excimer emission from microhollow cathode argon discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 23, p. 2922, 2003.
- [112] H. I. Park, T. I. Lee, K. W. Park, H. K. Baik, S.-J. Lee, and K. M. Song, "Formation of large-volume, high-pressure plasmas in microhollow cathode discharges," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 19, pp. 3191–3193, 2003.
- [113] P. von Allmen, S. T. McCain, N. P. Ostrom, B. A. Vojak, J. G. Eden, F. Zenhausern, C. Jensen, and M. Oliver, "Ceramic microdischarge arrays with individually ballasted pixels," *Applied Physics Letters*, vol. 82, no. 16, pp. 2562–2564, 2003.
- [114] D. D. Hsu and D. B. Graves, "Microhollow cathode discharge stability with flow and reaction," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 23, p. 2898, 2003.
- [115] C. Penache, S. Datta, S. Mukhopadhyay, A. Bräuning-Demian, P. Joshi, O. Hohn, S. Schössler, T. Jahnke, and H. Schmidt-Böcking, "Large area surface modification induced by parallel operated MSE sustained glow discharges," in *Proc. of Hakone VIII, Puhajaerve, Estonia*, 2002.
- [116] M. Miclea, K. Kunze, J. Franzke, F. Leis, K. Niemax, C. Penache, O. Hohn, S. Schoessler, T. Jahnke, A. Braeuning-Demian, and H. Schmidt-Böcking, "Decomposition of halogenated molecules in a microstructured electrode glow discharge in atmospheric pressure," in *Proc. of Hakone VIII, Puhajaerve, Estonia*, 2002.

- [117] L. Yu, C. O. Laux, D. M. Packan, and C. H. Kruger, "Direct-current glow discharges in atmospheric pressure air plasmas," *Journal of Applied Physics*, vol. 91, no. 5, pp. 2678–2686, 2002.
- [118] C. G. Noll, "Temperature dependence of dc corona and charge-carrier entrainment in a gas flow channel," *Journal of Electrostatics*, vol. 54, no. 3–4, pp. 245–270, 2002.
- [119] K. Yanallah, F. Pontiga, Y. Meslem, and A. Castellanos, "An analytical approach to wire-to-cylinder corona discharge," *Journal of Electrostatics*, vol. 70, no. 4, pp. 374–383, 2012.
- [120] J. Park, I. Henins, H. W. Herrmann, G. S. Selwyn, and R. F. Hicks, "Discharge phenomena of an atmospheric pressure radio-frequency capacitive plasma source," *Journal of Applied Physics*, vol. 89, no. 1, pp. 20–28, 2001.
- [121] C. Penache, M. Miclea, A. Bräuning-Demian, O. Hohn, S. Schössler, T. Jahnke, K. Niemax, and H. Schmidt-Böcking, "Characterization of a high-pressure microdischarge using diode laser atomic absorption spectroscopy," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 11, no. 4, p. 476, 2002.
- [122] M. Baeva, A. Dogan, J. Ehlbeck, A. Pott, and J. Uhlenbusch, "CARS Diagnostic and Modeling of a Dielectric Barrier Discharge," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 19, no. 4, pp. 445–466, 1999.
- [123] O. Motret, C. Hibert, S. Pellerin, and J. M. Pouvesle, "Rotational temperature measurements in atmospheric pulsed dielectric barrier discharge - gas temperature and molecular fraction effects," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 33, no. 12, p. 1493, 2000.
- [124] L. Dong, Z. Yin, X. Li, and L. Wang, "Spatio-temporal dynamics of discharge domains in a dielectric barrier discharge device," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, no. 3, p. 380, 2003.
- [125] K. H. Becker, *Non-Equilibrium Air Plasmas At Atmospheric Pressure*. IoP, Institute of Physics, 2005.
- [126] N. Gherardi, G. Gouda, E. Gat, A. Ricard, and F. Massines, "Transition from glow silent discharge to micro-discharges in nitrogen gas," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 9, no. 3, p. 340, 2000.
- [127] T. Yokoyama, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "The mechanism of the stabilisation of glow plasma at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 23, no. 8, p. 1125, 1990.
- [128] S. Kanazawa, M. Kogoma, T. Moriwaki, and S. Okazaki, "Stable glow plasma at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 21, no. 5, p. 838, 1988.
- [129] J. R. Roth, S. Nourgostar, and T. A. Bonds, "The One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP) — A Platform Technology for the 21st Century," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 35, no. 2, pp. 233–250, 2007.
- [130] S. Müller, R.-J. Zahn, and J. Grundmann, "Extraction of Ions from Dielectric Barrier Discharge Configurations," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. S1, pp. S1004–S1008, 2007.
- [131] J. T. Herron, "Modeling Studies of the Formation and Destruction of NO in Pulsed Barrier Discharges in Nitrogen and Air," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, no. 4, pp. 581–609, 2001.
- [132] J. T. Herron and D. S. Green, "Chemical Kinetics Database and Predictive Schemes for Nonthermal Humid Air Plasma Chemistry. Part II. Neutral Species Reactions," *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 21, no. 3, pp. 459–481, 2001.

- [133] R. Dorai and M. J. Kushner, "A model for plasma modification of polypropylene using atmospheric pressure discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 36, no. 6, p. 666, 2003.
- [134] I. Stefanovic, N. K. Bibinov, A. A. Deryugin, I. P. Vinogradov, A. P. Napartovich, and K. Wiesemann, "Kinetics of ozone and nitric oxides in dielectric barrier discharges in O₂/NO_x and N₂/O₂/NO_x mixtures," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 10, no. 3, p. 406, 2001.
- [135] R. G. Harrison and K. L. Aplin, "Water vapour changes and atmospheric cluster ions," *Atmospheric Research*, vol. 85, no. 2, pp. 199–208, 2007.
- [136] S. Sakata and T. Okada, "Effect of humidity on hydrated cluster-ion formation in a clean room corona discharge neutralizer," *Journal of Aerosol Science*, vol. 25, no. 5, pp. 879–893, 1994.
- [137] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz, "Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharges," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 20, no. 11, pp. 1421–1437, 1987.
- [138] D. Braun, U. Kuchler, and G. Pietsch, "Behaviour of NO_x in air-fed ozonizers," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 60, no. 5, 1988.
- [139] S. Yagi and M. Tanaka, "Mechanism of ozone generation in air-fed ozonisers," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 12, no. 9, p. 1509, 1979.
- [140] R. Peyrous, "The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air – A Numerical Simulation – Part I: Oxygen," *Ozone: Science & Engineering*, vol. 12, no. 1, pp. 19–40, 1990.
- [141] I. A. Kossyi, A. Y. Kostinsky, A. A. Matveyev, and V. P. Silakov, "Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures," *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 1, no. 3, p. 207, 1992.
- [142] R. Peyrous, "The Effect of Relative Humidity on Ozone Production by Corona Discharge in Oxygen or Air – A Numerical Simulation – Part II: Air," *Ozone: Science & Engineering*, vol. 12, no. 1, pp. 41–64, 1990.
- [143] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli, "From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges," *Pure and Applied Chemistry*, vol. 71, no. 10, pp. 1819–1828, 1999.
- [144] B. M. Penetrante, J. N. Bardsley, and M. C. Hsiao, "Kinetic Analysis of Non-Thermal Plasmas Used for Pollution Control," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 36, no. 7S, p. 5007, 1997.
- [145] S. Mahammadunnisa, P. Manoj Kumar Reddy, E. Linga Reddy, and C. Subrahmanyam, "Catalytic DBD plasma reactor for CO oxidation by in situ N₂O decomposition," *Catalysis Today*, vol. 211, pp. 53–57, 2013.
- [146] Z. Ye, J. Zhao, H. Ying Huang, F. Ma, and R. Zhang, "Decomposition of dimethylamine gas with dielectric barrier discharge," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 260, pp. 32–39, 2013.
- [147] J.-O. Chae, "Non-thermal plasma for diesel exhaust treatment," *Journal of Electrostatics*, vol. 57, no. 3–4, pp. 251–262, 2003.
- [148] B. M. Obradović, G. B. Sretenović, and M. M. Kuraica, "A dual-use of DBD plasma for simultaneous NO_x and SO₂ removal from coal-combustion flue gas," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1280–1286, 2011.

- [149] J. Karuppiah, L. Sivachandiran, R. Karvembu, and C. Subrahmanyam, "Catalytic nonthermal plasma reactor for the abatement of low concentrations of isopropanol," *Chemical Engineering Journal*, vol. 165, no. 1, pp. 194–199, 2010.
- [150] W.-J. Liang, H.-P. Fang, J. Li, F. Zheng, J.-X. Li, and Y.-Q. Jin, "Performance of non-thermal DBD plasma reactor during the removal of hydrogen sulfide," *Journal of Electrostatics*, vol. 69, no. 3, pp. 206–213, 2011.
- [151] J. Jeong and J. Jurng, "Removal of gaseous elemental mercury by dielectric barrier discharge," *Chemosphere*, vol. 68, no. 10, pp. 2007–2010, 2007.
- [152] Y. Byun, K. B. Ko, M. Cho, W. Namkung, D. N. Shin, J. W. Lee, D. J. Koh, and K. T. Kim, "Oxidation of elemental mercury using atmospheric pressure non-thermal plasma," *Chemosphere*, vol. 72, no. 4, pp. 652–658, 2008.
- [153] F. Leipold, N. Schultz-Jensen, Y. Kusano, H. Bindslev, and T. Jacobsen, "Decontamination of objects in a sealed container by means of atmospheric pressure plasmas," *Food Control*, vol. 22, no. 8, pp. 1296–1301, 2011.
- [154] N. N. Misra, S. Patil, T. Moiseev, P. Bourke, J. P. Mosnier, K. M. Keener, and P. J. Cullen, "In-package atmospheric pressure cold plasma treatment of strawberries," *Journal of Food Engineering*, vol. 125, pp. 131–138, 2014.
- [155] M. Hijosa-Valsero, R. Molina, H. Schikora, M. Müller, and J. M. Bayona, "Removal of priority pollutants from water by means of dielectric barrier discharge atmospheric plasma," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 262, pp. 664–673, 2013.
- [156] J.-Y. Zhang and I. W. Boyd, "Efficient excimer ultraviolet sources from a dielectric barrier discharge in rare gas/halogen mixtures," *Journal of Applied Physics*, vol. 80, no. 2, pp. 633–638, 1996.
- [157] B. Gellert and U. Kogelschatz, "Generation of excimer emission in dielectric barrier discharges," *Applied Physics B*, vol. 52, no. 1, pp. 14–21, 1991.
- [158] K. Stockwald and M. Neiger, "Some Properties of a Novel Far UV Xenon Excimer Barrier Discharge Light Source," *Contributions to Plasma Physics*, vol. 35, no. 1, pp. 15–22, 1995.
- [159] Z. Falkenstein and J. J. Coogan, "The development of a silent discharge-driven excimer UV light source," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 19, p. 2704, 1997.
- [160] K. Pochner, W. Neff, and R. Lebert, "Atmospheric pressure gas discharges for surface treatment," *Surface and Coatings Technology*, vol. 74–75, Part 1, pp. 394–398, 1995.
- [161] C. Liu, N. Cui, N. M. . Brown, and B. J. Meenan, "Effects of DBD plasma operating parameters on the polymer surface modification," *Surface and Coatings Technology*, vol. 185, no. 2–3, pp. 311–320, 2004.
- [162] X.-J. Shao, G.-J. Zhang, J.-Y. Zhan, and G.-M. Xu, "Research on Surface Modification of Polytetrafluoroethylene Coupled With Argon Dielectric Barrier Discharge Plasma Jet Characteristics," *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 39, no. 11, pp. 3095–3102, 2011.
- [163] J. B. Park, J. Y. Choi, S. H. Lee, Y. S. Song, and G. Y. Yeom, "Polymer surface texturing for direct inkjet patterning by atmospheric pressure plasma treatment," *Soft Matter*, vol. 8, no. 18, pp. 5020–5026, 2012.
- [164] Z. Falkenstein and J. J. Coogan, "Photoresist etching with dielectric barrier discharges in oxygen," *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 12, pp. 6273–6280, 1997.
- [165] F. Fanelli, "Thin film deposition and surface modification with atmospheric pressure dielectric barrier discharges," *Surface and Coatings Technology*, vol. 205, no. 5, pp. 1536–1543, 2010.

- [166] M. Moravej and R. F. Hicks, "Atmospheric Plasma Deposition of Coatings Using a Capacitive Discharge Source," *Chemical Vapor Deposition*, vol. 11, no. 11–12, pp. 469–476, 2005.
- [167] J. Hong, "Atmospheric Pressure Plasma Chemical Deposition by Using Dielectric Barrier Discharge System," Master Thesis, University of Illinois at Urbana-Champaign, 2013.
- [168] T. Corke and M. Post, "Overview of Plasma Flow Control: Concepts, Optimization, and Applications," in *43rd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, American Institute of Aeronautics and Astronautics, 2005.
- [169] A. R. Hoskinson, "Measurements and simulations of surface dielectric barrier discharges used as plasma actuators," 2012.
- [170] J. P. Boeuf, Y. Lagmich, T. Unfer, T. Callegari, and L. C. Pitchford, "Electrohydrodynamic force in dielectric barrier discharge plasma actuators," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 3, p. 652, 2007.
- [171] E. Moreau, "Airflow control by non-thermal plasma actuators," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 40, no. 3, p. 605, 2007.
- [172] J. R. Roth, "Aerodynamic flow acceleration using paraelectric and peristaltic electrohydrodynamic effects of a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma," *Physics of Plasmas (1994-present)*, vol. 10, no. 5, pp. 2117–2126, 2003.
- [173] M. H. Chiang, J. Y. Wu, Y. H. Li, J. S. Wu, S. H. Chen, and C. L. Chang, "Inactivation of *E. coli* and *B. subtilis* by a parallel-plate dielectric barrier discharge jet," *Surface and Coatings Technology*, vol. 204, no. 21–22, pp. 3729–3737, 2010.
- [174] C. W. Park and J. Hwang, "Susceptibility constants of airborne bacteria to dielectric barrier discharge for antibacterial performance evaluation," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 244–245, pp. 421–428, 2013.
- [175] N. Bibinov, P. Rajasekaran, P. Mertmann, D. Wandke, W. Viol, and P. Awakowicz, "Basics and biomedical applications of dielectric barrier discharge (DBD)," *Biomedical engineering, trends in materials science*, 2011.
- [176] P. Rajasekaran, "Atmospheric-pressure dielectric barrier discharge (DBD) in air: Plasma characterization for skin therapy," Ruhr-Universitaet Bochum, Bochum, 2011.
- [177] J. Gubkin, "Elektrolytische Metallabscheidung an der freien Oberfläche einer Salzlösung," *Annual Review of Physical Chemistry*, vol. 32, no. 114, 1887.
- [178] R. Bastasz and W. Eckstein, "Plasma–surface interactions on liquids," *Journal of Nuclear Materials*, vol. 290–293, pp. 19–24, 2001.
- [179] K. Harada and T. Iwasaki, "Syntheses of amino acids from aliphatic carboxylic acid by glow discharge electrolysis," *Nature*, vol. 250, no. 5465, pp. 426–428, 1974.
- [180] K. Harada and S. Suzuki, "Formation of amino acids from elemental carbon by contact glow discharge electrolysis," *Nature*, vol. 266, no. 5599, pp. 275–276, 1977.
- [181] G. E. Morfill, M. G. Kong, and J. L. Zimmermann, "Focus on Plasma Medicine," *New Journal of Physics*, vol. 11, no. 11, p. 115011, 2009.
- [182] T. Cserfalvi, P. Mezei, and P. Apai, "Emission studies on a glow discharge in atmospheric pressure air using water as a cathode," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 26, no. 12, p. 2184, 1993.
- [183] C. Sugama, F. Tochikubo, and S. Uchida, "Glow Discharge Formation over Water Surface at Saturated Water Vapor Pressure and Its Application to Wastewater Treatment," *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 11R, p. 8858, 2006.

- [184] Q. Chen, K. Saito, Y. Takemura, and H. Shirai, "Physicochemistry of the plasma-electrolyte solution interface," *Thin Solid Films*, vol. 516, no. 19, pp. 6688–6693, 2008.
- [185] I. G. Koo, M. S. Lee, J. H. Shim, J. H. Ahn, and W. M. Lee, "Platinum nanoparticles prepared by a plasma-chemical reduction method," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 15, no. 38, pp. 4125–4128, 2005.
- [186] T. Kaneko, K. Baba, and R. Hatakeyama, "Gas–liquid interfacial plasmas: basic properties and applications to nanomaterial synthesis," *Plasma Physics and Controlled Fusion*, vol. 51, no. 12, p. 124011, 2009.
- [187] Z. Wei and C. Liu, "Synthesis of monodisperse gold nanoparticles in ionic liquid by applying room temperature plasma," *Materials Letters*, vol. 65, no. 2, pp. 353–355, 2011.
- [188] N. Kulbe, O. Höfft, A. Ulbrich, S. Zein El Abedin, S. Krischok, J. Janek, M. Pölleth, and F. Endres, "Plasma Electrochemistry in 1-Butyl-3-methylimidazolium dicyanamide: Copper Nanoparticles from CuCl and CuCl₂," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 8, no. 1, pp. 32–37, 2011.
- [189] J.-J. Zou, Y. Zhang, and C.-J. Liu, "Reduction of Supported Noble-Metal Ions Using Glow Discharge Plasma," *Langmuir*, vol. 22, no. 26, pp. 11388–11394, 2006.
- [190] H. Furusho, K. Kitano, S. Hamaguchi, and Y. Nagasaki, "Preparation of Stable Water-Dispersible PEGylated Gold Nanoparticles Assisted by Nonequilibrium Atmospheric-Pressure Plasma Jets," *Chemistry of Materials*, vol. 21, no. 15, pp. 3526–3535, 2009.
- [191] C. Richmonds and R. M. Sankaran, "Plasma-liquid electrochemistry: Rapid synthesis of colloidal metal nanoparticles by microplasma reduction of aqueous cations," *Applied Physics Letters*, vol. 93, no. 13, pp. 131501–131501–3, 2008.
- [192] S. Panigrahi, S. Kundu, S. Ghosh, S. Nath, and T. Pal, "General method of synthesis for metal nanoparticles," *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 6, no. 4, pp. 411–414, 2004.
- [193] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering: Volume 1: Principles*. Taylor & Francis, 2002.
- [194] J. Musil, P. Baroch, J. Vlček, K. H. Nam, and J. G. Han, "Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends," *Thin Solid Films*, vol. 475, no. 1–2, pp. 208–218, 2005.
- [195] N. Hosokawa, "Large area deposition: Sputtering- and PCVD-systems and techniques for LCD," *Thin Solid Films*, vol. 281–282, pp. 136–142, 1996.
- [196] H. Tammet, "Size and mobility of nanometer particles, clusters and ions," *Journal of Aerosol Science*, vol. 26, no. 3, pp. 459–475, 1995.
- [197] A. Luts and T. Parts, "Evolution of negative small air ions at two different temperatures," *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, vol. 64, no. 7, pp. 763–774, 2002.
- [198] K. Sekimoto and M. Takayama, "Influence of needle voltage on the formation of negative core ions using atmospheric pressure corona discharge in air," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 261, no. 1, pp. 38–44, 2007.
- [199] K. Sekimoto, K. Kikuchi, and M. Takayama, "Temperature dependence of magic number and first hydrated shell of various core water cluster ions Y-(H₂O)_n (Y = O₂, HO_x, NO_x, CO_x) in atmospheric pressure negative corona discharge mass spectrometry," *International Journal of Mass Spectrometry*, vol. 306, no. 1, pp. 44–50, 2011.
- [200] J. F. Ziegler, J. P. Biersack, and M. D. Ziegler, *SRIM, the Stopping and Range of Ions in Matter*. SRIM Company, 2008.
- [201] E. Clementi and D. L. Raimondi, "Atomic Screening Constants from SCF Functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 38, no. 11, pp. 2686–2689, 1963.

- [202] E. Clementi, D. L. Raimondi, and W. P. Reinhardt, "Atomic Screening Constants from SCF Functions. II. Atoms with 37 to 86 Electrons," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 47, no. 4, pp. 1300–1307, 1967.
- [203] O. C. Zienkiewicz and K. Morgan, *Finite elements and approximation*. Dover Publications, 2006.
- [204] K. J. Binns, P. J. Lawrenson, and C. W. Trowbridge, *The analytical and numerical solution of electric and magnetic fields*. Chichester [England]; New York: Wiley, 1992.
- [205] "Abacus." [Online]. Available: <http://www.3ds.com/products-services/simulia/portfolio/abaqus/>. [Accessed: 09-Mar-2014].
- [206] "ANSYS HFSS." [Online]. Available: <http://www.ansys.com/>.
- [207] "COMSOL Multiphysics Simulation Software." [Online]. Available: <http://www.comsol.com/comsol-multiphysics>. [Accessed: 09-Mar-2014].
- [208] D. C. Meeker, *Finite Element Method Magnetics, Version 4.0.1*. .
- [209] "Eagle PCB Software." [Online]. Available: <http://www.cadsoftusa.com/eagle-pcb-design-software/product-overview/>.
- [210] "Altium Designer." [Online]. Available: <http://www.altium.com/en/products/altium-designer/overview>. [Accessed: 09-Mar-2014].
- [211] K. Hensel, Y. Matsui, S. Katsura, and A. Mizuno, "Generation of microdischarges in porous materials," *Czechoslovak Journal of Physics*, vol. 54, no. 3, pp. C683–C689, 2004.
- [212] K. Hensel, V. Martišovits, Z. Machala, M. Janda, M. Leštinský, P. Tardiveau, and A. Mizuno, "Electrical and Optical Properties of AC Microdischarges in Porous Ceramics," *Plasma Processes and Polymers*, vol. 4, no. 7–8, pp. 682–693, 2007.
- [213] N. Bednar, J. Matović, I. Atassi, and G. Stojanović, "A Metallic Nanoparticles Generation Method for Conductive Inks," presented at the 16th International Symposium on Power Electronics - Ee 2011, Novi Sad, Serbia, 2011.
- [214] N. Bednar, J. Matovic, I. Atassi, and G. Stojanovic, "Synthesis of metal nanoparticles using one atmosphere pressure glow plasma," presented at the 2012 28th International Conference on Microelectronics (MIEL), 2012, pp. 195–198.
- [215] A. Debien, N. Benard, and E. Moreau, "Streamer inhibition for improving force and electric wind produced by DBD actuators," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 45, no. 21, p. 215201, 2012.
- [216] L. Calvez, "A Novel Power Supply for Generating a One Atmosphere Uniform Glow Discharge Plasma (OAUGDP®)," Master Thesis, University of Tennessee, Knoxville, 2007.
- [217] J. Kriegseis, B. Möller, S. Grundmann, and C. Tropea, "Capacitance and power consumption quantification of dielectric barrier discharge (DBD) plasma actuators," *Journal of Electrostatics*, vol. 69, no. 4, pp. 302–312, 2011.
- [218] T. Shao, K. Long, C. Zhang, J. Wang, D. Zhang, P. Yan, and S. Zhang, "Electrical characterization of dielectric barrier discharge driven by repetitive nanosecond pulses in atmospheric air," *Journal of Electrostatics*, vol. 67, no. 2–3, pp. 215–221, 2009.
- [219] R. Sosa, D. Grondona, A. Márquez, G. Artana, and H. Kelly, "Electrical characteristics and influence of the air-gap size in a trielectrode plasma curtain at atmospheric pressure," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 42, no. 4, p. 045205, 2009.
- [220] E. Moreau, C. Louste, and G. Touchard, "Electric wind induced by sliding discharge in air at atmospheric pressure," *Journal of Electrostatics*, vol. 66, no. 1–2, pp. 107–114, 2008.

- [221] M. E. Labib, "The origin of the surface charge on particles suspended in organic liquids," *Colloids and Surfaces*, vol. 29, no. 3, pp. 293–304, 1988.
- [222] K. Streletzky and G. D. Phillies, "Temperature dependence of Triton X-100 micelle size and hydration," *Langmuir*, vol. 11, no. 1, pp. 42–47, 1995.
- [223] H. H. Paradies, "Shape and size of a nonionic surfactant micelle. Triton X-100 in aqueous solution," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 84, no. 6, pp. 599–607, 1980.
- [224] O. Matarredona, H. Rhoads, Z. Li, J. H. Harwell, L. Balzano, and D. E. Resasco, "Dispersion of Single-Walled Carbon Nanotubes in Aqueous Solutions of the Anionic Surfactant NaDDBS," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 48, pp. 13357–13367, 2003.
- [225] M. F. Islam, E. Rojas, D. M. Bergey, A. T. Johnson, and A. G. Yodh, "High Weight Fraction Surfactant Solubilization of Single-Wall Carbon Nanotubes in Water," *Nano Letters*, vol. 3, no. 2, pp. 269–273, 2003.
- [226] "ImageJ." [Online]. Available: <http://imagej.nih.gov/ij/docs/guide/index.html>.
- [227] M. Zinke-Allmang, "Phase separation on solid surfaces: nucleation, coarsening and coalescence kinetics," *Thin Solid Films*, vol. 346, no. 1–2, pp. 1–68, 1999.