

UNIVERZITET U BEOGRADU

Fizički Fakultet

Jovica Jovović

**RAZVOJ SPEKTROSKOPSKIH METODA
ZA DIJAGNOSTIKU
NISKOTEMPERATURNE PLAZME**

Doktorska disertacija

Beograd, 2012.

UNIVERSITY OF BELGRADE

Faculty of Physics

Jovica Jovović

**DEVELOPMENT OF SPECTROSCOPIC
METHODS FOR LOW TEMPERATURE
PLASMA DIAGNOSTICS**

Doctoral dissertation

Belgrade, 2012.

Mentor:

Profesor emeritus dr Nikola Konjević, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

Profesor dr Srđan Bukvić, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Vanredni profesor dr Milorad Kuraica, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Vanredni profesor dr Stevan Stojadinović, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu

Viši naučni saradnik dr Milivoje Ivković, Institut za fiziku Univerziteta u Beogradu

Ova doktorska disertacija je urađena na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Iskrenu zahvalnost za rukovođenje ovom disertacijom i usmeravanje mog naučnog rada izražavam mom mentoru akademiku prof. dr Nikoli Konjeviću.

Posebno se zahvaljujem docentu dr Nikoli Šišoviću za pomoć pri realizaciji eksperimenata i analizi eksperimentalnih rezultata.

Dr Stevanu Stojadinoviću, vanrednom profesoru Fizičkog fakulteta, se zahvaljujem na saradnji i zajedničkom radu na segmentu disertacije koji se tiče plazmene elektrolitičke oksidacije.

Zahvaljujem se i dr Juri Lebedevu i njegovim saradnicima iz Instituta za petrohemijsku sintezu Ruske akademije nauka za uspešnu saradnju na delu doktorske disertacije koji se tiče nehomogene mikrotalasne azotne plazme.

Na kraju, želeo bih da se zahvalim i ostalim članovima kolektiva Fizičkog fakulteta koji su na posredan ili neposredan način doprineli ovoj doktorskoj disertaciji.

RAZVOJ SPEKTROSKOPSKIH METODA ZA DIJAGNOSTIKU NISKOTEMPERATURNE PLAZME

Rezime: Niskotemperaturna plazma se koristi u istraživanjima iz oblasti interakcije plazme sa čvrstim telima, u nanotehnologijama, medicini i mnogobrojnim drugim oblastima naučnih i primenjenih istraživanja. Za pouzdanu karakterizacije plazme, neophodno je razviti ili poboljšati beskontaktno metode dijagnostike plazme kao što su na primer tehnike Optičke Emisione Spektroskopije (OES). U ovoj doktorskoj disertaciji su predstavljeni i diskutovani rezultati OES dijagnostike tri tipa izvora niskotemperaturne plazme. Istraživani su izvori gasnih pražnjenja sa jednosmernom i mikrotalasnom pobudom na sniženom pritisku i izvor mikropražnjenja u vodenom rastvoru elektrolita na atmosferskom pritisku.

Kao izvor gasnog pražnjenja na sniženom pritisku korišćeno je tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom u vodenoj pari i smeši vodena para–argon. Ovo pražnjenje je rezultat brojnih reakcija koja nastaju nakon sudara elektrona sa molekulom vode. U tim reakcijama se između ostalog formiraju i ekscitovani atomi vodonika visokih energija. Detekcija brzih H^* atoma je u našem slučaju izvršena analizom profila Balmerove H_β linije koristeći tehniku Doplerove spektroskopije. H_β spektralna linija je snimana duž dijametra pražnjenja unutar katode od bakra i nerđajućeg čelika. Otkriveno je da prisustvo vodene pare umesto čistog vodonika, pri istoj vrednosti radnog napona, dovodi do formiranja oksidnog sloja na površini Cu katode čime je značajno smanjena energija brzih H^* atoma i njihov doprinos intenzitetu spektralne linije. Kao dodatna potvrda ove konstatacije, obavljani su proračuni čestičnih i energijskih koeficijenata refleksije vodonikovih jona na katodi za slučajeve sa i bez prisustva oksidnog sloja. Proračun je potvrdio rezultate eksperimentalnih merenja.

Nehomogena mikrotalasno indukovana plazma je generisana u okviru dve povezane eksperimentalne celine. U prvom eksperimentu cilj je bio da se ispita uticaj pritiska radnog gasa na ekscitacionu temperaturu elektrona i na promenu naseljenosti gornjeg energijskog nivoa Ar I i H I linija u argonovoj plazmi i plazmi u Ar– H_2 smešama. Dokazano je prisustvo različitih mehanizama ekscitacije/deekscitacije nižih u odnosu na više nivoe atoma Ar a istraživan je i uticaj parcijalnog pritiska vodonika na procese u plazmi. Utvrđeno je da sa porastom pritiska radnog gasa opada ekscitaciona

temperatura elektrona. Cilj drugog eksperimenta je proučavanje uticaja male količine vodonika na parametre mikrotalasne plazme u azotu pomoću spektroskopske dijagnostike plazme i dvodimenzionalnog (2D) teorijskog modela. Rezultati su potvrdili prisustvo reakcija konverzije jona u prisustvu vodonika u svim oblastima nehomogene plazme koje, osim što menjaju jonski sastav, utiču i na promenu jačine električnog polja, gustinu elektrona i dr.

Tokom Plazmene Elektrolitičke Oksidacije (PEO), dolazi do pojave mikropražnjenja koja učestvuju u izgradnji oksidnog sloja na površini metalne elektrode–anode. U okviru ove disertacije izvršena je detaljna karakterizacija pomenutih mikropražnjenja sa ciljem da se testiraju postojeći modeli koji opisuju ulogu mikropražnjenja tokom PEO. Teorija širenja spektralnih linija, tehnika Bolcmanovog dijagrama, i druge dijagnostičke metode su primenjene za određivanje koncentracije i temperature elektrona u plazmi mikropražnjenja. Važno je naglasiti i da je razvijena u potpunosti originalna metoda za detekciju samoapsorpcije spektralnih linija vodonika. Korišćenjem Saha jednačine, iz izmerenih vrednosti koncentracije elektrona, dobijena je temperatura elektrona koja se u granicama greške slaže sa temperaturom elektrona izmerenom pomoću tehnike Bolcmanovog dijagrama. Eksperimenti sa PEO su vršeni na uzorcima od aluminijuma, tantala, i legura aluminijum–magnezijum. Detektovana su tri tipa mikropražnjenja sa različitim koncentracijama elektrona. Predložen je novi model koji objašnjava poreklo ova tri tipa mikropražnjenja. Ovaj model pražnjenja se može smatrati uspešnom nadogradnjom jednog od postojećih modela razvijenih na bazi analize površine oksidnog sloja.

Kao opšti zaključak možemo reći da nove i poboljšane poznate metode optičke emisije spektroskopije koje su primenjene u ovoj doktorskoj disertaciji pružaju nov uvid u fizičke procese u izvorima niskotemperaturne plazme. Rezultati dobijeni primenom ovih metoda mogu služiti kao polazna osnova za modelovanje niskotemperaturne plazme od značaja za mnogobrojne primene.

Ključne reči: Optička emisiona spektroskopija, tinjavo pražnjenje, anomalno Doplerovo širjenje spektralnih linija, mikrotalasno indukovana plazma, Boltzmanov dijagram, azotne molekulske trake, plazmena elektrolitička oksidacija, oblici profila spektralnih linija

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Fizika jonizovanih gasova i plazme

UDK: 533.9 (043)

DEVELOPMENT OF SPECTROSCOPIC METHODS FOR LOW TEMPERATURE PLASMA DIAGNOSTICS

Abstract: Low temperature plasmas are used for different types of investigations in field of plasma–solid interaction, nanotechnology, medicine and other fields of scientific research and applications. In order to achieve reliable plasma characterization, it is necessary to develop or to improve non–contact diagnostic methods like frequently used Optical Emission Spectroscopy (OES) technique. The procedure and results of spectroscopic diagnostics of three types of low temperature plasma are presented and discussed in this doctoral dissertation. Direct current and microwave low pressure gas discharge sources as well as microdischarges in water solution of electrolyte at atmospheric pressure were studied.

Hollow cathode glow discharge in water vapour and water vapour–argon mixture was used as a source of low pressure gas discharge. This discharge is the result of numerous reactions which occurs after electron–H₂O collisions. In the reactions, among many constituents in plasma, high energy excited hydrogen atoms are detected in this thesis by means of OES technique. The detection of fast H^{*} atoms is performed using Doppler spectroscopy of Balmer the H_β line. The H_β was measured along the discharge diameter with cathodes made of copper and stainless steel. It was discovered that the presence of water vapour instead of pure hydrogen, for same voltage between electrodes, leads to formation of oxide layer on Cu cathode surface, which drastically decreases the energy of fast H^{*} atoms and decreases the contribution of fast H^{*} atoms to the H_β line intensity. In addition, calculations of particle and energy backscattering coefficients for hydrogen ions in case with and without metal oxide layer were realized. These calculations confirmed experimental results which revealed the presence of oxide layer on Cu cathode surface.

Nonuniform microwave induced plasma was studied in two experimental parts. In the first part, the change of electron excitation temperature and the change of upper energy level population of Ar I and H I lines with gas pressure in pure argon plasma and Ar–H₂ plasmas was observed by means of OES. It was proven that lower and higher excited levels of argon atom have different excitation/deexcitation mechanisms. The influence of hydrogen partial pressure on the upper energy level population was studied

with OES. It was also found that excitation temperature decreases with gas pressure. The second experimental part with nonhomogenous microwave discharge is devoted to the influence of small hydrogen admixture on nitrogen microwave plasma parameters. The results of spectroscopic plasma diagnostic were compared with the results of two dimensional model. These results of comparison confirmed that, in the presence of hydrogen in plasma, ion conversion reactions occur which, besides changing the ionic composition induces also change of electric field strength, electron number density etc.

During Plasma Electrolytic Oxidation (PEO), microdischarges appear taking part in deposition of oxide layer on the surface of metallic electrode–anode. A detailed characterization of PEO microdischarges was performed in order to test the existing models that describe the role of microdischarges during PEO. Spectral line broadening theory, Boltzmann plot technique, and other OES diagnostic methods were applied to determine electron concentration and temperature in microdischarge plasmas. To apply spectral line shape technique to hydrogen Balmer lines, new method for line self–absorption test is developed. In addition, measured electron concentration was included in equilibrium Saha equation to calculate electron temperature. The evaluated electron temperature is in a good agreement with temperature measured using Boltzmann plot technique. The reported PEO experiments were performed on aluminium, tantalum and aluminium–magnesium alloy anodes. Three types of PEO microdischarges with different concentration of electron density were detected. The new model, that explains the origin of microdischarges was suggested. Our model represents succesful upgrade of an existing models.

As general conclusion, we can underline that optical emission spectroscopy methods used in this doctoral dissertation provide new insight in physical processes present in low temperature plasma sources. The presented results may be further used for modeling of low temperature plasmas of importance for various applications.

Keywords: Optical emission spectroscopy, glow discharge, anomalous Doppler broadening of spectral lines, microwave induced plasma, Boltzmann plot, nitrogen molecular bands, plasma electrolytic oxidation, spectral line shapes

Scientific field: Physics

Field of academic expertise: Physics of ionized gases and plasma

UDC: 533.9 (043)

SADRŽAJ

UVOD.....	1
1. TINJAVO PRAŽNENJE SA ŠUPLJOM KATODOM.....	4
1.1. Pojam samostalnog gasnog pražnjenja.....	4
1.2. Tinjavo pražnjenje.....	5
1.3. Tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom.....	9
1.4. Pojam eksepivnog Doplerovog širenja spektralnih linija.....	15
1.5. Opis eksperimenta.....	23
1.6. Rezultati istraživanja tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom.....	26
1.6.1 Tinjavo pražnjenje u vodenoj pari.....	26
1.6.2 Tinjavo pražnjenje u smeši vodena para–argon.....	31
2. ELEKTRODNO MIKROTALASNO PRAŽNENJE.....	37
2.1. Pojam Elektrodnog Mikrotalasnog Pražnjenja (EMP).....	37
2.2. Opis eksperimenta.....	45
2.3. Dijagnostika EMP u argonu i smešama argona sa vodonikom.....	50
2.3.1 Ekscitaciona temperatura elektrona.....	50
2.3.2 Prostorna raspodela emisije zračenja iz plazme.....	53
2.3.3 Zavisnost intenziteta Ar I i H I spektralnih linija od pritiska radnog gasa.....	56
2.4. Dijagnostika EMP u azotu i smešama azota sa vodonikom.....	59
2.4.1 Teorijski model.....	59
2.4.2 Rezultati spektroskopskih merenja.....	62
2.4.3 Rezultati teorijskog modela.....	68
3. PLAZMENA ELEKTROLITIČKA OKSIDACIJA.....	75
3.1. Pojam plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO).....	75
3.2. Dijagnostika PEO mikropražnjenja.....	79
3.3. Opis eksperimenta.....	80
3.4. Dijagnostika mikropražnjenja na Al anodi.....	83
3.5. Dijagnostika mikropražnjenja na Ta anodi.....	95
3.6. Dijagnostika mikropražnjenja na anodi od Mg–Al i Al–Mg legure.....	102
3.6.1 Dijagnostika plazme: eksperimentalna procedura.....	102
3.6.1.1 Temperatura elektrona.....	104
3.6.1.2 Koncentracija elektrona.....	109

3.6.2 Diskusija rezultata dijagnostike mikropražnjenja tokom PEO.....	115
ZAKLJUČAK	120
LITERATURA	125
Reference Uvod	125
Reference poglavlja 1	126
Reference poglavlja 2	130
Reference poglavlja 3	132

UVOD

U grupu niskotemperaturnih plazmi spadaju ravnotežne i neravnotežne plazme koje se obično generišu pomoću raznih vrsta električnih gasnih pražnjenja. Najpoznatiji plazma generatori su razne varijante tinjavog i lučnog pražnjenja, mikrotalasni i radiofrekventni izvori i dr. Sa druge strane, u grupu visokotemperaturnih plazmi spadaju tzv. fuzione plazme ili plazme unutar zvezda, kod kojih je srednja kinetička energija čestica veća od 10^7 K, v. npr. poglavlje 1.1 u ref. [U.1].

Zbog velikog značaja u astrofizici i mnogobrojnim primenama, istraživanje fizičkih procesa i karakterizacija niskotemperaturne plazme predstavlja značajan zadatak današnjeg razvoja fizike plazme. Niskotemperaturne plazme se primenjuju u poluprovodničkoj industriji za depoziciju rezista ili ecovanje, kod displeja na bazi tečnog kristala, kod jonske implantacije i polimerizacije, kod zavarivanja itd., v. npr. [U.2]. Primena niskotemperaturnih plazmi je sve zastupljenija i u medicinske svrhe (tretman rana, dezinfekcija, sterilizacija) i u prehrambenoj industriji [U.3–U.5]

Najvažnije beskontaktno metode dijagnostike plazme su optička i laserski indukovana emisija i apsorpciona spektroskopija, optička i laserska interferometrija i Tomsonovo rasejanje. U ovoj disertaciji je za dijagnostiku plazme korišćena isključivo optička emisija spektroskopija (OES). Kada je reč o primeni OES tehnike, najčešći razlozi za pogrešnu interpretaciju rezultata merenja su: (a) nepouzdana analiza spektralnih linija koje interferuju sa susednim linijama u spektru; (b) odsustvo provere spektralnih linija na samoapsorpciju; (c) nepravilna primena tehnika za određivanje ekscitacione temperature elektrona, kao npr. tehnika Bolcmanovog dijagrama (BD); (d) neadekvatan pristup fitovanju spektralne linije i dr. Kao poseban slučaj treba istaći ekstrapolaciju podataka za Štarkovo širenje linija vodonika prema nižim elektronskim koncentracijama ($10^{12} - 10^{14} \text{ cm}^{-3}$), za detaljnije objašnjenje videti [U.6]. Važno je reći i to da rezolucija samog instrumenta i sistema detekcije zračenja nije uvek zadovoljavajuća pa se mora voditi računa i o tom aspektu kada se dijagnostika plazme vrši pomoću oblika spektralnih linija.

Stoga, da bi se karakterizacija plazme obavila na ispravan način neophodno je razviti nove ili poboljšati već poznate spektroskopske metode dijagnostike. Razvoj novih metoda za dijagnostiku plazme je važan korak u opisivanju fundamentalnih

fizičkih procesa odgovornih za nastanak i održanje pražnjenja. U ovom doktorskom radu, predstavljeni su rezultati novih spektroskopskih istraživanja tri izvora pražnjenja koji se koriste za depoziciju tankih organskih i neorganskih slojeva, interakciju plazme sa čvrstim telima i dr. Istraživanja su realizovana u okviru Laboratorije za spektroskopiju električnih gasnih pražnjenja Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Tekst teze je organizovan u tri poglavlja, a svako od poglavlja je posvećeno spektroskopskim metodama korišćenim za karakterizaciju jednog izvora plazme. Svako poglavlje sadrži više podpoglavljaja koja se mogu podeliti na (a) uvodna podpoglavljaja, u kojima su opisani osnovni pojmovi i karakteristike datog izvora plazme, (b) opis aparature i postavke eksperimenta i (c) prikaz i diskusija dobijenih rezultata.

U prvom poglavlju, predstavljeni su rezultati istraživanja eksepivnog Doplerovog širenja Balmerove linije vodonika H_{β} u tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom u vodenoj pari i smeši vodena para–argon. Eksperimentalna aparatura je realizovana u okviru rada na doktorskoj disertaciji. Od ranije je bilo poznato da je eksepivno Doplerovo širenje prisutno kao najšira komponenta anomalnog profila Balmerove linije u vodoniku i smešama vodonik–inertni gas [U.7, U.8]. Eksepivno širenje je povezano sa prisustvom atomskih i molekulskih jona vodonika (H^+ , H_2^+ i H_3^+) u pražnjenju. Vodonikovi joni, H^+ , H_2^+ i H_3^+ , učestvuju u procesima asimetrične izmene naelektrisanja sa molekulima H_2 stvarajući visokoenergijske ekscitovane H atome. Cilj našeg eksperimenta je bio da se primenom optičke emisijne spektroskopije detektuju brzi H^* atomi, utvrdi da li je prisutno eksepivno širenje u vodenoj pari, a onda i da se definišu reakcije koje u tinjavom pražnjenju u vodenoj pari i smeši vodena para-argon stvaraju brze H^* atome. Ostale komponente anomalnog profila Balmerove linije, v. npr. [U.9], su takođe predmet ovog istraživanja.

Drugo poglavlje je posvećeno dijagnostici nehomogene mikrotalasno indukovane plazme koja se formira na vrhu antene–elektrode. To je tzv. elektrodno mikrotalasno pražnjenje (EMP). Delovi aparature su nabavljeni od komercijalnog proizvođača dok je adaptacija izvora potrebama našeg eksperimenta obavljena u okviru rada na tezi. EMP predstavlja izvor nehomogene plazme koja se sastoji od uzanog prielektrodnog sloja samostalnog pražnjenja, nesamostalnog pražnjenja u vidu plazmene lopte i tamnog prostora. U različitim zonama pražnjenja važe različiti mehanizmi

nastajanja i gubitaka naelektrisanih čestica, ekscitacije i deekscitacije neutrala, molekula i jona. U ovom poglavlju teze, prvo su predstavljene rezultati OES dijagnostike EMP u argonu i argon–vodonik smešama. Istraživan je uticaj pritiska radnog gasa na ekscitacionu temperaturu elektrona i naseljenost gornjeg energijskog nivoa Ar I i H I. Prostorne raspodele emisije zračenja iz plazme dobijene obradom slike pražnjenja i raspodele intenziteta Ar I 415.8 nm i H β dobijene tehnikom OES su takođe razmatrane. Proučavanje uticaja male količine vodonika na parametre azotne plazme pri različitim upadnim snagama mikrotalasa je obavljeno pomoću OES i teorijskog 2D modela koji je razvijen u saradnji sa Institutom za petrohemijsku sintezu Ruske akademije nauka. Merene su aksijalne raspodele intenziteta H α , N $_2$ (2 $^+$, 1 $^+$ sistem) i N $_2^+$ (1 $^-$ sistem) molekulskih traka dok su aksijalne raspodele N $_2$ (C $^3\Pi_u$) molekula, jačine električnog polja, gustine elektrona, koncentracije N $_2^+$, N $_4^+$ i N $_2H^+$ jona rezultat teorijskog modela.

Rezultati spektroskopske dijagnostike mikropražnjenja koja se javljaju u toku plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO) metalnih uzoraka su predstavljene u trećem poglavlju doktorskog rada. Aparatura za generisanje PEO je konstruisana u Laboratoriji za elektroniku Fizičkog fakulteta. Za razliku od konvencionalne anodizacije, PEO se realizuje pri većim vrednostima radnog napona (~ 400–600 V) i primenjuje za depoziciju oksidnih slojeva izvanrednih osobina (otpornost na trenje, habanje, poboljšana čvrstoća). Cilj ovog istraživanja je OES karakterizacija plazme koja nastaje u probojima na oksidnom sloju i unutar probojnog kanala. Korišćene su anode od aluminijuma, tantala, aluminijum–magnezijum legura u različitim rastvorima elektrolita. Za dijagnostiku koncentracije elektrona, izvršena je analiza oblika profila H α , H β , Al II 704.20 nm i Mg II 448.12 nm linija, dok je za proračun temperature elektrona konstruisan Bolcmanov dijagram O II, W I i Mg I linija koje su prisutne u spektrima mikropražnjenja.

Na kraju teksta teze dat je zaključak i spisak korišćene literature. U prilogu se nalazi spisak radova koji su objavljeni iz materijala ove teze, biografija autora, izjava o korišćenju, izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada i izjava o autorstvu.

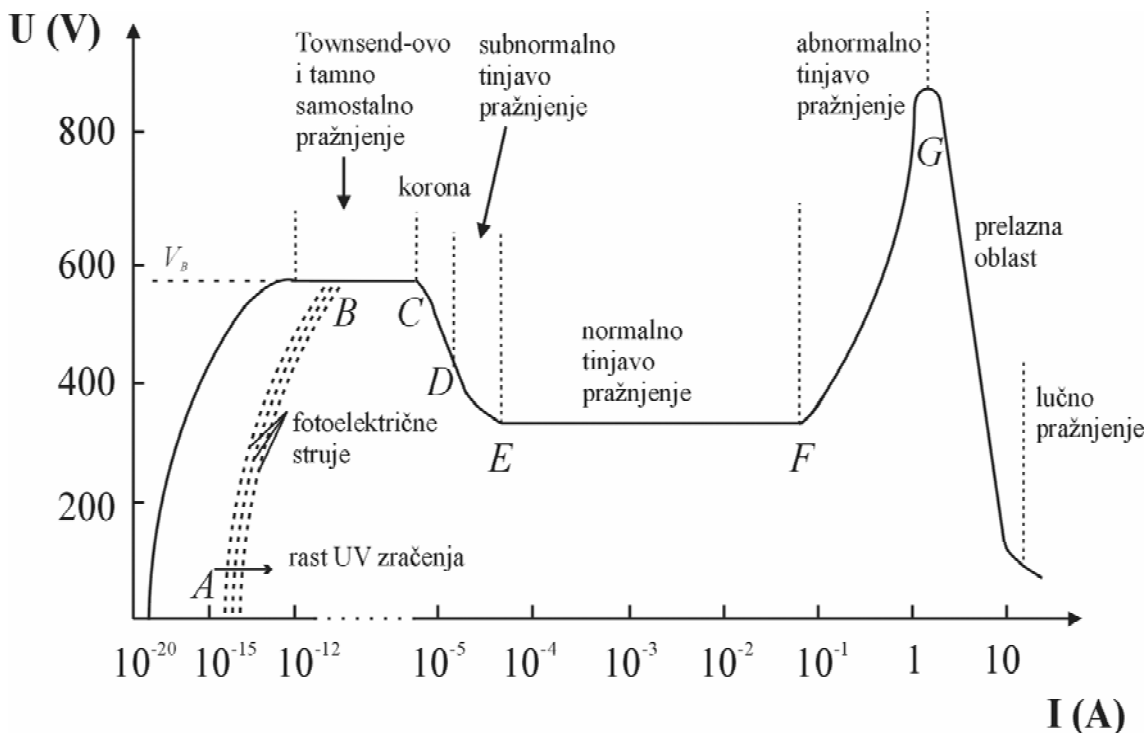
1. TINJAVO PRAŽNENJE SA ŠUPLJOM KATODOM

1.1 Pojam samostalnog gasnog pražnjenja

Razmotrimo slučaj cilindrične staklene cevi na sniženom pritisku ($p < 10$ Torr). Unutar cevi se nalaze dve planparalelne elektrode na rastojanju $L \leq 50$ cm priključene na izvor jednosmernog napona. U početnom trenutku, napon između elektroda je 0 V. Neznatnim povećanjem napona između elektroda javljaju se nasumični proboji, sa vrlo malim strujama ($\sim 10^{-18}$ A). Dimenzije i učestanost pojavljivanja probojnih tačaka rastu sa naponom. Ako katodu izložimo zračenju ultraljubičaste svetlosti doći će do porasta jačine struje ($10^{-12} - 10^{-13}$ A). Sa porastom intenziteta ozračivanja katode, raste i jačina struje u stacionarnom režimu. Daljim povećanjem napona, pri konstantnom fluksu UV zračenja, dolazi do značajnog porasta jačine struje. Pri relativno malom povećanju napona, uspostaviće se velika vrednost jačine struje određena otporom u kolu. Uklanjanjem spoljnog izvora zračenja, struja u kolu se neće promeniti; ona postaje nezavisna od bilo kog spoljnog izvora jonizacije i nastaje režim *samostalnog pražnjenja*. Najniža vrednost napona pri kojoj se uspostavlja režim samostalnog pražnjenja naziva se *probojni napon* (V_B). Ovaj tip samostalnog pražnjenja koji obuhvata oblast BC na Slici 1.1.1 se naziva *tamno pražnjenje*. Daljim povećanjem jačine struje, značajno se smanji pad potencijala između elektroda i pri struji od 10^{-4} A on postaje konstantan. Oblast pada potencijala označen sa DE na Slici 1.1.1, određuje *subnormalno pražnjenje*, dok oblast konstantnog napona (EF) označava *normalno tinjavo pražnjenje*.

Kod normalnog tinjavog pražnjenja, porast struje i do 2, 3 reda veličine (od 10^{-4} A do 0.1 A) ne dovodi do promene napona između elektroda. U tom slučaju pražnjenje pokriva samo deo katode čija je aktivna površina proporcionalna jačini struje. Daljim porastom jačine struje pražnjenje će pokriti celu katodu a napon na pražnjenju počinje značajno da se povećava, što predstavlja prelazak u oblast *abnormalnog pražnjenja* (FG). Dalji rast jačine struje dovodi do toga da napon, pri strujama ~ 1 A, dostigne maksimalnu vrednost a zatim da opadne na nisku vrednost, v. sl. 1.1.1. U tom trenutku pražnjenje prelazi u *lučni režim*. Zbog visoke temperature katode, emisija elektrona u

lučnom pražnjenju potiče od termoelektronske emisije katode i jakog električnog polja na granici između pražnjenja i površine katode.



Slika 1.1.1. Naponsko-strujna karakteristika različitih tipova pražnjenja. Brojne vrednosti odgovaraju pražnjenju u neonu pri 1 Torr u cevi dužine 50 cm sa planparalelnim elektrodama površine 10 cm^2 [1.1].

1.2 Tinjavo pražnjenje

Tinjavog pražnjenja karakteriše uočljiva raspodela svetlih i tamnih zona između anode i katode. Prostorna lokacija zona i prisustvo pojedinih zona u pražnjenju zavisi od vrste radnog gasa, pritiska gasa, jačine električne struje i radnog napona. Generalno, skoro sve zone su prisutne bez obzira na uslove u pražnjenju. Kao tipičan primer normalnog tinjavog pražnjenja razmotrimo slučaj dugačke cilindrične cevi prečnika nekoliko cm. Radni gas je neon, pritisak u cevi je 1 mm Hg stuba ($\sim 1 \text{ Torr}$), jačina struje je 10^{-4} A . Polazeći od katode zapažamo sledeće zone, v. sl. 1.2.1:

- (1) Astonov ili prvi tamni prostor predstavlja potpuno tamni, veoma uzani sloj koji se graniči sa (2) prvim svetlim katodnim slojem koji je uzani sloj bledunjave svetlosti.

(3) Ove zone se mogu ponoviti, tj. sledi još jedan uski tamni sloj praćen drugim svetlim slojem itd. Ponovljene zone će biti dosta slabijeg svetlosnog intenziteta od prethodnih tako da se retko dešava da budu uočljiva više od dva para slojeva (1) i (2).

(4) *Katodni tamni prostor* (Crookes–ov ili Hittorf–ov tamni prostor). Zauzima prostor od katode do oblasti negativnog svetljenja obuhvatajući sve katodne slojeve i tamne prostore. Izuzev Astonovog tamnog prostora, on nije potpuno taman, iako tako izgleda kada se posmatra golim okom u odnosu na svetliji deo pražnjenja.

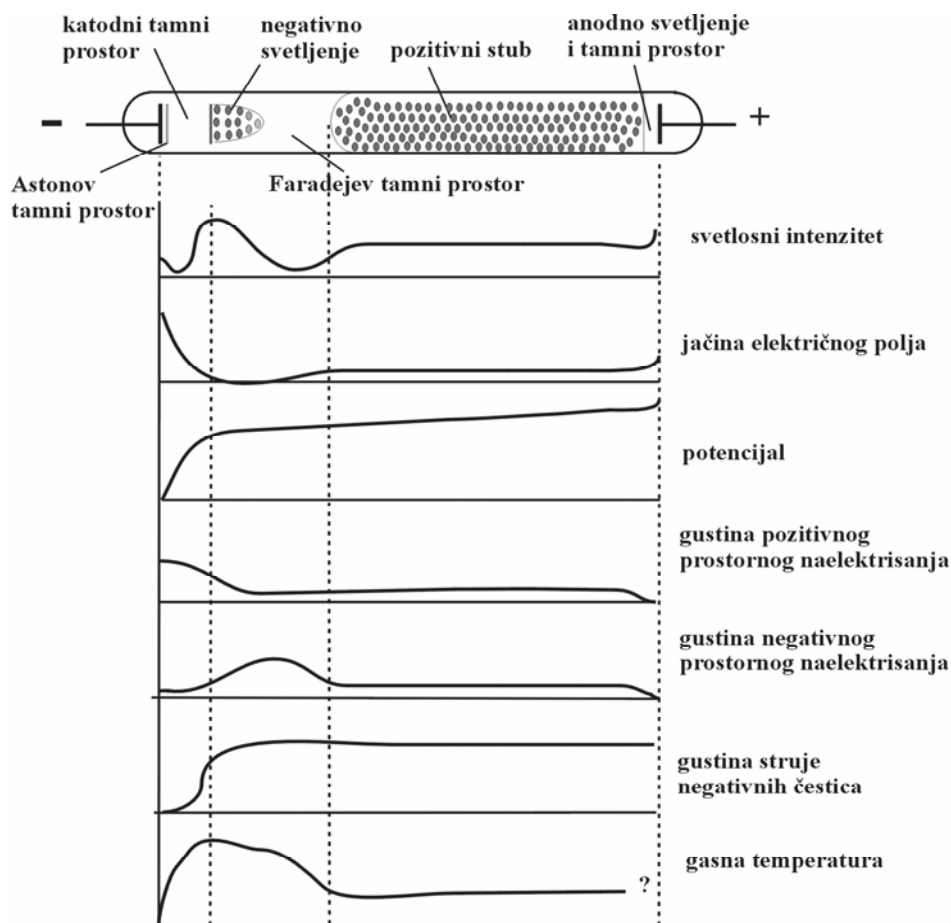
(5) *Oblast negativnog svetljenja*. Predstavlja najsvetliju zonu pražnjenja. Ima oštru granicu sa katodnim tamnim prostorom i difuznu sa Faradejevim tamnim prostorom. Intenzitet svetlosti u oblasti negativnog svetljenja dostiže svoj maksimum oko sredine svetle zone i opada prema anodi gde prelazi u Faradejev tamni prostor. Dužina oblasti negativnog svetljenja je približna dužini katodnog tamnog prostora. Njegova boja zavisi od radnog gasa.

(6) *Faradejev tamni prostor* – predstavlja još jedan relativno taman prostor, koji nastaje kao posledica nečistoća koje postoje u tragovima u pražnjenju. Dužina ove oblasti raste sa radijusom cevi i obično je nešto duža od oblasti negativnog svetljenja.

(7) *Pozitivni stub* predstavlja dugački svetli stub uniformne plazme i zauzima prostor između Faradejevog tamnog prostora i anodnog tamnog prostora. Njegova boja zavisi od radnog gasa ali se razlikuje od boje negativnog svetljenja i slabijeg je intenziteta od nje. U molekulskim gasovima se javljaju svetle i tamne zone, tzv. *strijacije* koje su raspoređene duž stuba. Strijacije mogu da budu stacionarne ili pokretne. U nekim slučajevima strijacije se mogu kretati veoma brzo tako da izgleda da je stub uniforman. Granica pozitivnog stuba sa Faradejevim tamnim prostorom je difuznog karaktera.

(8) *Anodni tamni prostor* i anodno svetljenje. Predstavljaju uzani tamni prostor na kraju pozitivnog stuba i zonu svetljenja uz anodu. Postoji značajna zakrivljenost granične oblasti između ove dve zone.

Mehanizam održanja pražnjenja u cevi prikazanoj na slici 1.2.1 će biti objašnjen u nastavku teksta.



Slika 1.2.1. Shematski prikaz promene parametara tinjavog pražnjenja duž cevi za pražnjenje. Ovaj prikaz je rekonstrukcija slike iz [1.1].

Elektroni sa energijom od nekoliko elektronvolti (eV) napuštaju katodu i ubrzavaju se usled jakog polja u prikatodnoj oblasti. Na veoma kratkom rastojanju dostižu energiju maksimuma ekscitacione funkcije gornjih energijskih nivoa pojedinih spektralnih linija u vidljivoj oblasti spektra, i na tom mestu se pojavljuje prvi katodni sloj. Elektronski fluks ima svojstva snopa pa je ovaj katodni sloj jasno definisan. Elektroni gube veći deo energije tokom ekscitacionih sudara, ponovo se ubrzavaju i formiraju drugi katodni svetli sloj, koji je slabijeg intenziteta od prethodnog sloja. Udaljavajući se od katode elektroni se kreću brzo pa značajniju ekscitaciju u tom delu tinjavog pražnjenja nije moguće postići. Elektroni prvenstveno učestvuju u procesima jonizacije gde stvaraju nove elektrone koji i sami bivaju ubrzani. Jonizacija raste sa rastojanjem od katode dok električno polje opada i dostiže nultu vrednost na granici sa negativnim svetljenjem.

Postoje dve grupe elektrona koje ulaze u oblast negativnog svetljenja: Spori elektroni nastali u procesu jonizacije u katodnom tamnom prostoru koji su u većini i manji broj brzih, početnih elektrona koji dolaze sa katode. Energija brzih elektrona odgovara energiji katodnog pada. Energija elektrona iz obe grupe opada sa rastojanjem od katode. Spori elektroni mogu lako da ekscituju atome i jone a teško da ih jonizuju proizvodeći intenzivno svetlo koje se nalazi na katodnom kraju negativnog svetljenja. Brzi elektroni predaju svoju energiju u neelastičnim sudarima i prodiru dalje od sporih elektrona. Stoga, raspodela svetlosnog intenziteta dostiže maksimum u oblasti negativnog svetljenja a zatim opada u pravcu anode. Fotoni i joni iz oblasti negativnog svetljenja i pozitivni joni iz katodnog tamnog prostora nakon sudara sa katodom proizvode dovoljan broj sekundarnih elektrona da se održi pražnjenje.

U oblasti negativnog svetljenja svojstva elektronskog snopa se gube. Elektroni se kreću na stohastičan način, rekombinacija postaje zanemarljiva, a ukupna emitovana svetlost je rezultat ekscitacije. Usled viška elektrona, na anodnom kraju negativnog svetljenja se formira negativno prostorno naelektrisanje. Faradejev tamni prostor predstavlja modifikovanu verziju katodnog tamnog prostora. Usled slabog električnog polja elektroni iz oblasti negativnog svetljenja se ubrzavaju i dobijaju dovoljnu energiju za procese ekscitacije i jonizacije. Osnovna razlika između katodnog tamnog prostora i Faradejevog tamnog prostora je u tome što u katodnom tamnom prostoru postoji neznatna ekscitacija jer se elektroni kreću isuviše brzo, dok je u Faradejevom tamnom prostoru njihovo kretanje usporeno pa nemaju dovoljnu energiju da ekscituju.

U pozitivnom stubu tinjavog pražnjenja se formira kvazineutralna homogena plazma. Koncentracije jona i elektrona su jednake ($\sim 10^{10} - 10^{13} \text{ cm}^{-3}$), mala vrednost jačine električnog polja obezbeđuje mali stepen jonizacije dok se ambipolarnom difuzijom uspostavlja tok naelektrisanih čestica u radijalnom pravcu ka zidovima cevi. Na zidovima se naelektrisane čestice rekombinuju u istoj meri u kojoj i nastaju u pražnjenju. Električna struja duž ose pozitivnog stuba se održava uz pomoć elektrona koji dolaze iz Faradejevog tamnog prostora. Ti elektroni putuju malom brzinom drifta i završavaju na anodi.

Kretanje elektrona ka anodi i odbijanje pozitivnih jona od anode uzrokuju formiranje negativnog prostornog naelektrisanja i nastanak električnog polja ispred anode. Javlja se anodni pad potencijala, a pozitivni joni koji nastaju usled jonizacije u

toj uskoj oblasti se usmereno kreću ka pozitivnom stubu. Njihov broj odgovara broju jona koji napuštaju pozitivni stub krećući se ka Faradejevom tamnom prostoru.

1.3 Tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom

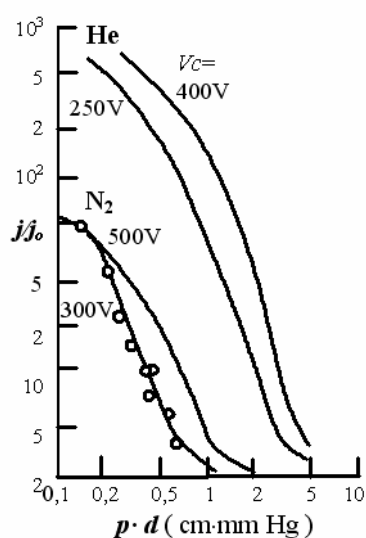
Svojstva samostalnog električnog pražnjenja u gasu sa šupljom katodom se razlikuju od svojstava električnog pražnjenja sa ravnom katodom. Tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom je poseban slučaj tinjavog pražnjenja kod koga je raspodela zona u pražnjenju, drugačija od opisane za tinjavo pražnjenje sa planparalelnim elektrodama.

Šupljom katodom se naziva katoda koja ograničava deo prostora u obliku šupljine unutar izvora gasnog pražnjenja. Dimenzije šupljine koju katoda obrazuje svojim oblikom treba da su srazmerne dimenzijama katodne oblasti električnog pražnjenja. U tom slučaju će se ispoljiti efekti šuplje katode: gustina struje u pražnjenju sa šupljom katodom je veća od one u pražnjenju sa ravnom katodom pri istoj vrednosti napona, pojava elektronskog snopa, pojava prodiranja pozitivnog stuba u prostor unutar katode i drugo. Kao šuplje katode mogu se koristiti cevi (kružnog ili pravougaonog poprečnog preseka) ili dve međusobno paralelne ploče koje su u električnom kontaktu.

Kako elektroni koji se pojavljuju iz tamnog katodnog prostora imaju osobine snopa, položaj negativnog svetljenja je određen prostornom orijentacijom katode. Šuplju katodu mogu činiti dve ravne paralelne ploče – katode, sa zajedničkom anodom normalnom na njihovu osu. Za velika međukatodna rastojanja, elektronski snopovi iz dve katode su suprotno usmereni i ponašaju se nezavisno jedan od drugog pa su i dva negativna svetljenja odvojena. Kada je međukatodno rastojanje smanjeno, za određenu vrednost potencijala, dolazi do sjedinjenja oblasti negativnog svetljenja. Tada i gustina struje (j) naglo raste dostižući vrednost 10^2 – 10^3 puta veću od one u normalnom tinjavom pražnjenju sa ravnom katodom (j_0), za istu vrednost katodnog pada potencijala (V_c). Slika 1.3.1 pokazuje efekat šuplje katode: porast gustine struje u zavisnosti od redukovanog rastojanja pd (p – pritisak gasa; d – rastojanje između elektroda) za različite vrednosti V_c , u azotu i helijumu. Kao posledica efekta šuplje katode, intenzitet emitovane svetlosti iz negativnog svetljenja će se povećati.

Prema Slevinu i Harisonu (Slevin and Harrison) [1.2], moguća objašnjenja mehanizama šuplje katode su: porast jonizacije u katodnom tamnom prostoru zbog

elektrona emitovanih sa suprotne strane šupljine ili smanjenja pozitivnog prostornog naelektrisanja ispred katode; porast gustine jona i emisije iz visoko ekscitovanih stanja u oblasti negativnog svetljenja; efikasnije učešće fotona, jona i metastabilnih atoma za sekundarnu emisiju elektrona iz katode; zadržavanje elektrona u katodnoj šupljini gde gube energiju u pomenutim procesima; porast gradijenta polja u katodnom tamnom prostoru koji uvećava brzinu jona u blizini katode i mnoge kombinacije ovih i drugih procesa.



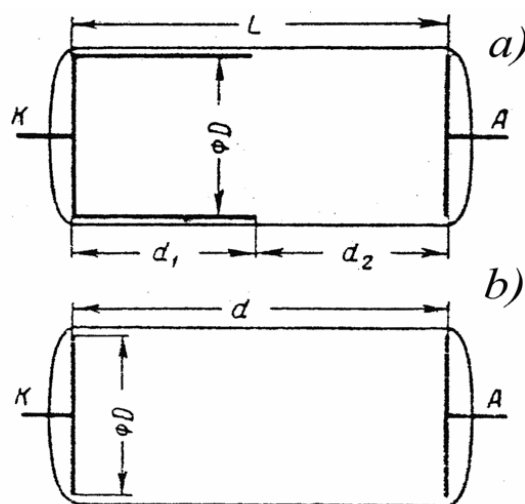
Slika 1.3.1. Gustina struje u zavisnosti od proizvoda pritiska gasa p i rastojanja d između elektroda u tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom u azotu i helijumu [1.2].

Tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom se sastoji od tamnog prostora uz zidove katode i jasno izraženog negativnog svetljenja koje ispunjava ostali prostor između katoda. Srednji slobodni put elektrona koji napuštaju unutrašnji zid katode je dovoljno veliki da elektroni probiju oblast pozitivnog prostornog naelektrisanja suprotne katode. Prisutna je redukcija prostornog naelektrisanja koja izaziva povećanu struju i niži katodni pad. Ovaj uslov dopušta mnogo veću gustinu struje sa unutrašnjih nego sa spoljašnjih zidova katode i pražnjenje se događa uglavnom između ravni katoda.

Za dati katodni pad potencijala, elektroni velikom brzinom ulaze u negativno svetljenje oslobađajući energiju u jonizacionim i ekscitacionim sudarima. Oni se ne mogu približiti usporavajućem polju suprotne katode, menjaju smer, i tako osciluju između granica oblasti negativnog svetljenja suprotnih katoda stvarajući visoke

koncentracije jona nosećeg gasa u pražnjenju [1.3]. Debljina tamnog prostora tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom je mnogo manja nego kod normalnog tinjavog pražnjenja a negativno svetljenje zauzima skoro celu oblast između katoda. Efekat šuplje katode je sličan i kod pražnjenja sa cilindričnom katodom zatvorenom na jednom kraju, ali su geometrijska razmatranja koja se odnose na ekscitaciju, jonizaciju i posebno na pojavu raspršivanja mnogo kompleksnija.

Izvor tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom oblika čaše i ravnom anodom je prikazan na slici 1.3.2a [1.4]. Katoda ima prečnik D i dužinu d_1 a otvoreni deo katode se nalazi na rastojanju d_2 od ravne anode. Radi poređenja, na slici 1.3.2b je prikazan izvor tinjavog pražnjenja sa ravnim elektrodama.



Slika 1.3.2. Izvori električnog gasnog pražnjenja: (a) sa šupljom katodom; (b) sa ravnim elektrodama [1.4].

Uobičajeno je da se u slučaju izvora sa ravnim elektrodama napon proboja U_B izražava u zavisnosti od parametra pd . Kod izvora sa šupljom katodom veličina ostaje neodređena jer se različite tačke šuplje katode nalaze na različitim rastojanjima od anode. Da bismo u slučaju pražnjenja sa šupljom katodom upotrebili parametar pd , potrebno je odrediti efektivno rastojanje d_{eff} , koje mora biti ekvivalentno rastojanju između ravnih elektroda pri kojem se proboj u oba izvora javlja pri istoj vrednosti napona. Za pražnjenje sa šupljom katodom je karakteristično i to da su, posle proboja i uspostavljanja strujnog toka, raspodele gustine struje j i katodnog pada potencijala U_k po površini katode nehomogene. Iz tog razloga, u pražnjenju sa šupljom katodom,

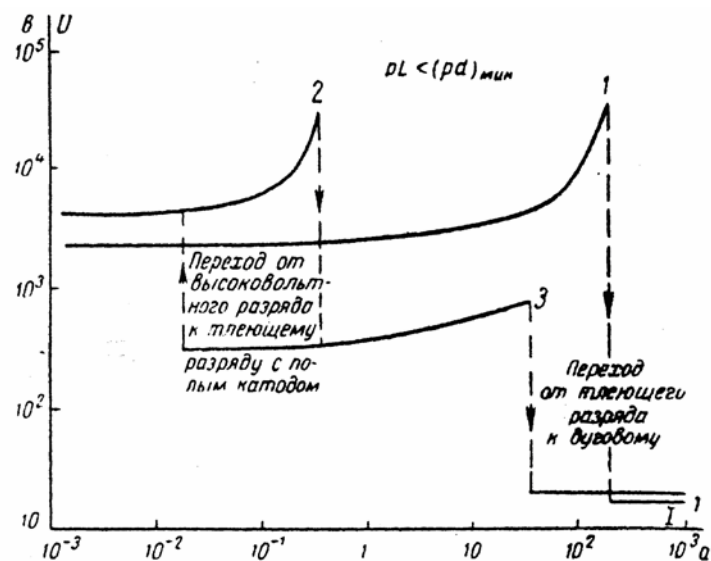
gustina struje j predstavlja srednju vrednost struje po površini katode, a napon između anode i katode U_k je približno jednak maksimalnoj vrednosti katodnog pada.

Zavisnost $U_k = f(pd, j)$, u slučaju pražnjenja sa planparalelnim elektrodama, omogućava jasno razlikovanje karakterističnih oblasti pražnjenja. Za pražnjenje sa šupljom katodom, teško je dati prikaz ove zavisnosti. U nastavku ćemo uporediti volt–ampersku karakteristiku tinjavog pražnjenja sa planparalelnim elektrodama, koja je detaljnije prikazana na slici 1.1.1, sa volt–amperskom karakteristikom tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom i razmotriti slučaj kada navedeno pražnjenje radi pri malim i velikim vrednostima pritiska [1.4].

Pražnjenje sa šupljom katodom pri malim vrednostima pritiska

Kao primer, posmatrajmo izvor prikazan na slici 1.3.2a kada je $D = d_1 = d_2$ i $L = d$, a vrednost pritiska takva da veličina pL odgovara levom krilu u odnosu na minimum Pašenove (Paschen) krive ($pd < pd_{\min}$). Zavisnosti napona na elektrodama od jačine struje su prikazane na slici 1.3.3. Kriva 1 na sl. 1.3.3 odgovara pražnjenju sa ravnim elektrodama dok krive 2 i 3 predstavljaju dva krila naponsko – strujne karakteristike izvora sa šupljom katodom koje odgovaraju tinjavom (kriva 3) i visokonaponskom (kriva 2) pražnjenju.

Sa slike 1.3.3 se može videti da napon proboja ima veću vrednost za pražnjenje sa šupljom katodom. Linije sila električnog polja u trenutku proboja su krivolinijske, pa se kretanje elektrona i jona razlikuje ne samo po smeru, već i po obliku putanja kroz pražnjenje. Elektroni se kreću slično kao u vakuumu zbog malih vrednosti preseka za sudare sa ostalim česticama, i njihove putanje se ne podudaraju sa linijama električnog polja. Joni intenzivno učestvuju u sudarima i putanje im se podudaraju sa linijama sila električnog polja. Tako jon, nastao u sudaru sa elektronom, dolazi do katode različitom putanjom i pada na deo katode koji se razlikuje od mesta nastanka elektrona koji je izazvao jonizaciju. Ovo dovodi do povećanja vrednosti napona proboja kod izvora sa šupljom katodom u odnosu na vrednost napona proboja kod izvora sa ravnim elektrodama.



Slika 1.3.3. Naponsko–strujna karakteristika električnih pražnjenja sa slike 1.3.2, slučaj $pL < pd_{\min}$ [1.4].

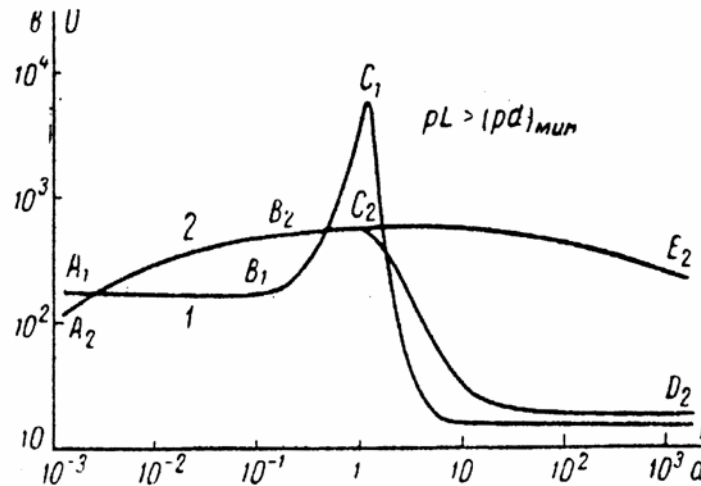
Visokonaponsko pražnjenje. Pri malim vrednostima jačine struje, između elektroda ne postoji plazma, broj naelektrisanih čestica je mali a kretanje elektrona i jona je isto kao u trenutku proboja. Radni napon visokonaponskog pražnjenja za male vrednosti struje je jednak naponu proboja i ne menja se sa porastom jačine struje (horizontalni deo krivih 1 i 2).

Visokonaponska pražnjenja sa šupljom katodom karakteriše neravnomerna raspodela jačine struje i po površini katode i po poprečnom preseku pražnjenja, jer je geometrija električnog polja takva da dolazi do pojave elektronskog snopa duž ose pražnjenja. Povećanjem vrednosti jačine struje, uz anodu se obrazuje sloj plazme (rastući deo krivih 1 i 2). Pojavljivanje plazme ne menja značajno vrednosti parametara pražnjenja. Daljim povećanjem vrednosti jačine struje, sloj plazme raste i počinju da se jasno uočavaju razlike u obliku pražnjenja i raspodeli zona pražnjenja u zavisnosti od toga da li je katoda šuplja ili ravna.

Pražnjenje sa šupljom katodom pri velikim vrednostima pritiska

Posmatramo primer izvora prikazanog na slici 1.3.2a kada je $L = d_2$, $d_1 \ll D$, $pd \gg pd_{\min}$ a vrednost pritiska takva da veličina pL odgovara desnom krilu Pašenove krive

($pL > pd_{\min}$). Zavisnosti jačina struje od napona na elektrodama kod razmatranih izvora pražnjenja su prikazane na slici 1.3.4.



Slika 1.3.4. Naponsko–strujna karakteristika električnih pražnjenja sa slike 1.3.2, slučaj $pL > pd_{\min}$ [1.4].

Za pražnjenja sa ravnim elektrodama, horizontalni deo volt–amperske karakteristike je oblast normalnog tinjavog pražnjenja (deo A_1B_1 krive 1), pražnjenje ne obuhvata celu površinu katode već samo njen deo, v. takođe sl. 1.1.1. Važne osobine normalnog tinjavog pražnjenja su: (1) Raspodela gustine struje po površini dela katode koji učestvuje u pražnjenju je ravnomerna; (2) Porast vrednosti jačine struje ne dovodi do porasta gustine struje već do porasta dela površine katode koji učestvuje u pražnjenju; (3) Napon između elektroda je konstantan sve do trenutka dok cela površina katode ne počne da učestvuje u pražnjenju.

U izvoru sa šupljom katodom, pri malim vrednostima jačine struje, u pražnjenju učestvuje samo deo katode koji je najbliži anodi. Vrednost napona katodnog pada unutar šuplje katode nije konstantan, već počinje da raste s povećanjem vrednosti jačine struje (deo A_2B_2 krive 2). Kada pražnjenje počne da se širi ka unutrašnjosti šuplje katode, gustina struje u šupljoj katodi delimično ispunjenoj pražnjenjem je neravnomerna. Površina katode koja je pokrivena pražnjenjem sporije raste od jačine struje i taj rast je nelinearan.

U tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom izražena je neravnomernost parametara plazme jer je dužina strujnog toka od različitih tačaka šuplje katode do

anode različita. Katoda je ekvipotencijalna, ali različiti delovi plazme imaju različite potencijale u odnosu na različita mesta na katodi. Električna struja nastaje iz poprečnih tokova, koji polaze sa katode, i njena vrednost raste duž puta ka anodi. U istom smeru raste i gustina plazme. Porast katodnog pada i gustine plazme u smeru ka anodi dovodi do porasta gustine struje na površini katode. Zahvaljući ovome i prodoru pražnjenja unutar šuplje katode dolazi do rasta napona između elektroda izvora za pražnjenje.

Poznato je da je prelaz iz normalnog u abnormalno tinjavo pražnjenje kod izvora sa ravnim elektrodama praćen naglim porastom radnog napona (deo B_1C_1 krive 1). Kod izvora sa šupljom katodom je taj prelaz praćen blagim rastom napona (deo B_2C_2 krive 2). Šuplja katoda je tada potpuno ispunjena pražnjenjem. Daljim porastom vrednosti jačine struje, pražnjenja prelaze u lučni režim (deo C_1D_2 krive 1 i deo C_2D_2 krive 2) a pri impulsnom režimu pobude pražnjenje sa šupljom katodom može raditi i po delu C_2E_2 krive.

Naredno podpoglavlje je posvećeno eksepivnom Doplerovom širenju Balmerovih linija vodonika koje je pod određenim eksperimentalnim uslovima prisutno i u tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom.

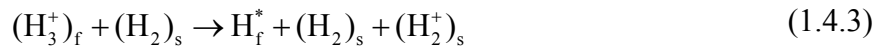
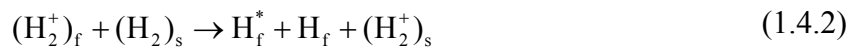
1.4 Pojam eksepivnog Doplerovog širenja spektralnih linija

Istraživanje oblika Balmerovih linija emitovanih iz pražnjenja na sniženom pritisku u pražnjenju sa izotopima vodonika i smešama izotopa vodonika sa inertnim gasom, v. npr. [1.5] su podstaknuta prisustvom značajnog *eksepivnog Doplerovog širenja* (eng. Excessive Doppler Broadening, EDB) Balmerovih linija vodonika. Prvi put je EDB detektovano u tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom (eng. Hollow Cathode Glow Discharge, HCGD) u vodoniku i smešama vodonik–inertni gas [1.6]. EDB je prisutno kod najšire komponente anomalnog profila linije i karakteriše ga pojava izraženih krila.

Za istraživanje ovog fenomena, pored različitih tipova HCGD, korišćeni su i drugi izvori električnih pražnjenja na sniženom pritisku [1.7–1.33]. Brzi ekscitovani atomi vodonika, koji su odgovorni za pojavu EDB na profilu Balmerove linije su detektovani u: tinjavom pražnjenju sa planparalelnim elektrodama [1.11], Townsend–ovom pražnjenju sa planparalelnim elektrodama [1.12], u tinjavom pražnjenju sa

ravnom katodom i šupljom anodom sa različitim katodnim materijalima u vodoniku i gasnim smešama koje sadrže vodonik [1.13, 1.14, 1.17, 1.21, 1.22, 1.27, 1.28]. Gasna pražnjenja u kojima je detektovan EDB su imala jednosmernu (DC) [1.6, 1.8, 1.10–1.14, 1.16–1.18, 1.21–1.23, 1.25–1.29, 1.31, 1.33] ili radiofrekventnu (RF) pobudu [1.9, 1.15, 1.19, 1.20, 1.24–1.26, 1.30, 1.32].

Profil Balmerove linije u pražnjenjima sa DC i RF pobudom na sniženom pritisku sastoji se iz više komponenti. Prema Modelu sudara (eng. Collision Model, CM) [1.12, 1.20, 1.27], postojanje EDB, koji predstavlja najširi deo anomalnog profila vodonikove linije, je povezano sa prisustvom atomskih i molekulskih jona vodonika (H^+ , H_2^+ i H_3^+) u pražnjenju pod određenim eksperimentalnim uslovima. U katodnom padu tinjavog pražnjenja dešava se proces izmene naelektrisanja ubrzanih jona sa H_2 molekulima, što dovodi do formiranja brzih neutrala i sporih jona:



gde f i s u subskriptu označavaju brze i spore čestice, respektivno.

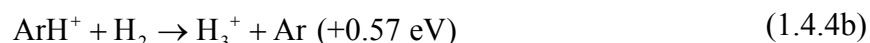
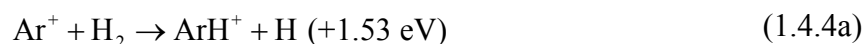
Pokazano je da se čestice (H^+ , H_2^+ , H_3^+ , H_2 i H) koje imaju energije reda veličine 100 eV rasejavaju unazad od katode u formi brzih vodonikovih atoma [1.34]. Broj rasejanih atoma vodonika i njihova energija zavise od katodnog materijala, dok je njihova prostorna raspodela proporcionalna $\cos\theta$, gde θ predstavlja ugao koji putanja čestice gradi sa osom normalnom na ravan katode, v. [1.35]. Reakcije (1.4.1)–(1.4.3), kao i forma interakcije sa površinom katode, su prisutne i u deuterijumu [1.5].

Glavni izvor brzih ekscitovanih atoma vodonika su H^+ i H_3^+ joni. Oni učestvuju u reakcijama izmene naelektrisanja sa molekulima H_2 pa se, kao posledica relativno niskog poprečnog preseka za sudare, efikasno ubrzavaju ka površini katode. Određeni broj jona se na putu prema katodi sudara sa nosećim gasom proizvodeći brze ekscitovane neutrane H^* . Ostatak jona stiže do katode gde se neutralizuju ili neutralizuju

i fragmentuju. Čestice koje se tada reflektuju od katode su brzi atomi vodonika i njihovo kretanje je usmereno ka plazmi. Nakon sudara brzih reflektovanih atoma vodonika sa H_2 i/ili sa ostalim česticama u plazmi, formiraju se brzi ekscitovani atomi vodonika H^* .

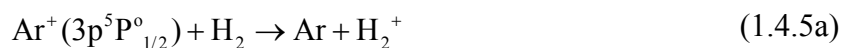
Ekscitovani atomi vodonika koji se kreću prema katodi i od katode su detektovani pomoću Doplerove spektroskopije Balmerovih linija u različitim tipovima pražnjenja. Spomenimo da su primenom emisione spektroskopije i energijske analize pomoću masene spektroskopije dobijeni energijski spektri brzih atoma vodonika i deuterijuma. Ovi spektri su posmatrani kroz prizmu rezultata dobijenih simulacijom standardnog kompjuterskog koda TRIM [1.30]. Kao zaključak ove analize ustanovljeno je da se energijski spektri brzih atoma mogu najbolje objasniti neutralizacijom jona na površini katode. Međutim, u tim eksperimentima je pritisak bio dovoljno nizak (≈ 0.02 mbar) što sprečava sudare jona unutar katodnog pada u pražnjenju.

U smešama argona sa izotopima vodonika, profil Balmerovih linija ima drugačiji oblik, v. npr. [1.5, 1.33]. Profil linije ima jako izražena krila što je rezultat dominantne uloge H_3^+ jona koji se efikasno formiraju u smeši sa argonom putem sledećih reakcija:



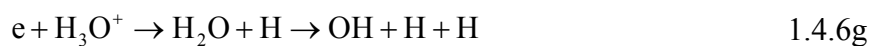
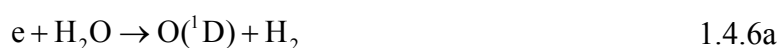
Termohemijske vrednosti navedenih reakcija su date u ref. [1.36].

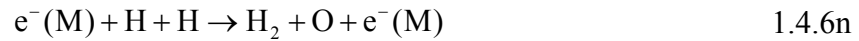
Reakcije koje takođe doprinose povećanju koncentracije H_3^+ jona u argon–vodonik smeši su:



Podaci o poprečnim preseccima za reakcije (1.4.4a), (1.4.4b), (1.4.5a) i (1.4.5b) su dati u [1.37, 1.38]. Velika koncentracija H_3^+ jona povećava intenzitet krila na profilu spektralne linije vodonika. S obzirom da je H_3^+ dominantan vodonikov jon u Ar– H_2

smeši, atomi nastali iz sudara H_3^+ sa H_2 kao i H atomi rasejani unazad od katode imaju nižu energiju nego u slučaju dominantnog H^+ jona. Razlog je taj što se ukupna energija jona raspodeljuje na tri atoma. Može se očekivati da su isti procesi odgovorni i za nastajanje H_3^+ jona u smeši vodena para–argon. U tom slučaju, u sudarima između elektrona i vodene pare kao i u sudarima produkata disocijacije koji nastaju nakon sudara elektron–vodena para u gasnom pražnjenju, nastaju H_2 molekuli [1.39]:





Osvrnimo se za trenutak na istraživanje Milsa (Mills) i saradnika koji tvrde da je eksepivno Doplerovo širenje Balmerovih linija prisutno u mikrotalasno indukovanom pražnjenju (eng. Microwave Induced Discharge, MID) [1.26]. Za razliku od njihovih rezultata, drugi autori koji su radili sa istim tipom pražnjenja nisu te rezultate potvrdili [1.40–1.42]. Mils i saradnici su prisustvo EDB u mikrotalasno indukovanom pražnjenju upotreбили kao ključni argument protiv Modela sudara (CM), i kao potvrda njihovog modela rezonantnog transfera (RT) koji ne zahteva prisustvo snažnog električnog polja za pojavu EDB kod vodonikovih linija [1.26]. U skladu sa CM, mala vrednost jačine električnog polja kod mikrotalasno indukovanog pražnjenja implicira zanemarljiv doprinos EDB profilu linije. Prema RT modelu, veliko Doplerovo širenje spektralne linije se javlja isključivo u onoj plazmi u kojoj dolazi do rezonantnog transfera koji uključuje atomski vodonik i čestice koje poseduju ukupnu entalpiju jednaku celobrojnomo umnošku od 27.2 eV. U prilog tome, autori navode prisustvo EDB kod Balmerovih linija u mikrotalasnom pražnjenju u smeši Ar–H₂ [1.26] i linije atomskog vodonika koje su detektovali u mikrotalasnom pražnjenju u He–H₂ smeši u vakuum–ultraljubičastom (VUV) delu spektra [1.43]. Autori takođe smatraju da se ovim potvrđuje njihova teza o postojanju energijskih nivoa ispod osnovnog stanja atoma vodonika [1.43].

Kritička analiza ovog modela se može naći u referenci [1.44] dok su profili H_α bez EDB u mikrotalasno indukovanim pražnjenjima dati u [1.40–1.42]. Ozbiljne kritike eksperimentalnih rezultata Milsa i saradnika su dati u [1.45] dok se odgovori na njih mogu naći u [1.46]. Pomenimo ovde, u korist Modela sudara, eksperiment u kojem je pokazano da se spektralni pomeraj EDB profila spektralne linije menja sa promenom smera električnog polja u HCGD, v. sl. 9 u [1.7]. Promena pomeraja sa električnim poljem može se isključivo objasniti Modelom sudara. Takođe, vodonikove linije u VUV spektralnoj oblasti, otkrivene u [1.43] nisu mogle biti detektovane pomoću korišćenog

monohromatora, v. ref. [1.47]. Na osnovu ovih argumenata, smatramo da je model rezonantnog transfera neadekvatan za analizu rezultata naših eksperimentalnih merenja.

Pomenimo i druge mehanizme Doplerovog širenja u pražnjenju na sniženom pritisku sa kojima se objašnjavaju ostale komponente profila Balmerove linije, v. [1.48]. Radi jasnijeg prikaza, na slici 1.4.1 je prikazan profil H_α snimljen pomoću monohromatora–fotomultiplikatora u pražnjenju sa šupljom katodom fitovan sa tri Gausove funkcije. Najuži deo profila Balmerove linije predstavlja zbir više profila koji su posledica emisije ekscitovanih termalizovanih atoma vodonika H^* nastalih u procesu disocijativne ekscitacije H_2 indukovane elektronskim sudarom. Procesu disocijativne ekscitacije prethodi elektronska ekscitacija H_2 u više Ridbergovih stanja H_2^* [1.48, 1.49], koja zatim disosuju na sledeći način:



gde je E_k energija, u opsegu 0.5–1 eV, koja se prenosi na fragmente, pa je kinetička energija svakog H atoma između 0.25 i 0.5 eV [1.49, 1.50]. Energija praga za reakciju (1.4.7) je (17.0 ± 0.2) eV [1.51]. Spektralna rezolucija monohromatora i sistema detekcije korišćenih kod istraživanja profila vodonikovih linija u gasnim pražnjenjima je niska za analizu najužeg profila linije, pa je iz tog razloga detektovan samo jedan Gausov profil. Ukoliko se obavi dekonvolucija instrumentalnog profila, čija poluširina odgovara poluširini profila usled termalizovanih atoma, preostala poluširina bi bila povezana sa procesom disocijativne ekscitacije.

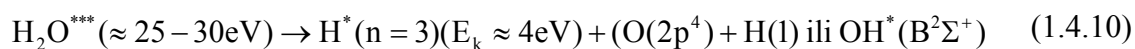
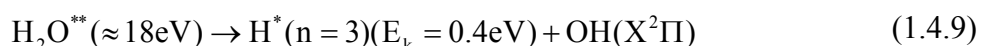
Širi, središnji deo profila spektralne linije je u većini slučajeva povezan sa procesom disocijativne jonizacije H_2 kroz više reakcija sledećeg tipa:



gde je E_k energija koja se prenosi na fragmente i jednaka je (5.5 ± 1) eV i (8 ± 1) eV, respektivno [1.49]. Energija praga za reakciju (1.4.8) je između 25 i 30 eV [1.49, 1.51]. Kouči (Kouchi) i saradnici su istraživali proces disocijativne ekscitacije molekula vodene pare usled sudara sa snopom elektrona koristeći rezultate merenja proširenog profila H_α [1.52]. Profil H_α se sastojao iz uže i šire komponente što nam ukazuje na

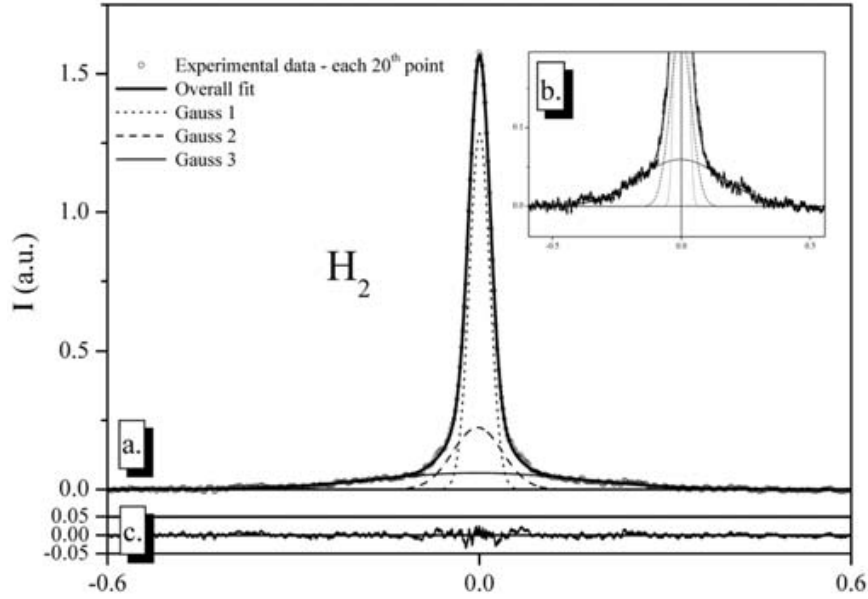
postojanje dva kanala koji vode ka stvaranju ekscitovanih atoma vodonika $H^*(n=3)$. Za užu komponentu srednja vrednost kinetičke energije $H^*(n=3)$ atoma je (0.4 ± 0.2) eV dok je za širu komponentu (4 ± 1) eV.

Autori su takođe analizirali brojne disocijativne procese odgovorne za nastanak $H^*(n=3)$ atoma, v. tabelu 1.4.1, i odabrali dva koja su odgovorna za užu i širu komponentu profila:



Vrednosti u zagradama kod H_2O^{**} i H_2O^{***} predstavljaju njihove unutrašnje energije. S obzirom da je prvi adijabatski potencijal molekula vode 12.6 eV [1.53], H_2O^{**} i H_2O^{***} predstavljaju superekscitovana stanja.

Detaljnija istraživanja interakcije elektronskog snopa sa molekulima H_2O su pokazala da postoje tri, a verovatno i četiri glavna procesa odgovorna za formiranje ekscitovanih atoma vodonika u vodenoj pari [1.54], v. sl. 1.4.2. U ovom istraživanju je, pomoću Fabry–Perot interferometra, snimljen profil H_β pri različitim energijama elektrona. Najuža komponenta H_β ima maksimum raspodele translacione energije na 0.5 eV sa energijom praga za elektronske sudare oko 18.7 eV. Ova komponenta nastaje ekscitacijom na Ridbergova stanja grupisana oko B^2B_2 stanja molekula H_2O i sukcesivnom disocijacijom preko odbojnih Ridbergovih stanja prema 2B_1 stanju H_2O^+ jona, v. sl. 1.4.2. Druga komponenta ima maksimum raspodele translacione energije na oko 4 eV sa energijom praga za elektronske sudare na približno 25.5 eV. U ovoj energijskoj oblasti se nalazi $^2B_1(3a_2)^{-1}(1b_1)^{-1}(4a_1)^1$ stanje H_2O^+ jona kao i dvostruko pobuđena Ridbergova stanja grupisana oko njega.

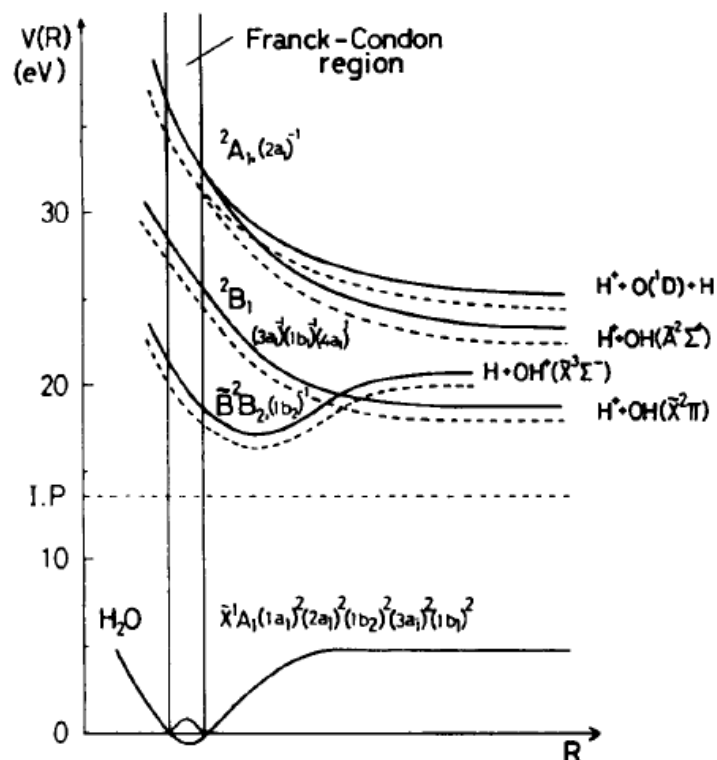


Slika 1.4.1 (a) Profil $H\alpha$ snimljen na osi HCGD u čistom vodoniku i najbolji fit sa tri Gausove funkcije; (b) uvećani prikaz EDB komponente $H\alpha$; (c) ostatak pri fitovanju. Eksperimentalni uslovi: Cu katoda, prednja anoda, $p = 2$ mbar, $I = 90$ mA, $U = 440$ V. [1.7]

Tabela 1.4.1 Disocijativni procesi odgovorni za nastanak H^* ($n = 3$) atoma iz H_2O . ME – minimalna energija procesa, RE – oslobođena kinetička energija, NC – uža komponenta profila, BC – šira komponenta profila, IE – unutrašnja energija (RE+ME) Ova tabela je rekonstrukcija tabele iz [1.52].

Disocijativni proces	Mod simetrije	ME (eV)	RE (eV)		IE (eV)	
			NC	BC	NC	BC
(1) $H^*(3) + OH(X^2\Pi)$	C_{ooV}	17.2	0.4	4	18	21
(2) $H^*(3) + OH^*(A^2\Sigma^+)$	C_{ooV}	21.2	0.4	4	22	25
(3) $H^*(3) + OH^*(B^2\Sigma^+)$	C_{ooV}	25.7	0.4	4	26	30
(4) $H^*(3) + O(2p^4, ^3P) + H(1)$	C_S	21.5	0.4	4	22	26
(4') $H^*(3) + O(2p^4, ^3P) + H(1)$	C_{2V}	21.5	0.8	8	22	30
(5) $H^*(3) + O(2p^4, ^1D) + H(1)$	C_S	23.5	0.4	4	24	28
(5') $H^*(3) + O(2p^4, ^1D) + H(1)$	C_{2V}	23.5	0.8	8	24	32
(6) $H^*(3) + O(2p^4, ^1S) + H(1)$	C_S	25.7	0.4	4	26	30
(6') $H^*(3) + O(2p^4, ^1S) + H(1)$	C_{2V}	25.7	0.8	8	27	34
(7) $H^*(3) + OH^+(X^3\Sigma^-) + e^-$	C_{ooV}	30.4	0.4	4	31	34
(8) $H^*(3) + O(2p^4, ^3P) + H^+ + e^-$	C_S	35.1	0.4	4	36	39
(8') $H^*(3) + O(2p^4, ^3P) + H^+ + e^-$	C_{2V}	35.1	0.8	8	36	43
(9) $H^*(3) + O^+(2p^3, ^4S) + H(1) + e^-$	C_S	35.1	0.4	4	36	39
(9') $H^*(3) + O^+(2p^3, ^4S) + H(1) + e^-$	C_{2V}	35.1	0.8	8	36	43

Kod sudara sa elektronima većih energija, javlja se i treća komponenta sa maksimumom raspodele translacione energije na 2 eV i energijom praga oko 31.3 eV. To ukazuje da disocijativna ekscitacija preko Ridbergovih stanja grupisanih oko trećeg jonizacionog stanja ${}^2A_1(2a_1)^{-1} H_2O^+$ jona, predstavlja glavni izvor ove komponente jer je jonizacioni potencijal 2A_1 stanja 32.2 eV. Čini se da postoji i četvrta komponenta u oblasti 6–8 eV, sa energijom praga za sudare od 38.9 eV [1.54].



Slika 1.4.2 Shematski dijagram potencijalnih energija H_2O i fragmenata disocijacije. Pune linije predstavljaju energije H_2O^+ a isprekidane linije potencijalne energije Ridbergovih stanja [1.54].

1.5 Opis eksperimenta

Izgled cevi za pražnjenje sa šupljom katodom je prikazan na slici 1.5.1. Cev je konstruisana u Laboratoriji za spektroskopiju električnih gasnih pražnjenja na Fizičkom Fakultetu. Raspored elektroda odgovara cevi ranije opisanoj u [1.7].

Katoda (1) je izrađena od nerđajućeg čelika (eng. stainless steel, SS) ili bakra (Cu). Anode (2) su izrađene od molibdena (Mo) i postavljene su simetrično u odnosu na

katodu na rastojanju od 7 mm. Katode imaju unutrašnji prečnik $d = 6$ mm, dužinu $h = 100$ mm i debljinu zida 1 mm dok su anode prstenastog oblika unutrašnjeg prečnika $d = 15$ mm i dužine $h = 5$ mm.

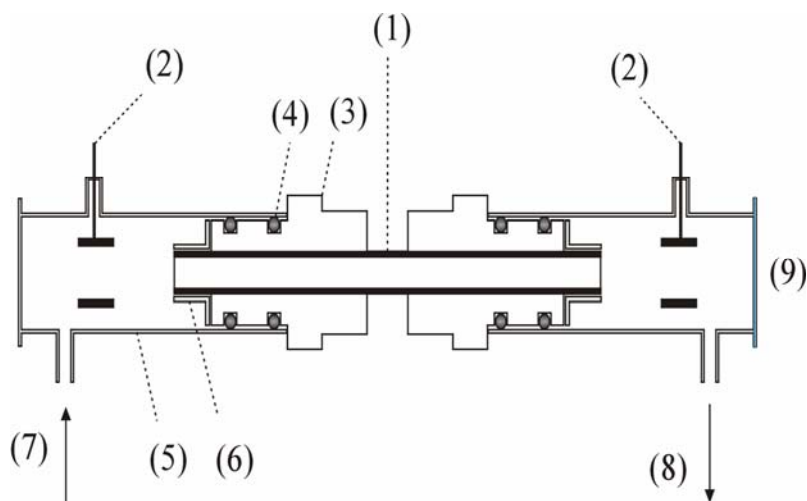
Katoda je provučena kroz mesingane korpuse (3) na kojima se nalaze ukopani kanali za postavljanje zaptivnih prstenova (4). Mesingani korpusi se nalaze na jednakim rastojanjima od krajeva katode. Zaptivni prstenovi omogućavaju jednostavno postavljanje i skidanje staklenih delova cevi (5) na korpus. Čeone površine katode su pokrivene izolacijom od teflona (6). Na staklenim cevima se nalaze otvori za dovod radnog gasa (7) i za ispumpavanje cevi (8). Na krajevima staklenih cevi su zalepljeni prozori koji omogućavaju posmatranje pražnjenja duž slobodne optičke ose. Prozor koji se nalazi bliže ulaznoj pukotini spektrografa je izrađen od kvarcnog stakla (9).

Šema postavke eksperimenta je prikazana na slici 1.5.2. Radni gas u pražnjenju sa šupljom katodom je vodena para i smeša vodene pare i argona. Kao generator vodene pare korišćen je stakleni balon sa tri otvora: otvorom za ispumpavanje, otvorom za izlaz pare i otvorom za dovod destilovane vode, v. sl. 1.5.2. Balon se nalazi u posudi sa vodom koji se termostatira na 30°C . Pre uvođenja destilovane vode, balon se ispumpava. Za ispumpavanje cevi za pražnjenje i balona sa destilovanom vodom, korišćena je vakuum pumpa za vodenu paru Boc Edwards XDS 5c (brzina ispumpavanja $5\text{ m}^3/\text{h}$). Regulacija protoka vodene pare se vrši pomoću ventila koji se nalazi na izlazu generatora pare. Dodatna redukcija protoka vodene pare u sistemu je ostvarena pomoću metalne kapilare (K) unutrašnjeg prečnika 0.5 mm i dužine 26 mm koja je postavljena između generatora vodene pare i cevi za pražnjenje, v. sl. 1.5.2. Kapacitivni merač pritiska, MKS Baratron 622A (opseg 0 do 100 mbar), je korišćen za merenje pritiska i postavljen je blizu otvora za dovod gasa kod cevi za pražnjenje. Pritisak radnog gasa u cevi za pražnjenje je regulisan pomoću igličastog ventila (IV).

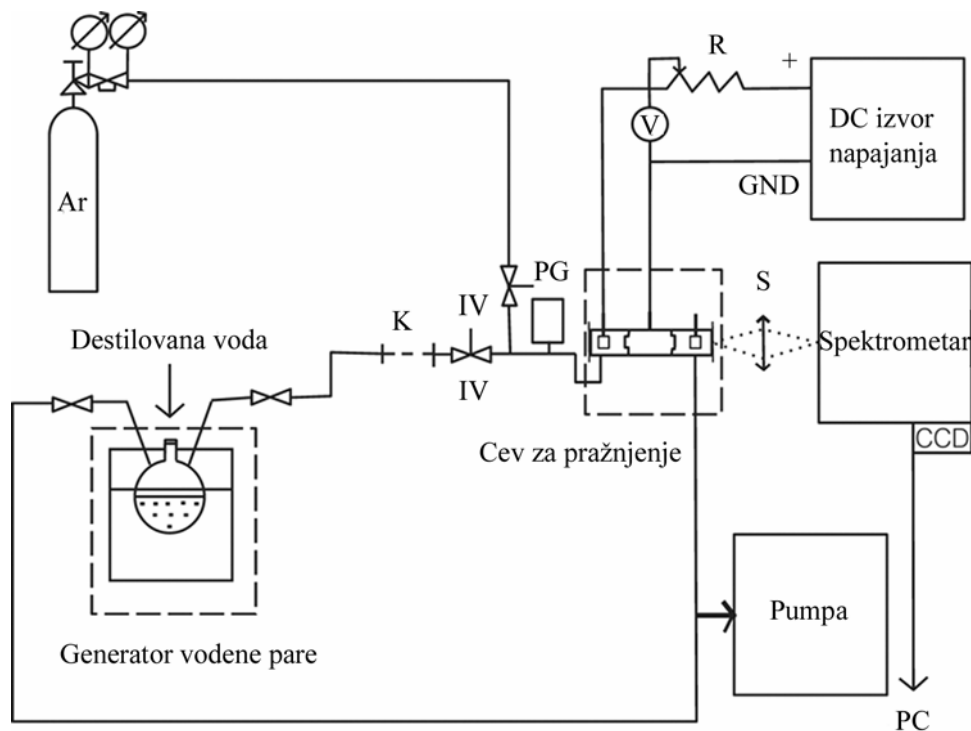
Uspostavljanje i održavanje električnog pražnjenja u režimu strujnog ograničenja, je realizovano stabilisanim izvorom jednosmernog napona firme KEPCO (0–2 kV, 0–100 mA). U rednoj vezi sa izvorom napajanja i pražnjenjem vezan je balastni otpor od $5\text{ k}\Omega$. Tokom rada, šuplja katoda je hlađena ventilatorom (120 mm prečnik, AC 220V/17 W) postavljenog na 70 mm od cevi za pražnjenje. Pražnjenje se uspostavlja između uzemljene katode i zadnje anode. U vodenoj pari i u smeši vodena para – argon, pražnjenje je zauzimalo celokupnu zapreminu katode.

Zračenje iz izvora pražnjenja se projektuje ahromatskim kvarcnim sabirnim sočivom žižne daljine 75.8 mm, u razmeri 1:1, na ulaznu pukotinu spektrometra PGS 2 firme Carl Zeiss. Spektrometar je Ebertovog tipa fokalne dužine 2 m sa optičkom rešetkom sa 651 zarezu po milimetru, koja ima maksimalnu reflektivnost na 500 nm. Recipročna linearna disperzija u prvom difrakcionom redu je 0.74 nm/mm. Signal se na izlazu spektrografa detektuje pomoću linijske CCD kamere sa detektorom Toshiba TCD1304USB (3648 kanala, širina kanala 8 μm). Instrumentalni profil je blizak Gausu sa poluširinom od 0.016 nm kada se radi u prvom redu difrakcione rešetke. Merenje intenziteta Balmer linije H_{β} je ostvareno pomeranjem sočiva duž prave normalne na osu pražnjenja, u koracima od po 0.25 mm.

Istraživanje tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom u vodenoj pari je obavljeno pri sledećim eksperimentalnim uslovima: pritisak 0.75 mbar, protok 160 cm^3/min , struja 60 mA i radni napon 347–378 V za SS katodu i 327 V za Cu katodu. Istraživanje HCGD u mešavini vodena para–argon (22% argona po zapremini) je realizovano pri sledećim eksperimentalnim uslovima: pritisak 0.94 mbar, protok 210 cm^3/min , struja 60 mA i radni napon 348 V za SS i 316–325 V za Cu katodu.



Slika 1.5.1. Izgled cevi za pražnjenje sa šupljom katodom. (1) katoda, (2) anoda, (3) mesingani korpus, (4) zaptivni prstenovi, (5) staklena cev, (6) izolacija od teflona, (7) otvor za upuštanje radnog gasa, (8) otvor za vakuumiranje, (9) kvarcni prozor.

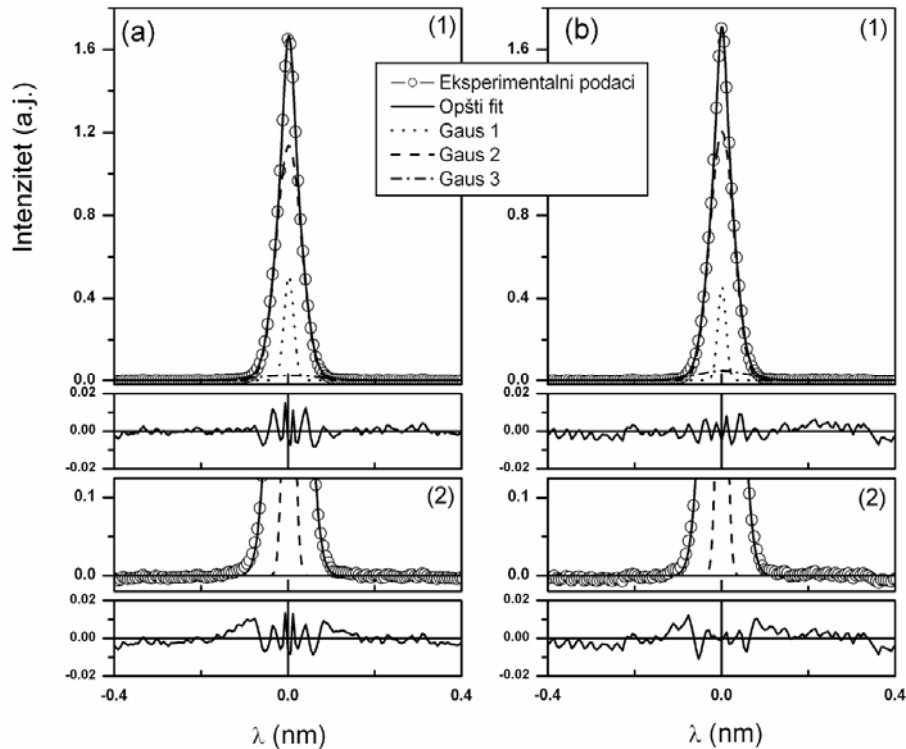


Slika 1.5.2. Postavka eksperimenta: K–metalna kapilara, IV–igličasti ventil, PG–kapacitivni merač pritiska, R–balastni otpor, S–ahromatsko sočivo.

1.6 Rezultati istraživanja tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom

1.6.1 Tinjavo pražnjenje u vodenoj pari

Imajući u vidu verovatno prisustvo samoapsorpcije na profilu H_{α} , za analizu profila Balmerovih linija je odabrana H_{β} . U našem slučaju, oblik profila H_{β} je identičan profilu H_{γ} ali sa boljim odnosom signal–šum. Tipični profili H_{β} u pražnjenju sa SS i Cu katodom fitovani sa tri Gausove funkcije su predstavljeni na slici 1.6.1.1. Kod oba profila je prikazan i ostatak pri fitovanju eksperimentalnog profila spektralne linije.

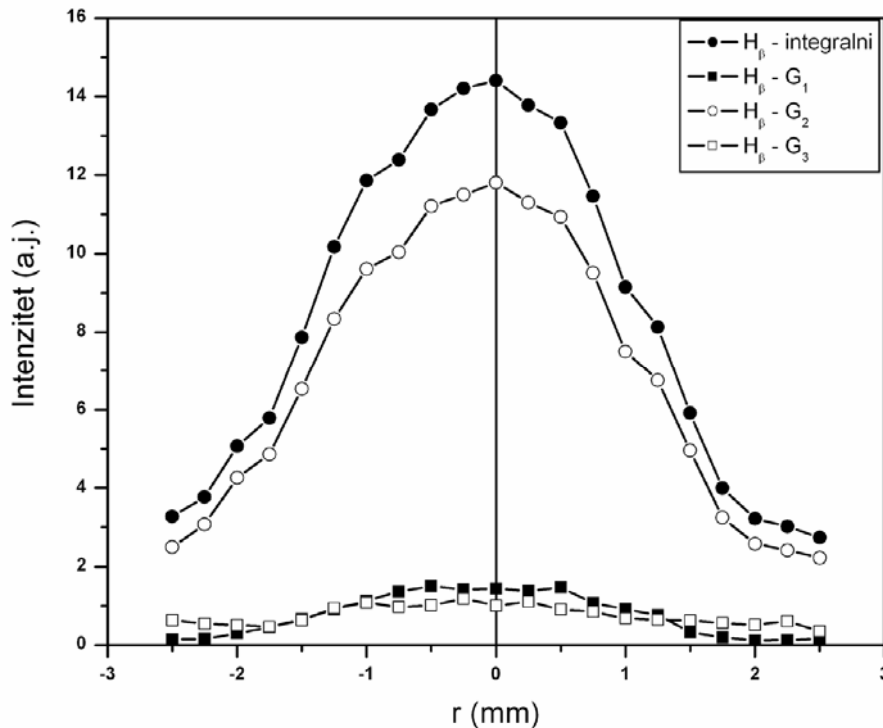


Slika 1.6.1.1. Profil H_{β} snimljen na osi HCGD u vodenoj pari. Profil spektralne linije je normalizovan na jediničnu površinu. (a) Najbolji fit sa tri (1) i sa dve Gausove funkcije (2) sa prikazanim ostatkom pri fitovanju u pražnjenju sa SS katodom; $U = 378$ V. (b) Najbolji fit sa tri (1) i sa dve Gausove funkcije (2) sa prikazanim ostatkom pri fitovanju u pražnjenju sa Cu katodom; $U = 327$ V. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.75$ mbar, $I = 60$ mA, protok gasa 160 sccm.

Procedura fitovanja spektralne linije je primenjena u opsegu ± 0.6 nm od maksimuma H_{β} . Taj opseg je približno jednak vrednosti od tri poluširine – širine na polovini maksimuma (eng. Full Width at Half Maximum, FWHM) najšireg Gausovog profila. U istom opsegu je i srednja vrednost intenziteta bazne linije postavljena na nulu. Da bi ilustrovali razliku u proceduri fitovanja sa dve i sa tri Gausove funkcije, u donjem delu slike 1.6.1.1 su prikazani najbolji fit sa dve Gausove funkcije i ostatak pri fitovanju. Očevidno je da fit sa tri Gausova profila bolje opisuje eksperimentalni profil.

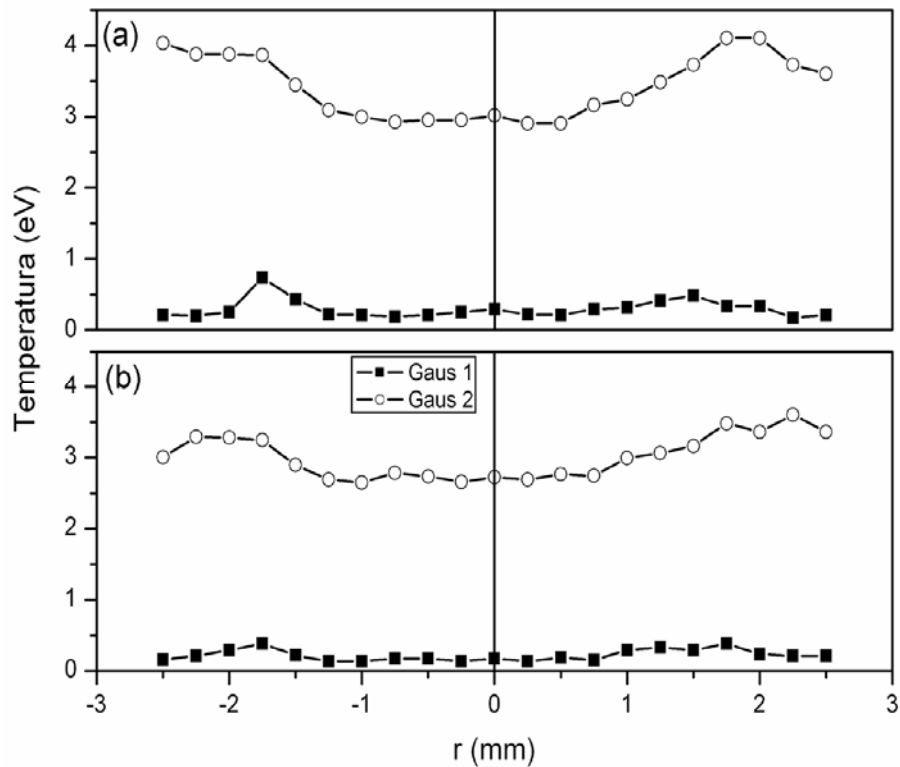
Iako je doprinos intenziteta najšireg Gausovog profila ukupnom intenzitetu linije od 5–10%, njegovim uključivanjem u proceduru fitovanja se poboljšava kvalitet fita i smanjuje ostatak. Fitovanje Balmerove linije sa tri Gausova profila je u skladu sa prethodnim istraživanjima tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom od nerđajućeg čelika

i od bakra u vodoniku, deuterijumu i smešama vodonika sa inertnim gasom, v. slike 2–7 i tabele 1 i 2 u [1.7]. Ovaj postupak nije moguće primeniti kod izvora sa RF pobudom [1.55] gde, pri kontinualnom protoku vodene pare EDB komponenta nije prisutna, v. diskusiju u podpoglavlju 1.4.



Slika 1.6.1.2. Radijalna raspodela intenziteta H_β i intenziteta Gausovih profila fita G_i ($i = 1,2,3$) u tinjavom pražnjenju sa Cu katodom u vodenoj pari. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.75$ mbar, $I = 60$ mA, $U = 327$ V, protok gasa 160 sccm.

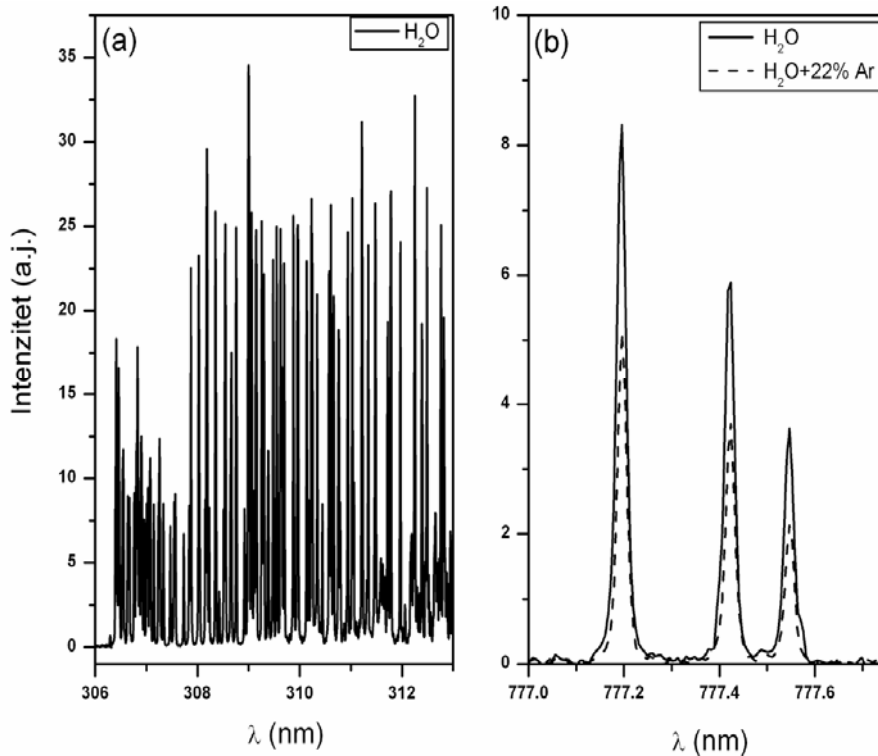
Potrebno je naglasiti da oblik profila najšire komponente Balmerove linije brzih vodonikovih atoma predstavlja rezultat složene raspodele brzine i ugla kretanja ekscitovanih vodonikovih atoma pre i posle interakcije sa katodom. Stoga, oblik profila najšire komponente ne podrazumeva *a priori* Gausovu funkciju raspodele pa nije moguće uspostaviti direktnu vezu između temperature ekscitovanih atoma i izmerene poluširine spektralne linije. S druge strane, fitovanje eksperimentalnih profila linija Gausovom funkcijom daje dobro slaganje sa eksperimentalnim profilima, v. npr. [1.5].



Slika 1.6.1.3 Radijalne raspodele temperatura ekscitovanih vodonikovih atoma određenih iz Gausovih profila 1 i 2 u pražnjenju u vodenoj pari: (a) SS katoda, $U = 378$ V i (b) Cu katoda, $U = 327$ V. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.75$ mbar, $I = 60$ mA, protok gasa 160 sccm.

Radijalna raspodela intenziteta H_{β} i radijalne raspodele intenziteta Gausovih profila 1, 2 i 3, G_i ($i = 1,2,3$), su prikazane na slici 1.6.1.2, dok su radijalne raspodele "temperatura" ekscitovanih atoma određene iz poluširina Gausovih profila 1 i 2 date na slici 1.6.1.3. Na slici 1.6.1.3 se zapaža postojanje dve Doplerove temperature kao što se može očekivati na osnovu rezultata istraživanja interakcije snopa elektrona sa vodenom parom [1.52, 1.54]. Temperature ekscitovanih vodonikovih atoma ispod 0.5 eV predstavljaju rezultat disocijativne ekscitacije H_2O , dok su temperature u opsegu 3–4 eV rezultat procesa disocijativne jonizacije, videti podpoglavlje 1.4. Rast temperature ekscitovanih atoma određenih iz Gausovih profila 1 i 2 prema zidu šuplje katode je povezan sa radijalnom raspodelom električnog polja [1.56] koje ima najveću vrednost na zidu a najmanju vrednost na osi šuplje katode. Elektroni se ubrzavaju prema osi šuplje katode, i na tom putu ekscituju vodonikove atome u procesima disocijacije i jonizacije molekula vodene pare, v. podpoglavlje 1.4. Kod ovih, kao i kod drugih

sudarnih procesa [1.52, 1.54, 1.57], energija elektrona kao i energija produkata reakcija u vodenoj pari koje uključuju ekscitovane atome vodonika opada prema osi šuplje katode. Ovo objašnjenje procesa predstavlja uprošćeni prikaz s obzirom na to da u šupljoj katodi elektroni osciluju između zidova katode. Detaljniji opis pražnjenja sa šupljom katodom je dat u podpoglavlju 1.3.



Slika 1.6.1.4. (a) OH traka u spektralnoj oblasti 306–313 nm ($A-X$ prelaz) u pražnjenju sa vodenom parom i (b) $O I 3p^5P-3s^5S^0$ multiplet na 777.4 nm u pražnjenju sa vodenom parom i u smeši vodena para–argon. Eksperimentalni uslovi u pražnjenju u H_2O : SS katoda, $p = 0.75$ mbar, $I = 60$ mA, $U = 378$ V, protok gasa 160 sccm. Eksperimentalni uslovi u pražnjenju u H_2O –Ar smeši: $p = 0.94$ mbar, $I = 60$ mA, $U = 348$ V, protok gasa 210 sccm.

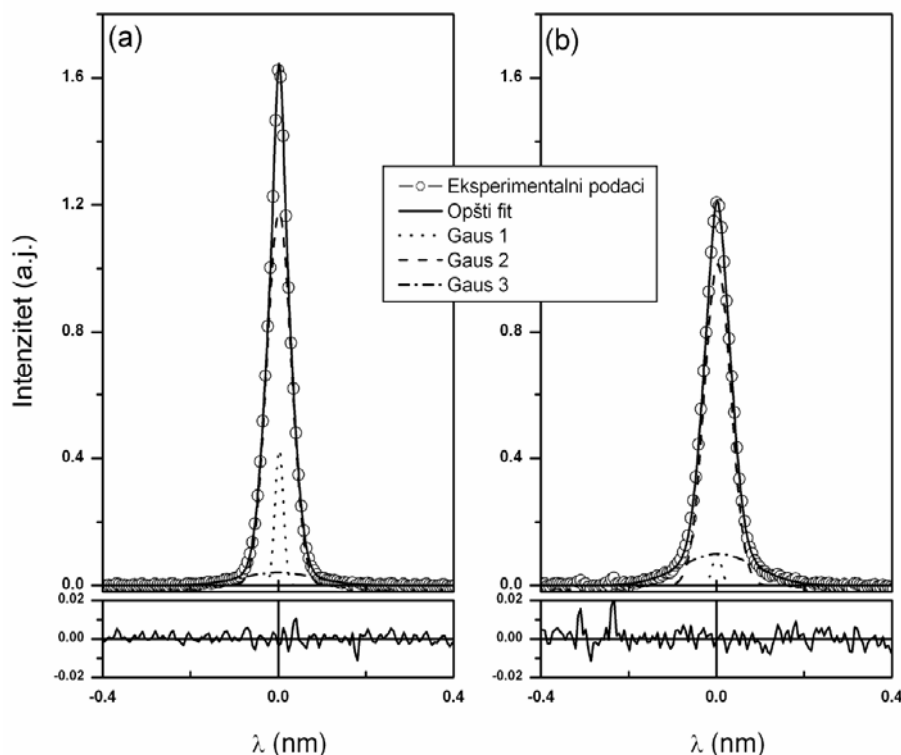
Temperature dobijene iz Gausovog profila 3 su, u okviru greške merenja, konstantne duž radijusa šuplje katode, videti [1.5, 1.33]. Ukoliko se imaju u vidu vrednosti temperature od 22 eV i od 13 eV izmerene sa SS i Cu katodom, respektivno, onda je to dodatna potvrda o prisustvu uticaja EDB na oblik Balmerove linije u pražnjenju. Razlike u vrednostima temperatura određenih iz EDB profila u HCGD sa SS

i Cu katodom biće diskutovane u podpoglavlju 1.6.2 kod analize rezultata istraživanja HCGD u H₂O–Ar smeši.

Na slici 1.6.1.4, prikazane su OH traka u spektralnoj oblasti 306–313 nm (A–X prelaz) i O I 3p⁵P–3s⁵S⁰ multiplet na 777.4 nm koji su snimljeni u HCGD sa SS katodom. Ovi spektri su dobar pokazatelj intenzivne fragmentacije molekula H₂O u pražnjenju sa vodenom parom. Zanimljivo je da relativni intenziteti unutar O I 3p⁵P–3s⁵S⁰ multipleta na slici 1.6.1.4b daju očekivane vrednosti u granicama od 3% greške u skladu sa odgovarajućim teorijskim jačinama linija [1.58]. Dodatak argona vodenoj pari obara intenzitete O I linija, ali se međusobni odnosi intenziteta linija unutar multipleta 3p⁵P–3s⁵S⁰ ne menjaju, videti sl. 1.6.1.4 b. Intenziteti linija unutar OH trake takođe imaju nižu vrednost u H₂O–Ar mešavini ali se traka i dalje može jasno detektovati zadržavajući istu strukturu, radi poređenja videti npr. [1.59].

1.6.2 Tinjavo pražnjenje u smeši vodena para–argon

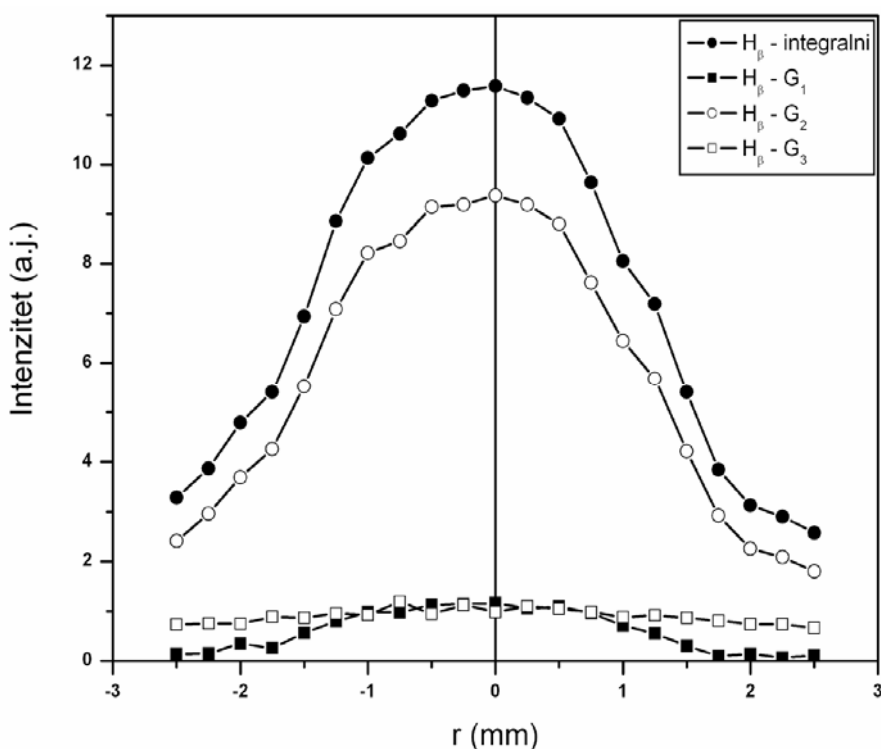
Tipični profili H_β snimljeni na osi i u blizini zida Cu katode su prikazani na slici 1.6.2.1a i 1.6.2.1b, respektivno. Kao i kod pražnjenja u vodenoj pari i u smeši vodena para–argon je neophodno primeniti tri Gausove funkcije za fit eksperimentalnih profila kako bi se na najbolji način opisala H_β. Radijalne raspodele integralnih intenziteta profila G_i (i = 1,2,3), koji su rezultat različitih procesa u HCGD, su prikazane na slici 1.6.2.2. Temperature, izračunate iz Gausovih profila 1 i 2 iz pražnjenja za SS i Cu katodom date su na slici 1.6.2.3. Dobijene vrednosti Doplerovih temperatura od ≈ 0.3 eV i ≈ 3 eV se na kvalitativan način slažu sa temperaturama određenim u istraživanju interakcije elektrona sa H₂O [1.52, 1.54]. Porast temperature vodonikovih atoma koje su dobijene iz komponenata G₁ i G₂ prema zidu šuplje katode, za oba katodna materijala, se objašnjava porastom električnog polja u istom pravcu [1.56].



Slika 1.6.2.1. Profil H_{β} snimljen u pražnjenju sa Cu katodom na osi (a) i u blizini zida šuplje katode (b) u mešavini H_2O –Ar opisan sa tri Gausove funkcije. Profil spektralne linije je normalizovan na jediničnu površinu. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.94$ mbar, $I = 60$ mA, $U = 316$ V, protok gasa 210 sccm.

Temperature, izvedene iz poluširine Gausovog profila 3 od 37.2 eV (SS katoda) i 28.2 eV (Cu katoda), kao i ravan oblik radijalne raspodele G_3 na slici 1.6.2.2 ukazuju na to da je Gausov profil 3 povezan sa EDB [1.7, 1.29, 1.33]. Pomenimo ovde da je iz ranijih istraživanja EDB u šupljoj katodi od SS u različitim Ar– H_2 smešama (0.5%–3.0% H_2 po zapremini) dobijeno $T_{EDB} = 36$ eV [1.5, 1.7, 1.29, 1.33] što je vrlo blisko vrednosti od 37.2 eV u H_2O –Ar (22% argona). Raniji rezultati iz pražnjenja sa katodom od bakra su pokazali da je $T_{EDB} \approx 42$ eV [1.7], što je značajno veće od 28.2 eV iz našeg eksperimenta. Takođe, izračunate vrednosti T_{EDB} sa Cu katodom su za 16% veće od vrednosti T_{EDB} sa SS katodom [1.7], dok je u našim merenjima u H_2O –Ar smeši temperatura sa SS katodom za 32% veća. Kod temperature određene iz EDB profila iz pražnjenja u vodenoj pari, koja su data u poglavlju 1.6.1, javlja se ista situacija, tj. T_{EDB} iz pražnjenja sa SS katodom je za 29% veća od T_{EDB} iz pražnjenja sa Cu katodom. S druge strane, niža temperatura iz pražnjenja sa Cu katodom u H_2O –Ar smeši u odnosu

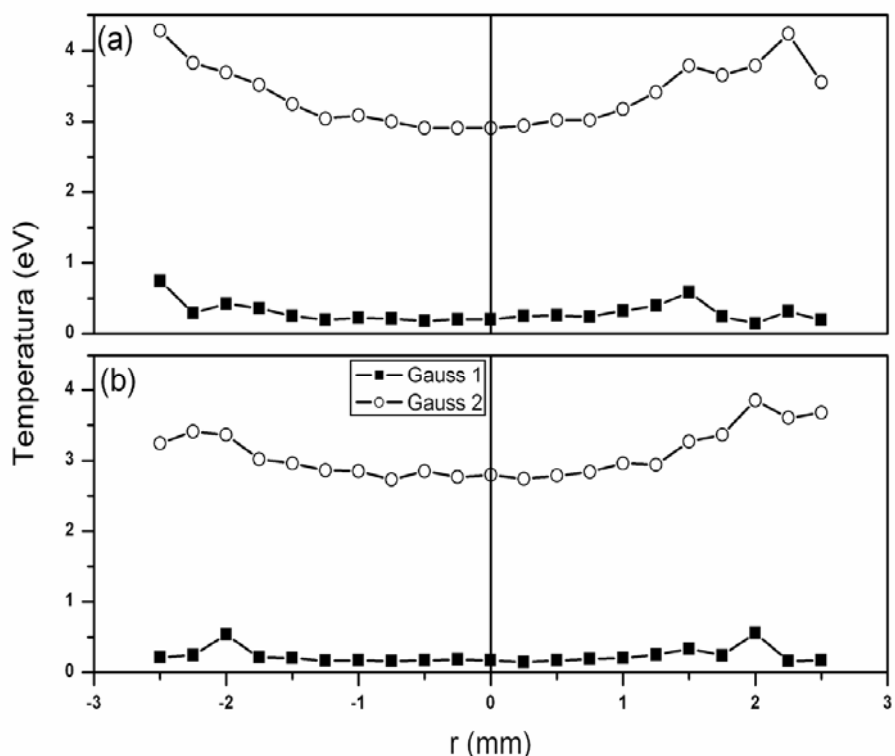
na temperaturu iz pražnjenja u Ar–H₂ smeši nije posledica razlike u radnom naponu između elektroda s obzirom da je ta razlika svega par procenata, uporedi podatke iz tabele 2 iz [1.7]. To znači da prisustvo vodene pare umesto vodonika u HCGD sa Cu katodom ne menja sekundarnu emisiju elektrona sa površine bakarne katode. Ipak, energija (T_{EDB}) i doprinos brzih ekscitovanih atoma vodonika H* integralnom intenzitetu linije su se značajno smanjili, uporediti doprinose Gausovog profila 3 intenzitetu Balmerove linije u tabeli 2 ($\approx 95\%$) u [1.7] i $\approx 8\%$ u našem merenju, v. sliku 1.6.2.2.



Slika 1.6.2.2. Radijalna raspodela intenziteta H_{β} i intenziteta Gausovih profila fita G_i ($i = 1, 2, 3$) u tinjavom pražnjenju sa Cu katodom u H₂O–Ar smeši. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.94$ mbar, $I = 60$ mA, $U = 316$ V, protok gasa 210 sccm.

Poreklo H* u smešama argona sa vodonikom je povezano sa dominantnom ulogom H₃⁺ jona, v. reakcije (1.4.4a), (1.4.4b), (1.4.5a) i (1.4.5b) iz podpoglavlja 1.4. U smeši argon–vodena para, mogu se očekivati iste reakcije s obzirom da molekul H₂ nastaje kao produkt sudara elektron–vodena para, kao i sudara produkata disocijacije u gasnom pražnjenju, v. reakcije 1.4.6a–1.4.6n. Može se pretpostaviti da H₃⁺ joni, kao i

produkti nastali iz sudara H_3^+ jona sa nosećim gasom u pražnjenju u H_2O-Ar imaju manju vrednost energijskog koeficijenta refleksije R_E sa površine bakra. Jedan od produkata disocijacije vodene pare je i atom kiseonika, v. tabelu 2 u [1.39, 1.52], koji je prisutan i u našim eksperimentalnim uslovima, v. sliku 1.6.1.4b. Za razliku od nerđajućeg čelika, atomi kiseonika stvaraju okside na površini bakra, čime se značajno smanjuju i čestični R_N i energijski koeficijent refleksije R_E .



Slika 1.6.2.3. Radijalne raspodele temperatura ekscitovanih vodonikovih atoma određenih iz Gausovih profila 1 i 2 u pražnjenju u H_2O-Ar : (a) SS katoda, $U = 348 V$ i (b) Cu katoda, $U = 316 V$. Eksperimentalni uslovi: $p = 0.94 mbar$, $I = 60 mA$, $U = 316 V$, protok gasa 210 sccm.

Da bi dokazali ovu pretpostavku proračunali smo koeficijente refleksije koristeći formule (A1) i (A16) iz [1.60] a rezultati su predstavljeni u tabelama 1.6.2.1 i 1.6.2.2. Iz tabele 1.6.2.1, može se jasno videti da formiranje oksida bakra smanjuje oba koeficijenta refleksije, R_N i R_E . Poređenjem rezultata iz tabele 1.6.2.1 sa eksperimentalnim rezultatima našeg istraživanja, dolazimo do zaključka da se CuO formira na površini šuplje katode od bakra. Smanjenje koeficijenta raspršivanja bakra,

eksperimentalno detektovanog merenjem intenziteta Cu I 327.9 nm spektralne linije u prisustvu vodene pare ide u prilog tezi o formiranju oksida na površini bakra, v. npr. [1.61]. Na sličan način se može objasniti smanjenje T_{EDB} u pražnjenju sa SS katodom u vodenoj pari. Temperatura iz EDB profila se smanji sa 44 eV u čistom vodoniku [1.7], na 22 eV u vodenoj pari pri istim uslovima pražnjenja. Objašnjenje se može naći u pojavi oksidnih slojeva, v. tabelu 1.6.2.2, koji se efikasnim raspršivanjem od strane argona odstranjuju sa površine SS u smeši vodena para–argon. Treba reći da su oksidi bakra otporniji na raspršivanje i taj efekat je uočljiv i u smeši argon–vodena para.

Tabela 1.6.2.1 Čestični koeficijent refleksije R_N i energijski koeficijent refleksije R_E u zavisnosti od energije H^+ jona za čist bakar i okside bakra izračunati korišćenjem formula (A1) i (A16) predstavljenih u [1.60].

Energija H^+ jona (eV)	Cu		Cu ₂ O		CuO	
	R_N	R_E	R_N	R_E	R_N	R_E
50	0.53	0.34	0.46	0.28	0.42	0.25
100	0.49	0.29	0.42	0.24	0.39	0.21
150	0.46	0.26	0.39	0.21	0.36	0.19
200	0.43	0.24	0.37	0.19	0.34	0.17

Tabela 1.6.2.2 Čestični koeficijent refleksije R_N i energijski koeficijent refleksije R_E u zavisnosti od energije H^+ jona za čisto gvožđe i okside gvožđa izračunati korišćenjem formula (A1) i (A16) predstavljenih u [1.60].

Energija H^+ jona (eV)	Fe		FeO		Fe ₂ O ₃	
	R_N	R_E	R_N	R_E	R_N	R_E
50	0.53	0.33	0.42	0.25	0.40	0.23
100	0.48	0.28	0.38	0.21	0.36	0.19
150	0.45	0.25	0.35	0.18	0.33	0.17
200	0.43	0.23	0.34	0.17	0.32	0.15

Rezultati dijagnostike tinjavog pražnjenja sa šupljom katodom od bakra i nerđajućeg čelika u vodenoj pari i smeši vodena para–argon su prezentovani i diskutovani u ovom poglavlju teze. Prvi put je u pražnjenju u vodenoj pari detektovano eksepivno Doplerovo širenje Balmerove linije vodonika čije se poreklo razlikuje od slučaja kada je radni gas čist vodonik. Pokazano je da se anomalno prošireni profil

Balmerove linije vodonika H_{β} može koristiti za detekciju oksidnog sloja na površini katode. To se ostvaruje metodom koji podrazumeva fitovanje Balmerove linije H_{β} sa tri nepomerena Gausova profila, merenje poluširine Gausovog profila koji opisuje eksepzivno širenje i njegovog doprinosa intenzitetu H_{β} . Ovaj metod se može koristiti i za katode od drugih metala ili legura metala.

2. ELEKTRODNO MIKROTALASNO PRAŽNJENJE

Mikrotalasno indukovana plazma se, kao izvor velikog broja neutralnih i naelektrisanih čestica, molekula i radikala, više od jednu deceniju primenjuje u nauci, industriji, medicini, v. npr. [2.1–2.5]. Osnovne karakteristike različitih tipova mikrotalasnih lansera i sistema za podešavanje impedanse su predstavljene u referenci [2.6].

Elektrodno mikrotalasno pražnjenje (EMP) je nehomogeno pražnjenje koje se formira na vrhu elektrode/antene duž koje se prostiru mikrotalasi. Dimenzije pražnjenja su manje od dimenzija komore u kojoj se elektroda nalazi. Ovaj tip mikrotalasnog pražnjenja pruža mogućnosti istraživanja i realizacije hemijskih procesa u plazmi, intenziviranje fizičko–hemijskih procesa u gasnoj fazi uključujući i procese sagorevanja, istraživanje interakcije plazme sa čvrstim telima itd. Jedna od glavnih karakteristika ovog tipa pražnjenja je odsustvo kontaminacije tretiranih površina i plazmene komore elektrodnim materijalom što ga čini pogodnim za depoziciju dijamantskih slojeva, nanotuba, metalnih filmova i dr.

2.1 Pojam elektrodnog mikrotalasnog pražnjenja (EMP)

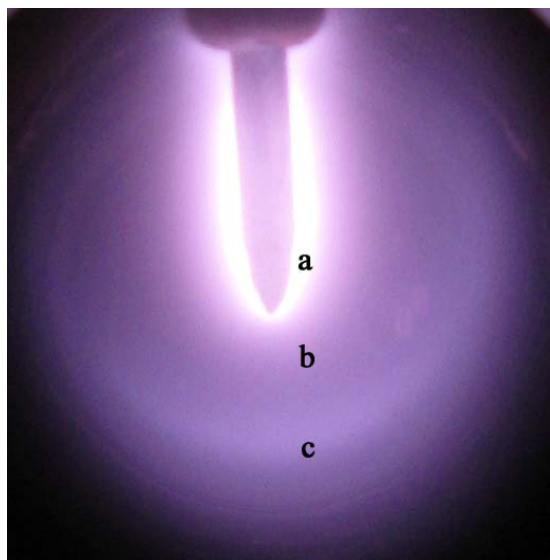
Nehomogena struktura EMP je glavno svojstvo koje ga izdvaja od ostalih tipova mikrotalasnih izvora plazme. EMP se sastoji iz: prielektrodne oblasti (a), plazmene lopte (b) i tamnog prostora (c), v. sl. 2.1.1.

Prielektrodna oblast predstavlja tanki sloj (1–3 mm) intenzivnog svetljenja u kojem je prisutno jako električno polje i koji pokriva sam vrh elektrode. To je oblast samostalnog pražnjenja sa gustinom elektrona koja prevazilazi kritičnu gustinu ($n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ za $f = 2.45 \text{ GHz}$) i to je tzv. *rezonantna oblast*. Uloga elektrode u nastajanju naelektrisanih čestica je mala, tj. γ –procesu povezani sa sekundarnom emisijom elektrona se mogu zanemariti. Pražnjenje je u α –režimu kod kojega su procesi zapreminske jonizacije (eng. bulk ionization) od suštinske važnosti.

Plazmena lopta okružuje prielektrodni sloj i predstavlja nesamostalno pražnjenje sa gustinom elektrona nižom od kritične gustine ($5 \times 10^9 - 3 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Gustina elektrona je približno konstantna duž cele oblasti. Jačina električnog polja se neznatno

menja duž plazmene lopte sa tipičnim vrednostima $E \sim 80\text{--}100$ V/cm. Tok naelektrisanih čestica je određen procesom ambipolarne difuzije. Dijametar plazmene lopte raste sa upadnom snagom a opada sa pritiskom.

Tamni prostor (eng. *afterglow*), okružuje plazmenu loptu i od iste je odvojen jasno definisanom granicom razdvojenog naelektrisanja. Sondna merenja su pokazala da u graničnoj oblasti postoji oštar pad koncentracije elektrona, čak i u difuzionom režimu pražnjenja koji je prisutan na većim pritiscima. Postojanje zone razdvojenog naelektrisanja u određenoj tački u prostoru je svojstvo *samoorganizacije* plazme, v. npr. [2.7–2.10].



Slika 2.1.1. Fotografija EMP u mešavini vodonika sa argonom ($H_2+5\%$ Ar) na pritisku od 1 mbar i upadnoj snazi od 250 W; a – prielektrodna oblast, b – plazmena lopta, c – tamni prostor.

Metode koje se primenjuju kod eksperimentalnog proučavanja EMP su: (i) Fotometrija u cilju proučavanja strukture pražnjenja; (ii) Dvojna sonda za određivanje lokalnih vrednosti temperature elektrona i gustine elektrona; (iii) Optička emisiona spektroskopija sa prostornom rezolucijom za određivanje koncentracije čestica u plazmi, gasne temperature, električnog polja itd. i (iv) Elektrodinamička merenja – određivanje apsorbovane snage u plazmi.

Za dijagnostiku i istraživanje fizičkih procesa u plazmi EMP najviše se koristi optička emisiona spektroskopija. Korišćenjem ove tehnike, uz pomoć odgovarajućeg

teorijskog modela, mogu se na adekvatan način opisati parametri plazme u različitim oblastima pražnjenja i definisati procesi u kojima učestvuju neutralne, ekscitovane i naelektrisane čestice u pražnjenju. Posebnu pažnju zauzima ispitivanje uticaja male količine dodatne primese nosećem gasu u pražnjenju. Ako direktna jonizacija predstavlja dominantan mehanizam nastajanja naelektrisanih čestica u pražnjenju, tada prisustvo primesa sa niskim jonizacionim potencijalom dovodi do smanjenja jačine električnog polja. U slučaju stepenaste jonizacije, moguće je ostvariti i povećanje i smanjenje jačine električnog polja. Ukoliko je prisutan Peningov mehanizam jonizacije molekula ili atoma primese od strane ekscitovanih čestica u pražnjenju, doći će do smanjenja jačine električnog polja. Molekuli primese koji učestvuju u procesima sudarne deaktivacije čestica (eng. quenching) u pražnjenju bez jonizacije, dovode do porasta jačine električnog polja.

Gasne smeše sa malim količinama dodatog gasa se koriste u dijagnostici plazme. Pomenimo metod odnosa relativnih intenziteta spektralnih linija tzv. aktinometrijski metod. Kod ovog metoda važi pretpostavka da male količine primese u gasnoj smeši ne menjaju osnovna svojstva plazme. Najčešće se u te svrhe kao dodatak koristi argon, u procentu ≤ 5 %. Ovim metodom je moguće izmeriti koncentracije atoma i radikala u plazmi, jačinu električnog polja itd. Neki od rezultata primene aktinometrijskog metoda kod EMP u gasnoj smeši vodonika sa argonom ($H_2+5\% Ar$) su sledeći [2.11]:

Aktinometrijskim metodom je određena jačina električnog polja i koncentracija elektrona u EMP. To je ostvareno rešavanjem homogene Bolcmanove jednačine u lokalnoj aproksimaciji koristeći merene relativne intenzitete spektralnih linija argona ($Ar I 763.5$ nm) i vodonika (H_α, H_β). Radijalne raspodele E (V/cm) i n_e (cm^{-3}) pri upadnoj snazi od 80 W i pritisku od 1 Torr su prikazane na slici 2.1.2. Odstupanje radijalnih raspodela parametara plazme dobijenih korišćenjem raspodela intenziteta H_α od raspodela iz H_β u prielektrodnoj oblasti, ukazuje da je navedeni metod primenjiv isključivo u oblasti plazmene lopte u kojoj je električno polje skoro uniformno i neznatno raste sa upadnom snagom. Kod rešavanja Bolcmanove jednačine uzeto je u obzir da se funkcija raspodele po energijama elektrona (eng. Electron Energy Distribution Function, EEDF) formira usled dejstva električnog polja na elektrone. Dobijenu energiju elektroni predaju u elastičnim sudarima sa teškim česticama i ekscitaciji rotacionih, vibracionih i elektronskih stanja tih čestica kao i njihovom

disocijacijom i jonizacijom. Recimo i to da je stepen disocijacije molekula vodonika u ovom tipu pražnjenja nizak ($< 2\%$).

Analizom ravnotežne jednačine vodonikovih atoma je pokazano da disocijacija direktnim elektronskim udarom predstavlja glavni mehanizam formiranja H atoma u EMP [2.12]:



gde su 2S i 2D dva najniža metastabilna stanja i dva rezonantna stanja, respektivno. Energija praga za ovu reakciju je 15 eV.

S druge strane, glavni proces gubitaka vodonikovih atoma iz pražnjenja jeste rekombinacija na površini elektrode. Karakteristično vreme za rekombinaciju zavisi od vremena difuzije atoma i vremena reakcije na površini elektrode. Analiza procesa u plazmi je pokazala da je ekscitacija direktnim sudarom sa elektronom glavni mehanizam emisije spektralnih linija argona i molekulskih traka H_2 u pražnjenju. Emisija H_α je povezana sa disocijativnom ekscitacijom H_2 u sudaru sa elektronom [2.12]:



Energija praga za ovu reakciju je 17 eV.

Treba reći i to da je energija praga direktne elektronske ekscitacije vodonikovih molekulskih traka 9–15 eV, dok za argonove atome ona iznosi 13.3 eV (za Ar I 696.5 nm). Procesi sa većom energijom praga su osetljiviji na promenu amplitude mikrotalasnog električnog polja, koja raste sa upadnom snagom. Ovo se može primetiti iz slike 2.1.3 na kojoj je prikazana promena intenziteta spektralnih linija i molekulskih traka sa apsorbovanom snagom.

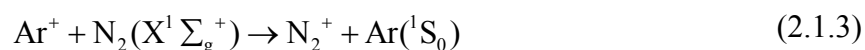
Uticao rezonantne oblasti na parametre EMP je znatno izraženiji na nižim vrednostima pritiska (0.5–1 Torr). To je utvrđeno na osnovu samousaglašene simulacije plazme u koaksijalnom sistemu u kvazi–statičkoj aproksimaciji [2.13]. Na pritisku od 3–4 Torr, pražnjenje dobija difuzioni karakter.

Da bi istražili uticaj stepenaste jonizacije i asocijativnih procesa koji uključuju ekscitovane čestice na strukturu i fizička svojstva EMP, potrebno je prvo ispitati i analizirati EMP u azotu bez primesa. U prielektrodnom sloju pražnjenja u azotu, električno polje je snažno pa su u toj oblasti dominantni procesi prouzrokovani direktnim elektronskim udarom. U plazmenoj lopti, su pak dominantni procesi koji uključuju ekscitovane čestice koje pristižu iz prielektrodne oblasti usled difuzije. Navedimo osnovne zaključke eksperimentalnog i teorijskog proučavanja EMP u smeši azota sa argonom [2.14]. Eksperimentalni pristup je podrazumevao primenu OES, fotometrije i merenja apsorbovane snage dok teorijski 2D model uključuje Maksvelove jednačine, Poasonovu jednačinu i ravnotežne jednačine za naelektrisane i neutralne čestice. Procesu direktne, stepenaste i asocijativne jonizacije, prostorne rekombinacije i rekombinacije na zidovima komore, kao i procesi konverzije jona, ekscitacije i deekscitacije su uzeti u razmatranje.

U smeši azota sa argonom, mala količina Ar (~ 2 %) povećava dimenzije pražnjenja. Dodatak argona pri konstantnoj ulaznoj snazi od 70 W dovodi do smanjenja apsorbovane snage u plazmi i do smanjenja električnog polja u prielektrodnoj oblasti pražnjenja, v. sliku 2.1.4.

U prielektrodnoj oblasti, najveći intenzitet imaju azotne trake iz 2^+ sistema a prisutne su i trake 1^+ sistema N_2^+ jona. Zračenje 1^+ sistema azota je dominantno u oblasti plazmene lopte. Relativni doprinos emisije argona ukupnoj emisiji zračenja je znatno niži u oblasti plazmene lopte nego u prielektrodnoj oblasti, što ukazuje da je glavni mehanizam ekscitacije Ar atoma direktni sudar sa elektronom. Povećanjem relativnog udela argona u gasnoj smeši, dolazi do smanjenja intenziteta azotnih traka i do povećanja intenziteta argonovih linija. Poznato je da ekscitacija molekula N_2 u osnovnom stanju direktnim sudarom sa elektronom predstavlja glavni mehanizam koji doprinosi emisiji 2^+ sistema azota u prielektrodnoj oblasti. Ovo je posledica jakog polja koje je prisutno u prielektrodnoj oblasti.

Teorijski model je pokazao da je u prielektrodnoj oblasti dominantan N_2^+ jon dok je u oblasti plazmene lopte dominantan N_4^+ jon. U smeši azota sa argonom važnu ulogu igraju reakcije konverzije jona [2.14]:





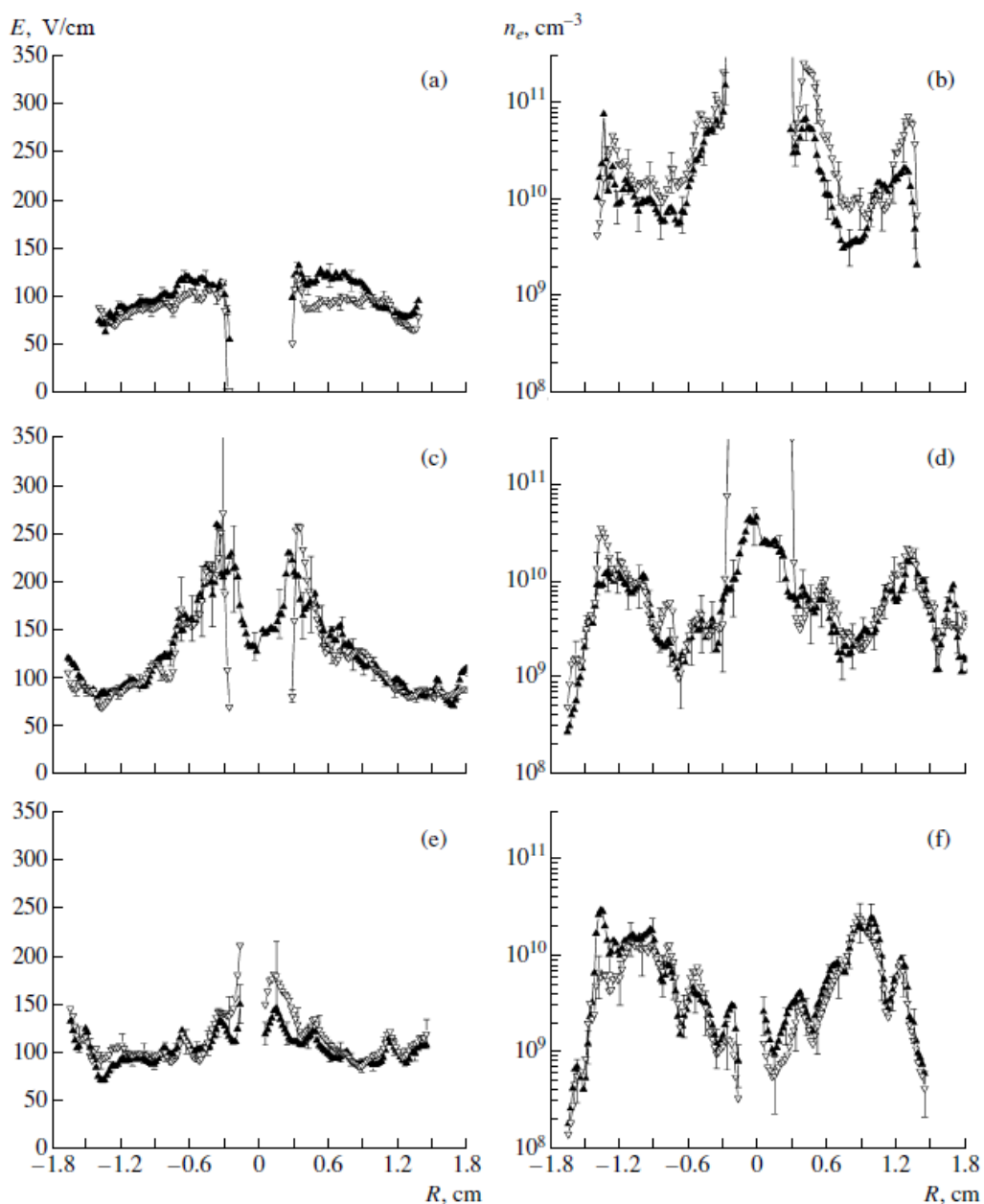
Obe reakcije dovode do pojave dodatnog izvora jonizacije u prielektrodnoj oblasti koji je lociran između vrha elektrode i mesta gde koncentracija N_2^+ jona ima maksimum. Tu se nalazi i maksimum koncentracije Ar^+ jona pa se na taj način smanjuje fluks N_2^+ jona prema elektrodi što jako utiče na mikrotalasno polje.

Pomenimo neke od karakteristika EMP:

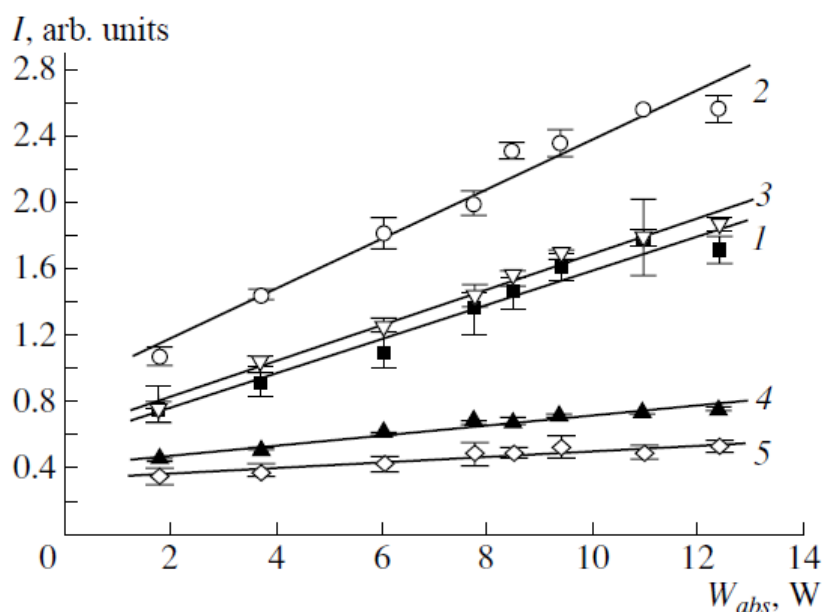
1. Dovoljna je mala snaga mikrotalasa da se uspostavi pražnjenje (1–2 W).
2. Širok opseg pritiska radnog gasa (0.5 – 400 Torr).
3. Formiraju se kompaktne plazmene strukture.
4. Generišu se aktivne čestice u plazmi blizu površine tretiranih uzoraka u komorama većih dimenzija.
5. Ne dolazi do zagađenja tretiranih uzoraka usled erozije elektrode.
6. Dimenzije plazme se mogu kontrolisati oblikom elektrode.

Glavni nedostatak EMP je mala apsorbovana snaga u pražnjenju usled različitih gubitaka u sistemu (na spojevima, zidovima komore, prozorima). Apсорbovana snaga u EMP ne prelazi 10–15 % upadne mikrotalasne snage, v. [2.13]. Takođe, značajna nehomogenost plazme dovodi do male prostorne homogenosti deponovanih tankih slojeva. Postoji i gornja granica upadne mikrotalasne snage. Nemoguće je zadržati pražnjenje na vrhu elektrode pri većim snagama jer se ono pomera duž antene prema mikrotalasnom generatoru. Na većim snagama i većim vrednostima pritiska radnog gasa, može doći do uništenja elektrode usled topljenja pa čak i usled eksplozije elektrode, i to u trenutku kada postoji samo prielektrodna oblast.

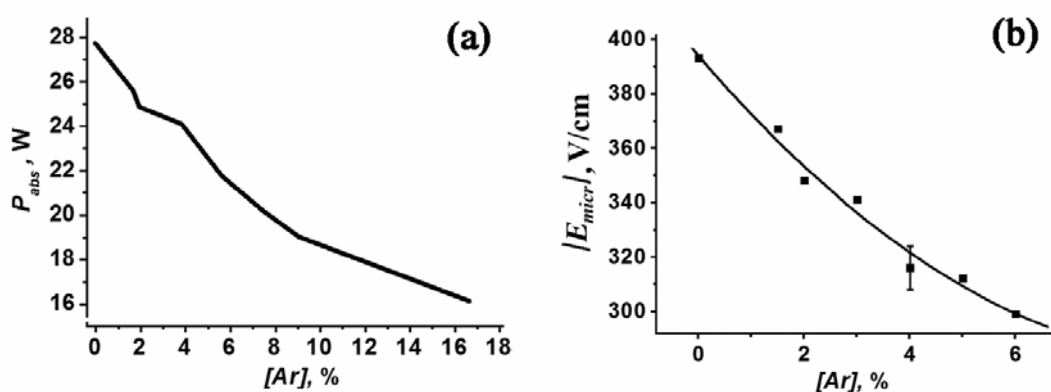
Različiti oblici elektroda, prave i savijene cilindrične, viljuškaste, spiralne itd., izrađene od punog i cevastog materijala (nerđajući čelik i bakar) su korišćene za formiranje EMP. Radni gasovi korišćeni u eksperimentima su Ar, Ne, H_2 , N_2 , O_2 , CH_4 , C_2H_2 , vazduh i smeše navedenih gasova.



Slika 2.1.2. Radijalne raspodele električnog polja (a,c,e) i gustine elektrona (b,d,f) određene pomoću aktinometrije korišćenjem intenziteta H_α (puni trouglovi) i intenziteta H_β (šuplji trouglovi) u različitim aksijalnim pozicijama: $Z = -0.6$ (a,b), 1.6 (c,d) i 9.4 mm (e,f). Koordinata Z počinje od vrha šuplje elektrode prečnika 6 mm ($Z = 0$). Eksperimentalni uslovi: pritisak 1 Torr, upadna snaga mikrotalasa 80 W [2.11].



Slika 2.1.3. Zavisnost intenziteta spektralnih linija od apsorbovane snage na pritisku od 1 Torr; (1) H_γ , (2) H_β , (3) H_α , (4) Ar I 696.5 nm i (5) H_2 752.4 nm [2.12].



Slika 2.1.4. (a) Apsorbovana snaga i (b) Mikrotalasno električno polje u prielektrodnoj oblasti EMP u zavisnosti od koncentracije argona. Eksperimentalni uslovi: pritisak 1 Torr, upadna snaga 70 W [2.14].

U podpoglavlju 2.3 doktorskog rada biće predstavljeni rezultati istraživanja EMP u čistom argonu i smešama argona sa vodonikom ($Ar+0.9\% H_2$, $H_2+5\% Ar$) dok su u podpoglavlju 2.4 rezultati proučavanja EMP u čistom azotu i smešama azota sa vodonikom ($N_2+1\% H_2$, $N_2+5\% H_2$). Spektroskopska merenja su obavljena na mikrotalasnom izvoru na Fizičkom Fakultetu u Beogradu, v. podpoglavlje 2.2. Zajedno

sa eksperimentalnim rezultatima u podpoglavljju 2.4, biće korišćeni i rezultati teorijskog 2D modela koji je razvijen u grupi Dr. Juri Lebedeva sa Instituta za Petrohemijsku Sintezu, Ruske akademije nauka.

2.2 Opis eksperimenta

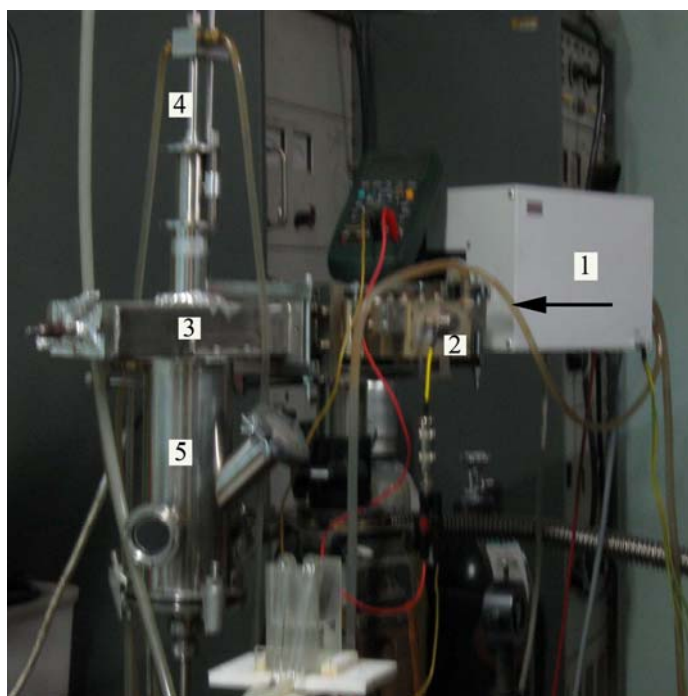
Fotografija aparature za generisanje mikrotalasnog pražnjenja na sniženom pritisku na učestanosti 2.45 GHz je data na slici 2.2.1. Svi esencijalni delovi aparature su nabavljeni od firme ERTEC Poland [2.15].

Aparatura na slici 2.2.1 se sastoji od magnetrona (1), izolatora/cirkulatora (2), talasovoda pravougaonog poprečnog preseka sa horizontalnim tjunerom (3), antene/elektrode sa koaksijalnim tjunerom (4) i plazmene komore (5). Smer prostiranja elektromagnetnih talasa je prikazan strelicom na slici 2.2.1. Magnetron, koji se napaja trofaznim izvorom napajanja ($3 \times 380 \text{ V AC}$, maksimalne potrošnje 5.5 kVA) obezbeđuje maksimum 2 kW mikrotalasne snage u kontinualnom režimu rada. Izolator, maksimalne ulazne snage od 3 kW, štiti magnetron od reflektovanog zračenja. Nivo reflektovane snage se detektuje na indirektan način pomoću mikrotalasne Schottky diode i DC voltmetra koji su priključeni na izlazni port cirkulatora. Šipka od nerđajućeg čelika, prečnika 12 mm, sa posebno izrađenim vrhom predstavlja antenu duž koje se prostiru elektromagnetni talasi u TE_{10} modu. Antena je postavljena upravno na pravac prostiranja talasa i dužinom od 152 mm se nalazi u plazmenoj komori. Komora za pražnjenje, unutrašnjeg prečnika 82 mm i dužine 220 mm, izrađena je od nerđajućeg čelika i na njoj se nalaze: priključak za ispumpavanje, priključak za kameru i dva simetrično postavljena kvarcna prozora za posmatranje plazme. Svi delovi aparature osim izvora napajanja su hlađeni vodom u konstantnom protoku iz gradske mreže.

Važno je spomenuti tehniku kojim se određuje reflektovana snaga zračenja u sistemu. Kada je magnetron uključen, a u trenutku kada pražnjenje nije formirano, promenom pozicije tjunera dobijamo maksimalnu vrednost napona koja se očitava na voltmetru (V_{MAX}). To je trenutak maksimalne refleksije i pretpostavka je da je $V_{MAX} = V_{INC}$, gde V_{INC} predstavlja napon koji odgovara upadnoj snazi mikrotalasa. Daljim podešavanjem položaja tjunera, formira se pražnjenje a na DC voltmetru se očitava

vrednost napona V_{REF} koja odgovara reflektovanoj mikrotalasnoj snazi. Odnos V_{REF}/V_{MAX} nam definiše koji deo mikrotalasne snage se reflektuje od pražnjenja.

U koaksijalnom delu plazmene komore, formira se stojeći talas u TEM modu. Raspodela polja oko antene je ista kao u slučaju koaksijalnog voda sa otvorenim krajem. U obodnim delovima komore polje eksponencijalno opada sa rastojanjem, v. sl. 5 i sl. 8 iz [2.16]. Jedna od karakteristika ovog tipa pražnjenja je postojanje prostornih zona u komori koje predstavljaju najbolje pozicije za uspostavljanje i održavanje pražnjenja, u kojima je poželjno postaviti vrh elektrode, v. sl. 13 u [2.16]. Na tim pozicijama, polje ima jako izraženi maksimum pa su gubici energije kroz prozore zanemarljivi. U našem mikrotalasnom izvoru to se ostvaruje pomoću koaksijalnog i horizontalnog tjunera. Promenom rastojanja navedenih tjunera od mesta ulaska antene u komoru menja se impedansa sistema za transmisiju mikrotalasa čime se ostvaruje bolja apsorpcija talasa u mikrotalasnom pražnjenju.



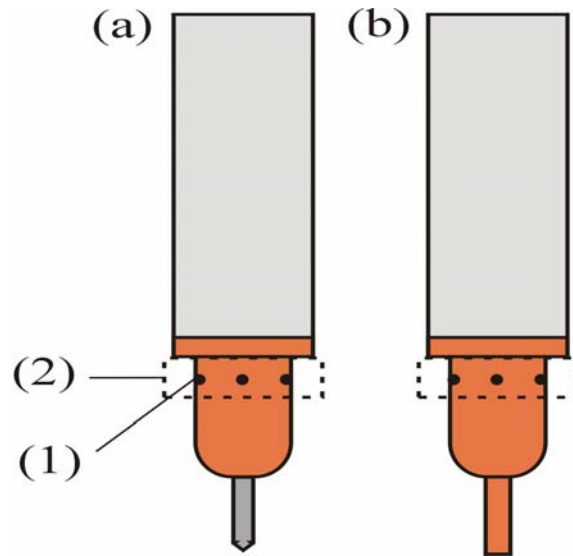
Slika 2.2.1. Aparatura za generisanje EMP. (1) magnetron, (2) izolator, (3) talasovod sa tjunerima, (4) antena (5). Strelica prikazuje smer kretanja mikrotalasa.

Ekperiment 1: Dijagnostika EMP u argonu i smešama argona sa vodonikom

Bakarni komad u koji je utisnuta volframska šipka sa konusnim završetkom, prečnika 3.5 mm i dužine 12 mm, predstavlja vrh antene u ovom eksperimentu, v. sl. 2.2.2a. Na obodu bakarnog komada se nalazi šest otvora prečnika 1 mm kroz koje izlazi gas (1). Usmeravanje toka gasa ka vrhu volframske šipke se ostvaruje pomoću bakarnog prstena (2). Šema postavke eksperimenta je prikazana na slici 2.2.3. Upadna mikrotalasna snaga iznosi ≈ 250 W. Reflektovana snaga iznosi 70–80% upadne snage u pražnjenju u Ar i Ar+0.9% H₂, dok u H₂+5% Ar ona iznosi 30–40% upadne snage.

Kao radni gas je korišćen argon (Messer Tehnogas, čistoće 99.999 %) i smeše argona sa vodonikom, Ar+0.9% H₂ i H₂+5% Ar (Messer Tehnogas, Ar čistoće 99.999 % i H₂ čistoće 99.999 %). Ispumpavanje komore za pražnjenje je vršeno pomoću dvostepene rotacione pumpe PASCAL 2015 firme Alcatel (nominalna brzina ispumpavanja 15 m³/h). Radi sprečavanja difuzije uljnih para iz pumpe u radnu komoru, na ulazu pumpe je postavljen sorpcioni trap. Pritisak radnog gasa je meren pomoću kapacitivnog merača pritiska MKS Baratron 622A (opseg 0 do 100 mbar). Merač pritiska je postavljen na priključku za ispumpavanje komore. Regulacija pritiska gasa u komori je obavljena pomoću igličastog ventila.

Slika pražnjenja se projektuje na ulaznu pukotinu monohromatora pomoću optičkih komponenti prikazanih u sklopu optičkog puta A na slici 2.2.3. Optičke komponente su: *Dove* prizma koja obrće lik za 90° (DP), ahromatsko sočivo fokalne dužine 80 mm (L1), dva ravna ogledala (M1, M2) i jedno sferno ogledalo fokalne dužine 305 mm (SM). Monohromator je Czerny–Turner konfiguracije, proizvođača McPherson, Model 207, fokalne dužine 0.63 m. Ima optičku rešetku sa 1800 zarez/mm i recipročnu linearnu disperziju u prvom difrakcionom redu od 0.83 nm/mm. Ulazna pukotina monohromatora je bila široka 0.04 mm sa ograničenjem po visini 2 mm. Signal se na izlazu monohromatora detektuje pomoću hladene CCD kamere firme HAMAMATSU (2048 × 512 kanala hladena na -10 °C, dimenzije kanala 12 μm × 12 μm). Kalibracija monohromatora po osetljivosti je obavljena pomoću standardne volframske halogene lampe, u spektralnom opsegu od 300 nm do 880 nm. Spektralne linije su snimane iz oblasti plazmene lopte, na rastojanju 2–3 mm od vrha antene.



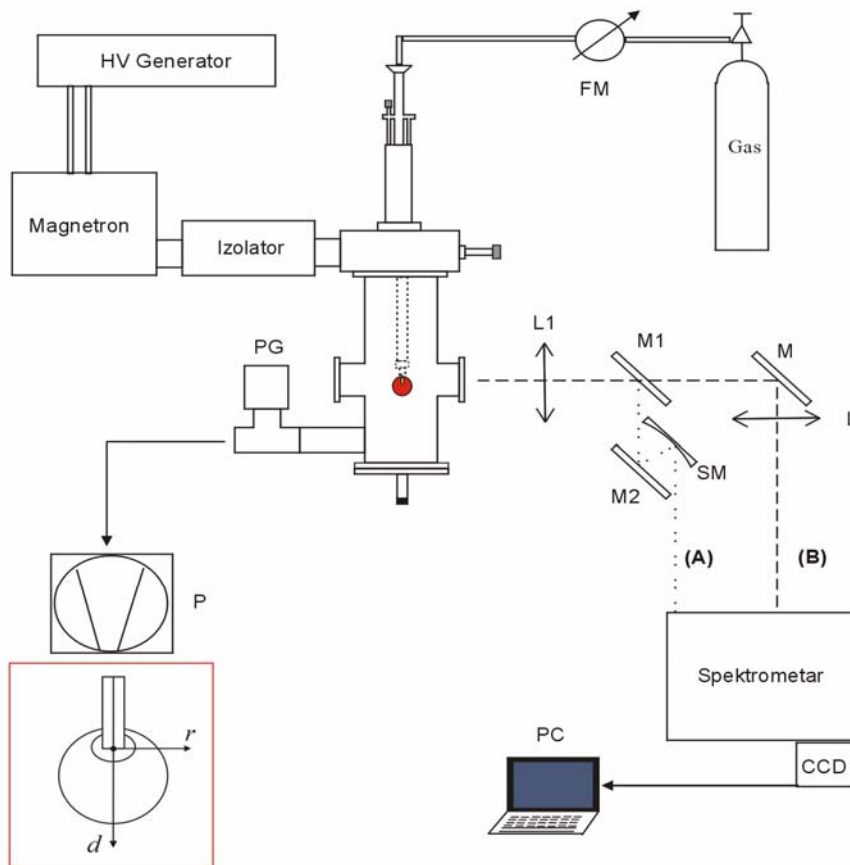
Slika 2.2.2. Izgled vrha antene u eksperimentu 1 (a) i eksperimentu 2 (b). (1) otvori za dovod gasa u komoru, (2) bakarni prsten za usmeravanje toka gasa.

Eksperiment 2: Dijagnostika EMD u azotu i smešama azota sa vodonikom

Vrh antene na slici 2.2.2b, sa kojim je rađeno u ovom eksperimentu je modifikovan u odnosu na antenu sa šiljastim vrhom, v. sliku 2.2.2a. Umesto volframske šipke, bakarni cilindar prečnika 5 mm i dužine 15 mm je utisnut u bakarni komad. Razlozi za ovu promenu će biti objašnjeni u podpoglavlju 2.4. Šema postavke eksperimenta je prikazana na slici 2.2.3. Pražnjenje je formirano pri upadnoj snazi od 125 W, 250 W i 375 W. Procenjena reflektovana snaga zračenja sa pražnjenjem u azotu i azot–vodonik smešama iznosi 50% upadne snage.

Kao radni gas je korišćen azot (Messer Tehnogas, čistoće 99.999 %) i smeše azota sa vodonikom $N_2+1\% H_2$ i $N_2+5\% H_2$ (Messer Tehnogas, N_2 čistoće 99.99 % i H_2 čistoće 99.999 %). Ispumpavanje komore je vršeno pomoću dvostepene rotacione pumpe PASCAL 2015 firme Alcatel (nominalna brzina ispumpavanja $15 m^3/h$). Radi sprečavanja difuzije uljnih para iz pumpe u radnu komoru, na ulazu pumpe je postavljen sorpcioni trap. Protok gasa je meren na izlazu boce sa gasom pomoću zapreminskog protokomera FVL 2619A firme OMEGA (maksimalni dozvoljeni protok 500 sccm) koji je kalibrisan za različite radne gasove. Pritisak gasa u komori je meren pomoću kapacitivnog merača pritiska MKS Baratron 622A (opseg 0 do 100 mbar). Merač

pritiska je postavljen na priključku za ispumpavanje komore. Regulacija pritiska gasa u komori je obavljena pomoću igličastog ventila.



Slika 2.2.3. Šema postavke eksperimenta. $L, L1$ –sočiva, $M, M1, M2$ –ravna ogledala, SM –sferno ogledalo, FM –protokomer, PG –merač pritiska, P –pumpa. (A)–optički put u Eksperimentu 1, (B)–optički put u Eksperimentu 2. Slika u levom donjem uglu prikazuje vrh antene sa koordinatama d i r .

Zračenje iz mikrotalasnog izvora pražnjenja se skreće pomoću ravnog ogledala (M) i fokusira, u razmeri 1:1, ahromatskim kvarcnim sabirnim sočivom žižne daljine 250 mm (L) na ulaznu pukotinu spektrometra PGS 2 firme Carl Zeiss, v. optički put B na sl. 2.2.3. Spektrometar je Ebert–ovog tipa fokalne dužine 2 m sa difrakcionom rešetkom sa 651 zarezu po milimetru, koja ima maksimalnu reflektivnost na 500 nm u prvom difrakcionom redu. Ulazna pukotina je bila široka 0.02 mm sa ograničenjem po visini od 1 mm, a recipročna linearna disperzija u prvom difrakcionom redu je 0.74 nm/mm. Signal se na izlazu spektrometra detektuje pomoću hladene CCD kamere firme

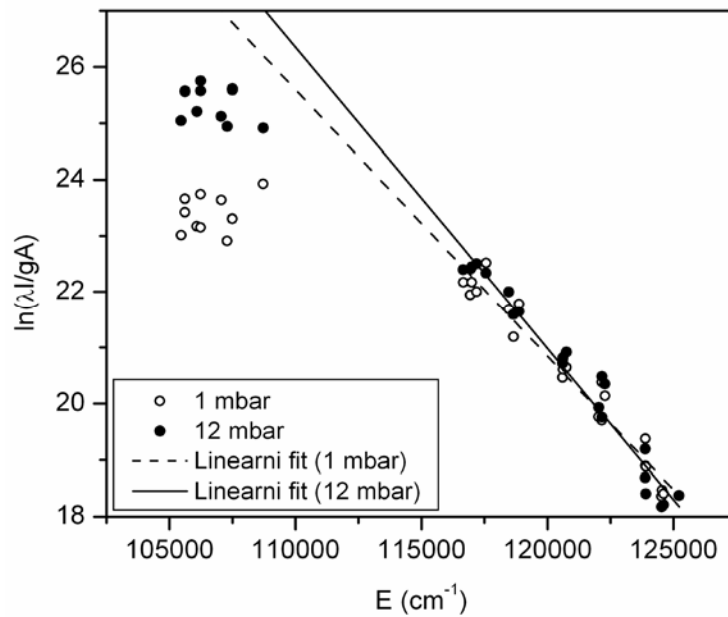
HAMAMATSU (2048 × 512 kanala hlađena na -10 °C, dimenzije kanala 12 μm × 12 μm). Merenje intenziteta spektralnih linija i traka duž aksijalnog pravca od vrha antene je ostvareno pomeranjem sočiva duž ose koja je paralelna sa ulaznom pukotinom spektrometra, u koracima od po 0.5 mm. Kalibracija spektrometra po osetljivosti je obavljena pomoću standardne volframske halogene lampe, u spektralnom opsegu od 300 nm do 900 nm.

2.3 Dijagnostika EMP u argonu i smešama argona sa vodonikom

2.3.1 Ekscitaciona temperatura elektrona

Prema ranijim istraživanjima [2.17–2.21], mikrotalasna plazma u čistom argonu predstavlja neravnotežni sistem sa funkcijom raspodele po energijama elektrona (EEDF) koja nije Maksvelova. Ovo je slučaj i kod našeg izvora pražnjenja u argonu i smeši argona sa vodonikom, pa se ne može staviti znak jednakosti između ekscitacione temperature i temperature slobodnih elektrona.

Ekscitaciona temperatura elektrona (T_{exc}) je određena uz pomoć tehnike Bolcmanovog dijagrama (BD) korišćenjem relativnih intenziteta Ar I linija u čistom argonu i argon–vodonik smeši (0.9% H₂) za različite vrednosti pritiska radnog gasa. Bolcmanov dijagram opisuje raspodele relativnih naseljenosti energijskih nivoa atoma ili molekula, normalizovanih na statističku težinu nivoa. Bolcmanovi dijagrami Ar I linija iz argonove plazme na pritisku od 1 mbar i 12 mbar su predstavljeni na slici 2.3.1.1. Talasne dužine, energija gornjeg nivoa, odgovarajuće statističke težine i verovatnoće prelaza spektralnih linija su date u tabeli 2.3.1.1. Obe raspodele na slici 2.3.1.1 ukazuju na prisustvo dve grupe nivoa. Prvu grupu čine visoko pozicionirani nivoi (5p i iznad) čije tačke je na BD moguće opisati pravom linijom, v. sl. 2.3.1.1. Druga grupa nivoa jesu 4p nivoi locirani ispod prave linearnog fita iz čijeg nagiba se određuje T_{exc} .



Slika 2.3.1.1 Boltzmanov dijagram Ar I linija snimljenih iz argonove plazme na pritisku od 1 mbar i 12 mbar sa odgovarajućim linearnim fitom kroz tačke na visokim energijama. Eksperimentalni uslovi: upadna snaga mikrotalasa 250 W, apsorbovana snaga je 20–30 % od upadne snage mikrotalasa.

Iz prikazanih raspodela na slici 2.3.1.1, može se primetiti da sa povećanjem pritiska, rastu i naseljenosti 4p nivoa, približavajući se pravoj liniji. Isti trend promene naseljenosti argonovih nivoa sa pritiskom je prisutan i u argon–vodonik smeši.

Vrednosti ekscitacione temperature u argonu i argon–vodonik smeši za 1 mbar, 3 mbar, 6 mbar i 12 mbar su date u tabeli 2.3.1.2. S obzirom da Ar I spektralne linije čiji su gornji energijski nivoi 4d, 5d, 7s, 7d, 8s, 8d nisu detektovane u vodonik–argon smeši (5% Ar), u tom slučaju nije bilo moguće konstruisati Boltzmanove dijagrame.

Iako se tehnika BD primenjuje kod ravnotežnih plazmi za dijagnostiku temperature elektrona, u našem eksperimentu je moguć slučaj $T_e = (3-4) \times T_{exc}$, v. [2.23]. Imajući u vidu da se argonovi atomi ekscituju direktnim sudarom sa elektronom, videti podpoglavlje 2.1, promena ekscitacione temperature elektrona sa pritiskom može da bude pokazatelj promene temperature elektrona sa pritiskom radnog gasa.

Tabela 2.3.1.1 Lista Ar I spektralnih linija korišćenih kod Bolcmanovog dijagrama: λ – talasna dužina, E_k – energija gornjeg nivoa, A_{ik} – verovatnoća prelaza i g_k – statistička težina gornjeg nivoa. Podaci su iz reference [2.22].

λ (nm)	Prelaz	E_k (cm ⁻¹)	A_{ik} (10 ⁸ s ⁻¹)	g_k
811.5	4s–4p	105463	0.33	7
801.4	4s–4p	105617	0.093	5
842.5	4s–4p	105617	0.215	5
810.3	4s–4p	106087	0.25	3
800.6	4s–4p	106238	0.049	5
763.5	4s–4p	106238	0.245	5
751.4	4s–4p	107054	0.402	1
840.8	4s–4p	107290	0.223	5
696.5	4s–4p	107496	0.0639	3
772.4	4s–4p	107496	0.12	3
750.3	4s–4p	108723	0.445	1
425.1	4s–5p	116660	0.00111	3
420.0	4s–5p	116943	0.00967	7
430.0	4s–5p	116999	0.00377	5
415.8	4s–5p	117184	0.014	5
419.8	4s–5p	117563	0.0257	1
433.4	4s–5p	118469	0.00568	5
687.1	4p–4d	118651	0.0278	3
425.9	4s–5p	118871	0.0398	1
605.9	4p–4d	120601	0.0042	5
605.3	4p–4d	120619	0.0019	5
660.5	4p–4d	120753	0.0029	5
603.2	4p–5d	122036	0.0246	9
604.3	4p–5d	122160	0.0147	7
598.7	4p–5d	122160	0.0012	7
599.9	4p–5d	122282	0.0014	5
505.4	4p–7s	123882	0.0045	3
602.5	4p–7s	123882	0.009	3
504.8	4p–8s	123903	0.0046	5
489.5	4p–7d	124527	0.018	1
488.8	4p–7d	124555	0.013	3
487.6	4p–7d	124604	0.0078	5
506.0	4p–8d	125220	0.0037	9

Tabela 2.3.1.2. Ekscitaciona temperatura elektrona (T_{exc}) u argonu i argon–vodonik smeši (0.9% H_2) za četiri različite vrednosti pritiska radnog gasa. Eksperimentalni uslovi: upadna snaga mikrotalasa 250 W, apsorbovana snaga je 20–30 % od upadne snage mikrotalasa.

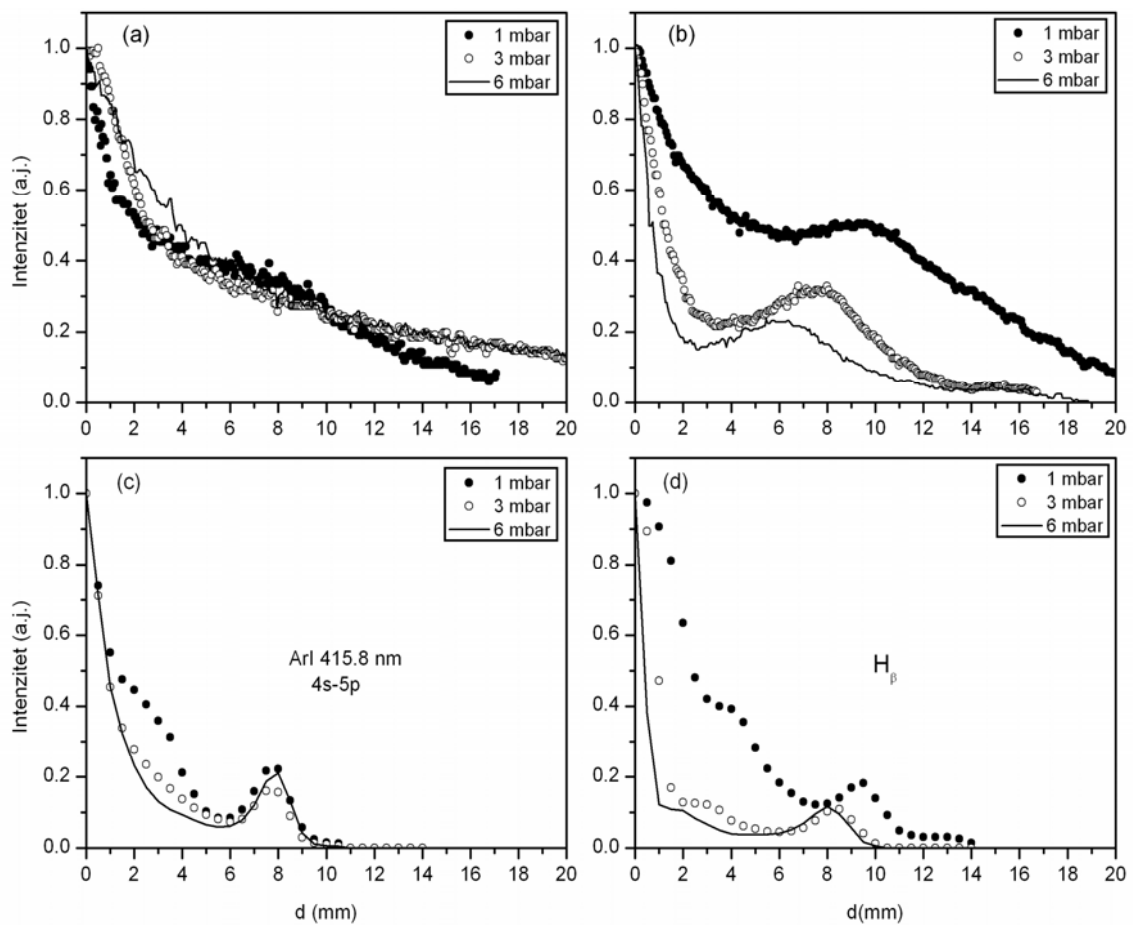
p (mbar)	Ar T_{exc} [K]	Ar+0.9% H_2 T_{exc} [K]
1	3027	3016
3	3051	3031
6	2894	2975
12	2676	2763

2.3.2 Prostorna raspodela emisije zračenja iz plazme

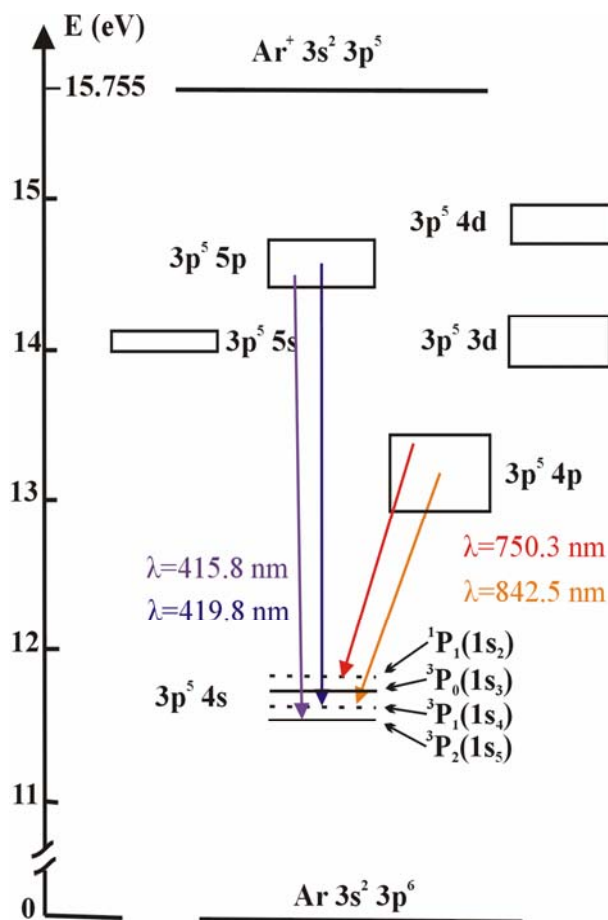
Oblik i struktura EMP u čistom argonu i smeši argona sa molekulskim gasom se menja sa porastom pritiska [2.23]. Da bi ispitali zavisnost prostorne raspodele emitovanog zračenja od pritiska u argonu, argon–vodonik i vodonik–argon smešama, primenjene su dve tehnike. Prva je tehnika obrade slike plazme snimljene fotoaparatom. Ovim pristupom je dobijena prostorna raspodela svetlosnog intenziteta u opsegu 1–6 mbar, v. sl. 2.3.2.1a i b. Za isti opseg pritisaka je korišćena i optička emisiona spektroskopija radi određivanja prostorne raspodele Ar I 415.8 nm linije u argonu i $H\beta$ u vodonik–argon smeši, v. sl. 2.3.2.1c i d. Spektralna linija Ar I 415.8 nm je emitovana usled elektronskog prelaza sa 5p na 4s nivo argonovog atoma, videti sl. 2.3.2.2. Ona je izabrana jer ima dobar odnos signal–šum u svim prostornim pozicijama a njen gornji energijski nivo je blizu jonizacione energije argonovog atoma, sl. 2.3.2.2.

Prostorne raspodele svetlosnog intenziteta i intenziteta spektralnih linija, prikazane na slici 2.3.2.1, su normalizovane na intenzitet na vrhu elektrode. Potrebno je naglasiti i to da su na slici 2.3.2.1 predstavljene raspodele duž aksijalnog pravca tj. duž ose d , v. sl. 2.2.3 u podpoglavlju 2.2. Poređenjem prostornih raspodela emisije zračenja na sl. 2.3.2.1a iz argonove plazme može se primetiti odsustvo lokalnog maksimuma intenziteta svetlosti koji definiše granicu između plazmene lopte i tamnog prostora. S druge strane, ovaj lokalni maksimum je jasno definisan kod raspodele intenziteta Ar I 415.8 nm linije u opsegu od 6 mm do 10 mm, v. sl. 2.3.2.1c. Takođe, prostorna struktura emitovane svetlosti iz centralne oblasti nesamostalnog pražnjenja u argonu, između 2 mm i 6 mm, za niže vrednosti pritiska se razlikuje u odnosu prostornu

strukturu svetlosti za više vrednosti pritiska, v. sl. 2.3.2.1c. U ovoj oblasti, intenzitet Ar I 415.8 nm linije opada na eksponencijalan način sa rastojanjem od elektrode. Modelovanje mikrotalasnog pražnjenja u cilindričnoj geometriji u argonu je pokazalo sličan karakter prostorne raspodele električnog polja [2.24, 2.25]. Odnos intenziteta spektralne linije iz centralne oblasti nesamostalnog pražnjenja i intenziteta linije na vrhu elektrode opada sa pritiskom, v. sl. 2.3.2.1c. Isti je slučaj i kod pražnjenja u smeši argon–vodonik (0.9% H₂), što ukazuje da mali procenat vodonika ne menja oblik argonove plazme u ispitivanom opsegu pritiska.



Slika 2.3.2.1 Prostorne raspodele: (a) emisije zračenja iz EMP u čistom argonu, (b) emisije zračenja iz EMP u vodonik–argon smeši; (c) intenziteta Ar I 415.8 nm linije u čistom argonu i (d) intenziteta H_β u vodonik–argon smeši na 1 mbar, 3 mbar i 6 mbar. Raspodele su normalizovane na intenzitet zračenja na vrhu elektrode. Eksperimentalni uslovi: upadna snaga mikrotalasa 250 W, apsorbovana snaga u čistom argonu je 20–30 %, a u vodonik–argon smeši 60–70% od upadne snage mikrotalasa.



Slika 2.3.2.2 Dijagram energijskih nivoa argonovog atoma.

U vodoniku sa dodatkom argona (5% Ar) lokalni maksimum u prostornoj raspodeli zračenja je prisutan u oba slučaja, v. sl. 2.3.2.1b i d. Ovo je u saglasnosti sa ranijim istraživanjem EMP u vodoniku [2.13] u kojem je u prostornoj raspodeli električnog polja detektovano prisustvo lokalnog maksimuma u graničnoj oblasti plazme. Prostorna raspodela gustine elektrona, ima sličan karakter v. ref. [2.11] i podpoglavlje 2.1. Iako je lokalni maksimum svetlosnog intenziteta uvek prisutan, njegov intenzitet u prostornoj raspodeli opada sa pritiskom. Takođe, prostorna raspodela intenziteta H_{β} ukazuje na prisustvo platoa u centralnoj oblasti nesamostalne plazme između 2 mm i 5 mm, v. sl. 2.3.2.1d. Kao i kod pražnjenja u čistom argonu, doprinos centralnog dela nesamostalne plazme ukupnom zračenju opada sa pritiskom, v. sl. 2.3.2.1d. Nehomogena prostorna raspodela EMP u vodonik–argon smeši je detaljnije razmatrana u referenci [2.26].

2.3.3 Zavisnost intenziteta Ar I i H I spektralnih linija od pritiska radnog gasa.

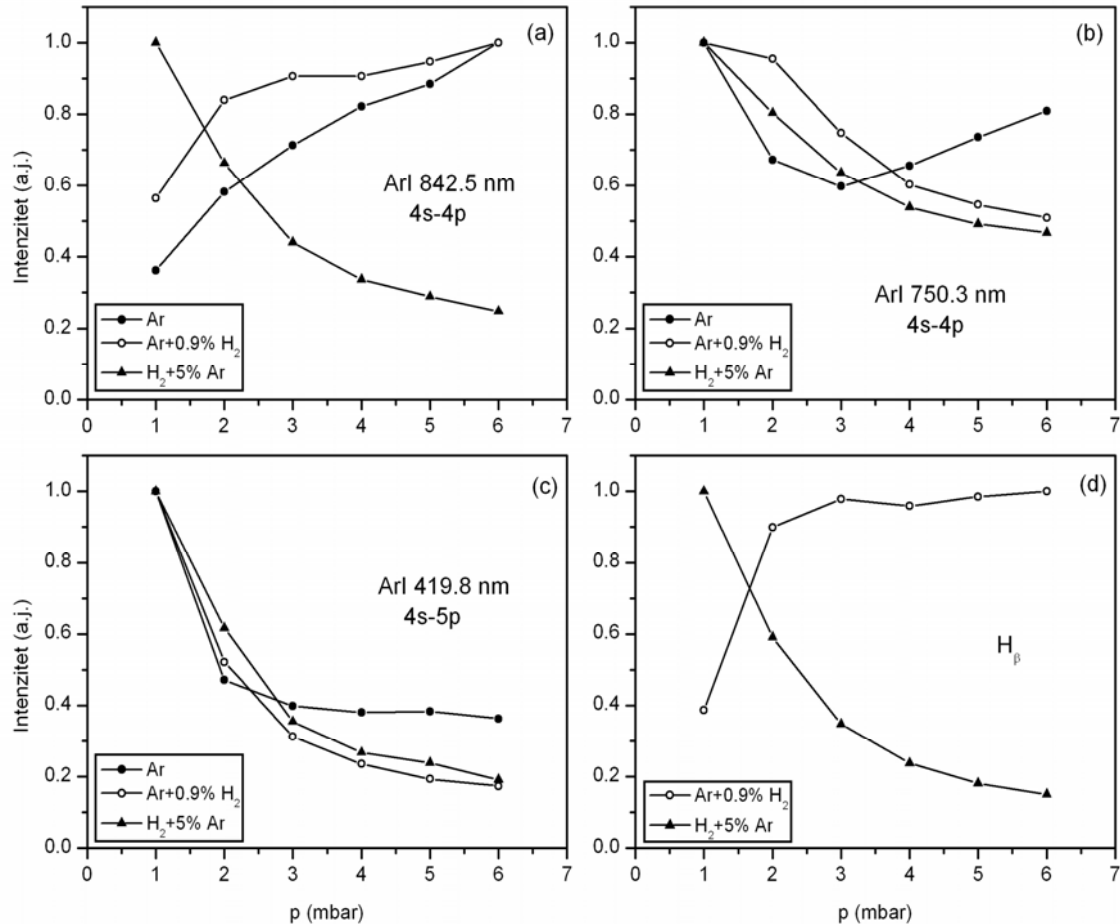
Zavisnosti intenziteta argonovih linija Ar I 842.5 nm, Ar I 750.3 nm i Ar I 419.8 nm od pritiska u opsegu 1–6 mbar u čistom argonu, argon–vodonik (0.9% H₂) i vodonik–argon (5% Ar) smeši su prikazane na slikama 2.3.3.1a–c. Ove spektralne linije su izabrane zbog dobrog odnosa signal–šum i zbog toga što pripadaju različitim grupama na Bolcmanovom dijagramu Ar I linija, videti podpoglavlje 2.3.1. U istom opsegu je posmatrana i H_β u argon–vodonik i vodonik–argon smeši, v. sl. 2.3.3.1d. Prelazi koji dovode do spontane emisije zračenja ekscitovanog atoma argona na talasnim dužinama 842.5 nm, 750.3 nm i 419.8 nm su prikazani na slici 2.3.2.2. Poznato je da je intenzitet spektralne linije usled prelaza $i \rightarrow k$ proporcionalan broju atoma ekscitovanih na nivo i , tj. naseljenosti datog nivoa [2.27]:

$$I_{ik} = n_i h \nu_{ik} A_{ik}, \quad (2.3.1)$$

gde je n_i broj ekscitovanih atoma, h Plankova konstanta zračenja, ν_{ik} učestanost prelaza i A_{ik} verovatnoća prelaza sa nivoa i na nivo k . Uočava se postojanje različitih zavisnosti intenziteta spektralnih linija od pritiska. Pomenimo prvo rezultate u čistom argonu.

Intenzitet Ar I 419.8 nm linije (gornji nivo 5p) opada sa porastom pritiska za $p \leq 3$ mbar, dok za veće vrednosti pritiska intenzitet ostaje konstantan, v. sl. 2.3.3.1c. Isti trend pada, za niže vrednosti pritiska, je prisutan i kod Ar I 750.3 nm linije (gornji nivo 4p), dok za pritiske iznad 3 mbar dolazi do linearnog rasta intenziteta linije, v. sl. 2.3.3.1b. Rast intenziteta Ar I 842.5 nm linije (gornji nivo 4p) je prisutan u celom posmatranom opsegu pritiska, v. sl. 2.3.3.1a. Da bi objasnili zavisnost intenziteta Ar I linija sa pritiskom osvrnućemo se na rezultate modelovanja mikrotalasne plazme [2.20]. Modelovanje mikrotalasnog pražnjenja u cilindričnoj geometriji u čistom argonu je pokazalo da efektivna učestanost sudara elektrona i neutrala raste sa pritiskom. Kao posledica toga dolazi do povećanja gustine elektrona i smanjenja apsorbovane snage po elektronu [2.20, 2.24, 2.25]. Pokazano je da dominantan mehanizam kojim elektroni predaju svoju energiju jeste ekscitacija elektronskim udarom, za kojom sledi difuzija i stepenasta jonizacija [2.20]. Na osnovu navedenog može se zaključiti da je smanjenje

intenziteta spektralne linije povezano sa smanjenjem apsorbovane snage po elektronu što dovodi do smanjenja naseljenosti gornjeg nivoa.



Slika 2.3.3.1 Zavisnost intenziteta (a) Ar I 842.5 nm, (b) Ar I 750.3 nm, (c) Ar I 419.8 nm linije od pritiska u čistom argonu, argon–vodonik i vodonik–argon smeši i (d) zavisnost intenziteta H_β od pritiska u argon–vodonik i vodonik–argon smeši. Intenzitet linije je normalizovan na njenu maksimalnu vrednost. Eksperimentalni uslovi: upadna snaga mikrotalasa 250 W, apsorbovana snaga u čistom argonu i argon–vodonik smeši je 20–30 % dok je u vodonik–argon smeši 60–70% od upadne snage mikrotalasa.

Ovo važi kod Ar I 419.8 nm i Ar I 750.3 nm spektralnih linija do $p \approx 3$ mbar (prelomna tačka), v. slike 2.3.3.1b i c, respektivno. Nakon prelomne tačke, naseljenost gornjeg energijskog nivoa Ar I 419.8 nm linije više ne zavisi od pritiska. Pre prelomne tačke, naseljenost gornjeg energijskog nivoa Ar I 750.3 nm linije opada sa povećanjem pritiska, a nakon toga dolazi do linearnog rasta naseljenosti datog nivoa. Iz slike

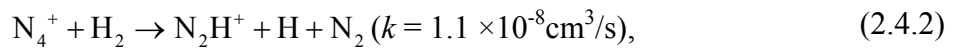
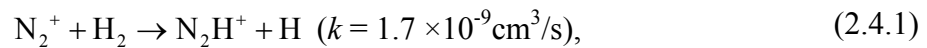
2.3.3.1a se jasno vidi da je porast intenziteta linije sa pritiskom karakteristika 4p nivoa. Ar I 419.8 nm i Ar I 750.3 nm linija imaju istovetan trend opadanja intenziteta sa pritiskom u argon–vodonik smeši, v. sl. 2.3.3.1b i c.

Pad intenziteta Ar I 750.3 nm spektralne linije ukazuje na to da je dominantan mehanizam naseljavanja gornjeg energijskog nivoa ove linije isti kao kod viših nivoa. Za razliku od pražnjenja u čistom argonu, u smeši argona sa vodonikom, zasićenje intenziteta Ar I 419.8 nm linije se javlja na pritiscima iznad 4 mbar. Dodatak vodonika argonu je razlog pomeranja prelomne tačke. Argonova linija na 842.5 nm i vodonikova H_{β} linija imaju isti trend rasta. To nas dovodi do zaključka da se u argon–vodonik smeši gornji energijski nivo H_{β} naseljava pomoću istog mehanizma kao i 4p nivo argona. U smeši u kojoj je vodonik dominantan element situacija je istovetna za sve linije na slici 2.3.3.1. Smanjenje intenziteta spektralne linije sa pritiskom u vodonik–argon smeši je prisutno u celom intervalu pritisaka.

Različite zavisnosti intenziteta H_{β} od pritiska u argon–vodonik i vodonik–argon smeši mogu se povezati sa različitim procesima odgovornim za nastajanje atomskog vodonika u plazmi. Disocijativna ekscitacija je glavni proces koji je u vodonik–argon (5% Ar) smeši zaslužan za emisiju H_{α} [2.12]. Takođe, pokazano je da stepen disocijacije molekula vodonika ima nižu vrednost za veće efektivne učestanosti sudara elektrona sa molekulom vodonika [2.13]. *Thomas* i saradnici [2.28] su istraživali uticaj parcijalnog pritiska vodonika na stepen disocijacije H_2 u mikrotalasnom pražnjenju u argon–vodonik smeši. Pokazano je da sa porastom parcijalnog pritiska vodonika dolazi do promene procesa kojim nastaju H atomi. Za niže vrednosti parcijalnog pritiska argona, proces disocijativnog zahvata elektrona i rekombinacija izmenom naelektrisanja između vodonikovih atoma, jona i molekula (H , H_2 , H_2^+ i H_3^+) većinski doprinose nastanku atomskog vodonika. Pri nižem parcijalnom pritisku vodonika, mehanizmi koji preovlađuju kod proizvodnje atoma vodonika uključuju procese izmene naelektrisanja između Ar^+ i H_2 , v. jednačine (8)–(10) u ref. [2.28]. Dodajmo i to da je numerički model koji su razvili *Petrova* sa saradnicima [2.20] pokazao da je Ar^+ dominantan jon u argonovoj mikrotalasnoj plazmi.

2.4. Dijagnostika EMP u azotu i smešama azota sa vodonikom

U ovom podpoglavlju doktorskog rada su predstavljeni rezultati istraživanja uticaja male količine vodonika na parametre EMP u azotu. Ranija spektroskopska istraživanja, uz pomoć uprošćenog 1D modela, su pokazala da sa porastom udela vodonika u gasnoj smeši dolazi do porasta intenziteta azotne trake iz drugog pozitivnog sistema (2^+) i taj efekat je objašnjen procesom konverzije jona [2.29]:



gde k predstavlja konstantu procesa.

Usaglašenost modelovanja i eksperimentalnih rezultata zavisi od toga koji se parametar pražnjenja drži konstantnim. U ref. [2.29], eksperimenti su realizovani pri konstantnoj vrednosti upadne snage mikrotalasa, dok je simulacija 1D modela izvedena pri konstantnoj jačini električnog polja na elektrodi. Poznato je da jačina električnog polja zavisi od elektrodinamike pražnjenja i da se za istu vrednost upadne snage može menjati sa promenom hemijskog sastava plazme. Važno je naglasiti i da su u ref. [2.29] predstavljeni rezultati spektroskopskih merenja iz dve aksijalne pozicije u EMP. Zbog toga je neophodno nastaviti rad na istraživanju efekta male količine dodatka radnom gasu, koji je diskutovan u referenci [2.29], uz pomoć poboljšanog eksperimentalnog i teorijskog pristupa. Jednodimenzioni model, u slučaju nehomogene plazme, može da dá nekonzistentne rezultate u odnosu na rezultate eksperimenta, v. npr. [2.14]. Ispravni zaključci se mogu izvesti samo na osnovu 2D i 3D modelovanja koja uključuju sistem Maksvelovih jednačina.

2.4.1 Teorijski model

Kvalitativna analiza fizičko–hemijskih procesa u pražnjenju u azotu i smešama azota sa vodonikom je ostvarena korišćenjem samousaglašenog 2D modela EMP u azotu [2.30], koji je u našem istraživanju poslužio kao osnova za teorijske proračune.

Model uključuje Poasonovu jednačinu, Maksvelove jednačine i ravnotežne jednačine za neutralne i naelektrisane čestice. Konstante procesa koji su podstaknuti direktnim elektronskim udarom predstavljaju funkcije lokalnih vrednosti jačine električnog polja. One su izračunate uz pomoć funkcije EEDF, koja je dobijena rešavanjem vremenski nezavisne homogene Bolcmanove jednačine u dvočlanoj aproksimaciji. Da bi rešavanjem Bolcmanove jednačine izračunali EEDF u azotnoj plazmi, neophodno je uzeti u razmatranje sudare elektrona sa vibraciono ekscitovanim molekulima azota (super-elastični sudari). Uticaj vibraciono ekscitovanih molekula na procese u pražnjenju je uračunat pomoću uprošćenog pristupa. Funkcija raspodele molekula azota po vibracionim stanjima, tzv. Vibraciona funkcija raspodele (eng. Vibrational Distribution Function, VDF), opisana je u difuzionoj aproksimaciji i usaglašena je sa EEDF. Primenljivost ovog pristupa je detaljno diskutovana u ref. [2.30].

Procesi direktne, stepenaste i asocijativne jonizacije, prostorne rekombinacije i rekombinacije na zidu, reakcije konverzije jona i procesi ekscitacije i deekscitacije su uzeti u razmatranje. Ravnotežnim jednačinama je opisana kinetika naelektrisanih (e , N_2^+ , N_4^+ , H_2^+ , N_2H^+) i neutralnih ($N_2(A^3\Sigma_u^+)$, $N_2(B^3\Pi_g)$, $N_2(C^3\Pi_u)$, $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$, $N(^4S)$, $N(^2D)$, $N(^2P)$) čestica u plazmi. U referenci [2.16] je pokazano da su pod eksperimentalnim uslovima istraživanja predstavljenog u ovom podpoglavlju, dominantni N_2^+ i N_4^+ joni dok je koncentracija N^+ i N_3^+ jona znatno manja. Iz tog razloga su isključivo reakcije nastanka i gubitaka N_2^+ i N_4^+ jona korišćene kod modelovanja azotne plazme. U slučaju smeše azota sa vodonikom, kinetička šema azota je dopunjena reakcijama iz [2.31], dok je za opis vodonikove komponente korišćen uprošćen pristup opisan u [2.29].

Kao prvi korak, ova kinetička šema je testirana pomoću 1D kvazistatičkog koda [2.29]. Analiza Bolcmanove jednačine slobodnih elektrona je pokazala da se pri koncentraciji vodonika u gasnoj smeši do 5 %, EEDF ne razlikuje od EEDF u čistom azotu. Na ovaj način se uprošćava simulacija dok interpretacija rezultata uticaja vodonika na parametre plazme ostaje pouzdana.

Ravnotežne jednačine za neutralne n_i i za naelektrisane čestice n_j su date u formi:

$$-\bar{\nabla} \cdot (D_i \bar{\nabla} n_i) = S_i \quad (2.4.1.1)$$

$$-\bar{\nabla} \left(D_j \bar{\nabla} n_j + s \mu_j n_j \bar{\nabla} \phi \right) = S_j \quad (2.4.1.2)$$

U jednačinama (2.4.1.1) i (2.4.1.2), D_i su difuzioni koeficijenti molekula i atoma, D_j i μ_j su koeficijenti difuzije i pokretljivosti slobodnih elektrona i pozitivnih jona, $S_{i/j}$ je član koji definiše broj nastalih ili iščezlih neutralnih/naelektrisanih čestica u jediničnoj zapremini u prostoru u jedinici vremena, ϕ je potencijal, $s = \pm 1$ i zavisi od znaka naelektrisane čestice. Pretpostavka je da difuzioni koeficijenti kod EMP ne zavise od prostornih koordinata. $S_{i/j}$ se u opštoj formi izražava na sledeći način:

$$S_{i/j} = \sum_m p_m \alpha k_m \prod_l n_l^\alpha \quad (2.4.1.3)$$

gde $p_m = \pm 1$ označava nastajanje i gubitak i/j čestice u m-toj hemijskoj reakciji, k_m je konstanta reakcije, n_l – koncentracija čestica koje učestvuju u ovoj reakciji i α je stohiometrijski koeficijent za svako n_l .

Inicijalni parametri u simulaciji su: pritisak radnog gasa 1 Torr, udeo vodonika u gasnoj smeši 1% i 5%, temperatura gasa 300 K i apsorbovana snaga 30 W. Geometrija i dimenzije komore za pražnjenje odgovaraju našoj komori, v. podpoglavlje 2.2. Sve simulacije su izvedene korišćenjem komercijalnog softverskog paketa COMSOL 3.5a [2.32]. Rezolucija mreže u simulaciji (mesh) je odabrana tako da odgovara prostornoj rezoluciji eksperimenta (~ 0.3 mm). Vrh antene u simulaciji je cilindričnog oblika, dijametra 5 mm. Da bi identični uslovi važili i kod eksperimentalnog i kod teorijskog pristupa, potrebno je da se EMP u našem mikrotalasnom izvoru formira na vrhu antene iste geometrije i dimenzija kao u simulaciji. Iz tog razloga je izvršena modifikacija vrha antene mikrotalasnog izvora pražnjenja, v. sl. 2.2.2.

Pitanje izbora upadne snage u našem teorijskom modelu zaslužuje posebnu pažnju. Kao što je već rečeno u podpoglavlju 2.2, upadna mikrotalasna snaga iznosi nekoliko stotina W dok procenjena apsorbovana snaga u plazmi iznosi polovinu od upadne snage. Poznato je da postoje različiti kanali gubitaka energije u liniji za transmisiju mikrotalasa, između mernog instrumenta i plazme pa je stvarna apsorbovana snaga u plazmi veoma mala, (7–10%) upadne snage [2.12]. Poznato je da sa porastom apsorbovane snage rastu i dimenzije EMP [2.4, 2.33], v. takođe podpoglavlje 2.4.2. S

obzirom da se ne mogu svi kanali gubitaka snage uzeti u razmatranje u našem modelu, poklapanje radijusa plazmene lopte (rastojanja od vrha elektrode do oblasti razdvojenog naelektrisanja) iz teorijskog modela sa radijusom iz eksperimentalnih rezultata predstavlja kriterijum za izbor apsorbovane snage od 30 W u 2D modelu. Vrednost radijusa pražnjenja koji je dobijen modelovanjem pri apsorbovanoj snazi od 30 W odgovara izmerenoj vrednosti radijusa plazme.

2.4.2 Rezultati spektroskopskih merenja

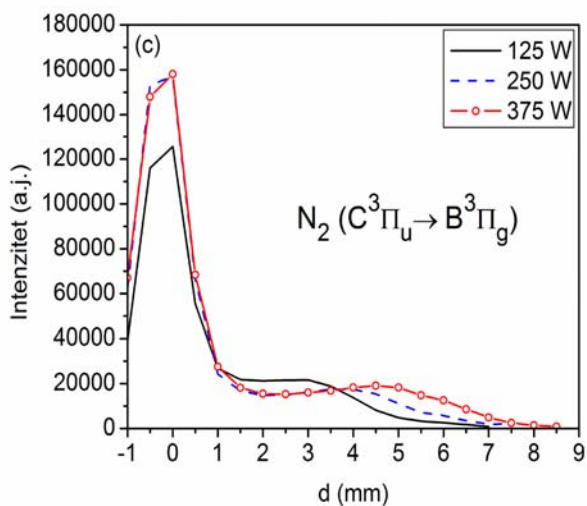
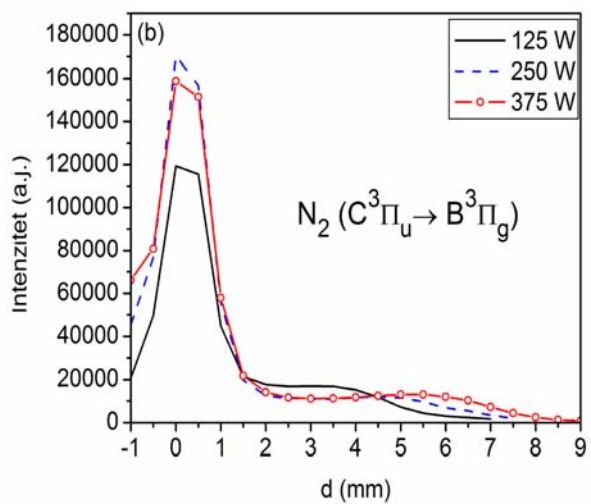
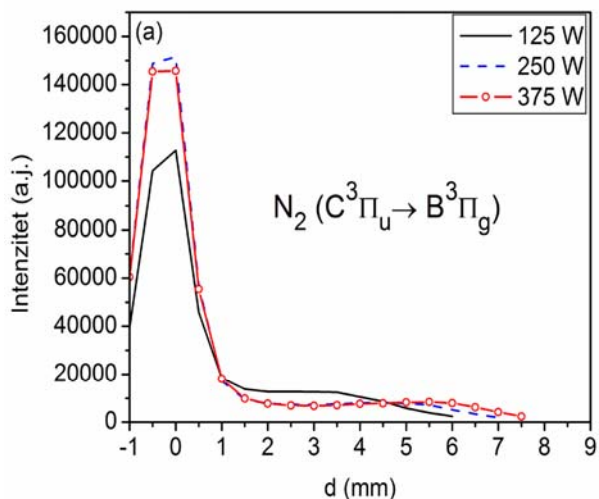
Aksijalne raspodele intenziteta spektralnih linija i traka iz tabele 2.4.2.1, snimljene u azotu na pritisku od 1 Torr za različite upadne snage i koncentracije vodonika, predstavljene su na slikama 2.4.2.1–2.4.2.5. Intenziteti azotnih traka i intenzitet H_{α} rastu sa upadnom snagom. Radijus pražnjenja je određen iz prostorne raspodele intenziteta kao ona pozicija u oblasti plazmene lopte u kojoj raspodela prelazi iz platoa u oblast oštrog pada intenziteta (sloj razdvojenog naelektrisanja). Ovaj prelaz je najizraženiji kod prostorne raspodele intenziteta 2^+ ($C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$) i 1^+ ($B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$) sistema azotne trake. Iz aksijalnih raspodela se primećuje i porast dimenzije plazmene lopte sa upadnom snagom.

Uticaj vodonika na EMP u azotu je ilustrovan na slici 2.4.2.5. Dodavanjem vodonika smanjuje se intenzitet zračenja 1^- sistema azotnog jona ($B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$) za 25% u prielektrodnoj oblasti i za 90% u oblasti plazmene lopte. Intenzitet zračenja azotne trake iz 1^+ sistema se neznatno smanji u svim delovima EMP, v. sliku 2.4.2.5c. Radijus EMP takođe opada sa udelom vodonika u gasnoj smeši. Uticaj vodonika na intenzitet 2^+ trake je specifičan po tome što je prisutna nemonotona promena intenziteta u prielektrodnoj oblasti i porast intenziteta u plazmi sa dodatkom vodonika, v. sliku 2.4.2.5.

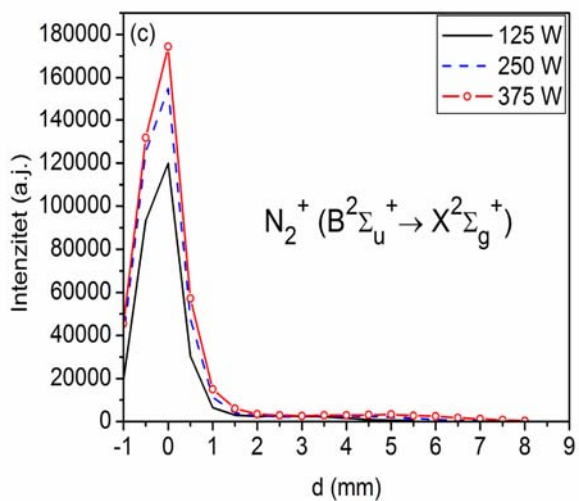
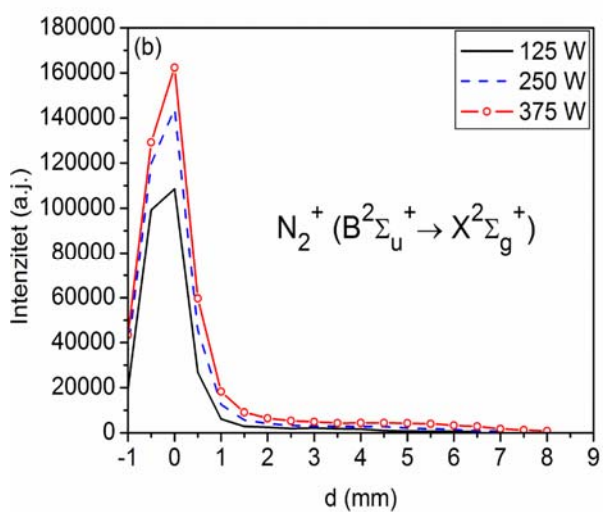
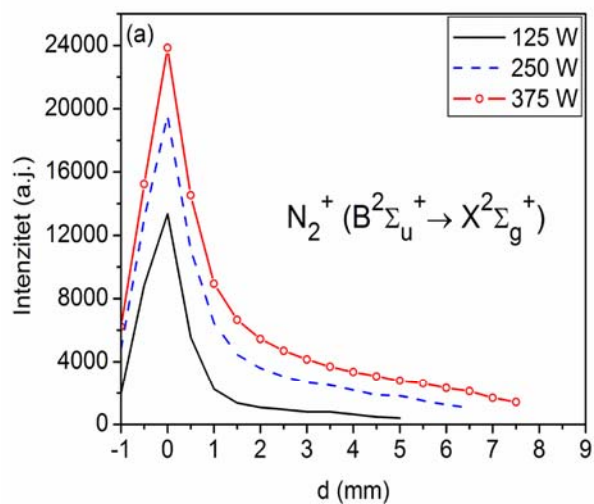
Tabela 2.4.2.1. Talasna dužina i prelaz posmatranih spektralnih linija i traka

Ekscitovani atom/molekul	Prelaz	Talasna dužina (nm)
H	H_{α} (3→2)	656.3
N ₂	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	337.0
N ₂	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$	662.4
N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	391.4

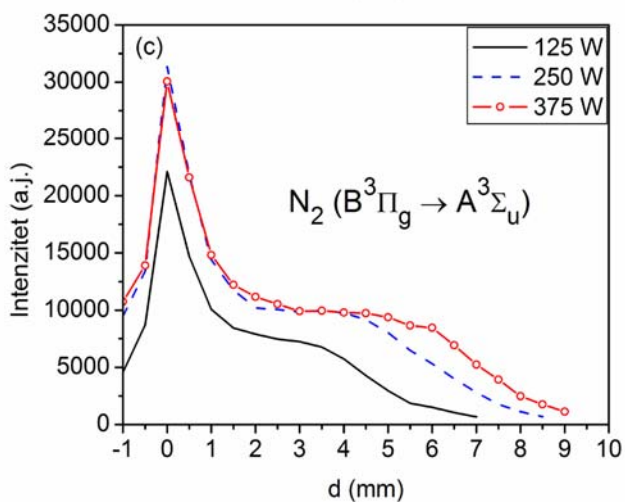
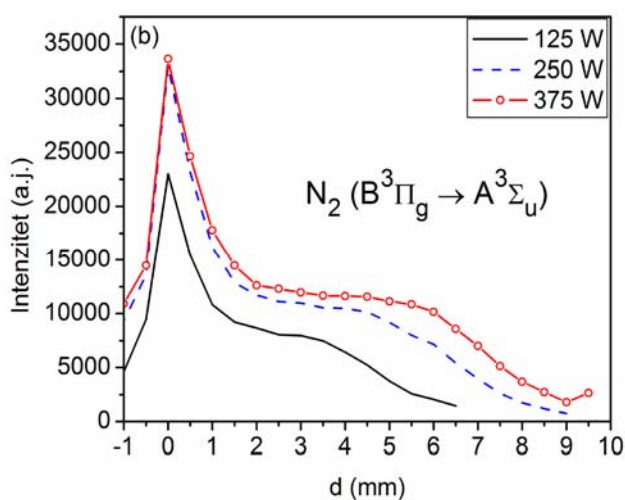
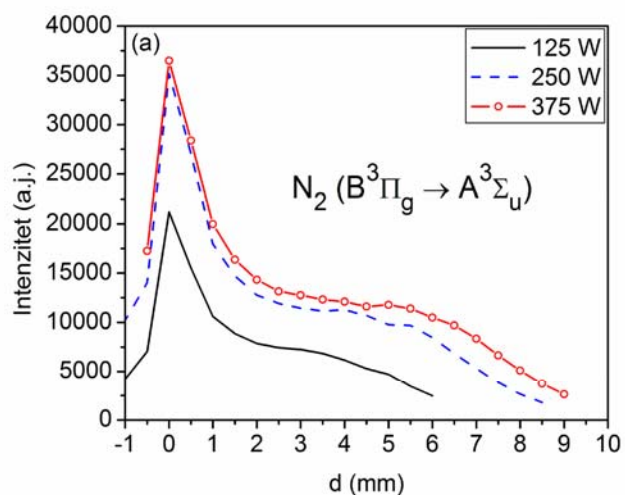
Slika 2.4.2.1 Aksijalne raspodele intenziteta 2^+ sistema [$N_2(C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g)$] azotne trake na 337.0 nm pri različitim upadnim snagama u (a) čistom azotu, (b) $N_2+1\% H_2$ i (c) $N_2+5\% H_2$ na pritisku od 1 Torr. Raspodele su rezultat spektroskopskih snimanja sa prostornom rezolucijom od 0.5 mm.



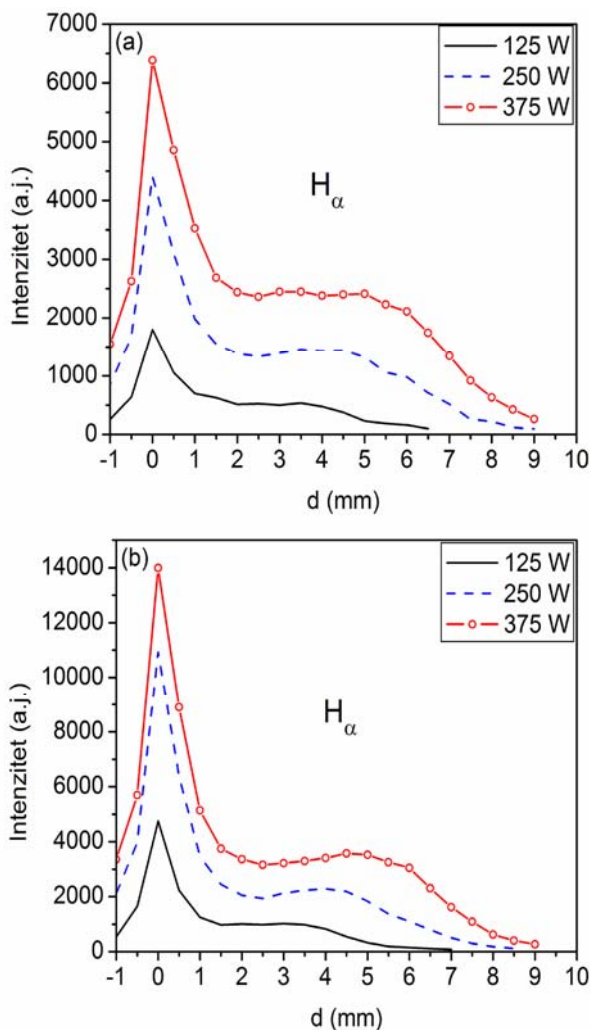
Slika 2.4.2.2 Aksijalne raspodele intenziteta I^- sistema $[N_2^+ (B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+)]$ azotnog jona na 391.4 nm pri različitim upadnim snagama u (a) čistom azotu, (b) $N_2+1\% H_2$ i (c) $N_2+5\% H_2$ na pritisku od 1 Torr. Raspodele su rezultat spektroskopskih snimanja sa prostornom rezolucijom od 0.5 mm.



Slika 2.4.2.3 Aksijalne raspodele intenziteta I^+ sistema [$N_2 (B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+)$] azota na 662.4 nm pri različitim upadnim snagama u (a) čistom azotu, (b) $N_2+1\% H_2$ i (c) $N_2+5\% H_2$ na pritisku od 1 Torr. Raspodele su rezultat spektroskopskih snimanja sa prostornom rezolucijom od 0.5 mm.

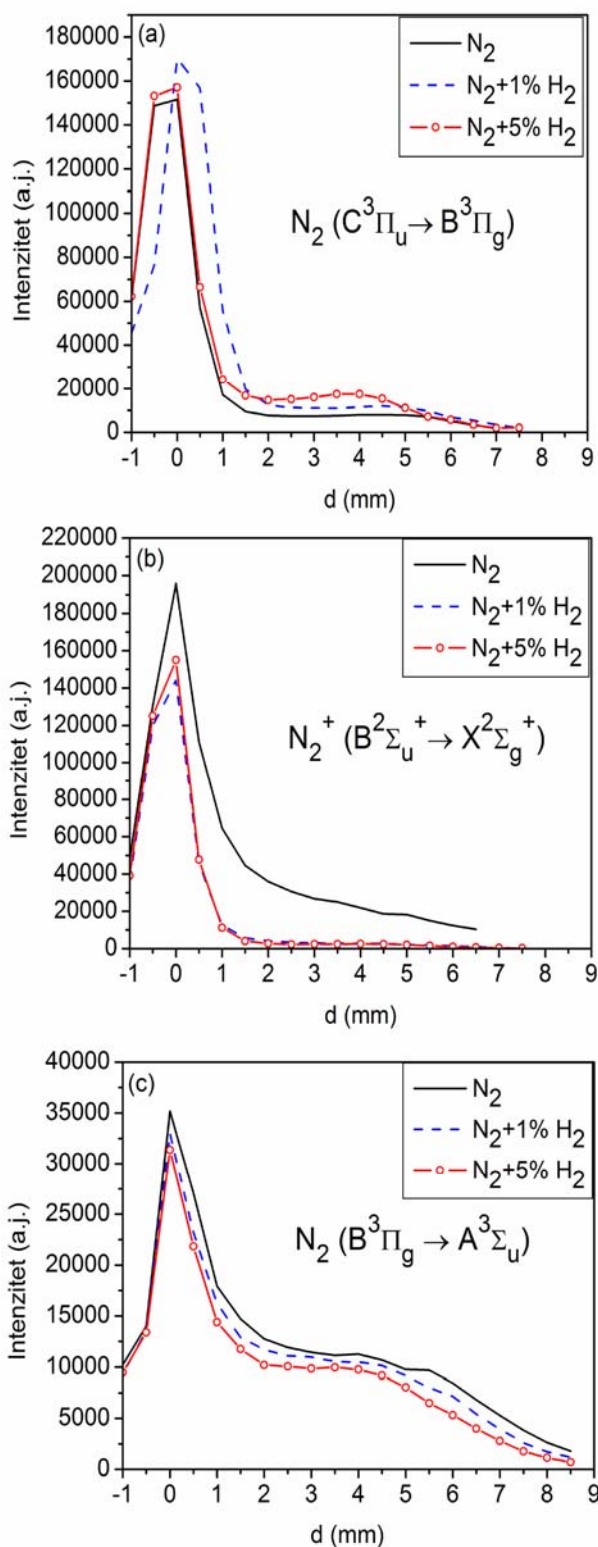


Slika 2.4.2.4 Aksijalne raspodele intenziteta H_α pri različitim upadnim snagama u (a) $N_2+1\% H_2$ i (b) $N_2+5\% H_2$ na pritisku od 1 Torr. Raspodele su rezultat spektroskopskih snimanja sa prostornom rezolucijom od 0.5 mm.



Primenom sudarno–radijativnog modela (tzv. *corona* model), iz relativnih intenziteta 2^+ sistema N_2 i 1^- sistema N_2^+ trake, može se izračunati vrednost jačine električnog polja u prielektrodnoj oblasti pražnjenja. Primenljivost ovog modela za određivanje električnog polja u prielektrodnoj oblasti pražnjenja u čistom azotu je detaljno diskutovana u ref. [2.34]. U ovoj oblasti, glavni kanal za ekscitaciju teških čestica je sudar sa elektronom dok je glavni mehanizam deaktivacije ekscitovanih čestica proces radijativne deekscitacije.

Slika 2.4.2.5 Aksijalne raspodele intenziteta (a) 2^+ trake, (b) 1^- trake i (c) 1^+ trake azota pri upadnoj snazi od 250 W u čistom azotu, $N_2+1\% H_2$ i $N_2+5\% H_2$. Raspodele su rezultat snimanja intenziteta spektra sa prostornom rezolucijom od 0.5 mm. Pritisak radnog gasa 1 Torr.



Intenziteti azotnih traka na 337.0 nm (2^+ sistem) i 391.4 nm (1^- sistem) su korišćeni za proračune jačine električnog polja. Metod proračuna se zasniva na

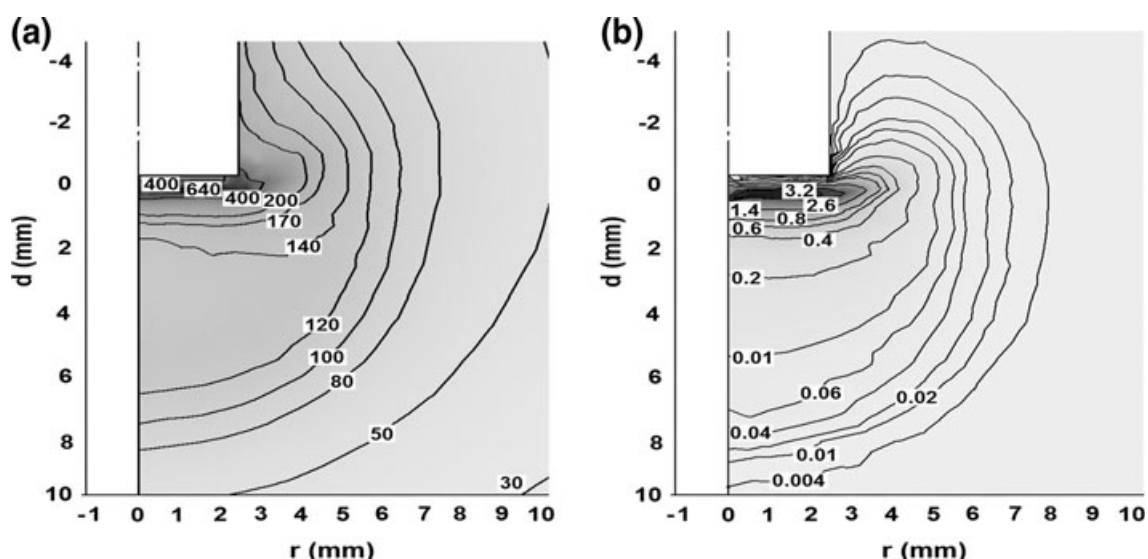
poređenju odnosa izmerenih intenziteta ove dve trake sa odnosom istih traka određenim iz Bolcmanove jednačine za različite vrednosti jačine električnog polja. Na osnovu jednakosti izmerenog i teorijskog odnosa određena je jačina električnog polja. Ovim metodom dobijene su sledeće vrednosti jačine električnog polja, usrednjene duž pravca posmatranja: 390 V/cm ($P_{inc} = 125$ W), 480 V/cm ($P_{inc} = 250$ W), 530 V/cm ($P_{inc} = 375$ W). S obzirom da je radijalna raspodela intenziteta zračenja nehomogena i da je mikrotalasno polje u prielektrodnoj oblasti 4–5 puta veće nego u ostalim delovima EMP, izmerene jačine električnog polja odgovaraju oblasti samostalnog pražnjenja uz vrh elektrode. Ovaj metod merenja električnog polja nije primenjiv u slučaju smeše azota sa vodonikom s obzirom da koncentracija N_2^+ zavisi od koncentracije molekula H_2 [2.31].

2.4.3 Rezultati teorijskog modela

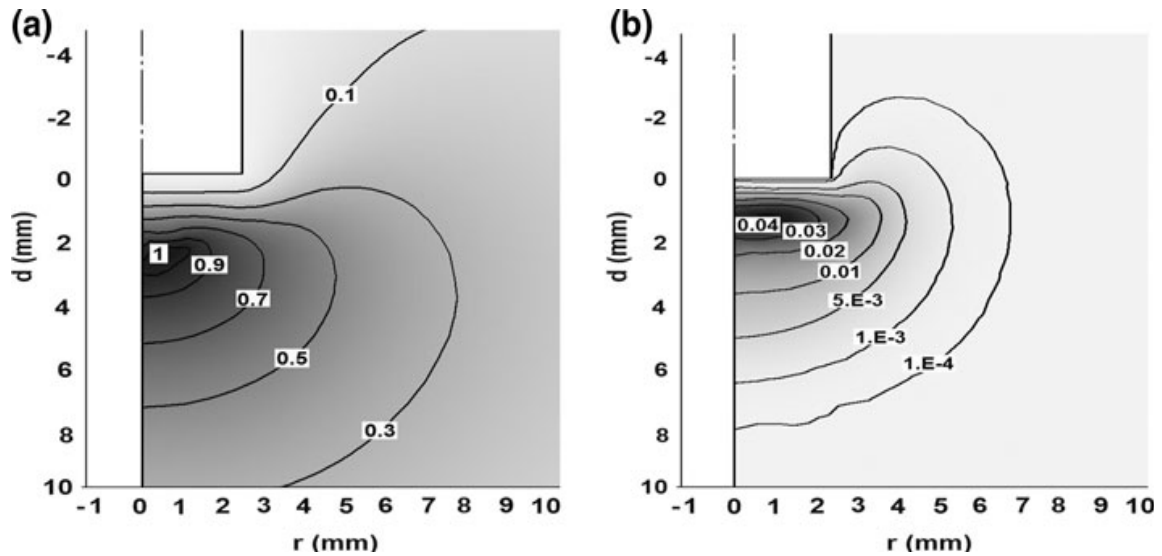
Rezultati modelovanja su prikazani na slikama 2.4.3.1–2.4.3.8. Na slici 2.4.3.1, date su 2D prezentacije prostorne raspodele električnog polja i koncentracije molekula u $C^3\Pi_u$ stanju. Ovi dijagrami su proračunati za slučaj kada je radni gas čist azot. U slučaju azot–vodonik smeše teško je uočiti promene pomenutih veličina na 2D dijagramima. Uticaj vodonika na parametre EMP u čistom azotu je uočljiviji na 2D dijagramima koncentracije N_4^+ jona na slici 2.4.3.2 i gustine elektrona na slici 2.4.3.3, kao i kod aksijalnih raspodela parametara plazme, v. sl. 2.4.3.4–2.4.3.8.

Rezultati 2D modela, predstavljeni na slikama 2.4.3.4–2.4.3.8 se na kvalitativan način slažu sa eksperimentalnim rezultatima. Naime, slika 2.4.3.4 pokazuje da koncentracija molekula u $C^3\Pi_u$ stanju koja određuje intenzitet zračenja 2^+ trake raste sa procentom vodonika u oblasti plazmene lopte (uporediti sa sl. 2.4.2.5). U prielektrodnoj oblasti, promena koncentracije ovih molekula prati eksperiment pokazujući nemonotonu zavisnost od udela vodonika u gasnoj smeši. Radijus pražnjenja, određen iz raspodele na slici 2.4.3.4, odgovara radijusu pražnjenja određenom iz spektroskopskih merenja. Potrebno je naglasiti i to da se vrednost jačine električnog polja koja je određena iz izmerenih spektara azotnih traka primenom sudarno–radijativnog modela razlikuje za 10–30% od modelovanih vrednosti, v. sl. 2.4.3.5. Ovim se dobija dodatna potvrda za izbor male apsorbovane snage pri simulaciji, što je istaknuto u podpoglavlju 2.4.2.

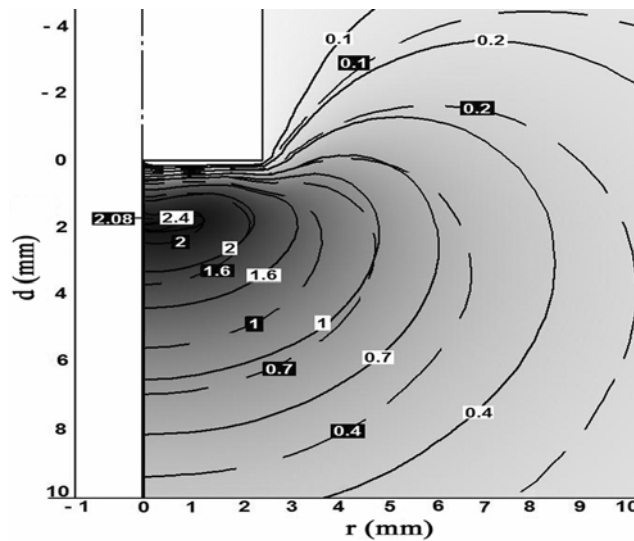
Slika 2.4.3.5 pokazuje da, u suprotnosti sa 1D modelom, jačina električnog polja na vrhu elektrode zavisi od procenta vodonika u gasnoj smeši. Pad jačine električnog polja u prielektrodnoj oblasti i rast jačine polja u oblasti plazmene lopte jesu rezultat porasta udela vodonika u gasnoj smeši. Proračuni su takođe pokazali da sa porastom procenta vodonika maksimum jačine električnog polja u prielektrodnoj oblasti opada i pomera se u aksijalnom pravcu od vrha elektrode. Na taj način raste i debljina prielektrodnog sloja. Dodatak vodonika azotu smanjuje gustinu elektrona u EMP, v. slike 2.4.3.3 i 2.4.3.6. Koncentracija N_2^+ jona značajno opadne, pre svega u oblasti plazmene lopte (uporediti sl. 2.4.3.7 i sl. 2.4.2.5b). Dodavanjem vodonika, maksimumi koncentracija N_2^+ i N_4^+ jona se pomeraju ka elektrodi, v. sl. 2.4.3.2 i 2.4.3.7. Kada je udeo vodonika u gasnoj smeši 5%, koncentracija N_4^+ jona je veoma mala. Raspodela koncentracije N_2H^+ jona u azot–vodonik smešama je data na sl. 2.4.3.8.



Slika 2.4.3.1 Prostorne raspodele (a) mikrotalasnog električnog polja i (b) koncentracije molekula azota u $C^3\Pi_u$ stanju u čistom azotu normalizovane na kritičnu gustinu elektrona $n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Raspodele su dobijene iz teorijskog 2D modela. Parametri modelovanja: pritisak radnog gasa 1 Torr, gasna temperatura 300 K, apsorbovana snaga mikrotalasa 30 W.



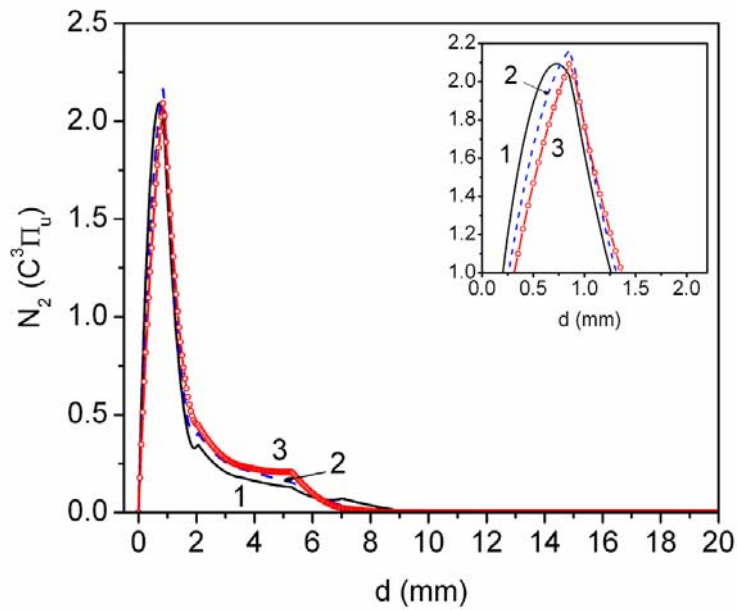
Slika 2.4.3.2 Prostorne raspodele koncentracije N_4^+ jona u (a) čistom azotu i (b) $N_2+5\% H_2$. Koncentracije N_4^+ jona su normalizovane na kritičnu gustinu elektrona $n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Raspodele su dobijene iz teorijskog 2D modela. Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.



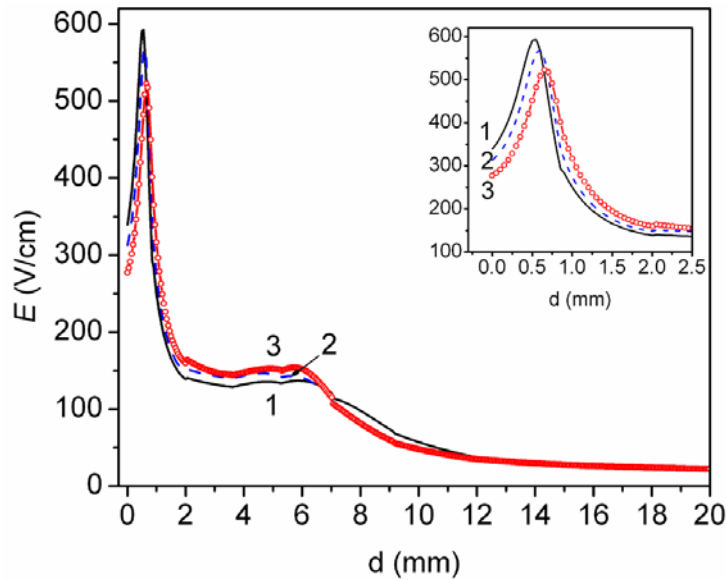
Slika 2.4.3.3. Prostorne raspodele gustine elektrona u EMP u čistom azotu (pune linije) i u $N_2+5\% H_2$ (isprekidane linije). Vrednosti gustine elektrona su normalizovane na $n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Raspodele su dobijene iz teorijskog 2D modela. Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.

Uticao male količine vodonika (do 5% po zapremini) na karakteristike kvazi-homogene neravnotežne plazme DC pražnjenja je izučavan u ranijim studijama, v. npr. [2.35, 2.36]. U ovim istraživanjima je pokazano da dodatak vodonika azotu dovodi do povećanja intenziteta azotne trake iz 2^+ sistema. U ref. [2.35] ovaj efekat je povezan sa porastom vibracione relaksacije molekula azota u osnovnom stanju u sudarima sa molekulima vodonika, što dovodi do smanjenja koncentracije vibraciono ekscitovanih molekula azota koji su uključeni u jonizaciju. Ovaj proces dovodi do povećanja redukovanog električnog polja (E/N_{gas}) potrebnog za održavanje koncentracije molekula N_2 . Prema rezultatima iz [2.36], dodavanjem vodonika se menja mehanizam jonizacije, od stepenaste ka jonizaciji direktnim sudarom sa elektronom, što u principu zahteva veće vrednosti redukovanog polja. Promena redukovane jačine električnog polja je kontrolisana ravnotežom naelektrisanih čestica i u oba slučaja je povezana sa procesom jonizacije [2.35, 2.36]. U referencama [2.35, 2.36], konverzija jona nije razmatrana kao potencijalni mehanizam promene svojstva plazme. Poređenjem ovih rezultata sa rezultatima iz EMP, uočava se da je situacija složenija u nehomogenim pražnjenjima kao i to da je efekat male količine dodatka radnom gasu prostorno zavisian.

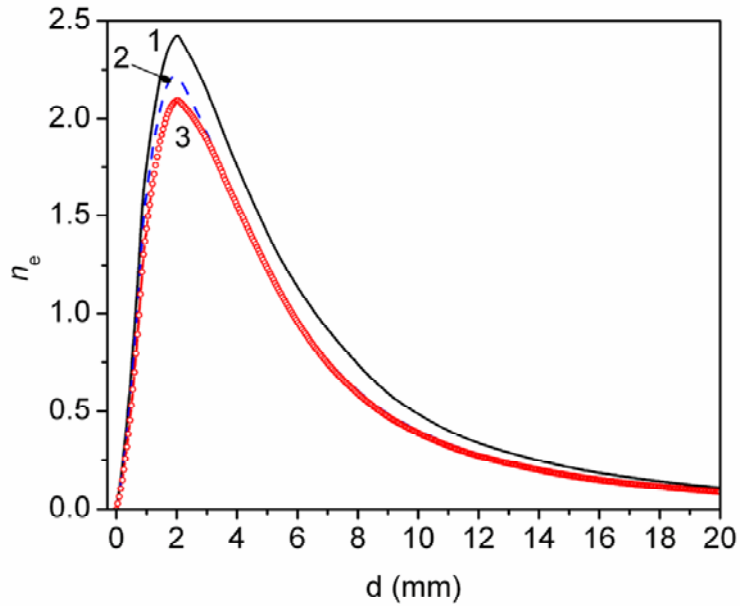
Eksperimentalno proučavanje uticaja male količine vodonika na EMP u azotu kao i rezultati teorijskog 2D modela su potvrdili zaključke iz ref. [2.29] da reakcija konverzije jona ima ključni uticaj na svojstva jako nehomogenog pražnjenja, v. početak podpoglavlja 2.4. Potvrda zaključaka iz ref. [2.29] ne može se *a priori* pretpostaviti kod nehomogenih pražnjenja. Rezultati iz ref. [2.14] su pokazali da kada se kao dodatak azotu koristi argon, zaključci su drugačiji za 1D i 2D model. Promena jonskog sastava u pražnjenju uzrokuje promenu transportnih svojstava jona. To je primetno kod značajne promene mase jona, koja je posledica procesa konverzije jona. N_2^+ je glavni jon prielektrodne oblasti, dok je u oblasti plazmene lopte to N_4^+ . Kada se kao dodatak radnom gasu koristi vodonik, glavni jon u celom pražnjenju postaje N_2H^+ . Zamena teškog jona lakšim jonom u oblasti plazmene lopte povećava brzinu gubitaka jona i dovodi do povećanja jačine električnog polja. U suprotnosti sa [2.35, 2.36], ovde je rast jačine električnog polja posledica promene u gubicima naelektrisanih čestica. Potrebno je reći i to da u slučaju mikrotalasne plazme u azotu na pritiscima ispod nekoliko Torr i učestanosti polja 2.45 GHz, EEDF zavisi od E/ω umesto E/N_{gas} dok električno polje ne zavisi od temperature gasa [2.37].



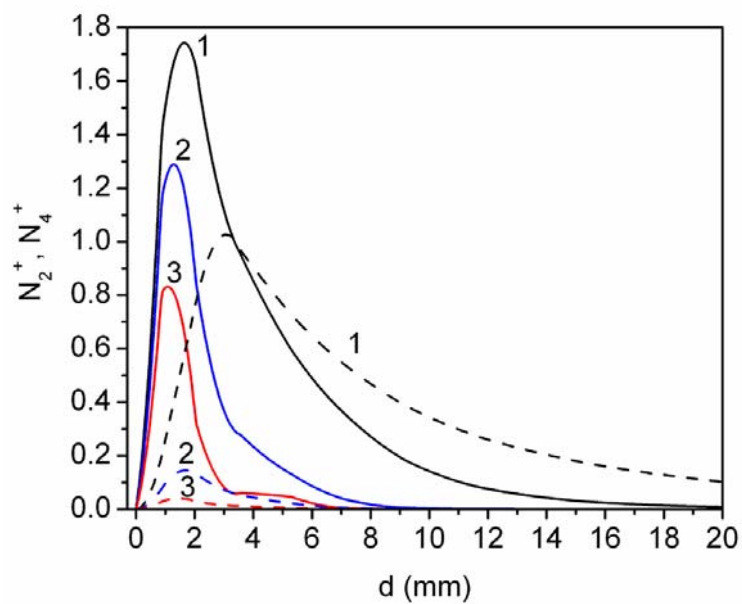
Slika 2.4.3.4 Aksijalne raspodele koncentracije N_2 ($C^3\Pi_u$) molekula u (1) čistom azotu, (2) $N_2+1\% H_2$ i (3) $N_2+5\% H_2$ dobijene iz 2D modela. Koncentracije su normalizovane na kritičnu gustinu elektrona n_c ($n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.



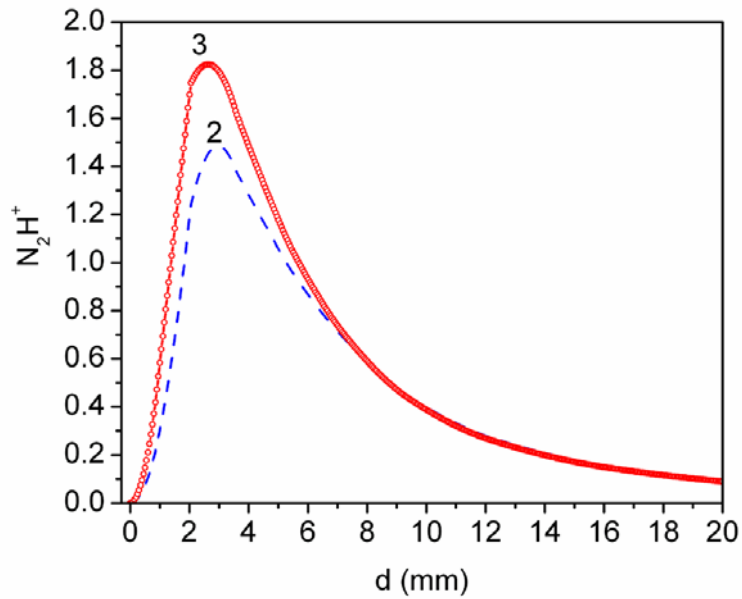
Slika 2.4.3.5 Aksijalne raspodele jačine električnog polja u (1) azotu, (2) $N_2+1\% H_2$ i (3) $N_2+5\% H_2$ dobijene pomoću 2D modela. Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.



Slika 2.4.3.6 Aksijalne raspodele gustine elektrona u (1) azotu, (2) $N_2+1\% H_2$ i (3) $N_2+5\% H_2$ dobijene 2D modelovanjem, normalizovani na kritičnu gustinu elektrona n_c ($n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.



Slika 2.4.3.7 Aksijalne raspodele koncentracije N_2^+ (pune linije) i N_4^+ jona (isprekidane linije) u (1) azotu, (2) $N_2+1\% H_2$ i (3) $N_2+5\% H_2$ dobijene 2D modelovanjem. Koncentracije su normalizovane na kritičnu gustinu elektrona n_c ($n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.



Slika 2.4.3.8 Aksijalni raspodele N_2H^+ jona u (2) $N_2+1\% H_2$ i (3) $N_2+5\% H_2$ dobijene pomoću 2D modela. Koncentracije su normalizovane na kritičnu gustinu elektrona n_c ($n_c \approx 7 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). Parametri modelovanja su isti kao na slici 2.4.3.1.

U ovom poglavlju doktorskog rada, primenjene su metode OES za proučavanje nehomogene plazme EMP. Pokazano je da se intenziteti Ar I i H I linija iz pražnjenja u čistom argonu i argon–vodonik smešama mogu koristiti za ispitivanje uticaja dodatka vodonika i pritiska radnog gasa na promenu naseljenosti gornjeg energijskog nivoa ekscitovanih atoma Ar. Takođe, prostorne raspodele intenziteta azotnih traka dobijene pomoću OES i teorijskog 2D modela azotne plazme su uspešno primenjene za detekciju procesa konverzije jona i uticaja konverzije jona na parametre azotne plazme kada se kao primesa u malim količinama doda vodonik. Uticaj vodonika na parametre plazme može biti različit u različitim oblastima EMP.

3. PLAZMENA ELEKTROLITIČKA OKSIDACIJA

3.1 Pojam plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO)

Pojava mikropražnjenja i pratećih fenomena za vreme elektrolize otkrio je Sluginov [3.1] pre više od jednog veka dok su proučavanje mikropražnjenja tokom anodizacije na aluminijumu prvi publikovali Gunterschultze i Betz [3.2]. Oni su detektovali spektralne linije elemenata prisutnih u metalnoj elektrodi i elektrolitu. Prvi put se praktična primena plazmenih elektrolitičkih procesa pominje 60-ih godina prošlog veka kada su McNiell i Gruss deponovali kadmijum–niobat na kadmijumsku anodu u elektrolitu koji sadrži Nb [3.3, 3.4].

Zbog šturih informacija o fenomenologiji procesa, različita i ne uvek fizički ispravna terminologija je korišćena za plazmenu elektrolitičku oksidaciju (PEO): oksidacija mikroplazmom, anodna varnična elektroliza, plazmeni elektrolitički tretman anode, itd. Poznato je da je elektroliza vodenih rastvora praćena brojnim procesima na elektrodi, v. sliku 1 u [3.5]. Generalno, to su procesi oslobađanja kiseonika u gasnoj fazi i/ili oksidacija metalne anode. Kod konvencionalne anodizacije, procesi se razmatraju u okviru uprošćenog modela u kojem se spoj elektroda–elektrolit predstavlja kao dvofazni sistem sa graničnim slojem razdvojenog naelektrisanja. Za razliku od anodizacije, PEO se razmatra u okviru četvorofaznog (metal–dielektrik–gas–elektrolit) modela kod kojeg postoji više faznih granica.

Plazmenu elektrolitičku oksidaciju karakterišu veće vrednosti radnog napona (400–600 V). Kada radni napon dostigne vrednost probojnog napona oksidnog sloja, javljaju se mikropražnjenja na površini elektrode. Kritične vrednosti napona (U_i) pri kojima dolazi do pojave mikropražnjenja na površini elektrode su prikazane na strujno–naponskoj karakteristici PEO, videti sl. 2 u [3.5]. Ove vrednosti se mogu proceniti na osnovu teorijskih i empirijskih izraza [3.5]:

$$E_{c1} = bp \ln \frac{\alpha}{ap} \quad (3.1.1)$$

$$jU_{(2-3)} = W_c \quad (3.1.2)$$

$$U_5 \cong \frac{E}{\alpha} \ln \frac{z}{a\eta C^b} \quad (3.1.3)$$

$$E_{c2} = \frac{\beta_0 e^{(\beta_0 h \beta_0)/C} \sqrt{\frac{2k}{a\gamma_{a0}}}}{h(ch\beta_0)} \quad (3.1.4)$$

U formuli (3.1.1), E_{c1} je kritična vrednost električnog polja za proboj u vodenoj pari, a i b su konstante, α je koeficijent jonizacije u pari i p (Pa) je pritisak gasa. Probojni napon u mehuru vodene pare U_1 se može izračunati iz vrednosti E_{c1} i iznosi ~ 40 V [3.5]. U formuli (3.1.2) j predstavlja gustinu struje, W_c je kritična gustina toplotnog fluksa pri kojoj mehurovi vodene pare prelaze u stanje kontinualnog sloja. Na osnovu formule (3.1.2), kritična vrednost napona u oblasti 2–3 na sl. 2 u [3.5] je između 80 i 200 V. Vrednost probojnog napona označenog sa U_5 na sl. 2 u [3.5] se može izračunati iz formule (3.1.3). U formuli (3.1.3), E je jačina električnog polja, a i b su konstante, C je koncentracija elektrolita u rastvoru, $z-1$ je naelektrisanje jona dok η predstavlja udeo elektrona u ukupnoj struji koja protiče kroz sistem. Kritična vrednost električnog polja pri kojoj dolazi do proboja kroz oksidni sloj se određuje iz formule (3.1.4). U ovoj formuli β_0 i C su tablični parametri, k je koeficijent toplotne provodnosti, a je koeficijent iz jednačine $\gamma_a = \gamma_{a0} e^{a(T-T_0)}$ gde je γ_{a0} električna provodnost dielektrika debljine h na temperaturi T_0 .

U zavisnosti od uslova u prielektrodnoj oblasti, plazmene hemijske reakcije se dešavaju ili u mikropražnjenjima u vodenoj pari koja okružuje elektrodu ili direktno u oksidnom sloju na površini elektrode. Mikropražnjenja u vodenoj pari nastaju pri relativno niskim vrednostima pritiska i temperature ($p \approx 0.15-0.2$ GPa, $T \approx 1000-1500$ °C) dok se mikropražnjenja u oksidnom sloju javljaju pri većim vrednostima p i T ($p \approx 10^2$ GPa, $T \approx 2 \times 10^4$ °C).

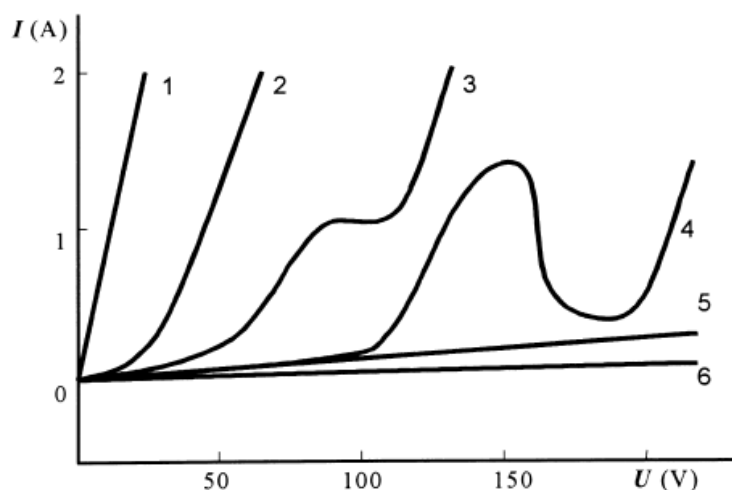
Vizuelnim posmatranjem se mogu uočiti različiti tipovi mikropražnjenja u različitim trenucima PEO. U prvoj fazi se pojavljuju mikropražnjenja koja emituju uniformnu belu svetlosti. Kako oksidni sloj raste tako nastaju i mikropražnjenja žute boje koja se brzo kreću po površini elektrode. Postepeno se broj mikropražnjenja

smanjuje, dok njihov svetlosni intenzitet raste. Pri kraju produženog PEO javlja se nekoliko crvenih tačaka (lučno mikropražnjenje) koje se usporeno kreću površinom elektrode. S vremenom, lučno pražnjenje može dovesti do oscilacije struje i oštećenja sloja, pa je poželjno zaustaviti proces nakon pojave crvenih tačaka na elektrodi.

Termalni i difuzioni procesi, plazmene hemijske reakcije i transport makročestica (kataforeza) određuju karakteristike finalnog oksidnog sloja. Difuzioni procesi nastaju usled razlike u hemijskom sastavu zagrejane površine anode i omotača vodene pare. Tada dolazi do difuzije elemenata ka metalu i od površine metala. Čestice koje difunduju ka anodi treba da u elektrolitu budu negativno naelektrisane da bi pod uticajem električnog polja bile privučene ka omotaču od vodene pare gde učestvuju u bombardovanju površine anode. U kanalu oksidnog sloja, koji se formira usled pomenutih procesa, električno polje razdvaja naelektrisane čestice u plazmi. Pozitivni joni se kreću ka elektrolitu, dok negativni joni učestvuju u procesima na površini anode.

U odnosu na proces konvencionalne anodizacije, efektivni difuzioni koeficijent kod PEO je drastično uvećan (200% do 250% za nemetale i od 30% do 50% za čestice metala) [3.5]. Faktori koji utiču na povećanje difuzionog koeficijenta su : (i) smanjenje aktivacione energije za difuzione procese u prisustvu polja. (ii) aktivacija površine i poboljšanje adsorpcije čestica koje difunduju usled uticaja električnih mikropražnjenja i (iii) povećana difuzija u oksidnom filmu usled defekata u strukturi (kao što su šupljine i dislokacije) nastalih dejstvom mikropražnjenja.

Na morfologiju i strukturu oksidnog sloja utiče više faktora: sastav elektrolita, materijal od kojeg je izrađena elektroda, električni parametri i režim rada (jednosmerni, naizmenični i impulsni) [3.6]. Gustina struje je glavni parametar u kontroli procesa PEO. Uobičajeno je da se kod plazmenih elektrolitičkih procesa gustina struje kreće u opsegu od 0.01 do 0.3 A/cm². Različite forme i dužine trajanja strujnih impulsa se primenjuju kod PEO procesa. Koriste se DC, AC, unipolarni i bipolarni strujni modovi [3.7, 3.8]. Za razliku od unipolarnog moda, bipolarni impulsni režim obezbeđuje bolju kontrolu nad plazmenim hemijskim reakcijama na spojevima oksidni sloj/metal i oksidni sloj/elektrolit i povećava brzinu narastanja sloja [3.9–3.11].



Slika 3.1.1. Strujno naponska karakteristika PEO na aluminijskoj anodi za različite klase elektrolita. Testirani su elektroliti koji obezbeđuju: (1) brzo rastvaranje metala (NaCl, NaOH itd.), (2) sporo rastvaranje metala (H_2SO_4 , Na_2SO_4 itd.), (3) pasivizaciju metala u uskom naponskom intervalu (npr. natrijum acetat), (4) kompleksno ponašanje sa širokim intervalom za pasivizaciju (KF, NaF), (5) neznatna pasivizacija i (6) jaka pasivizacija metala [3.5].

Postoji šest grupa elektrolita koji se upotrebljavaju tokom procesa PEO. Na slici 3.1.1 su prikazane strujno–naponske karakteristike za različite elektrolite tokom PEO na aluminijumu. Može se primetiti da se korišćenjem elektrolita iz klase 4–6 obezbeđuje brzo dostizanje napona pri kojem nastaju mikropražnjenja pa su ti elektroliti najkorisniji za depoziciju slojeva tokom PEO. Elektroliti koji obezbeđuju jaku pasivizaciju metala su borne kiseline i soli ugljeničnih i fosfornih kiselina, neorganski polimeri (npr. silikati, aluminati, volframati i molibdenati) i fosfati alkalnih metala koji mogu da formiraju anjone polimera (klasa 6). U rastvoru sa NaF, NaOH ili KOH oni dodatno povećavaju provodnost elektrolita. Koloidalni rastvori natrijum silikata ili kalijum silikata, kao i višekomponentni elektroliti na bazi silikata su takođe u širokoj upotrebi za PEO.

Izvanredne performanse oksidnih slojeva, mali proizvodni troškovi i odsustvo negativnog uticaja na životnu sredinu, ističu PEO kao tehniku za ostvarivanje poboljšanja tvrdoće, smanjenja koeficijenta trenja, povećanja otpornosti na habanje i na koroziju lakih metala, naročito aluminijuma i njegovih legura [3.5]. Dobri primeri su i

tipične vrednosti maksimalne tvrdoće oksidnog filma na aluminijumu: od 17 do 22 GPa za slojeve na bazi α -alumine, od 10 do 15 GPa za slojeve u γ -fazi i od 4 do 9 GPa za slojeve na bazi mulita. Iz navedenih razloga, PEO se koristi za različite industrijske primene: u tekstilnoj, petrohemijskoj, elektronskoj, biomedicinskoj, svemirskoj i metalnoj industriji [3.5, 3.12–3.14].

3.2 Dijagnostika PEO mikropražnjenja

Rezultate dijagnostike plazme tokom elektrolitičke oksidacije na aluminijumu i njegovim legurama publikovalo je više istraživačkih grupa. Glavna poteškoća u primeni optičke emisije spektroskopije (OES) kod PEO potiče od prostorne i vremenske nehomogenosti mikropražnjenja koja se na stohastičan način kreću po površini anode i pojavljuju u vremenu. Iz tog razloga, spektri snimljeni tokom PEO predstavljaju integralno zračenje detektovano pomoću spektrometra i detekcionog sistema u toku određenog vremenskog intervala. Analiza rezultata spektroskopskih istraživanja PEO je još kompleksnija s obzirom na to da je zračenje sa površine elektrode slabog intenziteta pa su potrebna duga vremena integracije signala. Zbog toga je uobičajeno da se spektrometri velike svetlosne moći, a obično male spektralne rezolucije, koriste za snimanje spektara. Zbog male spektralne moći razlaganja spektrometra nije moguće koristiti oblike profila spektralnih linija za dijagnostiku mikropražnjenja tokom PEO. Najčešće su samo snimani spektri PEO i proučavana vremenska evolucija spektralnih linija u vidljivoj i bliskoj UV oblasti spektra [3.15–3.20].

Merenje intenziteta linija je korišćeno [3.16, 3.20, 3.21] i za određivanje elektronske temperature T_e [3.22]. Za merenje gustine elektrona po jedinici zapremine plazme (eng. electron number density) N_e , korišćen je Inglis-Telerov metod [3.23] u referenci [3.21], dok je u referenci [3.20] upotrebljeno Štarkovo širenje Mg II i Si II linija u istu svrhu. Nevodonične linije atoma i jona korišćene su u sprezi sa semiklasičnim proračunom Griema i saradnika [3.24, 3.25] za dijagnostiku N_e . Širina Balmerove beta linije (H_β) u vezi sa teorijskim proračunima [3.22] uzeta je za procenu N_e u ref. [3.16].

Trenutno stanje na polju određivanja N_e za vreme PEO se najbolje može ilustrovati razlikama u vrednostima merenih N_e : $(1.5\text{--}2.4) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.16], 5×10^{16}

cm^{-3} [3.10], $\sim 5 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ u ref. [3.20]. Slična je situacija i sa vrednostima T_e iz PEO: T_e u opsegu (4500–10000) K je određena iz intenziteta Al I 396.2 nm i Al I 309.1 nm [3.16–3.18], dok su jonizacione temperature u opsegu (6800–7700) K merene iz odnosa intenziteta Al I i Al II linija [3.21]. Relativni odnos intenziteta dve spektralne linije je korišćen za merenje T_e u ref. [3.20] gde je $T_e = 3480$ K dobijena iz odnosa H_β i H_α , dok se iz odnosa dve Mg II i Si II linije dobija temperatura od 17400 K.

Kritički osvrt na rezultate istraživanja drugih autora se pre svega odnosi na njihovo nerazumevanje spektroskopske dijagnostike plazme. Naime, nedostatak objašnjenja procedure dekonvolucije spektralnih linija korišćenih za određivanje N_e i odsustvo provere na samoapsorpciju spektralnih linija nam to potvrđuje. Takođe, većina podataka predstavljenih u radovima nije dokumentovana grafičkim prikazima oblika profila spektralnih linija i Bolcmanovih dijagrama (BD). Stoga je, u većini slučajeva, teško pronaći uzrok velikog odstupanja izmerenih vrednosti N_e i T_e i uporediti ih sa rezultatima našeg istraživanja.

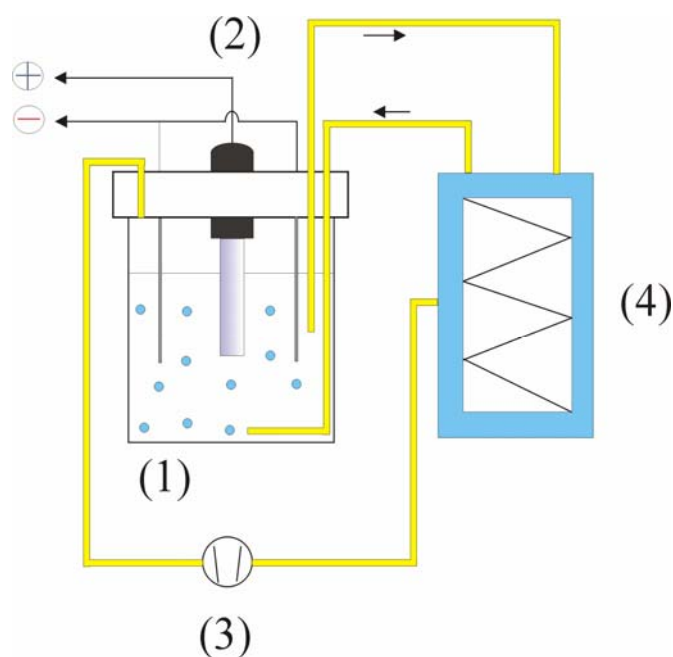
U ovom poglavlju doktorskog rada predstavljeni su rezultati istraživanja procesa PEO sa jednosmernom pobudom na anodi izrađenoj od aluminijuma, tantala i legura magnezijum-aluminijuma. Cilj istraživanja u ovoj doktorskoj disertaciji je dalji razvoj i poboljšanje OES metoda dijagnostike mikropražnjenja tokom PEO. U ovu svrhu koristiće se analiza profila vodonikovih Balmer linija i nevodonikovih atomskih i jonskih linija. Ova tehnika zahteva merenje još jednog parametra plazme, elektronske temperature, T_e , koja je i sama važan parametar plazme. Na kraju pomoću pouzdanih N_e i T_e planira se postavljanje novog modela mikropražnjenja koji bolje opisuje dinamiku i emisije karakteristike mikropražnjenja u PEO.

3.3 Opis eksperimenta

Na slici 3.3.1. je dat šematski prikaz sistema za generisanje PEO. Čaša, pravougaone osnove, $40 \text{ mm} \times 50 \text{ mm}$, i visine 80 mm u kojoj se nalazi elektrolit (1) predstavlja komoru za generisanje PEO. Čaša je konstruisana lepljenjem planparalelnih staklenih ploča. Na vrhu čaše je postavljen nosač elektroda sa otvorima za odvod gasa i termostatiranje elektrolita (2). Nosač elektroda je izrađen od plastike. Žice od platine (Pt), prečnika 1 mm i dužine 50 mm, predstavljaju katode koje su fiksno postavljene u

nosač na jednakim rastojanjima od centra anode, v. sl. 3.3.1. Anode su pravougaonog oblika i postavljaju se u žljeb u centru nosača.

Održavanje konstantne temperature elektrolita, kao i odvod gasa koji se oslobađa tokom PEO se ostvaruje pomoću sistema za cirkulaciju i termostatiranje elektrolita. Sistem se sastoji od peristaltičke pumpe Masterflex (Model 77200–62) (3) i staklenog izmenjivača toplote koji je postavljen u sudu sa vodom (4). Sve komponente sistema su međusobno povezane silikonskim crevima.



Slika 3.3.1. Šematski prikaz sistema za generisanje PEO. (1) čaša sa elektrolitom, (2) nosač elektroda, (3) peristaltička pumpa, (4) izmenjivač toplote.

Zračenje sa prednje strane anode se pomoću ahromatskog sočiva žižne daljine 75.8 mm fokusira u razmeri 1:1 na ulaznu pukotinu spektrometra. U eksperimentima su korišćena tri spektrometra. Prvi je spektrometar male rezolucije tipa Hilger, fokalne dužine 0.3 m (difrakciona rešetka 1200 zarezova/mm, inverzna linearna disperzija 2.7 nm/mm u prvom difrakcionom redu). Spektrometar je opremljen iCCD detektorom proizvođača Princeton Instruments, koji ima termoelektrični hladnjak (-40 °C). Druga dva spektrometra su monohromator tipa Czerny–Turner i spektrometar Ebert–ovog tipa, v. npr. podpoglavlje 2.2. Instrumentalni profil monohromatora u prvom difrakcionom redu je blizak Gausovoj raspodeli sa poluširinom 0.03 nm dok instrumentalni profil

spektrometra Ebert–ovog tipa ima poluširinu 0.026 nm u prvom i 0.014 nm u drugom difrakcionom redu. Spektrometar Ebert–ovog tipa je opremljen difrakcionim rešetkama koje imaju 650 zareza/mm, sa maksimumom reflektivnosti na 500 nm, 750 nm i 1050 nm. Oba spektrometra imaju termoelektrično hlađenu CCD kameru proizvođača Hamamatsu (2048 × 512 kanala hlađena na -10 °C, dimenzije kanala 12 × 12 μm). Kalibracija osetljivosti sistema monohromator–detektor u opsegu talasnih dužina 300 nm–850 nm, je izvršena pomoću standardne halogene volframske lampe.

Ekperiment 1: Dijagnostika PEO sa aluminijumskom anodom

Aluminijumski uzorci (čistoće 99.999 %), dimenzija 30 mm × 5 mm × 0.5 mm, su upotrebljeni kao anode u eksperimentu. Pre početka eksperimenta, uzorci su tretirani acetonom, etanolom i destilovanom vodom u ultrazvučnoj kadi. Kao elektrolit je korišćen rastvor 0.01 M natrijum–volframata (Na_2WO_4) u destilovanoj i dejonizovanoj vodi (pH = 8.6) i rastvor 0.01 M limunske kiseline u destilovanoj i dejonizovanoj vodi (pH = 2.8). Temperatura elektrolita je održavana na (19.0 ± 0.5) °C. Strujno stabilisani generator jednosmernog napona (0–100 mA, 0–1 kV) je korišćen kao izvor napajanja elektroda. Tokom procesa PEO, gustina struje je bila 50 mA/cm² dok se napon između elektroda kretao u opsegu 520–620 V.

Ekperiment 2: Dijagnostika PEO sa tantalovom anodom

Uzorci od tantala (čistoće 99.9 %), dimenzija 25 mm × 5 mm × 0.125 mm, su upotrebljeni kao anode u ovom eksperimentu. Pre početka eksperimenta, uzorci su tretirani acetonom, etanolom i destilovanom vodom u ultrazvučnoj kadi. Kao elektrolit je korišćen rastvor 0.001 M 12–volfram–silicalne kiseline ($\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$) u destilovanoj i dejonizovanoj vodi. Temperatura elektrolita je održavana na (21 ± 1) °C. Strujno stabilisani generator jednosmernog napona (0–100 mA, 0–1 kV) je korišćen kao izvor napajanja elektroda. Tokom procesa PEO, gustina struje je bila 70 mA/cm² dok se napon između elektroda kretao u opsegu 515–550 V.

Eksperiment 3: Dijagnostika PEO sa magnezijum–aluminijum anodama

U ovom eksperimentu, uzorci anode su izrađeni od dve Mg–Al legure, AZ31 (Al 2.5%–3.5%, Zn 0.6%–1.4% i Mg ostatak) i AA5754 (Mg 2.6%–3.4%, Si 0.4%, Fe 0.4%, Mn 0.5%, Cr 0.3%, Zn 0.2% i Al ostatak). Uzorci su dimenzija 30 mm × 5 mm × 0.25 mm i pre početka eksperimenta su tretirani acetonom, etanolom i destilovanom vodom u ultrazvučnoj kadi. Kao elektrolit je korišćen rastvor 4 g/L Na₂SiO₃·5H₂O + 4 g/L KOH u destilovanoj i dejonizovanoj vodi (pH ≈ 12.8). Temperatura elektrolita je tokom eksperimenta održavana na (20 ± 1) °C. Strujno stabilisani generator jednosmernog napona (0–1 A, 0–600 V) je korišćen kao izvor napajanja elektroda. Tokom PEO, gustina struje je bila 100 mA/cm² dok se napon između elektroda kretao u opsegu 350–450 V.

3.4. Dijagnostika mikropražnjenja na Al anodi

Emisioni spektar PEO mikropražnjenja na aluminijumu u vodenom rastvoru limunske kiseline je prikazan na slici 3.4.1a. Atomske i jonske spektralne linije su identifikovane korišćenjem NIST baze podataka [3.26]. Spektralne linije pripadaju elementima koji su prisutni u anodi ili u elektrolitu. Najintenzivnije spektralne linije jesu vodonikove linije Balmerove serije, H_α (656.28 nm), H_β (486.13 nm) kao i rezonantne linije Al I 394.40 nm i Al I 396.15 nm i kiseonikov multiplet 4 na 844.70 nm. Pored pomenutih, detektovane su i sledeće spektralne linije: Al II 466.31 nm, Al II multiplet 3 na 704.90 nm, O I multiplet 1 na 777.30 nm i veliki broj slabijih O I i O II linija. U spektru je prisutna i traka aluminijum–oksida AlO, sa čelom trake na 484.23 nm, v. sl. 3.4.2b. Emisioni spektar mikropražnjenja tokom PEO na aluminijumu u vodenom rastvoru natrijum–volframata je prikazan na slici 3.4.1b. Na slici se mogu primetiti intenzivne Na I linije iz multipleta 1 na 589.20 nm, i nekoliko slabih W I linija oko 430 nm.

Određivanje koncentracije elektrona u mikropražnjenjima na površini i u mikro pukotinama oksida na aluminijumu je izvršeno korišćenjem profila linija H_α, H_β i Al II 704.21 nm, v. sl. 3.4.2 i 3.4.3. Prilikom analize profila H_α na slici 3.4.2a, primećena je interesantna pojava. Naime, profil H_α se može ispravno fitovati isključivo primenom

dva Lorencova profila sa poluširinama (FWHM) 0.1 nm i 0.6 nm. Ukoliko se izračuna širina na polovini površine (eng. Full Width at Half Area, FWHA) Lorencovih profila dobijaju se vrednosti 0.08 nm i 0.59 nm. Iz dobijenih vrednosti FWHA se prema formuli [3.27]:

$$FWHA = 0.549nm \times \left(\frac{N_e}{10^{23} m^{-3}} \right)^{0.67965} \quad (3.4.1)$$

dobijaju koncentracije elektrona $N_e = 0.7 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $N_e = 1.0 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, respektivno. Iako je kvalitet fita odličan, videti ostatak pri fitovanju na sl. 3.4.2a, ovi rezultati se ne mogu smatrati pouzdanim. S obzirom da je H_α dosta intenzivna, v. sl. 3.4.1, samoapsorpcija može da utiče na širinu profila koji se i dalje može opisati Lorencovim funkcijama [3.28]. Prisustvo samoapsorpcije kod H_α je pokazano nakon analize profila H_β , v. sliku 3.4.2b.

Uprkos preklapanju sa AIO molekulskom trakom, moguće je proceniti poluširinu H_β koja u našem slučaju iznosi $\approx 0.17 \text{ nm}$, što prema empirijskoj formuli iz ref. [3.29]:

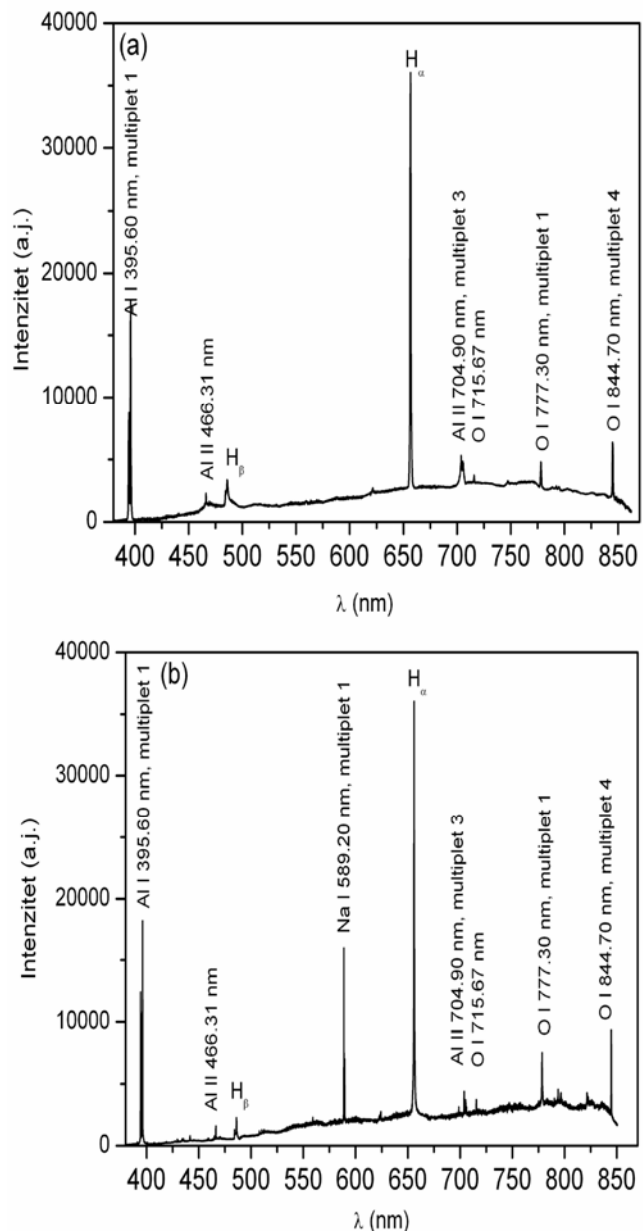
$$N_e [m^{-3}] = 10^{23} \times \left(\frac{w_s [nm]}{4.8} \right)^{1.46808} \quad (3.4.2)$$

odgovara elektronskoj koncentraciji $N_e = 0.8 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. U formuli (3.4.2) w_s predstavlja FWHM Štarkovog doprinosa eksperimentalnom profilu. Procenjena greška merenja je $\pm 20 \%$. Usled prisustva AIO trake nemoguće je odrediti poluširinu Lorencove funkcije kojom se opisuju krila H_β , pa je kao pomoćni snimak iskorišćen profil H_β snimljen tokom PEO na anodi od tantala, videti poglavlje 3.5. Poređenjem H_α i H_β iz mikropražnjenja sa Ta anodom i korišćenjem rezultata fitovanja H_β na sl. 3.4.2b, dobija se FWHM $\approx 1.8 \text{ nm}$ što odgovara koncentraciji $2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ($\pm 30\%$). Obe vrednosti N_e iz profila H_β su znatno manje od vrednosti koncentracije elektrona iz samoapsorbovanog profila H_α na slici 3.4.2a.

Dobijene vrednosti koncentracija elektrona ilustruju važnost provere samoapsorpcije linija iz Balmerove serije vodonika snimljenih iz PEO. Pomenimo i to

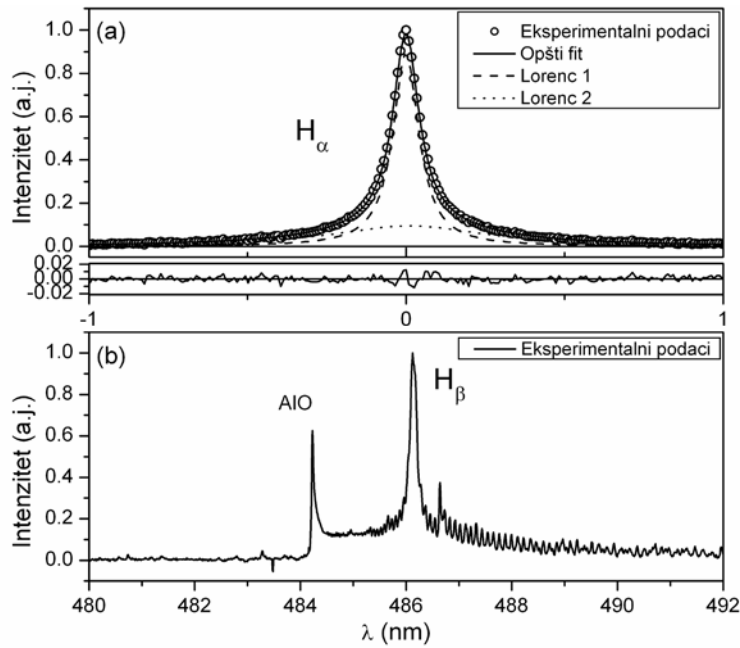
da je tehnika fitovanja H_α i H_β sa dva Lorencova profila primenjena kod dijagnostike N_e u plazmi indukovanoj u mehurovima O_2 u vodi [3.30]. Za razliku od našeg eksperimenta, autori u [3.30] su pretpostavili da oba profila dolaze iz optički tanke plazme.

Slika 3.4.1. Emisioni spektar mikropražnjenja tokom PEO na aluminijumu u vodenom rastvoru a) limunske kiseline i b) natrijum–volframata snimljen spektrometrom fokalne dužine 0.3 m. Eksperimentalni uslovi: $j=50 \text{ mA/cm}^2$, $U=520\text{--}620 \text{ V}$.



Uži deo profila H_β na sl. 3.4.2b je snimljen spektrometrom sa instrumentalnim profilom Gausovog oblika (FWHM = 0.030 nm) i dobro se opisuje Lorencovom funkcijom poluširine 0.17 nm, videti podpoglavlje 3.5. Iz navedenog se može izvesti važan zaključak. Ekscitovani vodonikovi atomi u mikropražnjenju sa nižom

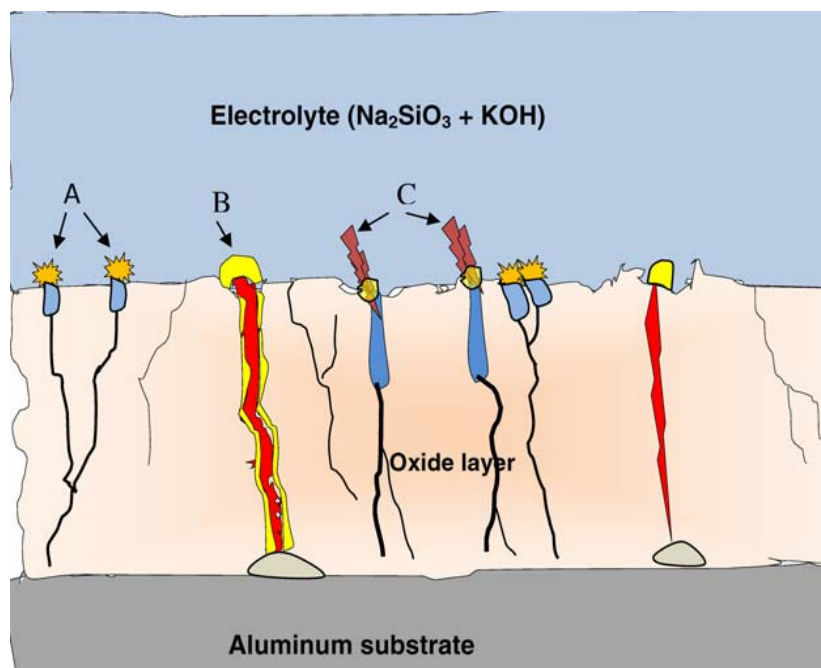
elektronskom koncentracijom imaju nisku Doplerovu temperaturu koja ne prelazi 3000 K. U suprotnom bi umesto Lorencovog imali Voigt–ov profil, v. npr. [3.31]. Ova vrednost temperature teških čestica je u saglasnosti sa temperaturom od 3000 K koja je određena iz OH trake [3.20]. Niska vrednost N_e i niska temperatura teških čestica nas dovodi do zaključka da je uži deo profila H_β emitovan iz pražnjenja u malim otvorima na površini oksidnog sloja (Al_2O_3), v. sl. 3.4.3.



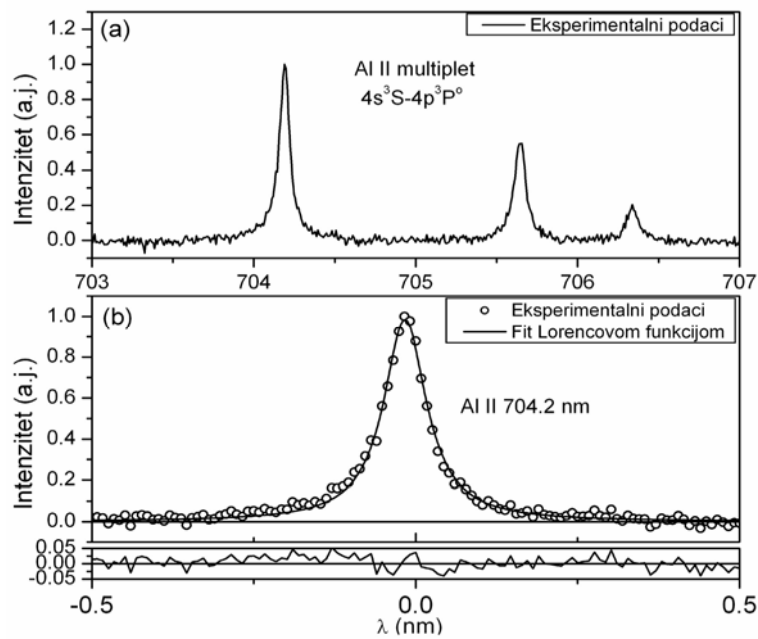
Slika 3.4.2. a) Profil H_α , najbolji fit sa dve Lorencove funkcije i ostatak pri fitovanju; b) Profil H_β . Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.

Analizom profila Al II linije $4s^3S - 4p^3P^o$ multipleta 3, v. sl. 3.4.4, moguće je takođe odrediti koncentraciju elektrona u mikropražnjenjima. Relativni intenziteti Al II linija iz navedenog multipleta su korišćeni radi provere na prisustvo eventualne samoapsorpcije, v. npr. [3.32, 3.33, 3.34]. U okviru greške merenja, odnos intenziteta najjače i srednje linije, v. sl. 3.4.4a, jednak je teorijskom odnosu intenziteta 5:3, v. ref. [3.26] što potvrđuje da nema samoapsorpcije. Iz tog razloga, najjača Al II 704.20 nm linija je korišćena za dijagnostiku N_e . Fitovanjem Al II 704.20 nm linije Lorencovim profilom dobija se poluširina od 0.08 nm, što primenom polu–klasičnih podataka [3.24] i podataka izračunatih korišćenjem modifikovane semiempirijske formule [3.35], daje $N_e = 5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $N_e = 7.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respektivno. Obe grupe teorijskih podataka su

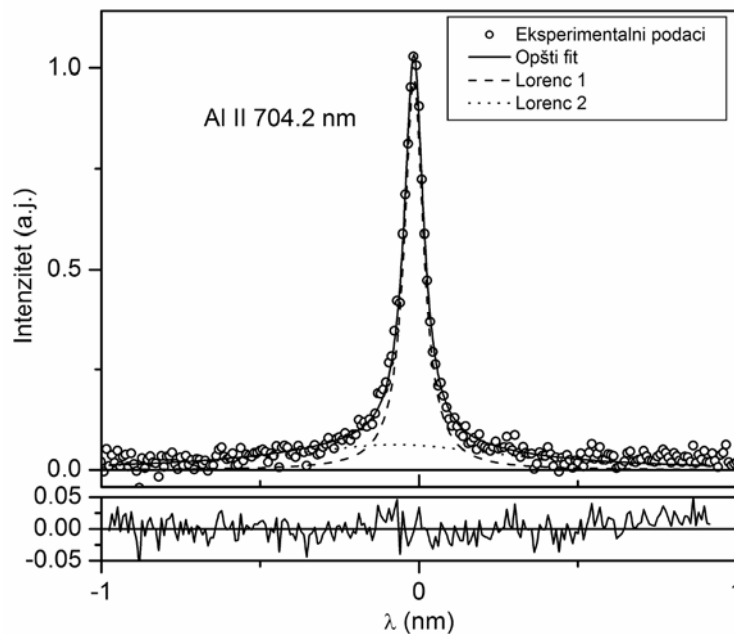
dobijene za $T_e \sim 40000$ K, videti nastavak teksta. Ukoliko se isti profil Al II linije opiše sa dva Lorencova profila tako da širi profil bude pomeren za ~ 0.06 nm ka plavoj strani u odnosu na maksimum spektralne linije, v. sliku 3.4.5, dobijaju se dve različite elektronske koncentracije.



Slika 3.4.3. Šematski prikaz mikropražnjenja tokom PEO aluminijuma. A – proboj u relativno malim otvorima blizu površine dielektrika; B – proboj kroz dielektrik praćen izbacivanjem Al plazme; C – proboj u relativno dubokim mikroporama unutar oksidnog sloja [3.16].



Slika 3.4.4. a) Al II $4s^3S - 4p^3P^o$ multiplet 3; b) Eksperimentalni profil Al II 704.20 nm linije, najbolji fit Lorencovom funkcijom i ostatak pri fitovanju. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.



Slika 3.4.5. Eksperimentalni profil Al II 704.20 nm linije, najbolji fit sa dva međusobno pomena Lorencova profila i ostatak pri fitovanju. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.

Iz poluširine užeg profila (FWHM = 0.073 nm), za $T_e \sim 40000$ K, dobijaju se vrednosti $N_e = 0.48 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.24] i $N_e = 0.71 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.35], dok se iz poluširine šireg profila (FWHM = 0.85 nm), za istu vrednost temperature, dobijaju vrednosti $N_e = 5.6 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [3.24] i $N_e = 8.3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ [3.35]. Opravdanost fitovanja Al II 704.20 nm linije sa dva profila biće jasnija u diskusiji rezultata dijagnostike N_e kod PEO sa anodom od Al–Mg legure, v. podpoglavlje 3.6. Zbog slabog intenziteta Al II 704.20 nm linije, velika je greška merenja poluširine šireg Lorencovog profila. Iz tog razloga ćemo ostati na srednjoj vrednosti $N_e = 6 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ dobijenoj iz Lorencovog profila kojim smo opisali Al II 704.2 nm spektralnu liniju, v. sliku 3.4.4b.

Relativni intenziteti O II i W I linija su korišćeni za Bolcmanov dijagram radi određivanja temperature elektrona T_e u plazmi. Ova tehnika se primenjuje za proračun ekscitacione temperatura vezanih elektrona T_{exc} , v. podpoglavlje 2.3, ali je ovde uvedena pretpostavka $T_e = T_{exc}$. Da bi ova pretpostavka važila potrebno je da energijski nivoi budu naseljeni u skladu sa oblikom Bolcmanove ravnotežne raspodele elektrona po energijskim nivoima. To podrazumeva da se gornji energijski nivo spektralne linije korišćene za BD nalazi iznad najnižeg nivoa dobijenog iz uslova delimične lokalne termodinamičke ravnoteže (eng. partial Local Thermodynamic Equilibrium, pLTE).

Postoji nekoliko modela koji omogućavaju određivanje granične koncentracije elektrona N_e pri kojoj se posmatrani energijski nivo nalazi iznad najnižeg pLTE nivoa, v. npr. [3.36]. Ovde su korišćena tri takva pristupa. Prvi pristup je predstavljen formulom (8) u referenci [3.25] koju smo koristili sa glavnim kvantnim brojem n kao i sa efektivnim kvantnim brojem n^* :

$$N_e[\text{cm}^{-3}] \geq 7.4 \times 10^{18} \frac{z^7}{n^{17/2}} \left(\frac{kT}{E_H} \right)^{1/2} \quad (3.4.3)$$

U formuli (3.4.3), $z-1$ je naelektrisanje jona, n glavni kvantni broj, T temperatura elektrona, E_H prva jonizaciona energija vodonikovog atoma. Efektivni kvantni broj se izračunava prema formuli:

$$n^* = \sqrt{\frac{z^2 E_H}{E_i - E_n}}, \quad (3.4.4)$$

gde je $z-1$ je naelektrisanje jona, E_H prva jonizaciona energija vodonikovog atoma, E_i prva jonizaciona energija posmatranog atoma i E_n energija gornjeg ekscitovanog nivoa posmatranog atoma.

Drugi pristup je dat formulom (8) u referenci [3.37]:

$$N_e^* [cm^{-3}] = \frac{2.55 \times 10^{17}}{\langle g \rangle} \left(\frac{E_u - E_l}{E_H} \right)^3 \left(\frac{kT_e}{E_H} \right)^{1/2}, \quad (3.4.5)$$

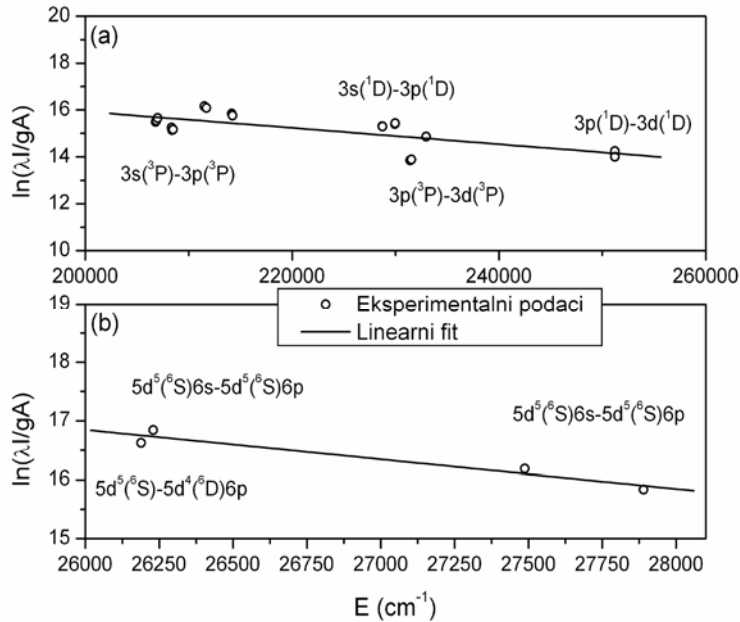
gde je $\langle g \rangle$ efektivna vrednost Gaunt-ovog faktora, E_u i E_l energije gornjeg i donjeg nivoa prelaza $u \rightarrow l$, E_H prva jonizaciona energija vodonikovog atoma i T_e temperatura elektrona.

Treći pristup se odnosi na primenu formule (7.22a) iz ref. [3.38]:

$$N_e^* p_{cr}^9 = 1.32 \times 10^{23} \frac{T_e^* + 2}{T_e^{*0.5}} \left(\frac{3 \ln p_{cr} - \zeta}{\ln(2/\varepsilon_{p_{cr}} + 1.3)(1 + \varepsilon_{p_{cr}}/4)} \right) \quad (3.4.6)$$

U formuli (3.4.6), $N_e^* = n_e/z^7$ i $T_e^* = T_e/z^2$ su skalirane vrednosti koncentracije elektrona i temperatura elektrona, p_{cr} je glavni kvantni broj pLTE nivoa, ζ je parametar koji zavisi od uslova transparentnosti plazme (eng. opacity), $\varepsilon_{p_{cr}} = E_p/kT_e$ je odnos apsolutne vrednosti energije nivoa p i energije slobodnih elektrona. Za W I linije koje su upotrebljene za konstrukciju Bolcmanovog dijagrama na slici 3.4.6, pri temperaturi elektrona $T_e = 1$ eV, pLTE uslov je ispunjen za sledeće vrednosti koncentracije elektrona: $N_e \approx 5.5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3.25] (sa glavnim kvantnim brojem), $N_e \approx 1.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.25] (sa efektivnim kvantnim brojem), $N_e \approx 2.7 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3.37] i $N_e \approx 5.6 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3.38]. Pri istoj vrednosti T_e , za O II linije korišćene za Bolcmanov dijagram na slici 3.4.6, pLTE uslov je ispunjen za $N_e \approx 1.1 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.25] (sa glavnim kvantnim brojem), $8.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.25] (sa efektivnim kvantnim brojem), $3.0 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ [3.36]

i $4.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ [3.38]. Razlike u izračunatim vrednostima koncentracije elektrona za koje je ispunjen pLTE uslov, unose dodatnu nesigurnost kod procedure određivanja T_e .



Slika 3.4.6. Bolcmanov dijagram: a) O II linija u vodenom rastvoru limunske kiseline i b) W I linija u vodenom rastvoru natrijum-volframata. Verovatnoće prelaza su iz ref. [3.26]. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.

Nepoznanica je i da li su N_e i T_e mereni iz istog dela plazme i u istom vremenskom trenutku što stvara još jednu od poteškoća kod proračuna pLTE nivoa i određivanja temperature elektrona. S obzirom da nije moguće izvršiti dijagnostiku mikropražnjenja sa prostornom i vremenskom rezolucijom upotrebom postojećih tehnika dijagnostike plazme, T_e je merena na standardan način korišćenjem intenziteta spektralnih linija integralnog zračenja.

Pre prikaza rezultata merenja temperature elektrona, važno je prodiskutovati opravdanost izbora spektralnih linija kod tehnike Bolcmanovog dijagrama. Pomenimo prvo da su vodonikove linije iz Balmerove serije isključene iz razmatranja jer je H_α samoapsorbovana a H_β se preklapa sa AlO trakom. Al I linije takođe nisu pogodne iz sledećih razloga: dve jake rezonantne linije koje pripadaju istom multipletu, Al I 396.1 nm i Al I 394.4 nm ne mogu se koristiti za merenje temperature elektrona jer je razlika u energiji ekscitovanih nivoa mala, što unosi značajnu grešku kod merenja. Isključena je i

moćnost da se BD formira sa jednom od rezonantnih Al I linija sa Al I 309.2 nm jer se na 0.013 nm od Al I 309.2 nm na crvenoj strani nalazi Al I linija slabijeg intenziteta koja pripada istom multipletu, v. ref. [3.26]. Ovu liniju nije moguće razdvojiti pomoću našeg spektrometra koji ima instrumentalni profil 0.03 nm. Takođe, na Al I linije oko 309 nm utiče Štarkov i Doplerov efekat a nalaze se unutar OH trake. Slični argumenti važe i za O I spektralne linije, v. sl. 3.4.1, pa one nisu uzete u obzir kod dijagnostike T_e u našem istraživanju.

Jonske linije kiseonika (O II) su uvek prisutne tokom PEO na Al anodi i one se mogu koristiti za Bolcmanov dijagram i procenu elektronske temperature u plazmi. Ove linije su slabijeg intenziteta što može biti prednost posmatrano iz ugla samoapsorpcije. Važno je još napomenuti i to da izbor kiseonikovih spektralnih linija ne predstavlja najbolje rešenje za određivanje T_e s obzirom da koncentracija O_2 molekula raste tokom procesa PEO, v. npr. [3.39]. Međutim, u postojećim okolnostima, upotreba O II linija predstavlja jedino moguće rešenje. U slučaju W I linija izbor je sužen na nekoliko slabih linija, v. sl. 3.4.7, pa test na samoapsorpciju ovde nije primenjivan.

Relativni intenziteti dvadeset O II linija u vodenom rastvoru limunske kiseline i vodenom rastvoru natrijum–volframata, kao i intenziteti četiri W I linije u rastvoru natrijum–volframata su korišćeni za proračun T_e tokom PEO, v. tabelu 3.4.1. Talasne dužine i atomske karakteristike O II linija su date u tabeli 3.4.2.

Tipični Bolcmanovi dijagrami su prikazani na slici 3.4.6. Ista grupa izmerenih intenziteta spektralnih linija O II i W I je korišćena sa dve baze podataka za verovatnoće prelaza [3.26, 3.40]. Kao rezultat je dobijeno da se T_e razlikuje i do 10%. Opšti zaključak je da su vrednosti T_e dobijene iz Bolcmanovog dijagrama O II linija znatno veće od temperatura elektrona drugih autora [3.16, 3.21], dok su T_e određene iz BD W I linija bliske vrednostima temperatura izmerenih iz odnosa intenziteta vodonikovih Balmer linija u Ref. [3.20]. Procenu stvarne vrednosti greške rezultata u tabeli 3.4.1 nije moguće uraditi bez informacije da li emiter dolazi iz plazme visoke ili niske elektronske koncentracije i u kom vremenu, u odnosu na vreme merenja N_e . Iz tog razloga, vrednosti u tabeli 3.4.1 mogu da posluže više kao indikacija naseljenosti energijskih nivoa nego kao stvarne vrednosti temperatura elektrona.

Slika 3.4.7. Spektri mikropražnjenja na površini aluminijumske anode tokom PEO u vodenom rastvoru natrijum-volframata u spektralnoj oblasti a) 400–408 nm i b) 428–436 nm. Spektri prikazuju *W I* linije korišćene kod tehnike Bolcmanovog dijagrama. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.

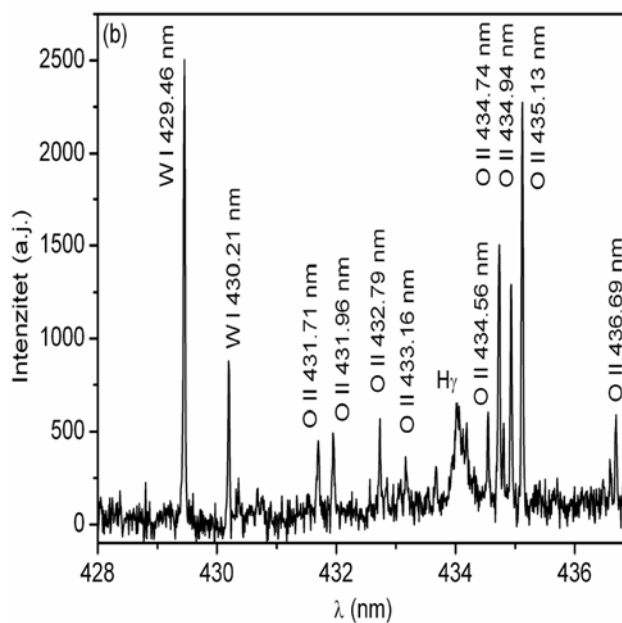
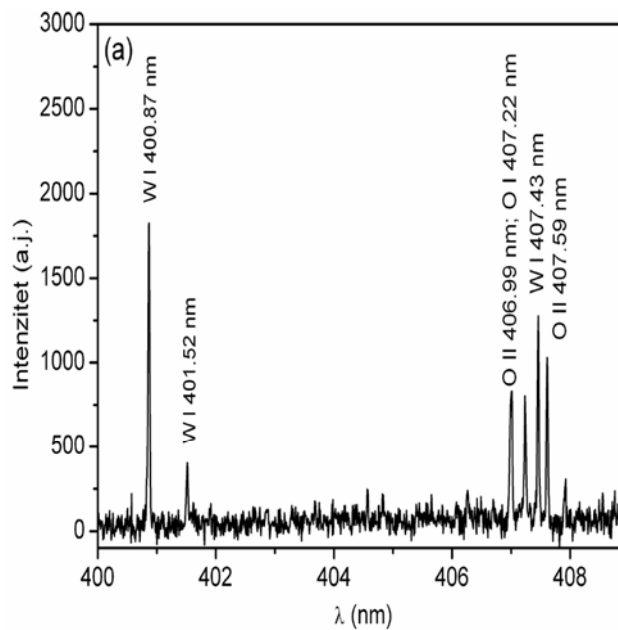


Tabela 3.4.1. Temperatura elektrona T_e određena iz Bolcmanovog dijagrama O II i W I linija u vodenim rastvorima limunske kiseline i natrijum–volframata za vreme PEO na aluminijumu. Korišćene su dve baze podataka [3.26, 3.40] za procenu T_e . Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.4.1.

Baza podataka	T_e (O II) [K]		T_e (W I) [K]
	Limunska kiselina	Natrijum–volframat	Natrijum–volframat
[3.26]	38300	42100	3350
[3.40]	42900	47200	3200

Tabela 3.4.2. Lista O II spektralnih linija korišćenih za Bolcmanov dijagram: λ – talasna dužina, g – statistička težina gornjeg nivoa i A – verovatnoća prelaza.

λ (nm)	Prelaz	Nivoi	g	A (10^8 s^{-1}) ^a	A (10^8 s^{-1}) ^b
463.89	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ D ^o	4	0.36	0.422
464.18	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ D ^o	6	0.585	0.786
464.91	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ D ^o	8	0.784	1.03
434.56	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ P ^o	2	0.795	0.885
431.71	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ P ^o	4	0.368	0.423
434.94	3s–(³ P)3p	⁴ P– ⁴ P ^o	6	0.675	0.74
445.24	3s–(³ P)3p	² P– ² D ^o	4	0.137	0.153
441.49	3s–(³ P)3p	² P– ² D ^o	6	0.847	1.15
459.62	3s–(¹ D)3p	² D– ² F ^o	6	0.834	1.03
459.10	3s–(¹ D)3p	² D– ² F ^o	8	0.885	1.11
435.13	3s–(¹ D)3p	² D– ² D ^o	6	0.989	0.967
434.74	3s–(¹ D)3p	² D– ² D ^o	4	0.932	0.943
407.88	3p–(³ P)3d	⁴ D ^o – ⁴ F	4	0.52	0.55
407.22	3p–(³ P)3d	⁴ D ^o – ⁴ F	8	1.79	1.7
407.59	3p–(³ P)3d	⁴ D ^o – ⁴ F	10	1.98	1.97
470.54	3p–(³ P)3d	² D ^o – ² F	8	1.13	1.4
439.59	3p–(³ P)3d	² D ^o – ² D	8	0.39	0.4
444.82	3p–(¹ D)3d	² F ^o – ² F	8	0.51	0.57
470.32	3p–(¹ D)3d	² D ^o – ² F	6	0.92	0.815
444.30	3p–(¹ D)3d	² F ^o – ² F	6	0.51	0.56

^a Podaci iz Ref. [3.26]

^b Podaci iz Ref. [3.40].

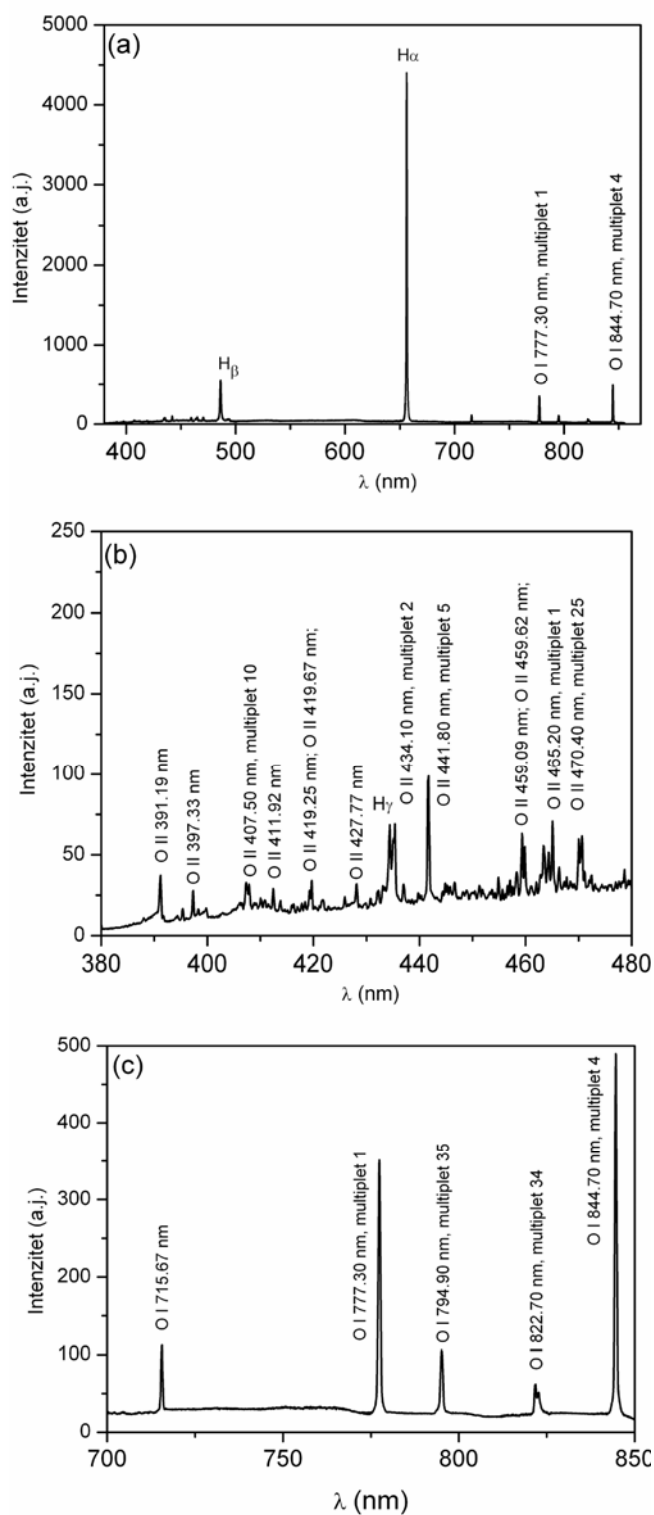
3.5 Dijagnostika mikropražnjenja na Ta anodi

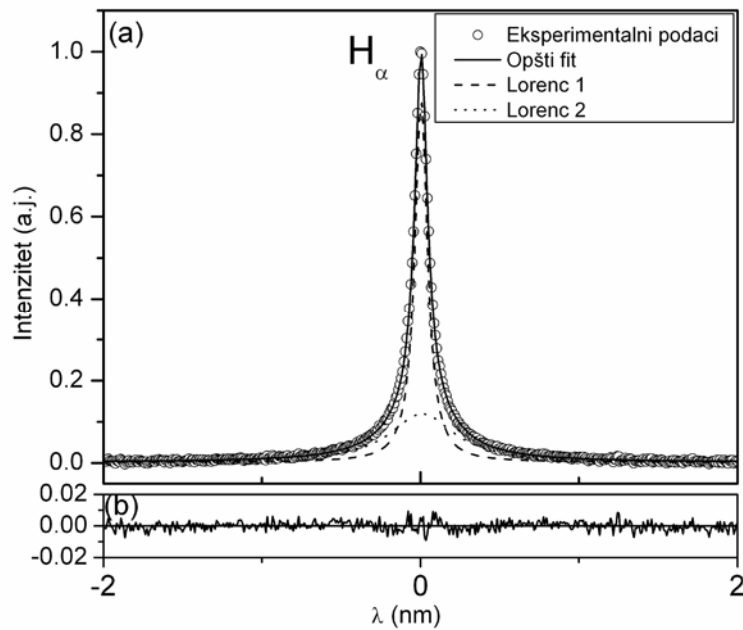
Emisioni spektar mikropražnjenja na anodi od tantala u spektralnoj oblasti od 380 nm do 850 nm je prikazan na slici 3.5.1a, dok su emisioni spektri u opsegu od 380 nm do 480 nm i od 700 nm do 850 nm prikazani na slikama 3.5.1b i 3.5.1c, respektivno. Na spektrima su prisutne isključivo vodonikove i kiseonikove linije za razliku od PEO aluminijuma, v. podpoglavlje 3.4. Najintenzivnija linija je H_α (656.28 nm) dok su u spektru identifikovane još dve Balmerove linije H_β (486.13 nm) i H_γ (434.05 nm). Od intenzivnijih kiseonikovih linija, mogu se primetiti O I linije iz multipleta 4 na 844.70 nm, O I 777.30 nm multiplet 1 kao i druge O I i O II linije slabijeg intenziteta, v. sl. 3.5.1. Kontinuum u spektralnoj oblasti 380 nm do 850 nm je rezultat sudarno-radijativnih procesa [3.41] i zakočnog kontinuuma [3.21].

Koncentracija elektrona iz mikropražnjenja tokom PEO na tantalu je određena nakon analize profila H_α i H_β na način koji je objašnjen u prethodnom poglavlju, v. sl. 3.5.2 i 3.5.3. Analizom profila H_α , v. primer na sl. 3.5.2, pokazano je da se profil ove linije može ispravno opisati primenom dve Lorencove funkcije sa $\text{FWHA} \approx 0.1$ nm i $\text{FWHA} \approx 0.5$ nm, što prema formuli (3.4.1), daje $N_e = 1.0 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ i $N_e = 0.87 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$. Slične vrednosti koncentracije elektrona su dobijene iz profila H_α iz mikropražnjenja na aluminijumu, v. sl. 3.4.2a u prethodnom podpoglavlju.

S obzirom da je H_α dosta intenzivna, v. sliku 3.5.1, samoapsorpcija može značajno da proširi njen profil a da se on i dalje vrlo dobro opisuje Lorencovim funkcijama [3.26]. Prisustvo samoapsorpcije kod H_α je pokazano nakon analize profila H_β , v. sl. 3.5.3, iz kojeg se dobijaju niže vrednosti N_e od onih koje su određene iz profila H_α . Vrednosti poluširine užeg i šireg Lorencovog profila kojima se opisuje H_β su ≈ 0.19 nm i ≈ 1.73 nm, respektivno, što upotrebom empirijske formule (3.4.2) daje $N_e = 0.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $N_e = 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$.

Slika 3.5.1. Emisioni spektar mikropražnjenja tokom PEO na Ta anodi u spektralnoj oblasti: (a) 380 nm – 850 nm, (b) 380 nm – 480 nm i (c) 700 nm – 850 nm. Eksperimentalni uslovi: $j=70 \text{ mA/cm}^2$, $U=515\text{--}550 \text{ V}$.





Slika 3.5.2. Eksperimentalni profil H_α : (a) najbolji fit sa dve Lorencove funkcije i (b) ostatak pri fitovanju. H_α je snimljena spektrometrom fokalne dužine 2 m sa rešetkom koja ima maksimum reflektivnosti na 550 nm u prvom difrakcionom redu u toku sedmog minuta nakon početka PEO procesa. Vreme integracije signala 30 s. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.5.1.

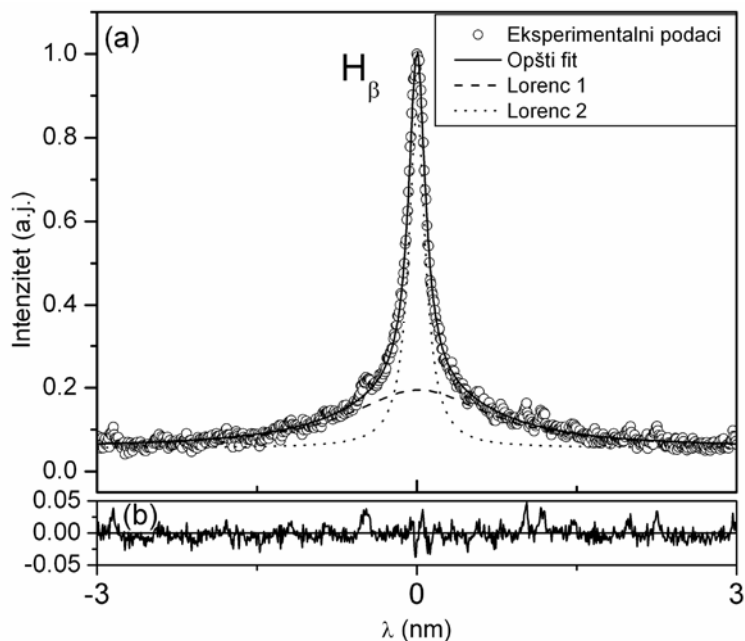
Rezultati iz H_β se mogu smatrati pouzdanijim u odnosu na rezultate iz H_α imajući u vidu da je H_β slabijeg intenziteta i manje izložena uticaju samoapsorpcije od H_α . Ukoliko bi bilo moguće dokazati da je H_β potpuno oslobođena od samoapsorpcije, onda bi vrednosti N_e iz H_β predstavljale tačne vrednosti. Najjednostavniji metod provere rezultata dobijenih analizom profila H_β je rezultat ispitivanja profila linije slabijeg intenziteta iz Balmerove serije, npr. H_γ . Ako ta dva profila daju identične rezultate N_e , obe linije nisu apsorbovane. Međutim, H_γ linija se u našem slučaju preklapa sa O II linijama i ima slabiji odnos signal–šum, v. sl. 3.5.4, pa se na nju ne može primeniti pouzdani test na samoapsorpciju. Iz tog razloga se kod provere samoapsorpcije moramo osloniti isključivo na prve dve vodonikove linije iz Balmerove serije, H_α i H_β .

Provera H_α i H_β na samoapsorpciju je obavljena korišćenjem odnosa integralnih intenziteta užeg A_1 i šireg Lorencovog profila A_2 . U slučaju da je plazma mikropražnjenja optički tanka, odnos navedenih intenziteta bi bio konstantan kod obe Balmerove linije u toku vremena. Ukoliko su intenziteti A_1 i/ili A_2 na sl. 3.5.2 i 3.5.3

emitovani od strane linije koja nije optički tanka, njihov međusobni odnos bi se menjao sa vremenom s obzirom da je malo verovatno da se intenzitet oba Lorencova profila menja na isti način za različite vrednosti N_e . Postepena promena odnosa A_1/A_2 bi ukazivala na postepenu promenu PEO tokom vremena posmatranja.

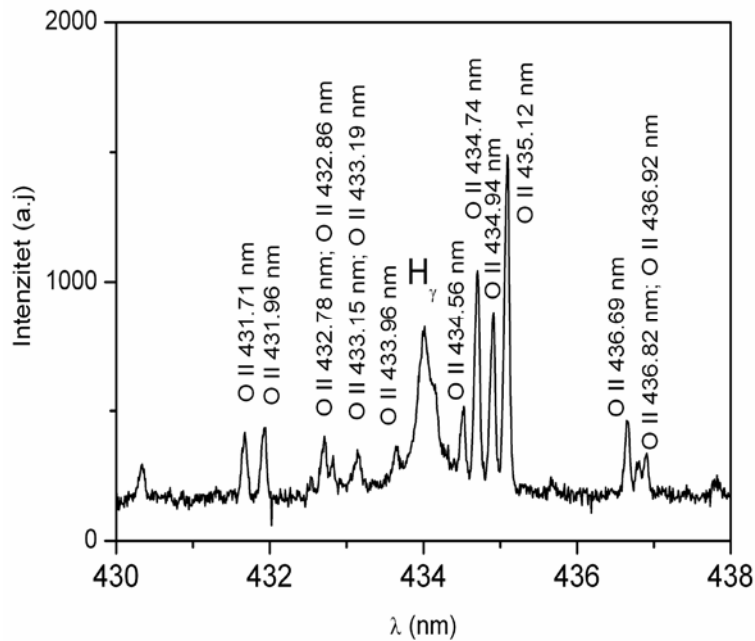
Opisana tehnika nije najbolji test spektralne linije na samoapsorpciju, v. npr. [3.32, 3.33], ali predstavlja jedinu mogućnost pod postojećim uslovima eksperimenta. Da bi sproveli navedeni test, spektrometar niske disperzije opremljen ICCD detektorom je upotrebljen za snimanje profila Balmerovih linija tokom PEO, v. podpoglavlje 3.3. Iako profili linija snimljeni na ovom spektrometru nisu najboljeg kvaliteta (mala spektralna rezolucija) kao oni snimljeni sa velikom spektralnom rezolucijom, v. sl. 3.5.2 i 3.5.3, ipak su dovoljno dobri da bi se izvršilo razdvajanje uskog A_1 od širokog Lorencovog profila A_2 , v. primer na sl. 3.5.5. Promena odnosa A_1/A_2 kod H_α i H_β sa vremenom je predstavljena na slici 3.5.6a dok su promene intenziteta A_1 i A_2 kod H_α prikazane na slici 3.5.6b. Rezultati na slici 3.5.6 ukazuju da obe komponente H_α iz mikropražnjenja tokom PEO na tantalu nisu optički tanke pa ne mogu biti upotrebljene za određivanje koncentracije elektrona. U prilog tome idu i ranije određene vrednosti N_e iz profila H_α . Sa druge strane, pošto se odnos A_1 i A_2 monotonno menja-opada sa vremenom, H_β je bliska uslovu optički tanke linije ali se bez dodatne potvrde ne može reći da je ova linije potpuno oslobođena od samoapsorpcije. Monotonno opadanje odnosa A_1/A_2 se može objasniti postepenom promenom fizičkih uslova u mikropražnjenju, v. poglavlje 3.1.

Prema tome, kao pouzdane vrednosti se mogu uzeti $N_e = 0.9 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \pm 20\%$ i $N_e = 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3} \pm 15\%$. Potrebno je naglasiti da su vrednosti koncentracije elektrona direktno određene iz poluširina Lorencovih profila kod H_β , tj. instrumentalno, Doplerovo i Van der Waals-ovo širenje se smatraju zanemarljivim. Činjenica da izmereni uži profil ima oblik Lorencove funkcije predstavlja pouzdani dokaz da je ukupni doprinos instrumentalnog i Doplerovog širenja (Gausova funkcija, v. poglavlje 3.3) i Doplerovog (Gausova funkcija) zanemarljiv u poređenju sa Štarkovim širenjem. Doprinos Van der Waals-ovog i rezonantnog širenja profilu H_β pri $N_e > 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ u plazmama na atmosferskom pritisku je takođe zanemarljiv, v. sl. 14 u ref. [3.42].

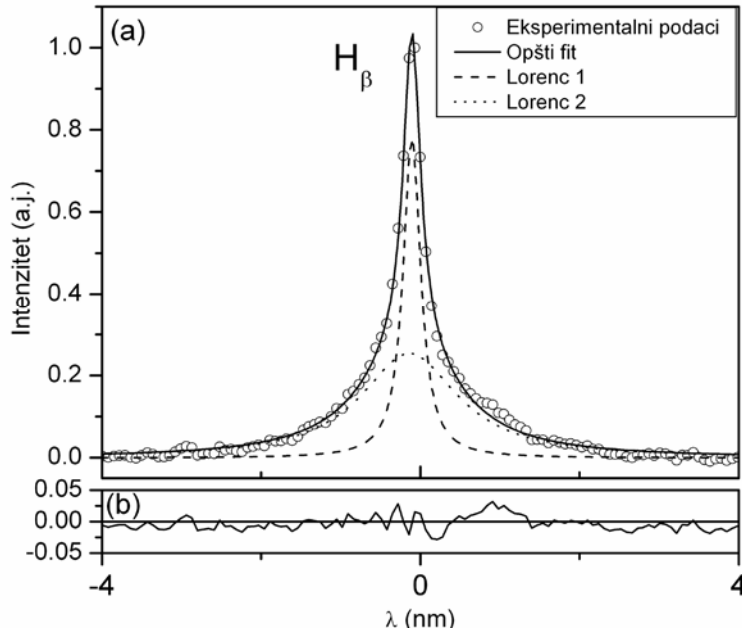


Slika 3.5.3. Eksperimentalni profil H_{β} za vreme PEO na tantalovoj anodi: (a) najbolji fit sa dve Lorencove funkcije i (b) ostatak pri fitovanju. H_{β} je snimljena spektrometrom fokalne dužine 0.67 m u toku sedmog minuta PEO procesa. Vreme integracije signala 30 s. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.5.1.

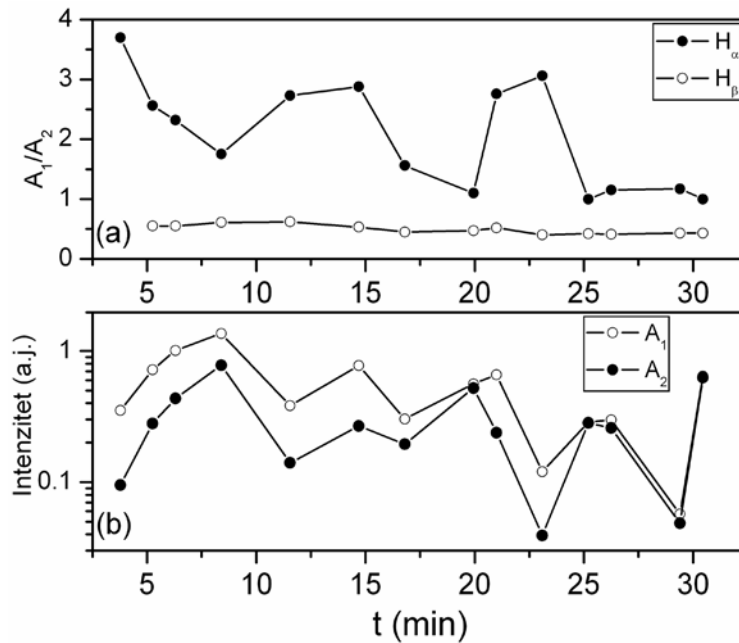
Izmerene koncentracije elektrona iz mikropražnjenja na tantalu su bliske odgovarajućim vrednostima N_e iz mikropražnjenja na aluminijumu, v. podpoglavlje 3.4. Izuzetak je treća i najveća vrednost N_e izmerena u mikropražnjenjima na Al anodi koja nije detektovana tokom PEO na Ta anodi. Nepostojanje spektralnih linija tantala u spektrima mikropražnjenja predstavlja još jednu razliku između ove dve anode. Mogući razlog je visoka temperatura topljenja tantala (~ 3000 °C) koja ne dopušta isparavanje anodnog materijala tokom PEO. Kod aluminijumske anode dolazi do topljenja anodnog materijala i do formiranja Al plazme u mikrokanalima oksidnog sloja, proces B na slici 3.4.2 u podpoglavlju 3.4. U tom procesu, vrednosti N_e su bliske 10^{17} cm⁻³. Ovaj proces nije prisutan tokom PEO na Ta anodi pa se plazma u mikrokanalima formira u anodnom gasu tj. mešavini vodene pare i materijala iz oksidnog sloja, sa maksimalnom vrednošću $N_e \approx 2.2 \times 10^{16}$ cm⁻³. Iz tog razloga, u spektrima mikropražnjenja na anodi od tantala detektovane su isključivo H I, O I i O II linije, v. sl. 3.5.1.



Slika 3.5.4. Eksperimentalni profil H_γ snimljen spektrometrom fokalne dužine 0.67 m tokom petog minuta PEO na tantalu. Vreme integracije signala 30 s. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.5.1.

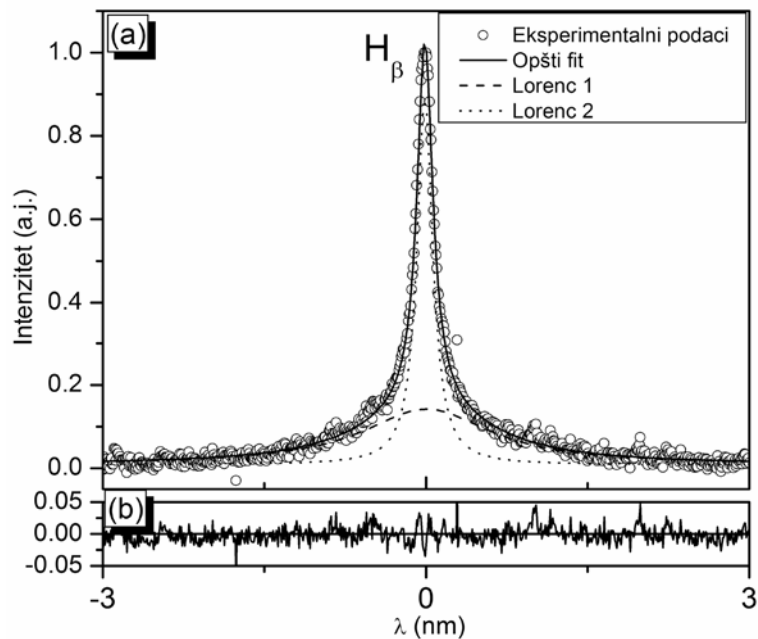


Slika 3.5.5. Eksperimentalni profil H_β za vreme PEO na tantalu: (a) najbolji fit sa dve Lorencove funkcije i (b) ostatak pri fitovanju. H_β je snimljena spektrometrom fokalne dužine 0.3 m između šestog i sedmog minuta PEO. Vreme integracije signala 10 s. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.5.1.



Slika 3.5.6. Vremenska evolucija (a) odnosa A_1/A_2 kod H_α i H_β i (b) intenziteta A_1 i A_2 kod H_α u toku PEO na tantalu. Rezultati su dobijeni iz oblika Balmerovih linija snimljenih spektrometrom fokalne dužine 0.3 m.

Na kraju, spomenimo i to da je tehnika OES primenjena za dijagnostiku mikropražnjenja tokom PEO na anodi od titanijuma, v. ref. [3.43]. Titanijum ima visoku tačku topljenja ($T_m = 1668$ °C) i kao i u slučaju tantala, njegove spektralne linije nisu detektovane u spektrima mikropražnjenja [3.43]. Takođe, isti zaključci koji su u ovom podpoglavlju izvedeni za oblik profila H_α i H_β važe i u slučaju anode od Ti. Eksperimentalni profil H_β iz PEO na Ti anodi, opisan sa dve Lorencove funkcije, je prikazan na slici 3.5.7. Iz poluširina Lorencovih profila se dobijaju vrednosti koncentracija elektrona $N_{e1} = 1.1 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $N_{e2} = 2.5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, v. tabelu 3.6.1.2 u podpoglavlju 3.6.



Slika 3.5.7. Eksperimentalni profil H_{β} iz PEO na Ti anodi: (a) najbolji fit sa dve Lorencove funkcije i (b) ostatak pri fitovanju. Eksperiment je opisan u ref. [3.43].

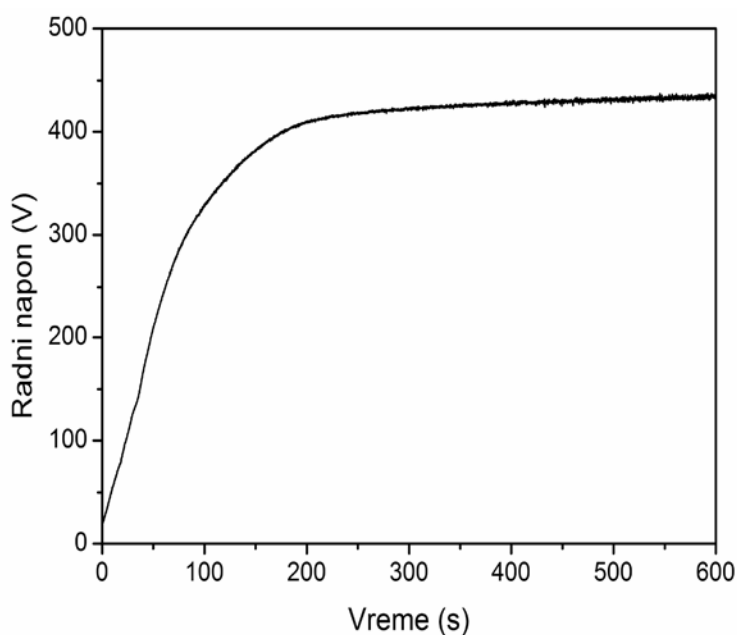
3.6 Dijagnostika mikropražnjenja na anodi od Mg–Al i Al–Mg legure

Da bi se detaljnije ispitaio proces formiranja metalne plazme u mikrokanalu kroz oksidni sloj, korišćene su anode od legure magnezijuma sa malim procentom aluminijuma (Mg–Al) i legure aluminijuma sa malim procentom magnezijuma (Al–Mg), v. podpoglavlje 3.3. Ove legure su izabrane jer oba metala imaju nisku tačku topljenja (T_m (Mg) = 650 °C i T_m (Al) = 660 °C), a to je važan faktor koji omogućava stvaranje metalne plazme nakon isparavanja anodnog materijala. I Mg i Al imaju tačku topljenja koja je znatno niža od tačke topljenja Ti (T_m = 1668 °C) i Ta (T_m = 3017 °C). Kao što je pokazano kod PEO sa Ti [3.43] i Ta anodom, v. podpoglavlje 3.5, ova dva materijala se ne tope tokom oksidacije pa ne dolazi do formiranja metalne plazme.

3.6.1 Dijagnostika plazme: eksperimentalna procedura

Tipična promena radnog napona sa vremenom kod PEO sa anodom od Mg–Al legure je prikazana na slici 3.6.1.1. Na početku PEO napon raste približno linearno sa vremenom dok ne dostigne \approx 230 V. U ovoj ranoj fazi PEO, proces je sličan

konvencionalnoj anodizaciji sa ravnomernom depozicijom relativno kompaktnog oksidnog filma [3.44]. Ravnomerni rast oksidnog sloja se završava pojavom probojnih procesa na površini i u dielektričnom sloju, što je praćeno napuštanjem linearnog trenda rasta radnog napona, v. sl. 3.6.1.1. Nakon početnih proboja, dolazi do pojave velikog broja mikropražnjenja koja su ravnomerno raspodeljena po površini anode, v. sl. 3.6.1.2.

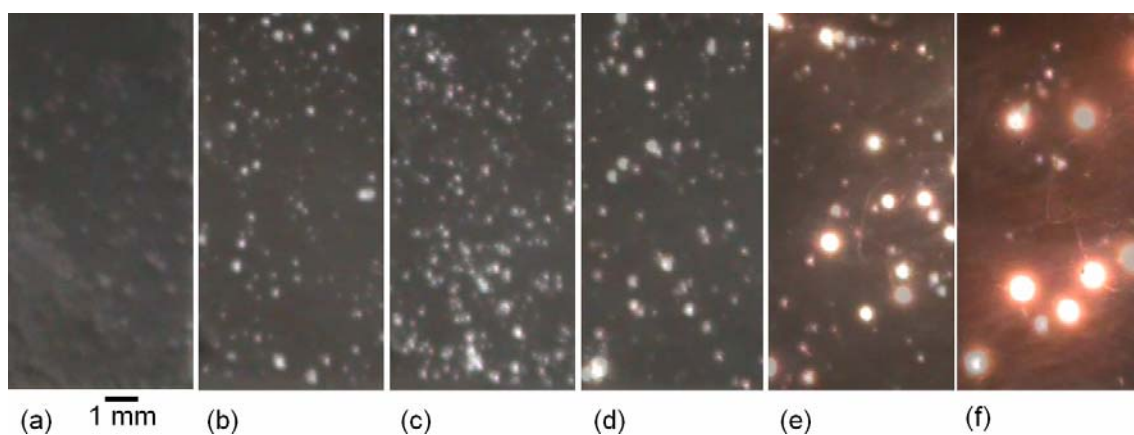


Slika 3.6.1.1. Promena radnog napona sa vremenom kod PEO sa anodom od Mg–Al legure.

Snimanje kamerom u realnom vremenu je potvrdilo postojanje nekoliko faza koje karakteriše pojava različitih tipova mikropražnjenja tokom PEO. Intenzivno formiranje gasa se zapaža nakon prvih nekoliko sekundi od početka procesa, v. sliku 3.6.1.2a. Nakon otprilike jednog minuta, mikropražnjenja postaju vidljiva, v. sl. 3.6.1.2b. S vremenom, ona postaju svetlija, njihove dimenzije rastu dok se njihov broj smanjuje, v. sl. 3.6.1.2 i ref. [3.44].

Integralni spektri iz mikropražnjenja na anodama od Mg–Al i Al–Mg legure u spektralnom opsegu 380–850 nm su dati na slikama 3.6.1.3a i b. Deo spektra snimljen sa Al–Mg legurom u opsegu 432–446 nm je na slici 3.6.1.3c. Spektri na slikama 3.6.1.3a i b su snimljeni na spektrometru fokalne dužine 0.3 m dok je spektar na slici 3.6.1.3c snimljen na spektrometru fokalne dužine 0.67 m, v. podpoglavlje 3.3.

Važno je naglasiti da pored intenziteta spektralnih linija nije primećena druga razlika u spektrima mikropražnjenja u strujnom opsegu (50–100) mA/cm². Nema promene relativnih odnosa intenziteta linija kao ni promene oblika profila spektralnih linija snimljenih u istom vremenskom intervalu. Iz tog razloga, radi postizanja boljeg odnosa signal–šum, dijagnostika plazme u mikropražnjenjima na Mg–Al i Al–Mg legurama izvršena je isključivo pri gustini struje od 100 mA/cm². Spektralne linije koje su korišćene za dijagnostiku N_e i T_e iz mikropražnjenja na Mg–Al i Al–Mg leguri su snimljene sa vremenom integracije signala od 30 s, tri minuta nakon započinjanja procesa PEO.



Slika 3.6.1.2. Mikropražnjenja na površini anode u različitim trenucima nakon početka PEO: (a) 5s; (b) 60 s; (c) 90 s; (d) 120 s; (e) 180 s; (f) 300 s.

3.6.1.1 Temperatura elektrona

Da bi obavili što potpuniju karakterizaciju PEO i odredili koncentraciju elektrona u mikropražnjenjima iz oblika spektralnih linija, neophodno je izmeriti temperaturu slobodnih elektrona u plazmi. Pretpostavka je da je u ovom fizičkom sistemu temperatura elektrona jednaka ekscitacionoj temperaturi koja se određuje iz relativnih intenziteta spektralnih linija pomoću tehnike Bolcmanovog dijagrama, v. npr. podpoglavlja 2.3 i 3.4. Diskusija o ispunjenosti uslova lokalne termodinamičke ravnoteže i kriterijuma za primenu BD je data u podpoglavlju 3.4.

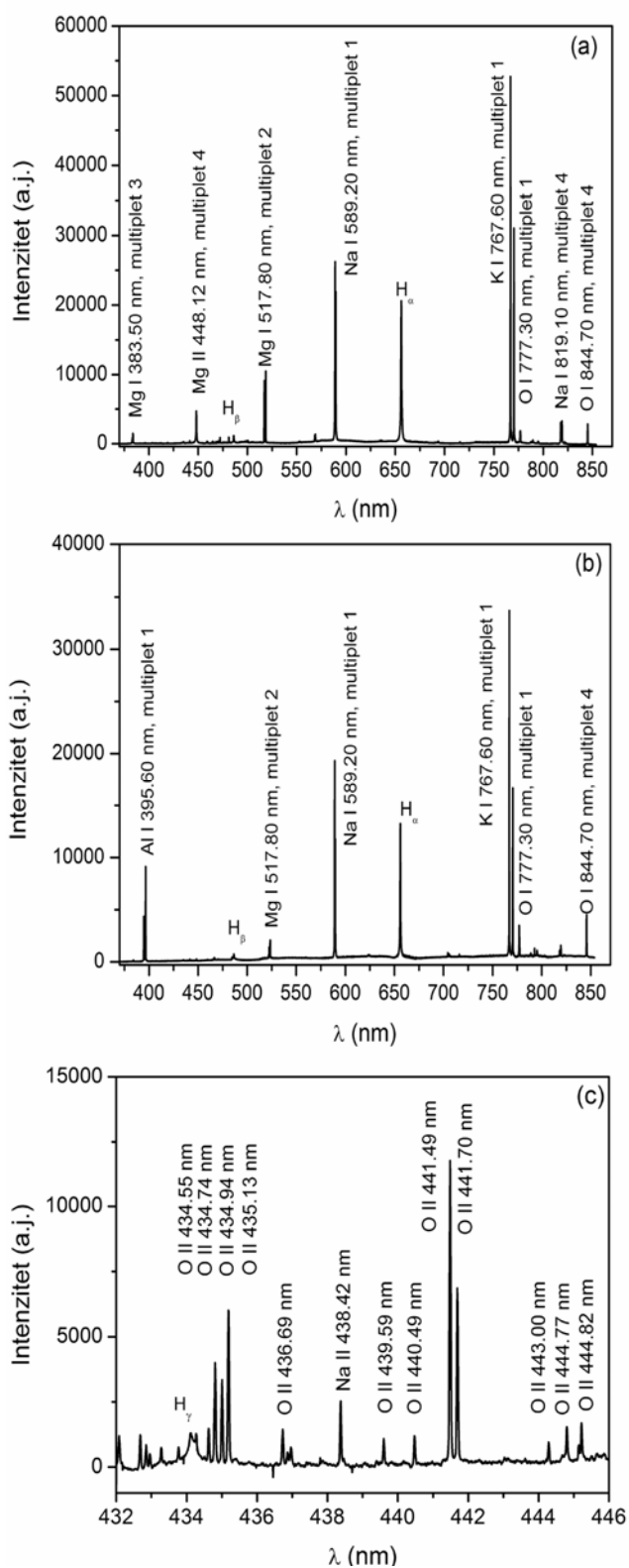
Pre formiranja Bolcmanovog dijagrama Mg I linija, bilo je potrebno izvršiti proveru korišćenih linija na samoapsorpciju, videti sl. 3.6.1.4 i 3.6.1.5. S obzirom da nije

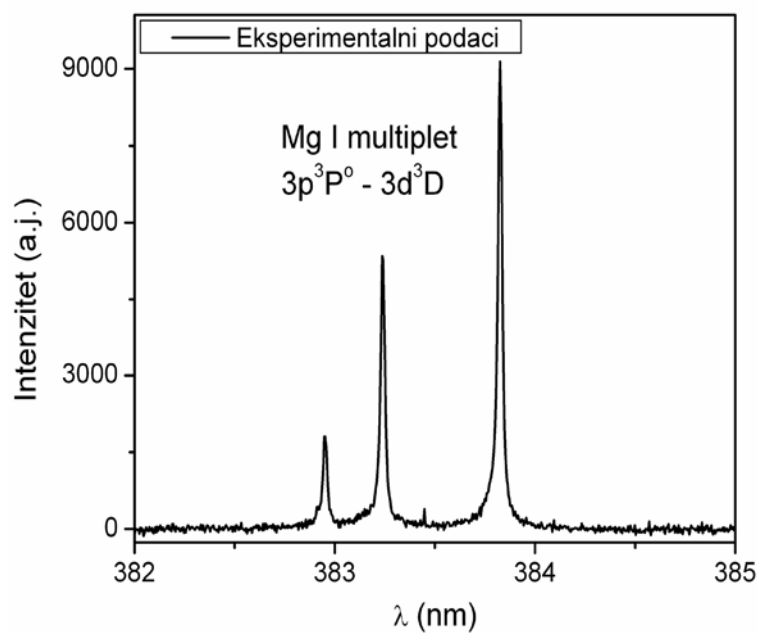
utvrđeno prisustvo samoapsorpcije kod korišćenih Mg I linija, one se mogu koristiti za merenje T_e . S druge strane, O II spektralne linije su slabe pa test na samoapsorpciju nije bio neophodan.

Primeri Bolcmanovih dijagrama Mg I i O II linija za slučaj anode od Al–Mg legure su dati na slikama 3.6.1.6a i b. Linije su snimljene na spektrometru Czerny–Turner tipa, fokalne dužine 0.67 m, v. podpoglavljje 3.3. Spisak Mg I i O II linija i njihove atomske karakteristike date su u tabeli 3.6.1.1. Temperatura elektrona određena iz Mg I linija za slučaj anode od Al–Mg legure je niska, $T_e = 3970 \text{ K} \pm 4\%$, u poređenju sa temperaturom koja je određena iz O II linija, $T_e = 33070 \text{ K} \pm 12\%$. Procenjena greška predstavlja rezultat merenja intenziteta linija i greške verovatnoća prelaza, v. sl. 3.6.1.6. Njihov zbir ne predstavlja apsolutnu grešku koja se ne može odrediti bez preciznog poznavanja vremenske evolucije intenziteta linije.

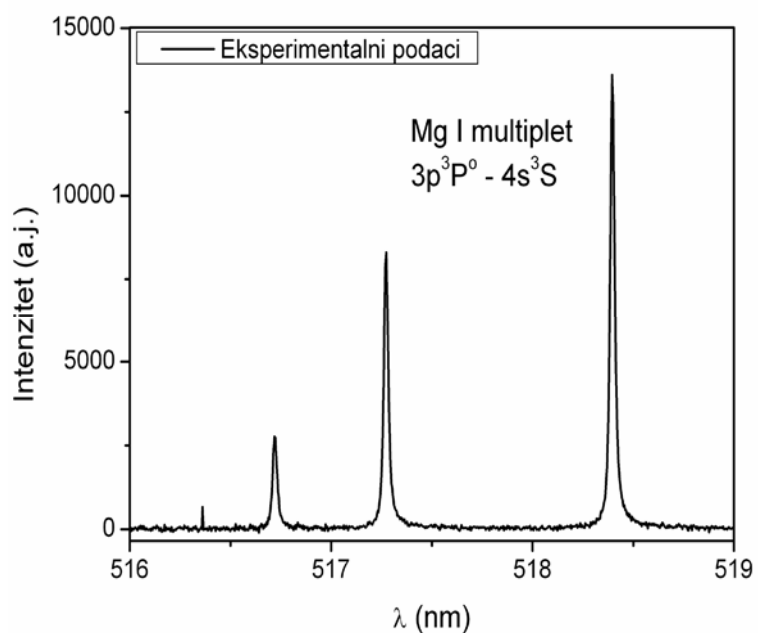
Kada se kao anoda koristi Mg–Al legura, Bolcmanov dijagram Mg I linija ima isti nagib kao u slučaju Al–Mg legure, pa je dobijena ista vrednost temperature, $T_e \approx 4000 \text{ K}$. U slučaju anode izrađene od Mg–Al legure nismo bili u mogućnosti da izmerimo T_e iz O II linija zbog slabog intenziteta linija. Niska vrednost T_e koja je određena iz Mg I linija se dobro slaže sa rezultatima skorašnjih merenja, $T_e = 3300\text{--}7000 \text{ K}$ [3.45]. Podsetimo se da je niska T_e izmerena i iz BD W I linija ($\approx 3300 \text{ K}$), v. podpoglavljje 3.4. Temperatura elektrona određena iz BD Mg I linija koristiće se kod procene koncentracije elektrona iz poluširine i pomeraja Al II linije ili poluširine Mg II linije, dok će T_e koja je određena iz BD O II linija biti upotrebljena za određivanje N_e iz profila H_β . Visoka temperatura elektrona iz O II linija je u skladu sa rezultatima PEO sa Al anodom, v. podpoglavljje 3.4. Glavna poteškoća kod interpretacije i primene T_e predstavlja problem određivanja trenutka u vremenu tokom formiranja ili gašenja plazme u kojem su emitovane linije koje se koriste za BD. Ovo će biti jasnije nakon predstavljanja procedure i rezultata merenja N_e u daljem tekstu ovog poglavlja.

Slika 3.6.1.3. Emisioni spektri mikropražnjenja na (a) anodi od Mg–Al legure i (b) anodi od Al–Mg legure u spektralnom opsegu 380–850 nm i (c) na anodi od Al–Mg legure u opsegu 432–446 nm snimljeni sa detektorom povećane osetljivosti. Eksperimentalni uslovi: $j=100 \text{ mA/cm}^2$, $U=350\text{--}450 \text{ V}$.





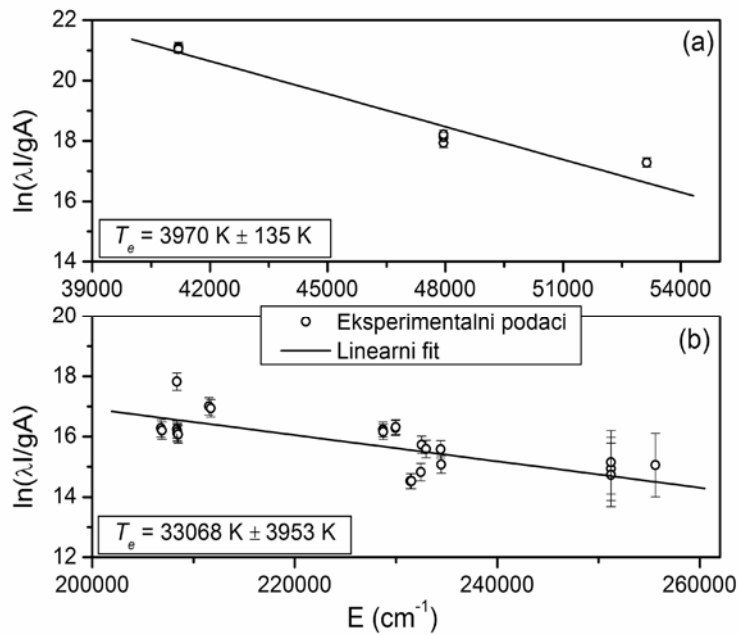
Slika 3.6.1.4. Mg I $3p^3P^o-3d^3D$ multiplet 3 na 383.53 nm snimljen tokom PEO na anodi od Mg–Al legure. Instrumentalna poluširina 0.014 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.



Slika 3.6.1.5. Mg I $3p^3P^o-4s^3S$ multiplet 2 na 517.83 nm snimljen tokom PEO na anodi od Mg legure. Instrumentalna poluširina 0.014 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

Tabela 3.6.1.1. Spisak Mg I i O II linija korišćenih za Bolcmanov dijagram: λ – talasna dužina, g_k – statistička težina gornjeg energijskog nivoa, A_{ik} – verovatnoća prelaza i ε – procenjena merna nesigurnost verovatnoća prelaza [3.26].

λ (nm)	Prelaz	Nivoi	g_k	A_{ik} (10^8 s^{-1})	ε
Mg I					
516.73	3p–4s	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{S}$	3	0.11	$\leq 7 \%$
517.27	3p–4s	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{S}$	3	0.34	$\leq 7 \%$
518.36	3p–4s	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{S}$	3	0.56	$\leq 3 \%$
382.94	3p–3d	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{D}$	3	0.9	$\leq 7 \%$
383.23	3p–3d	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{D}$	5	1.21	$\leq 7 \%$
383.83	3p–3d	$^3\text{P}^{\circ}-^3\text{D}$	7	1.61	$\leq 7 \%$
552.84	3p–4d	$^1\text{P}^{\circ}-^1\text{D}$	5	0.14	$\leq 7 \%$
O II					
463.89	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{D}^{\circ}$	4	0.36	$\leq 10 \%$
464.18	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{D}^{\circ}$	6	0.59	$\leq 10 \%$
434.56	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{P}^{\circ}$	2	0.8	$\leq 10 \%$
431.71	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{P}^{\circ}$	4	0.37	$\leq 10 \%$
432.58	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{P}^{\circ}$	2	0.14	$\leq 10 \%$
436.69	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{P}^{\circ}$	4	0.39	$\leq 10 \%$
434.94	3s–(^3P)3p	$^4\text{P}-^4\text{P}^{\circ}$	6	0.68	$\leq 10 \%$
445.24	3s–(^3P)3p	$^2\text{P}-^2\text{D}^{\circ}$	4	0.14	$\leq 10 \%$
441.49	3s–(^3P)3p	$^2\text{P}-^2\text{D}^{\circ}$	6	0.85	$\leq 10 \%$
459.62	3s–(^1D)3p	$^2\text{D}-^2\text{F}^{\circ}$	6	0.83	$\leq 7 \%$
459.10	3s–(^1D)3p	$^2\text{D}-^2\text{F}^{\circ}$	8	0.89	$\leq 7 \%$
435.13	3s–(^1D)3p	$^2\text{D}-^2\text{D}^{\circ}$	6	0.99	$\leq 7 \%$
434.74	3s–(^1D)3p	$^2\text{D}-^2\text{D}^{\circ}$	4	0.93	$\leq 7 \%$
407.88	3p–(^3P)3d	$^4\text{D}^{\circ}-^4\text{F}$	4	0.52	$\leq 7 \%$
407.22	3p–(^3P)3d	$^4\text{D}^{\circ}-^4\text{F}$	8	1.79	$\leq 7 \%$
407.59	3p–(^3P)3d	$^4\text{D}^{\circ}-^4\text{F}$	10	1.98	$\leq 7 \%$
415.33	3p–(^3P)3d	$^4\text{P}^{\circ}-^4\text{P}$	6	0.73	$\leq 10 \%$
415.65	3p–(^3P)3d	$^4\text{P}^{\circ}-^4\text{P}$	4	0.19	$\leq 10 \%$
470.54	3p–(^3P)3d	$^2\text{D}^{\circ}-^2\text{F}$	8	1.13	$\leq 10 \%$
436.93	3p–(^3P)3d	$^2\text{D}^{\circ}-^2\text{D}$	4	0.36	$\leq 10 \%$
439.59	3p–(^3P)3d	$^2\text{D}^{\circ}-^2\text{D}$	8	0.39	$\leq 10 \%$
444.82	3p–(^1D)3d	$^2\text{F}^{\circ}-^2\text{F}$	8	0.51	$\leq 50 \%$
470.32	3p–(^1D)3d	$^2\text{D}^{\circ}-^2\text{F}$	6	0.92	$\leq 50 \%$
444.30	3p–(^1D)3d	$^2\text{F}^{\circ}-^2\text{F}$	6	0.51	$\leq 50 \%$
432.75	3p–(^1D)3d	$^2\text{D}^{\circ}-^2\text{D}$	2	1.12	$\leq 50 \%$



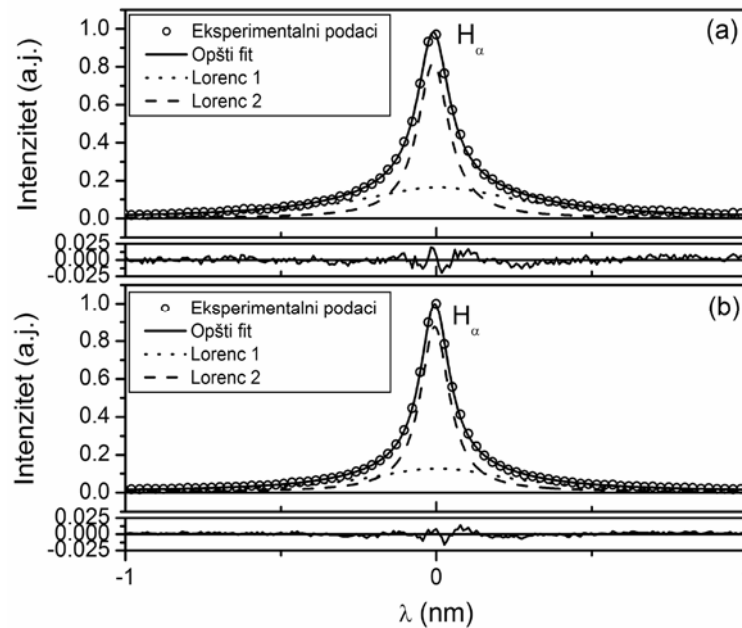
Slika 3.6.1.6. Boltzmanov dijagram: (a) sedam Mg I linija i (b) dvadeset i pet O II linija, snimljenih tokom PEO na anodi od Al–Mg legure. Za oba slučaja su verovatnoće prelaza uzete iz ref. [3.26]. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

3.6.1.2 Koncentracija elektrona

Svi profili spektralnih linija iz kojih se određuje koncentracija elektrona u mikropražnjenjima tokom PEO su predstavljeni na slikama 3.6.1.7–3.6.1.11. Kod odabira profila spektralne linije za dijagnostiku N_e treba da su zadovoljeni određeni kriterijumi. Kao prvo, spektralna linija mora da ima dobar odnos signal–šum i da ne interferuje sa susednim linijama. Spektralna linija mora da bude optički tanka i mora da postoje pouzdani teorijski podaci o parametrima Štarkovog širenja, videti primere određivanja N_e iz profila nevodonikovih linija u [3.32] i podpoglavlju 3.4.

Nakon analize spektara na slikama 3.6.1.3a i b, i na osnovu ranijih iskustava, v. podpoglavlje 3.4 i 3.5 i ref. [3.43], prve dve linije iz Balmerove serije vodonika su odabrane kao potencijalni kandidati za dijagnostiku N_e u plazmi. H_α je snimljena u prvom difrakcionom redu na spektrometru Ebertovog tipa fokalne dužine 2 m, sa rešetkom centriranom na 750 nm, dok je H_β snimljena na spektrometru Czerny–Turner tipa fokalne dužine 0.67 m. Eksperimentalni profili H_α snimljeni iz mikropražnjenja na anodi od Mg–Al i Al–Mg legure su, zajedno sa najboljim fitom sa dva Lorencova

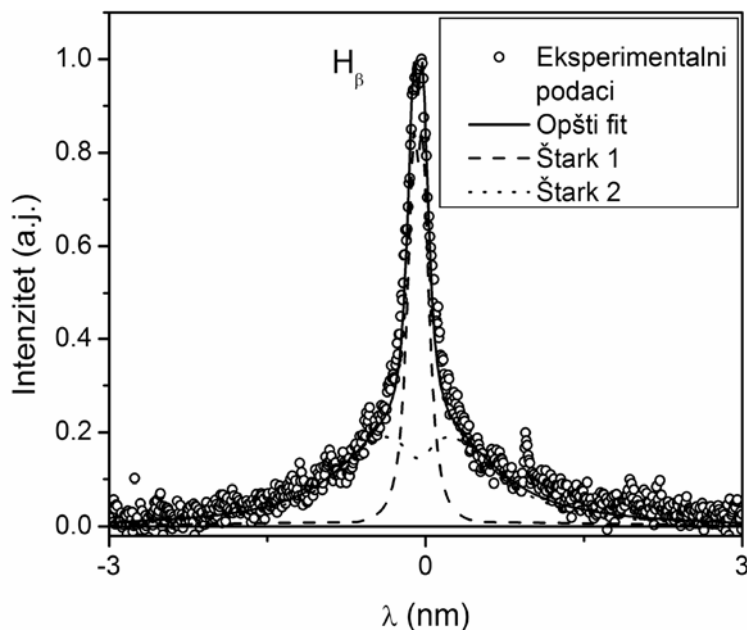
profila, prikazani na slici 3.6.1.7. Pored H_α procedura uključuje i fitovanje H_β sa dve Lorencove funkcije. U podpoglavlju 3.4 je pokazano da su profili H_α distortovani usled prisustva samoapsorpcije i ukoliko bi se koristili za dijagnostiku, 4–5 puta veće vrednosti koncentracije elektrona bi bile detektovane u mikropražnjenjima na anodi. Iz tog razloga, od vodonikovih linija je samo profil H_β korišćen za određivanje N_e u plazmi.



Slika 3.6.1.7. Eksperimentalni profil H_α snimljen tokom PEO na anodi od (a) Mg–Al legure i (b) Al–Mg legure, najbolji fit sa dva Lorencova profila i ostatak pri fitovanju. Instrumentalna poluširina je 0.028 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

Primer eksperimentalnog profila H_β snimljenog tokom PEO na anodi od Mg–Al legure i najbolji fit sa dva Štarkova profila dobijen procedurom fitovanja koja je opisana u [3.46] je predstavljen na slici 3.6.1.8. Teorijski podaci koji su korišćeni kod fitovanja eksperimentalnog profila su uzeti iz ref. [3.47]. Dve vrednosti koncentracije elektrona od $1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ su dobijene iz H_β i biće diskutovane u nastavku teksta zajedno sa ostalim rezultatima. Kada se kao anoda koristi Al–Mg legura, H_β i okolni spektar su isti kao u slučaju anode od čistog aluminijuma, v. sliku 3.4.2b u podpoglavlju 3.4. Intenzivna AIO traka interferuje sa H_β . To nas sprečava da koristimo

profil ove linije iz mikropražnjenja na anodi od Al–Mg legure. Iz tog razloga, procenjena vrednost N_e iz PEO sa Al anodom se koristi u diskusiji koja sledi a vezano za tabelu 3.6.1.2.



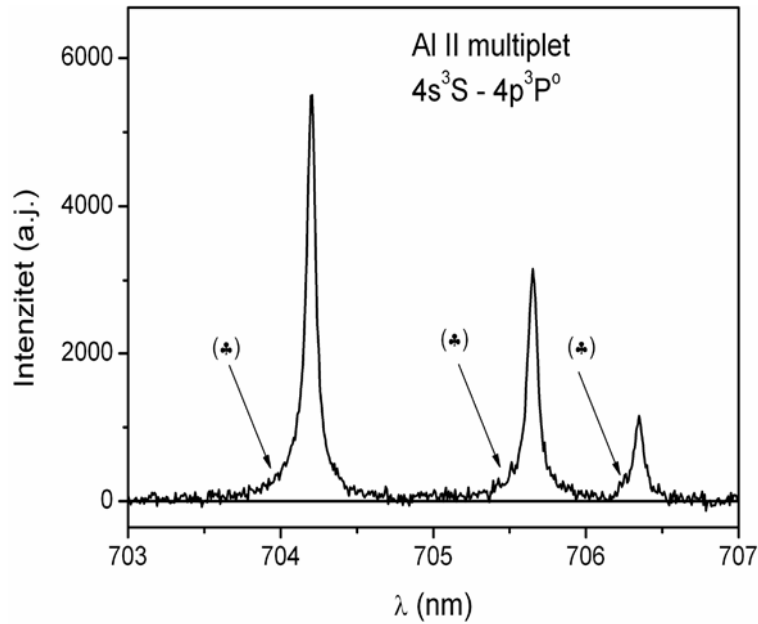
Slika 3.6.1.8. Eksperimentalni profil H_β snimljen tokom PEO na anodi od Mg–Al legure opisan sa dva Štarkova profila. Instrumentalna poluširina je 0.03 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

Radi proračuna koncentracije elektrona iz mikropražnjenja na anodi od legure aluminijuma, profil najintenzivnije Al II linije $4s^3S-4p^3P^0$ multipleta 3 je korišćena, v. sl. 3.6.1.9. Al II multiplet 3 je snimljen u prvom difrakcionom redu na spektrometru Ebertovog tipa sa rešetkom centriranom na 750 nm. Proverom odnosa intenziteta linija unutar multipleta potvrđeno je da su sve linije optički tanke, v. takođe i 3.6.1.1. Najintenzivnija linija u multipletu 3, Al II 704.2 nm, je odabrana za dijagnostiku N_e .

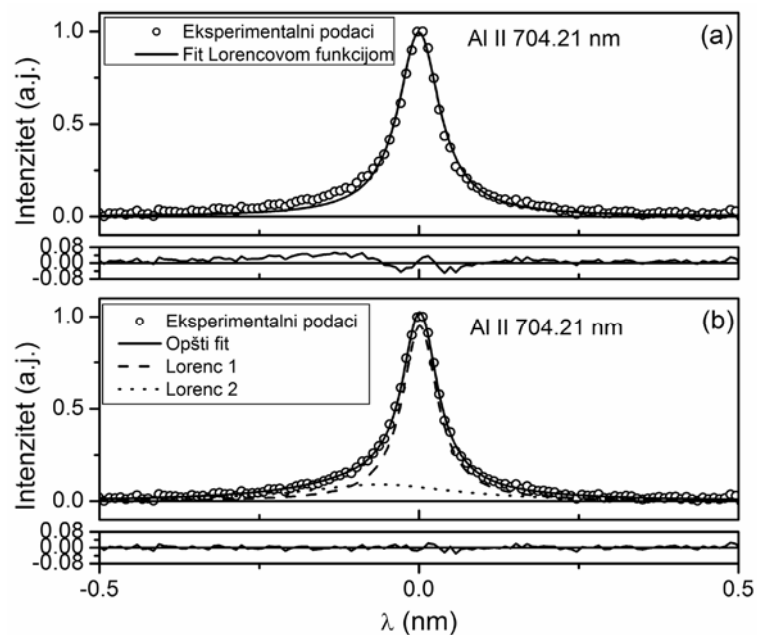
Pre diskusije rezultata analize profila Al II 704.2 nm linije, neophodno je pomenuti da svaka od linija multipleta na slici 3.6.1.9 ima na plavom krilu malo ispućenje što ih čini asimetričnim linijama. Postojanje ove asimetrije kod linija navedenog multipleta je ranije pomenuto u podpoglavlju 3.4, a u odnosu na sliku 3.4.5. S obzirom da se ne očekuje da profili jonskih linija budu asimetrični, v. npr. [3.24], potrebno je pronaći uzrok ove pojave. Poređenjem aluminijumovih linija iz navedenog multipleta sa drugim spektralnim linijama snimljenim na istom spektrometru i sa istom

difrakcionom rešetkom, spektrometar je isključen kao potencijalni razlog postojanja asimetrije na Al II linijama. Sledeći korak je bilo fitovanje eksperimentalnog profila sa dve međusobno spektralno pomerene Lorencove funkcije, v. sl. 3.6.1.10b. Fit sa dva Lorencova profila koji imaju različite poluširine i pomeraje mnogo bolje odgovara eksperimentalnom profilu nego fit sa jednim Lorencovim profilom, uporediti ostatke na sl. 3.6.1.10a i b.

Zajedno sa merenjem poluširine izmeren je i pomeraj spektralne linije. To je urađeno u odnosu na referentnu liniju Ne I 705.92 nm iz neonove lampe za kalibraciju talasnih dužina. Kao što je poznato iz teorijskog proračuna širenja i pomeranja spektralnih linija [3.24], Al II linije multipleta 3 se pomeraju u plazmi u zavisnosti od N_e prema kraćim talasnim dužinama što je i ovde slučaj. Rezultati izmerenih pomeraja i poluširina su date u tabeli 3.6.1.3 i koristićemo ih zajedno sa teorijskim vrednostima [3.24] za dijagnostiku N_e . Pomenimo da su proračunate vrednosti Van der Waals–ove poluširine i pomeraja takođe dati u tabeli 3.6.1.3 i uzeti su u obzir prilikom određivanja N_e . Kada se kao anoda koristi Mg–Al legura, najbolji kandidat za dijagnostiku N_e je Mg II $3d^2D-4f^2F^0$ multiplet 4 na talasnoj dužini 448.12 nm, v. snimak profila na slici 3.6.1.11. Ovaj multiplet je snimljen u prvom difrakcionom redu na spektrometru Ebertovog tipa sa rešetkom maksimalne reflektivnosti na 500 nm. Mg II multiplet se sastoji iz dve bliske linije, na 448.11 nm i 448.13 nm. Ukoliko se zna da linije unutar multipleta imaju isti oblik profila, poluširinu i pomeraj [3.24, 3.48, 3.49], pomenuta razlika u talasnoj dužini ne stvara poteškoće kod analize celokupnog profila. Uticaj razlike u talasnoj dužini od 0.02 nm na merenje poluširine spektralne linije je u okviru preciznosti merenja talasne dužine. Iz tog razloga, kao prvi korak profil Mg II linije je opisan sa jednim Lorencovim profilom, v. sl. 3.6.1.11a. Primećuje se da je eksperimentalni profil asimetričan ka plavoj strani i da se njegova krila nalaze iznad krila najboljeg fita Lorencovim profilom, v. takođe ostatak pri fitovanju na slici 3.6.1.11a. Ne postoji logično objašnjenje takve pojave kod izolovanog profila jonske linije. Kao i u slučaju Al II linije na slici 3.6.1.10b, izvršeno je fitovanje eksperimentalnog profila sa dva međusobno pomerena Lorencova profila, v. sl. 3.6.1.11b. Fit sa dva profila različitih poluširina i pomeraja mnogo bolje opisuje eksperimentalni profil linije od fita jednim Lorencovim profilom, uporedi ostatke na sl. 3.6.1.11a i b.



Slika 3.6.1.9. Al II $4s^3S - 4p^3P^0$ multiplet 3 na 704.93 nm. Ovaj multiplet je snimljen tokom PEO na anodi od Al–Mg legure. Simbol (♠) označava ispučenje na plavom krilu profila spektralne linije. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.



Slika 3.6.1.10. Eksperimentalni profil Al II 704.21 nm linije: (a) najbolji fit sa jednim Lorencovim profilom i (b) fit sa dva međusobno pomena Lorencova profila. Spektralna linija je snimljena tokom PEO na anodi od Al–Mg legure. Instrumentalna poluširina je 0.028 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

Tabela 3.6.1.2. Vrednosti $N_e \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sa procenjenim greškama merenja, dobijene analizom profila H_β snimljenog tokom PEO na različitim anodnim materijalima i u različitim elektrolitima.

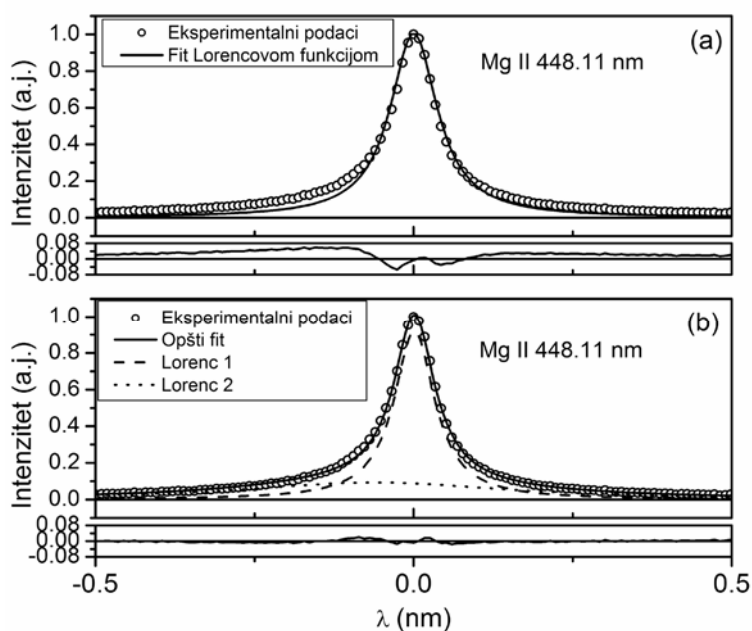
Proces	Anoda				
	Al ^a	Ta ^b	Ti ^b	Mg–Al ^c	Al–Mg ^c
1	0.08 ± 0.02	0.11 ± 0.03	0.11 ± 0.03	0.12 ± 0.03	-
2	$2.5^* \pm 0.6$	2.2 ± 0.6	2.5 ± 0.6	2.3 ± 0.6	-

* Procena.

^a vodeni rastvor limunske kiseline.

^b vodeni rastvor volfram–silicalne kiseline.

^c vodeni rastvor natrijum–silikata.



Slika 3.6.1.11. Mg II $3d^2D - 4f^2F^o$ linija na 448.12 nm: (a) najbolji fit sa jednim Lorencovim profilom i (b) fit sa dva međusobno pomena Lorencova profila. Spektralna linija je snimljena tokom PEO na anodi od Mg–Al legure. Instrumentalna poluširina je 0.028 nm. Eksperimentalni uslovi su isti kao na slici 3.6.1.3.

Tabela 3.6.1.3. Izmerene vrednosti poluširina i pomeraja Mg II 448.11 nm i Al II 704.9 nm linija sa odgovarajućim greškama merenja i izračunati parametri Van der Waalsovog doprinosa širenju linije. Svi prikazani rezultati su izraženi u nm.

Spektralna linija	Anoda	
	Mg–Al	Al–Mg
Mg II 448.1 nm		
FWHM 1	0.079 ± 0.004	*
FWHM 2	0.55 ± 0.039	*
V.der Waals FWHM	0.0054	0.0054
Al II 704.9 nm		
FWHM 1	*	0.067 ± 0.002
FWHM 2	*	0.25 ± 0.05
Pomeraj	*	-0.085 ± 0.008
FWHM (V.der Waals)	0.0068	0.0068
Pomeraj (V.der Waals)	0.0023	0.0023

3.6.2 Diskusija rezultata dijagnostike mikropražnjenja tokom PEO

Uporedni prikaz eksperimentalnih rezultata N_e određenih iz profila H_β iz mikropražnjenja na različitim anodnim materijalima je dat u tabeli 3.6.1.2. Potrebno je naglasiti da je manja vrednost N_e sa Ta anodom u tabeli veća za 20% od iste vrednosti N_e predstavljene u podpoglavlju 3.5. Ova razlika je rezultat poboljšane procedure fitovanja koja je sada, umesto Lorencovih profila, sprovedena sa Štarkovim profilima [3.47], v. sliku 3.6.1.8. Vrednosti N_e za Ti anodu u tabeli 3.6.1.2 su dobijeni fitovanjem profila H_β na slici 3.5.7 koristeći isti postupak kao kod Ta. S obzirom da su vrednosti N_e u tabeli 3.6.1.2 dobijene iz vremenski i prostorno integrisanih profila linija, teško je proceniti grešku prikazanih podataka. Naša procena je $\pm 30\%$ što je veće nego procenjena greška u tabeli 3.6.1.2 koja predstavlja rezultat eksperimentalne greške, fitovanja i greške proračuna teorijskih podataka.

Izmerene poluširine i pomeraj Al II linije, poluširine Mg II linije, kao i procenjene Van der Waals–ove poluširine i pomeraji za Al II i Mg II linije su date u tabeli 3.6.1.3, dok su vrednosti N_e izvedene iz tih rezultata predstavljene u tabeli 3.6.2.1. Od eksperimentalnih poluširina i pomeraja su prvo oduzete Van der Waals–ove poluširine i pomeraji a zatim je N_e dobijeno poređenjem tih parametara sa Štarkovim parametrima širenja koji su dobijeni iz sledećih formula, v. npr [3.44]:

$$w_t(N_e, T_e) \cong 2w_e(T_e)10^{-17} N_e \quad (3.6.2.1)$$

$$d_t(N_e, T_e) \cong d_e(T_e)10^{-17} N_e \quad (3.6.2.2)$$

U jednačinama 3.6.2.1 i 3.6.2.2, $w_e(T_e)$ i $d_e(T_e)$ predstavljaju polu–poluširinu (eng. Half Width at Half Maximum, HWHM) i pomeraj usled sudara emitera sa elektronima, respektivno. Ovi podaci su uzeti iz ref. [3.24] za $N_e = 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ i $T_e = 4000 \text{ K}$, za Al II i Mg II linije od interesa u ovom podpoglavlju teze. S obzirom na to da su podaci za $w_e(T_e)$ i $d_e(T_e)$ u ref. [3.24] dati za opseg T_e od 5000 K do 40000 K, izvršena je ekstrapolacija do $T_e = 4000 \text{ K}$.

Tabela 3.6.2.1. Vrednosti $N_e \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, sa procenjenim greškama merenja, određene iz parametara predstavljenih u tabeli 3.6.1.3

Spektralna linija	Anoda	
	Mg–Al	Al–Mg
Mg II 448.1 nm		
Lorenc 1	2.2 ± 1.0	*
Lorenc 2	16.0 ± 7.2	*
Al II 704.9 nm		
Lorenc 1	*	2.8 ± 1.3
Lorenc 2	*	12.0 ± 5.4
Pomeraj	*	9.0 ± 4.0

Procenjena greška rezultata u tabeli 3.6.2.1 je u opsegu 40%–45%. Postoji nekoliko razloga tako velike greške. Teorijski podaci korišćeni kod određivanja N_e iz formula 3.6.2.1 i 3.6.2.2 značajno variraju sa T_e i iz tog razloga je velika nesigurnost usled greške T_e merenja. Na primer, za Al II 704.21 nm liniju, teorijska vrednost Štarkove polu–poluširine se smanji za 20% ukoliko se T_e promeni sa 5000 K na 10000 K [3.24] pa će se posledično i N_e povećati za isti procenat. Takođe, greška prouzrokovana istovremenim fitovanjem sa dva profila nije zanemarljiva. Procenjena nesigurnost teorijskih podataka koji su uzeti u razmatranje pri određivanju N_e je oko 30% za jonske linije, v. npr. [3.32]. Još jedan bitan faktor je i vremenska evolucija profila spektralnih linija koja je ranije pomenuta.

Pomenimo ovde još jednu poteškoću vezanu za merenje T_e . Temperatura elektrona je određena iz Bolcmanovog dijagrama Mg I linija, v. sl. 3.6.1.6a i one su

emitovane u različitim vremenskim intervalima u kojima se linije Mg II i Al II verovatno ne javljaju. Zbog toga se ova vrednost T_e ne bi trebala koristiti za proračun N_e iz Štarkovih poluširina i pomeraja jonskih linija. Međutim, u našem slučaju ne postoji drugi izbor, s obzirom da je samo nekoliko Mg I linija pogodno za određivanje T_e dok se potreban broj Mg II linija za BD nije mogao detektovati u spektru PEO.

Već je rečeno da su izmerene poluširine i pomeraji spektralnih linija od interesa korigovani na Van der Waals–ovo širenje i pomeraje, v. npr. [3.50]. Kod procene doprinosa Van der Waalsa, uzeto je da je pritisak jednak atmosferskom pritisku uz pretpostavku $T_e = T_g$, gde je T_g gasna temperatura.

S obzirom da se rezultati za N_e dosta razlikuju u istraživanjima različitih autora, v. podpoglavljje 3.2, te vrednosti nisu uključene u tabelu 3.6.2.1. Interesantno je i to da za razliku od našeg istraživanja PEO na Al anodi, v. podpoglavljje 3.4, linije O II nisu korišćene u ranijim istraživanjima za određivanje temperature elektrona. Karakterizacija PEO postaje još komplikovanija ukoliko se imaju na umu skorašnji rezultati molekulskih vibracionih temperatura $T_v = 8000 \pm 25\%$ i $T_v = 11000 \pm 25\%$ koje su određene iz molekulskih traka AlO [3.51] i MgO [3.52], respektivno. Temperatura elektrona, $T_e = 33070 \pm 12\%$, određena iz O II linija iz mikropražnjenja na anodi od Al–Mg legure, v. sl. 3.6.1.6b, je slična $T_e = 40000$ K koja je dobijena iz PEO na anodi od čistog aluminijuma, v. podpoglavljje 3.4. Procenjena greška za $T_e = 33070$ K je najverovatnije i veća od date vrednosti (12%) jer nije poznato da li se linije O II emituju iz jednog ili dva tipa mikropražnjenja koji su označeni sa 1 i 2 u tabeli 3.6.1.2. Zbog toga se može tvrditi da je greška merenja temperature približno 25%. Slična vrednost procenjene greške, u opsegu od 20–25% važe i kod $T_e = 4000$ K koja je dobijena iz BD Mg I linija.

Saha jednačina za plazmu na atmosferskom pritisku (čaha sa elektrolitom je na atmosferskom pritisku) je primenjena radi procene T_e korišćenjem vrednosti N_e u tabeli 3.6.2.1, za anodu od Mg–Al i Al–Mg legure. Izračunate su elektronske temperature T_e od 7400 K i 6700 K, respektivno. Kod proračuna Saha jednačine jedinu nesigurnost unosi pretpostavka da je pritisak jednak atmosferskom pritisku. Naime, pritisak u kanalu otvora gde izlazi plazma najveće koncentracije elektrona može biti veći od 1 atm, v. podpoglavljje 3.1, i kao posledica toga niža vrednost T_e će pri istoj vrednosti N_e biti izračunata pomoću Saha jednačine. Na primer, T_e određena tokom PEO na anodi od

Mg–Al legure smanjiće se sa 7400 K za 1 atm na 6000 K za 10 atm. Uprkos nesigurnosti koju u proračun unosi pritisak, temperatura elektrona u metalnoj plazmi određena iz Saha jednačine je uporediva sa temperaturom određenom pomoću tehnike BD, što se i očekuje u slučaju plazme u Saha ravnoteži.

Na kraju, pomenimo da su redni brojevi tipova mikropražnjenja koji su korišćeni u ovom poglavlju u skladu sa rastućim vrednostima N_e i ne treba ih povezivati sa redosledom pojavljivanja mikropražnjenja tokom PEO. Da bi se ovo moglo rešiti, potrebno je uraditi spektroskopiju pojedinačnog proboja tokom PEO. Prvi proces, sa najnižom vrednošću N_e , v. tabelu 3.6.1.2, je povezan sa plazmom koja se formira tokom proboja u elektrolitu na samoj površini dielektričnog sloja. Površina dielektrika ima nepravilnu mikro–strukturu, v. npr. sl. 7 u ref. [3.53], sa oštrim neravninama na kojima su velike vrednosti jačine električnog polja koje indukuju proboj u mehurovima gasa uvek prisutnim u elektrolitu tokom PEO. Proces br. 2 sa $N_e \approx 2.2 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ je povezan sa probojem kroz oksidni sloj, od površine sloja ka anodi. Treći proces se javlja nakon proboja dielektrika i praćen je izbacivanjem metalne plazme anodnog materijala. U slučaju anode od Ti i Ta, dolazi do proboja kroz dielektrik ali se topljenje anodnog materijala i njegovo izbacivanje u formi metalne plazme ne javlja. Tada pražnjenje čine molekuli, atomi i joni koji dolaze iz vodene pare i odstranjenog materijala oksidnog sloja. Ovakva plazma ima nižu viskoznost i težinu od metalne plazme koja se formira na anodi sa nižom tačkom topljenja. Nakon izbacivanja iz mikrokanala, metalna plazma se gasi. Široke Al II ili Mg II linije, koje su vidljive na početku formiranja plazme, nestaju a uže Mg II ili Al II linije većeg intenziteta se javljaju. U tom trenutku, najverovatnije dolazi do pojave atomskih linija koje se nakon toga deaktiviraju.

Interesantno je prokomentarisati i temperaturu od 3000 K koja je izmerena iz BD W I linija, v. podpoglavlje 3.4. S obzirom da je volfram prisutan u elektrolitu, ekscitacija W I linija predstavlja rezultat interakcije metalne Al plazme sa elektrolitom. Time se objašnjava relativno niska vrednost temperature određene iz W I linija.

U slučaju anode sa visokom tačkom topljenja, ne dolazi do formiranja metalne plazme pa se javlja proces br. 2, v. tabelu 3.6.1.2. Ovaj probojni proces je uvek prisutan, a u slučaju anode sa niskom tačkom topljenja prethodi izbacivanju metalne plazme iz mikrokanala. Ovim objašnjenjem proboja na površini anode se nudi još jedan pristup plazmenoj elektrolitičkoj oksidaciji i objašnjava razlika između procesa sa anodom od

materijala sa niskom i visokom tačkom topljenja. Jasno je pak da ova hipoteza zahteva dodatnu eksperimentalnu potvrdu kroz dalja istraživanja.

Bez obzira na redosled pojavljivanja mikropražnjenja tokom vremena snimanja, eksperimentalni podaci u tabeli 3.6.2.1 su povezani sa trećim procesom koji je ranije pominjan u tekstu. U prilog ovome idu i rezultati brojnih eksperimenata u kojima je anodni materijal detektovan u blizini otvora u dielektriku [3.54] i u elektrolitu, v. npr. [3.38]. Iz tog razloga se naš predloženi model plazme tokom PEO sastoji iz tri procesa: (1) proboj na površini dielektrika, (2) proboj kroz dielektrik i (3) izbacivanje metalne plazme kroz otvore mikroskopskih dimenzija koje su formirane procesom br. (2). Opisani model podseća na model sa tri probojna procesa koji je predstavljen u ref. [3.16], a koji je definisan nakon opsežnih istraživanja oksidnih slojeva na aluminijumskim uzorcima. U tom modelu postoje tri probojna procesa koji su prikazani na slici 3.4.2 u podpoglavlju 3.4. Ovaj model ne daje objašnjenje zašto dolazi do formiranja mikro–kanala kroz dielektrik u slučaju anode sa visokom tačkom topljenja kao što su T_i i T_a kod kojih nema izbacivanja anodnog materijala u spoljnje okruženje.

Rezultati predstavljeni u ovom poglavlju teze daju značajan doprinos dijagnostici PEO mikropražnjenja. Razvijene su spektroskopske metode koje uz pomoć teorije širenja spektralnih linija omogućavaju merenje elektronske koncentracije u plazmi mikropražnjenja. To je ostvareno fitovanjem kompleksnih oblika profila Balmerovih linija vodonika, Al II i Mg II linija sa dve Štarkove funkcije. Ovim postupkom je moguće pratiti i promenu koncentracije elektrona tokom evolucije metalne plazme kroz probojni kanal u oksidnom sloju. Kao rezultat karakterizacije PEO mikropražnjenja, predložen je nov model koji, za datu klasu elektrolita, objašnjava pojavu mikropražnjenja tokom PEO na metalima sa niskom i visokom tačkom topljenja.

ZAKLJUČAK

Ova doktorska disertacija je posvećena razvoju spektroskopskih metoda u cilju karakterizacije niskotemperaturne plazme. Dijagnostika izvora niskotemperaturne plazme je izvršena primenom optičke emisije spektroskopije i postojećih teorijskih modela. Razvijene su nove spektroskopske metode koje uključuju: analizu oblika anomalno proširenih profila Balmerovih linija u tinjavom pražnjenju sa šupljom katodom u vodenoj pari; prostorne raspodele intenziteta linija i molekulskih traka u nehomogenoj mikrotalasnoj plazmi i analizu kompleksnih oblika spektralnih linija iz mikropražnjenja u toku plazmene elektrolitičke oksidacije. U pomenutim istraživanjima korišćeno tinjavo pražnjenje sa šupljom katodom i izvor nehomogene mikrotalasno indukovane plazme koja nastaje na vrhu antene/elektrode su radili na sniženom pritisku ($\sim 1-10$ Torr) dok je izvor mikropražnjenja za vreme plazmene elektrolitičke oksidacije na površini metala u elektrolitu radio na atmosferskom pritisku.

Anomalno Doplerovo širenje Balmerove linije vodonika u pražnjenju sa šupljom katodom u vodenoj pari i smeši vodena para-argon. Prvi uvid u procese odgovorne za nastanak brzih ekscitovanih atoma vodonika u vodenoj pari i smeši vodene pare sa argonom je ostvaren analizom eksperimentalnog profila Balmerove linije H_{β} . Da bi izvršili dekonvoluciju anomalnog profila H_{β} , snimljenog duž ose tinjavog pražnjenja u vodenoj pari, primenjen je fit sa tri nepomerene Gausove funkcije. Centralni deo spektralne linije, koji je opisan Gausovim komponentama sa poluširinama od 0.1 do 0.5 eV (G_1) i od 3 do 4 eV (G_2), emituju H^* atomi nastali u procesu disocijativne ekscitacije i disocijativne jonizacije vodene pare usled sudara sa elektronima iz pražnjenja. Eksesivno prošireni deo profila H_{β} koji predstavlja doprinos brzih H^* atoma je opisan trećim Gausovim profilom (G_3), koji u slučaju katode od nerđajućeg čelika ima poluširinu 22 eV a u slučaju Cu katode 13 eV. Brzi vodonikovi atomi u čistom vodoniku nastaju u asimetričnoj izmeni naelektrisanja prilikom sudara između jona H^+ , H_2^+ i H_3^+ koji su ubrzani u katodnom padu i molekula vodonika, v. podpoglavlje 1.4. Radijalne raspodele temperatura ekscitovanih atoma određenih iz G_1 i G_2 komponente fita H_{β} prate raspodelu električnog polja u šupljoj katodi koje ima maksimalnu vrednost na zidu a minimalnu vrednost na osi katode.

Kod profila H_{β} snimljenih u smeši vodena para–argon, primenjena je ista procedura fitovanja. Vrednosti temperatura dobijenih iz komponenti G_1 i G_2 od 0.3 eV i 3 eV se na kvalitativan način slažu sa rezultatima istraživanja u vodenoj pari. Treća Gausova komponenta, koja opisuje eksepivno Doplerovo širenje u pražnjenju, ima poluširinu od 37 eV sa SS katodom i 27 eV sa Cu katodom. Poreklo visokoenergijskih ekscitovanih atoma je u ovom slučaju povezano sa efikasnim formiranjem H_3^+ jona u prisustvu argona u pražnjenju, v. reakcije 1.4.5a i 1.4.5b. Za razliku od tinjavog pražnjenja sa Cu šupljom katodom u H_2 –Ar smeši gde je dobijena energija brzih atoma od 42 eV [1.7], u našem izvoru sa Cu katodom u H_2O –Ar je dobijena vrednost 27 eV što je objašnjeno formiranjem slojeva oksida na površini bakarne katode tokom pražnjenja. Na sličan način se i smanjenje T_{EDB} za više od tri puta u pražnjenju sa Cu katodom i za 40% u pražnjenju sa katodom od nerđajućeg čelika u vodenoj pari, može na kvalitativan način objasniti formiranjem oksidnih slojeva, ali ovoga puta bez prisustva argonovih jona koji čiste površinu katode procesom raspršivanja. Ovim istraživanjem je pokazano da se u pražnjenju u vodenoj pari i smeši vodena para–inertni gas, eksepivno Doplerovo širenje može koristiti kao indikator prisustva oksidnog sloja na površini katode.

Dijagnostika nehomogene mikrotalasno indukovane plazme (EMP). Tehnika Bolcmanovog dijagrama relativnih intenziteta Ar I linija je primenjena radi određivanja ekscitacione temperature elektrona u argonu i argonu sa dodatkom vodonika (0.9% H_2) na četiri različita pritiska (1, 3, 6 i 12 mbar). Dobijena je vrednost ekscitacione temperature od ~3000 K. U oba slučaja se zapaža pad temperature sa porastom pritiska radnog gasa. Takođe, pokazano je da se kod nižih ekscitovanih nivoa (4p grupa), raspodela gustine naseljenosti približava ekscitacionoj temperaturi sa porastom pritiska, v. sl. 2.3.1.1.

Prostorne raspodele emisije zračenja iz plazme koje su dobijene obradom slike pražnjenja u argonu i smeši vodonika sa argonom su prikazane zajedno sa raspodelama intenziteta Ar I 415.8 nm linije u argonu i intenziteta H_{β} u vodonik–argon smeši (5% Ar). U ovom slučaju, primenom fotometrije i OES je pokazano da se doprinos centralnog dela nesamostalnog pražnjenja ukupnom intenzitetu zračenja smanjuje sa pritiskom.

Proučavana je i promena intenziteta argonovih linija, Ar I 842.5 nm, Ar I 750.3 nm i Ar I 419.8 nm, kao i H_{β} sa pritiskom. Ove spektralne linije su posmatrane u opsegu pritisaka (1–6) mbar u argonu, argon–vodonik i vodonik–argon smeši. Rezultati su pokazali postojanje različitih trendova promene intenziteta linija kod nižih (4p nivoa) i kod viših 5p i viših nivoa u argonu i argon–vodonik smeši. Porast intenziteta spektralne linije sa pritiskom je karakterističan za niže nivoe, dok intenzitet linije kod viših nivoa opada sa pritiskom. U smeši vodonika sa argonom (5% Ar), pad intenziteta H_{β} i Ar I linija sa pritiskom ukazuje da se naseljenost gornjeg energijskog nivoa Ar I linija povećava i smanjuje na isti način kao naseljenost gornjeg nivoa H_{β} .

Rezultati spektroskopskog istraživanja i 2D modelovanja EMP u azotu i azot–vodonik smešama su dati u podpoglavlju 2.4. Aksijalne raspodele intenziteta H_{α} , N_2 (2^+ , 1^+ sistem) i N_2^+ (1^- sistem) molekulskih traka su snimljene za različite vrednosti upadne snage i procenta vodonika u gasnoj smeši. Iz odnosa intenziteta 2^+ i 1^- sistema azotovih traka je uz pomoć tzv. *korona* modela određena jačina električnog polja u pražnjenju u azotu. Pomoću 2D modela određene su prostorne raspodele koncentracije molekula u $C^3\Pi_u$ stanju, jačine električnog polja, gustine elektrona i koncentracija N_2^+ i N_4^+ jona za EMP u azotu i azot–vodonik smešama. Takođe, određena je i prostorna raspodela koncentracije N_2H^+ jona u azot–vodonik smešama.

Rezultati 2D modela su u saglasnosti sa rezultatima OES eksperimenta i pokazuju da je uticaj male količine vodonika na pražnjenje u azotu povezan sa reakcijama brze konverzije azotnih jona (N_2^+ , N_4^+) u N_2H^+ jon, v. reakcije 2.4.1 i 2.4.2. Procesi konverzije jona dovode do promene transportnih svojstava jona u plazmi, do promene jačine električnog polja i posledično do promene svih parametara plazme. Spomenimo i da se poklapanje radijusa plazmene lopte dobijene iz OES merenja i 2D modelovanjem može koristiti za procenu apsorbovane snage u plazmi mikrotalasnog pražnjenja. Ovo je značajan zaključak imajući u vidu gubitke u sistemu (na spojevima, zidovima i prozorima) koji u našem istraživanju nisu uzeti u razmatranje.

Dijagnostika mikropražnjenja tokom Plazmene elektrolitičke oksidacije (PEO) metalnih uzoraka. Radi što boljeg uvida u karakteristike mikropražnjenja koja nastaju tokom PEO, kao anode su korišćeni metali sa niskom (Al i Mg–Al legure) i visokom tačkom topljenja (Ta). Tehnika optičke emisije spektroskopije i teorija širenja spektralnih linija su primenjene kod određivanja koncentracije elektrona iz kompleksnih

oblika profila vodonikovih (H_α , H_β) i metalnih (Al II 704.20 nm, Mg II 448.10 nm) linija koje su prisutne u spektrima PEO. Analizom profila linija iz Balmerove serije vodonika, pokazano je prisustvo samoapsorpcije na H_α nakon čega se pristupilo analizi profila Balmerove beta linije. Profili Balmerovih linija i profili Al II i Mg II linija su prošireni usled Štarkovog efekta i sastoje se iz dve komponente koje se dobro aproksimiraju Lorencovim funkcijama. Pre proračuna koncentracije elektrona kod Al II i Mg II linija, iz poluširina Lorencovih profila je oduzeta poluširina usled Van der Waals-ovog mehanizma širenja.

Rezultati merenja koncentracije elektrona sugerišu postojanje tri probojna procesa tokom PEO na anodama sa niskom tačkom topljenja. Prva dva procesa, proboj u mehurovima na površini dielektrika (1) i proboj kroz dielektrik ka anodi (2) se karakterišu vrednostima $N_e \sim 1.2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ i $\sim 2.3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, respektivno. Koncentracije elektrona iz ova dva procesa ne zavise od materijala anode i od elektrolita, v. tabelu 3.6.1.2 u podpoglavlju 3.6. Treći proces se odnosi na formiranje metalne plazme sa koncentracijama elektrona $(1.2-1.6) \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ koja izlazi kroz kanale mikroskopskih dimenzija nastale procesom br. 2. U slučaju anode sa visokom tačkom topljenja (T_a , T_i) u emisionim spektrima su prisutne isključivo H I, O I i O II spektralne linije. Odsustvo spektralnih linija anodnog materijala je objašnjeno nepostojanjem trećeg probojnog procesa.

Da bi se odredila temperatura elektrona u plazmi mikropražnjenja, primenjena je tehnika Bolcmanovog dijagrama O II i W I linija kod anode od čistog aluminijuma i O II i Mg I linija kod anode od Mg-Al i Al-Mg legure, v. podpoglavlja 3.4 i 3.6. Iz Bolcmanovog dijagrama W I i Mg I linija, dobijena je temperatura 3000–4000 K, dok je iz O II linija izmerena temperatura $\sim 33000 \text{ K}$. Temperatura elektrona izmerena iz BD Mg I linija mora se uzeti sa oprezom prilikom dijagnostike N_e iz profila Mg II i Al II linija jer postoji mogućnost da neutralne i jonske linije nisu emitovane u istom vremenu evolucije plazme. Ipak, treba pomenuti da su primenom Saha jednačine, korišćenjem vrednosti koncentracija elektrona iz tabele 3.6.2.1, dobijene temperature elektrona koje se slažu sa T_e iz relativnih intenziteta Mg I linija.

Na kraju, napomenimo da je određivanje vremenske evolucije t.j. vremena pojavljivanja svakog od procesa označenih u tezi sa brojevima od 1 do 3 ključni zadatak za dalje razumevanje PEO procesa. Realizacija tog zahteva traži spektroskopsko

istraživanje pojedinačnog mikropražnjenja sa velikom vremenskom rezolucijom što nije jednostavan zadatak.

LITERATURA

Reference Uvod

- [U.1] R. Hippler, S. Pfau, M. Schmidt, K.H. Schoenbach, *Low Temperature Plasma Physics: Fundamental Aspects and Application*, (Berlin:Wiley–VCH), pp. 523, (2001).
- [U.2] F. F. Chen, *Phys. Plasmas* **2**, 2164–2175 (1995).
- [U.3] J. Zimmermann, T. Shimizu, V. Boxhammer, G. E. Morfill, *Plasma Process. Polym.*, (2012), **9**, 792-798.
- [U.4] H. Yu, S. Perni, J. J. Shi, D. Z. Wang, M. G. Kong and G. Shama, *J. Appl. Microbiol.*, (2006), **101**, 1323-1330.
- [U.5] G. Fridman, A. D. Brooks, M. Balasubramanian, A. Fridman, V. N. Vasilets, H. Ayan, G. Friedman, *Plasma Process. Polym.*, (2007), **4**, 370-375.
- [U.6] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, *Spectrochimica Acta B* **76**, 16–26 (2012).
- [U.7] G. Lj. Majstorović, N. M. Šišović and N. Konjević, *Phys. Plasmas* **14**, 043504–9 (2007).
- [U.8] N. M. Šišović, G. Lj. Majstorović and N. Konjević, *Eur. Phys. J. D* **32**, 347–54 (2005).
- [U.9] R. S. Freund, J. A. Schiavone and D. F. Brader, *J.Chem.Phys.* **64**, 1122–27 (1976).

Reference poglavlja 1

- [1.1] G. Francis, "The Glow Discharge at Low Pressure", *Encyclopedia of Physics*, Springer, pp. 53–61, (1956).
- [1.2] P. J. Slevin and W. W. Harrison, *Applied Spectroscopy Reviews* **10** (2), 201 (1975).
- [1.3] K. A. Peard, K. Rózsa and R. C. Tobin, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **27**, 219-227 (1994).
- [1.4] B. I. Moskalev, "Hollow Cathode Discharge", Energy, Moscow, 1969.
- [1.5] G. Lj. Majstorović, N. M. Šišović and N. Konjević, *Phys. Plasmas* **14**, 043504–9 (2007).
- [1.6] W. Benesh and E. Li, *Opt. Lett.* **9**, 338–40 (1984).
- [1.7] N. M. Šišović, G. Lj. Majstorović and N. Konjević, *Eur. Phys. J. D* **32**, 347–54 (2005).
- [1.8] E. Li Ayers and Benesh W, *Phys. Rev. A* **37**, 194–9 (1988).
- [1.9] A. L. Capelli, R. A. Gottscho and T. A. Miller, *Plasma Chem. Plasma Proc.* **5**, 317–31 (1985).
- [1.10] G. Sultan, G. Baravian, M. Gantois, G. Henrion, H. Michel and A. Ricard, *Chem. Phys.* **123**, 423–9 (1988).
- [1.11] C. Barbeau and J. Jolly, *J. Appl. Phys.* **23**, 1168–74 (1990).
- [1.12] Z. Lj. Petrović, B. M. Jelenković and A. V. Phelps, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 325–8 (1992).
- [1.13] M. Kuraica and N. Konjević, *Phys. Rev. A* **46**, 4429–32 (1992).
- [1.14] M. Kuraica, N. Konjević, M. Platiša and D. Pantelić, *Spectrochim. Acta B* **47**, 1173–86 (1992).
- [1.15] S. Djurovic and J. R. Roberts, *J. Appl. Phys.* **74**, 6558–65 (1993).
- [1.16] B. P. Lavrov and A. S. Mel'nikov, *Opt. Spectrosc.* **75**, 676–82 (1993).
- [1.17] M. Kuraica and N. Konjević, *Phys. Scripta* **50**, 487–92 (1994).
- [1.18] B. P. Lavrov and A. S. Mel'nikov, *Opt. Spectrosc.* **79**, 922–8 (1995).
- [1.19] S. Radovanov, J. K. Olthoff, R. J. van Brunt and S. Djurovic, *J. Appl. Phys.* **78**, 746–57 (1995).

- [1.20] S. B. Radovanov, K. Dzierzega, J. R. Roberts and J. K. Olthoff, *Appl. Phys. Lett.* **66**, 2637–9 (1995).
- [1.21] I. R. Videnović, N. Konjević and M. M. Kuraica, *Spectrochim. Acta B, At. Spectrosc.* **51**, 1707–31 (1996).
- [1.22] N. Konjević, I. R. Videnović and M. M. Kuraica, *J. Phys. France* **7**, C4–247–58 (1997).
- [1.23] J. Khachan and S. Collis, *Phys. Plasmas* **8**, 1299–304 (2001).
- [1.24] T. Gans, V. Schulz–von der Gathen, U. Czarnetzki and H. F. Döbele, *Contrib. Plasma Phys.* **42**, 596–602 (2002).
- [1.25] R. L. Mills, P. C. Ray, B. Dhandapani, R. N. Mayo and J. He, *J. Appl. Phys.* **92**, 7008–7022 (2002).
- [1.26] R. L. Mills, P. C. Ray, M. Nansteel, X. Chen, R. N. Mayo, J. He and B. Dhandapani, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31**, 338–55 (2003).
- [1.27] M. Gemišić–Adamov, B. Obradović, M. M. Kuraica and N. Konjević, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **31**, 444–53 (2003).
- [1.28] N. Cvetanović, M. M. Kuraica and N. Konjević, *J. Appl. Phys.* **97**, 033302–8 (2005).
- [1.29] N. Konjević, G. Lj. Majstorović and N. M. Šišović, *Appl. Phys. Lett.* **86**, 251502–3 (2005).
- [1.30] T. Babkina, T. Gans and U. Czarnetzki, *Europhys. Lett.* **72**, 235–241 (2005).
- [1.31] O. Shrier, J. Khachan, S. Bosi, M. Fitzgerald and N. Evans, *Phys. Plasmas* **13**, 012703.1–012703.5 (2006).
- [1.32] D. A. Kovacs, T. Babkina, T. Gans, U. Czarnetzki and D. Diesing, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39**, 5224–5229 (2006).
- [1.33] N. M. Šišović, G. Lj. Majstorović and N. Konjević, *Eur. Phys. J. D* **41**, 143–50 (2007).
- [1.34] W. Eckstein, F. E. P. Matschke and H. Verbeek, *J. Nucl. Mat.* **63**, 199–204 (1975).
- [1.35] R. Aratari and W. Eckstein, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B* **42**, 11–18 (1989).
- [1.36] A. A. Radzig and B. M. Smirnov, *Reference data on atoms, molecules and ions*, (Heidelberg: Springer Verlag), p.74, (1980).

- [1.37] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **21**, 883–97 (1992).
- [1.38] A. V. Phelps, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 653–75 (1990).
- [1.39] J. Y. Park, P. V. Kostyuk, S. B. Han, J. S. Kim, C. N. Vu, H. W. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** 3805–13 (2006).
- [1.40] S. Jovičević, M. Ivković, N. Konjević, S. Popović and L. Vušković, *J. Appl. Phys.* **95**, 24–29 (2004).
- [1.41] E. Tatarova, F. M. Dias, N. Puač and C. M. Ferreira, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, S52–S56 (2007).
- [1.42] S. Jovičević, N. Sakan, M. Ivković and N. Konjević, *J. Appl. Phys.* **105**, 013306–6 (2009).
- [1.43] R. L. Mills and P. Ray, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, 1535–42 (2003).
- [1.44] A. Rathke, *New J. Phys.* **7**, 127 (2005).
- [1.45] A. V. Phelps, *J. Appl. Phys.* **98**, 066108–3 (2005).
- [1.46] J. Phillips, *J. Appl. Phys.* **98**, 066109 (2005).
- [1.47] H-J. Kunze, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 108001–2 (2008).
- [1.48] G. Baravian, Y. Chouan, A. Ricard and G. Sultan, *J. Appl. Phys.* **61**, 5249–53 (1987).
- [1.49] R. S. Freund, J. A. Schiavone and D. F. Brader, *J. Chem. Phys.* **64**, 1122–27 (1976).
- [1.50] K. Ito, N. Oda, Y. Hatano and T. Tsuboi, *Chem. Phys.* **17** 35–43 (1976).
- [1.51] H. Tawara, Y. Itikawa, H. Nishimura and M. Yoshino, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 617–36 (1990).
- [1.52] N. Kouchi, K. Ito, Y. Hatano, N. Oda and T. Tsuboi, *Chem. Phys.* **36**, 239–45 (1979).
- [1.53] S. G. Lias, Ionization energy evaluation in *NIST Chemistry WebBook*, *NIST Standard Reference Database Number 69*, edited by P. J. Linstrom, W. G. Mallard (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD) (2001) <http://webbook.nist.gov>.
- [1.54] J. Kurawaki, K. Ueki, M. Higo and T. Ogawa, *J. Chem. Phys.* **78**, 3071–77 (1983).
- [1.55] R. L. Mills, B. Dhandapani and K. Akhtar, *Int. J. Hydrogen Energy* **33**, 802–815 (2008).

- [1.56] C. Hirose and T. Masaki, *Appl. Spectrosc.* **42**, 811–15 (1988).
- [1.57] Y. Itikawaa and N. Mason, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **34**, 1–22 (2005).
- [1.58] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/>.
- [1.59] F. Liu, W. Wang, W. Zheng and Y. Wang, *Spectrochim. Acta A* **69**, 776–81 (2008).
- [1.60] T. Tabata, R. Ito, Y. Itikawa, N. Itoh, K. Morita, *At. Data Nucl. Data Tables* **28**, 493 (1983).
- [1.61] J. Roth in Data compendium for plasma–surface interactions, edited by R. A. Langley *Journal of Plasma Physics and Nuclear Fusion, Special Issue IAEA*, Vienna, 72–85 (1984)

Reference poglavlja 2

- [2.1] J. A. C. Broekart, V. Siemens, *Spectrochim. Acta B* **59**, 1823–39 (2004).
- [2.2] C. Tendero, C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, P. Leprince, *Spectrochim Acta B* **61**, 2-30 (2006).
- [2.3] L. Bardoš, H. Baránkova, Yu. A. Lebedev, T. Nyberg, S. Berg, *Diamond Relat. Mater.* **6**, 224–229 (1997).
- [2.4] Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, P. V. Solomakhin, V. A. Shakhatov, I. L. Epstein *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41**, 194001–194004 (2008).
- [2.5] M. Kaiser, K.-M. Baumgärtner and A. Mattheus, *Contrib. Plasma Phys.* **52**, 629–635 (2012).
- [2.6] M. Moissan, Z. Zakrzewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24**, 1025–48 (1991).
- [2.7] O. A. Nerushev, S. A. Novopashin, V. V. Radchenko, G. I. Sukhinin, *Phys. Rev. E* **58**, 4897–902 (1998).
- [2.8] T. Terebessy, J. Kudela, M. Kando, *Microwave Discharges: Fundamentals and Applications*. Ed. Yu. A. Lebedev (Yanus–K, Moscow), pp 163–74 (2001).
- [2.9] A. Ya. Kirichenko, S. P. Martyniuk, A. P. Motornenko, I. G. Skuratovsky, O. A. Suvorova, *Pis'ma v ZhTF* (in Russian) **28**, 55 (2002).
- [2.10] V. Dikhtyar and E. Jerby, *Phys. Rev Lett.* **96**, 045002 (2006).
- [2.11] Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, *Plasma Phys. Rep.* **29**, 983–9 (2003).
- [2.12] Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, *Plasma Phys. Rep.* **27**, 418–23 (2001).
- [2.13] Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, 146–51 (2002).
- [2.14] Yu. Lebedev, T. Mavlyudov, I. Epstein, A. Tatarinov, A. Chvyreva, *Plasma Sources Sci. Technol.* **21**, 015015–015025 (2012).
- [2.15] <http://www.ertec.pl>.
- [2.16] Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, *High Temperature* **49**, 775–787 (2011).
- [2.17] C. M. Ferreira, J. Loureiro, A. Ricard, *J. Appl. Phys.* **57** (1), 82–90 (1985).
- [2.18] C. M. Ferreira, J. Loureiro, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **17**, 1175–88 (1984).
- [2.19] C. M. Ferreira, L. L. Alves, M. Pinheiro, A. B. Sa, *IEEE Trans. Plasma Sci.* **19** (2), 229–39 (1991).

- [2.20] Ts. Petrova, E. Benova, G. Petrov, I. Zhelyazkov, *Phys. Rev. E* **60**, 875–86 (1999).
- [2.21] C. Lao, A. Gamero, A. Sola, Ts. Petrova, E. Benova, G. M. Petrov, I. Zhelyazkov, *J. Appl. Phys.* **87** (11), 7652–9 (2000).
- [2.22] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/>.
- [2.23] Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, *Technical Physics* **47** (1), 135–8 (2002).
- [2.24] A. B. Sa, C. M. Ferreira, S. Pasquiers, C. Boisse–Laporte, P. Leprince, J. Marec, *J. Appl. Phys.* **70**, 4147–58 (1991).
- [2.25] L. L. Alves, S. Letout, C. Boisse–Laporte, *Phys. Rev. E* **79**, 016403–21 (2009).
- [2.26] Yu. A. Lebedev, M. V. Mokeev, *High Temperature* **41** (6), 725–30 (2003).
- [2.27] W. Demtröder, “Laser spectroscopy: Basic concepts and instrumentation“, 2nd edition, (Heidelberg:Springer–Verlag) (1996).
- [2.28] L. Thomas, J. L. Jaubertau, I. Jaubertau, J. Aubreton, A. Catherinot, *Plasma Chem. Plasma Process.* **17**, 193–206 (1997).
- [2.29] Yu. A. Lebedev, T. B. Mavlyudov, V. A. Shakhatov, I. L. Epstein, *High Temp* **48**, 315–320 (2010).
- [2.30] Yu. A. Lebedev, A. V. Tatarinov, I. L. Epstein, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 726–733 (2007).
- [2.31] E. Tatarova, F. M. Dias, B. Gordiets, C. M. Ferreira, *Plasma Sources Sci Technol.* **14**, 19–31 (2005).
- [2.32] COMSOL 3.5a, <http://www.comsol.com/>.
- [2.33] Yu. A. Lebedev, I. L. Epstein, A. V. Tatarinov, V. A. Shakhatov, *J. Phys. Conf. Ser.* **207**, 012002–012011 (2010).
- [2.34] Yu. A. Lebedev, P. V. Solomakhin, V. A. Shakhatov, *Plasma Phys. Rep.* **34**, 562–573 (2008).
- [2.35] Yu. B. Golubovskii, V. M. Telezhko, *Zh Tekh Fiz* (in Russian) **54**, 1262–1268 (1984).
- [2.36] S. D. Popa, L. Hochard, A. Ricard, *J Phys III France* **7**, 1331–1337 (1997).
- [2.37] Yu. A. Lebedev, *J Phys IV France* **8**, Pr7–369–380 (1998).

Reference poglavlja 3

- [3.1] N. P. Sluginov, *J. Russ. Chem. Soc.* **12**, 193 (1880).
- [3.2] A. Gunterschultze and H. Betz, *Electrolytkondensatoren* (Berlin:Krayn) (1937).
- [3.3] W. Mc Niell, G. F. Nordbloom, US Patent 2 854 390, September 30, 1958.
- [3.4] W. Mc Niell, L. L. Gruss, US Patent 3 293 158, 1966.
- [3.5] A. L. Yerokhin, X. Nie, A. Leyland, A. Matthews and S. J. Dowey, *Surf. Coat. Technol.* **122**, 73–93 (1999).
- [3.6] E. Cakmak, K. C. Tekin, U. Malayoglu, S. Srestha, *Surf. Coat. Technol.* **204**, 1305–13 (2010).
- [3.7] A. L. Yerokhin, A. Shatrov, V. Samsonov, P. Shashkov, A. Pilkington, A. Leyland, A. Matthews, *Surf. Coat. Technol.* **199**, 150–7 (2005).
- [3.8] J. A. Curran, T. W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* **199** (2005) 168–76.
- [3.9] A. L. Yerokhin, L. O. Snizhko, N. L. Gurevina, A. Leyland, A. Pilkington, A. Matthews, *J. Phys. D:Appl. Phys.* **36**, 2110–20 (2003).
- [3.10] P. Su, X. Wu, Y. Guo, A. Jiang, *Journal of Alloy Compound* **475**, 773–77 (2009).
- [3.11] W. Xue, C. Wang, R. Chen, Z. Deng, *Mater. Lett.* **52**, 435–41 (2002).
- [3.12] H. S. Ryu, S. H. Hong, *J. Electrochem. Soc.* **157** (4), 131–6 (2010).
- [3.13] X. Nie, X. Li, D. Northwood, *Mater. Sci. Forum* **546-549**, 1093–1100 (2007).
- [3.14] P. Zhang, X. Nie, D. Northwood, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 3271–7 (2009).
- [3.15] F. Mécuson, T. Czerwiec, T. Belmonte, L. Dujardin, A. Viola, G. Henrion, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 804–8 (2005).
- [3.16] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, A. Yerokhin, A. Matthews, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43** (2010) 105203.
- [3.17] R. O. Hussein, X. Nie, D. O. Northwood, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 1659–67 (2010).
- [3.18] R. O. Hussein, D. O. Northwood, X. Nie, *J. Vac. Sci. Technol. A* **28**, 766–73 (2010).
- [3.19] E. Matykina, R. Arrabal, P. Skeldon, G.E. Thompson, P. Belenguer, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 1668–78 (2010).
- [3.20] C. S. Dunleavy, I. O. Golosnoy, J. A. Curran, T. W. Clyne, *Surf. Coat. Technol.* **203**, 3410–9 (2009).

- [3.21] M. Klapkiv, H. Nykyforchyn, V. Posuvailo, *Mater. Sci.* **30**, 333–43 (1995).
- [3.22] H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy*, (New York:McGraw–Hill), (1964).
- [3.23] D. R. Inglis, E. Teller, *Astrophys. J.* **90**, 439 (1939).
- [3.24] H. R. Griem, *Spectral Line Broadening by Plasmas*, (New York:Academic Press), pp. 408 (1974).
- [3.25] H. R. Griem, *Phys. Rev.* **131**, 1170–6 (1963).
- [3.26] <http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/>.
- [3.27] M. A. Gigosos, M. A. Gonzalez, V. Cardenoso, *Spectrochim. Acta B* **58**, 1489–504 (2003).
- [3.28] N. Konjević, J. R. Roberts, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 209 (1976).
- [3.29] N. Konjević, M. Ivković, N. Sakan, *Spectrochim. Acta B* **76**, 16–26 (2012).
- [3.30] P. Bruggeman, T. Verreycken, M. A. Gonzalez, J. L. Walsh, M. G. Kong, C. Leys, D. C. Schram, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 124005 (2010).
- [3.31] J. T. Davies, J. M. Vaughan, *Appl. J.* **137**, 1302 (1963).
- [3.32] N. Konjević, *Phys. Rep.* **316**, 339–401 (1999).
- [3.33] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovičević, *Spectrochim. Acta B* **65**, 593–602 (2010).
- [3.34] N. Konjević, W. L. Wiese, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **5**, 259–308 (1976).
- [3.35] M. S. Dimitrijević, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **24**, 451–9 (1980).
- [3.36] N. Konjević, M. Ivković, S. Jovičević, *Phys. Plasmas* **16**, 103501 (2009).
- [3.37] J. D. Hey, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **16**, 69–75 (1976).
- [3.38] J. A. M. van der Mullen, *Phys. Rep.* **191**, 109–220 (1990).
- [3.39] L. O. Snizhko, A. L. Yerokhin, A. Pilkington, N. L. Gurevina, D. O. Misnyankin, A. Leyland, A. Matthews, *Electrochim. Acta* **49**, 2085–95 (2004).
- [3.40] <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>.
- [3.41] S. Stojadinovic, R. Vasilic, M. Petkovic, Z. Nedic, B. Kasalica, I. Belca, Lj. Zekovic, *Electrochim. Acta* **55**, 3857–63 (2010).
- [3.42] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, R. N. Zare, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 125–138 (2003).
- [3.43] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, Lj. Zeković, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 575–81 (2011).

- [3.44] S. Stojadinović, R. Vasilić, M. Petković, I. Belča, B. Kasalica, M. Perić, Lj. Zeković, *Electrochim. Acta* **59**, 354–9 (2012).
- [3.45] R. O. Hussein, P. Zhang, X. Nie, Y. Xia, D. O. Northwood, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 1990–7 (2011).
- [3.46] R. Žikić, M. A. Gigosos, M. Ivković, M. A. Gonzales, N. Konjević, *Spectrochim. Acta B* **57**, 987–98 (2002).
- [3.47] C. Stehle, R. Hutcheon, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **140**, 93–7 (1999).
- [3.48] W. L. Wiese, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **28**, 185–98 (1982).
- [3.49] W. L. Wiese, N. Konjević, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **47**, 185–200 (1992).
- [3.50] S. Djurović, N. Konjević, *Plasma Sources Sci. Technol.* **18**, 035011 (2009).
- [3.51] S. Stojadinović, M. Perić, M. Petković, R. Vasilić, B. Kasalica, I. Belča, J. Radić–Perić, *Electrochim. Acta* **56**, 10122–9 (2011).
- [3.52] S. Stojadinović, M. Perić, J. Radić–Perić, R. Vasilić, M. Petković, Lj. Zeković, *Surf. Coat. Technol.* **206**, 2905–13 (2012).
- [3.53] S. Stojadinović, J. Jovović, M. Petković, R. Vasilić, N. Konjević, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 5406–13 (2011).
- [3.54] S. Moon, Y. Jeong, *Corros. Sci.* **51**, 1506–12 (2009).

**SPISAK RADOVA OBJAVLJENIH IZ MATERIJALA TEZE U KOJIMA JE
KANDIDAT VODEĆI AUTOR**

1. J. Jovović, N.M. Šišović and N. Konjević, “Doppler spectroscopy of hydrogen Balmer lines in a hollow cathode water vapour and argon-water vapour glow discharge“, *J. Phys. D: Appl. Phys* **41** (2008) 235202, 8 pp.
2. J. Jovović, N.M. Šišović and N. Konjević, “Spectroscopic study of an electrode microwave discharge in argon and argon-hydrogen mixtures“, *Vacuum* **85** (2010) 187-192.
3. J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović and N. Konjević, “Spectroscopic characterization of plasma during electrolytic oxidation (PEO) of aluminium“, *Surface and Coatings Technology* **206** (2011) 24-28.
4. J. Jovović, I.L. Epstein, N. Konjević, Yu.A. Lebedev, N.M. Šišović, A.V. Tatarinov, “The influence of small hydrogen admixtures up to 5% to a low pressure nonuniform microwave discharge in nitrogen“, *Plasma Chem. Plasma Processing* **32** (2012) 1093-1108.
5. J. Jovović, S. Stojadinović, N.M. Šišović, N. Konjević, Spectroscopic study of plasma during electrolytic oxidation of magnesium- and aluminium-alloy, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113** (2012) 1928-1937.

BIOGRAFIJA AUTORA

Jovica Jovović je rođen 13.11.1981. u Beogradu. Osnovnu školu i srednju tehničku školu je završio u Novom Beogradu. Dana 05.10.2006. diplomirao je na Elektrotehničkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na odseku Fizička elektronika, smer Optoelektronika i laserska tehnika. Diplomski rad pod nazivom "Višestruko naelektrisani jonski snopovi iz čvrstih supstanci" je uradio pod rukovodstvom dr Ilije Draganića u Institutu za nuklearne nauke "VINČA". Školske 2007/2008. godine upisuje doktorske studije na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu na smeru Fizika jonizovanih gasova, plazme i kvantna optika. Zaposlen je kao istraživač-saradnik u okviru Laboratorije za spektroskopiju električnih gasnih pražnjenja Fizičkog fakulteta

Od januara 2007. godine do septembra 2008. godine, učestvuje na realizaciji međunarodnog projekta koji finansira Evropska unija (FP-6 Nanolabfor). Od 1. jula 2009. godine angažovan je na projektima Ministarstva prosvete i nauke, "Niskotemperaturna plazma i pražnjenja: radijaciona svojstva i interakcija sa površinama" (br. 141032) i "Spektroskopska dijagnostika niskotemperaturne plazme i gasnih pražnjenja: oblici spektralnih linija i interakcija sa površinama" (br. 171014). Dobitnik je nagrade za mlade istraživače za 2012. godinu koju dodeljuje Fizički fakultet.

Koautor je 6 radova u međunarodnim časopisima, 1 rada u domaćem časopisu, 7 radova saopštenih na skupu međunarodnog značaja štampanih u celini i 1 rada saopštenog na skupu nacionalnog značaja štampanog u celini.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Јовица Јововић

Изјављујем

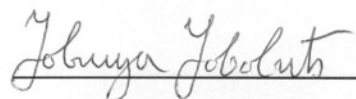
да је докторска дисертација под насловом

РАЗВОЈ СПЕКТРОСКОПСКИХ МЕТОДА ЗА ДИЈАГНОСТИКУ
НИСКОТЕМПЕРАТУРНЕ ПЛАЗМЕ

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 09.11.2012



Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Јовица Јововић

Наслов рада РАЗВОЈ СПЕКТРОСКОПСКИХ МЕТОДА ЗА ДИЈАГНОСТИКУ
НИСКОТЕМПЕРАТУРНЕ ПЛАЗМЕ

Ментор Никола Коњевић

Потписани Јовица Јововић


изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 09.11.2012



Јовица Јововић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

РАЗВОЈ СПЕКТРОСКОПСКИХ МЕТОДА ЗА ДИЈАГНОСТИКУ НИСКОТЕМПЕРАТУРНЕ ПЛАЗМЕ

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 09.11.2012

