

# ZAKLJUČNO POROČILO O REZULTATIH RAZISKOVALNEGA PROJEKTA

1. Vrsta projekta:

a) temeljni raziskovalni projekt

b) aplikativni raziskovalni projekt

c) podoktorski projekt

2. Šifra projekta:

L2 6573

3. Naslov projekta:

Visoko reaktivna plazma za obdelavo sodobnih kompozitov

## II. Rezultati in dosežki raziskovalnega projekta

### 1. Poročilo o realizaciji programa raziskovalnega projekta <sup>1</sup>:

Raziskovali smo karakteristike visoko reaktivnih, termodinamsko izrazito neravnovesnih plazem, ki smo jih generirali v vodiku, dušiku in kisiku. Zaradi zahtev industrijskega partnerja smo večji del raziskav opravili v kisikovi plazmi. Pri študiju možnih geometrij razelektrivne komore smo ugotovili, da ima toroidna sklopitev določene prednosti, vendar pa pri velikih močeh RF generatorja in razmeroma visokih tlakih postane plazma nehomogena in v končni fazi dobimo pojav enopolarnih oblikov, ki lahko pri ekstremnih pogojih uničijo steno razelektrivne komore. V cilindrični konfiguraciji so tovrstne težave bistveno manj izrazite.

Razvili in izdelali smo velik plazemski reaktor s prostornino okoli 100l in izmerili parametre plazme pri različnih razelektrivnih parametrih. Ugotovili smo, da je stopnja disociiranosti v plazmi čistega kisika močno odvisna od tlaka in manj od moči RF generatorja. Pri tlaku do okoli 80Pa je mogoče doseči stopnjo disociiranosti molekul okoli 80%, pri povišanem tlaku pa le ta naglo pada. Pojav smo pripisali nižji temperaturi elektronov, ki je posledica zmanjšane proste poti in s tem slabega izkoristka inducirane električnega polja. Temu pojavu se je mogoče izogniti s povečano frekvenco RF generatorja, vendar pa s tem povečamo tudi temperaturo nevtralnega plina in sevalne izgube, pa tudi generatorji postanejo precej dražji. Izgube nevtralnih atomov pri trkih tretjega reda so pri tlakih pod 300Pa še vedno zanemarljivi v primerjavi z zgoraj navedenim pojavom. Dodatek inertnega plina poveča stopnjo disociiranosti kisika. V mešanici dušika in kisika (plazmo smo generirali v zraku) zlahka dosežemo domala 100% stopnjo disociiranosti kisika tudi pri tlaku okoli 200Pa, kar smo tolmačili s stopenjskim vzbujanjem, saj imajo dušikove molekule bogat nabor visoko vzbujenih metastabilnih stanj in vibracijsko temperaturo, ki doseže tudi 10.000C. Žal takšna plazma predstavlja močan vir dušikovih oksidov, za potrebe našega industrijskega partnerja pa tudi ni primerna zaradi interakcije dušikovih radikalov z organskim materialom, ki vodi k sintezi izredno strupenih cianidov. Dodatek argona sicer ne omogoča tako visoke stopnje disociiranosti, vendar pa precej izboljša homogenost plazme, zato pri rutinski obdelavi generiramo plazmo v mešanici kisika in argona. Za karakterizacijo reakcijskih produktov smo razvili metodo, ki temelji na uporabi optične emisijske spektroskopije. V sodelovanju s partnerji z Instituta za fiziko iz Zagreba in Forschungszentrum Juelich iz Nemčije smo razvili sistem za neposredno spremljanje relativne koncentracije različnih plazemskih radikalov med obdelavo kompozitov s plazmo. Površinske spremembe na vzorcih smo merili z metodami za karakterizacijo površin in tankih plasti (XPS, SEM, AFM, AES, Talysurf) in potrdili hipotezo o izredni selektivnosti in dobri hitrosti jedkanja kompozitnih materialov v plazmi z optimalnimi parametri.

<sup>1</sup> Napišite kratko vsebinsko poročilo, kjer boste predstavili raziskovalno hipotezo in metodološko-teoretičen opis raziskovanja pri njenem preverjanju ali zavračanju. Navedite ključne ugotovitve, znanstvena spoznanja in rezultate raziskovalnega projekta ter učinke raziskav s sklepi raziskovalnega poročila.

## **2. Vaša ocena o stopnji realizacije<sup>2</sup> zastavljenih raziskovalnih ciljev:**

Zastavljene cilje smo v celoti izpolnili. Ugotovili smo, da obstajajo omejitve pri razsežnostih plazemskega reaktorja, ki so v veliki meri posledica parazitskih sklopitev. Pri nizkih tlakih je težava manj izrazita, saj dobimo razmeroma homogeno plazmo tudi v komorah z velikim premerom, pri povišanem tlaku (okoli 100Pa) pa smo zaradi porazdelitve inducirane polja pri izbiri premera cevi precej omejeni. Zaradi te omejitve lahko dobimo vsaj približno homogeno plazmo v volumnu reda m<sup>3</sup> samo s povečanjem dolžine razelektrivne cevi, kar pa je neugodno zaradi pojava nehomogenosti vzdolž razelektrivne cevi in/ali ojačanja parazitskih sklopitev, ki lahko vodijo k izredno slabemu izkoristku generatorja. Pri naših partnerjih v Solarnem centru Font Romeu in na Univerzi Paul Sabatier (oba iz Francije) smo opravili sistematične raziskave plazme, ki smo jo generirali v mikrovalovni razelektrivni. Izmerili smo veliko stopnjo disociiranosti tudi pri tlaku 300Pa, vendar pa je bila plazma omejena na majhni volumen, pa tudi temperatura nevtralnega plina je dosegla okoli 1000C, kar za naše aplikacije ni sprejemljivo. Mikrovalovne razelektritve so torej primerne le kot dodaten (izredno močan) izvor plazemskih radikalov, nikakor pa ne kot medij za obdelavo industrijskih količin materiala.

## **3. Utemeljitev morebitnih sprememb<sup>3</sup> programa raziskovalnega projekta:**

Ni sprememb

---

<sup>2</sup> Realizacija raziskovalne hipoteze (največ ½ strani, font 11, enojni razmik).

<sup>3</sup> Samo v primeru bistvenih odstopanj in sprememb od predvidenega programa raziskovalnega projekta, kot je bil zapisan v predlogu raziskovalnega projekta (največ ½ strani, font 11, enojni razmik)

#### 4. Raziskovalni rezultati:

##### 4. a) Znanstveni dosežki <sup>4</sup> projektne skupine: največ pet dosežkov.

A1 - članek: BALAT-PICHELIN, Marianne, VESEL, Alenka. Neutral oxygen atom density in the MESOX air plasma solar furnace facility. Chem. phys.. [Print ed.], 2006, vol. 327, str. 112-118. [COBISS.SI-ID 20061735]

JCR IF (2005): 1.934, SE (44/111), chemistry, physical, x: 2.349, SE (12/31), physics, atomic, molecular & chemical, x: 1.961

V sodelovanju s partnerjem iz solarnega centra Font Romeu, Francija (EU projekt SOLFACE) smo razvili originalno metodo za določanje gostote kisikovih atomov v vroči mikrovalovni plazmi. Katalitične sonde v takšno plazmo ne moremo namestiti, ker bi se takoj uničila. Sondo smo namestili v področje z nizko temperaturo nevtralnega plina in upošteva heterogeno površinsko rekombinacijo atomov na nosilcu vzorcev z matematično fizikalnim formalizmom natančno izračunali gostoto atomov v vroči plazmi. Članek je bil objavljen v klasični reviji s področja kemijske fizike.

A1 - članek: MOZETIČ, Miran, CVELBAR, Uroš. A method for the rapid synthesis of large quantities of metal oxide nanowires at low temperatures. Adv. mater. (Weinh.), 2005, vol. 17, str. 2138-2142. [COBISS.SI-ID 19219495]

JCR IF (2004): 8.079, SE (5/177), materials science, multidisciplinary

Opis dosežka: Prvi na svetu smo uspeli sintetizirati nanovlakna kovinskih oksidov iz trdne faze. Za sintezo smo uporabili ekstremno reaktivno kisikovo plazmo. Ugotovili smo, da pri omejenih eksperimentalnih pogojih na površini kovine rastejo urejena monokristalinična nanovlakna. Članek je bil objavljen v vrhunski reviji Advanced Materials.

A1 - članek: MOZETIČ, Miran, CVELBAR, Uroš, VESEL, Alenka, RICARD, Andre, BABIČ, Dušan, POBERAJ, Igor. A diagnostic method for real-time measurements of the density of nitrogen atoms in the postglow of an Ar-N<sub>2</sub> discharge using a catalytic probe. J. appl. phys., 2005, vol. 97, str. 103308-1-103308-7. [COBISS.SI-ID 19086887]

JCR IF (2004): 2.255, SE (12/79), physics, applied

Opis dosežka: Prvi na svetu smo rešili problem meritve gostote nevtralnih dušikovih atomov v plazmi dušika ali mešanice dušika z nekaterimi drugimi plini. Raziskave so namreč pokazale, da igrajo ti atomi ključno vlogo pri plazemski sterilizaciji zraka. Za merjenje atomov dušika smo izdelali posebej prirejeno optično katalitično sondo, ki omogoča sprotno merjenje gostote atomov s karakterističnim odzivnim časom reda velikosti sekunde. V članku smo jasno navedli bistvene prednosti naše sonde pred standardno metodo, ki temelji na titraciji dušikovega monoksida: naša metoda je nedestruktivna, zelo natančna in ponovljiva, obenem pa omogoča detekcijo majhnih sprememb gostote dušikovih atomov, ki so posledica selektivne interakcije z obdelovanci. Članek je bil objavljen v klasični vrhunski reviji s področja uporabne fizike, ki izhaja v ZDA.

A1 - članek: KRSTULOVIĆ, Nikša, LABAZAN, Irena, MILOŠEVIĆ, Slobodan, CVELBAR, Uroš, VESEL, Alenka, MOZETIČ, Miran. Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during treatment of a PET foil. J. phys., D, Appl. phys., 2006, vol. 39, str. 3799-3804. [COBISS.SI-ID 20169767]

JCR IF (2005): 1.957, SE (21/83), physics, applied, x: 1.645

V sodelovanju s partnerji iz Zagreba smo v tem prispevku jasno opisali možnosti, ki jih nudi optična emisijska spektroskopija za spremljanje procesov, ki potekajo med plazemsko obdelavo organskih materialov. Primerjava optičnih spektrov in lastnosti površine so pokazale, da lahko s to metodo napovemo posamezne faze v obdelavi organskega materiala ne da bi prekinili proces obdelave. Metoda omogoča celo spremljanje plazemskih oscilacij, ki so posledica agresivne interakcije plazemskih radikalov z organskim materialom. Članek je bil

<sup>4</sup> Upošteвайте samo bibliografske zapise, ki so v Šifrantu raziskovalnih rezultatov in učinkov <http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/sifranti/> razvrščeni pod A (Publicistika) in navedite ustrezno šifro. Opišite največ pet dosežkov, vsakega največ na ½ strani, font 11, enojni razmik. Za vsak dosežek napišite: Naslov dosežka, Opis dosežka, navedite kje je dokumentiran.

objavljen v klasični reviji s področja uporabne fizike.

A1 - članek

MOZETIČ, Miran, VESEL, Alenka, CVELBAR, Uroš, RICARD, Andre. An iron catalytic probe for determination of the O-atom density in an Ar/O<sub>2</sub> afterglow. Plasma chem. plasma process., 2006, vol. 26, str. 103-117. [COBISS.SI-ID 19954727]

JCR IF (2005): 1.843, SE (12/116), engineering, chemical, x: 0.922, SE (23/83), physics, applied, x: 1.645, SE (8/24), physics, fluids & plasmas, x: 1.7

V sodelovanju s partnerjem z Univerze Paul Sabatier, Toulouse, Francija, smo razvili novo vrsto katalitične sonde, pri čemer smo za katalizator izbrali čisto železo. Ker ima primerno oksidirana površina železa izredno velik rekombinacijski koeficient za heterogeno površinsko rekombinacijo nevtralnih atomov kisika, smo na ta način uspeli povečati občutljivost oziroma detekcijsko mejo sonde za dvakrat. Ponovljivost meritev s takšno sondo je bistveno boljše kot pri klasičnih katalitičnih sondah. Članek je bil objavljen v specializirani reviji za plazemsko kemijo, ki velja za najprestižnejšo na tem področju.

#### **4. b) Strokovni dosežki <sup>5</sup> projektne skupine: največ pet dosežkov.**

B4 - vabljeno predavanje: MOZETIČ, Miran. Characterization of reactive plasmas with catalytic probes : presented at 5th Asian-European International Conference on Plasma Surface Engineering, (AEPSE'2005), 12-16 September, Qingdao City, China. 2005. [COBISS.SI-ID 19326247] Opis dosežka: Navedena konferenca poteka vsaki 2 leti in je največja svetovna konferenca s področja plazemskega inženirstva površin. V predavanju smo predstavili originalno metodo za merjenje koncentracije nevtralnih plazemskih radikalov v kisikovi plazmi. Ustrezen članek je bil objavljen v vrhunski specializirani reviji Surf. Coat. Technol. leta 2007. G. 1. 2. Vsebina predavanja je sestavni del predmeta "Uvod v okolju prijazne plazemske tehnologije" na MPŠ, katerega nosilec je vodja tega projekta.

G. 3.3. - uvajanje novih tehnologij: Tehnološki postopek obdelave kompozitov z visokoreaktivno plazmo, ki smo ga patentirali leta 2004, smo uspešno prenesli v proizvodnjo kompozitnih komutatorjev v podjetju Kolektor Idrija. Tehnologija je dokumentirana v internih aktih naročnika, delno v patentu CVELBAR, Uroš, MOZETIČ, Miran. Auswählendes Ätzen von Polymermatrix-Verbundstoffen : mednarodni patent, DE 103 20 483 A1. München, 2004: Bundesrepublik Deutschland, Deutsches Patent-und Markenamt.

F 32 - mednarodni patent: CVELBAR, Uroš, MOZETIČ, Miran. Method for improving the electrical connection properties of the surface of a product made from a polymer-matrix composite : mednarodna patent, PCT/EP2004/010362. München, 2004: European Patent Office. [COBISS.SI-ID 18823975]

Svetovni patent ščiti originalno metodo in napravo za proizvodnjo komutatorjev za črpalke v različnih vozilih. Trenutno smo v fazi pridobivanja ustreznih nacionalnih patentov. Patent smo prijavi v državah, ki predstavljajo naša glavna tržišča oziroma kjer imajo sedež potencialni konkurenti: EU, ZDA, Kitajska, Japonska, Južna Koreja in Mehika.

F 32 - mednarodni patent MOZETIČ, Miran, VESEL, Alenka, CVELBAR, Uroš. Method and device for local functionalization of polymer materials : (WO2006/130122) PCT request no. 022P03PC/06. [S. l.: s. n.], 2006. [COBISS.SI-ID 20346407]

Svetovni patent, ki je bil objavljen decembra 2006, ščiti originalno metodo in napravo za lokalno funkcionalizacijo organskih materialov. Rezultati raziskav so pokazali, da je mogoče z določenim postopkom zagotoviti domala poljubno porazdelitev funkcionalnih skupin na površini organskih materialov, s čimer se odpirajo zanimive aplikacije predvsem v biologiji in medicini. Postopek temelji na zaporedju plazemske funkcionalizacije in termične defunkcionalizacije. Izredno lokaliziranost defunkcionalizacije dosežemo s termičnimi efekti, ki so posledica interakcije hitrih elektronov s površino organskega materiala.

F32 - mednarodni patent: MOZETIČ, Miran, CVELBAR, Uroš. Plasma treatment for purifying copper or nickel : PCT patent no. WO 2004/098259 A2. München, 2005: European Patent Office. [COBISS.SI-ID 19643687] Opis dosežka: Raziskave interakcije plazme s površinami kovinskih materialov, ki so zanimivi za električne komponente, ki jih izdeluje naš industrijski partner, so pokazale, da je mogoče izdelati napravo za komercialno čiščenje teh materialov. Naš industrijski partner je odkritje zaščitil s svetovnim patentom, ki je objavljen na svetovnem spletu. G. 3.3. - trenutno potekajo aktivnosti za uvajanje plazemskega čiščenja v redno proizvodnjo.

<sup>5</sup> Navedite druge raziskovalne rezultate, ki niso zajeti v znanstvenih dosežkih zlasti, pa tiste, ki se nanašajo na družbeno ekonomsko in kulturno relevantne dosežke, npr. prenos znanja in tehnologije, ki so v Šifrantu raziskovalnih rezultatov in učinkov <http://www.arrs.gov.si/sl/gradivo/sifranti/> razvrščeni od B (Znanstvene konference) do vključno F (Aplikativni rezultati) in navedite ustrezno šifro. Opišite največ pet dosežkov, vsakega na največ ½ strani, font 11, enojni razmik. Za vsak dosežek napišite: Naslov dosežka, Opis dosežka, navedite kje je dokumentiran – lahko tudi v več virih.

