



UNIVERSITATEA „BABEȘ – BOLYAI”
CLUJ – NAPOCA

FACULTATEA DE FIZICĂ

Cristian Daniel Tudoran

**GENERAREA ȘI CARACTERIZAREA PLASMELOR DE ÎNALTĂ
FRECVENȚĂ. APLICAȚII**

- rezumatul tezei -

**Conducător științific,
Prof. Dr. Sorin Dan ANGHEL**

Cuprins

1 Introducere.....	5
2 Generarea plasmelor de înaltă frecvență.....	6
2.1 Proiectarea și realizarea generatorului de plasmă de radiofrecvență (4 MHz) „PLAS – 01”	6
2.2 Proiectarea și realizarea generatorului de plasmă de radiofrecvență (1,74 MHz) „PLAS – 02”	7
2.3 Generator de plasmă de microunde de putere pentru experimente de sinterizare.....	9
Bibliografie.....	9
3 Modelarea și diagnoza plasmelor de înaltă frecvență.....	10
3.1 Caracterizarea electrică a descărcării cu barieră dielectrică obținută cu generatorul „PLAS-01”	11
3.2 Diagnosticarea descărcării cu barieră dielectrică obținută cu generatorul „PLAS-02”	12
Bibliografie.....	19
4 Aplicații ale plasmelor de înaltă frecvență.....	20
4.1 Aplicații moderne ale plasmelor de înaltă frecvență.....	20
4.2 Contribuții la sinterizarea unor pulberi metalice în plasmă de microunde generate la presiuni subatmosferice.....	20
4.3 Aplicații ale descărcării cu barieră dielectrică generată în He la presiune atmosferică cu generatorul „PLAS – 02”	26
4.4 Studiul inactivării bacteriilor de tip EColi în plasmă nontermică de înaltă frecvență.....	27
4.5 Curățarea suprafețelor de sticlă cu plasmă nontermică de înaltă frecvență.....	29
Bibliografie.....	32
5 Concluzii, contribuții originale, valorificarea rezultatelor, perspective.....	33
5.1 Concluzii generale.....	33
5.2 Contribuții originale.....	35
5.3 Articole publicate sau în curs de publicare.....	36
5.4 Participări la conferințe internaționale.....	37
5.5 Perspective.....	37

CUVINTE CHEIE:

plasmă de radiofrecvență

plasmă de microunde

modificarea proprietăților suprafețelor materialelor

sinterizare

sterilizare în plasmă

1. INTRODUCERE

La ora actuală domeniile de studiu și aplicare ale plasmelor de înaltă frecvență cuprind aplicații bio-medicale, afișaje sau display-uri cu plasmă, surse de particule și/sau de radiații ionizante, sisteme de analiză chimică, analizoare de gaze, fotodectoare, lasere, echipamente dinamice de microunde, reactoare de proces cu plasmă rece, sisteme de propulsie, sisteme de control al curgerii aerului (cu aplicații în aerodinamică), procesarea materialelor precum și aplicații de mediu, în multe cazuri fiind nevoie de plasmă non-termică generată în condiții de presiune atmosferică utilizând generatoare de mică putere, uneori cu puteri de ieșire ce nu depășesc nivele de ordinul zecilor de wați. Echipamentele moderne de generare a plasmelor se bazează în mod normal pe o tehnologie de comutație implementată cu tranzistoare de tip MOSFET (**Metal Oxide Semiconductor Field Effect Transistor**) sau IGBT (**Insulated Gate Bipolar Transistor**).

Ce element de noutate poate aduce o teză de doctorat în domeniul fizicii plasmei în anul 2011 ? Bazându-ne pe observația că limita dintre efectele termice și cele non-termice produse de o plasmă generată la presiune atmosferică asupra unui material sau țesut viu este extrem de fragilă, teza de doctorat urmărește să aprofundeze noțiunile despre generarea plasmelor non-termice și efectele lor asupra diferitelor materiale și structuri biologice. Astfel, realizarea fizică a unor generatoare de plasmă de radiofrecvență pentru obținerea celor două tipuri de efecte și studiul acestor efecte asupra materialelor diferite, este o abordare nouă din perspectiva literaturii de specialitate studiate. Deși randamentul de conversie al generatoarelor realizate nu este foarte ridicat, realizarea aparatelor de laborator destinate tratării suprafețelor în plasmă non-termică ne-a permis obținerea unor rezultate și concluzii interesante în legătură cu efectele plasmelor non-termice asupra proprietăților suprafețelor precum și asupra unor structuri microbiologice.

2. GENERAREA PLASMELOR DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

Pentru obținerea plasmelor de radiofrecvență se folosesc în general două tipuri de generatoare: generatoare de radiofrecvență autooscilante și amplificatoare de radiofrecvență cu mai multe etaje, semnalul inițial fiind generat de către un oscilator cu cristal de cuarț [2.1]. În generatoarele autooscilante, bobina de sarcină face parte integrantă din circuitul oscilant al oscilatorului și pentru realizarea transferului maxim de putere de la generator către plasmă, se folosește metoda adaptării impedanței de ieșire a generatorului la impedanța plasmei prin utilizarea unor elemente de circuit reglabile (de obicei condensatori). În acest caz, amorsarea plasmei este însoțită de modificarea frecvenței oscilațiilor generate, fiind necesară încadrarea frecvențelor cu și fără plasmă într-o bandă de frecvențe alocată aplicațiilor industriale. În cazul amplificatoarelor precedate de oscilatoare bazate pe cristal de cuarț, frecvența de oscilație este fixă semnalul fiind trimis prin cablu către ansamblul rețea de adaptare – plasmă.

2.1 Proiectarea și realizarea generatorului de plasmă de radiofrecvență (4 MHz)

„PLAS – 01”

Generatorul “PLAS – 01” se bazează exclusiv pe componente semiconductoare de uz general, relativ ușor de procurat [2.5]. Schema completă a modelului experimental de generator de plasmă de înaltă frecvență poate fi subîmpărțită în următoarele module componente : modul de alimentare, oscilator pilot pe frecvența de 4 MHz, etaj preamplificator – driver, etaj final de putere și etajul de protecție.

- 1) Modulul de alimentare furnizează gama tensiunilor ce alimentează modulele componente ale montajului : +5 V pentru oscilatorul pilot, +12 V pentru etajul de preamplificare și +300 V pentru etajul final de putere. Cele două tensiuni +5 V și +12 V sunt stabilizate și filtrate, iar înalta tensiune (+300 V) este filtrată și netezită de către o celulă L-C de filtraj.
- 2) Modulul oscilator pilot cu cristal de cuarț este bazat pe circuitul integrat TTL CDB405 (hex-invertor cu ieșiri de tip “open-collector”) și generează semnalul primar, stabil, de formă dreptunghiulară. Frecvența semnalului este stabilită de tipul de cristal de cuarț.
- 3) Modulul preamplificator, este bazat pe circuitul integrat specializat TPS2814P – driver MOSFET și poate furniza un semnal de ieșire cu o intensitate maximă de 2 A – necesar pentru comanda eficientă a tranzistoarelor de putere din etajul final.
- 4) Etajul final de putere este bazat pe tranzistoare MOSFET de putere de tip IRFBC40.
- 5) Etajul de protecție protejează generatorul în două cazuri de avarie: supratensiune și supracurent. Schema bloc a modelului experimental “Plas-01” este prezentată în figura 1.

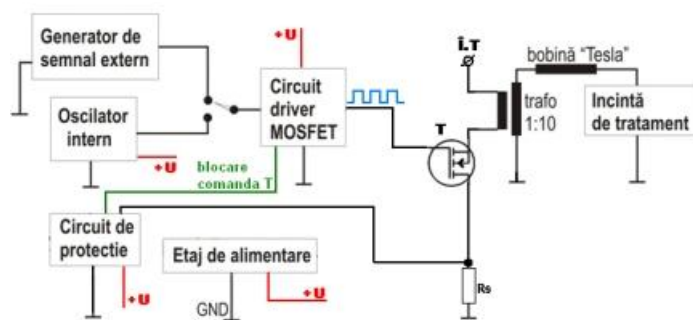


Figura 1 Schema bloc a generatorului “PLAS-01”.

Generatorul “PLAS-01” a fost utilizat și pentru experimente de generare a unor descărcări cu barieră dielectrică cu scopul de a obține plasmă non-termică. Primele incinte de descărcare au fost confecționate din sticlă, utilizând pentru pereții lor lamele de microscop asamblate cu adeziv pe bază de poliester. Figura 2 a și b prezintă aspectul unei descărcări cu barieră dielectrică generate cu instalația “PLAS-01” în heliu la presiune atmosferică, la o frecvență de 1.6 MHz. Această descărcare a fost utilizată pentru studii de interacțiune ale plasmei cu suprafețele unor materiale polimerice [2.3].



Figura 2 Descărcare cu barieră dielectrică generată cu instalația “PLAS-01”: a – vedere din față, b – vedere de ansamblu.

2.2 Proiectarea și realizarea generatorului de plasmă de radiofrecvență

(1,74 MHz) „PLAS – 02”

Generatorul “PLAS-02” a fost proiectat și construit în scopul efectuării unor studii avansate asupra interacțiunii plasmei non-termice cu suprafața unor materiale și a unor structuri biologice. Este vorba despre un generator de radiofrecvență de putere (250 W) realizat în tehnologie de comutație MOSFET. Etajul de putere este un circuit inverter în configurație “half-bridge”. S-a ales această configurație din două motive [2.6]: 1) randamentul superior al unui inverter comparativ cu un circuit de comutație clasic cu un singur tranzistor, și 2) inverterul necesitând o alimentare cu tensiune simetrică (U_+ , U_-) are nevoie de o tensiune de alimentare mai redusă pentru obținerea semnalului de radiofrecvență necesar generării plasmei în condiții de presiune atmosferică. Figura 3 prezintă schema bloc a generatorului “PLAS-02”. Instalația conține un oscilator intern PLL cu frecvență variabilă, a cărui frecvență se poate regla în funcție de condițiile de funcționare impuse (frecvența de rezonanță a

ansamblului bobină Tesla – incintă de tratament). Modulul de comandă preia semnalul TTL al oscilatorului intern și formează două semnale dreptunghiulare în contratimp, câte unul pentru fiecare ramură a inverterului. Cele două semnale complementare sunt apoi cuplate prin niște etaje de separare cu opto-cuploare la etajele driver MOSFET.

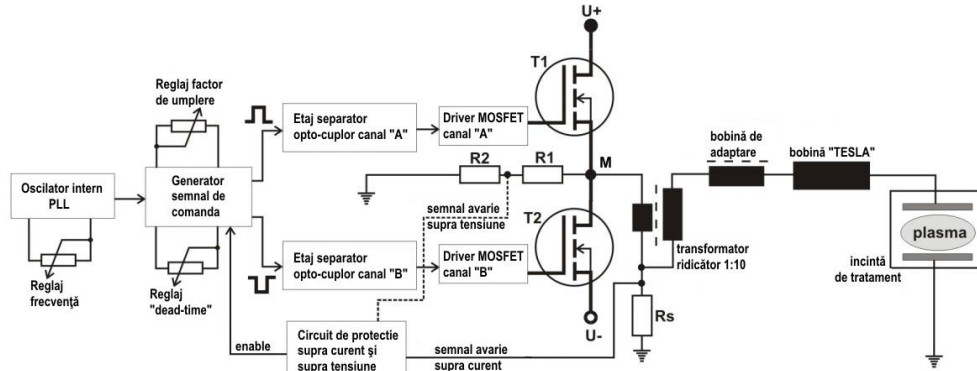


Figura 3. Schema bloc a generatorului “PLAS-02”.

Aceste etaje driver au rolul de a furniza semnalele de comandă a porților tranzistoarelor de putere T1 și T2, figura 3. Sarcina inverterului este circuitul format din transformatorul ridicător (1:10) – bobina “Tesla” [2.4] și incinta de descărcare [2.6] . Întreaga instalație este protejată cu ajutorul unui circuit de protecție care blochează etajele driver în cazul depășirii sarcinii stabilite, oferind protecție la supracurent și supratensiune. Incinta de descărcare de formă paralelipipedică este construită din plexiglas termorezistent și are în interior montați doi electrozi plani sub formă de disc. Electrozii sunt confecționați din cupru și sunt acoperiți cu un strat de protecție din teflon, cu o grosime de 1,5 mm (figura 4a). Distanța dintre electrozi se poate regla fin cu ajutorul filetelor executate pe tijele de susținere ale acestora. Gazul plasmogen este admis în incintă printr-un ștuț fixat pe o latură verticală a incintei iar aerisirea se produce prin niște orificii executate pe latura opusă. Detaliile constructive ale incintei de tratament sunt prezentate în figura 4a, iar figura 4b prezintă incinta de descărcare în funcțiune, în timpul unui studiu de diagnoză al plasmăi generate (se observă fibra optică cuplată la incintă).

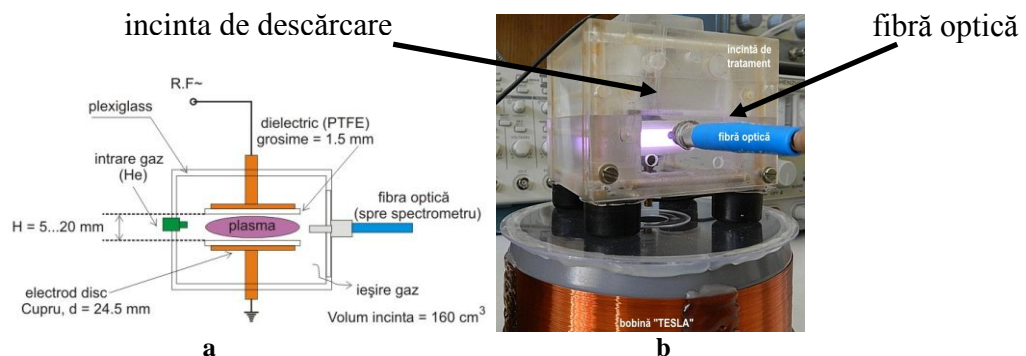


Figura 4. Incinta de descărcare: a – detalii constructive, b – incinta de descărcare în funcțiune.

2.3 Generator de plasmă de microunde de putere pentru experimente de sinterizare

Acest generator de plasmă de microunde se află în dotarea laboratorului de ingineria suprafețelor din cadrul Facultății de Electronică, Electrotehnică și Mecanică al University College Dublin. Generatorul a fost construit în vederea efectuării studiilor de sinterizare a pulberilor metalice în plasmă de microunde. Instalația se compune dintr-un ghid de undă de secțiune dreptunghiulară prevăzut la unul din capete cu un magnetron de putere (6 kW, 2.45 GHz) de tip Muegge. Pe latura opusă a ghidului se află un piston de acord. Între magnetron și flanșa ghidului de undă se află un adaptor de impedanță cu ajutorul căruia se poate obține un coeficient minim al undei reflectate [2.2]. Energia de microunde este captată din mijlocul ghidului de undă și este condusă cu ajutorul unei antene circulare într-o cavitate rezonantă de tip „U” ce posedă un piston mobil a cărui înălțime se poate regla din exterior în vederea acordării perfecte a cavității (figura 5). Probele care urmează să fie sinterizate sunt plasate în interiorul cavității rezonante pe un suport construit din cuarț. Instalația mai conține un pirometru bicolor și un termocuplu de tip „S” pentru urmărirea temperaturii probelor în timpul procesului de sinterizare, iar caracterizarea plasmelor generate se face prin metode optico-spectrale cu ajutorul unor spectrometre de tip „Ocean Optics”.

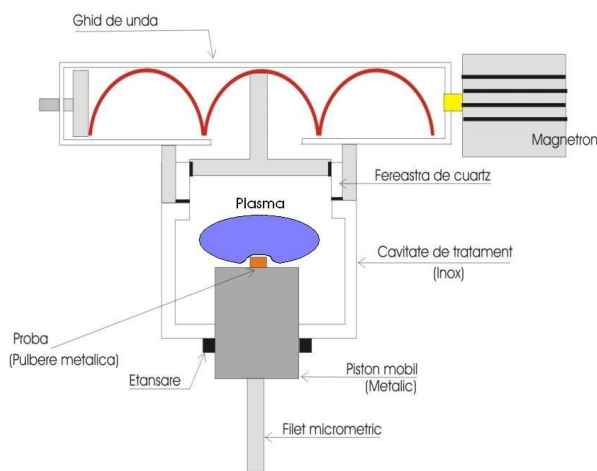


Figura 5. Schema de principiu a generatorului de plasmă pentru experimente de sinterizare.

Bibliografie selectivă

- [2.1] S.D Anghel, A. Simon, “Plasma de înaltă frecvență”, Ed. Napoca Star, Cluj-Napoca, 2002, ISBN 973 – 647 – 060 -1
- [2.2] N St J Braithwaite, “Introduction to gas discharges“,Plasma Sources Sci. Technol. 9 (2000) 517
- [2.3] H Conrads, M Schmidt, Plasma generation and plasma sources, Plasma Sources Sci. Technol. 9 (2000) 441–454

- [2.4] Marco Denicolai, "Tesla Transformer for Experimentation and Research" -PhD Thesis, Helsinki University of Technology, 2001
- [2.5] Cristian D Tudoran, "Simplified portable 4 MHz RF plasma demonstration unit", Journal of Physics: Conference Series 182 (2009) 012034 doi:10.1088/1742-6596/182/1/012034
- [2.6] Cristian.D. Tudoran, "High Frequency Portable Plasma Generator Unit For Surface Treatment Experiments", Romanian Journal of Physics, Jan.2011, ISSN 1221-146X

3. MODELAREA ȘI DIAGNOZA PLASMEI DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

Măsurarea sau determinarea unor parametri interni care caracterizează starea fizică a plasmei (concentrația particulelor, gradul de ionizare, temperatura particulelor, etc) poartă denumirea de **diagnoză** sau **diagnosticare**. Varietatea mare sub care se prezintă plasmă a necesitat găsirea și dezvoltarea unor metode de măsură și investigare foarte diferite. Determinările experimentale sau teoretice se referă în special la: densitatea și temperatura cinetică a purtătorilor de sarcină din plasmă (n_e , T_e , n_i , T_i), intensitatea câmpului electric și/sau a câmpului magnetic din plasmă (\vec{E} și/sau \vec{B}), potențialul plasmei (V_p), intensitatea curentului prin plasmă (I_p), frecvența de ciocnire a particulelor plasmei (ν_c), coeficientul de difuzie (D).

În general, metodele experimentale de diagnosticare sunt clasificate în patru mari categorii:

1. **Metodele optico-spectrale:** au la bază fenomene și efecte fundamentale din spectroscopie sau optică, cum ar fi: emisia spontană a luminii, împrăștierea Thomson-Rayleigh, efectul Doppler-Fizeau, efectul Stark, absorbția luminii, radiația Bremsstrahlung.

Ele se folosesc în mod curent pentru determinarea concentrațiilor și temperaturilor purtătorilor de sarcină și particulelor neutre din plasmă.

2. **Metodele electrice:** se bazează pe răspunsul plasmei la semnalele de joasă frecvență sau de curent continuu aplicate din exterior. Dintre tehnicile de investigare care aparțin acestui grup de metode se pot aminti: traductoarele, spectrometria de masă, sondele magnetice, sondele electrice (Langmuir) sau sondarea cu fascicule de electroni. Mărimile fizice care se pot determina astfel sunt: concentrația, temperatura și distribuția energetică a purtătorilor de sarcină, intensitatea câmpului electric, intensitatea câmpului magnetic, intensitatea curentului prin plasmă, potențialul plasmei.
3. **Metodele de înaltă frecvență:** sunt metode de diagnosticare care implică în general, folosirea semnalelor electromagnetice de frecvență caracteristică microundelor și studierea răspunsului

plasmei la aceste semnale [3.8]. Principalele tehnici din această categorie sunt: interferometria de microunde, rotația Faraday, metoda perturbării cavității, metoda sondei rezonante.

4. **Metoda semnalelor netermice:** este metoda prin care se analizează semnalele electromagnetice din domeniul radio sau de microunde, emise de plasmă.

3.1 Caracterizarea electrică a descărcării cu barieră dielectrică obținută cu generatorul “PLAS – 01”

Din punct de vedere electric, incinta de descărcare împreună cu plasma se poate considera ca fiind un circuit echivalent format din: două capacități (C_{d1} și C_{d2}) ale celor două straturi de material izolator ai celor doi electrozi, două capacități (C_{s1} și C_{s2}) ale straturilor sărăcite de electroni $C_{pături}$ aflate în imediata vecinătate a electrozilor și o rezistență $R_{plasmă}$ care este rezistența electrică a întregului volum al plasmei. Circuitul electric echivalent este prezentat în figura 7. Utilizând acest model electric și cunoscând unghiul de defazaj dintre intensitatea curentului și tensiunea aplicată electrodului superior al incintei de tratament, se pot determina o serie de parametri ai descărcării.

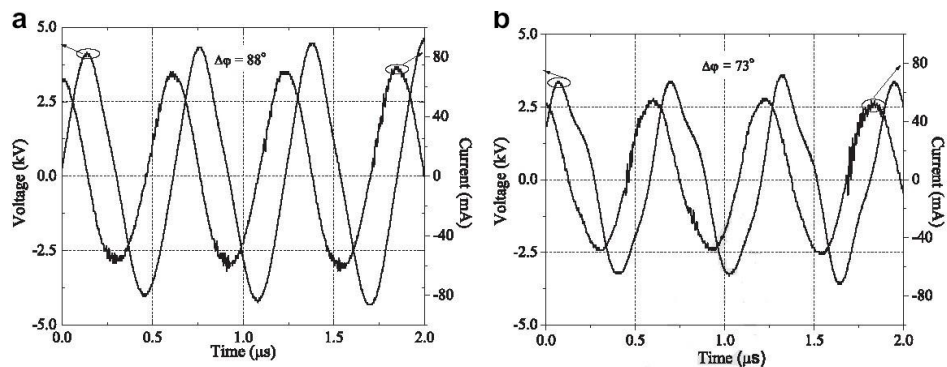


Figura 6. Formele de undă ale tensiunii și intensității curentului (a) fără descărcarea amorsată și (b) cu descărcarea amorsată.

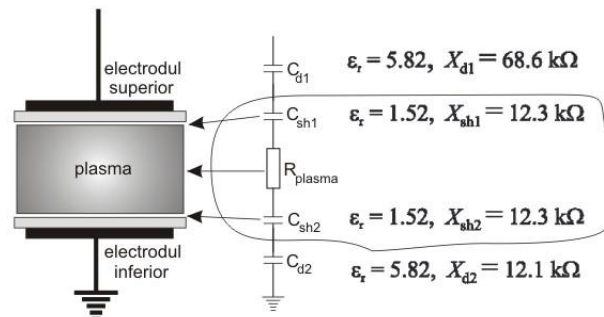


Figura 7. Circuitul echivalent al incintei de tratament și al descărcării omogene.

Impedanțele calculate sunt notate pe schema din figura 7. Grosimea celor două plăți ale plasmei (straturi sărăcite de electroni) a fost estimată a fi $d=0.08$ mm. De asemenea s-a considerat că grosimea acestor straturi nu se modifică în timpul unei perioade tensiunii. Valoarea constantei

dielectrice a unei plăți de plasmă a fost considerată a fi $\epsilon_r = 1,52$ [3.8]. Considerând intensitatea curentului și tensiunea ca având o variație sinusoidală și cunoscând amplitudinea tensiunii aplicată pe electrodul „cald” al incintei de tratament ca fiind $V_{p-p} = 6,8\text{kV}$ și unghiul de defazaj $\varphi = 73^\circ$, rezistența electrică a volumului de plasmă și intensitatea curentului prin descărcare se determină din ecuațiile (1) și (2):

$$R_{plasma} = \frac{X_{d1} + X_{d2} + X_{s1} + X_{s2}}{\text{tg } \varphi} = \frac{X_{total}}{\text{tg } \varphi} \quad (1)$$

$$I_{rms} = \frac{V_{rms_electrod}}{\sqrt{R_{plasma}^2 + X_{total}^2}} \quad (2)$$

Densitatea de curent în descărcare și concentrația electronilor se determină din ecuațiile (3) și (4):

$$j_e = \frac{I_{rms}}{A} \quad (3)$$

$$n_e = \frac{j_e}{e \cdot \mu_e \cdot E_{plasma}} \quad (4)$$

unde: e este sarcina electronului

μ_e este mobilitatea electronilor

E_{plasma} este intensitatea câmpului electric în interiorul volumului de plasmă.

Mobilitatea electronilor în heliu are valoarea de $1128 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ și:

$$E_{plasma} = \frac{I_{rms} \cdot R_{plasma}}{d_{plasma}} \quad (5)$$

unde: $d_{plasma} = d_{gap} - 2 \cdot d_{patura_plasma}$

Contribuția ionilor de heliu la curentul total prin descărcare a fost ignorată datorită mobilității mult mai mici a acestora comparativ cu cea a electronilor. Densitatea de putere în plasmă este dată de ecuația (6):

$$p_{plasma} = \frac{I_{rms}^2 \cdot R_{plasma}}{A \cdot d_{plasma}} \quad (6)$$

Valorile calculate ale acestor parametri sunt:

$$j_e = 45,5 \text{ mA/cm}^2, n_e = 1,1 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}, p_{plasma} = 101,8 \text{ W/cm}^3.$$

3.2 Diagnosticarea descărcării cu barieră dielectrică obținută cu generatorul “PLAS– 02”

Descărcarea cu barieră dielectrică de înaltă frecvență (1,7 MHz) studiată a fost generată folosind o incintă de descărcare ce conține doi electrozi metalici (Cu) acoperiți cu material dielectric (Teflon, PTFE), conectați la ieșirea unui circuit format dintr-un invertor de tip half – bridge și o bobină „Tesla”. Incinta de formă paralelipipedică, are un volum interior de 160 cm^3 și este confecționată din plexi-glass semitransparent. Electrozii au un diametru de 24,5 mm iar grosimea stratului de teflon este

de 1,5 mm. Distanța dintre ei poate fi reglată între 5 și 20 mm în funcție de condițiile cerute. Incinta are un orificiu de admisie a gazului plasmogen pe una din laturile verticale iar pe latura opusă există două orificii de 3 mm pentru ieșirea gazului. Fluxul de gaz este perpendicular la câmpul electric generat între cei doi electrozi. Studiul a fost efectuat la diferite nivele de putere (1, 2, 5, 6, și 10 W) și la debite diferite ale gazului plasmogen (He), (0,15 la 3 l/minut). Diagrama schematică a dispozitivului experimental este prezentată în figura 8.

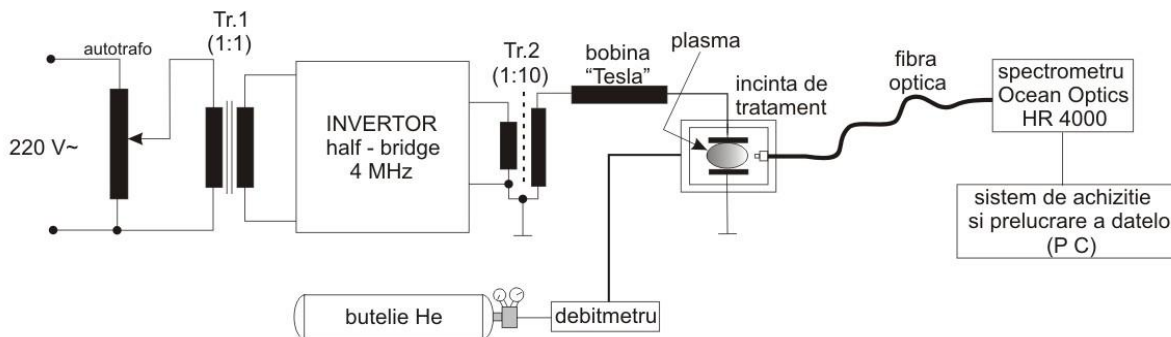


Figura 8 Schema dispozitivului experimental pentru studiul descărcării cu barieră dielectrică de înaltă frecvență.

Puterea absorbită de plasmă a fost calculată cu o precizie de aproximativ 10%, folosind metoda “substracției”; Radiația electromagnetică emisă de plasmă este focalizată pe fanta de intrare a unui monocromator secvențial, conectat la un sistem de achiziție și prelucrare a datelor măsurate. Întregul proces de măsurare și achiziție a datelor este controlat de un soft dedicat, SpectraSuite [3.3]. Astfel, radiația emisă de plasmă a fost monitorizată folosind două spectrometre Ocean Optics HR 4000 (unul pentru domeniul spectral 290 - 430 nm, cu o rezoluție de 0,09 nm FWHM și altul pentru domeniul spectral 200 - 1100 nm cu o rezoluție de 0,5 nm FWHM).

Testele preliminare privind aspectul descărcării în incinta de tratament au condus la rezultatele redată în figura 9. Pentru o valoare stabilită a tensiunii de alimentare ($U_{\pm} = \pm 86$ V) descărcarea se amorsează la un debit al heliului de 0,4 l/min moment în care se poate observa emisia luminoasă a acesteia (figura 9a).

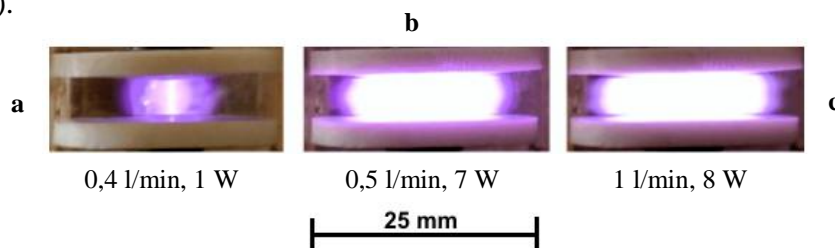


Figura 9. Aspectul descărcării la diferite puteri și debite ale gazului plasmogen.

La început s-a observat că descărcarea se prezintă ca o coloană subțire ce acoperă numai o zonă mică centrală a spațiului dintre cei doi electrozi. O dată cu mărirea debitului de He până la aproximativ 0,5 l/min, se observă o creștere a puterii absorbite de descărcare precum și o intensificare a radiației

electromagnetice emise de aceasta (figura 9b). De asemenea, acum coloana de plasmă se mărește în diametru ajungând să ocupe aproape întregul spațiu dintre cei doi electrozi. Forma descărcării este cilindrică și are o culoare mov-albăstrui intens. Descărcarea este omogenă în întreg volumul ei. O creștere a debitului de heliu până la 1,5 l/min determină o mărire suplimentară a puterii absorbite precum și a intensității radiației luminoase emise (figura 9c). Pentru debite mai mari s-a observat o scădere ușoară a puterii absorbite, probabil datorită vitezei de curgere mai mari a gazului în spațiul descărcării (figura 10).

Graficul care descrie aspectul fizic și caracteristicile unei descărcări electrice în funcție de tensiunea de alimentare sau puterea absorbită, respectiv debitul gazului de susținere se numește **diagramă de stabilitate**. Ea se realizează cu scopul de a găsi legătura dintre parametri de operare ai unei descărcări și diferitele stadii ale acesteia. Prima diagramă de stabilitate a fost concepută de Rezaaiyaan și colab. [3.5] pentru o plasmă cuplată inductiv. Ideea și metodologia lansată de ei a fost preluată de Forbes și colab. [3.6], respectiv Spencer și colab. [3.7] care au realizat diagramele de stabilitate pentru toate tipurile de plasmă de microunde (MIP și CMP). În cazul plasmelor de radiofrecvență cuplate capacitiv, prima diagramă de stabilitate a fost publicată abia în 2002, respectiv 2005 [3.7; 3.8].

Până în prezent, literatura de specialitate nu oferă informații despre diagrame de stabilitate pentru descărcările cu barieră dielectrică, de aceea, informațiile prezentate în continuare reprezintă o premieră [3.9].

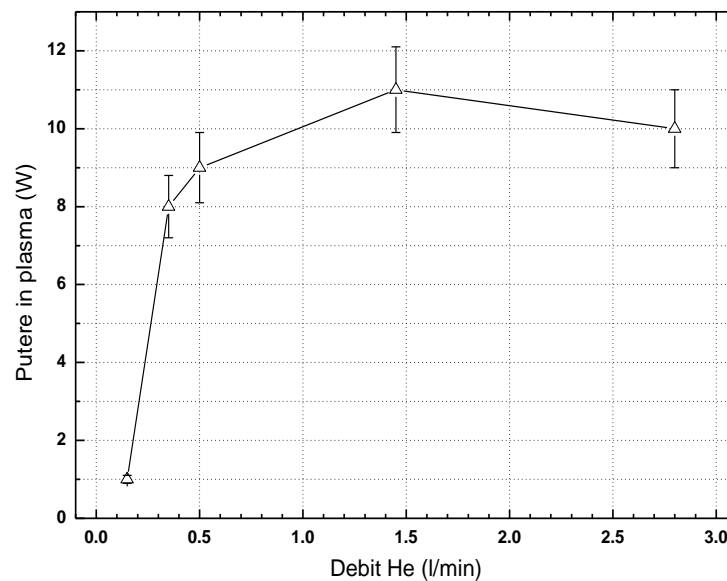


Figura 10. Puterea absorbită de plasmă în funcție de debitul de heliu.

O astfel de diagramă a fost realizată pentru descărcarea cu barieră dielectrică generată de instalația „PLAS – 02” [3.2], în He la presiune atmosferică. Pentru valori constante ale tensiunii de

alimentare a generatorului (variabilă în intervalul de valori 0 – 120 V), debitul de He a fost modificat continuu de la 0,1 l/min la 6,0 l/min. Rezultatul observațiilor vizuale s-a materializat într-o diagramă cu 4 regiuni distincte, prezentată în figura 11 împreună cu câteva fotografii sugestive ale diferitelor stadii de dezvoltare ale descărcării.

Astfel, pentru debite de He mai mici de 0,3 l/min (indiferent de valoarea tensiunii de alimentare) și pentru tensiuni de alimentare mai mici de 40 V (indiferent de debitul de gaz) nu se poate amorsa o descărcare (*zona albă* pe diagramă)

Simbolurile “○” de pe diagramă definesc perechile tensiune de alimentare – debit de gaz pentru care are loc străpungerea.

După străpungere, pentru o tensiune de alimentare dată, o creștere discretă a debitului de gaz va conduce la apariția unei descărcări filamentare de culoare mov-albăstrui (*zona gri deschis* pe diagramă). Filamentul se formează pe axa centrală a incintei de descărcare și are un diametru de aproximativ 1 mm.

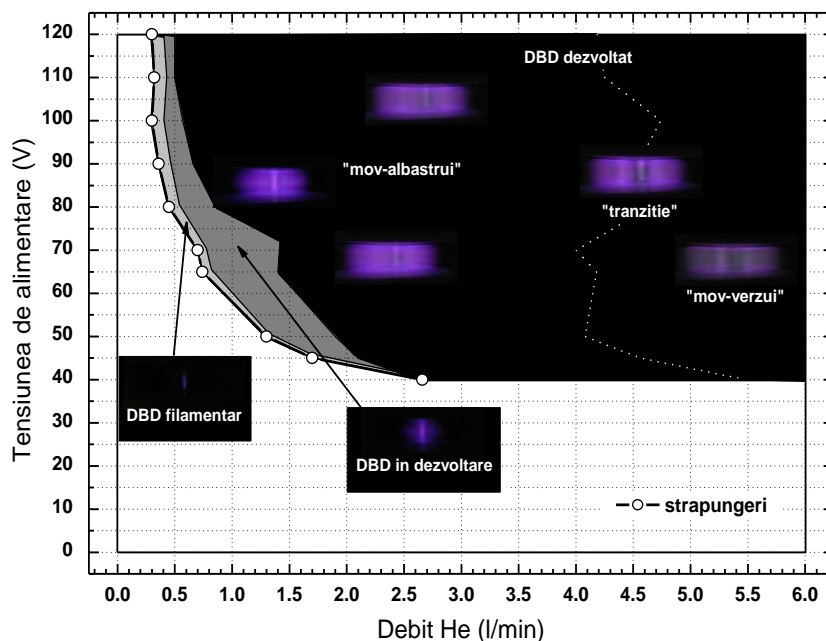


Figura 11. Diagrama de stabilitate a descărcării cu barieră dielectrică generată cu instalația “PLAS – 02” în heliu la presiune atmosferică.

O creștere a debitului de He va atrage după sine o expansiune volumică și deformare a filamentului. Această deformare este mai pronunțată în mijloc și mai puțin semnificativă spre marginile din vecinătatea electrozilor, oferind astfel descărcării un aspect asemănător cu o minge (*zona gri închis* pe diagramă). Descărcarea are în continuare o culoare mov-albăstrui și este într-o continuă dezvoltare, dimensiunile și aspectul său fiind funcție de debitul de gaz.

Cea mai importantă zonă a diagramei (colorată în *negru* pe diagramă) este cea a descărcării complet dezvoltate. O astfel de descărcare se poate obține pentru debite de He mici (în jur de aprox. 0,5 l/min) și tensiuni de alimentare mai mari de 80 V sau tensiuni de alimentare mai mici de 60 de V dar debite de He mai mari de 1,0 l/min. În acest stadiu descărcarea tinde să ocupe întreg spațiul dintre electrozi: filamentul central va fi înconjurat de un spațiu întunecat și o zonă difuză (în simetrie cilindrică, dimensiunile lor depinzând atât de tensiunea de alimentare cât și de debitul de He). Pentru debite de 2,5 – 3,5 l/min He descărcarea are un aspect continuu și uniform de culoare mov-albăstruie și ocupă aproape întreg spațiul dintre electrozi, indiferent de valoarea tensiunii de alimentare. Pentru debite de 4,0 – 4,5 l/min He descărcarea are din nou un aspect discontinuu (filament central, zonă întunecată și descărcare difuză) și tinde să își schimbe culoarea: la început filamentul începe să devină verzui, apoi, odată cu creșterea debitului de He spre 6,0 l/min, întreaga descărcare devine mov-verzuie.

Temperatura cinetică a plasmei omogene (75 V tensiune de alimentare și 1 l/min. debit de heliu) este de aprox. 513 K. Această temperatură a fost măsurată cu ajutorul unui termocuplu de tip K conectat la un multimetru digital (MASTECH M345). Joncțiunea de măsură a termocuplului a fost acoperită în prealabil cu un strat de sticlă termorezistentă cu scopul de a evita transformarea acestuia într-un electrod auxiliar al descărcării în momentul imersării în plasmă.

Evoluțiile temperaturii termodinamice a gazului și a temperaturii de vibrație pentru molecula N_2 în funcție de tensiunea de alimentare, pentru un debit constant de 1,5 l/min He, sunt prezentate în figura 12. Așa cum a fost de așteptat, temperatura gazului crește odată cu creșterea tensiunii de alimentare datorită creșterii puterii absorbite în plasmă. Aceste valori ale temperaturii, măsurate cu termocuplul, sunt în general mai ridicate (cu până la 100 K) decât temperaturile de rotație estimate din spectrul de emisie moleculară cu ajutorul LIFBASE [3.4].

Temperatura de vibrație a moleculei N_2 descreește odată cu creșterea tensiunii de alimentare. O explicație plauzibilă a acestei evoluții este scăderea numărului de molecule N_2 aflate în stare excitată – acest fenomen apare probabil datorită disocierii progresive a moleculelor de N_2 odată cu mărirea puterii absorbite.

În vederea găsirii parametrilor de operare optimi (tensiune de alimentare și debit He) pentru diferite aplicații din domeniul tratării materialelor, s-a studiat compoziția spectrului de emisie al plasmei și evoluția ei în funcție de tensiunea de alimentare a generatorului și a debitului de He.

Astfel, spectrele de emisie al diferitelor stadii de dezvoltare ale descărcării cu barieră dielectrică, obținute pentru o tensiune de alimentare de 110 V, sunt prezentate în figurile 13 și 14.

Așa cum era de așteptat, regiunea din spectre corespunzătoare lungimilor de undă din domeniul UV, este dominată de speciile de azot (NO , N_2 , N_2^+) provenite din aerul difuzat în gazul plasmogen.

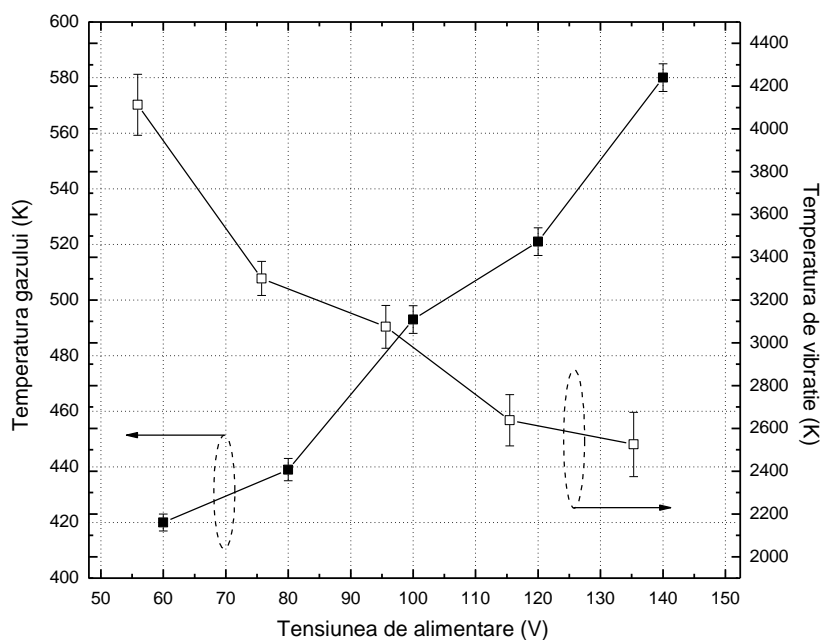


Figura 12. Temperatura termodinamică a gazului și temperatura de vibrație în funcție de tensiunea de alimentare a generatorului, pentru un debit constant de heliu.

În cazul lungimilor de undă corespunzătoare domeniului VIS se poate constata că spectrele sunt sărace în linii – se observă doar linia heliului (706 nm) și cele ale hidrogenului (656 nm) și oxigenului (777 nm și 844 nm), cele din urmă provenind din vaporii de apă prezenți în aer. NO prezent în spectru este rezultatul reacțiilor chimice dintre N și O care au loc în plasmă, iar banda corespunzătoare ionului molecular de azot (N_2^+ 391 nm) indică prezența metastabililor de He în descărcare.

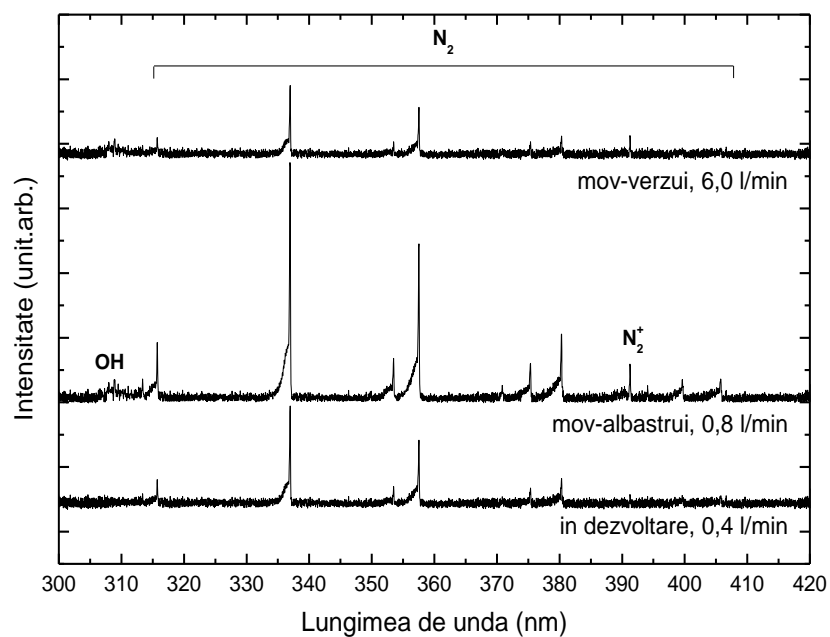


Figura 13. Spectru de emisie UV al descărcării cu barieră dielectrică studiate.

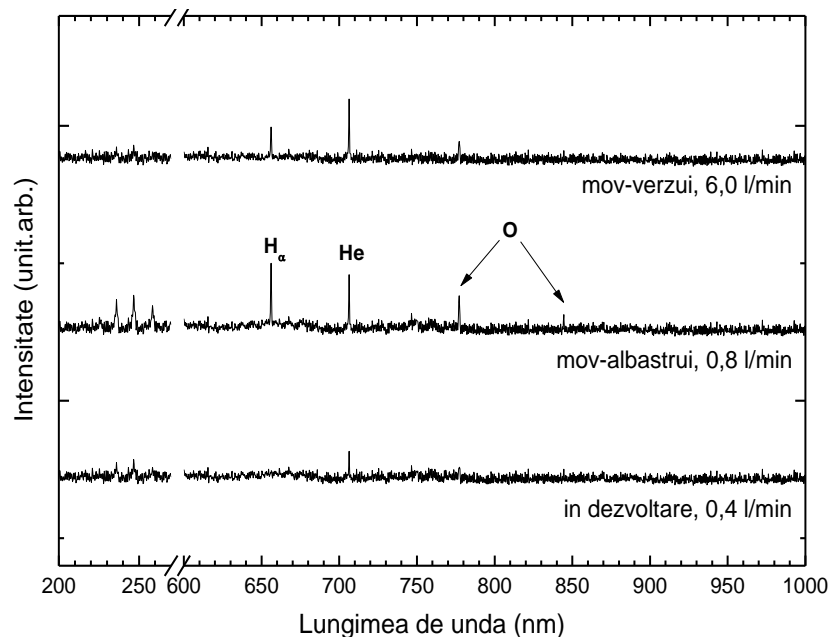


Figura 14. Spectru de emisie UV-VIS al descărcării cu barieră dielectrică studiată.

Figura 15 prezintă evoluția emisieii speciilor atomice și moleculare ale plasmei în funcție de tensiunea de alimentare la un debit constant de He de 1,6 l/min.

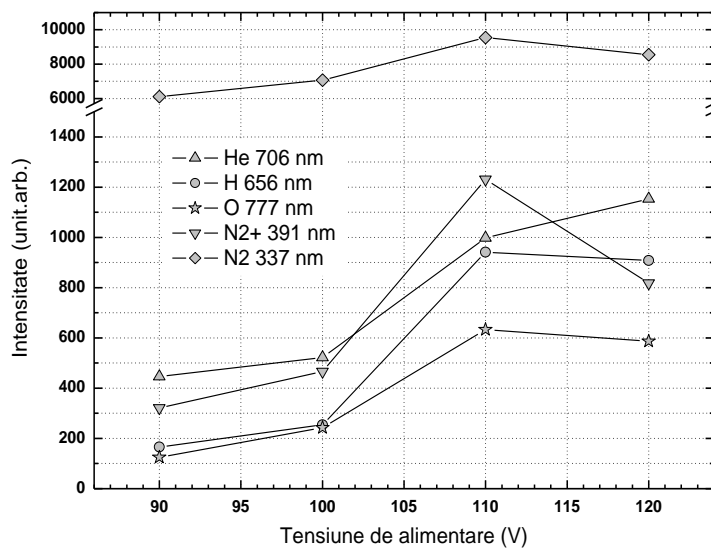


Figura 15. Evoluția emisieii speciilor atomice și moleculare ale plasmei în funcție de tensiunea de alimentare, pentru un debit constant de He de 1,6 l/min.

O analiză atentă a acestor dependențe conduce la concluzia că valoarea de 110 V a tensiunii de alimentare pare să fie optimă pentru generarea speciilor active și o eficiență maximă în tratarea suprafețelor.

Pentru a determina debitul optim de He, s-a studiat evoluția emisieii speciilor atomice și moleculare ale plasmei în funcție de debit, menținând o tensiune de alimentare constantă de 110 V. Rezultatele sunt prezentate în figura 16.

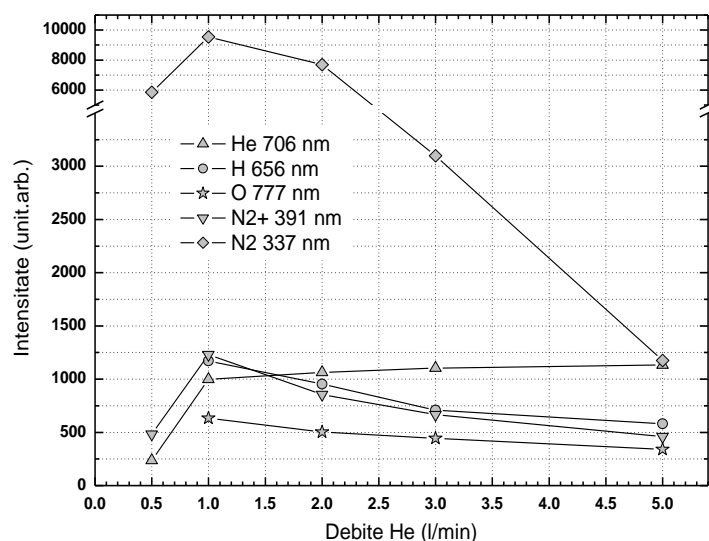


Figura 16. Evoluția emisiei speciilor atomice și moleculare ale plasmei în funcție de debitul de heliu, pentru o tensiune de alimentare constantă de 110 V.

Știind că speciile care conțin oxigen au rol deosebit de important în toate procesele de tratament al unor materiale în plasmă, putem considera că debitul optim de He ar fi cel din jurul valorii de 1 l/min (ușor mai mare decât această valoare) astfel încât descărcarea să se găsească în stadiul de “complet dezvoltat”, să fie relativ omogen și intensitatea liniilor de oxigen să fie maximă.

Bibliografie selectivă

- [3.1] G. Popa, M. Gheorghiu, “Aplicații ale fizicii plasmei”, Ed. Univ. Al. I. Cuza, Iasi, 1998
- [3.2] C.D. Tudoran, „Metode de generare ale plasmelor de înaltă frecvență”. Referatul nr.1 în cadrul programului de pregătire doctorală
- [3.3] <http://www.oceanoptics.com/products/spectrasuite.asp>
- [3.4] <http://www.sri.com/psd/lifbase/>
- [3.5] Rezaaiyaan R, Hieftje G M, Anderson H, Kaiser H and Meddings B 1982 Appl. Spectrosc. 36 627
- [3.6] Spencer B M, Smith B W and Winefordner J D 1994 Appl. Spectrosc. 48 289
- [3.7] Simon A, Teză de doctorat, Universitatea Babeș-Bolyai, Fcaultatea de Fizică 2002
- [3.8] Anghel S D, Simon A and Frentiu, ” Characterization of a very low Ar CCP”, T 2005 J. Anal. At. Spectrom., 20, 966-973
- [3.9] Simon A, Dinu O E, Papiu M A, Tudoran C, Papp J and Anghel S D 2011 Journal of Electrostatics – în curs de publicare

4. APLICAȚII ALE PLASMEI DE ÎNALTĂ FRECVENȚĂ

Datorită portabilității mari și caracterului de neechilibru al descărcării, plasmă non-termice sunt din ce în ce mai studiate în ultimii ani.

Primele experimente care au folosit plasmă reci de înaltă frecvență s-au desfășurat în anii '50, dar dezvoltarea și studiul pe scară largă al acestor plasmă a demarat intens după 1990 când a început dezvoltarea expansivă a microelectronicii și a microtehnologiilor în general. Domeniile generale de aplicare cuprind aplicații bio-medicale, afișaje și display-uri cu plasmă, surse de particule și/sau de radiații ionizante, sisteme de analiză chimică, analizoare de gaze, fotodectoare, lasere, echipamente dinamice de microunde, reactoare de proces cu plasmă rece, sisteme de propulsie, sisteme de control a curgerii aerului (aplicații în aerodinamică), procesarea materialelor precum și aplicații de mediu.

4.1 Aplicații moderne ale plasmelor de înaltă frecvență

Pe lângă aplicațiile consacrate ale plasmelor subatmosferice, ca de exemplu tuburile fluorescente, depunerile de straturi subțiri sau afișajele cu plasmă, în ultimul deceniu aceste tipuri de descărcări și-au găsit o serie de aplicații noi în diferite domenii științifice și tehnice: Tratarea materialelor textile obținute din PET (**P**oli **E**tilen **T**ereftalat) în vederea hidrofilizării, Titanizarea implanturilor chirurgicale, Conservarea artefactelor antice confecționate din fier, Fabricarea industrială a circuitelor imprimate multistrat, Lasere CO₂ cu descărcare cu barieră dielectrică.

Aplicații ale plasmelor de înaltă frecvență generate la presiune atmosferică, în domeniul biomedical: biomateriale polimerice, materiale polimerice pentru grefe vasculare, straturi antimicrobiene, sterilizarea în plasmă, inactivarea biofilmelor, inactivarea bacteriilor și a proteinelor cu ajutorul jeturilor de plasmă

Aplicații tehnice ale plasmelor de înaltă frecvență generate la presiune atmosferică: generarea ozonului, depoluarea fluxurilor de gaze, tratarea gazelor de evacuare ale motoarelor Diesel, tratarea compușilor organici volatili în plasmă, oxidarea catalitică a compușilor organici volatili și a metanului în reactoarele cu plasmă rece, tratarea industrială a foliilor de material plastic.

4.2 Contribuții la sinterizarea unor pulberi metalice în plasmă de microunde generate la presiuni subatmosferice *)

Sinterizarea este o metodă pentru obținerea pieselor metalice pornind de la pulberi metalice sau de la amestecuri omogene metal/ceramică, prin încălzirea materialului la o temperatură mai joasă decât

*) Cercetare desfășurată la „University College Dublin”, School of Electric Electronic and Mechanical Engineering, Surface Engineering Group, Dublin.

temperatura de topire, până când particulele din pulbere aderă între ele (figura 17).

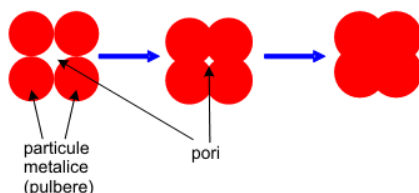


Figura 17. Principiul de formare al piesei sinterizate pornind de la pulberea metalică.

Utilizarea microundelor la procesarea metalelor este o tehnică relativ nouă. Cea mai modernă aplicație se referă la sinterizarea pulberilor metalice în plasmă de microunde, o aplicație destul de surprinzătoare datorită faptului că metalele în formă solidă (neporoasă) reflectă microundele. În schimb, metalele sub formă de pulbere absorb energia microundelor și ca urmare ele se pot încălzi eficient în câmp de microunde. Sinterizarea în plasmă de microunde este diferită de metoda convențională de sinterizare din punctul de vedere al producerii căldurii în materialul de sinterizat. Sinterizarea convențională implică o încălzire a piesei prin radiație sau prin efect rezistiv, urmată apoi de transferul căldurii în interiorul acesteia prin efectul de conducție termică. În cazul încălzirii în plasmă de microunde, efectul de încălzire se produce în volum.

Un studiu comparativ între sinterizarea convențională în cuptor cu gaz și sinterizarea în plasmă de microunde a fost efectuat cu scopul de a pune în evidență proprietățile mecanice superioare ale pieselor metalice obținute din amestecuri omogene de nichel – diamant, prin sinterizare în plasmă de microunde. În cadrul testului au fost preparate două grupe egale de probe omogene din amestec nichel – pulbere de diamant care au fost apoi supuse procesului de sinterizare în plasmă de microunde generată în hidrogen la presiune subatmosferică (20 mbar) și în cuptor cu gaz. Metalul ales a fost nichelul datorită utilizării lui pe scară largă în tehnică și proprietăților sale specifice: rezistență ridicată la coroziune, rezistență bună la uzură mecanică, conductibilitate electrică și termică bună, precum și datorită proprietăților sale magnetice. Pulberile de nichel sunt folosite în mod obișnuit ca liant în aplicațiile unde se utilizează carburi ale metalelor refractare și/sau diamant – de exemplu fabricarea capetelor de freze din carburi de wolfram. Probele din pulbere de nichel și diamant au fost obținute prin presare uniaxială într-o matriță de formă cilindrică cu diametrul de 20 mm sub trei presiuni: 100, 200 și 300 MPa. (figura 18). Densitățile corpurilor brute obținute în cele trei cazuri au fost de 52%, 58% și 62%. Valorile densităților au fost determinate prin două metode: măsurarea directă a probelor urmată de cântărire și prin metoda principiului lui Arhimede.

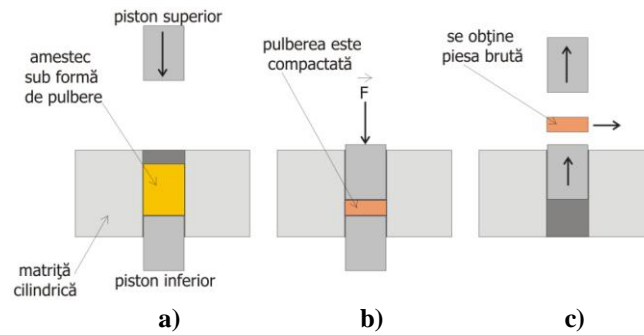


Figura 18. Obținerea probelor pentru studiile de sinterizare. **a)** introducerea amestecului în matrită. **b)** presarea uniaxială a amestecului. **c)** obținerea piesei brute.

După procesul de sinterizare, probele au fost supuse la încercări mecanice de rupere la efort axial, teste de duritate Rockwell (figura 19) și teste de uzură prin abraziune pentru evidențierea proprietăților superioare ale probelor sinterizate în plasmă de microunde.

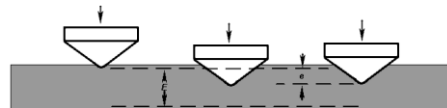


Figura 19. Principiul de determinare a durității unui material prin metoda Rockwell.

Testele de rezistență la uzură au fost efectuate prin metoda pin-on-disc cu ajutorul unei instalații de tip Teer POD-2 cu un vârf din carbură de wolfram.

Măsurătorile de densitate ale probelor sinterizate au arătat o creștere a densității cu aproximativ 15% în ambele seturi de probe deși timpii de sinterizare au fost diferiți: 10 minute la sinterizarea în plasmă și 8 ore în cazul probelor sinterizate în cuptor. Testele de rupere la efort axial au indicat valori similare la ambele seturi de probe. S-a observat în schimb faptul că probele presate sub presiuni mari (300 MPa) au prezentat rezistență mai mare în cazul sinterizării în plasmă, iar probele care au fost obținute la presiuni mici (100 MPa) au prezentat proprietăți superioare de rezistență în cazul sinterizării în cuptor.

În cazul testelor de duritate, probele metalice care au fost sinterizate în plasmă au prezentat o creștere a durității pe suprafață în medie cu 34% față de probele sinterizate în cuptor timp de 8 ore. Această diferență de duritate apare probabil din cauza ratei mult mai mari de creștere a temperaturii în plasmă, probele ating echilibrul termic mai repede deci procesul de sinterizare se desfășoară mai eficient. Graficul din figura 20 prezintă rezultatele măsurătorilor efectuate (rezistență de rupere și duritate).

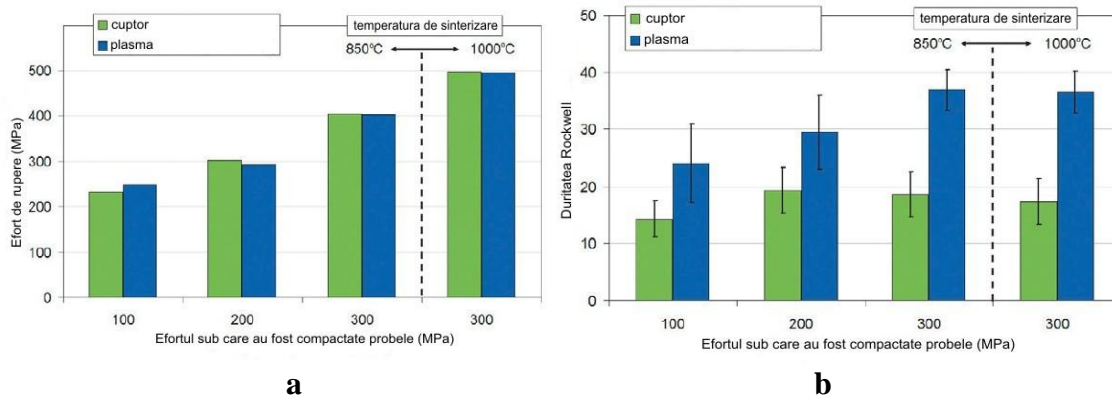


Figura 20. Rezultatele măsurătorilor de efort de rupere la efort axial – **a** și duritate Rockwell – **b**.

Examinând imaginile de microscopie metalografică (figura 21) s-a observat că probele sinterizate în plasmă prezintă o microstructură mai fină și mai omogenă comparativ cu probele sinterizate în cuptor. Probele sinterizate în cuptor prezintă zone neomogene unde nichelul este prezent în cantitate mai mare, ceea ce confirmă o duritate mai scăzută a acestui set de probe (porozitate mai mare). Variațiile structurale în cele două cazuri se pot explica dacă ne gândim la ratele diferite de încălzire: 420 °C/minut în plasmă și 4°C/minut în cazul sinterizării în cuptor. De asemenea, răcirea bruscă care se produce imediat după stingerea plasmăi ajută la formarea unei microstructuri de grăunți mai fine.

În cazul testelor de uzură de tip pin-on-disc (figura 22 a) s-au comparat urmele lăsate de vârful de carbură de wolfram pe fiecare probă. În urma studierii imaginilor obținute (figura 22 b) s-a observat prezența în urma de uzură a materialului din care este confecționat vârful, fapt ce a indicat erodarea acestuia în timpul măsurătorilor. Din această cauză, o comparație corectă între cele două seturi de probe nu a fost posibilă.

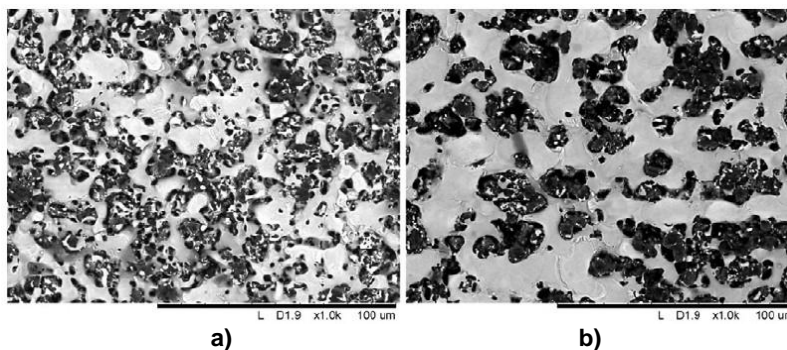


Figura 21. Imaginea de microscopie metalografică a unei probe sinterizate în plasmă – **a**) și a unei probe sinterizate în cuptor – **b**). Ambele probe au fost compactate sub aceeași presiune: 300 MPa. Se observă structura mai omogenă a materialului în cazul **a**).

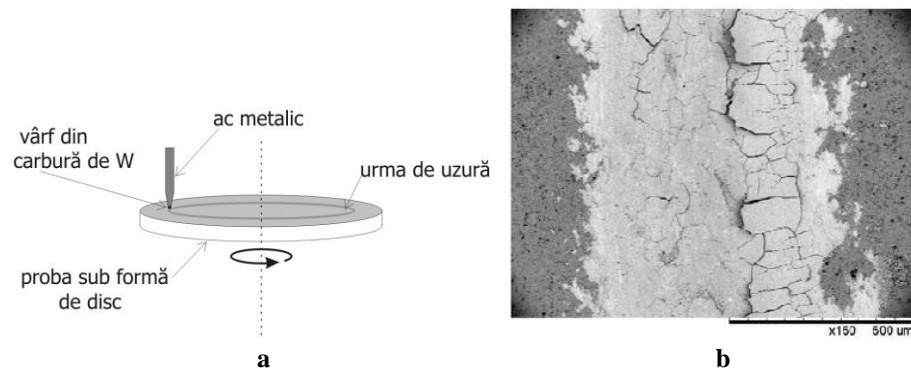


Figura 22 a – principiul de funcționare al testului de tip „pin-on-disc”, **b-** urmele de uzură obținute pe o probă sinterizată de Ni – diamant.

Sinterizarea pulberilor metalice diferite în plasmă de microunde generate în gaze diferite:

Scopul acestui studiu a fost de a găsi un regim optim (temperatura maximă a probelor în funcție de gazul plasmogen, de puterea de intrare și de tipul de material al probei) pentru sinterizarea diferitelor probe din pulberi metalice diferite. Pentru efectuarea testului au fost alese patru metale diferite sub formă de pulbere cu granulație identică: cobalt, cupru, oțel inoxidabil (aliaj tip 316L) și nichel. Probele au fost obținute după metoda descrisă în paragraful precedent (presare uniaxială în matriță cilindrică sub un presiune de 300 MPa) (figura 23). Sinterizarea probelor s-a realizat în plasmă de microunde generată în patru gaze diferite: azot, argon, oxigen și hidrogen. Condițiile sub care au fost generate plasmăle au fost menținute constante în cele patru cazuri: presiunea de 20 mbar, debitul de gaz de 140 cm³/minut și puterea de intrare de 2.4 kW (2450 MHz).



Figura 23. Probele presate pregătite pentru sinterizare.

Parametri urmăriți în cadrul testului au fost: temperatura probelor – măsurată prin două metode: pirometru optic și termocuplu de tip K, temperatura gazului – determinată din spectrele de emisie atomică (Ocean Optics USB4000).

Rezultatele măsurătorilor de temperatură ale probelor obținute cu ajutorul unui termocuplu de tip K sunt redată în figura 24 a, b, c și d.

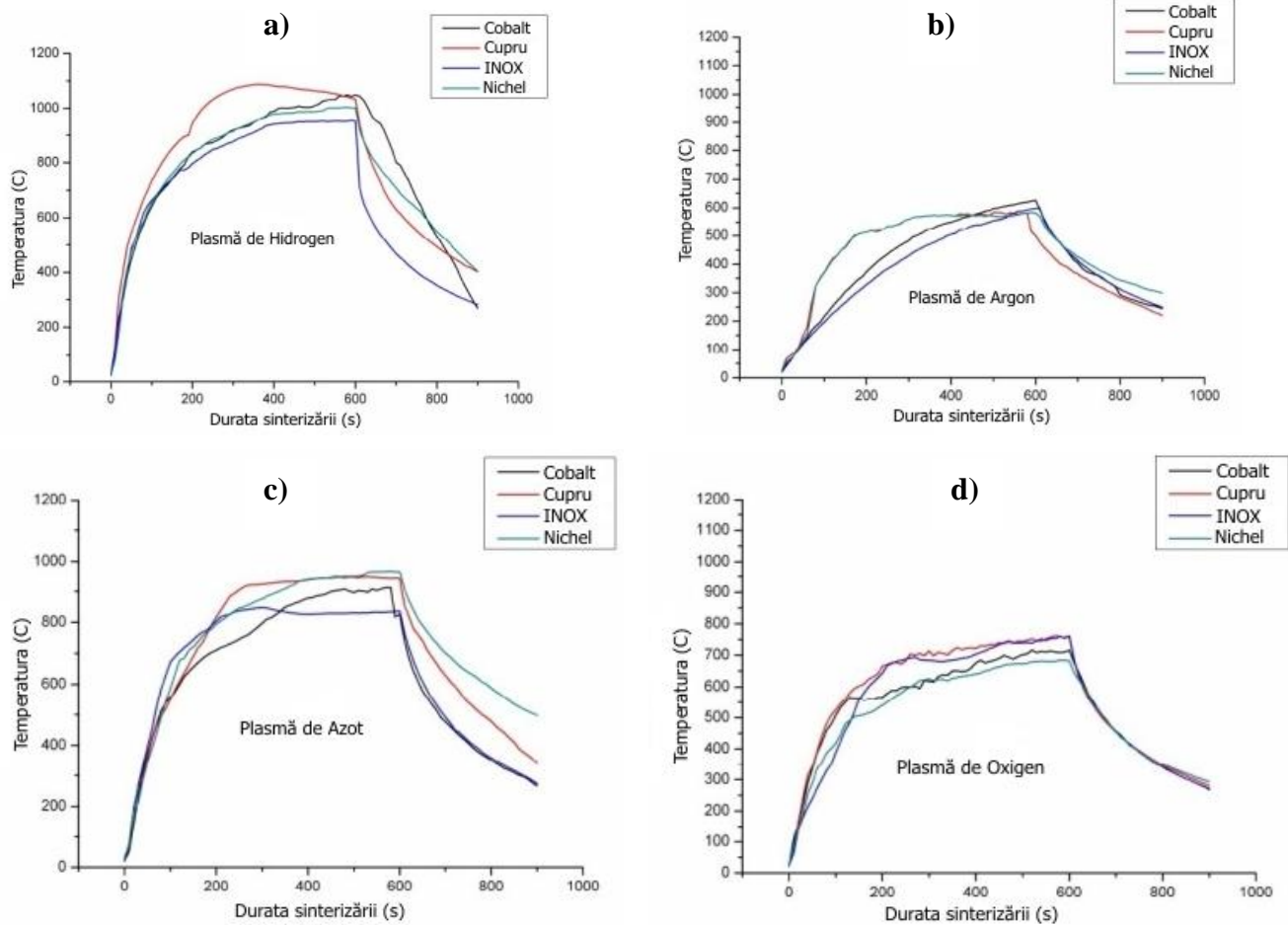


Figura 24. Rezultatele măsurătorilor de temperatură obținute cu ajutorul unui termocuplu de tip K, ale probelor metalice sinterizate în plasmă de: **a)** – hidrogen, **b)** – argon, **c)** – azot, **d)** – oxigen.

În urma testului s-a determinat temperatura maximă a fiecărei probe metalice în funcție de gazul folosit pentru generarea plasmei. În urma analizării datelor s-a ajuns la concluzia ca plasma de hidrogen furnizează cea mai ridicată temperatură de sinterizare precum și cea mai mare rată de creștere a temperaturii.

Studierea microstructurii fiecărei probe metalice sinterizate s-a realizat prin microscopie metalografică. Cea mai omogenă structură s-a observat în cazul probelor de cobalt, nichel și cupru. În figura 25 se pot observa imaginile de microscopie metalografică ale probelor studiate.

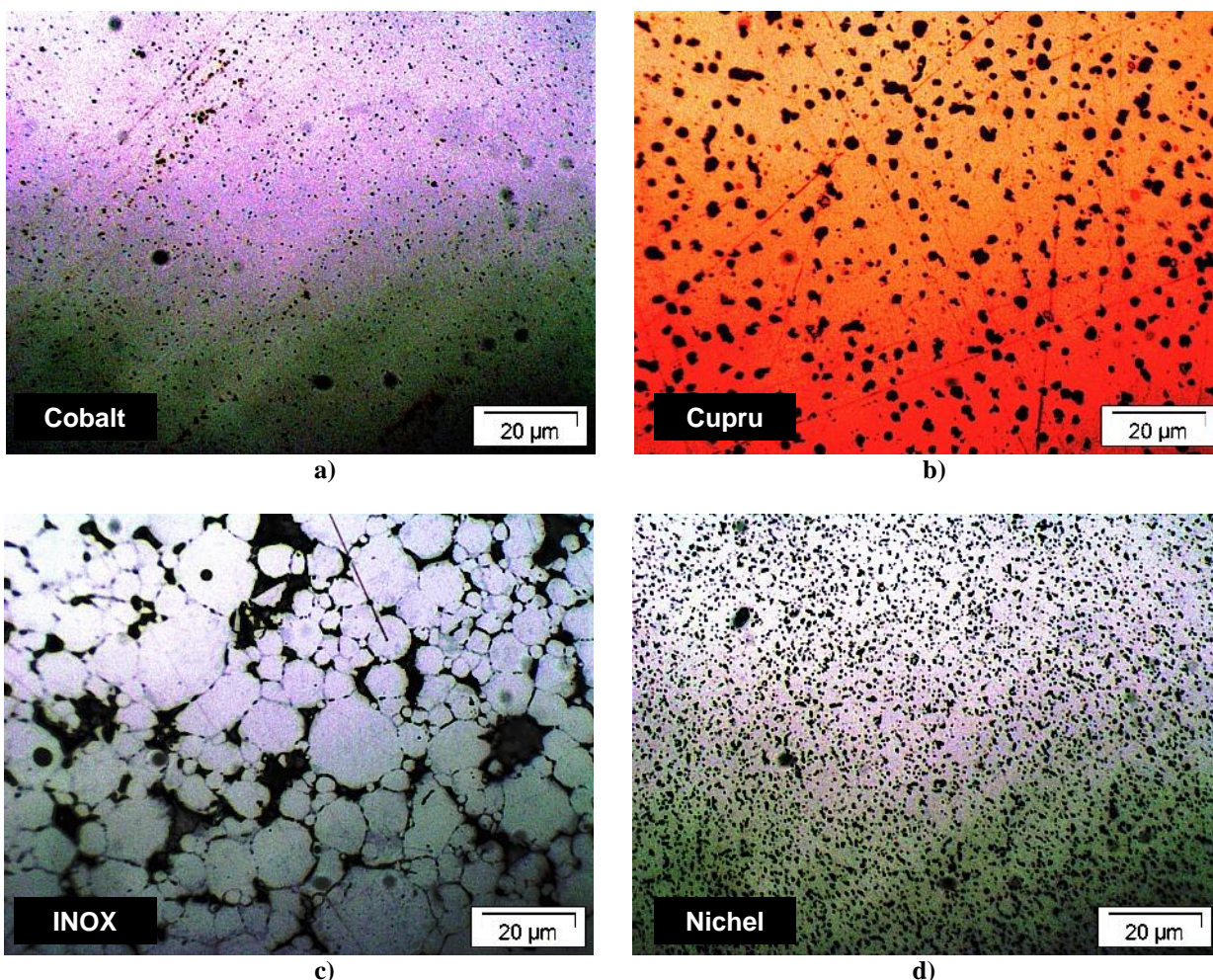


Figura 25. Imaginile de microscopie metalografică pentru materialele studiate: **a)** – cobalt, **b)** – cupru, **c)** – oțel inoxidabil (aliaj de tip 316-L), **d)** – nichel.

4.3 Aplicații ale descărcării cu barieră dielectrică generată în He la presiune atmosferică cu generatorul „PLAS – 02”

Aplicațiile descrise în paragrafele următoare au fost realizate folosind o instalație de tratare în descărcare cu barieră dielectrică (DBD) formată dintr-un generator de plasmă de radiofrecvență (generatorul „PLAS – 02”, capitolul 2) conectat la o incintă de descărcare paralelipipedică cu un volum de 160 cm³. Frecvența de lucru a generatorului a fost reglată la 1.7 MHz. Funcționarea instalației utilizate a fost descrisă pe larg în [4.1]. Plasma a fost generată în condiții de presiune atmosferică folosind ca și gaz plasmogen heliu de puritate analitică. Temperaturile plasmei au fost determinate prin două metode: măsurători directe cu termocuplu de tip K protejat și determinări prin metode de spectroscopie optică de emisie, folosind spectrometre de tip Ocean Optics HR4000.

4.4 Studiul inactivării bacteriilor de tip *E.Coli* în plasmă nontermică de înaltă frecvență

Efectul plasmei nontermice este reducerea semnificativă a populației viabile de *E.Coli* de pe suprafețele de sticlă (eșantioanele) preparate pentru toate combinațiile de puteri și debite experimentate. Bacteriile de tip *E.Coli* au fost dezvoltate inițial pe medii de cultură timp de 24 de ore la o temperatură constantă de 37 °C. Apoi, culturile formate au fost transferate în condiții sterile pe un mediu de transfer cu pH este neutru (pH 7,0). A urmat o diluare a soluției astfel obținute până când s-a obținut concentrația dorită. Pe fiecare lamă de sticlă s-a depus câte o picătură cu un volum de 100 μl. După uscarea completă, lamele astfel pregătite au fost supuse tratamentului în plasmă non-termică. După tratament, suspensia de pe lamele de sticlă a fost spălată cu 5 ml de apă distilată iar 100 μl din soluție a fost transferată pe un mediu de cultură. A urmat o incubare la temperatura de 37 °C timp de 24 de ore și în final numărarea coloniilor viabile. Numărul de colonii s-a comparat cu un set de referință care nu a fost expus în plasmă. Efectul descărcării cu barieră dielectrică asupra biofilmelor de *E.Coli* depuse pe sticlă este prezentat în figura 26.

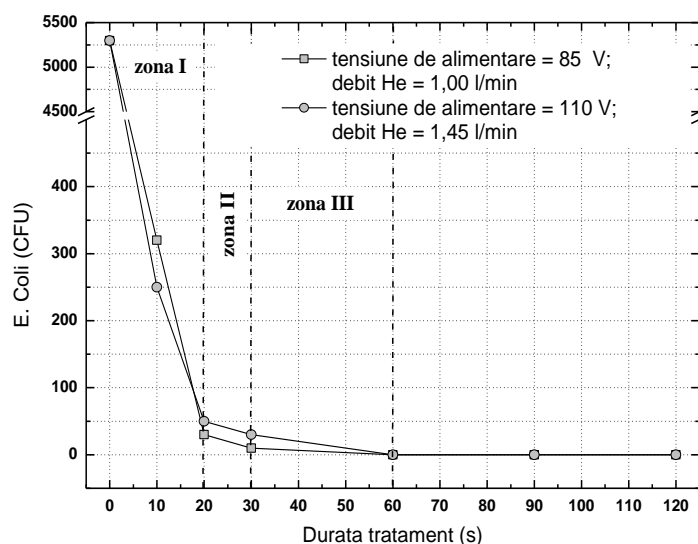


Figura 26. Efectul descărcării cu barieră dielectrică asupra biofilmelor de *E. Coli*

Astfel, s-a urmărit evoluția numărului unităților formatoare de colonii (CFU) în funcție de durata tratamentului pentru două condiții de operare diferite.

Timpul de reducere decimal și timpul necesar sterilizării complete, precum și ratele de distrugere ale microorganismelor sunt prezentate sintetic în Tabelul 1. După cum se poate observa, nu există diferențe semnificative între cele două seturi de date experimentale privind inactivarea *E.Coli*.

Inactivarea în timp are loc cu viteze diferite. Din acest motiv curbele prezintă 3 pante diferite pentru primele 60 s de tratament. În primele 20 de s inactivarea este un proces relativ rapid, cu o rată medie de distrugere de aproximativ 500 CFU/s. Pentru restul tratamentului, procesul de sterilizare devine din ce în ce mai lent: în următoarele 10 s rata de inactivare scade cu un ordin de mărime (16 –

20 CFU/s), pentru ca să devină numai 1 CFU/s în intervalul 30 – 60 s. Sterilizarea completă s-a obținut pentru o durată de 60 s, iar timpul decimal este de 9 – 10 s.

Tabelul 1. Timpul de reducere decimal și timpul necesar sterilizării complete în funcție de parametrii plasmei.

Condiții de operare	Concentrație inițială (CFU/ml)	Rate de distrugere (CFU/s)	Timp decimal (s)	Sterilizare completă (s)
tensiune alimentare: 85 V debit He: 1,00 slpm	5300	zona I: 498 zona II: 16 zona III: 1	10	60
tensiune alimentare: 110 V debit He: 1,45 slpm		zona I: 505 zona II: 20 zona III: 1	9	60

Rezultatele obținute sunt comparabile cu cele obținute de: Sun și colab. [4.5], Raymond și colab. [4.6], Hippler și colab. [4.7], Deng și colab.[4.3], Stoffels și colab. [4.2].

O posibilă direcție viitoare de studiu va fi studiul influenței metodelor de inoculare asupra performanțelor plasmei de a inactiva microorganismele: utilizarea unor culturi mai diluate sau amestecate cu alte tipuri de microorganisme, timpi mai lungi de tratament, etc. Alte efecte interesante care vor putea fi studiate sunt de exemplu interacțiunea a două specii de microorganisme, coexistența microorganismelor cu un strat de biofilm și efectul plasmei reci asupra acestor microorganisme. Suprafața totală a descărcării care acoperă proba microbiologică are o importanță mai scăzută în efectul de inactivare decât parametrii plasmei și/sau timpii de tratament. Diferențele în morfologia descărcării observate la debite diferite ale heliului și ale puterii, ca: emisie luminoasă, culoare, volum, dispersie, omogenitate, apariția descărcărilor filamentare, dovedesc faptul că, compoziția chimică (speciile active) și fizică a descărcării este determinată de acești parametri, chiar dacă compoziția chimică a gazului plasmogen a rămas constantă pe toată durata măsurărilor. Un debit mai mare al gazului plasmogen are ca efect un transfer mai mare de căldură spre lamele de sticlă, datorită conductivității termice ridicate ale heliului, însă peste un debit critic se observă efectul invers, acela al dispersiei căldurii generate în volumul plasmei. Acest efect este influențat de geometria incintei de tratament și a duzei de admisie a gazului precum și de efectul de turbulență care apare la viteze ridicate de curgere ale gazului în spațiul dintre cei doi electrozi plani.

4.5 Curățarea suprafețelor de sticlă cu plasmă nontermică de înaltă frecvență

Suprafețele de sticlă joacă un rol important în tehnicile moderne ca de exemplu industria automobilelor, industria materialelor semiconductoare, fabricarea hard-disk-urilor sau chiar și în domeniul microbiologiei. În cadrul aplicațiilor amintite este nevoie de suprafețe de sticlă curate.

Există mai multe metode pentru curățarea suprafeței sticlelor; particulele de praf pot fi îndepărtate de exemplu cu ajutorul aerului comprimat sau pot fi spălate în băi ultrasonice utilizând solvenți organici ca acetona, toluen, etc. [4.4]. Pentru îndepărtarea substanțelor organice se apelează în general la metode chimice de curățare bazate pe utilizarea acizilor sau bazelor. Toate aceste metode prezintă dezavantajul utilizării unor cantități mari de substanțe toxice. Protecția mediului și eficiența economică au impus mai nou utilizarea sistemelor de curățare bazate pe efectele plasmelor nontermice. Metoda de curățare a suprafeței sticlelor în plasmă elimină aproape complet necesitatea folosirii solvenților organici. Un alt avantaj este reducerea considerabilă a duratei procesului de curățare. Efectele de curățare ale plasmelor nontermice se pot folosi și în cazul suprafețelor de siliciu datorită structurii asemănătoare ale celor două materiale.

Suprafețele de sticlă tratate în experimentele noastre au fost caracterizate prin măsurători ale unghiurilor de contact. Valorile unghiurilor de contact au fost determinate prin metoda fotografierii picăturilor depuse pe suprafețele de sticlă înainte și după tratarea în plasmă, urmată de utilizarea unui software dedicat (ImageJ). Ca lichid de test s-a folosit apa bidistilată. S-au folosit lame de microscop cu dimensiunea de 76 x 26 mm pe post de substraturi. Lamele au fost curățate cu alcool izopropilic înaintea tratării în plasmă. În urma determinărilor unghiurilor de contact s-a obținut valoarea de 39.1° înaintea tratării și 13° după tratamentul în plasmă (figura 27 a și b).

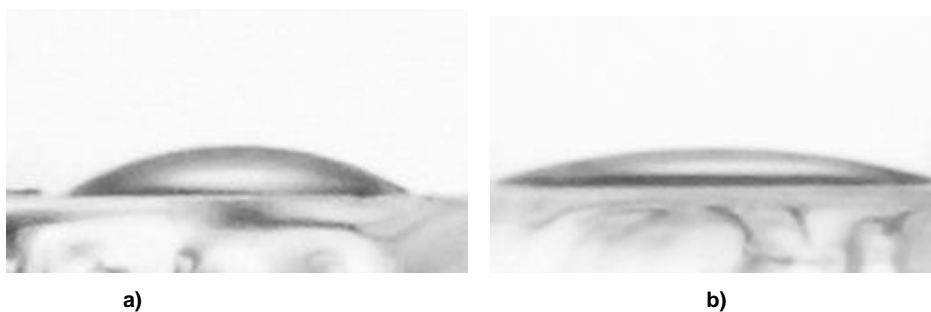


Figura 27. Picăturile de apă distilată pe suprafața sticlei înainte de tratare **a)** și după tratare cu plasmă **b)**.

Pentru un debit de He de 1 l/min și tensiuni de alimentare de 40 V respectiv 60 V, dependența unghiului de contact de durata tratamentului se prezintă în figura 28. Astfel, se poate observa că nu există diferențe semnificative între cele două seturi de măsurători, iar unghiul de contact a scăzut de la aprox. 40° (proba martor, netratată în plasmă) la 15° după numai 2 s de tratament, apoi lent la 13° după

încă 3 s de expunere. Această descreștere semnificativă a unghiului de contact s-a presupus că este rezultatul unei curățiri eficiente a suprafeței.

Rezultatele microscopiei de forță atomică confirmă curățarea eficientă și lipsa unor modificări profunde induse de tratament pe suprafața expusă a probelor de sticlă (figura 29 a, b și c).

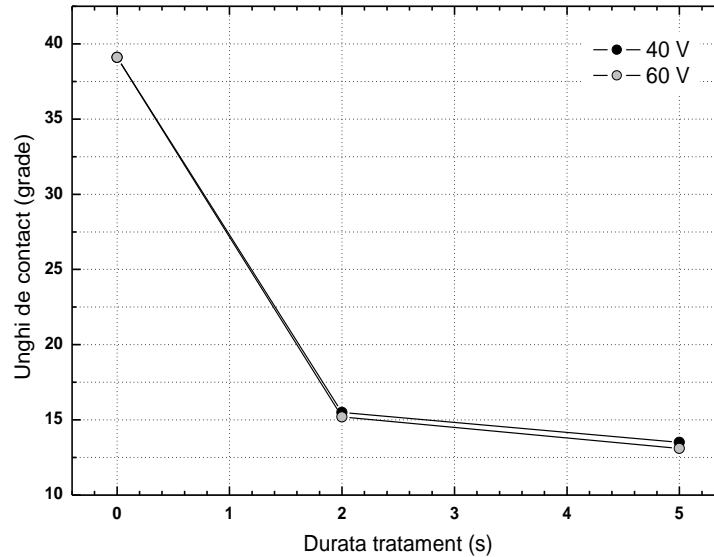


Figura 28. Valorile unghiului de contact în funcție de durata tratamentului.

Pentru a pune în evidență durabilitatea în timp a efectului de curățare al suprafeței de sticlă în plasma nontermică, s-au tratat seturi a câte 5 probe de sticlă timp de 5 s în plasmă, apoi s-a urmărit evoluția unghiurilor de contact după 3, 24, 48, 72, 96, etc. de ore după tratament. Graficul din figura 30 prezintă rezultatele testului. Barele de eroare reprezintă deviația standard a celor 5 măsurători.

După cum se poate observa, suprafața tratată “îmbătrânește” în timp (își pierde proprietățile), adică unghiul de contact începe să piardă din valoarea inițială măsurată imediat după tratament (14°) și începe să revină progresiv spre valoarea anterioară tratamentului (39°). În concluzie, se poate afirma faptul că primele trei ore după tratamentul suprafețelor de sticlă în descărcarea cu barieră dielectrică (DBD) sunt cele mai favorabile pentru prelucrarea lor în vederea utilizării ulterioare (depunere de straturi subțiri, vopsire, metalizare, grefare, lipire, etc.).

Pentru a pune în evidență randamentul superior al metodei de curățare cu plasmă nontermică a suprafețelor de sticlă, am estimat consumul energetic al instalației pentru tratarea unui m^2 de sticlă, apoi am comparat rezultatul cu valoarea obținută în cazul utilizării unei instalații de curățare cu ultrasunete (baie ultrasonică) de tip Ultrawave QS-12 [4.8], care are tot o putere de 200 W. Instalația ultrasonică oferă și opțiunea încălzirii soluției de curățare, utilizând o rezistență internă de 250 W.

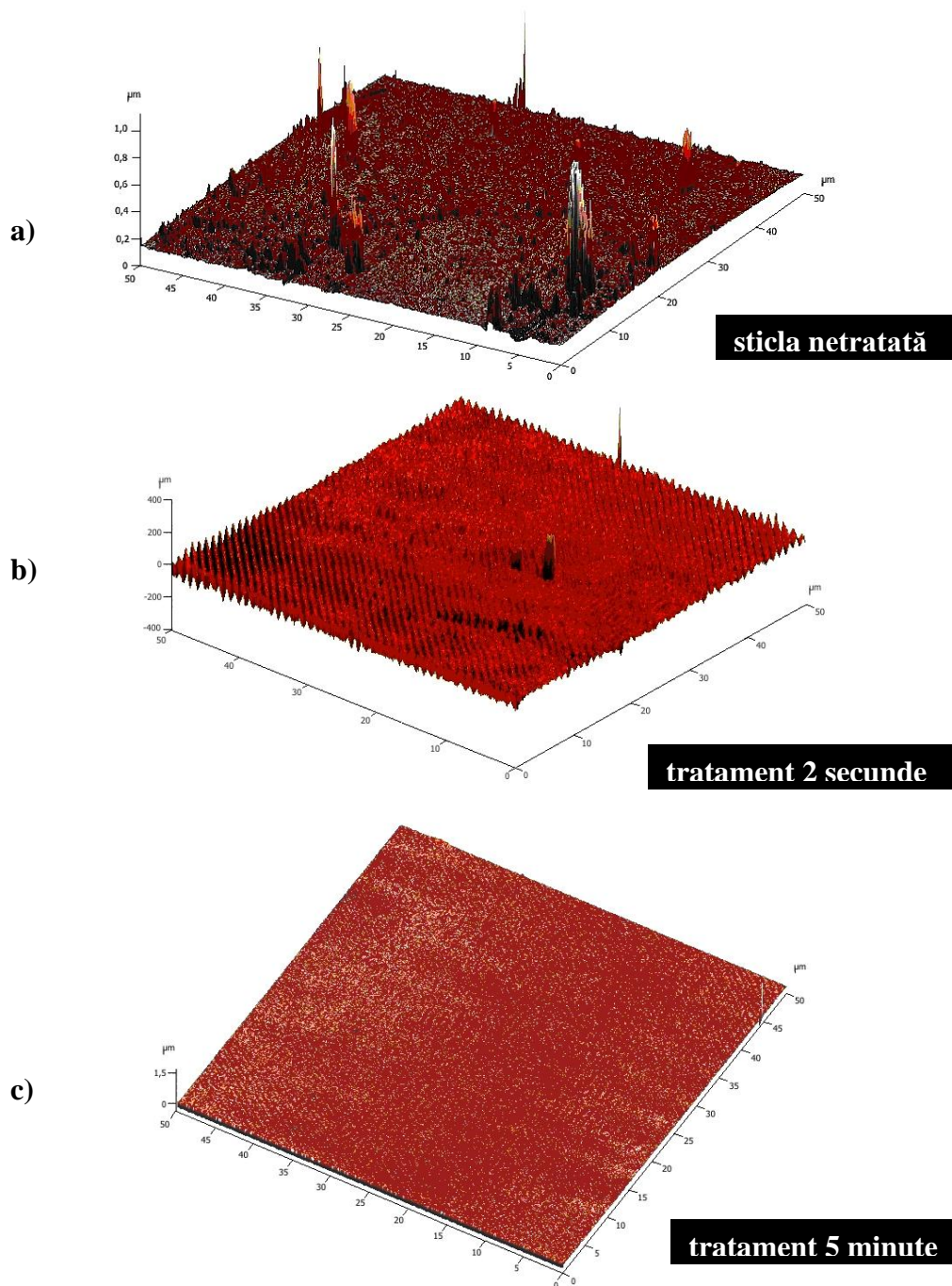


Figura 29. Imagini AFM ale suprafețelor de sticlă tratate în plasmă nontermică de înaltă frecvență: a) – sticla netratată, b) – sticla tratată 2 secunde, c) – sticla tratată 5 minute.

Procesul de curățare în baia ultrasonică durează în medie 5 minute iar când se utilizează soluția încălzită, durata de curățare se reduce la 1 minut. Rezultatele sunt prezentate în tabelul 2. Așa cum se poate vedea din datele prezentate în tabel, utilizarea metodei de curățare a suprafețelor de sticlă cu plasmă nontermică de înaltă frecvență, oferă o reducere considerabilă a timpului de tratament precum și o micșorare a consumului energetic de aproximativ **3,6 ori**.

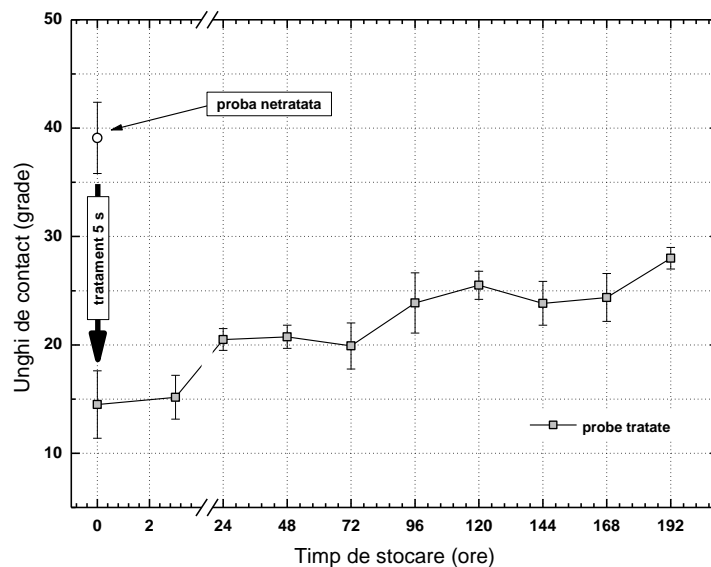


Figura 30. Variația unghiului de contact în decursul testului de durabilitate în timp a tratamentului cu plasmă.

Tabelul 2 Consumul energetic al instalației de curățare cu plasmă nontermică comparat cu cel al instalației ultrasonice de tip Ultrawave QS-12.

	Curățare cu plasmă	Curățare cu ultrasunete (Ultrawave QS-12)	Curățare cu ultrasunete + încălzire (Ultrawave QS-12)
Putere consumată, W	200 W	200 W	200 W + 250 W
Durata de curățare a unei bucăți de sticlă, s	1 (36 mm x 28 mm)	300 (245 mm x 150 mm)	60 (245 mm x 150 mm)
Durata de curățare a unui m ² de sticlă	1012 s / m ²	8086 s / m ²	1617 s / m ²
Puterea Consumată, Ws/m ²	202 * 103 Ws / m ²	1617 * 103 Ws / m ²	728 * 103 Ws / m ²

Bibliografie selectivă

- [4.1] C.D. Tudoran, „Metode de generare ale plasmelor de înaltă frecvență”. Referatul nr.1 în cadrul programului de pregătire doctorală.
- [4.2] S. Wieneke and W. Viöl, "Gas Lasers Excited by Silent discharge", Department PMF, University of Applied Sciences and Arts, von-Ossietzky-Str. 99, D-37085 Göttingen, Germany, 2000
- [4.3] Shaobo Deng, Roger Ruan, Chul Kyoon Mok, Guangwei Huang, Xiangyang Lin, Paul Chen "Inactivation of Escherichia coli on Almonds Using Nonthermal Plasma", Journal of Food Science Volume 72, Issue 2, pages M62–M66, March 2007

- [4.4] Andrej Bučeka, Tomáš Homola, Monika Aranyosiová, Dušan Veličb, Tomáš Plecenika, Josef Havelc, Pavel Sřahelc, and Anna Zahoranová, "Atmospheric pressure nonequilibrium plasma treatment of glass surface", Chem. Listy 102, s1459–s1462 (2008)
- [4.5] Sun Ja Kim, T. H. Chung, S. H. Bae, and S. H. Leem "Bacterial inactivation using atmospheric pressure single pin electrode microplasma jet with a ground ring", APPLIED PHYSICS LETTERS 94, 141502,2009
- [4.6] Raymond E. J. Sladek, Eva Stoffels, Rick Walraven, Paul J. A. Tielbeek, and Ruben A. Koolhoven, "Plasma Treatment of Dental Cavities:A Feasibility Study", IEEE TRANSACTIONS ON PLASMA SCIENCE, VOL. 32, NO. 4, AUGUST 2004
- [4.7] Abhijit Majumdar, Rajesh Kumar Singh, Gottfried J. Palm, and Rainer Hippler "Dielectric barrier discharge plasma treatment on E. coli: Influence of CH₄/N₂, O₂, N₂/O₂, N₂, and Ar gases", Journal of Applied Physics 106,084701,2009
- [4.8] Fișa de prezentare a instalației de curățare ultrasonică „Ultrawave QS-12”
<http://www.ultrawave.co.uk/products.php?id=15&cat=14&prod=73>

5. CONCLUZII, CONTRIBUȚII ORIGINALE, VALORIFICAREA REZULTATELOR, PERSPECTIVE

5.1 Concluzii generale

În urma efectuării studiilor și analizelor cuprinse în prezenta teză de doctorat, pot fi evidențiate următoarele concluzii:

1. Se pot proiecta și construi generatoare de plasmă de radiofrecvență bazate pe efectul de rezonanță al circuitelor *LC* serie, folosind exclusiv componente electronice de uz-general, accesibile publicului larg.
2. Plasma de radiofrecvență se poate amorsa și întreține cel mai ușor în heliu, în condiții de presiune atmosferică, utilizând incinte de descărcare cu barieră dielectrică (DBD), ceea ce asigură o curgere laminară a gazului plasmogen, deci implicit o descărcare omogenă și stabilă.
3. Descărcarea cu barieră dielectrică este stabilă într-o paletă largă de tensiuni de alimentare și debite ale heliului. Astfel, cu ajutorul incintei de descărcare construite, s-a reușit amorsarea descărcării pentru debite mai mari de 0,3 l/min, iar o funcționare stabilă a plasmei s-a obținut pentru debite cuprinse între 0,5 și 6 l/min.

4. Diagrama de stabilitate obținută pentru descărcarea cu barieră dielectrică (DBD) de înaltă frecvență, susținută în He la presiune atmosferică, prezintă 4 zone distincte.
5. Pentru debite mai mari de 1,5 l/min s-a observat o scădere ușoară a puterii absorbite de plasmă, datorită vitezei de curgere mai mari a gazului plasmogen în spațiul descărcării.
6. Temperatura cinetică a descărcării generate crește liniar o dată cu creșterea puterii absorbite de descărcare, atingând o valoare de aproximativ 300°C în cazul unei puteri consumate de 10 W.
7. Temperatura de vibrație a N₂ prezintă o descreștere o dată cu creșterea puterii absorbite de plasmă, pentru un debit constant de He. Fenomenul se produce datorită disocierii progresive a moleculelor de azot o dată cu creșterea puterii absorbite.
8. În spectrul caracteristic de emisie al descărcării cu barieră dielectrică generate am observat prezența liniilor de emisie ale speciilor moleculare active (NO, OH, N₂⁺, O), fapt important din punctul de vedere al aplicațiilor acestui tip de plasmă.
9. Volumul descărcării cu barieră dielectrică are un comportament rezistiv.
10. Din punct de vedere electric, incinta de tratament împreună cu plasma se poate considera ca fiind un circuit RC serie format din capacitățile reprezentate de plăcile plamei și cea a electrozilor acoperiți cu material dielectric, conectate în serie cu rezistența R, reprezentată de volumul descărcării.
11. Metoda de sinterizare a materialelor metalice sub formă de pulbere în plasmă de microunde, oferă o serie de avantaje față de procesul tradițional de sinterizare în cuptor: reducerea consumului energetic și al timpului, duritatea superioară a suprafețelor probelor obținute prin sinterizare în plasmă precum și structură mai omogenă.
12. În urma studiilor de sinterizare efectuate, s-a ajuns la concluzia că plasma de hidrogen furnizează cea mai ridicată temperatură, pentru o putere consumată dată.
13. Dintre metalele studiate, cea mai omogenă structură s-a obținut în cazul probelor de cobalt, cupru și nichel.
14. Descărcarea cu barieră dielectrică la presiune atmosferică, generată în heliu, se poate utiliza cu succes pentru dezinfectarea și decontaminarea suprafețelor ce conțin biofilme de *E.Coli*.
15. Timpul decimal pentru o putere absorbită de 8 este în jur de 9 – 10 s, iar distrugerea completă a biofilmelor s-a obținut după un tratament în plasmă cu o durată de 60 s.
16. Din punctul de vedere al performanței de sterilizare, descărcarea cu barieră dielectrică este comparabilă cu sistemele bazate pe efectul radiației UV.

17. Suprafețele de sticlă se pot curăța eficient și rapid în plasma nontermică de înaltă frecvență. Cu ajutorul instalației proiectate și construite, s-a obținut curățarea unor probe de sticlă după o expunere la plasmă cu o durată de numai 2 s.
18. Utilizarea metodei de curățare a suprafețelor de sticlă cu plasmă, oferă o reducere considerabilă a consumului energetic. În comparație cu metoda ultrasonică de curățare, tratarea în plasmă oferă o reducere a consumului energetic de aproximativ 3,6 ori.
19. Metoda de curățare cu plasmă oferă de asemenea și avantajul eliminării necesității de a folosi solvenți organici volatili în procesul de curățare.
20. Studiile de durabilitate a efectului plasmă în timp au relevat o pierdere progresivă a proprietăților hidrofile a suprafețelor de sticlă după un timp de aproximativ 192 de ore de la tratament. Din acest motiv, s-a ajuns la concluzia că orice prelucrare ulterioară a suprafețelor de sticlă trebuie să aibă loc în primele 3 ore după expunerea în plasmă.

5.2 Contribuții originale

Teza de față este structurată în trei mari părți: generarea plasmelor de înaltă frecvență, caracterizarea plasmelor de înaltă frecvență și aplicații ale plasmelor de înaltă frecvență. În fiecare dintre acestea sunt prezentate contribuțiile originale rezultate în urma cercetării efectuate. Acestea pot fi sintetizate după cum urmează:

1. concepția, proiectarea CAD, realizarea practică (hardware) la stadiul de prototip a generatoarelor de plasmă de radiofrecvență „Plas-01” și „Plas-02”.
2. rezolvarea problemei comenzii etajului de putere în cazul generatorului „PLAS-02” bazat pe un circuit inverter de tip half-bridge: datorită particularităților de funcționare a generatorului de plasmă (tensiuni înalte și curenți comutați la frecvențe de ordinul MHz-ilor) a fost necesară introducerea unei tehnici noi de separare a etajelor de putere de etajele de comandă prin utilizarea unor componente optocuploare rapide, utilizate în tehnica comunicațiilor pe fibră optică.
3. utilizarea efectelor de rezonanță ale bobinelor de tip Tesla pentru generarea tensiunilor ridicate necesare pentru amorsarea și întreținerea plasmelor în condiții de presiune atmosferică în diferite configurații (geometrii diferite ale incintelor de descărcare).
4. proiectarea și realizarea circuitului de protecție al instalației „PLAS-02” care, datorită regimului de alimentare și funcționare a generatorului (alimentare cu tensiune simetrică), urmărește în timp real valorile tensiunii de ieșire și a curentului de sarcină al inverterului în ambele

semiperioade ale semnalului de înaltă frecvență, circuitul fiind bazat pe utilizarea unor comparatoare ultra-rapide.

5. posibilitatea utilizării generatoarelor de plasmă realizate la diverse frecvențe, în funcție de sarcina electrică și geometria incintelor de tratament.
6. folosirea plasmelor de microunde la sinterizarea pulberilor metalice.
7. realizarea unei diagrame de funcționare a descărcării cu barieră dielectrică generată, diagramă numită „diagramă de stabilitate”. Această diagramă prezintă grafic regimurile de funcționare ale descărcării în funcție de factorii fizici: tensiune, putere de intrare, debitul gazului plasmogen. Sunt prezentate condițiile de amorsare precum și dezvoltarea descărcării în timp și în funcție de variația parametrilor amintiți.
8. diagnosticarea plasmelor obținute cu generatoarele proiectate și realizate.
9. testarea descărcărilor cu barieră dielectrică obținute cu generatoarele proiectate și realizate la inactivarea bacteriilor *E.Coli* și curățarea suprafețelor de sticlă.

5.3 Articole publicate sau în curs de publicare

1. **C.D. Tudoran**, Simplified portable 4 MHz RF plasma demonstration unit., IOP Publishing, Journal of Physics, Conference series nr. 182/2009, doi:10.1088/1742-6596/182/1/012034
2. **C.D. Tudoran**, High frequency portable plasma generator unit for surface treatment experiments, Romanian Journal of Physics, volum. 56/2011, pag. 103
3. **C.D. Tudoran**, V. Surducan, A. Simon, M.A. Papiu, O.E. Dinu, S.D. Anghel, High frequency inverter based atmospheric pressure plasma treatment system, Romanian Journal of Physics – în curs de publicare.
4. A. Simon, O.E. Dinu, M.A. Papiu, **C.D. Tudoran**, J.Papp, S.D. Anghel, Atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma obtained in flowing Helium at 1.74 MHz frequency, Journal of Electrostatics – în curs de publicare.
5. **C.D. Tudoran**, V. Surducan, S.D. Anghel, High frequency atmospheric cold plasma treatment system for materials surface processing, American Institute of Physics – în curs de publicare.
6. A. Simon, O.E. Dinu, M.A. Papiu, **C.D. Tudoran**, S.D. Anghel, Ageing behaviour of DBD treated glass surface, Romanian Journal of Physics – în curs de publicare.

5.4 Participări la conferințe internaționale

1. Processes in Isotopes and Molecules, 29 Sept – 01 Oct 2009, Cluj-Napoca, România – poster, **C.D. Tudoran**, „Simplified portable 4 MHz RF plasma demonstration unit”.
2. International Conference on Plasma Physics and Applications, 1 – 4 Iulie 2010, Iași, România – poster, **C.D. Tudoran**, „High frequency portable plasma generator unit for surface treatment experiments”.
3. International Balkan Workshop on Applied Physics, 6 – 8 Iulie 2011, Constanța, Romania, - poster, **C.D. Tudoran**, V. Surducă, A. Simon, M.A. Papiu, O.E. Dinu, S.D. Anghel „High frequency inverter based atmospheric pressure plasma treatment system”.
4. Processes in Isotopes and Molecules, 29 Sept – 01 Oct 2011, Cluj-Napoca, România – poster. – **C.D. Tudoran**, V. Surducă, S.D. Anghel, „High frequency atmospheric cold plasma treatment system for materials surface processing”.

5.5 Perspective

Teza propune ca obiective de viitor rezolvarea unor probleme practice privind îmbunătățirea transferului energiei de înaltă frecvență spre plasmă, realizarea unor geometrii optime ale incintelor de tratament precum și studiul efectelor unor factori fizici (câmp magnetic extern static/variabil, amestecuri speciale de gaze, particule neutre pulverizate în plasmă, etc.) asupra comportării plasmelor non-termice și efectelor acestora asupra diverselor materiale. Un element de noutate din perspectiva aparaturii științifice de laborator cu aplicații în fizica suprafețelor este facilitatea generatoarelor de plasmă realizate de a permite tratarea probelor fără utilizarea unor incinte speciale de tratament prin folosirea unor puteri de ieșire și debite ale gazului plasmogen controlate fin.

Mulțumiri

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite tuturor celor care, direct sau indirect, prin sugestiile oferite au contribuit la șlefuirea acestui demers științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Pe tot parcursul perioadei studiilor universitare și post universitare am beneficiat de sprijinul permanent al domnului Profesor Dr. Sorin Dan Anghel, conducătorul științific al tezei mele de doctorat, căruia îi aduc, pe această cale, cele mai sincere mulțumiri pentru îndrumarea activității mele științifice și pentru exigența manifestată față de lucrare.

Mulțumesc domnului Conferențiar Dr. Simon Alpár, care cu generozitate, răbdare și profesionalism, a încurajat permanent conținutul științific al cercetării mele. Mulțumesc și pentru sugestiile și ideile oferite, idei ce mi-au fost de un real folos în elaborarea acestei teze.

Mulțumesc domnilor ingineri Vasile și Emanoil Surducan de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare de Tehnologii Izotopice și Moleculare (*I.N.C.D.T.I.M* Cluj – Napoca) pentru sprijinul acordat în cadrul proiectării și construcției generatoarelor de plasmă de radiofrecvență.

Mulțumesc doamnei Dr. Judit Papp de la Facultatea de Biologie și Geologie din Cluj pentru ajutorul acordat în cadrul experimentelor de sterilizare cu plasmă. De asemenea doresc sa mulțumesc colegelor mele, Mihaela Papiu și Otilia Dinu pentru ajutorul și sprijinul acordat în cadrul experimentelor cu plasmă nontermică efectuate.

Mulțumesc domnului Dr. Dennis P. Dowling și colegului Drd. Aidan Breen de la University College din Dublin, laboratorul de ingineria suprafețelor pentru sprijinul acordat în cadrul experimentelor de sinterizare a pulberilor metalice în plasmă de microunde.

De asemenea doresc să mulțumesc colegilor Dr. Diana Bogdan și Drd. Cozar Bogdan de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare de Tehnologii Izotopice și Moleculare (*I.N.C.D.T.I.M* Cluj – Napoca) pentru ajutorul acordat în cadrul studierii proprietăților suprafețelor materialelor tratate în plasmă prin tehnica AFM.