

SUPERHIDROFILNOST PLAZEMSKO OBDELANIH MATERIALOV

Kristina Eleršič

Doktorska disertacija
Mednarodna podiplomska šola Jožefa Stefana
Ljubljana, Slovenija, januar 2011

Komisija za oceno doktorske disertacije:

Doc. dr. Alenka Vesel, predsednica, IJS, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

Doc. dr. Janez Kovač, IJS, Jamova 39, Ljubljana, Slovenija

Prof. dr. Karin Stana - Kleinschek, UM FS, Smetanova 17, Maribor, Slovenija

MEDNARODNA PODIPLOMSKA ŠOLA JOŽEFA STEFANA
JOŽEF STEFAN INTERNATIONAL POSTGRADUATE SCHOOL



Kristina Eleršič

SUPERHIDROFILNOST PLAZEMSKO OBDELANIH MATERIALOV

Doktorska disertacija

SUPERHYDROPHILITY OF PLASMA TREATED MATERIALS

Doctoral Dissertation

Mentor: prof. dr. Miran Mozetič

Somentor: doc. dr. Uroš Cvelbar

Ljubljana, Slovenija, marec 2012

Kazalo

Povzetek	VII
Abstract	IX
Seznam kratic	XI
1 Uvod	1
1.1 Ogljik in grafitni materiali	1
1.2 Superhidrofilnost.....	3
1.2.1 Odkritje pojava superhidrofilnosti na titanovem dioksidu	4
1.2.2 Superhidrofilni materiali	5
1.2.3 Kemijski postopki sinteze.....	6
1.2.4 Plazemsko povzročena superhidrofilnost	7
1.2.5 Hidrofobna obnovljivost ali staranje	10
1.2.6 Biološke aplikacije	10
1.2.7 Kako pridemo do pojava superhidrofilnosti?	10
1.2.8 Teorija kisikovih vrzeli.....	13
1.2.9 Teorija prostih vezi.....	14
1.2.10 Superhidrofilni nanomateriali brez indukcije z UV sevanjem.....	14
1.3 Superhidrofilnost na grafitnih materialih	15
2 Namen dela	19
3 Materiali in metode	21
3.1 Materiali	22
3.1.1 HOPG	22
3.1.2 Grafitna folija	22
3.1.3 Kompozit	22
3.2 Metode.....	24
3.2.1 Plazemska obdelava.....	24
3.2.2 Optična emisijska spektroskopija (OES).....	25
3.2.3 Merjenje kontaktnih kotov	26
3.2.4 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)	26
3.2.5 Laserska Ramanska spektroskopija (LRS)	28
3.2.6 Mikroskopija na atomsko silo (AFM)	30
3.2.7 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)	31
3.2.8 Energijsko disperzijski spektrometer (EDS)	32
3.2.9 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM).....	32
4 Rezultati	35
4.1 HOPG v plazmi	37
4.2 HOPG v porazelektritveni komori	44

4.3 Grafitna folija v plazmi.....	47
4.4 Grafitna folija v porazelektritveni komori.....	53
4.5 Kompozit v plazmi.....	56
4.6 Kompozit v porazelektritveni komori.....	64
4.7 Hitrosti jedkanja materialov.....	67
4.8 Vpliv temperature.....	68
5 Razprava.....	71
6 Zaključki.....	99
7 Zahvale.....	101
8 Literatura in viri.....	103
Kazalo slik.....	111
Kazalo tabel.....	115
Priloge.....	117

Povzetek

Doktorska disertacija opisuje pojav superhidrofilnosti na treh vrstah ogljikovih materialov: visoko orientiranem pirolitičnem grafitu (HOPG), grafitni foliji in kompozitu grafita in polimera. Za doseganje tega sicer izredno nenavadnega stanja površine zmerno hidrofobnih materialov smo uporabili obdelavo z reaktivno kisikovo plazmo. Plazmo smo ustvarili v stekleni razelektritveni komori znotraj tuljave, ki je bila priklopljena na radiofrekvenčni generator z nazivno močjo do 1000 W, ki deluje pri frekvenci 13,56 MHz. Plazemske parametre smo ocenili s katalitično sondo in optično emisijsko spektroskopijo (OES). Pri moči okoli 500 W razelektritev doseže optimalno induktivno sklopitev, kar pomeni, da se prosti elektroni pospešujejo v induciranim električnem polju, ki je posledica oscilirajočega magnetnega polja znotraj tuljave. Zaradi precejšnje gostote nabitih delcev in zelo majhne verjetnosti za heterogeno površinsko rekombinacijo nevtralnih kisikovih atomov dosežjo stopnje disociiranosti vrednosti, ki so blizu 100 %. Tovrstno stanje plina je termodinamsko izredno neravnovesno, saj ostane kinetična temperatura plina pod 1000 K. Plazma s temi karakteristikami predstavlja bogat izvir različnih kemijsko aktivnih delcev, med katere poleg ioniziranih stanj sodijo tudi nevtralni kisikovi atomi v osnovnem stanju in v metastabilnih stanjih z visoko ekscitacijsko energijo.

Vzorke smo obdelovali pri konstantni moči radiofrekvenčnega generatorja 700 W in različnih tlakih kisika med 1 Pa in 50 Pa. Vzorke smo izpostavili delovanju plazme za različne čase do 500 s. Nekatero vzorce smo obdelovali v središču plazme, ostale pa v bližnjem porazelektritvenem delu, kjer postane gostota nabitih delcev zanemarljivo majhna, gostota ostalih pa je podobna tisti znotraj plazme. Eksperimentalni sistem v porazelektritvenem delu omogoča merjenje temperature vzorcev z infrardečim pirometrom. Po opravljenih obdelavah smo vzorce analizirali z naslednjimi tehnikami: z merjenjem kontaktnega kota omočljivosti, z mikroskopom na atomsko silo (AFM), vrstičnim in presevnim elektronskim mikroskopom (SEM in TEM), lasersko Ramansko in rentgensko fotoelektronsko spektroskopijo (LRS in XPS) ter energijsko disperzijskim spektrometrom (EDS).

Da bi izključili možnosti doseganja nekaterih učinkov na površini obdelovancev zgolj s termično obdelavo, smo vzorce vseh treh materialov namestili v komoro s kontrolirano povišano temperaturo in merili nekatere njihove lastnosti. Izkazalo se je, da sama termična obdelava praktično ne spremeni nobenih lastnosti HOPG-ja in folije, medtem ko se masa kompozita s povišano temperaturo izrazito manjša, kar smo pripisali termični dekompoziciji in izparevanju polimera v kompozitu. Površinske lastnosti, kot so hidrofilnost in morfologija, so ostale nespremenjene po termični obdelavi do temperature 700 °C.

Površinsko energijo obdelanih vzorcev smo določili preko merjenja kontaktnega kota vodne kapljice. Pri tem smo opazili različno obnašanje različnih obdelovancev. Kontaktni kot na površini HOPG-ja med plazemsko obdelavo v nekaj sekundah hitro pade, potem pa prične naraščati, doseže ekstrem pri okoli petih sekundah, nato ponovno pade do okoli 22°, s podaljšanim časom obdelave pa monotono narašča. Pojav prvega minimuma smo pojasnili zgolj z funkcionalizacijo površine, medtem ko smo drugi minimum pripisali kombinaciji povečane hrapavosti vzorcev in obstoja funkcionalnih skupin. Povečana

hrapavost je posledica spontanega nastanka urejenih nanostožcev, kar smo ugotovili tako z SEM kot tudi z preiskavami AFM. Podaljšana obdelava povzroči močan porast temperature vzorcev, kar vodi k eliminaciji nanostožcev in tudi k spontanemu razpadu funkcionalnih skupin, zaradi česar kontaktni kot vodne kapljice po okoli 40 s obdelave doseže vrednost, ki je značilna za neobdelan vzorec. Za tovrstni material smo torej ugotovili, da s plazmo, ki ima zgoraj navedene karakteristike, ni mogoče doseči stopnje superhidrofilnosti. Popolnoma drugačne rezultate smo dobili v porazelektritvenem delu, kjer se vzorci tudi po več 100 s obdelave ne ogrejejo preko 300 °C. Na teh vzorcih smo opazili nano stožce tudi pri podaljšani obdelavi, prav tako pa smo opazili pojav superhidrofilnosti pri časih obdelave, večjih od 100 s. Zmerna temperatura vzorcev ob hkratni prisotnosti plazemskih radikalov torej omogoča obstoj funkcionalnih skupin in nanohrapavosti, kar je pogoj za superhidrofilnost materiala.

Tudi v primeru grafitne folije smo opazili podobno obnašanje kontaktnega kota vodne kapljice, vendar pa je kot po podaljšani obdelavi vselej padel na nemerljivo majhno vrednost. Pojav superhidrofilnosti je odvisen od tlaka kisika v eksperimentalnem reaktorju, pri čemer superhidrofilnost najhitreje dosežemo pri višjem tlaku. Vzorci ohranijo superhidrofilnost tudi po enotedenskem staranju na zračni atmosferi. Analiza sestave vzorcev z metodo XPS je pokazala porast vsebnosti kisika za več kot velikostni red. Obenem smo opazili tudi merljive količine mikroelementov, ki so v prvotnem materialu prisotni v izredno majhnih količinah. Pojav smo pripisali selektivnosti plazemskega jedkanja: kisikovi delci reagirajo z ogljikovimi atomi, tako da se material jedka, medtem ko na površini ostanejo nečistoče, predvsem silicij in fosfor, ki jih s tovrstno plazmo ni moč odstraniti. Pojav superhidrofilnosti na grafitni foliji smo opazili tudi v porazelektritvenem delu, vendar je hitrost nastanka tovrstnega stanja zmanjšana. Folija, obdelana v porazelektritvenem delu, prav tako ohrani superhidrofilne lastnosti tudi po enotedenskem staranju materiala na atmosferskem tlaku. Rezultati meritev z OES so pokazali pomembno razliko med HOPG-jem in grafitno folijo. Če za HOPG velja, da je prisotnost vodika v plazmi opazna zgolj v prvi sekundi obdelave, pa v primeru grafitne folije opazimo izredno močan ekstrem v sevalnem prehodu H_{α} v odvisnosti od časa obdelave. Ekstrem smo pripisali precejšnji vsebnosti zračne vlage v foliji, kar je posledica slabe urejenosti materiala.

Prav tako smo v plazmi obdelovali kompozitni material, sestavljen iz grafitnih zrn, s primesmi polimera. V tem primeru s kontaktnim kotom vodne kapljice opazimo hiter pojav superhidrofilnosti že po nekaj sekundah obdelave. Pojav je še posebej izrazit pri povišanem tlaku. Pri podaljšanem času obdelave ne opazimo maksimuma pri kontaktnem kotu, ampak le-ta monotonno narašča in lahko doseže vrednosti, ki so višje od izhodiščnih vrednosti za ta material. Tovrstno obnašanje kompozita smo razložili s povečano difuzijo polimera iz osnovnega materiala na površino, kjer tvori tanko plast, ki je hidrofobna. Za razliko od ostalih dveh vrst materiala smo pri kompozitu opazili zelo močno izraženo staranje vzorcev po plazemski obdelavi. Glede na dejstvo, da opazimo superhidrofilnost pri zelo kratkih časih obdelave, ko jedkanje še ni posebej izrazito, lahko sklepamo, da je tovrstno izrazito staranje posledica spontanega razpada s kisikom bogatih funkcionalnih skupin, ki nastanejo po kratkotrajni plazemski obdelavi na površini polimera. V porazelektritveni komori na kompozitu tudi pri najrazličnejših razelektritvenih parametrih nismo opazili pojava superhidrofilnosti, ampak je kontaktni kot vodne kapljice sprva padel na okoli 40°, s podaljšano obdelavo pa se praktično ni spreminjal.

Abstract

In this doctoral thesis, we present the superhydrophilic effect on surfaces of three different materials, i.e. highly oriented pyrolytic graphite, graphite foil and graphite grain in polymer composite. In order to induce this complicated effect on the surface we used reactive oxygen plasma treatment. The plasma was created in glass chamber using an inductively coupled radiofrequency generator operating at 13.56 MHz, in pure oxygen. Plasma parameters were evaluated by means of catalytic probes and optical emission spectroscopy (OES). At the generator output power of 500 W, the discharge reaches its optimal inductively coupled capacity which means that free electrons are accelerated in the induced electric field. The degree of dissociation in the plasma can reach up to 100 % because of the large density of charged particles and very low probability for heterogeneous surface recombination of neutral oxygen atoms on the surface of our plasma chamber. The plasma in our system is thermodynamically non-equilibrium as the temperature of electrons is significantly higher than the temperature of other plasma species. Plasmas with such characteristics are very efficient sources of chemically active species like ionized atoms, ground state neutral oxygen atoms and metastable states with high excitation energies.

The samples were subject to plasma treatment at the constant generator output power of 700 W, and at source gas pressures ranging from 1 Pa to 50 Pa. The treatments lasted from 1 s to 500 s. Some of the samples were treated in the plasma chamber and some were treated in the early plasma afterglow, where the density of ionized species is negligible and the density of atoms is similar to that in plasma chamber. Our experimental setup allows measuring the temperature of the sample surfaces by means of an infrared pyrometer. After treatment in the plasma or its afterglow, the samples were analysed using several techniques, such as: contact angle measurements, atomic force microscopy (AFM), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM), laser Raman and X-ray photoelectron spectroscopy (LRS and XPS) or energy dispersive spectrometry (EDS).

To eliminate the process of heating as the cause of observed changes in the samples, we exposed samples of all three materials to high temperatures in a controlled heating chamber. We have found that the increased temperature alone does not change any properties of the HOPG and the graphite foil, whereas the mass of the graphite-polymer composite was significantly decreased. We attribute this to thermal degradation and evaporation of the polymer matrix. Surface properties, such as hydrophilicity and morphology remained unchanged in samples exposed to temperatures up to 700 °C.

The surface energy of the plasma treated samples was observed by means of water contact angle measurements. Using this method, we found different types of behaviour in different sample materials. The contact angle of the HOPG rapidly decreases and reaches a minimum of 48° at samples treated for 3 seconds. At longer treatment times, it increases until it reaches a maximum at 5 seconds. Then, it decreases again until it reaches its second minimum of 22° at 30 seconds. After that, it continues to increase with longer treatment times. We attribute the first minimum exclusively to functionalisation of the surface, whereas the second minimum is a consequence of the combined effect of an

increase in the surface roughness and the presence of functional groups. The increased surface roughness is caused by spontaneous growth of oriented nano-cones, which has been confirmed both by SEM and AFM analyses. Increasing the plasma treatment time leads to an increase of the sample temperature, which in turn causes the elimination of the nano-cones as well as the spontaneous decomposition of the functional groups. For that reason, samples treated for around 40 s exhibit the same contact angle as untreated samples. The results obtained in the afterglow chamber, where the temperature of the processed samples never exceeded 300 °C, were completely different. Nano-cones were found on surfaces of samples that were treated for longer times. We have also observed the effect of superhydrophilicity at samples treated for several hundreds of seconds. The moderate temperature of the samples and a simultaneous presence of plasma radical therefore allows for the appearance of functional groups and nano-roughness, which in turn causes the superhydrophilicity of the material.

In the case of the graphite foil, we have observed a similar behaviour of the water drop contact angle as in the case of the HOPG, with the difference that at large treatment times, the contact angle dropped below our level of detection. The appearance of superhydrophilicity depends on the oxygen pressure in the experimental reactor, where the effect was most easily obtained at higher pressures. The samples retain their hydrophilicity even after being exposed to the ambient atmosphere for a period of one week. Analyses by XPS showed an increase of the oxygen concentration on the sample surfaces by more than an order of magnitude. We have also observed measurable concentrations of microelements which are present in un-measurable concentrations in the untreated material. We attribute this phenomenon to selective plasma etching: oxygen particles from the plasma react with carbon atoms so that the majority of the material is eroded, whereas impurities such as silicon and phosphorus, which can't be removed by oxygen plasma, remain on the surface. The appearance of superhydrophilicity was observed also in samples treated in the afterglow chamber; however the rate of appearance of this state is lower. Graphite foil treated in the afterglow chamber also retains its superhydrophilicity after being exposed to ambient atmosphere for one week. Results of the OES measurements revealed an important difference between the HOPG and the graphite foil: in the case of HOPG processing, hydrogen was present in the plasma only for the first second of the process, whereas during processing of the graphite foil, we observed a well pronounced spike in the intensity of the H_{α} line, appearing at approximately 3 seconds into the treatment. We attribute the appearance of the extreme to a considerable content of water vapours in the foil, which is a consequence of poor orientation of the material.

In the case of samples of graphite-polymer composite, we also observe the appearance of superhydrophilicity even after a few seconds of plasma treatment. The phenomenon is especially well observable at higher pressures of oxygen in the reactor. Increasing the treatment time does not produce a local maximum in the contact angle. The contact angle monotonously increases with the treatment time and can even exceed the initial values of an untreated sample. We attribute this behaviour to the diffusion of the polymer from the bulk to the surface, where it forms a thin hydrophobic layer. The graphite-polymer composite samples did not retain their superhydrophilicity after one week exposure to ambient atmosphere. Because the appearance of superhydrophilicity was observed at samples which were subject to very short plasma treatments, where erosion does not become an important effect, we assume that the observed aging of the samples exposed to ambient atmosphere is a consequence of the spontaneous decomposition of oxygen-rich functional groups which are formed on the polymer surface during the short plasma treatment. Superhydrophilicity was not observed on composite samples treated in the afterglow chamber, regardless of the discharge parameters. The water drop contact angle initially dropped to around 40° and remained constant regardless of treatment time.

Seznam kratic

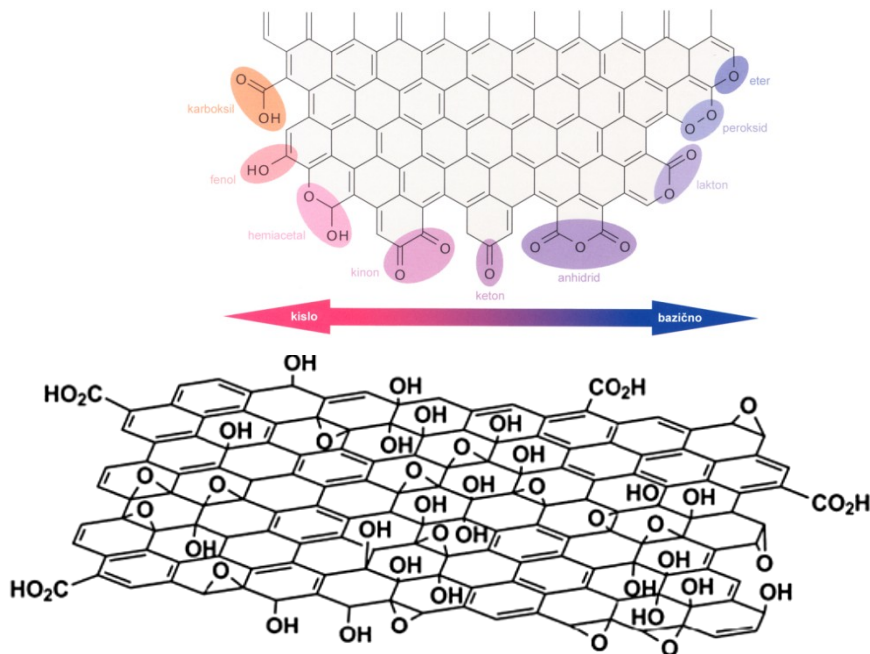
AFM	=	mikroskop na atomsko silo
AIL	=	kristalizacija inducirana z aluminijem
CVD	=	kemijsko nanašanje iz parne faze
EDS	=	energijsko disperzijski spektrometer
EM	=	elektromagnetno
FFM	=	mikroskop na frikcijsko silo
HOPG	=	visoko orientiran pirolitični grafit
IR	=	infrardeče
LPD	=	nanosi iz tekoče faze
LRS	=	laserska Ramanska spektroskopija
OES	=	optična emisijska spektroskopija
PCD	=	peroksitadni kompleksni depoziti
PDMS	=	polidimetil siloksan
p.e.	=	poljubne enote
PEG	=	polietilen glikol
PMMA	=	polimetil metakrilat
PPS	=	polifenil sulfid
PVD	=	fizikalno nanašanje iz parne faze
RF	=	radiofrekvenca
SEM	=	vrstični elektronski mikroskop
STM	=	tunelski mikroskop
TEM	=	transmisijski elektronski mikroskop
UV	=	ultravijolični
XPS	=	rentgenska fotoelektronska spektroskopija
XRD	=	rentgenska praškovna difrakcija

1 Uvod

Superhidrofilnost je pojav, pri katerem se kapljica vode razporedi po površini do monoplasti. Odkrili so ga na Japonskem pri fotokatalizi titanovega dioksida, o čemer pišemo v uvodnem delu tega doktorata. Kasneje so ga lahko dosegli na različnih polimernih materialih z mokrimi kemijskimi postopki. V našem laboratoriju smo se odločili, da bomo poskušali s pomočjo plazemske obdelave doseči efekt superhidrofilnosti na grafitnih materialih s pomočjo reaktivne kisikove plazme.

1.1 Ogljik in grafitni materiali

Ogljik spada v IV. skupino periodnega sistema z vrstnim številom 6 in relativno atomsko maso 12,0115. Navidez nenavadno dejstvo je, da ogljik tvori ogromno število ogljikovih spojin z vodikom, ki jih preučuje organska kemija. Poznanih je približno 5 milijonov spojin z ogljikom in okoli 300 tisoč spojin brez ogljika. Eden od ključnih vzrokov za tako veliko število je, da se atomi ogljika lahko povezujejo med seboj. Pri tem je zaradi štirih σ -vezi, ki jih daje ogljikov atom, možna povezava v verige (tudi razvejane), v plasti ali v tridimenzionalne tvorbe. Glavni vzrok za težnjo po medsebojnem povezovanju ogljikovih atomov je zelo velika energija vezi C–C, in sicer 346,9 kJ/mol [1]. Za ogljikov atom je značilna tetraedrična razporeditev vezi, kjer je prisotna sp^3 hibridizacija (na primer diamant, CH_4 , C_2H_6 , CCl_4), planarna razporeditev z sp^2 hibridizacijo (na primer grafit, C_2CO_3 , C_2H_4) in linearna razporeditev s Sp hibridizacijo (na primer CO_2 , C_2H_2). Sp^3 hibridizacija je značilna za diamant, ki velja za enega najtrših materialov in je neprevoden. Sp^2 hibridizacija C-atomov pa je značilna za grafitne strukture [2]. To pomeni, da se je razporeditev in vezava C-atomov spremenila. Pri takšni vezavi nastane sp^2 konfiguracija in ogljik je vezan planarno, prisotne pa so π_{p-p} vezi. Materiali grafita so mehkejši in dobri prevodniki za elektrone. Efekt, da se pojavijo sp^3 hibridizirani C-atom na površini materiala, lahko tolmačimo s nastankom prostih skupin, ki se nahajajo na koncih grafitnih plasti [3]. Le-te se lahko končajo z različnimi skupinami, kot so karboksilna skupina, fenolna skupina, laktonske skupine, eterske skupine ... (slika 1). Skupine so odvisne od stabilnosti medija, v katerem se material nahaja [4]. Glede na odvisnost od pH je predstavljena naslednja shema skupin na grafitnem materialu: Pri grafitni foliji, kjer so plasti grafita naključno razporejene, naj bi bil plazemski efekt zelo izražen, ker naj bi lažje vodilo do oksidacije in vzpostavitve sp^3 hibridiziranega ogljika. Razlog za to tiči v sami naravi ogljikovega atoma. Elektronska konfiguracija ogljika v osnovnem stanju je $1s^2 2s^2 2p^2$. Pri tem ima v osnovnem stanju 4-valenčne elektrone, 2 v 2s in 2 v 2p orbitalah, elektroni iz zapolnjene s orbitale pa se ne morejo vezati. Od valenčnih sta dva elektrona že sparjena v 2s orbitali, medtem ko sta dva elektrona nesparjena v 2p orbitali in zlahka tvorita vezi. Ker pa se energija ob tvorjenju vezi sprošča, je za ogljik favorizirano tvorjenje stanja z največjim možnim številom vezi, zato se ogljik vzpostavi v vzbujeno stanje. Pri tem se elektron iz nižje 2s orbitale prestavi v 2p in pri tem tvori elektronsko konfiguracijo $1s^2 2s^1 2p^3$. Pri interakciji ogljika z vodikom ali drugim ogljikovimi atomi se tvorijo štiri ekvivalentne sp^3 orbitale, katerih naboj je razporejen enakomerno v tetraedrični razporeditvi. Iz takšnega vzbujenega stanja zlahka tvori sp^3 hibridizacijo in tvori tetraedrično razporeditev, ki je značilna za diamant in metan. Drugačni pogoji pa lahko tvorijo iz 2s in 2p orbital tri sp^2 orbitale, katere



Slika 1: Različne skupine, ki se lahko nahajajo na koncih grafitnih plasti (povzeto po [3, 4]).

porazdelitev naboja tvorijo tri plenarno razporejene orbitale in orbitala p. Le-ta tvori šibke van der Waalove vezi med plastmi grafita. Pri diamantu vsi zunanji elektroni sodelujejo v vezeh, zato ne reagira s svetlobo, je transparenten in ne prevaja elektronov, medtem ko ima grafit tri sp^2 orbitalne elektrone, ki sodelujejo pri vezi, preostali elektron pa je šibko vezan v metalno strukturo, kar naredi grafit dober prevodnik.

Poleg že omenjenih alotropov ogljika, kot sta grafit in diamant, poznamo tudi fullerene, ogljikove nanocevke in ogljikovo peno [5, 6]. Poznamo tudi več vrst grafitnih materialov, kot so amorfni ogljik, steklasti ogljik, grafit v obliki vlaken, saje ali aktiviran ogljik. Umetno lahko sintetiziramo grafit iz koksa, pomešanega s katransko smolo, in ga segrejemo na neoksidirajoči atmosferi na 1000 °C. Pri tem dobimo amorfni ogljik, ki ga nato grafitiziramo s segrevanjem na temperaturi 2500 °C – 3000 °C. Urejenost grafitnih plasti je odvisna od končne temperature segrevanja. Pirolitične grafite pridobivamo s segrevanjem ogljikovodikov na temperaturah okoli 1200 °C. Steklasti ogljiki so črne barve in imajo steklast izgled. Pridobivajo jih s toplotno razgradnjo organskih polimerov različnih smol. Pri tem karbonizacija poteka zelo počasi, sledi pa ji počasno segrevanje do temperature okoli 1800 °C. Steklasti grafiti imajo večjo električno prevodnost in manjšo toplotno prevodnost kot grafit ter veliko odpornost na agresivne kemikalije. Industrijsko pomemben je tudi aktiviran ogljik, ki se uporablja za čiščenje odpadnih vod, čiščenje olj in različnih topil in je zelo pomemben v farmacevtski industriji. Pridelujejo ga tako, da v prvi stopnji pri 500–600 °C karbonizirajo izhodni material, kot na primer premog (antracit, bitumen, lignit), les ali kakšen drug organski material. V drugi stopnji pa poteka parna aktivacija karboniranega materiala pri 800–1100 °C. Osnovna struktura materiala se vzpostavi v prvem delu, pri aktivaciji pa se specifična površina poveča zaradi kontrolirane oksidacije ogljikovih atomov. Med procesom aktivacije se namreč tvorijo makro pore z oksidacijo šibkih točk, predvsem na robnih skupinah materiala. Običajno se uporabljajo močne kisline. Na koncu postopka se aktivirani ogljik spere z vodo in posuši. Aktivacija se lahko kontrolira s spreminjanjem razmerja med materialom in aktivacijskim reagentom in s spreminjanjem temperature v peči [5, 6].

1.2 Superhidrofilnost

Pojav superhidrofilnosti so prvič opazili na titanovem dioksidu, ki je bil izpostavljen UV svetlobi. Le-ta naj bi spremenila površino do te mere, da kapljica lahko zasede največjo možno površino. O tem pojavu govorimo pri lastnostih površine z izjemno močnimi interakcijami z vodo ali drugimi tekočinami. Pojav se meri s kontaktnim kotom tekočine s podlago; če je le-ta enak nič, govorimo o superhidrofilnih, superoleofilnih površinah. Ime pojava se seveda nanaša na vrsto tekočine, s katero merimo kot omočljivosti [7, 8].

Superhidrofilnost je obraten pojav kot superhidrofobnost, kjer pa kapljica stoji na površini in se po njej ne razlije. Pojav superhidrofobnosti je bil odkrit prej, v naravi so ga opazili na lotusovih listih. Opazili so, da vodne kapljice zdrsnejo iz površine lotusovega lista, zato se včasih ta pojav imenuje tudi Lotusov pojav. Natančna preučevanja tega pojava so pokazala, da imajo ti listi posebno zgradbo. Ta ima obliko igličastega sloja, površino pokrivajo strukture, ki imajo obliko hribčka in so visoke in široke okoli 10 μ m. Na teh igličastih strukturah se nahajajo še od nekaj nanometrov do enega mikrometra velike cevaste tvorbe iz hidrofobnega materiala. Taka površina kapljici ne ponuja nobenega dobrega oprijemališča, zato kapljica zdrsi z nje in pri tem odnese tudi druge nečistoče iz površine. Čeprav je fenomen lotusovega list znan v Aziji že preko 2000 let, sta botanika C. Neinhuis in W. Barthlott [9] šele v 70-ih letih ugotovila posebno sestavo lotusove površine. V zadnjih desetletjih se ta koncept uporablja tudi pri razvijanju materialov s hidrofobnimi lastnostmi.

Na močno hidrofobnih površinah kapljica vode skoraj lebdi. Zaradi tako velikega kontaktnega kota na takih površinah se kapljica tukaj zelo težko obdrži, saj ponavadi zdrsne že pri spremembi nagiba za 1°. Hidrofobne površine so v naravi zelo razširjene in materiale s takimi lastnostmi tudi umetno izdelujejo. Hidrofobne površine pa so še posebej uporabne za merjenje dosega interakcij in velikosti hidrofobnih interakcij med hidrofobiziranimi plastema. Hidrofobne interakcije so interakcije, ki jih povzroči voda med posameznimi deli hidrofobne snovi, npr. zbiranje kapljic olja v vodi v še večje skupke. Tako nam da opazovanje veliko podatkov, ki so enakovredni opazovanju hidrofobne snovi v vodi, le da je to lažje izvedljivo. Take meritve se ponavadi izvaja na koščku sljude, ki jo lahko razlomimo na zelo planarne sloje, ki jih prekrijemo s hidrofobnimi molekulami.

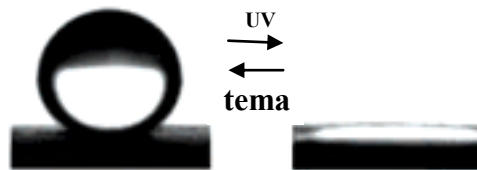
Pri definicijah omočljivosti definiramo, ali je površina hidrofilna ali hidrofobna na podlagi kota omočljivosti. Pri tem upoštevamo pravilo, da če je kot manjši od 90°, je površina hidrofilna, pri čemer pri kotu, manjšem od 5° rečemo, da je superhidrofilna. Pri kotih, večjih od 90°, je površina določena kot hidrofobna, pri čemer so površine s koti, večjimi kot 150°, obravnavane kot superhidrofobne. Superhidrofobnost določamo tudi s kotom nagnjenosti, pri katerem kapljica spolzi po površini, pri čemer manjši kot pomeni bolj hidrofoben vzorec.

Materiale, ki tako nastanejo, lahko pridobimo na več načinov. Osnova je vedno matrični material, nato nanjga bodisi nanesimo drug material bodisi obdelamo samo matriko, tako da spremenimo samo površino matrike. Med najbolj uprablejene metode sodijo: »sol-gel« priprava, kemično naprševanje, fizikalno naprševanje, anodna in naprševalna oksidacija ter elektordepozicija. Metodo izberemo predvsem glede na material, ki mu želimo spremeniti površinske lastnosti. Nato se materiali obdelajo z UV svetlobo, kar aktivira površine. Pojav superhidrofilnosti pa so opazili tudi pri obdelavi s plazmo. Tukaj nabiti delci tolčejo ob površino, jo spremenijo, poleg tega pa je v plazmi, predvsem vodikovi, prav tako prisotno UV sevanje na vzorec, ki po obdelavi kaže superhidrofilne lastnosti.

1.2.1 Odkritje pojava superhidrofilnosti na titanovem dioksidu

V tem poglavju je opisano, kako je prišlo do odkritja pojava superhidrofilnosti in kakšni so bili prvi povodi za odkritjega tega pojava in njegove uporabe. V nadaljevanju je opisana uporaba pojava s pregledom objav na tem področju, ki so je pričelo razvijati na titanovem dioksidu. Predvsem so opisani postopki priprave titanovega dioksida, da pridobi superhidrofilno površino.

Japonski profesor A. Fujishima je ob izpostavitvi TiO_2 elektrode v vodni raztopini močni svetlobi odkril mehurčke, ki si izhajali iz površine, pri ugasnjeni luči pa tega pojava ni bilo moč zaznati. Ugotovil je, da so to mehurčki kisika, ki nastanejo pri razpadu vode, pri platini pa lahko tudi vodika. Pojav, ki se je zgodil na površini, se imenuje fotokataliza. Kasneje so ga poimenovali tudi »Honda-Fujishima« pojav [10].



Slika 2: Profil vodne kapljice

Raziskava je na začetku trčila ob mnoga nesoglasja. Za nastanek kisika pri vodni elektrolizi je namreč potrebna zelo visoka napetost 1,5–2 V ali več. Svetloba pa ima veliko manjšo energijo, da bi lahko sprožila takšen pojav na površini. Vseeno so pojav objavili v reviji Nature leta 1972 [11] in s tem sprožili in vzpodbudili mnogo raziskav na področju fotokatalizatorjev.

Takoj za tem so se pričeli upi o pripravi energije in reševanju sveta, želje po cenejših in učinkovitejših virih energije, ki bi jih takšni fotokatalizatorji lahko zadostili. Žal pa se je izkazalo, da imajo le-te premajhen izkoristek. Titanov dioksid na soncu sproži razpad vode, vendar pa se ta pojav zgodi v zelo majhni meri in njegov izkoristek je pod 0,3 % [12]. Pri takšnih raziskavah so vzporedno ugotovili še številne lastnosti materiala, kot je tudi baktericidnost in lovljenje delcev, kar se lahko uporabi za čiščenje zraka ...

Leta 1995 so na podlagi teh raziskav na inštitutu Toto na Japonskem (v sodelovanju z A. Fujishima) razširili pojav fotokatalize. Ugotovili so, da se na steklu, prevlečenim s TiO_2 in izpostavljenim UV svetlobi, kapljica vode razlije po površini, namesto da bi tvorila kapljico. Površino so poimenovali superhidrofilna površina.

Skupina prof. Fujishime je raziskala pojav. Z mikroskopom na atomsko silo so ugotovili, da je svetloba delno odstranila kisikove atome iz površine, kjer so nastali hidrofilni predeli, medtem ko so ostali deli ostali hidrofobni. Kapljica vode se razporedi po vseh hidrofilnih površinah, zato se lahko razporedi po celotni površini, prav tako tudi olje. Takšne površine so poimenovali amfifilne [13].

Titanov dioksid se v naravi nahaja v treh polimorfnih modifikacijah kot rutil, anatas in brukit. Anatas in brukit lahko pretvorimo v rutilno obliko s segrevanjem. Rutil je najstabilnejša oblika in kristalizira v tetragonalnem kristalnem sistemu. Titanov ion v rutilu je oktaedrično koordiniran s šestimi kisikovimi ioni, kisikov ion pa s tremi titanovimi ioni v obliki trikotnika. Osnovna kristalna celica je sestavljena iz dveh molekul. Anatas je prav tako tetragonalen, vendar ima osnovna celica štiri molekule. Brukit ima ortorombsko strukturo in nima pigmentnih lastnosti. Najbolj običajni in največkrat uporabljeni sta modifikaciji rutil in anatas [14].

Sinteza titanovega dioksida, ki ga lahko uporabimo kot fotokatalizator, lahko poteka na več načinov. Peroksotitanatni kompleksni depoziti-PCD (peroxotitanate-complex deposition) in nanosi iz tekoče faze-LPD (liquid-phase deposition) sta uporabljeni metodi

za pripravo superhidrofilnega vzorca [15]. Postopek dokazuje, da se lahko pripravi titanov dioksid z dobrimi UV induciranimi katalitičnimi lastnostmi. Njihova priprava pa ne vključuje strupenih kemikalij, je prijazna okolju in ne potrebuje segrevanja.

Na tržišču že lahko najdemo samoočiščevalna stekla (Polkington Active®, PPG's Sunclena®). Vsa ta okna so prevlečena s prevleko titanovega dioksida, ki ima lastnost, da se čisti na sončni svetlobi prek dveh pojavov. Fotokataliza povzroči kemijski razpad nečistoč, medtem ko superhidrofilnost povzroči, da se voda porazdeli po površini in ne tvori kapljic, temveč spere nečistoče iz površine. Poleg tega, da je material poceni, je tudi kemijsko inerten, ni strupen, je preprost za uporabo in sintezo ter ima dobre fizikalne in tudi kemijske lastnosti [16].

Titanov dioksid predstavlja velik potencial kot fotokatalizator za čiščenje vode in zraka ter v uporabi samočistilnih stekel, kjer se ta material že uporablja. Lahko bi bil uporaben tudi kot antimikrobni material, ker ima močne oksidacijske in superhidrofilne lastnosti. Titanov dioksid kaže visoko reaktivnost in dobro kemično stabilnost pod vplivom ultravijolične svetlobe ($\lambda < 387$ nm), pri čemer je vezavna energija anatasne faze 3,3 eV. Fotokatalizatorji imajo veliko reakcijsko energijo pod vplivom vidne svetlobe ($\lambda > 400$ nm), kar bi lahko omogočilo delovanje celic na sončno svetlobo. Katalizatorji, ki bi delovali pod vplivom vidne svetlobe, bi naj bili pripravljene z vstavljanjem kovinskih atomov v matrico titanovega dioksida, ki bi se s tem reducirali, ali dopiranje materiala z barvili. Vstavljanje tako kovinskih, kot nekovinskih delcev so različne metode dopiranja, ki so s pripradajočimi mehanizmi opisani v preglednem članku Adriane Zalenske [17].

1.2.2 Superhidrofilni materiali

Pojav superhidrofilnosti so opazili tudi na nekaterih drugih materialih, ne le na titanovem dioksidu, kjer je bil pojav prvič opažen. V tem poglavju so predstavljeni še drugi materiali, ki kažejo enako lastnost. Ti materiali so lahko preprosti oksidi ali pa pripravljene z zahtevnimi kemijskimi postopki. Nekateri med njimi so opisani v pregledu literature.

Kljub temu, da je bil pojav odkrit na prevlekah iz titanovega dioksida, ki je tudi najbolj razvit in uporabljen za prevleke samočistilnih steklenih površin, pa so sintetizirali tudi druge materiale, ki kažejo superhidrofilne lastnosti ob izpostavitvi UV sevanju. Na omočljivost vpliva tako površinska geometrija kot tudi kemijska sestava površine. Med materiali, ki se obnašajo podobno, so najpomembnejši oksidi silicija, cinka in vanadija. Kemijsko pa lahko pripravijo tudi bolj kompleksne zgradbe materialov, ki nato kažejo dobre omočljivostne lastnosti (LiNbO_3 , $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2$, $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3 \dots$).

Fotokatalitično aktivnost materialov lahko izboljša dodatek silicijevega oksida [18]. V tem članku so najprej poročali o izboljšani fotokatalitični hidrofilnosti na materialu $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ in ugotovili, da je molski delež od 10–30 % SiO_2 najbolj učinkovito razmerje, ki vodi do najnižjega kota omočljivosti. Rezultate so potrdili z metodo rentgenske praškovne difrakcije (x-ray diffraction, XRD), vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in termogravimetrijo.

Silicijev dioksid se uporablja predvsem kot dodatek k titanovemu dioksidu, da bi izboljšali njegove lastnosti [19]. $\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ površina ima lahko bolj izrazit hidrofilni pojav in manjšo katalitično aktivnost ali obratno. Razmerja in aktivnosti lahko kontrolirajo s spreminjanjem sestave, torej z dodajanjem silicijevega dioksida. Za pripravo so uporabili metodo »sol-gel«.

Prav tako so odkrili, da lahko z metodo indukcija z aluminijem (aluminum-induced crystallization (AIC)) pripravijo superhidrofilen silicijev dioksid na amorfnih površinah silicija (a-Si), ki ima obstojno superhidrofilnost [20].

D. Ren in sodelavci so dopirali titanov dioksid z antimonom (Sb). Pri tem so odkrili, da je bilo v rutilni fazi še vedno del brukitne faze titanovega dioksida, antimon pa je

spremenil bruktino modifikacijo v rutilno in se vezal na površino, s tem pa doprinesel k boljši omočljivosti površine. Velikost kristalov TiO_2/Sb je bila okoli 13,3–20 nm, kar je bilo izračunano iz XRD analize [21].

ZnO (cinkov oksidni) film je sam po sebi zelo hidrofoben. Pripravljen je bil s kemijskim postopkom nanašanja iz parne faze s pomočjo Au (zlatega) katalizatorja. Površina je nanostrukturirana, kar pomeni, da se na njej pojavljajo strukture velikosti reda nekaj nanometrov. Kontaktni kot vode na površini je bil na začetku okoli $164,3^\circ$, po izpostavitvi UV svetlobi pa je bil kontaktni kot manjši od 5° . Površino lahko povrnemo nazaj v hidrofobno stanje, če vzorec pustimo v temi ali ga segrevamo. Vzorec so okarakterizirali s pomočjo SEM in AFM analiz [22].

S pomočjo »sol-gel« metode so prav tako pripravili superhidrofilen V_2O_5 [23]. Sintetizirane filmske nanose vanadijevega oksida so preučevali z XPS analizo pred in po obsevanju z UV svetlobo. Pri tem niso zaznali opaznih sprememb pri XPS rezultatih pri vanadiju, saj vanadij z lahkoto oddaja elektrone v stanju V^{3+} , veže kisik in se spremeni v V^{5+} . Vendar pa se pri vzorcih, obsevanih z UV svetlobo, precej razširi kisikov vrh O1s. Prav tako se koncentracija (višina vrha) poveča, kar je dober dokaz, da se je na površino vezala voda. Voda zapolni praznine na hrapavi podlagi glede na tridimenzionalni kapilarni pojav, kar se odraža tudi v kontaktnem kotu vode, ki je okoli 0° .

S pomočjo sodobnih postopkov lahko sintetizirajo ogromno eksotičnih materialov, ki kažejo dobre omočljivostne lastnosti [24]. $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{0,3}\text{MnO}_3$ material so uporabljali za dokaz vpliva strukture na omočljivost materiala. Dokazali so, da lahko s spreminjanjem temperature med sintezo tega nano prahu vplivajo na omočljivost v celotnem območju od superhidrofilnih do superhidrofobnih materialov. Za sintezo nanoprahu so uporabili »solid-state« metodo (sinteza prek stehiometričnih kemijskih reakcij). Superhidrofilnost je dosežena preko dvo ali trodimenzionalnega kapilarnega pojava, za razliko od superhidrofobnega pojava, ki ga dosežemo preko spreminjanja hrapavosti. V tem članku dokazujejo vpliv hrapavosti in mikrostrukture na omočljivost površin.

1.2.3 Kemijski postopki sinteze

Problem kemijskih postopkov je velika količina odpadnih kemikalij, ki so lahko okolju škodljive. Vseeno pa je nadzor nad materialom in njegovo sestavo zelo dober. Med sintezo lahko bolje kontroliramo pogoje in s tem pridobimo produkte z natančno določeno sestavo. S pomočjo tako imenovane »sol-gel« metode prek različnih pomočitev v raztopine lahko nanesejo materiale na površine.

»Sol-gel« metoda (wet-chemical technique ali chemical solution deposition) je metoda, ki je uporabljena predvsem pri sintezi materialov in inženirski keramiki. Prvotno je bila metoda razvita in uporabljena za sintezo kovinskih oksidov iz začetne kemijske raztopine. Prekurzorji določajo tip reakcije, ki je lahko hidroliza ali polikondenzacija. Prekurzor (sol) je lahko nanešen na substrat in tvori film (s tehnikama »dip coating« ali »spin coating«), vlit v kalup zelene oblike in velikosti (da pridobimo monolitsko keramiko, steklena vlakna, membrane, aerogele) ali pa se uporabi za sintezo prahov (mikroprahovi in nanoprahovi). »Sol-gel« metoda je relativno poceni, poteka pri nizkih temperaturah in omogoča dobro kontrolo kemijske zgradbe končnega produkta [25]. V postopku lahko dodamo v sol majhne količine dodatkov, kot so organska barvila ali redke zemeljske kovine. Le-ti bodo na koncu enakomerno porazdeljeni po produktu. Metoda se lahko uporablja v porcesiranju keramike, za pridobivanje novih materialov ali sintezo zelo tankih filmov za različne aplikacije. Njihova uporaba sega na področja optike, elektronike, energije, (bio)senzorjev, medicine (kontrolirano dovajanje zdravil), reaktivnih materialov ali za separacijo, kot na primer pri kromatografiji [26].

To metodo so uporabili tudi v naslednjem članku, kjer so dobili superhidrofilne lasnosti na materialu. Kot prekurzor so uporabljali tetrabutylortotitanat za nanašanje na

titanove filme [27]. S takšno metodo so na primer na TiO₂ film nanašali PEG polimerne verige, pri čemer je bil kontaktni kot odvisen od molske mase polimernih verig in se je manjšal s podaljševanjem verige polimera. Kot so ugotovili v članku, je kontaktni kot odvisen od mnogo faktorjev, na primer od kompozicije materiala, velikosti in števila por na površini, kapilarnih sil, hrapavosti vzorca, števila –OH skupin na TiO₂ podlagi itd. V tem primeru se je pokazalo, da pri večjem številu hidroksidnih skupin na površini in večje kot je število in velikost por v TiO₂ filmu, manjši je kontaktni kot na filmu [28].

Poleg »sol-gel« metode se pri kemijskih postopkih tudi pogosto uporablja metoda kemijskega nanašanja iz parne faze (»chemical vapor deposition method« ali CVD) [29]. Postopki nanosa materiala na substrat iz parne faze se delijo na dve veliki skupini:

1. kemijsko nanašanje (CVD-postopek),
2. fizikalno nanašanje (PVD-postopek).

Kemijski nanos temelji na nanašanju materiala na osnovi kemotermične reakcije med reagenti in nanašalnim materialom, ki poteka na segreti površini. Pri fizikalnem (vakuumskem) nanašanju pa je nanašalni material nanešen na površino v atomski, molekulski ali ionski obliki prek fizikalnih procesov, kot so izhlapevanje, razprševanje in ionsko nanašanje.

Eden od najstarejših postopkov za nanos materialov je elektrokemijska depozicija (»electroplating«). Pri tem postopku se nanaša material na površino s pomočjo električnega toka. Največkrat se nanašajo na površine substrata kovine. Depozicijo kovinske prevleke dosežemo s priključitvijo negativne napetosti na substrat, ki ga želimo prevleči, in potopimo v tekočino, v kateri je raztopljena sol kovine, ki jo želimo nanesti (substrat ali nanašalni material je v tem primeru katoda v elektrolitski celici). Kovinski ioni (kationi) v soli imajo pozitiven naboj, ki jih privlači na substrat električno polje. Ko dosežejo negativno nabit substrat, se sprostijo elektroni, ki reducirajo pozitivno nabite kovinske delce.

Elektrokemijske reakcije so najbolj znane, saj jih lahko najdemo v vsakdanjem življenju, na primer v baterijah in galvanskih členih, kot je na primer akumulatorska baterija v avtomobilu, baterije v mobilnih telefonih... S pomočjo te metode so sintetizirali tudi materiale, ki jih obravnavajo v članku [30]. Elektrodepozicijo so uporabili v vodni raztopini perokso-titanijevega kompleksa. Rezultate depozita so preverili s SEM analizo ter jih izpostavljali UV sevanju, da so dobili superhidrofilen pojav na nanešeni površini.

1.2.4 Plazemsko povzročena superhidrofilnost

Superhidrofilnost lahko dosežemo ne le s kemijsko sintezo ter napraševanjem, kot smo opisali v prejšnjem poglavju, temveč tudi s plazemsko modifikacijo materiala. Plazemsko lahko obdelujemo različne materiale, med njimi so zelo zanimivi polimerni materiali, ki jih je z drugimi metodami težko obdelati le površinsko [31].

Modifikacija površinskih lastnosti polimernih materialov je že desetletja pomembna veja znanosti predvsem zaradi uporabne vrednosti [32, 33]. Znano je, da je večina polimerov zmerno hidrofilnih ali zmerno hidrofobnih, kar ni posebej primerno za široko uporabo. Če želimo na polimerne površine nanesti sloje tretjega materiala (npr. različne polimerne premaze, tanke kovinske plasti, kompozitne zaščitne prevleke) ali pa pripraviti površino za tiskanje, je potrebno površinsko energijo polimera primerno povečati [34]. V te namene so pred desetletji uporabili različne mokre kemijske postopke, ki pa so z vidika varovanja okolja sporni. Zaradi tega so postopoma začeli uvajati plazemsko modifikacijo površin. Za povečanje hidrofilnosti polimernih materialov se standardno uporablja plazma, generirana v oksidativnih plinih, kamor sodijo kisik, zrak, vodna para in

mešanice teh plinov z žlahtnimi plini [35]. Splošno znano dejstvo je, da reaktivni delci iz plazme kemijsko reagirajo s površino polimerov tako, da na njih tvorijo različne funkcionalne skupine [36]. Če je v plinu zadostna količina kisika, nastajajo na površini predvsem s kisikom bogate funkcionalne skupine [37], kot so karboksilna skupine, hidroksilne skupine ali epoksi skupine. Skupna lastnost teh funkcionalnih skupin je njihova polarnost [38]. Znano je, da površinska energija vsakega materiala sestoji iz nepolarne in polarne komponente. Nепolarna komponenta je preprosto posledica dejstva, da atomi na površini niso povezani s sosednjimi atomi v vseh smereh, zaradi česar čutijo privlačnost atomov iz notranjosti materiala. Druga komponenta površinske energije je polarna in je odvisna od polarnosti funkcionalnih skupin prav na površini. Z ustrezno funkcionalizacijo je torej mogoče doseči poljubno omočljivost površine, ki jo značilno določamo preko merjenja kontaktnega kota vodne kapljice [39]. Neobdelani polimerni materiali imajo kontaktni kot med 50° in 100° , s plazemsko obdelavo pa je mogoče ta kontaktni kot bistveno zmanjšati. Kljub temu, da se tehnološki postopek plazemske funkcionalizacije polimernih materialov široko uporablja v različnih vejah industrije, je pojav nastanka funkcionalnih skupin na atomski skali še vedno nepojasnen. Najpomembnejši razlog je v kompleksni sestavi plazme in obdelovanca. Naslednji razlog pa je dejstvo, da metode za karakterizacijo površin niso optimizirane za polimerne materiale.

Kisikova plazma je kompleksna saj vsebuje različne kemijsko aktivne delce, ki lahko reagirajo s površino polimerov. Mednje sodijo pozitivno nabiti molekularni in atomarni ioni, nevtralni atomi v osnovnem stanju, nevtralni atomi v različnih metastabilnih eno elektronsko vzbujenih stanjih in nevtralne kisikove molekule v različnih elektorsko vzbujenih stanjih. Poleg teh delcev so v plazmi prisotni tudi prosti elektroni, vibracijsko in rotacijsko vzbujene molekule, delci nečistoč in sevanje v širokem območju med IR in trdo UV svetlobo [35]. Koncentracije vseh vrst delcev in njihovo morebitno porazdelitev po vzbujenih stanjih z obstoječimi eksperimentalnimi tehnikami ni mogoče določiti niti do reda velikosti, kaj šele natančneje. Podatki v različnih literaturah o karakteristikah plazme za obdelavo polimernih materialov so razmeroma skopi. Avtorji namesto plazemskih parametrov raje navajajo razelektritivne parametre. Mednje sodi vrsta razelektritev, moč razelektritve, potencialna razlika med plazmo in vzorci, pretok plina skozi vakuumski sistem, tlak plina v vakuumskem sistemu in podobno. Naštete razelektritivne parametre je mogoče bistveno lažje izmeriti kot plazemske parametre. Primerjava literaturnih podatkov med seboj je izredno zahtevna, saj avtorji večinoma uporabljajo različne eksperimentalne sisteme, katere večina raziskovalnih skupin zgradi sama. Pomemben parameter, od katerega je močno odvisna značilnost plazme, je vrsta materiala, ki je v stiku s plazmo. Pri tem pomembno vlogo igra tako površinska priprava materialov kakor tudi zgodovina teh materialov. Kot smo že omenili, plazemski delci značilno kemijsko reagirajo z materiali, vezava delcev pa je bolj ali manj reverzibilna. Zaradi tega izkazujejo plazemski reaktorji zgodovinski efekt, kar se v praksi najbolje kaže z neponovljivostjo plazemske obdelave polimernih materialov.

V zadnjih 20 letih je bilo na temo plazemske funkcionalizacije polimernih materialov objavljenih več deset tisoč znanstvenih člankov. Zanimivo je, da so različni avtorji dobili bistveno različne rezultate. Kot smo že omenili, lahko tako močan raztros eksperimentalnih rezultatov pripišemo različnim lastnostim plazme, ki jo uporabljajo različni avtorji. Na tem mestu zato omenjamo zgolj nekatera dela, ki jasno kažejo na zmožnost plazme za modifikacijo površinskih lastnosti materialov. Tsougeni [40] je v obsežnem prispevku pokazal možnosti, ki jih nudi kisikova plazma za spremembo površinskih lastnosti dveh vrst polimernih materialov, in sicer PMMA in PEEK. Odvisno od razelektritvenih parametrov je uspel doseči kontaktne kote vodne kapljice od nemerljivo majhne vrednosti (avtor navaja izraz blizu nič stopinj) do 135° . Avtor je

bistvene spremembe pripisal dvema pojavoma:

1. površinski funkcionalizaciji,
2. dramatičnim spremembam v morfologiji vzorcev.

Zanimivo je, da je avtor na površini vzorcev z metodo XPS opazil monotono naraščanje koncentracije aluminija, ki v navedenih polimernih materialih seveda ni prisoten, ampak je posledica šibkega jedkanja aluminijeve elektrode s pozitivno nabitimi kisikovimi ioni. Podoben pojav je opazila tudi Vrlič v svojem doktorskem delu [41]. Navedeni deli jasno kažeta na potrebno mero previdnosti pri izbiri ustrezne razelektritve za generiranje plinske plazme. Razelektritve, pri katerih se med napajano elektrodo in plazmo ustvari visoka potencialna razelektritev, niso posebej primerne za površinsko funkcionalizacijo polimernih materialov, saj vodijo k postopni depoziciji elektrodnega materiala. Podoben pojav plazemske modifikacije ogljikovih materialov, pri katerem je moč doseči skoraj poljuben kot vodne kapljice, je objavil tudi Kinoshita [42].

Pri plazemskih obdelavah prevladujejo nanosi materialov na površine s pomočjo plazme. To so predvsem postopki naprševanja tankih plasti na matrico. Z uporabo kontroliranih nanosov tankih plasti na površine s pomočjo plazme lahko spreminjamo tako kemijsko sestavo, kot tudi topografijo nanosene zgornje plasti in sicer ločeno eno od druge. S tem lahko ugotovimo, kateri od pojavov je pomemben pri spreminjanju omočljivosti, ki je neposredno povezana z vplivom na kontaktni kot kapljice na površini [34].

Plazemska obdelava polimerov je dobro poznan in preučen postopek, saj lahko spremeni površino polimera, ne da bi s tem spremenila samo matrico. Velika prednost takšne obdelave je suha in hladna modifikacija, ker po končanem postopku ne ostajajo produkti obdelave na površini v obliki depozitov. Na površinah, ki se obdelujejo s plazmo, lahko poteka jedkanje, tvorijo se lahko nanostrukturirane površine in kemijske spremembe površin, ki vplivajo na površinsko energijo. S spremembo plinov in njihovega pretoka lahko vplivamo na parametre plazme in poljubno spreminjamo površine polimerov [34].

Najbolj učinkovita plazemska modifikacija za spreminjanje lastnosti površin in doseganje superhidrofilnostnega pojava je obdelava s kisikovo plazmo, kjer na spremembo površine vplivata tako oksidacija kot tudi sprememba hrapavosti zaradi trkov nabitih delcev na površino [43]. V tem članku so preučevali vplive kisikove in argonove plazme na površino polimera PDMS (Poly(dimethylsiloxane)). Ugotovili so, da je spreminja hrapavost, po obdelavi s plazmo. Plazemska obdelava PDMS spontano formira nano strukture z veliko amplitudo in periodo nekaj 100 nm/s. S podaljšanjem časa obdelave se hrapavost povečuje, hitrost rasti pa se zmanjšuje, kar se odraža v povečani površini, s katero lahko kontroliramo omočljivost. Prav tako so s kisikovo plazmo obdelovali polimer Poly(methyl methacrylate) PMMA do superhidrofilnih lastnosti [34].

Na tem mestu velja omeniti dela, ki so neposredno povezana s funkcionalizacijo polimerov za doseganje hidrofilnosti polimernih materialov, ki so bila objavljena z uporabo plazemskih sistemov v našem laboratoriju [32, 33, 44-47].

Za razliko od večine ostalih avtorjev, ki smo jih opisovali, v naši skupini razpolagamo tudi z metodami za kvantitativno določanje ključnih parametrov, kot na primer katalitična sonda, s katero merimo gostoto nevtralnih atomov. Princip delovanja sonde je opisan v relevantni literaturi [35, 48-51]. Plazmo vselej generiramo z brezelektrodno plinsko razelektritvijo, s čimer se uspešno izognemo kakršnikoli depoziciji elektrodnega materiala na površino polimerov ali ostalih obdelovanih materialov. Tovrstno plazmo smo uporabili tudi za lastno eksperimentalno delo. Njene osnovne značilnosti so opisane v poglavju Materiali in metode.

1.2.5 Hidrofobna obnovljivost ali staranje

Superhidrofilne površine s časom izgubljajo svoje lastnosti super omočljivosti. Pojav se imenuje hidrofobna obnovljivost (»hydrophobic recovery«), pri pojavu pa se postopoma povečuje kontaktni kot s časom (staranje). Za ta pojav je predpostavljenih več mehanizmov. Predpostavili so, da do pojava staranja vzorcev lahko pride zaradi:

1. difuzije in reakcije prostih radikalov [52],
2. difuzije ali reorganizacije polarnih skupin [53],
3. rekombinacije atomov na površini [54].

Weikart in sodelavci so kasneje predpostavili ločevanje med kratkosežnim in dogosežnim procesom izgube superhidrofilnosti (obnovljive hidrofobnosti) [55]. Pri tem je kratkosežna obnovljiva hidrofobnost nereverzibilna in dolgosežna obnovljiva hidrofobnost reverzibilna, površina se lahko namreč rekonstruira. Preučevali so polimer TMS (trimethylsilane) pri obdelavi s kisikovo plazmo.

Dupont-Gillain s sodelavci [56] je preučeval vpliv kisikove plazme na PS (polystyren) in preučil pojave shranjevanja na staranje z uporabo XPS tehnike in merjenjem dinamične omočljivosti. Proces staranja je bil tako hitrejši v vlažni zračni atmosferi zaradi difuzije oksidiranih verig polimera v matrico v primerjavi s suhim zrakom, kjer so se le funkcionalne skupine premestile nekaj nm na površju.

Inagaki s sodelavci [57] pa je pojave staranja preučeval na polimeru poly(aryl ether ether ketone), obdelanih v kisikovi plazmi. Ugotovil je, da je staranje počasnejše, če po obdelavi vzorce pomočimo v aceton, saj s tem odstranimo oligomerne produkte, ki ostanejo na površini pri obdelavi s plazmo in prišel do podobnih zaključkov.

1.2.6 Biološke aplikacije

Obdelava polimerov s kisikovo plazmo velikokrat spremeni površino v superhidrofilno. Heksametildisiloksan (HDMSO) so uporabili kot nosilec za vezavo proteinov, fibronektina in albumina. Vezava fibronektina se s povečanjem hidrofilitnosti površine poveča, medtem ko se pojav superhidrofilnosti pri kompetitivni vezavi proteinov za albumin zmanjša na hidrofilitnih podlagah [58].

V biomedicini se uporablja za obdelavo biočipov CF_4 plazma, ki naredi površino večinoma hidrofobno, medtem ko mešanica CF_4/O_2 površino vodi do močno hidrofilitnega pojava na podlagi PDMS polimera [59]. Nanostrukture, ki jih dobijo s pomočjo takšne obdelave, so zelo stabilne in avtorji verjamejo, da bodo v prihodnje igrale pomembno vlogo v industriji biočipov in detekciji biomaterialov. V biomedicini se pojavljajo predvsem polimeri, kot so PDMS, HDMSO in drugi, ki so obdelani s plazmo. Le-ti imajo lahko obrnljivo funkcijo. Pod nekimi pogoji so lahko superhidrofobni, tako da se določena molekula lahko veže nanje, ko pa spremenimo pogoje (na primer pH, temperaturo...), postanejo superhidrofilni in iz njihove površine se molekula sprosti. Možno pa je tudi obratno: določena molekula se veže na superhidrofilno s svojimi hidrofilitnimi deli ter se sprosti s površine s spremembo njenih površinskih lastnosti.

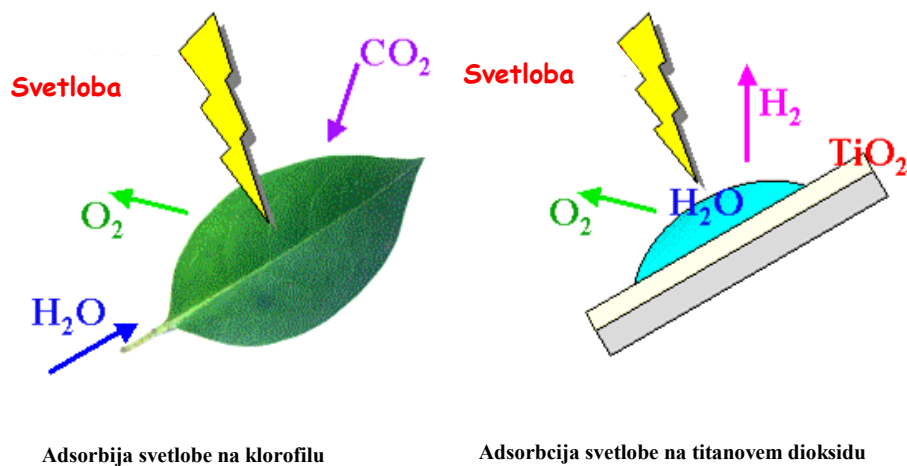
1.2.7 Kako pridemo do pojava superhidrofilnosti?

Pojav superhidrofilnosti je bil odkrit leta 1997, vendar do danes še vedno ni bil ustrezno razložen. V literaturi se pojavljajo različne teorije, ki razlagajo, zakaj lahko pride do tega pojava. Verjetno je tudi, da obstaja več mehanizmov, po katerih lahko material doseže takšno površinsko energijo in strukturiranost, da kaže pojav superhidrofilnosti. Seveda na ta pojav vpliva kemija površine, strukturiranost (hrapavost) in površinska energija

(orientacija molekul na površini). V novejših člankih citirajo predvsem dve teoriji, ki sta razlagata vpliv molekul na površini. To sta teorija kisikovih vrzeli in teorija prostih vezi.

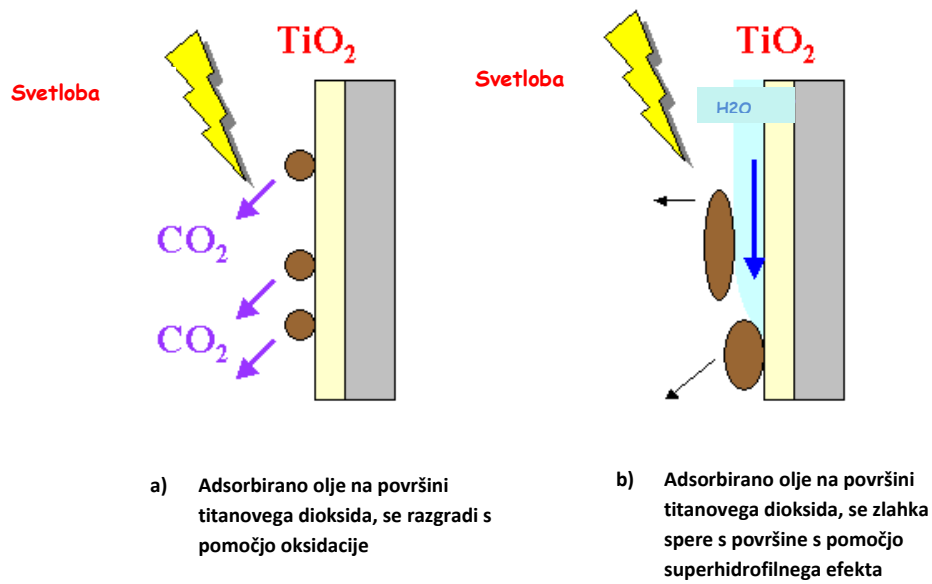
Kontaktni kot, ki določa, ali je material hidrofilen ali hidrofoben, je odvisen od površinske energije. Na energijo površine pa vpliva veliko faktorjev, ki delujejo v kombinaciji eden z drugim. Faktorji so topografija vzorca, to je njegova hrapavost in kemijska struktura, kar se izraža kot površinska energija.

Če lahko najdemo primerjavo v naravi za superhidrofobne površine (lotusov list), je pojav za hidrofilne samočistilne površine popolnoma drugačen. Prevlake na površini namreč kemijsko prekine vezi, ko se aktivira na svetlobi. Pojav fotokatalize se seveda nanaša na prevleko, ki se v tem primeru obnaša kot katalizator in ne na svetlobo, ki je v tem primeru le aktivator katalizatorja. V naravi bi takšen sistem opisali kot fotosinteza. Pri fotosintezi se prav tako uporablja svetloba, da se sproži kemijska reakcija. Tako je fotokataliza nekako umetna fotosinteza, s katero si pomagamo pri sintezah pametnih materialov.



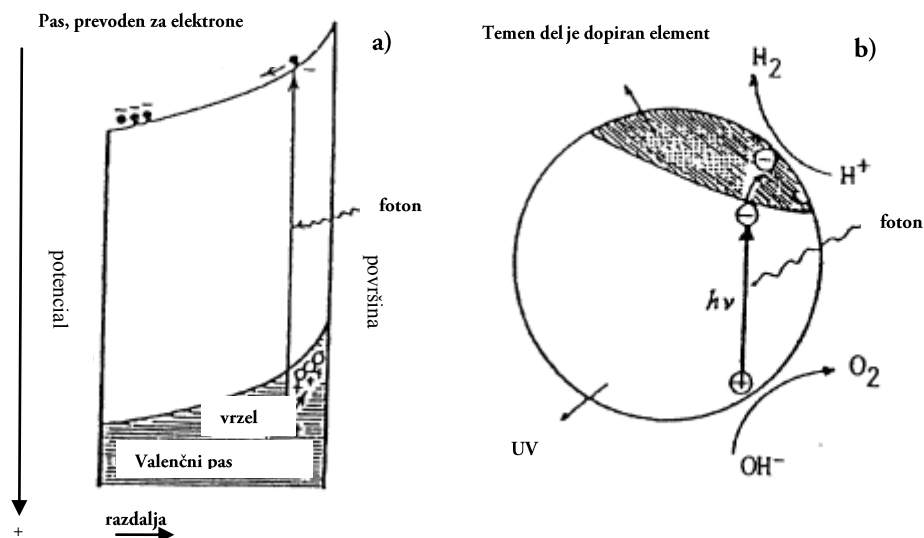
Slika 3: Reakcija pri fotosintezi je podobna kot reakcija fotokatalize pri titanovem dioksidu.

Ko fotokataliza titanovega dioksida (TiO_2) zajema ultravijolično svetlobo (UV), tvori aktiven kisik iz vode. Ta postopek je podoben fotosintezi, kjer klorofil na sončni svetlobi spremeni vodo in ogljikov dioksid v kisik in glukozo. Nastali kisikov radikal je dovolj močan, da oksidira in razgradi organski material ali nekatere pline ter uničuje bakterije. Nedavno je tehnologija fotoprevlek omogočila gradbene materiale, da imajo napredne funkcije, kot so sterilizacija, dezodoriranje, in lastnosti, da se ne reosijo [60].



Slika 4: Samočistilna stekla, ki temeljijo na superhidrofilnosti in superoleofilnosti materiala titanovega dioksida.

Pri obsevanju titanovega dioksida z UV svetlobo, ki je večja od vezavne energije elektronov v katalizatorju ($\lambda < 380 \text{ nm}$), se tvorijo pari elektronov in vrzeli v veznih in razveznih orbitalah. Pri tem imajo elektroni visok redukcijski potencial, medtem ko imajo vrzeli visok oksidacijski potencial. Oba potenciala skupaj inducirata katalitično reakcijo na površini katalizatorja. Pravimo, da poteče fotokatalitična reakcija, kar prikazuje naslednja slika (slika 4) [61].



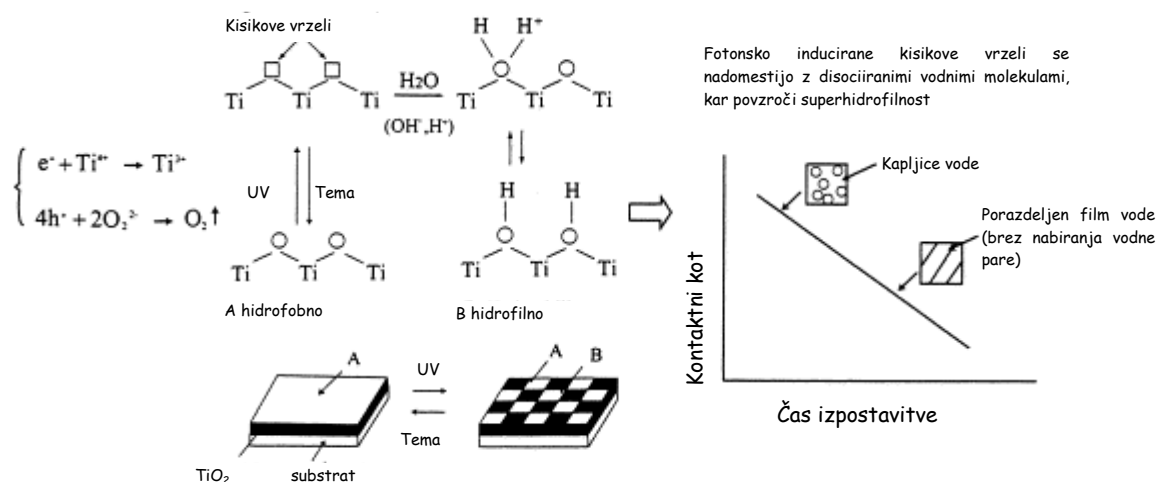
Slika 5: Shematična prezentacija pojave fotoekscitacije fotokatalizatorja titanov oksid. (a), fotoformacija elektronov (e^-) in vrzeli (H^+) in (b) njihove redukcije naboja H^+ do H_2 in oksidacije OH^- do O_2 prek nastanka OH radikalov v vodni raztopini [62].

Kot smo že prej omenili, se pri foto-induciranem pojavu zgodita dve pomembni stvari. Poleg pojave fotokatalize, ki povzroči razpade molekul, se materialu tudi poveča omočljivost, kar imenujemo superhidrofilnost. Čeprav sta procesa drugačna, se oba

pojavitna na TiO₂ površini hkrati (slika 5). Glede na kompozicijo in pripravo materiala sta lahko prisotna v različnih merah. Na primer, površina ima lahko dobre superhidrofilne lastnosti in manjšo katalitično aktivnost v primerjavi s samim titanovim oksidom ali obratno [62].

1.2.8 Teorija kisikovih vrzeli

Pojav fotokatalize je dobro preučen. TiO₂ je polprevodnik, čigar energijski pas med valenčnim in prevodnim pasom znaša 3,0 eV. Pri obsevanju z UV, krajšim od 400 nm, se lahko elektroni iz valenčnega pasu vzbudijo v prevodni pas in tvorijo se pari elektronov in vrzeli. Fotogenerirani elektroni lahko reagirajo z molekularnim kisikom (O₂), kjer tvorijo superhidroksidne anionske radikale O^{2-} , medtem ko vrzeli reagirajo z vodo in tvorijo hidroksilne radikale (OH). Oba radikala sta zelo reaktivna in lahko reagirata z organskimi molekulami na površini ter jih razgradita [63]. Dalj časa kot je film izpostavljen UV svetlobi, več organskega materiala se lahko razgradi, torej bo oljni madež na svetlobi sčasoma izginjal.



Slika 6: Mehanizem fotoinducirane hidrofilnosti [63]

Pojav superhidrofilnosti je relativno novo odkritje. Ugotovili so, da ob dodatku in spreminjanju površine, kot je površina titanovega dioksida (na primer določena količina SiO₂, dodana TiO₂), lahko povzroči, da ostane pojav superhidrofilnosti tudi po izpostavitvi UV svetlobi. V tem primeru so pari elektron-vrzel vseeno prisotni, vendar se obnašajo drugače. Elektroni reducirajo Ti (IV) katione v Ti (III) obliko, vrzeli pa oksidirajo O²⁻ anione. V tem procesu so kisikovi atomi izbiti iz površine in na površini ostanejo kisikove vrzeli. Vodne molekule tako lahko zasedejo te kisikove vrzeli. Na površinah so tako pristne OH skupine, kar povzroči, da se kapljica razleze po celi površini, saj želi zasedeti vse vrzeli na površini. Tudi pri tem pojavu velja, da daljša kot je izpostavitve sevanju, manjši postaja kot. Po 30 minutah lahko opazimo kot 0° in voda se razporedi po celotni površini. Dobimo superhidrofilen pojav. Tako oba pojava, čeprav sta si različna, potrebujeata vir svetlobe v določeni količini, zato je potrebno razviti izboljšane materiale za uporabo v notranjih prostorih.

V prvi objavljeni publikaciji v Nature o superhidrofilnosti [12] so pojav analizirali s mikroskopom na silo trenja (FFM - friction force microscopy). Uporabljali so rutilno strukturo titanovega dioksida. Ugotovljeno je bilo, da začetna neizrazito strukturirana površina postane prekrita s krožnimi delci (30–80 nm), orientiranimi [001] paralelno na normalo. Svetle lise na slikah FFM predstavljajo večjo silo trenja in predstavljajo hidrofilne dele, saj je konica Si₃N₄ sama po sebi hidrofilna. Med njimi pa so temne lise, ki

predstavljajo hidrofobne dele. Površina ni le hidrofilna, temveč tudi oleofilna, kar so prvič objavili v tem članku. To v praktičnem smislu pomeni, da lahko voda zamenja olje ali obratno.

Za opazovanje pojava superhidrofilnosti uporabljamo skoraj izključno merjenje kontaktnega kota vode ali katere druge tekočine na površini. Kontaktni kot vode na sveže pripravljenem vzorcu titanovega dioksida (anastas) je okoli $15^\circ \pm 1^\circ$. Če takrat obsevamo vzorec z UV svetlobo približno 30 min, se omočljive lastnosti materiala spremenijo do superhidrofilnih. Ko kapljica vode pade na UV obsevano površino, se v trenutku porazdeli po celotni površini in tvori kontaktni kot $0^\circ \pm 1^\circ$. Če pa je bil vzorec spravljen v temi za 2 meseca, pokaže kontaktni kot vode $72^\circ \pm 1^\circ$. Merili so tudi kontaktni kot glycerol trioleata (GT), ki je sestavna komponenta naravnih rastlinskih olj. Pred izpostavitvijo UV svetlobi je bil kontaktni kot med kapljico olja in površino titanovega dioksida približno $10^\circ \pm 1^\circ$, kar kaže, da je površina oleofilna. Ob izpostavitvi UV svetlobi pa prav tako kot vodna kapljica tudi kapljica olja tvori s površino kontaktni kot $0^\circ \pm 1^\circ$. Prav tako so na UV obsevanih vzorcih dobili ničelne kote za tekočine hexadekana, etilen glycola in teralina [64]. Iz rezultatov sklepajo, da UV sevanje lahko povzroči tako superhidrofilen kot tudi superoleofilni pojav. Koti omočljivosti so bili izmerjeni na obeh oblikah kristala titanovega dioksida, na rutilni in anatasni. Prav tako je bil pojav dosežen tako na polikristalinični kot tudi na monokristalni obliki podlage. Po nekajdnevem shranjevanju vzorcev v temi še vedno lahko opazimo pojav, medtem ko z daljšanjem časa shranjevanja vzorcev v temi prične kot postopoma naraščati do stabilnega stanja. Vseeno se pri ponovnih izpostavitvah UV svetlobi pridobijo obnovljeno superhidrofilnost.

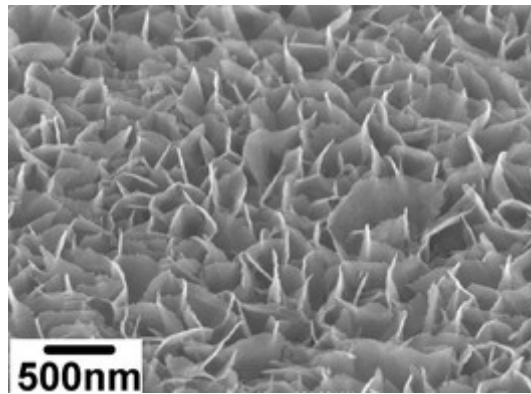
1.2.9 Teorija prostih vezi

Poleg teorije za nastanek UV katalizirane superhidrofilnosti s kisikovimi vrzelmi in nastalimi OH skupinami na površju obstaja tudi teorijo o prostih skupinah (»dangling bond«) [14], objavljen v reviji Langmuir. Superhidrofilnost je s teorijo prostih vezi razložena kot tvorba hidrofilnih (OH) skupin na površinah oksidov, kot so SiOH in TiOH za oksida TiO_2 in SiO_2 . Tipična površina PET (ang.: poly(ethylene terephthalate)), ki je dobro znan kot hidrofoben material, je tako lahko spremenljiva s različnimi postopki, kot so hidroliza, redukcija ali aminoliza do superhidrofilnega materiala [65].

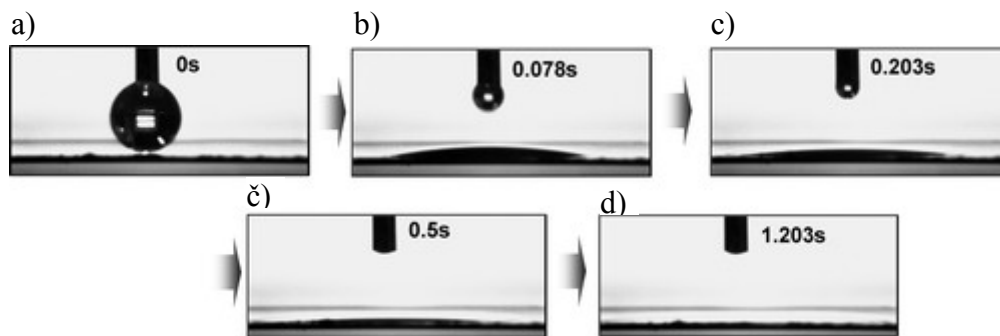
Vse te razlage predpostavljajo tvorbo hidroksidnih skupin na površini. Vendar pa sprememba v relativni koncentraciji Ti-OH in Ti-O vezi pokaže, da sevanje povzroči kondenzacijo hidroksilnih skupin, pri čemer je potrebno upoštevati, da je UV sevanje za indukcijo spremembe omočljivosti povezano s transformacijo Ti-OH v Ti-O-Ti ali formacijo prostih skupin. Ohlajanje filmov se kaže v prekinitvah vezi Ti-OH in tvorbi Ti-O-Ti vezi, pri čemer superhidrofilnost ne more biti inducirana brez izpostavitve UV sevanju. Ti-OH skupina se obnovi pri ponovni izpostavitvi UV svetlobi in superhidrofilnost se bo ponovno pojavila. Ti rezultati kažejo, da je formacija prostih skupin verjetnejši razlog za nastanek pojava inducirane superhidrofilnosti kot formacija Ti-O-Ti vezi. Molekula vode se preprosto adsorbira na proste vezi in površina postane superhidrofilna. Vendar pa so takšne vezi nestabilne in superhidrofilnost se zaradi tega ne ohranja, zato je potrebno konstantno dovajanje UV-svetlobe, da vzdržuje takšno stanje [14].

1.2.10 Superhidrofilni nanomateriali brez indukcije z UV sevanjem

Potreba po hidrofilnih materialih je vodila do raziskav in spoznanj, da lahko sintetiziramo tudi materiale, ki ne potrebujejo predhodnega obsevanja z UV svetlobo, da bi kazali pojave superhidrofilnosti. Tako so pripravili film navpičnih nano površin z vodnim segrevanjem s pomočjo vodne raztopine uree [66].



Slika 7. SEM slike nanomateriala pripravljenega s segrevanjem amonijevega titanata s hidrotermalno sintezo v raztopini uree pri 400° [14].



Slika 8. Merjenje kontaktnega kota vode na nanomaterialu TiO_2 s sintezo preko hidrotermalne raztopine s segrevanjem pri 600 °C [14]. Slika prikazuje kontaktne kote pri različnih časih in sicer: a) pri 0 s, b) pri 0,078 s, c) pri 0,203 s. č) pri 0,5 s in d) pri 1,203 s.

Materiali TiO_2 običajno kažejo hidrofobne lastnosti, z UV sevanjem pa razvijejo superhidrofilne. Obstajajo pa tudi taki, kjer so TiO_2 nano delci navpično postavljeni v anatasni fazi, kjer se pokažejo superhidrofilne lastnosti brez UV sevanja. Po 0,078 s padanja vodne kapljice je kontaktni kot okoli 10°, po tem času pa kontaktni kot ni več merljiv, kar je specifična lastnost tega filma. Predpostavljeno je bilo, da se film TiO_2 pod vplivom UV- sevanja spremeni v superhidrofilnega zaradi prisotnosti hidroksilnih skupin, ki tvorijo kisikove vrzeli [63, 64]. Na podlagi XPS rezultatov pa je bilo predpostavljeno, da se lasnost pojavi zaradi nastanka prostih vezi pod vplivom UV sevanja [14]. Na filmu, sestavljenem iz kotov navpičnih nano struktur, ki so nekaj nm debele, pa se pojavi pojav superhidrofilnosti brez izpostavitve UV-ju. Tako predpostavijo, da je gostota kisikovih vrzeli ali prostih vezi na robovih nanostrukturirane površine veliko večja kot na ravnih ali rahlo strukturiranih površinah. Velika koncentracija kisikovih vrzeli ali prostih vezi na površini tako da specifično morfologijo površini.

1.3 Superhidrofilnost na grafitnih materialih

O pojavu superhidrofilnosti na HOPG-ju svetovna literatura ne poroča. Cvelbar je leta 2006 odkril pojav superhidrofilnosti na klasičnem grafitu [67]. V kratkem članku je poročali o oksidaciji pirolitičnega grafita z radofrekvenčno-kisikovo plazmo, ki vodi k postopnemu padcu kontaktnega kota vodne kapljice do vrednosti okoli 1°. Navedeni vzorci so se hitro starali s časom, saj je kontaktni kot narasel preko 8° že po 20 minutah staranj pri sobni temperaturi na atmosferskem tlaku. Pojava tedaj nismo uspeli razložiti. Kontorlirana hidrofilnost ogljikovih materialov je bila opažena v članku [68]. Avtorji so pripravili tanke plasti ogljika z neurejeno strukturo, pri čemer so uporabili tri različne tehnike, in sicer fizikalno depozicijo iz parne faze, nanos tekočih kristalov s

centrifugiranjem in kasnejšo karbonizacijo ter kemijsko depozicijo iz parne faze. Tako pripravljene vzorce so obdelovali s kemijskimi metodami, pri čemer so uporabili HNO_3 , O_3 , NaOH in sulfanilno kislino. Ugotovili so, da je mogoče s primernimi parametri obdelave doseči poljuben kontaktni kot vodne kapljice na tako pripravljenih površinah med 5° in 167° . Originalni material ni bil urejen grafit, ampak izredno porozen ogljik, v katerem je bil verjetno prisoten tudi vodik. O spreminjanju kontaktnega kota vodne kapljice v območju med 50° in 70° so poročali tudi za primer povsem amorfnih ogljikovih plasti, pripravljenih s postopkom kemijske depozicije [69, 70]. Navedeni prispevki niso poročali o nastanku kakršnihkoli urejenih nanostruktur na površinah ogljikovih materialov.

O omočljivostnih spremembah morfologije HOPG-ja med obdelavo z zelo energetskimi ioni dušika so poročali pred leti [71]. Vzorce so izpostavili ionom N^{2+} energije 30.000 eV pri različnih dozah med $10^{18}/\text{cm}^2$ in $10^{19}/\text{cm}^2$ pri različnih vpadnih kotih in različnih temperaturah. Opazili so pojav nastanka razmeroma nepravilnih oblik nanodelcev, ki so imeli značilne prečne dimenzije reda 100 nm. Najbogatejšo strukturo so dobili pri vpadnem kotu 60° in pri sobni temperaturi materiala. Pojav so pojasnili s kinetičnimi efekti in radiacijskimi poškodbami, ki so posledica interakcije zelo energetskih ionov s površino obdelovanca. Ostali avtorji so se omejili na obdelavo HOPG-ja s plazmo, v kateri je kinetična energija ionov bistveno manjša. V članku [72] poročajo o rezultatih jedkanja HOPG-ja z radiofrekvenčno plazmo, ki so jo ustvarili v argonu ali kisiku. Površinsko morfologijo so spremljali z metodama STM in AFM. Ugotovili so formacijo razmeroma neizrazitih nanostruktur na površini HOPG-ja, pri čemer so najizrazitejše strukture pripravili pri zelo majhni moči radiofrekvenčnega generatorja okoli 5 W. Opazili so, da nanostrukturiranost vzorca pri moči okoli 50 W izgine. Eksperimenti so bili opravljeni s kapacitivno sklopljeno radiofrekvenčno razelektrivijo pri tlaku okoli 1 Pa. Pojav nanostrukturiranosti so tolmačili s sinergističnim efektom atomarnega kisika in bombardiranja z ioni O^{2+} . Ugotovili so, da jedkanje poteka preferenčno na robovih posameznih kristalov [73].

Posebej relevantno je delo [74], v katerem so avtorji obdelovali HOPG s kisikovo plazmo, ki so jo ustvarili z mikrovalovno razelektrivijo pri standardni frekvenci 2,45 GHz. Uporabili so čisti kisik pri tlaku 100 Pa, moč razelektritve pa so spreminjali med 50 W in 250 W. Značilni čas obdelave materialov je bil 10 minut. Raziskovalci so ugotovili nastanek nanostruktur koničaste oblike, ki so bile gosto posejane po površini obdelovanca. Za preiskavo materialov so uporabili mikroskopijo na atomsko silo, tako da ni mogoče oceniti, ali je zaobljenost vrhov posameznih nanodelcev posledica značilnosti preiskovalne tehnike ali pa so bile nanostrukture dejansko posledica strukture. Navedeni avtorji niso poročali o temperaturi vzorcev med obdelavo s plazmo.

S plazemskim jedkanjem različnih vrst grafitov se je ukvarjal tudi O'Kell [75]. Eksperimente je opravljal z RF plazmo, pri čemer se je omejil na izredno majhne moči okoli 1 W. Različne vrste grafitnih materialov je izpostavil dušikovi in kisikovi plazmi pri tlaku okoli 15 Pa. Z metodo XPS je opazil funkcionalizacijo površine, z metodo AFM pa drobne spremembe v morfologiji površin vzorcev. Na vzorcih je opazil drobne nanostrukture, ki pa so bile zelo neurejenih oblik. Tudi Nourbakhsh s sodelavci [76] je za obdelavo grafitu podobnih struktur uporabil zelo šibko plazmo. Plazmo je ustvaril v simetrični kapacitivno sklopljeni radiofrekvenčni razelektritvi pri moči 15 W in specifični moči komajda $50 \text{ mW}/\text{cm}^2$. Tlak kisika med plazemsko obdelavo je bil okoli 0,03 Pa. Z Ramansko spektroskopijo je opazil precejšnje spremembe na površini vzorcev, z elektronsko mikroskopijo pa precej neizrazite defekte. Opazil je funkcionalizacijo površine, kar je vodilo k bistveni spremembi lastnosti obdelovanca.

Bolj urejene strukture so opazili raziskovalci, ki so na površino HOPG-ja kontrolirano nanесли tanke plasti različnih materialov [77]. Choi je uporabil zelo tanko plast zlata, ki je

na površini formiral okoli 30 nm velike nanodelce. Tako pripravljen vzorec je namestil v plazemski reaktor, ki za ustvarjanje kisikove plazme uporablja kapacitivno radiofrekvenčno razelektritev pri moči 50 W. Vzorci so bili nabiti negativno, tako da je bila potencialna razlika med plazmo in vzorci 260 V. Pri tovrstni konfiguraciji je opazil izredno neizotropno jedkanje. Na mestih, kjer je bila na površini nanokroglica zlata, se grafit ni jedkal, na ostalih delih površine pa je avtor opazil zelo močno jedkanje, kar je vodilo k pripravi stožcem podobnih struktur. Premer stožcev je bil reda velikosti 100 μ metrov, višina pa do 0,1 mm. Porazdelitev stožcev po površini ni bila posebej homogena, kar je avtor tolmačil z neenakomerno porazdeljenimi kroglicami zlata. Podobne preiskave je opravil tudi Okajama [78].

Kumar [79] je za pripravo podobnih nanostožcev kot Choi [77] uporabil povsem drugačno tehniko. Na podlago iz silicijeve rezine je nanesele nanodelce bakra, vzorce namestil v induktivno sklopljeno radiofrekvenčno razelektritev, v kateri je ustvaril plazmo v mešanici metana in dušika ter pri tlaku 15 Pa in moči 800 W deponiral hidrogenirani ogljik. Izkazalo se je, da pri takšnih pogojih na površini rastejo nanostožci ogljika, pri čemer je njihova porazdelitev po velikosti neenakomerna. Opazil je rast dveh skupin ogljikovih stožcev, in sicer tistih z značilno višino 500 nm in onih z višino okoli 50 nm. Različna višina stožcev je verjetno posledica različne velikosti bakrenih nanodelcev.

Lu [80] je za pripravo homogeno porazdeljenih nanodelcev ogljika na površini HOPG-ja uporabil masko iz silicijevega dioksida. Na predelih, kjer je bil HOPG prekrit s SiO_2 , se vzorci niso jedkali, na izpostavljenih predelih pa je bilo jedkanje s kisikovo plazmo izrazito. Tako je avtor uspel pripraviti nanodelce ogljika različnih velikosti, reda nekaj mikro metrov. Za generiranje plazme je uporabil čisti kisik v mikrovalovni razelektritvi, pri čemer je za doseg visoke stopnje ioniziranosti uporabil pojav elektronske ciklotronske resonance. Temperatura vzorcev med plazemsko obdelavo je bila sobna, ker je avtor hladil nosilec vzorca z uporabo zunanjega hlajenja. Moč razelektritve je bila 400 W, pretok kisika 20 sccm, tlak kisika pa okoli 10^2 Pa.

Citirana literatura jasno kaže, da se avtorji niso sistematično lotili modifikacije HOPG-ja pri različnih plazemskih pogojih, prav tako pa noben avtor ni skušal povezati površinske hidrofilnosti s površinsko morfologijo in nastankom nanostruktur. Eksperimenti, ki so jih opravili citirani avtorji, so potekali pri različnih, med seboj neprimerljivih, pogojih, tako da ni mogoče primerjati rezultatov. Prav tako avtorji niso poročali o plazemskih parametrih, kot je npr. gostota tokov ionov na površino obdelovancev in stopnja disociiranosti kisika v plazmi. V grobem lahko dela razdelimo na naslednje skupine:

1. Formiranje nanodelcev ogljika kot posledica rasti na katalitičnih podlagah.
2. Nastanek stožcev in podobnih struktur kot posledica jedkanja preko mask iz različnih materialov.
3. Obdelava grafita z energetskimi ioni.

V našem laboratoriju smo odkrili postopek, kako pripraviti superhidrofilne površine materialov z uporabo neravnovesne plazme, predvsem materiala grafit in kompozita polimera z grafitnimi zrnji. Grafit je zapleten material za preučevanje predvsem zaradi svoje plastovitosti. Ker smo hoteli preučiti, kako pride do pojava superhidrofilnosti, smo se odločili, da najprej preučimo kemijsko zelo podobna materiala, in sicer folijo grafita in ploščice visoko orientiranega grafita (HOPG), obenem pa spremljamo različne plazemske parametre. HOPG in grafitna folija sta grafitna vzorca z enako kemijsko strukturo, torej plastovit grafit, ki pa je v primeru grafitne folije manj orientiran. Plasti v foliji so krajše, neenakomerno in nepravilno razporejene in se na koncih lomijo. Material je ravno zaradi tega tudi mehkejši. Pri obdelavi teh dveh materialov opazimo precejšnje razlike. Določeni

segmenti plazemske obdelave kompozita so raziskani v doktorskem delu doc. dr. Uroša Cvelbarja [81].

Efekt superhidrofilnosti, ki ga želimo doseči in razložiti, je bil po pregledu literature slabo preučen. Da bi lažje razložili pojave na površinah, smo pri preučevanju pojava plazemsko pridobljene superhidrofilnosti površin tako uporabili več različnih metod preučevanja. Poleg spektroskopske metode z rentgenskimi žarki (XPS) in osnovne metode merjenje kontaktnega kota smo vzorce analizirali tudi z mikroskopom na atomsko silo (AFM), Ramansko spektroskopijo ter vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM) in transmissijsko elektronsko mikroskopijo (TEM). Ker je poleg samega produkta po plazemski obdelavi pomembna tudi sama plazma, smo jo okarakterizirali z optično emisijsko spektroskopijo (OES) in vzorce med obdelavo spremljali s pirometrom.

2 Namen dela

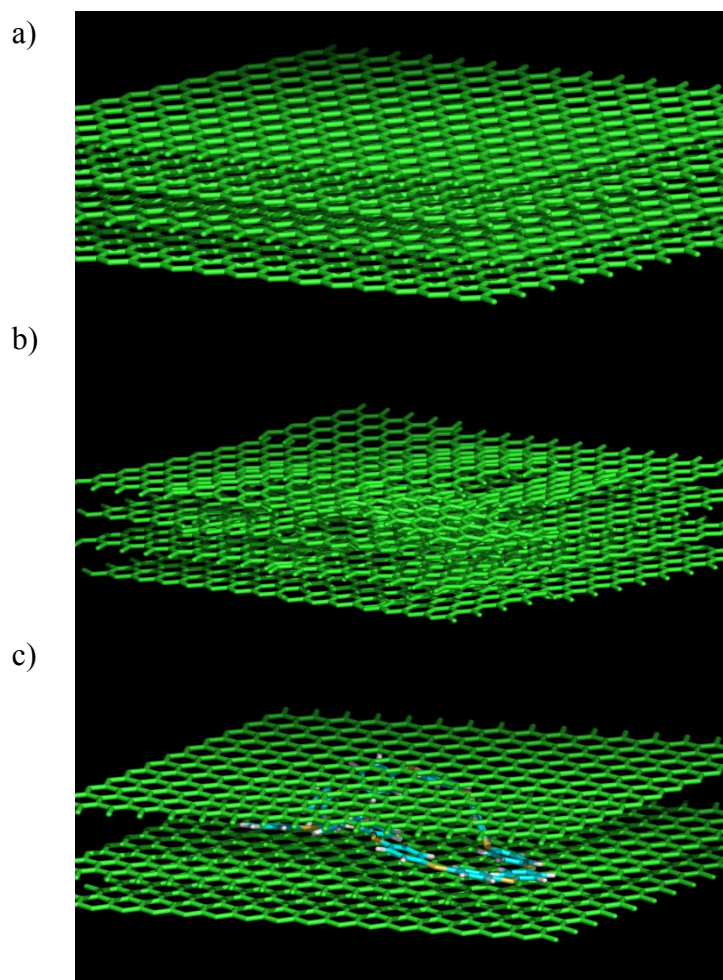
Superhidrofilnost je relativno nov pojav, ki je bil prvotno odkrit na titanovem dioksidu leta 1995. Njegova uporaba se počasi širi predvsem v steklarski industriji. Pojav izkoriščajo pri izdelavi samočistilnih oken in je v širši uporabi predvsem v najbolj razvitih državah, kot je na primer Japonska. Prav tako je pojav zelo uporaben pri materialih, na katere nanašamo barve, lake in različne prevleke, saj se lahko enakomerno razporedijo po površinah, predvsem barve na vodni osnovi, ki se sicer težje nanašajo. Superhidrofilnost še vedno ni docela pojasnjen pojav, predvsem pa je potrebno raziskati, zakaj pride do takšnega efekta tudi na drugih podlagah. Potencialna uporaba, po kateri bi lahko preprosto pridobivali kisik in vodik iz vode, se je žal izkazala za nemogočo, saj je izkoristek takšnih materialov zelo slab. Imajo pa materiali veliko perspektivo v medicini in biokemiji kot materiali, s katerimi lahko s pomočjo toka ali kakšne druge spremembe obrnemo omočljivost iz superhidrofobne v superhidrofilno ter s tem omogočijo separacijo in detekcijo molekul. Prav tako je pojav pomemben v industriji pri izdelavi čipov, biočipov ter še veliko drugih materialov, kjer so potrebni precizni nanosi na površine.

V doktorskem delu smo se osredotočili na grafitne materiale, saj so lahko dostopni in zelo perspektivni na širokem področju industrijskih aplikacij. Posebno pomembni industrijski aplikaciji pirolitičnega grafitu sta vesoljska industrija ter medicina. Pri slednji se uporablja za izdelavo srčnih zaklopk. V tašnih aplikacijah igra sterilnost pomembno vlogo, saj v mnogih primerih pride do okužbe zaradi vstavitve pirolitičnega materiala v telo. Naše preliminarne raziskave nakazujejo, da se bakterije slabše oprimejo grafitnih materialov, če so le-ti superhidrofilni. Na ta način bi lahko precej zmanjšali število neuspešnih zamenjav srčnih zaklopk. Prav tako ima efekt superhidrofilnosti ključno vlogo pri uvajanju sončnih celic. Sončne celice, ki so izpostavljene zunanjim vplivom, bi se v primeru superhidrofilnih lastnosti, tako kot samočistilna okna, lahko sama očistila zunanjih vplivov in nečistoč. Pri tem bi se povečal izkoristek, saj bi kapljice vode zdrsele po celotni površini. V primeru večje hrapavosti materiala imamo tudi precej večjo razpoložljivo površino. Prav tako bi se vpliv zunanjih dejavnikov na superhidrofilnih površinah zmanjšal, s tem pa bi se podaljšala življenjska doba sončnih celic.

V ta namen smo se odločili, da bomo s pomočjo plazemske obdelave poizkusili pripraviti različne grafitne materiale, ki bi imeli superhidrofilne površinske lastnosti. Pridobljene lastnosti smo okarakterizirali s pomočjo analiznih metod za površino. Prav tako smo določili plazemske parametre, ki igrajo pomembno vlogo pri nastanku tega pojava, ter s pomočjo teorije poizkusili razložiti nastanek tega plazemsko pridobljenega pojava.

3 Materiali in metode

Pri raziskavi in karakterizaciji plazemsko obdelanih površin smo uporabili tri različne materiale, in sicer visoko orientirani pirolitični grafit, grafitno folijo in kompozit grafita s polimerom. Materiali so vsi pretežno sestavljeni iz ogljika, vendar se razlikujejo po razporeditvah samih ogljikovih plasti (slika 9). Za obdelavo vzorcev smo uporabili reaktivno kisikovo plazmo, pridobljeno z radiofrekvenčno razelektrivjo. Vzorce smo nato okarakterizirali z različnimi metodami za karakterizacijo površin. Spremembe omočljivosti smo izmerili z uporabo merjenja kontaktnih kotov vodne kapljice na površinah. Kemijske lastnosti in spremembe po obdelavi smo analizirali z uporabo rentgenske fotoelektronske spektroskopije (XPS), Ramanske spektroskopije in energijsko disperzijskega spektrometra (EDS). Hrapavost materialov in značilne defekte na površinah smo preučili z vrstično elektronsko mikroskopijo (SEM), transmisijsko elektronsko mikroskopijo (TEM) in mikroskopom na atomsko silo (AFM).

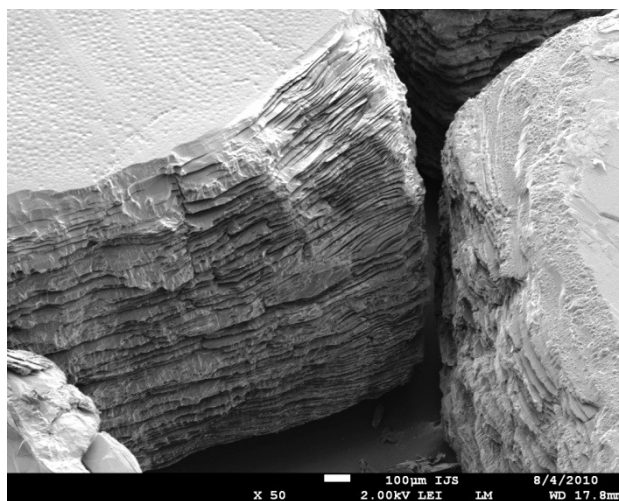


Slika 9: *Shematični prikazi.* a) HOPG, b) grafitna folija in c) kompozit.

3.1 Materiali

3.1.1 HOPG

HOPG (highly oriented pyrolytic graphite) je visoko orientirani pirolitični grafit. Posebnost tega materiala je njegova čistost in trdnost v smeri orientiranosti plasti. Sestavljen je iz monoplasti grafena, ki jih med seboj povezujejo šibke van der Waalove sile (slika 9 in slika 10). Takšen material je mogoče uporabljati večkrat, saj lahko zgornjo plast ali zgornjih nekaj plasti, ki so že bile obdelane, odstranimo preprosto z lepilnim trakom. Po tem imamo ponovno svežo in ravno površino grafita. Na takšnem materialu je bil odkrit tudi grafen, ki ima veliko posebnih in zanimivih lastnosti, kot je recimo odlična prevodnost v smeri orientacije monoplasti.



Slika 10: SEM slika grafitne plastovitosti in orientiranosti plasti v HOPG-ju

Visoko orientiran pirolitični grafit smo kupili pri proizvajalcu »NT-MDT« iz Rusije. Uporabljali smo tipe vzorcev z oznako ZYH, velikosti 10 mm × 10 mm × 1,7 mm. Zanje je značilna karakteristika v okviru 3,5–5° napake v razporeditvi plasti in razpršenost po debelini ± 0,2 mm.

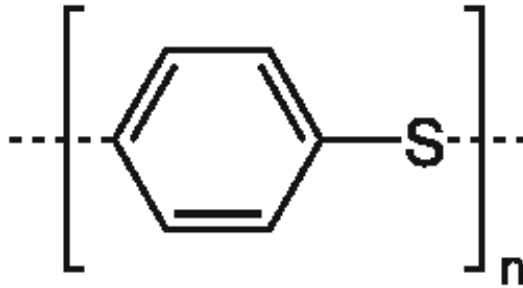
3.1.2 Grafitna folija

Grafitna folija je precej mehak material, ki ima dobro električno prevodnost. Plasti v takšnih grafitih niso urejene in elektroni lahko prehajajo skozi sam material (slika 9b). Značilna uporaba mehkih grafitov so svinčniki in mazila, saj pri takšnem materialu plasti lahko drsijo med seboj. Grafitni materiali se pripravljajo s segrevanjem organskih materialov in se pogosto razlikujejo med seboj glede na temperaturo priprave. Od tega je odvisna tudi orientiranost plasti, velikosti kristaliničnih zrn in količina nečistoč v materialu. Mi smo uporabili grafitno folijo znamke »Godfellow« debeline 1 mm. Vzorci so bili razrezani na 10 mm × 10 mm, tako da je bila površina vzorcev primerljiva z vzorci visoko orientiranega pirolitičnega grafita.

3.1.3 Kompozit

Osnova materiala je polmer PPS (polifenilsulfid) s primešanimi ogljikovimi zrnji. Polimerna matrica je mehansko trdna in električno razmeroma slabo prevodna. Uporabljen je bil material vrste »Forton 0220A9« (Polyplastic). Znan je po odličnih kemijskih in fizikalnih lastnostih. Te vključujejo veliko termično in kemijsko odpornost,

električne lastnosti izolatorja ali prevodnika in dobre mehanske lastnosti. Na sliki (slika 11) lahko vidimo kemijsko formulo polimera.



Slika 11: Kemijska formula polimera PPS

V kombinaciji z grafitom pridobi material zanimive lastnosti. Kompozit je trden in se uporablja v industrijske namene pri izdelavi elektronskih komponent, saj prenesejo tako kemične kot tudi termične in mehanske obremenitve (slika 12). Pomembno je tudi, da ima visok elastični modul, ognjevarnost tudi brez protivnetljivih dodatkov (inertnost proti oksidaciji) ter stabilne električne lastnosti. Uporabljali smo kompozit, ki je sestavljen iz volumskih 5 % polimera PPS in 95 % grafitnih zrn, s povprečno velikostjo okoli 5 μm , vrste »GP4 proizvajalca Hofman«. Vzorci so vzeti iz serijske proizvodnje, pri kateri razmerje polimera v kompozitu lahko odstopa tudi za volumskih $\pm 2\%$. Do temperature 493 K ima kompozit nespremenljiv elastični modul in električno prevodne lastnosti. Pri temperaturah, višjih od tališča polimera, pa se prične spreminjati predvsem viskoznost polimera in upornost lezenja, kar spremeni lastnosti kompozita. Material ima manjšo električno prevodnost kot grafit in ustreza velikostnemu redu prevodnosti polimera, ki prekriva grafitna zrna. Prekritost površine s polimerom torej zmanjšuje električno prevodnost in tudi adhezivnost metalizacijske plasti. Razlog za to je manjša površinska energija polimera v primerjavi z grafitom.



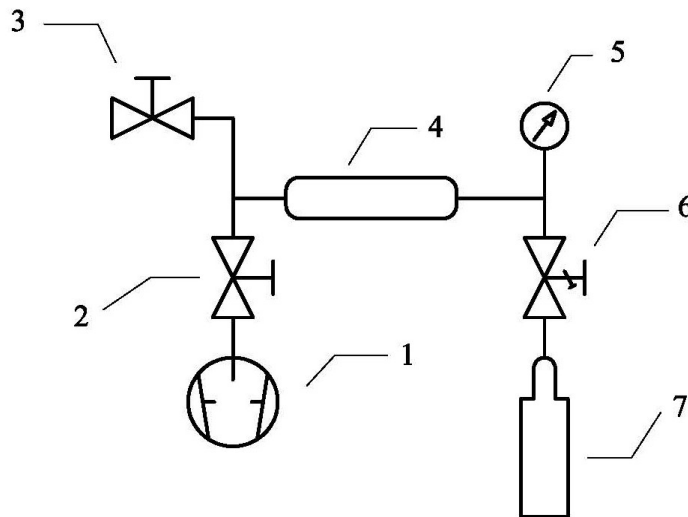
Slika 12: Primer kompozitnega materiala

Za kemijsko analizo površin kompozita smo uporabili različne površinske metode, kot sta Ramanska spektroskopija in EDS. Samo strukturo površine pa smo analizirali s SEM mikroskopom.

3.2 Metode

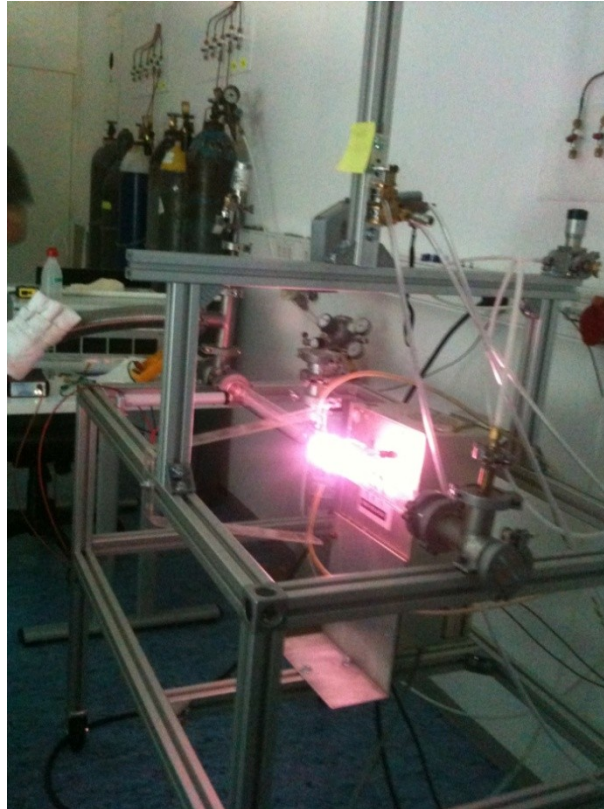
3.2.1 Plazemska obdelava

Za obdelavo vzorcev smo zgradili eksperimentalni sistem, ki je shematično prikazan na sliki (slika 13). Sistem sestoji iz razelektritvene komore, ki je steklena cev dolžine 80 cm in premera 4 cm. Razelektritveno komoro črpamo z dvostopenjsko rotacijsko črpalko nazivne črpalne hitrosti $80 \text{ cm}^3/\text{h}$, ki doseže končni tlak okoli $0,1 \text{ Pa}$. Tlak merimo s kalibriranim kapacitivnim merilnikom, ki ima merilno območje med 1 Pa in 1000 Pa .



Slika 13: *Eksperimentalni plazemski sistem.* 1 - vakuumška črpalka, 2 - ventil, 3 - ventil za spust zraka, 4 - razelektritvena kremenova cev, 5 - merilnik absolutnega tlaka, 6 - precizni dozirni ventil, 7 - plinska jeklenka.

Plin spuščamo v razelektritveno komoro na nasprotni strani, kot je prikazano na sliki (slika 13), z ročno nastavljivim preciznim igelnim ventilom. Okoli steklene cevi je ovita bakrena tuljava, skozi katero med delovanjem teče hladilna voda. Bakrena tuljava je priključena na radiofrekvenčni generator prek uskladitvenega člena. Komercialni radiofrekvenčni generator deluje pri standardni industrijski frekvenci $13,56 \text{ MHz}$ in ima nastavljivo izhodno moč od 0 W do 1000 W . Uskladitveni člen sestavljata dva vakuumška kondenzatorja z nastavljivo impedanco, kar omogoča prilagoditev generatorja na lastnosti bremena, to je bakrena tuljava, v notranjosti katere se nahaja plinska plazma.



Slika 14: Fotografija uporabljenega plazemskega sistema

Fotografija eksperimentalnega sistema je prikazana na sliki (slika 14). Opazimo lahko, da plazma sveti. Ta lastnost je značilna za vse plinske plazme. Svetilnost plazme je predvsem posledica prehodov nevtralnih kisikovih atomov iz visokih v nizka vzbujena stanja. Pri prehodih se izseva foton, katerega valovna dolžine je odvisna od energije začetnega in končnega stanja. Svetlobo, ki jo seva naša plazma, analiziramo z optično emisijsko spektroskopijo, ki je predstavljena v poglavju 3.2.2. Gostote nevtralnih kisikovih atomov, ki je najpomembnejši parameter naše plazme, ne moremo določiti neposredno v plazmi zaradi tehnoloških omejitev katalitičnih sond. V sodelovanju s partnerji z Inštituta za fiziko v Zagrebu smo razvili metodo za oceno koncentracije kisikovih atomov, ki temelji na primerjavi rezultatov katalitične sonde, nameščene v bližino naše plazme in optične emisijske spektroskopije [49, 50] [82]. Ugotovili smo, da je stopnja disociiranosti kisika v naši plazmi pri moči 400 W skoraj 100 %. Gostote nabitih delcev v plazmi zaradi tehnoloških omejitev ni mogoče izmeriti z Langmurjevo sondo, na podlagi drugih avtorjev pa lahko sklepamo, da je reda velikosti 10^{18} delcev/m³.

3.2.2 Optična emisijska spektroskopija (OES)

Optična emisijska spektroskopija se uporablja za analizo plazme, pri čemer opazujemo emisijske črte atomskih in vibracijskih prehodov. Iz spektrov lahko razberemo, kakšni delci se nahajajo v plazemskem delu, ne moremo pa dobro oceniti kvantitete, koliko teh delcev je. Za kvantitativno detekcijo se uporabljajo druge metode, predvsem katalitične sonde.

Pri meritvah smo uporabljali optični emisijski spektrometer »Avanates AvaSpec-3648«, ki meri v območju med 200 nm in 1100 nm. Resolucija spektrometra je 0,5 nm. Spektri so bili posneti s programom »AvaSoft 7.5«. Integracijski čas je bil v plazemskem delu 50 ms, po razelektritveni komori pa 500 ms, ker je intenziteta svetlobe veliko manjša.

3.2.3 Merjenje kontaktnih kotov

Hidrofilnost oz. hidrofobnost materialov se določa z merjenjem kontaktnega kota vode na površinah materialov.

Merjenje kontaktnih kotov omočljivosti smo opravili s sistemom, sestavljenim iz premične podlage, kjer sliko s teleobjektiva z veliko povečavo izostrimo in posnamemo s CCD (charge-coupled device) kamero. Digitalno sliko nato analiziramo s pomočjo programa »Zwillanosc«, kjer postavimo tangento na sliko in izmerimo kot med kapljico in podlago [81]. Meritve smo izvajali bodisi takoj po plazemski obdelavi bodisi po enem tednu. S tem smo preučili procese staranja površin na atmosferskem tlaku. Pri meritvah smo uporabljali vedno enko količino vode (10 μl), ki smo jo s pomočjo pipete nanašali na površino, da smo lahko zmanjšali samo napako meritve. Pri takšnem sistemu merjenja še vedno obstaja velika napaka in je ocenjena na približno $\pm 5^\circ$.

3.2.4 Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rentgenska fotoelektronska spektroskopija (X-ray photoelectron spectroscopy - XPS ali electron spectroscopy for chemical analysis - ESCA) je ena najpogosteje uporabljenih metod za preiskavo sestave, kemičnega stanja in elektronskih lastnosti površin.

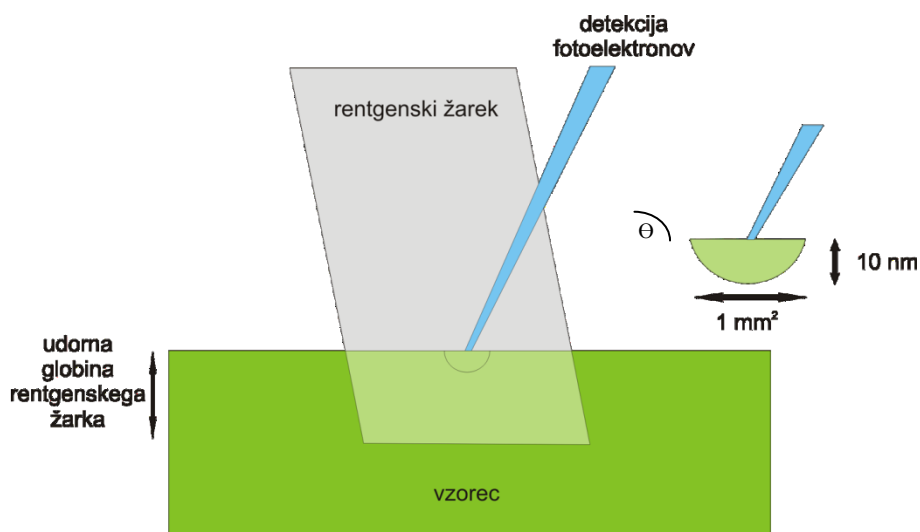
Metoda deluje na principu fotoefekta, ki ga sproži rentgenska svetloba. Površino vzorca obsevamo z rentgensko svetlobo. Ker ima foton veliko energije, lahko izbije elektron iz notranjih energijskih nivojev v atomu. Tako izbiti elektron se imenuje fotoelektron, saj ga je izbil foton. Fotoelektroni z dovolj veliko kinetično energijo (večjo od izstopnega dela) zapustijo površino vzorca in jih je mogoče detektirati z analizatorjem energije elektronov, s čimer dobimo fotoelektronski ali XPS spekter.

Zveza, ki opisuje ta pojav, je opisana v enačbi (1).

$$E_v = hv - E_k - e\theta \quad (1)$$

kjer je E_v vezna energija elektrona, hv energija fotona, E_k kinetična energija izbitega fotoelektrona in $e\theta$ izstopno delo, ki je potrebno, da elektron zapusti vzorec.

Fotoelektroni, ki jih je mogoče zajeti z XPS, izhajajo iz atomov, ki so neposredno ali v prvih nekaj monomolekulranih slojih na površini (slika 15), zato je mogoče XPS uporabiti za preiskovanje površin.

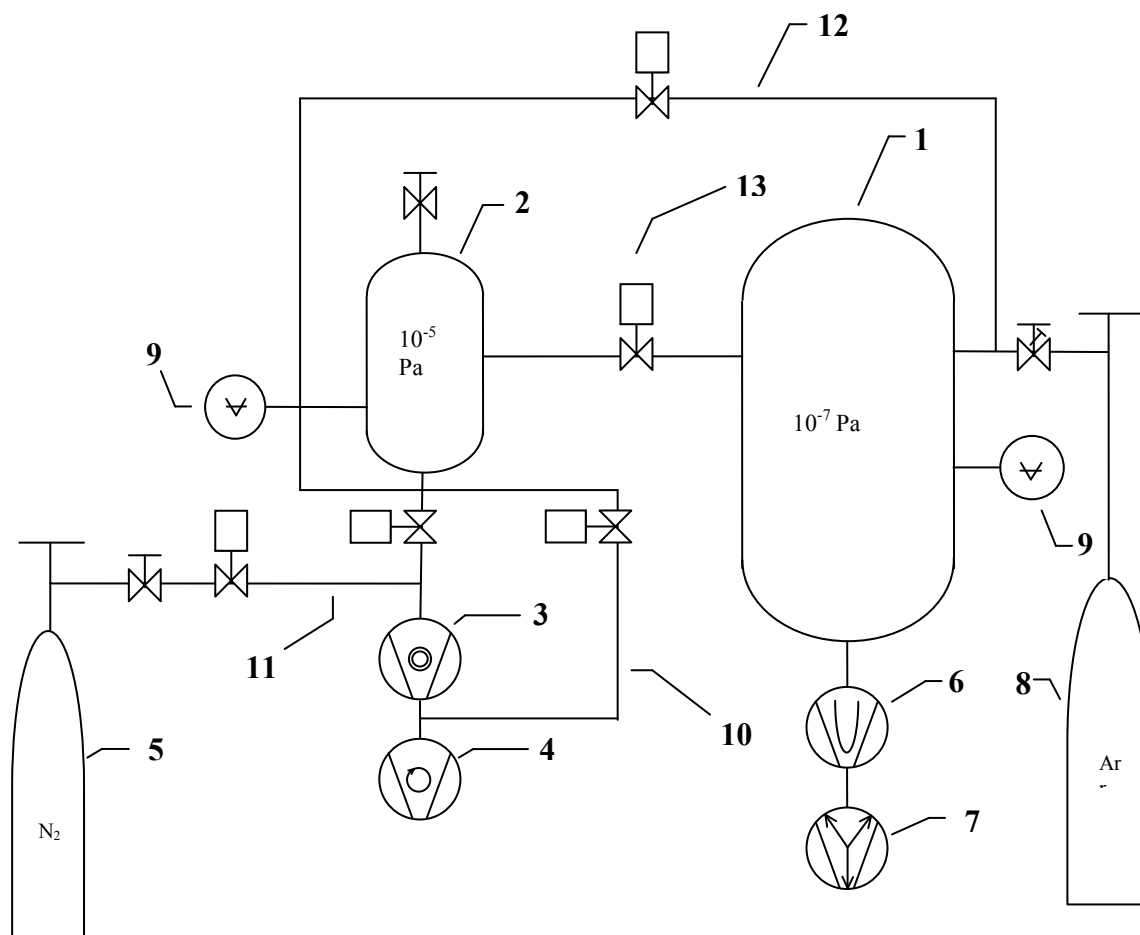


Slika 15: Shematski prikaz udorne globine rentgenskega žarka in preiskovanega volumna vzorca

Vrhovi v XPS spektrih so značilni za različne energijske nivoje v atomih v preiskovanem vzorcu in jih označimo s simboli tega nivoja, npr. 1s, 2s, 3p_{1/2}. V tej oznaki je pogosto tudi simbol elementov, iz katerega izhaja fotoelektron, npr. C 1s, O 1s. Če je na površini vzorca več različnih elementov, se v XPS spektru pojavijo vrhovi različnih elementov in iz njihovih velikosti lahko določimo kemijsko sestavo površinskega sloja. Položaji vrhov v spektrih površine z večatomske sestavo so lahko nekoliko premaknjeni v primerjavi s položajem vrha XPS spektra površine mono atomske snovi. Razlog za premik je kemijski premik notranjih atomskih nivojev zaradi kemijske vezi med atomi [45, 83].

Površine materialov smo analizirali s TFA XPS napravo proizvajalca Physical Electronics. Pri obdelavi spektrov smo uporabili program MultiPak v7.3.1, prav tako od proizvajalca Physical Electronics. Krivulje so bile obdelane s pomočjo Gauss-Lorentzove funkcije.

Pri rentgenski fotoelektroonski spektroskopiji je za dobro analizo potreben zelo visok in stabilen vakuumski sistem. Ta sestoji iz ionsko-getske črpalke, titanijeve sublimacijske črpalke, turbo-molekularne črpalke, rotacijske črpalke, merilnika tlaka, ventilatorja, komore in predkomore za hitro vstavljanje vzorcev. Tlak v glavni komori je običajno pod 10^{-7} Pa (UHV, ultra high vacuum) in v predkomori 10^{-5} Pa. Shematično ga prikazuje slika 16.



Slika 16: Shema ultraviokega vakuumskega sistema XPS spektrometra. 1 – komora, 2 – predkomora, 3 – turbomolekularna črpalka, 4 – rotacijska črpalka, 5 – jeklenka z dušikom, 6 – sublimacijska črpalka, 7 – ionsko-getska črpalka, 8 – jeklenka z argonom, 9 – merilnik tlaka, 10 – obtočna linija za črpanje predkomore, 11 – linija za prezračevanje sistema z dušikom, 12 – linija za črpanje plina Ar med ionskim jedkanjem, 13 – ventil med komorama za uravnavanje tlaka.

Površine vzorcev smo analizirali z metodo XPS. Za vzbujanje smo uporabili rentgenske žarke iz monokromatskega izvira $\text{AlK}_{\alpha 1,2}$ z energijo 1486,6 eV. Analizirana površina je imela premer 400 μm , analizna globina pa je bila okoli 1 nm. Fotoelektroni so bili analizirani s hemisferičnim analizatorjem pod kotom 45° (30° in 75°) glede na normalo površine vzorca. Energijska ločljivost spektra je 0,5 eV. Pregledni spektri so bili zajeti pri energiji prehoda elektronov skozi analizator 187,85 eV, visokoločljivostni pa pri 29,35 eV in koraku 0,125 eV. Referenčni vrh C1s je bil postavljen pri 284,8 eV. Uporabili smo tudi elektronsko puško za nevtralizacijo naboja na površini vzorca.

XPS spektre materialov grafita smo posneli pri različnih kotih analizatorja elektronov glede na površino vzorca (θ), in sicer pri kotih 30°, 45° in 70°. Kot θ imenujemo tudi izstopni kot elektronov glede na površino vzorca (ang. take-off angle). S spreminjanjem izstopnega kota elektronov glede na površino vzorca se spreminja globina, iz katere prihajajo elektroni, ki jih analiziramo. Pri večjih izstopnih kotih glede na površino vzorca analiziramo globlje področje, medtem ko pri majhnih izstopnih kotih analiziramo predvsem zgornje plasti vzorca, ki so na in tik pod površino. Debelina področja, ki ga analiziramo, je podana s sinusom izstopnega kota. Pri izstopnem kotu $\theta = 90^\circ$ glede na površino vzorca ($\sin 90^\circ = 1$) analiziramo najdebelejšo plast.

3.2.5 Laserska Ramanska spektroskopija (LRS)

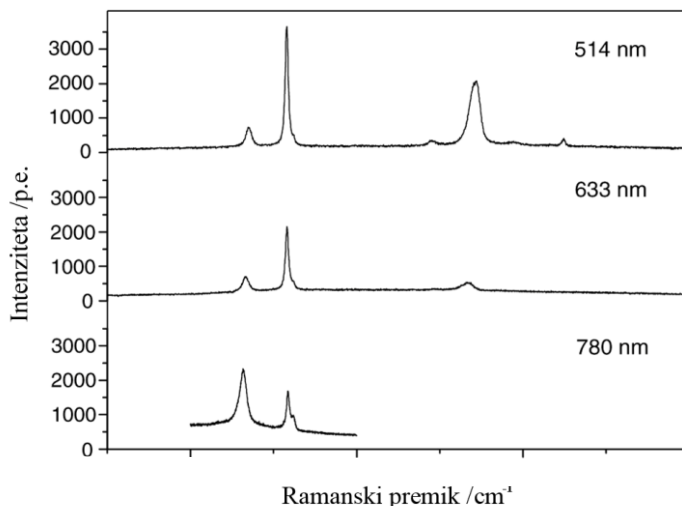
Laserska Ramanska spektroskopija (laser Raman spectroscopy - LRS) je tehnika, pri kateri s pomočjo laserskega žarka opazujemo nihanja vezi med atomi. Delu svetlobe, ki se siplje na nekaterih vzorcih, se spremeni frekvenca, kar je povezano s spremembo kvantiziranih nihanj atomov v snovi. Razlika med frekvenco vpadne in sipane svetlobe leži v infrardečem območju.

Ramanska spektroskopija uporablja neelastično interakcijo monokromatske svetlobe s snovjo. Spektre vzbujamo z močnim EMV, tipično z laserji valovnih dolžin, ki ustrezajo UV oz. bližnjemu IR območju.

Ko tako elektro magnetno valovanje z ν_0 (frekvenca vzbujanja) zadane snov, se največji del elastično siplje pri frekvenci ν_0 . Ta del se imenuje Rayleighovo sipanje in ne vsebuje podatkov o vibracijski strukturi snovi. Poleg elastičnega dela nastopata tudi dva neelastična prispevka, pri frekvencah ($\nu_0 - \nu_{vib}$) in ($\nu_0 + \nu_{vib}$). To sta Stokes in anti-Stokes Ramanski sipanji, ki se pojavita v enaki frekvenčni oddaljenosti od Rayleighovega sipanja. Stokesov del ima veliko večjo intenziteto od anti-Stokesovega, zato se pri Ramanskih spektroskopiji meri Stokesovo sipanje, spektri pa se ne prikazujejo v absolutni frekvenčni skali, ampak v odvisnosti od Ramanskega premika. To je razlike med frekvenco vzbujanja (ν_0) in frekvenco sipanja svetlobe. Intenziteta Stokesovega sipanja v odvisnosti od Ramanskega premika daje Ramanske spektre, kjer se pojavljajo vrhovi pri značilnih vibracijskih frekvencah snovi, ν_{vib} .

Pogoj za Ramansko aktivnost nekega vibracijskega stanja je sprememba polarizabilnosti molekule, ki je v splošnem tenzorska količina. Posledično so v Ramanskih spektrih vidna tudi nihanja homopolarnih vezi, ki so sicer v IR spektrih vidna le v posebnih pogojih in še takrat z nizko intenziteto.

Primer Ramanskega spektra je prikazan na sliki (slika 17), na kateri so spektri grafita, posnetega pri treh različnih valovnih dolžinah vzbujanja (λ_0).



Slika 17: Ramanski spektri grafita pri $\lambda_0 = 514, 633 \text{ nm}$ in 780 nm [4]

Tehnika je zelo pomembna in dobro raziskana pri analizah grafitnih materialov predvsem za določanje pomembnih karakteristik površine, kot so defekti, razporeditve plasti in ocene velikosti kristalov in stopnje kristaliničnosti grafitnih materialov. Dve pomembni vibraciji sta značilni za grafitne materiale, ki se označujeta z G (grafit) in D (defekt). V idealnem grafitu bi bil izražen le vrh G (1582 cm^{-1}), ki odraža moč vezi v notranjosti idealno urejenega heksagonalnega grafita. D (1350 cm^{-1}) in D' (1620 cm^{-1}) vrhova se opazita pri defektnih grafitnih plastih na površinah. Energija za vrh D je odvisna od vzbujevalnega laserja (slika 17). Tretji pomembni vrh, ki ga zaznamo pri nekaterih grafitnih materialih, je G' (včasih tudi 2D), ki se nahaja pri valovni dolžini 2700 cm^{-1} . Ta vrh odgovarja podobnim procesom med atomi kot D vrhovi, le da tukaj dve vibraciji z različnima gonilnima silama vzbudita elektron. Pri tem načinu ne gre za prisotnost defektov in ga je možno zaslediti tudi pri idealnih grafitnih površinah [84].

G' vrh se velikokrat razčleni, kar pomeni razčlenitev π vezi in kvantizirane vibracijske lateralne vibracije. Nastane zaradi interakcije dveh sosednjih plasti v grafitu, kar nam da pomembne informacije o zloženosti plasti na površini grafita. Razločen razčlenjen vrh nakazuje na dobro urejenost naloženih plasti. Nerazčlenjen vrh se pojavlja pri visoki neorientiranosti in pri grafenu.

D vrh je tako moč zaslediti le pri neurejenosti površin, zato lahko ta podatek uporabimo kot stopnjo neorientiranosti površine. Povečanje nečistoč ali defektov na površini se kažejo kot povečanje intenzitete vrha D relativno na intenziteto vrha G. Pri tem se uporabi enačba (2).

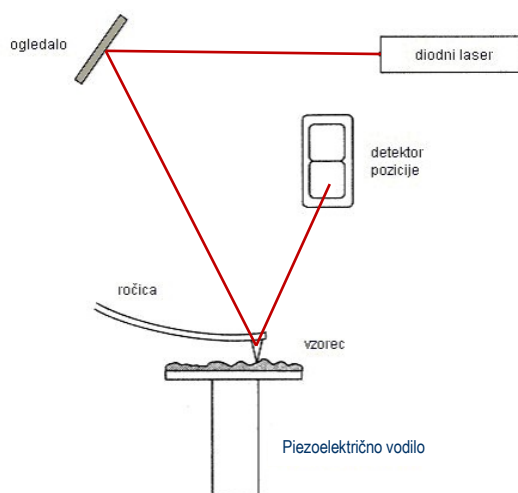
$$L_a \text{ (nm)} = \frac{560}{E_{laser}^4} \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (2)$$

Kjer je L_a lateralna kristaliničnost (nm), E_{laser}^4 je energija vzbujevalnega laserja, I_G in I_D pa odgovarjajoči integrirani intenziteti površine vrhov G in D. Enačba (2) se prevede na enačbo (3), kjer je λ_{laser} valovna dolžina laserja. V našem eksperimentu smo uporabili valovno dolžino $\lambda = 632,81 \text{ nm}$ [85-89].

$$L_a \text{ (nm)} = (2,4 \times 10^{-10}) \lambda_{laser}^4 \left(\frac{I_D}{I_G}\right)^{-1} \quad (3)$$

3.2.6 Mikroskopija na atomsko silo (AFM)

Mikroskop na atomsko silo (atomic force microscopy - AFM) je metoda, s katero proučujemo površine materialov.



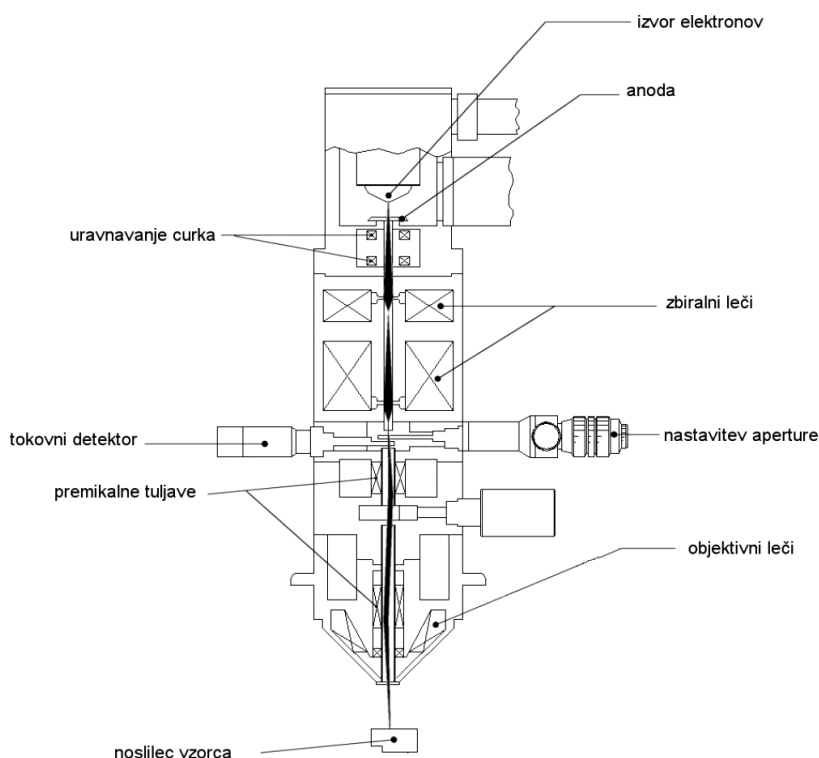
Slika 18: *Princip delovanja mikroskopov na atomsko silo*

Osnovni princip delovanja mikroskopa je prikazan na sliki (slika 18). Vzorec postavimo na piezoelektrično vodilo in konico tipala mikroskopa pomaknemo k površini vzorca. AFM meri silo med konico tipala in vzorcem. Velikost sile je običajno velikostnega reda medatomskih sil (okoli 1 nN). Konica tipala je na ročici, ki se lahko upogne, če nanjo deluje sila, premik ročice pa lahko zaznavamo in merimo. Na koncu ročice je nameščeno zrcalo, v katerega je usmerjen laserski žarek, ki se nato odbije na krajevno občutljiv detektor, kot je prikazano na sliki (slika 18). Pri mikroskopiji na atomsko silo običajno premikamo vzorec pod nepremičnim tipalom. Računalnik krmili piezoelektrično vodilo, da le-to premika konico po vzorcu ali vzorec pod konico, hkrati pa dobiva podatke iz sensorja premika ročice in jih pretvarja v sliko. Kot rezultat dobimo topografijo površine. Pri AFM delujejo med konico tipala in površino vzorca ves čas sile, bodisi privlačne ali odbojne. Za delovanje AFM je najpomembnejša van der Waalsova sila med tipalom in vzorcem. Van der Waalsova sila je pri majhnih oddaljenostih med tipalom in vzorcem odbojna in zelo hitro pada z oddaljenostjo, pri nekoliko večjih oddaljenostih pa je privlačna in se ne spreminja tako hitro s spreminjajočo se oddaljenostjo, pri še večji oddaljenosti pa je sila zanemarljivo majhna. Glede na to, kakšno silo izzovemo, ločimo dva osnovna načina mikroskopije: kontaktni način, ki izkorišča odbojno silo, in nekontaktni način, ki izkorišča privlačno silo. Razvili pa so tudi mešani, oscilirajoči način [90].

V naši raziskavi so bile izmerjene topografske spremembe z mikroskopom na atomsko silo proizvajalca Solver PRO, NT-MDT, Rusija. Meritve so bile izvedene v oscilirajočem načinu v zračni atmosferi. Vzorci so bili preiskani s Si-nitridno konico s konstanto vzmeti 22 N/m in resonančni frekvenci 325 kHz. Izmerjena je bila površina visoko orientiranega pirolitičnega grafita, medtem ko sta grafitna folija in kompozitni material zelo hrapava in se slike z to metodo ne da posneti.

3.2.7 Vrstična elektronska mikroskopija (SEM)

Vrstična elektronska mikroskopija (scanning electron microscopy – SEM) je ena od najbolj uporabljenih tehnik za preučevanje površine vzorcev. Elektronska mikroskopija poda informacije o obliki in velikosti vzorca na nanometerskem nivoju. Že samo ime pove, da za nastanek slike uporabljamo namesto svetlobe elektronski curek. Elektronski curek generiramo s pomočjo toplotne emisije filameta, nato elektrone pospešimo z električnim potencialom do vrednosti od 1 keV do okoli 25 keV (slika 19). Sistem optičnih in magnetnih leč fokusira curek elektronov na velikost približno 10 nm v premeru na površinah preiskovanih vzorcev. Velikost curka na površini tudi določa samo ločljivost mikroskopa, torej kako majhne strukture še lahko zaznamo s to metodo.



Slika 19: Shematični prikaz delovanja vrstičnega elektronskega mikroskopa

Vzorci pri vrstični elektronski mikroskopiji morajo biti prevodni, saj se v nasprotnem primeru elektroni pričnejo kopičiti na njihovi površini. Pri neprevodnih vzorcih si pomagamo z naprševanjem tankih plasti prevodnih elementov, kot so baker, ogljik, zlato, platina ... SEM deluje pod relativno visokim vakuumom (okoli 10^{-5} Pa). Odbiti elektroni se zberejo v signal, ki se ojači in izpiše kot 2D slika mikrostrukture glede na intenziteto signala. Mikroskop nam daje podatke o površini materiala, vendar ne podaja podatkov o kemijski zgradbi snovi. Iz posnetkov lahko določimo velikosti struktur, ki nastajajo na površinah, ocenjujemo, kako se je površina spremenila pri plazemski obdelavi in izmerimo velikosti struktur, ki so večje od 10 nm.

Uporabili smo napravo znamke »JEOL - JSM-7600F«, katere fotografija se nahaja na fotografiji (slika 20).



Slika 20: Fotografija vrstičnega elektronskega mikroskopa

3.2.8 Energijsko disperzijski spektrometer (EDS)

EDS spektrometer (energy dispersive spectroscopy – EDS) uporablja kot izvor elektrone in je sklopljena metoda z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Pri interakciji snopa elektronov, ki se premika po vzorcu, lahko pride glede na vrsto atomov na površini do različnih interakcij. Generirajo se različni signali, kot so sekundarni elektroni (dajejo sliko pri SEM), povratno sipani elektroni (dajejo sliko pri različnih atomskih zgradbah površine bolj kontrastno) in rentgenski žarki. Slednji nastanejo, ko snop elektronov z dovolj visoko kinetično energijo izbije elektron iz notranje orbitale atoma. Vrzel, ki nastane pri izbitju elektrona, zapolni elektron iz zunanje lupine. Energijska razlika med nivojema se odda v obliki emisije karakterističnega fotona. Ta emisija je karakteristična za vsak atom posebej. Zato pri EDS tehniki analiziramo rentgenske žarke za analizo kemijske zgradbe materiala. Metoda je primerna za analizo elementov od berilija naprej ($Z \geq 5$). Vdorna globina analize je odvisna od energije elektronskega žarka.

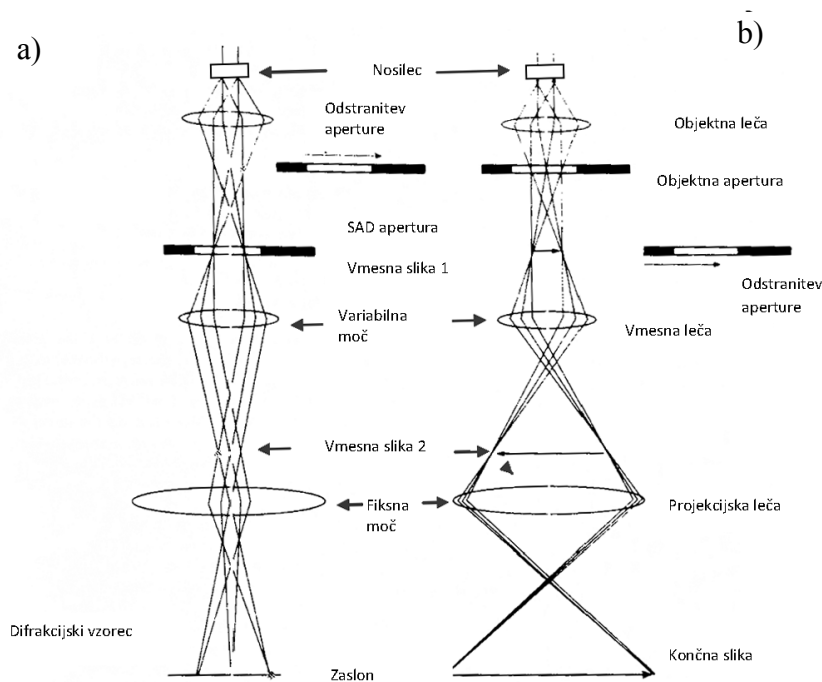
3.2.9 Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)

Transmisijska ali presečna elektronska mikroskopija (transmission electron microscopy – TEM) deluje podobno kot vrstična elektronska mikroskopija in uporablja sipanje elektronov na vzorcu, ki pa morajo biti za razliko od SEM vzorcev zelo tanki, saj gledamo elektrone, ki so prišli skozi sam material. TEM se uporablja tako v metalurgiji, nanotehnologiji kot tudi za analizo bioloških vzorcev, ki pa zahtevajo poseben način priprave.

Mikroskop je sestavljen iz treh glavnih delov: izvora elektronov, sistema leč in zaslonk ter zaslona. Kako nastane slika, je prikazano na spodnji sliki (slika 21). Vsi deli so zaprti v enotni strukturi, v kateri je visoki vakuum, saj ne želimo sipanja elektronov na zraku in nečistočah, prav tako pa je vakuum nujen za obstojnost izvora. Filament (katoda) se uporablja kot izvir elektronov, ki jih z visoko napetostjo med katodo in anodo pospešimo,

nato pa snop elektronov usmerimo s pomočjo elektromagnetnih leč. Med leče in zaslonke vstavimo vzorec. Tu so leče magnetne. V njih imamo aksialno simetrično polje. Razdelimo jih lahko v projektorske in objektivne leče. Projekcijske leče skrbijo za obliko elektronskega curka, objektivne pa so odgovorne za zbiranje uklonjenih elektronov in formiranje slike. Tudi pri magnetnih lečah velja geometrijska optika, tako kot pri optičnih lečah. Slika predmeta je povečana in prezrcaljena prek vodoravne osi. Magnetne leče imajo sferno in kromatično aberacijo ter astigmatizem. Slednji lahko zelo pokvari sliko, zato ga odpravimo s stigmatorji. Vzorec za presevalno elektronsko mikroskopijo mora biti prosojen za elektrone, debeline od 30–100 nm, zato za analizo materialov uporabljamo suspenzije majhnih struktur ali ultra tanke materiale. Nastanek slike pri takšni analizi je sipanje elektronov na atomih z različnim atomskim številom. Končna slika pokaže skupek elektronov, ki so se sipala na vzorcu. Vzorci za transmisijsko elektronsko mikroskopijo morajo prav tako kot za vrstično elektronsko mikroskopijo vzdržati visok vakuum.

Kot zaslon se uporablja plošča, prevlečena s fluorescentno snovjo, ki je tipično cinkova svetlica (sfalerit, ZnS). Le-ta seva v zelenem delu spektra, zato je slika zeleno-črna. Kot zaslon se lahko uporabi tudi fotografska plošča ali pa CCD («charge-coupled device») detektor [91].

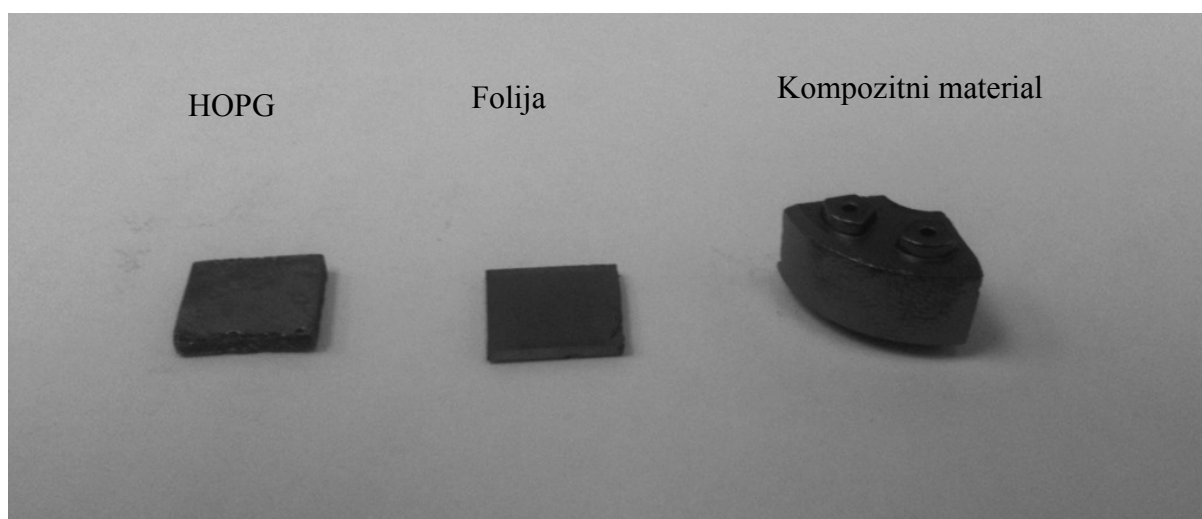


Slika 21: *Skica delovanja TEM-a*. Prikazana sta dva osnovna principa delovanja: a) projekcija difrakcije vzorca in b) projekcija slike vzorca. V obeh primerih variabilna leča določa propustnost elektronov [91].

Vzorci za TEM analizo smo pripravili tako, da smo nanostrukturiranim vzorcem postrgali zgornji del plasti, ga zmešali z etanolom in jih dispergirali s pomočjo ultrazvočne kopeli. Nato smo v raztopino pomočili bakreno mrežico in z mikroskopom pregledali strukture, ki so se ujele na mrežico.

4 Rezultati

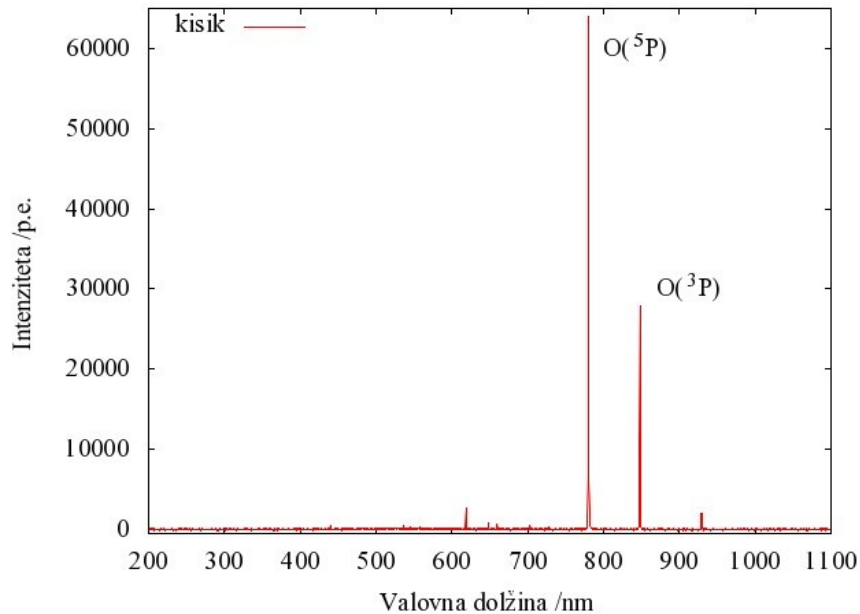
Pri raziskavi grafitnih materialov in njihovih kompozitov smo uporabili tri različne materiale. Rezultati predstavljajo različne karakterizacije ploščic visoko orientiranega pirolitičnega grafita (HOPG), grafitnih folij in kompozitov, kjer je med grafitne plasti primešan polimer polifenil sulfid (PPS). Vzorci smo obdelovali v kisikovi plazmi (shema aparature prikazuje slika 13). Vzorce HOPG-ja imajo premer $1\text{ cm}^2 \times 1\text{ cm}^2$, prav takšni so tudi vzorci grafitne folije. Vzorce kompozita so sferične oblike in so razrezani na četrtine (slika 22).



Slika 22: Fotografija uporabljenih vzorcev HOPG-ja, grafitne folije in kompozitnega materiala

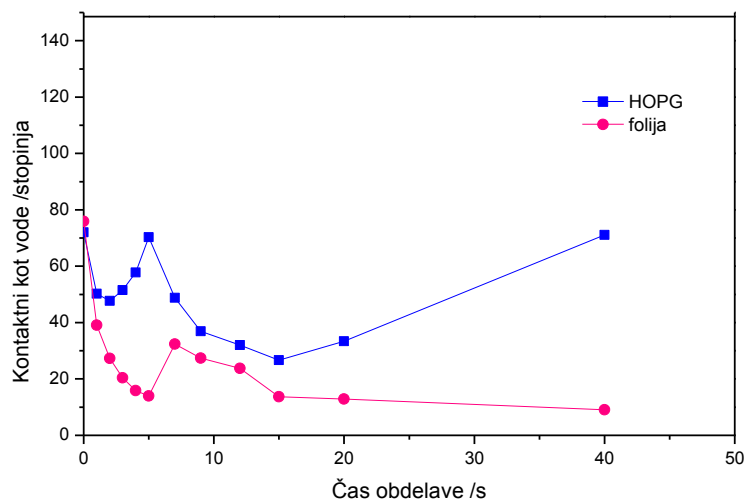
Vzorci različnih grafitov so zelo odporni na temperature, prav tako so precej inertni na različne kemikalije. Njihova mehanske odpornosti so nekoliko slabše, vendar se izboljšajo z dodajanjem različnih primesi. Vzorec kompozita se tako težje okruši in je kompaktnější kot ostala dva grafitna vzorca.

Za karakterizacijo plazme smo uporabili optično emisijsko spektroskopijo. Optični emisijski spekter kisikove plazme brez vzorcev v komori je prikazan na sliki (slika 23).



Slika 23: Optični emisijski spekter kisikove plazme

Hidrofilnost površine smo merili po plazemski obdelavi, pri čemer smo najprej pomerili vzorce pri tlaku 30 Pa in moči razelektritve 700 W (slika 24). Ker se kontaktni kot ne spreminja linearno s časom obdelave, smo efekt spreminjanja površinske energije glede na čas obdelave v plazmi preučili pri različnih tlakih, in sicer pri začetnem tlaku (to je najnižji tlak sistema, ki ga dobimo s pomočjo dvostopenjske rotacijske črpalke, pri čemer je ocenjen na približno 1 Pa in je zračni tlak, ki ga ne moremo izčrpati iz sistema) ter tlakih 10 Pa, 30 Pa in 50 Pa.

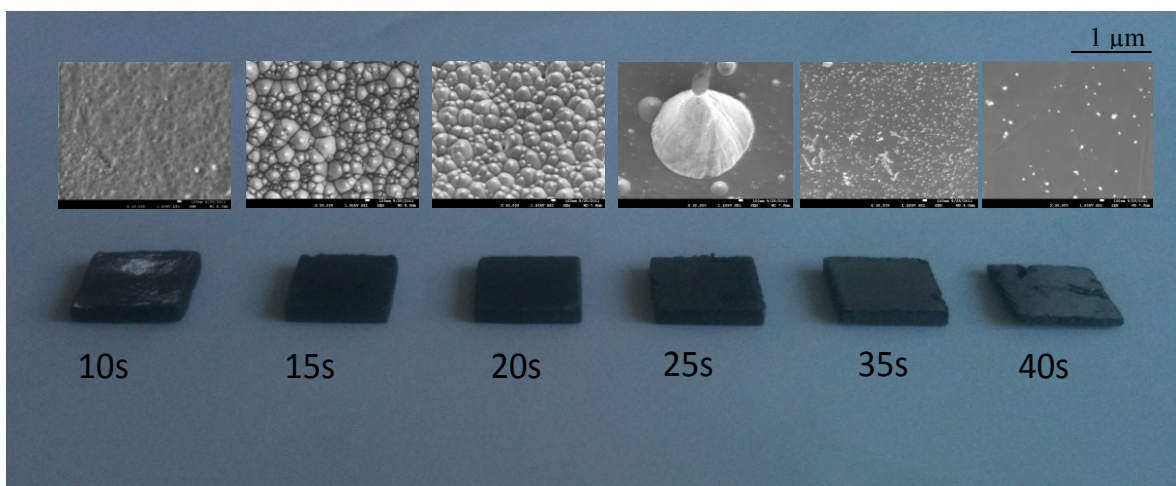


Slika 24: Krivulja spreminjanja kontaktnega kota glede na čas obdelave v plazmi pri 700 W in 30 Pa

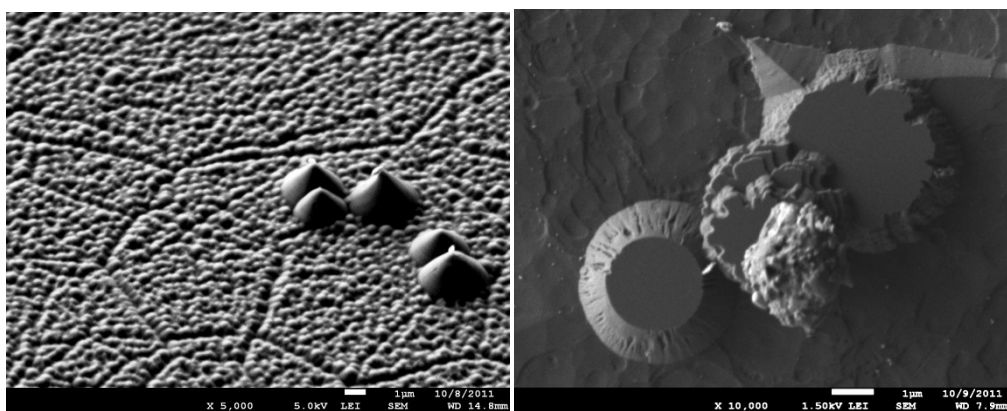
Pri obdelavi materialov s plazmo smo opazili nelinearno spreminjanje kontaktnih kotov s časom obdelave. V ta namen smo vsak material posebej preiskali. Rezultati so podani v treh skupinah, kjer je vsak posamični material glede na položaj vzorca v plazemski komori predstavljen v svojem poglavju.

4.1 HOPG v plazmi

Spreminjanje kontaktnih kotov HOPG-ja lahko vidimo z grafa (slika 24). Vzorci po obdelavah kažejo različne barve, pri čemer se njihova barva med obdelavo spreminja. To se lahko vidi na spodnji sliki (slika 25), pri čemer je pirolitični material najbolj gladek in je spreminjanje barve površine vzorca s časom plazemske obdelave moč opaziti s prostim očesom. Ko materiali spremenijo barvo na površini, se spremeni tudi njihova hrapavost. Pri visoko orientiranem pirolitičnem grafitu smo tako opazili pojav nastajanja nanostruktur na površinah vzorcev. Po 15-sekundni obdelavi se pričnejo pojavljati nanostožci, katerih gostota po 20 s obdelave močno pade, strukture pa preidejo iz nanostožcev v mikronske stožce. Po še daljši izpostavitvi (35 s) večji stožci izginejo, prav tako postane barva vzorca podobna barvi pirolitičnega grafita pred obdelavo. S spremembo barve materiala lahko razložimo tudi krivulje, dobljene z merjenjem temperature z uporabo optičnega pirometra (slika 38). Več primerov je zbranih v dodatku (priloga 3).



Slika 25: Plazemska obdelava pirolitičnega grafita pri tlaku 30 Pa in 700 W. Spodnje slike prikazujejo vzorce plazmesko obdelanega HOPG-ja, zgornje pa pripadajoče SEM slike pri magnitudi 30000 x.



Slika 26: SEM slike HOPG materiala obdelanega v kisikovi plazmi s pomočjo sončeve plazme, ki jo imajo v Franciji.

Z uporabo drugačnega tipa plazme lahko prav tako opazimo nastanek nanostožcev. Slika 26 prikazuje obdelane HOPG vzorce, pri čemer lahko opazimo, da imajo večje

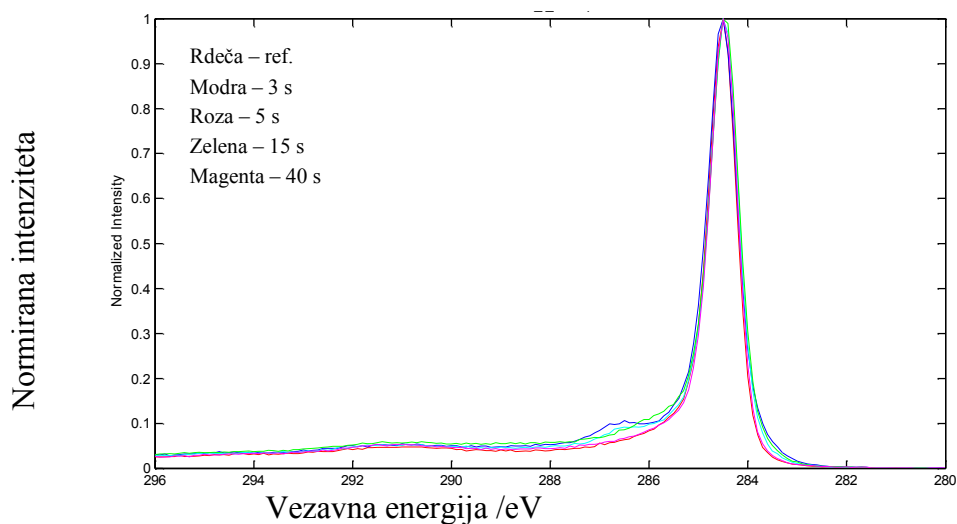
strukture zgoraj prisotne kapice, ki nakazujejo na drugačno prevodnost materiala na samem zgornjem robu stožca. Pomembno je tudi, da sami stožci, pridobljeni s pomočjo plazemske obdelave, niso votli in pri podaljšanih časih obdelave pričenjajo razpadati in se luščijo v plasteh.

Visoko orientirani pirolitični grafit smo preučili tudi s pomočjo XPS-a, kjer smo opazili, da se pri različnih časih obdelave v kisikovi plazmi nelinearno spreminja koncentracija kisika (tabela 1).

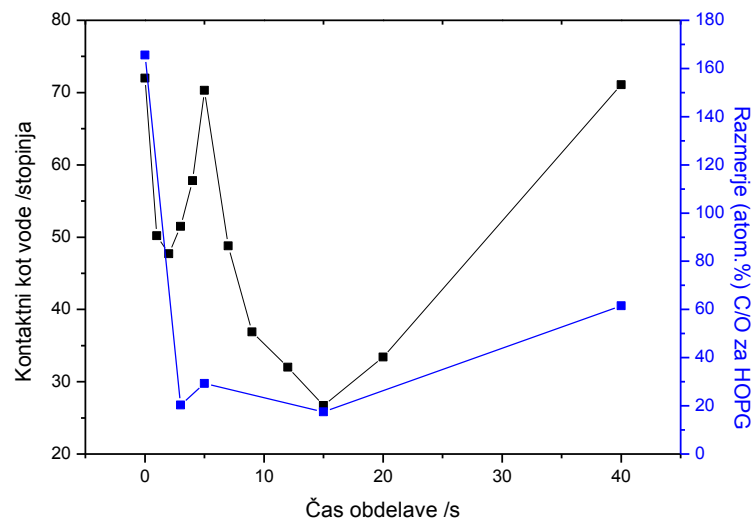
Prav tako je mogoče opaziti, da se oblika ogljikovega vrha (C1s) s časom obdelave spreminja (slika 27). Če primerjamo rezultate XPS-a in meritve kontaktnih kotov, dobimo graf, ki prikazuje podobnosti pri poteku oksidacije same površine HOPG materiala (slika 28).

Tabela 1: Površinska sestava plazemsko obdelanih vzorcev HOPG

Atomski %	C	O	C/O
Neobdelan	99,4	0,6	165,6
3 s	95,3 ± 0,1	4,7 ± 0,1	20,3
5 s	96,7 ± 0,5	3,3 ± 0,5	29,3
15 s	94,6 ± 0,3	5,4 ± 0,3	17,5
40 s	98,4 ± 0,6	1,6 ± 0,6	61,5



Slika 27: Primerjava visokoločljivih spektrov XPS ogljikovega vrha C1s za plazemsko obdelan HOPG



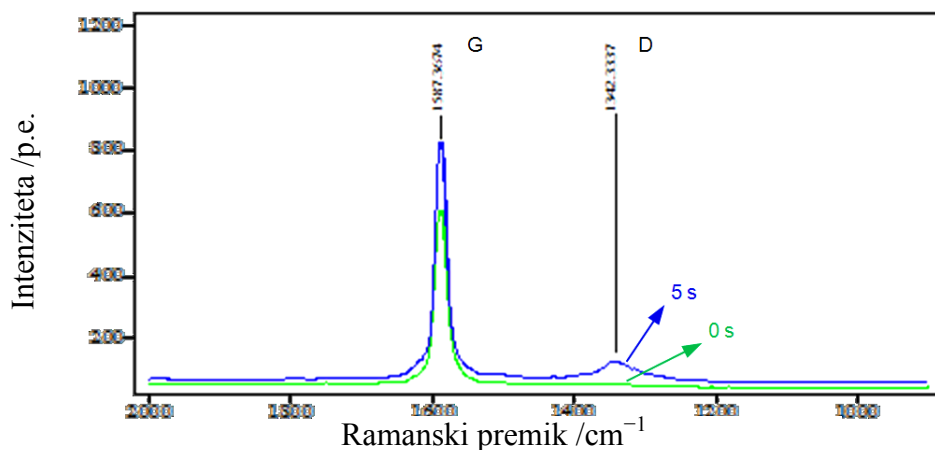
Slika 28: Primerjava merjenja kontaktnih kotov z meritvami XPS

Spektri, ki so bili posneti tudi pod različnimi vpadnimi koti rentgenskega žarka, nam pokažejo, da je kisik prisoten v materialu predvsem na površini vzorca, saj je največji atomski delež kisika pri najmanjši vdorni globini rentgenskega žarka (to je pri kotu 75°), kar prikazuje tabela 2.

Tabela 2: XPS rezultati za HOPG pri različnih kotih

O/C	75°	45°	30°
Neobdelan	0,00	0,00	0,00
5 s obdelave	0,10	0,07	0,05

Za razlikovanje med različnimi tipi grafitnih materialov se veliko uporablja Ramanska spektroskopija. Ramanska spektroskopija na HOPG obdelanih vzorcih pokaže, da se pri 5 s obdelavi pojavi nov vrh pri 1342 nm, ki se pripisuje defektom na površini, ki so nastali med plazemsko obdelavo (slika 29, tabela 3).

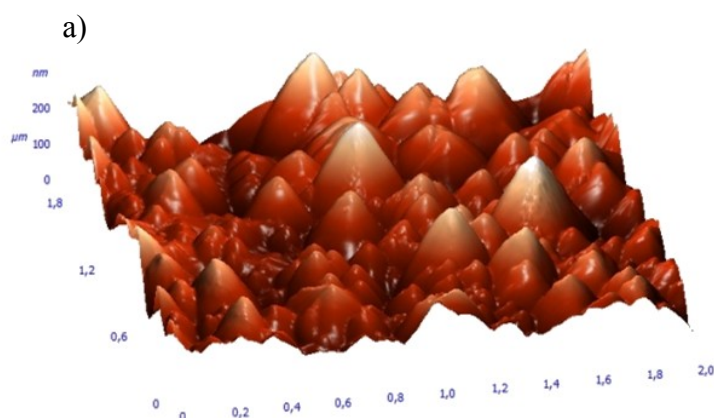


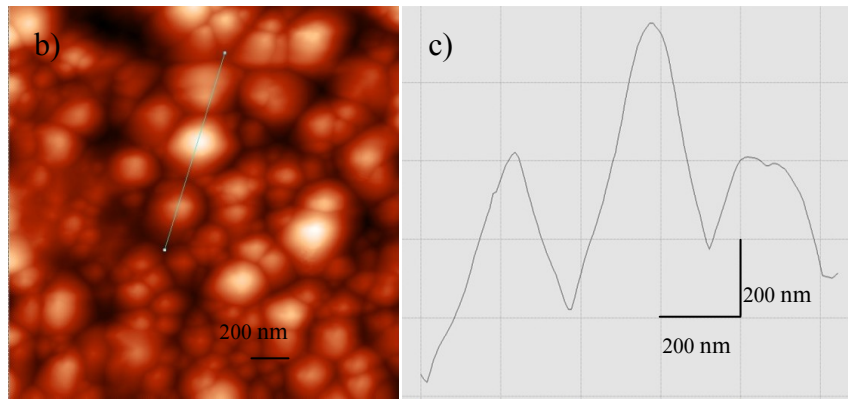
Slika 29: Ramanski spektri HOPG-ja

Tabela 3: Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za HOPG

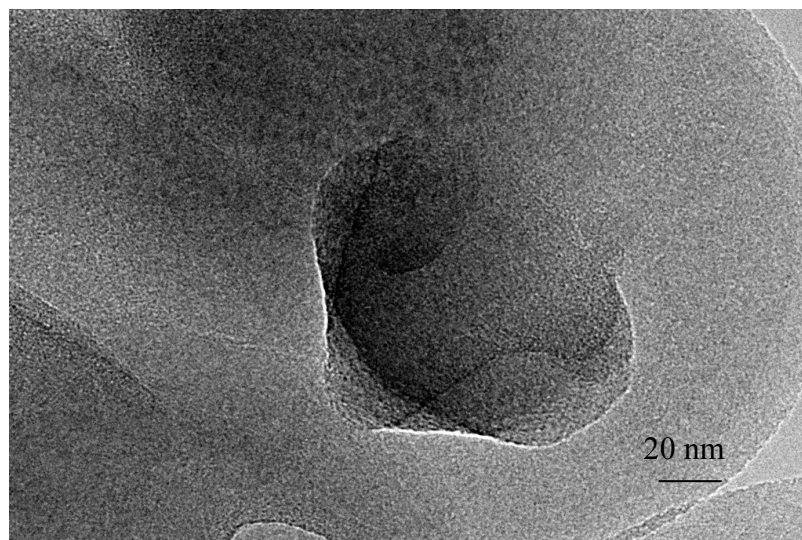
	0 s	5 s
IG	614,7789	832,6027
ID	52,2410	126,2827
ID/IG	0,085	0,152
La (nm)	452,8	253,2

Da bi ugotovili zgradbo nastalega nanomateriala, smo poleg vrstičnega elektronskega mikroskopa (SEM) uporabili tudi mikroskop na atomsko silo (AFM) ter presevalni elektronski mikroskop (TEM). S pomočjo AFM slik smo lahko natančno izmerili hrapavost materiala ter višino in razporejenost nanostožcev (slika 30). Natančno analizo nanostožcev smo preučili z visoko povečavo transmisijskega elektronskega mikroskopa (slika 31), z EDS spektrom pa smo določili tudi njihovo kemijsko sestavo (slika 32). Kristalinično zgradbo grafitnih nanostožcev smo dokazali s TEM elektronsko difrakcijo (slika 33).

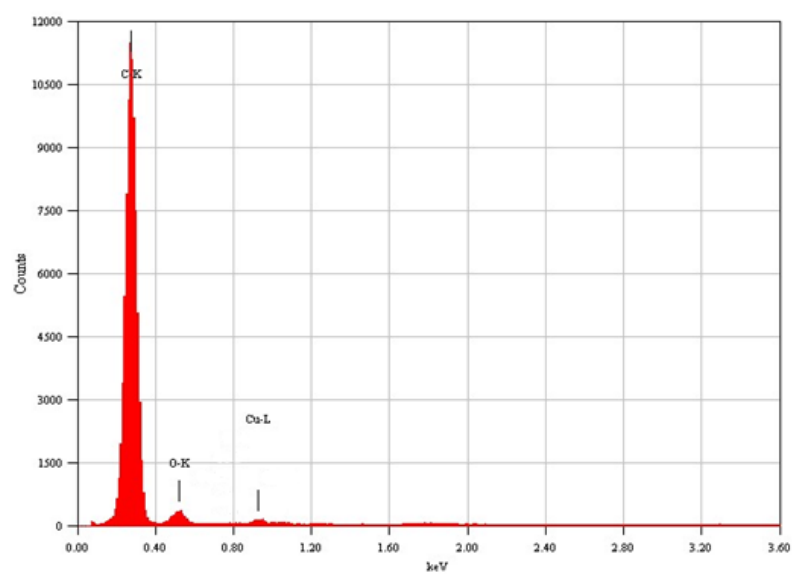




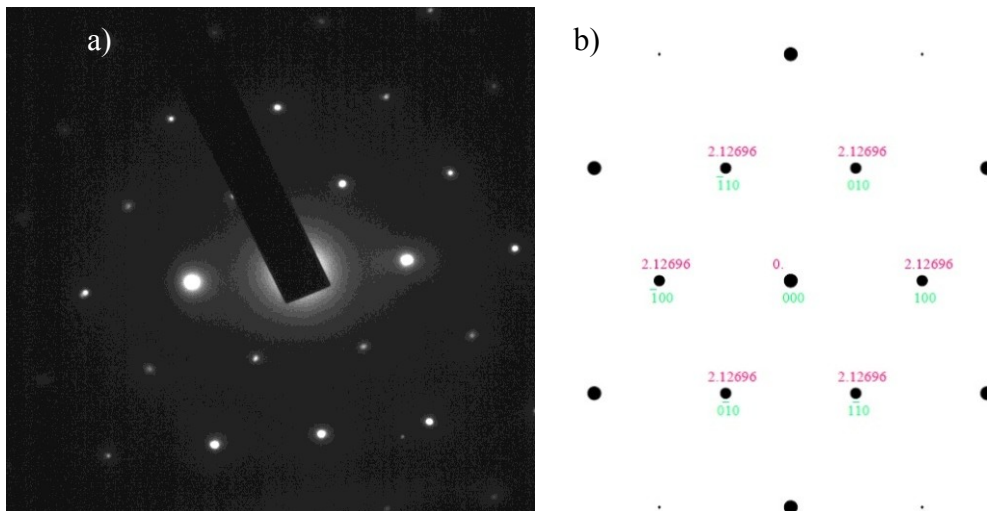
Slika 30: AFM slike 15 s obdelanega HOPG materiala v kisikovi plazmi pri 30 Pa in 700 W. Slika a) prikazuje višino in porazdelitev velikosti, ki so natančno izmerjene na slikah b) in c).



Slika 31: TEM posnetek grafitnega nanostožca



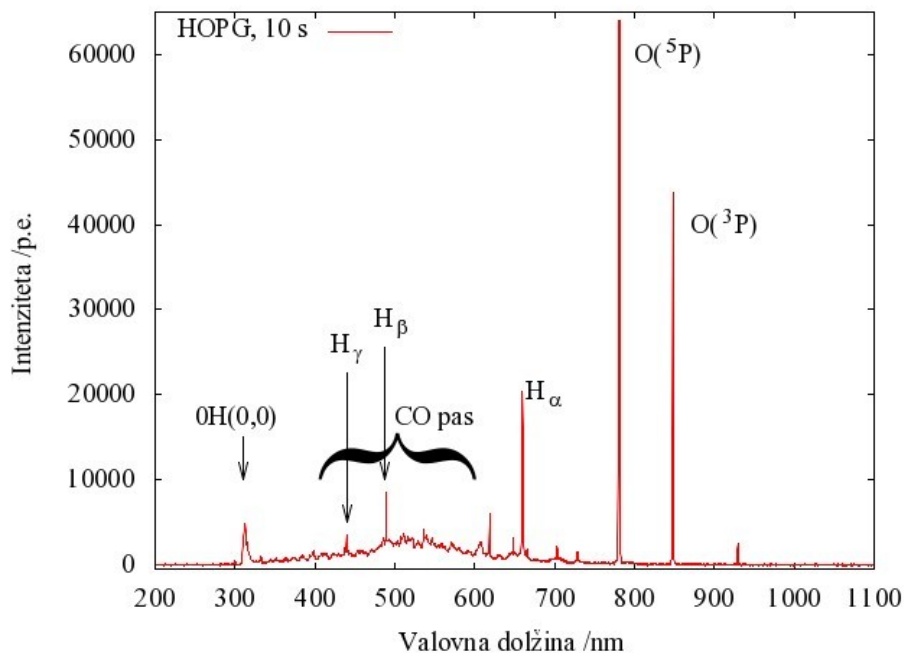
Slika 32: EDS spekter na stožcu grafitne nanostrukture



Slika 33: Difrakcijski spekter ogljikovega nanostožca; a) difrakcijska uklonska slika in b) simuliran difrakcijski vzorec grafitu z glavno osjo [001].

Slika 33 a) prikazuje uklonske slike grafitnega materiala in razporeditev šestčlenskih obrocev v piramidni strukturi. Prikazana je heksagonalna struktura s prostorsko skupino $P6_3mc$, glavna os [001]. Razdalje na difrakcijskem vzorcu so med centralnim prepuščenim žarkom in najbližjimi ukloni enake. Simulacija uklonske slike je bila narejena s pomočjo programa Crystal studio.

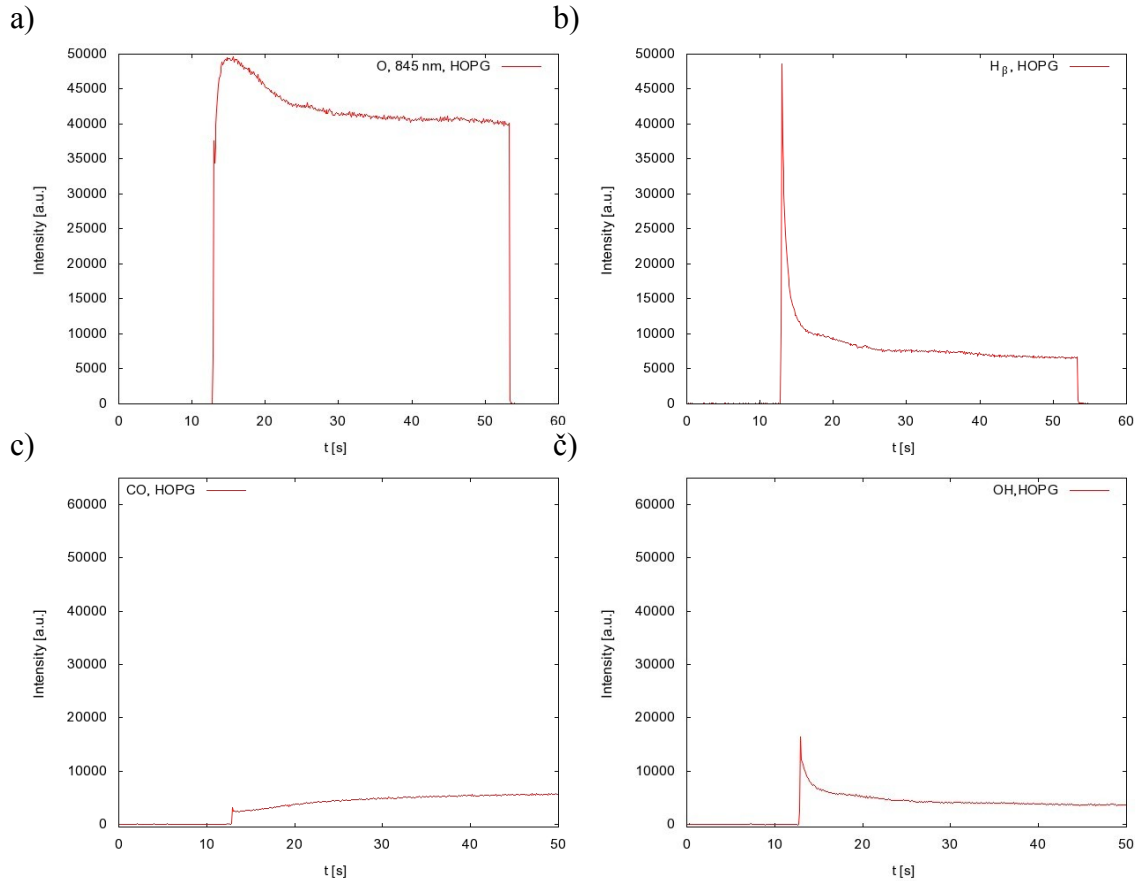
Iz spektra (slika 33) EDS lahko razberemo kemijsko sestavo nanostruktur. Signal za baker prihaja iz TEM nosilne mrežice, kamor je bil vzorec nanešen. Težko je tudi oceniti, koliko signala prihaja od kisikovega vrha, saj je enaka koncentracija kisika prisotna tudi pri snemanju spektra na sami mreži, kjer vzorec ni prisoten. Nanostrukturni material je verjetno sestavljen iz ogljikovih obrocev, ki v vedno manjših krožnih plasteh sestavljajo obliko stožca.



Slika 34: Optični emisijski spekter za HOPG po 10 s obdelave v kisikovi plazmi

Posamezni vrhovi in njihovo spreminjanje z merjenjem z optično emisijsko spektroskopijo so prikazani na naslednji sliki (slika 35). Spremljali smo vrhove kisika,

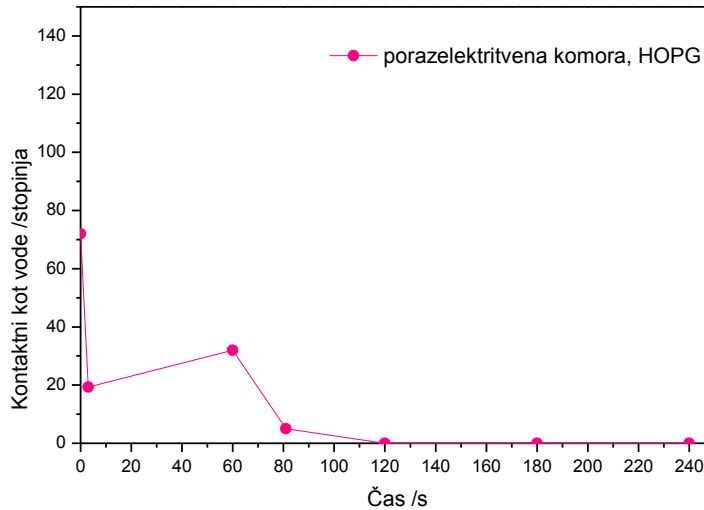
vodika ter CO in OH ter njihovo spreminjanje s časom obdelave v kisikovi plazmi pri tlaku 30 Pa in moči razelektritve 700 W. Opazimo lahko, da se takoj ob vklopu plazme pojavi vrh za H_{β} , ki takoj pade, prav tako je z vrhom OH. Kisikov vrh, merjen pri specifični dolžini 845 nm, prikaže najprej povečanje kisikovih atomov, nato pa sorazmerno padanje s daljšim časom obdelave.



Slika 35: Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi HOPG-ja; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) črte za ogljikov monoksid in č) hidroksidne črte

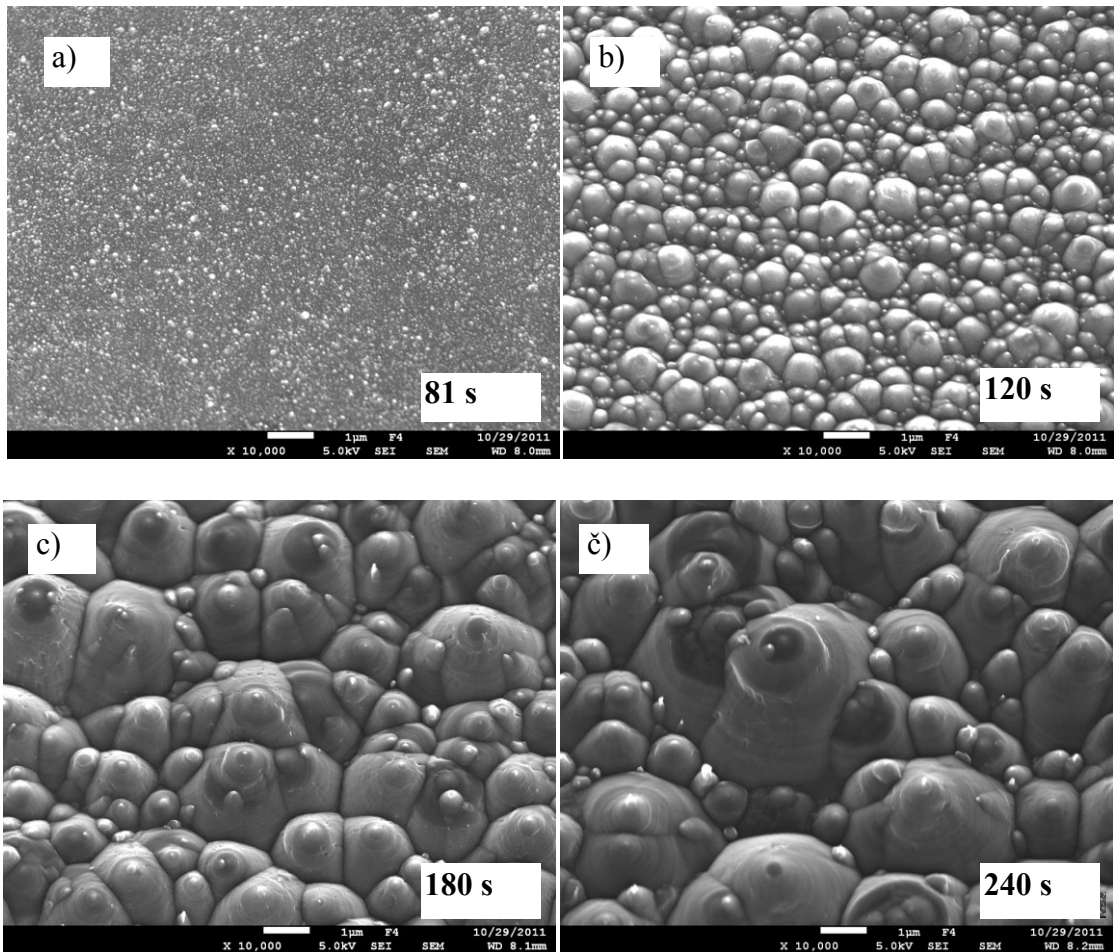
4.2 HOPG v porazelektritveni komori

V porazelektritvenem delu smo izmerili kontaktne kote na površini materiala HOPG in ugotovili, da lahko s plazemsko obdelavo pri časih, ki so daljši od 80 s, dosežemo efekt superhidrofilnosti na površini, kar prikazuje graf odvisnosti kontaktnega kota od časa obdelave (slika 36).

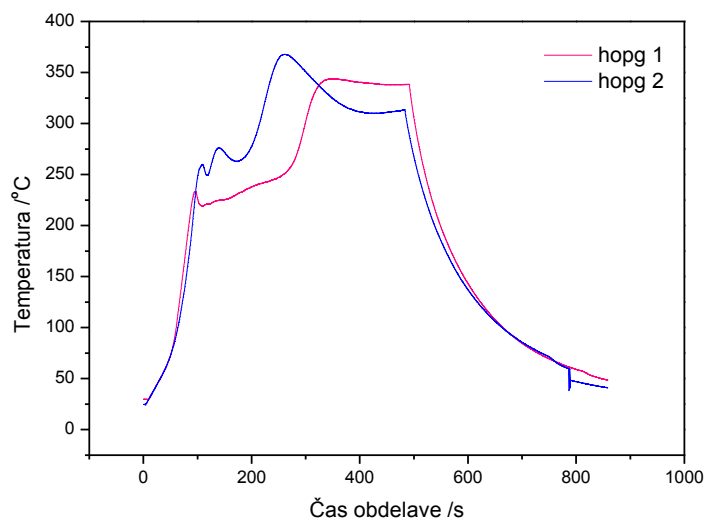


Slika 36: Kontaktni kot HOPG v porazelektritveni komori pri tlaku 30 Pa in moči razelektritve 700 W

Vrstična elektronska mikroskopija pokaže pojav nanostruktur na plazemsko obdelanem HOPG-ju v porazelektritvenem delu (slika 37). Časi obdelave v porazelektritvenem delu so precej daljši kot v razelektritvenem. Nanostožci se pojavijo pri obdelavi 120 s in se povečajo pri obdelavi okoli 180 s. Do obdelave 80 s ne opazimo nobenih struktur na površinah HOPG-ja. Jedkanje je moč zaznati s prostim očesom, saj se barva prvega porazelektritvenega dela plazme spremeni iz rožnate v belo, kar z optično emisijsko spektroskopijo zaznamo kot nastanek CO vrhov.



Slika 37: SEM posnetki HOPG-ja pri različnih časih obdelave v porazelektritvenem delu pri tlaku 30 Pa in moči 700 W; a) 81 s obdelava, b) 120 s obdelava, c) 180 s obdelava in č) 240 s obdelava



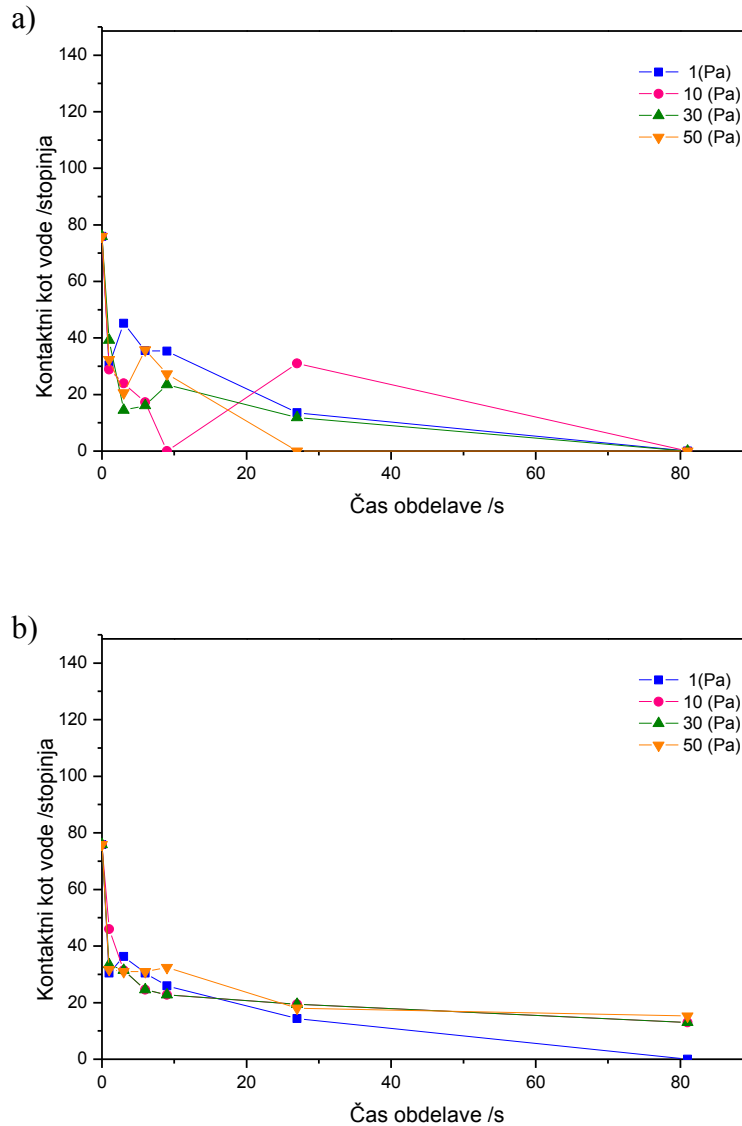
Slika 38: Spremljanje temperature vzorca v porazelektritvenem delu plazme z optičnim pirometrom

Z optičnim pirometrom smo spremljali temperaturo vzorca med obdelavo v porazelektritvenem delu, in sicer 4 cm od plazemskega navitja tuljave. Pomerili smo več vzorcev. Na sliki (slika 38) sta prikazani dve meritvi, iz katerih lahko razberemo, da se po

80 s obdelave strmo naraščanje temperature umiri. Do 80 s temperatura strmo narašča iz začetne sobne temperature vzorca, ki je okoli 20 °C. Pri tem času je temperatura, če upoštevamo emisivnost za črna telesa, okoli 230 °C. Najvišja temperatura, ki jo dosežemo v porazelektritvenem delu, je okoli 350 °C in se nato s podaljšanim časom obdelave bistveno ne spremeni. Po 600 s obdelave smo plazmo izklopili in iz krivulj opazimo, da se vzorec prične zelo hitro ohlajati.

4.3 Grafitna folija v plazmi

Pri različnih pogojih plazme smo obdelovali grafitne folije in nato izmerili omočljivost površin z merjenjem kontaktnih kotov vodne kapljice (slika 39). Prikazana je tudi primerjava s staranjem grafitne folije, kjer so prikazani rezultati meritev kontaktnih kotov po staranju vzorcev na atmosferskem tlaku po enem tednu ter pri sobni temperaturi in normalni zračni vlažnosti.

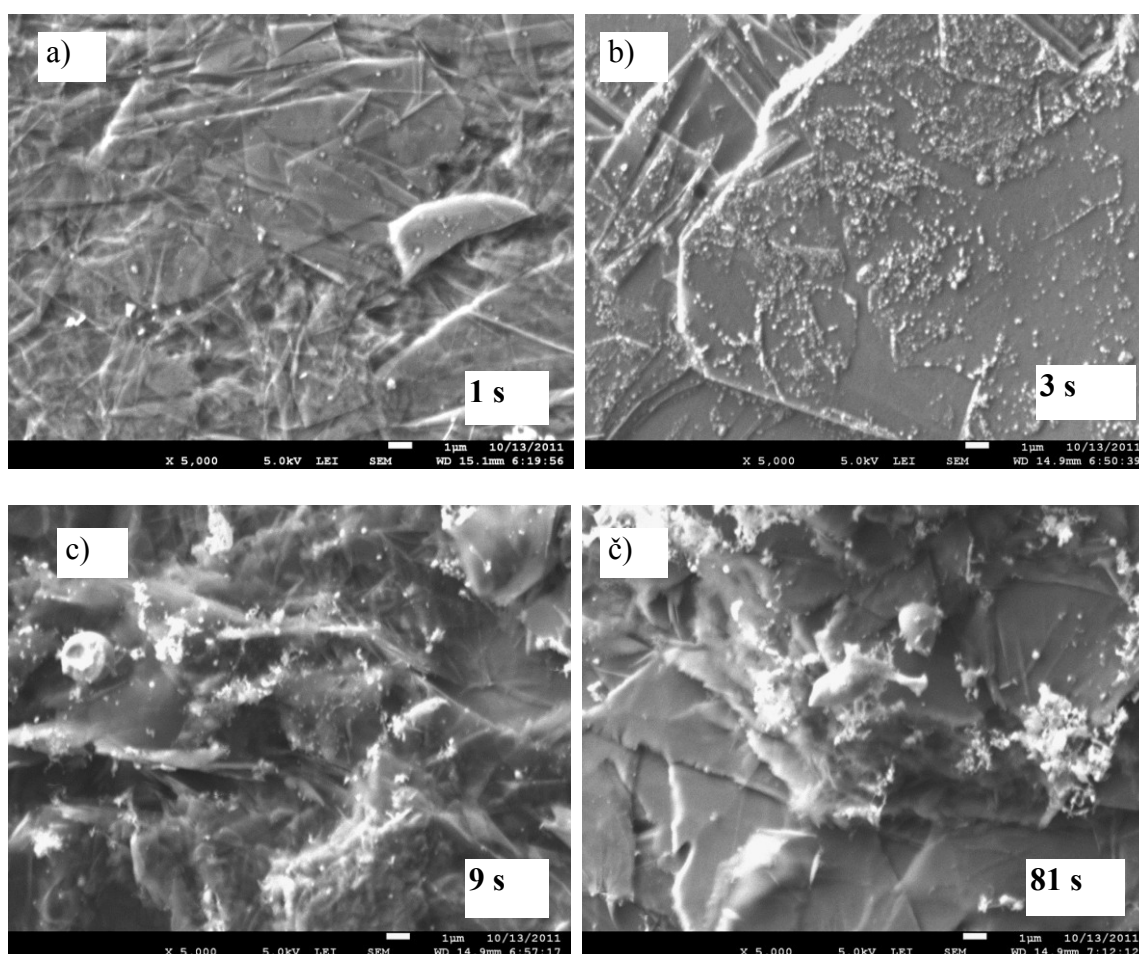


Slika 39: Kontaktni koti vode pri različnih plazemskih pogojih za folijo v razelektrivnem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi

Iz slike 39 vidimo, da se kontaktni koti ne spreminjajo linearno, ampak najprej padejo po nekaj sekundah obdelave, nato pa se površinska energija spremeni tako, da se zmanjša, kar se odraža v naraščanju kontaktnega kota. Pri 10 Pa se to zgodi po 9 s, medtem ko je pri višjih tlakih ta efekt mnogo hitrejši. Pri začetnem tlaku tega pojava ni moč zaznati. Vzorci, ki so bili starani en teden na zraku, prav tako ne kažejo več krivulje z dvema minimumoma. Kontaktni koti vodne kapljice monotono padajo s časom obdelave. Superhidrofilen efekt kažejo vzorci pri daljših časih obdelave, medtem ko se kontaktni

kot vode poveča na okoli 10° po enotedenskem staranju, razen pri vzorcih, obdelanih v plazmi pri začetnem tlaku. Kontaktni kot tukaj ostane nemerljiv tudi po enem tednu staranja vzorcev na zraku.

Grafitna folija je zelo hrapav material, saj plasti niso enakomerno razporejene in urejene kot v visoko orientiranem pirolitičnem grafitu. Površine obdelanih materialov smo pregledali s SEM mikroskopom. Na sliki (slika 40) so prikazane grafitne folije, obdelane v plazmi, in grafitne folije, obdelane v porazelektritveni komori (slika 46 in slika 47). V plazmi se materialu hrapavost zelo hitro povečuje, na površinah pa se pričnejo pojavljati zelo majhne strukture, ki se s časom povečujejo in so neprevodne za elektrone. Strukture nimajo pravilnih oblik; tako kot pri visoko orientiranem pirolitičnem grafitu se prav tako pojavljajo na površinah grafitnih plasti. Pri grafitni foliji so te plasti manj urejene, kar z uporabo plazme še dodatno povečamo, prav tako v porazelektritvenem delu, kjer na površinah materiala nastajajo podobne strukture.

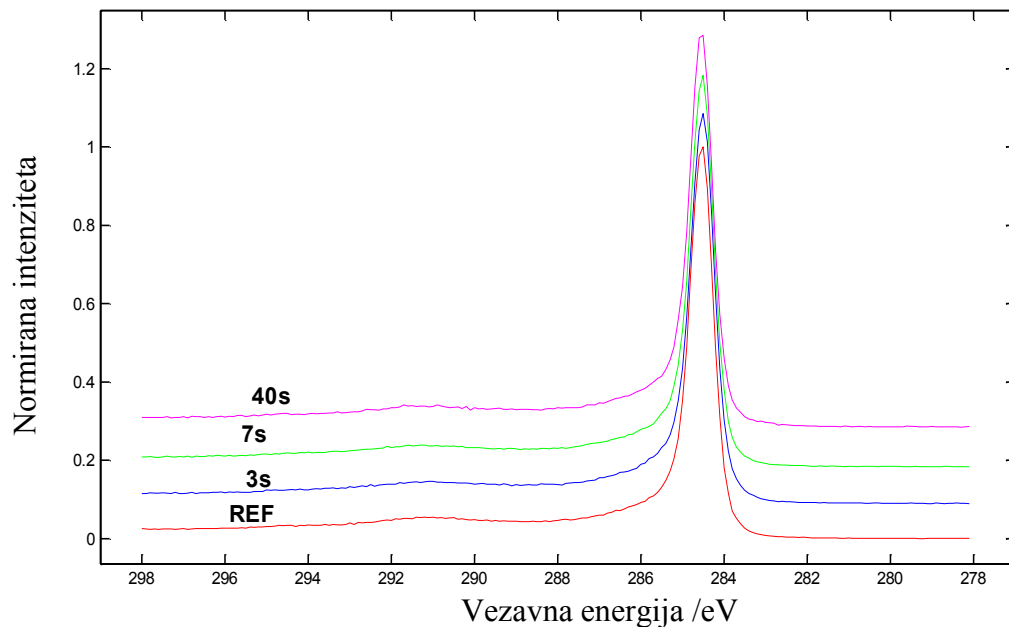


Slika 40: Grafitne folije, obdelane v plazmi pri 30 Pa in 700 W, časi obdelav: 1 s, 3 s, 9 s in 81 s; a) 1 s obdelava, b) 3 s obdelava, c) 9 s obdelava in č) 81 s obdelava.

Folijo smo po obdelavi v kisikovi plazmi analizirali z XPS-om in ugotovili, da se na površinah materiala pojavita elementa silicij in fosfor, prav tako pa se na površinah obdelanih grafitnih folij poveča koncentracija kisika (tabela 4). Ogljikov C1s vrh ne kaže razlik med različno obdelanimi materiali, čeprav se povečuje koncentracija kisika na površinah grafitnih folij. Primerjavo merjenja vzorcev, obdelanih 5 s v kisikovi plazmi in izmerjenih pod različnimi koti, vidimo v tabelah (tabela 5, tabela 6 in tabela 7).

Tabela 4: Površinska sestava plazemsko obdelanih vzorcev grafitne folije

Atomski %	C	O	Si	P
Neobdelan	98,6 ± 0,1	1,4 ± 0,2	0,1 ± 0,1	0,1 ± 0,1
3 s	91,7 ± 1,8	6,9 ± 1,6	0,6 ± 0,1	0,8 ± 0,1
7 s	93,1 ± 0,9	5,4 ± 0,8	0,8 ± 0,1	0,7 ± 0,0
40 s	80,9 ± 4,5	13,9 ± 3,0	4,7 ± 1,4	0,5 ± 0,1



Slika 41: Primerjava spektrov ogljikovega vrha C1s za plazemsko obdelane vzorce grafitne folije

Tabela 5: XPS analiza grafitne folije, atomski procenti O/C

O/C atomski %	75°	45°	30°
Neobdelana	0,02	0,01	0,01
5 s obdelava	0,14	0,17	0,15

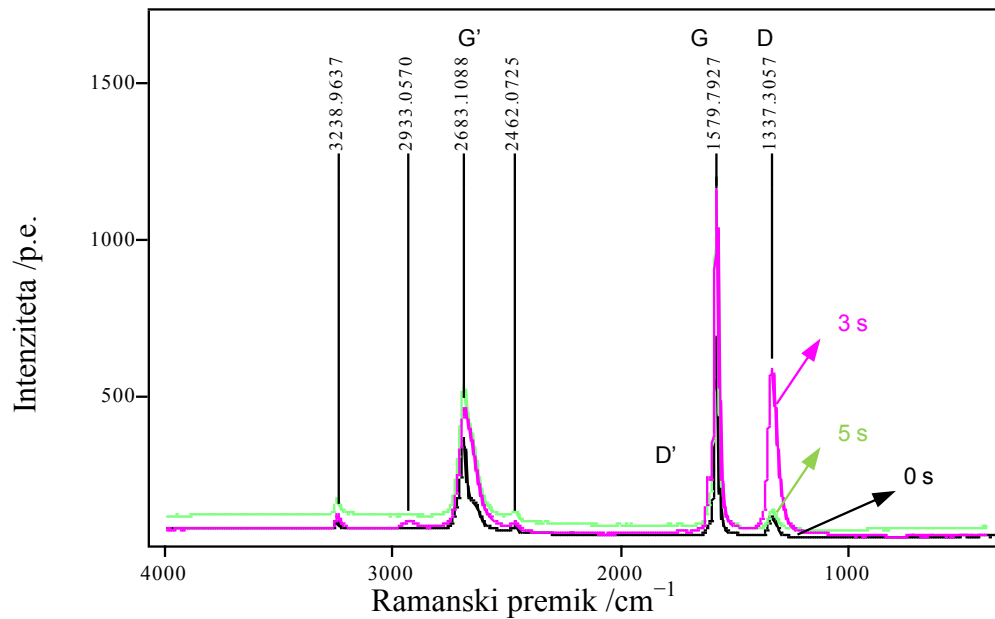
Tabela 6: XPS analiza grafitne folije, atomski procenti Si/C

Si/C atomski %	75°	45°	30°
Neobdelana	0,00	0,00	0,00
5 s obdelava	0,03	0,03	0,03

Tabela 7: XPS analiza grafitne folije, atomski procenti P/C

P/C atomski %	75°	45°	30°
Neobdelana	0,00	0,00	0,00
5 s obdelava	0,02	0,02	0,02

Ramanska spektroskopija plazemsko obdelanih grafitnih folij pokaže več dodatnih vrhov, ki se pripisujejo različnim defektom grafitnih materialov. Spektri pokažejo (slika 42) dodatni vrh pri 2933 cm^{-1} , ki se pojavi po 3 s obdelave in nato pri podaljšanem času obdelave ponovno izgine. Vrh pripisujemo CH_3 skupinam, ki se tvorijo na površini grafitnih folij. Dobro so vidni tudi dodatni vrhovi, poleg osnovnega G vrha pri 1579 cm^{-1} , ki je značilen za grafit, še vrh D pri 1337 cm^{-1} , ki se spreminja s časom obdelave, in pa dodatni vrh G', ki je posledica nihanj, nastalih pri vrhu G. Vsi materiali kažejo tudi majhen vrh pri 2460 cm^{-1} , ki je značilen za CH skupine na površinah materialov. Primerjava intenzitete vrhov G in D je prikazana v tabeli (tabela 8). Spreminjanje razmerja intenzitet, ki so povezane z lateralnimi razdaljami med sosednjimi plastmi na površinah vzorcev, pokaže podobno obnašanje, kot ga opazimo z meritvami kontaktnega kota vodne kapljice.

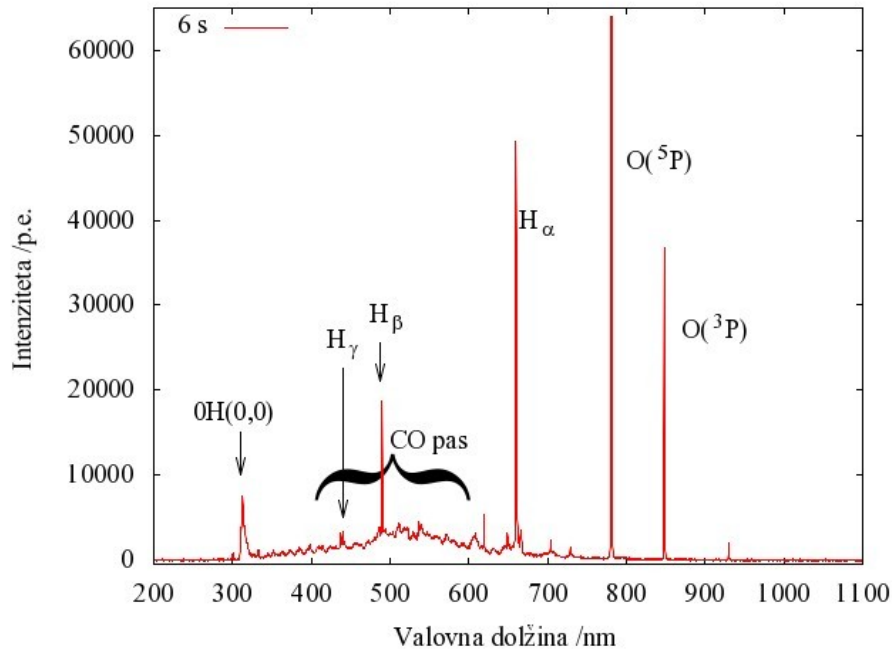


Slika 42: Ramanski spektri grafitne folije

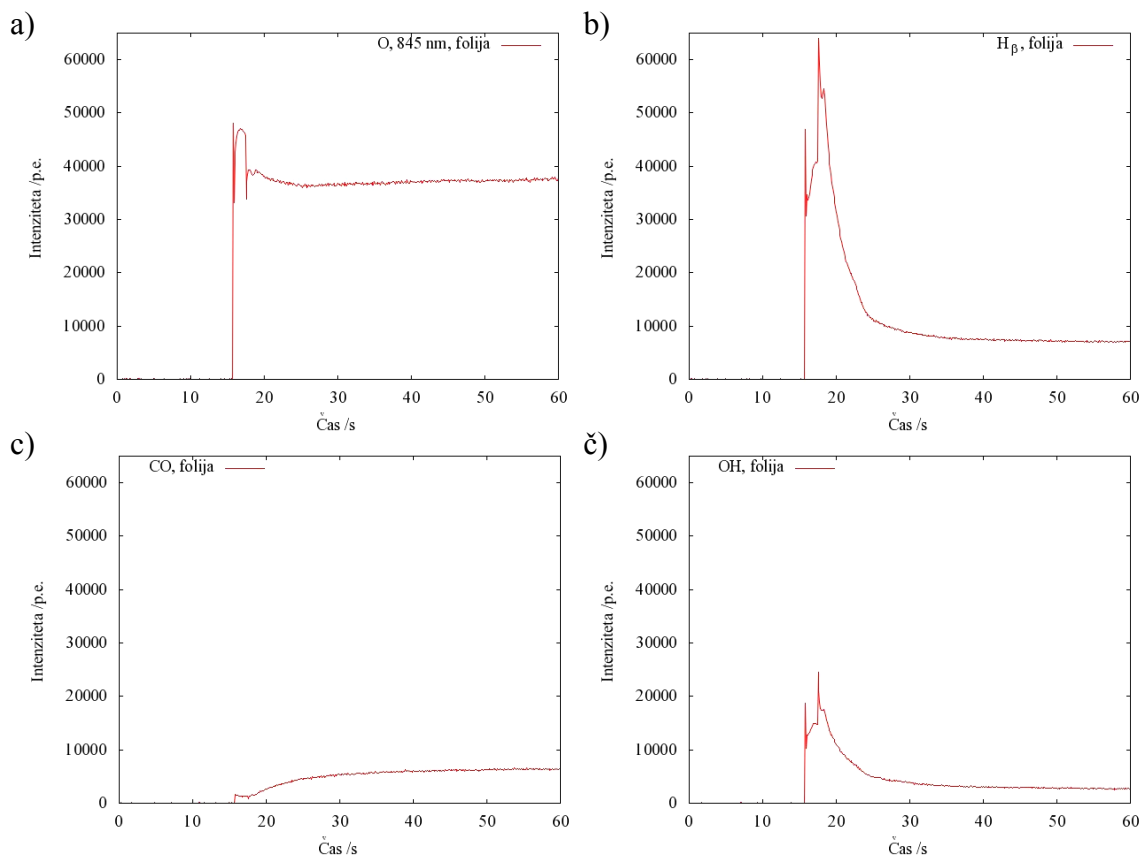
Tabela 8: Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za grafitno folijo

Intenziteta /p.e.	0 s	3 s	5s	7s	40 s
IG	1159,817	1161,080	693,156	823,871	915,908
ID	138,655	591,662	118,846	198,522	194,788
ID/IG	0,119	0,510	0,171	0,241	0,212
La (nm)	323,4	75,5	225,1	159,7	181,5

Z optično emisijsko spektroskopijo smo spremljali sestavo plazme med obdelavo grafitne folije. Sestava plazme po 6 s obdelave je prikazana na sliki (slika 43). Pri tem času lahko opazimo, da se pričinja pojavljati kontinuum za CO. Prav tako vidimo vse tri prehode za vodik H_{α} , H_{β} in H_{γ} .



Slika 43: OES spekter grafitne folije po 6 s obdelavi v kisikovi plazmi



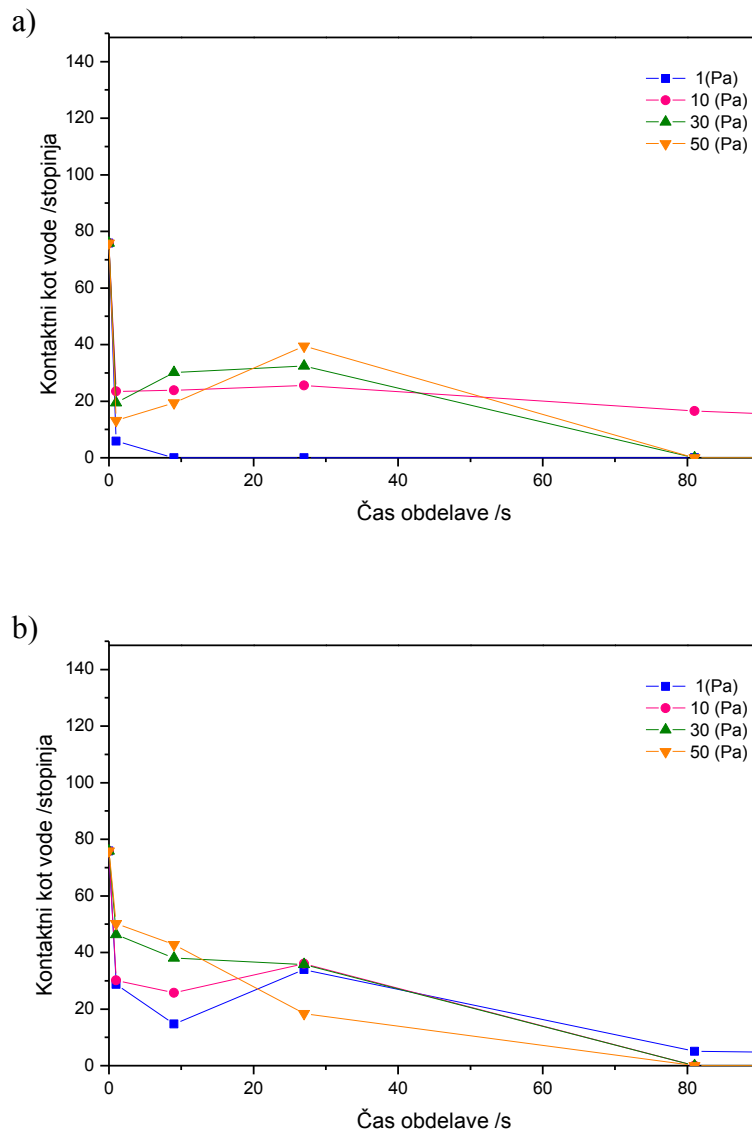
Slika 44: Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi grafitne folije; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) črte za ogljikov monoksid in č) hidroksidne črte.

Med obdelavo vzorcev grafitna smo opazili majhne iskrice, ki seizhajajo iz folije pri obdelavi v plazemskem delu. Uporaba optične emisijske spektroskopije nam pove, kako se spreminja koncentracija vzbujenih delcev s časom obdelave. Po nekaj sekundah se namreč v spektru pri obdelavi folije pojavi dodaten vrh H_{β} , prav tako se spremeni kisikov

vrh pri 845 nm pri istem času obdelave. Iz spektrov sklepamo, da iz vzorca po nekaj sekundah obdelave verjetno izhlapi voda, ki spremeni sestavo plinske mešanice. Ker se spremeni tudi oblika krivulje za CO, se verjetno spremeni tudi potek jedkanja samega materiala (slika 44).

4.4 Grafitna folija v porazelektritveni komori

Grafitno folijo smo obdelali tudi v porazelektritveni komori. Ker v tem delu plazme ni ioniziranih delcev, se vzorec manj greje, zato so tukaj časi obdelave mnogo daljši (slika 45).

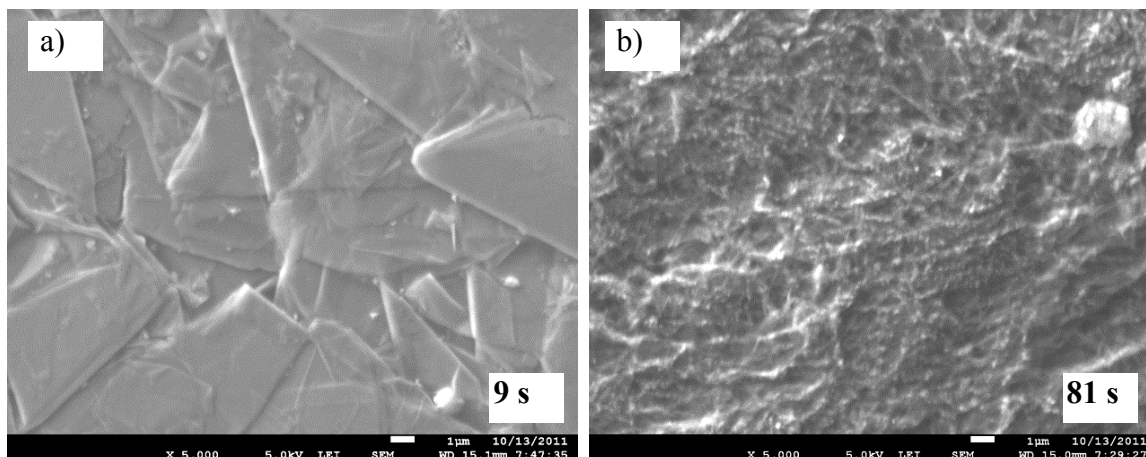


Slika 45: Kontaktni koti vodne kapljice pri različnih pogojih plazme za folijo v porazelektritvenem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.

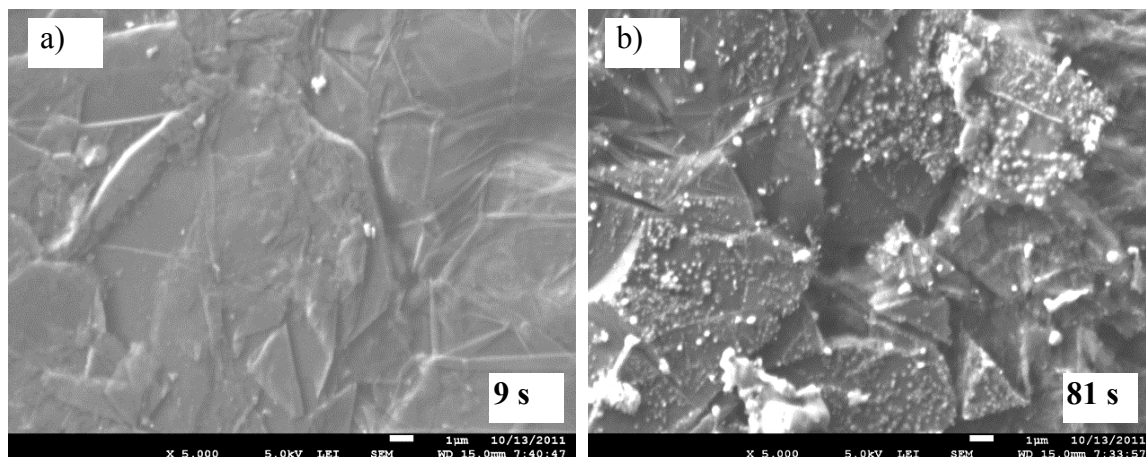
V porazelektritvenem delu prav tako lahko opazimo padec kontaktnega kota na začetku obdelave. Najbolj je izražen in doseže najvišjo vrednost po 27 sekundah obdelave. Pri začetnem tlaku tega prehoda takoj po plazemski obdelavi ni moč opaziti,

vendar pa je prisoten na starih vzorcih. Pri ostalih tlakih 10 Pa, 30 Pa in 50 Pa se kot zmanjšuje bolj enakomerno. Najbolj je viden pri 50 Pa. Po 81 s obdelavi kontaktni kot vode pade pod 5° , kjer vzorci postanejo superhidrofilni in obdržijo visoko površinsko energijo tudi po daljšem času.

Vse folije imajo nemerljivo majhen kontaktni kot tudi z manj polarnimi topili, kot je na primer ksilen, zato se s plazemsko obdelavo kot bistveno ne spreminja.

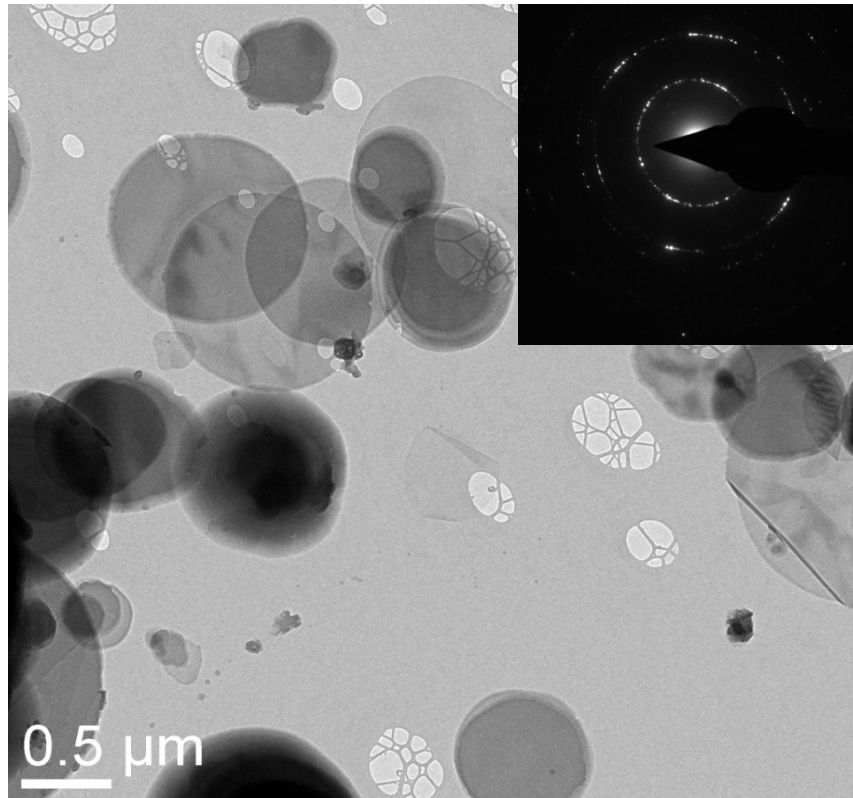


Slika 46: Grafitne folije, obdelane v porazelektritveni komori pri 1 Pa in 700 W, pri časih obdelave 9 s in 81 s; a) 9 s obdelava in b) 81 s obdelava.

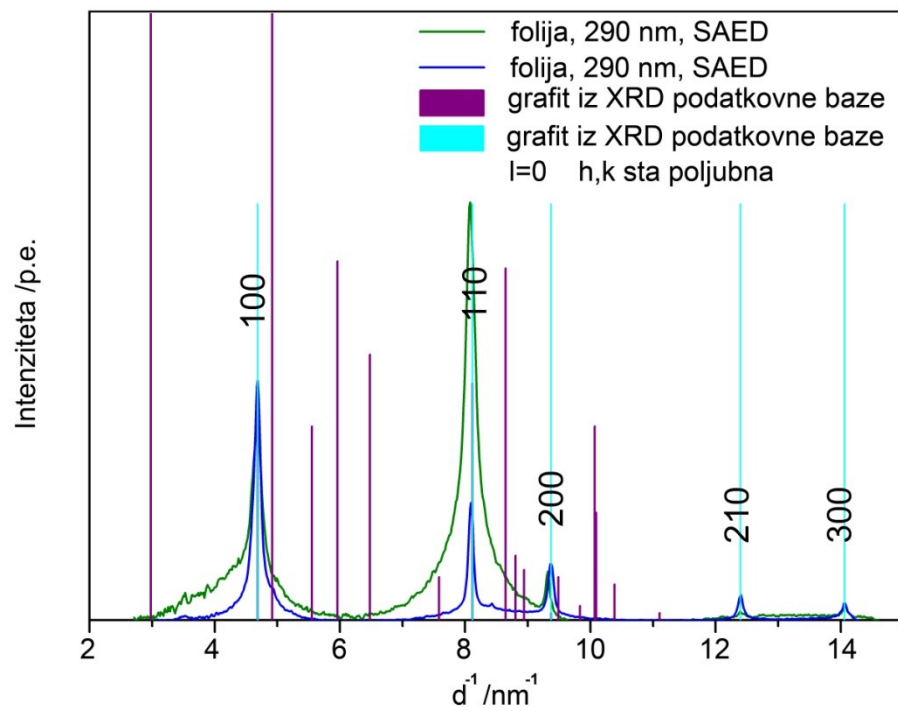


Slika 47: Grafitne folije, obdelane v porazelektritveni komori pri 30 Pa in 700 W, pri časih obdelave 9 s in 81 s; a) 9 s obdelava in b) 81 s obdelava.

Pri končnem tlaku 1 Pa v porazelektritvenem delu lahko opazimo manjše število nanostruktur, vendar kljub temu zelo veliko hrapavost materiala (slika 47). Povišanje pretoka kisika do tlaka 30 Pa vodi pri istih časih do bolj strukturiranega materiala. Da bi lažje preučili to kristaliničnost, smo posneli TEM sliko grafitne folije po obdelavi v porazelektritveni komori. Slika 49 prikazuje TEM posnetek materiala, ki smo ga postrgali iz grafitne folije, in material, podoben nanostožcem, le da se ti ne združujejo v pravilne nanostožce, kot je to opaziti pri visoko orientiranem pirolitičnem grafitu. V sliki je vstavljen insert SAED (selected area electron diffraction), čigar vzorec smo obdelali v radialni profil, in tako dobljeni spekter (slika 49) primerjali s podatki, dobljenimi z XRD difrakcijo (prepisan iz baze podatkov). Vidimo, da se SAED spekter ujema s podatki iz XRD za grafit in da je orientacija stožcev taka, da vidimo samo uklonske vrhove, pri katerih je Millerjev index $l=0$.

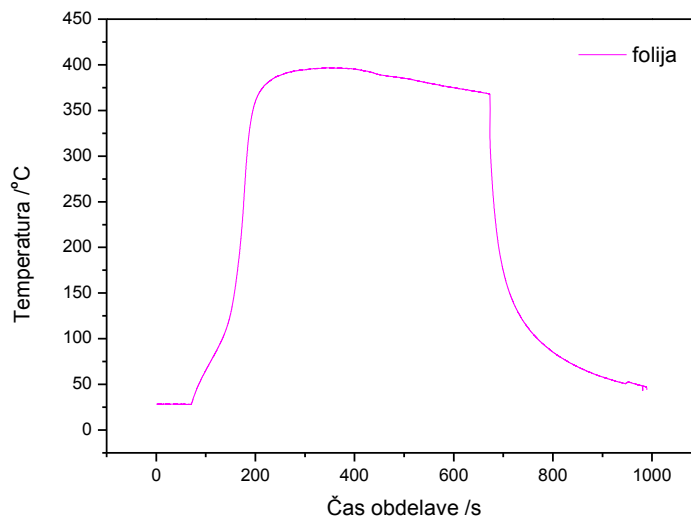


Slika 48: TEM slika folije in insert SAED vzorca



Slika 49: SEAD spekter na grafitni foliji, obdelani v porazelektritivni komori

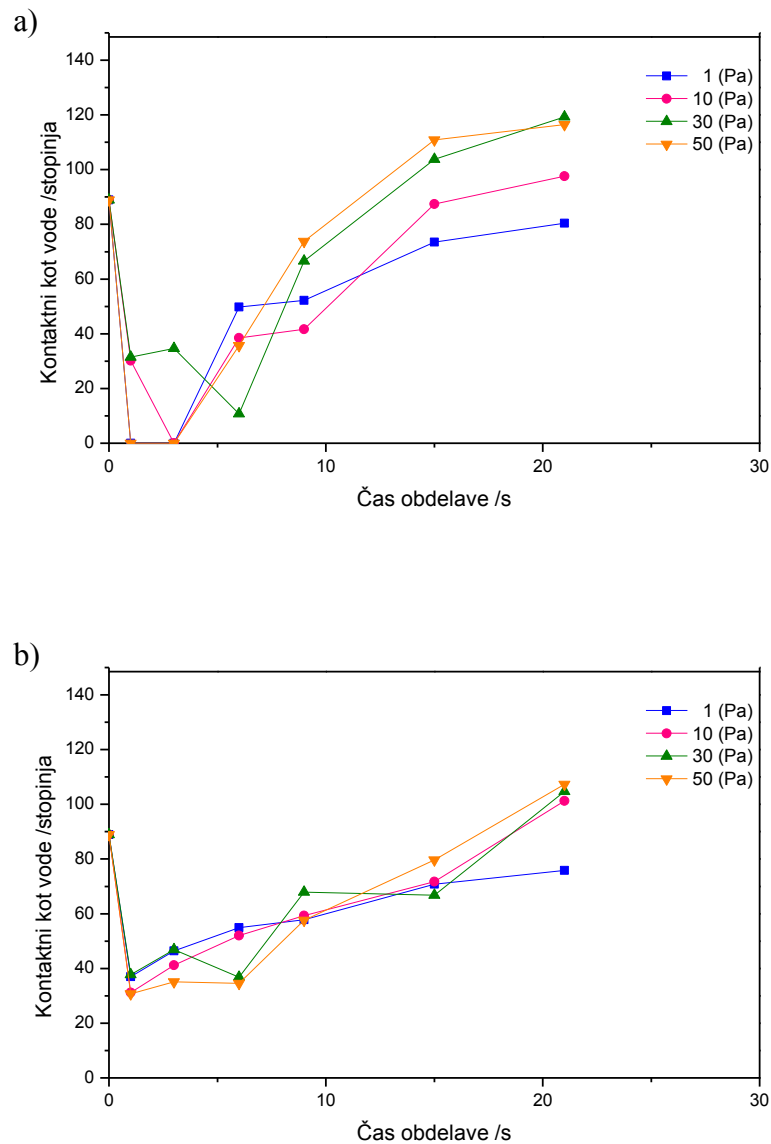
Tudi pri tem eksperimentu smo s pirometrom spremljali temperaturo folije v porazelektrivnem delu plazme pri 700 W in 30 Pa (slika 50). Pri tem smo opazili, da temperatura v porazelektrivnem delu hitro raste, vendar raste enakomerno in ne kaže različnih vrhov, kot smo to opazili pri obdelavi HOPG vzorcev. Folija v tem delu doseže približno 400 °C. Po 200 s obdelave se temperatura ustali in se le malo spreminja s še daljšimi časi obdelave. Barva vzorcev se med obdelavo bistveno ne spreminja. Opazili smo tudi, da s spreminjanjem tlaka v plazemski komori bistveno ne spremenimo oblike krivulje v porazelektrivnem delu.



Slika 50: Spremljanje temperature v porazelektrivni komori s optičnim pirometrom

4.5 Kompozit v plazmi

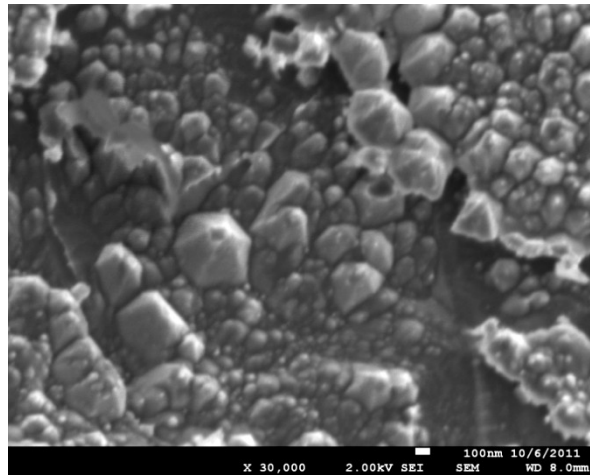
Kompozitni materiali so nekoliko večji, vendar pa grafit zelo dobro prevaja toploto in polimer se znotraj materiala pričenja pri daljših časih topiti. Čas obdelave je zaradi prisotnosti polimera, ki prične razpadati, veliko krajši kot pri grafitnih folijah in visoko orientiranem ogljiku. Pri tem smo opazili zanimiv pojav, kjer se plazma ugasne pri obdelavah, ki so daljše od 21 s, in se ponovno prižge po nekaj sekundah. Pretok kisika in s tem tlak v komori ne vplivata na čas, pri katerem se plazma ugasne. Pojava na tej stopnji raziskav še ne znamo razložiti. Grafi prikazujejo vrednosti kontaktnih kotov vodnih kapljic na plazemsko obdelanih kompozitnih materialih in staranje materialov na atmosferskem tlaku (slika 51).



Slika 51: Kontaktne koti vode pri različnih pogojih plazme za kompozit v razelektrivnem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.

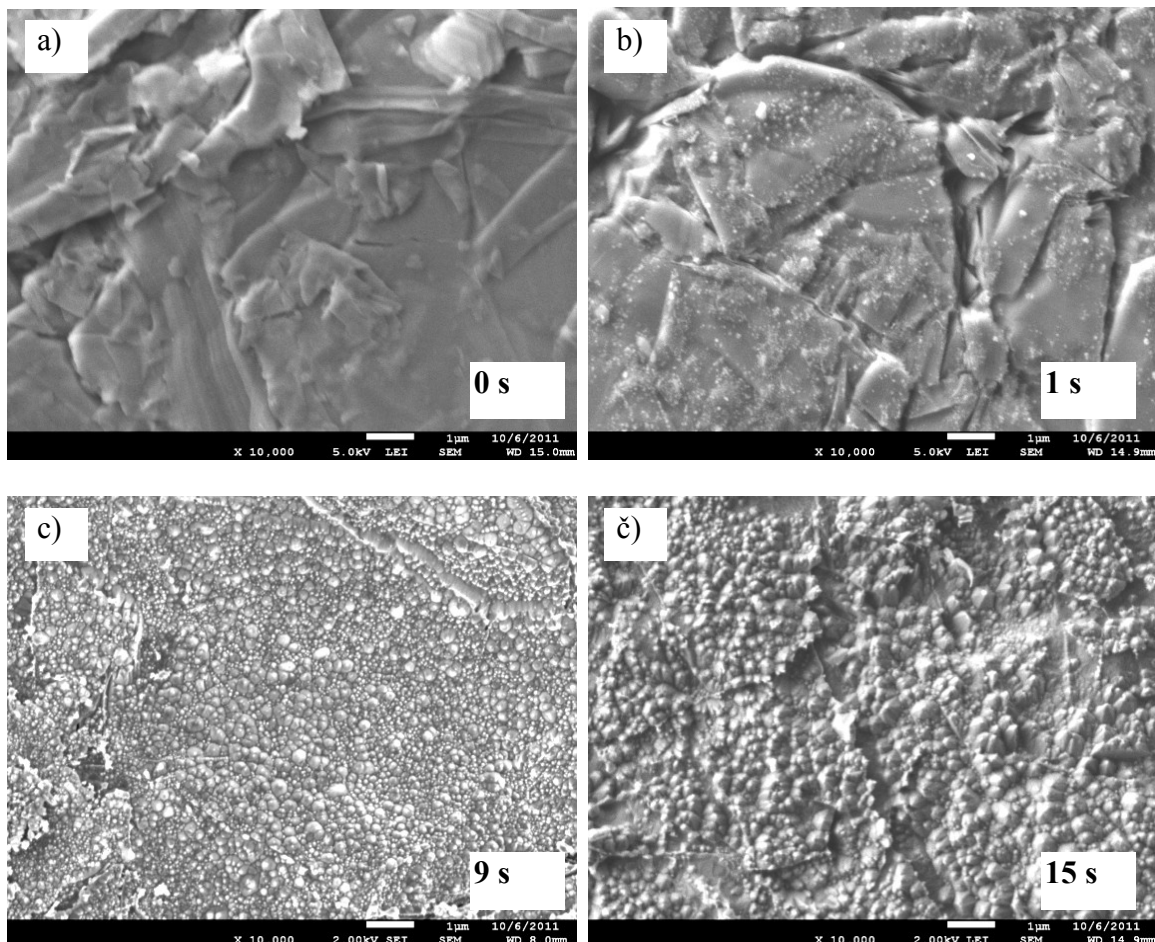
Grafa (slika 51) prikazujeta spreminjanje omočljivosti kompozitnega materiala v odvisnosti od časa in tlaka. Pri najvišjem uporabljenem tlaku (50 Pa) se pojavi superhidrofilnost. Tega efekta po enem tednu ne moremo več zaznati. Koti sicer glede na različen tlak različno padajo, nato pa po 10 s izpostave pričnejo ponovno rasti in dosežejo vrednost, ki je večja od začetne (88°).

Pri plazemski obdelavi kompozitov smo odkrili tudi zanimiv pojav, kjer se na površini v plazemskem delu pojavijo šestčlenske piramide (slika 52).

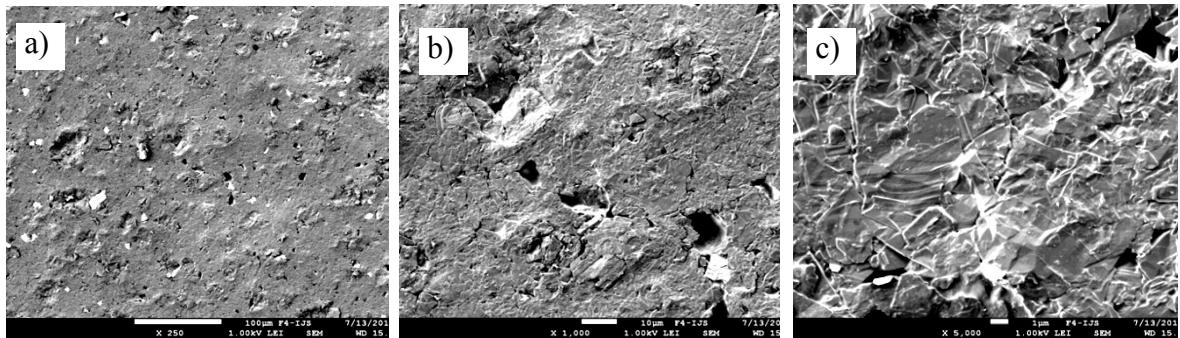


Slika 52: SEM slika plazemsko obdelanega kompozita po 15 s obdelavi v kisikovi plazmi pri 30 Pa in 700 W

Piramide so sprva zelo majhne, nato se povečujejo in izoblikujejo glede na čas izpostavitve v plazmi.

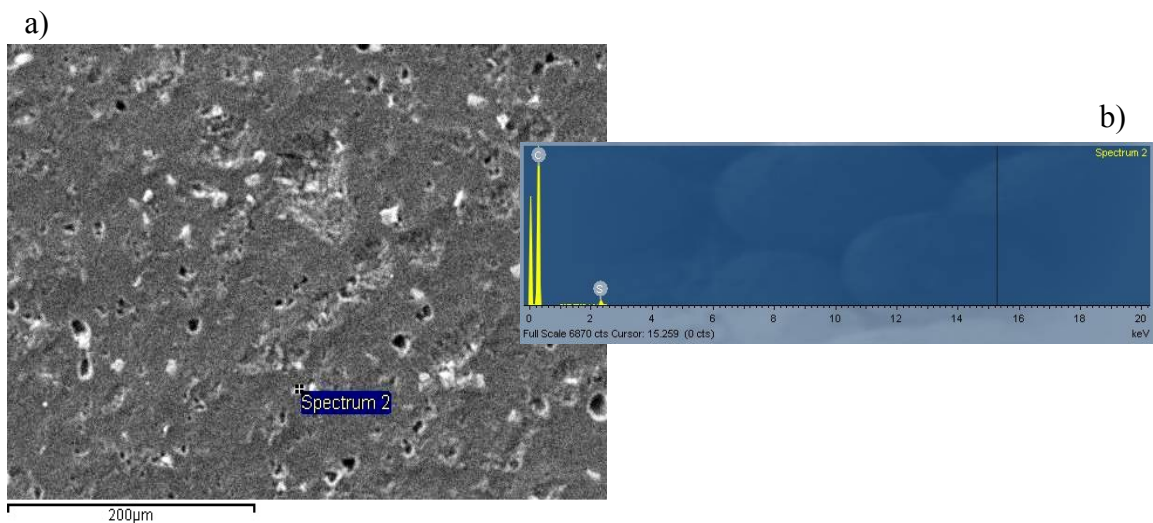


Slika 53: SEM slike rasti piramid plazemsko obdelanega kompozitnega materiala pri 1s, 3 s, 9 s in 15 s; a) neobdelan vzorec, b) 1 s obdelava, c) 9 s obdelava in č) 15 s obdelava.

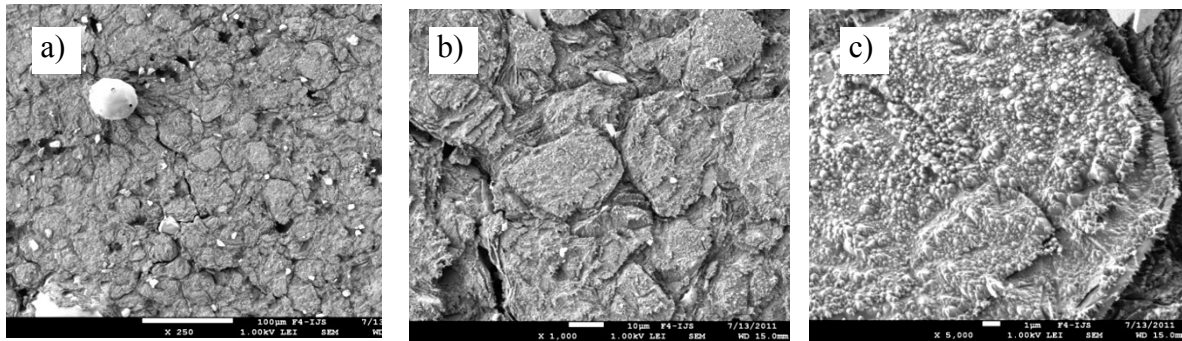


Slika 54: SEM slike referenčnega vzorca kompozitnega materiala pri različnih povečavah; a) magnituda 250 x, b) magnituda 1000 x in c) magnituda 5000 x.

Na slikah referenčnega vzorca kompozitnega materiala lahko vidimo polimerne vključke, ki se na slikah z vrstičnim elektronskim mikroskopom vidijo kot bele lise, ki slabše prevajajo električni tok, zato elektroni ostajajo na površju (slika 55). Pri večjih povečavah lahko opazimo ravne in gladke površine ogljika, ki je matrični material tega kompozita. Plasti grafita so orientirane v različne smeri, podobno kot pri grafitnih folijah. EDS spekter je bil posnet na označenem mestu in prikazuje kemijsko sestavo materiala, kjer zaznamo predvsem ogljik in pa manjši delež žvepla. Koncentracija žvepla je odvisna od pozicije, kjer zajamemo spekter.

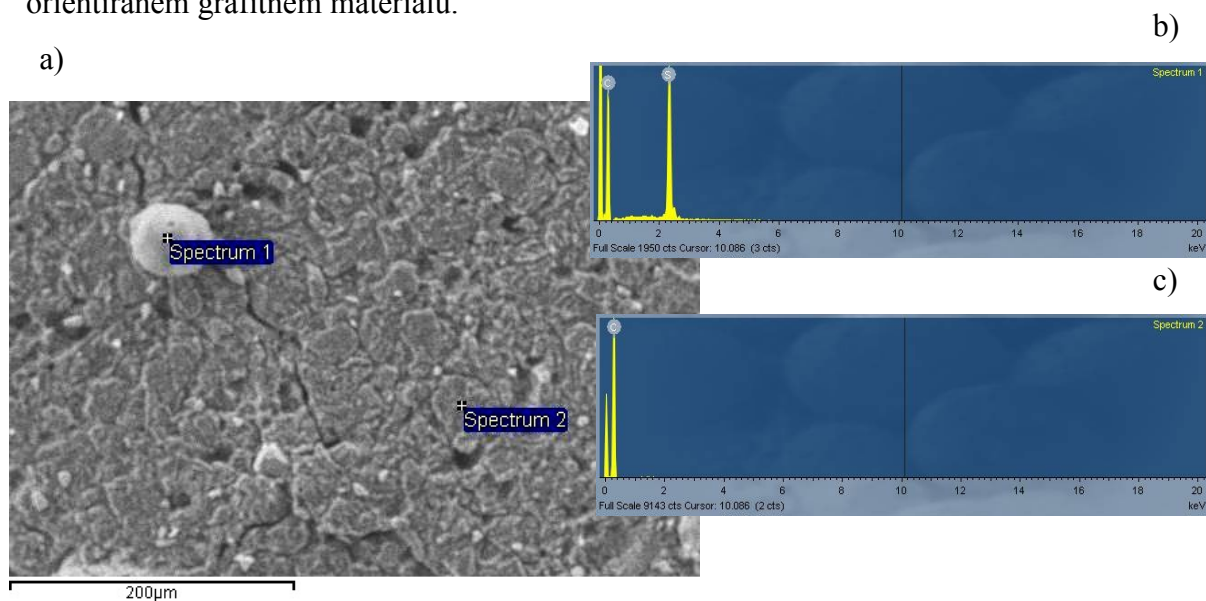


Slika 55: SEM slika kompozitnega materiala s posnetim EDS spektrom na označenem mestu; a) SEM slika, b) EDS spekter (Spectrum 2).

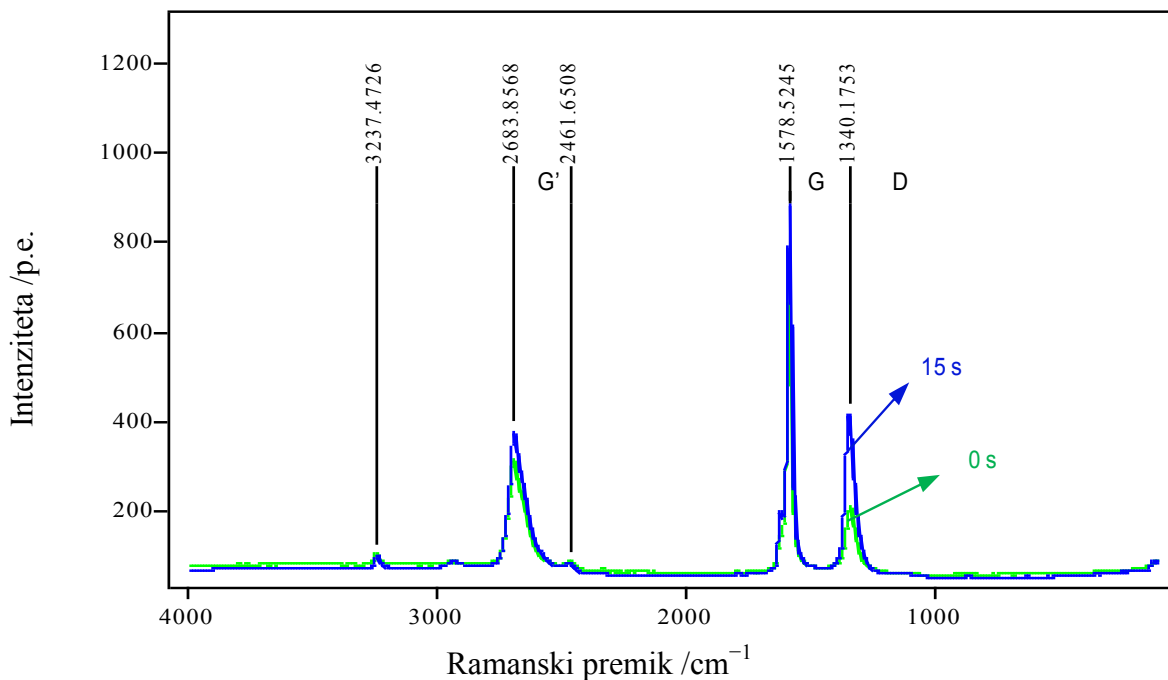


Slika 56: SEM slike plazemsko obdelanega vzorca kompozitnega materiala pri različnih povečavah; a) magnituda 250 x, b) magnituda 1000 x in c) magnituda 5000 x.

Kompozitni material se v plazmi prične segrevati. Slika 56 prikazuje material po 9 s obdelavi, pri tlaku 30 Pa in moči 700 W. Tukaj pride do znanega pojava, kjer prične polimer skozi razpoke med plastmi grafitu pronicati na površino, saj ima polimer veliko nižje tališče kot grafit. Opazimo takoimenovano »lezenje« materiala, ki se po prenehanju obdelave z reaktivnimi kisikovimi delci na površini združi v polimerno kroglico. EDS spektri potrjujejo večjo prisotnost žvepla na predelu okoli 50 nm velike kroglice, saj je žveplo prisotno v PPS polimeru (slika 57). Večje povečave pokažejo nanostrukturiranost grafitnih plasti. Na površini se pojavijo piramide, podobne nanostožcem na visoko orientiranem grafitnem materialu.



Slika 57: SEM slika plazemsko obdelanega kompozitnega materiala s posnetim EDS spektrom na dveh označenih mestih; slika a) SEM slika, slika b) EDS spekter (Spectrum 1) in slika c) EDS spekter (Spectrum 2).



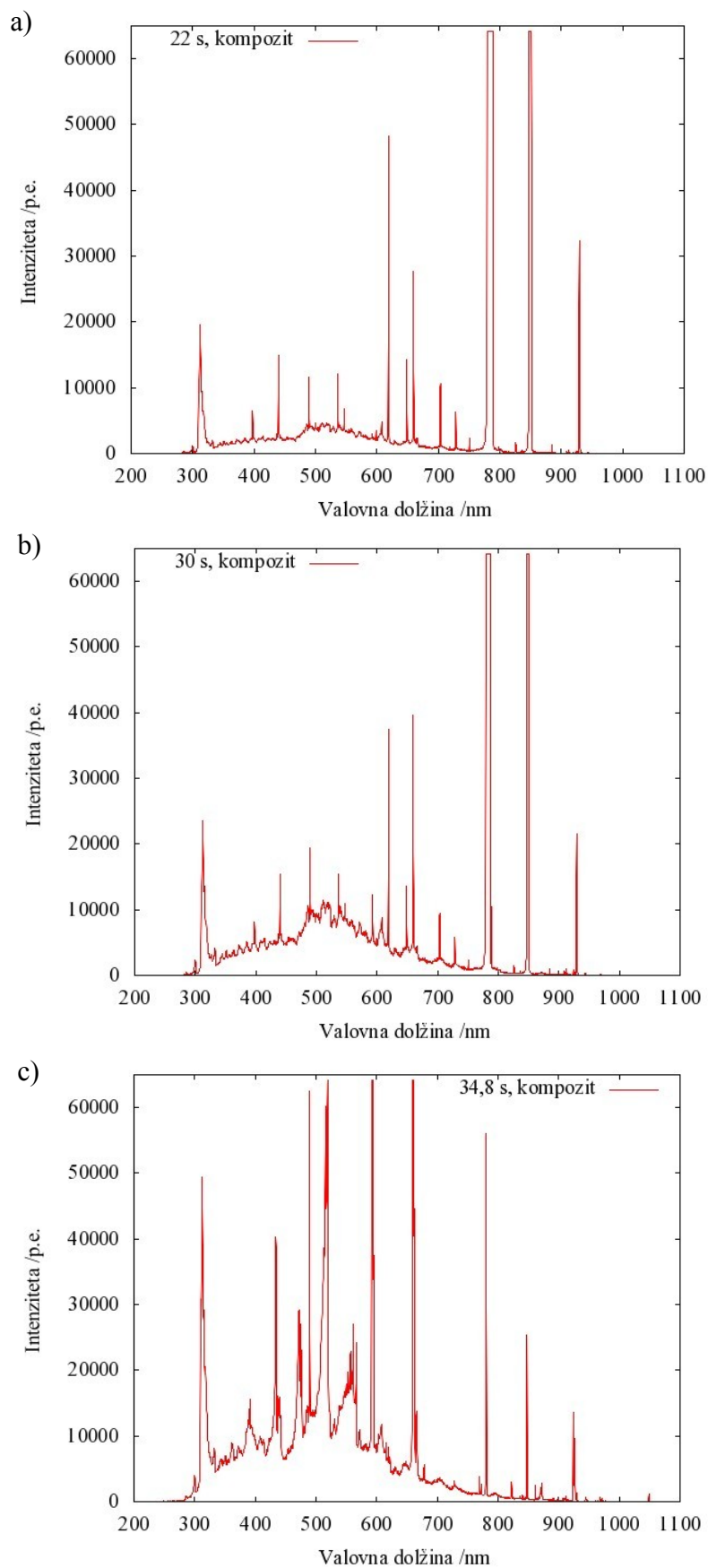
Slika 58: *Ramanski spektri kompozita*

Ramanski spektri kompozitnega materiala kažejo podobne rezultate kot spektri visoko orientiranega pirolitičnega grafita. Močno se s časom obdelave poveča vrh D (slika 58). Primerjava intenzitet vrhov D in G je prikazana v tabeli (tabela 9).

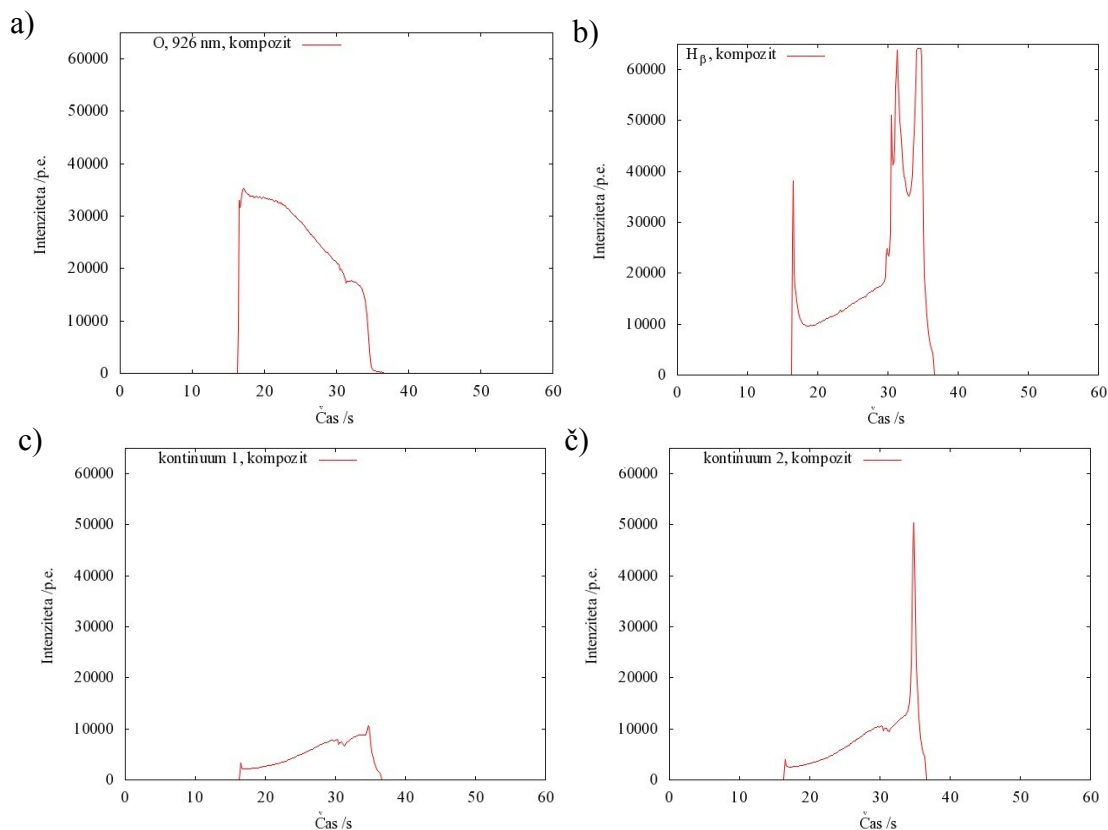
Tabela 9: *Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za kompozitni material*

	0 s	15 s
IG	701,6557	884,7658
ID	210,2819	416,3716
ID/IG	0,300	0,471
La (nm)	128,3	81,7

Kisikovo plazmo s kompozitnim materialom smo analizirali z optičnim emisijskim spektrometrom. V razelektritvenem delu se je že takoj po prižigu pojavil kontinuum (plazma po 22 s), ki se je skoraj linearno večal (plazma pri 30 s), dokler se ni zopet pojavila nenavadna sprememba (plazma pri 34,8 s, slika 59).



Slika 59: Optični emisijski spektri plazemske obdelave kompozitnega materiala pri različnih časih; a) pri 22 s, b) pri 30 s in c) pri 34,8 s. Za oznake vrhov glej sliko 43.

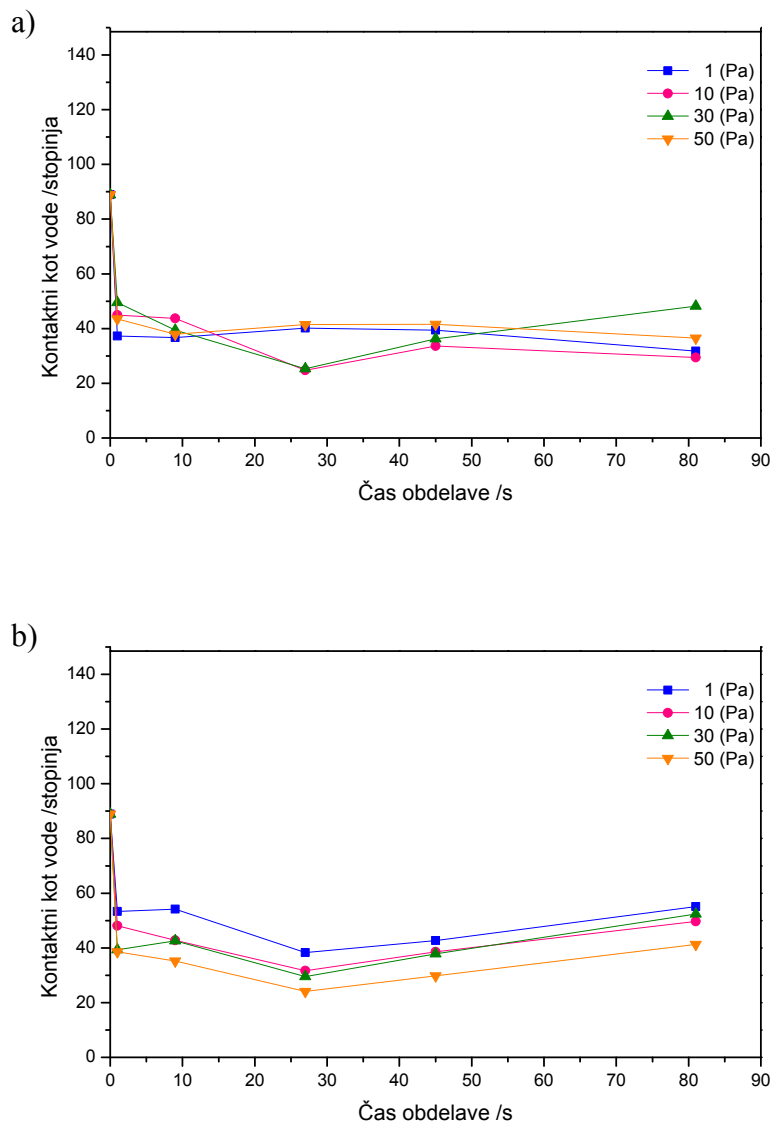


Slika 60: Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi kompozita; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) in č) črte kontinuuma.

Preučili smo tudi, kako so se v razelektritvenem delu spreminjale nekatere emisijske črte. V razelektritvenem delu opazimo, da imata podobno krivuljo (H_{β} pri 486 nm in OH pri 309 nm), kisik pada s časom (O pri 926nm), večino kontinuuma ima krivuljo ((c) kontinuum 1), ki ima le na nekaterih delih drugačno obliko ((č) kontinuum 2) (slika 60). CO ima dva pasova vibracijskih prehodov, 280–330 nm in 450– 610 nm.

4.6 Kompozit v porazelektritveni komori

Rezultati meritev merjenja kontaktnih kotov na kompozitnih materialih, ki so bili obdelani v porazelektritvenem delu kisikove plazme, so prikazani na sliki (slika 61). Meritve so bile izvedene pri moči 700 W in pod različnimi tlaki kisika.

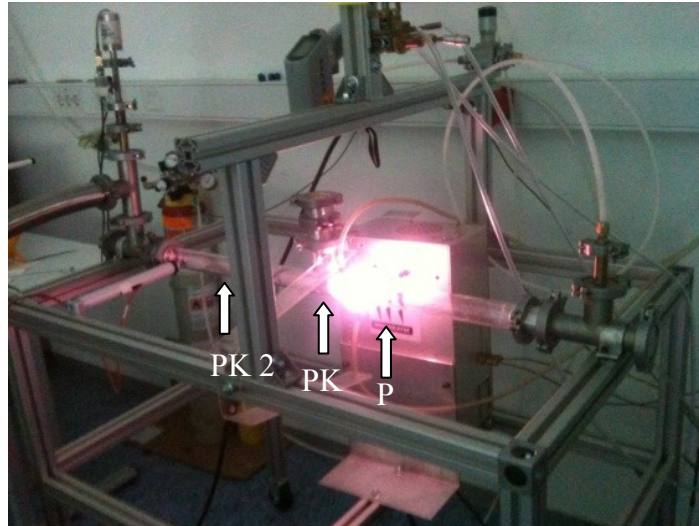


Slika 61: Kontaktne koti vode pri različnih pogojih plazme za kompozit v porazelektritvenem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.

Kontaktne koti pri obdelavi v porazelektritvenem delu plazme na začetku strmo padajo, nato pa je padanje enakomernije, pri čemer zadostuje že nekajsekundna obdelava za dosego spremembe kontaktnega kota za okoli 50°. Efekt se večja, počasi z naraščajočim tlakom, in je stabilen. Tudi po enem tednu pri merjenju kontaktnih kotov ne opazimo velikih razlik.

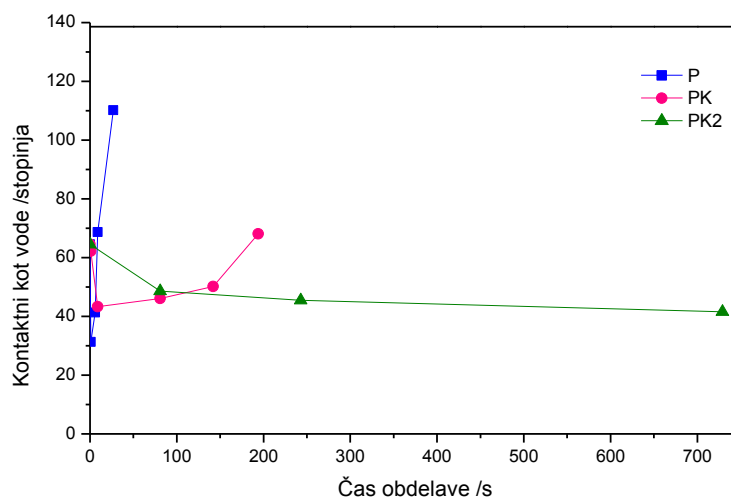
Pri plazemski obdelavi je pomembno tudi, kje v komori se nahaja vzorec. Uporabili smo kisikovo plazmo pri tlaku 30 Pa in moči 700 W na radiofrekvenčnem generatorju. Vzorce smo obdelali v treh različnih načinih, in sicer (a) direktno v plazemskem delu na

sredini navitja tuljave (9 ovojev, oznaka P), (b) v porazelektritveni komori, 4 cm od konca navitja (oznaka PK) in (c) v porazelektritveni komori, 40 cm od konca navitja (oznaka PK 2). Vzorci so bili med časom obdelave na stekleni podlagi. V primeru plazemske obdelave smo uporabili kvarčno steklo, ker navadno ni vzdržalo tako visokih temperatur (slika 62).



Slika 62: Slika plazemskega sistema. P (plazma) je plazemski del, PK (porazelektritvena komora) je 4 cm oddaljena od plazemskega dela, prav tako je PK2 v porazelektritvenem delu plazemske komore (40 cm oddaljena od plazemskega dela).

Za natančnejšo analizo smo preverili omočljivost površine pri različnih tlakih obdelave. Pretok kisika smo regulirali s pomočjo reducirnega ventila, pri čemer je tlak 0 Pa enak najnižjemu tlaku, ki ga dosežemo v vakuumskem sistemu, in je približno enak 1-2 Pa zračnega tlaka. Uporabili smo konstantno moč radiofrekvenčnega generatorja 700 W.

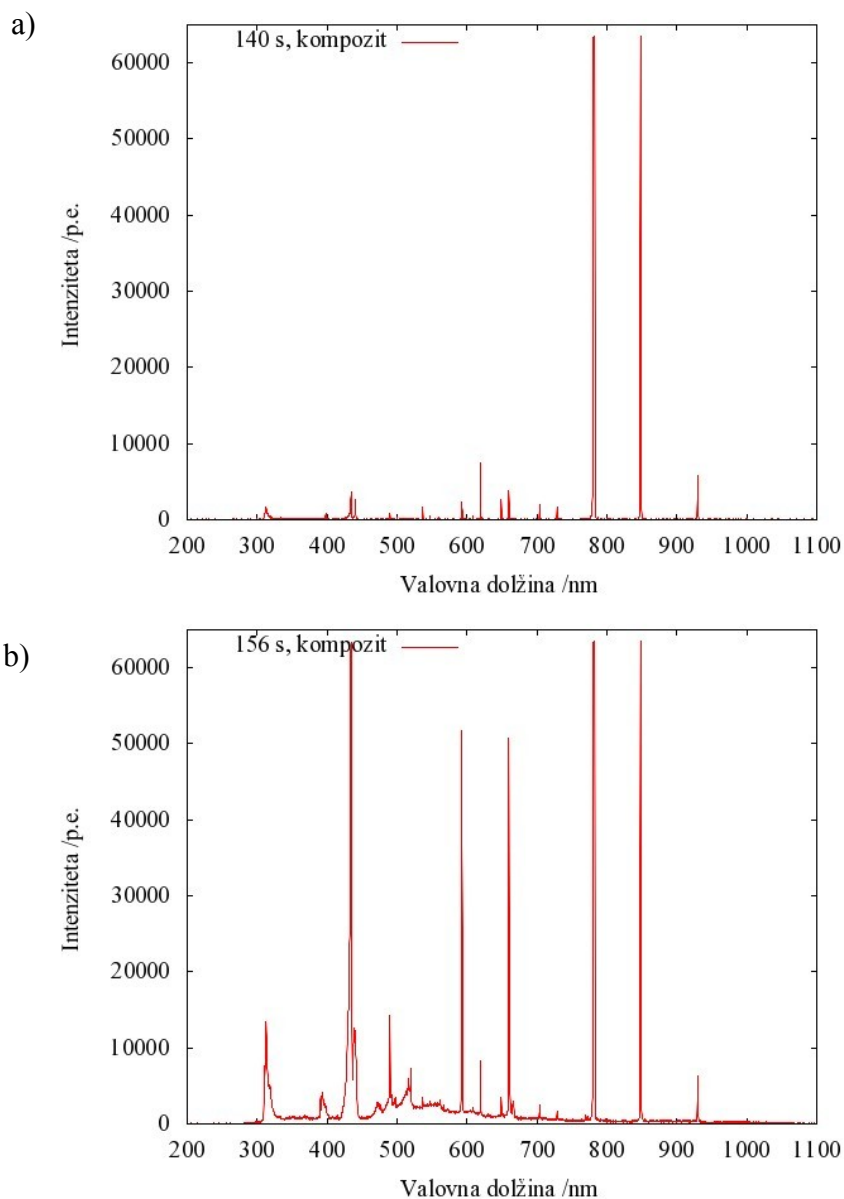


Slika 63: Vpliv pozicije kompozita v komori na kontaktni kot vode

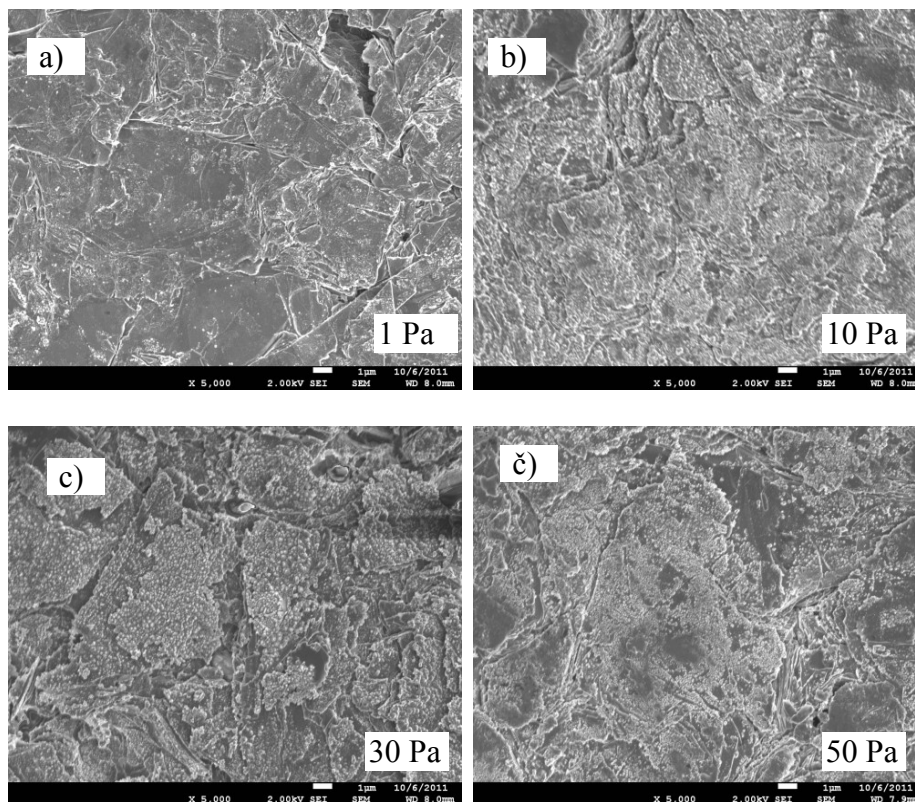
Pri kompozitnih materialih le s težavo dosežemo superhidrofilen efekt. Največji padec kota lahko zabeležimo po zelo kratkih izpostavitvah reaktivni kisikovi plazmi.

Superhidrofilne kompozitne materiale je mogoče pripravljati po postopku, ki je natančno opisan v doktorskem delu doc. dr. Uroša Cvelbarja, kjer material najprej obdelujemo s plazmo, da odjedkamo polimer na površini. Nato plazmo ugasnemo, da vzorec nekoliko shladi, nato pa jo ponovno prižgemo za 1 s, da se polimer, ki je še ostal na površini, odjedka. Takšen material nato kaže superhidrofilne lastnosti, podobno kot grafitne folije. Kontaktni kot v plazemskem delu (P-plazma) hitro pade, nato pa se prične ponovno dvigati. Takšen efekt je prisoten tudi v porazelektrivni komori (PK), če je vzorec 4 cm oddaljen od navitja. Če pa je vzorec še bolj oddaljen od tuljave, se omočljivost sicer poveča, vendar se kontaktni kot ne spreminja več niti pri zelo dolgih časih obdelave (slika 63).

Vzorec se pri takšni oddaljenosti le malo greje. Pri tem ne opazimo razlik v optičnih emisijskih spektrih niti pri 729 s. V porazelektrivni komori (4 cm od navitja) je bil po okoli 2 min spekter nespremenjen ((a) 140 s), potem pa se je pojavila nenadna sprememba ((b) 156 s, slika 64).



Slika 64: Optični emisijski spektri pri obdelavi kompozita v porazelektrivnem delu plazme pri časih 140 s in 156 s; a) spekter kompozita po 140 s obdelavi in b) spekter kompozita po 156 s obdelavi. Za oznake vrhov glej sliko 43.

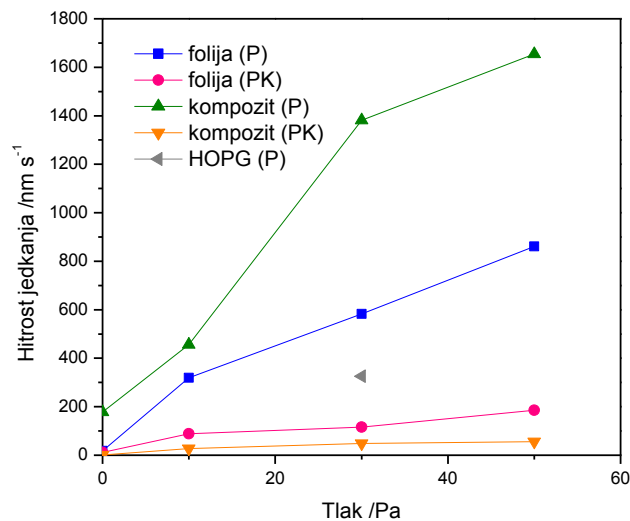


Slika 65: SEM slike vzorca kompozitnega materiala v porazelektritveni komori (4 cm od navitja) pri različnih tlakih plina; (a) 1 Pa, (b) 10 Pa, (c) 30 Pa in (č) 50 Pa.

Kompozitni material je bil izpostavljen kisikovim atomom v porazelektritveni komori 81 s pri moči plazme 700 W (slika 65). Na materialu se prav tako pričnejo pojavljati nanostožci, ki so na plasteh pirolitičnega grafita. Najbolje izraženi in največji so pri tlaku 30 Pa. Opazimo jih na vseh vzorcih, pri tlaku 50 Pa se pojavijo prej, pri nižjih tlakih pa kasneje.

4.7 Hitrosti jedkanja materialov

Pri obdelavi vzorcev pri različnih tlakih smo pomerili tudi mase materialov pred in po obdelavi. Vsi grafi sprememb mas za obdelane materiale so zbrani v dodatku (priloga 1). Grafitna folija se v porazelektritvenem delu jedka na poseben način, pri čemer dobimo veliko odstopanje pri merjenju spremembe mase, saj se obdelana površina slabo drži podlage in se ne obdrži na vzorcu. Teh rezultatov pri računanju hitrosti jedkanja zato nismo upoštevali, saj material, ki se matrice ne drži dobro, zlahka spolzi s površine in izmerjena sprememba mase pri tem ni del jedkanja. Porazelektritveni del plazme ima še vedno dovolj veliko energijo kisikovih atomov, da vzorci tako dolgega časa obdelave (daljše od 4 minut) ne vzdržijo. Iz navedenih podatkov za spremembe mas smo iz naklonov premic izračunali hitrosti jedkanja za materiale, ki so prikazani na grafu (slika 66).



Slika 66: Hitrost jedkanja pri različnih tlakih. Oznaka P pomeni obdelavo v plazmi, oznaka PK pa obdelavo v porazelektritveni komori.

Najhitrejšje jedkanje opazimo pri kompozitu v plazmi (slika 66). Vzorci se veliko hitreje jedkajo v plazmi kot v porazelektritveni komori, pri čemer smo dobili zaporedje hitrosti jedkanja od najhitrejšega naprej; za plazemski del je hitrost jedkanja kompozita > hitrost jedkanja folije > hitrost jedkanja pirolitičnega grafita. V porazelektritvenem delu se materiali veliko slabše jedkajo. Pri tem se kompozitni material in pirolitični grafit skoraj ne jedkata, medtem ko se grafitna folija jedka zelo počasi, in sicer je pri tlaku 30 Pa hitrost jedkanja 116 nm/s, kar je 5-krat počasnejše kot v razelektritvenem delu, kjer je hitrost jedkanja 593 nm/s.

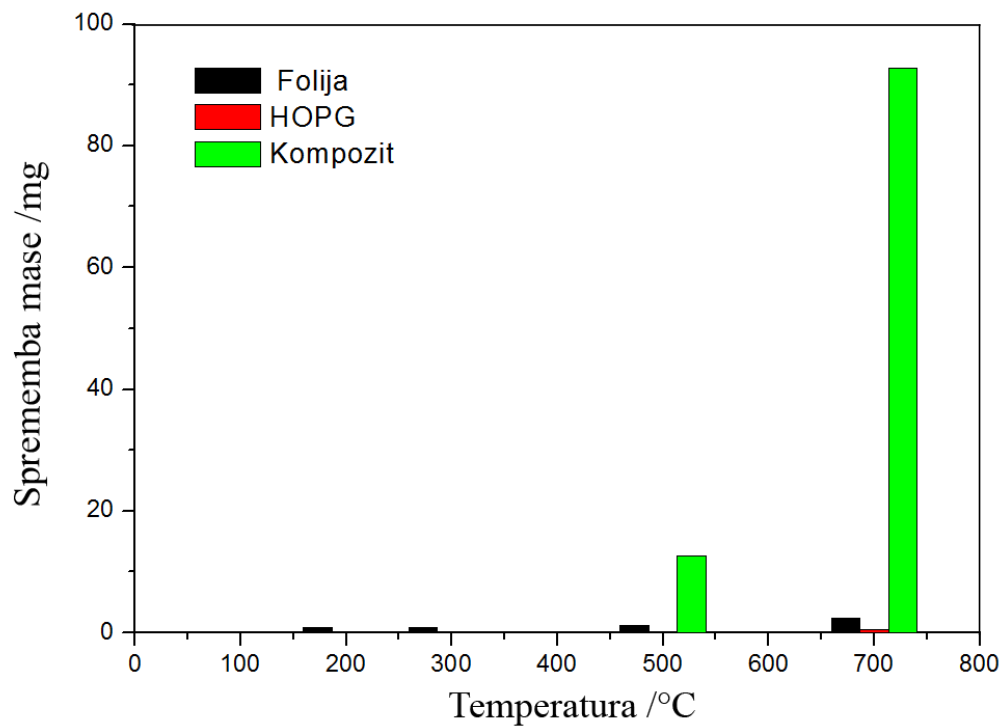
4.8 Vpliv temperature

Pri plazemskih obdelavah smo opazili močno jedkanje materialov. Za jedkanje materiala je lahko odgovorna tako obdelava z reaktivnimi delci iz plazme, kot tudi temperatura. Da bi izključili pomen samega segrevanja površine vzorcev smo le-te segrevali do visokih temperatur.

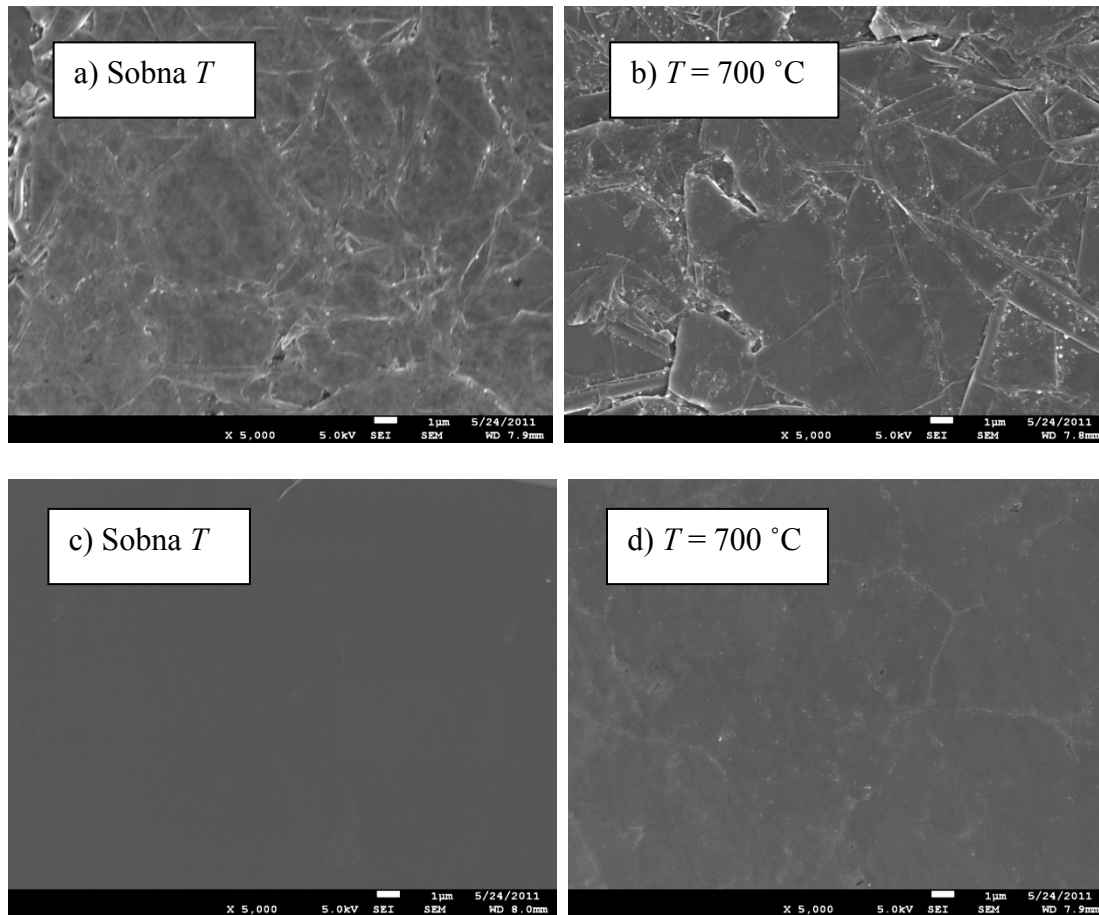
Vzorci smo segrevali v pečici, pri čemer smo jih izpostavili na določeno temperaturo za 10 minut. Vzorcem se kontaktni kot ni spreminjal niti se ni spreminjala masa po izpostavitvi visokim temperaturam. Pri obdelavi kompozitov začne material razpadati pri temperaturi nad 500 °C, zato ga ni bilo mogoče posneti z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Sprememba izgube mase pri segrevanju na visokih temperaturah za posamezne materiale je prikazana v tabeli (tabela 10) in na grafu (slika 67). Slika 68 prikazuje vzorce po temperaturni obdelavi, in sicer za material HOPG in grafitno folijo. Za primer kompozita SEM analiza ni bila mogoča, saj vzorcev zaradi dekompozicije nismo mogli vstaviti v vakuum.

Tabela 10: Sprememba mase pri segrevanjih glede na različne temperature izpostavitve materiala po 10 minutah

$T / ^\circ\text{C}$	$\Delta m \text{ HOPG} / \text{mg}$	$\Delta m \text{ folija} / \text{mg}$	$\Delta m \text{ kompozit} / \text{mg}$
24	0	0	0
100,00	0,1	-0,1	0,1
200,00	0,8	0,1	0,2
300,00	0,8	0,2	0,2
500,00	1,2	0,1	12,6
700,00	2,4	0,6	92,8



Slika 67: Vpliv temperature na grafitne materiale



Slika 68: SEM slike grafitnih materialov pred in po segrevanju; slike grafitne folije (a in b) in HOPG-ja (c in d) pri segrevanju.

5 Razprava

Primerna metoda za spremljanje reakcij med obdelovanci in reaktivnimi delci v kisikovi plazmi je optična emisijska spektroskopija (OES). Značilni spektri, ki smo jih izmerili pri našem eksperimentalnem delu, so prikazani na slikah (slika 34, slika 43 in slika 64). Najprej si oglejmo optični emisijski spekter kisikove plazme za primer, ko v komori nimamo nobenega obdelovanca. Spekter je prikazan na sliki (slika 23). Po pričakovanju opazimo najmočnejše spektralne črte pri valovni dolžini, ki ustreza različnim prehodom med vzbujenimi stanji kisikovih atomov. Natančna razlaga sevalnih prehodov je opisana v člankih [92, 93]. Zanimivo je, da v OES spektru (slika 34) poleg prehodov med vzbujenimi stanji kisikovih atomov opazimo tudi intenzivne črte, ki ustrezajo prehodom v vodikovem atomu. Vodikov atom nima metastabilnih stanj, zaradi česar vzbujena stanja v zelo kratkem času razpadejo s sevanjem. Sevanja, ki ustreza prehodom iz visokih vzbujenih stanj v osnovno stanje, ne opazimo, ker so ustrezne valovne dolžine v območju trde UV svetlobe. Takšna svetloba zelo slabo prodira skozi katerikoli material, poleg tega pa naš spektrometer ne omogoča detekcije svetlobe pri valovni dolžini manjši od 200 nm. Zaradi tega opazimo samo prehode iz visokih vzbujenih stanj v prvo vzbujeno stanje (Balmerjeva serija). Najizrazitejši je prehod iz drugega v prvo vzbujeno stanje pri valovni dolžini 656 nm. Na sliki je prehod označen s standardno oznako H_{α} . Naslednji prehod iz tretjega v prvo vzbujeno stanje leži pri krajših valovnih dolžinah in je označen z oznako H_{β} . Zlahka opazimo tudi prehod H_{γ} , medtem ko prehodov iz višjih vzbujenih stanj v prvo vzbujeno stanje ni moč opaziti. Tovrstna porazdelitev intenzitete sevalnih prehodov znotraj Balmerjeve serije nakazuje na kvalitativen podatek, da je temperatura elektronov v plazmi precej nižja od energije, ki ustreza prvemu vzbujenemu stanju vodikovega atoma. Sam pojav vodikovih atomov v plazemskem reaktorju razložimo z disociacijo vodnih molekul. Znano je, da vakuumskih sistemov nikoli ni mogoče popolnoma izčrpati zaradi zastajanja nekaterih vrst plinskih molekul v sistemih. V hermetično tesnih sistemih je residualna atmosfera sestavljena pretežno iz vodne pare. Vodne molekule se adsorbirajo in kondenzirajo na notranjih stenah vakuumskega sistema. Med črpanjem molekule postopoma zapuščajo površino in s tem onemogočajo doseganje visokega vakuuma. Disociacijska energija vodne molekule je precej nižja od ekscitacijske energije za prvo vzbujeno stanje atoma vodika in tudi precej nižja od ekscitacijske energije meta stabilnih stanj kisikovih atomov. Zaradi tega lahko sklepamo, da bodo prosti elektroni z veliko verjetnostjo povzročili disociacijo vodnih molekul na radikala H in OH. V emisijskih spektrih pri valovni dolžini okoli 320 nm dejansko opazimo vrh, ki ustreza prehodu znotraj radikala OH. Dejstvo, da je višina vrha, ki ustreza radikal OH, bistveno manjša od višine vrhov posameznih vodikovih atomov, ne pomeni, da je koncentracija OH radikalov manjša od koncentracije H radikalov. Razliko v višini vrhov kvalitativno tolmačimo z različno verjetnostjo za ekscitacijo posameznih vzbujenih stanj in kvantnimi pravili. V spektru ni opaziti nobenih drugih vrhov, kar je kvalitativni podatek o tem, da je plazma brez drugih nečistoč in morebitnih primesi.

Podrobnost, ki jo je vredno razložiti, predstavlja dejstvo, da v spektrih ni opaziti prehodov znotraj molekul O_2 . Razlogov za to je več, najpomembnejša pa sta metastabilnost ekscitiranih stanj kisikovih molekul in pa dejstvo, da je naša plazma izredno visoko disociirana.

Spektri postanejo precej bogatejši med plazemsko obdelavo naših vzorcev. Oglejmo si najprej značilnosti sevalnih spektrov kisikove plazme med obdelavo HOPG-ja. Značilni spekter je prikazan na sliki (slika 34). Poleg standardnih spektralnih črt, ki pripadajo atomom kisika in vodika ter radikalni OH, opazimo razvejan spekter v območju valovnih dolžin med okoli 400 nm in 600 nm. Spekter v tem področju ni sestavljen iz posameznih ostrih črt, ampak sestavlja nekakšen kontinuum. Pojav kontinuuma v OES spektrih je značilen za sevanje črnega telesa. Najpreprostejša hipoteza, ki lahko razloži pojav kontinuuma v območju valovnih dolžin med 400 nm in 600 nm, je pojav zelo vročih trdnih delcev v plazmi. Glede na pojav vrha pri razmeroma kratkih valovnih dolžinah bi morali imeti ti delci temperaturo več 1000 °C. Če bi takšni delci dejansko obstajali v naši plazmi, bi jih morali opaziti takoj po izklopu plazme kot prašne delce, ki se usedejo na površino razelektivne cevi. Ker tovrstnih prašnih delcev nikoli nismo opazili, je hipoteza, po kateri pojav kontinuuma pripišemo vročim prašnim delcem, zelo vprašljiva. Bolj verjetna je razlaga, po kateri kontinuum pripada seriji spektralnih črt, ki pripadajo prehodom znotraj molekule CO. Znano je, da ima molekula CO precej močne emisijske trakove, ki ustrezajo prehodom med različnimi vibracijskimi vzbujenimi stanji. Prav tako je znano, da se lahko molekule CO nahajajo v precej visokih rotacijskih stanjih, kar povzroči navidezno razširitev posameznih vrhov v vibracijskih trakovih. Spektralna občutljivost našega spektrometra prav tako ni idealna, kar pomeni, da posamezne ostre vrhove z našim spektrometrom vselej opazimo kot razmeroma debele črte. S kombinacijo vseh teh treh pojavov lahko pojasnimo razmazanost vibracijskih trakov, vendar pa bi kljub temu morali opaziti periodične vrhove v območju med 400 nm in 600 nm. Molekule CO sevajo v tem delu spektra pri valovnih dolžinah, ki ustrezajo Ångströmovim prehodom. V kolikor pa imamo v plazmi prisotne tudi molekule v visokih vzbujenih stanjih, se v istem območju valovnih dolžin pojavijo dodatni prehodi, ki izvirajo iz Asundovih in tripletnih prehodov. Sevalni trakovi obeh prehodov se dejansko pojavijo v področju, značilnem za Ångströmove prehode, vendar so med seboj nekoliko zamaknjeni. Raznolikost vseh naštetih prehodov verjetno rezultira v pojavu kontinuuma, kot ga opazimo na sliki (slika 34). Kvalitativno lahko iz tega ocenimo, da se CO radikali v naši plazmi nahajajo v visokih vzbujenih stanjih, tako kot smo prej pokazali tudi za kisikove in vodikove atome.

Spektrometer omogoča zajemanje spektrov v poljubnih časovnih intervalih. Ker je intenziteta sevanja iz naše plazme zelo močna, si lahko privoščimo kratek integracijski čas pri zajemanju spektra in s tem sprotno spremljanje časovne odvisnosti višine posameznih vrhov. Oglejmo si značilno obnašanje najpomembnejših vrhov med obdelavo HOPG-ja in grafitne folije znotraj kisikove plazme. Rezultati so zbrani na slikah (slika 35). Ob vklopu plazme po pričakovanju močno naraste vrh atomarnega kisika. S časom obdelave HOPG-ja ta vrh počasi pada, dokler se ne ustali pri določeni vrednosti. Obnašanje časovnega poteka kisikovega vrha razložimo s kemijsko interakcijo kisikovih atomov s površino obdelovanca. Grafit je sicer znan kot oksidativno odporen material pri povišanih temperaturah, vendar ta odpornost velja zgolj za oksidacijo pri termodinamsko ravnovesnih pogojih. V plazmi pa imamo stopnjo disociiranosti kisikovih molekul, ki bi jo pri ravnovesnih pogojih dosegli šele pri temperaturi preko milijon °C. Atomarni kisik je kemijsko bistveno reaktivnejši od molekularnega, zaradi česar se del atomov izgubi pri oksidaciji. To hipotezo potrjuje obnašanje vrha, ki ustreza prehodu znotraj molekule CO. Ob vklopu plazme ta vrh sunkovito naraste, potem pa z naraščajočim časom obdelave počasi narašča. Kvalitativno je potek CO vrha obraten poteku O vrha, tako da je hipoteza upravičena. Izrazitejši je potek vrha vodikovih atomov. Na sliki (slika 35) prikazujemo časovno odvisnost linije H_{β} med obdelavo HOPG-ja. Takoj ob vklopu plazme opazimo izredno močan porast intenzitete, ki mu sledi hiter padec, po nekaj sekundah pa višina vrha H_{β} počasi pada z naraščajočim časom obdelave. Potek tega vrha je brez dvoma

drugačen kot pri O ali CO. Izrazit pojav vrha takoj po vklopu plazme pripišemo hitri desorpciji vodnih molekul s površine razelektrivne komore. Kot smo že omenili, vodna para kondenzira na površinah vakuumskih sistemov, kjer predstavlja tanek sloj. Ob vklopu plazme so površine izpostavljene šibkemu bombardiranju s pozitivnimi ioni iz plazme. Značilna kinetična energija pozitivnih ionov, ki bombardirajo površino, je pri naših eksperimentalnih pogojih okoli 20 eV. Ta energija je bistveno večja od vezavne energije vodnih molekul na površini, ki je zgolj nekaj eV. Vezavna energija vodnih molekul je seveda odvisna tudi od stopnje pokritosti površine z vodnimi molekulami, največja je za molekule prav na površini, za one, ki se nahajajo v mnogih monoplasteh, pa ustrezno pada. Glede na precejšnjo stopnjo ioniziranosti plina v naši plazmi (ocenjena na okoli 1 %) je fluks ionov na površino izredno velik, s čimer lahko tolmačimo zelo oster vrh intenzitete spektralne črte H_{β} , kot je prikazan na sliki (slika 35). V kolikor bi bila desorpcija zaradi vpliva pozitivnih ionov edini mehanizem odstranjevanja vodnih molekul s površin vakuumskega sistema, bi verjetno dobili zgolj oster vrh ob vklopu plazme, z nadaljnjim potekom obdelave pa bi postala višina vrha H_{β} zanemarljiva. Eksperimentalni rezultati kažejo, da to ne drži, saj ostane višina vrha H_{β} razmeroma visoka tudi po dolgotrajni obdelavi. Razlog za to pripišemo desorpciji vodne pare, ki je adsorbirana v odročnejših predelih eksperimentalnega sistema. Ti predeli niso izpostavljeni bombardiranju z ioni, ampak se na površini ustvari »kvazi« ravnovesno stanje, pri katerem molekule počasi zapuščajo površino. S tem lahko pojasnimo počasno, vendar vztrajno padanje višine vrha H_{β} pri podaljšanih časih obdelave.

Podobne rezultate smo opazili tudi pri obdelavi grafitne folije. Prav tako smo opazili ekstrem na časovnih potekih vrhov H_{β} in O ter počasno naraščanje vrha CO. Kljub temu primerjava spektrov, posnetih med obdelavo HOPG-ja in folije, kaže na pomembne razlike (slika 44). Podrobnejša analiza poteka O črte pri 845 nm pokaže izrazite padce intenzitete. Ta pojav lahko pripišemo časovni nehomogenosti jedkanja. Očitno je ta najbolj izrazita v prvih nekaj sekundah obdelave. Kot smo navedli v opisu vzorcev, grafitna folija tudi približno ni tako urejen material kot HOPG. Na površini grafitne folije se nahajajo neurejene strukture z visokim razmerjem med površino in volumnom. Posamezna zrna v grafitni foliji imajo lahko razmeroma slab toplotni stik s preostalim materialom, zaradi česar se lahko ogrejejo do bistveno višje temperature med plazemsko obdelavo, kot je temperatura ostalega materiala. Pri tako povišani temperaturi je oksidacija hitrejša, kar se opazi z izrazitim padcem višine kisikove črte. Poglejmo tudi potek črte H_{α} . Za razliko od HOPG-ja, opazimo dva vrha. Prvi je izredno oster in nastopi takoj ob vklopu plazme, drugi pa je nekoliko širši in se pojavi po nekaj sekundah plazemske obdelave. Integracijski čas zajemanja spektrov je bil v vseh primerih enak 50 ms. Primerjava časovnega poteka črte H_{β} za HOPG in folijo pokaže, da je višina vrha takoj ob vklopu plazme za oba materiala praktično enaka. Razlaga, po kateri je pojav tega vrha posledica desorpcije s sten, ne pa iz samega vzorca, je torej povsem na mestu. Izrazit vrh po nekaj sekundah obdelave grafitne folije očitno torej ni posledica značilnosti eksperimentalnega sistema, ampak samega vzorca. Kot smo že navedli, ima grafitna folija zelo neurejeno strukturo in s tem precejšnjo možnost sorpcije vodnih molekul. Izrazit vrh, ki se pojavi v časovni odvisnosti črte H_{α} , zatorej pripišemo desorpciji vodnih molekul iz samega grafita. Glede na razmeroma majhno površino grafita v primerjavi s površino razelektrivne komore je hipoteza, po kateri gre za desorpcijo na površini adsorbiranih molekul, neupravičena. Pojav bolje razloži hipoteza, po kateri vodna para izvira iz notranjosti našega vzorca. To hipotezo potrjuje dejstvo, da vrh opazimo šele po nekaj sekundah, ko se vzorec že nekoliko ogreje (preko 100 °C).

Precej bolj zapleteno odvisnost posameznih spektralnih vrhov od časa plazemske obdelave opazimo za primer kompozita. Rezultati so prikazani na slikah (slika 60 in slika 64). Oglejmo si najprej potek kisikove črte. Takoj ob vklopu plazme opazimo širok vrh

intenzitete kisikove črte, ki s časom obdelave najprej počasi pada, potem pa po okoli 20 s naglo pade. Hkrati smo s tem naglim padcem opazili, da je razelektritev samodejno ugasnila. Časovni potek kisikove črte je podoben kot za primer HOPG-ja in grafitne folije, le da je padanje intenzitete z naraščajočim časom bistveno intenzivnejše. Močno padanje intenzitete kisikove črte kvalitativno kaže na intenzivno jedkanje materiala, ki močno narašča s časom. Zanimivejši je časovni potek črte H_{β} , prikazan na sliki (slika 60). Kot smo opazili že pri ostalih dveh materialih, dobimo prav ob vklopu plazme izrazito oster vrh, ki ni odvisen od vrste obdelovanca. Po tem vrhu nastopi globok minimum. Za razliko od ostalih dveh vrst materialov, kjer smo opazili monotono počasno padanje vrha H_{β} , je pri kompozitu časovni potek bistveno bolj razvejan. Po nekaj sekundah doseže intenziteta črte H_{β} minimum, potem pa počasi narašča s časom, dokler po dobrih 10 s ne opazimo izrazitega porasta intenzitete. V naslednjih nekaj sekundah opazimo več posameznih vrhov, pri čemer ob pojavu zadnjega vrha intenziteta preseže mejno vrednost občutljivosti spektrometra. Tudi vrh H_{β} , podobno kot vrh kisikovega atoma, pade na 0 s po okoli 20 s. Časovnega poteka intenzitete spektralne črte H_{β} ne moremo pojasniti z desorpcijo vodnih molekul iz materiala, kot smo to naredili za primer grafitne folije. Očitno je material dovolj kompakten, da je koncentracija vode v njem majhna. Izrazite vrhove po okoli 15 s obdelave rajši pripišemo nagli desorpciji vodika iz kompozita. Kot smo že omenili, kompozit sestoji iz precej urejenih grafitnih zrn, nameščenih v polimerno matrico. S daljšim časom obdelave temperatura kompozita naraste do tolikšne vrednosti, da privede do termične dekompozicije polimera. Pri termični dekompoziciji polimer razpade na vodik, ki ga opazimo v emisijskih spektrih. Tudi v tem primeru verjetno velja, da vodik iz notranjosti ne difundira postopno na površino, kjer se bliskovito desorbira, ampak se v notranjosti materiala tvorijo mehurčki vodika, ki povzročijo močan porast tlaka v notranjosti materiala, kar verjetno povzroči nastanek razpok in zaradi tega bliskovito izhajanje vodika v pulzih. Zanimivo je, da pri spremljanju prehodov znotraj molekule CO opazimo precej različne pojave pri različnih valovnih dolžinah. Na sliki (slika 60) prikazujemo obnašanje kontinuuma pri dveh različnih valovnih dolžinah. Kvalitativno je potek podoben kot v primeru HOPG-ja in grafitne folije, vendar pa je naraščanje višine CO vrhov v primeru kompozita precej močnejše, poleg tega pa tik pred izklopom plazme opazimo izrazit vrh. Višina vrha je seveda odvisna od intenzivnosti jedkanja. Primerjava časovnega potega črte H_{β} in »Kontinuum 2« (slika 60) nakazuje hipotezo, po kateri tik pred izklopom plazme poleg mehurčkov vodika izhaja iz materiala tudi preostali hidrogenirani ogljik. Izrazite konice, ki jo opazimo pri sliki »Kontinuum 2« (slika 60), namreč ne moremo tolmačiti z bliskovitim povečanjem hitrosti jedkanja grafita v kompozitu.

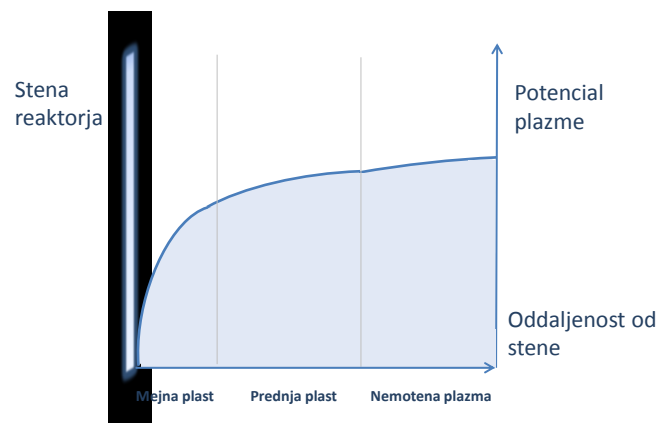
Pojav samodejnega izklopa plazme po okoli 20 s obdelave ni naključen, saj smo ga opazili pri večkratnih ponovitvah eksperimenta. Pri vsaki ponovitvi smo vzeli svež vzorec. Izklop plazme smo opazili pri vseh poskusih. Da bi poskusili ugotoviti možne razloge za ta nenavaden pojav, o katerem svetovna literatura ne poroča, smo ponovili eksperimente tudi z večkratno obdelavo istega vzorca. Ugotovili smo, da je izklop plazme značilen zgolj za sveže vzorce. Skladno s predhodno diskusijo predpostavljamo, da polimer v kompozitnem materialu praktično povsem razpade tik pred samodejnim izklopom plazme. Obdelan vzorec je zato podoben grafitu brez polimera. Pri HOPG-ju in foliji izklopa nismo opazili, kar lahko potrjuje našo hipotezo o skoraj popolni degradaciji polimera. Na osnovi našega trenutnega vedenja o interakciji plazme z različnimi materiali ne moremo postaviti zanesljive hipoteze o vzrokih za samodejni izklop plazme. Tovrsten pojav smo opazili namreč zgolj pri kompozitnih materialih, nikdar pa pri keramičnih ali kovinskih materialih. Možna razlaga bi bila nenaden porast tlaka v eksperimentalnem sistemu zaradi desorpcije velikih količin vodika in hidrogeniranega ogljika. Znano je, da je obseg tlakov, v katerem je mogoče vzdrževati radiofrekvenčno razelektritev, omejen.

Plazma samodejno ugasne pri nenadnem udoru plina v vakuumski sistem. Žal obstoječi merilnik tlaka v sistemu ne omogoča merjenja hitrih sprememb v tlaku, zaradi česar hipoteze o nenadnem kratkotrajnem porastu tlaka ni mogoče potrditi.

Obnašanje poteka značilnih spektralnih črt v odvisnosti od časa obdelave materialov jasno kažejo na intenzivno jedkanje. Da bi ta pojav kvantificirali, smo opravili meritve mase vzorcev med obdelavo. Najprej smo določili spremembo mase vseh treh materialov med segrevanjem v kontrolirani komori za segrevanje. Rezultat je prikazan na sliki (slika 67). Opazimo lahko, da je izguba mase za folijo in HOPG zanemarljiva do temperature okoli 500 °C. Tudi pri 700 °C je sprememba mase HOPG-ja zelo majhna, pri foliji pa je malce večja. Izrazito spremembo mase med segrevanje pri 700 °C opazimo šele za kompozitni material. Velike spremembe med obnašanjem vseh treh materialov pri segrevanju pojasnimo s sestavo posameznih materialov upoštevaje diskusijo iz predhodnih odstavkov. HOPG je zelo urejen material, ki ga sestavlja praktično samo grafit. Kot smo že navedli, je grafit zelo odporen proti oksidaciji in s tem izgubi mase v termodinamsko ravnovesni atmosferi. S tem pojasnimo zanemarljivo majhno spremembo mase. Skladno z diskusijo iz prejšnjih odstavkov grafitna folija vsebuje poleg zrn tudi znatno količino vodne pare. Le-ta je ujeta med posamezna zrna, vendar pri povišani temperaturi počasi izhaja iz materiala. Če bi bila voda vezana zgolj na površini vzorca, bi verjetno opazili spremembo mase že pri temperaturi vrelišča vode pri atmosferskem tlaku 100 °C. Rezultati jasno kažejo, da znatno spremembo mase grafitne folije opazimo pri precej višji temperaturi. Opažen rezultat lahko zaradi tega predstavlja potrditev naše hipoteze, po kateri imamo vezano vodo tudi v notranjosti materiala. Pomembno je tudi obnašanje kompozitnega materiala pri povišani temperaturi. Do temperature okoli 300 °C je sprememba mase nemerljivo majhna. Če bi imeli v materialu vezano znatno količino vode, bi verjetno opazili podobno spremembo mase do te temperature, kot smo jo opazili za primer folije. Izkaže pa se, da je sprememba mase kompozitnega materiala minimalna, kar je skladno z našo hipotezo, po kateri v notranjosti materiala ni znatnih količin vode. Močno spremembo mase pri povišani temperaturi 500 °C ali 700 °C lahko pripišemo termični dekompoziciji polimernega materiala. Polimer PPS sodi med najbolj stabilne polimere, vendar pa tako visokih temperatur tudi ta material ne prenese. Posledica je izhajanje različnih fragmentov, ki nastajajo pri termični dekompoziciji pri povišani temperaturi. Razvidno je, da to ni zgolj vodik, saj ima vodik zelo majhno maso in ne bi opazili tako močne spremembe, kot je prikazana na sliki (slika 67).

Za spremembo od ogrevanja pri kontroliranih pogojih v komori je izguba mase med obdelavo v kisikovi plazmi znatna že pri kratkih časih izpostave. Rezultati posameznih meritev so prikazani v dodatku (priloga 1), na sliki (slika 66) pa prikazujemo povzetek vseh meritev. Iz diagramov, prikazanih v prilogi, opazimo, da je sprememba mase približno linearna s časom obdelave, zaradi česa je smiselno vpeljati hitrost jedkanja (slika 66), ki pove, kolikšna količina materiala se odstrani med plazemsko obdelavo v časovni enoti. Opazimo lahko, da je hitrost jedkanja najmanjša pri HOPG, srednje velika pri grafitni foliji in zelo velika pri kompozitu. Hitrost jedkanja je odvisna od tlaka v razelektritveni komori in monotono narašča z naraščajočim tlakom. Razliko v hitrosti jedkanja med različnimi vrstami materialov pripišemo kemijski sestavi in urejenosti. Kot smo že navedli, sestoji kompozit iz mešanice grafita in polimera, pri čemer se polimer bistveno hitreje jedka od grafitnih zrn. Zaradi tega opazimo največjo hitrost jedkanja pri kompozitnih materialih. Razlika med grafitno folijo in HOPG-jem je predvsem v urejenosti materiala in učinkoviti površini. Neobdelan HOPG ima idealno gladko površino, zaradi česar je njegova učinkovita površina domala enaka geometrijski površini. V nasprotju ima grafitna folija hrapavo površino. To pomeni, da je hitrost jedkanja HOPG materiala zaradi interakcije s plazemskimi delci bistveno manjša, kot pri grafitni foliji pri primerljivih eksperimentalnih pogojih.

Rezultati meritev mase vzorcev med izpostavo kisikovi plazmi in optične emisijske spektroskopije jasno kažejo na ne posebej presenetljivo dejstvo, da se vzorci med plazemsko obdelavo jedkajo. Oglejmo si pojav nekoliko podrobneje. V plazmi se nahajajo vzbujeni delci, kot so pozitivno nabiti kisikovi ioni, nevtralni atomi v osnovnem stanju, nevtralni atomi v metastabilno vzbujenih stanjih in negativno nabiti kisikovi atomi. Kot smo omenili že v eksperimentalnem delu, je plin v naši plazmi domala 100 % disociiran, tako da lahko kakršenkoli vpliv molekul v različnih vzbujenih stanjih zanemarimo. Plazma je po definiciji električno nevtralen plin, kar pomeni, da je gostota pozitivno nabitih delcev skoraj enaka gostoti negativno nabitih delcev. Med slednjimi domala vselej prevladujejo prosti elektroni. Ko vklopimo plinsko razelektritev, se pričnejo električno nabiti delci v induciranim električnem polju pospeševati. Maksimalna kinetična energija, ki jo lahko pridobi električno nabiti delec, ki oscilira v spremenljivem električnem polju, je odvisna od mase delca. Masa elektrona je štiri velikostne rede manjša od mase pozitivnega iona, zaradi česar elektroni zlahka sledijo spremembam v lokalnem električnem polju, pozitivni ioni pa ne. Posledica te zakonitosti je dejstvo, da elektroni lahko od električnega polja pridobijo precejšnjo kinetično energijo, ioni pa ne. Mozetič [94-96] je nazorno pokazal, da je energija, ki jo lahko pridobijo pozitivni ioni od električnega polja s frekvenco oscilacije 13,56 MHz, bistveno manjša od njihove povprečne kinetične energije zaradi termičnega gibanja pri sobni temperaturi. To pomeni, da pozitivno nabiti ioni v dobrem približku ne prejmejo od električnega polja, ki oscilira s to frekvenco, nobene energije. Pozitivni ioni v plazmi so torej termični (imajo Maxwelsko porazdelitev po kinetični energiji) pri temperaturi okoli 300 K. Zaradi velike razlike v povprečni kinetični energiji elektronov in pozitivnih ionov elektroni takoj po vklopu razelektritve pobegnejo na površine materialov, ki so v stiku s plazmo. Zaradi primanjkljaja elektronov v plinski fazi se plazma nabije pozitivno proti steni.



Slika 69: Shema padanja potenciala v odvisnosti od oddaljenosti stene reaktorja.

Plazma je še vedno električno nevtralna, med plazmo in steno pa se vzpostavi padec potenciala, kot je prikazano na sliki (slika 69). Potencialna razlika med plazmo in steno je odvisna od kinetične energije elektronov in jo v prvem približku izračunamo po enačbi (4).

$$V_p - V_f = \frac{k_B T_e}{e_0^2} \ln \frac{m_i}{2\pi m_e} \quad (4)$$

Pri tem je V_p potencial plazme, V_f lebdeči potencial (potencial stene), k_B je Boltzmanova konstanta, T_e je temperatura elektronov, m_i je masa ionov in m_e pa masa elektronov. Če upoštevamo značilno kinetično energijo elektronov v plazmi 3 eV, lahko ocenimo, da je

potencialna razlika med plazmo in površino obdelovanca približno 20 V. Pozitivni ioni se termično gibljejo po plazmi, dokler ne dosežejo tako imenovane predmejne plasti, kot je to prikazano na sliki (slika 69). V tej plasti se pospešijo do energije reda eV, potem pa dosežejo mejno plast, v kateri se dodatno pospešijo, tako da bombardirajo površino z energijo, ki je v prvem približku ustrezna potencialni razliki med plazmo in obdelovancem. V našem primeru je to okoli 20 eV.

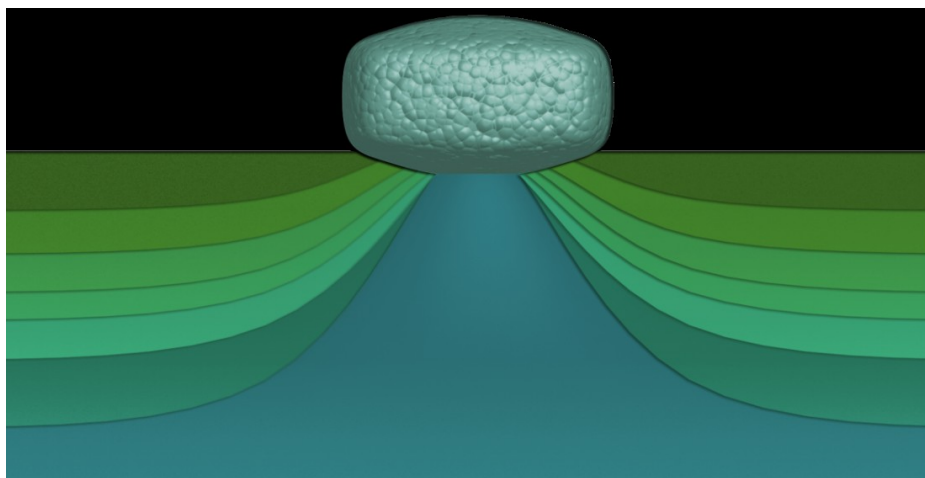
Znano je, da pozitivni ioni reagirajo s površino obdelovanca tako fizikalno kot kemijsko. Fizikalno interakcijo pogosto imenujemo razprševanje. Gre za pojav, pri katerem pozitivni ioni bombardirajo površino in na mestu, kjer jo dosežejo, povzročijo trkovno kaskado. Kinetična energija iona se porabi za zamik atomov na površini trdne snovi. V kolikor je kinetična energija ionov dovolj velika, lahko naključni posamezni delci, ki sodelujejo v kaskadi, pridobijo dovolj energije, da premagajo privlačne sile sosednjih atomov in zapustijo površino. Verjetnost za ta proces je odvisna od vrste ionov, vrste atomov na površini, predvsem pa od kinetične energije vpadnih ionov. Pri energiji okoli 20 eV, ki je značilna za naš eksperimentalni sistem, je verjetnost za ta proces izredno majhna. To pomeni, da lahko kinetične vplive pri interakciji ionov z atomi na površini zanemarimo.

Pozitivno nabiti ioni imajo brez dvoma dovolj energije, da povzročijo lokalni zamik atomov trdne snovi. To lahko tolmačimo kot lokalno povišanje temperature obdelovanca. Pojav je seveda omejen zgolj na nekaj atomov na površini. Ker kinetična energija ionov 20 eV ustreza temperaturi prek 100000 °C, se material lokalno na atomskem nivoju tako močno segreje, da ioni kemijsko reagirajo z atomi na površini. V našem primeru, ko imamo na površini predvsem atome ogljika, kemijska interakcija pomeni nastanek molekul CO oz. CO₂, ki kmalu po nastanku zapustijo površino. S tem smo razložili pojav jedkanja zaradi obdelave materiala s pozitivnimi ioni. V kolikor imamo na površini atome materiala, ki so dovolj stabilni, da kemijsko ne reagirajo s kisikom, pojav kemijskega jedkanja ni mogoč. Spisek materialov, pri katerih tovrstno jedkanje ni verjetno, vsebuje različne anorganske materiale, v prvi vrsti čvrsto vezane kovinske okside.

Poleg električno nabitih delcev se nahajajo v plazmi tudi nevtralni delci. Kot smo že omenili v eksperimentalnem delu, je naša plazma domala 100 % disociirana, s čimer se možno število delcev, ki se nahajajo v plazmi, močno zmanjša. Pri 100 % disociaciji se v plazmi nahajajo zgolj kisikovi atomi, ki so lahko tudi vzbujeni. Vzbujena stanja kisikovih atomov so lahko kratkoživa ali dolgoživa. O kratkoživih stanjih govorimo takrat, ko pravila kvantne fizike omogočajo prehod iz vzbujenega stanja v nižje ali osnovno stanje prek električnega dipolnega sevanja. V takšnem primeru je značilna življenjska doba vzbujenega stanja manj kot ena mikro sekunda, kar v praksi pomeni, da je gostota tako vzbujenih stanj vselej zanemarljiva in to praktično neodvisno od verjetnosti za nastanek tovrstnega stanja. Za dolgoživa stanja velja, da pravila kvantne fizike prepovedujejo prehode v nižja stanja z električnim dipolnim sevanjem. To pomeni, da izoliran atom ostane v vzbujenem stanju tako dolgo, da postane verjetnost za višje prehode (kvadrupolni, sekstapolni itd ...) velika. Življenjska doba takšnih stanj je pogosto reda velikosti milisekunde ali celo sekunde, zato takšna stanja imenujemo metastabilna. Ker je sevalna življenjska doba tovrstnih stanj velika, postanejo pomembni tudi drugi kanali za relaksacijo. Metastabilni delec lahko del svoje vzbujene energije preda drugemu delcu pri trku. Verjetnost za tovrstno reakcijo narašča z naraščajočim tlakom, saj je značilni čas med dvema zaporednima trkoma v prvem približku obratno sorazmeren tlaku. Tovrstni trki so pogosto superelastični, kar pomeni, da se del vzbuditvene energije pretvori v kinetično energijo delcev, ki sodelujejo pri trku. Zaradi visoke potencialne energije so metastabilni kisikovi atomi bistveno bolj kemijsko reaktivni od atomov v osnovnem stanju. Nekatere skupine po svetu so poskusile razviti metode za merjenje gostote atomov v različnih metastabilnih vzbujenih stanjih, vendar doslej znane tehnike še ne omogočajo

zanesljivih meritev. Edina praktično uporabna metoda je optična absorpcijska spektroskopija. Skozi plazmo spustimo curek fotonov z izbrano energijo in merimo absorpcijo na poti od izvora do detektorja. Žal je nizekotlačna plazma optično zelo redek medij, zato je absorpcija svetlobe običajno nemerljivo majhna. Težavo lahko rešimo na ta način, da omogočimo večkratni prelet fotonov skozi plazmo. V te namene plazmo zapremo v optični resonator, ki je omejen z zrcaloma, in merimo časovno dovisnost absorpcije svetlobe pri izbrani valovni dolžini. Močna absorpcija se pojavi predvsem v primeru, ko je energija fotonov tolikšna, da omogoča ionizacijo atoma v metastabilnem stanju. Za primer kisikovega atoma v prvem vzbujenem stanju je ta energija večja od 10 eV. Za merjenje absorpcijskega koeficienta in s tem gostote atomov v tem stanju bi potrebovali fotone trde UV svetlobe. Žal ne obstajajo zrcala za tovrstno svetlobo, ker se fotoni z veliko verjetnostjo raje absorbirajo v trdni snovi. Drugi pristop, ki se pogosto uporablja pri karakterizaciji plazme, je absorpcijska fluorescenčna spektroskopija. V tem primeru osvetlimo plazmo s fotoni laserske svetlobe z energijo, ki ustreza prehodu med izbranim metastabilnim stanjem in izbranim sevalnim stanjem. Merimo fluorescenčni signal, to je sevanje stanja, ki ga ekscitiramo. Tudi v tem primeru velja, da potrebujemo izredno trdo UV svetlobo, kar v praksi skorajda ni izvedljivo, zaradi česar raje uporabimo dvofotonsko ekscitacijo. Metoda se je dodobra uveljavila za karakterizacijo šibke plazme in porazelektrivnega dela. Angleško se imenuje TALIF (two photon absorption laser induced fluorescence). Žal metoda ni posebej primerna za karakterizacijo energetskih plazem, ki že same po sebi močno sevajo. Kot je prikazano na sliki (slika 14), naša plazma izredno močno sveti. Če bi želeli razlikovati prispevek zaradi fluorescenčne absorpcije od naravnega sevanja plazme, bi morali uporabiti izredno močne laserje. Tovrstni laserji niso na voljo, tako da v tem delu žal ne moremo poročati o koncentraciji kisikovih atomov v različnih metastabilno vzbujenih stanjih.

V plazmi elektronegativnih plinov, kamor v prvi vrsti sodi kisik, nastajajo tudi negativno nabiti ioni. Pojav se imenuje obešanje elektronov in nastane ob trku počasnega elektrona z nevtralnimi kisikovimi atomi. Koncentracija negativnih ionov v plazmi je običajno bistveno manjša od koncentracije elektronov. Negativni ioni so kemijsko izredno reaktivni, zato močno reagirajo z ogljikom. V naši plazmi kljub temu lahko pojav zanemarimo zaradi mejne plasti, ki nastane med nemoteno plazmo in obdelovancem (potencial). Že prej smo omenili, da je plazma pozitivno nabita proti površini vzorcev, izpostavljenih plazmi. Zaradi tega je potencial znotraj mejne plasti za negativne ione odbojen, tako da sploh ne morejo doseči površine obdelovanca.



Slika 70: Shematični prikaz plastovitega jedkanja

Tako pozitivno nabiti kisikovi ioni kot atomi v osnovnem, posebej pa še v vzbujenih stanjih, so kemijsko izredno reaktivni in lahko reagirajo s površinami materialov, ki so v stiku s plazmo. Verjetnost za interakcijo je v splošnem odvisna od temperature površine, kinetične in potencialne energije vpadnih delcev in od vrste vpadnih delcev ter vrste materiala, iz katerega je narejen obdelovanec. V kolikor je reakcija eksotermna, je verjetnost v splošnem večja kot za endotermne reakcije. V praksi to pomeni, da bodo kisikovi delci močno reagirali z ogljikovimi in vodikovimi atomi na površini obdelovanca, medtem ko bo interakcija s morebitnimi anorganskimi delci, predvsem stabilnimi oksidi, zanemarljiva. Na slikah (slika 25 in slika 71) opazimo, da jedkanje ni homogeno, ampak se med plazemsko obdelavo na površini obdelovancev pojavijo nanostrukture. Oglejmo si nekoliko podrobneje primer HOPG-ja. Pred plazemsko obdelavo je površina domala idealno gladka. Na njej opazimo le drobce, ki so verjetno anorganski prašni delci. Ti delci so značilno električno nevtralni, zato jih opazimo kot zelo svetle objekte. Pojav, ko elektroni ostajajo na površini, če le-ti niso dobri prevodniki, je splošno znan pri vrstični elektronski mikroskopiji. Po dolgotrajni plazemski obdelavi opazimo na površini HOPG-ja gobicam podobne strukture, kot je prikazano na sliki (slika 71). Pojav tovrstnih struktur lahko pojasnimo z naslednjo hipotezo. Ko izpostavimo HOPG, na katerem se nahaja anorganski prašni delec, kisikovi plazmi, se grafitna podlaga postopno jedka, medtem ko ostane prašni delec v prvotni obliki. Jedkanje je približno izotropno zaradi izotropnosti toka kisikovih atomov na površino vzorca. Poleg kisikovih atomov vzorec obstreljujejo tudi pozitivno nabiti ioni, katerih porazdelitev ni izotropna, ampak močno usmerjena, in sicer pravokotno na obdelovanec.

Usmerjenost toka ionov na površino je posledica dejstva, da se pospešijo v tanki plasti tik ob površini (slika 70). Shematično je prikazan model poteka jedkanja grafitnega materiala, kjer različne barve prikazujejo odjedkane plasti, zgornji del pa nečistočo na površini materiala. Debelina mejne plasti je manjša od povprečne proste poti ionov, zaradi česar ioni ne doživijo elastičnih trkov znotraj mejne plasti, ki bi sicer spremenili usmerjenost gibanja ionov. Ioni torej ne morejo jedkati ogljikovega materiala pod prašnim delcem, lahko pa jedkajo izpostavljeni del HOPG-ja. Odsotnost ionov pod prašnim delcem zato povzroči precejšnjo neizotropnost jedkanja. Jedkanje je bistveno močnejše v smeri pravokotno na površini obdelovanca kot v vzdolžni smeri. Posledica tega pojava je nazorno prestavljena na sliki (slika 70). Slika prikazuje časovni potek morfologije vzorca v okolici prašnega delca. Na mestih, ki jih lahko dosežejo ioni, je jedkanje bistveno močnejše kot pod prašnim delcem, zaradi česar nastanejo po dolgotrajni obdelavi gobicam podobne strukture. Pojav je znan iz narave, le da je značilna dimenzija bistveno večja. Na sliki (slika 71) prikazujemo nekatere naravne tvorbe, ki so posledica neizotropnega jedkanja, za ilustracijo pa prilagamo zraven še nekatere naše SEM posnetke. Navedena hipoteza, ki vključuje izredno selektivnost jedkanja glede na sestavo materiala, je s tem razložena.



Slika 71: Posnetki iz narave v primerjavi z SEM posnetki obdelanega HOPG-ja

Poleg zgoraj opisanih struktur opazimo na SEM posnetkih plazemsko obdelanih vzorcev HOPG-ja tudi enakomerno porazdeljene stožčaste strukture s približno enakimi dimenzijami (100 nm). Nastanka tovrstnih struktur ni mogoče pripisati pojavom, ki veljajo za jedkanje v okolici prašnih delcev, saj na površini HOPG-ja nimamo gosto porazdeljenih prašnih nanodelcev. Material smo pred plazemsko obdelavo karakterizirali z različnimi tehnikami, da bi ugotovili čistost površine. Najbolj natančna tehnika je XPS, saj zazna že monoplast tujega materiala na površini vzorca. Ustrezne analize niso pokazale niti sledov tretjega materiala, zaradi česar lahko sklepamo, da anorganskih prašnih delcev na površini obdelovanca pred plazemsko obdelavo skoraj ni. Nastanek nanostožcev domala idealne oblike moramo zaradi tega tolmačiti z drugačnimi hipotezami. Poznavajoč interakcijo plazme s površinami trdnih snovi smo pripravili naslednje možne hipoteze.

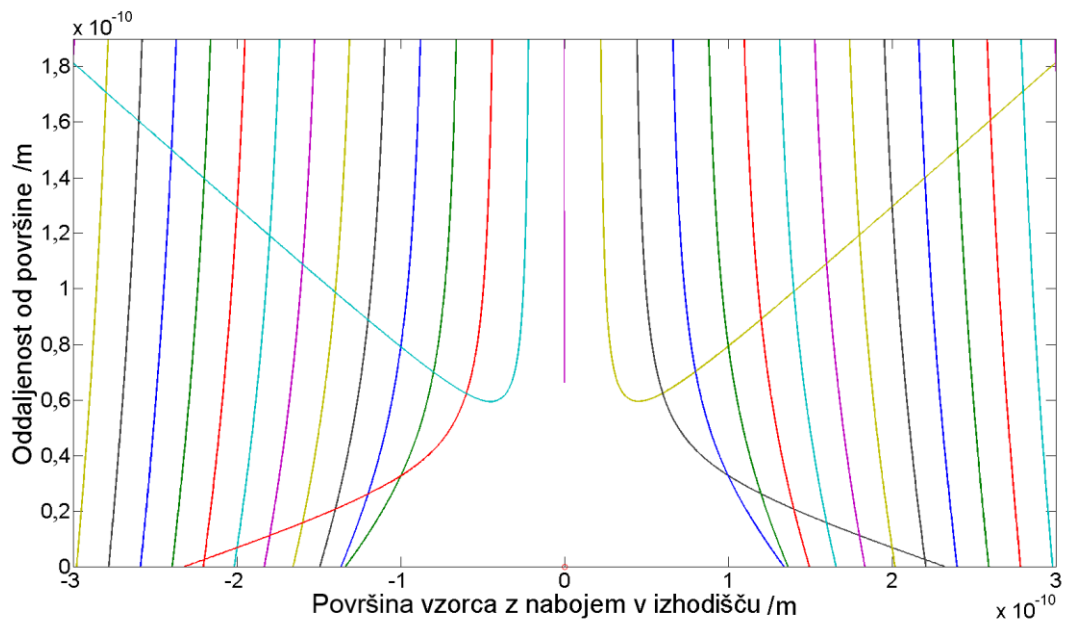
Jedkanje katerega koli materiala v splošnem nikdar ni povsem izotropno zaradi strukture samega obdelovanca. Iz kemije je znano, da poteka jedkanje bistveno hitreje po mejah posameznih zrn kot pa skozi sama zrna. Obenem velja, da je tudi difuzija različnih ionov skozi trdno snov pogosto bistveno večja med mejami posameznih zrn kot pa skozi sama zrna. Če bi bili naši HOPG vzorci sestavljeni iz posameznih zrn značilne dimenzije reda velikosti nekaj sto nanometrov, bi lahko nastanek stožcev pojasnili kar s preferenčnim jedkanjem na mejah kristalnih zrn. Žal z razpoložljivimi tehnikami ni mogoče potrditi ali ovreči hipoteze, po kateri bi bili naši vzorci sestavljeni iz posameznih zrn tovrstne dimenzije. Za karakterizacijo vzorcev bi potrebovali površinsko izjemno občutljive mikroskopske tehnike, kot je na primer STM (scanning tunneling microscopy). Žal ta tehnika ni bila na voljo. Posredno lahko to hipotezo potrjujejo SEM slike začetnih

faz jedkanja, na katerih so vidni zametki stožcev, ki so izredno dobro usmerjeni vzdolž obdelovanca. Po naši hipotezi je usmerjenost posledica stopničaste strukture HOPG-ja. Vzdolž stopnic je jedkanje nekoliko močnejše kot na idealno gladki površini, saj stopnica predstavlja defekt na v grafitni strukturi.

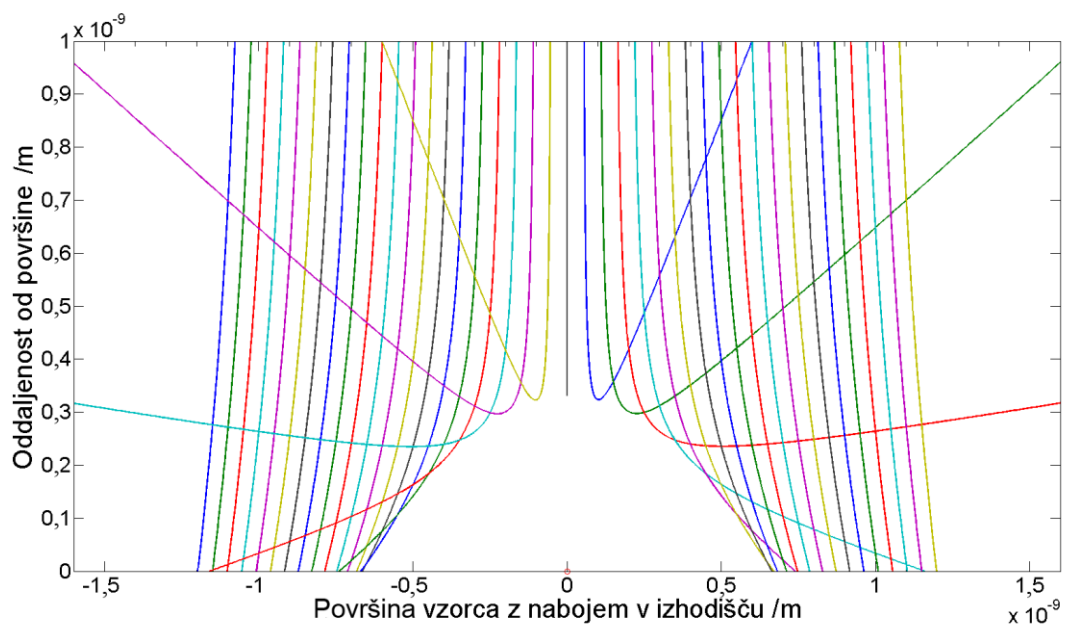
Druga možna hipoteza, ki bi lahko razložila pojav nanostožcev na površini HOPG-ja, temelji na upoštevanju porazdelitve naboja na površini obdelovanca. Vzemimo, da se na idealno gladki površini grafita nahaja točkasti pozitivni naboj. Pozitivni ioni, ki naletavajo na površino vzorca iz plazme, čutijo tovrsten naboj kot elektrostatsko motnjo in se njihove trajektorije zaradi odbojne sile ukrivijo. Kot smo že omenili, obstaja med nemoteno plazmo in površino vzorca mejna plast, v kateri pade potencial za okoli 20 V. Pozitivni ioni se v tem potencialu pospešijo in usmerijo pravokotno proti idealno gladki površini. Pozitivni ioni iz plazme, katerih trajektorije so usmerjene natanko proti točkastemu naboju na površini, se od naboja odbijejo nazaj proti plazmi. Pozitivni ioni, ki so usmerjeni proti površini daleč stran od točkastega naboja, očitno ne čutijo vpliva tega točkastega naboja. Posledica tega dejstva je nekoliko nehomogena porazdelitev ionov po površini obdelovanca, na katerem se nahajajo posamezni točkasti naboji. Da bi ocenili, ali lahko ta pojav znatno vpliva na enakomernost jedkanja HOPG-ja, smo pripravili fizikalni model interakcije ionov z idealno gladko površino, na kateri se nahajajo točkasti naboji. Pri tem smo upoštevali, da je prvotni tok ionov na površino idealno homogen in da imajo kisikovi ioni zelo blizu površine kinetično energijo 20 eV. To energijo smo izračunali iz potencialne razlike med plazmo in obdelovancem po enačbi 5. Med vpadnim ionom in točkastim nabojem zaradi osnovnih zakonov električnega polja nastane odbojna sila, katere vrednost je F_e^+ in jo opisuje enačba (5).

$$F_e^+ = \frac{e_i q e_0}{4 \pi \epsilon_0 r^2} \quad (5)$$

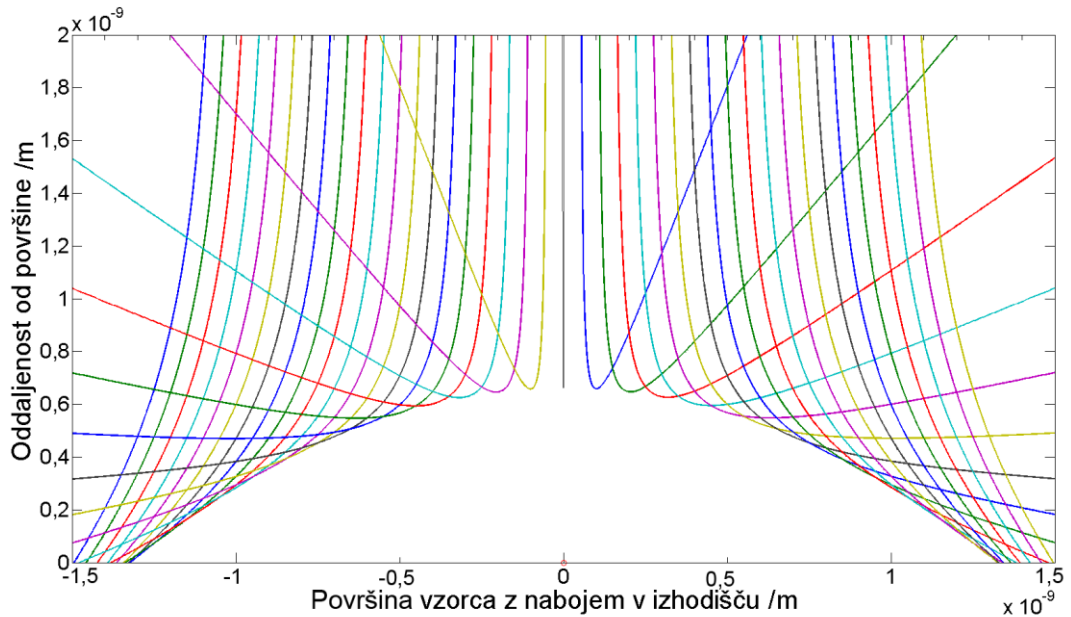
V tej enačbi je e_i naboj pozitivnega iona (v dobrem približku je to kar osnovni naboj enak $1,6 \cdot 10^{-19}$ As), e_0 je osnovni naboj, q pa število osnovnih nabojev v točki na površini. ϵ_0 je influenčna konstanta, r pa razdalja med vpadnim ionom in točkastim nabojem. Ko gre razdalja med ionom in nabojem na površini proti nič, sila narašča čez vse meje, kar matematično ilustrira odboj vpadnega delca [97]. Ko gre razdalja proti neskončnosti, gre sila proti nič, kar v praksi pomeni, da vpadni pozitivni ion ne čuti naboja na površini. Bolj relevantno kot obe skrajnosti je obnašanje v primeru, ko je razdalja med vpadnim ionom in točkastim nabojem približno enaka razdalji med atomi na površini trdne snovi. Da bi izračunali interakcijo v tem primeru, smo uporabili programsko opremo Matlab. S tem programom smo numerično izračunali trajektorije pozitivnih ionov glede na odmik njihove prvotne trajektorije od točkastega naboja in glede na dejansko vrednost točkastega naboja. Na slikah (slika 72, slika 73 in slika 74) prikazujemo izračunane trajektorije pozitivno nabitih ionov za primer točkastih nabojev $1 \cdot e_0$, $5 \cdot e_0$ in $10 \cdot e_0$.



Slika 72: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $1 \cdot e_0$



Slika 73: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $5 \cdot e_0$



Slika 74: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $10 \cdot e_0$

Kot smo že omenili, je začetni tok ionov proti površini popolnoma homogen. To predpostavko zlahka opravičimo z naslednjima dvema dejstvoma.

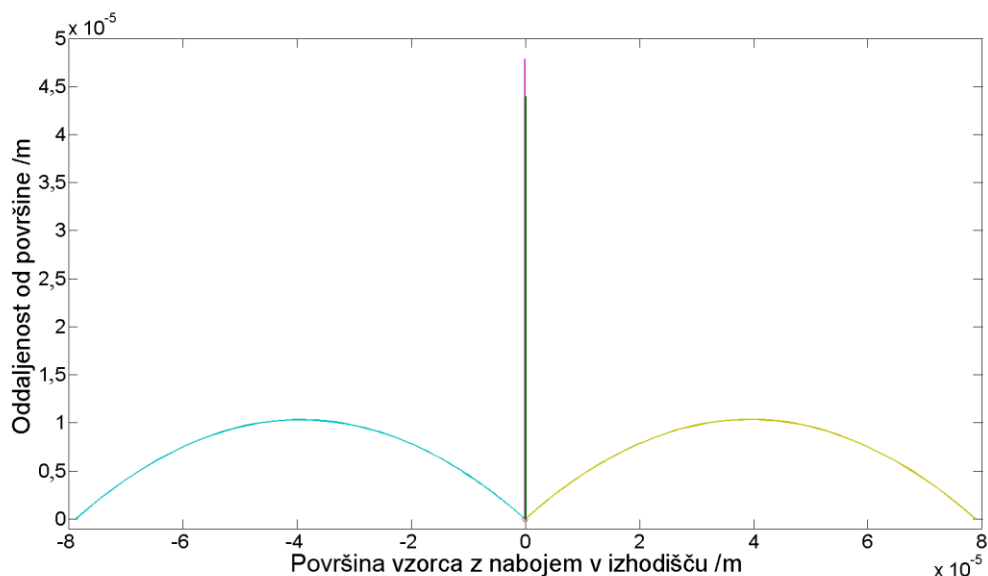
1. Sila med vpadnim delcem in točkastim nabojem je zanemarljiva na razdalji, ki je bistveno večja od Debyeve dolžine. Kot je razvidno iz slike (slika 72), se trajektorije pozitivnih ionov dejansko ukrivijo šele na razdalji reda velikosti nm, medtem ko je Debyeve dolžina reda velikosti približno $44 \mu\text{m}$, tako da je ta približek povsem upravičen.
2. Pozitivni ioni, ki se približajo površini, imajo zgolj komponento hitrosti, ki je pravokotna na površino. Ta približek smo lahko uporabili zaradi dejstva, da je povprečna kinetična energija termičnega gibanja pozitivnih ionov v plazmi manj kot $0,1 \text{ eV}$, medtem ko je kinetična energija, ki jo pridobijo ioni zaradi pospeševanja v mejni plasti, enaka 20 eV .

Poleg tega smo zaradi preprostosti izračuna privzeli konstantno električno polje znotraj mejne plasti. Ta približek sicer ni povsem upravičen, saj je dejanska porazdelitev električnega polja bolj kompleksna, tako da smo s tem zagrešili napako, ki bistveno ne vpliva na rezultate simulacij. Na osnovi teh predpostavk smo izračunali krivulje ionov, ki jih prikazujemo na slikah (slika 72, slika 73 in slika 74). Na sliki (slika 72) lahko opazimo, da v primeru točkastega naboja z vrednostjo e_0 , dobimo znatno odstopanje trajektorij ionov v istem segmentu, ki je reda velikosti 10^{-10} m . Tisti ioni, ki se nahajajo v tem segmentu, zgrešijo atom s točkastim nabojem. Če točkasti naboj povečamo na vrednosti $5 \cdot e_0$, se razdalja, na kateri pride do znatnega uklanjanja ionov, bistveno poveča. Na sliki (slika 73) opazimo, da katerikoli ioni ne morejo doseči površine vzorca na razdalji okoli $7 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Ta razdalja ustreza približno štirikratni razdalji med ogljikovimi atomi na površini HOPG-ja. V primeru, da je vrednost točkastega naboja $10 \cdot e_0$, se razdalja, ki je ioni ne morejo doseči, poveča na razmik preko 1 nm (slika 74).

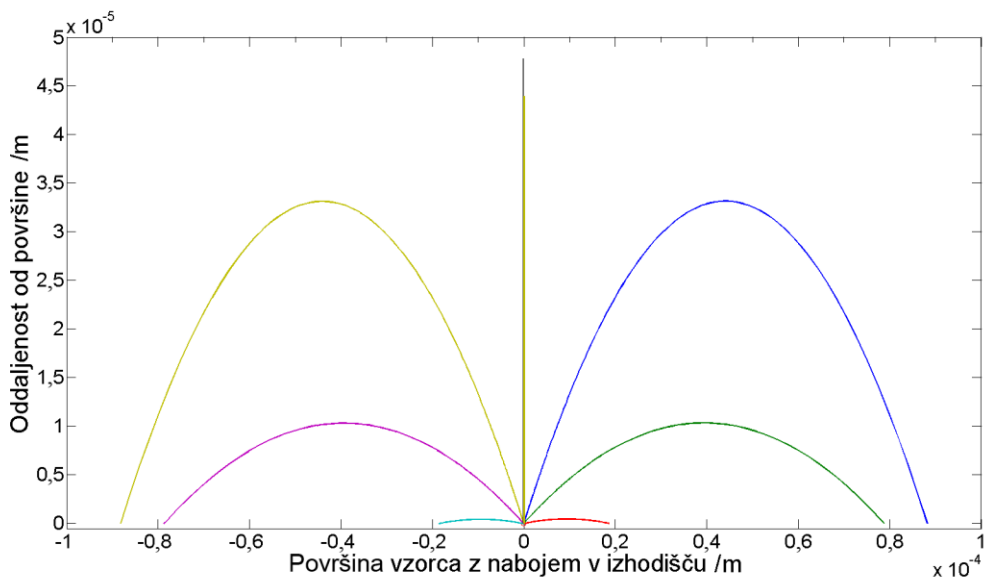
Rezultati izračunov, ki so prikazani na slikah (slika 72, slika 73 in slika 74), vodijo k pomembnim zaključkom. Opazimo lahko, da že razmeroma majhen naboj, ki je lokaliziran na površini sicer homogenega vzorca, krepko spremeni trajektorije ionov. Pozitivno nabiti ioni se od točkastega naboja ali odbijejo nazaj proti plazmi ali pa se

njihova trajektorija tako ukrivi, da postane tok ionov na površino nehomogen. Nehomogen tok ionov na površino pa povzroči neenakomernost jedkanja. Na predelih, kjer se nahajajo posamezni točkasti naboji, jedkanje materiala zaradi interakcije s pozitivno nabitimi ioni ni mogoče, zaradi česar bi lahko na površini HOPG-ja nastali izredno majhni stožci značilnega premera reda velikosti nm. V kolikor bi se to pripetilo, bi stožci omogočili še močnejše uklanjanje ionov, kar bi brez dvoma vodilo k povečevanju nehomogenosti jedkanja in s tem nastanku stožcev bistveno večjih dimenzij. Poleg tega velja omeniti, da zaradi uklanjanja ionov ob robu stožca nastajajo predeli, na katere pozitivni ioni naletavajo pogosteje kot na ostale predele obdelovanca. Tovrstna fokusacija ionov je lepo razvidna iz pripadajočih grafičnih simulacij.

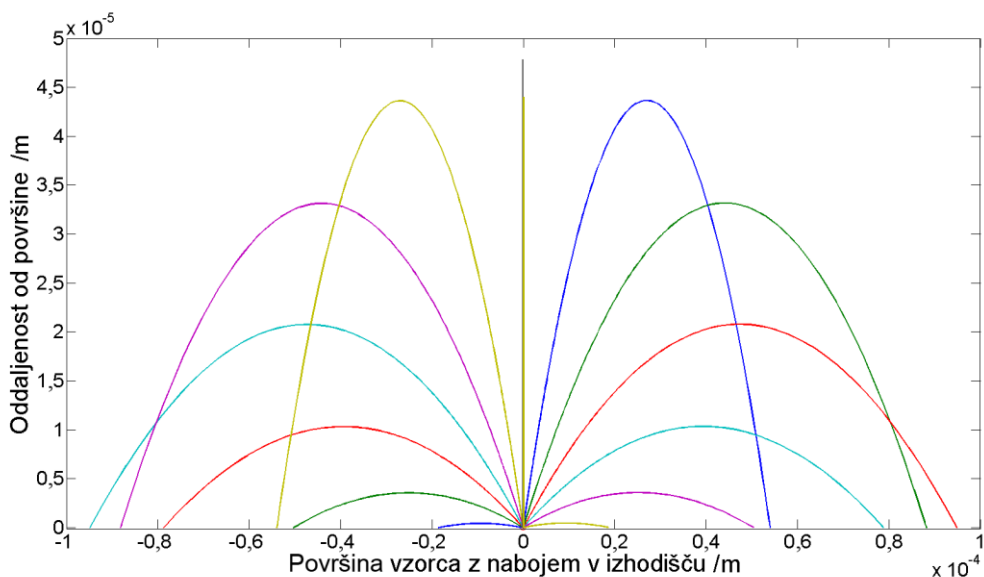
Oglejmo si, kaj se zgodi z ioni, ki se odbijejo od točkastega naboja nazaj proti plazmi ob ne povsem simetričnem trku. Rezultati računalniške simulacije so prikazani na slikah (slika 75, slika 76 in slika 77). Opazimo lahko, da vsi pozitivni ioni, ki se sipajo pod kotom, ki ni natančno enak 180° , slej ko prej tudi dosežejo površino. Lateralni zamik je odvisen od sipalnega kota in seveda od vrednosti točkastega naboja. Kot je prikazano na slikah, je ta vrednost reda velikosti 10^{-4} m. Iz izračunov je razvidno, da skoraj noben ion ne doseže roba mejne plasti, ampak se skorajda vsi uklonijo nazaj proti površini na razdalji, ki je reda velikosti $10 \mu\text{m}$.



Slika 75: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $1 \cdot e_0$



Slika 76: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $5 \cdot e_0$



Slika 77: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $10 \cdot e_0$

Rezultati izračunanih uklonov toka ionov na površino, na kateri se nahajajo točkasti naboji, torej zelo lepo nakazujejo pravilnost hipoteze, po kateri je za nastanek nanostožcev na površini HOPG-ja odgovoren površinski naboj. Žal z razpoložljivimi eksperimentalnimi tehnikami ni mogoče potrditi ali ovreči obstoja točkastih nabojev na površini obdelovanca. Točkasti naboji so lahko posledica različnih defektov na površini sicer idealno gladkega vzorca. Takšen defekt je lahko atom nečistoče. Če je vezavna energija zunanjih elektronov v atomu nečistoče manjša, kot je vezavna energija prevodniških elektronov v HOPG-ju, lahko pozitiven naboj nastane zaradi povečane verjetnosti za sekundarno emisijo elektrona, ki je posledica šibkega bombardiranja površine s pozitivnimi ioni. V kolikor je takšnih atomov na površini v točkastem defektu več, je lahko ustrezen naboj primerno večji. Drugi možni vir točkastih nabojev so defekti v kristalni strukturi grafita. V kolikor na površini obstajajo atomi ogljika, ki niso vezani v idealno grafitno strukturo, se na takšnem mestu s precejšnjo verjetnostjo pojavi pozitiven

točkasti naboj. Pri razpravi o površinskih nabojih se je potrebno zavedati dejstva, da lahko tovrstni naboji odtečejo s površine zaradi končne električne prevodnosti ali pa se nevtralizirajo zaradi interakcije s prostimi elektroni iz plazme. Kot smo že omenili, je tok elektronov na površino obdelovanca v stacionarnih pogojih enak toku pozitivnih ionov. Pozitivno nabite točke na površini seveda privlačijo elektrone, zaradi česar se lahko naboj nevtralizira. Hipotezo o selektivnosti jedkanja zaradi obstoja točkastih nabojev na površini zgolj navajamo kot možno razlago izredne selektivnosti jedkanja in nastanka nanostožcev na površini HOPG-ja. Kot smo že omenili, pa je z razpoložljivimi eksperimentalnimi tehnikami ne moremo niti potrditi niti ovreči.

Tretja, sicer manj verjetna hipoteza temelji na dognanjih avtorjev [79, 80], ki so sintetizirali podobne nanostožce z metodo plazemskega nanosa s pomočjo katalitičnih materialov. Avtorji so na idealno gladko površino nanесли nanoskupke žlahtnih materialov, ki so delovali kot kondenzacijska jedra za delce iz plinske faze. V plazemski reaktor so vpuščali ogljikovodike, ki v plazmi razpadejo na ogljikove in vodikove atome. Pri povišani temperaturi ogljikovi atomi, ki padejo na površino nanodelcev zlata, difundirajo skozi nanodelec in se ustalijo na površini podlage. Na predelih, kjer ni nanodelcev zlata, je verjetnost za kondenzacijo ogljikovih delcev izredno majhna. Vodikovi atomi ali ioni namreč povzročajo jedkanje ogljika [98]. Zaradi tega se ogljik, ki kondenzira na predelih brez zlata, sproti odstranjuje, medtem ko ogljik, ki kondenzira na nanodelcih zlata, difundira skozi zlato, tako da ga vodikovi delci ne dosežejo. Posledica tega pojava je spontana rast nanostožcev ogljika pod kondenzacijskimi jedri. V našem primeru v reaktor ne vpuščamo ogljikovodikov, vendar pa imamo ogljikove atome prisotne že na površini. Če bi imeli na površini kondenzacijska jedra, bi zaradi velike mobilnosti površinskih atomov ogljika le-ti lahko difundirali po površini, dokler ne bi našli energetske ugodnega mesta. Če so kondenzacijski defekti tovrstna mesta, bi dejansko na površini HOPG-ja med plazemsko obdelavo lahko hipotetično rasli nanostožci. Kot smo že omenili, je ta hipoteza manj verjetna zaradi preprostega dejstva, da imamo v plazmi obilico kemijsko izredno aktivnih kisikovih delcev, ki povzročajo močno jedkanje materiala. Tako rezultati tehtanja vzorcev kakor tudi optične emisijske spektroskopije namreč jasno kažejo, da je jedkanje dominanten proces.

Rezultati sistematičnih preiskav s SEM-om nazorno kažejo na časovni razvoj nanodelcev na površini HOPG-ja v odvisnosti od časa obdelave. Pri majhnih časih obdelave nanodelci ne nastanejo, potem pričnejo nastajati nanostrukture z nizko višino, ki se s časom obdelave razvijajo v nanostožce. Iz rezultatov je razvidno, da nanostožci s podaljšanim časom obdelave postopno izginejo, ostanejo le gobicam podobne strukture. Časovni razvoj nanostrukturiranosti površine lahko pojasnimo s termičnimi efekti. Hipoteza, ki jo predstavljamo v tem delu besedila, temelji na selektivnosti jedkanja pri razmeroma nizki temperaturi. Dokler je temperatura vzorcev razmeroma nizka, pod 100 °C, je verjetnost za interakcijo med kisikovimi delci in ogljikom razmeroma majhna. V tem primeru se najbolje jedkajo ogljikovi atomi, ki se nahajajo v okolici različnih defektov. S povišano temperaturo vzorca se verjetnost za interakcijo večja, obenem pa pada selektivnost interakcije. Po daljšem času izpostave kisikovi plazmi lahko temperatura vzorca naraste prek 800 °C, kar zlahka opazimo zaradi dejstva, da vzorec žari. Pri tako visoki temperaturi postane jedkanje tako slabo selektivno, da se različni predeli na površini jedkajo približno enakomerno. Posledica tega dejstva je preferenčno jedkanje izpostavljenih delov. Znotraj rež med posameznimi nanostožci je gostota toka kisikovih delcev zanesljivo manjša kot na konicah. Če jedkanje ni posebej selektivno, se bodo konice jedkale precej hitreje kot reže, zaradi česar bodo stožčaste strukture postopno izginile. Ta hipoteza zadovoljivo pojasnjuje opažene pojave, obenem pa omogoča oceno kritične temperature, pri kateri rastejo stožci z najbolj definirano obliko. Očitno je ta temperatura nižja od 800 °C, saj pri tej temperaturi ne opazimo več nanostožcev.

Temperaturi smo ocenili glede na barvo vzorca in predpostavili idealno sevanje črnega telesa. Takšna ocena temperature je seveda zelo groba.

Temperaturo vzorcev lahko v splošnem merimo z različnimi metodami. Najbolj priročni so različni termočleni. Žal pri naših eksperimentalnih pogojih tovrsten način merjenja ne pride v poštev zaradi dveh razlogov. Napetost termočlena je reda velikosti 10 mV, plazmo pa vzbujamo z električnim poljem z maksimalno napetostjo več 100 V/m. Oscilirajoče elektromagnetno polje znotraj plazemske tuljave zaradi tega povzroča tako velike motnje, da napetosti termočlena tudi približno ni mogoče izmeriti. Temu bi se lahko izognili tako, da bi plazmo hipoma izklopili in izmerili temperaturo takoj po izklopu, ko ni več elektromagnetnih motenj, vzorec pa je še vedno vroč. Žal tudi to ni mogoče zaradi dejstva, da se drobne žice termočlena v plazmi takoj stalijo. Kot smo že omenili, je plin v plazmi 100 % disociiran. Atomarni kisik se na kovinski površini termočlena z veliko verjetnostjo rekombinira v molekule, kar je eksotermen proces. Zaradi velike verjetnosti za heterogeno površinsko rekombinacijo atomov kisika na kovinskih površinah se termočlen močno segreje, stali in delno upari. Termočleni torej v naših razmerah ne pridejo v poštev.

Da bi vendarle določili vsaj približno sliko o poteku temperature vzorcev med plazemsko obdelavo, smo uporabil pirometer. Ta deluje pri valovni dolžini v področju bližnje infrardeče svetlobe, za katero je steklo, iz katerega je narejena razelektritven komora, neprepustno. Za pravilno meritev temperature moramo torej uporabiti primerno optično okno. Okna ni mogoče namestiti v sredino vzbujevalne tuljave, ampak smo ga namestili takoj zraven tuljave, kot je prikazano na sliki (slika 14). Tovrstna meritev seveda ne pokaže dejanske temperature vzorca v sredini plazme, ampak temperaturo na mestu, kjer je vzorec nameščen v bližnjem porazelektritvenem delu. V tem delu je svetilnost plazme zanemarljiva v primerjavi s svetilnostjo v njenem središču. Glede na razpravo o nastanku sevalnih ekscitacijskih stanj atomov kisika lahko sklepamo, da je na mestu, kjer merimo temperaturo vzorca, koncentracija nabitih delcev reda velikosti manjša od koncentracije, ki je značilna znotraj plazme. Vzorci v bližnjem porazelektritvenem delu se zaradi tega ne morejo ogrevati zaradi površinske nevtralizacije nabitih delcev, prav tako pa ne zaradi bombardiranja površine s pozitivno nabitimi kisikovimi ioni. Gostota atomov kisika je v porazelektritvenem delu praktično enaka kot v plazmi zaradi majhne verjetnosti za rekombinacijo v molekule. Prav tako je gostota dolgoživih metastabilnih stanj približno enaka kot v plazmi, posebej če je življenjska doba daljša od časa, ki ga porabi plin za prehod iz plazme v bližnji porazelektritveni del. V nadaljnjem besedilu ocenimo ta čas. Črpalna hitrost oz. volumski pretok (S) je 80 m³/h. Hitrost plina skozi sitem (v) v grobem približku izračunamo kot črpalno hitrost deljeno s presekom cevi ($A = \pi r^2$).

$$v = \frac{S}{A} \quad (6)$$

Pri naših eksperimentalnih pogojih je hitrost (v) približno 20 m/s. Razdalje med plazmo in bližnjim porazelektritvenim delom, kjer je nameščen vzorec, kateremu temperaturo nameravamo izmeriti, je 4 cm (s). Čas, ki ga porabi plin za premik iz plazme do porazelektritvenega dela, je $t = 2$ ms.

$$t = \frac{s}{v} \quad (7)$$

Metastabilni delci, katerih življenjska doba je precej daljša od 2 ms, bodo torej prisotni tudi v porazelektritvenem delu, tisti z bistveno krajšo življenjsko dobo pa ne. Zaradi tega je temperatura v porazelektritvenem delu zanesljivo manjša kot v plazmi [99]. Temperaturo smo izmerili s pirometrom za nekatere vzorce in rezultate pokazali na sliki

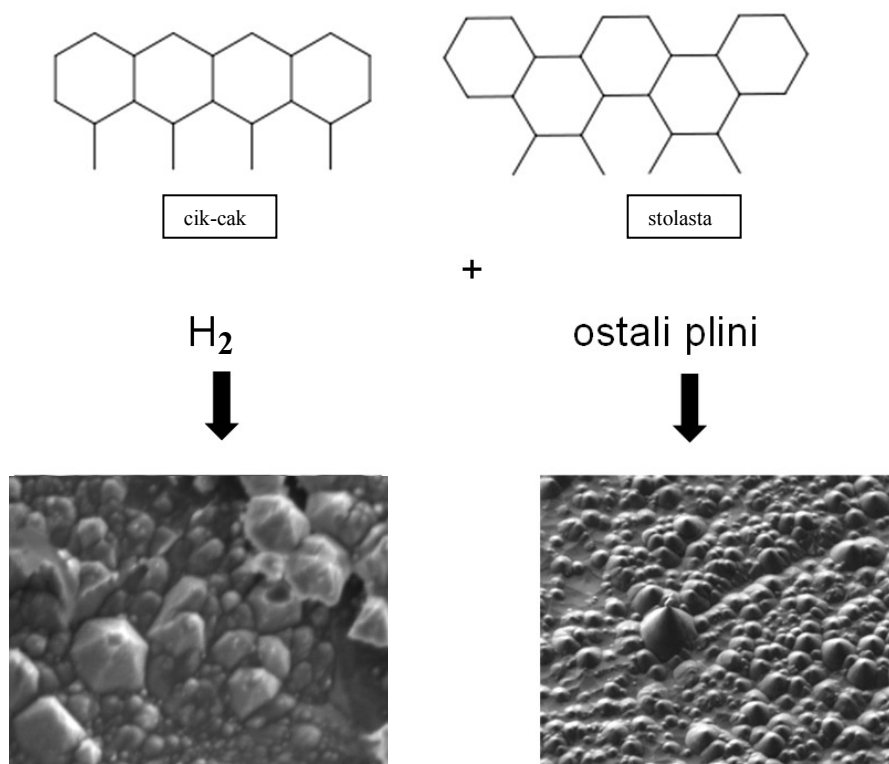
(slika 38). Opazimo lahko, da temperatura naraste do približno 300 °C. Kot smo že navedli, je temperatura pri podobnih pogojih znotraj plazme vsaj 800 °C, torej bistveno višja kot v porazelektritvenem delu. Zasledimo lahko, da naraščanje temperature vzorca v porazelektritvenem delu ni monotono, ampak v krivulji ogrevanja prepoznamo kolena in celo ekstreme. Delno lahko tovrstne pojave pripišemo specifičnosti pirometra. Pirometri ne merijo temperature vzorcev neposredno, ampak dejansko merijo intenziteto sevanja vzorca pri dani valovni dolžini. Intenziteta sevanja je odvisna od temperature, prav tako pa tudi od različnih drugih dejavnikov, med katerimi velja na prvem mestu omeniti emisivnost. Le-ta je odvisna tako od sestave kot strukture površine in tudi od same temperature. Rezultati, prikazani na sliki (slika 38), torej služijo zgolj kot indikator, nikakor pa ne kot zanesljiva meritev temperature vzorcev.

Pojav nanostožcev na površini HOPG-ja med plazemsko obdelavo smo opazili tudi pri vzorcih, obdelanih v porazelektritvenem delu. Značilni rezultati so pokazani na sliki (slika 37). Po 80 s se na površini pojavijo drobne pike, ki postopoma prerastejo v bolj ali manj sferične nanodelce značilnega premera do 1 μm . Kritično temperaturo, pri kateri pričnejo rasti tovrstni nanodelci, lahko ocenimo iz slike (slika 37) in je okoli 200 °C. S podaljšanim časom obdelave se razvijejo večji delci razmeroma nepravilnih oblik in precej široke porazdelitve po velikosti. Tovrstni delci nastanejo pri temperaturi okoli 250 °C. Pri povišani temperaturi se velikost delcev še povečuje, prav tako pa njihov raztros po značilni dimenziji. Delci, ki nastajajo v porazelektritvenem delu, so torej nekoliko drugačni kot v sami plazmi. Kot smo že navedli, temperature vzorcev v sami plazmi ne moremo izmeriti, tako da ni mogoče z zanesljivostjo trditi, kakšna je najprimernejša temperatura med izpostavo plazmi za doseg nanostožcev na površinah HOPG-ja. Prav tako ni mogoče z zanesljivostjo razložiti razlik v obliki nanotvorb na površini vzorcev, obdelanih v plazmi, in v porazelektritvenem delu. Z zanesljivostjo lahko zgolj trdimo, da je bistvena razlika med plazmo in porazelektritvenim delom v koncentraciji električno nabitih delcev. Razlike, ki jih opazimo s SEM-om, zatorej govorijo v prid hipotezi, po kateri je urejenost struktur v obliki nanostožcev posledica interakcije med površinskimi atomi in električno nabitimi delci.

Obdelava HOPG-ja v kisikovi plazmi torej vodi k nastanku izredno nanostrukturirane površine, pri čemer opazimo tako gobicam podobne strukture kakor tudi nanostožce oz. mikrostožce. Najlepše rezultate v smislu izdelanosti geometrijskih oblik in uniformne porazdelitve dobimo v plazmi, medtem ko v bližnjem porazelektritvenem delu strukture niso tako lepo urejene. Opišimo še, kakšne strukture se pojavijo na površini grafitne folije pri podobnih obdelavah. Značilni SEM posnetki so prikazani na slikah v prilogi (priloga 3). Prvo dejstvo, ki ga takoj opazimo, je bogata strukturiranost neobdelanega vzorca. Za razliko od HOPG-ja, katerega površina je skoraj idealna, opazimo na grafitni foliji različne strukture nepravilnih oblik. Tovrstne strukture so posledica same priprave materiala. Kot smo že omenili, grafitna folija ni pravilno urejena kot HOPG, prav tako pa je tudi čistost materiala bistveno manjša. Grafitno folijo sestavljajo zrna nepravilnih oblik in velikosti, med katerimi je opaziti reže, vdolbine in podobne strukture. Neurejene strukture pokaže tudi rezultat preiskav z Ramansko spektroskopijo. Ko vzorec izpostavimo kisikovi plazmi, se prične intenzivno jedkanje. Kot smo že omenili, je jedkanje hitrejše kot pri HOPG-ju, kar smo razložili z neurejenostjo strukture. Zanimivo je, da na površini grafitne folije že po treh sekundah opazimo nanodelce nepravilnih oblik, ki se v elektronskem mikroskopu precej nabijajo. Rezultati preiskav z metodo XPS so pokazali prisotnost različnih nečistoč, med katerimi prevladujeta silicij in fosfor. Pojava teh nanostruktur ne moremo pripisati onesnaženju materiala med plazemsko obdelavo, saj v plazemskem sistemu nimamo niti sledov fosforja. Precejšnjo koncentracijo anorganskih nečistoč, kot jo opazi XPS, raje pripišemo slabi čistosti prvotnega materiala. Meritve mase vzorcev kakor tudi karakterizacija plazme z optično

emisijsko spektroskopijo kažeta na zelo intenzivno jedkanje grafita. Kot smo že omenili, kisikova plazma ni primerna za jedkanje anorganski delcev, zaradi česar nečistoče, ki so prvotno prisotne v materialu v majni količini, ostajajo na površini. Drobni delci, ki jih opazimo na sliki (slika 40), so torej anorganski delci, predvsem silicijev dioksid in fosforjevi oksidi. Koncentracija tovrstnih nanodelcev s časom obdelave narašča, opaziti pa je tudi aglomeracijo teh delcev, tako da se material po dolgotrajni obdelavi prekrije s tanko mrežo anorganskih oksidov. Mreža je opazna že s prostim očesom, kot bel poprhlj na površini sicer črnega vzorca. Opazimo lahko, da na površini grafitne folije kljub obsežnim raziskavam nikoli nismo opazili urejenih nanostruktur, kot smo to opazili v primeru HOPG-ja. Odsotnost teh nanostruktur je mogoče pojasniti z izredno neurejenostjo prvotnega materiala. Pri vseh hipotezah, s katerimi smo tolmačili nastanek nanostožcev na površini HOPG-ja, smo predpostavili idealno urejenost posameznih grafitnih folij. Za primer grafitne folije ta predpostavka ni mogoča zaradi velike koncentracije nečistoč. Morebitne nanostrukture, ki bi nastajale kot posledica selektivnega jedkanja s kisikovimi delci, so zaradi tega bistveno manjših dimenzij kot v primeru HOPG-ja. S SEM-om tovrstnih nanostruktur ni mogoče opaziti. Preiskavo materialov moti tudi prisotnost drobcev anorganskih oksidov, ki ne le povzročajo nabijanja vzorca, ampak tudi onemogočajo fokusiranje elektronskega curka pri zelo velikih povečavah. Podobne pojave opazimo tudi med izpostavo grafitne folije reaktivnim delcem v porazelektritvenem delu. Da bi preverili urejenost grafitne strukture na vzorcih, ki so bili izpostavljeni porazelektritvenemu delu, smo izbrane vzorce analizirali tudi s TEM-om. Značilna posnetek je prikazan na sliki (slika 31). Pomembno je, da na sliki poleg neurejenih struktur opazimo tudi okrogle strukture, ki so precej pravilne oblike. Analiza teh struktur z metodo elektronske difrakcije na selektivni površini (SAED) pokaže domala idealno kristalinično strukturo, ki je značilna za čisti grafit. Delci so torej na submikronskem nivoju še vedno grafitna zrna, le da ne nastanejo v tako pravilnih oblikah kot v primeru HOPG-ja.

Na prvi pogled je presenetljivo dejstvo, da urejene nanostrukture opazimo na površini kompozitov po plazemski obdelavi. Rezultati so prikazani na sliki (slika 56). Pojav nanostruktur je presenetljiv zaradi dejstva, da kompozitni material ni čisti grafit, ampak so grafitna zrna med seboj povezana s polimerom. Urejenost struktur na površini kompozita po primerni plazemski obdelavi tolmačimo s čistostjo grafita v kompozitnem materialu. Tovrstni kompozit se uporablja kot nadomestek za kovine v nekaterih aplikacijah, zaradi česar mora biti čistost grafita zelo visoka. Visoka čistost grafita pomeni bistveno manj defektov in zaradi tega omogoča rast nanostruktur po hipotezah, ki smo jih predstavili v predhodnem besedilu. Na kompozitnih vzorcih za razliko od grafitne folije ne opazimo belega poprha. To je še en dokaz naše hipoteze, po kateri je beli poprhlj posledica kopičenja nečistoč, ki se prvotno nahajajo v grafitni foliji na površini obdelovanca zaradi selektivnosti jedkanja. Nanostrukture, ki jih opazimo na površini kompozitnega materiala, so bistveno slabše urejene od onih na površini HOPG-ja. To dejstvo pojasnimo s slabšo urejenostjo grafita v kompozitu od onega v HOPG-ju. Slika 54 jasno dokazuje zapleteno strukturo kompozitnega materiala. Zanimivo je, da nanodelci na površini kompozita nimajo oblike domala idealnih pokončnih stožcev, ampak imajo obliko piramid. Tovrstne razlike še niso bile opažene pri eksperimentih s kisikovo plazmo, zaradi česar moramo na tem mestu navesti hipotezo, ki lahko pojasnjuje razliko v strukturi nanodelcev med HOPG-jem in kompozitom.



Slika 78: Grafitne plasti se zaključijo v dveh različnih razporeditvah ogljikovih obročev.

Številni avtorji poročajo o nastajanju nanodelcev v obliki piramid med izpostavo grafita vodikovi plazmi [100, 101]. Za razliko od kisika se vodik veže na površino grafitne strukture na drugačna mesta, kjer se zaključijo plasti kot kisik. Shematično to prikazujemo na sliki (slika 78). Hipoteza, po kateri je za opažene strukture na kompozitu odgovorna specifična jedkanja z vodikovimi delci, ima v našem primeru manjšo pomanjkljivost, saj kompozitnega materiala ne obdelujemo z vodikovo, temveč s kisikovo plazmo. Hipotezo vseeno sprejemamo zaradi dejstva, da je v kompozitnem materialu prisoten tudi vodik. Kot smo že navedli, kompozit vsebuje nekaj volumskih odstotkov polimera, ki je seveda bogat z vodikom. Kisikovi atomi jedkajo polimerni material, pri čemer nastajajo različne spojine, kot so CO , CO_2 , H_2O in OH . Nastali delci v plazmi v trenutku disociirajo na posamezne atome. Navedli smo že, da je stopnja disociiranosti molekul v naši plazmi domala 100 %. Molekule H_2O in OH torej razpadajo na atomarni vodik. Dokaz za to razlago poiščemo v optičnih emisijskih spektrih plazme med obdelavo kompozitov. Na spektrih opazimo zelo močne spektralne črte, ki ustrezajo prehodom vodikovih atomov iz visokih vzbujenih stanj v prvo vzbujeno stanje. Plazma med obdelavo kompozitnega materiala predstavlja torej izdaten vir vodikovih atomov, ki so verjetno tudi delno ionizirani. Ker so drugi avtorji pokazali, da so prav vodikovi atomi odgovorni za nastajanje nanostruktur piramidalne oblike, lahko naše rezultate pojasnimo s hipotezo, po kateri tudi pri naših eksperimentalnih pogojih igrajo vodikovi atomi pomembno vlogo.

Dejstvo je, da nanostrukture na kompozitnem materialu opazimo tudi med obdelavo v porazelektrivnem delu, vendar pa niso piramidalne, ampak so stožčaste oblike. Razlago za to eksperimentalno dejstvo poiščemo v kvantnem značaju vodikovih delcev. Kot smo že omenili, v porazelektrivnem delu praktično ni več električno nabitih delcev, ampak so na voljo zgolj nevtralni delci. Ko smo tolmačili mehanizem jedkanja v

porazelektritvenem delu s kisikovo plazmo, smo jasno pokazali, da se v tem predelu nahajajo zgolj tisti ekscitirani delci, katerih življenjska doba presega okoli 2 ms. Za vodikove atome velja, da nimajo metastabilnih stanj, ampak vsa vzbujena stanja v bistveno krajšem času sevalno razpadejo z električnim dipolnim sevanjem. Ekscitirani vodikovi atomi, ki sicer v veliki količini nastanejo v plazmi med obdelavo kompozitnih materialov, na poti proti porazelektritvenem delu sevalno razpadejo do osnovnega stanja. Glede na dejstvo, da na vzorcih, obdelanih v plazmi, opazimo nanostrukture piramidalne oblike, v porazelektritvenem delu pa ne, lahko predstavimo hipotezo, po kateri je za pojav piramid odgovoren atomarni vodik, ki se nahaja ali v ioniziranem ali pa ekscitiranem stanju. Po tej hipotezi atomarni vodik v osnovnem stanju ne omogoča rasti struktur piramidalne oblike. Hipotezo lahko naprej razvijemo s tem, da poskusimo tolmačiti nastanek oglatih struktur med obdelavo z energetskimi vodikovimi delci. Atomarni vodik v osnovnem stanju ima zelo majhno kinetično energijo, prav tako pa tudi nima posebej visoke potencialne energije. Zaradi tega ob stiku s površino le-tej ne more predati energije, ki je potrebna za veliko površinsko mobilnost ogljikovih atomov. Teoretično največja energija, ki jo lahko preda vodikov atom površini, je enaka razliki med potencialno energijo daleč stran od površine in potencialno energijo v kemisorbiranem stanju. Ta energija je približno enaka polovici disociacijske energije vodikove molekule. Energija po tej hipotezi ne zadošča za primerno mobilnost ogljikovih atomov in s tem onemogoča takšno razporeditev v kristalni strukturi, ki bi omogočala nastanek piramid.

Na tem mestu velja omeniti drobne kroglice, ki se pojavijo na nekaterih mestih na površini kompozita po 9 s obdelave. Primer takšne kroglice je prikazan na sliki (slika 57). Kroglica je velika okoli 50 μm . Tovrstnih kroglic nismo opazili na HOPG-ju ali grafitni foliji. Da bi postavili ustrezno hipotezo, smo kroglico analizirali z metodo EDS. Rezultat je prikazan na sliki (slika 57). Kroglica vsebuje veliko količino žvepla. Vir žvepla je lahko zgolj polimer, iz katerega sestoji kompozit. Nastanek tovrstnih kroglic pojasnimo s hipotezo, po kateri se vzorec v plazmi ogreje do tako visoke temperature, pri kateri postane kompozit tekoč. Tekoč kompozit ima zelo veliko mobilnost, tako da lahko segregira na površini. Zaradi površinske energije se vsaka tekočina na površini materiala oblikuje v kapljico. Ko plazmo izklopimo, temperatura površine vzorca naglo pade, tako da se kapljica strdi. S tovrstno hipotezo potrdimo nastanek kroglic na površini kompozita med plazemsko obdelavo. Kroglic ni moč opaziti na vzorcih, obdelanih v porazelektritveni komori, saj je v tem primeru temperatura bistveno nižja. Tališče polimera je namreč nad 500 °C.

Oglejmo si še površinske lastnosti vseh treh materialov po plazemski obdelavi. Materiali so prvotno zmerno hidrofobni, o čemer pričajo rezultati meritev kontaktnih kotov vodnih kapljic. Obe vrsti grafita imata sprva kontaktni kot slabih 80°, medtem ko je kontaktni kot vodne kapljice na kompozitnem materialu približno 90°. Rezultati meritev obnašanja vodnih kapljic po plazemski obdelavi, ki so zbrani na slikah (slika 24, slika 39 in slika 51), pokažejo na izrazit padec kontaktnega kota vodne kapljice že po izredno kratkotrajni obdelavi. Zaradi praktičnih razlogov in omejitev našega eksperimentalnega sistema nismo uspeli izmeriti morebitnega poteka kontaktnega kota vodnih kapljic po časih obdelave, manjših od 1 s. Zaradi tega lahko predstavimo zgolj rezultate po razmeroma dolgem času obdelave (od 1 s naprej) za vse tri vrste materialov. Kontaktni kot vodne kapljice po eni sekundi obdelave vselej pade na približno polovice prvotne vrednosti. Zelo hitro spremembo omočljivosti površine lahko tolmačimo s hipotezo, po kateri je za povečanje hidrofobnosti materialov odgovoren nastanek s kisikom bogatih funkcionalnih skupin prav na površini vzorca. Hipotezo podpremo z naslednjim preprostim izračunom. Površinska gostota atomov v trdni snovi je za vse materiale reda velikosti 10^{19} m^{-2} . Iz literature je znano, da atomarni kisik iz plazme reagira z večino obdelovancev na takšen način, da na površini tvori približno monoplast debel sloj. Kot

smo že omenili, je gostota atomov kisika v plazmi okoli $1 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$. Gostoto toka atomov (j) na površino vzorca izračunamo s enačbo (8).

$$j = \frac{1}{4} n \langle v \rangle \quad (8)$$

kjer je n gostota atomov v plinski fazi, $\langle v \rangle$ pa njihova povprečna velikost hitrosti zaradi termičnega gibanja. Pri sobni temperaturi je povprečna velikost hitrosti za kisikove atome približno 630 m/s. Upošteva ta podatek, je gostota toka atomov na površino naših vzorcev pri značilnih plazemskih parametrih okoli $1,5 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-2} \text{ s}^{-1}$. Čas, v katerem se na prvotno čisti površini nabere monoplast kisikovih atomov, izračunamo z enačbo (9), kjer je $N = 1 \cdot 10^{19} \text{ m}^{-2}$ in predstavlja površinsko gostoto atomov na trdni snovi.

$$t = \frac{N}{j} = 6 \cdot 10^{-4} \text{ s} \quad (9)$$

Ta čas je izredno kratek, izračunali pa smo ga ob predpostavki, da se vsak atom, ki prileti na površino, nanjo tudi veže. Seveda ni posebej realistično pričakovati, da se bo prav vsak atom, ki doseže površino, nanjo tudi vezal. V boljši aproksimaciji bi morali upoštevati tudi verjetnost za vezavo. Žal za naše materiale ta verjetnost ni bila nikdar izmerjena. Znanstveniki, ki se ukvarjajo s sorpcijo plinov na vakuumsko čiste površine, pogosto vzamejo za koeficient vezave, ki je vrednosti med 0,01 in 1. Tudi če vzamemo skrajno majhno vrednost koeficienta, še vedno izračunamo, da se površina naših obdelovancev nasiti s kisikovimi atomi v času, ki je manjši od 1 s. S tovrstnim preprostim izračunom torej lahko pojasnimo zelo hiter padec kontaktnega kota vodne kapljice na vseh treh vrstah materialov.

Z daljšim časom obdelave opazimo precejšnje razlike v obnašanju kontaktnega kota vodne kapljice na različnih materialih. Preden se podrobno lotimo razprave o možnih vzrokih za precejšnja odstopanja med različnimi materiali, na kratko omenimo dejavnike, ki narekujejo hidrofilni značaj površin. Kot smo deloma navedli že v uvodu k tej razpravi, na kontaktni kot vodne kapljice v splošnem vplivata dva dejavnika:

1. površinska energija materiala,
2. hrapavost materiala.

Površinska energija materialov je v splošnem odvisna od vrste materiala. Raziskovalci pogosto razlikujejo med dvema prispevkoma k skupni površinski energiji, in sicer t.i. disperzno in polarno komponento. S kontaktnim kotom vodne kapljice ni mogoče določiti vrednosti posameznih komponent, lahko pa bi jih določili s precej bolj sofisticiranimi tehnikami. Kakorkoli že, disperzna komponenta prispeva prispevek k površinski energiji zaradi preprostega dejstva, da površinski atomi občutijo zgolj privlak atomov iz globljih plasti, ne pa tudi atomov iz plinske faze. Polarna komponenta izvira iz polarnosti funkcionalnih skupin prav na površini vzorcev. V primeru izredno gladkih vzorcev lahko prispevek hrapavosti k kontaktnemu kotu vodne kapljice zanemarimo in meritev dejansko pokaže pravilno vrednost za površinsko energijo. Največjo površinsko energijo imajo kovine in nekateri kovinski oksidi, najmanjšo pa nekatere vrste polimerov, med katerimi izstopajo fluorinirani polimeri (npr. teflon).

Oglejmo si podrobneje rezultate meritev kontaktnega kota vodna kapljice na površini grafitne folije. Rezultati so prikazani na slikah (slika 39 in slika 45). V primeru, ko folije obdelujemo v plazmi, opazimo hitro padanje kontaktnega kota in obstoj lokalnega minimuma, čigar položaj na časovni skali je odvisen od tlaka. Pri višjih tlakih se pojavi minimum že po nekaj sekundah, pri tlaku 10 Pa pa šele okoli 10 s. Z nadaljnjo obdelavo kontaktni kot nekoliko naraste, po zelo dolgi obdelavi pa postane nemerljivo majhen. Iz

slike (slika 39) je razvidno, da je kontaktni kot vodne kapljice na površini grafitne folije nemerljivo majhen po približno 80 s obdelave, in to neodvisno od tlaka plina v eksperimentalni komori. Nemerljivo majhen kot vodne kapljice po definiciji pomeni superhidrofilnost materiala. Kot smo že omenili, je lahko superhidrofilnost posledica različnih dejavnikov. V splošnem velja, da lahko tovrstno stanje dosežemo, če sta izpolnjena naslednja pogoja:

1. velika površinska energija materiala,
2. velika hrapavost na submikronskem oz nanoskopskem nivoju.

Za primer grafitne folije si pomagamo z rezultati SEM-a, XPS-a in Ramanske spektroskopije. SEM analize pokažejo prisotnost drobnih prašnih delcev na površini obdelovanca, XPS meritve dokazujejo, da gre za silicijev oz. fosforjev oksid, medtem ko Ramanska spektroskopija omogoča določitev stopnje urejenosti kristalov na površini grafita. Primerjava rezultatov, ki jih dajo navedene tehnike s fotografijo vzorcev po dolgotrajni plazemski obdelavi, ki kaže na nastanek bele koprane, precej dobro dokazuje hipotezo, po kateri je superhidrofilnost grafitne folije po dolgotrajni obdelavi predvsem posledica nastanka porozne koprane anorganski oksidov. Tovrstni materiali so izredno hidrofilni in tudi higroskopni, zaradi česar je njihova površinska energija izredno velika. Nanohrapavost, ki je najbolj razvidna iz SEM analiz, omogoča kapilarni pojav, tako da voda zlahka prodre skozi pore in reže na površini materiala in že majhna kapljica omoči praktično celotno razpoložljivo površino. Podrobne analize pojava razkrijejo še nekatere podrobnosti, med katerimi je morebiti najpomembnejši pojav lokalnega minimuma kontaktnega kota vodne kapljice po kratkih časih plazemske obdelave. Rezultati Ramanske spektroskopije pokažejo na izrazit padec urejenosti materiala po 3 s plazemske obdelave (tabela 8). Ta čas obdelave sovпада z lokalnim minimumom na krivulji kontaktnega kota, tako da lahko na osnovi primerjave teh dveh vrst rezultatov postavimo hipotezo, po kateri lahko hitro izboljšanje omočljivosti pripišemo izredni neurejenosti površine ob hkratnem pojavu prašnih delcev. Poleg tega Ramanski spektri kažejo na pojav funkcionalnih skupin po nekaj sekundni plazemski obdelavi. Hipotezo lepo osvetljuje tudi rezultat SEM analize, ki jasno pokaže obilico zelo drobnih prašnih delcev na površini grafitne folije po 3 s obdelave.

S podaljšano obdelavo grafitne folije v plazmi kontaktni kot vodne kapljice nekoliko naraste. Tudi ta pojav lahko osvetlimo s pomočjo rezultatov Ramanske analize (slika 42, tabela 8) in SEM analize (slika 46 in slika 47).

Obe metodi namreč jasno pokažeta na aglomeracijo prašnih delcev, izgubo dodatnih funkcionalnih skupin in s tem na manj ugodno stanje površine v smislu hidrofilnosti. S podaljševanjem časa obdelave nastane na površini grafitne folije porozna mreža anorganskih oksidov, ki je že sama po sebi superhidrofilni material. Razpravo o superhidrofilnosti grafitne folije lahko zaključimo s citiranjem rezultatov drugih avtorjev, ki so se ukvarjali s superhidrofilnostjo anorganskih materialov. V uvodnem delu smo citirali avtorje, ki so pojasnjevali superhidrofilnost titanovega oksida s spremembo strukture materiala na atomskem nivoju, ki je posledica obsevanja z UV svetlobo. Plazma je precej močan izvor UV svetlobe. Na optičnih spektrih plazme vselej opazimo precej močno sevanje vodika, in sicer spektralne črte, ki ustrezajo prehodom v optičnem delu spektra (Balmerjeva serija). Kot smo že omenili, vodikovi atomi nimajo metastabilnih stanj, kar v praksi pomeni, da bistveno močnejše sevajo v UV področju kot pa v vidnem. Ekscitacijska energija stanj, ki razpadejo prek emisije fotonov v UV področju, je namreč nižja od tistih, ki jih opazimo v vidnem delu spektra. Vodikovi atomi so torej zelo močni sevalci v UV področju. Drugi vir UV svetlobe predstavljajo prehodi med ekscitiranimi in nižjimi stanji OH molekule. Tovrstni prehod je lepo opazen v vidnem delu spektra, saj je

glavna »črta« pri valovni dolžni okoli 328 nm. Tudi kisikovi atomi emitirajo svetlobo v trdem UV področju, vendar pa je valovna dolžina prekratka, da bi jo lahko detektirali z našim spektrometrom. Navedena dejstva jasno kažejo, da je kisikova plazma pri naših eksperimentalnih pogoji izredno močan vir UV svetlobe pri različnih valovnih dolžinah, tako da zlahka pojasnimo superhidrofilnost koprene anorganskih oksidov na površini grafitne folije po dolgotrajni plazemski obdelavi.

Že v uvodnem delu smo omenili, da se superhidrofilnost anorganskih vzorcev precej dobro ohranja, če hranimo material pri normalnih pogojih in zaščiteno pred različnimi nečistočami. Nekaj podobnega velja tudi za naše vzorce na površinah grafitnih folij. Rezultati staranja, ki so prikazani na sliki (slika 39), jasno kažejo, da superhidrofilnost po enem tednu nekoliko pade, kontaktni kot vodne kapljice pa je kljub temu še vedno zadovoljivo majhen (nižji od 20°). Pri tem velja omeniti dejstvo, da lahko vpliva na padec superhidrofilnosti vezava morebitnih nečistoč iz zraka, saj je znano, da superhidrofilni materiali zelo dobro privlačijo različne nečistoče, ki se nahajajo v atmosferi.

Podobne pojave kot v primeru plazemske obdelave opazimo na grafitni foliji tudi pri obdelavi v porazelektritvenem delu (slika 45). Pojavi so si med seboj tako podobni, da razprava skorajda ni potrebna. Omeniti velja zgolj dejstvo, da so ustrezni časi v primeru porazelektritvenega dela podaljšani. O razlogih za to smo razpravljali v zgornjem besedilu.

Rezultati preiskav HOPG-ja dajejo popolnoma drugačno sliko interakcije med kisikovo plazmo in obdelovancem, temu primerno pa je tudi precej drugačno obnašanje kontaktnega kota vodne kapljice. Na sliki (slika 24) prikazujemo odvisnost kontaktnega kota vodne kapljice od časa obdelave HOPG-ja. Kontaktni kot vodne kapljice sprva krepko pade, vendar precej manj kot v primeru folije. Po nekaj sekundah obdelave (1 s - 3 s) opazimo dobro definiran minimum, z nadaljnjo obdelavo kontaktni kot razmeroma hitro naraste, po dobrih 5 s pa monotonno pada do približno 15 s, kjer doseže širok minimum. Daljši časi obdelave vodijo k postopnemu naraščanju kontaktnega kota vodne kapljice na HOPG-ju. Poskusimo pojasniti ta pojav, pri čemer se naslonimo na rezultate SEM, TEM in XPS analiz, upoštevaje tudi temperaturo vzorcev. Kot smo omenili v prejšnjem delu, je gostota toka kisikovih atomov na površino HOPG-ja tako velika, da hipoma privede do nasičenja plasti adsorbiranega kisika na grafitni površini. Nasičenje dosežemo po času in je bistveno krajši od 1s. V tem času ostane HOPG- še vedno gladek, tako da padca kontaktnega kota vodne kapljice ni mogoče pripisati kapilarnemu efektu. Razlago za hiter padec kontaktnega kota poiščemo v formiranju s kisikom bogatih funkcionalnih skupin prav na površini vzorca. Pri tem se opremo na rezultate XPS preiskav, ki kažejo, da je koncentracija kisika na neobdelani foliji zanemarljivo majhna, na plazemsko obdelani pa lahko preseže atomskih 10 %. Tovrstna koncentracija seveda ni značilna za nasičenje površine z monoplastjo kisika, saj bi morala biti nasičena koncentracija približno 50 %. Paradoks rešimo z upoštevanjem principa delovanja XPS-a. Kot smo že omenili v eksperimentalnem delu, pri tej tehniki vzbujamo površino z mehko rentgensko svetlobo. Posledica vzbujanja je emisija fotoelektronov, ki jih detektiramo z ustreznim analizatorjem. Kljub temu da XPS velja za eno od najbolj površinsko občutljivih tehnik, ne detektiramo zgolj fotoelektronov iz zgornje monoplasti, ampak je izhodna globina fotoelektronov več nanometrov, torej prek 10 monoplasti. Izmerjena sestava je torej izpovprečena prek mnogih monoplasti, tako da na primer 10 % vsebnosti nekega materiala na površini lahko pomeni, da je njegova koncentracija v primeru idealno gladke površine preko 50 %. Specifika preiskovalne tehnike torej lahko pojasni paradoks razmeroma majhne koncentracije kisikovih atomov na površini obdelovanca. Če bi k kontaktnemu kotu vodne kapljice prispevale zgolj polarne funkcionalne skupine na površini vzorca, ne bi mogli pojasniti izrazitega ekstrema v kontaktnem kotu vodne kapljice, ki se pojavi po okoli 5 s. Pričakovali bi namreč najmanj konstanto vrednost

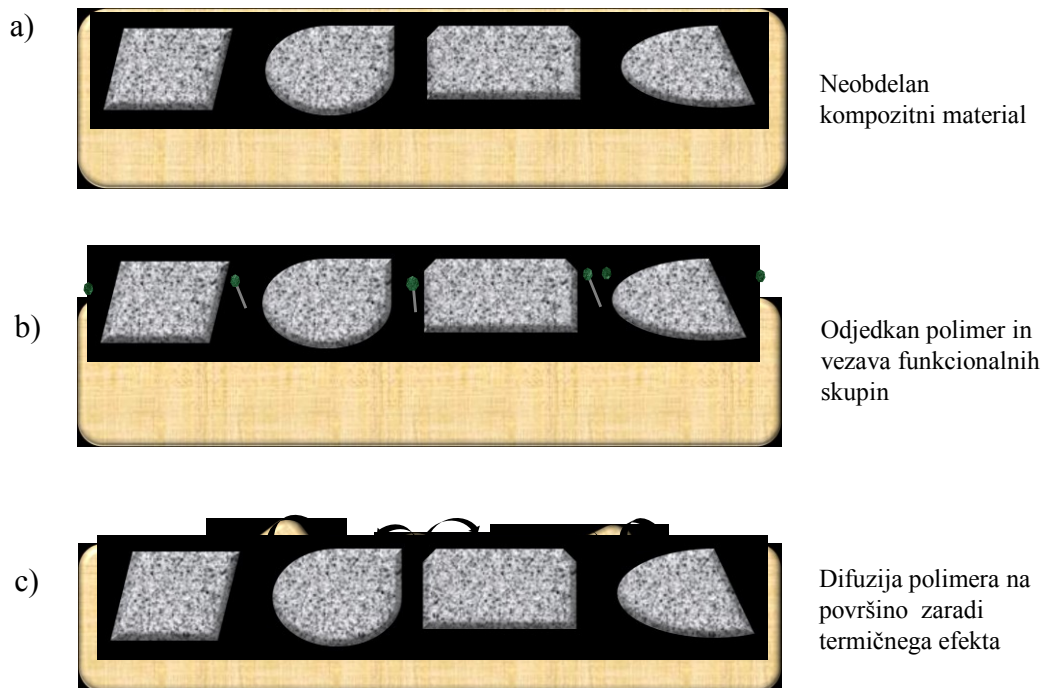
kontaktnega kota ali pa celo padanje z naraščajočim časom obdelave, ki bi bilo posledica povečevanja hrapavosti vzorca. Pojav maksimuma na krivulji kontaktnega kota v odvisnosti od časa obdelave lahko pojasnimo s termično nestabilnostjo funkcionalnih skupin. Znano je, da funkcionalne skupine sčasoma razpadajo, razpadanje pa je še posebej hitro pri povišanih temperaturah [102]. Rezultati meritev temperature vzorcev med plazemsko obdelavo kažejo, da le-ta hitro narašča. Zaradi tega pojava funkcionalne skupine razpadejo takoj, ko prenehamo s plazemsko obdelavo in očitno še preden uspemo opraviti analize s kontaktnim kotom vodne kapljice. Pojav drugega precej globljega minimuma na krivulji kontaktnega kota v odvisnosti od časa obdelave HOPG-ja pojasnimo s povečevanjem hrapavosti vzorca. Na sliki (slika 25) prikazujemo obnašanje morfologije odvisnosti od časa obdelave. Opazimo lahko, da po okoli 10 s obdelave na površini nastajajo nanostožci. Dimenzija stožcev je dovolj majhna, da privede h kapilarnemu pojavu. Pojav je seveda precej manj izrazit kot na grafitni foliji, kjer na površini nimamo nanodelcev grafita, temveč predvsem nanodelce organskih oksidov. Zaradi tega kontaktni kot vodne kapljice ne pade pod 25°. HOPG po obdelavi s kisikovo plazmo ni mogoče napraviti superhidrofilne.

Opazimo lahko tudi postopno naraščanje kontaktnega kota po okoli 15 s obdelavi. V tem času se HOPG že tako močno segreje, da funkcionalne skupine verjetno razpadejo v trenutku in tudi nanostožci počasi izginjajo. Po dolgotrajni obdelavi postane HOPG ponovno zelo gladek in brez funkcionalnih skupin, zaradi česar ne preseneča dejstvo, da kontaktni kot vodne kapljice naraste praktično na identično vrednost, ki je značilna za neobdelane vzorce.

Popolnoma drugačno je obnašanje HOPG-ja v porazelektritvenem delu. V tem primeru je temperatura obdelovanca precej nižja kot v plazmi, kar onemogoča popoln razpad s kisikom bogatih površinskih funkcionalnih skupin, prav tako pa v tem delu nismo opazili izginjanja nanostožcev. Rezultati SEM analiz, ki so prikazani na sliki (slika 37), jasno kažejo, da se bogata morfologija vzorcev ohrani tudi po 4 minutah jedkanja. Pojav superhidrofilnosti, kot kaže obnašanje kontaktnega kota vodne kapljice na HOPG-ju, obdelanem v porazelektritvenem delu, lahko torej tolmačimo predvsem z izredno bogato površinsko morfologijo in obstojem polarnih funkcionalnih skupin na površini po obdelavi. Rezultati naših raziskav torej jasno kažejo, da je tudi HOPG mogoče napraviti superhidrofilen, le da je potrebno izbrati pravilne eksperimentalne pogoje. Pojav slabo izrazitega maksimuma na krivulji kontaktnega kota odvisnosti od časa obdelave HOPG-ja v porazelektritvenem delu tolmačimo podobno kot v primeru obdelav v plazmi. Zaradi bistveno nižjih temperatur, ki jih obdelovanec doseže v porazelektritvenem delu, je maksimum krepko zamaknjen proti podaljšanemu času obdelave. Primerjava SEM analiz in meritev kontaktnega kota vodne kapljice jasno kaže, da za dosego superhidrofilnega stanja površine HOPG-ja nujno potrebujemo primerno nanostrukturiranost površine.

Razložimo še obnašanje kontaktnega kota vodne kapljice na površini kompozitnega materiala v odvisnosti od časa obdelave. Gre za tehnološko zanimivo tematiko, saj eden od naših industrijskih partnerjev v redni proizvodnji uporablja tehnološki postopek plazemske obdelave mikrokompozitnih materialov s kisikovo plazmo [103]. Hiter padec kontaktnega kota vodne kapljice že po eni sekundi obdelave s kisikovo plazmo lahko tolmačimo s površinsko funkcionalizacijo polimernega materiala. Na površini obdelovanca je namreč zaradi specifičnosti izdelave tovrstnih materialov vselej prisotna tanka plast polimera. Ker so pojav funkcionalizacije polimerov podrobno razložili v različnih znanstvenih delih, na tem mestu zgolj omenimo, da na površini polimera ob kratkotrajni plazemski obdelavi nastaja mnogo različnih funkcionalnih skupin, ki so zelo polarne in s tem omogočajo hiter padec kontaktnega kota vodne kapljice. Pomembnejše je obnašanje materiala po večsekundni obdelavi. Slika 51 jasno kaže na zelo močno povečevanje kontaktnega kota vodne kapljice že po nekajsekundni obdelavi. Zanimivo je

dejstvo, da v nekaterih primerih kontaktni kot vodne kapljice po 20 s plazemske obdelave preseže vrednost, ki je značilna za neobdelan material. Tako močnega porasta kontaktnega kota vodne kapljice ne moremo pripisati spremenjenim lastnostim grafita, saj bi ga sicer opazili tudi na ostalih dveh vrstah materialov. Razlago za anomalno povečevanje kontaktnega kota vodne kapljice po dolgotrajni obdelavi poiščemo v prodiranju polimernega materiala iz notranjosti na površino obdelovanca in visoki površinski difuziji polimera na sveže aktiviranih grafitnih zrnih. Že v predhodni razpravi smo jasno pokazali pojav kapljic polimernega materiala na površini plazemsko obdelanih kompozitnih vzorcev. Hkrati smo že razpravljali o hitri oksidaciji polimernega materiala, še posebej pri povišani temperaturi. Zapisna opažanja so med seboj na prvi pogled paradoksalna. Polimerni material, ki uspe difundirati do površine, se po naši hipotezi zelo hitro jedka, po drugi hipotezi pa tvori tanko plast na površini grafitnih zrn. Paradoks je zgolj navidezen, saj moramo upoštevati difuzijo materiala tudi po izklopu plinske razelektritve. Po naši hipotezi se ob izklopu razelektritve jedkanje prekine, temperatura vzorca pa je še vedno dovolj visoka, da omogoča difuzijo polimera iz notranjosti na površino in tudi lezenje po površini zelo dobro aktiviranih grafitnih zrn. Tanka plast polimernega materiala, ki ni oksidirana, zaradi tega naredi površino močno hidrofobno (slika 79).



Slika 79: Shematični prikaz plazemske obdelave kompozitnega materiala; a) shematični prikaz neobdelanega kompozita, b) shematični prikaz odjedkanega polimera in nastanek funkcionalnih skupin in c) shematični prikaz difundiranega polimera na površino

Obenem velja, da je površina po 20 s plazemske obdelave bogato nanostrukturirana, kar nazorno kažejo SEM analize. Kombinacija prisotnosti hidrofobnega polimera in bogate nanostrukturiranosti površine povzroča tako imenovani Lotusov efekt. Gre za pojav, ki je znan iz narave, po katerem se kontaktni kot vodne kapljice na površini nanostrukturiranega hidrofobnega materiala poveča prek vrednosti, ki so značilne za neobdelan material. Anomalno povečanje kontaktnega kota vodne kapljice, ki je opazno na sliki (slika 51), torej pojasnimo povsem zadovoljivo s premerjenimi površinskimi lastnostmi.

Če smo v primeru grafitne folije opazili zelo neizrazito staranje, to tudi približno ne velja za kompozitni material. Na sliki (slika 51) prikazujemo rezultate merjenja kontaktnega kota vodne kapljice po enem tednu staranja. Opazimo lahko izgubo superhidrofilnih lastnosti materiala po kratkih časih obdelave. Izrazit pojav pojasnimo s hipotezo, po kateri funkcionalne skupine na površini polimernega materiala spontano razpadajo. Pojav smo podrobneje razložili v naših znanstvenih člankih, zato se na tem mestu omejimo zgolj na grobo sliko razpadanja funkcionalnih skupin. Funkcionalne skupine na površini polimernega materiala se lahko reorientirajo v termodinamsko ugodnejše stanje, s čimer se precej zgubi njihov vpliv na polarni del površinske energije. Druga možna razlaga je desorpcija preprostih molekul, ki so bogate s kisikom, tretja pa adsorpcija nečistoč iz okoliške atmosfere. Zaradi specifičnosti polimernega materiala, ki ga vsebujejo kompozitni vzorci, moramo pri razpravi biti nekoliko previdnejši. Rezultati naših raziskav [104] kažejo, da funkcionalizacija polimernih materialov, ki vsebujejo žveplo, poteka po dveh kanalih. Poleg klasičnega formiranja karboksilnih, karbonilnih in hidroksilnih se pri tovrstnem polimeru spremeni tudi oksidacijsko stanje žvepla. V prvotnem materialu je žveplo vezano kot S^{2-} (sulfid), s plazemsko oksidacijo pa se spremeni v sulfat ali sulfit (SO_4^{2-} ali SO_3^{2-}). Za karboksilne in karbonilne skupine velja, da s časom dokaj hitro razpadajo, medtem ko je sulfatna oblika bistveno stabilnejša. Izrazit minimum na krivuljah, prikazanih na sliki (slika 51), zaradi tega pojasnimo z obstojem sulfatnih skupin na površini vzorca, izgubo superhidrofilnih lastnosti pa z razpadom karboksilnih skupin.

Na koncu razprave se dotaknimo še obnašanja hidrofilnih lastnosti kompozitnega materiala, ki smo ga obdelali v porazelektritvenem delu. V tem primeru na krivulji kontaktnega kota v odvisnosti od časa obdelave skorajda ni opaziti ekstrema. Dejstvo, da kontaktni kot vodne kapljice tudi po daljših časih obdelave ne naraste, lahko razložimo z razmeroma nizko temperaturo obdelovanca, ki onemogoča difuzijo polimera iz notranjosti na površino in površinsko difuzijo po aktiviranih grafitnih zrnih. Tako obdelan material se stara bistveno manj izrazito kot enak material, ki smo ga obdelali v sami plazmi. S tega vidika je obdelava v bližnjem porazelektritvenem delu ugodnejša od plazemske obdelave, v kolikor na površino aktiviranega materiala takoj po plazemski obdelavi ne nanese neke prevleke.

Razmeroma obsežna razprava je torej omogočila pripravo različnih hipotez, ki smo jih poskusili razložiti z rezultati različnih analiz. Skupna lastnost je pojav superhidrofilnosti na vseh treh vrstah obdelovancev. Mehanizmi, ki privedejo do tega pojava, pa se med različnimi obdelovanci močno razlikujejo. V razpravi smo navedli naslednje mehanizme:

1. površinsko funkcionalizacijo grafita oz. polimernega kompozita s polarnimi funkcionalnimi skupinami;
2. selektivnost jedkanja, ki omogoča nastanek nanostrukturirane površine;
3. pojav anorganskih nečistoč na površini obdelovancev zaradi oksidacije grafitne folije;
4. modifikacija anorganskih oksidov z UV sevanjem;
5. termični efekti.

Pri pojavu superhidrofilnosti HOPG-ja igra ključno vlogo nanostrukturiranost površine, ki se odraža s nastankom nanostožcev pravilnih oblik, sekundarnega pomena pa so s kisikom bogate funkcionalne skupine. V primeru kompozitnega materiala je površinska funkcionalizacija izredno pomemben proces, medtem ko je nanostrukturiranost morebiti sekundarnega pomena. Za grafitno folijo pa velja, da je odlična superhidrofilnost posledica nastanka porozne koprene anorganskih oksidov.

6 Zaključki

Rezultati sistematičnih raziskav, ki so opisane v tej disertaciji, vodijo k zanimivim zaključkom, ki osvetljujejo pojav superhidrofilnosti ogljikovih materialov. Pri raziskavah smo uporabili tri vrste grafitnih materialov, in sicer visoko orientirani pirolitični grafit, grafitno folijo in kompozit grafitnih zrn v matrici polimera polifenil sulfid. Razlika med navedenimi materiali je predvsem v stopnji orientiranosti in s tem prikladnosti za raziskave. Najbolj urejena struktura ogljika se nahaja v vzorcih HOPG-jev. Grafitna folija sestoji iz posameznih urejenih zrn grafita, vendar je stopnja urejenosti bistveno manjša, medtem ko so posamezna zrna v kompozitnem materialu dobro orientirana, vendar pa jih med seboj loči plast polimernega materiala. Navedeni materiali predstavljajo primeren prehod od domala idealnih materialov z vidika znanosti o površinah do industrijsko uporabnih materialov. HOPG namreč sestavljajo posamezne izredno dobro urejene plasti grafena, na kakršnih trenutno potekajo izredno obsežne bazične raziskave, medtem ko se kompozitni materiali uporabljajo v industriji predvsem kot alternativa kovinam v okoljih, kjer se zahteva dobra električna prevodnost, obenem pa odlična kemijska inertnost.

Superhidrofilnost smo opazili na vseh treh vrstah ogljikovih materialov. Pri tem smo opazili zanimive pojave, ki so omogočili razlago tovrstnega pojava. V splošnem velja, da je superhidrofilnost ogljikovih materialov odvisna predvsem od hrapavosti in površinske funkcionaliziranosti. Stopnjo hidrofilnosti smo določali z metodo merjenja kontaktnega kota kapljice deionizirane vode. V vseh treh primerih plazemsko obdelani materiali povzročijo zelo majhen kot omočljivosti, in sicer nemerljivo majhnega za primer grafitne folije in kompozita, medtem ko v primeru HOPG-ja dosežemo s plazemsko obdelavo kontaktni kot okoli 20 stopinj. Če za grafitno folijo velja, da dosežemo superhidrofilnost v razmeroma širokem področju plazemskih parametrov, pa smo pri HOPG-u ugotovili, da je mogoče doseči tovrstno stanje zgolj pri obdelavi v porazelektritvenem delu plazemskega reaktorja. V primeru kompozita so rezultati raziskav pokazali, da dosežemo superhidrofilnost v razmeroma ozkem področju eksperimentalnih pogojev.

Za obdelavo vseh treh vrst materialov smo uporabili kisikovo plazmo, ki nastane znotraj brez elektrodne radiofrekvenčne razelektritve. Ugotovili smo, da reaktivni delci iz kisikove plazme kemijsko reagirajo z obdelovancem, kar vodi k postopnemu jedkanju. Karakteristike jedkanja smo določili z merjenjem mase vzorca v odvisnosti od časa obdelave, reakcijske produkte pa smo spremljali z optično emisijsko spektroskopijo. Analize plazme s tovrstno metodo so pokazale bistvene razlike v obnašanju različnih vrst vzorcev. Ugotovili smo, da plazma že pri sobni temperaturi izdatno reagira z obdelovanci, hitrost kemijskih reakcij pa postopoma narašča z naraščajočo temperaturo. V primeru HOPG-ja in folije je glavni reakcijski produkt CO, ki nastaja na površini obdelovancev, se desorbira in izčrpa iz sistema. V primeru kompozitnega materiala OES jasno kaže na postopnost odstranjevanja osnovnih materialov v kompozitu. Reaktivni delci iz plazme preferenčno jedkajo polimerni material, medtem ko je jedkanje grafita manj izrazito.

Morfologijo vzorcev po plazemski obdelavi smo določali z metodama SEM in AFM. Pri tem smo med vsemi tremi vrstami obdelovancev opazili bistvene razlike v mehanizmu jedkanja. Za visoko orientirani pirolitični grafit visoko orientirani pirolitični grafit smo ugotovili, da jedkanje vodi k spontanemu nastanku nanostožcev. Višina teh stožcev narašča z naraščajočim časom obdelave, doseže maksimum in pri podaljšanih časih

obdelave močno pade. Pojav smo razložili s tremi različnimi hipotezami. V primeru grafitne folije nastanka stožcev nismo opazili, kar smo pripisali neurejenosti strukture v izhodiščnem materialu. Za kompozitni material smo prav tako opazili nastanek stožcev, ki se pod določenimi pogoji transformirajo v nanopiramide. Navedeni rezultati jasno kažejo na vpliv urejenosti prvotnega materiala na pojav urejenih nanostruktur. Nanostrukture, ki nastanejo na površini materialov med plazemsko obdelavo, so še vedno sestavljene iz grafenskih plasti, kar smo pokazali s TEM analizo. Meritve z Ramansko spektroskopijo pa so pokazale bistvene spremembe pri urejenosti HOPG-ja v odvisnosti od časa plazemske obdelave kakor tudi spremembe na ostalih dveh vrstah obdelovancev.

Rezultate makroskopsko določene omočljivosti materialov po plazemski obdelavi smo pojasnili tudi z nastankom s kisikom bogatih funkcionalnih skupin. Tovrstne analize smo opravili z metodo XPS.

Rezultati analiz vzorcev z različnimi metodami so omogočili dober vpogled v interakcijo med kisikovo plazmo in obdelovanci tako na makroskopskem kot tudi na mikroskopskem nivoju. Rezultati analiz, opravljenih z med seboj komplementarnimi tehnikami, lepo kažejo na sinergijski učinek nanohrapavosti in površinske funkcionaliziranosti, kar vodi k superhidrofilnosti materiala. V navedenem delu smo potrdili zastavljene hipoteze, obenem pa pripravili nove hipoteze, ki utegnejo osvetliti doslej neopisan mehanizem spontane rasti nanostruktur med plazemsko obdelavo ogljikovih materialov.

7 Zahvale

Raziskave, opisane v doktorski disertaciji, so potekale na Inštitutu »Jožef Stefan« na odseku F4 v Laboratoriju za plazmo.

Iskreno se zahvaljujem vsem, ki so sodelovali pri nastanku doktorskega dela, predvsem svojim mentorjema, prof. dr. Miranu Mozetiču in doc. dr. Urošu Cvelbarju, za vso pomoč in nasvete pri raziskavah in pisanju doktorskega dela. Zahvaljujem se Roku Zaplotniku in Janezu Trtniku za vso pomoč in strpnost pri delu s plazemskimi sistemi. Zahvaljujem se tudi doc. dr. Alenki Vesel, doc. dr. Janezu Kovaču, Tatjani Filipič, Gregorju Filipiču, Alešu Štefančiču in Damjanu Vengustu za vso pomoč pri analizah plazemsko obdelanih materialov.

Vsem sodelavcem dr. Iti Junkar, dr. Aleksandru Dreniku, dr. Tjaši Vrlinič, Gregorju Primcu, Martini Modic in Ružici Bolte se zahvaljujem za obilico dobrih nasvetov, prijateljskega odnosa in pomoči pri mojem raziskovalnem delu na odseku. Posebno se zahvaljujem tudi dr. Andrewu Das Arusalmyu, dr. Nini Hauptman, dr. Janezu Pavliču in Matevžu Pičmanu za vso pomoč in sodelovanje pri pisanju člankov.

Komisiji za oceno dela v sestavi: doc. dr. Alenka Vesel, doc. dr. Janez Kovač in prof. dr. Stana Kleinschek se zahvaljujem za kritično oceno in natančen pregled doktorske disertacije.

8 Literatura in viri

- [1] Lazarini, F.; Brenčič, J. *Splošna in anorganska kemija* (DZS, Ljubljana, 1992).
- [2] Chung, D. D. L. Review graphite. *Journal of Materials Science* **37**, 1475–1489 (2002).
- [3] Dreyer, D. R.; Park, S.; Bielawski, C. W.; Ruoff, R. S. The chemistry of graphene oxide. *Chemical Society Reviews* **39**, 228–240 (2010).
- [4] Hauptman, N. *Priprava in karakterizacija elektroprevodnih nanokompozitov* (University of Ljubljana, Ljubljana, 2010).
- [5] Shenderova, O. A.; Zhirnov, V. V.; Brenner, D. W. Carbon nanostructures. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **27**, 227–356 (2002).
- [6] Rode, A. V.; Gamaly, E. G.; Luther-Davies, B. Formation of cluster-assembled carbon nano-foam by high-repetition-rate laser ablation. *Applied Physics A: Materials Science & Processing* **70**, 135–144 (2000).
- [7] Drelich, J.; Chibowski, E. Superhydrophilic and Superwetting Surfaces: Definition and Mechanisms of Control. *Langmuir* **26**, 18621–18623 (2010).
- [8] Drelich, J.; Chibowski, E.; Meng, D. D.; Terpilowski, K. Hydrophilic and superhydrophilic surfaces and materials. *Soft Matter* **7**, 9804–9828 (2011).
- [9] Barthlott, W.; Neinhuis, C. Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces. *Planta* **202**, 1–8 (1997).
- [10] Fujishima, A., Zhang, X. T. Titanium dioxide photocatalysis: present situation and future approaches. *Comptes Rendus Chimie* **9**, 750–760 (2006).
- [11] Fujishima, A.; Honda, K. Electrochemical Photolysis of Water at a Semiconductor Electrode. *Nature* **238**, 37–38 (1972).
- [12] Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Light-induced amphiphilic surfaces. *Nature* **388**, 431–432 (1997).
- [13] Maeda, H.; Ikeda, K.; Hashimoto, K.; Ajito, K.; Morita, M.; Fujishima, A. Microscopic observation of TiO₂ photocatalysis using scanning electrochemical microscopy. *Journal of Physical Chemistry B* **103**, 3213–3217 (1999).
- [14] Gao, Y. F.; Masuda, Y.; Koumoto, K. Light-excited superhydrophilicity of amorphous TiO₂ thin films deposited in an aqueous peroxotitanate solution. *Langmuir* **20**,

3188–3194 (2004).

[15] Parkin, I. P.; Palgrave, R. G. Self-cleaning coatings. *Journal of Materials Chemistry* **15**, 1689–1695 (2005).

[16] Machida, M.; Norimoto, K.; Watanabe, T.; Hashimoto, K.; Fujishima, A. The effect of SiO₂ addition in super-hydrophilic property of TiO₂ photocatalyst. *Journal of Materials Science* **34**, 2569–2574 (1999).

[17] Zaleska, A. Characteristics of Doped-TiO₂ Photocatalysts. *Physicochemical Problems of Mineral Processing* **42**, 211–221 (2008).

[18] Guan, K. H. Relationship between photocatalytic activity, hydrophilicity and self-cleaning effect of TiO₂/SiO₂ films. *Surface & Coatings Technology* **191**, 155–160 (2005).

[19] Kollias, K.; Wang, H. Y.; Song, Y.; Zou, M. Production of a superhydrophilic surface by aluminum-induced crystallization of amorphous silicon. *Nanotechnology* **19**, 465304 (2008).

[20] Wang, H.; Zou, M.; Wei, R. Superhydrophilic textured-surfaces on stainless steel substrates. *Thin Solid Films* **518**, 1571–1574 (2009).

[21] Ren, D. S.; Bei, Z. M.; Shen, J.; Cui, X. L.; Yang, X. L.; Zhang, Z. J. The structure change and the superhydrophilicity of the Sb-doped titanium dioxide thin films. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **34**, 123–126 (2005).

[22] Liu, H.; Feng, L.; Zhai, J.; Jiang, L.; Zhu, D. B. Reversible wettability of a chemical vapor deposition prepared ZnO film between superhydrophobicity and superhydrophilicity. *Langmuir* **20**, 5659–5661 (2004).

[23] Hench, L. L.; West, J. K. The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews* **90**, 33–72 (1990).

[24] Xiao, W. J.; Huang, Z. C.; He, Z. H. Tuning the wettability on La_(0.7)Sr_(0.3)MnO₍₃₎ coatings from superhydrophilicity to superhydrophobicity by hierarchical microstructure. *Applied Physics Letters* **89**, 083101 (2006).

[25] Samuneva, B.; Kozhukharov, V.; Trapalis, C.; Kranold, R. Sol-Gel Processing of Titanium-Containing Thin Coatings 1. Preparation and Structure. *Journal of Materials Science* **28**, 2353–2360 (1993).

[26] Kozhukharov, V.; Trapalis, C.; Samuneva, B. Sol-Gel Processing of Titanium-Containing Thin Coatings 3. Properties. *Journal of Materials Science* **28**, 1283–1288 (1993).

[27] Trapalis, C.; Kozhukharov, V.; Samuneva, B.; Stefanov, P. Sol-Gel Processing of Titanium-Containing Thin Coatings 2. XPS Studies. *Journal of Materials Science* **28**, 1276–1282 (1993).

[28] Kommireddy, D. S.; Patel, A. A.; Shutava, T. G.; Mills, D. K.; Lvov, Y. M. Layer-by-layer assembly of TiO₂ nanoparticles for stable hydrophilic biocompatible coatings. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **5**, 1081–1087 (2005).

- [29] Yajima, T.; Kuroda, T.; Okabe, Y.; Sugiyama, K. Dynamic plasma CVD and preparation of functional organic thin films. *Journal of Photopolymer Science and Technology* **16**, 61–65 (2003).
- [30] Liu, Y. Y.; Qian, L. Q.; Guo, C.; Jia, X.; Wang, J. W.; Tang, W. H. Natural superhydrophilic TiO₂/SiO₂ composite thin films deposited by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Alloys and Compounds* **479**, 532–535 (2009).
- [31] Dongil, A. B.; Bachiller-Baeza, B.; Guerrero-Ruiz, A.; Rodriguez-Ramos, I.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. Surface chemical modifications induced on high surface area graphite and carbon nanofibers using different oxidation and functionalization treatments. *Journal of Colloid and Interface Science* **355**, 179–189 (2011).
- [32] Vesel, A.; Elersic, K.; Junkar, I.; Malic, B. Modification of a Polyethylene Naphthalate Polymer Using an Oxygen Plasma Treatment. *Materiali in Tehnologije* **43**, 323–326 (2009).
- [33] Vesel, A. Modification of polystyrene with a highly reactive cold oxygen plasma. *Surface & Coatings Technology* **205**, 490–497 (2010).
- [34] Ruiz, A.; Valsesia, A.; Ceccone, G.; Gilliland, D.; Colpo, P.; Rossi, F. Fabrication and characterization of plasma-processed surfaces with tuned wettability. *Langmuir* **23**, 12984–12989 (2007).
- [35] Krstulovic, N.; Labazan, I.; Milosevic, S.; Cvelbar, U.; Vesel, A.; Mozetic, M. Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during treatment of a PET foil. *Journal of Physics D: Applied Physics* **39**, 3799–3804 (2006).
- [36] Behnisch, J.; Hollander, A.; Zimmermann, H. Controlled Functionalization of Polymer Surfaces by Low-Pressure Plasma Treatment. *International Journal of Polymeric Materials* **23**, 215–224 (1994).
- [37] Gubala, V.; Le, N. C. H.; Gandhiraman, R. P.; Coyle, C.; Daniels, S.; Williams, D. E. Functionalization of cyclo-olefin polymer substrates by plasma oxidation: Stable film containing carboxylic acid groups for capturing biorecognition elements. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **81**, 544–548 (2010).
- [38] Junkar, I.; Vesel, A.; Cvelbar, U.; Mozetic, M.; Strnad, S. Influence of oxygen and nitrogen plasma treatment on polyethylene terephthalate (PET) polymers. *Vacuum* **84**, 83–85 (2009).
- [39] Bodas, D.; Khan-Malek, C. Hydrophilization and hydrophobic recovery of PDMS by oxygen plasma and chemical treatment - An SEM investigation. *Sensors and Actuators B-Chemical* **123**, 368–373 (2007).
- [40] Tsougeni, K.; Vourdas, N.; Tserepi, A.; Gogolides, E.; Cardinaud, C. Mechanisms of Oxygen Plasma Nanotexturing of Organic Polymer Surfaces: From Stable Super Hydrophilic to Super Hydrophobic Surfaces. *Langmuir* **25**, 11748–11759 (2009).

- [41] Vrlinič, T. *Development of new anti-bioadhesive surfaces for specific neurodegenerative agents* (Jožef Stefan International Postgraduate School, Ljubljana, Slovenia and Université du Maine, France, 2011).
- [42] Kinoshita, H.; Ogasahara, A.; Fukuda, Y.; Ohmae, N. Superhydrophobic/superhydrophilic micropatterning on a carbon nanotube film using a laser plasma-type hyperthermal atom beam facility. *Carbon* **48**, 4403–4408 (2010).
- [43] Tsougeni, K.; Tserepi, A.; Boulousis, G.; Constantoudis, V.; Gogolides, E. Tunable poly(dimethylsiloxane) topography in O₂ or Ar plasmas for controlling surface wetting properties and their ageing. *Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers Brief Communications & Review Papers* **46**, 744–750 (2007).
- [44] Junkar, I.; Cvelbar, U.; Vesel, A.; Hauptman, N.; Mozetic, M. The Role of Crystallinity on Polymer Interaction with Oxygen Plasma. *Plasma Processes and Polymers* **6**, 667–675 (2009).
- [45] Vesel, A. XPS Study of Surface Modification of Different Polymer Materials by Oxygen Plasma Treatment. *Informacije Midem-Journal of Microelectronics Electronic Components and Materials* **38**, 257–265 (2008).
- [46] Vesel, A. Hydrophobization of Polymer Polystyrene in Fluorine Plasma. *Materiali in Tehnologije* **45**, 217–220 (2011).
- [47] Vesel, A. Activation of Polymer Polyethylene Terephthalate (Pet) by Exposure to CO₂ and O₂ Plasma. *Materiali in Tehnologije* **45**, 121–124 (2011).
- [48] Cvelbar, U.; Krstulovic, N.; Milosevic, S.; Mozetic, M. Inductively coupled RF oxygen plasma characterization by optical emission spectroscopy. *Vacuum* **82**, 224–227 (2007).
- [49] Kregar, Z.; Krstulovic, N.; Milosevic, S.; Kenda, K.; Cvelbar, U.; Mozetic, M. Inductively coupled RF oxygen plasma studied by spatially resolved optical emission spectroscopy. *Ieee Transactions on Plasma Science* **36**, 1368–1369 (2008).
- [50] Krstulovic, N.; Cvelbar, U.; Vesel, A.; Milosevic, S.; Mozetic, M. An Optical-Emission-Spectroscopy Characterization of Oxygen Plasma during the Oxidation of Aluminium Foils. *Materiali in Tehnologije* **43**, 245–249 (2009).
- [51] Milosevic, M.; Berets, S. L. Applications of the Theory of Optical Spectroscopy to Numerical Simulations. *Applied Spectroscopy* **47**, 566–574 (1993).
- [52] Chen, J. R. Free-Radicals of Fibers Treated with Low-Temperature Plasma. *Journal of Applied Polymer Science* **42**, 2035–2037 (1991).
- [53] Yasuda, T.; Yoshida, K.; Okuno, T.; Yasuda, H. A Study of Surface Dynamics of Polymers 3. Surface Dynamic Stabilization by Plasma Polymerization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **26**, 2061–2074 (1988).
- [54] Drenik, A.; Vesel, A.; Kreter, A.; Mozetic, M. Recombination of hydrogen atoms on fine-grain graphite. *Applied Surface Science* **257**, 5820–5825 (2011).

- [55] Weikart, C. M.; Miyama, M.; Yasuda, H. K. Surface modification of conventional polymers by depositing plasma polymers of trimethylsilane and of trimethylsilane plus O₂ II. Dynamic wetting properties. *Journal of Colloid and Interface Science* **211**, 28–38 (1999).
- [56] Dupont-Gillain, C. C.; Adriaensen, Y.; Derclaye, S.; Rouxhet, P. G. Plasma-oxidized polystyrene: Wetting properties and surface reconstruction. *Langmuir* **16**, 8194–8200 (2000).
- [57] Inagaki, N.; Tasaka, S.; Horiuchi, T.; Suyama, R. Surface modification of poly(aryl ether ether ketone) film by remote oxygen plasma. *Journal of Applied Polymer Science* **68**, 271–279 (1998).
- [58] Wei, J. H.; Igarashi, T.; Okumori, N.; Igarashi, T.; Maetani, T.; Liu, B. L.; Yoshinari, M. Influence of surface wettability on competitive protein adsorption and initial attachment of osteoblasts. *Biomedical Materials* **4**, 045002 (2009).
- [59] Ren, H. X.; Chen, X.; Huang, X. J.; Im, M.; Kim, D. H.; Lee, J. H.; Yoon, J. B.; Gu, N.; Liu, J. H.; Choi, Y. K. A conventional route to scalable morphology-controlled regular structures and their superhydrophobic/hydrophilic properties for biochips application. *Lab on a Chip* **9**, 2140–2144 (2009).
- [60] Anpo, M. Utilization of TiO₂ photocatalysts in green chemistry. *Pure and Applied Chemistry* **72**, 1265–1270 (2000).
- [61] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. TiO₂ photocatalysts and diamond electrodes. *Electrochimica Acta* **45**, 4683–4690 (2000).
- [62] Watanabe, T.; Nakajima, A.; Wang, R.; Minabe, M.; Koizumi, S.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. Photocatalytic activity and photoinduced hydrophilicity of titanium dioxide coated glass. *Thin Solid Films* **351**, 260–263 (1999).
- [63] Fujishima, A.; Rao, T. N.; Tryk, D. A. Titanium dioxide photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* **1**, 1–21 (2000).
- [64] Wang, R.; Hashimoto, K.; Fujishima, A.; Chikuni, M.; Kojima, E.; Kitamura, A.; Shimohigoshi, M.; Watanabe, T. Photogeneration of highly amphiphilic TiO₂ surfaces. *Advanced Materials* **10**, 135–138 (1998).
- [65] Fadeev, A. Y.; McCarthy, T. J. Surface modification of poly(ethylene terephthalate) to prepare surfaces with silica-like reactivity. *Langmuir* **14**, 5586–5593 (1998).
- [66] Hosono, E.; Matsuda, H.; Honma, I.; Ichihara, M.; Zhou, H. Synthesis of a perpendicular TiO₂ nanosheet film with the superhydrophilic property without UV irradiation. *Langmuir* **23**, 7447–7450 (2007).
- [67] Cvelbar, U.; Markoli, B.; Poberaj, I.; Zalar, A.; Kosec, L.; Spaic, S. Formation of functional groups on graphite during oxygen plasma treatment. *Applied Surface Science* **253**, 1861–1865 (2006).

- [68] Yan, A. H.; Xiao, X. C.; Kulaots, I.; Sheldon, B. W.; Hurt, R. H. Controlling water contact angle on carbon surfaces from 5 degrees to 167 degrees. *Carbon* **44**, 3116–3120 (2006).
- [69] Kutsay, O.; Loginova, O.; Gontar, A.; Perevertallo, V.; Zanevskyy, O.; Katrusha, A.; Ivakhnenko, S.; Gorokhov, V.; Stank, S.; Tkach, V.; Novikov, N. Surface properties of amorphous carbon films. *Diamond and Related Materials* **17**, 1689–1691 (2008).
- [70] Mukhopadhyay, S. M.; Pulikollu, R. V.; Ripberger, E.; Roy, A. K. Surface modification of graphitic foam. *Journal of Applied Physics* **93**, 878–882 (2003).
- [71] Borisov, A. M.; Mashkova, E. S.; Nemov, A. S.; Virgiliev, Y. S. Sputtering of HOPG under high-dose ion irradiation. *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **256**, 363–367 (2007).
- [72] Anderson, C. A.; Brown, N. M. D.; Cui, N. Y.; Liu, Z. H.; Mckinley, A.; Walker, C. G. H. Studies of the evolution of the topography of selected materials as a function of etching in reactive and non-reactive RF plasmas *Surface & Coatings Technology* **97**, 82–89 (1998).
- [73] Brown, N. M. D.; Cui, N. Y.; Mckinley, A. A study of the topography of a glassy carbon surface following low-power radio-frequency oxygen plasma treatment. *Applied Surface Science* **133**, 157–165 (1998).
- [74] Paredes, J. I.; Martinez-Alonso, A.; Tascon, J. M. D. Atomic force microscopy investigation of the surface modification of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma. *Journal of Materials Chemistry* **10**, 1585–1591 (2000).
- [75] O'kell, S.; Pringle, S.; Jones, C. A study of the effects of low power plasma treatment on graphite and highly orientated pyrolytic graphite (HOPG) surfaces. *Journal of Adhesion* **56**, 261–273 (1996).
- [76] Nourbakhsh, A.; Cantoro, M.; Vosch, T.; Pourtois, G.; Clemente, F.; Van Der Veen, M. H.; Hofkens, J.; Heyns, M. M.; De Gendt, S.; Sels, B. F. Bandgap opening in oxygen plasma-treated graphene. *Nanotechnology* **21**, (2010).
- [77] Choi, S.; Park, H.; Lee, S.; Koh, K. H. Fabrication of graphite nanopillars and nanocones by reactive ion etching. *Thin Solid Films* **513**, 31–35 (2006).
- [78] Okayama, S.; Haraichi, S.; Matsuhata, H. Reference sample for the evaluation of SEM image resolution at a high magnification-nanometer-scale Au particles on an HOPG substrate. *Journal of Electron Microscopy* **54**, 345–350 (2005).
- [79] Kumar, S.; Levchenko, I.; Keidar, M.; Ostrikov, K. Plasma-enabled growth of separated, vertically aligned copper-capped carbon nanocones on silicon. *Applied Physics Letters* **97**, 151503 (2010).
- [80] Lu, X. K.; Huang, H.; Nemchuk, N.; Ruoff, R. S. Patterning of highly oriented pyrolytic graphite by oxygen plasma etching. *Applied Physics Letters* **75**, 193–195 (1999).

- [81] Cvelbar, U. *Obdelava površine kompozita polimer-grafit s kisikovo plazmo* (Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2005).
- [82] Kregar, Z.; Krstulovic, N.; Vukelic, N. G.; Milosevic, S. Space and time resolved optical emission spectroscopy characterization of inductively coupled RF water vapour plasma. *Journal of Physics D-Applied Physics* **42**, 145201 (2009).
- [83] Vesel, A.; Mozetic, M.; Zalar, A. XPS characterization of PTFE after treatment with RF oxygen and nitrogen plasma. *Surface and Interface Analysis* **40**, 661–663 (2008).
- [84] Jin, C.; Ge, Y. C.; Wang, J.; Xue, Y. Laser Raman and infrared spectra of a highly effective floatation agent for graphite. *Spectroscopy Letters* **29**, 973–978 (1996).
- [85] Cancado, L. G.; Pimenta, M. A.; Neves, B. R. A.; Dantas, M. S. S.; Jorio, A. Influence of the atomic structure on the Raman spectra of graphite edges. *Physical Review Letters* **93**, 247401 (2004).
- [86] Kudin, K. N.; Ozbas, B.; Schniepp, H. C.; Prud'homme, R. K.; Aksay, I. A.; Car, R. Raman spectra of graphite oxide and functionalized graphene sheets. *Nano Letters* **8**, 36–41 (2008).
- [87] Narula, R.; Reich, S. Double resonant Raman spectra in graphene and graphite: A two-dimensional explanation of the Raman amplitude. *Physical Review B* **78**, 165422 (2008).
- [88] Pocsik, I.; Veres, M.; Fule, M.; Toth, S.; Koos, M. Specific statistical features of surface enhanced Raman scattering (SERS) spectra of graphite. *Journal of Non-Crystalline Solids* **338**, 496–498 (2004).
- [89] Tai, F. C.; Lee, S. C.; Chen, J.; Wei, C.; Chang, S. H. Multipeak fitting analysis of Raman spectra on DLCH film. *Journal of Raman Spectroscopy* **40**, 1055–1059 (2009).
- [90] Samardžija, Z. Osnove metod SEM in AFM za preiskave površin. *Vakuumist* **24**, 4–12 (2004).
- [91] Williams, David B., Carter, C. Barry *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science* 2nd ed.; (Springer, New York, 2009).
- [92] Biscan, M.; Kregar, Z.; Krstulovic, N.; Milosevic, S. Time Resolved Spectroscopic Characterization of a-C:H Deposition by Methane and Removal by Oxygen Inductively Coupled RF Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing* **30**, 401–412 (2010).
- [93] Kregar, Z.; Biscan, M.; Milosevic, S.; Vesel, A. Monitoring Oxygen Plasma Treatment of Polypropylene With Optical Emission Spectroscopy. *Ieee Transactions on Plasma Science* **39**, 1239–1246 (2011).
- [94] Mozetic, M. Surface Modification of Materials Using an Extremely Non-Equilibrium Oxygen Plasma. *Materiali in Tehnologije* **44**, 165–171 (2010).
- [95] Mozetic, M. Extremely non-equilibrium oxygen plasma for direct synthesis of metal oxide nanowires on metallic substrates. *Journal of Physics D: Applied Physics* **44**,

174028 (2011).

[96] Mozetic, M.; Cvelbar, U. Determination of the neutral oxygen atom density in a plasma reactor loaded with metal samples. *Plasma Sources Science & Technology* **18**, 034002 (2009).

[97] Filipič, G. *Potencial lebdeče elektrode v dvotemperaturni plazmi z dvema vrstama pozitivnih ionov* (Univerza v Ljubljani, Ljubljana, 2010).

[98] Vesel, A.; Mozetic, M.; Panjan, P.; Hauptman; Klanjsek-Gunde, M.; Balat-Pichelin, M. Interaction of hydrogen plasma with carbon-tungsten composite layer. *Nuclear Engineering and Design* **241**, 1255–1260 (2011).

[99] Mozetic, M. Controlled oxidation of organic compounds in oxygen plasma. *Vacuum* **71**, 237–240 (2003).

[100] Terrones, M.; Botello-Mendez, A. R.; Campos-Delgado, J.; Lopez-Urias, F.; Vega-Cantu, Y. I.; Rodriguez-Macias, F. J.; Elias, A. L.; Munoz-Sandoval, E.; Cano-Marquez, A. G.; Charlier, J. C.; Terrones, H. Graphene and graphite nanoribbons: Morphology, properties, synthesis, defects and applications. *Nano Today* **5**, 351–372 (2010).

[101] Biro, L. P.; Lambin, P. Nanopatterning of graphene with crystallographic orientation control. *Carbon* **48**, 2677–2689 (2010).

[102] Vesel, A.; Mozetic, M.; Zalar, A. XPS study of oxygen plasma activated PET. *Vacuum* **82**, 248–251 (2007).

[103] Cvelbar, U.; Mozetič, M. *Metoda za obdelavo kompozitnih vlaken s polimerno matriko*. (patent št. SI 21180 A, Slovenia, 2003).

[104] Golob, G. *Elastomer surface energy modification applying oxygen and nitrogen plasma treatment with laser deactivation of the surface* (Grafički fakultet, Zagreb, 2011).

Kazalo slik

Slika 1: Različne skupine, ki se lahko nahajajo na koncih grafitnih plasti (povzeto po [3, 4]).	2
Slika 2: Profil vodne kapljice	4
Slika 3: Reakcija pri fotosintezi je podobna kot reakcija fotokatalize pri titanovem dioksidu.	11
Slika 4: Samočistilna stekla, ki temeljijo na superhidrofilnosti in superoleofilnosti materiala titanovega dioksida.	12
Slika 5: Shematična prezentacija pojava fotoekscitacije fotokatalizatorja titanov oksid. (a), foto-formacija elektronov (e^-) in vrzeli (H^+) in (b) njihove redukcije naboja H^+ do H_2 in oksidacije OH^- do O_2 prek nastanka OH radikalov v vodni raztopini [62].	12
Slika 6: Mehanizem fotoinducirane hidrofilnosti [63].	13
Slika 7: SEM slike nanomateriala pripravljenega s segrevanjem amonijevega titanata s hidrotermalno sintezo v raztopini uree pri 400° [14].	15
Slika 8: Merjenje kontaktnega kota vode na nanomaterialu TiO_2 s sintezo preko hidrotermalne raztopine s segrevanjem pri $600^\circ C$ [14]. Slika prikazuje kontaktne kote pri različnih časih in sicer: a) pri 0 s, b) pri 0,078 s, c) pri 0,203 s. č) pri 0,5 s in d) pri 1,203 s.	15
Slika 9: Shematični prikazi. a) HOPG, b) grafitna folija in c) kompozit.	21
Slika 10: SEM slika grafitne plastovitosti in orientiranosti plasti v HOPG-ju	22
Slika 11: Kemijska formula polimera PPS	23
Slika 12: Primer kompozitnega materiala	23
Slika 13: Eksperimentalni plazemski sistem. 1 - vakuumška črpalka, 2 - ventil, 3 - ventil za spust zraka, 4 - razelektrivna kremenova cev, 5 - merilnik absolutnega tlaka, 6 - precizni dozirni ventil, 7 - plinska jeklenka.	24
Slika 14: Fotografija uporabljenega plazemskega sistema	25
Slika 15: Shematski prikaz udorne globine rentgenskega žarka in preiskovanega volumna vzorca	26
Slika 16: Shema ultravisokega vakuumskega sistema XPS spektrometra. 1 – komora, 2 – predkomora, 3 – turbomolekularna črpalka, 4 – rotacijska črpalka, 5 – jeklenka z dušikom, 6 – sublimacijska črpalka, 7 – ionsko-getrska črpalka, 8 – jeklenka z argonom, 9 – merilnik tlaka, 10 – obtočna linija za črpanje predkomore, 11 – linija za prezračevanje sistema z dušikom, 12 – linija za črpanje plina Ar med ionskim jedkanjem, 13 – ventil med komorama za uravnavanje tlaka.	27
Slika 17: Ramanski spektri grafita pri $\lambda_0 = 514, 633 \text{ nm}$ in 780 nm [4].	29
Slika 18: Princip delovanja mikroskopov na atomsko silo.	30
Slika 19: Shematični prikaz delovanja vrstičnega elektronskega mikroskopa	31
Slika 20: Fotografija vrstičnega elektronskega mikroskopa	32

Slika 21: <i>Skica delovanja TEM-a. Prikazana sta dva osnovna principa delovanja: a) projekcija difrakcije vzorca in b) projekcija slike vzorca. V obeh primerih variabilna leča določa propustnost elektronov [91].</i>	33
Slika 22: <i>Fotografija uporabljenih vzorcev HOPG-ja, grafitne folije in kompozitnega materiala.</i>	35
Slika 23: <i>Optični emisijski spekter kisikove plazme.</i>	36
Slika 24: <i>Krivulja spreminjanja kontaktnega kota glede na čas obdelave v plazmi pri 700 W in 30 Pa.</i>	36
Slika 25: <i>Plazemska obdelava pirolitičnega grafitu pri tlaku 30 Pa in 700 W. Spodnje slike prikazujejo vzorce plazmesko obdelanega HOPG-ja, zgornje pa pripadajoče SEM slike pri magnitudi 30000 x.</i>	37
Slika 26: <i>SEM sliki HOPG materiala obdelanega v kisikovi plazmi s pomočjo sončeve plazme, ki jo imajo v Franciji.</i>	37
Slika 27: <i>Primerjava visokoločljivih spektrov XPS ogljikovega vrha C1s za plazemsko obdelan HOPG.</i>	38
Slika 28: <i>Primerjava merjenja kontaktnih kotov z meritvami XPS.</i>	39
Slika 29: <i>Ramanski spektri HOPG-ja.</i>	40
Slika 30: <i>AFM slike 15 s obdelanega HOPG materiala v kisikovi plazmi pri 30 Pa in 700 W. Slika a) prikazuje višino in porazdelitev velikosti, ki so natančno izmerjene na slikah b) in c).</i>	41
Slika 31: <i>TEM posnetek grafitnega nanostožca.</i>	41
Slika 32: <i>EDS spekter na stožcu grafitne nanostrukture.</i>	41
Slika 33: <i>Difrakcijski spekter ogljikovega nanostožca; a) difrakcijska uklonska slika in b) simuliran difrakcijski vzorec grafitu z glavno osjo [001].</i>	42
Slika 34: <i>Optični emisijski spekter za HOPG po 10 s obdelave v kisikovi plazmi.</i>	42
Slika 35: <i>Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi HOPG-ja; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) črte za ogljikov monoksid in č) hidroksidne črte.</i>	43
Slika 36: <i>Kontaktne kot HOPG v porazelektrivni komori pri tlaku 30 Pa in moči razelektritve 700 W.</i>	44
Slika 37: <i>SEM posnetki HOPG-ja pri različnih časih obdelave v porazelektrivnem delu pri tlaku 30 Pa in moči 700 W; a) 81 s obdelava, b) 120 s obdelava, c) 180 s obdelava in č) 240 s obdelava.</i>	45
Slika 38: <i>Spremljanje temperature vzorca v porazelektrivnem delu plazme z optičnim pirometrom.</i>	45
Slika 39: <i>Kontaktne koti vode pri različnih plazemskih pogojih za folijo v razelektrivnem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.</i>	47
Slika 40: <i>Grafitne folije, obdelane v plazmi pri 30 Pa in 700 W, časi obdelav: 1 s, 3 s, 9 s in 81 s; a) 1 s obdelava, b) 3 s obdelava, c) 9 s obdelava in č) 81 s obdelava.</i>	48
Slika 41: <i>Primerjava spektrov ogljikovega vrha C1s za plazemsko obdelane vzorce grafitne folije.</i>	49
Slika 42: <i>Ramanski spektri grafitne folije.</i>	51
Slika 43: <i>OES spekter grafitne folije po 6 s obdelavi v kisikovi plazmi.</i>	52

Slika 44: Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi grafitne folije; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) črte za ogljikov monoksid in č) hidroksidne črte.....	52
Slika 45: Kontaktni koti vodne kapljice pri različnih pogojih plazme za folijo v porazelektritvenem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.....	53
Slika 46: Grafitne folije, obdelane v porazelektritveni komori pri 1 Pa in 700 W, pri časih obdelave 9 s in 81 s; a) 9 s obdelava in b) 81 s obdelava.....	54
Slika 47: Grafitne folije, obdelane v porazelektritveni komori pri 30 Pa in 700 W, pri časih obdelave 9 s in 81 s; a) 9 s obdelava in b) 81 s obdelava.....	54
Slika 49: SEAD spekter na grafitni foliji, obdelani v porazelektritveni komori.....	55
Slika 48: TEM slika folije in insert SAED vzorca.....	55
Slika 50: Spremljanje temperature v porazelektritveni komori s optičnim pirometrom.....	56
Slika 51: Kontaktni koti vode pri različnih pogojih plazme za kompozit v razelektritvenem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.....	57
Slika 52: SEM slika plazemsko obdelanega kompozita po 15 s obdelavi v kisikovi plazmi pri 30 Pa in 700 W.....	58
Slika 53: SEM slike rasti piramid plazemsko obdelanega kompozitnega materiala pri 1s, 3 s, 9 s in 15 s; a) neobdelan vzorec, b) 1 s obdelava, c) 9 s obdelava in č) 15 s obdelava.....	58
Slika 54: SEM slike referenčnega vzorca kompozitnega materiala pri različnih povečavah; a) magnituda 250 x, b) magnituda 1000 x in c) magnituda 5000 x.....	59
Slika 55: SEM slika kompozitnega materiala s posnetim EDS spektrom na označenem mestu; a) SEM slika, b) EDS spekter (Spectrum 2).....	59
Slika 56: SEM slike plazemsko obdelanega vzorca kompozitnega materiala pri različnih povečavah; a) magnituda 250 x, b) magnituda 1000 x in c) magnituda 5000 x.....	60
Slika 57: SEM slika plazemsko obdelanega kompozitnega materiala s posnetim EDS spektrom na dveh označenih mestih; slika a) SEM slika, slika b) EDS spekter (Spectrum 1) in slika c) EDS spekter (Spectrum 2).....	60
Slika 58: Ramanski spektri kompozita.....	61
Slika 59: Optični emisijski spektri plazemske obdelave kompozitnega materiala pri različnih časih; a) pri 22 s, b) pri 30 s in c) pri 34,8 s. Za oznake vrhov glej sliko 43.....	62
Slika 60: Spremljanje vrhov z optično emisijsko spektroskopijo po času pri obdelavi kompozita; a) kisikove črte, b) vodikove črte, c) in č) črte kontinuuma.....	63
Slika 61: Kontaktni koti vode pri različnih pogojih plazme za kompozit v porazelektritvenem delu plazme; a) po plazemski obdelavi in b) en teden po plazemski obdelavi.....	64
Slika 62: Slika plazemskega sistema. P (plazma) je plazemski del, PK (porazelektritvena komora) je 4 cm oddaljena od plazemskega dela, prav tako je PK2 v porazelektritvenem delu plazemske komore (40 cm oddaljena od plazemskega dela).....	65
Slika 63: Vpliv pozicije kompozita v komori na kontaktni kot vode.....	65

Slika 64: Optični emisijski spektri pri obdelavi kompozita v porazelektritvenem delu plazme pri časih 140 s in 156 s; a) spekter kompozita po 140 s obdelavi in b) spekter kompozita po 156 s obdelavi. Za oznake vrhov glej sliko 43.	66
Slika 65: SEM slike vzorca kompozitnega materiala v porazelektritveni komori (4 cm od navitja) pri različnih tlakih plina; (a) 1 Pa, (b) 10 Pa, (c) 30 Pa in (č) 50 Pa.	67
Slika 66: Hitrost jedkanja pri različnih tlakih. Oznaka P pomeni obdelavo v plazmi, oznaka PK pa obdelavo v porazelektritveni komori.	68
Slika 67: Vpliv temperature na grafitne materiale.....	69
Slika 68: SEM slike grafitnih materialov pred in po segrevanju; slike grafitne folije (a in b) in HOPG-ja (c in d) pri segrevanju.	70
Slika 69: Shema padanja potenciala v odvisnosti od oddaljenosti stene reaktorja.	76
Slika 70: Shematični prikaz plastovitega jedkanja	78
Slika 71: Posnetki iz narave v primerjavi z SEM posnetki obdelanega HOPG-ja	80
Slika 72: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $1 \cdot e_0$	82
Slika 73: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $5 \cdot e_0$	82
Slika 74: Trajektorije gibanja, če je točkast naboj enak $10 \cdot e_0$	83
Slika 75: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $1 \cdot e_0$	84
Slika 76: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $5 \cdot e_0$	85
Slika 77: Sipanje ionov pri točkastem naboju enakem $10 \cdot e_0$	85
Slika 78: Grafitne plasti se zaključijo v dveh različnih razporeditvah ogljikovih obročev.....	90
Slika 79: Shematični prikaz plazemske obdelave kompozitnega materiala; a) shematični prikaz neobdelanega kompozita, b) shematični prikaz odjedkanega polimera in nastanek funkcionalnih skupin in c) shematični prikaz difundiranega polimera na površino	96

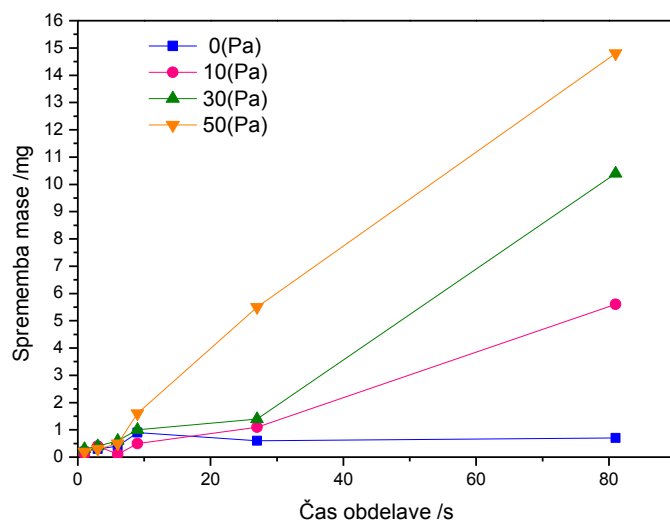
Kazalo tabel

Tabela 1: <i>Površinska sestava plazemsko obdelanih vzorcev HOPG</i>	38
Tabela 2: <i>XPS rezultati za HOPG pri različnih kotih</i>	39
Tabela 3: <i>Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za HOPG</i>	40
Tabela 4: <i>Površinska sestava plazemsko obdelanih vzorcev grafitne folije</i>	49
Tabela 5: <i>XPS analiza grafitne folije, atomski procenti O/C</i>	49
Tabela 6: <i>XPS analiza grafitne folije, atomski procenti Si/C</i>	50
Tabela 7: <i>XPS analiza grafitne folije, atomski procenti P/C</i>	50
Tabela 8: <i>Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za grafitno folijo</i>	51
Tabela 9: <i>Podatki o intenzitetah signalov Ramanske spektroskopije za kompozitni material</i>	61
Tabela 10: <i>Sprememba mase pri segrevanjih glede na različne temperature izpostavitve materiala po 10 minutah</i>	69

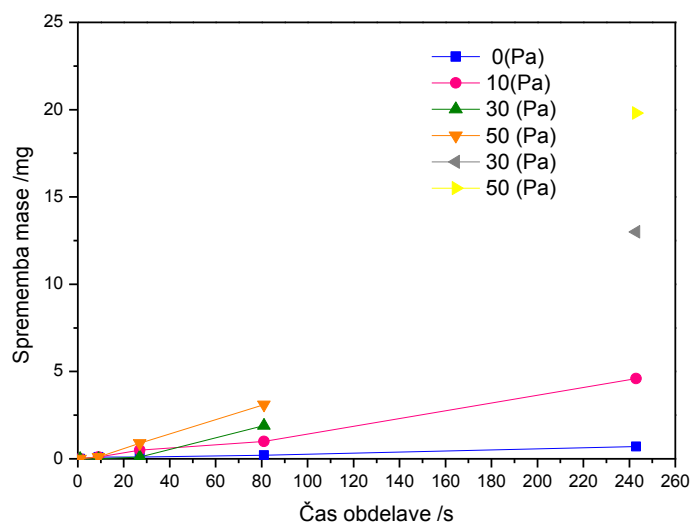
Priloge

Priloga 1: Spremembe mas materialov pri različnih tlakih obdelave.

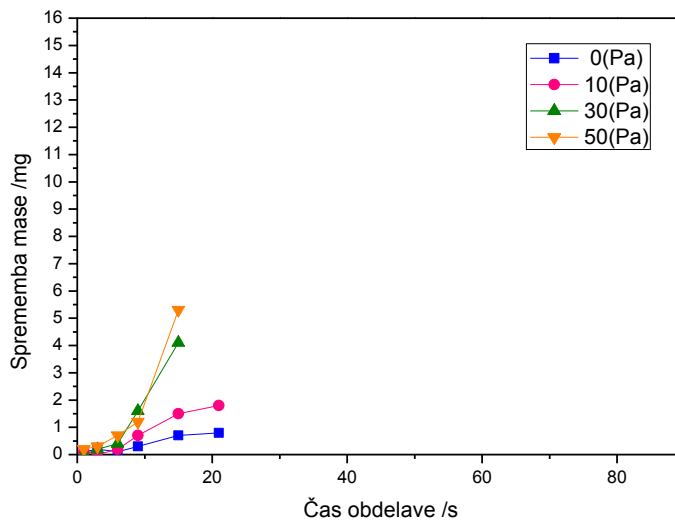
a) Folija v plazmi



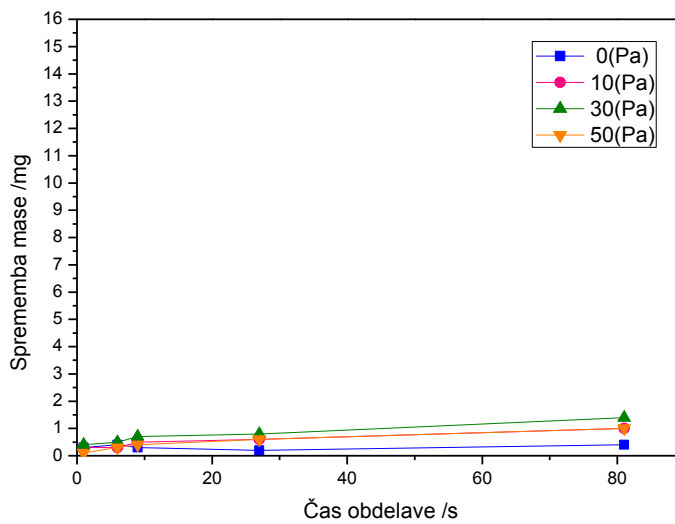
b) Folija v porazelektritveni komori



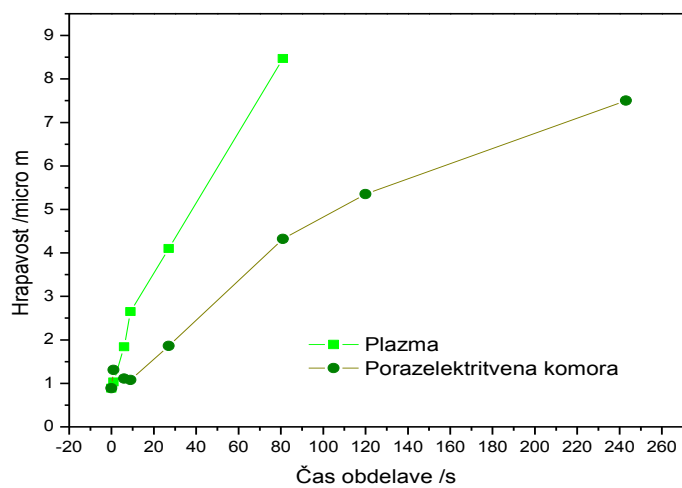
c) Kompozit v plazmi



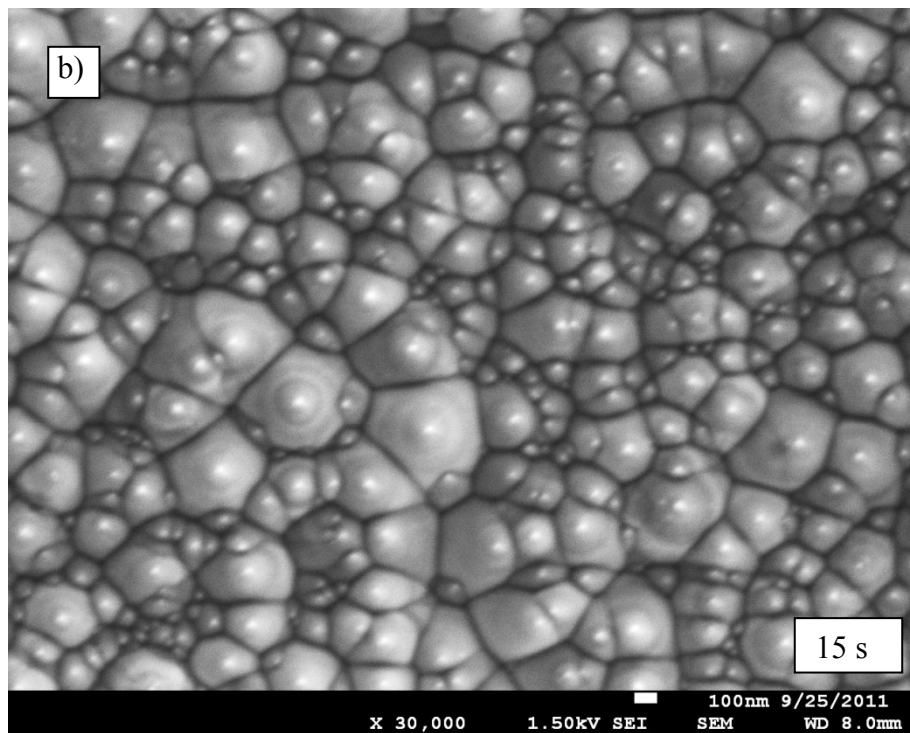
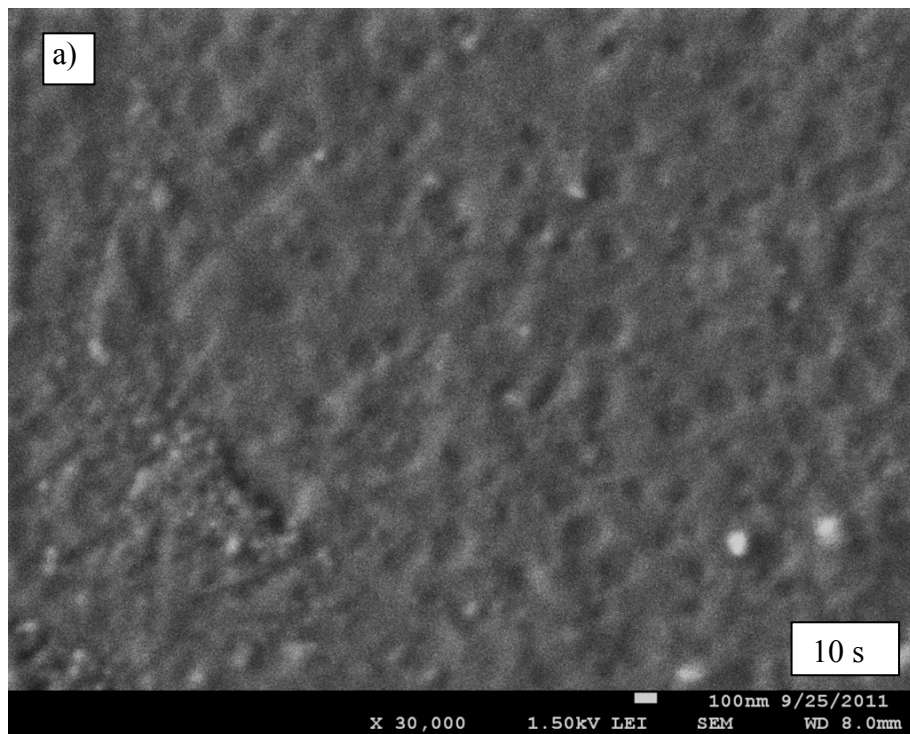
d) Kompozit v porazelektritveni komori

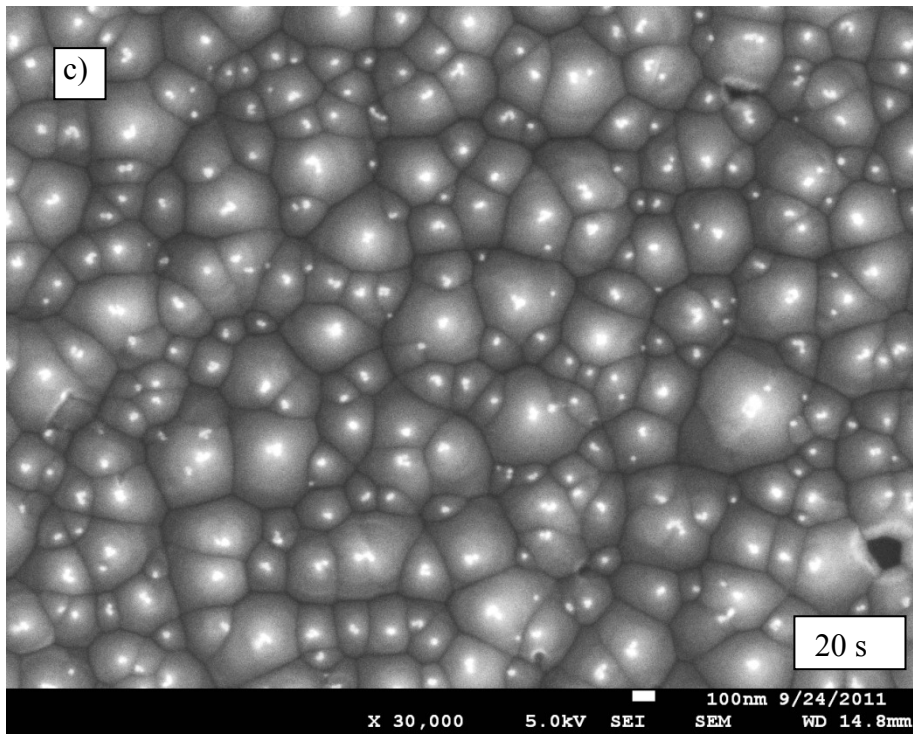


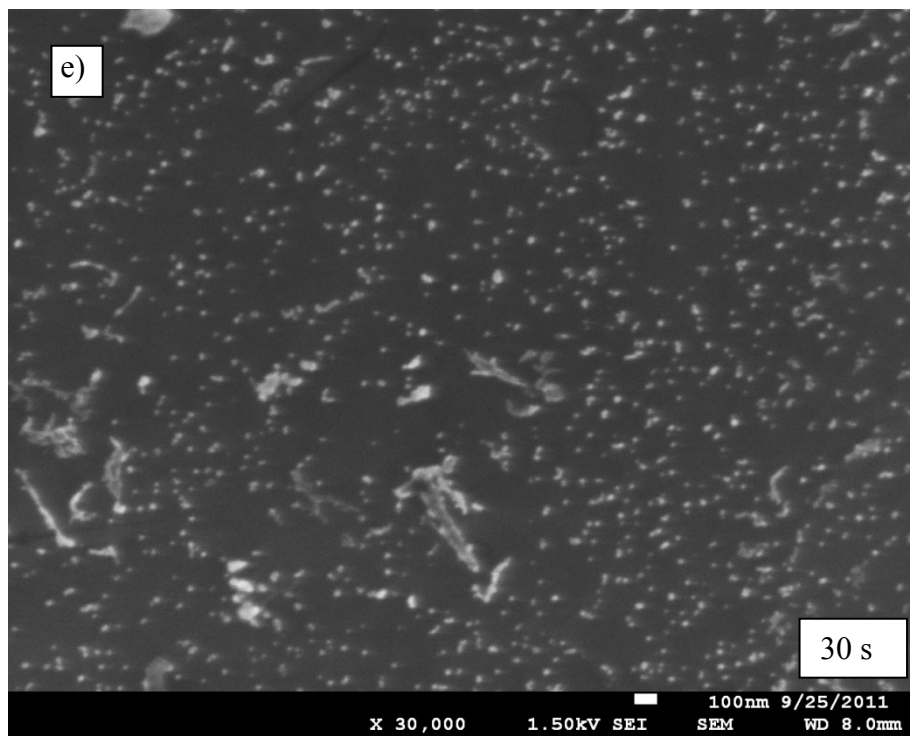
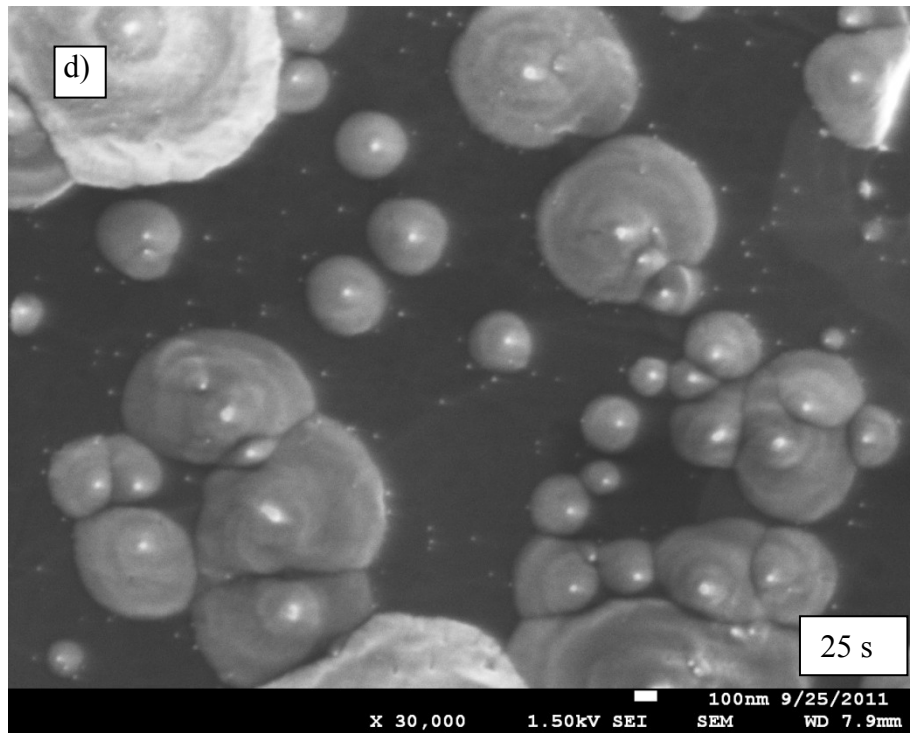
Priloga 2: Merjenje hrapavosti grafitne folije s profilometrom.

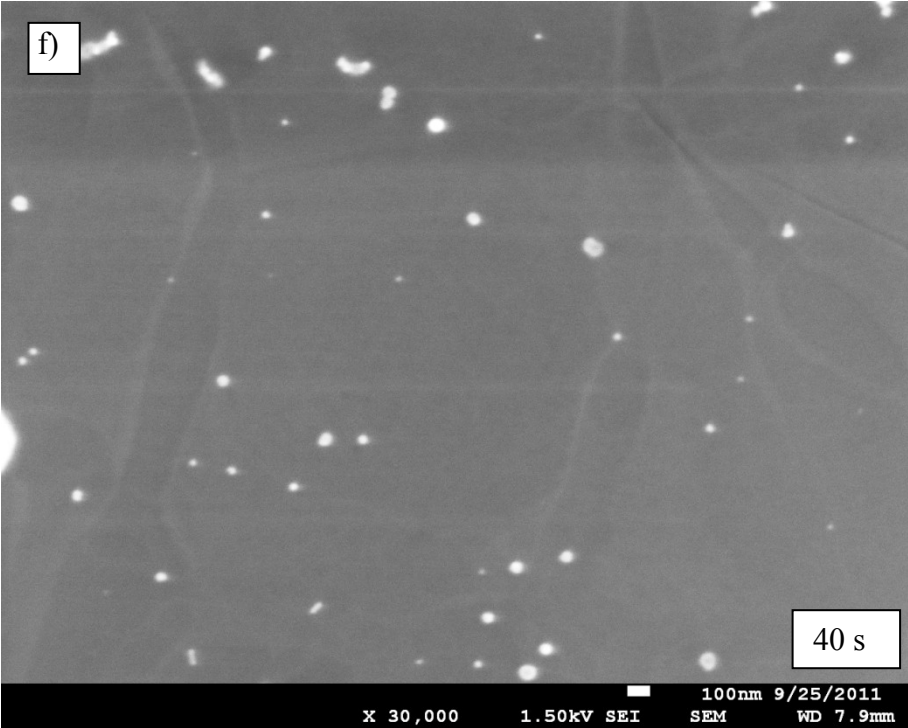


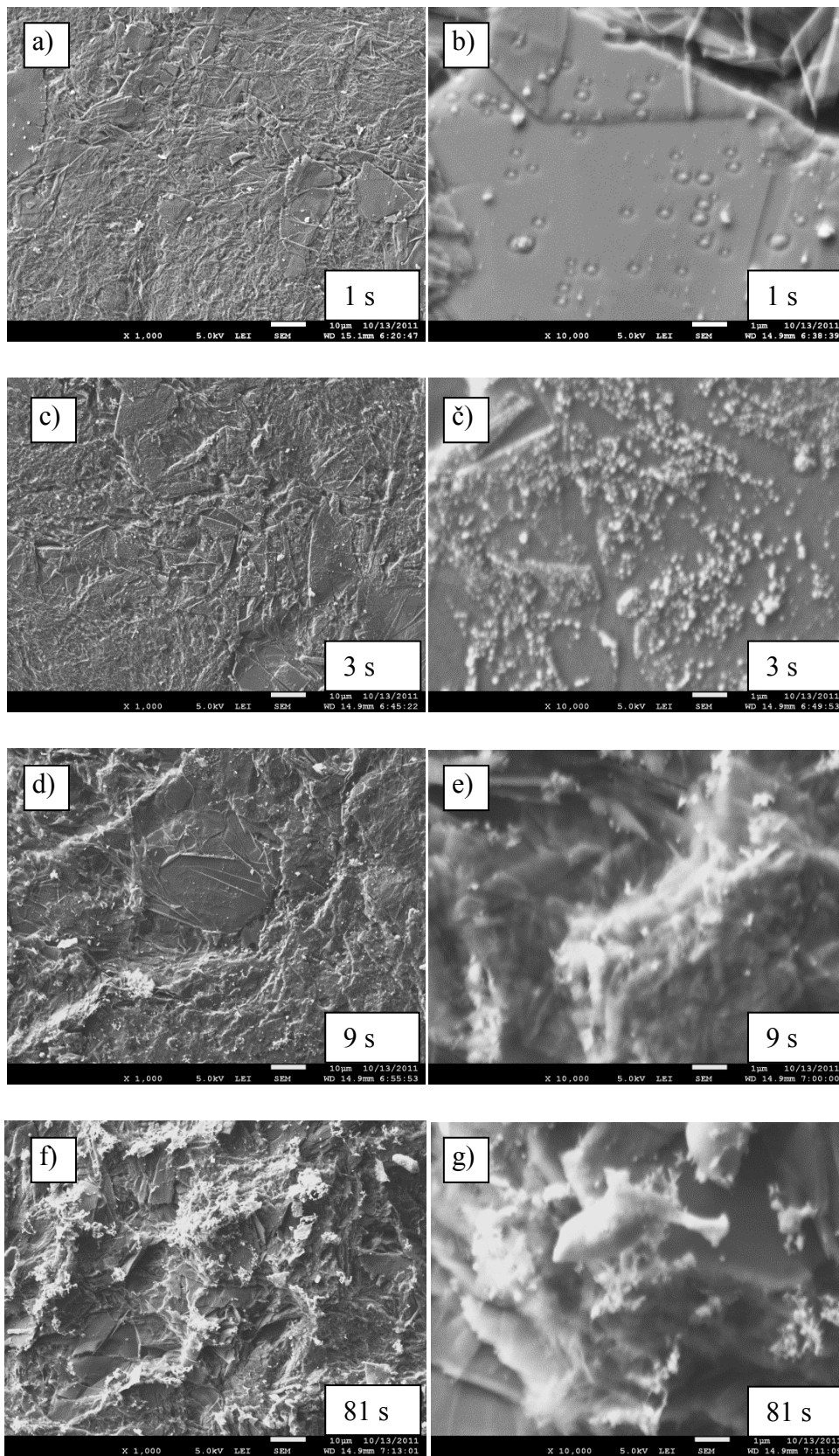
Priloga 3: HOPG v razelektritveni komori pri visokih povečavah.



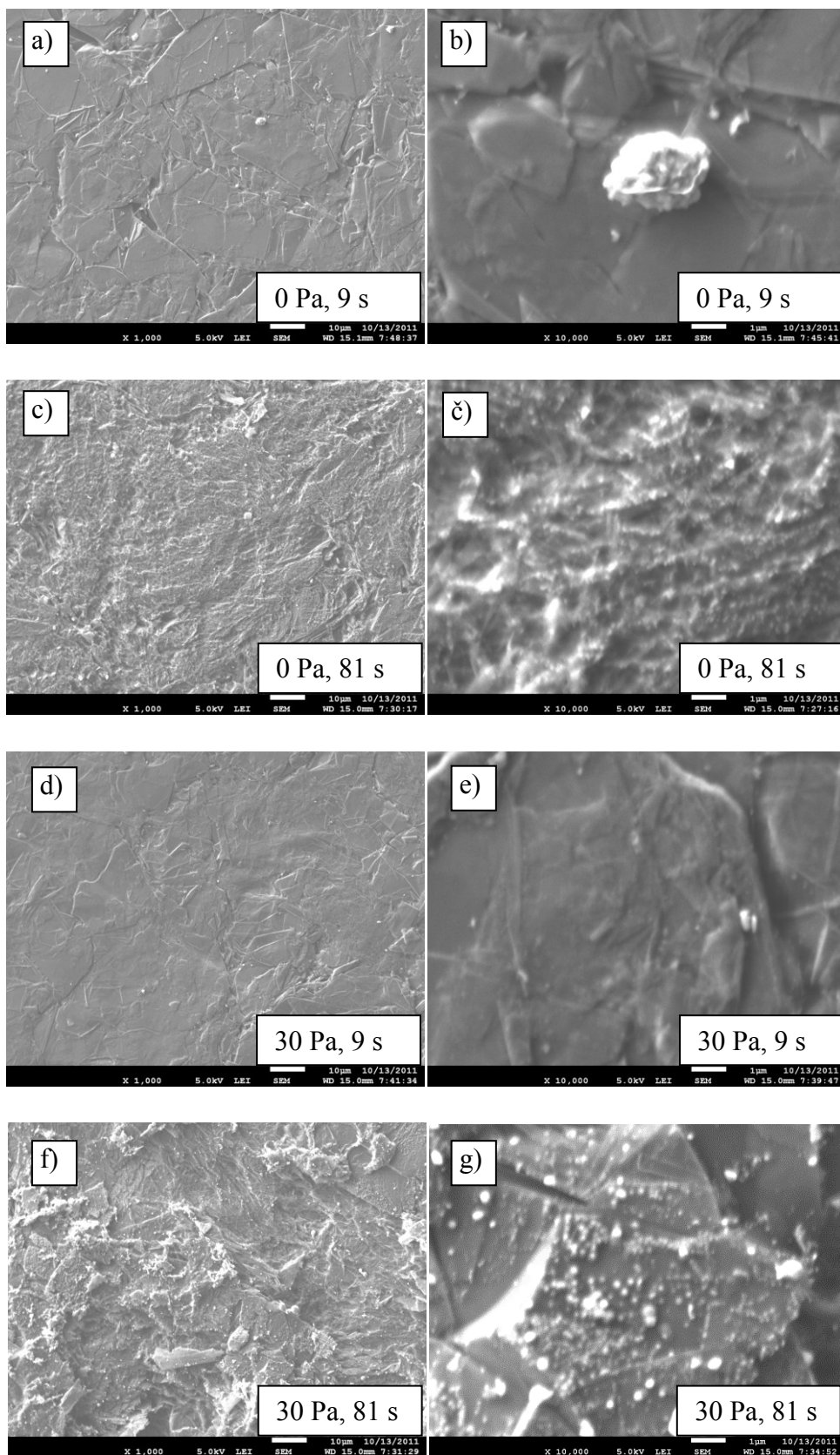




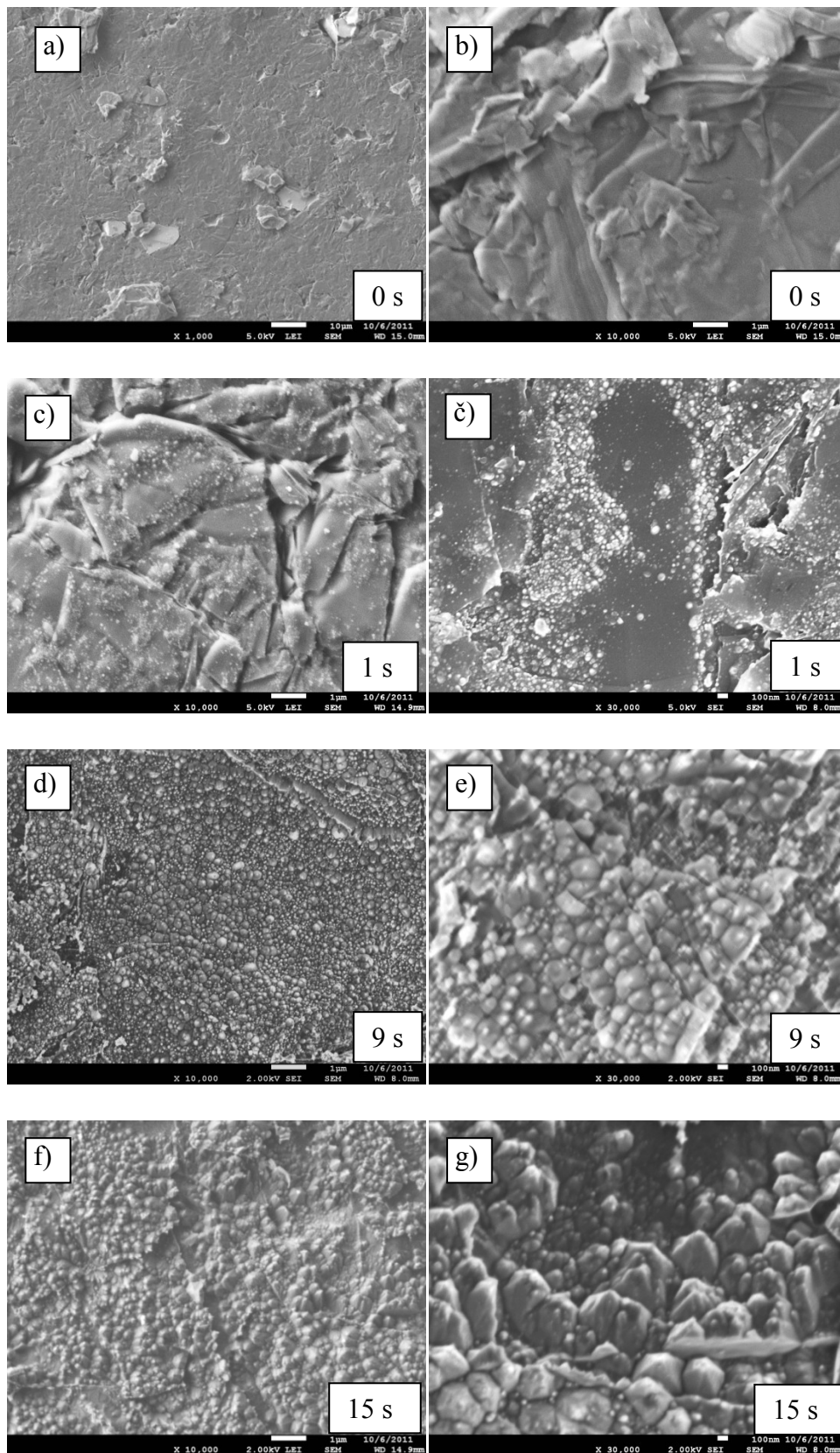


Priloga 4: *Folija v plazmi pri 30 Pa in 700 W.*

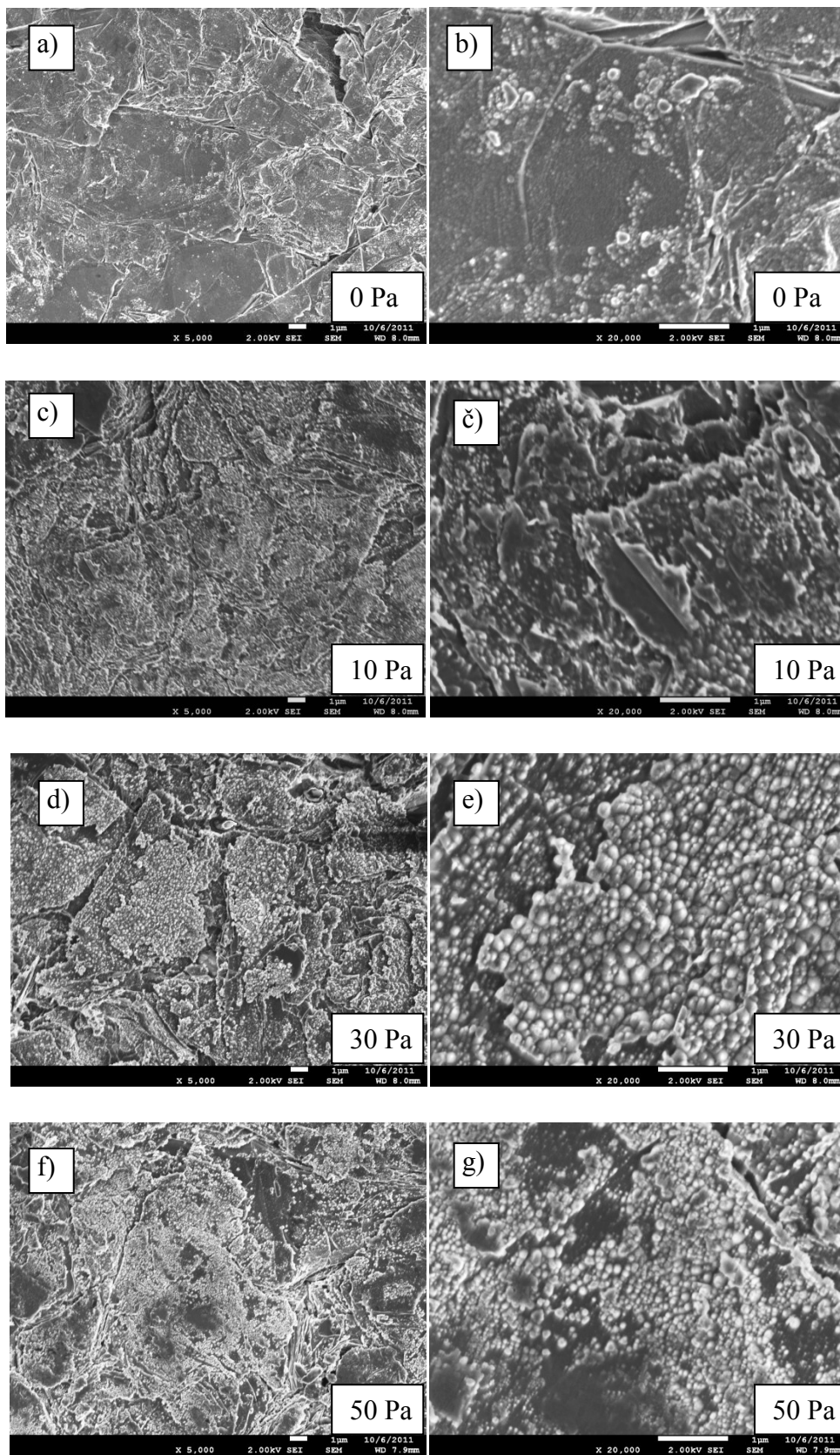
Priloga 5: Folija v porazelektritvenem delu pri različnih pogojih in moči 700 W.



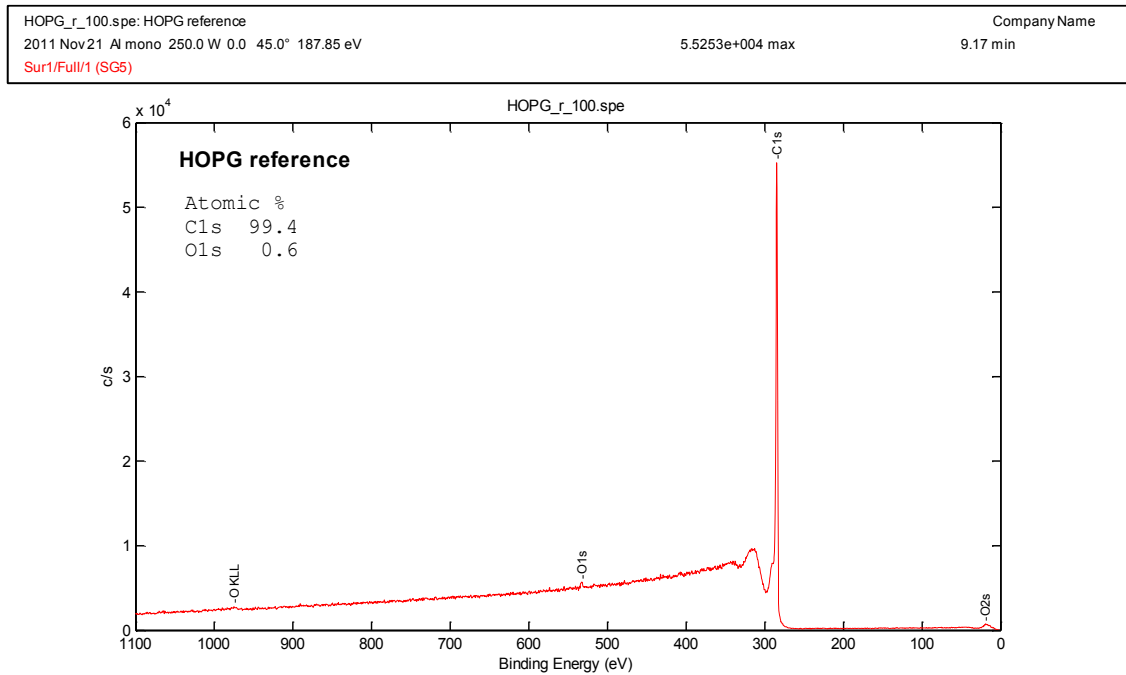
Priloga 6: Kompozit v plazmi pri 700 W in 30 Pa.



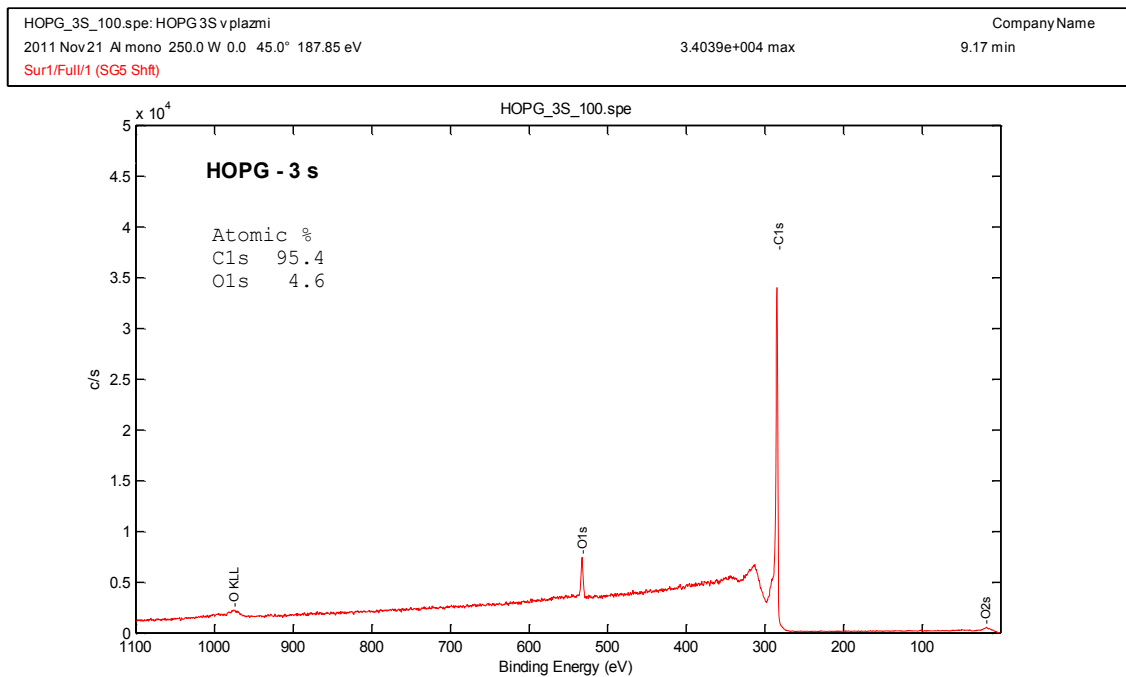
Priloga 7: Kompozit v porazelektritvenem delu pri času 81 s in moči 700 W.



Priloga 8: Primeri XPS spektrov za HOPG.

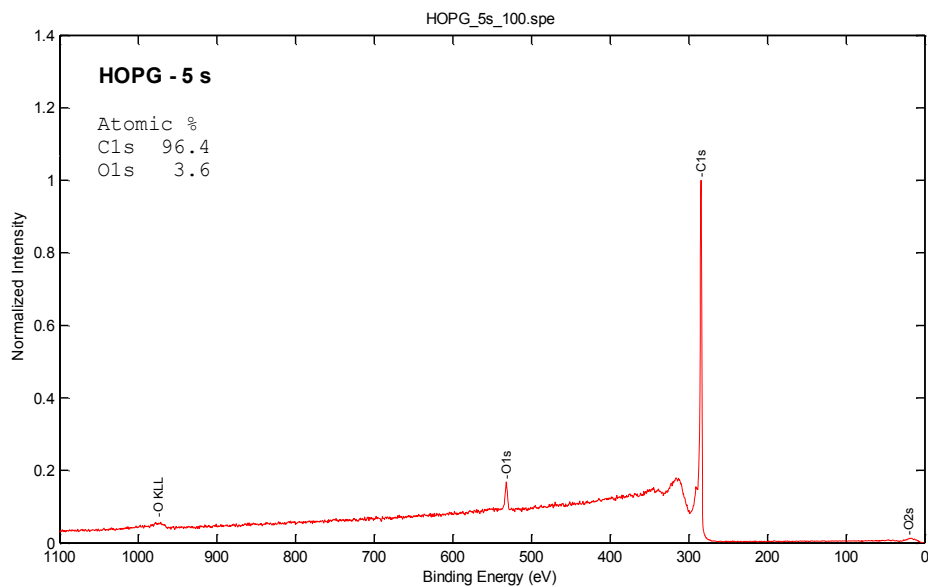


Slika 1: Primer preglednega XPS spektra neobdelanega vzorca HOPG.



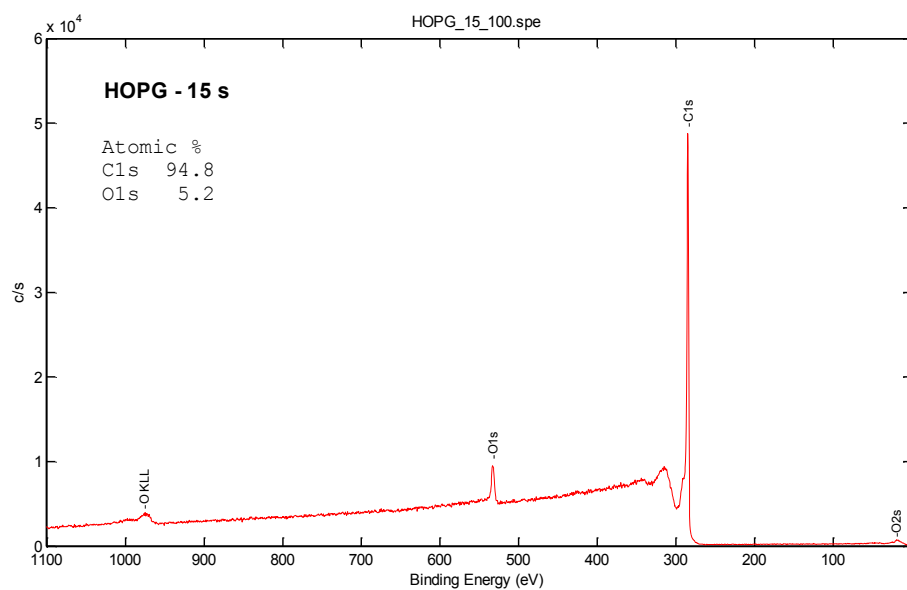
Slika 2: Primer XPS spektra vzorca HOPG obdelanega 3 s v kisikovi plazmi.

HOPG_5s_100.spe: HOPG 5s v plazmi
 2011 Nov 21 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV
 1.0000e+000 max
 Company Name
 9.17 min
 Sur1/Full/1 (SG5)



Slika 3: Primer XPS spektra vzorca HOPG obdelanega 5 s v kisikovi plazmi.

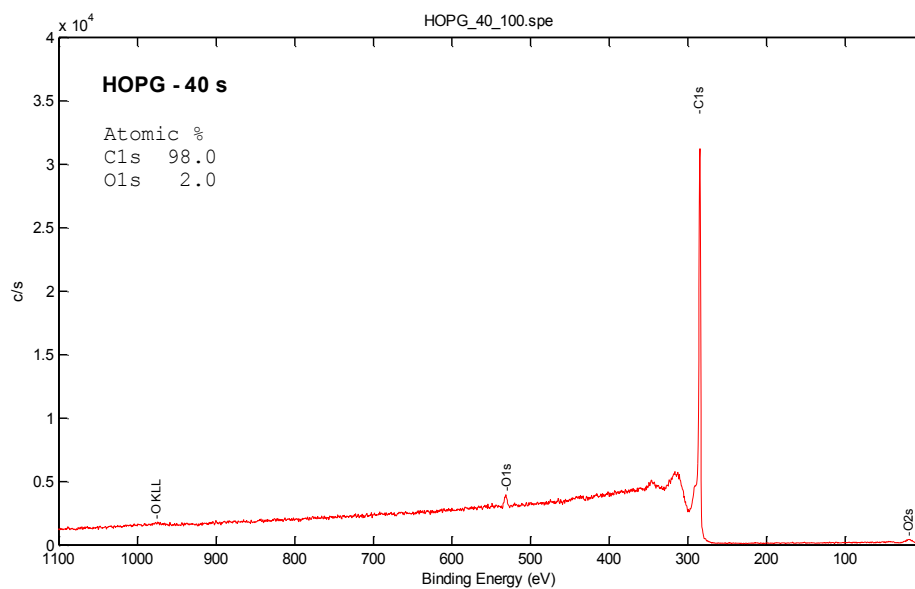
HOPG_15s_100.spe: HOPG obdelan 15s v plazmi
 2011 Nov 21 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV
 4.8769e+004 max
 Company Name
 9.17 min
 Sur1/Full/1 (SG5 Shift)



Slika 4: Primer XPS spektra vzorca HOPG obdelanega 15 s v kisikovi plazmi.

HOPG_40_100.spe: HOPG obdelan 40 s v plazni
2011 Nov 21 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV
Sur1/Full/1 (SG5 Shift)

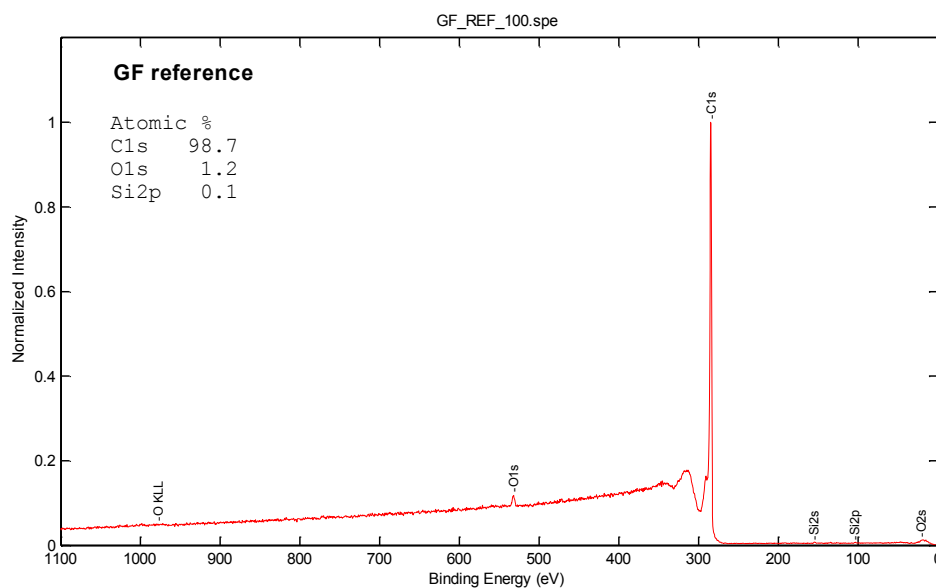
3.1216e+004 max
9.17 min
Company Name



Slika 5: Primer XPS spektra vzorca HOPG obdelanega 40 s v kisikovi plazmi.

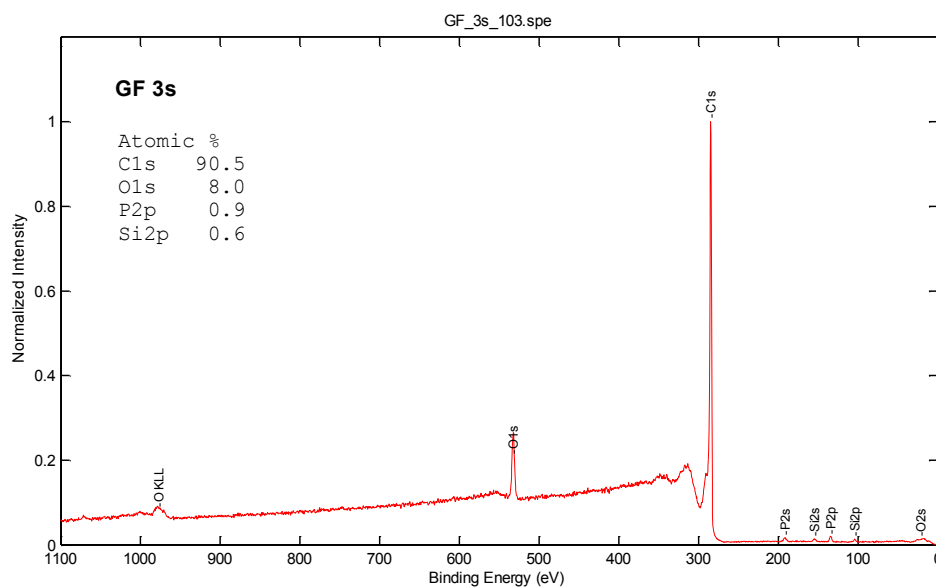
Priloga 9: Primeri XPS spektrov za grafitno folijo.

GF_REF_100.spe: reference	Company Name
2011 Nov 29 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV	1.0000e+000 max
Sur1/Full/1 (SG5)	9.17 min



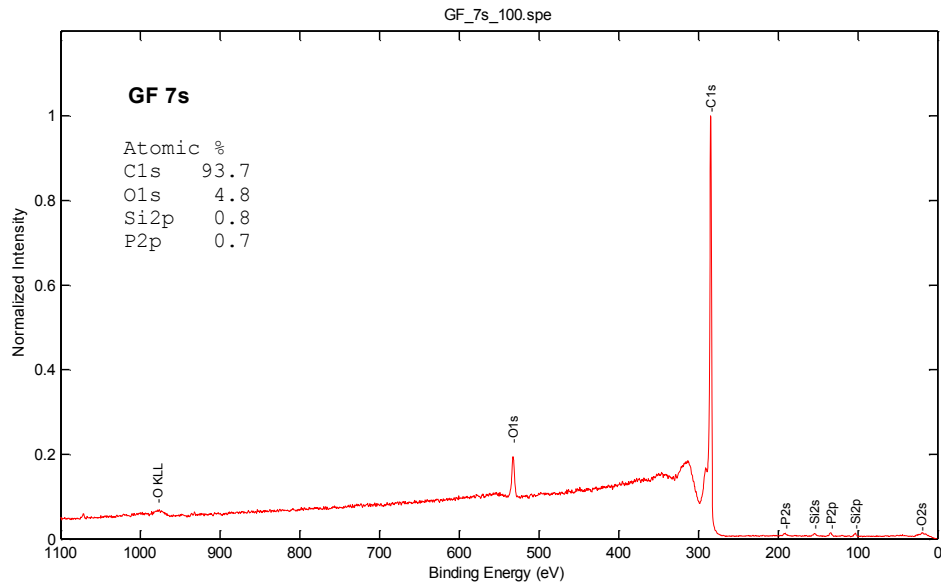
Slika 1: Primer preglednega XPS spektra neobdelanega vzorca grafitne folije.

GF_3s_103.spe: 3s	Company Name
2011 Nov 29 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV	1.0000e+000 max
Sur1/Full/1 (SG5)	9.17 min



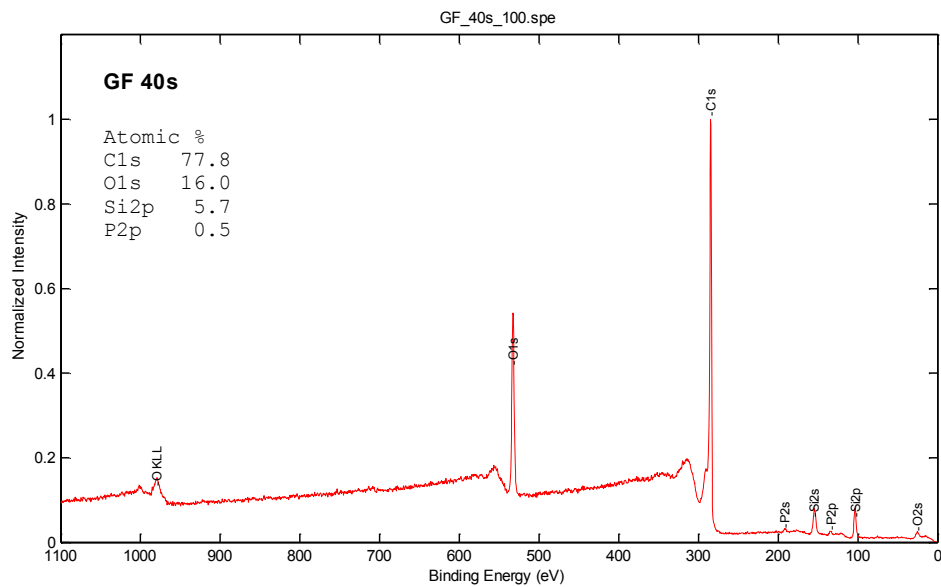
Slika 2: Primer XPS spektra vzorca grafitne folije obdelanega 3 s v kisikovi plazmi.

GF_7s_100.spe: 7s	Company Name
2011 Nov 29 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV	1.0000e+000 max
Sur1/Full/1 (SG5)	9.17 min



Slika 3: Primer XPS spektra vzorca grafitne folije obdelanega 7 s v kisikovi plazmi.

GF_40s_100.spe: 40s	Company Name
2011 Nov 29 Al mono 250.0 W 0.0 45.0° 187.85 eV	1.0000e+000 max
Sur1/Full/1 (SG5)	9.17 min



Slika 4: Primer XPS spektra vzorca grafitne folije obdelanega 40 s v kisikovi plazmi.

Priloga 10: Moja objavljena literatura

- [1] Petkovsek, Z.; Elersic, K.; Gubina, M.; Zgur-Bertok, D.; Starcic Erjavec, M. Virulence Potential of *Escherichia coli* Isolates from Skin and Soft Tissue Infections. *Journal of Clinical Microbiology* **47**, 1811–1817 (2009).
- [2] Vesel, A.; Elersic, K.; Junkar, I.; Malic, B. Modification of a Polyethylene Naphthalate Polymer Using an Oxygen Plasma Treatment. *Materiali in Tehnologije* **43**, 323–326 (2009).
- [3] Das Arulsamy, A.; Elersic, K.; Modic, M.; Cvelbar, U.; Mozetic, M. Reversible Carrier-Type Transitions in Gas-Sensing Oxides and Nanostructures. *Chemphyschem* **11**, 3704–3712 (2010).
- [4] Elersic, K.; Junkar, I.; Spes, A.; Hauptman, N.; Klanjsek-Gunde, M.; Vesel, A. Degradation of Bacteria *Escherichia coli* by Treatment with Ar Ion Beam and Neutral Oxygen Atoms. *Materiali in Tehnologije* **44**, 153–156 (2010).
- [5] Eleršič, K.; Kovač, J.; Modic, M.; Mozetič, M. ARXPS-analiza bakterij *Escherichia coli*, obdelanih v kisikovi plazmi = ARXPS analysis of bacteria *Escherichia coli* treated with reactive oxygen plasma. *Vakuumist* **30**, 4–7 (2010).
- [6] Elersic, K.; Junkar, I.; Modic, M.; Zaplotnik, R.; Vesel, A.; Cvelbar, U. Modification of Surface Morphology of Graphite by Oxygen Plasma Treatment. *Materiali in Tehnologije* **45**, 233–239 (2011).
- [7] Elersic, K.; Junkar, I.; Spes, A.; Vujosevic, D.; Vratnica, Z.; Cvelbar, U. Etching of bacterial capsule and cell wall by oxygen plasma afterflow. *Ieee Transactions on Plasma Science* **11**, 2972–2973 (2011).
- [8] Elersic, K.; Picman, M.; Hauptman, N.; Cvelbar, U.; Mozetic, M. Interaction of oxygen species with graphene and pyrolytic-graphite surfaces. *Ieee Transactions on Plasma Science* **11**, 2812–2813 (2011).
- [9] Drenik, A.; Elersic, K.; Modic, M.; Panjan, P. Probability of Recombination and Oxidation of O Atoms on a-C:H Surface. *Materiali in Tehnologije* **45**, 281–285 (2011).
- [10] Das Arulsamy, A.; Kregar, Z.; Elersic, K.; Modic, M.; Subramani, U. S. Polarization induced water molecule dissociation below the first-order electronic-phase transition temperature. *Physical Chemistry Chemical Physics* **13**, 15175–15181 (2011).
- [11] Elersic, K.; Pavlic, J. I.; Igljic, A.; Vesel, A.; Mozetic, M. Electric-field controlled liposome formation with embedded superparamagnetic iron oxide nanoparticles. *Chem Phys Lipids* **165**, 22133728 (2011).
- [12] Eleršič, K.; Mozetič, M.; Vesel, A.; Pavlič, J. I.; Igljč, A.; Žnidaršič, A.; Košak, A. *Metoda za sintezo magnetnih liposomov v električnem polju*. (patent: SI 23095, Slovenija, 2009).

