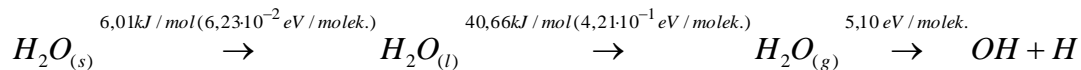


## Bitne osobine plazmenog stanja

Reč „plasma“ ( $\pi\lambda\acute{\alpha}\sigma\mu\alpha$ ) je grčkog porekla i označava tvorevinu, delo. Naučnik Irvin Langmir (Irving Langmuir), [1] je 1928. godine plazmom nazvao svetleći, visokojonizovani deo električnog pražnjenja. Plazma se često naziva i jonizovani gas [ona sadrži pored neutralnih čestica i jone (pozitivne i/ili negativne i elektrone)], mada materija u stanju plazme ima neka svojstva po kojima se bitno razlikuje od gasa. Plazma se naziva i četvrtim agregatnim stanjem a koje, u odnosu na ostala tri stanja materije, ima najveću energiju:



Na primeru molekula vode prikazali smo da je za prelaz iz čvrstog stanja u tečno, iz tečnog u gasno i dalje za procese dsocijacije, jonizacije itd. potrebna određena količina energije (iznad strelica napisane su standardne entalpije prelaza).

Podsetimo se da je promena entalpije [ $\Delta H=f(T)$ ] kao funkcija temperature, na granici faza (čvrsto-tečno stanje, tečno-gas) skokovita i izražava se vertikalnom linijom. Zagrevanje gasa uz pojavu disocijacije i jonizacije njegovih molekula dovodi do naglog skoka entalpija, ali prelaz nije vertikalalan.

Plazma, sadrži, za razliku od gasa i slobodne naelektrisanе čestice, elektrone, pozitivne i negativne jone i odlikuje je određeni stepen jonizovanosti (jonizacije)  $\alpha$ , koji se kreće u širokom rasponu od 1 (kod potpuno jonizovanih plazmi kakve su termonuklearne) do slabojonizovanih kod kojih je stepen jonizovanosti  $\alpha$  znatno manji od 1, npr.  $10^{-3}$ ,  $10^{-4}$  i sl.

Navešćemo sada najvažnije karakteristike plazme:

1. Bitni činiooci plazme su naelektrisanе čestice (**elektroni i joni, pozitivni i negativni**). Zato plazma predstavlja medijum kroz koji teče struja, uz postojanje lokalnih magnetnih polja i emisije elektromagnetnih talasa.
2. **Kvazineutralnost** (suma pozitivnog i negativnog naelektrisanja u elementu zapremine je nula) je važno svojstvo plazmi. Može se izračunati da bi višak jedne vrste naelektrisanja od 1% (na primer neka je gustina elektrona  $5\cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  a višak naelektrisanja  $\Delta n=5\cdot 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) doveo do nastanka električnog polja od  $10^{12} \text{ V/cm}$ , koje onda sprečava svako dalje razdvajanje naelektrisanja. Treba naglasiti da je polje od  $10^{12} \text{ V/cm}$  vrlo jako električno polje; mnogo slabija polja ( $1,4\cdot 10^4 \text{ V/cm}$ ) iniciraju npr. tinjajuće pražnjenje.
3. Plazma u sebi sadrži **povećanu količinu energije** (entalpije) što je posledica činjenice da plazma i nastaje tako što se npr. gasu doda energija (npr. zagrevanjem).
4. Plazmu karakteriše postojanje ravnotežnih (ne uvek u kompletnom obliku) ali svakako stacionarnih stanja u procesima jonizacije (stvaranja jona i elektrona) i rekombinacije (nastajanje neutralnih čestica iz naelektrisanih), disocijacije (i njima inverznim procesima) itd.
5. Raspodela čestica po brzinama i energijama prikazuje se i u plazmi funkcijama raspodele što daje mogućnost da se plazmi pridruži određena temperatura  $T$  (koja je, kad postoji

termodinamička ravnoteža), merilo srednje kinetičke energije čestica,  $\varepsilon = (3/2) kT$  ( $k$  je Bolcmanova konstanta).

Na osnovu ovih osobina plazme dolazi se i do osnova za postavljanje kriterijuma plazmenog stanja. Pri tome treba imati na umu da je:

- a. veličina plazme uslovljena srednjim slobodnim putem odnosno vremenima karakterističnih procesa.
- b. za plazmu je karakteristično i to da se ravnotežna ili stacionarna stanja uspostavljaju za kratko vreme (manje od  $\mu s$ ) putem **elastičnih i neelastičnih sudara**.

## Kriterijumi plazmenog stanja

### Debajevo ekraniranje i relaksacioni putevi

Naelektrisane čestice u plazmi stupaju u interakciju (ona je Kulonovog tipa) jedna sa drugom pojedinačno ali i putem tzv. usrednjenog polja svih ostalih naelektrisanih čestica. Sa druge strane potencijal pojedinačne čestice nije strogo Kulonovog tipa, dakle  $\sim 1/r$ ,  $r$  je rastojanje. Naime oko naelektrisane čestice određenog znaka (npr. elektrona) sakupljaju se suprotno naelektrisane čestice formirajući sferni oblak (Debajeva sfera) određenog poluprečnika  $D$ . Ove čestice zaklanjaju (ekraniraju) česticu menjajući joj potencijal do na vrednost  $\varphi \sim (1/r) e^{-r/D}$  ( $D$  je radijus Debajeve sfere, ili Debajev radijus). Iz ove relacije sledi da svako naelektrisanje interaguje kolektivno sa naelektrisanjima koja se nalaze unutar Debajeve sfere. Uticaj na naelektrisanja izvan Debajeve sfere je zanemarljiv. Debajev radijus je jednak:

$$D = \left( \frac{\varepsilon_0 k T}{n_e e^2} \right)^{1/2}$$

gde je  $\varepsilon_0$  dielektrična konstanta vakuuma,  $k$  je Bolcmanova konstanta,  $e$  je elementarno naelektrisanje,  $T$  je temperatura a  $n_e$  je gustina elektrona. Za jednu tipičnu plazmu temperature 10000 K i  $n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$  dobija se za  $D = 6,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ . U inerstelarnim plazmama Debajev radijus može iznositi nekoliko metara. Dimenzija plazme  $L$  mora da bude mnogo veća od Debajevog radijusa pa je **prvi kriterijum plazmenog stanja**  $L \gg D$ .

Tako nam sada izgleda da se plazma sastoji iz Debajevih sfera kao nekih posebnih celina. U skladu sa time se definiše „relaksacioni put“. To je srednji put koji elektron treba da pređe pa da mu se energija kroz uzajamno dejstvo sa mikropoljem promeni za  $kT$  (srednja termalna energija). Slično se definišu i relaksaciona vremena. Relaksaciono vreme je ono vreme koje je potrebno jednom sistemu da se posle nekog poremećaja vrati u stanje ravnoteže. Poremećaji su u plazmama izazvani sudarima različite vrste. Relaksaciona vremena su kratka naročito kada su u pitanju sudari između naelektrisanih čestica (elektron - elektron,  $\tau = 10^{-12} \text{ s}$ ) dok su nešto duža kod sudara elektron- neutrali,  $\tau = 4,1 \cdot 10^{-5} \text{ s}$ .

### Plazmene oscilacije

Plazme su generalno **izvori energije, različitih vrsta čestica ali i zračenja**. Plazma emituje i posebnu vrstu “sopstvenih” elektromagnetnih talasa niskih frekvencija (iz domena

radio talasa,  $10^5$  Hz pa do visokofrekventnog zračenja.  $10^{11}$  Hz). Nastajanje plazmenih oscilacija koje se vezuju za Langmirove oscilacije elektrona povezano je sa očuvanjem kvazineutralnosti u plazmi. Svako slučajno pomeranje elektrona u odnosu na težu (naelektrisanu česticu) dovodi do nastanka jakog električnog polja koje vraća elektron nazad. Elektron počinje da osciluje sa Langmirovom frekvencijom  $\omega_p$ :

$$\omega_p = \sqrt{\frac{n_e e^2}{m_e \epsilon_0}}$$

pri čemu je  $m_e$  masa elektrona. Ako pomnožimo Debajev radijus  $D$  i Langmirovu frekvenciju dobijamo :

$$\omega_p \times D = \sqrt{kT_e / m}$$

ili termalnu brzinu elektrona. Ovo je lako objasniti. Vreme plazmenog odgovora na izvedeni poremećaj ( $1/\omega_p$ ) odgovara vremenu koje je potrebno elektronu koji ima termalnu energiju da pređe put  $D$  i tako ekranira poremećaj koji se dogodio.

## Parametri plazme

Plazmu možemo kvantitativno okarakterisati pomoću niza parametara. Plazmeni parametri su:

**temperatura** (cele plazme) ili samo pojedinačnih (tipova) čestica;

**koncentracija elektrona (odnosno stepen jonizacije); Debajev radijus**, relaksacioni putevi, **plazmena** frekvencija.

Spoljašnji parametri su u vezi sa karakteristikama izvora napajanja kojim se inicira plazma. Tu su **jačina struje, napon pražnjenja, električna provodljivost**. Parametri plazme su i **toplotna provodljivost i viskoznost**. Oni su tesno u vezi sa **sastavom plazme**.

Stanje plazme u datoj tački prostora u trenutku vremena okarakterisano je koncentracijama čestica (elektrona, jona, atoma, molekula i radikala) i funkcijama koje pokazuju raspodelu čestica po brzinama i po energijama. Kada je plazma u termodinamičkoj ravnoteži (koja može biti kompletna ili lokalna), njeno stanje se može opisati makroskopskim parametrom **temperaturom  $T$**  i **sastavom** plazme koji je određen termodinamičkim konstantama. Ovakve plazme nazivaju se i *termalne* (ili *netermalne*). Ravnoteža može da bude i **parcijalna** i tada se (najčešće) elektronima pripisuje jedna temperatura (veća vrednost) a težim česticama druga. U slučaju neravnoteže, stanje plazme određuju spoljašnji parametri ali i unutrašnji kao što su konstante pojedinačnih reakcija.

## Elementarni procesi u plazmi

U plazmi se odvija veliki broj različitih **elementarnih procesa** – to su procesi **disocijacije** kao i njima inverzni procesi; **jonizacije** različitog tipa i inverzni procesi; **ekscitacije, zahvatanje elektrona** itd. Svi ovi procesi odvijaju se kroz elastične i neelastične sudare, karakteriše ih određena verovatnoća odnosno efikasni presek. U plazmi određenog tipa preovlađuju za nju karakteristični elementarni procesi koji dovode do uspostavljanja (dinamičke) ravnoteže odnosno stacionarnog stanja. U termalnim plazmama ili plazmama u

(lokalnoj) termodinamičkoj ravnoteži, uspostavlja se na temperaturi  $T$  stanje *dinamičke ravnoteže*, što znači da se održava **konstantnim** relativni odnos koncentracija atomskih, jonskih i molekulskih formi nastalih u u određenim hemijskim reakcijama i u procesima jonizacije odnosno rekombinacije.

Elementarni procesi mogu se klasifikovati na različite načine. **Prvi tip** elementarnih procesa predstavljaju procesi u kojima učestvuju neutralne čestice. U ovim procesima dolazi do disocijacije molekula, do pobuđivanja atoma i molekula ( $A^*$  je oznaka za atom  $A$  u pobuđenom stanju), javljaju se reakcije izmene ili asocijacije, npr.:



**Drugi tip** elementarnih procesa predstavljaju oni u kojima učestvuju elektroni ili joni. Ekscitacija i jonizacija atoma i molekula odvijaju se sada kroz sudare sa elektronima:



U termalnim plazmama preovlađuju procesi prvog tipa dok u netermalnim procesi drugog.

Termalna jonizacija nastaje kao rezultat termičkog kretanja molekula i atoma. Energija koja se sistemu dovodi manifestuje se kao kinetička energija prisutnih čestica. Već na temperaturi od 2000 K, kojoj odgovara srednja kinetička energija po čestici od 0,26 eV ( $\sim kT = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J/K} \cdot \text{molu} \cdot 2000 \text{ K}$ ), nastaje i dovoljan broj čestica (atomi, molekuli) koje imaju i znatno veću energiju (što odgovara visokoenergetskom delu Maksvelove raspodele čestica po brzinama, odnosno energijama). Ako je ta energija veća od energije jonizacije prisutnih čestica, one će se tada i jonizovati kroz. npr. procese **prvog tipa**. Nastali elektroni, dodatno ubrzavani električnim poljem, mogu takođe da vrše dalju jonizaciju. Paralelno sa procesima jonizacije dešava se, sa određenom verovatnoćom, i proces rekombinacije, U termalnim plazmama uspostavlja se stanje ravnoteže između procesa jonizacije i rekombinacije, pa se Saha-Egert jednačinom definiše stepen jonizacije  $\alpha$ :

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha^2} p = \left( \frac{2\pi m_e}{h^2} \right)^{3/2} (kT)^{5/2} \exp \frac{-E_i}{kT}$$

$m_e$  je masa elektrona,  $h$  i  $k$  su Plankova i Bolcmanova konstanta, respektivno;  $p$  je pritisak,  $T$  temperatura a  $E_i$  je energija jonizacije prisutnih atoma ili molekula. Saha jednačina je analogna dobro poznatom zakonu o dejstvu masa. U Tabeli 1 i u Tabeli 2, prikazujemo energije jonizacije nekih molekula i radikala, odnosno elektronske afinitete. Za formiranje pozitivnih jona kroz sudare elektrona i određenog atoma ili molekula, potrebni su elektroni velikih energije (jer su i energije jonizacije velike, videti Tabelu 1). Suprotno ovome za građenje negativnih jona pogodniji su elektroni manjih energija (do nekoliko elektron volti). Pozitivne vrednosti elektronskog afiniteta znače da je zahvat elektrona npr. atomom F (fluora) egzotermna reakcija (oslobadja se energija od 3,4 eV), Tabela 2.

Tabela 1. Energije jonizacije nekih atoma, molekula i radikala

$e^- + N_2 = N_2^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=15,6 \text{ eV}$ ;	$e^- + O_2 = O_2^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=12,2 \text{ eV}$ .
$e^- + H_2 = H_2^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=15,4 \text{ eV}$ ;	$e^- + H = H^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=13,6 \text{ eV}$
$e^- + He = He^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=24,6 \text{ eV}$ ;	$e^- + Ar = Ar^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=15,8 \text{ eV}$
$e^- + N = N^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=14,5 \text{ eV}$ ;	$e^- + O = O^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=15,5 \text{ eV}$
$e^- + SF_6 = SF_6^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=16,2 \text{ eV}$ ;	$e^- + CCl_4 = CCl_4^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=15,6 \text{ eV}$
$e^- + K = K^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=4,3 \text{ eV}$ ;	$e^- + Ca = Ca^+ + e^- + e^-$ ,	$E_i=6,1 \text{ eV}$

Tabela 2. Elektronski afiniteti nekih atoma ( $EA$ ), molekula i radikala

$H^- = H + e^-$ ,	$EA = 0,75 \text{ eV}$ ;	$O^- = O + e^-$ ,	$EA = 1,5 \text{ eV}$
$S^- = S + e^-$ ,	$EA = 2,1 \text{ eV}$ ;	$F^- = F + e^-$ ,	$EA = 3,4 \text{ eV}$
$Cl^- = Cl + e^-$ ,	$EA = 3,6 \text{ eV}$ ;	$O_2^- = O_2 + e^-$ ,	$EA = 0,44 \text{ eV}$
$O_3^- = O_3 + e^-$ ,	$EA = 2,0 \text{ eV}$ ;	$HO_2^- = HO_2 + e^-$ ,	$EA = 3,0 \text{ eV}$
$F_2^- = F_2 + e^-$ ,	$EA = 3,1 \text{ eV}$ ;	$SF_5^- = SF_5 + e^-$ ,	$EA = 3,2 \text{ eV}$
$Ca^- = Ca + e^-$ ;	$EA = -1,9 \text{ eV}$ ;	$He^- = He + e^-$ ,	$EA = -0,22 \text{ eV}$

Mehanizmi formiranja negativnih jona su sledeći:

a) Radijativni zahvat :  $e^- + A = A^- + h\nu$ .

b) Disocijativni zahvat :  $AB + e^- \Rightarrow (AB)^- \Rightarrow A + B^-$

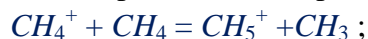
Ovaj zahvat se tretira kao rezonantni. Zahvatanjem elektrona molekul prelazi u neko od pobuđenih stanja molekulskog jona koji posle disosuje. Po pravilu disocijativni zahvat je endotermni proces pošto je elektronski afinitet atoma ili atomske grupe niži od energije karakteristične hemijske veze.

c) Formiranje parova je sledeći mehanizam građenja negativnih jona:  $AB + e^- = A^+ + B^- + e^-$   
Prag ove reakcije je visok pošto formiranje pozitivnih jona zahteva znatnu energiju.

d) zahvat sudarom tri tela:  $A+B + e^- = A + B^-$

Ovaj zahvat je moguć u plazmama na visokim pritiscima.

Važan tip elementarnih procesa su jon–molekulske reakcije kao:



ove reakcije se de odvijaju pod uticajem jonizujućeg zračenja.

Važna vrsta elementarnih procesa su i reakcije na graničnim površinama. U ovim reakcijama učestvuju pored elektrona i pobuđene vrste, dugoživeći radikali. Višak energije prenosi se na samu graničnu površinu kao na treće telo. Ovi procesi su tipični za **plazma-katalizu**.

## Plazma kao vid električnog pražnjenja kroz gasove

Plazma se u laboratorijskim uslovima može formirati kada se uspostavi električno pražnjenje u gasu. Električno pražnjenje predstavlja u suštini protok struje kroz gas. Za protok struje neophodno je postojanje naelektrisanih čestica koje bi se usmereno kretale u priključenom električnom polju. Gas je normalno izolator i ne provodi struju. Kada se u jednu cev sa nekim gasom (pod niskim pritiskom) unesu elektrode a između njih uspostavi napon, struja će kroz gas poteći samo onda ako u gasu postoje joni (primarni joni). Vrlo malu količinu jona stvara kosmičko zračenje (oko 20 jona na  $\text{cm}^3$ ) ili radioaktivni izotopi – npr. mala količina (radioaktivnog) izotopa  $\text{K}^{40}$  koga ima u staklu od koga je napravljena cev za pražnjenje. I ta mala količina prisutnih jona bila bi, pri priključenom naponu, dovoljna za nastajanje (male) struje. Takva struja mogla bi da se održava i posredstvom spolja unesenih jona i takvo pražnjenje se naziva nesamostalno. Samostalno pražnjenje je ono koje traje nezavisno od postojanja spoljašnjeg izvora jona. Samostalnost pražnjenja ostvaruje se multipliciranjem postojećeg broja tzv. primarnih elektrona (čime se nadoknađuju gubici naelektrisanih čestica rekombinacijom ili procesima na elektrodama). Naime, sa porastom napona uvećava se energija elektrona i jona (ako je naelektrisanje čestice  $e$  a napon između elektroda  $U$ , tada takva naelektrisana čestica na putu na kome vlada napon  $U$  stiče kinetičku energiju  $T=eU$ ) pa se broj jona i elektrona umnožava jer **primarni** elektroni postaju sposobni da i sami vrše jonizaciju prisutnih molekula gasa; novi (**sekundarni**) elektroni nastaju takođe i udarom pozitivnih jona o katodu. Za kratko vreme se na ovaj način stvara lavina elektrona i struja naglo raste. Preduslov za ovakav proces je da proces nastajanja jona (i elektrona) preovlađuje nad procesom rekombinacije. U slučaju nastanka lavine elektrona struja  $I$  raste po eksponencijalnom zakonu :

$$I=I_0 \exp(\alpha_T d)$$

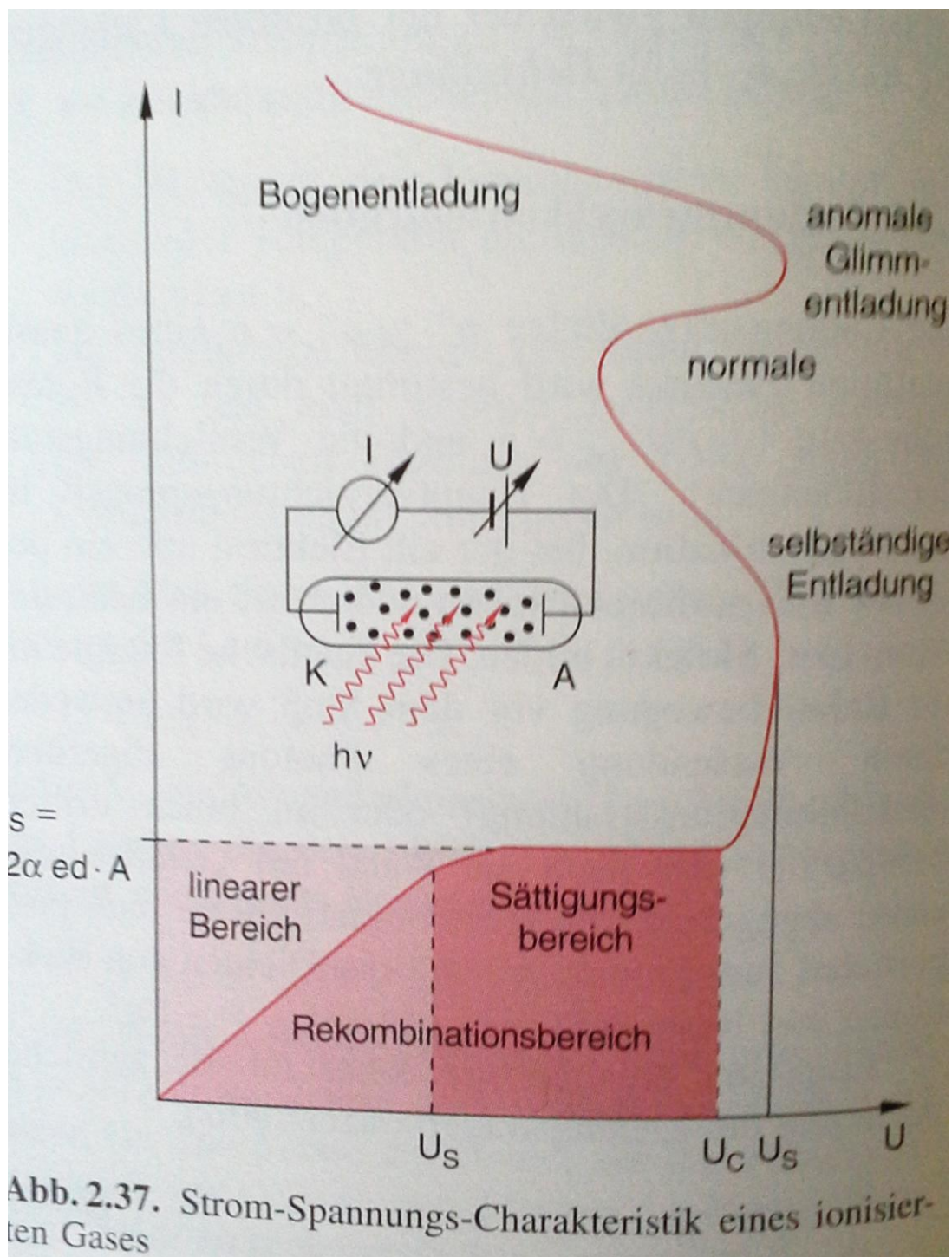
gde je  $d$  razmak između elektroda a  $\alpha_T$  je prvi Taunsendov koeficijent koji označava broj jonskih parova koje obrazuje jedan elektron prošavši kroz gas put jedinične dužine na putu do anode. Taunsendov koeficijent  $\alpha_T$  zavisi od jačine električnog polja  $E$ , pritiska gasa  $p$  i od prirode gasa i proporcionalan je sa  $\sim E/p$ . Dalje nastajanje jona i elektrona se odvija i u procesima u kojima učestvuju pobuđeni molekuli, fotoni kao i pozitivni joni koji mogu da izbiju elektrone sa površine cevi za pražnjenje ili katode, kako je već pomenuto. Definisaćemo multiplikacioni faktor  $m$ :

$$m = \frac{\exp(\alpha_T d)}{1 - \gamma [\exp(\alpha_T d) - 1]}$$

$\gamma$  je treći Taunsendov koeficijent koji daje prosečan broj elektrona koje sa katode izbijaju pozitivni joni. Da bi došlo do proboja u gasu ili električnog pražnjenja broj  $m$  treba da bude vrlo veliki – a to praktično znači da je  $1 - \gamma (e^{\alpha_T d} - 1) = 0$  (ovo je tzv. Taunsendov kriterijum). Napon paljenja (ili proboja),  $U_z$  zavisi (slično kao Taunsendov koeficijent) od prirode gasa, elektrodnog rastojanja  $d$ , pritiska gasa  $p$  i to kao i proizvoda  $dp$  (Paschen-ov zakon).

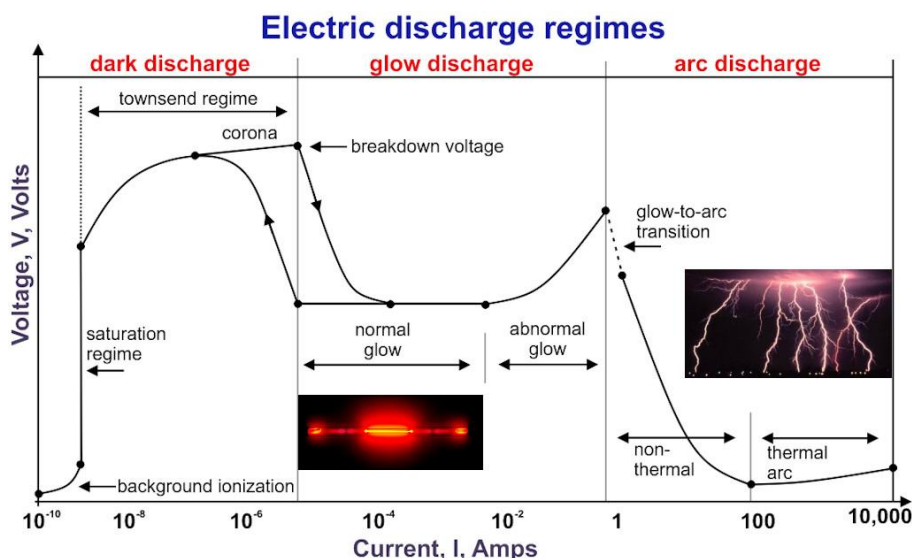
Na Slici 1. prikazana je zavisnost napona od struje za različite tipove električnih pražnjenja.





Slika 1. Zavisnost struje od napona [6]

``Obrnuti`` dijagram, tj zavisnost napona od struje, prikazujemo na Slici 2.

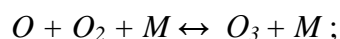


Slika 2. Zavisnost napona od struje [7]

## Tipovi električnih pražnjenja

Električna pražnjenja se mogu klasifikovati na različite načine. Na osnovu volt-amperne karakteristike, Slika 2., uočili bismo postojanje četiri glavna tipa pražnjenja: Taunsendovo, korona, tinjajuće i lučna pražnjenja. Taunsendovo pražnjenje se odlikuje niskim strujama ( $10^{-14}$  do  $10^{-5}$  A) i visokim naponom (nekoliko stotina volti).

**Korona** je svetlucavo pražnjenje koje se javlja u blizini zašiljenih predmeta, žica, obično na atmosferskom pritisku i pri visokim naponima (npr 30 kV). Struja je mala i zavisi od primenjenog napona, razmaka između elektroda i oblika elektroda, vrste i pritiska gasa. I snaga je mala (0,2 W po centimetru pražnjenja). Koronasto pražnjenje je interesantan oblik pražnjenja za hemiju plazme (u ovakvom pražnjenju se bez zagrevanja formira veliki broj atoma i radikala) ali ono ima malu snagu što se donekle može popraviti povećanjem napona i struje. Samo donekle, jer sa povećanjem napona i električnog polja koronasto pražnjenje prelazi u varnično pražnjenje. Povećanje napona i snage jedne korone a bez pojave varnice moguće je korišćenjem pulsirajućeg-periodičnog (naizmjeničnog) napona. Frekvencije napona variraju od  $10^3$ - $10^7$  Hz. Korona predstavlja tip termodinamički neravnotežne plazme. Aktiviranje molekula, disocijacija, pobuđivanje vrši se sudarima sa elektronima. Najpoznatiji vid korišćenja korone je dobijanje ozona i predstavlja jedan od prvih procesa sinteze u plazmenom reaktoru. Reakcija nastajanja ozona ( $O_3$ ) iz kiseonika  $O_2$  je endotermna reakcija ( $3 O_2 \leftrightarrow 2 O_3$ ) – entalpija stvaranja ozona je 288 kJ/mol. Molekuli ozona nastaju u interakciji atoma kiseonika, molekula kiseonika i trećeg tela (M) :



Atomi kiseonika nastaju u reakciji:  $e^- + O_2 \rightarrow O + O + e^-$ . U ozonizatoru, kao početna supstanca, mogu se koristiti kiseonik ( $O_2$ ) ali i vazduh ili smeša  $CO/N_2$ . Na sobnoj



temperaturi dobija se stacionarna količina ozona u iznosu 10,5% a hlađenjem reakcione smeše se ovaj procenat povećava čak do 99,8% (reaktor postavljen u tečni azot).

### Tinjajuće (tinjavo) pražnjenje

Tinjajuće pražnjenje je verovatno najpoznatiji oblik pražnjenja. Uspostavlja se u cevima za pražnjenje kroz gas na niskom pritisku (oko 13 Pa), pri naponu između elektroda od par stotina volti. Naziv „tinjavo“ dobilo je po svetlećoj zoni koja se stvara blizu katode a od nje je odvojena tamnim prostorom. Cev emituje svetlost skoro celom dužinom – postoje, međutim, kod katode, i tri tamne oblasti: Astonov ili prvi katodni tamni prostor (bliže katodi), drugi katodni tamni sloj koji se i naziva Kruksov (Crookes) ili Hitorfov (Hittorf) i Faradejev (Faraday) tamni prostor koji se oslanja na pozitivni stub (to je najduži prostor u cevi). Prema anodi su anodni tamni prostor i anodno svetljenje. Dakle zone tinjavog pražnjenja su (videti Sliku):

1. prvi katodni tamni prostor ili Astonov tamni prostor
2. uzani katodni svetleći sloj
3. drugi katodni tamni sloj (Kruksov ili Hitorfov)
4. širi svetleći sloj ili negativno svetlo
5. širi tamni sloj ili Faradejev tamni prostor
6. pozitivni stub (dugačak svetleći stub)
7. anodni tamni prostor
8. anodno svetljenje

Širina pomenutih slojeva tinjavog pražnjenja unutar cevi menja se sa promenom pritiska gasa u cevi kao i sa promenom rastojanja između katode i anode. Sa smanjenjem pritiska gasa šire se i sloj negativnog svetljenja i Faradejev tamni prostor na račun pozitivnog stuba. Pozitivni stub se takođe skraćuje i kada se skraćuje razmak između elektroda.

Za održavanje samoga pražnjenja vrlo je bitan katodni sloj i njegov pad potencijala  $V_c$ . Veza između katodnog pada potencijala, njemu odgovarajućeg električnog polja  $E_c$  i gustine struje  $j$ , može se izraziti pomoću sledećih bezdimenzionih formula:

$$\tilde{V} = \frac{\tilde{d}}{1 + \ln \tilde{d}}; \quad \tilde{E} = \frac{1}{1 + \ln \tilde{d}}; \quad \tilde{j} = \frac{1}{\tilde{d}(1 + \ln \tilde{d})^2}$$

$d$  je debljina katodnog sloja a veličine sa talasićem iznad, su bezdimenzione.

**Astonov ili prvi katodni tamni prostor** ne sadrži ekscitovane molecule ili atome (zato je taman jer nema emisije svetlosti). U njemu su međutim elektroni već dovoljno ubrzani da mogu da jonizuju molekule gasa ili da izazovu disocijaciju molekula. Nastale pozitivne jone, privlači katoda, pa se pod dejstvom udara ovih jona o katodu, sa nje emituju novi elektroni. Tako se u ovoj oblasti, i na ovaj način, vrši umnožavanje elektrona. Uzani svetleći sloj naslanja se Astonov tamni prostor sa jedne strane i na **Kruksov tamni prostor** s druge, zatim sledi nešto šira svetla oblast koja se zove **Negativno svetljenje** pa **Faradejev tamni prostor**, koji svi zajedno čine deo katodne oblasti. Većina elektrona u ovim zonama (negativno svetljenje i Faradejev tamni prostor) ima prilično veliku srednju energiju a jedan vrlo mali broj elektrona ima čak i veliku (i pored toga što je električno polje u ovim zonama malo). Ovi visoko-energetski elektroni se formiraju u blizini katode i prelaze katodnu oblast trpeći mali broj neelastičnih sudara. Oni su sposobni za dalju jonizaciju i doprinose nastajanju novih elektrona pa je gustina elektrona u zoni negativnog svetljenja velika. Sporiji elektroni imaju

dovoljno energije da eksituju molekule i atome i otuda negativno svetljenje. Poredak spektralnih linija koje nastaju deekscitacijom pobuđenih atoma, nije slučajan. Na početku zone Negativnog svetljenja su linije visokog potencijala ekscitacije a na kraju zone, nižeg. U oblasti Faradejevog tamnog prostora električno polje ponovo raste i elektroni se ubrzavaju.

U pozitivnom stubu jačina električnog polja i gustina elektrona su konstantni a ukupna gustina naelektrisanja je nula pa je pozitivni stub po definiciji u stanju plazme. Pozitivni stub je prilično dug i homogen i sa stanovišta hemije plazme je najinteresantniji deo tinjavog pražnjenja. Stanje i parametri pozitivnog stuba su nezavisni od fenomena u katodnoj i anodnoj oblasti. Stanje plazme pozitivnog stuba je određeno lokalnim procesima formiranja i gubitka (rekombinacije) naelektrisanih čestica, i veličinom električne struje koja se kontroliše spoljnim otporom i elektromotornom silom. Gubitak naelektrisanih čestica prouzrokovao procesima rekombinacije u plazmi i na površini cevi se uravnotežuje, u stacionarnom stanju, jonizacijom. Joni i elektroni nastaju jonizacijom dok se gubitak naelektrisanih čestica dešava kroz elektron-jon rekombinaciju, reakcijama zahvata elektrona od strane molekula i kroz difuziju jona do zidova cevi. U pozitivnom stubu postoje i pobuđeni atomi, i molekuli, koji zrače svetlost. Najstarija primena tinjavog pražnjenja je njegova primena kao izvora svetlosti.

Plazma tinjavog pražnjenja je neravnotežna ili plazma u parcijalnoj termodinamičkoj ravnoteži, što bi značilo da elektroni i teže čestice imaju različite temperature. Temperatura elektrona je oko 10000 K a temperatura neutralnih čestica svega (oko) 500 K. Gustina naelektrisanih čestica je niska oko  $10^{10}$  po  $\text{cm}^3$ . Pri pritisku od oko 133 Pa stepen jonizacije je  $10^{-6}$ .

Tinjava pražnjenja mogu da se uspostave i na atmosferskom pritisku kao i pomoću visoko-frekventnih generatora napona.

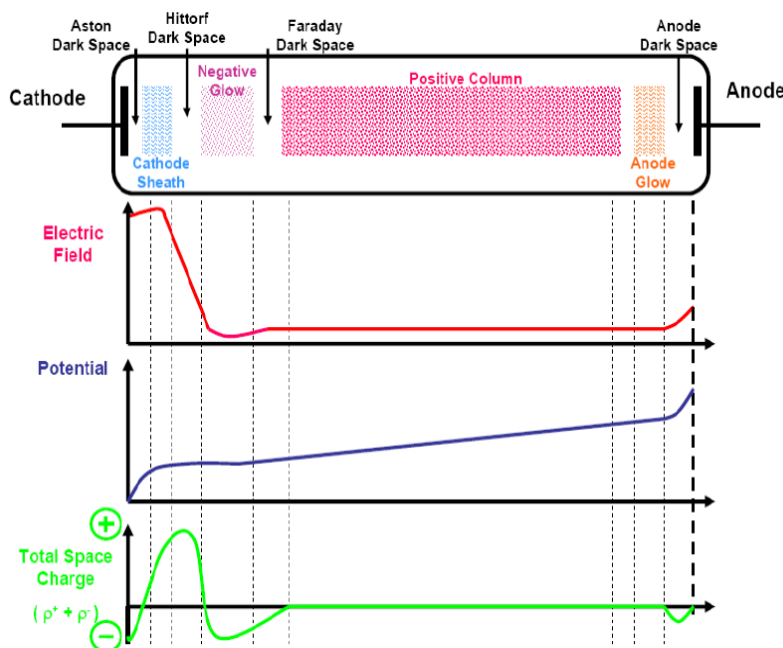
Primenjuju se u procesima u kojima je potrebno izvršiti fragmentaciju većih molekula, za formiranje radikala kao i u reakcijama izomerizacije, polimerizacije. Takođe i u eliminaciji nekih grupa kod organskih molekula i u sintezi „neobičnih molekula“ odnosno radikala.

Primeri sinteze „neobičnih molekula“ pomoću tinjavog pražnjenja:

Pražnjenje se odvija u prisustvu  $O_2$  i  $F_2$  a dobijaju se  $O_3F_2$ ,  $O_4F_2$ ,  $O_5F_2$ ,  $O_6F_2$ :

$S + SO_2$  dobija se  $SO$ ,  $S_2O$ ,  $S_2O_2$

$O_2 + H_2$  dobija se  $H_2O_2$ ,  $HO_2$ ,  $H_2O$



Slika3. Tinjavo pražnjenje [8]

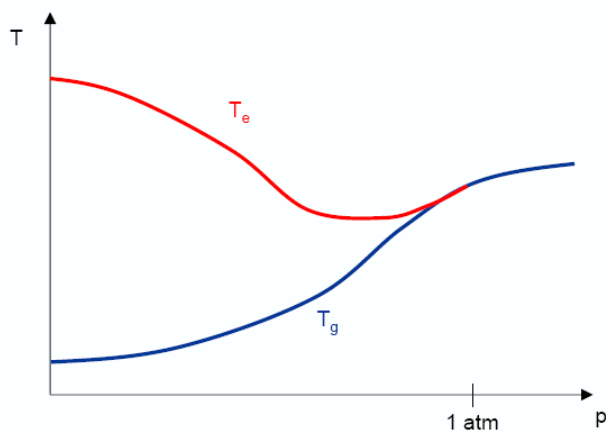
## Lučna pražnjenja

Kao što su tinjava pražnjenja po pravilu netermalna i neravnotežna, lučna su po pravilu termalna odnosno u (lokalnoj) termodinamičkoj ravnoteži. Lukovi su samostalna pražnjenja jednosmerne struje, imaju relativno mali katodni pad napona, oko 10 V, koji otprilike odgovara potencijalu jonizacije (nekih) atoma. Katoda luka emituje elektrone mehanizmima termoemisije i pod uticajem električnog polja, što obezbeđuje znatnu katodnu struju, čija je vrednost bliska vrednosti struje čitavog pražnjenja. Zbog postojanja katodne struje nije potreban visoki katodni pad potencijala koji bi obezbeđivao multiplikaciju elektrona (i jona) odnosno održanje pražnjenja. Lučne katode preuzimaju znatnu količinu tzv. Džulove toplote koju stvara struja pražnjenja i veoma se zagrevaju za razliku od katoda tinjavućeg pražnjenja koje su hladne. Visoka temperatura vodi, međutim, do isparavanja i erozije elektroda. Ovo je negativna osobina lučnog pražnjenja. Glavna zona pražnjenja u luku je pozitivni stub koji se nalazi između elektroda. Plazma pozitivnog stuba može biti u (lokalnoj) termodinamičkoj ravnoteži a može biti i neravnotežna, zavisno od pritiska. Lučne plazme na niskim pritiscima su neravnotežne. U Tabeli 3. su prikazani tipični parametri termalnih i netermalnih lukova.

Tabela 3. Parametri lučnih plazmi

Parametri	Termalna lučna plazma	Netermalna lučna plazma
Pritisak gasa:	$1,013 \cdot 10^4 - 1,013 \cdot 10^7$ Pa;	0,133 Pa - $1,33 \cdot 10^4$ Pa
Struja luka:	30 A – 30 kA;	1 – 30 A
Katodna gustina struje:	$10^4 - 10^7$ A/cm <sup>2</sup> ;	$10^2 - 10^4$ A/cm <sup>2</sup>
Napon:	10 – 100 V;	10 – 100 V
Snaga po dužini:	>1kW/cm;	<1kW/cm
Gustina elektrona:	$10^{15} - 10^{19}$ A/cm <sup>2</sup> ;	$10^{14} - 10^{15}$ A/cm <sup>2</sup>
Temperatura gasa	1 – 10 eV;	300-6000 K
Elektronska temperatura	1 – 10 eV;	0,2 – 2 eV

Kao što se vidi iz Tabele 3. lukovi koji rade pri većim pritiscima imaju i veće struje, veće gustine struje kao i energiju po jedinici dužine. Ovakvi lukovi se zovu lukovi visokog intenziteta.

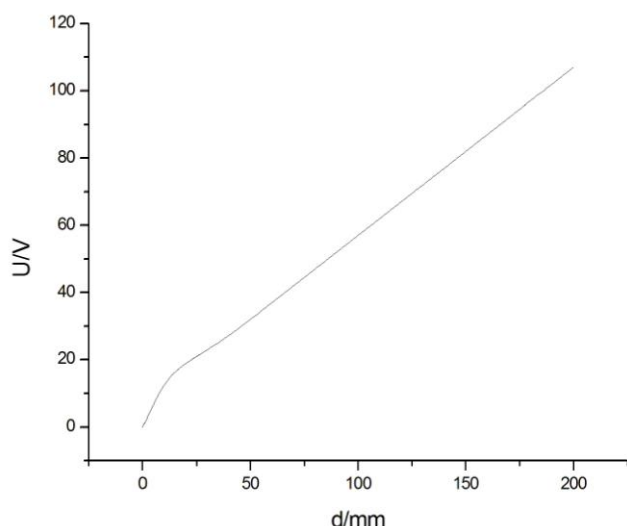


Slika 4. Zavisnost gasne i elektronske temperature od ukupnog pritiska plazme [5]

Na nižim pritiscima, temperatura elektrona ( $\varepsilon_e^{sr}=kT_e$ ) i temperatura koja odgovara težim česticama (atomima, molekulima, tzv. gasna temperatura,  $T_g$ ), se znatno razlikuju.  $T_e=T_g$  na  $p \geq 1$  atm.

Karakteristična za lukove je negativna voltamperska karakteristika videti i sl.1. I ova pojava je u vezi sa pojačanim oslobađanjem elektrona sa katode. Sa druge strane, postoji porast napona, pri konstantnoj struji, kada se razmak elektroda poveća. Linearni porast ukazuje na uniformnost lučnog stuba sa konstantnim longitudinalnim električnim poljem  $E$ . Električno polje je zavisno od struje luka kao i od prirode i pritiska gasa. Električno polje je relativno malog intenziteta a i konstantno je pa je i uzrok ostvarenja termodinamičke ravnoteže – i jednakosti gustine pozitivnih i negativnih jona. To pokazuje i da je u luku brzina kretanja nosioca naelektrisanja pod uticajem električnog polja (brzina drifta) mala, u poređenju sa termalnom brzinom (energijom) kretanja.

U lukovima na niskom pritisku, slično tinjajućem pražnjenju, ne postoji termodinamička ravnoteža ili je ona parcijalna. To znači da se temperature elektrona i težih čestica razlikuju. Naime, na niskim pritiscima energija se na teže čestice ne prenosi dovoljno efikasno; broj sudara između samih težih čestica nije veliki (zbog niskog pritiska) a sudari (elastični) sa elektronima, zbog velike razlike u masama, nisu efikasni. Sa druge strane elektroni između sebe efikasno izmenjuju energiju putem elastičnih sudara. Tako se dolazi do razlike u temperaturama između elektrona i težih čestica (atoma i molekula). Sa porastom pritiska ove razlike nestaju, sl.4. i nastaje stanje lokalne termodinamičke ravnoteže sa temperaturom od nekoliko hiljada stepeni (u Kelvinovoj skali) do desetak hiljada Kelvinovih stepeni. Najviša temperatura je u osi luka (luk može shvatiti i kao jedan cilindar, ona opada radijalno ka periferiji). Radijalni gradijent temperature zavisi od struje luka i pritiska gasa. Ovaj gradijent je očigledno povezan sa gustinom slobodnog naelektrisanja, frekvencijom sudara odnosno razmenom energije putem njih. Gustina naelektrisanih čestica u osi luka u rasponu je vrednosti od  $10^{12} - 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a stepen jonizacije je blizu 100%. Lučne plazme su visokoenergetske plazme i odlikuju se velikom entalpijom.



Slika 5. Zavisnost napona od rastojanja između katode i anode kod industrijskih lukova (jačina struje  $I=100$  A): Zhao Peng, Chin. Phys. B. 23 (2012) 064701.

## Klasifikacija lučnih pražnjenja

### *Lukovi sa vrućom termojonskom katodom*

U ovim lukovima, katoda ima temperaturu od 3000 K pa i više, obezbeđujući visoku struju termoemisijom elektrona sa katode. Luk je stacionaran i pražnjenje je ograničeno na širok katodni spot. Struja protiče kroz presek znatne širine pa njena gustina nije ekstremno velika – oko  $10^2 - 10^4 \text{ A/cm}^2$ . U takvim lukovima elektrode moraju biti od materijala visoke tačke topljenja (ugljenik, volfram, molibden, tantal i sl.).

### *Lukovi sa vrućim katodnim spotovima*

Kada su katode od materijala sa nižim tačkama topljenja, temperatura katode ne može da se održava neprekidno visokom. U takvim slučajevima struja se kreće u vidu vrelog spota po površini katode. Gustina struje u spotovima je ekstremno velika -  $10^4 - 10^7 \text{ A/cm}^2$ . Ovo dovodi do toga se katoda intenzivno greje i isparava na maloj površini dok je ostatak katode hladan. Katodni spotovi koriste se i kod lukova nižeg pritiska kao i kod onih sa elektrodama od materijala sa visokim tačkama topljenja.

### *Vakuumski lukovi*

To su lukovi niskog pritiska sa katodnim spotom. Atmosferu pražnjenja čini para elektrodnog materijala. Vakuumski lukovi rade u gustim metalnim parama.

### *Lukovi visokog pritiska*

Ovi lukovi rade obično na atmosferskom pritisku ali postoje i oni koji rade pri pritisku od 10 atm. Ovakve plazme su vrlo guste a veliki deo snage pražnjenja konvertuje se u zračenje.

### *Lukovi niskog pritiska*

To su lukovi koji rade u uslovima nižih pritisaka gasa ( $133 - 0,133 \text{ Pa}$ ) i predstavljaju, kao što je već rečeno neravnotežne plazme ili plazme u parcijalnoj termodinamičkoj ravnoteži. Step en jonizacije je u ovim lukovima znatno veći nego kod tinjajućeg pražnjenja jer su i struje mnogo veće.

Danas se koriste i različite konfiguracije lučnih pražnjenja. Najstarija varijanta je slobodno goreći linearni luk. Katoda je obično gornja elektroda a anoda donja. Postoje stabilisani lukovi: zidovima, posebnim tokom gasa ili vode. Postoje i magnetnim poljem stabilisani rotirajući lukovi. Posebnu vrstu lukova predstavlja plazmeni mlaz (plasma jet). Plazmeni mlaz predstavlja visokostrujni luk koji kroz (konusni) otvor na anodi izleće u slobodan prostor ogromnom brzinom (reda veličine brzine zvuka). Ova brzina je posledica povećanog pritiska gasa odnosno velike kinetičke energije odnosno temperature čestica plazme. Ovi plazmeni mlazevi imaju danas veliku pimen u plazma sprej tehnikama i koriste se za napa ravanje površina (npr. karbidima i nitridima bora, silicijuma itd koji se i formiraju pomoću plazme).



### Plazme formirane viskofrekventnim elektromagnetnim poljima: radiofrekventna, mikrotalasna i optička pražnjenja

Sve plazme nastale pod uticajem viskofrekventnih polja mogu se podeliti na dve velike grupe: termalne ili kvazitermalne plazme i neravnotežne plazme. Fizička svojstva svih termalnih plazmi nastalih posredstvom viskofrekventnih polja, vrlo su slična iako su različite tehnike, pri raznim frekvencijama, korišćene za stvaranje plazme.

Konvencionalni lukovi su vezani za jednosmerne izvore napajanja, pražnjenje se uspostavlja između elektroda a cena po Watu snage je relativno niska 0,1-0,5 \$. Visokofrekventni izvori mogu da generišu plazmu tipa lučne, na visokim pritiscima i velike snage uz to i bez elektroda, što je velika prednost, jer se time izbegava zaprljanje plazme materijalom elektroda. Jedini nedostatak ovih tehnika jeste da su dosta skupe (1-5 \$/W).

#### *Generisanje plazme induktivno-spregnutim radiofrekventnim (RF) poljem*

Princip nastajanja plazme je sledeći. Visokofrekventna električna struja prolazi kroz kalem solenoida u kome se indukuje magnetno polje duž ose cevi za pražnjenje. Kao posledica se javlja visokofrekventno (vrtložno) električno polje koncentrično sa navojcima kalema koje je sposobno da ostvari proboj u gasu i uspostavi samoodrživo pražnjenje. Električne struje su u ovom pražnjenju takođe koncentrične sa navojima kalema pa je pražnjenje bezelektrodno. Nastala na ovaj način (induktivno-spregnuta) plazma može da se formira na atmosferskom kao i na višim pritiscima.

Magnetno polje u induktivno-kuplovanoj (spregnutoj) plazmi je određeno strujom solenoida; električno polje je, shodno Maksvelovim jednačinama, proporcionalno frekvenciji elektromagnetnog polja. Kao rezultat toga, frekvencija elektromagnetnog polja dovoljna da se održi plazma, treba da bude od oko 0,1 – 100 MHz. U praksi se cev za pražnjenje unosi u prostor solenoida

Interesantno je napomenuti, da snažni RF generatori mogu da stvaraju šum i da interferišu sa radio komunikacionim sistemima. Da bi se to izbeglo određene su frekvencije RF generatora plazme. Najviše se koristi frekvencija od 13,6 MHz (koja idgovara talasima dužine od 22 m).

#### *Mikrotalasno pražnjenje*

Za generisanje pražnjenja koriste se mikrotalasni generatori (magnetroni) koji rade u opsegu frekvencija od  $10^9 - 10^{12}$  Hz. Mikrotalasni izvor se postavlja tako da omogući prolaz talasa kroz cev za pražnjenje. Pri određenoj frekvenciji uspostavlja se optimalan prenos energije i jačine električnog polja i nastaje pražnjenje u cevi.

### LITERATURA

1. Irving Langmuir, Proc. Nat. Acad. Sci. 14 (1928) 627.
2. Helmut Drost, *Plasmachemie*, Akademie Verlag Berlin, 1978.
3. Božidar Milić, *Osnove fizike gasne plazme*, Građevinska knjiga, Beograd 1989.
4. Alexander Fridman, Lawrence A. Kennedy, *Plasma Physics and Engineering*, Taylor&Trancis, 2004.
5. Alexander Fridman, *Plasma Chemistry*, Cambridge University Press, 2008.
6. Wolfgang Demtröder, *Experimentalphysik*, Band 2 und 3, Springer, 1999.
7. [www.plasma-universe/electric\\_glow\\_discharge](http://www.plasma-universe/electric_glow_discharge)
8. L.B.Loeb, Fundamental processes in electrical discharges in gases, New Yor, John Willey, Fig. 265, p 566 (1939)

