MASARYKOVA UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta
Ústav fyzikální elektroniky

Bakalářská práce

Brno 2020 Michal Fleischer

MASARYKOVA
UNIVERZITA
Přírodovědecká fakulta
Ústav fyzikální elektroniky

Úprava osiva pomocí plazmatu

Bakalářská práce

Michal Fleischer

Vedoucí práce: doc. Mgr. Pavel Slavíček, Ph.D. **Brno 2020**

Bibliografický záznam

Autor:	Michal Fleischer Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky
Název práce:	Název práce
Studijní program:	Aplikovaná fyzika
Studijní obor:	Nanotechnologie
Vedoucí práce:	doc. Mgr. Pavel Slavíček, Ph.D.
Akademický rok:	2019/2020
Počet stran:	x + 36
Klíčová slova:	Nízkoteplotná plazma; osivo; DCSBD; MSDBD; WCA; imbibícia; zmáčanlivosť; SEM

Bibliografický záznam

Autor:	Michal Fleischer Prírodovedecká fakulta, Masarykova univerzita Ústav fyzikální elektroniky
Názov práce:	Úprava osiva pomocí plazmatu
Študijný program:	Aplikovaná fyzika
Študijný odbor:	Nanotechnológie
Vedúci práce:	doc. Mgr. Pavel Slavíček, Ph.D.
Akademický rok:	2019/2020
Počet strán:	x + 36
Kľúčové slová:	Nízkoteplotná plazma; osivo; DCSBD; MSDBD; WCA; imbibícia; zmáčanlivosť; SEM

Bibliographic Entry

Author:	Michal Fleischer Faculty of Science, Masaryk University Department of Physical Electronics
Title of Thesis:	Plasma treatment of seed
Degree Programme:	Applied Physics
Field of Study:	Nanotechnology
Supervisor:	doc. Mgr. Pavel Slavíček, Ph.D.
Academic Year:	2019/2020
Number of Pages:	$x + 36$
Keywords:	non-thermal plasma; seeds; DCSBD; MSDBD; WCA; imbibition; water uptake; SEM

Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje zkoumání vybraných povrchových a fyzikálních vlastností na modelových semenech luštěnin a obilovin, které prošly plazmovou úpravou. Plazma byla generována pomocí difúzního koplanárního povrchového bariérového výboje a multidutinového povrchového dielektrického bariérového výboje, které prošli diagnostikou za cílem optimalizace procesu plazmové úpravy. Práce se soustředí především na změny ve vstřebávání vody, klíčivosti a v morfologií povrchu osiva. Změna smáčivosti destilované vody byla zkoumána bezprostředně po úpravě. Změny vstřebávání vody jsme pozorovali za pomoci měření hmotnostního přírůstku, metodou imbibice vody na opracovaných a referenčních vzorcích v časovém průběhu několika hodin. Morfologické změny povrchu byly zjištěny za využití skenovacího elektronového mikroskopu.

Abstrakt

Táto bakalárska práca sa venuje skúmaniu vybraných povrchových a fyzikálnych vlastností na modelových semenách strukovín a obilnín, ktoré prešli predsejbovou plazmovou úpravou. Plazma bola generovaná pomocou difúzneho koplanárneho povrchového barierového výboja a multidutinového povrchového dielektrického barierového výboja, ktoré prešli diagnostikou za cieľom optimalizácie procesu plazmovej úpravy. Práca sa sústredí najmä na zmeny v nasiakávaní vody, klíčivosti a v morfológií povrchu osiva. Zmena zmáčavosti destilovanej vody bola skúmaná bezprostredne po úprave. Zmeny v nasiakávaní vody sme pozorovali za pomoci merania hmotnostného prírastku, metódou imbibície vody na opracovaných a referenčných vzorkách v časovom priebehu niekoľkých hodín. Morfologické zmeny povrchu boli zistené za využitia skenovacieho elektrónového mikroskopu.

Abstract

In this thesis, we study the changes of surface and physical properties of chosen seeds which were exposed to plasma. Plasma was generated by Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge and Multi-hollow Surface Dielectric Barrier Discharge, which have undergone diagnostics in order to optimize the plasma treatment process. In this thesis, we mainly studied the changes in water uptake, germination and the surface morphology. We studied the changes of water absorbtion for distilled water immediately after the plasma treatment. For the changes in the water uptake, we measured the mass changes caused by the imbibition of water in seeds treated by plasma and reference samples in a span of several hours. The changes in the surface morphology were obsevered by the Scanning Electron Microscopy method.

MASARYKOVA UNIVERZITA
PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA
KOTLÁŘSKÁ 2, 611 37 BRNO
IČ: 00216224
DIČ: CZ00216224

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Akademický rok: 2019/2020

Ústav:	Přírodovědecká fakulta
Student:	Michal Fleischer
Program:	Aplikovaná fyzika
Obor:	Nanotechnologie - aplikovaná fyzika

Ředitel *ústavu* PřF MU Vám ve smyslu Studijního a zkušebního řádu MU určuje bakalářskou práci s názvem:

Název práce:	Úprava osiva pomocí plazmatu
Název práce anglicky:	Plasma treatment of seed
Jazyk závěrečné práce:	slovenština

Oficiální zadání:
Cílem práce je studovat změny povrchových vlastností vybraných druhů osiva po plazmové úpravě. Budou využity různé plazmové zdroje, které pracují při atmosférickém tlaku. Změna povrchových vlastností bude zkoumána pomocí vhodných diagnostických metod.

Vedoucí práce:	doc. Mgr. Pavel Slavíček, Ph.D.
Konzultant:	Mgr. Vlasta Štěpánová, Ph.D. Mgr. Jakub Kelar RNDr. Zlata Kelar Tučeková, PhD.
Datum zadání práce:	18. 10. 2018
V Brně dne:	9. 8. 2020

Poďakovanie

Na tomto mieste by som sa chcel úprimne poďakovať vedúcemu bakalárskej práce doc. Mgr.Pavlovi Slavíčkovi, Ph.D. predovšetkým za pomoc, čas a hlavne trpezlivosť, ktorú venoval mne a mojej práci. Zároveň by som sa rád poďakoval mojim konzultantom, RNDr.Zlate Kelar Tučekovej, PhD., Mgr. laste Štepánovej Ph.D. a Mgr.Jakubovi Kelarovi za ich pomoc pri meraní, čas, ktorý mi venovali a laboratórne prostredie, ktoré pre mňa vybudovali. Ďakujem svojim rodičom, ktorí ma podporovali a umožnili mi štúdium na Masárykovej univerzite. Štúdium nebolo vždy jednoduché a preto by som chcel vyzdvihnúť aj svojich kolegov a kolegyne, vďaka ktorým bolo moje štúdium zvládateľné a pomohli mi dostať sa práve do tohoto bodu.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem svoji bakalářskou práci vypracoval samostatně pod vedením vedoucího práce s využitím informačních zdrojů, které jsou v práci citovány.

Brno 17. Augusta 2020 . . . . . .

Michal Fleischer

Obsah

Úvod **1**

Kapitola 1. Teoretická časť **2**
1.1 Úprava osiva 2
1.1.1 Morenie 2
1.1.2 Ďaľšie metódy 3
1.2 Plazma 4
1.2.1 Definícia plazmatu 4
1.3 Výboje 5
1.3.1 Dielektrické bariérové výboje 6
1.4 Aplikovanie plazmy v priemysle 11
1.5 Metódy povrchovej analýzy 11
1.5.1 Meranie kontaktného uhla 12
1.5.2 Imbibícia 13
1.5.3 SEM analýza 13

Kapitola 2. Experimentálna časť **15**
2.1 Popis aparatúry 15
2.1.1 Meranie elektrických vlastností 16
2.1.2 DCSBD 17
2.1.3 MSDBD 20
2.2 Analytické metódy použité na osivo 22
2.2.1 SEM 22
2.2.2 Imbibícia 22
2.2.3 Pozorovanie zmáčavosti 23
2.2.4 Klíčivosť 23
2.3 Výsledky a diskusia 24
2.3.1 SEM analýza 24
2.3.2 Imbibícia semien 29
2.3.3 Klíčivosť 30

Závěr **32**

Seznam použité literatury **34**

Úvod

Táto bakalárska práca sa zaoberá hospodárskym využitím elektrických výbojov na predsejbovú úpravu osiva, konkrétne rôznych odrôd hrachu (lat. *Pisum sativum*) z čeľade bôbovitých a obilniny kukurice a pšenice z čeľade lipnicovité (lat. *Poaceae*). Obilniny tvoria hlavnú zložku ľudskej stravy. Ich využitie sa nájde v krmive pre zvieráta a zároveň sa využívajú v priemysle pri výrobe lepidiel, cukru, liehu a mnoho iných produktov. V našich klimatických podmienkach zaberajú obilniny značnú časť ornej pôdy.

Výskumu plazmy sa venuje veľká časť vedeckej obce na Ústave fyzikálnej elektroniky (ÚFE) Masarykovej univerzity v Brne. Technológia difúzneho koplanárneho povrchového barierového výboja (DCSBD z angl. Diffuse Coplanar Surface Barrier Discharge) navrhnutá skupinou Prof. RNDr. M. Černáka CSc je opakovane používaná na rôzny druh materiálov, ako napríklad polyméry [1], drevo, sklo [2] a biologické materiály (napr. osivo).

V tejto práci sa využili dva druhy povrchových dielektrických barierových výbojov a to DCSBD a mikrodutinový dielektrický bariérový výboj (MSDBD z angl. Micro-Hollow Surface Dielecric Barrier Discharge) na predsejbovú úpravu osiva. Práca sa orientuje na pozorovanie povrchových a fyzikálnych zmien osiva ktoré nastali následkom plazmovej úpravy, tak isto ako na porovnanie výsledkov jednotlivých výbojov a určenie optimálneho procesu plazmovej úpravy. Tieto zmeny sme skúmali metódou imbibície, pozorovaním zmáčavosti, testami klíčivosti a za využitia skenovacieho elektrónového mikroskopu na pozorovanie morfológie povrchu. Výboje prešli meraniami elektrických parametrov z dôvodu optimalizácie procesu. Cieľom práce bolo zistiť, ako pôsobí plazmová úprava na osivo a ktorá metóda predstavuje optimálnejšie podmienky na túto úpravu.

Výskumu týchto výbojov sa na ústave ÚFE venovalo mnoho prác. DCSBD a MSDBD boli skúmané na mnohé aplikácie. Príkladom je diplomová práca Mgr. S. Sihelníka [3]. Cieľom tejto práce bola aplikácia neizotermickej plazmy na čistenie a aktiváciu povrchu sodno-vápenatého skla. V práci Mgr. S. Sihelníka sa použili obidva druhy výboja. Samotnej diagnostike DCSBD sa venuje diplomová práca Mgr. J. Kelara [4]. MSDBD predstavuje špeciálny typ výboja, ktorého konštrukcia umožňuje prietok plynu a vytvára tým možnosti nových aplikácií. Výboj MSDBD našiel využitie v bakalárskej práci Mgr. Z. Doubkovej [5] kde sa zameriava na pôsobenie tohoto výboja na polykarbonát, konkrétne povrchovým zmenám tohoto materiálu.

Štúdium nových možností predsejbovej úpravy smeruje nie len ku zvýšeniu kvality produktov, ale aj ku ekonomicky a ekologicky výhodnejším postupom v oblasti úpravy osiva. Touto tématikou sa zaoberala bakalárska práca Mgr. J. Surovčíka [6]. V tejto práci sa používala aparatúra, ktorej zloženie spočíva v DCSBD výbojke, na úpravu rôznych druhov osiva, vrátane kukurice a pšenice. Výsledky práce naznačajú zvýšenie zmáčavosti a nasiakavosti po úprave DCSBD výbojom.

Kapitola 1

Teoretická časť

1.1 Úprava osiva

Kvalita osiva je dôležitým parametrom pri sadzbe a efektívnej produkcii. V poľnohospodárstve sa semená triedia podľa veľkosti a farby. Využívajú sa siete s otvormi o rôznych veľkostiach ktoré zaručujú rovnakú veľkosť osiva. Semená ktoré nezapadajú do farebného intervalu, nemajú vrchnú šupku, ale majú rovnakú veľkosť su odstránené. Cieľom je dosiahnuť najvyššej klíčivosti, čo je dosiahnuté vysadením zdravých semien a predsazdbovou úpravou. Samotná úprava osiva pred zasadením zvyšuje jeho životnosť a rýchlosť rastu. Pri úprave osiva sú známe rôzne chemické metódy, ktoré ho ochraňujú pred patogénmi v dobách klíčenia. Výber správneho spôsobu predsadzbovej úpravy závisí na druhu používaného osiva, úrody, podmienok pri pestovaní a genetiky [7].

1.1.1 Morenie

Chemické morenie je ochranný zásah, ktorý sa používa na ochranu semena pred škodlivými činiteľmi [8]. Tento proces zvyšuje využitie biologického potencialu plodiny. Chemické morenie je bežne používaný dekontaminačný proces, ktorý okrem dekontaminácie aj napomáha, v prípade niektorých moridiel, stimulácií fyziologických procesov klíčiacich rastlín [9]. Používané moridlá naďalej delíme podľa spôsobu aplikácie do následujúcich skupín:

1. Práškové moridlá
2. Tekuté moridlá
   (a) Slurry metóda
   (b) quick-wet metóda

Práškové moridlá sú nanášané za pomoci vibrácií a miešania z dôvodu dosiahnutia rovnomerného nanesenia moridla. Nosným materiálom je prášková substancia. Táto aplikácia však spôsobuje problémy ako je vysoká prašnosť prostredia, čo má za následok zvýšené hygienické požiadavky a vedie ku vyšším stratam moridla. Jej výhodou je možnosť okamžitého vysievania. Do práškového moridla sa často pridávaju adhezíva na zvýšenie účinnosti.

Tekuté moridlá dnes nahrádzajú práškovu formu a to z dôvodu vyššej účinnosti. Semená sú namáčané do roztoku fungicídu, čomu nasleduje uskladnenie a vysúšanie. Metóda je teda časovo náročnejšia ako v prípade práškových moridiel. Mokré, tekuté, morenie sa delí na dve metódy.

Slurry metóda je metóda kedy osivo kompletne zabalíme do kašovitej tuhej suspenzie z vody a chemikálií. Výhodou tejto metódy je malé množstvo vody v suspenzii (1%) a teda nie je potrebné sušenie. **Quick-wet metóda** zahrňuje premiešavanie osiva s koncentrovaným roztokom prchavého fungicídu.

Inkrustrácia je technika nanášania tenkej vrstvy priamo na osivo. Inkrustrácia sa dá považovať za formu morenia, keďže sa pomocou tejto metódy nanašajú hnojivá, pesticidy, fungicidy alebo iné prídavné látky bez zmeny tvaru. Semeno je ponorené do používaného roztoku, alebo sa roztok aplikuje vo forme postreku. Semeno je bezprostredne po aplikácií vysušené. Výhodou je nízka zmena hmotnosti [10]. Dôvodom nízkej zmeny je hrúbka pridanej vrstvy, používa sa iba malé množstvo roztoku. Proces inkrustrácie môžeme opakovať a vytvoriť tak niekoľko násobný film [11].

V práci Mgr. Václava Prašila [12] sledujeme ďalšie delenie moridiel a to podľa použitých prípravkou a učinných látok na:

1. Insekticidné prípravky - Vhodné pri potrebe ochrany pred škodcami v úvodných fázach klíčenia - restrikcie EU

2. Fungicidné prípravky - proti hubovým patogénom, čelí budúcim restrikciám EU

3. Stimulačné prípravky - akékoľvek látky alebo mikroorganizmy, ktorých aplikáciou sa zvýši kvalita produktu

Moridlá sú zväčša toxické látky a preto spôsob nanášania tekutých moridiel predstavuje určité ekologické riziká a potrebu špeciálnych aparatúr.

1.1.2 Ďaľšie metódy

Na zvyšovanie efektivity alebo ochrany osiva sa používaju aj rôzne iné metódy okrem morenia, ako napríklad pôsobenie elektrickým poľom, mikrovlnné radiácie, lasérové radiácie a mnoho ďalších.

Úprava osiva horúcou vodou bola v minulosti bežne používaná metóda, ktorá dnes napomáha ako náhrada chemického morenia v prípade organického rastu [13]. Táto metóda ponúka pomoc pri záhube patogénov, napomáha klíčivosti rastlín a zároveň sa pri jej aplikácií nevyskutujú toxické chemikálie.

Mikrovlny sú súčasťou spektra elektromagnetického žiarenia s dĺžkami od 1 mm po 1 m, čo v premene na frekvenciu odpovedá zhruba 300 MHz až po 300 GHz. Žiarenie o takejto frekvencií sa prejavuje na molekulárnej úrovni ako zmena vibračnej energie v molekulách alebo zmenou teploty [14]. Táto metóda napomáha rastu osiva a zabíja nežiadúce baktérie na povrchu semena. Dĺžka doby ožiarovania a správny typ osiva ovplyvňuje pozitívny alebo negatívny dopad na klíčenie.

Laserová úprava využíva laserové svetlo nízkej intenzity ako biostimulátor. Základom tejto úpravy je stimulácia fotoreceptorov za pomoci polarizovaného monochromatického svetla [15].

Obaľovanie je účinná ekologická metóda na ochranu osiva počas klíčenia. Cieľom obaľovania je dosiahnutie presne kalibrovatelného tvaru semena s dopredu určenou hmotnosťou a veľkosťou [11]. Medzi metódy obaľovania patrí aj inkrustrácia, spomínaná v 1. kapitole. Druhou metódou obaľovania je peletizácia.

Peletizácia sa zameriava na zmenu tvaru semena a to za pomoci nanášania určitého typu obalu. Proces peletizácie spočíva v tom, že sa osivo navlhčené vodou uloží do bubnu, v ktorom sa v práškovej forme nachádza určité plnidlo (vápenec, íl a iné) a adhezivum (želatina, arabská guma). Otáčanie bubnu tak zaisťuje nanesenie plnidla a vytvorenie peliet v požadovanom tvare. Dochádza ku zmene hmotnosti a napomáha presnejšej sadzbe.

S vývojom technologií sa hľadajú nové, ekologickejšie a ekonomicky výhodnejšie spôsoby na úpravu osiva ktoré vedú ku úprave rýchlosti ich rastu, ochrany proti škodcom a zvýšeniu kvality rastlinných produktov. Priama aplikácia nízkoteplotnej plazmy na semená osiva ukazuje možnosť dekontaminácie ako aj zvýšenie požadovaných parametrov.

1.2 Plazma

1.2.1 Definícia plazmatu

Vo vesmíre sa nachádzajú tri základné skupenstvá hmoty a to **pevné**, **tekuté** a **plynné** [16]. Ich rozdiel závisí od vzťahu medzi kinetickou energiou častíc a energiou vzájomného pôsobenia medzi týmito časticami. Plyn, ktorý preukazuje určité vlastnosti nazývame **plazmou**. Plazma je často nazývaná ako štvrté skupenstvo a jedná sa o plyn obsahujúci nabité a neutrálne častice. V plazme sa nachádzaju eletróny, anióny, ióny, neutróny, excitované atómy, z dôvodu energetických prechodov týchto atómov pozorujeme aj vyžarované fotony a iné častice. Tento plyn preukazuje kolektívne chovanie a je kvázineutrálny. V plazme pozorujeme tzv. *Debyeovu dĺžku*, ktorá je definovaná ako vzdialenosť, do ktorej elektrické pole nabitej častice pôsobí na svoje okolie v plazme vzťahom

$$\lambda_D = (\varepsilon_0 kT/n_e e^2)^{1/2} \tag{1.1}$$

ε_0 - permitivta vákua
k - Boltzmanova konštanta
T - teplota elektrónov
n_e - koncentrácia elektrónov
e - elementárny náboj

Aby sme mohli nazývať ionizovaný plyn plazmou, musí spĺnať určité kritériá. Prvé kritérium,

$$L >> \lambda_D \tag{1.2}$$

kde L definujeme ako rozmer plazmy [17]. Druhým kritériom,

$$n_e \lambda_D^3 >> 1 \tag{1.3}$$

je vysoká koncentrácia elektrónov v Debyeovej guli, ktorú možeme definovať ako gulu s polomerom λ_D. Tretie kritérium môžeme vyjadriť ako,

$$n_e = \sum_i n_i \tag{1.4}$$

kde n_i je koncentrácia kladne nabitých častíc. Dodržanie tejto podmienky zaručuje, že plazma pôsobí na vonok elektricky neutrálne.
V plazme sa okrem iných častíc nachádzajú ťažké ióny a ľahké elektróny. Vonkajšia sila rozkmitá hlavne ľahké elektróny, zatiaľ čo tažšie ióny sú prakticky nehybné. Elektróny teda harmonicky kmitajú. S vyššou koncentráciou elektrónov sa zvyšuje sila pôsobiaca medzi kladne (ióny) a záporne (elektróny) nabitými časticami. Pri týchto kmitoch môžeme definovať **plazmovú frekvenciu** vzťahom,

$$\omega = (n_e e^2/m_e \varepsilon_0)^{1/2} \tag{1.5}$$

kde m_e je hmotnosť elektrónu. Aby sa tieto oscilácie zachovali, je potrebné aby elektrónová plazmová frekvencia bola väčšia ako zrážková frekvencia medzi elektrónmi a neutrálnymi časticami. Tento jav môžeme vyjadriť ako

$$\nu_{pe} > \nu_{en}, \tag{1.6}$$

kde ν_{en} je zrážková frekevencia medzi elektrónmi a neutrálnymi časticami, a ν_{pe} je elektrónová plazmová frekvencia definovaná ako $\nu_{pe} = \omega/2\pi$ [16]. Posledným kritériom na vznik plazmy je teda zachovanie podmienky

$$\omega\tau > 1, \tag{1.7}$$

kde τ je stredná doba medzi zrážkami elektrónov s neutrálnymi časticami. Toto kritérium poukazuje na to, že stredná doba medzi zrážkami musí byť väčšia v porovnaní s dobou, za ktorú plazma mení svoje fyzikálne parametre [16].

1.3 Výboje

Plazmu možeme generovať za pomoci dvoch metód. Metóda, ktorá sa nachádza viac v prírode, než v umelo vytvorených podmienkach je zahrievanie plynu v rádoch tisíce Kelvinov, čo má za následok termickú ionizáciu, kedy vzniká rovnovážna plazma. Príkladom môže byť napríklad slnečný vietor (v prípade zemského Slnka), ktorý vzniká z nabitých častíc emitovaných z vrchnej atmofséry slnka. Teplota na týchto miestach sa pohybuje v okolí 1 až 2 MK [18]. V laboratórnych podmienkach sa na generovanie plazmy používajú elektrické výboje.

Najjednoduchší prípad umelo generovanej plazmy je plyn, ktorý sa nachádza medzi dvomi elektródami. V plyne je bežne zastúpené malé percento voľných elektrónov. Tieto elektróny sú urýchľované za pomoci elektromagnetického poľa, ktoré vzniká privádzaním napätia na elektródy. Pri dosiahnutí dostatočnej energie majú elektróny možnosť ionizovať okolité molekuly plynu. Minimálne napätie na dosiahnutie dostatočnej energie elektrónov sa nazýva **zápalné napätie**. Počet elektrónov prudko narastá a vzniká tzv. **elektrónová**

lavína. Vďaka tejto lavíne sa ionizuje výšší počet molekúl, počet elektrónov narastá a zvyšuje sa vodivosť plynu. Existuje viacero typov výbojov, ktorých použitie záleží od požadovaných vlastností. Početnú skupinu tvoria dielektrické barierové výboje, ktoré sa delia na niekoľko typov. Tento typ výboja bol používaný v tejto práci.

1.3.1 Dielektrické bariérové výboje

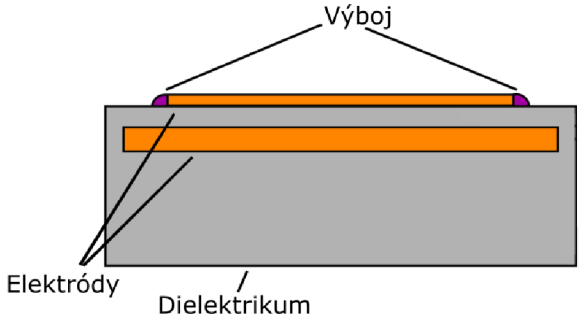
Zaujímavosťou dielektrického barierového výboja (z anglického názvu Dielectric Barrier Discharge - DBD) je konštrukcia, ktorej princíp je založený na prítomnosti dielektrika. Použitie die lektrika vedie ku nápajaniu striedavým napätím o frekvenciách 500 Hz až 500 kHz [19]. Dielektrikum sa môže nachádzať v medzielektródovom priestore alebo častejší prípad, priamo pokrýva jednu z elektród. Barierové výboje sa delia do troch hlavných skupín:

- Povrchový výboj (angl. Surface DBD)
- Objemový výboj (angl. Volume DBD)
- Koplanárny výboj (angl. Coplanar DBD)

Bariérový výboj sa prejavuje v rôznych formách. Najčastejšia forma je tzv. **filamentárny výboj** (z angl. Filamentary Discharge). Jedná sa o formu výboja, ktorý horí vo veľmi úzkom prostredí. Šírka jedného filamentárneho výboja sa pohybuje v okolí 100 μm [20]. Šírka plazmy vytvorenej za pomoci DBD je však väčšia, čo je dôvodom vytvorenia väčšieho množstva filamentov.

Konštrukcia jednotlivých typov dielektrického barierového výboja vedie ku rôznym aplikáciam plazmy.

Povrchový výboj - SDBD

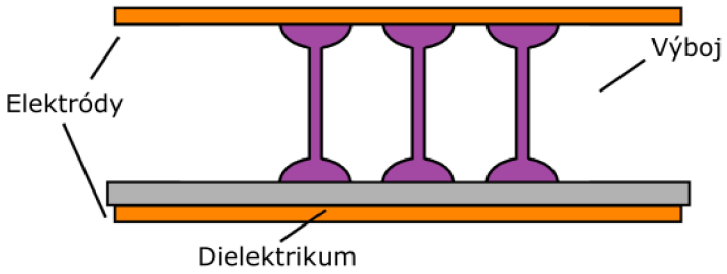


Obr. 1.1: Geometrické vyobrazenie SDBD

Konštrukcia povrchového výboja spočíva v pokrytí celej elektródy dielektrikom. Na dielektriku je položená druhá (horná) elektróda. Výboj vzniká na povrchu dielektrika v blízkosti hornej elektródy. Jedná sa o relatívne tenkú vrstvu. Schéma SDBD je zobrazená na Obr. 1.1. Výhodou je vysoká hodnota výkonovej plazmy, avšak životnosť výbojky je obmedzená z dôvodu kontaktu plazmy s elektródami a ich erózii.

Objemový výboj - VDBD

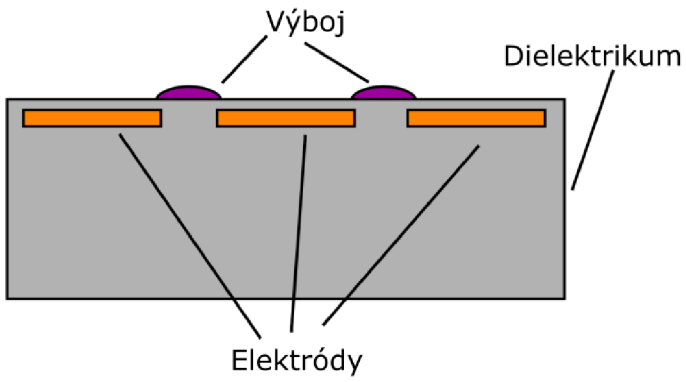
Schéma objemového výboja je zobrazená na Obr. 1.2. Konštrukcia je založená na dvoch rovnobežných elektródach, kde aspoň jedna je pokrytá dielektrikom. Výboj vzniká v medzipriestore elektród. Výhodou tohto prevedenia je generovanie pomerne veľkého objemu plazmy, keďže vzniká v priestore medzi elektródami. Nevýhodou je ale značná nehomogenita a možnosť lokálneho preexponovania vzorky.



Obr. 1.2: Geometrické vyobrazenie VDBD

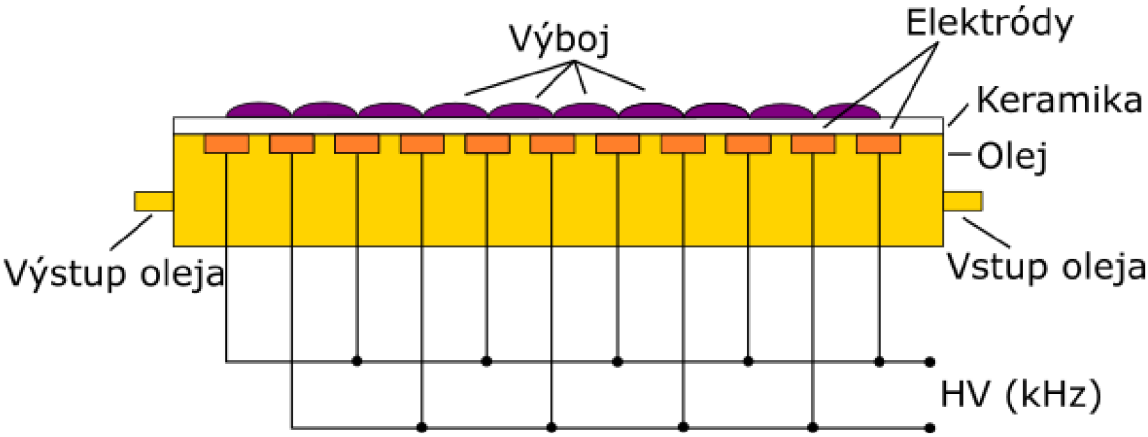
Koplanárny výboj - CDBD

Posledným typom z DBD výbojov je koplanárny výboj, ktorého schéma je zobrazená na Obr. 1.3. Jedná sa o špeciálny typ povrchového výboja, ktorého konštrukcia spočíva v elektródach vložených do dielektrika, kde vzdialenosť medzi elektródami je dostatočne malá. Náboj nemôže vznikať v dielektriku, a teda vzniká na jeho povrchu. Touto konštrukciou sa vyhneme korózii elektród a získavame ”neobmedzenú”životnosť.



Obr. 1.3: Geometrické vyobrazenie CDBD

Difúzny koplanárny povrchový bariérový výboj



Obr. 1.4: Schéma DCSBD.

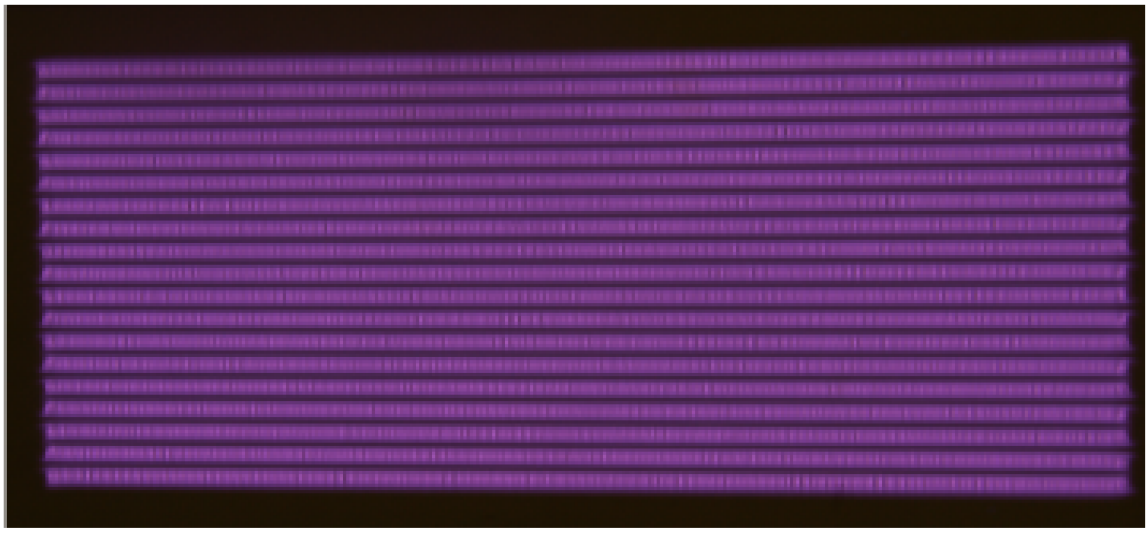
V tejto práci využívame špeciálny typ koplanárneho dielektrického výboja, DCSBD. Narozdiel od predošlého typu výboja dosahuje DCSBD vysokej homogenity. Schéma je zobrazená na obr. 1.4.

DCSBD vyvinutý kolektívom Prof. RNDr. Mirka Černáka CSc, je špeciálny typ koplanárneho povrchového výboja. Ako dielektrikum u DCSBD slúži keramická (Al_2O_3) doska a transformátorový olej, ktorý zároveň slúži aj na chladenie. V prípade používaného zapojenia v tejto práci, sa jednalo o elektródy so šírkou 1,5 mm a medzielektródovou vzdialenosťou 1 mm. Zapojenie elektród vo výbojke potom dostáva tvar podobný dvom do seba zasunutých hrebeňov. Táto konštrukcia je zobrazená na Obr. 1.5. Konštrukcia DCSBD sa môže lišíť v šírke elektród, ich vzdialenosti, hrúbke keramiky používanej ako dialektrikum aj v samotnom tvare elektród.

Obr. 1.5: Ukážka elektródy pri úzkom usporiadaní (šírka elektród je 1,5 mm a vzdialenosť 1 mm) [20].

DCSBD využíva obidve formy barierového výboja, ktoré boli spomenuté v tejto kapitole. Na povrchu dielektrika vznikajú rovnobežné filamenty. V tomto prípade nedochádza ku poškodeniu opracovávanej vzorky, ako to bolo v prípade objemových bariérových výbojov. Keďže sa jedná o koplanárny výboj, plazma nie je v kontakte s elektródami a tým pádom nedochádza ku erózii.

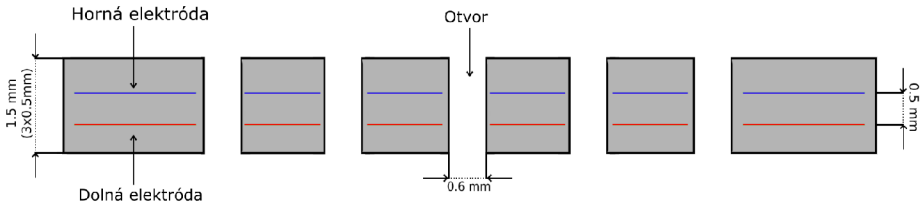
Pri dosiahnutí zápalného napätia sa na výbojke objaví pár filamentov. S narastajúcim výkonom sa počet filamentov zvyšuje až sa zaplní celá plocha výbojky, makroskopicky pôsobí homogénne. Pokrytá výbojka filamentárnym výbojom je zobrazená na Obr. 1.6.



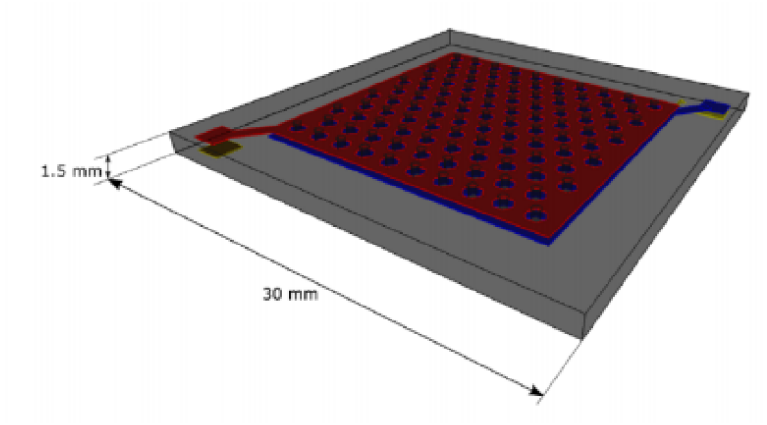
Obr. 1.6: Plne pokrytá výbojka DCSBD filamentárnym výbojom [20].

Multidutinový dielektrický bariérový výboj

MSDBD (z angl. Multi-Hollow Surface Dielecric Barrier Discharge) je špeciálny typ výbojky, ktorý možeme považovať za povrchový, ale aj objemový výboj. Špeciálna konštrukcia umožňuje prefukovaniu plynu cez spomínané otvory, čo ponúka širokú škálu priemyselných použití. Dve planárne elektródy sú od seba vzdialené 0,5 mm a sú zasadené do keramiky (Al_2O_3) o rozmeroch 30 x 30 mm^2 a hrúbke 1,5 mm [21]. Plazma vzniká ako na povrchu tak aj vo vnútri 105 otvorov, ktoré sú rozložené na ploche 18 x 18 cm^2 s horizontálnou vzdialenosťou 2,1 mm medzi jednotlývmi otvormi a vertikálnou vzdialenosťou 1,8 mm. Na Obr. 1.7 je zobrazený profilový prierez MSDBD a na Obr. 1.8 je 3D model usporiadania elektród v MSDBD výboji.

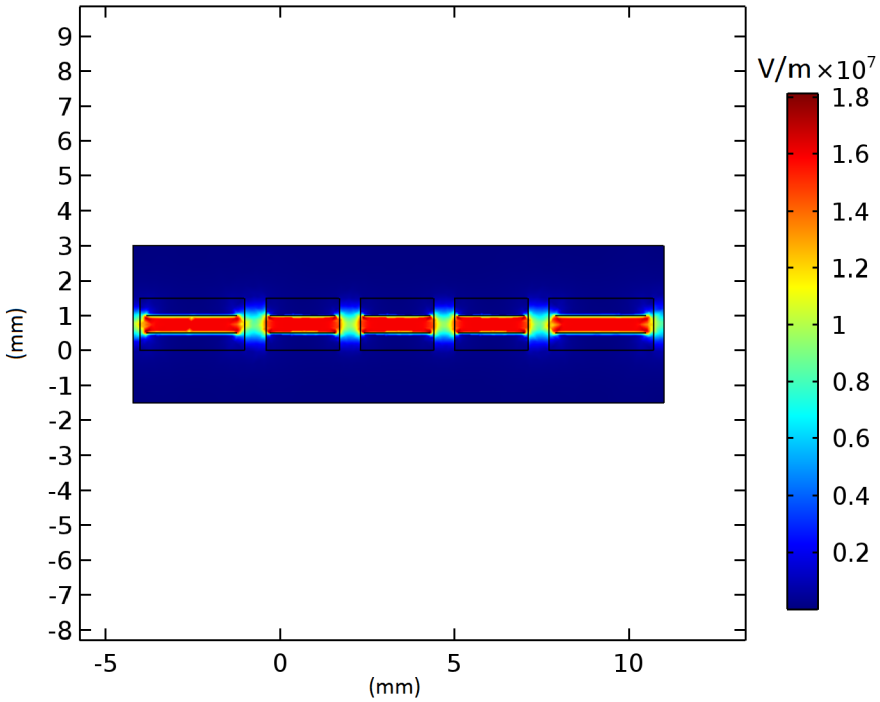


Obr. 1.7: MSDBD výbojka z profilu.

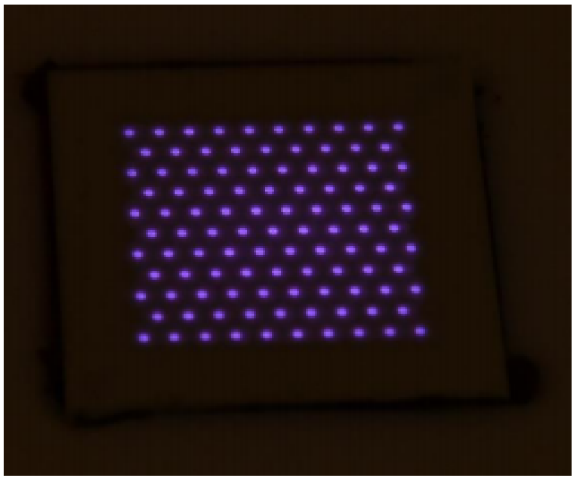


Obr. 1.8: 3D model MSDBD výbojky [22].

Na Obr. 1.9 je zobrazená simulácia elektrického poľa v prípade MSDBD výbojky z profilu pre 4 otvory. Vrchná elektróda bola počas tejto simulácie nastavená na elektrický potenciál 8000 V, spodná bola nastavená na 0 V. Vidíme, že elektrické pole prechádza z keramiky do otvorov. Tento priechod má za následok vznik plazmy ako môžeme pozorovať na Obr. 1.10.



Obr. 1.9: Simulácia elektrického poľa pre MSDBD výbojku z profilového pohľadu.



Obr. 1.10: MSDBD výbojka za chodu pri príkone 30 W [21].

1.4 Aplikovanie plazmy v priemysle

Výskum plazmy sa rozšíril do viacerých priemyselných a vedeckých odvetí. V súčasnosti existujú aplikácie plazmy v strojárenstve (oblúkový výboj používaný na zváranie a rezanie), textilnom priemysle (povrchová úprava vlákien) alebo v spotrebnej elektronike (žiarovky). Plazma je používaná v lekárstve na možné medicínske zákroky, ako je likvidovanie rakovinotvorných buniek, využíva sa na likvidáciu odumretého tkaniva, bielenie zubov alebo na dezinfekciu [23]. Plazma sa taktiež používa na úpravu povrchov rôznych materiálov, ako napríklad dekontaminácia alebo aktivácia povrchu. Pôsobením aktívnych častíc, ktoré sa nachadzajú v plazme na polymérne materialy dochádza ku narúšaniu polymérnych reťazcov a vzniku nových radikálov. Vznik radikálov môže mať za následok zlepšenie elektrostatických vlastností, zmáčavosti, adhezivity a iných.

Plazma vytvorená za atmosférického tlaku nachádza využitie na rôznych druhoch materiálu. Článok [24] sa sústredí na polypropylenové fólie po plazmovej úprave. Táto úprava sa používa na vylepšenie adhéznych vlastností materiálu, ktoré sú podstatné pri povlakovaní. Podobné aplikácie sledujeme aj pri skle [25] a iných materiáloch.

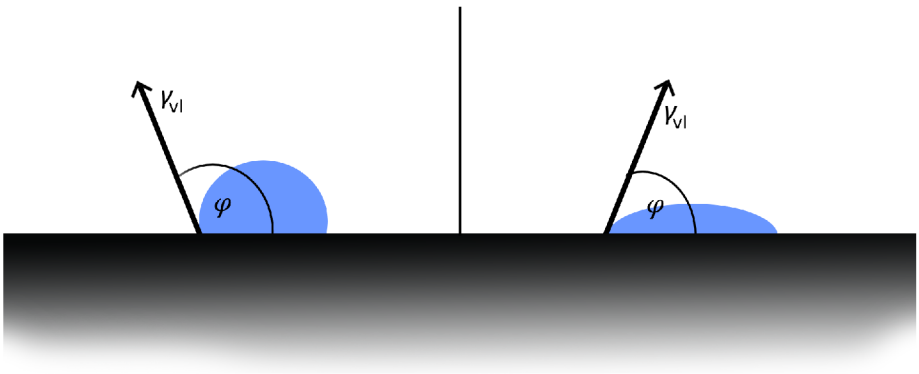
Aplikácia plazmy sa rozšírila aj do poľnohospodárstva ako predsejbová úprava. Využitie nízkoteplotnej plazmy za atmosférického tlaku vedie ku zvýšeniu aktivačnej energie u rôzneho druhu biomateriálov, teda aj u osiva. Táto zmena voľnej povrchovej energie spôsobuje zvýšenú zmáčavosť a klíčivosť [26]. Sterilizácia plazmou úspešne likviduje väčšie množsťvo parazitov. V prípadoch osiva pomáha pri nákazách patogénmi, ako napríklad vírusmi, baktériami alebo plesňami. Výber vhodného typu plazmy je závislý od typu osiva a celkovo od typu vybraného materiálu, či požadovaného výsledku.

1.5 Metódy povrchovej analýzy

Na overenie účinkov plazmovej úpravy sa využíva viacero metód povrchovej analýzy. V tejto práci sme využili meranie kontaktného uhla, pozorovanie nasiakavosti semien a zobrazenie povrchu osiva za pomoci skenovacieho elektrónového mikroskopu pri SEM (z

angl. scanning electron microscope) analýze.

1.5.1 Meranie kontaktného uhla



Obr. 1.11: Kvapka na ľavej strane ma väčší kontaktný uhol φ čo naznačuje menšie povrchové sily materiálu, na ktorom sa kvapka nachádza. Kvapka na pravej strane dosahuje menšieho kontaktného uhlu z dôvodu väčších povrchových síl materiálu.

Pri dopade kvapky na pevný povrch pozorujeme, ako kvapka nadobudne určitého tvaru a priebehom času zaniká. Na rozhraní medzi telesom a kvapkou pozorujeme kontaktný uhol. Jedná sa teda o parameter, ktorý rozhoduje o tvare v okamihu po dopade na pevnú látku. Rôzne materiály dosahujú rôznych hodnôt kontaktného uhlu. Ako príklad môžeme použiť meranie WCA (z angl. Water Contact Angle) na skle, polypropylénových foliách, polykarbonáte, silikóne a iných [27]. Hodnoty WCA pre polykarbonát (93,9°$\pm$ 1,2°) alebo polypropylenové folie (102,6°$\pm$ 1,3°) sú vyššie ako 90°. Tieto látky nazývame nezmáčatelné (hydrofóbne). V prípade dosiahnutia menšieho kontaktného uhlu ako 90°, ako napríklad sklo (21,1°$\pm$ 3,4°) alebo silikón (40,5°$\pm$ 1,1°) hovoríme o látkach, že sú zmáčatelné (hydrofilné). V praxi považujeme za dokonalé zmáčanie kontaktný uhol, ktorý dosahuje menších hodnôt ako 5°. Tieto uhly sú takmer nemerateľné, meranie je zaťažené vysokou chybou.

V článku [28] vidíme, že kontaktný uhol pre polypropylénové fólie klesá s narastajúcim časom úpravy. Dôvodom je nárast voľnej povrchovej energie a možná nano deformácia povrchu. Za pomoci metódy merania kontaktného uhlu sme schopní určiť voľnú povrchovú energiu daného materiálu. V kvapalinách na seba pôsobia molekuly rôznymi smermi a výslednica týchto síl je rovná nule. Molekuly na povrchu sú priťahované do stredu molekulami v objeme kvapaliny. Povrchová energia kvapaliny predstavuje energiu na to, aby sa dostala molekula z objemu na povrch.

Rozhranie pevnej látky a kvapky prináša ešte jednu podmienku na získanie rovnovážneho stavu. Kedže medzimolekulové sily sú silnejšie v pevných látkach, kvapka sa snaží predať časť energie na získanie rovnovážneho stavu na presnom rozhraní. Na výpočet sa používa Youngova rovnica:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{vl} cos(\varphi) \tag{1.8}$$

γ_{sv} - povrchové napätie na rozhraní tuhej látky a plynu
γ_{sl} - povrchové napätie na rozhraní tuhej látky a kvapaliny

γ_{vl} - povrchové napätie na rozhraní plynu a kvapaliny
φ - kontaktný uhol

S narastajúcou povrchovou energiou u pevných látok sledujeme pokles kontaktného uhlu u kvapiek vody. Povrchová energia sa však nedá počítať priamo, využívame rôzne nepriame metódy. Najpoužívanejšia metóda je využite troch referenčných kvapalín, konkrétne destilovanej vody, etylénglykolu a dijódmetanu. Najčastejšie používaný model na výpočet voľnej povrchovej energie za pomoci troch kvapalín sa nazýva Owens-Wendtov model [29], ktorý delí povrchovú energiu na polárnu časť (jedná sa o polárne interakcie na povrchu tuhej látky) a disperznú časť (disperzne interakcie na povrchu tuhej látky).

1.5.2 Imbibícia

Imbibícia nastáva pri kontakte pevnej látky s kvapalinou. Jedná sa o schopnosť kedy pevná látka, napríklad osivo, prijíma vodu alebo inú kvapalinu do medzibunkových priestorov čím narastá jej objem. Osivo sa zaleje vodou tak, aby bolo ponorené v celom objeme. Počas merania sa zalieva každá vzorka rovnakým objemom vody. Následne sa po daných časových intervaloch osuší od nadbytočnej vody a meria sa jej hmotnosť. Po odvážení dochádza ku opätovnému zaliatiu vodou a opakovaniu celého procesu. Na meranie sa používa vzorka, ktorá neprešla povrchovou úpravou (referenčná) a upravená vzorka. Následne pozorujeme percentuálny nárast hmotnosti u oboch vzoriek za pomoci vzorca:

$$WU = \frac{(FW - DW)}{DW} \cdot 100 \tag{1.9}$$

WU - Percentuálny nárast hmotnosti (z angl. Weight Uptake)
FW - Váha zaliateho osiva (z angl. Fresh Weight)
DW - Váha suchého osiva (z angl. Dry Weight)

Pod pojmom "Váha suchého osiva"myslíme váhu osive pred prvým zaliatím. Výsledkom merania je rozdiel medzi percentuálnym nárastom hmotnosti upravenej a referenčnej vzorky. Vyšší rozdiel poukazuje na zvýšenú schopnosť nasiakávania v prípade upravenej vzorky [30].

1.5.3 SEM analýza

Skenovací elektrónový mikroskop využíva fokusovaný lúč vysokoenergetických elektrónov na skenovanie morfologického povrchu pozorovanej vzorky. Elektróny následne interagujú so vzorkou, kde produkujú rôzne signály obsahujúce informácie o povrchu a kompozícií vzorky.

Elektróny sú pri prechode komorou urýchlované elektrickým poľom, čo zvyšuje ich kinetickú energiu. Za pomoci fotoelektrického javu, elektrón s dostatočnou energiou (teda energiou väčšou, ako je výstupná práca vzorky) pri kontakte so vzorkou ionizuje atóm, ktorý vyžiari sekundárny elektrón (SE). Sekundárny elektrón putuje do detektoru a prenáša v sebe informácie o povrchu. Sekundárne elektróny nedosahujú vysokých energií, unikajú len z hrúbky pár nanometrov na povrchu vzorky.

Na určenie určitej látky na povrchu pozorovanej vzorky sa používajú elektróny, ktoré vznikajú vo väčšom objeme ako SE nazývané BSE (z angl. Back-scattered electrons). Pri

tomto náraze elektrón predá časť energii vzorke. Intenzita signálu, ktorý produkujú BSE, je spojená s atómovým číslom látky, pri ktorej u odrazu došlo [31].

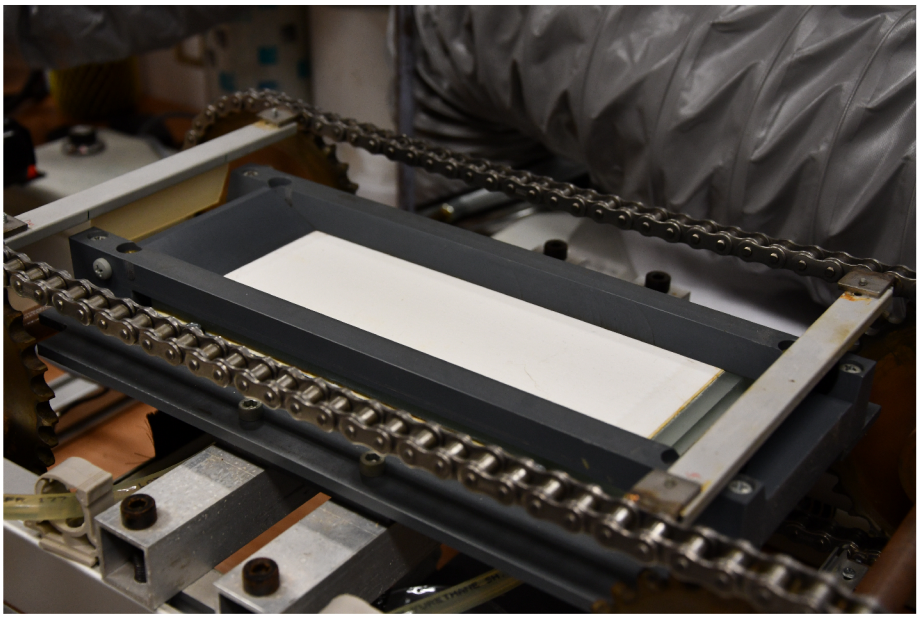
Na určenie látkového zloženia vzorky sa využíva informácia prenášaná röntgenovou vlnou. Urýchlené elektróny pri zrážke so vzorkou prenesú časť svojej energie do atómov vzorky. Vyžiarený elektrón (SE) po sebe v atóme zanecháva prázdne miesto, dieru. V prípade vzniku BSE, môže prenesená energia do atómu vyvolať excitáciu elektrónov v nižších elektrónových vrstvách, čo opäť spôsobuje vznik diery. Pokiaľ elektrón z vyššej vrstvy nahradí dieru spôsobenú emitovaným, alebo excitovaným elektrónom, rozdiel energií elektrónov medzi týmito vrstvami sa prejaví ako röntgenové žiarenie. Vlny sú následne skúmané za pomoci rôznych spektroskopických metód (EDX - z angl. Energy-dispersive X-ray spectroscopy) a nesú informáciu o chemickom zložení povrchu [32].

Kapitola 2

Experimentálna časť

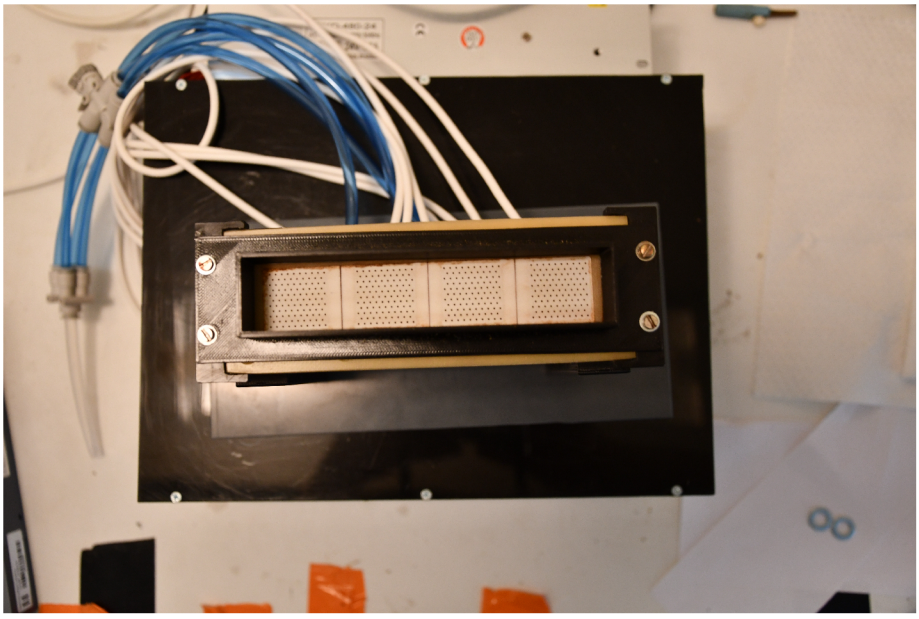
2.1 Popis aparatúry

Na plazmovú úpravu osiva sme využívali dve rôzne aparatúry. Prvá aparatúra zobrazená na obrázku 2.1 sa skladá z pevne umiestnenej DCSBD výbojky, okolo ktorej sa na mechanickom páse pohybujú dve plastové a dve štetinkové metličky. Pohyblivý pás je napojený na regulovateľný zdroj. Pohyb metličiek napomáhal prevracaniu osiva na ploche DCSBD výbojky a tým zabezpečoval rovnomernosť opracovania. Ďalej sme rozdelili čas opracovania na štyri rovnaké časti, kde sme osivo po opustení výbojky vrátili naspäť a proces opakovali. Tento proces mal taktiež pomôcť s homogenitou opracovania. V aparatúre sa ďalej nachádza chladič pracovného oleja a napájací zdroj s 15 kHz transformátorom a peak-to-peak napätím 16 kV. Plazmová úprava prebiehala vo vzduchu a pri príkone 400 W, ktorý bol meraný digitálnym wattmetrom.



Obr. 2.1: Aparatúra na úpravu osiva s DCSBD.

Druhá aparatúra sa skladá zo štyroch MSDBD výbojok postavených do obdĺžnika o rozmeroch 30 mm na šírku a 120 mm na dĺžku, kde rozmery jedného MSDBD sú 30 x 30 mm^2. Aparatúra je zobrazená na obrázku 2.2. Jedna jednotka MSDBD má v sebe 105 otvorov s priemerom 0,6 mm, vzdialené od seba 1,8 mm horizontáne a 2,1 mm vertikálne. Dokopy vytvárajú aktívnu plazmovú zónu o rozmeroch 18 x 18 mm^2. Do otvorov následne vstupoval vzduch od zdroja cez plastovú trubicu do prietokomeru, ktorý sa používal na reguláciu toku vzduchu. Následne sa plastová trubica delila na 4 časti a vstupovala do jednotlivých výbojok. Aparatúra mala vlastné napájanie, zdroj s 20 kHz transformátorom, 12 kV peak-to-peak napätie a s príkonom 20 W. Rovnomernosť plazmového opracovania sme zabezpečovali manuálnym otáčaním osiva za pomoci silikónovej metličky.



Obr. 2.2: Aparatúra na úpravu osiva so štyrmmi MSDBD výbojkami.

2.1.1 Meranie elektrických vlastností

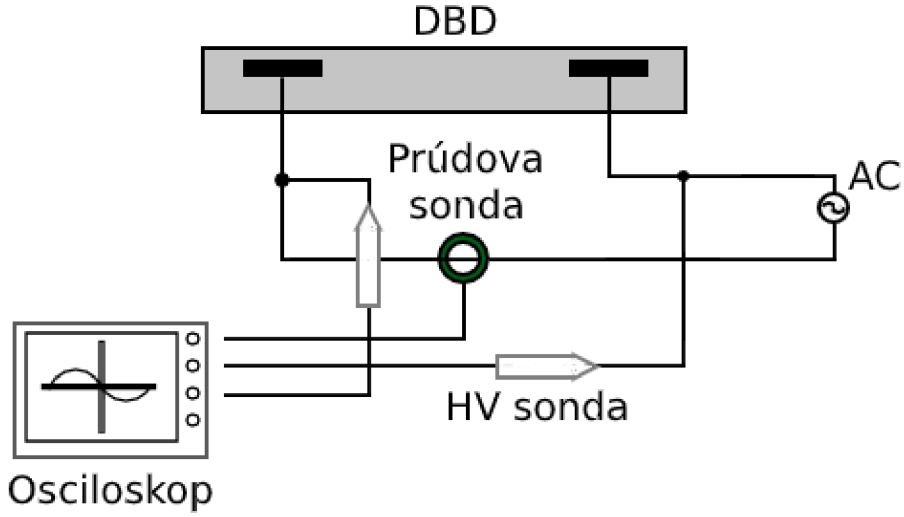
S cieľom vytvorenia optimálnych podmienok na úpravu osiva sme uskutočnili meranie elektrických vlastností u obidvoch typov aparatúry. V prípade práce s plazmou je dôležité sledovať jej skutočný, reálny výkon (P_v). Jedná sa o parameter, ktorý primárne závisí na príkone zdroja, na ktorý napájame elektródy. Hlavný problém, ktorý vzniká pri generácii plazmy, je energetická strata. Ku stratam dochádza aj z iných dôvodov, ako napríklad tepelné alebo dielektrické straty. Reálny výkon plazmy dokážeme vypočítať z okamžitého priebehu prúdu a napätia podľa vzťahu:

$$P = \frac{1}{T} \int_{t}^{t+T} I(t)\, U(t)\, \mathrm{d}t \tag{2.1}$$

kde integrujeme okamžitý priebeh prúdu $I(t)$ a okamžitý priebeh napätia $U(t)$ podľa času počas jednej periódy. Výsledok tohoto integrálu podelíme periódou použitou vo výpočte

integrálu. Týmto spôsobom vieme ľahko určiť reálny výkon plazmy. Výkon sme určovali za pomoci programu Qtiplot v ktorom sme následne vyniesli grafy. Pri tejto metóde je nutnosť integrovať všetky filamentárne mikro-výboje v jednej výbojovej perióde.

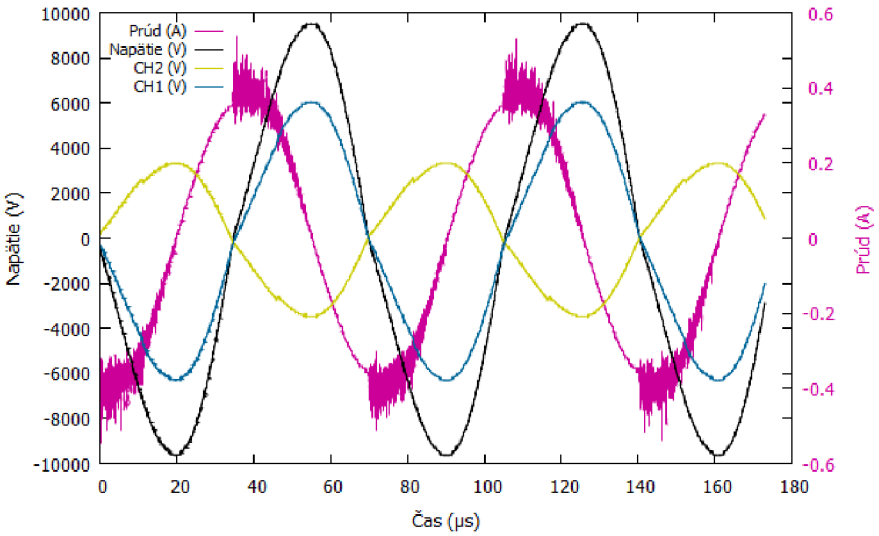
Na Obr. 2.3 je zobrazená schéma elektrického zapojenia použitá pri meraní elektrických parametrov DCSBD výbojky na určenie efektívneho príkonu. Na meranie boli použité dve vysokonapäťové sondy Tektronix P6015A s maximálnym pracovním napätím 50 kV a deliacim pomerom 1000:1. Rogovského krúžok Pearson M4100 s maximálnym pracovným prúdom 500 A a prevodním faktorom 1V na 1A bola použitá na snímanie priebehu prúdu. Na snímanie signálu použitých sond sme použili osciloskop Teledyne LeCroy, WaveRunner 6100A so šírkou pásma 1 GHz, vzorkovacou frekvenciou 10 GSa/s pre dva kanály a 5 GSa/s pre štyri kánaly s hĺbkou pamäti 4 M bodov. Ako zdroj sme používali frekvenčný budič a vysokonapäťový transformátor. Na stanovenie výkonu do zdroja sme používali wattmeter OM 402PWR od firmy Orbit Merret s presnosťou 0,3%.



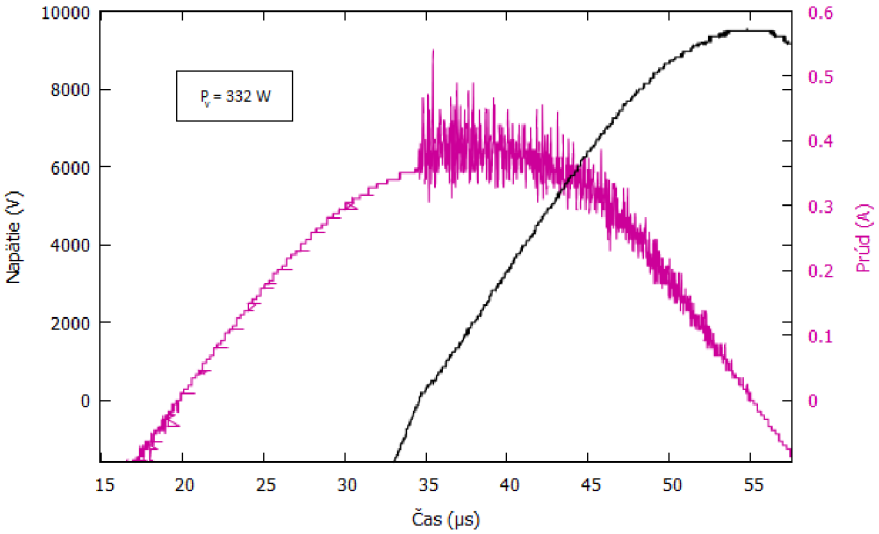
Obr. 2.3: Schéma elektrického zapojenia na meranie efektívneho výkonu výbojky.

2.1.2 DCSBD

Na Obr. 2.4 pozorujeme výsledky merania elektrických parametrov DCSBD výbojky za použitia schémy zobrazenej na Obr. 2.3. V prípade napájania sa jednalo o sínusový signál o amplitúde približne 20 kV (peak-to-peak) a frekvencií 15 kHz. Meranie prebiehalo pri 4 rôznych príkonoch a to 250, 300, 350 a 400 W. Krivky CH1 a CH2 sú priebehy napätia cez dve vysokonapätové sondy, ich odčítaním získavame výsledné, skutočné napätie. Ďalej na obrázku vidíme peaky na priebehu prúdu, ktoré sú charakteristické pre horenie mikro filamentov. Tieto peaky sa vyskytujú v blízkosti maxím napätia. Bližší pohľad na typický priebeh napätia a prúdu s výsledkom reálneho výkonu dodávaného do systému je zobrazený na Obr. 2.5 a Obr. 2.6 pre jednotlivé príkony zdroja. Opracovanie osiva prebiehalo pri príkone 400 W z ktorého sme určili dodávaný výkon o hodnote 332 W, čo zodpovedá plošnej hustote výkonu o hodnote 2,17 W/cm^2. Straty v príkone, ktoré pozorujeme na vyššie spomenutých grafoch môžu mať viacej dôvodov. Môže sa jednať o elektrické straty

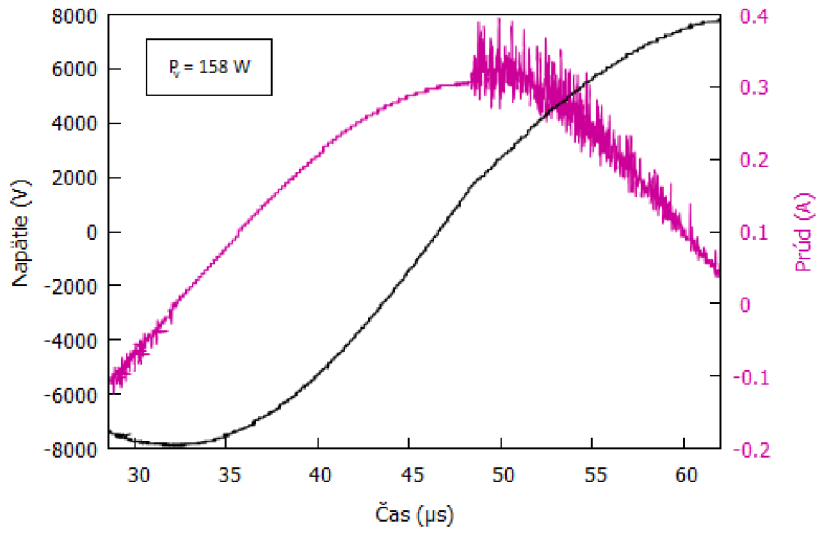


Obr. 2.4: Výsledky merania priebehu napätia a prúdú v prípade DCSBD o frekvencií 15 kHz a príkone 400 W.

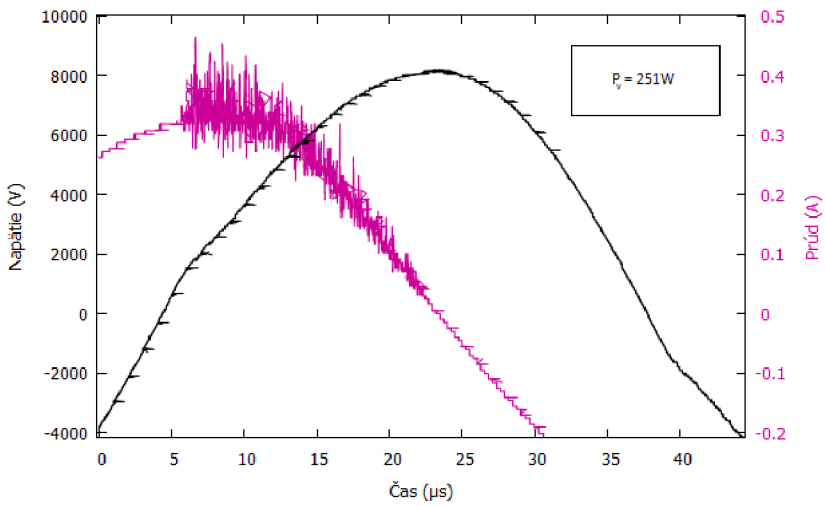


Obr. 2.5: Typický priebeh napätia a prúdu pre DCSBD výbojku pri príkone 400 W a frekvencií 15 kHz.

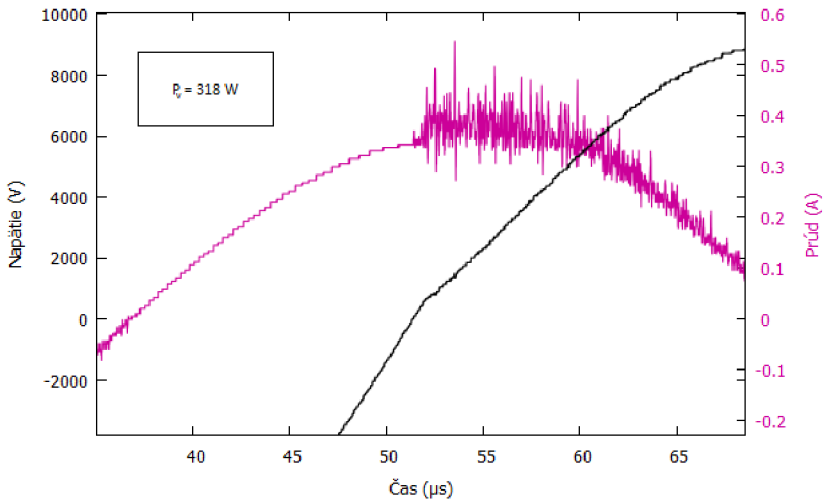
v budiacom obvode, na generátore, v transformátore (významné) a v dialektriku. Podobné straty sledujeme v prípade MSDBD (viz. Obr. 2.8).



(a) 250 W



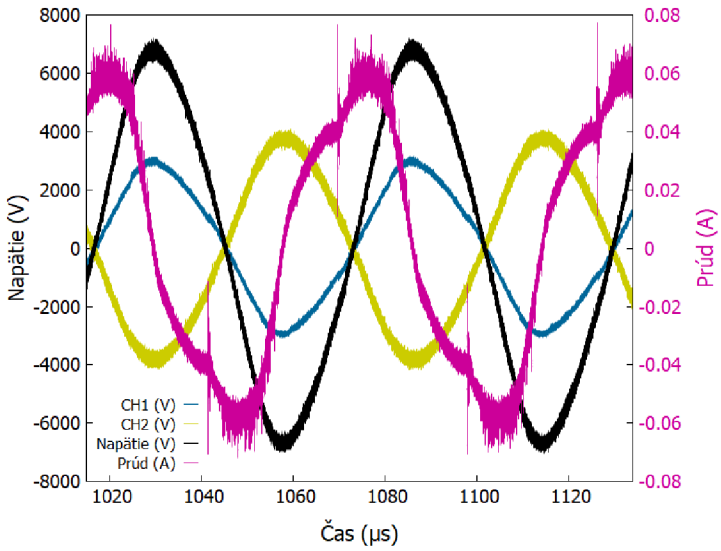
(b) 300 W



(c) 350 W

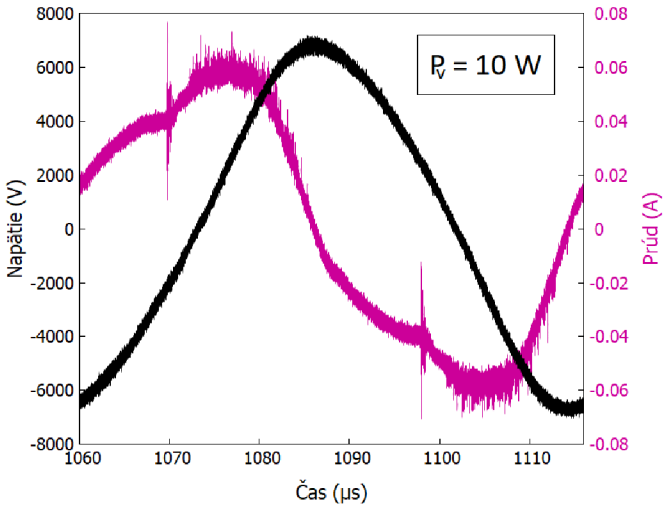
Obr. 2.6: Typický priebeh napätie a prúdu s výpočtom reálneho výkonu generovanej plazmy pre DCSBD s píkonom 250-350 W o frekvencií 15 kHz.

2.1.3 MSDBD



Obr. 2.7: Výsledky merania priebehu napätia a prúdu v prípade MSDBD o príkone 20 W, prietokom 15 l/min a frekvenciou zdroja 18 kHz.

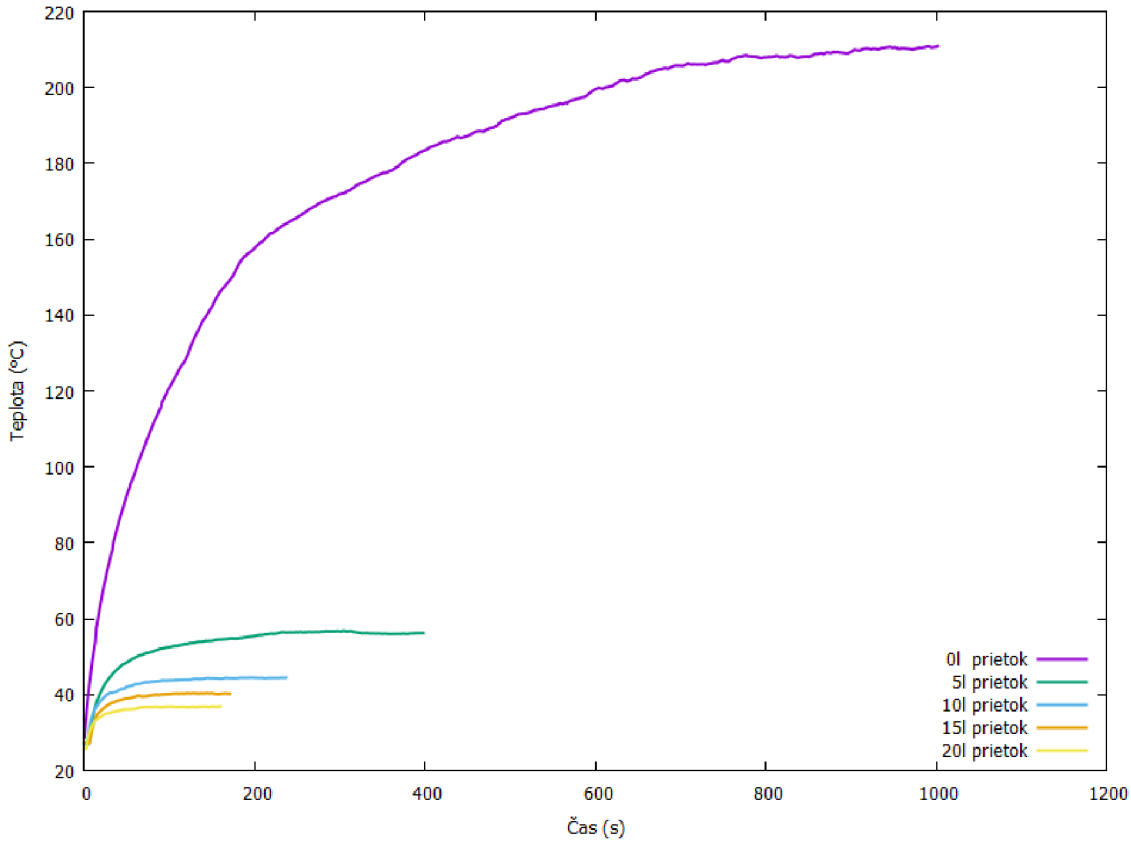
V prípade MSDBD bolo okrem zvolenia príkonu zdroja potrebné zvoliť aj správny prietok vzduchu kvôli oteplovaniu keramiky. Meranie prebiehalo na osamotenej jednotke MSDBD. Na opracovanie osiva sa zvolil príkon 20 W. 20 W ponúka výkon dostačujúci na pokrytie každého otvoru plazmou. Na Obr. 2.7 je zobrazený priebeh prúdu a napätia. CH1 a CH2 zohráva rovnakú úlohu ako v prípade DCSBD. Obr. 2.8 nám ponúka bližší pohľad na priebeh napätia a prúdu s určeným výkonom do elektródového systému pri napájaní zobrazenom na Obr. 2.3.



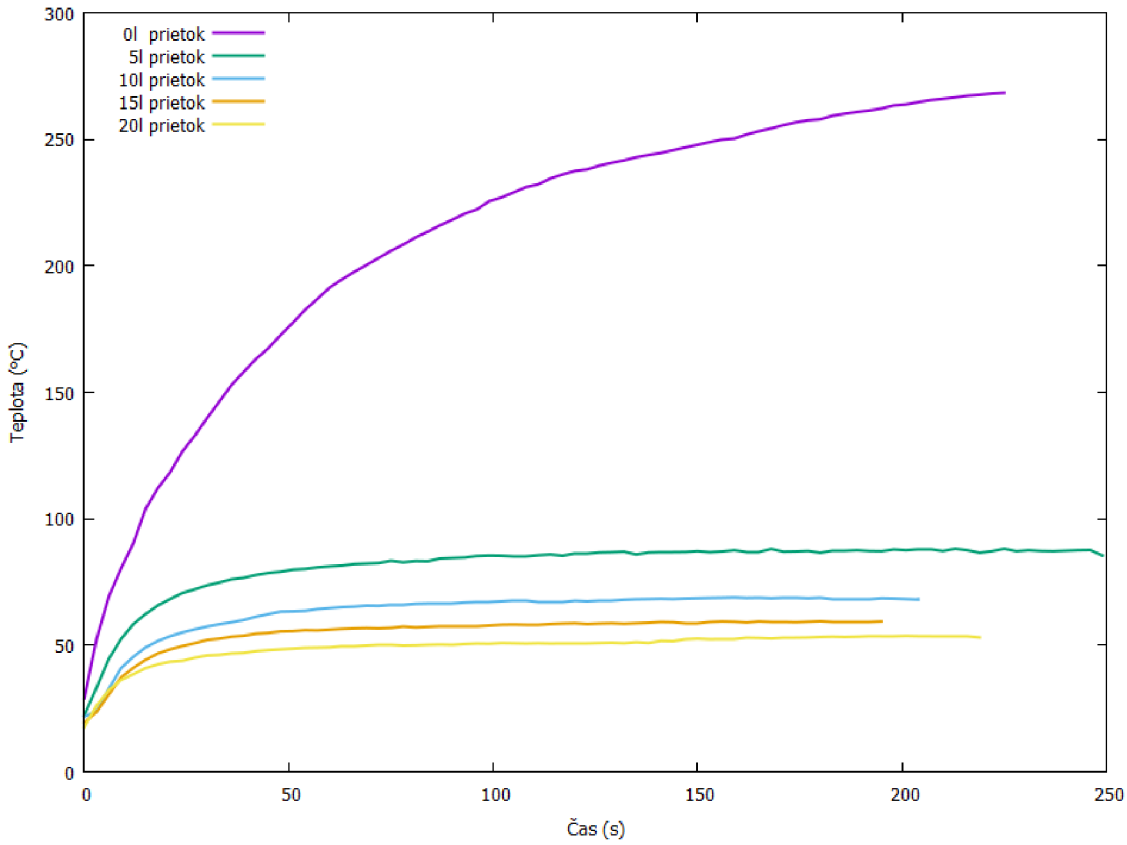
Obr. 2.8: Typický priebeh napätia a prúdu s výpočto reálneho výkonu generovanej plazmy pre MSDBD s príkonom 20 W, prietokom vzudchu 15 l/min a frekvenciou 18 kHz.

Na Obr. 2.8 pozorujeme ako charakteristické peaky v priebehu prúdu spôsobené filamentárnym výbojom, tak aj opakujúci sa peak, ktorý je spôsobený charakterom používaného generátoru avšak na meranie nemá žiaden vplyv, vzhľadom na to, že sa jeho hodnota pod krivkou sama anuluje.

V prípade MSDBD dochádza ku ohrievaniu keramiky. Prietok vzduchu zastáva v systéme okrem iného aj funkciu chladenia. Našim cielom bolo nájsť dostatočný príkon na to, aby výboj pokrýval všetky otvory a zároveň nájsť prietok, pri ktorom nedochádza ku vysokému ohrievaniu keramiky. Na meranie teploty keramiky bola použitá termokamera TiS 10 od firmy Fluke s použitou emisivitou 0,96. Závislosti teploty na čase pre rôzne prietoky sú zobrazené na Obr. 2.9 a Obr. 2.10. Na opracovanie osiva sa zvolil prietok 15 l/min vzduchu. Prietok 15 l/min pri príkone 20 W dosahuje približne 40°C. Pri tejto teplote nehrozí semienku žiadne poškodenie.



Obr. 2.9: Závislosť teploty na čase pri príkone 20 W.



Obr. 2.10: Závislosť teploty na čase pri príkone 30 W.

2.2 Analytické metódy použité na osivo

2.2.1 SEM

Pri SEM analýze boli použíté semienka hrachu (Oskar), kukurice (Afrodita F1) a pšenice (REFORM), ktoré prešli plazmovou úpravou na DCSBD a MSDBD s časom úpravy 20, 60 a 120 sekúnd. U pšenice sme použili čas úpravy 20 sekúnd a to z dôvodou, že vyššie časy nie sú vhodné pre semienka ich veľkosti.

Vzorky boli následne uložené do naprašovačky Quorum Q150R-ES a pokovené zmesov zlata a palládia pri tlaku 10 Pa. Hrúbka vrstvy činila 10 nm. Po pokovení boli vzorky opatrne vytiahnuté z naprašovačky a uložené na automatizované rameno, ktoré vzorky presunulo do vákuovej komory skenovacieho elektrónového mikroskopu (Mira3 od firmy Tescan).

2.2.2 Imbibícia

Meranie prebiehalo podľa procesu opísaného v kapitole 1.5.2. Referenčné vzorky kukurice a hrachu boli odvážené a následne umiestnené do Petriho misiek po 40 kusoch. Opracované vzorky boli odvážené pred úpravou a následne po úprave z dôvodou straty malého percenta ($\sim$1%) hmotnosti. Po zvážení boli uložené do Petriho misky a zaliate vodou. Vzorky boli vytiahnuté z vody a to vždy po 30 minútach. Proces sa opakoval 5 hodín, následne boli

vzorky v miskách s vodou dalších 15 hodín.

Na váženie sa používala váha AS 310.R2 od firmy Radwag. Jednalo sa o analytickú váhu, ktorá určovala hmotnosť na 4 desatinné miesta s chybou 1 mg. Maximálna hmotnosť bola 310 g, čo je na potreby váženia osiva vyhovujúce.

2.2.3 Pozorovanie zmáčavosti

Vzorky hrachu (OSKAR) a hrachu (Afrodita F1) prešli plazmovou úpravou a následne bolo na osivo kvapnuté modré farbivo o objeme 1 μl pomocou mikropipety.

Na pozorovanie zmáčavosti bol použitý See system od firmy Advex Instruments. Jedná sa o prístroj používaný na výpočet kontaktného uhlu a povrchovej energie. Z dôvodu nerovnosti povrchu osiva bol systém použitý na fotografie a určenie závislosti zmáčavosti na času plazmovej úpravy.

2.2.4 Klíčivosť

Meranie klíčivosti prebiehalo v spolupráci s firmou SEMO. Vzorky Kukurice (LONGA - MSDBD, ANITA F1 - DCSBD), hrachu (OSKAR) a pšenice (REFORM) prešli plazmovou úpravou na obidvoch vyššie spomínaných plazmových zdrojoch. Predtým sa pripravilo približne 1 kg osiva ako referencia a následne 1 kg na každú jednu dobu oplazmovania. Pripravené vzorky boli zabalené a odoslané na Testy klíčivosti.

Metodika testov je závislá od typu osiva, v prípade kukurice sa jednalo o zasadenie a prepočítanie žijúcich, vadných (semienko ktoré neumrelo, naďalej rastie a však dochádza ku zlému vývoju deložných lístkov a koreňov) a mŕtvych semien po 4 dňoch a následne po 7 dňoch. V prípade hrachu bolo prvé prepočítanie po 5 dňoch a druhé po 8 dňoch. U pšenice je problém s prelomením dormancie. Tento problém je riešený podchladením osiva. Prvé sčítanie nastáva po 4 dňoch a druhé po 8. Hodnotilo sa po 4 opakovaniach a v každom opakovaní vystupovalo 50 semienok.

Jednotlivé druhy osiva boli počas testov klíčivosti udržiávané v prostrediach s rôznou teplotou. Hrach a pšenica sa nachádzali v prostredí s teplotou približne 20°C. Pšenica prešla podchladením. V prostredí, v ktorom sa nachádzala kukurica sa teplota pohybovala medzi 20°C a 30°C.

2.3 Výsledky a diskusia

2.3.1 SEM analýza

Zameriavali sme sa na zmeny v hrúbkovitosti povrchu a možné poškodenia, ktoré mohli pri úprave nastať. Na Obr. 2.11 pozorujeme referenčné vzorky hrachu a kukurice so zväčením 1000x a 10000x.

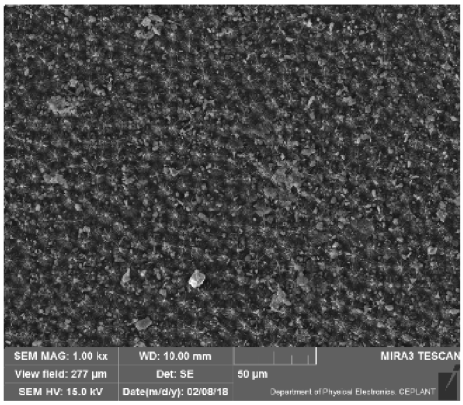
Pri porovnaní referencie na Obr. 2.11a so semienkami hrachu, ktoré prešli úpravou zobrazene na Obr. 2.12, nepozorujeme žiadne poškodenia, ale vrstvu prachu ktorá sa prvotne prejavuje pri plazmovej úprave 60 s. Pohľad s priblížením 10000x, ktorý vidíme na Obr. 2.13, bližšie poukazuje na vzniknutú vrstvu prachu s narastajúcou dobou oplazmovania. Táto vrstva prachu môže byť dôsledkom rozpadu prachových zhlukov na povrchu semena.

Prachová vrstva je v prípade DCSBD pravidelnejšia a viac vyhladená (viz. Obr. 2.12f), pravdepodobne z dôvodu trenia osiva o výbojku počas doby úpravy.

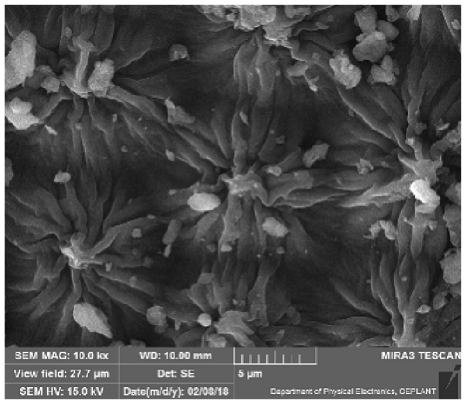
Snímky kukurice zobrazené na Obr. 2.14 sa nestretávaju s týmto problémom a nenarazili sme na žiadne poškodenia alebo drastické zmeny morfológie povrchu. Z tohoto dôvodu boli v práci použité len snímky s priblíženim 1000x.

V prípade pšenice zobrazenej na Obr. 2.15 s priblížením 1000x a 10000x nevidíme žiadnu morfologickú zmenu povrchu či známky po poškodení.

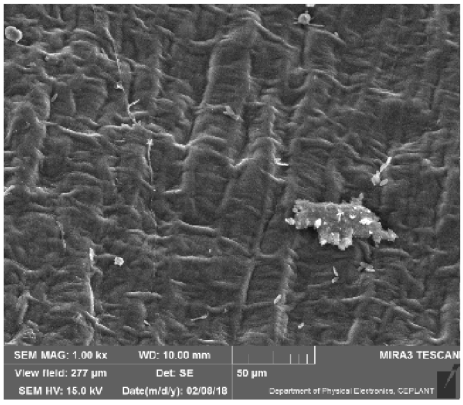
S výnimkou prachovej stopy na vzorkách hrachu nepozorujeme žiadne drastické morfologické zmeny povrchu ani poškodenia. Prachová vrstva je homogénnejšia v prípade DCSBD. Vzhľadom na získane fotografie zo SEM môžeme povedať, že plazmová úprava teda nepoškodzuje povrch vzoriek ani pri vyšších časoch ako sú dve minúty nezáležiac od výboju.



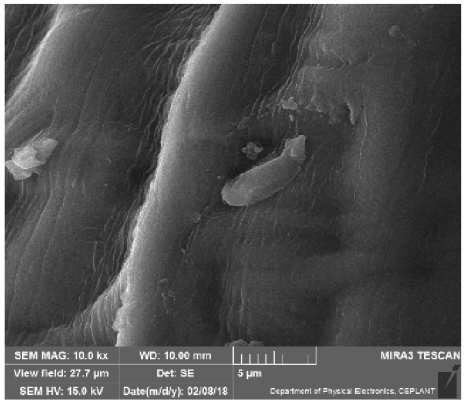
(a) Hrach - Ref. MAG: 1000x.



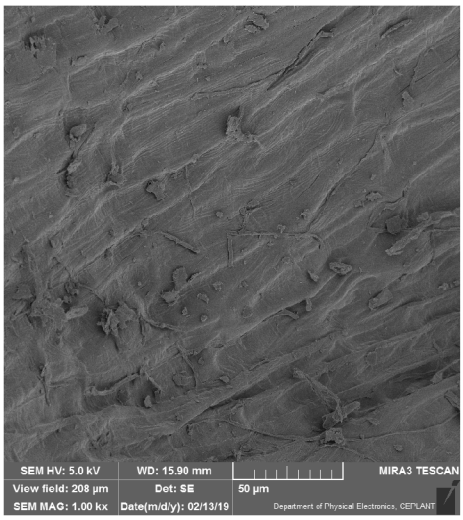
(b) Hrach - Ref. MAG: 10000x.



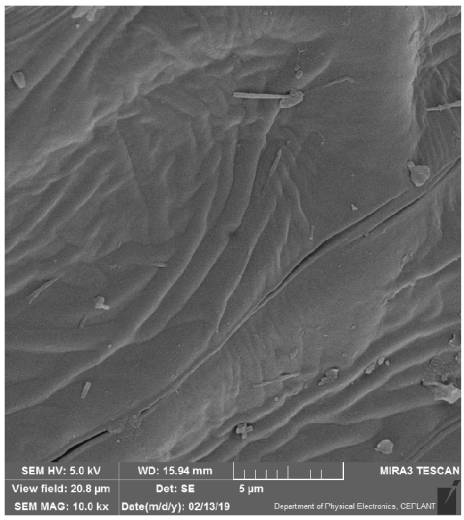
(c) Kukurica - Ref. MAG: 1000x.



(d) Kukurica - Ref. MAG: 10000x.

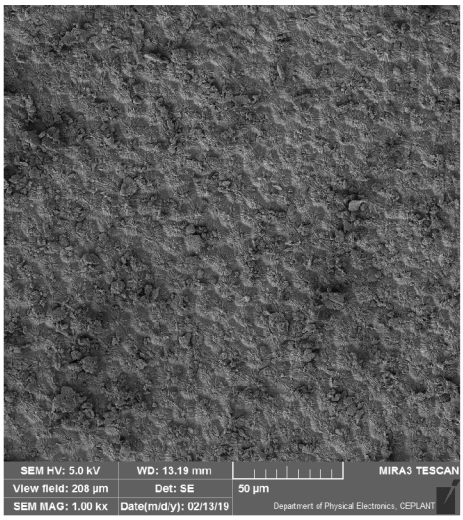


(e) Pšenica - Ref. MAG: 1000x.

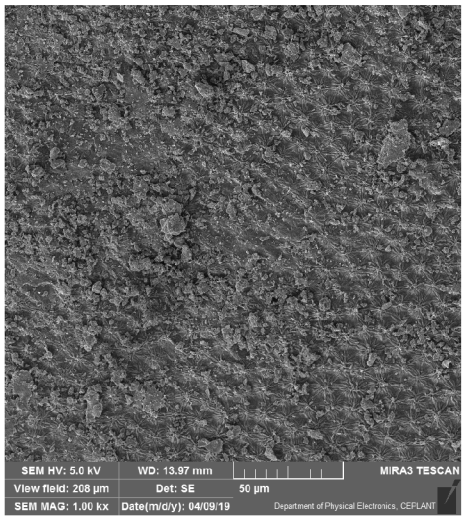


(f) Pšenica - Ref. MAG: 10000x.

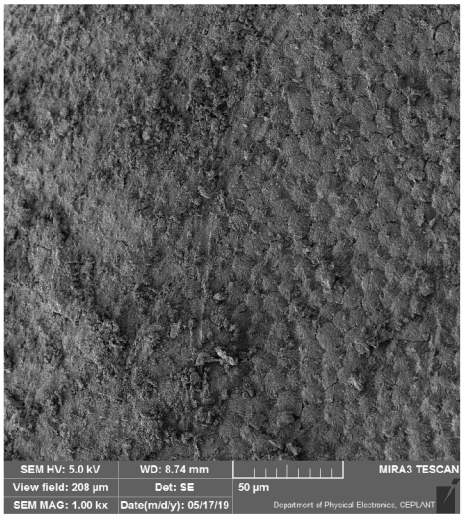
Obr. 2.11: Referenčné vzorky hrachu, kukurice a pšenice s priblížením 1000x a 10000x na SEM.



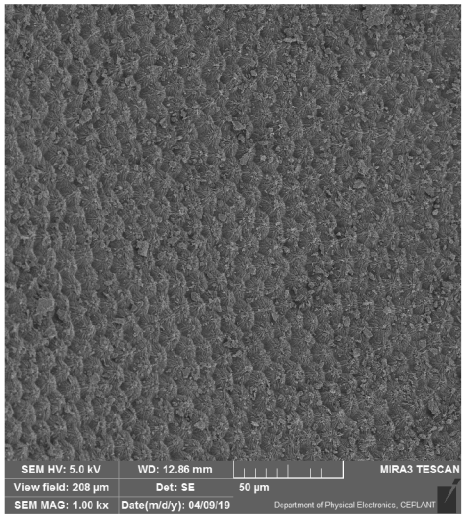
(a) Hrach - 20 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.



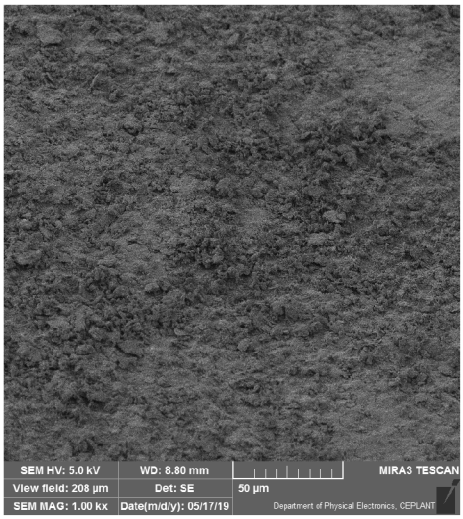
(b) Hrach - 20 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.



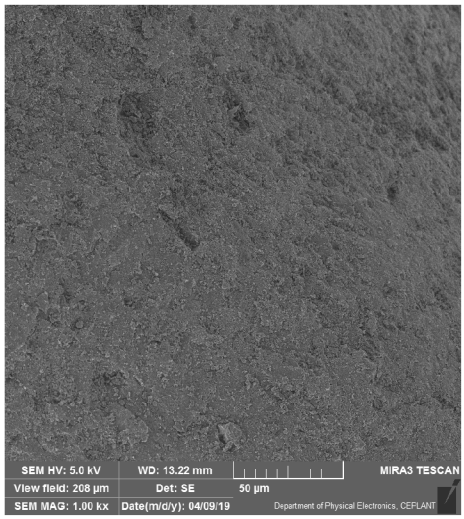
(c) Hrach - 60 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.



(d) Hrach - 60 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.

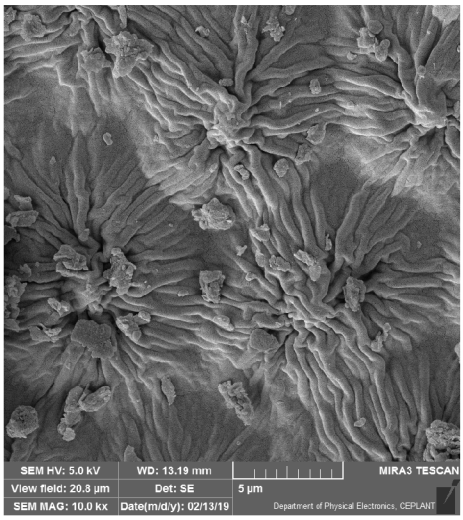


(e) Hrach - 120 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.

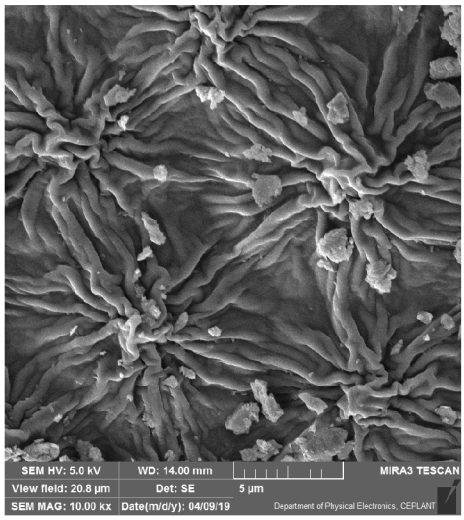


(f) Hrach - 120 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.

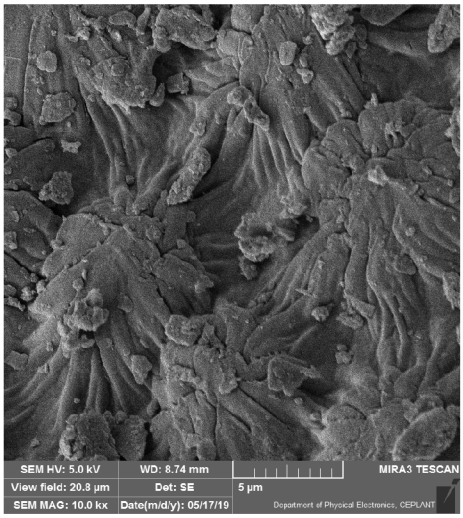
Obr. 2.12: Vzorky hrachu ktoré prešli 20, 60 a 120 sekundovou úpravou na MSDBD a DCSBD s priblížením 1000x na SEM.



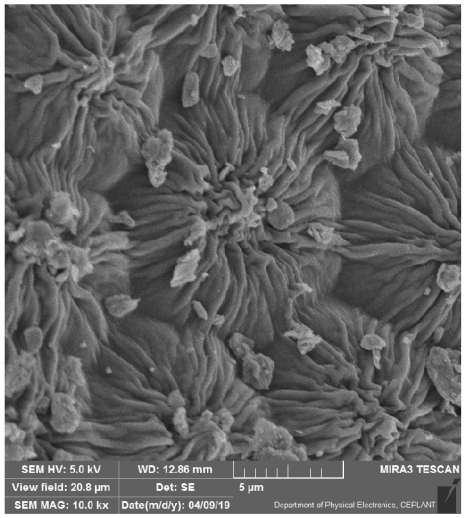
(a) Hrach - 20 s treatment (MSDBD) MAG: 10000x.



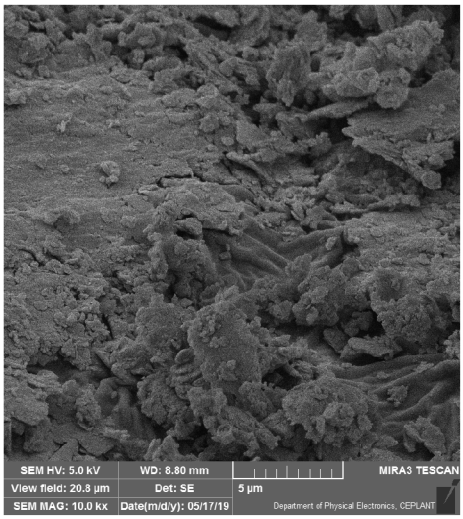
(b) Hrach - 20 s treatment (DCSBD) MAG: 10000x.



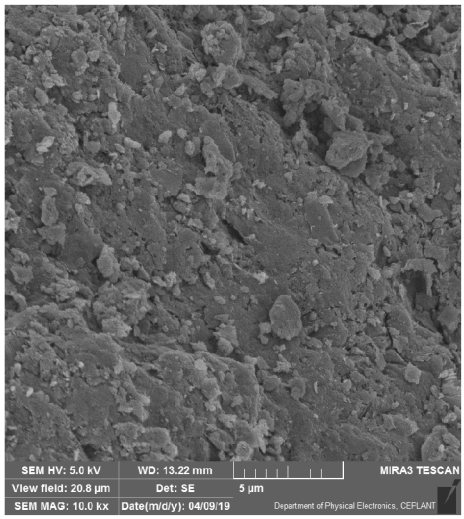
(c) Hrach - 60 s treatment (MSDBD) MAG: 10000x.



(d) Hrach - 60 s treatment (DCSBD) MAG: 10000x.

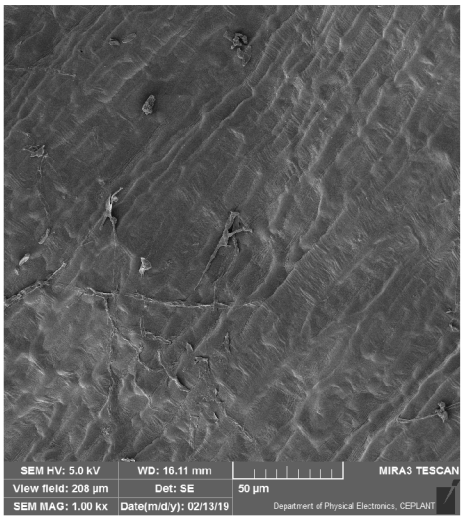


(e) Hrach - 120 s treatment (MSDBD) MAG: 10000x.

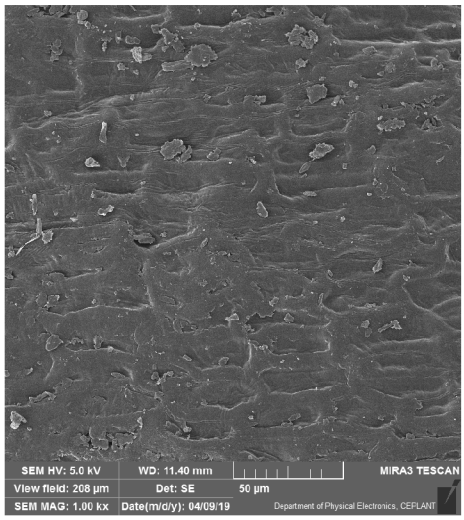


(f) Hrach - 120 s treatment (DCSBD) MAG: 10000x.

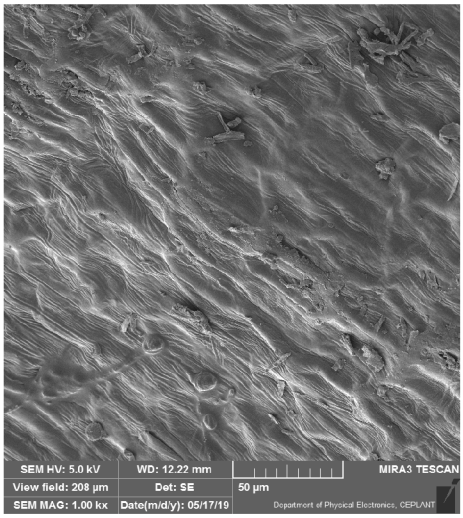
Obr. 2.13: Vzorky hrachu ktoré prešli 20, 60 a 120 sekundovou úpravou na MSDBD a DCSBD s priblížením 10000x na SEM.



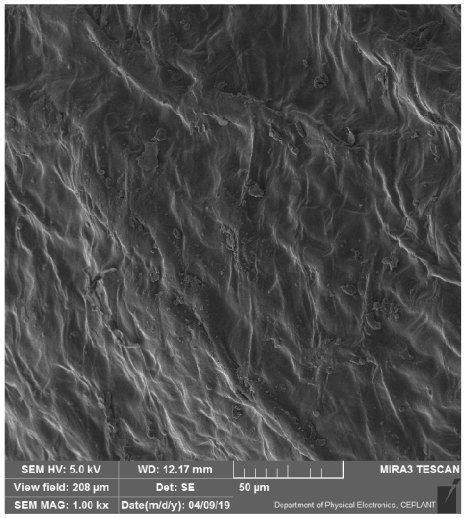
(a) Kukurica - 20 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.



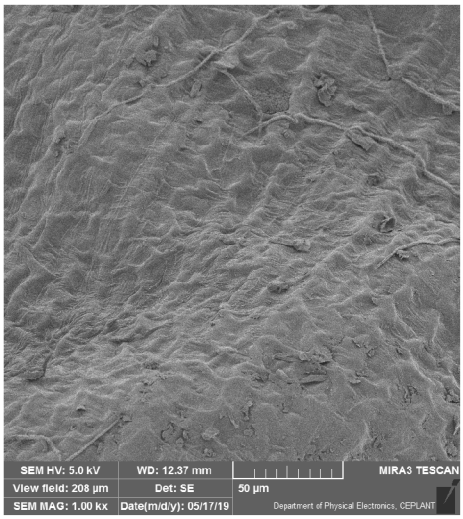
(b) Kukurica - 20 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.



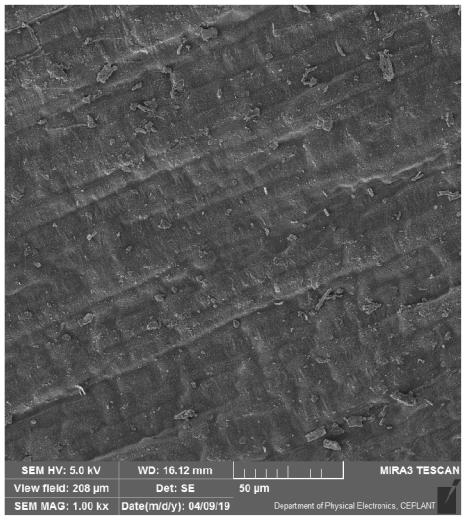
(c) Kukurica - 60 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.



(d) Kukurica - 60 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.

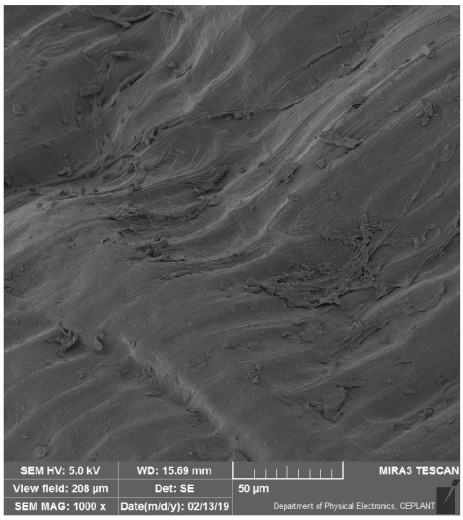


(e) Kukurica - 120 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.

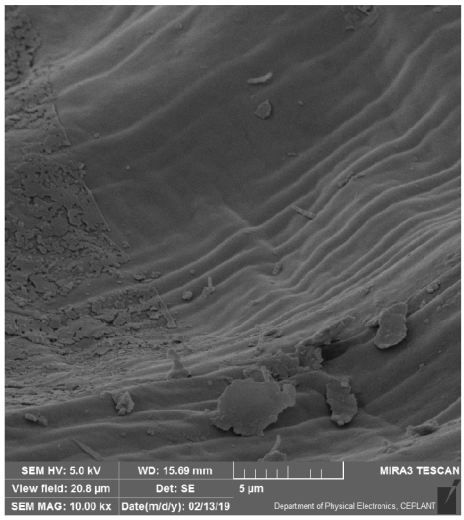


(f) Kukurica - 120 s treatment (DCSBD) MAG: 1000x.

Obr. 2.14: Vzorky kukurice ktoré prešli 20, 60 a 120 sekundovou úpravou na MSDBD a DCSBD s priblížením 1000x na SEM.



(a) Pšenica - 20 s treatment (MSDBD) MAG: 1000x.



(b) Pšenica - 20 s treatment (MSDBD) MAG: 10000x.

Obr. 2.15: Vzorky pšenice ktoré prešli 20 sekundovou úpravou na MSDBD s priblížením 1000x a 10000x na SEM.

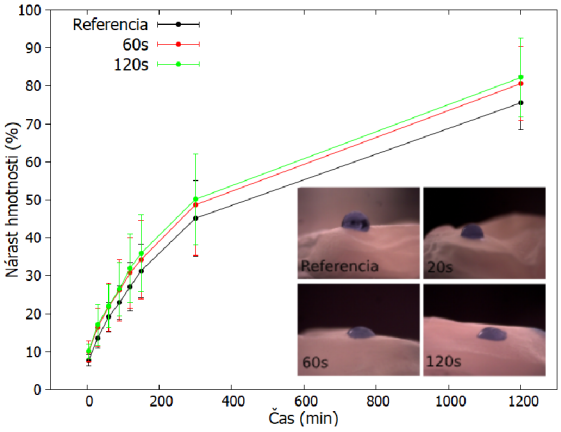
2.3.2 Imbibícia semien

Výsledky merania imbibície sú zobrazené na Obr. 2.16 pre opracované a referenčné vzorky kukurice na Obr. 2.16a, 2.16b a pre vzorky hrachu na Obr. 2.16c a 2.16d. V tomto meraní nebola použitá pšenica z dôvodu nevyhovujúcej metódy (percentuálny nárast hmotnosti nebol badateľný). Priemerná váha referenčnej vzorky hrachu činila 3,2 g a kukurice 6,05 g.

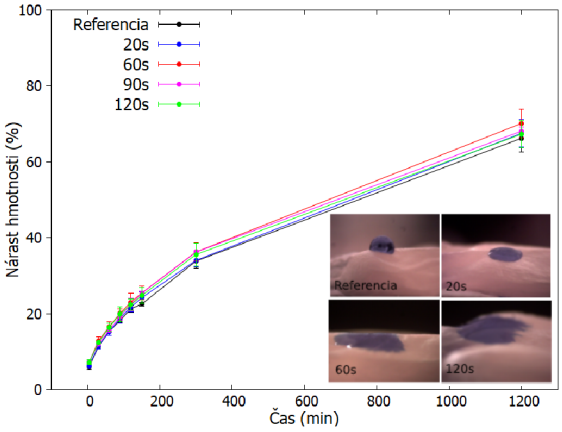
Na vyššie spomenutých obrázkoch sú taktiež zobrazené fotografie pozorujúce zmenu zmáčavosti s narastajúcim časom plazmovej úpravy. Zmáčavosť osiva stúpa s dobou plazmovej úpravy. Fotografie poukazujú, že osivo ktoré prešlo plazmovou úpravou na DCSBD je zmáčavejšie.

Výsledky merania imbibície poukazujú na vyššiu nasiakavosť v prípade opracovaného osiva a to pre každú dobu opracovania. Nárast hmotnosti sa po 5 hodinách spomaluje a po 20 hodinách pozorujeme v rámci chyby porovnateľné výsledky. Závislosť nasiakavosti na dobe plazmovej úpravy nie je uplne zrejmá, avšak v rámci chyby merania pozorujeme trend, kedy osivo, ktoré bolo dlhšie vystavené plazme, dosahuje vyšie percentá prírastku hmotnosti oproti danej referencii.

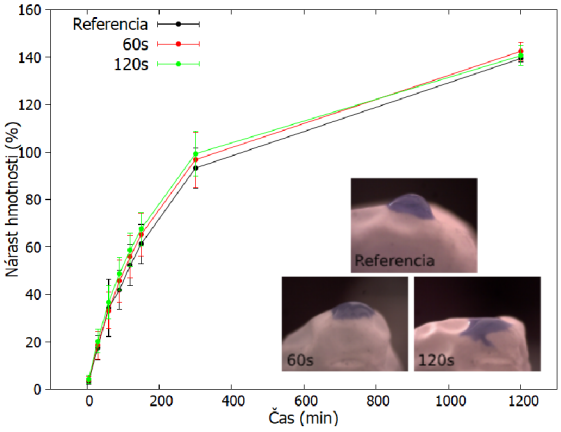
V prípade porovnania plazmových výbojov MSDBD a DCSBD sa zameriavame na percentuálny hmotnostný nárast upravenej vzorky oproti danej referencii. Na Obr. 2.16a a 2.16c pozorujeme, že vzorky upravené na MSDBD dosahujú v rámci chyby lepších výsledkov ako vzorky ktoré prešli úpravou na DCSBD.



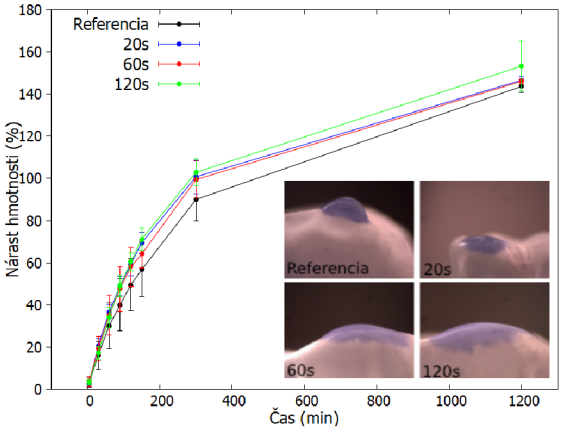
(a) Imbibícia kukurice Afrodita F1 - MSDBD.



(b) Imbibícia kukurice Afrodita F1 - DCSBD.



(c) Imbibícia hrachu Oskar - MSDBD.



(d) Imbibícia hrachu Oskar - DCSBD.

Obr. 2.16: Výsledky merania imbibície a pozorovanie zmáčavosti pre vzorky hrachu a kukurice.

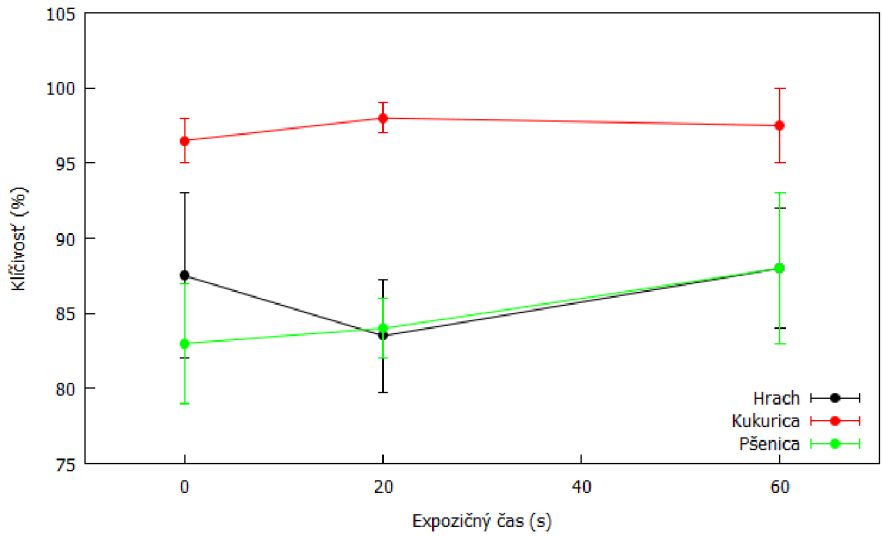
2.3.3 Klíčivosť

Výsledky zobrazené na Obr. 2.17 a Obr. 2.18 označujú percentá zdravých semien. referenčné vzorky sú na grafoch znázornené expozičným časom 0s. V prípade obidvoch zdrojov pozorujeme nárast vadných semienok s narastajúcou úpravou, nie mrtvých.

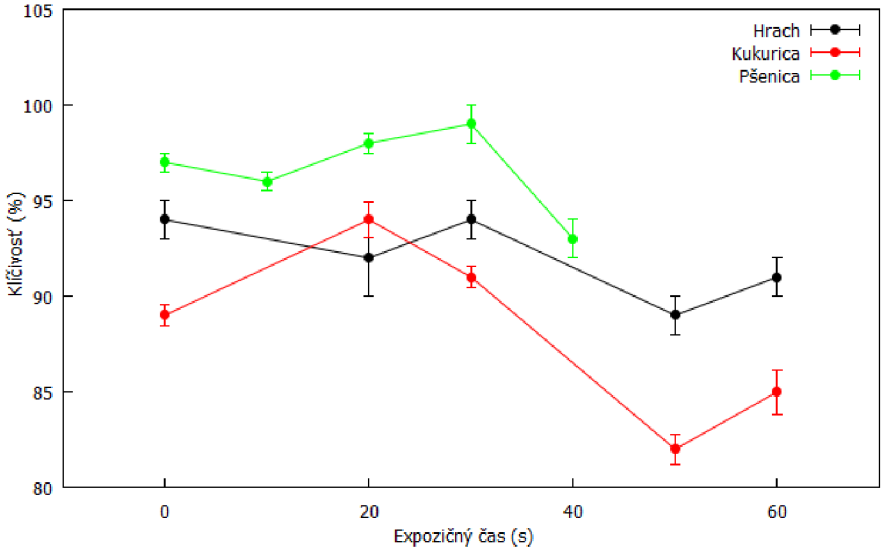
Vzhľadom na chybu u referenčných vzoriek na Obr. 2.17 a tým pádom počet vadných semienok ešte pred úpravou, pozorujeme u MSDBD stúpanie klíčivosti vo väčšine prípadov.

V prípade DCSBD na Obr. 2.18 pozorujeme stúpanie klíčivosti do 30 s úpravy. 30 s je teda najvhodnejší čas úpravy v prípade tohoto výboja. Vyššie časy však spôsobujú zvýšený vznik vadných semienok a klíčivosť začína prudko klesať.

Pri porovnaní obidvoch výbojov vidíme v rámci chyby porovnateľné výsledky do expozičného času 30 s. Vyššie časy sú vhodnejšie pre MSDBD, ktoré preukazuje nárast klíčivosti aj pri 60s plazmovej úprave.



Obr. 2.17: Klíčivosť - MSDBD.



Obr. 2.18: Klíčivosť - DCSBD.

Záver

V práci sme sa zameriavali na zmeny fyzikálnych vlastností povrchu vybraného typu osiva, ktoré prešlo plazmovou úpravou. Jednalo sa o nízkoteplotnú plazmu generovanú dvoma odlišnými zdrojmi a to difúznym koplanárnym povrchovým barierovým výbojom a mikrodutinovým dielektrickým bariérovým výbojom.

Obidva výboje prešli meraním elektrických vlastností za účelom optimalizácie procesu plazmovej úpravy. V prípade DCSBD výboju prebiehala úprava pri príkone 400 W dodávaných generátorom, ktoré po strátach činili 332 W efektívneho príkonu dodávaného do plazmy, čo činilo plošnú hostotu výkonu 2,17 W/cm^2. Daný príkon bol zvolený z dôvodu pokrytia celej plochy výbojky filamentárnym výbojom.

V prípade MSDBD sme určili ideálne podmienky pre plazmovú úpravu vo forme príkonu 20 W dodávaných generátorom, čo činilo 10 W efektívneho príkonu. Zvolený príkon bol z dôvodu úplného pokrytia výbojky plazmou. Ďalším parametrom bolo zvolenie prietoku vzduchu cez otvory v MSDBD. Plazmová úprava prebiehala pri 15 l/min. Zvolený prietok ponúka dostatočné chladenie keramiky kedy sa teplota ustáli na približne 40°C.

Vzorky osiva hrachu (OSKAR), pšenice (REFORM) a kukurice (ANITA F1, LONGA, AFRODITA F1) prešli rôznymi analytickými metódami, a to testami imbibície, pozorovaním zmáčavosti a testami klíčivosti. Zároveň sme pozorovali možné morfologické zmeny na povrchu upravených vzoriek za pomoci skenovacieho elektrónového mikroskopu.

V prípade SEM analýzy vzorky prešli plazmovou úpravou po dobu 20, 60, 120 sekúnd s výnimkou pšenice, ktorá prešla úpravou s expozičným časom 20 s. Výsledné snímky SEM analýzy nepoukazujú na poškodenia povrchu upravených semienok, ani na žiadne významné povrchové zmeny a to u obidvoch aparatúrach použitých na úpravu. Plazmová úprava teda za použitia týchto zdrojov nie je invazívna, čo sa týka morfológie povrchu a to ani po dlhších expozičných časoch, ako 2 minúty.

Z výsledkov imbibíce sme zistili, že opracovanie obidvoma vyššie spomenutými výbojmi má priaznivé účinky na absorpciu vody u každého typu semienka. Výnimkou by mohla byť pšenica, u ktorej nebol zaznamenaný prírastok hmotnosti a tým pádom bola metóda považovaná za nevyhovujúcu. Nárast imbibície sa prevažne prejavuje v prvých hodinách úpravy, kedy dlhšia doba vystavenia plazme spôsobuje prudší nárast imbibície. Po 20 hodinách sú výsledky porovnateľné v rámci chyby, avšak najviac sa osvedčil expozičný čas 120 s.

Pri porovnaní MSDBD a DCSBD, čo sa týka testov imbibície pozorujeme, že vzorky upravené na MSDBD dosahujú vyššieho hmotnostného nárastu oproti referencii. Zvýšenie absorpcie vody dodáva osivu možnosť rýchlejšieho klíčenia a tým pádom konkuruje neupravenému osivu.

Testy zmáčavosti naznačujú, že semienko je zmáčavejšie po úprave s narastajúcim

expozičným časom. Tento efekt sa primárne prejavuje na plazme generovanej za pomoci DCSBD. Význam zvýšenia zmáčavosti by mohol viesť ku využitiu menšieho množstva moridla v priebehu predsajbovej úpravy, čím by sa znížili finančné nároky na sadzbu. Testy zmáčavosti a meranie WCA sú možným predmetom ďalšieho skúmania.

Testy klíčivosti prebiehali v spolupráci s firmou SEMO. Výsledky poukazujú na zvýšený počet divných semienok s narastajúcim časom plazmovej úpravy. U obidvoch zdrojov sledujeme nárast klíčivosti vo väčšine prípadov.

Pri porovnávaní obidvoch výbojov môžeme povedať, že výboje sú efektívne, avšak úprava za pomoci DCSBD s expozičným časom dlhším ako 30 s spôsobuje vznik vadných semienok nevhodných na sejbu. Tento trend sa neprejavuje u MSDBD, kde klíčivosť pri vyšších expozičných časoch, ako 60 s neklesá pod referenčnú hodnotu. Pri zvážení výsledkov imbibície sa MSDBD ponúka ako výhodnejšia možnosť. Zvýšenie klíčivosti, rovnako ako pri imbibícii, dodáva osivu konkurenčný faktor oproti semienkam ktoré neprešli úpravou. Merania sú zaťažené veľkou chybou a tak by mohli byť predmetom ďalšieho skúmania pri optimalizácií podmienok a prevedení viacerých testov.

Seznam použité literatury

[1] Jakub Kelar, Masoud Shekargoftar, Richard Krumpolec, and Tomáš Homola. Activation of polycarbonate (pc) surfaces by atmospheric pressure plasma in ambient air. *Polymer Testing*, 67, 03 2018.

[2] Vlasta Štěpánová, Dana Skácelová, Pavel Slavíček, and Mirko Černák. Diffuse coplanar surface barrier discharge for cleaning and activation of glass substrate. *Chemicke Listy*, 106:1495–1498, 01 2012.

[3] Slavomír SIHELNÍK. Aktivace a čištění skla neizotermickým plazmatem za atmosférického tlaku [online]. Diplomová práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2018 [cit. 2020-05-05].

[4] Jakub KELAR. Měření parametrů koplanárního bariérového výboje [online]. Diplomová práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2015 [cit. 2020-05-17].

[5] Zdeňka DOUBKOVÁ. Studium multidutinového dielektrického bariérového výboje pro povrchové úpravy polymerních materiálů [online], 2018 [cit. 2020-08-15].

[6] Juraj SUROVČÍK. Štúdium interakcie nízkoteplotnej plazmy s biologickým materíalom. bakalárska práca, Univerzita komenského, Fakulta matematiky,fyziky a informatiky, Bratislava, 2016 [cit. 2020-05-05].

[7] Urszula Bialczyk, Hanna Szajsner, Edward Grzys, Anna Demczuk, and Elzbieta Sacala. Effect of seeds stimulation on sugar beet productivity. *Listy Cukrovarnické a Reparské*, 127(11):344, 11 2011. Copyright - Copyright VUC Praha, a.s. Nov 2011; Last updated - 2012-08-03.

[8] HOSNEDL V. HOUBA M. *Osivo a sadba*. Ing. Martin Sedláček, 2002.

[9] Kamil HUDEC. Fungicídne a insekticídne morenie osiva. `http://old.agroporadenstvo.sk/ochrana/morenie_osiva.htm`.

[10] KOPEC K. VALŠÍKOVÁ M. *Semenárstvo zeleniny a kvetín.* Nitra : Slovenská poľnohospodárska univerzita, 2010.

[11] Jiří PAZDERA. Možnosti zvyšování kvality osiv - předseťové úpravy osiv. `http://www.agris.cz/clanek/126180"`.

[12] Václav PRÁŠIL. Ověření vlivu použití biostimulačních látek a mykoparazitických hub při inkrustaci osiva [online]. Diplomová práce, Mendelova univerzita v Brně, Agronomická fakulta, Brno, 2018 [cit. 2020-05-05].

[13] Eva Nega, Roswitha Ulrich, Sigrid Werner, and Marga Jahn. Hot water treatment of vegetable seed — an alternative seed treatment method to control seed-borne pathogens in organic farming. *Zeitschrift für Pflanzenkrankheiten und Pflanzenschutz / Journal of Plant Diseases and Protection*, 110(3):220–234, 2003.

[14] S Banik, S Bandyopadhyay, and S Ganguly. Bioeffects of microwave–a brief review. *Bioresource technology*, 87(2):155—159, April 2003.

[15] Hernandez A.C., Dominguez P.A., Cruz O.A., Ivanov R., Carballo C.A., and Zepeda B.R. Laser in agriculture. *International Agrophysics*, 24(4):407–422, 2010.

[16] J. A. Bittencourt. *Fundamentals of Plasma Physics*. Springer Science+Business Media, LLC, 2004.

[17] Viktor MARTIŠOVITŠ. *Základy fyziky plazmy : učebný text pre magisterské štúdium*. Univerzita Komenského, 2006.

[18] R. Erdélyi and I. Ballai. Heating of the solar and stellar coronae: A review. *Astronomische Nachrichten*, 328:726 – 733, 10 2007.

[19] Kogelschatz, U., Eliasson, B., and Egli, W. Dielectric-barrier discharges. principle and applications. *J. Phys. IV France*, 07:C4–47–C4–66, 1997.

[20] Jakub KELAR. Měření parametrů dcsbd výboje [online]. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2013 [cit. 2020-05-06].

[21] Zdeňka DOUBKOVÁ. Studium multidutinového dielektrického bariérového výboje pro povrchové úpravy polymerních materiálů [online]. Bakalářská práce, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2018 [cit. 2020-05-17].

[22] Tomáš Homola, R. Krumpolec, Miroslav Zemánek, Jakub Kelar, Petr Synek, Tomáš Hoder, and Mirko Černák. An array of micro-hollow surface dielectric barrier discharges for large-area atmospheric-pressure surface treatments. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 37, 02 2017.

[23] Sadiqali Cheruthazhekatt, Mirko Cernak, Pavel Slavicek, and Josef Havel. Gas plasmas and plasma modified materials in medicine. *Journal of Applied Biomedicine*, 8(2):55–66, 2010.

[24] R. Morent, N. De Geyter, C. Leys, L. Gengembre, and E. Payen. Comparison between xps- and ftir-analysis of plasma-treated polypropylene film surfaces. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4):597–600, 2008.

[25] Tomáš Homola, Jindrich Matousek, Martin Kormunda, Yongling Wu, and Mirko Černák. Plasma treatment of glass surfaces using diffuse coplanar surface barrier discharge in ambient air. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33, 10 2013.

[26] Edward Bormashenko, Roman Grynyov, Yelena Bormashenko, and Elyashiv Drori. Cold radiofrequency plasma treatment modifies wettability and germination rate of plant seeds. *Scientific reports*, 2:741, 10 2012.

[27] V. Buršíková and Masarykova univerzita. *Surface Energy Evaluation of Plasma Treated Materials by Contact Angle Measurement*. Masaryk University, 2004.

[28] M. Černák, J. Ráhel', D. Kováčik, M. Šimor, A. Brablec, and P. Slavíček. Generation of thin surface plasma layers for atmospheric-pressure surface treatments. *Contributions to Plasma Physics*, 44(5-6):492–495, 2004.

[29] Anna Rudawska and Elżbieta Jacniacka. Analysis for determining surface free energy uncertainty by the owen–wendt method. *International Journal of Adhesion and Adhesives*, 29(4):451 – 457, 2009.

[30] Anna Zahoranová, Lucia Hoppanová, Juliana Šimončicová, Zlata Kelar Tučeková, Veronika Medvecká, Daniela Hudecová, Barbora Kaliňáková, Dusan Kovacik, and Mirko Černák. Effect of cold atmospheric pressure plasma on maize seeds: Enhancement of seedlings growth and surface microorganisms inactivation. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 38, 06 2018.

[31] Iowa State University of Science and Technology. Backscattered electrons. `https://www.mse.iastate.edu/research/sem/microscopy/how-does-the-sem-work/high-school/how-the-sem-works/backscattered-electrons/`.

[32] Antonis Nanakoudis. Edx analysis with a scanning electron microscope (sem): How does it work? `https://blog.phenom-world.com/edx-analysis-sem`.