

Studium vlivu polymerních materiálů na složení plazmatu pomocí optické emisní spektrometrie

Bc. Miroslav Kaňát

Diplomová práce
2015



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně

Fakulta technologická

Ústav výrobního inženýrství

akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Miroslav Kaňát**

Osobní číslo: **T12873**

Studijní program: **N3909 Procesní inženýrství**

Studijní obor: **Výrobní inženýrství**

Forma studia: **kombinovaná**

Téma práce: **Studium vlivu polymerních materiálů na složení plazmatu pomocí optické emisní spektrometrie**

Zásady pro vypracování:

1. Vypracovat rešerši na dané téma s využitím doporučené literatury.
2. Experimentálně zmapovat emisní spektra výboje v různých polohách stávající komory laboratorního plazmatického reaktoru bez vložených přídatných součástí.
3. Zmapovat emisní spektra výboje v komoře laboratorního plazmatického reaktoru po vložení přídatných improvizovaných částí a materiálů různých tvarů a velikostí.
4. Zhodnotit získané výsledky a zformulovat doporučení pro efektivnější využití konkrétního plazmatického reaktoru při povrchových úpravách.
5. Jednotlivá měření a postup při charakterizaci konzultovat s vedoucím práce.



Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

1. BROEKAERT, J. A. C. *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*. B. m.: John Wiley & Sons, 2006. ISBN 9783527606771.
2. INAN, U. S., GOÚKOWSKI, M. *Principles of Plasma Physics for Engineers and Scientists*. B.m.: Cambridge University Press, 2011. ISBN 978-0521193726.
3. ROTH, J. R. *Industrial Plasma Engineering – 2 Volume Set: Industrial Plasma Engineering: Volume 2 – Applications to Nonthermal Plasma Processing*. B.m.: Taylor & Francis, 2001. ISBN 0750305452.

Vedoucí diplomové práce:

Ing. Ondřej Grulich

Ústav fyziky a mater. inženýrství

Datum zadání diplomové práce:

30. ledna 2015

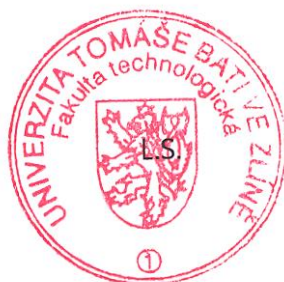
Termín odevzdání diplomové práce:

13. května 2015

Ve Zlíně dne 6. května 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.

děkan



prof. Ing. Berenika Hausnerová, Ph.D.

ředitel ústavu

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby¹⁾;
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3²⁾;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60³⁾ odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně 6. 5. 2015


.....

¹⁾ zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:

(1) Vysoká škola nevyjádřeně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2) Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlédnutí veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3) Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

²⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:

(3) Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacímu zařízení (školní dílo).

³⁾ zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:

(1) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpirá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2) Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3) Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce se zabývá zkoumáním nízkoteplotního plazmatického prostředí pomocí optické emisní spektrometrie. V jednotlivých experimentech je diagnostikováno plazma vytvořené v proudícím vzduchu, argonu, kyslíku, dusíku nebo jejich směsích. Do komory plazmového reaktoru, ve které je generován doutnavý výboj, jsou postupně vkládány vzorky vybraných polymerů. Pokusy probíhají při různě nastavených parametrech reaktoru. Výsledky jednotlivých měření jsou převáděny pomocí spektrometru do spektrálního diagramu a následně ukládány do paměti počítače v digitální podobě. Jednotlivá spektra jsou následně analyzována s použitím již existujících knihoven spektrálních čar a pásů. Vyhodnocení a diskuze je zařazena na závěr kapitol popisujících jednotlivé experimenty.

Klíčová slova: Nízkoteplotní plazma, optická emisní spektrometrie, plazmový reaktor.

ABSTRACT

This master theses is concerned with low-temperature plasma according to optical emission spektrometry. In individual experiments is analyzed the plasma created in flowing air, argon, oxygen, nitrogen or combinaton of them. The glow discharge is generated in chamber of plasma reactor. The choosing samples are positioned consecutively into the chamber. The settings of parameters of reactor are changed during experiments. The results of individual measurements are converted to spectral diagrams with support of spectrometer. The ones are saved to memory of computer in digital form. Then individual spectral diagrams are analyzed and compared with the existing library of spectral lines and bonds. The results of experiments are evaluated and discussed in conclusion of each experiment.

Keywords:

Low-temperature plasma, optical emission spectrometry, plasma reactor.

Poděkování:

Zde bych uvedl, že si vážím možnosti získat akademické vzdělání, kterou mně poskytla Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Zároveň bych rád poděkoval Ing. Ondřeji Grulichovi za odborné vedení mé diplomové práce. Za jeho trpělivost při popisování a vysvětlování experimentů v laboratoři Ústavu fyziky a materiálového inženýrství UTB ve Zlíně. V neposlední řadě děkuji všem pracovníkům UTB, s kterými jsem se v průběhu studia setkal, za podporu a vstřícnost.

Motto:

Poznáním a vzdělaností ke spokojenému bytí ve zdravém prostředí, ve světě bez násilí, v pokoře k duchovnu a materiálu

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uveden jako spoluautor.

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 PLAZMA	12
1.1 FILOZOFICKÁ; MATERIÁLOVÁ TEORIE HMOTY	12
1.1.1 Pojem hmota.....	12
1.1.2 Struktura atomu	13
1.1.3 Stavba molekuly	18
1.2 PLAZMA – IONIZOVANÝ PLYN.....	20
1.2.1 Obecná definice, výskyt plazmatu	20
1.2.2 Klasifikace, podmínky vzniku uměle vytvořeného plazmatu	21
1.2.3 Charakterizace chemických a fyzikálních procesů v systému plazmatu.....	22
2 NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA ZA SNÍŽENÉHO TLAKU	29
2.1 CHARAKTERISTIKA, PARAMETRY	29
2.2 PRAKTICKÉ VYUŽITÍ SYSTÉMU; VÝHODY, NEVÝHODY	30
2.3 PLAZMOVÝ REAKTOR	32
3 OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE	34
3.1 OPTICKÉ KABELY	37
3.2 SPEKTROMETRY	38
II PRAKTICKÁ ČÁST	40
4 PŘÍSTROJE A POUŽITÉ MATERIÁLY	41
4.1 PLAZMOVÝ REAKTOR	41
4.2 SPEKTROMETR.....	43
4.3 ELEKTRONOVÝ MIKROSKOP	44
4.4 PROCESNÍ PLYNY	44
5 EXPERIMENTY	46
5.1 EXPERIMENT Č. 1; STANOVENÍ PROPUSTNOSTI PRŮZORU REAKTORU	46
5.1.1 Použitý materiál	46
5.1.2 Výstupy	46
5.1.3 Vyhodnocení a diskuze	47
5.2 EXPERIMENT Č. 2; SPEKTRÁLNÍ ANALÝZA ČISTÝCH PLYNŮ.....	47
5.2.1 Specifikace vzorku	48
5.2.2 Výstupy a vyhodnocení.....	48
5.2.3 Diskuze.....	52
5.3 EXPERIMENT Č. 3; ANALÝZA PLAZMATU OVLIVNĚNÉHO VZORKY PES, PET	53
5.3.1 Specifikace vzorku	53
5.3.2 Výstupy a vyhodnocení.....	53
5.3.3 Diskuze.....	58
5.4 EXPERIMENT Č. 4; VZÁJEMNÉ OVLIVNĚNÍ PLAZMATU A VZORKU ZA RŮZNÝCH PODMÍNEK	59
5.4.1 Specifikace vzorku	59
5.4.2 Výstupy a vyhodnocení.....	59
5.4.3 Diskuze.....	64

5.5	EXPERIMENT Č. 5; VÝSLEDKY DEPONACE SUBSTRÁTU PREKURZOREM ZA RŮZNÝCH PODMÍNEK.....	65
5.5.1	Specifikace vzorku	65
5.5.2	Výstupy a vyhodnocení.....	65
5.5.3	Diskuze.....	69
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	72
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	75
	SEZNAM OBRÁZKŮ	78
	SEZNAM TABULEK.....	80
	SEZNAM PŘÍLOH.....	81
	Příloha P I: Parametry experimentů 1	82
	Příloha P II: Parametry experimentů 2	83

ÚVOD

Fyzika plazmatu je poměrně nový obor fyziky, který začal výrazně nabývat na významu ve 2. polovině 20. Století. Navazuje na základní oblasti z klasické fyziky a molekulární chemie. Zabýváme-li se podrobněji studiem plazmatu, je nutné si uvědomit, že se nacházíme v prostředí mikrosvěta. Klasická fyzika zde má omezenou platnost. Většina procesů, které probíhají v tomto světě, je velmi náročná pro naši představivost. Pro jejich popis je nutné použít aparát kvantové mechaniky, statistické fyziky, molekulární chemie a jiné dostupné vědecké teorie. Jejich využití nám umožňuje nalézt analytická řešení, jejichž výsledky se shodují (nebo téměř shodují) s výsledky reálných experimentů. Vzhledem ke složitosti jevů a procesů probíhajících v plazmatu používáme k jeho popisu překrývající se modely, u kterých se jejich aproximací snažíme snížit výpočetní náročnost na přijatelnou míru. Volba těchto modelů a přístupů je určována stupněm ionizace a teplotou konkrétního plazmového systému. Při kvalitativním a kvantitativním popisu slabě ionizovaného nízkoteplotního plazmatu se snažíme využít zákonů klasické fyziky a hovoříme o částicovém přístupu. Jestli-že chceme popisovat silně ionizované vysokoteplotní plazma, použijeme zákony magnetohydrodynamiky. Na systém pohlížíme jako na kontinuální směs částicových složek a hovoříme o tekutinovém přístupu.

Pokročilé technologie, jejichž podstatou je plazmatické prostředí, nachází stále širší uplatnění v různých odvětvích lidské činnosti. Využití této technologie přináší nové možnosti ve strojírenských, lékařských, potravinářských a dalších oborech. Výzkum a studium plazmatu poskytuje stále nové, podrobnější a hlubší vědecké poznatky o chemických a fyzikálních procesech, které v tomto systému probíhají. Na základě výstupů z těchto výzkumů jsme schopni vytvořit plazma s požadovanými parametry. Praktické využití přesně specifikovaného plazmatického systému nám umožňuje dosáhnout co možná nejpříznivějších výsledků v konkrétních aplikacích. Pro svoji nižší provozní náročnost a šetrnější přístup k životnímu prostředí v porovnání s chemickými cestami získává stále širší uplatnění nízkoteplotní plazma, jímž se převážně zabývám v této diplomové práci.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 PLAZMA

1.1 Filozofická; materiálová teorie hmoty

1.1.1 Pojem hmota

Hmota – objektivní realita v neustálém pohybu a vývoji. Vnímáme ji smyslovými orgány, ale o její existenci nerozhodujeme naší činností, vědomím. Podle výsledků vnímání klasifikujeme hmotu jako látku, nebo jako pole.

Látka – forma hmoty s přetržitou (diskrétní) strukturou. Elementárními stavebními jednotkami látek jsou samostatné částice, které disponují určitou energií a nenulovou klidovou hmotností (protony, neutrony, elektrony). Látky se vzájemně liší druhem a uspořádáním těchto částic. Látky jsou charakterizovány vlastnostmi, které nezávisí na tvaru, velikosti a množství předmětné látky.

Pole – forma hmoty s nepřetržitou (kontinuální) strukturou. Stavebními jednotkami polí jsou kvanta, seskupení fiktivních částic s nulovou klidovou hmotností. [1]

Všechny identifikované formy hmoty mají dualistický charakter. To znamená, že látky a silová pole jsou na sebe vázány a nemůžou separátně existovat. U polí převládá vlnový charakter a u látek charakter částicový (korpuskulární). Za určitých podmínek se podíl hmotnosti částic může změnit na vlnová energetická kvanta a obráceně. Hmota je nositelem dvou základních vlastností, setrvačnosti a schopnosti konat práci. Mírou těchto vlastností je hmotnost a energie. V izolovaných soustavách platí zákon zachování hmotnosti a zákon zachování energie. Z teorie relativity vychází vztah mezi energií a hmotností; energie každé hmotné soustavy je úměrná její hmotnosti:

$$E = m \cdot c^2 \quad (1)$$

E – energie [J]

m – hmotnost [kg]

c – rychlost světla ve vakuu ($299792000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)

Podstatou existence a vnitřní stavby látek je strukturální uspořádání základních stavebních částic a působení přitažlivých sil mezi nimi. Základními stavebními útvary jsou elementární částice (elektrony, protony, neutrony). Seskupením elementárních částic vznikají vyšší systémy, atomy a molekuly.

Molekula – vícejaderná částice, která je schopna samostatné existence v prostoru. Je tvořena určitým počtem stejných atomů (prvek) nebo různých atomů (sloučenina). V případě většího seskupení částic hovoříme o látkách, kterým přiřazujeme fyzikální vlastnosti jako je teplota tání, hustota, index lomu.

Atom – nejmenší částice, na kterou lze hmotu chemickou cestou rozdělit. Je nositelem chemických vlastností látky. Má složitou vnitřní strukturu, která je tvořena atomovým jádrem a elektronovým obalem. Atom v energeticky rovnovážném stavu se chová elektricky neutrálně. [2]

1.1.2 Struktura atomu

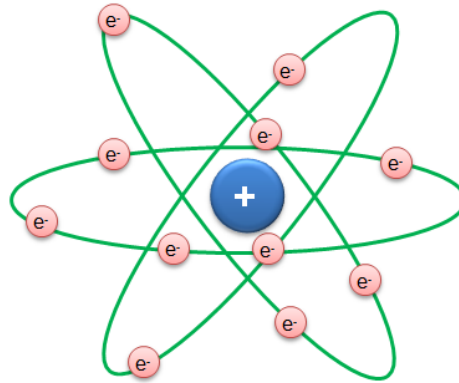
K současným představám o stavbě atomu vedla dlouhá cesta podložená náročným výzkumem. Řečtí atomisté Leukipos a Demokritos (5. stol. př. n. l.) vycházeli z myšlenky, že tělesa jsou složena z konečného počtu malých nedělitelných a věčně se pohybujících částic nazývaných atomy. Přes postupné zdokonalení a zpřesnění teorie o stavbě atomu; Dalton (1794); Thompson (1897), pudinkový model; Rutherford (1911), planetární model s orbity; Bohr (1913), planetární model s orbitaly s využitím kvantových poznatků; až po kvantově - mechanický model, jehož zrod ovlivnili L. de Broglie, W. Heisenberg a E. Schrödinger (1924) se současně s představami o struktuře atomu rozvíjela i kvantová teorie, jejíž základy položil na přelomu 19. a 20. stol. Planck, a také představy o vlnově-částicovém dualismu rozvinuté pracemi de Broglieho a Einsteina.

Elektron – elementární částice s klidovou hmotností $m = 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg. Je nositelem záporného elementárního náboje. Elektrony tvoří elektronový obal jádra a obíhají po drahách (orbitalech), které jsou uspořádány v energetických hladinách v daných vzdálenostech od jádra atomu.

Proton – elementární částice s klidovou hmotností $m = 1,673 \cdot 10^{-27}$ kg. Je nositelem kladného elementárního náboje.

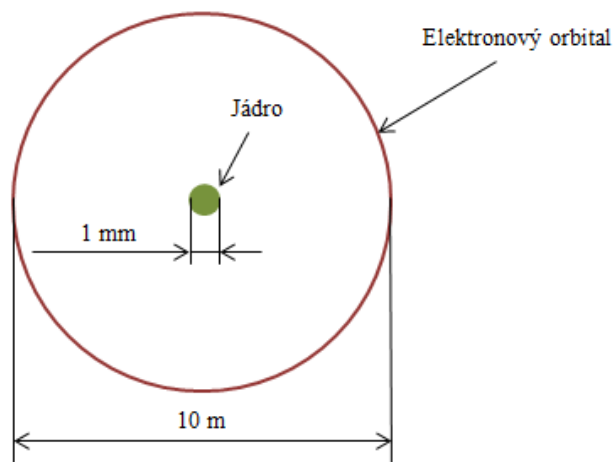
Neutron – elementární částice s klidovou hmotností $m = 1,675 \cdot 10^{-27}$ kg. Není nositelem elektrického náboje.

Protony a neutrony tvoří atomové jádro (nukleus), proto jsou nazývány nukleony.



Obr. 1: Stavba atomu

Při popisu stavby atomu vycházím z kvantově - mechanického modelu. Atomy se skládají z atomového jádra tvořeného protony a neutrony, ve kterém je soustředěna téměř veškerá hmotnost atomu. Jádro je obklopeno elektronovým obalem, ve kterém se pohybují elektrony. Mezi jádrem a jednotlivými orbitaly elektronového obalu působí elektrostatické Coulombovy síly, které zabezpečují soudržnost atomu a udržují systém v nejnižší energetické hladině.[2]



Obr. 2: Geometrické poměry v atomu

Atomové jádro – je tvořeno protony a neutrony. Každé jádro je charakterizováno protonovým číslem Z , které udává počet protonů v jádře a polohu příslušného prvku v periodické soustavě prvků. Dále je charakterizováno nukleonovým číslem A , které udává celkový počet protonů a neutronů v jádru. Jádra se stejným protonovým číslem se mohou lišit v nukleonovém čísle. Tato jádra tvoří izotopy stejného prvku, mají však rozdílné fyzikální vlastnosti. Další vlastností nukleonů je magnetický moment (spin). Jedná se o schopnost elementární částice, „ natočit, orientovat se“ podle vloženého homogenního magnetického pole. Částice se orientují souhlasně nebo nesouhlasně, budou se však lišit

energií. Jelikož se jedná o velmi malé částice (poloměr jádra atomu 10^{-15} - 10^{-14} m) „natočení“ si pouze vysvětlujeme představou. Přesné zavedení spinu částice lze provést pouze s matematickými výpočty a formulacemi vycházejícími z kvantové mechaniky.

Vazebná energie atomového jádra: je rovna energii, která se uvolnila při vzniku jádra sloučením z jednotlivých nukleonů. Působí jako silné síly velmi krátkého dosahu. Definujeme ji jako rozdíl mezi skutečnou a teoretickou hmotností jádra (součet hmotností nukleonů před sloučením), který je podle Einsteinova zákona ekvivalentní energii:

$$E_v = \Delta m \cdot c^2 \quad (2)$$

E_v = vazebná energie [J]

Δm = úbytek hmotnosti [kg]

Po přepočtu této energie na 1 mol látky zjistíme vztažnou (porovnatelnou) velikost této síly. Vazebná energie je mírou stability jádra atomu.

Elektronový obal – je složitý systém elektronů obklopující atomové jádro. K jeho popisu používáme matematický aparát kvantové mechaniky. Pojetí kvantově mechanického modelu předpokládá, že se elektron pohybuje kolem jádra po eliptických drahách a při tomto pohybu nevyzařuje energii. Energie elektronu se může po dávkách (kvantech) měnit pouze při přechodu na jinou dráhu. Energie elementárních částic je v těchto případech kvantována a nabývá pouze určitých diskrétních hodnot. Elementární částice se vyznačují korpuskulárně-vlnovým dualismem (L. de Broglie, 1924); při některých dějích se chovají jako hmotné částice nepatrných rozměrů (korpuskule), při jiných dějích se používá popis odpovídající vlnovému charakteru. Pro elementární částice platí princip neurčitosti (W. Heisenberg), z toho plyne, že není možné přesně stanovit jejich hybnost a zároveň polohu. Na celý systém atomu se uplatňuje pravděpodobnostní popis.

Pro řešení reálných případů využíváme Schrödingerovy formulace kvantové mechaniky. Jedním ze základních popisných aparátů této teorie je klasická vlnová funkce, z které vychází stacionární Schrödingerova rovnice:

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (3)$$

\hat{H} – Hamiltonův operátor popisující celkovou energii systému

Ψ – vlnová funkce

E – energie systému [J]

Jedná se o diferenciální rovnici, která má několik řešení a je analyticky vyřešena pouze pro některé jednodušší systémy atomů. Pro příklad uvedu aplikaci na atomu vodíku ${}^1\text{H}$:

Atom vodíku je složen z protonu a elektronu. Celková energie systému se skládá z jednotlivých příspěvků energie elektronu, protonu (jádra) a vzájemné interakce:

$$\widehat{H} = \widehat{T}_e + \widehat{T}_p + \widehat{T}_{ep} \quad (4)$$

\widehat{T}_e – energie elektronu [J]

\widehat{T}_p – energie neutronu (pro teoreticky malý pohyb se zanedbává) [J]

\widehat{T}_{ep} – energie interakce [J]

Po dosazení nabývá Schrödingerova rovnice tvar:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{r} \right) \psi = E\psi \quad (5)$$

Δ - Laplaceův operátor

\hbar - odvozená Planckova konstanta [$1,055 \times 10^{-34}$ J·s]

m_e – hmotnost elektronu [$9,109 \cdot 10^{-31}$ kg]

e – elementární náboj [$1,6021 \cdot 10^{-19}$ C]

ϵ_0 - permitivita vakua [$8,85419 \cdot 10^{-12}$ F·m⁻¹]

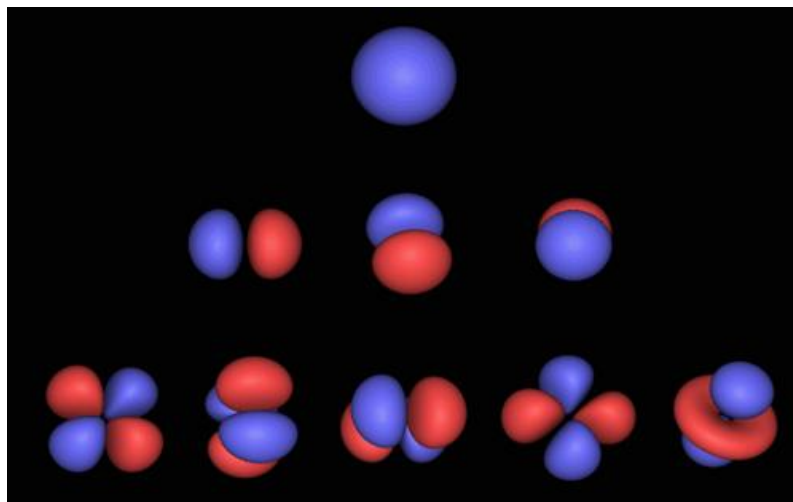
Řešením této rovnice je množina indexovaných vlnových funkcí: $\psi_{n,l,m}$; a také množina energií E_n , která odpovídá příslušným vlnovým funkcím $\psi_{n,l,m}$. Indexy n, l, m jsou důsledkem řešení této rovnice a reprezentují kvantování v systému a nazýváme je kvantová čísla. Kvantová čísla nám jednoznačně charakterizují atomový orbital. [3]

n – hlavní kvantové číslo; určuje energii orbitalu, nabývá hodnot $n = 1, 2, 3, \dots, \infty$

Elektrony se stejným hlavním kvantovým číslem tvoří elektronovou hladinu. Vnější elektronová vrstva se označuje valenční a je obsazena valenčními elektrony.

l – vedlejší kvantové číslo; určuje tvar orbitalu a současně upřesňuje jeho energii, nabývá hodnot $l = 0, 1, 2, \dots, (n-1)$, je svázáno s hlavním kvantovým číslem.

m – magnetické kvantové číslo; popisuje vzájemnou orientaci orbitalů, nabývá hodnot $m = 2l-1$ ($-1, \dots, 0, \dots, 1$); určuje počet orbitalů daného typu. Existují: jeden orbital typu s , tři orbitaly typu p , pět orbitalů typu d , sedm orbitalů typu f .



Obr. 3: Pravděpodobné tvary elektronových orbitalů [8]

Pouze k elektronu se vztahuje:

s – **spinové kvantové číslo**; určuje jeho rotační impuls (spin), nabývá hodnot $-\frac{1}{2}$, $+\frac{1}{2}$; dva elektrony opačného spinu ve stejném orbitalu tvoří elektronový pár.

Výstavba elektronového obalu – zaplňování orbitalů elektrony se řídí danými pravidly. Základním pravidlem je princip minimální energie elektronové konfigurace. Podle tohoto pravidla se dříve zaplňují orbitály s nižší energií (hladiny bližší k atomovému jádru), následně orbitály s vyšší energií. Vnější hladina se nazývá valenční a je zaplňována valenčními elektrony. Tyto nejvíce ovlivňují chování atomů při vytváření vzájemných chemických vazeb. Dalším pravidlem je Pauliho vylučovací princip. Podle tohoto pravidla nemůžou v daném systému existovat dvě částice v témže kvantovém stavu, to znamená se stejnými hodnotami kvantových čísel n , m , l a s . [4],[5] Elektrony se musí lišit nejméně spinovým kvantovým číslem s . Dále se zaplňování orbitalů elektrony řídí Hundovým pravidlem. Jedná se o vizuální pomůcku, která se využívá při zápisu elektronové konfigurace do čtvercových polí. Podle Hundova pravidla v degenerovaných orbitalech (orbitály se stejnými kvantovými čísly n , m a l) vznikají elektronové páry až poté, co jsou zaplněny všechny orbitály jedním elektronem. Všechny nespárované elektrony přitom mají stejný spin. V takové případě má systém nejnižší energii a je nejstabilnější. Protože v kvantové fyzice platí princip nerozlišitelnosti částic (částice téhož druhu jsou nerozlišitelné), jsou některá pravidla a procesy obtížně vysvětlitelné a náročné na představivost.[2]

1.1.3 Stavba molekuly

Obecně molekulu definujeme jako nejmenší částici látky obsahující více než jeden atom, která je schopná samostatné existence a zachovává si základní chemické vlastnosti látky. Molekuly můžeme podle složení rozdělit na dvě skupiny: homonukleární (molekuly skládající se z atomů téhož prvku) a heteronukleární (molekuly se skládající z atomů různých prvků). Podmínkou existence molekul je, že při vzniku molekuly se z atomů uvolní energie, která je ekvivalentní vazebné energii. Celková energie je nižší než součet energií izolovaných atomů. Důvod, proč se určité atomy vážou do vyšších celků, molekul, se vysvětluje chemickou kovalentní vazbou. Vychází se z kvantově mechanického modelu chemické vazby, který zavedli Heitler a London (1927). Model umožňuje popsat a vysvětlit vznik kovalentních sloučenin, předpovědět vazebné energie molekul a řadu jiných fyzikálně chemických vlastností. Předpoklad vzniku molekuly je dostatečné přiblížení atomů a dostatečné překrytí jejich atomových orbitalů. V případě, že výsledkem vazebné vlnové funkce bude zvýšení elektronové hustoty na spojnici mezi jádry atomů (vazba typu σ) nebo zvýšení elektronové hustoty mimo spojnici jader atomů (vazba typu π), vznikne chemická vazba a zvýší se stabilita systému. Podstatou chemické vazby jsou elektromagnetické síly valenčních elektronů. Molekulové orbitály se vytvoří jen z atomových orbitalů, které jsou si energeticky blízké. Různost elektronegativity ovlivňuje velikost přitažlivé síly mezi valenčními elektrony. Elektronegativita je empiricky stanovené číslo vyjadřující míru schopnosti atomu vázat valenční elektrony kovalentní vazby. Pokud známe elektronovou konfiguraci, můžeme odhadnout řád vazby, který do jisté míry ukazuje pevnost vazby. Je definován, jako rozdíl počtu elektronů ve vazebných a protivazebných orbitalech dělený dvěma. Podle počtu vazeb, kterými se prvek v molekule váže, odlišujeme vaznost prvku.

Dalším vyšším systémem jsou *mezimolekulové komplexy* skládající se z dvouatomových a víceatomových molekul. Tyto komplexy jsou k sobě poutány silami, které jsou výsledkem elektrostatické, indukční, disperzní a repulzní interakce. Tyto interakce se nazývají slabými silami.

Elektrostatická interakce se uplatňuje mezi elektrostatickými poli jednotlivých molekul. Tuto interakci popisuje Coulombův zákon:

$$F = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^i \cdot q^j}{r^2} \quad (6)$$

F – elektrostatická síla mezi molekulami [N]

q^i, q^j – elektrostatické náboje [e]; $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C

r – vzdálenost mezi náboji [nm]

Příslušná mezimolekulová energie je vyjádřena vztahem:

$$E = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q^i \cdot q^j}{r} \quad (7)$$

Tato energie může být odpudivá nebo přitažlivá. Elektrostatickou interakci mezi dvěma molekulami můžeme popsat jako interakci dvou multipólů.

Indukční interakce je vzájemné působení mezi permanentním multipólem a indukovaným multipólem. Působením elektrostatického pole na molekulu se tato polarizuje. Permanentní dipól jedné molekuly je schopný vyvolat permanentní dipól také v molekule, s kterou interaguje. Pokud však přestane působit, indukovaný dipól druhé molekuly zmizí. Indukční interakce je vždy přitažlivá a závisí na vzdálenosti molekul.

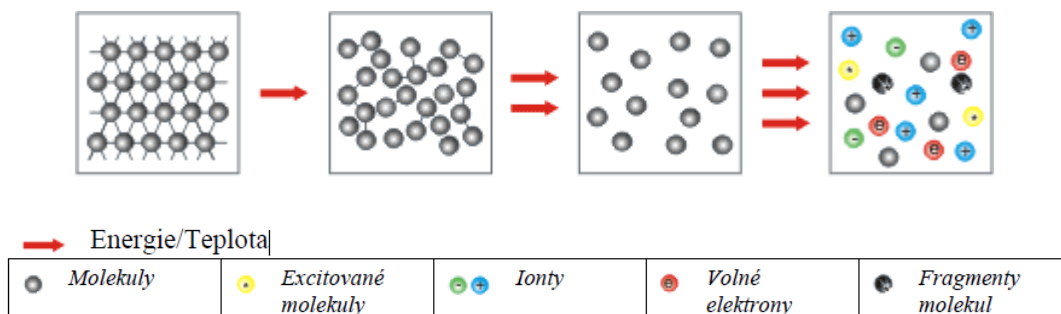
Disperzní interakce vzniká ze vzájemné polarizace dvou elektronových hustot. Elektronová hustota není v čase stacionární, ale mění se, což vyvolává časově proměnný multipól. Synchronizací těchto multipólů dochází ke vzniku disperzní interakce. Tato interakce je vždy přitažlivá.

Repulzní interakce je způsobena repulzí vzájemně se překrývajících elektronových hustot. Tato interakce je vždy odpudivá a její velikost roste exponenciálně s klesající vzdáleností. Mezimolekulové komplexy si zachovávají fyzikálně chemické vlastnosti svých komponent, v některých případech může docházet ke změnám. Vznik těchto komplexů se projevuje také ve spektrografických vlastnostech. Interakční energie mezimolekulových komplexů (okolo $25 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) bývají mnohem menší, než jsou energie kovalentních vazeb (okolo $300 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). U těchto komplexů se vazebná délka pohybuje přes 300 pm, u kovalentních vazeb 100 – 250 pm. Kromě těchto nejvýznamnějších mezimolekulových interakcí působí ještě další, které však lze popsat pomocí výše uvedených interakcí. Používají se pro ně vžitá názvy. **Vodíková vazba** (vodíkové můstky) má v chemii zvláštní postavení. Mluvíme o ní, pokud dochází k interakci donoru (atom,

molekula nebo iont dodávající elektrony) vodíkové vazby s akceptorem (příjemcem). Vazba je přímková (atomy leží na přímce). **Halogenová vazba** vzniká mezi halogenovým atomem a akceptorem. Je striktně směrová a poměrně velmi silná nekovalentní vazba. Její energie se pohybuje v oblasti 5 - 180 kJ·mol⁻¹. **Kovová vazba** se vyskytuje jen u kovů v tuhé a částečně kapalném skupenství. Atomy kovů jsou nejčastěji uspořádány v pravidelných atomových, prostorových mřížkách. Valenční elektrody se volně pohybují a tvoří „elektronový plyn“. Překrýváním energeticky shodných orbitalů valenčních elektronů vznikají energetické pásy. V důsledku toho se kovy vyznačují specifickými vlastnostmi. Jedná se hlavně o vysokou elektrickou a tepelnou vodivost, lesk a možnost mechanického zpracování (kujnost, tažnost). **Van der Waalsovy** síly bývají ekvivalentem součtu disperzních a repulzních sil.[2], [6]

1.2 Plazma – ionizovaný plyn

Jedná se o systém, který se skládá z ionizovaných molekul látky nesoucích elektrický náboj, iontů, volných elektronů, neutrálních molekul, atomů a radikálů. Nedílnou součástí systému plazmatu jsou částice vlnového (polního) charakteru (fotony). Tyto částice se nahodile pohybují v prostoru, ve kterém jsou vytvořeny specifické fyzikální podmínky.



Obr. 4: Schéma vzniku a složení plazmatu.

1.2.1 Obecná definice, výskyt plazmatu

Plazma – směs nabitých a neutrálních částic, která se navenek jeví jako kvazineutrální (množství záporného a kladného náboje je v rovnováze) a vykazuje kolektivní chování (částice svým elektromagnetickým chováním se vzájemně ovlivňují i na větších vzdálenostech).

Na Zemi se plazma téměř nevyskytuje. Svým charakterem a složením se plazmatickému stavu blíží plamen viditelný při hoření (oxidaci) různých látek. Nesplňuje však všechny podmínky vědecké definice plazmatu. Příkladem plazmatu je také elektrický kanál výboje blesku při určitých meteorologických podmínkách. Jelikož hvězdy, meziplanetární a mezihvězdný prostor je tvořen ionizovaným plynem tvoří plazma až 99% hmoty ve vesmíru.

Stále se zdokonalující a pokročilejší možnosti ve výzkumu nám umožňují lépe poznat a popsat fyzikální a chemické vlastnosti plazmatu. Na základě těchto poznatků, získaných v laboratorních podmínkách, jsme potom schopni vytvořit plazmatické prostředí, které je využitelné v průmyslové praxi. V současnosti dokážeme vlastnosti plazmatického systému modifikovat tak, abychom dosáhli maximálního využití jeho vlastností pro danou aplikaci. V moderních technologiích se stále více uplatňují různé formy plazmatu. Jde především o strojírenství (obrábění), energetiku (jaderná štěpení a slučování), lékařství, potravinářský průmysl (sterilizace potravin), spotřební průmysl (úprava povrchů před barvením nebo lepením).

1.2.2 Klasifikace, podmínky vzniku uměle vytvořeného plazmatu

Základním kritériem pro vznik plazmatu je výskyt iontů v systému. Ionť je částice nesoucí elektrický náboj (kationť kladný, anionť záporný). Při odtržení záporného elektronu z valenčního orbitalu neutrální částice (atomu) dojde k porušení její elektrické rovnováhy a tím ke vzniku nositele kladného náboje, kationtu. Předpokladem tohoto stavu je zvýšení energie v systému. Množství dodané energie na částici musí být větší, než je součet kinetické a ionizační energie interagující částice plazmového plynu. Počet ionizovaných částic určuje stupněm ionizace plazmatu. Hovoříme o slabě nebo silně ionizovaném plazmatu. S touto vlastností souvisí charakter sil mezi jednotlivými částicemi v systému. V silně ionizovaném plazmatu dominuje mezi částicemi působení Coulombových sil. Rozdílný charakter sil podstatně mění teorii a vlastnosti plazmového systému.[8] S přihlédnutím k střední energii částic můžeme všeobecně plazma rozdělit do dvou skupin; nízkoteplotní plazma (NTP) a vysokoteplotní plazma (VTP). V nízkoteplotním, částečně ionizovaném, plazmatu dosahuje teplota elektronů 5000 – 15000 K. V těchto druzích plazmatu je teplota elektronů podstatně vyšší než teplota iontů a neutrálních částic (elektrony mají o 3 řády nižší hmotnost než ionty). Ve VTP je teplota částic přibližně srovnatelná. energii můžeme do systému dodat několika způsoby:

zahříváním, chemickou reakcí, elektrickým výbojem (nejčastější forma), elektromagnetickým polem, jadernou reakcí. Pro povrchovou úpravu materiálů je vhodné nízkoteplotní plazma. Nejčastěji se vytváří pomocí doutnavého elektrického výboje (DEV). Ten vzniká, za sníženého tlaku, mezi dvěma elektrodami při nízkém proudu (řádově mA).

1.2.3 Charakterizace chemických a fyzikálních procesů v systému plazmatu

Srážky částic, ionizace plynu:

Za standardních podmínek, při pohybu částic v plynu, dochází ke vzájemným interakcím, které popisujeme jako pružné srážky. Jsou to srážky, při kterých dochází pouze ke změně směru a rychlosti částic, součet kinetických energií se však nemění. Po zvýšení energie v systému se pohyb částic zrychlí (získají větší kinetickou energii) a následkem toho interagují při vzniku energetických srážek. Pokud má pohybující se částice dostatečnou energii, vyrazí valenční elektron z jiné částice. Podmínkou odtržení elektronu je překročení ionizační energie příslušného prvku. Produktem takovéto energetické srážky je kationt (kladný iont), volný elektron (se záporným nábojem) a neutrální částice. Při dosažení určitého poměru ionizovaných částic z celkového počtu částic v objemu hovoříme o plazmatickém systému. Vznik energeticky nabitých částic můžeme dosáhnout také bombardováním neutrálních částic elektronovým paprskem, nebo vysoce energetickým ozařováním. Opačným jevem k ionizaci je rekombinace. Při srážce kladného iontu s elektronem vzniká neutrální částice (atom, případně molekula). Zapadne-li volný elektron do kationu, uvolní se energie, která je rovna ionizační energii neutrální částice. Kdyby se tato uvolněná energie spotřebovala na zvýšení kinetické energie vzniklé částice, neplatil by zákon zachování hybnosti. Tuto energii je nutné odčerpat. Existují různé způsoby. Účastní-li se srážky molekula, přebytečná energie se může využít na její disociaci (rozpad molekuly). Druhá možnost je, že se společně s elektronem a kationtem srážky účastní třetí částice, která přebytečnou energii využije ke zvětšení své kinetické energie. Taková rekombinace je pravým opakem ionizace, jak jsem ji výše zmínil, kdy do srážky vstupovaly dvě částice a vystupovaly tři. Další variantou je opačný jev k ionizaci fotonem. Kladně nabitá částice se srazí s elektronem a přebytečná energie může být vyzářena ve formě fotonu. Čím je teplota vyšší, tím má systém více rychlejších částic a dochází k častější ionizaci plazmatu.[9] Vzhledem k nízké energii systému dochází

v nízkoteplotním plazmatu k ionizaci výhradně srážkami částic s volnými elektrony. Klasifikaci možných srážek uvádím v tabulce 1.[7]

Tab. 1 - Srážky elektronů s částicemi přítomnými v plazmatu

$e^- + A \rightarrow A^{*/m} + e^-$	excitace atomů
$A^{*/m} \rightarrow A + h\nu$	spontánní deexcitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + A \rightarrow A^+ + 2e^-$	ionizace atomů
$e^- + AB \rightarrow AB^{*/m} + e^-$	excitace molekul
$AB^* \rightarrow AB + h\nu$	spontánní deexcitace
$e^- + AB^* \rightarrow AB + h\nu + e^-$	deexcitace srážkami
$e^- + AB \rightarrow A^{(*)} + B + e^-$	disociace molekul
$e^- + AB \rightarrow A + B^+ + 2e^-$	dicociativní ionizace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A + e^- + E_{kin}$	elastické srážky
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^{**} + e^-$	postupná excitace
$e^- + A^{*/m} \rightarrow A^+ + e^-$	postupná ionizace
$e^- + A \rightarrow A^-$	záchyt elektronů

Poměr ionizovaných a všech částic nazýváme stupeň ionizace plazmatu, který je důležitou charakteristikou plazmatického systému. Jeho výpočet provádíme pomocí Sahovy rovnice: [3]

$$\frac{N_i}{N_n} = 2,405 \cdot 10^{21} \frac{T^{\frac{3}{2}}}{N_i} e^{\frac{-U}{k_B T}} \quad (8)$$

N_i – koncentrace iontů, počet iontů vztažený k objemu

N_n – koncentrace částic, počet částic vztažený k objemu

U – ionizační energie [eV]

Vnitřní energie plazmatu:

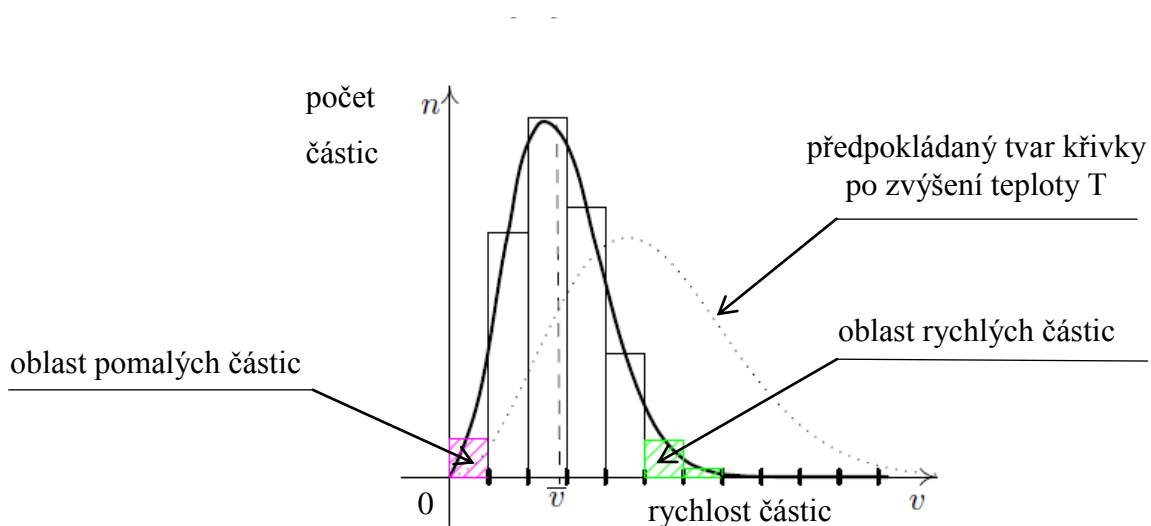
Nyní se pokusím přiblížit některé základní veličiny, které charakterizují plazmový systém a jeho vlastnosti. Při jejich zkoumání je nutné maximálně zohlednit všechny jevy a podmínky, které ovlivňují jejich výsledné hodnoty. Převážně se zaměřím na slabě ionizované nízkoteplotní plazma.

Při zkoumání energie plazmatu se snažíme využívat analogii s ideálním plynem. Plyn v termodynamické rovnováze za standardních podmínek tvoří neutrální částice (molekuly, atomy), které se nahodile pohybují různou rychlostí a vzájemně do sebe narážejí. Jelikož se jedná o uspořádání na větší vzdálenost, jsou vzájemné elektromagnetické a gravitační síly zanedbatelné. Kinetická energie částic je závislá pouze na termodynamické teplotě T . Pohyb v intervalu mezi srážkami uvažujeme jako rovnoměrný přímočarý. Naměřená hodnota rychlostí jednotlivých částic odpovídá rozdělení podle Maxwell – Boltzmanovy distribuční funkce:[3]

$$f(v) = N_0 \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{\frac{3}{2}} e^{\frac{-U}{k_B T}} \quad (9)$$

N_0 – koncentrace iontů nebo elektronů, počet částic vztažený k objemu

Průběh funkce:



Obr. 5: Rozdělení rychlosti částic v plazmatu

Známe-li hodnoty rychlostí všech částic, můžeme statisticky stanovit její střední hodnotu a po dosazení dostaneme vnitřní kinetickou energii plynu:

$$E_k = \frac{1}{2} m \bar{v}^2 \quad (10)$$

E_k – kinetická energie [J]

\bar{v} – střední rychlost částic [$\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$]

Vnitřní energii plynu lze také vyjádřit v závislosti na termodynamické teplotě:

$$U = \frac{3}{2} NkT \quad (11)$$

U_T – energie systému [J]

N – celkový počet částic

Vzájemným srovnáním můžeme vyjádřit střední kvadratickou rychlost:

$$v_s = \sqrt{\frac{3kT}{m}} \quad (12)$$

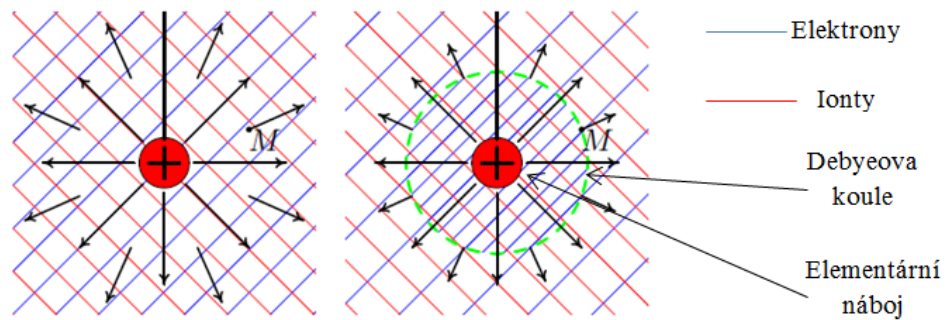
v_s – střední kvadratická rychlost částic [ms^{-1}]

Ze vztahu vyplývá, že s rostoucí teplotou roste střední kvadratická rychlost.[9]

Při zvyšujícím se stupni ionizace plazmatu se na jeho vnitřních procesech projevuje vliv magnetických a elektrických polí. Nabitě částice mohou rotovat kolem magnetických siločar a současně se nahodile pohybovat v elektrickém nebo jiném poli. Z výše uvedených vztahů vyplývá, že energie systému je exponenciálně závislá na výsledné rychlosti částic, úměrně na jejich koncentraci a hustotě. Se zvyšující se rychlostí přihlížíme ve výpočtech také ke srážkám, což je reprezentováno *srážkovým účinným průřezem* - míra pravděpodobnosti vzájemné srážky dvou částic a *srážkovou frekvencí* – počet srážek dané molekuly za jednotku času.[10] Dále je nutné zohlednit působení elektromagnetických polí a to jak lokálních, iniciovaných fluktuací částic nesoucích náboj, tak objemových, která jsou důsledkem kolektivního chování jednotlivých částic, vedoucího k celkové neutralitě systému. Lze říci, že se zvyšující se termodynamickou teplotou, roste rychlost částic, v jejímž důsledku roste také energie systému.

Stínění nábojů, Debyeova stínící délka:

Další charakteristickou vlastností systému plazmatu je schopnost odstínit přítomné lokální elektrické náboje. Pokud vložíme do systému plazmatu kladný elektrický náboj, přitáhne elektrostatickou silou záporně nabitě volné elektrony, které zaujmou kulový prostor v okolí náboje. Tyto vytvoří záporné elektrické pole, které odstíní pole vloženého náboje. Pokud budeme uvažovat sférický souřadný systém s počátkem ve vloženém náboji, tak intenzita výsledného pole bude klesat exponenciálně s jeho rostoucím poloměrem.



Obr. 6: Průběh odstínění náboje v plazmatu [9]

Vzdálenost, ve které hodnota elektrického pole klesla přibližně na 37% své původní hodnoty, nazýváme Debyeova stínící délka: [3], [13]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B T_e}{N_0 q_e^2}} \quad (13)$$

λ_D - Debyeova stínící délka [nm]

k_B - Boltzmannova konstanta $1,38066 \cdot 10^{-23}$ [J · K⁻¹]

T_e - teplota elektronů [K]

q_e - náboj elektronu [C]

Se zvyšující se teplotou se Debyeova stínící délka zvětšuje. Je to možné vysvětlit tak, že teplejší elektrony mají vyšší rychlost a proto snáze uniknou přitažlivému elektrickému poli kladného náboje. Stínící oblak má menší hustotu elektronů, vytváří slabší pole a proto je třeba větší délka na odstínění kladného náboje. S rostoucí ionizací se Debyeova stínící délka zmenšuje.

Prostor o poloměru λ_D , který zaujímá elektronový oblak v okolí kladného náboje se nazývá Debyeova koule. Pro charakterizaci plazmatu je důležitý počet nabitých částic v tomto prostoru. Vypočítáme ho ze vztahu:[8]

$$N_D = \frac{4\pi}{3} \lambda_D^3 n_o \geq 1 \quad (14)$$

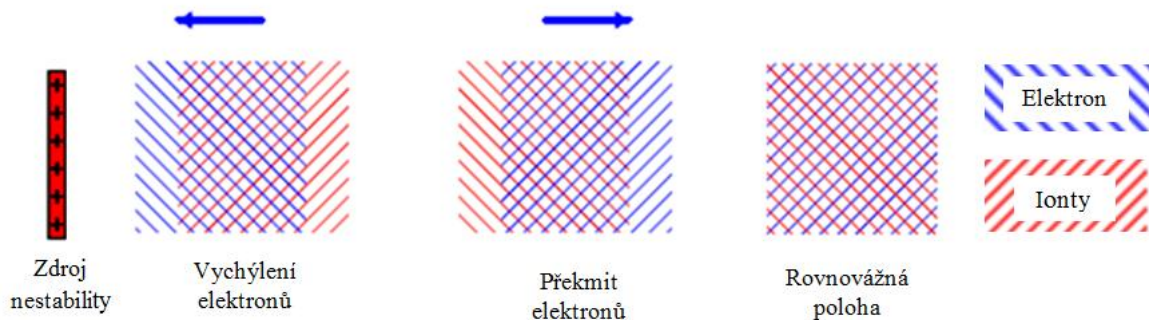
N_D - plazmatický parametr

n_o - počet elektronů nebo iontů (bez působení vnějších polí jsou v rovnováze)

Některá literatura uvádí, že při splnění této podmínky hovoříme o ideálním plazmatu.

Plazmová frekvence:

Další důležitou charakteristickou vlastností systému plazmatu je snaha zachovat si makroskopickou elektrickou neutralitu. Statistická náhodná fluktuace, např. oblaku elektronů, může vyvolat lokální porušení neutrality. Tato místní nerovnováha vyvolá široké elektrické pole, které se snaží přeskupit částice do rovnovážné polohy. Časový průběh návratu do rovnovážného stavu závisí na vnitřní plazmové frekvenci. Pro vysvětlení tohoto jevu budeme uvažovat nízkoteplotní plazma. Pro zjednodušení zanedbáme pohyb iontů (hmotnost částic) a budeme uvažovat pouze driftový pohyb elektronů v systému. Lokální kladný elektrický náboj silovým působením, podle Coulombova zákona, vychýlí elektrony na pozadí iontů, které jsou přítomny v plazmatu.



Obr. 7: Oscilace plazmatu

Hodnota vychýlení závisí na hmotnosti částic (elektronů) a elektrickém prostorovém náboji způsobujícího nerovnováhu. Vychýlený oblak elektronů vytvoří elektrické pole, které je přitahováno do původního stavu opačným polem iontů. Ty při svém návratu do rovnovážné polohy, svou setrvačností, tuto polohu překmitnou a jsou znovu přitahovány zpět. Tento jev se nazývá plazmová oscilace, kterou můžeme v závislosti na čase vyjádřit jako úhlovou frekvenci harmonického oscilátoru: [3]

$$\omega_p = \sqrt{\frac{N_e q_e^2}{\epsilon_0 m_e}} \quad (15)$$

ω_p – plazmová frekvence [Hz]

N_e - koncentrace elektronů, počet elektronů vztažený na objem

m_e – hmotnost elektronu [kg]

V částečně ionizovaném systému, můžeme oscilaci zaznamenat v případě, že střední volný čas mezi srážkami τ je dostatečně dlouhý v porovnání s periodou harmonických kmitů.

Vědecká definice plazmatu:

Definice systému plazmatu uveřejněné ve vědecké literatuře se liší podle pohledu autora. Mezi nejčastěji uváděné charakteristiky a kritéria patří tyto:

Plazma je ionizované médium, které se na venek jeví jako *kvazineutrální*. To znamená, že celková hodnota elektrického náboje je zanedbatelná ve srovnání s kladnými nebo zápornými náboji lokálních oblastí. U částice systému musí převažovat *kolektivní chování*. Aby toto chování mohlo být pozorováno, je nutné splnění podmínky $L \gg \lambda_D$; charakteristický rozměr systému plazmatu musí být podstatně větší než Debyeova stínící délka. Další podmínkou je $N_D \gg 1$; v Debyeově kouli musí být dostatečný počet nabitých částic, aby mohlo dojít k odstínění elementárního náboje. Dále je uváděna podmínka $\tau \gg \omega_p^{-1}$; střední doba mezi jednotlivými srážkami musí být mnohem delší, než plazmová frekvence.[11]

Při definování plazmatu je nutné zohlednit jeho druh a účel, k jakému bude využíván.

2 NÍZKOTEPLTNÍ PLAZMA ZA SNÍŽENÉHO TLAKU

2.1 Charakteristika, parametry

Pro širší využití v praxi je velmi vhodné NTP za sníženého tlaku. Jedním z možných způsobů dosažení nízkoteplotního plazmatického prostředí je DEV. Výboj vzniká za sníženého tlaku při dosažení průrazného napětí mezi dvěma elektrodami při nízkém proudu (řádově mA). Na vytváření iontů se největší měrou podílejí srážky elektronů urychlených elektrickým nábojem DEV. Jako procesní plyn se nejčastěji se používá v souvislosti s aplikací vzduch, Ar, N₂, O₂, H₂, He,....

Charakteristika nízkoteplotního plazmatu závisí na druhu, tlaku použitého plynu, na zdroji energie, na geometrickém uspořádání plazmovacího zařízení.

Významnou vlastností NTP z hlediska termodynamiky je rozdíl teploty jednotlivých částic; teplota elektronů $T_e = 10000 - 50000$ K, teplota iontů a atomů $T_i, T_a = 300 - 350$ K. Značný rozdíl je důsledek odlišné hmotností částic. Hovoříme o nerovnovážném termodynamickém stavu, který je značně ovlivněn vzájemným poměrem koncentrace jednotlivých složek systému. Přesto mechanismus DEV (lavinová ionizace jako důsledek potenciálové a kinetické emise elektronů z katody) [8] udržuje plazma ve stacionárním stavu (makroskopické parametry jsou v čase konstantní). Složení a procesy v plazmatu jsou charakterizovány elektronovou konfigurací prvků použitého procesního plynu. Odlišnost konfigurace jednotlivých prvků nám umožňuje volbu procesního plynu podle požadavků konkrétní technologické aplikace. Např. v NTP argonovém plazmatu (inertní plyn) jsou procesy poměrně jednoduché. Plazma je tvořeno převážně neutrálními atomy a v závislosti na podmínkách výboje může být významná část argonových atomů v excitovaných metastabilních stavech. Nabité částice jsou zastoupeny prakticky výhradně elektrony a jednonásobnými kladnými ionty Ar⁺. Vícenásobná ionizace je v NTP nepravděpodobná.[22]

V aplikacích, kde je potřeba chemicky aktivní plazma se používá NTP kyslíkové, které je, na rozdíl od argonového, vysoce reaktivní. Kyslík je totiž molekulární plyn, kde dochází k excitaci různých vibračních a rotačních hladin při relativně nízkých energiích, dále také elektronicky excitované stavy kyslíkové molekuly mají nižší prahové energie a podstatně složitější strukturu. Navíc je kyslíkové plazma elektronegativní, což znamená,

že se v něm vyskytují i záporné ionty. Nejdůležitější složky kyslíkového plazmatu shrnuje následující seznam:[22]

- e^- elektrony
- O_2 molekula kyslíku v základním stavu
- O atom kyslíku v základním stavu, silně reaktivní, reasociuje na stěnách
- O_3 ozon
- O^- , O_2^- , O_3^- záporné ionty, vznikají díky elektronegativitě kyslíku
- O^+ , O_2^+ kladné ionty
- $O_2(v)$ vibračně excitované stavy, účinné průřezy pro excitaci čtyřech nejnižších vibračních stavů s energiemi 0,19, 0,38, 0,57 a 0,75 eV
- $O_2(a^1\Delta_g)$, $O_2(b^1\Sigma+g)$ singletní elektronicky excitované stavy s energiemi 0,977 eV a 1,627 eV
- $O(1D)$ metastabilní excitovaný stav atomárního kyslíku s energií 1,97 eV

S tlakem v systému souvisí hustota elementárních částic plazmatu. Se snižujícím se tlakem bude hustota klesat, tím se prodlouží volná dráha částic a změní kinematické podmínky v systému.

Pro napájení DOV se používá stejnosměrného nebo střídavého zdroje napětí. Pro některé aplikace je vhodné ustálené elektrické pole (depozice vodivých materiálů), u jiných je vhodnější frekvenční pole (depozice polymerů).

Dalším faktorem ovlivňujícím plazmatický proces geometrické uspořádání zařízení. Zde patří k rozhodujícím uspořádání komory (cylindrické, planární) a v neposlední řadě je to materiál a tvar elektrod.

Konkrétní příklad aplikace NTP: Buňka klasické plazmové obrazovky má tyto parametry; hustota elektronů $N_e = 10^{19} \text{ m}^{-3}$, přepočtená teplota $k_B T = 1 \text{ eV}$ (11600 K), rozměry řádově 100 μm , doutnavý výboj je napájen 250 V o frekvenci 100 kHz.

Po dosazení do příslušných rovnic dostáváme Debyeovu stínicí délku $\lambda_D = 2,35 \mu\text{m}$; plazmovou frekvenci $\omega_{pl} = 179 \text{ GHz}$ [3]

2.2 Praktické využití systému; výhody, nevýhody

Jedním z nejrozšířenějších příkladů použití tohoto druhu plazmatu je oblast osvětlovací techniky. V prostoru výbojové trubice, která je naplněna plynem o sníženém tlaku, je mezi dvěma elektrodami generován doutnavý elektrický výboj. Při elementárním

procesu (deexcitaci atomů) se uvolňuje záření, které vnímáme jako světlo. Volbou použitého plynu, úpravou stěny světelné trubice nebo regulací napájecího zdroje lze toto světlo podle požadavků různě modifikovat. Tento princip se uplatňuje také u plazmových obrazovek.

Další široké uplatnění nachází nízkoteplotní plazma při nanášení povlaků a modifikaci povrchů ve výrobních technologiích. Látku, která má být vpravena do povrchové vrstvy součástí nebo nanesena na součásti ve formě povlaku, je třeba převést do plynné fáze. Atomy nebo molekuly látky jsou v plynné fázi částečně ionizovány a dostávají se do styku s plazmatem generovaným ve výboji v pracovním plynu. Doutnavý výboj je hlavním zdrojem energie pro technologický proces. Tok částic látky může být usměrňován účinkem elektrického pole nebo kombinací elektrického a magnetického pole na povrch součástí, kde se částice usazují a poté buď difundují do povrchové vrstvy součástí, nebo vytvářejí povlak.[12]

Výhodou je, že vzhledem k nižší teplotě částic nedochází k nadměrnému namáhání zkoumaných vzorků nebo zpracovávaných výrobků. V průmyslové výrobě se využívají dva principy zařízení, které jsou určeny pro diskontinuální a kontinuální výrobu.

V prvním případě se jedná o uzavřenou plazmatickou komoru, kde je nutné po každém plazmovacím cyklu celý proces opakovat. K výhodám tohoto systému patří snadnější kontrola technologických podmínek, možnost dosáhnout požadovaného snížení tlaku vakuováním, opakovatelnost za stejných podmínek. Za nevýhody lze považovat omezení rozměrů výrobků dané velikostí reaktorové komory, časová náročnost při výměně upravovaného materiálu. Z těchto důvodů se používá častěji na kusovou nebo malosériovou výrobu dílů s vyšší přidanou hodnotou.

V druhém případě se jedná o zařízení pro kontinuální výrobu s možností zařazení přímo do výrobních linek. Plazmování probíhá za atmosférického tlaku. Nevýhodou tohoto systému je náročnější dodržování technologických podmínek, možnost úniku procesních plynů do okolního ovzduší. Velkou výhodou je průběžný proces, zpracování velkých formátů, což přináší značnou výrobní kapacitu.

2.3 Plazmový reaktor

Plazmové reaktory jsou obecně zařízení, která jsou schopna vybudit a trvale udržovat plazmatické prostředí. Podle požadavku na fyzikální vlastnosti systému plazmatu můžeme reaktory rozdělit na dvě hlavní skupiny. Zařízení pro rovnovážné vysokoteplotní plazma a zařízení pro nerovnovážné, nízkoteplotní plazma. S tímto úzce souvisí dělení reaktorů podle způsobu dodání energie do systému. V případě buzení elektrickou energií je využíván jak stejnosměrný tak střídavý proud. Základem každého reaktoru byl laboratorní přístroj, na kterém postupným zdokonalováním a optimalizací procesních podmínek při výzkumných experimentech bylo dosaženo maximální efektivity pro požadovanou aplikaci. Tento vývoj nám nabízí rozdělení plazmových reaktorů podle kapacity na přístroje používané v laboratořích a na reaktory pro průmyslové využití.[14]

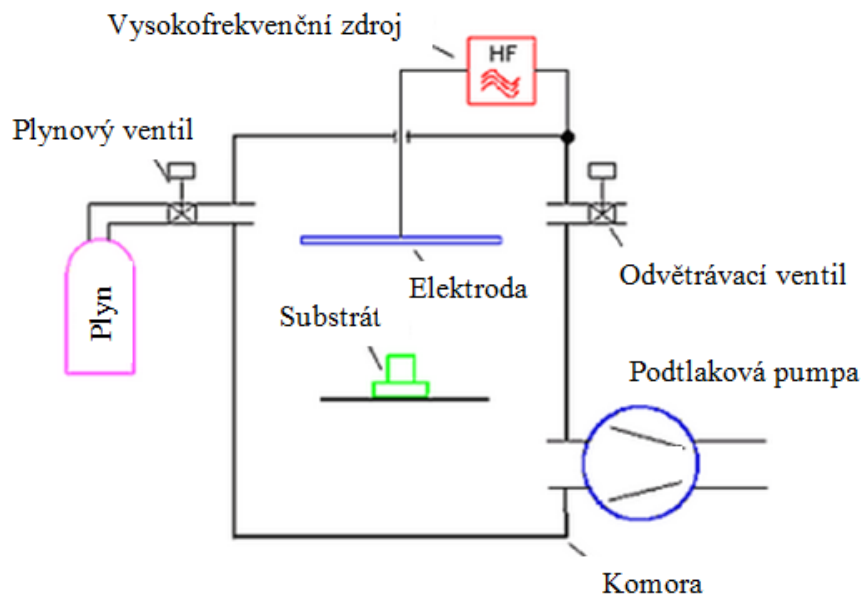
Pro názornost bych zde podrobněji přiblížil plazmový reaktor dodávaný společností „Diener Electronics“. Společnost se převážně zabývá vývojem technologie nízkotlakého plazmatu pro modifikaci povrchů. Výkonově se její produkty řadí mezi laboratorní přístroje, případně se využívají pro malé výrobní série. Vzhledem k podobnosti přístroje používaného v experimentální části jsem zvolil plazmový reaktor „Femto“.



Obr. 8: Plazmový reaktor „Femto“.[15]

Plazmový reaktor „Femto“ je tvořen uzavřenou skříní (1.) ve které je v levé části horizontálně zabudována plazmatická komora (2.) válcovitého tvaru o průměru 100 mm a hloubce 270 mm. V horní části je umístěná buzená desková elektroda (3.), otvorem v zadní stěně je přiváděn procesní plyn. Obal komory je vyroben z nerezavějící oceli a je uzemněný. V dolní části je volně vložena hliníková elektroda (4.) Kontaktním přiložením je vodivě propojena s obalem komory, ve spodní přední části komory je umístěn otvor pro odtažení plynu. Přední stěnu komory tvoří skleněný průzor (5.), který

umožňuje vizuální kontrolu vnitřního prostoru komory. Po pravé straně komory je zabudován analogický průtokoměr plynu (6.) s manuálním regulátorem (7.). V pravé části přední stěny skříně jsou umístěny ovládací prvky elektrického napájení reaktoru (8.), (9.), které obstarává vysokofrekvenční generátor střídavého napětí o výkonu 100 W. Také je zde umístěn spínač vakuové pumpy.[15]



Obr. 9: Schéma uspořádání plazmového reaktoru.[15]

Toto provedení plazmového reaktoru nachází široké využití hlavně v laboratořích pro analýzy vzorků, výzkum a vývoj technologie modifikace povrchových vrstev polymerů, pro experimentální deponaci různých prekurzorů na podkladový substrát, pro zkoumání procesu degradace polymerních materiálů a mnoha jiných fyzikální a chemických dějů v systému plazmatu. Výsledky experimentů jsou využívány při navrhování a konstrukci reálných výrobních zařízení.

Z důvodu nižší energetické náročnosti pracuje mnoho výrobních zařízení v nízkoteplotním režimu se sníženým tlakem. Dále můžeme tato zařízení rozdělit podle konkrétní aplikované výrobní operace. Systém se používá na čištění povrchů, aktivaci povrchových vrstev, leptání a deponace povrchových vrstev. Jednotlivá zařízení jsou vyvíjena v souladu s požadavky technologie výrobního procesu. Mezi hlavní charakterizující ukazatele se řadí procesní plyn (například vzduch, dusík, argon), rozměr, chemické složení a fyzikální vlastnosti výrobků, výrobní systém (kontinuální, diskontinuální), výrobní kapacita.[14]

3 OPTICKÁ EMISNÍ SPEKTROMETRIE

Optická spektrometrie je diagnostická metoda založená na vlnových vlastnostech vyzařovaných paprsků vlnových částic (fotonů), pomocí které jsme schopni charakterizovat složení a vlastnosti chemických látek v plazmatickém stavu. Touto metodou dokážeme stanovit kvalitativní zastoupení prvků v plazmatu, provádět kvantitativní analýzy a stanovit fyzikální parametry plazmatu. Rozložení intenzity záření v závislosti na frekvenci nebo vlnové délce nazýváme spektrum. Vyhodnocení se provádí na základě získaného spektra, které je emisní nebo absorpční.

Elektrony v energetických hladinách atomu jsou schopny absorbovat kvanta fotonů elektromagnetického záření a tím se dostat do excitovaného (energicky bohatšího) stavu. Elektrony v hladinách jednotlivých prvků jsou schopny pohltit pouze záření o určité vlnové délce. Atomy se vystaví záření o vlnových délkách v určitém intervalu; po průchodu zkoumaným vzorkem chybí na detektoru záznamy pohlcených vlnových délek. Výstupem je *absorpční spektrum*.

Excitované atomy při svém diskrétním přechodu do rovnovážného stavu emitují záření ve formě fotonů po kvantech v určitých vlnových délkách.[3] Pomocí laboratorních přístrojů se spektra zaznamenávají a v rámci vyhodnocení se porovnávají s referenčními knihovnamy spektrálních čar získaných empirickými výzkumy. Výstupem je *emisní spektrum*.

Optická emisní spektrometrie (OES) je jednou z nejvyužívanějších metod v diagnostice prvků a sloučenin v plazmatickém stavu. S ohledem na její neinvazivní charakter (neovlivňuje zkoumaný systém), je využívána tam, kde je aplikace jiných metod problematická. Systém plazmatu je tvořen procesním plynem, do kterého se přivádí zkoumané vzorky (analyt) v atomizovaném stavu. Jako zdroje energie (buzení) plazmatu se nejčastěji používá plamen nebo doutnavý výboj. Se stoupajícím množstvím dodané energie do systému plazmatu probíhají energeticky náročnější přechody elektronů do hladin s vyšší energií. Atomy s elektrony v těchto hladinách se nachází v excitovaném stavu. Tento stav je z energetického hlediska metastabilní (nestabilní); částice se snaží přirozeně přejít do energeticky rovnovážného stavu (stav s nejnižší vnitřní energií). Děje se tak přechodem elektronů na nižší energetické hladiny (deexcitace). Při těchto přechodech elektrony mohou vyzařovat (emitovat) elektromagnetické záření tvořené fotony. Toto záření je

charakterizováno závislostí jeho energie na vlnové délce a frekvenci. Jejich vzájemný vztah upravuje Planckův zákon:

$$E_f = h \cdot \nu \tag{15}$$

E_f – energie záření fotonů [J]

h – Planckova konstanta $6,6260755 \cdot 10^{-34}$ J.s

ν – frekvence záření [Hz]

Kde:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \tag{16}$$

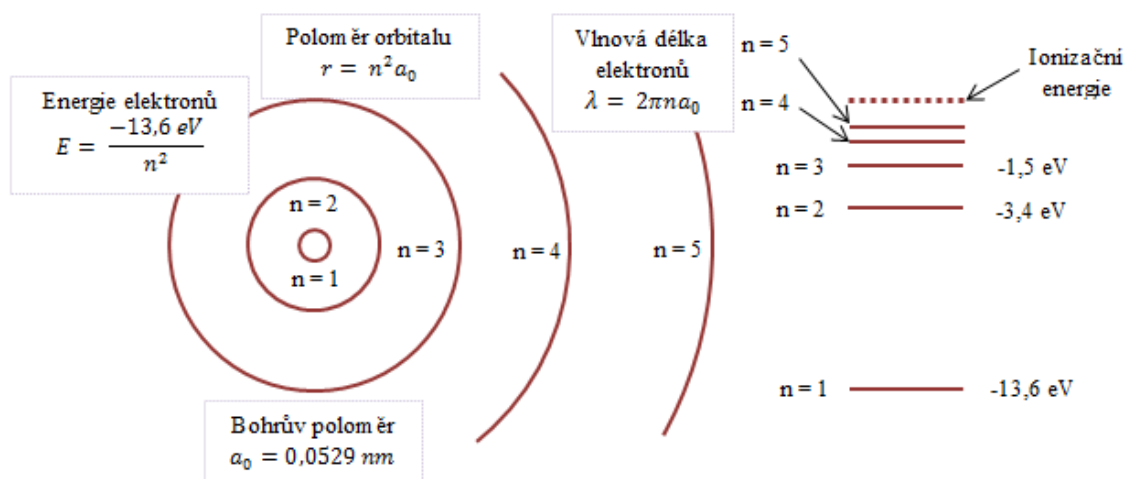
λ – vlnová délka [m]

Pro potřeby například infračervené spektrometrie zavádíme ještě vlnočet:

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} \tag{17}$$

ν' - vlnočet [m^{-1}]

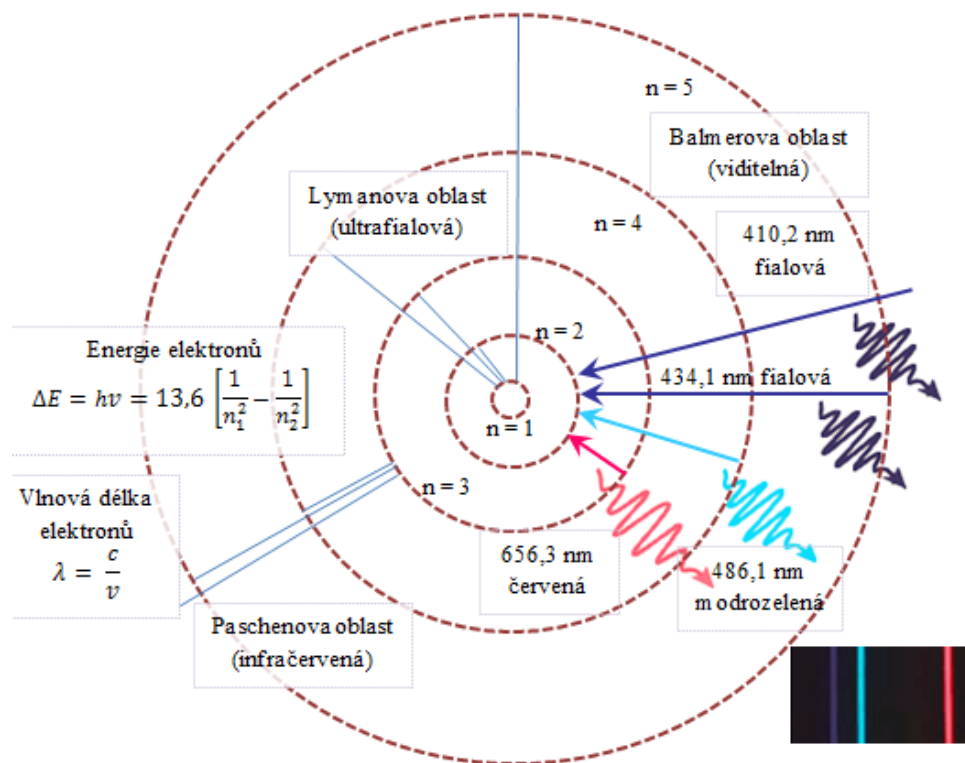
Struktura elektronového obalu atomů jednotlivých prvků umožňuje teoreticky značné množství přechodů. Rozlišujeme povolené a zakázané přechody. Toto rozlišení se řídí výběrovými pravidly. Pro názornost uvádím schéma elektronového obalu atomu vodíku H_2 :



Obr. 10: Energetické hladiny elektronového obalu atomu H_2 . [13] (upraveno)

Dosažitelnost jednotlivých přechodů je také dána energií plazmatického systému. Elektronové přechody mezi hladinami nejbližšími k elektronovému jádru vyžadují vyšší

energie. Těmto energiím odpovídá kratší vlnová délka, která při detekci ve spektru spadá do oblasti ultrafialového a rentgenového záření.[2]

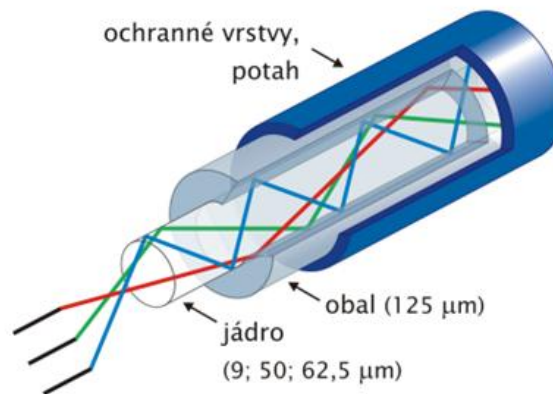


Obr. 11: Spektrum H_2 [13] (upraveno)

Uvažované hodnoty zkoumaných energií je nutné zohlednit při volbě metody a dimenzování používaného zařízení (výkon zdroje plazmatu, rozsah spektrometru). Měření uvolněné energie ve formě záření je podstatou emisní spektrometrie. Každý elektronový přechod je charakterizován přijetím, nebo uvolněním diskrétního kvanta energie. Této energii odpovídá určitá vlnová délka záření. Vyzařované vlnové délky jsme schopni v elektromagnetickém spektru přesně zaznamenat, a podle jejich hodnot analyzovat zkoumané vzorky. Výsledky jednotlivých experimentů jsou porovnávány s empiricky získanými daty. Na základě těchto srovnání jsme schopni specifikovat, které prvky se ve vzorku vyskytují, jejich vnitřní strukturu a případně hmotnostní podíl, energetický stav.[13]

3.1 Optické kabely

Optické kabely se používají pro přenos paprsku elektromagnetického vlnění, potažmo pro přenos digitálních dat ve sdělovací a výpočetní technice. Základním prvkem optických kabelů jsou optická vlákna. Jedná se o válcové dielektrické vlnovody, po jejichž trajektorii se šíří světelný paprsek na principu úplného odrazu světla. Základem je vlákno, ve kterém se šíří paprsek. Na něm je nanášena obvodová vrstva, od které se paprsek odráží.



Obr. 12: Konstrukce optického kabelu.[16]

Předpokladem účinného přenosu je, aby vnitřní vlákno mělo větší index lomu n_1 , než obvodová vrstva n_2 . Důležitým faktorem optických vláken je numerická apertura:

$$NA = \sqrt{n_1^2 \cdot n_2^2} \quad (18)$$

NA – numerická apertura

n_1 – index lomu vnitřního vlákna

n_2 – index lomu vnějšího vlákna

Jedná se o maximální úhel, pod jakým mohou paprsky dopadat do optického vlákna, aby se jím mohly šířit.[17]

Přenosová vlákna můžeme rozdělit podle několika charakteristik. Například vnitřní vlákno může mít konstantní index lomu, nebo spojitě proměnný ze středu po okraj. Účinnost přenosu paprsků ovlivňuje také geometrický faktor. Jedná se o poloměr ohybu optického kabelu při dané aplikaci. Při malém poloměru ohybu může dojít k překročení kritického úhlu dopadu paprsku na rozhraní přenosového vlákna a obvodové vrstvy a následně k jeho výstupu. Při dané frekvenci se v optickém vláknu může šířit jen konečný počet různých typů elektromagnetických vln, které se od sebe liší geometrií pole. Těmto

jednotlivým modifikacím vln, které mohou při splnění určitých podmínek samostatně existovat, říkáme mody. Je-li poloměr vlákna dostatečně malý, může se jím šířit jen jediný mod a hovoříme o jednomodovém vlákně (2-10 μm). Vlákna s větším průměrem nazýváme mnohamodová (0,01-1,0 mm). U těchto vláken dochází v průběhu přenosu k časovému roztažení vstupního impulsu jednotlivých modů. Tento jev se nazývá modová disperze. Menší koeficient útlumu společně s menší disperzí přenášeného signálu vede k větší přenosové kapacitě jednomodových vláken oproti mnohamodovým vláknům.

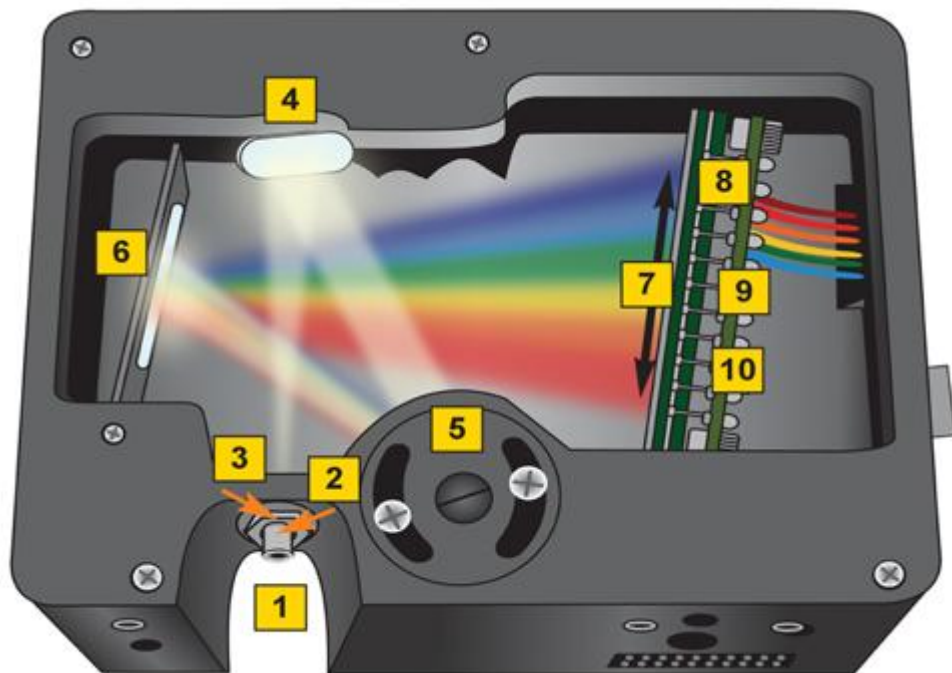
Optická vlákna se vyznačují extrémně nízkými ztrátami přenášeného výkonu. Ty vznikají rozptylem a nežádoucí absorpcí paprsku a geometrickými odchylkami rozměrů vzniklých při výrobě vlnodů.

Na výrobu optických vláken se nejčastěji používají sodnovápenatá, borokřemičitá, křemenná a skla s vysokým podílem GeO_2 . Z polymerních materiálů to jsou polymethylmetakryláty a polymetylsiloxany. Využití optických vláken umožnilo značné zvýšení výkonů přenosových sítí. Nacházejí široké uplatnění od dálkových datových komunikací až po místní počítačové sítě.[18]

3.2 Spektrometry

Spektrometr je zařízení sloužící k rozlišení a měření vlnových délek přítomných v elektromagnetickém záření a k zobrazení jejich intenzity.[19] Spektrometry jsou specifikovány a klasifikovány podle rozsahu, rozlišovací schopnosti, citlivosti (propustnosti)

dynamiky, rozměrů, konstrukce a softwaru. Pro konkrétní aplikace je možné navrhnout a použít speciálně sestavený a upravený přístroj. Modulární konstrukce umožňuje sestavit více detektorů s různým vlnovým rozsahem do jednoho přístroje. Optické řešení nejčastěji představuje Czerny-Turnerovo schéma. Moderní konstrukce jsou dnes sestaveny především z pevných disperzních elementů a z maticových senzorů. Většina novějších spektrometrů je již konstrukčně přizpůsobena pro připojení na optické vlákno.[20]



Obr. 13: Optické schéma spektrometru dodávaného firmou Ocean Optics.[21]

1. Konektor pro připojení optického vlákna.
2. Vstupní štěrbinu.
3. Vyrovnávací filtr.
4. Kolimační konkávní zrcadlo.
5. Difrakční mřížka.
6. Fokusační konkávní zrcadlo.
7. Válcová čočka.
8. Polovodičový detektor.
9. Optický filtr.
10. Zesilovací element.

Spektrometry jsou konstruovány s rozsahem 200-2500 nm. Jedním z nejpodstatnějších klasifikačních kritérií spektrometrů je jejich rozlišovací schopnost. Ta je určena velikostí štěrbin, použitým detektorem (počtem a velikostí pixelů), hustotou vrypů na ohybové mřížce, použitou optikou a její kvalitou a celkovou konstrukcí přístroje. Vysoká rozlišovací schopnost umožňuje hlubší a přesnější analýzu dat.

Digitální výstup ze spektrometru je propojen s výpočetní technikou, která zobrazuje reálný průběh spektrálních čar na monitoru a zároveň ukládá data k dalšímu vyhodnocení.[20]

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 PŘÍSTROJE A POUŽITÉ MATERIÁLY

Experimenty byly provedeny v laboratoři Ústavu fyziky a materiálového inženýrství UTB. K jednotlivým měřením byly využity zde dostupné laboratorní přístroje.

4.1 Plazmový reaktor

Specifikace:

Nízkotlaký reaktor Diener Femto 13,56 MHz; výrobce: Diener Electronics

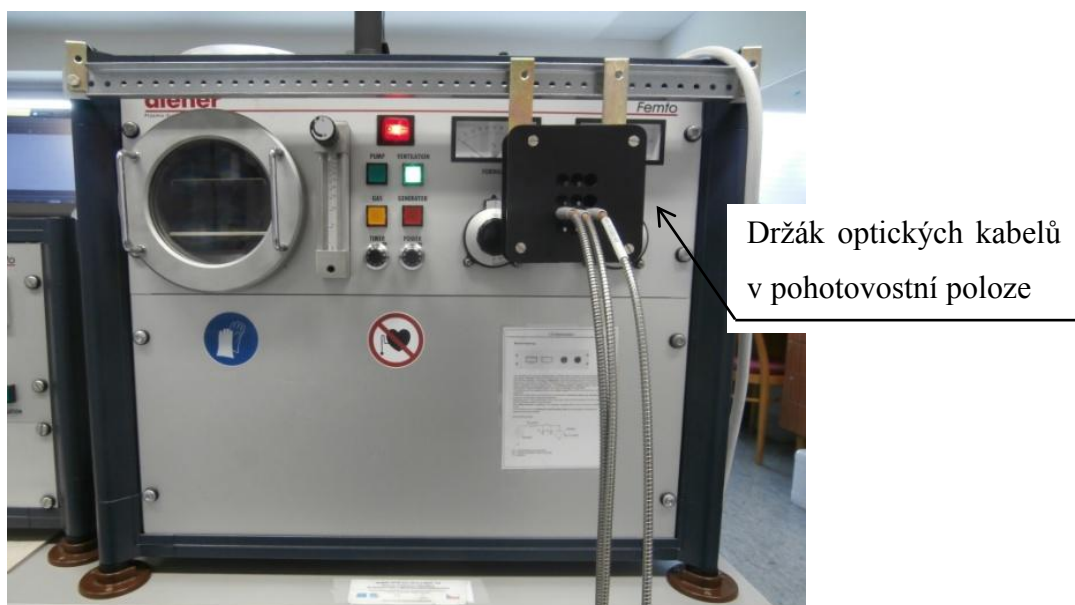
Parametry:

Maximální výkon:	100 W
Pracovní tlak:	30-80 Pa
Vstupy pro procesní plyn:	1
Maximální průtok procesního plynu:	45 sccm
Rozměry komory – průměr:	100 mm (nerez ocel)
– hloubka:	270 mm
Rozměr buzené elektrody – délka:	255 mm (hliník)
– šířka:	80 mm
– tloušťka:	1 mm
Rozměr zemněné elektrody – délka:	265 mm (hliník)
– šířka:	90 mm
– tloušťka:	3 mm
Vzdálenost mezi elektrodami:	42 mm
Mezní podtlak vakuové pumpy:	3 Pa

Popis použití:

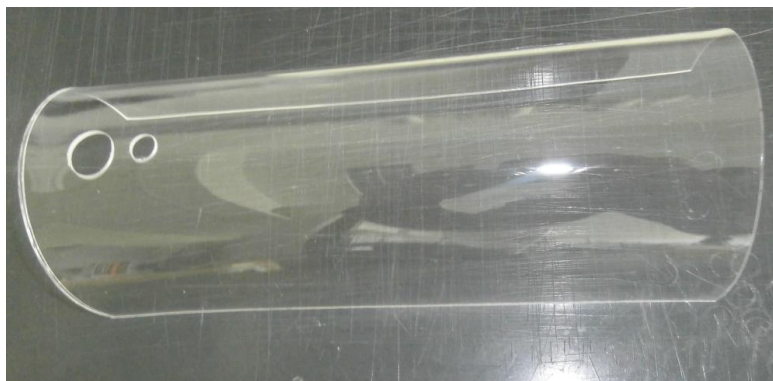
V rámci seznámení s činností a obsluhou reaktoru byly navrženy experimenty, kterými jsme zkoumali kontaminaci konkrétního plazmatu nežádoucími prvky vyskytujícími se v komoře reaktoru. Dále v souladu se zadáním diplomové práce byly provedeny experimenty, při kterých jsme posuzovali vzájemné ovlivnění systému plazmatu a vybraného polymerního vzorku. Procesní plyn nebo směs plynů je do reaktoru přiváděna vstupem v zadní části komory. V případě použití jednotlivých plynů jsou tyto přiváděny z tlakových lahví přes redukční ventil přímo do plazmového reaktoru. Pokud je používána směs plynů, jsou plyny směřovány v externím směšovači, který umožňuje nastavit poměr

míchaných plynů. Po spuštění vakuové pumpy dojde v plazmové komoře ke snížení tlaku na 30-80 Pa. Regulační ventil průtokoměru umožňuje nastavení hodnoty průtoku procesního plynu. Z tohoto parametru a z výkonu vývěvy určíme podle tabulek výrobce hodnotu tlaku v plazmové komoře. Dalším nastavitelným parametrem je výkon reaktoru. Jeho výběr je závislý na zkoumaném procesu, materiálu použitých vzorků a druhu procesních plynů. Protože v plazmatu při fyzikálních procesech probíhají energetické změny, část elektrického výkonu se vrací zpět do generátoru. Jeho procentuální hodnotu lze také regulovat. Zvolené parametry lze přenastavit v průběhu experimentů. Jednotlivé plazmovací cykly jsou však diskontinuální proces, při jehož ukončení se otevírá komora. Při manipulaci a přípravě následného cyklu dochází k difuzi atmosférického vzduchu z laboratorního prostředí do komory reaktoru. Tuto skutečnost je nutné zohlednit při vyhodnocování v počáteční fázi plazmovacích cyklů. Při všech experimentech byla prováděna diagnostika plazmatu OES. Za tímto účelem byl před průzor komory ustaven držák tří optických kabelů, které přenášejí elektromagnetické záření do detektorů spektrometru.



Obr. 14: Experimentální aparatura

Při experimentu č. 3 byly do plazmové komory na zemňenou elektrodu vloženy vzorky polymerů. Při experimentu č. 4 byla do horní části komory osazena stínící dielektrická clona. Tato clona kopírovala více než polovinu válcové komory a tím odstínila buzenou elektrodu. Záměrem experimentu bylo omezit intenzitu elektrického výboje mezi stěnou komory a buzenou elektrodou a tím zesílit výboj mezi samotnými elektrodami.



Obr. 15: Stínící clona plazmové komory

Při experimentu č. 5 se nanášela vrstva prekurzoru na vzorek polymeru. Z důvodu zlepšení atomizace jsme prekurzor předehtřivali v promývačce, kterou jsme umístili do svépomocně zhotovené varné nádoby s teploměrem. Páry kapalného prekurzoru byly unášeny argonem nebo kyslíkem při průchodu promývačkou (v případě využití směsi plynů argonem). Vzorky byly umístěny do různých částí komory vzhledem k poloze elektrod a proudění procesního plynu.

4.2 Spektrometr

Specifikace:

Optický emisní spektrometr, třídetektorový, Jaz Combo;
výrobce: Ocean Optics

Parametry:

Měřicí rozsah:	200-1100 nm
Rozlišení:	0,3 - 0,5 nm
Rozsah jednotlivých detektorů – 1. detektor:	195,21-526,16 nm
– 2. detektor:	512,97-846,72 nm
– 3. detektor:	838,39-1100,09 nm
Šířka vstupní štěrby:	10 μm
A-D převodník:	16 bitový

Popis použití:

Spektrometr v naší laboratorní aparatuře slouží k diagnostice plazmatu. Elektromagnetické záření procházející přes průzor plazmové komory se převádí na spektrální křivky, které jsou pomocí výpočetní techniky zobrazovány a ukládány

v diagramech závislosti vlnové délky (osa x) na intenzitě (osa y). Přenos emitovaného záření je řešen třemi optickými vlákny s průměrem 600 μm . Svépomocně připravený držák umožňuje při snímání nastavit opakovatelnou horizontální polohu vláken proti průzoru.

4.3 Elektronový mikroskop

Specifikace:

Environnementální elektronový mikroskop Phenom Pro;
výrobce: Phenom-World

Parametry:

Urychlovací napětí:	5 – 15 kV
Pracovní tlak:	nízké vacuum
Maximální zvětšení:	40 000x

Popis použití:

Elektronový mikroskop slouží k pozorování povrchů s požadovaným zvětšením. Umožňuje diskutovat a vyhodnocovat výsledky experimentů. Při našich pozorováních jsme používali upínák na elektricky nevodivé vzorky. Protože byla tato práce zaměřena zejména na měření optickým emisním spektrometrem a následná měření na vzorcích byla obsahem jiné diplomové práce ve spolupráci, byl zde elektronový mikroskop použit pouze okrajově.

4.4 Procesní plyny

Jako pracovní procesní plyny byly použity argon, dusík a kyslík ze standardních tlakových nádob. Při experimentech s parami monomeru za účelem plazmatické depozice má argon napomáhat rychlejší excitaci částic v plazmatu a kyslík zvyšovat ve výsledných deponovaných vrstvách podíl SiO_x vůči uhlovodíkovým skupinám.

Vzduch - atmosférický, přítomný v laboratoři

Tab. 2 - Specifikace argonu

Argon	
Chemická značka, vzorec:	Ar
Skupenství za standardních podmínek:	plyn
Charakteristické vlastnosti:	bez barvy, bez zápachu, nehořlavý, inertní
Molekulová hmotnost:	39,95 g/mol
Specifická hmotnost: vzduch = 1	1,38
Výrobce, dodavatel:	SIAD
Čistota:	4,6 (99,996 %)

Tab. 3 - Specifikace kyslíku

Kyslík	
Chemická značka, vzorec:	O ₂
Skupenství za standardních podmínek:	plyn
Charakteristické vlastnosti:	bez barvy, bez zápachu, vysoce oxidující
Molekulová hmotnost:	32,0 g/mol
Specifická hmotnost: vzduch = 1	1,1
Výrobce, dodavatel:	SIAD
Čistota:	5,0 (99,999 %)

Tab. 4 - Specifikace dusíku

Dusík	
Chemická značka, vzorec:	N ₂
Skupenství za standardních podmínek:	plyn
Charakteristické vlastnosti:	bez barvy, bez zápachu,
Molekulová hmotnost:	28,01 g/mol
Specifická hmotnost: vzduch = 1	0,97
Výrobce, dodavatel:	SIAD
Čistota:	4,6 (99,996 %)

5 EXPERIMENTY

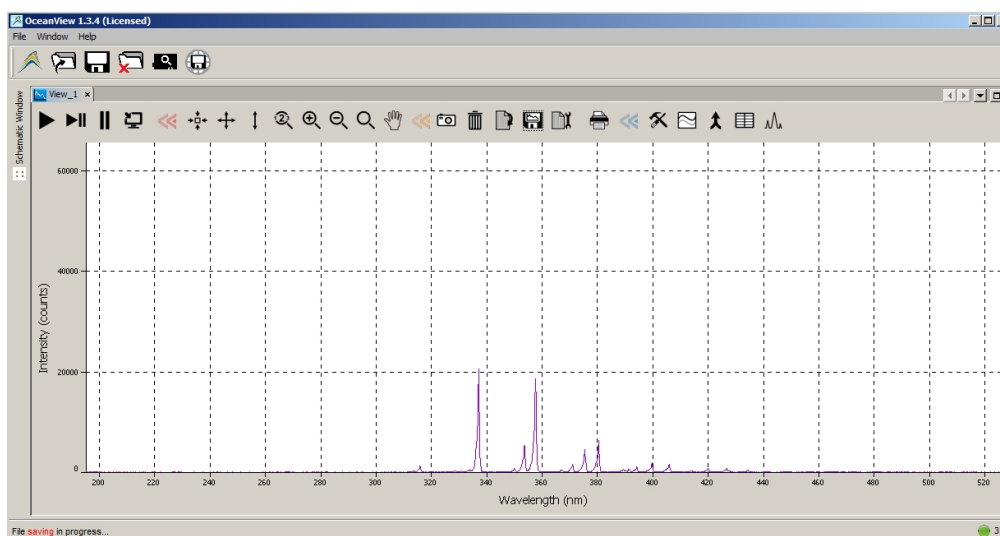
5.1 Experiment č. 1; stanovení propustnosti průzoru reaktoru

Úkolem tohoto experimentu bylo ověření propustnosti skla průzoru plazmového reaktoru. Průzor reaktoru je osazen sklem, přes které prochází elektromagnetické záření. Toto záření snímají optické kabely, které ho dále vedou ke spektrometru. K plnému využití možnosti spektrometru je nutné, aby sklo propouštělo požadovaný rozsah vlnových délek odpovídající spektrometru.

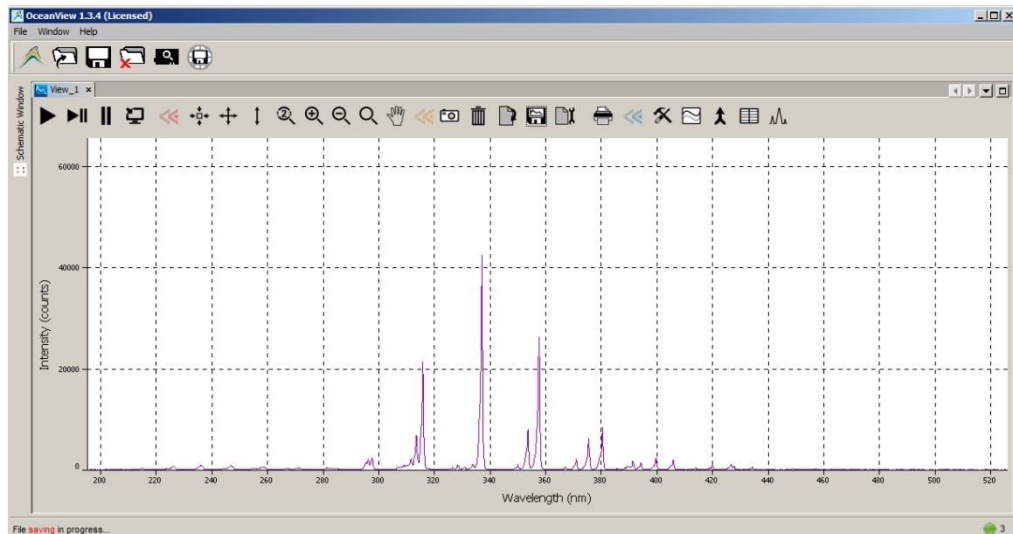
5.1.1 Použitý materiál

Byly použity průzory z borosilikátového a křemenného skla a plazma, jehož procesním plynem byl atmosférický vzduch.

5.1.2 Výstupy



Obr. 16: Emisní spektrum při použití borosilikátového skla



Obr. 17: Emisní spektrum při použití křemenného skla

5.1.3 Vyhodnocení a diskuze

V experimentu č. 1 jsme posuzovali propustnost průzoru komory reaktoru osazeného různými druhy skla. Vzhledem ke spodní hodnotě měřicího rozsahu daného spektrometru (200 nm) jsme zvolili křemenné sklo. Výsledek je možné zdůvodnit tím, že křemenné sklo je vyráběno z téměř čistého SiO_2 na rozdíl od borosilikátového skla, kde jsou obsaženy také příměsi. Tyto snižují teplotu tání (zlevňují výrobu a usnadňují zpracování), ale zároveň omezují propustnost záření o nižších vlnových délkách. Teplota tání křemenného skla je 1600°C , což poměrně zvyšuje jeho výrobní náročnost. Obr. 16 a 17 ukazují okno záznamu 1. detektoru v obslužném software při použití borosilikátového a křemenného skla. Experimentem bylo ověřeno, že použité křemenné sklo propouští záření o vlnové délce již od 200 nm, protože se v oblasti 220 - 280 nm objevily píky odpovídající vazbě NO (obr. 17). Propustnost skla tedy vyhovuje našemu požadavku. Při experimentech byl používán průzor s tímto sklem.[22]

5.2 Experiment č. 2; spektrální analýza čistých plynů

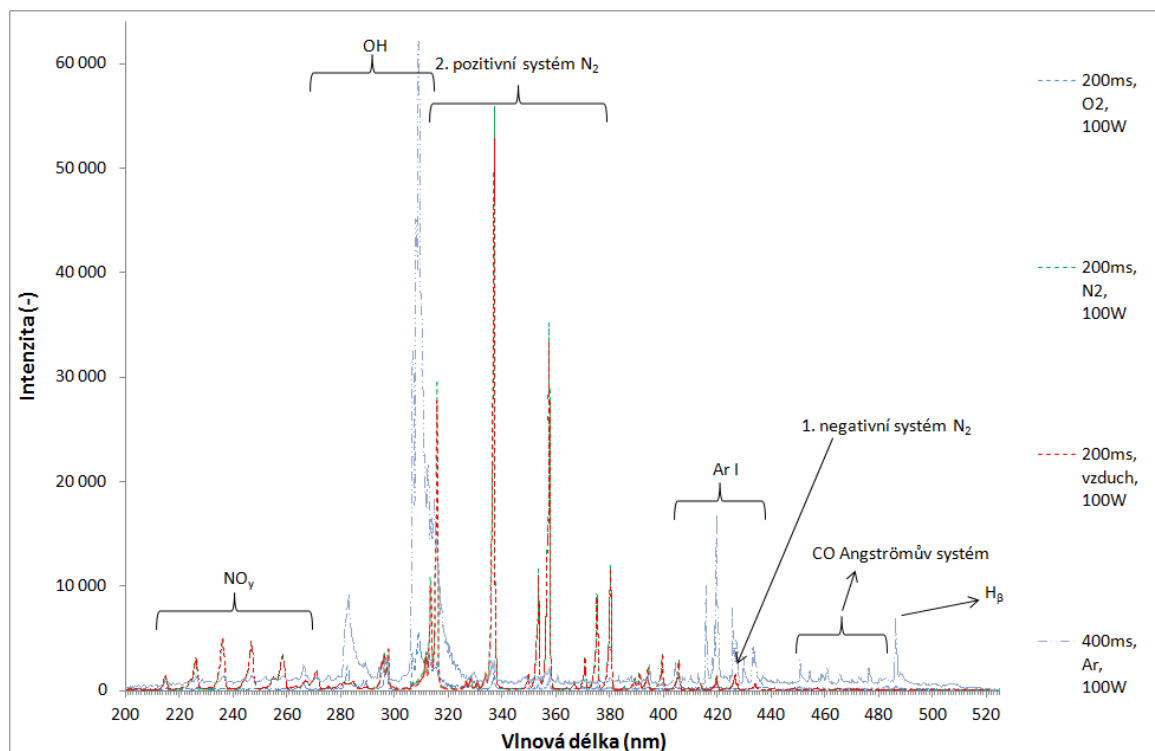
Na plazmovém reaktoru se provádí výzkum s různými procesními plyny a různými vzorky. Přestože je plazmová komora, po ukončení jednotlivých cyklů, vypláchnuta procesním plynem bez elektrického výboje, vakuovaná a zbavená produktů z předcházejícího experimentu, může zde zůstat stopové množství nežádoucích prvků. Úkolem tohoto experimentu bylo potřeba identifikovat základní charakteristické intenzivní linie a pásy OES pro jednotlivé čisté plyny a tím zároveň ověřit i míru možného znečištění použitého reaktoru.

5.2.1 Specifikace vzorku

Procesní plyny: argon, kyslík, dusík, vzduch.

5.2.2 Výstupy a vyhodnocení

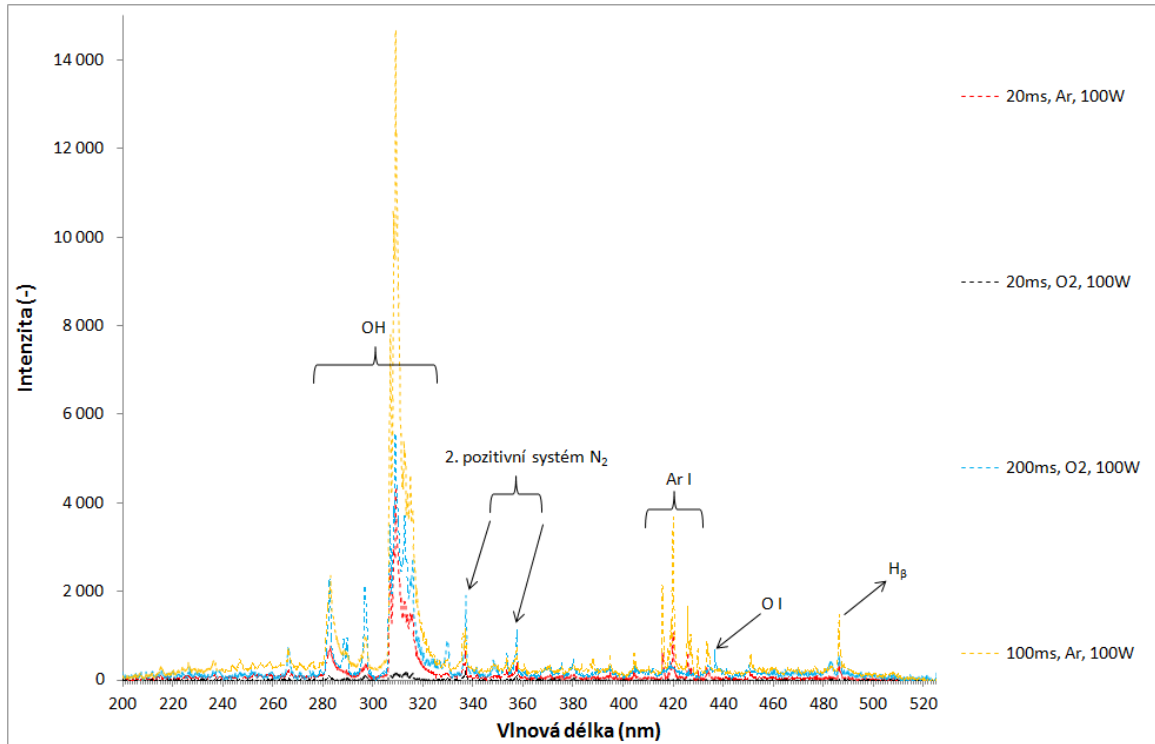
Na obr. 18 jsou zobrazena spektra argonu, dusíku, vzduchu a kyslíku ve vlnovém rozsahu 200-520 nm. I kvůli překryvům rozeznáváme pásy argonu (Ar I 415,9 nm a 420,1 nm) a pásy excitovaných molekul dusíku. Spektrum vzduchu je v tomto intervalu vlnových délek téměř shodné se spektrem dusíku s výraznými 2. pozitivními pásy N_2 v oblasti 315-380 nm s překryvem do 1. negativní oblasti.[23] Přítomnost NO emisních pásů v oblasti 210-270 nm u čistého dusíku může být způsobena jak kyslíkovými skupinami ve znečištění reaktoru, tak nežádoucí příměsí kyslíku v tlakové láhvi dusíku. Při absenci polymerních vložek lze vysvětlit výskyt OH pásu s maximem na 309 nm a linie H_β (486,1 nm) a pásu CO Angströмова systému mezi 450–570 nm jako kontaminaci komory vlhkostí (např. difundující z vývěvy) nebo látkou obsahující hydroxylové funkční skupiny.[24],[26]



Obr. 18: Emisní spektrum argonu, N_2 , O_2 , Ar a vzduchu, rozsah 200-520 nm

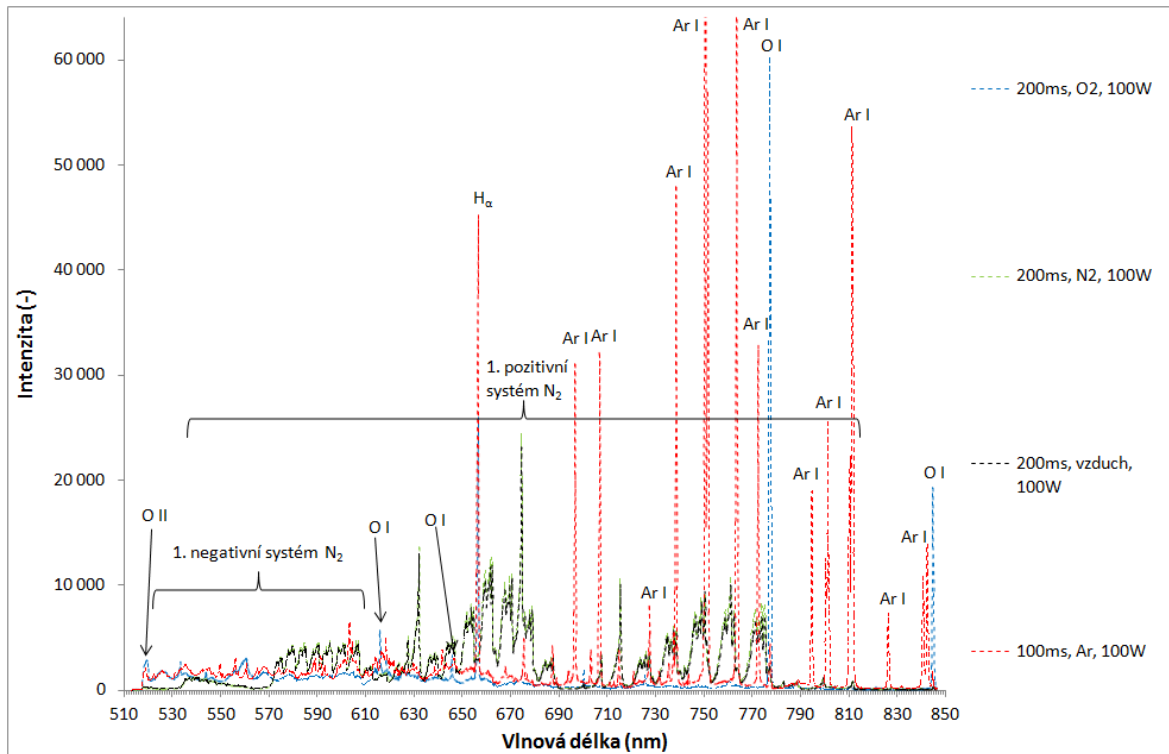
K rozlišení polohy pásů kyslíku a argonu bylo potřeba upravit integrační časy spektrometru. Na obr. 19 se Ar I 415,9 nm nachází v překryvu s menšími kyslíkovými. V závislosti na měnícím se výkonu se v intervalu 270-330 nm silně projevuje vliv pásu OH

a v souvislosti s tím čára H_{β} 486,1 nm. V rozsahu 200-520 nm jsou tedy rozpoznatelné pásy Ar I 415,9 nm a 420,1 nm, linie H_{β} 486,1 nm a pás kyslíku O I 436,8 nm, přičemž se současně projevuje jako kontaminace v menší míře i druhý pozitivní pás dusíku v intervalu 330 až 360 nm.



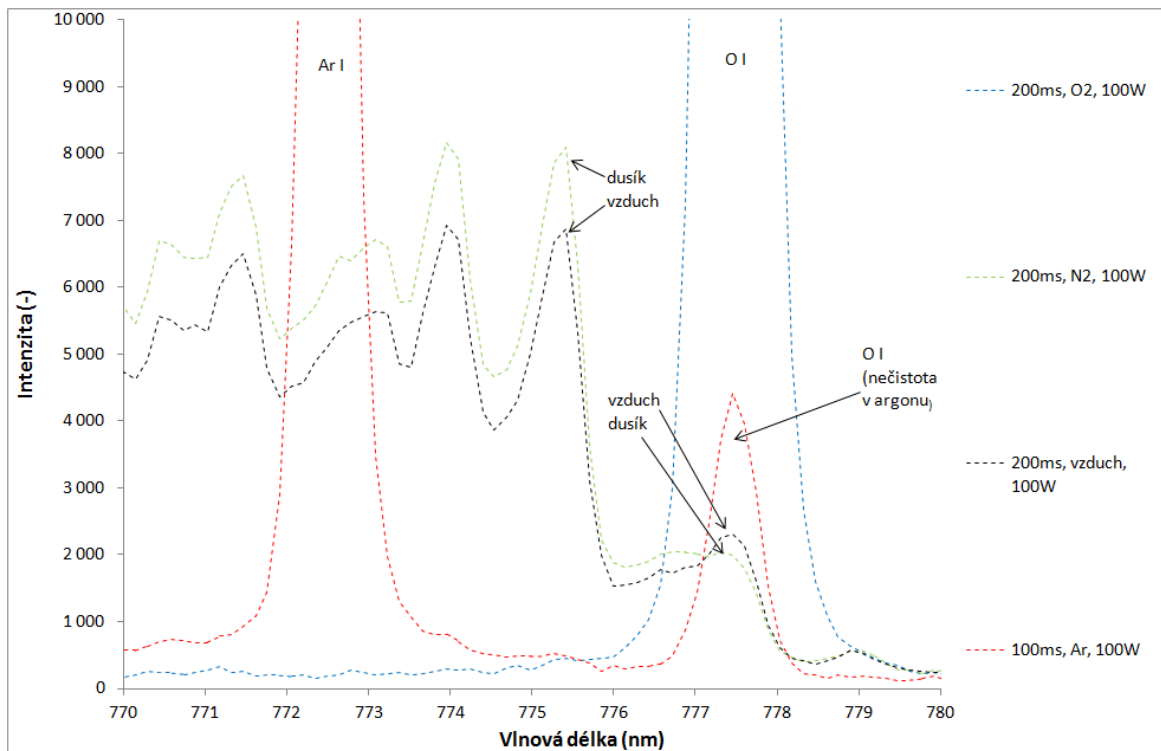
Obr 19. Emisní spektrum argonu, N, O, Ar a vzduchu, rozsah 200-520 nm s upravenými integračními časy

Ve vlnovém rozsahu 510-850 nm na obr. 20 v oblasti 512,97-846,72 nm má kyslík 2 výrazné dobře rozlišitelné čáry na O I 777,2 nm a 844,6 nm, a méně intenzivní čáry 615,6 nm a 645,6 nm, které ale můžeme polohou také dobře odlišit [25],[26], přechody 1. pozitivního systému dusíku přes celou oblast vlnových délek s částečným překryvem 1. negativní oblasti [21], a celá škála přechodů Ar I: 696,5 nm, 706,7 nm, 727,3 nm, 738nm, 750 nm, 763 nm, 772,4 nm, 794,8 nm, 801,5 nm, 811 nm, 826,5 nm, 840,8 nm, 842,5 nm, 852,1 nm, 912,3 nm, 922,4 nm, 965,8 nm. Z kontaminace a souvislosti s OH na prvním detektoru vychází i silná linie H_{α} 656,5 nm. Na 519 nm se vyskytuje pík O II slabé intenzity, který bude potřeba později odlišit od pásu CO. Ze shody v poloze 1. pozitivního systému dusíku a polohy a tvaru šumu ve spektru kyslíku je zřejmé, že musíme počítat i s mírným „dusíkovým znečištěním“.



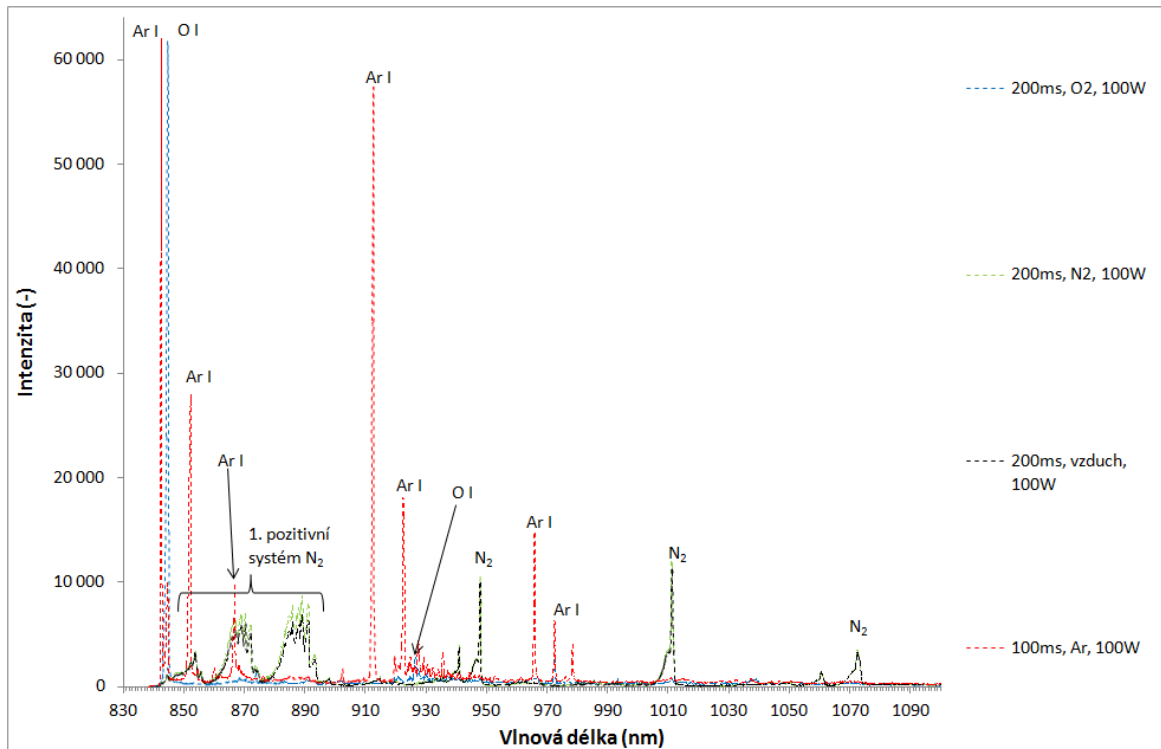
Obr. 20: Emisní spektrum argonu, N_2 , O_2 , Ar a vzduchu, rozsah 510-850 nm

Na obr. 21 je zvýrazněna oblast 770-780 nm. Na vlnové délce 772,4 nm se nachází pík argonu, který v těsné blízkosti nemá pás nebo čáru jiného prvku, je tedy vhodný pro identifikaci. Pomocí charakteristického píku O I na 777,2 nm se v argonu prokázala „kyslíková nečistota“. Na této vlnové délce je také názorně vidět vliv kyslíku obsaženého ve vzduchu, který způsobil zvýšení intenzity v porovnání s dusíkem.



Obr. 21: Emisní spektrum argonu, N_2 , O_2 , Ar a vzduchu, rozsah 770-780 nm

Protože mají detektory společné části rozsahů, i na obr. 22 vidíme výrazný, dobře rozlišitelný pik na O I 844,6 nm a Ar I na 840,8 nm a 842,5 nm. Dále pokračuje 1. pozitivní systém pásů dusíku, argon je zastoupen sadou intenzivních čar Ar I: 852,1 nm, 866,8 nm, 912,3 nm, 922,4 nm, 965,8 nm, 978,5 nm. Za zmínku stojí také linie kyslíku O I na 926,6 nm, která je sice těžce rozpoznatelná, ale nekryje se s jinými.



Obr. 22: Emisní spektrum argonu, N_2 , O_2 , Ar a vzduchu, rozsah 830-1100 nm

5.2.3 Diskuze

V experimentu č. 2 jsme zjišťovali kontaminaci plazmové komory reaktoru prvky a látkami, které byly zkoumány v předcházejících experimentech. Po důkladném vyčištění a vakuování komory jsme na reaktoru nastavili zvolené parametry a postupně přiváděli jednotlivé plyny N_2 , O_2 , Ar a vzduch. Získané spektrální čáry jsme si samostatně zobrazili v závislosti na vlnové délce podle rozsahu detektorů. Pomocí obslužného programu jsme spektrální čáry jednotlivých plynů zobrazili současně na pozadí v příslušných grafech. V následném kroku jsme identifikovali jednotlivé spektrální čáry a pásy a přiřadili je k přechodům příslušných prvků podle databáze. Z vyhodnocení vyplývá, že v plazmatu N_2 jsme prokázali přítomnost kyslíkových skupin. Jejich původ lze stejně jako u čar vodíku hledat pravděpodobně ve vodních parách difundujících v malé míře z vývěvy zpět do systému. Rovněž vyhodnocení spektrální čáry plazmatu O_2 ukazovalo znečištění N_2 . Také v tomto případě můžeme uvažovat, že původ znečištění pochází ze zbytkového dusíku v systému na počátku cyklu procesu. Podobně v plazmatu Ar jsme identifikovali znečištění O_2 . Toto je nejlépe patrné při identifikaci linií spektrálních čar z 3. detektoru o vlnovém rozsahu 510-850 nm. Pro upřesnění identifikace zdroje kontaminace bych postupoval vylučovací metodou. Zaměřil bych se na důslednost a způsob vyčištění komory reaktoru

po jednotlivých experimentech. K omezení kontaminace by také vedlo prodloužení doby výplachu komory procesním plynem bez DEV.

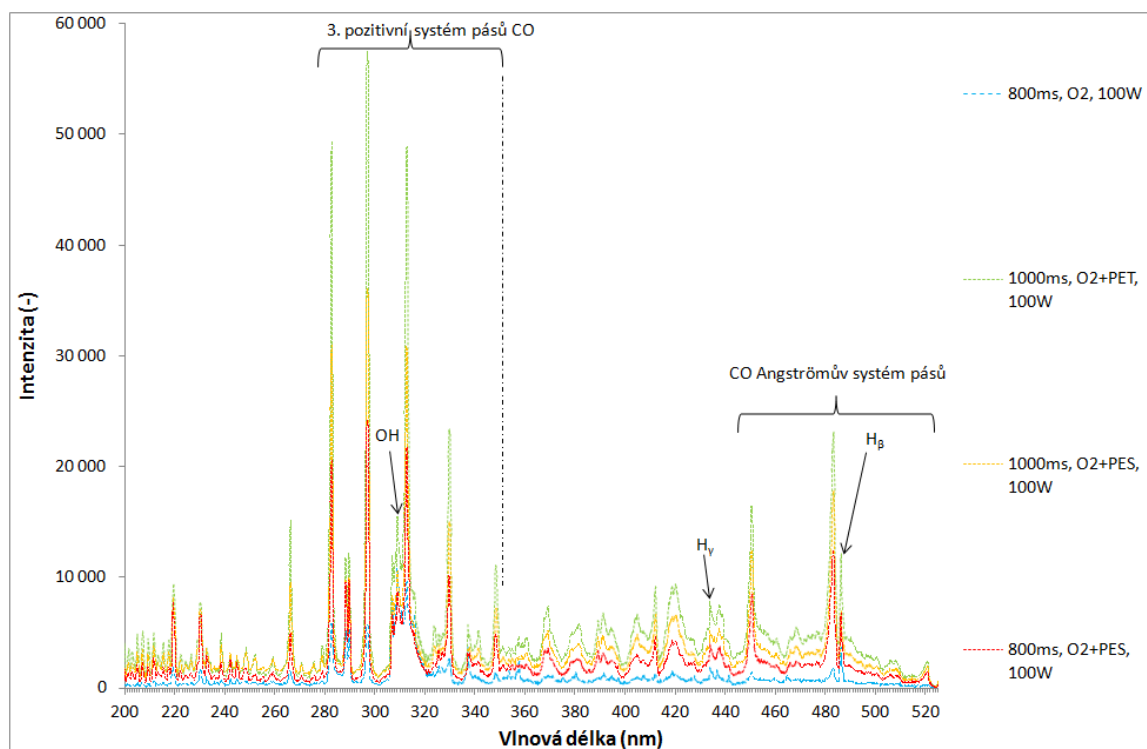
5.3 Experiment č. 3; analýza plazmatu ovlivněného vzorky PES, PET

5.3.1 Specifikace vzorku

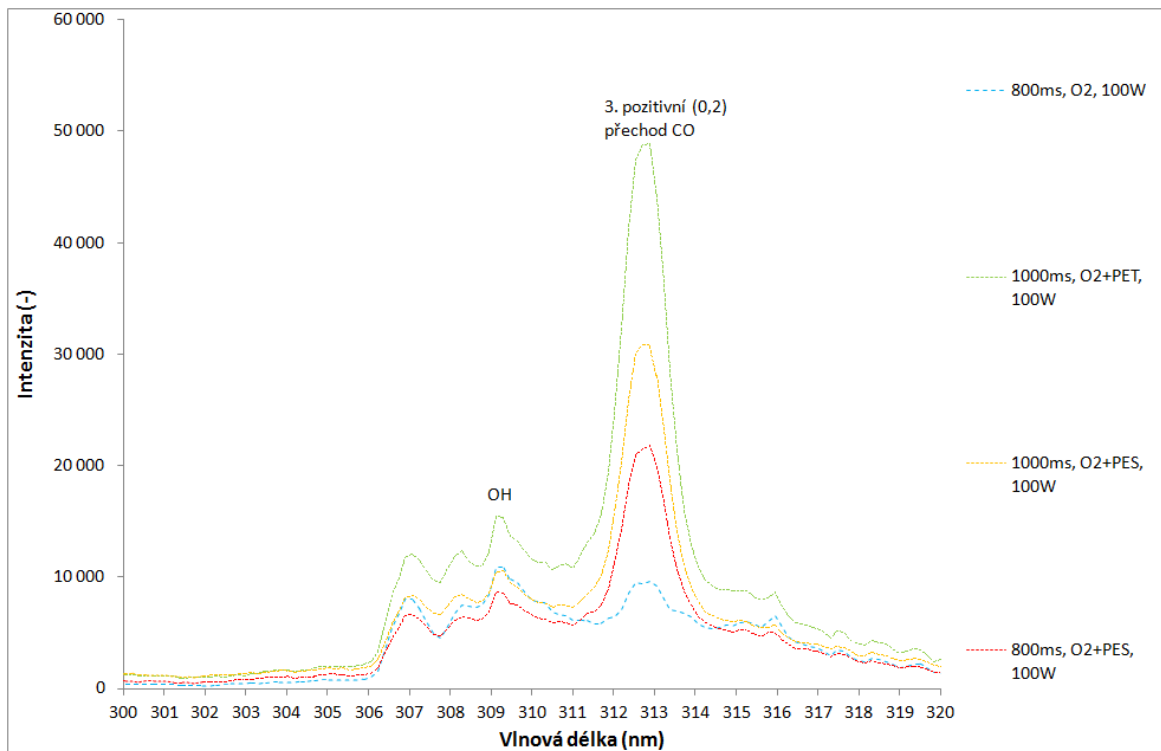
Polymery PES, PET

5.3.2 Výstupy a vyhodnocení

Na obr. 23 a obr. 24 se naprosto dominantně projevuje vliv vzorků PET folie a polyesterové tkaniny, při jejichž povrchové modifikaci v kyslíkovém plazmatu dochází k oxidaci povrchu, proto jsou v plazmatu přítomny mírný pás OH skupiny, mírné linie H_{β} a H_{γ} a výrazné pásy CO 3. pozitivního systému a CO Angströмова systému.[23]

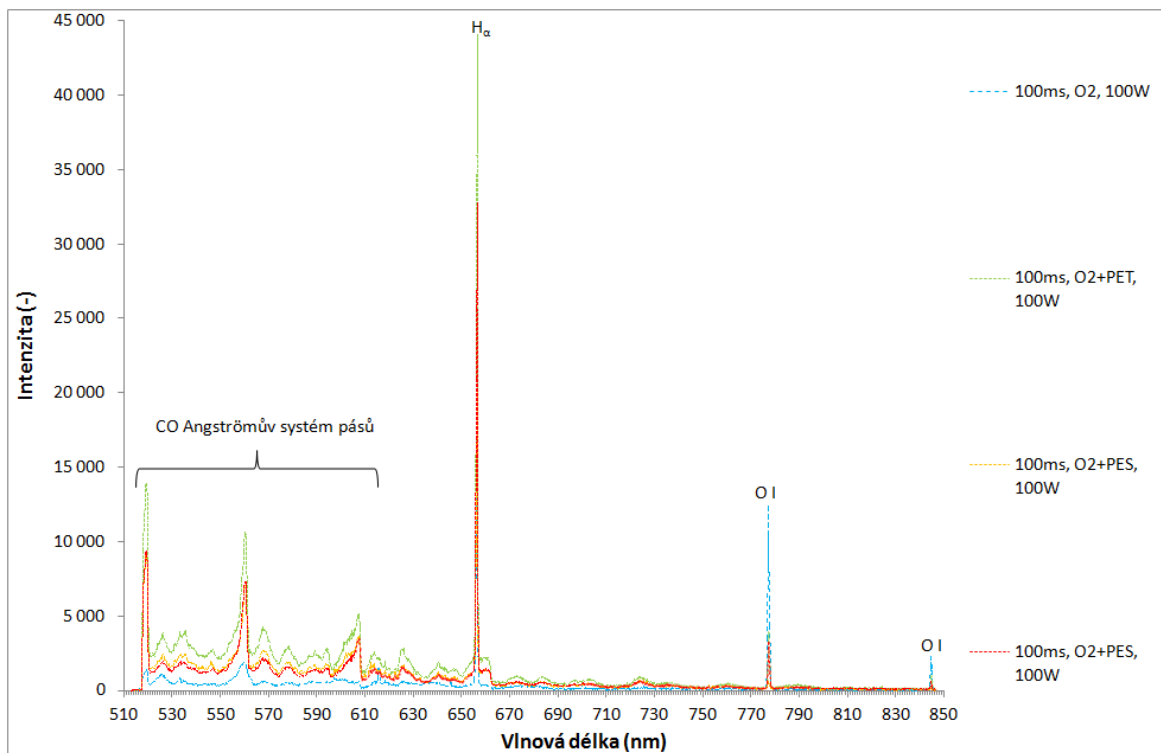


Obr. 23: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 200-520 nm



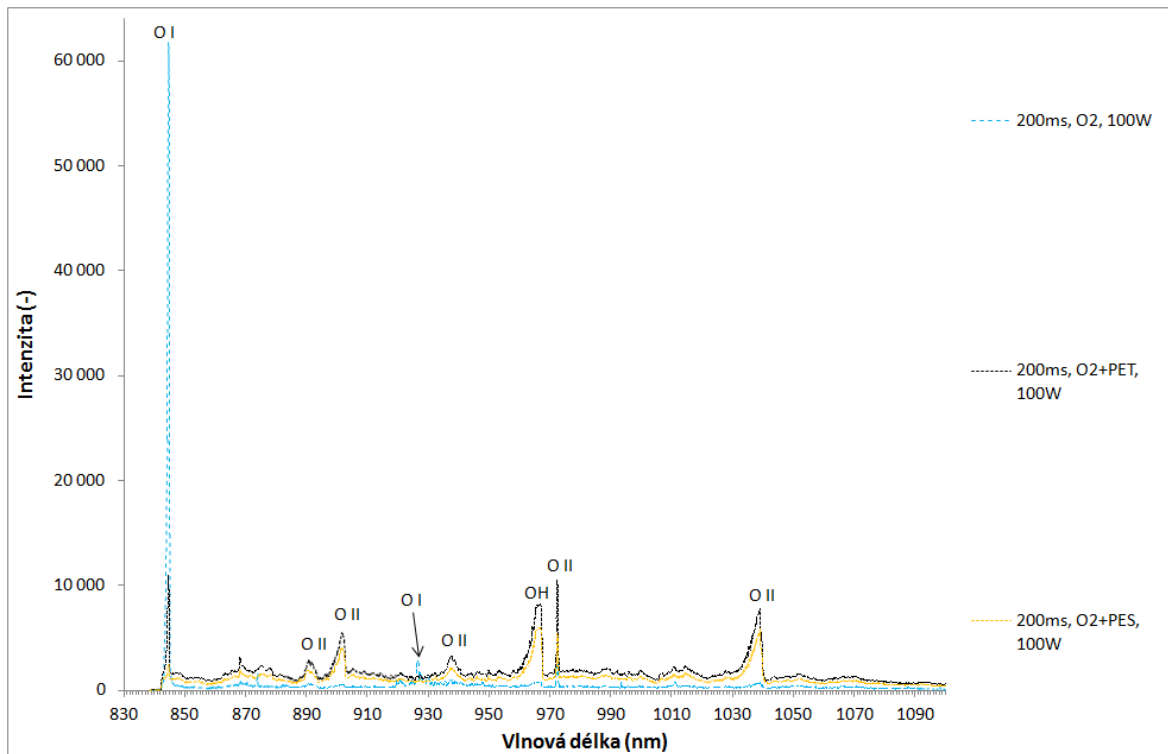
Obr. 24: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 300-320 nm

Na obr. 25 pak pokračuje CO Angströmův systém, objevuje se silná linie H_α [26] a O I linie na 777,2 nm a 844,6 nm, které zanikají právě tím, jak kyslík z plazmatu reaguje s povrchem polyesterových vzorků.

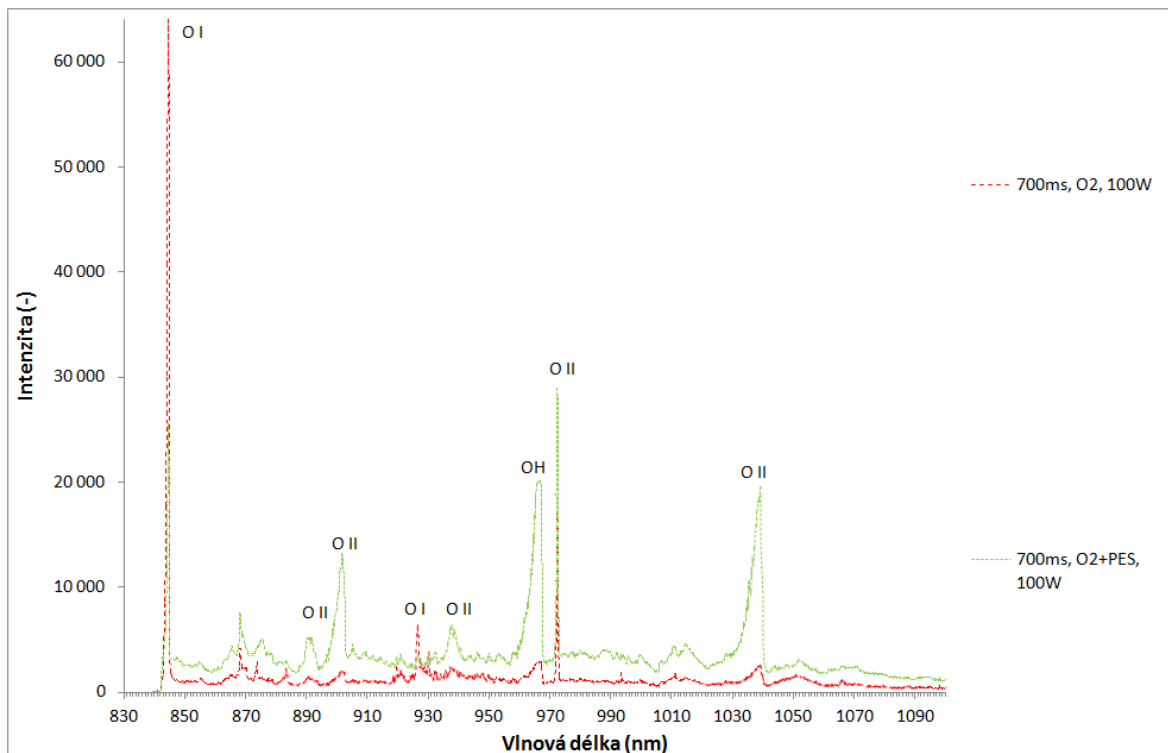


Obr. 25: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 300-320 nm

Na obr. 26 a obr. 27 máme kvůli přesahu detektorů výše zmíněnou čáru O I 844,6 nm a také drobnou čáru O I 926,6 nm, přičemž intenzita obou výrazně klesá při interakci kyslíku z plazmatu se vzorkem. Narůstají pásy OH 965,2 nm, O II 892 nm, OII 901 nm, O II 971, O II 938,8.

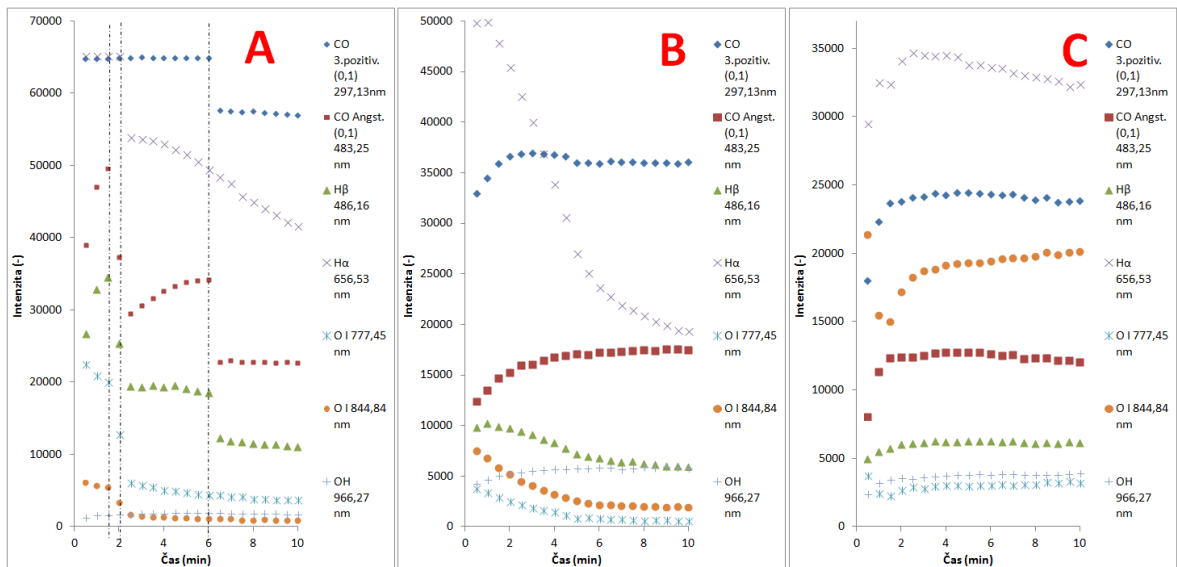


Obr. 26: Emisní spektrum O₂ za přítomnosti PES, PET rozsah 830-1090 nm



Obr. 27: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 830-1090 nm s upraveným integračním časem

Na souhrnném obr. 28 je průběh intenzit vybraných čar a pásů v závislosti na době setrvání vzorků v reaktoru. První detektor snímal CO 3. Pozitivní (0,1) 297,13 nm, CO Angst. (0,1) 483,25 nm a H_β 486,16 nm. Druhý detektor snímal H_α 656,53 nm, O I 777,45 nm, O I 844,84 nm a třetí detektor OH 966,27 nm. Každý detektor byl nastaven na jiný integrační čas. Kompletní parametry nastavení pro každý ze vzorků se nacházejí v přílohách I. a II. Vzorek 1000ms, 100ms, 200ms, O_2+PET , 100 W na části A měl snížený integrační čas na prvním detektoru po 1,5, 2 a 6 minutách, na druhé detektoru pouze po 1, 5 a 2 minutách a na třetím detektoru se po celou dobu snímání integrační čas neměnil. Změny byly prováděny z důvodu saturace detektoru. Přestože jsou na grafu skokové změny, jde vyvodit trend nárůstu či poklesu intenzit spektrálních čar a pásů. Při úpravě vzorku 1000 ms, 100 ms, 200 ms, O_2+PES , 100 W (B) a 800ms, 100 ms, 700 ms, O_2+PES , 100 W (C) se již integrační časy neměnily.

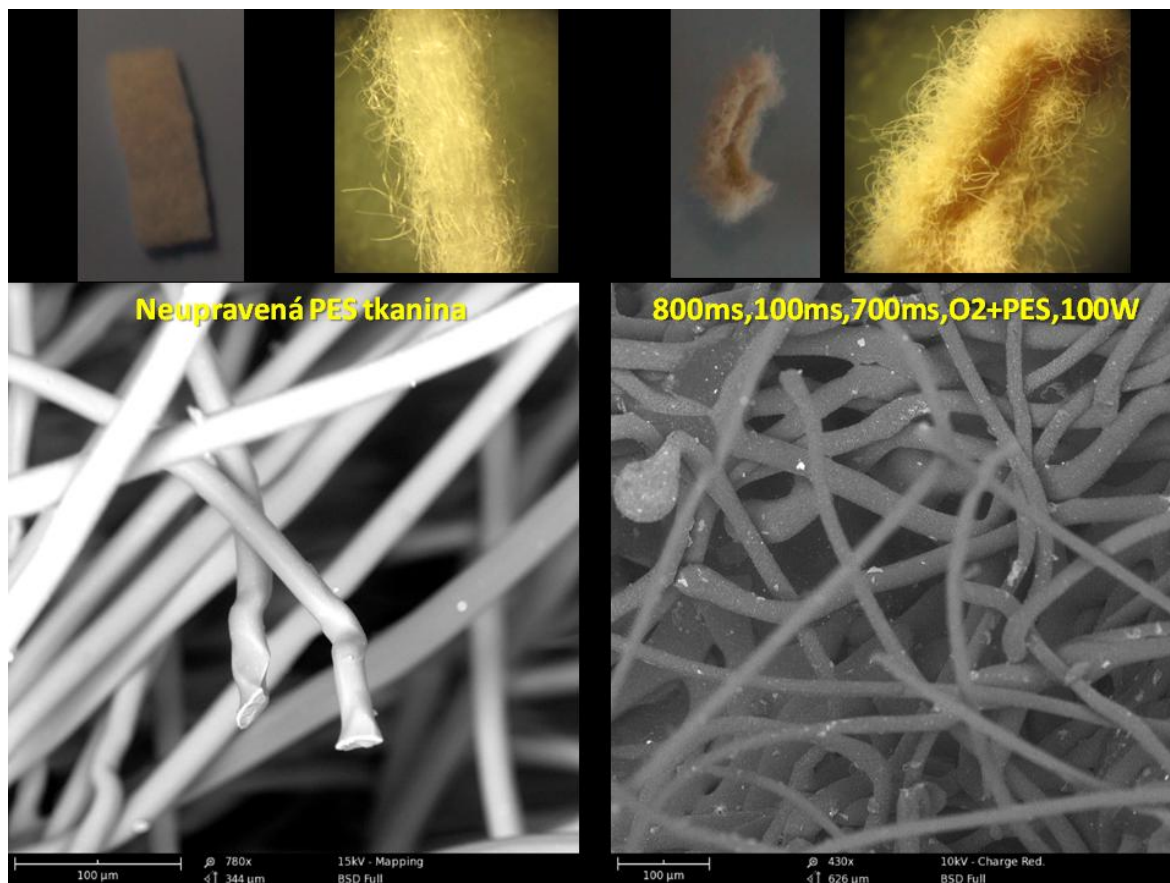


Obr. 28: Časový průběh energetických změn v plazmatu

Společný očekávaný trend mají pouze první dva vzorky, nárůst a pak prudký pokles H_{α} , H_{β} , pokles intenzity obou sledovaných čar O I až k dosažení plató, pozvolný nárůst a ustálení OH a nárůst a ustálení CO vlivem ustálení rychlosti degradace vzorku. Při dostatečně dlouhé době by se dala předpokládat úplná degradace vzorků a opětovný nárůst O I a zmizení pásů CO, H_{α} , H_{β} a OH.

Třetí vzorek ale zaznamenal prudší změny v prvních 2 minutách úpravy a poté obě linie O I stoupající tendenci až do konce experimentu, což mohlo být způsobeno mírně odlišným nastavením regulačního kondenzátoru, které umožnilo nastavit míru odraženého výkonu zpět do generátoru z 10% na 2%. Vzorek ztratil za dobu experimentu 18,65% hmotnosti, k čemuž mohlo dojít částečně ztrátou vlhkosti při snižování tlaku vývěvou a částečně degradací.

Neupravená PES tkanina podrobená experimentu na fotografii, pod stereoskopickým mikroskopem při celkovém zvětšení 8x a na snímku z rastrovacího elektronového mikroskopu jsou zobrazeny na obr. 29. Ze změny zabarvení, deformace vláken a celého vzorku je zřejmé, že při degradaci hrála roli i termodynamická teplota.



Obr 29. Neupravená a modifikovaná PES tkanina

5.3.3 Diskuze

V experimentu č. 3 jsme se zaměřili na ovlivnění plazmatu O_2 přítomností polymerních vzorků PES a PET. Z výsledků diagnostiky spektrální čáry tohoto experimentu vyplývá, že přítomný kyslík modifikoval povrch vzorků tak, že docházelo k jeho oxidaci. V systému plazmatu O_2 jsme detekovali pásy a linie přechodů, které odpovídají interakci kyslíku s povrchem přítomných polymerů. Dále jsme zkoumali také časovou závislost intenzity jednotlivých jevů probíhajících v plazmatu. Z příslušných grafů lze konstatovat, že při iniciaci oxidace mají jednotlivé linie, charakterizující chemickou reakci, stoupavou tendenci. Následně při postupné degradaci dochází k jejich ustálení. Rovněž můžeme předpokládat změnu při úplné degradaci materiálu. Snímky vzorku PES z mikroskopu nám dokládají změnu geometrického tvaru a barvy účinkem teploty. Poznatky z této části experimentů jsou dále využity pro další krok, testování polymerních krytů pro částečné oddělení elektrody od uzemněné cely reaktoru elektrody.

5.4 Experiment č. 4; vzájemné ovlivnění plazmatu a vzorku za různých podmínek

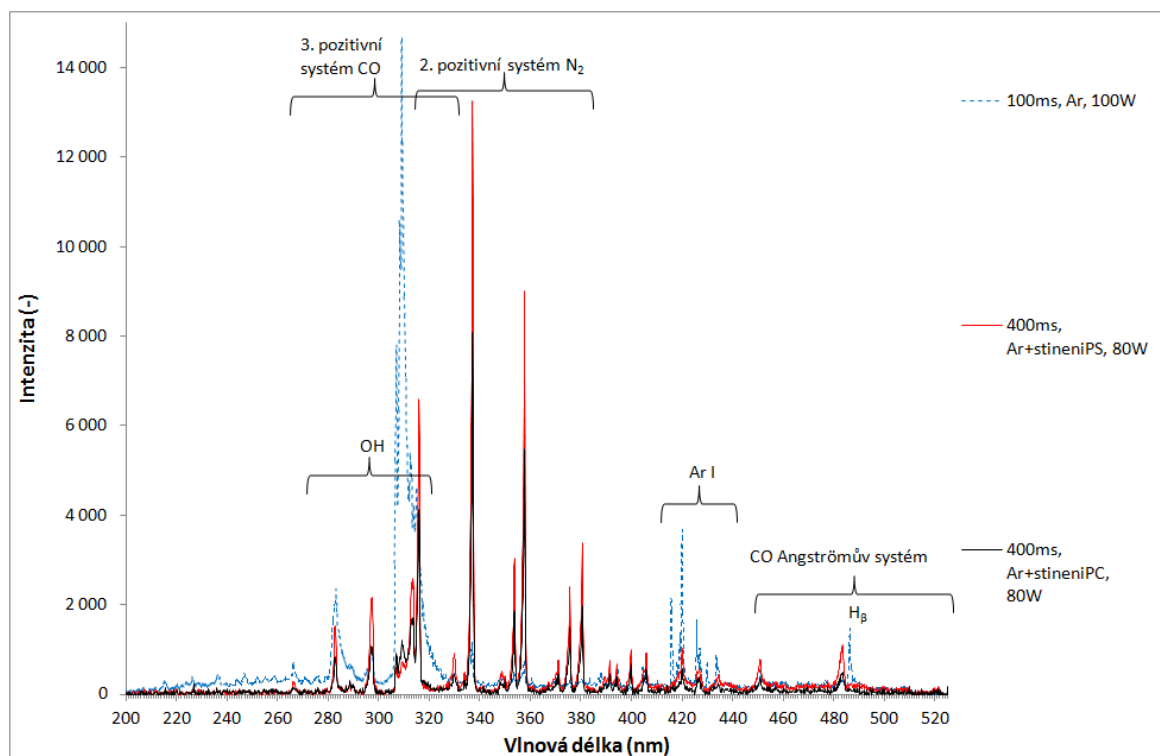
5.4.1 Specifikace vzorku

Procesní plyny: argon, kyslík

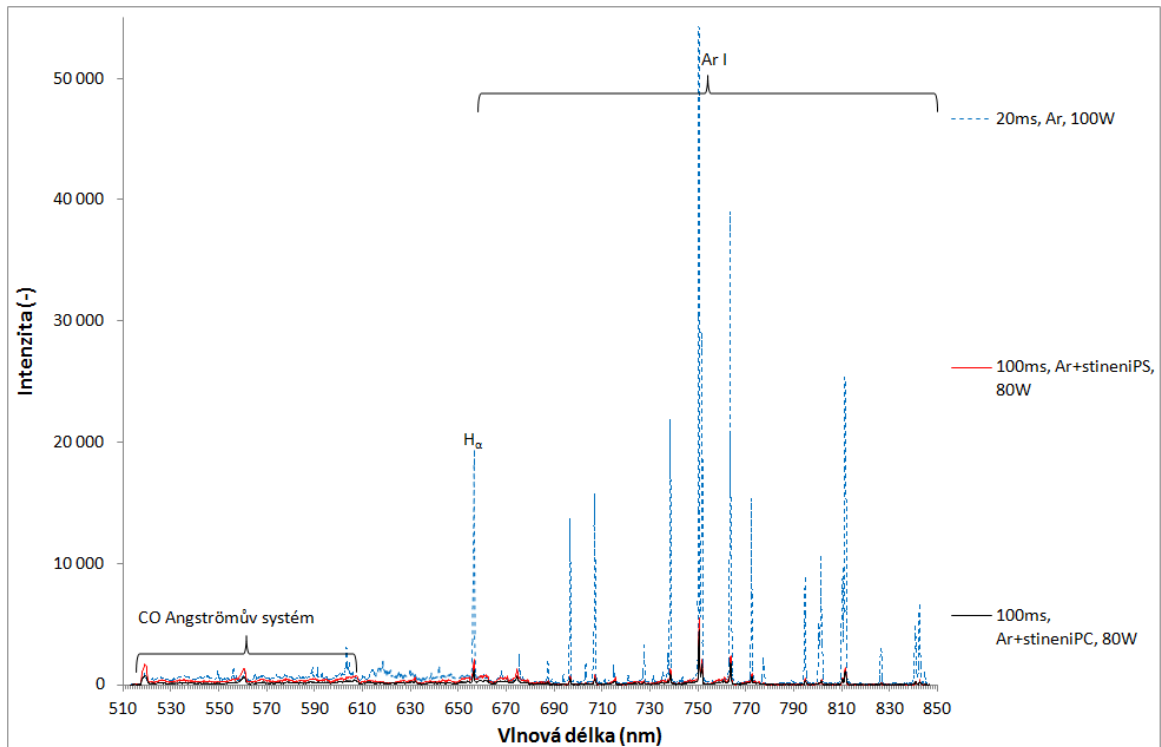
Stínící clony z PET a PES

5.4.2 Výstupy a vyhodnocení

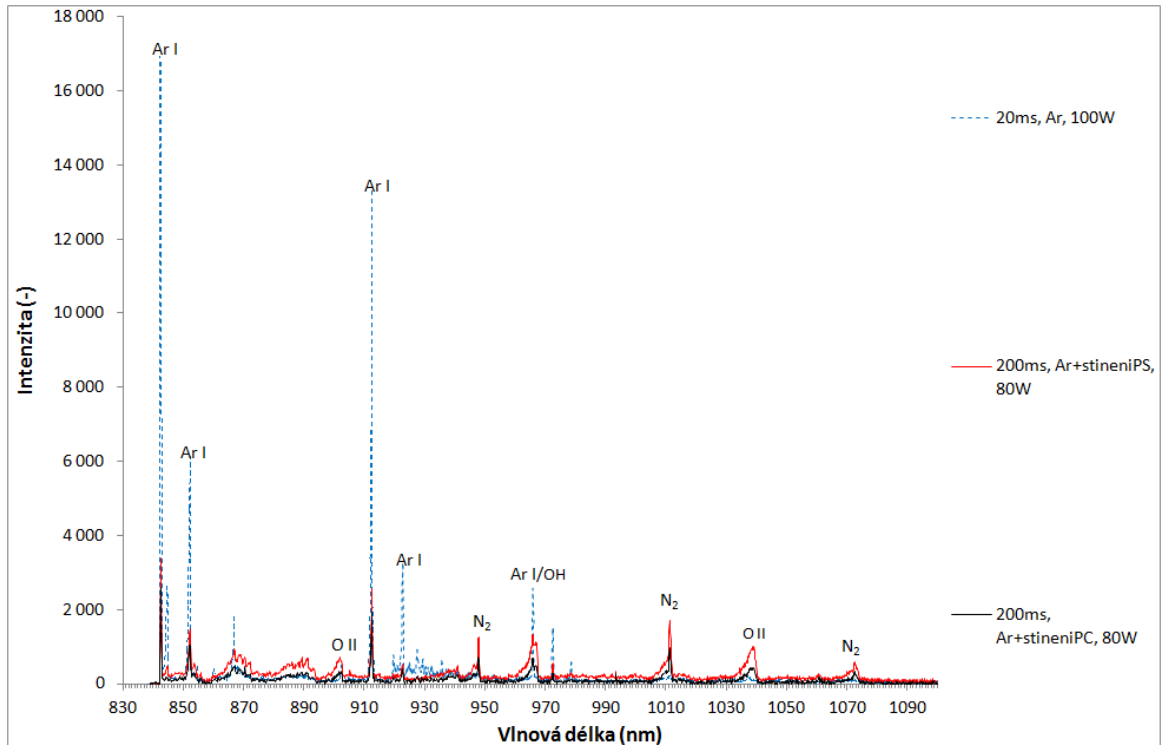
Na obr. 30-32 a obr. 33-35 by se dalo čekat, že tvorba CO emisních pásů se při použití argonu jako procesního plynu projeví spíše u polykarbonátu, protože ten už má kyslíkové funkční skupiny ve své struktuře na rozdíl od polystyrenu. Ale je to právě naopak, pravděpodobně vlivem "kyslíkového znečištění" souvisejícího s vodními parami difundujícími z vývěvy do reaktoru a přítomností aditiv v polystyrenu. Při použití kyslíku jako procesního plynu je znatelně intenzivnější tvorba CO pásů u polystyrenu. Překvapila však výrazná přítomnost dusíku, a to zejména při použití polystyrenových vložek. Vysvětlením je uvolňování a degradace UV stabilizátorů z povrchů obou materiálů.



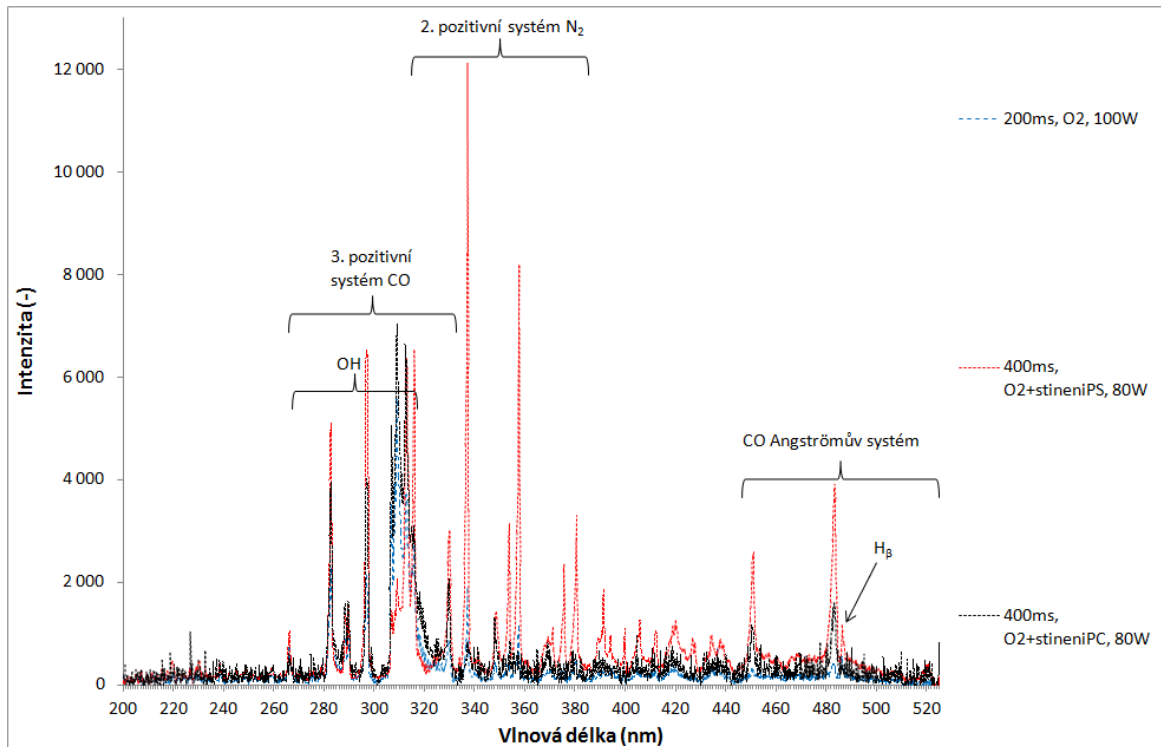
Obr. 30: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 200-520 nm



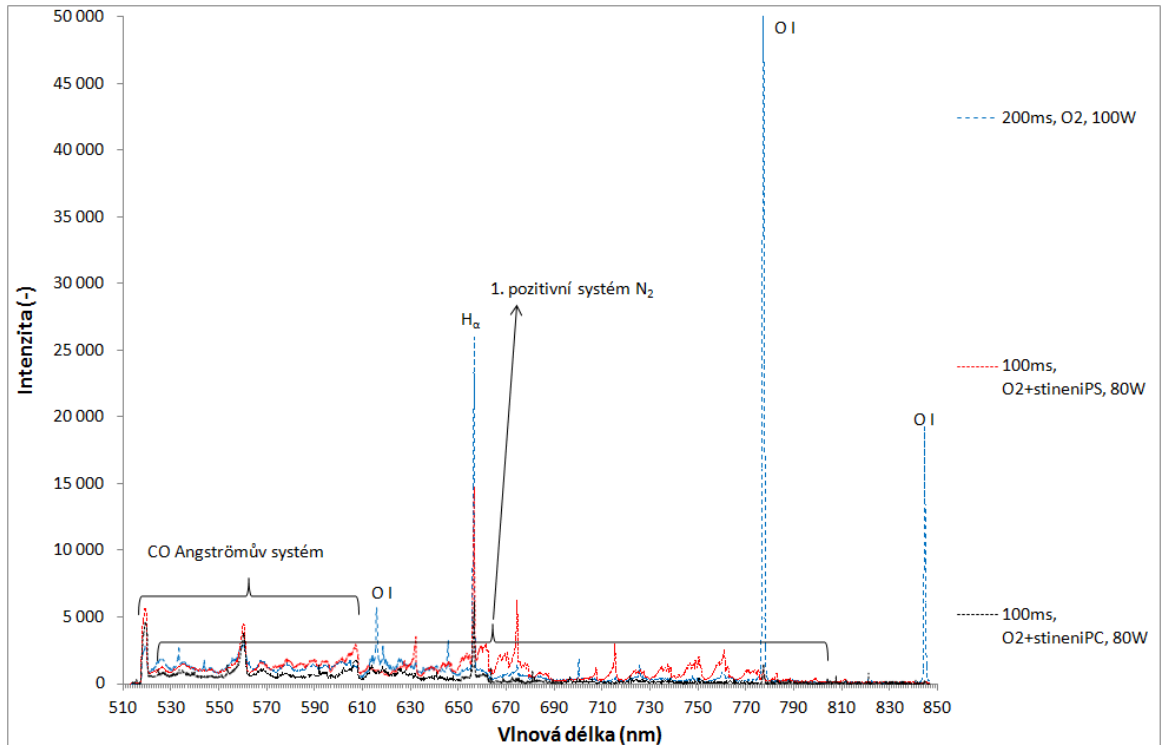
Obr. 31: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 510-850 nm



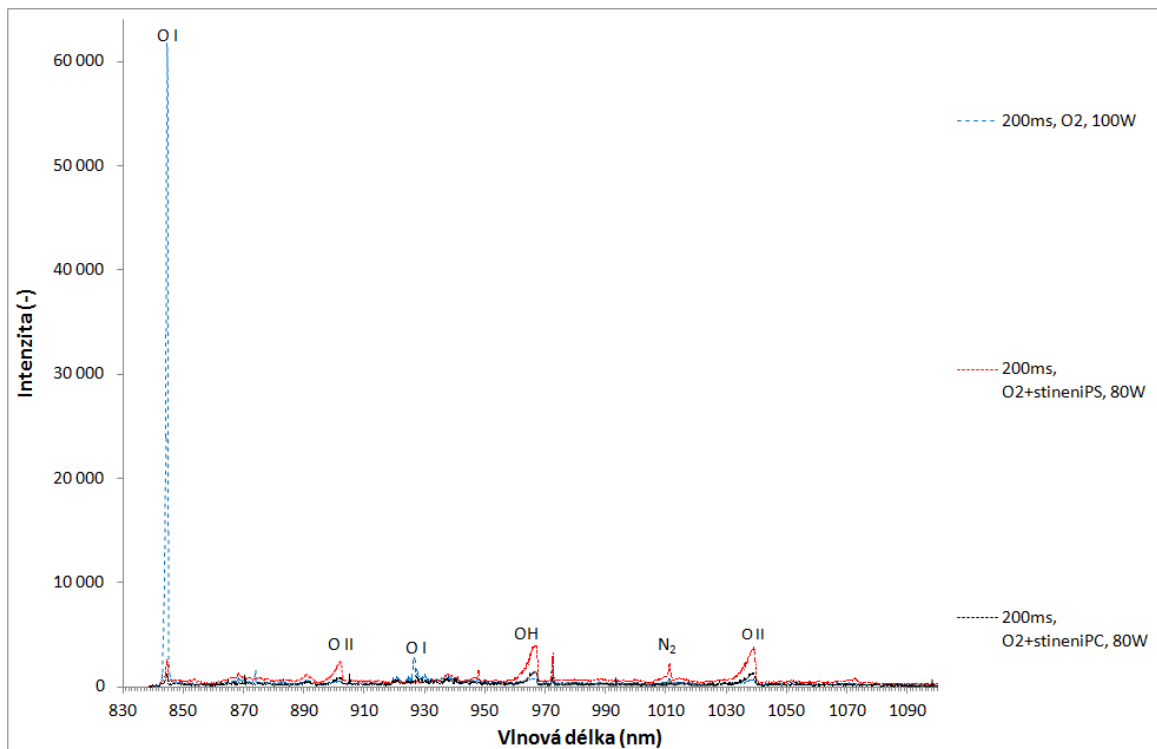
Obr. 32: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 830-1090 nm



Obr. 33: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 200-520 nm

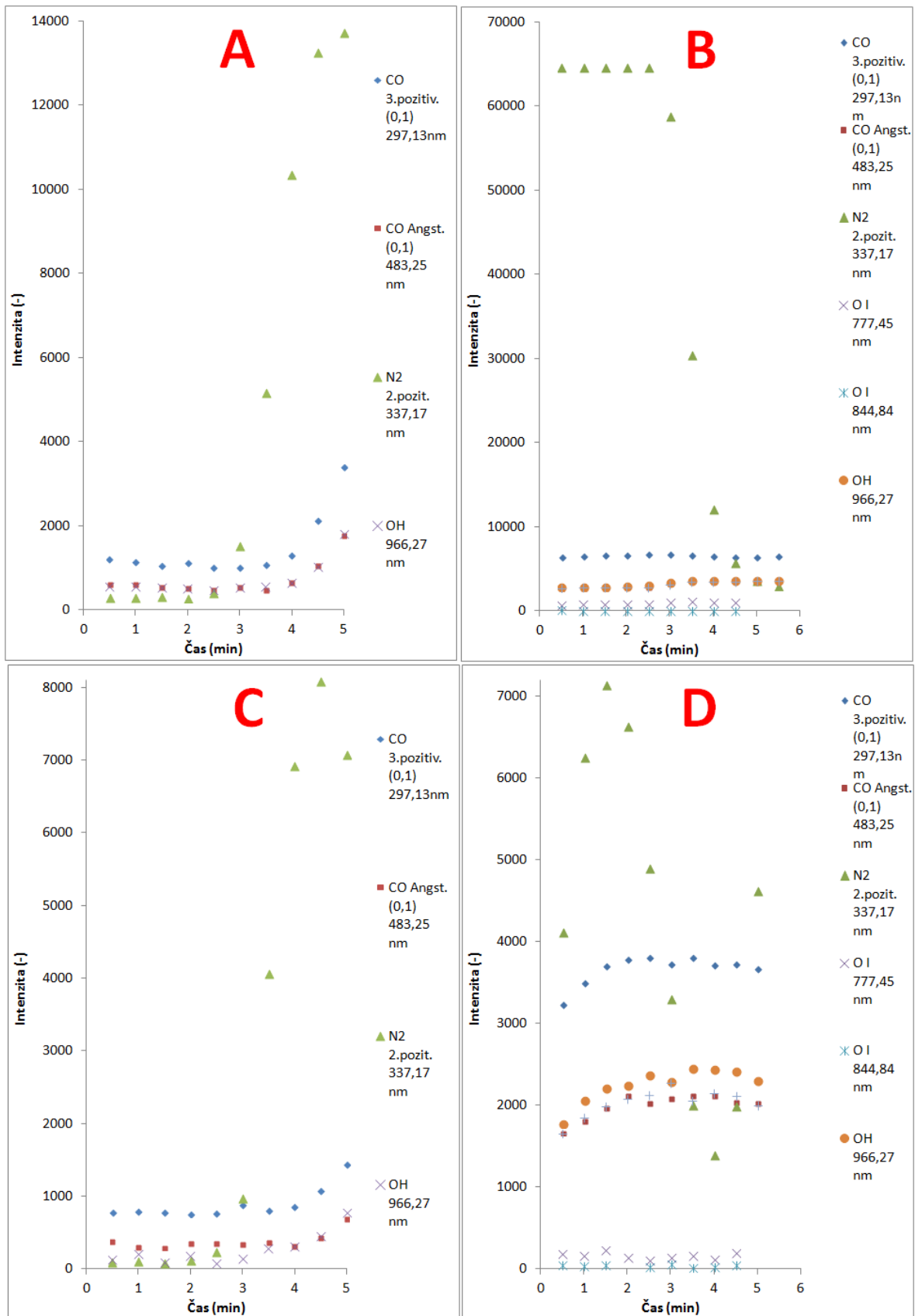


Obr. 34: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 510-850 nm



Obr. 35: Emisní spektrum O₂ za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 830-1090 nm

V částech A a C obr. 36 byl použit argon jako procesní plyn a jak z PC tak i PS se po 2,5 minutách začaly aditiva uvolňovat, a došlo k rapidnímu nárůstu intenzit pásů dusíku, CO a OH skupin. V případě použití kyslíku zaznamenaly všechny sledované skupiny nebo prvky kromě dusíku pozvolný nárůst a pozvolný pokles, přičemž intenzita pásů dusíku nabývala již od počátku vysokých hodnot a pak se u polystyrenu snižovala na své minimum a ve sledovaném čase a u polykarbonátu došlo po prudkém poklesu k opětovnému prudkému nárůstu intenzity. Zakolísání i ostatních křivek v tom stejném čase naznačuje změny jak na povrchu materiálu tak náhlou kompletní změnu v plazmatu samotném.



Obr. 36: Časový průběh emisí vybraných vlnových dělek

5.4.3 Diskuze

V experimentu č. 4 jsme zjišťovali vliv stínícího krytu zemněné elektrody z polymerního materiálu PC nebo PS na plazma Ar a plazma O₂. Do komory reaktoru jsme nejprve vložili kryt z PC a v následujícím pokusu kryt z PS. Diagnostika spektrálních čar prokázala přítomnost N₂ u obou materiálů krytů. Pro vysvětlení můžeme uvažovat, že zdrojem N₂ jsou stabilizátory obsažené v obou polymerech. Byly identifikovány intenzivní linie přechodů CO vazby u krytu z PS v plazmatu Ar. Zdálo by se, že je to v rozporu s předpoklady, ale pravděpodobným zdůvodněním je přítomnost vodních par, které reagovaly s povrchem materiálu. Z grafů časové závislosti průběhu linií lze vyzorovat iniciaci interakce povrchů krytů a následně ustálení procesů v plazmatu. V interakci plazmatu se stěnou reaktoru (elektrodou) dochází ke vzniku dvojvrstvy (poklesu hustoty elektronové složky). V důsledku tohoto jevu se v blízkosti stěny mění parametry systému. Při vložení stínícího krytu dochází k příslušné objemové změně izotropního plazmatu. Bylo by zajímavé srovnání dosažených výsledků s experimentem, při kterém by stínící kryt objemově zaujímal téměř celý prostor (ponechána možnost proudění procesního plynu) nad napájenou elektrodou.

5.5 Experiment č. 5; výsledky deponace substrátu prekurzorem za různých podmínek

5.5.1 Specifikace vzorku

Procesní plyny: argon, kyslík

Substrát: PS

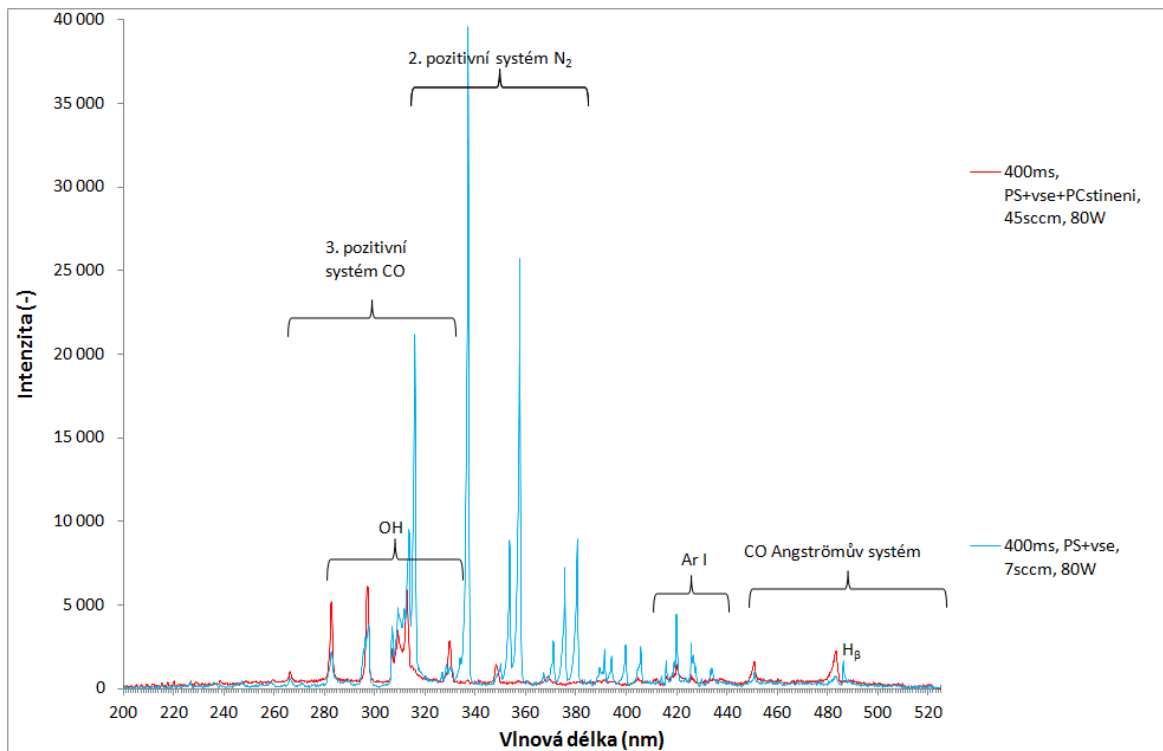
Prekurzor:

Tab. 5 - Specifikace HMDSO

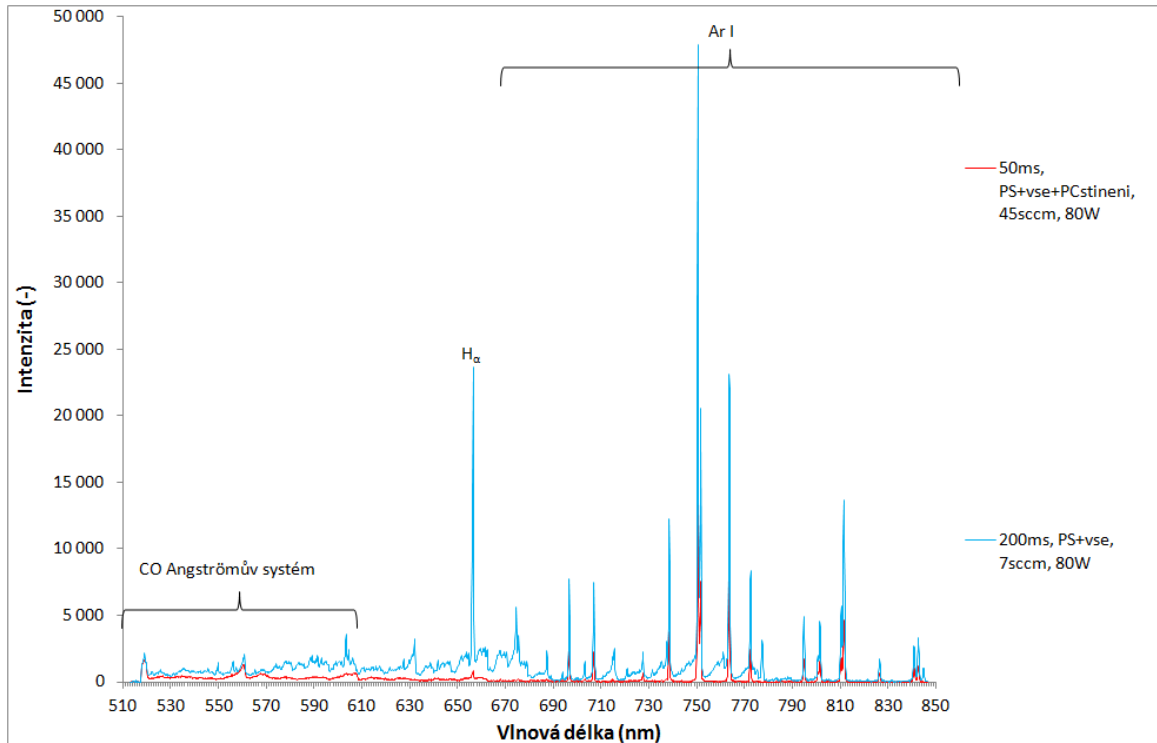
HMDSO; hexamethydisiloxane	
Chemická značka, vzorec, označení:	205389 Aldrich
Skupenství za standardních podmínek:	kapalina
Charakteristické vlastnosti:	bez barvy,
Molekulová hmotnost:	
Bod varu:	101,0°C
Výrobce, dodavatel:	Sigma Aldrich
Čistota:	≥ 98%

5.5.2 Výstupy a vyhodnocení

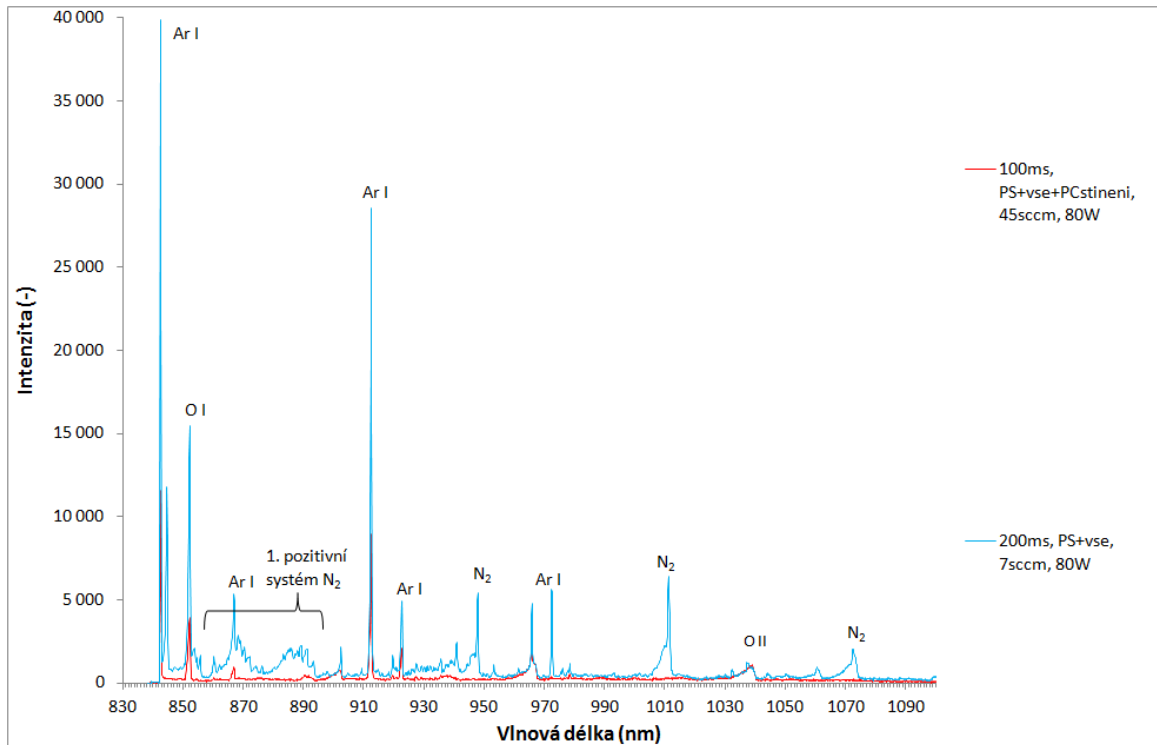
Na obr. 37-39 jsou spektra dvou úprav polystyrenu pomocí plazmatu ze směsi argonu, kyslíku a pak hexametyldisiloxanu, které vznikly ve spolupráci s jinou prací, se kterou se navzájem doplňují. Vzorek 400 ms, 200 ms, 200 ms, PS+vse, 7 sccm, 80 W měl ve výsledku kompaktní superhydrofilní nanos, vzorek 400 ms, 50 ms, 100 ms, PS+vse+PC stínění, 45 sccm, 80 W měl ve výsledku místy kompaktní hydrofobní, místy nesoudržný superhydrofobní nanos. Uvedené tři grafy pořízené 2 minuty před dokončením depozice naznačují, že v uvedeném čase se z prvního vzorku stále uvolňoval stabilizátor, zatímco u druhé úpravy už k tomuto jevu nedocházelo.



Obr. 37: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu Ar, O₂ v rozsahu 200-520 nm



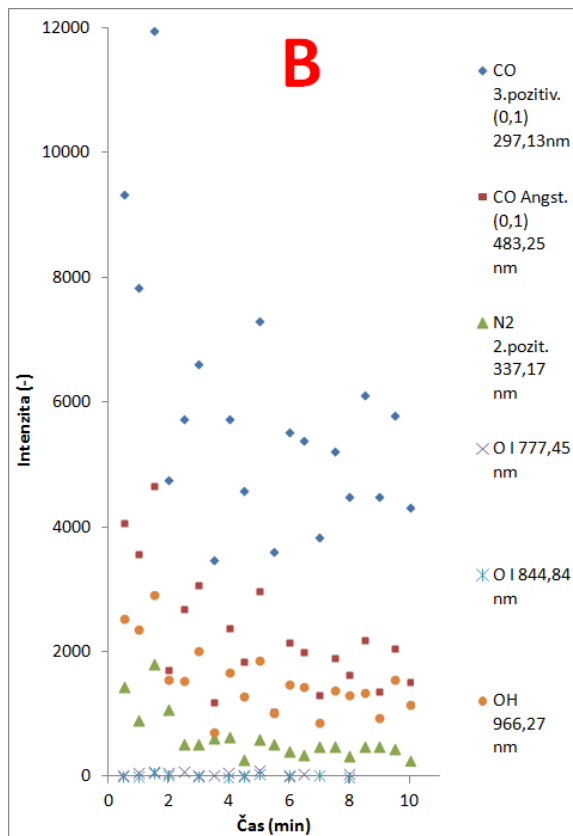
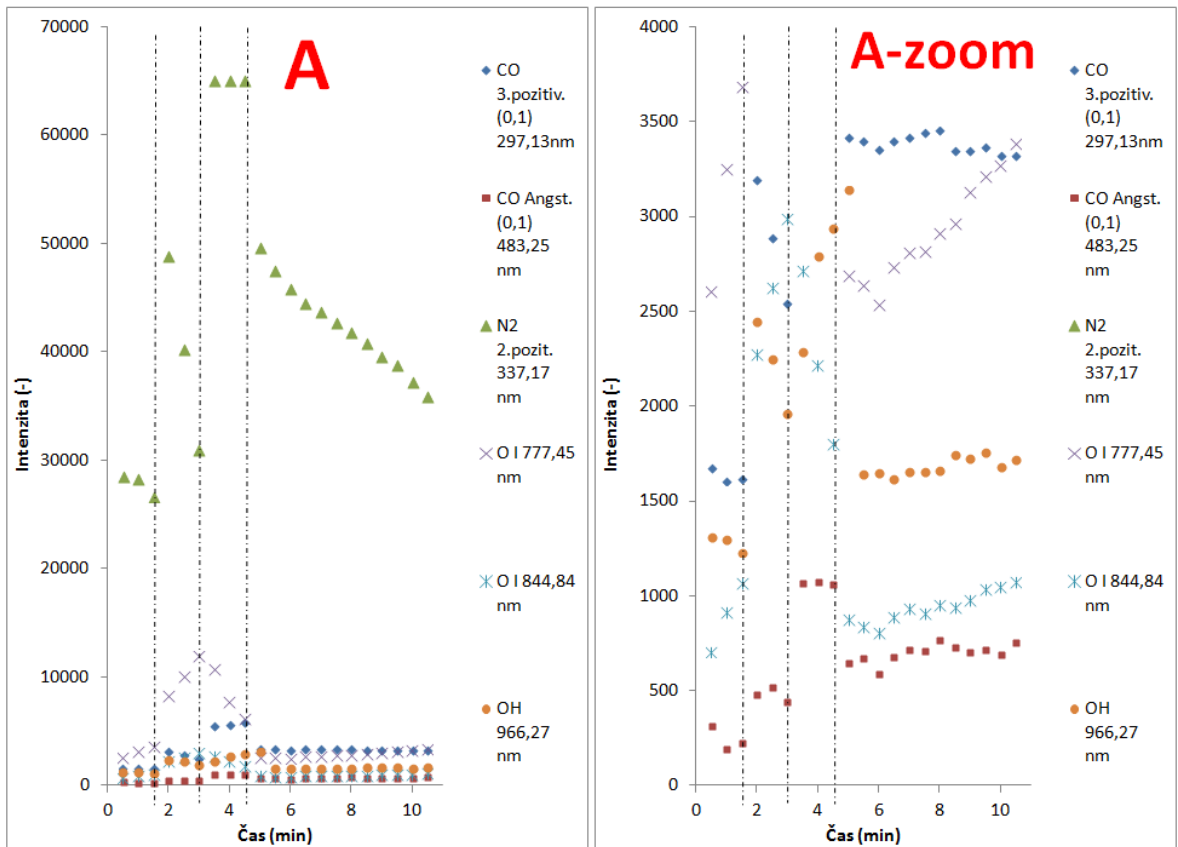
Obr. 38: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu Ar, O₂ v rozsahu 510-850 nm



Obr. 39: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu
Ar, O₂ v rozsahu 830-1090 nm

Avšak když vyneseme do grafu průběh změn intenzit vybraných pásů a čar (obr. 40), není už situace tak jednoznačná. V části A máme vzorek 400 ms, 200 ms, 200 ms, PS+vse, 7 sccm, 80 W, kde z důvodu nedostatečného nasycení a poté naopak saturace detektoru byl několikrát měněn integrační čas následujícím způsobem:

Na začátku 200/200/200 ms, od 2. minuty 400/400/400 ms, od 3,5 minuty 700/400/400 ms, od 4,5 minuty 500/300/300 ms, od 5,5 minuty 400/200/200 ms. Nepřehledná část grafu je zvětšena v prostřední části obrázku a část B ukazuje čáry a pásy vzorku 400 ms, 200 ms, 200 ms, PS+vse, 7 sccm, 80 W, u něhož se už integrační čas neměnil.



Obr. 40: Časový průběh energetických změn v plazmatu při deponaci

Zatímco v jednotlivých úsecích mezi změnami integračního času jsou trendy jasné u hydrofilního vzorku, u hydrofobního vzorku v části B došlo v plazmatu k naprostému chaosu, přičemž u jednotlivých atomů a molekul se ani nedá s určitostí tvrdit, jestli pocházejí ze substrátu, stínící vložky nebo použitého monomeru.

5.5.3 Diskuze

V experimentu č. 5 jsme nanášeli prekurzor na podkladový substrát z PS pomocí plazmatu. V závislosti na druhu procesního plynu a nastavených parametrech (jejich vzájemnou kombinací) plazmového reaktoru jsme dospěli k různým výsledkům. Při diagnostice spektrálních čar byly opět identifikovány pásy a linie přechodů, které signalizují přítomnost aditiv v použitých polymerech. Při analýze získaných vzorků v jiné diplomové práci byl jejich povrch charakterizován některý jako hydrofilní a jiný jako hydrofobní. Tyto vlastnosti jsou požadovány v mnoha aplikacích pro využití v praxi. Analýza a použití této směsi plynů a prekurzoru polymerace v použitém konkrétním reaktoru se stane dalším krokem dalších experimentátorů, kteří využijí závěry této práce.

ZÁVĚR

V úvodu teoretické části jsem stručně shrnul dosavadní poznatky o stavbě a uspořádání základních částic hmoty. Dále jsem popsal systém plazmatu s hlavním zaměřením na nízkoteplotní plazma za sníženého tlaku. V následující části jsem přiblížil diagnostickou metodu OES, přičemž jsem okrajově zmínil hlavní součásti měřicí aparatury (plazmový reaktor, optické kabely a spektrometr).

Základ praktické části byl vytvořen při výzkumné činnosti v laboratoři. V průběhu jednotlivých experimentů bylo získáno mnoho praktických zkušeností a záznamů spekter pomocí OES, které se využijí pro následný výzkum plazmatu. Pomocí spekter získaných pro účely této diplomové práce jsme ve spolupráci s vedoucím charakterizovali a popsali vybrané plazmatické systémy.

Výsledky zkoumání vlnového elektromagnetického záření pomocí OES jsou podstatnou mírou závislé na přesnosti a preciznosti diagnostiky získaných spektrálních čar. Zde bych připomněl skutečnost, že každé fyzikální měření je zatíženo statistickou chybou a jinými rušivými účinky, které ovlivňují výslednou hodnotu měření. Důležitým parametrem je rovněž rozlišovací schopnost měřicí aparatury. Při samotné diagnostice je nutné zohlednit mnoho významných faktorů. Jedná se především o intenzitu spektrální čáry, její polohu vzhledem k vlnovému rozsahu, možnost překrývání, přítomnost dalších čar nebo oblastí zářících atomů a molekul, profil spektrální čáry, atd. Jedná se o složitý rozhodovací proces, který vyžaduje značné zkušenosti a vysoké odborné znalosti výzkumníka v dané problematice. Výsledkem tohoto procesu je databázové přiřazení jednotlivých píků ke konkrétním přechodům a následně prvkům a jejich skupinám. Také existují programy, které spektrální čáru vyhodnotí a přiřadí automaticky. Jejich aplikace však vykazuje mnoho nepřesností, které zkreslují výsledky měření. Přestože obslužné software spektrometrů obsahují mnoho funkcí (např. vyhledávání maxim, jejich přiřazení k vlnové délce atd.), které tento proces usnadňují a zjednodušují, stále zůstává úloha experimentátora nezastupitelná. Zpřístupnění databází některých uznávaných vědeckých center a institucí toto vyhodnocení značně usnadňuje (např. http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines_pt.pl). V rámci diagnostiky spektrálních čar s výhodou využíváme poznatky z publikovaných vědeckých prací a odborných článků s obdobnou tematikou. O ně jsme se opřeli v průběhu řešeršní činnosti i experimentálních měření. Byla získána spektra čistých plynů, směsí plynů, spektrálně identifikovány nečistoty v plynech. Pomocí

pozorování degradace drobných polyesterových vzorků byly identifikovány spektrální čáry a pásy využitelné pro monitorování průběhu plazmatických reakcí na povrchu polymerů. Výrazné ovlivnění složení plazmatu aditivami přidávanými do polymerů vznikla doporučení pro další experimentální práci s polystyrenem a polykarbonátem a to zejména se vzorky velkých rozměrů (do velikosti cely). V průběhu plazmové depozice byla získána data důležitá pro sledování tohoto procesu v reálném čase v konkrétním reaktoru, která budou dále používána v širším kontextu výzkumné činnosti.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Kostruha, B., *Chemie I (Obecná chemie)*, VŠB Technická univerzita Ostrava, [online] Web VŠB [cit. 4. 5. 2014]. Dostupné z URL <http://www.studopory.vsb.cz/studijnimaterialy/ChemieI/ChemieI_Obecna_Chemie.pdf>.
- [2] Otyepka, M., *Struktura atomů a molekul*, 2. vyd. Univerzita Palackého Olomouc 2010, ISBN 978-80-244-2471-2
- [3] Umran, S. Inan, Golkovski, M., *Principles of Plasma Physics for Engineers and Scitists*, Cambridge Universiry Press, 2011, ISBN 978-0-521-19372-6
- [4] Broekaert, J. A. C., *Analytical Atomic Spectrometry with Flames and Plasmas*, B. m.: John Wiley & Sons, 2006, ISBN 9783527606771.
- [5] Černohorský, T., Jandera P., *Atomová spektroskopie*. Vyd. 1. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997, 218 s. ISBN 80-7194-114-x.
- [6] *Chemická vazba*. [online] Encyklopedie fyziky [cit. 4. 5. 2014]. Dostupné z URL <<http://fyzika.jreichl.com/main.article/view/763-chemicka-vazba>>.
- [7] *Fyzikální základy vědy o materiálu*. [online] Web Pedagogická fakulta MU [4. 5. 2014]. Dostupné z URL <<http://www.ped.muni.cz/wphy/fyzvla/>>.
- [8] Martišovič, V., *Základy fyziky plazmy*, 1. Vyd. Univerzita Komenského Bratislava, 2006 ISBN 80-223-1983-X
- [9] *5 Plazma*. [online] Fyzweb [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL <http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf>
- [10] *Fyzika plazmatu I*. [online] Web Přírodovědecká fakulta MU [cit. 4. 5. 2014]. Dostupné z URL <<http://www.fch.vutbr.cz/~krcma/vyuka/plazma/plazma.pdf>>
- [11] *Úvod do fyziky plazmatu*. [online] Web Katedra fyzikální elektroniky ČVUT [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL <http://kfe.fjfi.cvut.cz/~limpouch/plazma/01_ui2cz.pdf>
- [12] *Plazma a nové materiály*. [online] Web Katedra fyziky ČVUT [cit. 23. 4. 2015] Dostupné z URL <<http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/plazma/plazma.htm>>

- [13] *Hyperphysics*. [online] Web Department of physics and astronomy Georgia State University [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/hframe.html> >
- [14] Roth, Reece J., *Industrial Plasma Engineering: Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. Bristol: Institute of Physics Publishing, 2001, 645 s. ISBN 07-503-0545-2.
- [15] *Femto*. [online] Web Diener Elektronik. [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://www.us-plasma.com/pdfs/femto-englisch.pdf> >
- [16] *Lambda služby*. [online] Web ÚVT MU [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://ics.muni.cz/bulletin/articles/316.html> >
- [17] Úlehla, L., *Realizace modelu navazování laserového svazku do optického vlákna*, Diplomová práce, UTB Zlín Fakulta aplikované informatiky, 2011
- [18] *Výroba a vlastnosti optických vláken*. [online] Web Fakulta elektrotechnická ČVUT. [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://martin.feld.cvut.cz/~mach/vyuka/X13MTV/Opticka%20vlakna.pdf> >
- [19] Skácelová D., *Optická diagnostika parametrů plazmatu*, Diplomová práce, MU Brno Přírodovědecká fakulta, 2009
- [20] *Analýza dat a spektrálního rozlišení spektrometrů s řádkovými senzory*. [online] Web Ústav fyziky plazmatu AV ČR. [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://www.cbks.cz/upice2009/53.pdf> >
- [21] *USB 4000 Optical Bench Options*. [online] Web Optical Options [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <http://oceanoptics.com/product-details/usb4000-optical-bench-options/> >
- [22] *Optical materials*. [online] Web Newport [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < <https://www.newport.com/Optical-Materials/144943/1033/content.aspx> >

- [23] *Downstream Characterization of an Atmospheric Pressure Pulsed Arc Jet.*
[online], Web Springer. [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL
< <http://link.springer.com/article/10.1007/s11090-010-9224-9?no-access=true>>
- [24] *A new approach to SiO₂ deposit using a N₂-SiH₄-N₂O glow dielectric barrier-controlled discharge at atmospheric pressure.* [online] Web Iopscience. [cit. 4. 5. 2014]
Dostupné z URL < <http://iopscience.iop.org/0022-3727/33/19/102/refs> >
- [25] *NIST Atomic Spectra Database - Lines Holdings.* [online] Web NIST.
[cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL < http://physics.nist.gov/cgi-bin/ASD/lines_pt.pl>
- [26] *Optical emission spectroscopy characterization of oxygen plasma during treatment of a PET foil.* [online] Web Iopscience. [cit. 4. 5. 2014] Dostupné z URL
<<http://iopscience.iop.org/0022-3727/39/17/014>>

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

DEV	Doutnavý elektrický výboj
HMDSO	Hexamethydisiloxane
NTP	Nízkoteplotní plazma
OES	Optická emisní spektrometrie
PC	Polykarbonát
PES	Polyester
PET	Polyethylen tereftalát
PS	Polystyrén
VTP	Vysokoteplotní plazma
c	rychlost světla ve vakuu ($299792000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)
E	energie [J]
E	energie systému [J]
E_f	energie záření fotonů [J]
E_k	kinetická energie
E_v	vazebná energie [J]
e	elementární náboj [$1,6021\cdot 10^{-19} \text{ C}$]
F	elektrostatická síla mezi molekulami [N]
h	Planckova konstanta $6,6260755\cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$
\hat{H}	Hamiltonův operátor popisující celkovou energii systému
k_B	Boltzmannova konstanta $1,38066\cdot 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$
m	Hmotnost [kg]
m_e	hmotnost elektronu [$9,109\cdot 10^{-31} \text{ kg}$]

Δm	úbytek hmotnosti [kg]
n_1	index lomu vnitřního vlákna
n_2	index lomu vnějšího vlákna
N	celkový počet částic
NA	numerická apertura optických vláken
N_e	koncentrace elektronů, počet elektronů vztažený na objem
N_i	koncentrace iontů, počet iontů vztažený k objemu
N_n	koncentrace částic, počet částic vztažený k objemu
q_e	náboj elektronu [C]
q^i, q^j	elektrostatické náboje [e]; $e = 1,6021 \cdot 10^{-19}$ C
r	vzdálenost mezi náboji [nm]
T_e	teplota elektronů [K]
\hat{T}_e	energie elektronu [J]
\hat{T}_{ep}	energie interakce [J]
\hat{T}_p	energie neutronu (pro teoreticky malý pohyb se zanedbává) [J]
U	ionizační energie [eV]
U_T	energie systému [J]
\bar{v}	střední rychlost částic [ms^{-1}]
v_s	střední kvadratická rychlost částic [ms^{-1}]
ϵ_0	permitivita vakua [$8,85419 \cdot 10^{-12}$ F·m ⁻¹]
λ_D	Debyeova stínící délka [nm]
ω_p	plazmová frekvence [Hz]
\hbar	odvozená Planckova konstanta [$1,055 \times 10^{-34}$ J·s]
λ	vlnová délka [m]

ν	frekvence záření [Hz]
ν'	vlnčet $[\text{m}^{-1}]$
Ψ	vlnová funkce
Δ	Laplaceův operátor

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obr. 1: Stavba atomu.....</i>	14
<i>Obr. 2: Geometrické poměry v atomu</i>	14
<i>Obr. 3: Pravděpodobné tvary elektronových orbitalů [8]</i>	17
<i>Obr. 4: Schéma vzniku a složení plazmatu.</i>	20
<i>Obr. 5: Rozdělení rychlosti částic v plazmatu</i>	24
<i>Obr. 6: Průběh odstínění náboje v plazmatu [9]</i>	26
<i>Obr. 7: Oscilace plazmatu</i>	27
<i>Obr. 8: Plazmový reaktor „Femto“. [15]</i>	32
<i>Obr. 9: Schéma uspořádání plazmového reaktoru. [15]</i>	33
<i>Obr. 10: Energetické hladiny elektronového obalu atomu H_2. [13] (upraveno)</i>	35
<i>Obr. 11: Spektrum H_2 [13] (upraveno)</i>	36
<i>Obr. 12: Konstrukce optického kabelu. [16].....</i>	37
<i>Obr. 13: Optické schéma spektrometru dodávaného firmou Ocean Optics. [21]</i>	39
<i>Obr. 14: Experimentální aparatura</i>	42
<i>Obr. 15: Stínící clona plazmové komory</i>	43
<i>Obr. 16: Emisní spektrum při použití borosilikátového skla</i>	46
<i>Obr. 17: Emisní spektrum při použití křemenného skla</i>	47
<i>Obr. 18: Emisní spektrum argonu, N_2, O_2, Ar a vzduchu, rozsah 200-520 nm</i>	48
<i>Obr. 19. Emisní spektrum argonu, N, O, Ar a vzduchu, rozsah 200-520 nm s upravenými integračními časy.....</i>	49
<i>Obr. 20: Emisní spektrum argonu, N_2, O_2, Ar a vzduchu, rozsah 510-850 nm</i>	50
<i>Obr. 21: Emisní spektrum argonu, N_2, O_2, Ar a vzduchu, rozsah 770-780 nm</i>	51
<i>Obr. 22: Emisní spektrum argonu, N_2, O_2, Ar a vzduchu, rozsah 830-1100 nm</i>	52
<i>Obr. 23: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 200-520 nm.....</i>	53
<i>Obr. 24: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 300-320 nm.....</i>	54
<i>Obr. 25: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 300-320 nm.....</i>	54
<i>Obr. 26: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 830-1090 nm.....</i>	55
<i>Obr. 27: Emisní spektrum O_2 za přítomnosti PES, PET rozsah 830-1090 nm s upraveným integračním časem</i>	56
<i>Obr. 28: Časový průběh energetických změn v plazmatu.....</i>	57
<i>Obr. 29. Neupravená a modifikovaná PES tkanina</i>	58

<i>Obr. 30: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 200-520 nm</i>	<i>59</i>
<i>Obr. 31: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 510-850 nm</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 32: Emisní spektrum Ar za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 830-1090 nm</i>	<i>60</i>
<i>Obr. 33: Emisní spektrum O₂ za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 200-520 nm</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 34: Emisní spektrum O₂ za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 510-850 nm</i>	<i>61</i>
<i>Obr. 35: Emisní spektrum O₂ za přítomnosti stínící clony z PS nebo PC, rozsah 830-1090 nm</i>	<i>62</i>
<i>Obr. 36: Časový průběh emisí vybraných vlnových délek</i>	<i>63</i>
<i>Obr. 37: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu Ar, O₂ v rozsahu 200-520 nm</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 38: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu Ar, O₂ v rozsahu 510-850 nm</i>	<i>66</i>
<i>Obr. 39: Emisní spektrum deponace PS hexametyldisiloxanem v plazmatu Ar, O₂ v rozsahu 830-1090 nm</i>	<i>67</i>
<i>Obr. 40: Časový průběh energetických změn v plazmatu při deponaci</i>	<i>68</i>

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 - Srážky elektronů s částicemi přítomnými v plazmatu	23
Tab. 2 - Specifikace argonu	45
Tab. 3 - Specifikace kyslíku	45
Tab. 4 - Specifikace dusíku.....	45
Tab. 5 - Specifikace HMDSO.....	65

SEZNAM PŘÍLOH

Parametry experimentů 1

Parametry experimentů 2

Příloha P I: Parametry experimentů 1

č. det.	Název sady měření na 1.,2.,3. detektoru	Parametry reaktoru a spektrometru
1	20ms,Ar,100W	Argon, 100W, 5sccm, 100/13, 10min25s, 20ms, 5scans to average, uložení každých 30s po dobu 9 minut (18 sad dat), vlákna v pozici č.4 odshora, C2=8,5%
2	20ms,Ar,100W	
3	20ms,Ar,100W	
1	20ms,O ₂ ,100W	Kyslík, 100W, 5sccm, 100/10, 10min25s, 20ms, 5scans to average, uložení každých 30s po dobu 9 minut (18 sad dat), vlákna v pozici č.4 odshora, C2=19,5%
2	20ms,O ₂ ,100W	
3	20ms,O ₂ ,100W	
1	200ms,O ₂ ,100W	Kyslík, 100W, 5sccm, 100/10, 5min12s, 200ms, 5scans to average, uložení každých 15s po dobu 5 minut (18 sad dat), vlákna v pozici č.4 odshora, C2=19,5%
2	200ms,O ₂ ,100W	
3	200ms,O ₂ ,100W	
1	200ms,N ₂ ,100W	N ₂ , 100W, 5sccm, 100/10, 5min12s, 200ms, 5scans to average, uložení každých 15s po dobu 5 minut (18 sad dat), vlákna v pozici č.4 odshora, C2=8,5%
2	200ms,N ₂ ,100W	
3	200ms,N ₂ ,100W	
1	200ms,vzduch,100W	vzduch, 100W, 5sccm, 100/10, 5min12s, 200ms, 5scans to average, uložení každých 15s po dobu 5 minut (18 sad dat), vlákna v pozici č.4 odshora, C2=8,5%
2	200ms,vzduch,100W	
3	200ms,vzduch,100W	
1	100ms,Ar,100W	Ar, 5sccm, 100W, Rrev=18%, 6min25s, 100msx5scans, ukládání po půlminutě, vlákna v pozici č.4 odshora, C2=8,5%
2	100ms,Ar,100W	
3	100ms,Ar,100W	
1	400ms,Ar,100W	Ar, 5sccm, 100W, Rrev=18%, 6min25s, 400a50a50msx5scans, ukládání po půlminutě, vlákna v pozici č.4 odshora, C2 na 14% a Rrev=4%
2	50ms,Ar,100W	
3	50ms,Ar,100W	
1	400ms,Ar+HMDSO,100W	Ar+HMDSO, 5sccm, 100W, Rrev=8%, 6min25s, 400msx5scans, ukládání po půlminutě, vlákna v pozici č.4 odshora
2	400ms,Ar+HMDSO,100W	
3	400ms,Ar+HMDSO,100W	
1	500ms,O ₂ +Ar,80W	Ar+O ₂ =5:1, 5sccm, 80W, Rrev=10%, 6min25s, 500msx5scans, vlákna v pozici č.4 odshora, matching C2 na 8,5%
2	500ms,O ₂ +Ar,80W	
3	500ms,O ₂ +Ar,80W	
1	500ms,O ₂ +AraHMDSO,80W	(Ar+HMDSO)+O ₂ =5:1, 5sccm, 80W, Rrev=10%, 6min25s, 500msx5scans, ukládání po půlminutě, vlákna v pozici č.4 odshora, matching C2 na 8,5%
2	500ms,O ₂ +AraHMDSO,80W	
3	500ms,O ₂ +AraHMDSO,80W	
1	400ms,vzduch,100W	vzduch, 5sccm, 100W, Rrev=18-12%, 6min25s, 400,100,100msx5scans, ukládání po půlminutě, vlákna v pozici č.4 odshora, matching C2 na 8,5%
2	100ms,vzduch,100W	
3	100ms,vzduch,100W	
1	500ms,vzduch,100W	vzduch, 5sccm, 100W, Rrev=14%, 6min25s, 500+600+600msx5scans, ukládání po půlminutě, matching C2 na 8,5%
2	600ms,vzduch,100W	
3	600ms,vzduch,100W	
1	400ms,O ₂ +HMDSO,80W	80W, jen O ₂ a HMDSO, C2=19,5%, Prev=6%, 5sccm, 400,100,200ms
2	100ms,O ₂ +HMDSO,80W	
3	200ms,O ₂ +HMDSO,80W	
1	1000ms,O ₂ +PET,100W	2sccm, C2 na 19,5%, P=100W, Prev=6%,O ₂ +PET, PET folie 12um, 1000/100/200ms
2	100ms,O ₂ +PET,100W	
3	200ms,O ₂ +PET,100W	

Příloha P II: Parametry experimentů 2

č. det.	Název sady měření na 1.,2.,3. detektoru	Parametry reaktoru a spektrometru
1	1000ms,O2+PES,100W	2sccm, C2 na 19,5%, P=100W, Prev=10% ,O2+PES, PES netkana, 1000/100/200ms
2	100ms,O2+PES,100W	
3	200ms,O2+PES,100W	
1	800ms,O2+PES,100W	vzorek, před: 0,0504g, po: 0,0416g, 100W, 2sccm, Prev=2%,C2=20, netkaná PET, 30x10mm, 10min25s, 3scans to average, 800,100,700ms
2	100ms,O2+PES,100W	
3	700ms,O2+PES,100W	
1	400ms,O2+stineniPS,80W	PS stínění, čistý O2, 400,100,200ms, 80W,C2=19,5%, 5sccm, 6min25s,Prev=2%
2	100ms,O2+stineniPS,80W	
3	200ms,O2+stineniPS,80W	
1	400ms,O2+stineniPC,80W	PC stínění, čistý O2, 400,100,200ms 80W,C2=19,5%, 5sccm, 6min25s,Prev=8-6%
2	100ms,O2+stineniPC,80W	
3	200ms,O2+stineniPC,80W	
1	400ms,Ar+stineniPS,80W	80W, PS stínění, čistý Ar, 400,100,200ms, 80W,C2=8,5%, 5sccm, 6min25s,Prev=8%
2	100ms,Ar+stineniPS,80W	
3	200ms,Ar+stineniPS,80W	
1	400ms,Ar+stineniPC,80W	PC stínění, čistý Ar, 400,100,200ms, 80W,C2=8,5%, 5sccm, 6min25s,Prev=8%
2	100ms,Ar+stineniPC,80W	
3	200ms,Ar+stineniPC,80W	
1	2000ms,PSvAr+O2+HMDSO+stineniPS,80W	80W, PS stínění, PS v Ar s HMDSO a O2, C2=8,5%, 5sccm, 10min25s,Prev=8%, 2000,1000,1000ms
2	1000ms,PSvAr+O2+HMDSO+stineniPS,80W	
3	1000ms,PSvAr+O2+HMDSO+stineniPS,80W	
1	700ms,PSvO2+HMDSO+stineniPS,60W	60W, PS stínění, PS v O2 a HMDSO, 700,100,200ms, C2=19,5%, 5sccm, 10min25s,Prev=6až4%
2	100ms,PSvO2+HMDSO+stineniPS,60W	
3	200ms,PSvO2+HMDSO+stineniPS,60W	
1	400ms,PS+vse+PCstineni,80W	PC stínění, PS v Ar s HMDSO a O2, 400,100,200ms, 80W,C2=8,5%, 45sccm, 10min25s, Prev=10%
2	100ms,PS+vse+PCstineni,80W	
3	200ms,PS+vse+PCstineni,80W	
1	400ms,PS+vse+PCstineni,45sccm,80W	PC stínění, PS v Ar s HMDSO a O2, 400,50,100ms, 80W,C2=8,5%, 45sccm, 10min25s,Prev=0až6%
2	50ms,PS+vse+PCstineni,45sccm,80W	
3	100ms,PS+vse+PCstineni,45sccm,80W	
1	2000ms,PS+O2+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	PC stínění, PS v O2 HMDSO, 400,50,50ms, 80W,C2=34%, 45sccm, 10min25s,Prev=0%, 2000,1000,1000ms
2	1000ms,PS+O2+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	
3	1000ms,PS+O2+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	
1	2000ms,PS+Ar+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	PC stínění, PS v Ar HMDSO, 700,100,200ms, 80W,C2=14%, 45sccm, 10min25s,Prev=0%, 2000,100,200ms
2	1000ms,PS+Ar+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	
3	1000ms,PS+Ar+HMDSO+PCstineni,45sccm,80W	
1	400ms,PS+vse,7sccm,80W	O2:Ar=1:5, PS+O2:Ar+HMDSO, 80W, 10min25s, 7sccm, C2=19,5%, 400/200/200ms C2=19,5%,Prev=15%
2	200ms,PS+vse,7sccm,80W	
3	200ms,PS+vse,7sccm,80W	
1	800ms,O2,100W	O2, 100W, 2sccm, Prev=2%,C2=20, 10min25s, 3scans to average, 800,100,700ms
2	100ms,O2,100W	
3	700ms,O2,100W	
*	Č. det. = číslo detektoru OES (1. 195,21-526,16 nm, 2. 512,97-846,72 nm, 3. 838,39-1100,1 nm), Xscans=počet skenů průměrovaných na 1 spektrum, X ms= integrační čas detektoru, pozice vláken před průzorem vždy 3 mm nad dolní elektrodou, HMDSO z promývačky zahříváné na 80°C unášen procházejícím kyslíkem nebo argonem, C2=nastavení regulačního kondenzátoru, Prev=část výkonu odraženého zpět do generátoru, Xsccm=průtok plynu/směsi plynů komorou reaktoru.	