

Depozice ultratenkých vrstev pomocí plazmy a metody jejich měření

Mgr. Martin Šuranský, MSc.

Bakalářská práce
2012



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství polymerů
akademický rok: 2011/2012

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Mgr. Martin ŠURANSKÝ, MSc.**
Osobní číslo: **T090184**
Studijní program: **B 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Chemie a technologie materiálů**

Téma práce: **Depozice ultratenkých vrstev pomocí plazmy
a metody jejich měření**

Zásady pro vypracování:

Příprava rešeršní práce shrnující možnosti aplikace nízkoteplotní plazmy pro depozici ultratenkých vrstev polymerních materiálů v průmyslové praxi a metody měření ultratenkých vrstev.

- a) Depozice ultratenkých polymerních vrstev pomocí plazmy – plazmová polymerace**
- b) Průmyslové aplikace tenkých vrstev nánosovaných pod plazmou**
- c) Metody měření ultratenkých vrstev**
- d) Klasifikace metod analýzy ultratenkých vrstev**

Rozsah bakalářské práce:

Rozsah příloh:

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

Seznam odborné literatury:

- BECKER, K.H., KOGELSCHATZ, U., SCHOENBACH, K.H., BARKER, R.J., eds. **Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Series in Plasma Physics.** Institute of Physics. London: Taylor & Francis, 2004.
- BIEDERMAN, Hynek. **Plasma Polymer Films.** London: Imperial College Press, 2004.
- d'AGOSTINO, R., FAVIA, P., FRACASSI, F., eds. **Plasma Processing of Polymers.** Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010.
- FRIDMAN, Alexander. **Plasma Chemistry.** Cambridge: Cambridge University Press, 2008.
- HARRY, John Ernest. **An Introduction to Plasma Technology. Science, Engineering and Applications.** Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- KAWAI, Y., IKEGAMI, H., eds. **Industrial Plasma Technology. Applications from Environmental to Energy Technologies.** Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- ROTH, J. Reece. **Industrial Plasma Engineering. Applications to Nonthermal Plasma Processing. Vol. 2.** London: Taylor & Francis, 2001.

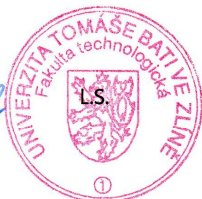
Vedoucí bakalářské práce: **Ing. Tomáš Sedláček, Ph.D.**
Centrum polymerních materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **10. února 2012**

Termín odevzdání bakalářské práce: **1. června 2012**

Ve Zlíně dne 10. února 2012


doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan




doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: ŠURANSKÝ MARTIN

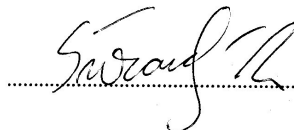
Obor: CHTM-K

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 užit 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 4/5/2012



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 nevdělečně 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 nahlížení 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). Odpírá-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 jim 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Plazmatické technologie dnes nacházejí široké uplatnění v mnoha aplikacích náročnějších na kvalitu, produktivitu, přesnost a flexibilitu, které ale zároveň splňují náročné ekologické požadavky. Nabývají proto na významu v rychle se vyvíjejících oborech jako je elektronika, automobilový průmysl, strojírenství, energetika a v technologiích environmentálních, textilních a medicínských. Jednou z aplikací je i povlakování. Tenké vrstvy modifikují povrch substrátu a mohou fungovat jako ochranné vrstvy proti poškození, antikorozní vrstvy nebo hydrofilní i hydrofobní vrstvy apod. Snaha o snížení nákladů a masovější průmysl plazmatických technologií do běžných průmyslových výroby vede k úsilí o přechod z nákladných vakuových zařízení na technologie pracující za atmosférického tlaku. Dalším z výrobních požadavků je snadné měření produkovaných tenkých vrstev, pokud možno šin-situ přímo na výstupu z výrobních linek.

Klíová slova: plazma, plazmatické technologie, tenké vrstvy, zdroje atmosférického plazmatu

ABSTRACT

Plasma technology nowadays finds application in all those areas that place high demands on quality, productivity, precision and flexibility but also environmental compatibility. It is especially important in the growth areas of electronics, the car-, machine- and tool-making industries, energy technology, the optics industry and textile, environmental, and medical technology. One of the broadly used applications is also thin film deposition. Thin films modify surface properties of substrate material and are often used as a scratch-resistant protection layers, corrosion resistant, hydrophobic or hydrophilic layers, etc. Trend of cost reduction and effort to more massive penetration of plasma technologies to production leads scientists to find solution using plasma technologies operating at atmospheric pressure instead of costly vacuum equipment. Another production requirement is to find easy-to-implement method of measurement of produced thin films directly built-in to production lines if possible (in-situ methods).

Keywords: Plasma, Plasma technology, Thin layers, Atmospheric plasma sources

Rád bych poděkoval vedoucímu práce Ing. Tomáši Sedláčkovi, Ph.D. a Ing. Ondřeji Hudečkovi za pomoc a cenné rady při přípravě této práce.

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

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

Ve Zlíně 23/05/2012

.....

Podpis diplomanta

OBSAH

ÚVOD	9
1 ÚVOD DO TÉMATIKY PLAZMATU	11
1.1 DEFINICE, ZÁKLADNÍ VLASTNOSTI A PARAMETRY PLAZMATU	11
1.2 TERMODYNAMICKÁ ROVNOVÁHA PLAZMATU	15
1.2.1 Plazma v termodynamické rovnováze (LTE)	15
1.2.2 Termodynamicky nerovnovážné plazma (non-LTE)	15
1.3 GENERACE PLAZMATU, ELEKTRICKÉ VÝBOJE A JEJICH BUZENÍ.....	16
2 ZDROJE PLAZMATU ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU A JEJICH APLIKACE	20
2.1 PŘEHLED ZDROJŮ ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU	20
2.1.1 Stejnosemenné (DC) a nízkofrekvenční výboje	20
2.1.1.1 Kontinuální pracovní mód	20
2.1.1.2 Pulzní mód	22
2.1.2 Výboje buzené radiovými frekvencemi (RF).....	24
2.1.2.1 Silnoproudé výboje.....	24
2.1.2.2 Slaboproudé výboje	26
2.1.3 Plazma indukované mikrovlnami (MIP).....	27
2.1.4 Typický zdroj atmosférického plazmatu podle jejich vlastností	30
2.2 APLIKACE ATMOSFÉRICKÝCH PLAZMATICKÝCH ZDROJŮ	31
2.2.1 Spektroskopická analýza.....	31
2.2.2 Úprava plynů	32
2.2.2.1 Inertní plyn	32
2.2.2.2 Syntéza plynů	32
2.2.3 Zpracování materiálů	33
2.2.3.1 Povrchové modifikace a povlakování.....	33
2.2.3.2 Úprava materiálů v objemu.....	38
2.2.4 Lampy	40
3 METODY MĚŘENÍ TENKÝCH VRSTEV V PRŮMYSLOVÝCH APLIKACÍCH	41
3.1 MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ TENKÝCH VRSTEV	41
3.2 KLASIFIKACE ANALYTICKÝCH METOD PRO TENKÉ VRSTVY	42
3.3 CHARAKTERISTIKA NEJČASTĚJI POUŽÍVANÝCH METOD MĚŘENÍ TENKÝCH VRSTEV	47
3.4 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ VÝBĚR VHDNÉ ANALYTICKÉ METODY	53
ZÁVĚR	57
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	59
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	61
SEZNAM OBRÁZKŮ	63
SEZNAM TABULEK	64
SEZNAM PŘÍLOH	65

ÚVOD

Všeobecná představa o plazmatu bývá dost mlhavá a někdy nabývá rozměrů tak kaskádových mystických. Pravdou je, že procesy probíhající v plazmatu jsou poměrně složité a některé jejich příčiny doposud nejsou zcela objasněny, pohybujeme se zde totiž na hranici oblasti kvantových jevů. Přesto lze za pomoci jistých zjednodušených základních jevů a dějů probíhajících v plazmatu poměrně dobře popsat a hlavně toto médium efektivně využívat v mnoha oborech lidské činnosti.

Podle způsobu aktivace plazmatu a pracovním výkonu buzení může být generováno studené nebo horké plazma. Tento značný teplotní rozsah a chemická aktivita umožňují široké využití v oblasti plazmových technologií: povlakování, rozklad odpadních látek, úprava plynů, chemická syntéza látek, obrábění apod. Přesto mnoho těchto aplikací je zatím v současné době přemysleně využíváno, navzdory faktu, že obvykle splňují nejvyšší environmentální kritéria. V tomto směru našlo široké přemyslené využití zejména horké plazma (přede vším obloukové výboje). Technologie založené na studeném plazmatu byly rozvíjeny zejména v mikroelektronice, ale náročná vakuová technika představuje limitní faktor v jejich masovém rozšíření. Některé výzkumné laboratoře se proto snaží nahradit současné technologické procesy nízkotlaké procesy fungujícími za atmosférického tlaku, aby se tak vyhnuly nevýhodám spojeným s nákladností provozu v podtlakových podmínkách. To platí i pro oblast výzkumu vlastností tenkých vrstev nanášených pomocí plazmatu. Právě na tuto perspektivní oblast se zaměřuje i tato práce. K tomu, aby tyto plazmatické technologie našly obecnější uplatnění, je třeba se zaměřit na studium procesů fungujících za běžných tlaků.

Mimo úvodu do tematiky plazmatu se předkládaná práce dělí na dvě základní oblasti. V první části je uveden přehled zdrojů atmosférického plazmatu a jejich možných aplikací zejména se zaměřením na chemický, potažmo plastický průmysl. Vzhledem k tomu, že možnosti potenciálního využití plazmatických aplikací za atmosférického tlaku jsou skutečně široké, neomezuje se tato část práce pouze na depozici tenkých vrstev (jak by mohl napovídát název práce), ale téma bylo rozšířeno i na další aplikace. V druhé části je nastíněn přehled nejčastěji používaných metod měření tenkých vrstev, jejich charakteristické vlastnosti, výhody i nevýhody a vhodnost využití v různých aplikacích a experimentech.

V závěru studii a v deskriptivních částech o tenkých vrstvách nanášených pomocí plazmatu se totiž zaměřuje na konkrétní, často velmi specifický problém či téma, a využívá jednu nebo

n kolik málo vybraných m ěících metod p ě hodnocení výsledk ě experiment ě , kterou má zrovna k dispozici. Ta ale nemusí být nejvhodn ě j ěí. Chybí totiž p ěhledové práce na toto téma, které by usnadnily výb ěr optimálních zdroj ě atmosférického plazmatu pro dané využití a doporu ěily užití nejvhodn ě j ěích metod pro m ěení deponovaných vrstev. Výzkumný pracovník nebo technik je tak ěasto odkázán na zdlouhavé vyhledávání a komparaci údaj ě a výsledk ě z jednotlivých článk ě i studií. P ěhledové práce i studie v ětšín ě na téma využití plazmatických proces ě p ě naná ění tenkých vrstev v plastiká ěském pr ěmyslu jsou vzácné a také práce na toto téma v jiných jazycích nejsou ěetné. Tato práce si klade za cíl alespo ě část ě n ě tuto mezeru zaplnit.

Podle zadání se jedná o práci re ěer ění. Vzhledem k jif ě vý ěe zmín ěnému nedostatku ěsky psané literatury bylo nutné sáhnout z podstatn ě části ke zdroj ěm cizojazy ěným. Snahou bylo, aby byl výb ěr užit ě literatury co nej ěir ěí a také co nejaktuáln ě j ěí. Pokud to bylo mof ěné, snaží se práce vyhnout zdroj ěm star ěším deseti let a pracovat s co nejnov ějšími daty a informacemi.

Hlavním cílem práce je podat souhrn nejnov ě j ěích poznatk ě v oblasti zdroj ě plazmatu za atmosférického tlaku, jejich využití zejména v chemickém a plastiká ěském pr ěmyslu a p ě naná ění tenkých vrstev. Dále si práce klade za cíl podat p ěhled metod m ěení a charakterizace tenkých vrstev jako pom ěcku pro výb ěr nejvhodn ě j ěí techniky k ě ěení konkrétního probl ěmu i experimentu.

1 ÚVOD DO TÉMATIKY PLAZMATU

1.1 Definice, základní vlastnosti a parametry plazmatu

Plazma je více nebo méně ionizovaný plyn. Je často označován jako tvrdé skupenství hmoty a tvoří více než 99% nám dnes známého vesmíru. Pouhé 1% tedy tvoří kondenzovaná hmota (pevné látky, kapaliny a plyny) komet, planet, planetek, měsíce, asteroidů a vyhaslých hvězd. Plazma se skládá z elektronů, iontů a neutrálních částic v základním i excitovaném stavu. Z makroskopického pohledu je plazma elektricky neutrální. Obsahuje však nosiče elektrického náboje a je elektricky vodivá. [18]

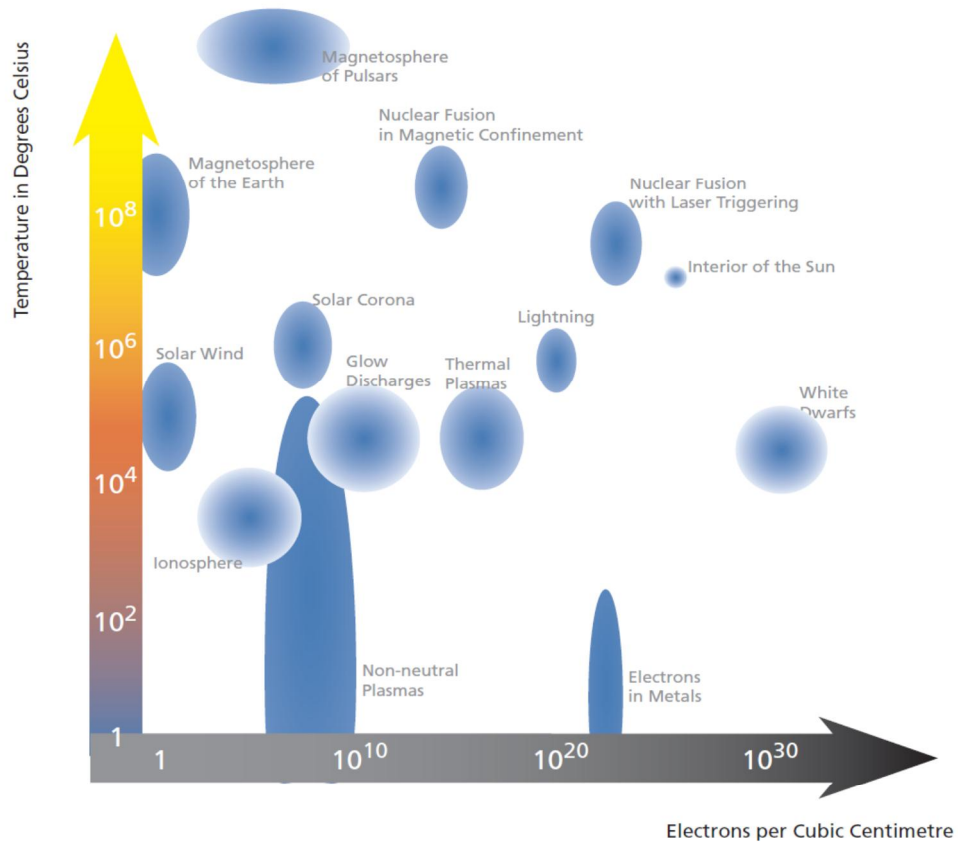
Plazma se vyskytuje v přírodě, ale může být také efektivně generována laboratorně i průmyslově. Plazmochemie je dnes rychle se rozvíjejícím v dnešním oborem a počet aplikací strmě roste od miniaturizace v elektronickém průmyslu, nanášení ochranných povlaků v letectví, úpravy polymerních filmů a tenkých vrstev před barvením až po lékařskou kauterizaci k zastavení krvácení a ošetření ran, produkci ozónu i výrobu plazmových obrazovek. Základní přehled aplikací a oblastí využití plazmových technologií shrnuje příloha I.

Plazma nabízí tři hlavní výhody pro aplikace v chemii a příbuzných oborech:

- Teplota přinejmenším v kterých součástí plazmatu a jejich hustota energie výrazně převyšuje tyto veličiny dosahované konvenčními chemickými technologiemi
- Plazma je schopno produkovat vysoké koncentrace energeticky a chemicky aktivních částic (např. elektronů, iontů, atomů a radikálů, excitovaných stavů a fotonů různých vlnových délek)
- Plazmatické systémy mohou existovat daleko od termodynamické rovnováhy, a přesto jsou schopny poskytovat vysoké koncentrace chemicky aktivních částic i za celkově nízké teploty blízké pokojové teplotě

Tyto vlastnosti plazmatu umožňují podstatnou intenzifikaci tradičních chemických procesů, zvyšují význam jejich efektivitu a často úspěšně stimulují chemické reakce nedosažitelné konvenční chemickou cestou. Přírodní i uměle připravená plazmata (generovaná v plynových výbojích) se mohou vyskytovat v širokém rozmezí tlaků, elektronových teplot a elektronových hustot (Obr. 1). Teploty uměle připravených plazmat pohybující se od pokojových teplot po teploty srovnatelné s jádrem hvězd, jakož i elektronové hustoty mo-

hou nabývat rozptí 15. ád . V t-ina prakticky využívaných plazmat ov-ém dosahuje elektronových teplot 1 ó 20 eV¹ a elektronových hustot v rozmezí 10⁶ ó 10¹⁸ cm⁻³. [8]



Obr. 1. Typy plazmatu v závislosti na elektronové hustotě a teplotě [15]

Ne všechny částice v plazmatu musí být ionizované. Běžnou praxí v plazmatické chemii je, že plyny jsou pouze částečně ionizované. Stupeň ionizace (poměr hustoty nabitých částic k hustotě částic neutrálních) v běžných plazmochemických systémech nabývá hodnot 10⁻⁷ ó 10⁻⁴. Když se ionizační stupeň blíží jedné, nazýváme takové plazma **úplně ionizované plazma** (např. v termojaderných plazmatických systémech: tokamaky, stellarátory, plazmatické piny a fokusy apod.) Je-li stupeň ionizace nízký, nazýváme takové plazma jako **slabě ionizované plazma**. [7]

¹ Vysoké teploty se s výhodou vyjadřují v elektronvoltech; 1 eV se zhruba rovná 11 600 K.

Podle definice je plazma kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic vykazující kolektivní chování. Přírodní i umělé plazmata jsou **kvazineutrální**, což znamená, že koncentrace kladně nabitých částic (kladných iontů) a záporně nabitých iontů (elektronů a záporně nabitých iontů) jsou vyrovnané. **Kolektivním chováním**² se rozumí takové pohyby, které nezávisí pouze na podmínkách nejbližšího okolí, ale rovněž na stavu plazmatu ve větší vzdálenostech. [11]

Tak jako v každém plynu, je teplota plazmatu podmíněna průměrnou energií plazmatických částic (neutrálních a nabitých) a stupni volnosti (translační, rotační, vibrační a spojené s excitací elektronů). Proto jsou plazmata jako vícesložkové systémy schopné vykazovat několik teplot. V elektrických výbojích běžných pro laboratorní generaci plazmatu je energie elektrického pole nejprve akumulována elektrony mezi srážkami a následně je energie předána z elektronů na tučké částice. Elektrony získávají energii z elektrického pole během jejich střední volné dráhy a během následných kolizí s tučkými částicemi ztrácejí jenom malou část své energie (protože jsou mnohem lehčí než tučké částice). Proto je tedy zpočátku teplota elektronů vyšší než teplota tučkých částic. Dalšími srážkami elektronů s tučkými částicemi se mohou jejich teploty vyrovnat. Mohou však nastat případy, kdy částice a energie nejsou dostatečné pro dosažení rovnováhy (jako například v korónových a impulzních výbojích), nebo dochází k intenzivnímu chlazení zabírajícímu ohřívání celého objemu plynu. [7]

Jedna z často používaných metod rozlišení různých oblastí plazmových technologií je dělení na **horké a studené plazma** (viz Tab. 1), které se odvozuje z relativních hodnot teploty iontů T_i vzhledem k teplotě elektronů T_e . Přestože se toto rozdělení v praxi často používá, označení není jedno, jehož složky mají teplotu několika tisíc stupňů Kelvina jako študené, není nejvhodnější. [8]

² Neutrální molekuly spolu interagují pouze prostřednictvím srážek, jejich chování tedy závisí pouze na stavu nejbližších okolních molekul. Elektricky nabitě částice však mohou při svém pohybu vytvářet v určitých oblastech vyšší i nižší koncentrace kladného a záporného náboje, a tedy i elektrická pole. Tato pole ovlivují prostřednictvím elektromagnetické interakce pohyb jiných nabitých částic i ve větší vzdálenostech, protože elektrostatické síly jsou mnohem větší než gravitační síly mezi atomy i molekulami a mají daleký dosah. To je důvod k tomu, aby mělo plazma možnosti vlastních pohybů. Plazma tak ovlivuje samo sebe.

Tab. 1. D lení plazmatu podle teploty [8]

Plazma	Stav	P íklady
Vysokoteplotní plazma (rovnovážné)	$T_i \dot{=} T_e \dot{=} T_g > 10^6 \text{ K}$ $n_e > 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Laserové fúzní plazma
Nízokoteplotní plazma		
Horké (termální) plazma (kva-zi-rovnovážné)	$T_i \dot{=} T_e \dot{=} T_g < 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ $n_e > 10^{20} \text{ m}^{-3}$	Obloukové plazmata, plazmové ho áky, RF induk n buzené výboje
Studené plazma (nerovnovážené)	$T_i \dot{=} T_g \dot{=} 300 \text{ K}$ $T_i < T_e \dot{\approx} 10^5 \text{ K}$ $n_e \dot{=} 10^{10} \text{ m}^{-3}$	Doutnavé, korónové, dielektrické bariérové výboje, plazmatické proudové paprsky (APPJ), výboje s dutou katodou (MHCD)

T_g ó teplota plazmatického plynu, n_e ó elektronová hustota

Ve studeném plazmatu, jako je nap . neonová lampa, se kinetická energie rovná téměř zcela energii elektron , a p estofle st ední elektronová teplota může být několiknásobně větší než pokojová teplota, hmota horkých elektron je pouze zanedbatelným zlomkem celku a jejich totální tepelný příspěvek (atomu i molekule) je pouze malý. [8]

Sm s ástic tvo ících plazma je roznorodá, tvo í jí elektrony, kationty, radikály, neionizované molekuly a atomy, excitované molekuly a atomy, kvanta elektromagnetické energie různých vlnových délek (fotony) atd. Mezi základní parametry popisující plazma patří *Debyeova stínící délka*³, *stupe ionizace plazmatu*, *teplota*, *hustota nabitých ástic*, *hustota plynu (tlak)*, *distribu ní funkce energie elektron* , *plazmová frekvence* a jiné. [16]

Harry [8] shrnuje hlavní kritéria pro definování plazmatu následovně :

1. Nábojová rovnováha (kvazineutralita)
2. Dostatečná hustota nabitých ástic, aby plazma nebylo nespojité
3. Debyeova poloměr musí být větší než vzdálenost mezi ásticemi a menší než celková délka plazmatického systému
4. Elektronová frekvence plazmatu $\omega_{pe} = 2 \pi f_{pe}$ by měla být mnohem větší než frekvence srážek

³ Vložíme-li do homogenního plazmatu nepohyblivý náboj q , ástice se souhlasným nábojem jsou jím odpuzované, s nesouhlasným přitahované. Plazma se proto polarizuje a elektrické pole vloženého náboje tím pádem odstíní. Odstíněním klesne potenciál elektrického pole v plazmatu v i potenciálu elektrického pole ve vakuu na $1/e$ ve vzdálenosti zvané Debyeova stínící délka.

1.2 Termodynamická rovnováha plazmatu

Plazma může také klasifikovat na lokálně termodynamicky rovnovážné plazma (LTE) a lokálně termodynamicky nerovnovážné plazma (non-LTE).

1.2.1 Plazma v termodynamické rovnováze (LTE)

LTE plazma vyžaduje, aby přeměny a chemické reakce byly řízeny kolizemi, a ne radiálními procesy. Navíc musí být kolizní jevy mikroreverzibilní. To znamená, že každý typ srážky musí být vykompenzován procesem inverzním (ionizace/rekombinace, excitace/deexcitace, kinetická rovnováha). Dále LTE vyžadují, aby lokální gradienty plazmatických vlastností (teplota, hustota, tepelná vodivost) byly dostatečně nízké, aby umožnily částicím plazmatu dosáhnout rovnováhy. Difúzní koeficient musí být stejný nebo delší než koeficient, který částice potřebuje na dosažení rovnováhy. Pro LTE plazmu je charakteristické, že teplota těžkých částic se blíží teplotě elektronů (fusion plasmas). Díky těmto přísným kritériím v této plazmat nesplňuje podmínky LTE, zejména všechny typy nízkohustotních laboratorních plazmat. [18]

1.2.2 Termodynamicky nerovnovážné plazma (non-LTE)

Odlišnost od Boltzmannovy distribuce hustoty excitovaných atomů podmiňuje odchylky od LTE. Pro nižší ležící hladiny je elektronovými vyvolaná míra deexcitace atomu obecně nižší, než odpovídající elektronovými indukovaná míra excitace, a to díky významné radiální deexcitaci. Další odchylka od LTE je způsobena hmotnostním rozdílem mezi elektrony a těžkými částicemi. Elektrony se pohybují velmi rychle, zatímco těžké částice mohou být považovány za statické. Elektrony jsou proto ovládány srážkovými a přenosovými jevy. Odchylky od LTE jsou také způsobeny silnými gradienty v plazmách a s nimi spojenými difúzními efekty. Non-LTE plazma je charakteristická dvouteplotním modelem: Teplotou elektronů (T_e) a teplotou těžkých částic (T_i). Díky značnému hmotnostnímu rozdílu mezi elektrony a těžkými částicemi je celková teplota plazmatu (nebo plazmového plynu) určena teplotou T_i . Čím větší je odchylka od LTE, tím větší je rozdíl mezi teplotami T_e a T_i . Nerovnovážné plazmata bývají obvykle generované za nízkých tlaků, za použití malých proudů různých druhů systémů vyvolávajících impulzní výboje. [7], [18]

Tab. 2. Hlavní charakteristiky LTE a non-LTE plazmy [7], [18]

	LTE plazma	Non-LTE plazma
Jiný název	Termální (horké) plazma	Studené plazma
Vlastnosti	$T_e = T_i$ Vysoká elektronová hustota: 10^{21} ó 10^{26} m^{-3} Nepružné srážky mezi elektrony a t fkými ásticemi vytvá ejí reaktivní ástice, zatímco pružné srážky zah ívají t fké ástice (energie elektron se proto spot ebouvává)	$T_e \gg T_i$ Nízká elektronová hustota: $<10^{19} \text{ m}^{-3}$ Nepružné srážky mezi elektrony a t fkými ásticemi indukují plazmový chemismus; t fké ástice jsou jenom mírn zah ívány ne etnými elastickými srážkami (proto z stává energie elektron velmi vysoká)
P íklady	Obloukové plazma (jaderné) $T_e = T_i \text{ é } 10\ 000\text{K}$	Doutnavé výboje $T_e \text{ é } 10\ 000 \text{ ó } 100\ 000\text{K}$ $T_i \text{ é } 300 - 1\ 000\text{K}$

1.3 Generace plazmatu, elektrické výboje a jejich buzení

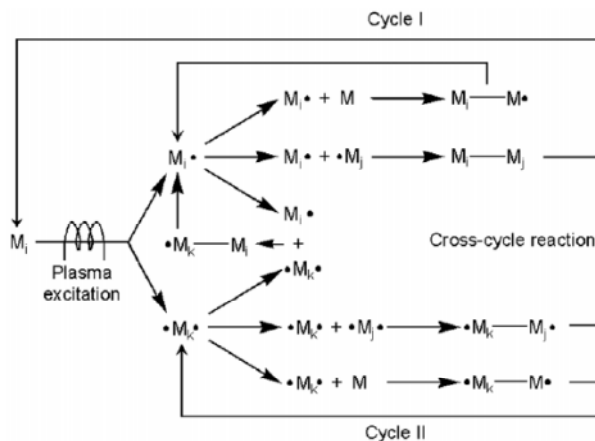
Plazma je vytvá eno p enosem energie na plyn, který vede k reorganizaci struktury ástic (atom , molekul) a k tvorb excitovaných ástic a iont . Tato energie m fle být bu to termická nebo nesena elektrickým proudem i elektromagnetickým zá ením. Elektrické pole p ená-í energii na elektrony plynu (které jsou nejpohybliv j-í nabité ástice). Tato energie elektron je dále p edávána neutrálním ásticím p i jejich srážkách⁴. [8]

⁴ Srážky podléhají statistickému rozd lení a mohou být rozd leny na:

- Elastické (pružné) srážky*: hybnost se zachovává, nem ní se vnit ní energie neutrálních ástic, ale mírn se zvyšuje jejich kinetická energie
- Neelastické srážky*: když je energie elektron dostate n vysoká, srážky mohou modifikovat elektronovou strukturu neutrálních ástic. To vede ke vzniku excitovaných ástic nebo iont , pakliže je kolize dostate n energetická. Hybnost se m ní v potenciální energii [18]

Tab. 3. Typy reakcí srážkových procesů v elektrických výbojích [13]

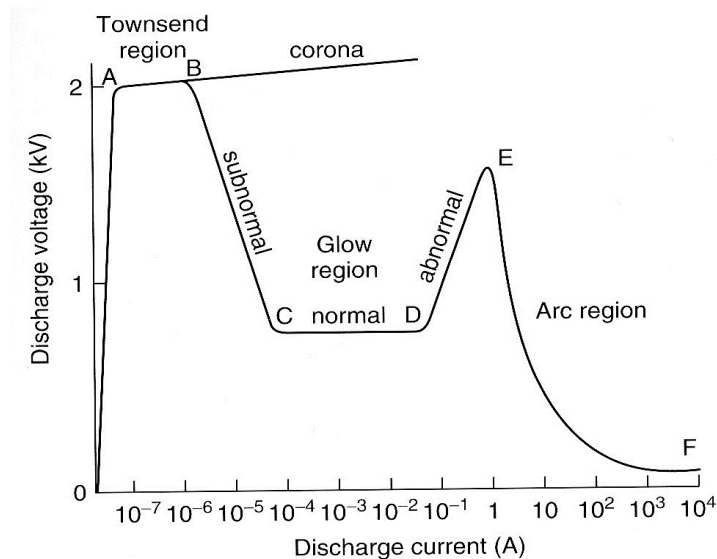
Název procesu	Reakce	Popis procesu
Excitace atomů a molekul	$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^* + e^-$	Elektrony v základním stavu mohou přeskákat do vyšší energetické hladiny
Deexcitace	$\text{He}^* \rightarrow \text{He} + h\nu$	Po velmi krátké době se však obvykle elektron vrací do hladiny s nižší energií nebo do základního stavu za soustředěného vyzáření kvanta elektromagnetické energie
Disociace	$\text{O}_2 + e^- \rightarrow 2\text{O} + e^-$	Neelastická srážka s molekulou může způsobit disociaci bez vzniku iontů
Ionizace	$\text{He} + e^- \rightarrow \text{He}^+ + 2e^-$	Vznikají dva elektrony a kationt
Penningova ionizace	$\text{Ne}^* + \text{Ar} \rightarrow \text{Ne} + \text{Ar}^+ + e^-$	Některé excitované stavy ovšem mají mnohem vyšší stabilitu = metastabilní stavy. Metastabilní neonový atom se po kolizi vrací do základního stavu, ale zároveň přenáší energetický přebytek na atom argonu
Vznik záporných iontů	$\text{Cl}_2 + e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{Cl}$ $\text{O}_2 + e^- \rightarrow \text{O}_2^-$	Volný elektron je zachycen molekulou
Elektron-iontová rekombinace	$\text{Ar}^+ + e^- \rightarrow \text{Ar}$	Srážky dvou nabitých částic
Iont-iontová rekombinace	$\text{O}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{O} + \text{Ar}$	Srážky dvou iontů
Rekombinace s povrchem	$\text{S} + e^- \rightarrow \text{S}^-$ $\text{S}^- + \text{Ar}^+ \rightarrow \text{S} + \text{Ar}$	Rekombinace na povrchu reaktoru. Kolize elektron se stnou reaktoru tento povrch záporně nabíjí (povrch reaktoru je značen S), což následně přitahuje kladné ionty, které neutralizují tento náboj. Uvolňuje se tepelná energie



Obr. 2. Schéma mechanismu růstu v plazmové polymeraci [19]

Obrázek (Obr. 2) zobrazuje mechanismus růstu plazmové polymerizace. Prostředí ionizace molekul monomeru je nezbytná k tvorbě a udržování plazmy, skutečná polymerizace je považována za vedlejší reakci ionizačního procesu. Podle Yasudy [21] je plazmová polymerizace založena na procesu rychlého stupňovitého růstu. Může být buďto molekula

monomeru nebo n který z produkt disociace v etn atom . Reaktivní ástice jsou zde znázorn ny jako monofunk ní $M\bullet$ nebo bifunk ní $\bullet M\bullet$ volné radikály, ale i ostatní aktivované ástice mohou být sou ástí reak ního mechanismu. V cyklu I jsou produkty monofunk níh aktivovaných ástic opakovan aktivovány. V cyklu II pokračuje reakce bifunk níh radikál s ostatními ásticemi. [19]



Obr. 3. Voltampérová charakteristika typ výboj [8]

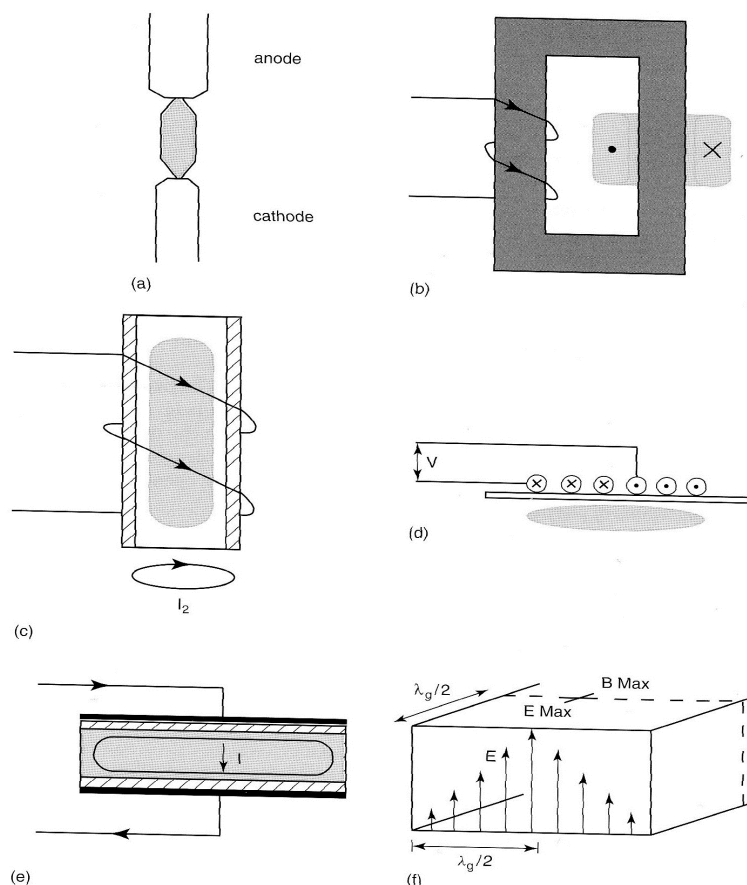
Základní druhy elektrických výboj m fleme vid t na obrázku (Obr. 3) a jejich stru nou charakteristiku shrnuje tabulka (Tab. 4).

Tab. 4. Základní druhy elektrických výboj [13]

Elektrický výboj	Vlastnosti
Doutnavý výboj	Nízký proud, vysoké nap tí, vn j-í obvod má vysoký odpor, termodynamicky nerovnováfný, obvykle za nízkého tlaku
Korónový výboj	Vysoký tlak (v etn atmosférického), silné ost e neuniformní elektrické pole, obvykle v blízkosti hran, hrot nebo drát o malém pr m ru, m fle být buzen i impulzními zdroji, termodynamicky nerovnováfný
Obloukový výboj	Vysoký tlak (v etn atmosférického), vysoký proud, nízký odpor vn j-ího obvodu, vysoké teploty, blíffí se termodynamické rovnováze

Mezi další výboje –iroce používané v plazmatické chemii m flemo za adit **nerovnováhné nízkotlaké radiofrekven ní (RF) výboje** užívané v mikroelektronice a v modifikacích polymerních materiál nebo **výboje buzené mikrovlnn (MIP)**. Dalšími příklady jsou **klouzavé obloukové výboje**, které jsou jedine né pro kombinaci výhod vysokých proud typických pro obloukové výboje s relativní vysokým stupněm termodynamické nerovnováhy typickým pro nerovnováhné výboje za atmosférického tlaku. Dalšími příklady mohou být nerovnováhný, vysokonap ový **dielektrický bariérový výboj (DBD)** případně jeho variace s plovoucími elektrodami (FE-DBD = Floating Electrode Dielectric Barrier Discharge), který může využít lidské tělo jako druhou z elektrod bez poškození tkání . [7]

Na obrázku (Obr. 4) vidíme schematicky znázorněné různé způsoby buzení plazmatu.



Obr. 4. Druhy buzení výboje: (a) elektrody v kontaktu s plazmatem (**p ímé buzení**) a bezelektrodové - **nep ímé buzení** induk ní (b), (c), (d), kapacitní (e), mikrovlnné (f) [8]

2 ZDROJE PLAZMATU ZA ATMOSFÉRICKÉHO TLAKU A JEJICH APLIKACE

2.1 P ehled zdroj atmosférického plazmatu

Excita ní frekvence (elektron i iont) je d ležitá veli ina, protože ovliv uje chování elektron a iont . Zdroje atmosférického plazmatu m fme t ídit podle jejich excita ního módu na následující skupiny:

- DC (stejnosp rný proud) a nízké frekvence výboj
- Plazmata vyvolané vlnami rádiové frekvence (RF)
- Mikrovlnné výboje

2.1.1 Stejnosp rné (DC) a nízkofrekven ní výboje

DC a nízkofrekven ní výboje mohou pracovat bu to v kontinuálním nebo v pulzním módu. Pulzní provozní mód umohl uje injektáfl velkých kvant energií v rámci výboje, p i emfl zah ívání systému je omezené. Na druhou stranu jsou pulzní zdroje proudu technicky více složitá a jsou zde také z ejmé ústupky reprodukovatelnosti proces . [18]

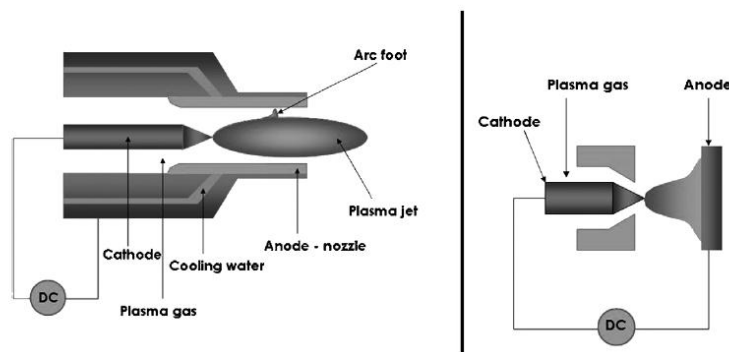
2.1.1.1 *Kontinuální pracovní mód*

Obloukové plazmatické ho áky (plazmometry)

Obloukové plazma ho áky jsou napájeny stejnosp rným zdrojem proudu. M fme je d lit do dvou kategorií (viz Obr. 5): proudonosné oblouky (current-carrying arc) a p enesené oblouky (transferred arc). Oba se skládají z:

- Katody, kde jsou emitovány elektrony
- Vst ikovacího systému s plazmovým plynem
- Hubice, která ohrani uje plazma

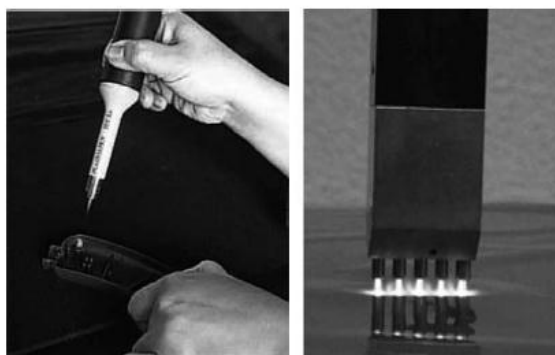
V proudonosných obloukových ho ácích je hubicí kladn polarizovaná anoda. U p enesených obloukových ho ák je anodou upravovaný materiál. Oblouk je zaflehnut mezi katodou a anodou a ionizuje plazmový plyn. Teplota plazmatu má rozsah od 8000 K (plazmatický obal) do 15000 K (plazmatické jádro), což umohl uje vysokoteplotní aplikace (vyuffití termálního ú inků plazmy). Obloukové plazma je siln vodivé ($I = 50-600 \text{ A}$). Plyn je vysoce ionizovaný a elektronová hustota je $3 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$. Tato technologie je již po desetiletí intenzívn pr myslov vyuffívána. [17], [18]



Obr. 5. Obloukový plazmatický hořák (vlevo proudonosný, vpravo nepřenosný) [18]

Tuflkové plazmatické hořáky (Pencil-like torches)

V posledních deseti letech došlo ke komercializaci nízkoproudých flexibilních a inovativních obloukových plazmatických hořáků (Plasmapen, Plasmapen Xtention, Plasma-Jet®, Openair technology - podle vzoru Plasmatreat® - dnes široce využívaná v automobilovém, textilním a obalovém průmyslu). Všechny vyfukují homogenní, slaboproudé, proudonosné obloukové plazma k úpravě povrchů před aplikací adheziv, před povlakováním a před potiskem. Na rozdíl od klasických obloukových plazmatických hořáků výboj generuje méně tepla, což umožňuje povrchové úpravy rozličných materiálů i tepelně degradovatelných (polymery). Klasické obloukové plazmatické hořáky sdílejí LTE výboj. Jejich průvodním znakem jsou spíše vysoké teploty a jejich využití v aplikacích, kde je vysoká teplota vyžadována (svařování, řezání, naprašování apod.) Naopak slaboproudé tuflkové hořáky poskytují nerovnovážený výboj a vytvářejí schematicky hutné prostředí, které je využíváno pro nízkoteplotní aplikace. [18]

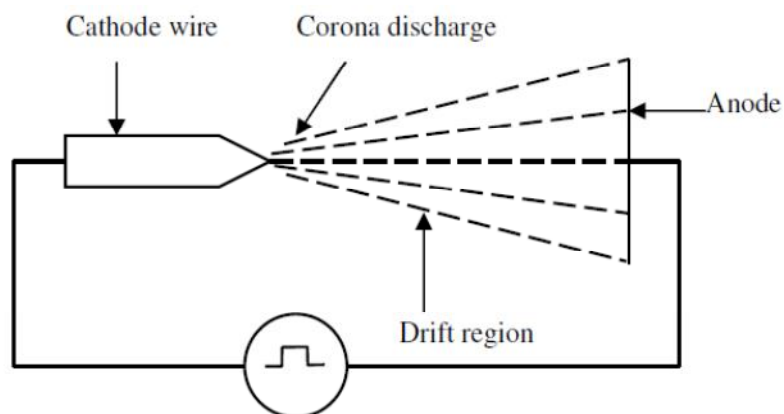


Obr. 6. Plasmapen (vlevo) a Plasmapen Xtention (vpravo) [18]

2.1.1.2 Pulzní mód

Korónový výboj

Korónový výboj je termodynamicky nerovnovábný s nízkou hustotou proudu. Za izení se skládá z katodového drátu a anody (upravovaný materiál, podložka). Dodávaný stejnosměrný proud má pulzní charakter. Plazma vytváří světelný vlnec nebo korunu kolem drátu, proto je výboj nazýván jako škoróna. Když je na drát přivedeno záporné napětí, je výboj negativní korunou. Kladné ionty jsou urychleny směrem k drátu, kde jsou emitovány sekundární elektrony a ty jsou dále uvolňovány do plazmatu. Toto pohybující se slovo vysokoenergetických (kolem 10 eV) elektronů následované oblakem elektronů s nízkými energiemi (kolem 1 eV) je nazýváno streamer. Nepruflné srážky mezi vysokoenergetickými elektrony a tflkými částicemi vyvolávají tvorbu chemicky reaktivních částic. Doba pulzu je kratší než čas potřebný k vytvoření oblouku. Když pulz skončí, výboj uhasíná, dříve než se stane plně vodivým. Vyhneme se tím přechodu v jiskru. Proud výboje je velmi nízký: 10^{-10} až 10^{-5} A. Existuje i kladná koróna, kdy se kladně polarizovaný drát chová jako anoda. Jelikož je objem plazmy velmi malý, hlavní nevýhodou korónové plazmy je tenká plocha ošetřovaného povrchu. K odstranění tohoto problému se zavádí tzv. rovinná elektroda místo katodového drátu, která je rovnoběžná s povrchem. Tento systém generuje mikrooblouky (streamers), které jsou kolmé k mezeře mezi elektrodami. Streamery se vždy iniciují na stejných místech, a proto produkují nerovnoměrné ošetření povrchu materiálu. K odstranění tohoto problému bylo započato s vyuffiváním dielektrického bariérového výboje. Mezi další nevýhody patří také nízká produkce chemicky aktivních částic, tvorba korozivně aktivních částic, které napadají elektrody a upravovaný materiál a nebezpečí spojená s nutností uflití vysokého napětí. [13], [17], [18]



Obr. 7. Princip korónového výboje [13]

Dielektrický bariérový výboj (DBD)

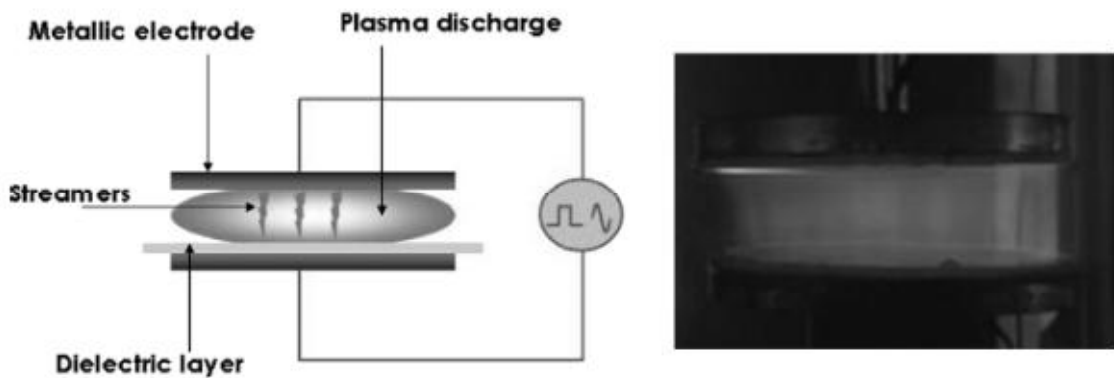
DBD zařízení se skládá ze dvou plošných rovnoběžných kovových elektrod. Nejméně jedna z těchto elektrod je pokryta dielektrickou vrstvou. K zajištění stabilního plazmatického procesu se mezeira, která odděluje elektrody, minimalizuje na šířku pouhých několika milimetrů. Plazmatický plyn proudí touto mezerou. Výboj je zapálen sinusoidním nebo pulzním zdrojem energie. V závislosti na složení pracovního plynu, napětí a frekvenci excitace může být výboj buďto vláknový nebo doutnavý. Vlákenný výboj je formován mikrovýboji nebo proudy, které se tvoří statisticky na povrchu dielektrické vrstvy. Použití helia jako plazmatického plynu podporuje vznik doutnavého výboje. Vrstva dielektrika hraje tyto důležité role:

- Snižuje proud výboje a zamezuje vzniku oblouku, což umožňuje práci v kontinuálním nebo pulzním módu
- Zajišťuje náhodné rozložení výboje na povrchu elektrody a tím stejnoměrné ošetření povrchu. Výboj vzniká díky akumulaci elektronů na vrstvě dielektrika

Takto popsané DBD zařízení je nejčastější, ale byla vyvinuta celá řada variant:

- DBD s katodou ve tvaru škartáče, který se skládá z 25 jemných nerezových drátů. Tento proces je vhodný pro úpravu nevodivých materiálů. Případně katoda může nabývat jiných speciálně navržených tvarů
- DBD se spirálními elektrodami, které se využívají k povlakování vnitřních ploch trubice
- Zařízení, jejichž vrstva dielektrika se skládá z dielektrických kapilár nebo kotev ze skleněných zrn

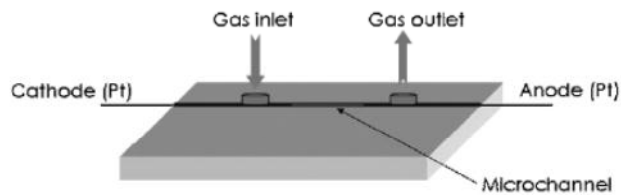
DBD plazma nalezneme široce praktické uplatnění, pokud se podaří v daném systému zvýšit tok produkovaných chemicky aktivních částic. [17], [18]



Obr. 8. Princip dielektrického bariérového výboje [18]

Mikroplazma

DC napájená mikroplazma mezi sklenými destičkami slouží k chemické modifikaci stěn mikrokanálek. Mikrokanálky jsou formovány otiskem polystyrenu za tepla mezi dvěmi posuvnými mikroskopickými skleněnými částmi. Mikroelektrody pro generaci plazmatu jsou tvořeny platinovými drátky. [18]



Obr. 9. Nákres DC mikrovýboje [18]

2.1.2 Výboje buzené radiovými frekvencemi (RF)

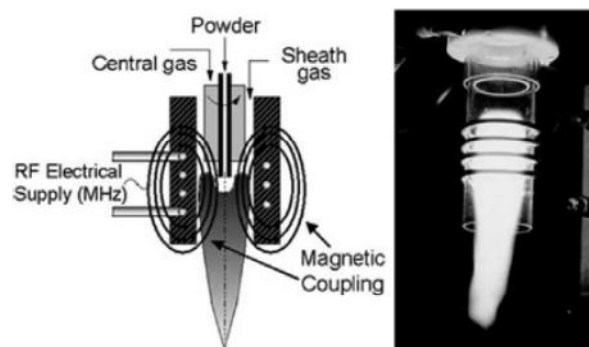
RF zdroje mohou být napájeny nízkými i vysokými proudy, v závislosti na jejich struktuře. To ovlivňuje plazmatické vlastnosti a následně i potenciální aplikace. Sdrufování impedance může být buďto indukční nebo kapacitní.

2.1.2.1 Silnoproudé výboje

Indukčně napájené hořáky (ICP torches)

Indukčně výboje jsou známé již poměrně dlouho. RF hořáky mají jednoduchý design, plazma je vyvoláno a udržováno spirálovou cívku napájenou RF. Proud, který protéká RF cívku, vzbuzuje v ose proměnné magnetické pole poblíž plazmatické zóny. Výsledné prstencové elektrické pole urychluje elektrony a tím udržuje výboj. Frekvence plazmatic-

kého zdroje je vyší než 1 MHz. Tato frekvence způsobuje, že elektrony následují oscilace elektrického pole, ale ani ionty ani elektrony nemohou dosáhnout okraje hořáku. Toto omezuje zenergičtější plazmy a umožňuje práci s různými plyny: inertními, redukčními, oxidujícími, nitrizujícími. Plazma je uzavřeno v keramickém tubusu, který je chlazen vzduchem i vodou. Indukční hořáky pracují v širokém rozsahu výkonu: 20 kW = 1000 kW s průtokem plynu 10 - 200 l⁵. Vyšší výkon je spojen s menším průměrem hořáku a nižší plazmatickou frekvencí. Tyto indukční hořáky jsou využívány ke spektroskopickým analýzám, rozkladu toxických odpadů apod. [18]

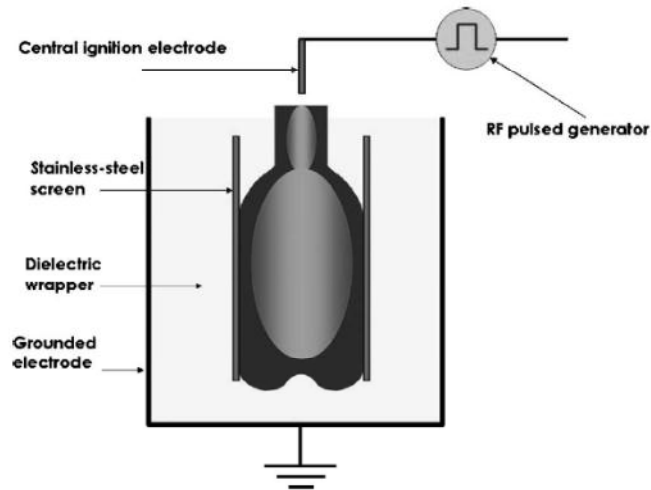


Obr. 10. RF plazmatický hořák [18]

IST systém

Inteligentně navržené elektrody umožňují ošetřit celou vnitřní povrch rychle a efektivně. Společnost IST vyvinula RF pulzní výboj k dekontaminaci vnitřního povrchu plastových lahví. Tento proces je adaptací DBD pro komplexní povrchové úpravy. Bez zavádění elektrod dovnitř lahve je plazma generováno uvnitř a je stabilizováno stěny z dielektrických materiálů (Obr. 10). Tento systém potřebuje zdroj o vysokém výkonu (20 kW), ale využití impulzního výkonu umožňuje zpracování i teplotně citlivějších materiálů. [18]

⁵ Standard liters per minute



Obr. 11. Princip IST systému [18]

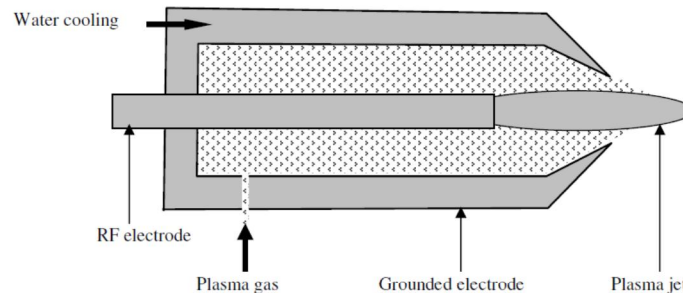
2.1.2.2 Slaboproudé výboje

Ke vzniku výboje je nezbytné provedení napětí mezi elektrody. Toto pro různé napětí závisí na vztahu $P \times d$, kde P značí tlak, d je vzdálenost mezi elektrodami. Paschenovy zákony určují, že při práci za atmosférického tlaku je potřeba zmenšit mezeru mezi elektrodami na několik málo milimetrů, aby bylo dosaženo reálného napětí. V těchto výbojích je pozorování impedance kapacitní.

Plazmatický proudový paprsek za atmosférického tlaku (APPJ – the atmospheric pressure plasma jet)

APPJ je malý (< 20 cm) RF plazmatický hořák který pracuje za nízkého napětí. Tento systém (Obr. 11) se skládá ze dvou soustředných elektrod, mezi nimiž protéká pracovní plyn. Po zavedení RF proudu na vnitřní elektrodu o napětí mezi 100 a 150 V je zaflehnut plynový výboj. Ionizovaný plyn uniká tryskou rychlostí asi $12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. Slabý injektovaný proud umožní hořáku produkovat stabilní výboj, aniž by docházelo k přechodu v oblouk. Byla vyvinuta také kolmá verze APPJ, která produkuje objemný a stejnorodý výboj v 1,6mm meze mezi dvěma plošnými hliníkovými elektrodami. Elektrody jsou perforovány, aby mohl plazmatický plyn proudit mezi nimi. Horní elektroda je připojena k RF zdroji a spodní elektroda je uzemněná. Vyuffívá se k depozici hydrogenovaného amorfního siloxanu pomocí silanem obohaceného proudu vodíkovo-heliového plazmatu a k i-t ní a aktivaci povrch před spojováním (např. za řízení Atomflo™ od firmy Surfx Technologies).

Na rozhraní mezi APPJ a DBD prochází vývojem také hořáky studeného plazmatu (cold plasma torches) a podobné systémy vyfukující duté katody (the hollow cathode systems). [13], [18]



Obr. 12. Nákres APPJ systému [13]

2.1.3 Plazma indukované mikrovlnn (MIP)

Bezelektrodové mikrovlnné systémy pracují v-echny na stejném principu. Mikrovlny (MW) jsou vedeny skrze systém a předávají energii elektronům plazmatického plynu. Dochází k elastickým srážkám mezi elektrony a těžkými částicemi. Díky velké hmotnosti těžkých částic se elektrony při srážkách odrážejí, zatímco těžké částice zůstávají statické. Elektrony jsou tímto urychlovány (získávají kinetickou energii) a těžké částice se mírně zahívají. Po několika takových srážkách získávají elektrony dostatek energie ke srážkám nepružným, které jsou schopny vyvolat excitaci i dokonce ionizaci. Takto vzniká husté ionizované plazma.

V-echny dále popsané zdroje MW plazmatu pracují na stejném principu. Skládají se z:

- Mikrovlnného zdroje (zdroj energie, magnetron a cirkulátor chránící magnetron před odraženým proudem)
- Mikrovlnného zařízení (vlnovod, ladicí systém)
- Záflehového systému
- Injektáře plynu

Záfleh výboje je klíčovou fází u mikrovlnných zdrojů. Samovznícení výboje zajišťuje flexibilní provozní podmínky a umožňuje pro optimální využití procesu. Energie předaná elektronům v plynu musí být dostatečná ke vzniku plazmy. Je uváděno několik metod ke koncentraci mikrovlnné energie:

- Nepříjemný zářeh pomocí vodivé tyče, která hraje roli antény. Mikrovlny jsou pak zachycovány a soustředěny na píče tyče
- Rezonanční kavitace (tj. tvorba dutin) zesiluje elektrické pole na maximum tam, kde teče plazmatický plyn
- Spirálová cívka, která indukuje kruhově polarizované vlny. Energie, která je přenášena na elektrony, je pak obohacena
- Elektricky vodivý materiál s tepelně rezistentními vlastnostmi. Takový materiál může snadno generovat stabilní plazma, když je ozařován mikrovlnami v toku argonového plynu

Atmosférické MIP může klasifikovat do tří kategorií:

- Rezonanční kavitací plazmata
- Hořáky s volným rozpínáním
- Mikroplazmata [8], [18]

Rezonanční struktury

Beenakkerova kavitace je nejznámější rezonanční kavitací ke generování mikrovlnných plazmat. Rezonanční kavitace vyvolává rezonančního jevu k zesílení vlny. Když rezonující vlna vstoupí do kavity (dutiny), odráží se uvnitř tam a zpět s malou energetickou ztrátou, vytvoří se stojatá vlna. Jak do kavity přichází další vlny, slučují se se stojatou vlnou a posilují ji navýšením energie. Tato energie je pak vyfukována k iniciaci výboje. Rezonanční frekvence kavitace je silně závislá na geometrických parametrech, zejména na průměru kavity. Proto je nezbytné k zajištění zářehu plazmatu sladit geometrii kavitace s frekvencí dodávanou mikrovlnným generátorem (2,45 GHz). [18]

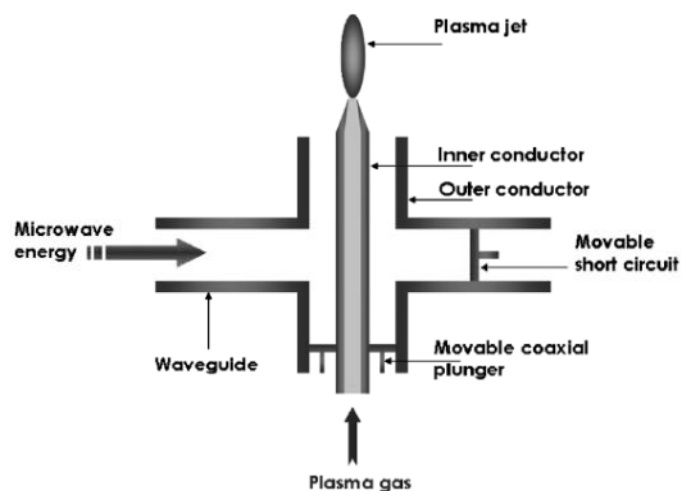
Hořáky s volným rozpínáním (free expanding torches)

Tyto zdroje vytvářejí plazma, které proudí na otevřeném vzduchu. Podle struktury hořák je dělíme na metalické a semi-metalické hořáky.

a) Metalické hořáky

TIA (torche à injection axiale) mikrovlnné plazmatické hořáky pracují na principu plynového vlnovodu v koaxiální trubici. Plazmatický plyn proudí vnitřním koaxiálním vodičem a ústí v trysku. Mikrovlny jsou generovány magnetronem a vedou se k pracovnímu plynu

pravoúhlým nebo koaxiálním p ivotem. Výboj je zaflehnut na vrcholu trysky. Plazma je tvořeno jehli kovitým sbíhavým nitkovitým kuflem vycházejícím z vrcholu trysky. Aby se zabránilo interakci s okolní atmosférou, může být plazma uzavřeno umístěním k emenné trubice okolo trysky. Tyto technologie jsou stále laboratorně vyvíjeny a existují různé alternativy a úpravy této technologie pro konkrétní účely. Příkladem je systém MTD (Microwave torch discharge), který má kufelovou mřížku umístěnou koaxiálně kolem trysky. Tato mřížka vylepšuje stabilitu plazmatického plamene. Dalším příkladem je systém MPJ (Microwave Plasma Jet), který využívá kombinace kavitace s pravoúhlou soustavou vlnovodu. [18]

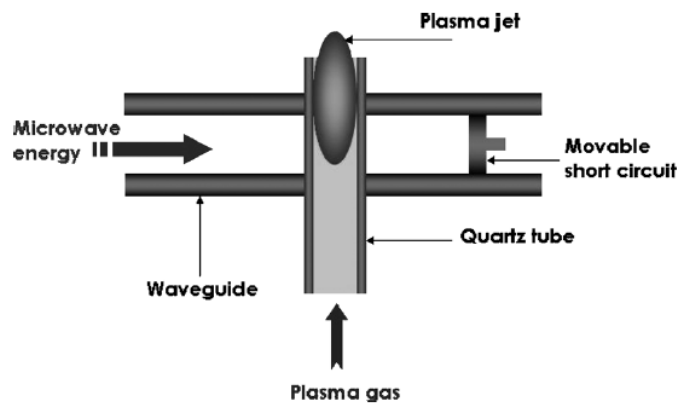


Obr. 13. Nákres TIA systému [18]

b) Semi-metalické hořáky

Tento systém je velmi podobný metalickým hořákům. Hlavní rozdíl tkví v šířícím módu elektromagnetických vln, který není zalafen na p echodu vlnovodu v koaxiální linku. V semi-metalických hořácích proudí plazmatický plyn k emennou trubicí (která je propustná pro mikrovlnné záření). Místo zahřívání na vrcholu hubice je výboj iniciován v zóně, kde se kříží k emenná trubice s pravoúhlým vlnovodem. Jednoduchý semi-metalický hořák je v literatuře nazýván MPT (Microwave Plasma Torch). Klíčovým pro flexibilitu využití v průmyslových aplikacích zůstává pro tyto systémy proces zaflehnutí výboje. Různé výzkumné skupiny pracují na odlišných modifikacích iniciace výboje. Jednou z možností je navrhovaný zážeh pomocí wolframových roznětků i rezonanční kavitace. Další možností je generování atmosférického argonového studeného plazmatu mikro-

vlnným ozá ením prá–ku minerálu perovskytu. Tyto prá–ky jsou elektricky vodivé a tepelně odolné. [17], [18]



Obr. 14. Nákres MPT systému [18]

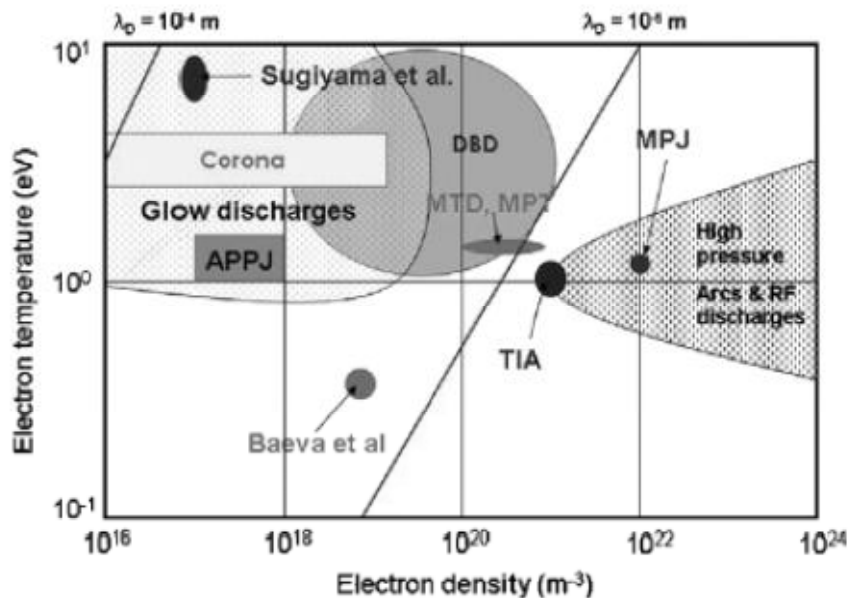
Mikroproufkové plazma (Microstrip plasma)

Tento systém využívá kompaktní nízkonapřené mikrovlnně buzené plazmatické zdroje. Zařízení se skládá z ploché mikrorůžhy na silikátovém dielektrickém substrátu opatřeném rozžehávkou a silně měděnou zemnicí deskou. Povrchové vlny se šíří plynovým kanálkem na rozhraní mezi dielektrikem a plazmatem. Miniaturní rozměry systému redukuje energetické ztráty v dielektriku. Tato technologie je využívána zejména v atomové emisní spektroskopii (AES). [18]

2.1.4 Třídní zdroj atmosférického plazmatu podle jejich vlastností

Příloha II shrnuje charakteristiku různých atmosférických zdrojů plazmatu ve smyslu vlastností plazmatu (elektronová teplota a hustota, teplota plynu) a pracovních podmínek (pracovní výkon, průtok plynu). Charakter plazmového plynu je důležitý, protože ovlivňuje teplotu plazmatu. Teplota se příliš nemění, je-li pracovním plynem argon, argon/vodík, dusík, vzduch, kyslík nebo argon/helium, poněvadž jsou ionizační energie velmi blízké (13,5 až 16 eV). Na druhou stranu ionizační energie heliového plazmatu je mnohem vyšší (24 eV), což vede k výsledným teplotám 4000 až 5000 K. Doutnavé výboje vyvolávají vysokou chemickou reaktivitu a nízké plazmatické teploty, zatímco obloukové a ICP výboje poskytují mnohem vyšší teploty plynu. Proto jsou plazmata založená na doutnavých výbojích vhodná pro aplikace vyžadující jak chemickou reaktivitu, tak nízkou teplotu plazmatu

(aktivace povrchu, povlakování atd.). Plazmata založená na obloukových výbojích jsou vyhledávána pro vysokoteplotní využití (svařování, tavení apod.) Na obrázku 14 je znázorněno rozdělení různých plazmatických zdrojů podle jejich elektronové hustoty a teploty. [13], [18]



Obr. 15. Klasifikace zdrojů atmosférického plazmatu [18]

2.2 Aplikace atmosférických plazmatických zdrojů

Atmosférické plazmatické zdroje popsané v předchozích odstavcích jsou velmi různorodé (struktura, zdroj energie, teplota plazmatu, pracovní podmínky) a proto mají i mnoho odlišných aplikací.

2.2.1 Spektroskopická analýza

Atmosférické plazmatické zdroje jako například ICP (induktivně buzená plazmata) se používají jako zdroje excitací pro spektroskopickou analýzu. Obzvláště zajímavou technologií je v tomto směru mikroplazma. Při předání doplnění zařízením na jeden aparát může vytvořit celý miniaturizovaný analytický systém. [18]

2.2.2 Úprava plyn

2.2.2.1 *i-t ní plyn*

i-t ní plyn má vysoký význam jak z ekonomického, tak z ekologického hlediska. Znečišťující látky mohou být různé:

- Tokavé organické látky (VOCs): oxid uhelnatý, halogenované uhlovodíky (CFCs, HFCs, HCFCs) atd.
- Anorganické sloučeniny: oxidy dusíku (NO_x), oxid siřičitý (SO_2) atd.

Tyto toxické polutanty pocházejí z výfukových zplodin, elektráren, chemického průmyslu (rozpuštědla, barvy, laky), petrochemického průmyslu apod. Tyto sloučeniny jsou uvolňovány do atmosféry a způsobují environmentální problémy jako změny ozónové vrstvy, skleníkový efekt, smog (směs pevných částic a ozónu pocházejícího z reakcí mezi NO_x a tokavými organickými látkami VOCs za působení UV záření) apod. Proto se vyvíjejí metody k odstranění těchto polutantů a jednou z vhodných technik je iofilní atmosférického plazmatu, díky jeho vysoké reaktivitě. Princip plazmatického ošetření je následující: Toxické molekuly jsou rozkládány srážkami s energetickými plazmatickými částicemi. Tento rozklad vede k tvorbě volných radikálů, které následně rekombinují ve formě neškodných molekul. Účinnost odbourávání je hodnocena na základě analýzy výsledného ošetřeného plynu pomocí metod FTIR spektroskopie, optické emisní spektroskopie (OES) a plynové chromatografie. [18]

2.2.2.2 *Syntéza plyn*

Díky tomu, že plazma je značně chemicky reaktivním médiem, můžeme pomocí plazmatu syntetizovat různé produkty: uhlovodíky, ozón apod. Po průchodu reaktorem jsou výsledné produkty identifikovány plynovou chromatografií (GC) doplněnou o hmotnostní spektroskopii (MS). Jejich množství může být stanoveno na GC detektorech: FID (flame ionization detector) pro uhlovodíky a TCD (thermal conductivity detector) pro H_2 a O_2 .

Uhlovodíky

Výroba acetylénu pomocí obloukové plazmy (C_1 a C_4 uhlovodíky rozkládány v přítomnosti vodíku) byla již industrializována dávno. Proces může být působením momentální potřeby (bez nutnosti skladování). V Japonsku byla laboratorně vyvinuta metoda konverze metanu na vysoceuhlovodíkové paliva, jako jsou alkoholy a formaldehyd, korónovým pulz-

ním výbojem. Jelikož jsou tyto látky obvykle kapalné, je ovšem ekonomicky výhodnější jejich transport na dlouhé vzdálenosti, než výroba v místě spotřeby. Vůdín se také podařilo syntetizovat aditivum k dieselovým motorům konverzí DME (dimethylétheru) pomocí DBD, které slouží ke snížení emisí sazí a kouřů. [17], [18]

Ozón

Ozón má široké uplatnění v chemickém a farmaceutickém průmyslu k očištění vody, papírové káče a jídla. Ozón může být vyráběn z kyslíkového, vzdušného, nebo N_2/O_2 plazmatu. Nejprve je třeba rozbít molekulu O_2 a výsledné volné kyslíkové radikály reagují znovu s O_2 za vzniku ozónu. Laboratorní ozónové generátory využívají principu korónového výboje, zatímco průmyslové generátory pracují na bázi DBD. V praxi se vyskytují dvě technologie výroby ozónu:

- UV technologie
- Plazmatické technologie (koróna i DBD)

Pro výrobu velkých objemů ozónu jsou výhodnější plazmové generátory. UV generátory dosahují hmotnostní koncentrace 0,001% - 0,1%, kdežto plazmatické generátory 1% až 6%. [17], [18]

2.2.3 Zpracování materiálů

V této části budeme rozlišovat následující dělení:

- Povrchové úpravy: čištění, aktivaci, leptání, povlakování aj.
- Objemové úpravy materiálů: úprava sypkých materiálů, obrábění (svažování, ezání), úprava toxických odpadů aj.

2.2.3.1 Povrchové modifikace a povlakování

Existuje mnoho způsobů povrchových úprav: čištění (dekontaminace, odmašťování), aktivace (adhezní vlastnosti), leptání, implementace funkčních skupin (elektrická vodivost, ochrana před korozi, chemické bariéry). Klíčovými a aktivními kroky jsou především depozice fáze a kvalita povrchu je určující pro kvalitu povlakování.

i-t ní povrch

i-t ní povrch zahrnuje odstra ování zne i- ujících látek (olej, prach, oxidy, biologické a chemické inidla atd.) z povrchu substrátu. Povrchy se již dlouhou dobu odma- ují pomocí halogenovaných rozpou- t del. Díky stále p ísn j-ím environmentálním zákon m a nebezpe ným ú ink m t chto rozpou- t del na flivotní prost edí je vyvíjen zna ný tlak na hledání alternativ. Mezi t mito alternativami se jeví plazma jako velmi vhodná metoda k -etnému i-t ní povrch . i-t né vzorky jsou analyzovány z hlediska mnofství odstra- ných kontaminant obvykle metodou XPS. Toto plazmatické o-et ení povrch se provádí za nízkých teplot a je proto vhodné k i-t ní teplotn citlivých materiál (nap . PET). P estofle ístící mechanismy je-t nejsou detailn identifikovány, zdá se, fle závisí na druhu zdroje plazmatu. Metastabilní aktivní ástice (jako je N_2 , He) hrají patr n hlavní roli p i rozkladu kontaminant . Teplotní vliv je v tomto p ípad nejspí-zanedbatelný. [18]

Leptání povrch

Povrchové leptání zahrnuje odstra ování látek z povrchu o-et ovaného vzorku za ú elem vytvo ení reliéfu (nap . otvory v dielektrickém materiálu, které budou následn pokovová- ny). Leptání závisí na n kolika parametrech: slofení plazmatu, povaze substrátu, pracovních podmínkách (proud, pr tok plynu, pozice substrátu). Jako plazmatický plyn pro udr- flení stabilního výboje se ásto uflívá hélium. Metastabilní aktivní ástice zvy-ují ú innost leptání a hrají významnou roli p i excita ních, ioniza ních i disocia ních jevech. [18]

Povrchová aktivace

Povrchová aktivace obvykle spo ívá v tvorb i roubování chemických funk ních skupin (plazmaticky aktivních ástic) na povrch substrátu za ú elem dodání specifických povrchových vlastností zm nou povrchové energie. Slofení plazmatu ovliv uje povrchové vlastnosti o-et ovaného materiálu. Kup íkladu argon/kyslíkové plazma vede k roubování polárních a hydrofilních skupin (kyslíkové skupiny), které zvy-ují povrchovou energii substrátu. Tento druh aktivace povrchu se pouflívá p ed dal-ími úpravami: pokovování, potisk, natírání, povlakování, lepení, spojování. Na druhou stranu Ar/CF₄ plazma vede k fluorizaci povrch , cofl vyvolává antiadhézní vlastnosti.

Ú innost aktivace bývá hodnocena dv ma metodami:

- M ení kontaktního úhlu θ mezi o-et ovaným povrchem a kapkou vody: $\theta < 90^\circ$ platí pro hydrofilní povrchy, zatímco $\theta > 90^\circ$ je nam en u hydrofobních povrch

- Hodnocení povrchové energie pomocí kalibrovaných inkoust

Spektroskopická analýza ošetřovaných povrchů (FTIR, XPS) může uvést do souvislosti změnu povrchové energie se složením povrchu a chemickými vazbami. Atmosférické plazma může být aplikováno na různé materiály, včetně teplotně snadno degradovatelných (polymery a jiné). Aktivace povrchů zůstává stabilní po dlouhou dobu, a proto mohou být aktivované substráty skladovány. Nicméně manipulace se substrátem mezi dvěma stupni povrchových úprav může povrch poškodit. Proto je snaha zavádět plazmatické systémy přímo do výrobních linek. [18]

Povlakování

Povlaky mají funkci povrchu látky (chemická bariéra, odolnost korozi, elektrická vodivost, aj.), zatímco objemové vlastnosti substrátu (zejména mechanické) zůstávají nezměněny. Povlaky mohou být vytvořeny pomocí atmosférického plazmatu vytvořením dvou typů:

- Vzdušné plazmatické naprašování (APS nebo Air Plasma Spray)
- Plazmou podpořená depozice chemickým naprašováním (PEVCD nebo Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [18]

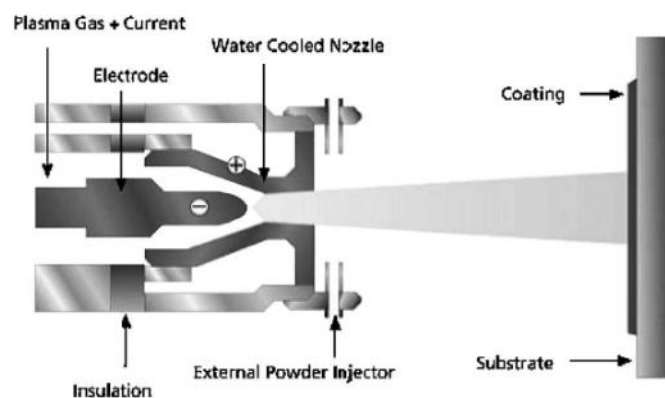
APS povlakování

Povlakový materiál, jemný prášek unášený v transportním plynu, je injektován do plazmatické trysky, kde jsou částice prášku urychlovány a zahřívány. Posléze velké rychlosti a rostoucí teplota roztaví (nebo nataví) částice a zasáhnou povrch substrátu, kde se rozprostou a výrazně ochladí. Během rychlého přechodu do pevného skupenství se vytvoří metastabilní (afl sklovité) fáze. Povlak je vytvořen, když se milióny částic uloží jedna na druhou a vytvoří tak vrstvičky. Tato lamelární struktura je porózně propojena (míra poróznosti afl 30%). Tloušťka má rozsah od 50 μm do několika milimetrů. Teplota v plazmatické trysce může dosahovat afl 15 000K, a proto je možno naprašovat různé materiály (kovy, keramiku, flárovzdorné látky), za předpokladu, že jsou tavitelné. Rozdíl mezi jejich teplotou tání a rozkladnou nebo výparnou teplotou musí být větší nejl 300 K. Pro naprašování jsou užívány DC hořáky (plazmometry), ovšem své uplatnění v této oblasti nacházejí i ICP hořáky.

APS povlakování je pr myslov zavedeno jifl dlouhou dobu. Silný vývoj t chto metod probíhá zejména v leteckém pr myslu. A koliv se plazmatické napra-ování hojn vyuffívá, podstata tohoto procesu není doposud zcela objasn na (chování plazmatické trysky, formování povlaku, interakce mezi plazmatem a injektovanými ásticemi). [17], [18]

Tab. 5. P íklady APS povlak [18]

APS povlak	Funkce	P íklady aplikací
Zn, Al	Odolnost vlhké korozi	Vodní a plynové trubky, mostní kovové profily
	Elektromagnetická odolnost pro elektronická za ízení	Po íta e
Al ₂ O ₃	Elektroizolace	Ozonéry, indukory v pecích
CoCrAlY	Odolnost suché korozi	Plynové turbíny v letectví a jaderném pr myslu
Zn, Sn, Cu	Elektrická vodivost	Spojování a sva-ování
Al ₂ O ₃ , hydroxyapatit	Biokompatibilita	Biomedicínské aplikace (um lé klouby a implantáty)
ZrO ₂ ó Y ₂ O ₃	Termální bariéra	Spalovací komory turbín, raketové trysky
Cr ₂ O ₃	Ot ruvdornost	Mechanika, vojenství, letectví, metalurgie, papírenství, petrochemie
ZrO ₂ - NiCrAlY		



Obr. 16. Princip APS systému [18]

PECVD povlakování (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition)

Depozi ním prekurzorem metody povlakování PECVD je plyn (nebo kapalina nesená plynem). Plazma (termální nebo studené) je uflíváno jako chemicky reaktivní médium k aktivaci depozi ních reakcí. Reaktivní ástice jsou p ená-eny k povrchu substrátu, kde

adsorbují. Následně pak reagují a případně vedlejší produkty reakce mohou desorbovat. Povlak nastává tzv. postupným jevem (germination-growth).

Existují dvě konfigurace PECVD metody: přímá a dálková. V přímém módu je plazmatický plyn s prekurzorem vstříkáván do výboje. Tento mód zajišťuje úplný rozklad prekurzoru. V dálkovém módu je ve výboji excitován pouze plazmatický plyn. Prekurzor je zaváděn až v povýbojové fázi, kde mohou existovat pouze částice s dlouhou životností. Tato konfigurace umožňuje lepší ovládnutí reakce, nebo se zde nachází méně reaktivních částic. Prekurzor je částečně rozložený, což umožňuje adsorpci v těchto molekulárních fragmentech na povrchu substrátu.

Pracovní mód (výbojový nebo povýbojový) silně ovlivňuje povahu a tím i vlastnosti depozovaných vrstev. Navíc, při použití dálkového módu, je substrát umístěn daleko za výbojem, v nízkoteplotní zóně. Proto jsou v tomto módu možné i depozice na polymerní substráty. Povlakovány mohou být různé substráty, dokonce i jemné částice, za předpokladu, že reaktor obsahuje fluidní ložisko nebo jiný systém pro vhánění částic do výboje (ultrazvukovou anténu - sonifikátor nebo cyklon) a pro jejich ukládání. Jakékoliv látky mohou být povlakovány, za předpokladu, že existuje plynný (nebo kapalný) prekurzor. V tomto případě mohou být realizovány povlaky oxidů, polymerů a uhlíku (viz Přílohy IV, V a VI). Plazma je velmi komplexní a reaktivní médium. Přestože existují různé studie a jsou vyvíjeny modely depozičních procesů, nejsou depoziční mechanismy dosud zdaleka objasněny. Také pracovní podmínky ovlivňují kvalitu tenkých vrstev. Zdá se, že zahřívání substrátu a použití H_2 jako plazmatického plynu, napomáhá desorpci nečistot a vylepšuje povrchovou morfologii. [17], [18]

Při depozici tenkých polymerních vrstev jsou důležité také parametry plazmatického depozičního procesu. Struktura, složení, chemické a fyzikální vlastnosti plazmových polymerů a rychlost depozice závisí na mnoha parametrech daného reakčního plynu nebo směsi plynů. Nastavení těchto parametrů je individuální pro případ od případu, přesto je užitečné uvést alespoň jejich pohled:

- Typ reaktoru a jeho geometrická konfigurace
- Frekvence excitace výboje (v případě RF kontinuální nebo pulzní mód)
- Výkon dodaný výboji (obvykle 0,001 až 2,5 W/cm³)
- Průtok monomeru (obvykle 1-100 cm³/min)
- Tlak pracovního plynu (obvykle 1 až 100 Pa)

- Teplota substrátu
- Velikost a pozice substrátu

Pomocí metody PECVD je možno připravit široké spektrum tenkých vrstev. Jejich pohled shrnují Přílohy IV, V a VI. Nicméně v literatuře jsou doposud nejčastěji popisovány experimenty s PECVD nanášením fluoropolymerních filmů a organosilikátových tenkých vrstev. Nejčastěji používané organosilikátové prekurzory shrnuje následující tabulka (Tab. 6). [5]

Tab. 6. Nejčastěji používané organosilikátové prekurzory [13]

Prekurzor	Užívaná zkratka
Hexametyldisiloxan	HMDSO
Tetraetoxysilan	TEOS
Tetrametyldisiloxan	TMDSO
Divinyltetrametyldisiloxan	DVTMDSO
Metyltrimetoxysilan	MTMOS
Oktametylcyklotetrasiloxan	OMCATS
Bis(trimetylsilyl)metan	BTMSM
Hexametyldisilane	HMDS
Tetrametylsilan	TMS

2.2.3.2 Úprava materiálů v objemu

Pro tyto účely je třeba vysokých teplot. Zdroje plazmatu jsou proto obloukové nebo mikrovlnné. Obloukové plazma je již dlouhodobě používáno a má četné aplikace jako zdroj tepla. Mikrovlnné plazmatické zdroje jsou momentálně laboratorně vyvíjeny. Rozlišíme zde tyto druhy aplikací:

- Úprava sypkých materiálů
- Úprava toxických odpadů
- Obrábění materiálů
- Metalurgie [18]

Úprava sypkých materiálů

Syntéza i úprava částic vyžadují vysoké teploty (> 1500 K), a zároveň i chemickou reaktivitu plazmatu. Největším problémem je hromadění a manipulace s jemnými a vysoce explozivními částicemi, jakof i jejich vysoká reaktivita ve styku s okolní atmosférou. [18]

Úprava toxických odpadů

Plazmatická úprava toxických odpadních látek (azbestové produkty, nebezpečný průmyslový odpad, radioaktivní rezidua) může být v dnešní době velmi užitečná. Hraje roli při recyklaci odpadů. Vysoké teploty plazmatu vyvolávají rychlou a úplnou pyrolýzu nebezpečných organických odpadů. Anorganické odpadní látky jsou taveny a zeskliveny za účelem jejich pasivace a objemové redukce. [18]

Obrábění materiálů

Tato aplikace vyžaduje také vysoké teploty, a proto využívá zdroje jako obloukový plazmatický hořák nebo mikrovlnný hořák. Svařování i řezání pomocí obloukového plazmatu se provádí v atmosféře obsahující jen vybrané plyny (Ar, He), aby se zabránilo kontaminaci funkčního média s okolím. [18]

Metalurgie

Také tato aplikace je založena na využití velmi vysokých teplot. Proto připadají v úvahu pouze vysokoproudé obloukové plazmata. Pracovní výkon může dosahovat několika megawattů. Takto vysoké energetické hladiny jsou nezbytné pro:

- Extraktivní metalurgii: kovové rudy jsou redukovány na různé slitiny za vysokých teplot
- Tavení a lití: kovy se taví v inertní atmosféře a pomalu tuhnou v chlazených modelových formách
- Zahřívání: tmel a cement atd. [18]

2.2.4 Lamps

Vysokotlaké plazmata jsou silná radiální média. Pokud tyto zdroje produkují záření o viditelných vlnových délkách (cca 380 až 760 nm), mohou se využívat jako světelné zdroje.

Dělíme je na dvě skupiny:

- Lamps s elektrodami - pracují na principu obloukového módu. Největším vývojem prošla vysokotlaká rtuťová lampa (HMP - high pressure mercury), která vyzařuje hlavně v zelené spektrální oblasti. Ostatních barev může být dosaženo přidáním jiných látek do výboje.
- Lamps bez elektrod - zájem o tyto bezelektrode lampy vzrůstá především proto, že se v nich předchází reakcím mezi plazmatem a elektrodami. Tyto výboje jsou napájeny mikrovlnami. V roce 1994 vyvinula firma Fusion Lighting Systems mikrovlnně napájenou lampu se sírou jako radiálním médiem. Tato siriá lampa nabízí řadu výhod: lepší barevnost, vysokou radiální výkonnost, řádné elektrody (s tím spojená vysoká životnost) a větší odolnost k životnímu prostředí než lampy rtuťové. Největší překážkou je magnetronový zdroj proudu (nízká životnost a výkonnost).

[18]

3 METODY MĚŘENÍ TENKÝCH VRSTEV V PRŮMYSLOVÝCH APLIKACÍCH

3.1 Měření vlastností tenkých vrstev

V oblasti studia pevných látek bylo během uplynulého století vyvinuto velké množství metod. Každá z nich představuje nástroje zvláště vhodné pro zkoumání tenkých vrstev a povrchů. Vyznačují se na poli současně dostupných metod a experimentálních technik v oblasti výzkumu tenkých vrstev a povrchů a udržet kontakt s jejich rozvojem se stává velmi obtížným. Nicméně seznámení se s nejdřívejšími současně využívanými metodami, jejich principy, možnostmi a omezeními je více než žádoucí. Tenké vrstvy⁶ jsou stále více využívány v různých průmyslových aplikacích: v mikroelektronice, elektrotechnice, optice, záznamových médiích, fotovoltaice, strojírenství, automobilovém průmyslu apod. Tento aplikativní rozmach klade nároky na rychlé a přesné měření vlastností vrstev i celého systému podložka-tenká vrstva. Měření vrstev v průmyslových aplikacích se provádí:

- Při vývoji produktu se snahou o úplnou charakterizaci a následné stanovení klíčových vlastností tenkovrstvého systému, které jsou pro danou aplikaci důležité
- V sériovém povlakování jako měření těchto klíčových vlastností při výstupní kontrole, případně in-situ měření a řízení přímo v procesu povlakování
- Při pravidelném monitorování a vyhodnocování korelace vlastností vrstev s provozními výsledky

Z toho vyplývají zásadní požadavky na měřicí systémy jako měření na šreálném povrchu, krátká doba měření, vysoká přesnost, dlouhodobá opakovatelnost a reprodukovatelnost. Vývoj a optimalizace metod měření tenkovrstvých systémů se stává klíčovým problémem a v každém případě bariérou pro průmyslové aplikace. [20]

⁶ Za tenké vrstvy se obecně považují filmy o tloušťce několika nm až μm .

3.2 Klasifikace analytických metod pro tenké vrstvy

Součástí optimalizace depozičního procesu tenkých vrstev je charakterizace jejich vlastností. Je třeba získat ucelenou představu o vlastnostech vrstev s přihlédnutím k požadovaným aplikacím. Charakterizací metod je velké množství a s rozvojem nových poznatků se jejich počet zvyšuje. Příloha IX. sumarizuje metody používané pro charakterizaci vrstev. Experimentátor z různých důvodů všechny metody nevyužije. U některých autorů je zřejmá snaha charakterizaci značně zúžit a publikovat výsledky za každou cenu i třeba s jednou analýzou. Je nutno najít rozumný kompromis. To vyžaduje pohled o principech jednotlivých metod, jejich aplikovatelnosti, omezeních, dostupnosti, vzájemné doplňovatelnosti informací, duplicit atd. [2]

Podle měřené i analyzované veličiny i charakteristiky tenké vrstvy můžeme jednotlivé metody rozdělit například následovně: [2], [14], [20]

1. metody pro měření tloušťky vrstev

Metody primární

- Výbrusový, řídký, kulový sodeřtáním optickým nebo elektronovým mikroskopem
- Schodkové mikroskopem (TEM, SEM, STM, AFM), interferometricky, hrotem

Metody nepřímé (nutná kalibrace referenčními vzorky)

- Měření hmotnosti vrstvy o vážení ($0,1-1 \text{ mg/cm}^2$), krystalový detektor
- Elektrické měření (odpor, kapacitní měření)
- Optické měření (absorpce, interference, polarizace)
- Měření emise nebo absorpce při interakci s částicemi nebo zářením o RTG fluorescence nebo absorpce, rozptyl nebo absorpce částic α nebo β , I absorpce apod., metoda RHEED (vhodná pro epitaxní rost vrstev po vrstvách)
- Odprašování (odprašování) povrchu ve spojení s prvkovou analýzou o SIMS, AES, GDOES, LIBS
- Spektroskopická elipsometrie o optická metoda využívající rozptylu světla na povrchových nerovnostech, má dolní hranici rozlišení ať

v desetinách nm. Tato metoda může být použita pro měření v reálném prostoru (břímě depozice i leptání)

2. metody pro studium topografie (morfologie, topologie) povrchů vrstev

- Optický mikroskop, SEM, STM (pro vodivé povrchy), AFM, SNOM, RHEED (metoda vyfukující difrakce rychlých elektronů dopadajících na povrch pod malým úhlem)

3. metody pro měření krystalové struktury vrstev

- Úsporné metody Bragg- Brentano, Seeman- Bohling, RHEED, Lauegram, RBS kanálování, BEDE, TEM, LEED (metoda vyfukující analýzy difrakce nízkoenergetických elektronů dopadajících kolmo na povrch)

4. metody pro studium chemického složení (stechiometrie) vrstev

Vzhledem k malé hmotnosti tenké vrstvy a možná plošné nehomogenitě nejsou přesné měření složení chemickou analýzou spolehlivá. Proto se využívají nepřímé spektroskopické metody založené na specifické interakci dopadajícího svazku záření nebo částic s tenkou vrstvou. Mezi nejčastěji používané metody patří: EDS, XPS, AES GDOES, SIMS, SNMS, RBS, WDX, PIXE, SEM, TEM. Obecným problémem u těchto metod je závislost na stavu povrchu vzorku, tedy jeho drsnosti nebo povrchovém znečištění a u metod s velkým průměrem svazku i vliv zakřivení povrchu vzorku.

5. metody pro studium chemických vazeb

- XPS, Raman, FTIR

6. studium mechanických vlastností (mikrotvrdost, adheze, mechanické pnutí, odruvnost, elasticita, tenž, hydrofobie)

- Indentační techniky (vtlačování objektu dané geometrie do povrchu zkoumaného materiálu)
- Měření silového působení na pružné raménko sondy mikroskopu
- Měření sil tenž pomocí pohybu hrotu v různých směrech po povrchu (tribologické vlastnosti, drsnost)
- Mikroskopie AFM
- Měření ohybu soustavy tenká vrstva o podložka

- Dynamické měření mikrotvrdosti
- Nanokompresní metody pro měření ohybu tenkovrstvé struktury
- Metoda měření kontaktního úhlu pro měření hydrofobie

Adheze (vazba na rozhraní podložka-vrstva) nebo koheze (vazba mezi jednotlivými vrstvami systému nebo přímo ve vrstvách) je z praktického hlediska jednou z nejdůležitějších vlastností, která rozhoduje o užitných vlastnostech celého systému vrstva/podložka.

Destruktivní měření o měření kritického namáhání pro porušení rozhraní pomocí:

- Odtrhovacích metod (špeel testů, špull testů, tahové zkoušky)
- Deformace podložky (ohyb, tah, tlak, kombinace) a sledování poškození rozhraní
- Vpichové metody (houflevnatost rozhraní, trhliny, opadání) o velikost trhlin
- Vrypové metody (poškození v dráze a na jejím okraji) o kritické zatížení tlak plynu nebo kapaliny skrz podložku (šblisterův test)
- Ohřevu a vyuffití rozdílné teplotní roztažnosti (náraz pnutí)
- Laserového nebo ultrazvukového pulzu a vytvoření rázové vlny
- Cyklického dopadu kuličky pod zatížením o šimpact testů

Nedestruktivní měření spoívá v měření modulu pružnosti vrstvy zření akustických povrchových vln s různou frekvencí (a tedy hloubkou vniku) indukovaných krátkým laserovým pulzem. Vzhledem k tomu, že náměná hodnota Youngova modulu E souvisí s vazbou atomů na rozhraní podložka-vrstva lze z naměřených hodnot E vyhodnotit adhezi srovnáním s referenčním vzorkem

7. pro měření optických vlastností

- Elipsometrie, módová spektroskopie, transmisní a reflexní měření, luminescence, spektrální reflektometrie

8. pro studium elektrických a magnetických vlastností

- Měrný odpor, hysterezní smyčky, měření vodivosti ty bodovou metodou, dielektrická pevnost měřením s horní tenkovrstvou nebo kapalnou elektrodou, magnetooptický Kerrův jev, supravodivost

9. mění tepelné vodivosti vrstvy a mříte tepelné kapacity

- Pulzní fototermální radiometrie (PPR), laserová kvazistatická termografie (LQT)

10. další

- Studium biochemických vlastností, biomedicínských atd. [2], [14], [20]

Metody lze dále dít podle rozdílných hledisek, např. podle těchto kritérií:

A. druh interakce sondujícího svazkua) *metody založené na interakci elektronů s látkou*

- Metody s detekcí elektronů (např. EM, TEM, SEM, STM, AES, SAES, SAEM, ELS, EELS, APS, DAPS, AEAPS, ED, LEED, HEED, RHEED)
- Metody s detekcí fotonů (např. EMP)
- Metody s detekcí iontů (např. MS)

b) *metody založené na interakci iontů s látkou*

- Metody s detekcí iontů (např. ISS, RBS, SIMS, IM, IMP)
- Metody s detekcí fotonů (např. PIXE)

c) *metody založené na interakci fotonů s látkou*

- Metody s detekcí elektronů (např. PES)
- Metody s detekcí fotonů (např. XSF, XAS)

d) *interakce elektrického pole s látkou*

- Metody s detekcí elektronů (např. FEM, FES)
- Metody s detekcí iontů (např. FIM, AP)

e) *radioanalytické metody (např. NAA, NMR)*

B. elastická i neelastická interakce sondující částice

Tab. 7. Dělení metod dle typu interakce sondující částice [2]

inidlo	Signál	Metoda	
		Elastická	Neelastická
Elektron	Elektron	TEM, SEM, LEED, RHEED, DAPS	ELS, IS, APS, AES (SAM)
Foton	Elektron	UPS, XPS (ESCA)	
Iont	Iont	ISS, RBS	SIMS
Elektrické pole	Elektron	FEM, FES	
Elektrické pole	Iont	FIM, Atom Probe	

C. objemové nebo povrchové metody

tj. metody měřící celý objem vrstvy (např. FTIR, RBS, WDX, SIMS, ERD, EDX, XRD, Raman) nebo jenom velmi tenkou povrchovou vrstvou řádu několika nanometrů (např. XPS, AES, EELS). U povrchových měření je vztáh nebezpečí, že povrchová vrstvička bude modifikována okolní atmosférou.

D. destruktivní nebo nedestruktivní techniky

tj. zda vlastnosti vrstvy budou měřením modifikovány (SIMS, AES, ERD, í) nebo nebudou (XPS, FTIR, Raman, PIXE, RBS). To je mj. důležité i pro stanovení posloupnosti měření vlastností vrstev.

E. in-situ nebo ex-situ měření

tj. zda metoda ovliví reálný proces a vlastnosti vrstvy a zda ji lze použít pro měření během depozičního procesu (např. RHEED, LEED) nebo nelze (např. AFM, STM, SEM)

F. vakuové podmínky měření

např. metoda XPS a STM vyžadují velmi dobré vakuum a Ramanova spektroskopie, FTIR analyzují vlastnosti vrstvy v normální atmosféře.

G. absolutní (např. ERD, RBS) a srovnávací (např. XPS, WDX)H. jiné

- Kontaktní (např. AFM) a nekontaktní (např. STM) metody měření
- Měření pouze vodivých (např. SEM) nebo i nevodivých (např. FTIR) vrstev

- Podle velikosti stopy sondujícího svazku a podle hloubky pr niku testujícího signálu do vrstvy
- M ění chemických vazeb (nap . FTIR, Raman, XPS, XRD, EELS), nebo pro m ění struktur (nap . STM, AFM, LEED, RHEED)
- Studium vlastností elektrických, optických, mechanických atd. [2], [14], [20]

3.3 Charakteristika ěasto užívaných metod m ění tenkých vrstev

Augerova elektronová spektroskopie (Auger Electron Spectroscopy ó AES)

Augerova elektronová spektroskopie (AES, Auger) je povrchov ě specifická analytická technika, která vyuffívá vysokoenergetické elektronové svazky jako zdroj excitace. Atomy excitované elektronovými svazky se mohou vrátit do základního stavu za vyzá ění tzv. Augerových elektron ě. AES m ěí kinetické energie emitovaných Augerových elektron ě, které jsou charakteristické pro jednotlivé prvky p ěítočné na povrchu nebo v bezprost ední blízkosti povrchu vzorku. Elektronový svazek m ěle být rastrován na r ězn ě velké povrchové plochy nebo m ěle být zam ěn na nanooblasti (i m ěn ěnef 10 nm). V kombinaci se zdroji iontových svazk ě m ěle AES poskytnout velko- i maloplo–nou hloubkovou kompozi ní profilaci a v kombinaci s FIB (Focused Ion Beams) je metoda užíte ná pro analýzu p ěí ných profil ě. [12]

Vyuffítí	Pr ěmysl
Analýza defekt ě ěsticová a povrchová analýza	Letecký a vojenský
Hloubková profilace malých ploch	Elektronický (polovodi ěe, ukládání dat, displeje)
Sloěení tenkých vrstev	Biomedicína
	Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Analýza malých povrch ě (30 nm)	Nutnost standard ě pro kvantifikaci
Výborná povrchová citlivost	Sloěité pro izolanty
Dobré hloubkové rozli–ení	Vzorky musí být vakuov ě kompatibilní
	Pom ěrn ě slabá detek ní citlivost (>0,1 at% ⁷)

⁷ Atomic Percent

Infra červená spektroskopie s Fourierovou transformací (Fourier Transform Infrared Spectroscopy ó FTIR)

Fourierova transforma ní infra červená spektroskopie (FTIR) poskytuje specifické informace o chemických vazbách a molekulárních strukturách a je proto uflite ná p i analýze organických a n kterých anorganických materiál . Chemické vazby vibrují na charakteristických frekvencích a jsou-li vystaveny infra červenému zá ení, absorbují toto zá ení na frekvencích, které odpovídají jejich vibra ní m m d m. M ení absorpce zá ení jako frekven ní funkce poskytuje spektrum, které se vyuffívá k identifikaci funk ní skupin a slouenin. [12]

Vyuffití	Pr mysl
Identifikace molekulárních struktur	Letecký a vojenský
Identifikace organických ástic, prá-k , kapalin a tenkých vrstev	Automobilový Plastiká ský
Kvantifikace O a H v k emíkových vrstvách	Elektronický (polovodi e, ukládání dat, displeje, osv tlení, fotovoltaika, fotonika)
Kontamina ní analýza	Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Schopnost identifikovat specifické organické slou eniny a funk ní skupiny	Omezená povrchová citlivost (~0,8 μm)
Rozsáhlé spektrální knihovny (srovnávací)	Malá analytická plocha (~15 μm^2) Omezené anorganické informace

Ramanova spektroskopie (Raman spectroscopy - Raman)

Ramanova spektroskopie (Raman) umofl uje ur it chemickou strukturu vzorku a identifikovat p ítomné slou eniny m ením molekulárních vibrací na podobném principu jako FTIR. Ramanova metoda ov-em p iná-í lep-í prostorové rozli-ení a umofl uje analýzu men-ích vzork . [12]

Vyuffití	Pr mysl
Identifikace molekulárních struktur	Letecký a vojenský
Kontamina ní analýza, distribuce komponent ve sm sích, tlaková m ení	Automobilový Plastiká ský
Charakterizace r zných uhlíkových vrstev (grafitické/diamantové)	Elektronický (polovodi e, ukládání dat, displeje, osv tlení, fotovoltaika, fotonika)
Nekovalentní vazby (komplexní, kovové)	Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
Orientace (náhodná/organizovaná struktura)	Telekomunikace

Výhody	Nevýhody
Schopnost identifikovat specifické organické sloučeniny a funkční skupiny	Omezená povrchová citlivost (~0,8 μm)
Spektrální knihovny	Malá analytická plocha (~1 μm)
Pokožkové podmínky (netěsnění vakuu)	Omezené anorganické informace
Obvykle nedestruktivní	Obvykle nekvantitativní (potřebná standardy)
Malá analytická plocha (~1 μm)	Fluorescence ruší Ramanův signál

Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu (Rutherford Backscattering Spectrometry - RBS)

Rutherfordova spektrometrie zpětného rozptylu (RBS) je technika založená na rozptylu iontů poufňvaná na analýzu složení tenkých vrstev. RBS je unikátní tím, že poskytuje kvantitativní data bez nutnosti užití referenčních standardů. Při RBS mění je na vzorek směřován proud vysokoenergetických (MeV) heliových iontů a zaznamenává se distribuce energie a výškový profil zpětně rozptýlených heliových iontů pod určitým úhlem. [12]

Využití	Průmysl
Složení tenkých vrstev / tloušťka	Letecký a vojenský
Určení plošných koncentrací (atomy/cm ²)	Elektronický (polovodiče, displeje)
Určení hustoty tenkých vrstev (je-li známa tloušťka)	Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Nedestruktivní kompoziční analýza	Velká analytická plocha (~ 2 mm)
Kvantitativní bez standardů	Užitná informace se vztahuje pouze na horní ~1 μm vzorku
Analýza vodičů i izolantů	
Analýza celých plátů (150, 200, 300 mm) i nepravidelných a velkých vzorků	

Sekundární iontová hmotnostní spektrometrie (Secondary Ion Mass Spectrometry - SIMS)

Sekundární iontová hmotnostní spektrometrie (SIMS) je analytická metoda schopná detekce velmi nízkých koncentrací dopantů a nečistot. Může poskytnout hloubkové profily prvků o hloubkovém rozsahu od několika angströmů po desítky mikrometrů. SIMS pracuje na bázi napřevání povrchu vzorku svazkem primárních iontů. Sekundární ionty vznikající během napřevání jsou extrahovány a analyzovány pomocí hmotnostního spektrometru. [12]

Využití	Prmysl
Hlubková profilace dopantů a nečistot Měření složení a nečistot tenkých filmů Ultravysoké hloubkové profilové rozlišení malých implantátů a ultratenkých filmů Objemová analýza vlnitých B, C, O, N v křemíkových materiálech	Letecký a vojenský Automobilový Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika) Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Výborná detekční citlivost na dopanty a nečistoty (ppm a nižší) Hlubkové profily s výbornými detekčními limity a hloubkovým rozlišením Analýza malých ploch (>10 μm) Detekce všech prvků a izotopů včetně H	Destruktivní Neposkytuje informace o chemických vazbách Prvkově specifický Vzorek musí být pevný a vakuově kompatibilní

Skenovací elektronová mikroskopie (Scanning Electron Microscopy (SEM))

Skenovací elektronová mikroskopie (SEM) rastruje (čte) elektronový svazek po povrchu vzorku a poskytuje zobrazení povrchu vzorku o vysokém rozlišení a vysoké ostroti hloubek (DOF = long-depth-of-field). SEM je jeden z nejpoužívanějších analytických nástrojů v průmyslu díky extrémně detailnímu zobrazení, které nabízí. Doplněná o pomocný detektor EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) nabízí tato technika i identifikaci prvků skoro celé periodické tabulky. [12]

Využití	Prmysl
Zobrazení s vysokým rozlišením Prvková mikroanalýza a charakterizace částic	Letecký a vojenský, automobilový, telekomunikace Plastický Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika) Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
Výhody	Nevýhody
Rychlé zobrazení s vysokým rozlišením Rychlá identifikace prvků Dobrá hloubková ostrost Univerzální platforma, která podporuje řadu dalších analytických nástrojů	Vakuová kompatibilita je obvykle nutná Může narušit vzorek pro další analýzy Velikostní omezení mohou vyžadovat změny vzorku Může vyžadovat leptání pro zvýšení kontrastu Je vyžadována pečlivá příprava vzorku

Mikroskopie skenovací sondy/Mikroskopie atomových sil (Scanning Probe Microscopy/Atomic Force Microscopy (SPM/AFM))

Mikroskopie skenovací sondy (SPM), více známá jako mikroskopie atomových sil (AFM), poskytuje topografii o rozlišení blízkému atomárnímu, která je ideální k určení povrchové hrubosti vzorku v měřítku angstrom. Mimo poskytování povrchového obrazu AFM také nabízí kvantitativní měření vlastností jako je například stupňová výška (step height) a kapacitní měření pro identifikaci distribuce nosičů a dopantů. [12]

Využití	Průmysl
3D zobrazení topografie povrchu, včetně povrchové hrubosti, velikosti zrn, stupňové výšky a stoupání	Letecký a vojenský, automobilový, telekomunikace
Zobrazení dalších vlastností vzorku včetně magnetického pole, kapacity, tenzity a fáze	Plastický průmysl Elektronický (polovodiče, ukládání dat, displeje, osvětlení, fotovoltaika, fotonika) Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
Výhody	Nevýhody
Kvantifikovaná hrubost povrchu	Omezení skenovacího rozsahu (cca 100 μm horizontálně a 5 μm vertikálně)
Analýza celého plátu (150, 200, 300 mm)	Potenciální problémy se vzorky, které jsou příliš hrubé a nepravidelných tvarů
Vysoké prostorové rozlišení	Možné chyby vyvolané hroty a hranami
Zobrazení vodivých vzorků i izolantů	

(Skenovací) Transmisní elektronová mikroskopie (Scanning/Transmission Electron Microscopy a TEM/STEM)

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM) a skenovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM) jsou podobné techniky užívané k zobrazení vzorku. Vysokoenergetické elektrony dopadající na ultratenké vzorky dovolují obrazové rozlišení v řádu 1-2 angstromů. Ve srovnání se SEM, S/TEM má lepší prostorové rozlišení, umožňuje další analytické měření a vyžaduje mnohem náročnější přípravu vzorků. [12]

Využití	Průmysl
Identifikace defektů o velikosti nanometrů	Polovodiče
Určení krystalografické fáze	Integrované obvody
Charakterizace nanočástic	Nanomateriály
Mapy prvků ultramalých oblastí	Optoelektronika a magnetická média
Výhody	Nevýhody
Nejvyšší rozlišení mapování prvků	Známost o přípravě vzorků
Obrazové rozlišení pod 0,2 nm	Vzorky se připravují o velikosti < 100 nm
Krystalografické informace malých oblastí	Některé materiály nejsou stabilní, jsou-li vystaveny elektronovým svazkům

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie / Elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (X-ray Photoelectron Spectroscopy / Electron Spectroscopy for Chemical Analysis ó XPS / ESCA)

Rentgenová fotoelektronová spektroskopie (XPS) také známá jako elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu (ESCA) je užívána ke kvantitativnímu ur ení atomárního slofení a chemismu. Je to povrchová analytická technika s objemem vzorku od povrchu do hloubky p iblífn 50-70 angstrom . XPS m fle být také vyuffita k hloubkové profilaci tenkých vrstev napra-ováním. XPS je technika prvkové analýzy, která je jedine ná tím, fle poskytuje také informaci o chemickém stavu detekovaných prvk (dokáfle nap . u síry rozli-ít mezi sulfátem a sulfidem apod.) Proces je založen na oza ování vzorku monochromatickými rentgenovými paprsky, což ústí ve vyzá ení fotoelektron , jejichfl energie jsou charakteristické pro prvky v objemu vzorku. [12]

Vyuffití	Pr mysl
Povrchová analýza organických i anorganických látek, skvrn a reziduí	Letecký a vojenský
Ur ování slofení a chemického stavu povrch	Automobilový
Hloubková profilace slofení tenkých film	Plastická ský
M ení tlou- ky tenkých vrstev (SiO ₂ , Al ₂ O ₃ atd.)	Elektronický (polovodi e, ukládání dat, displeje, osv tlení, fotovoltaika, fotonika)
	Biomedicína/biotechnologie/farmaceutika
	Telekomunikace
Výhody	Nevýhody
Identifikace chemického stavu povrch	Detek ní limit obvykle ~0,1 at% nejmen-í analyzovatelná plocha ~10 µm
Identifikace prvk krom H a He	Omezené informace o specifických organických látkách
Kvantitativní analýza	Nutná kompatibilita vzork s UHV ⁸ prostředí
Aplikovatelná pro r zné materiály včetně izolant (papír, plasty, sklo)	
M ení tlou- ky oxid	

⁸ Ultra High Vacuum

3.4 Faktory ovlivňující výběr vhodné analytické metody

Během posledních 30. až 40. let se podařilo vyvinout celou řadu povrchových a mikroanalytických technik. Každá technika má své vlastní unikátní možnosti, které se váží k určité konkrétní fyzikální interakci zahrnuté v této technice. S výjimkou SPM/AFM všechny uvedené techniky využívají interakce určitého druhu částic (elektron, iont, foton) se zkoumaným materiálem. Fyzikální podstata každé interakce ovlivňuje limity v plošném rozlišení, hloubkovém rozlišení a v citlivosti detekce použité metody. Například, elektronové paprsky mohou být zaměřeny na velmi malé oblasti. To umožní užití technikám založeným na elektronových paprscích, jako jsou SEM, TEM nebo AES mnohem vyšší prostorové rozlišení než technikám jako je XPS nebo FTIR, které používají fotony k sondování vzorku nebo SIMS a RBS, které využívají ionty. I když metody založené na rentgenových nebo iontových paprscích poskytují nižší prostorové rozlišení než metody elektronových paprsků, nabízejí jiné unikátní výhody jako je citlivost na chemický stav (XPS), organickou strukturu (FTIR, Raman, TOF-SIMS) nebo citlivost na absolutní koncentraci (dynamický SIMS). [3]

I. Požadované prostorové rozlišení

Obecně jedinými technikami, které jsou schopny vyšetřit vlastnosti oblastí menších jak 1 μm jsou metody založené na elektronech jako například EDS, SEM, AES nebo TEM a techniky založené na skenovacích sondách (SPM) jako je AFM. Nevýhodou těchto metod je, že poskytují pouze zobrazení (SEM, TEM, AFM) nebo informace o obsahu prvků (AES, SEM/EDS, TEM/EDS, TEM-EELS). S rostoucím rozlišením ovšem také narůstají náklady spojené s analýzou. SEM/EDS je obvykle nejlevnější a může rozlišit vlastnosti o velikosti kolem 0,5 μm jako jsou částice, vrstvy či defekty. Pro vlastnosti pod 1000 Å již je potřeba například FE-AES s vysokým rozlišením a pod 100 Å už je potřeba metod jako TEM/EDS nebo TEM-EELS. FE-AES je asi 2x dražší než SEM/EDS a TEM analýzy mohou stát 5-10x více než SEM/EDS díky nutnosti připravit elektronově transparentní vzorky⁹. Naproti tomu AFM je schopná dodat topografické mapy povrchu s vysokým rozlišením (horizontálním až k 100 Å

⁹ 1 $\text{Å} = 10^{-10}$ m; Angstrom není jednotkou SI, ale je hojně využíván pro měření tenkých vrstev.

a vertikálním afl 1 Å), ale neposkytuje identifikaci prvk jako techniky založené na elektronových paprscích. [1], [3]

II. Citlivost detekce (koncentra ní)

Pokud požadujeme detek ní citlivost pod 0,1% koncentrace, po et dostupných metod rapidn klesá. Dynamická SIMS je jediná technika dostupná pro m ení profilu úrovn koncentrace dopantu pod povrchem materiálu. TOF-SIMS, TXRF a techniky založené na VPD¹⁰ poskytují dostate n citlivé m ení povrchových kontaminant , ale nepoužívají se pro hloubkovou profilaci. [3]

III. Sondovací hloubka

Každá technika má odli–nou sondovací hloubku, která ur uje absolutní hloubkové rozli–ení dané techniky. Hloubky kolem 0,5-5 m mohou být analyzovány metodami XRF, EDS a FTIR. AES, XPS/ESCA a TXRF mají sondovací hloubku 30-100 Å, což umofl uje vy–í citlivost k povrchovým kontaminacím. TOF-SIMS má nejm l ej–í vzorkovací hloubku, m ící horní 1-3 atomové vrstvy materiálu, cca 10 Å na vzorku. Dynamická SIMS má variabilní sondovací hloubku od plytkých 10 Å afl po hloubku 300 Å. Opa ným extrémem jsou metody FTIR nebo Raman, které k získání pouflitelného signálu z materiálu pot ebují tlou– ku vzorku alespo 0,2 m. [1], [3]

IV. Povrchová versus hloubková analýza

Analýzy vnit ních vrstev a podpovrchových dopant , ne istot a defekt vyřadují techniky, které umofl ují p ístup do hloubky. SIMS, AES a XPS/ESCA poskytují kvantitativní hloubkovou profilaci bombardováním povrchu vzorku b hem analýzy a tím k odkryvu v t–ích hloubek. To umofl uje dosáhnout prakticky jakékoliv zkoumané hloubky, a koliv profilování velmi silných struktur (>10 m) m fl být cenov í asov velmi náro né. Hloubkové profily mohou být nam eny pomocí TOF-SIMS, jsou v–ak obvykle vhodné pro svrchní vrstvu vzorku (cca 100 Å) a data

¹⁰ Vapour Phase Deposition

nebývají kvantifikovány. RBS vyvolává analýzy energetických hodnot jednotlivých částic rozptýlených v různých hloubkách vzorku a poskytuje nedestruktivní kvantitativní hloubkový profil horní vrstvy vzorku (asi 1 μm). SEM, TEM nebo AES analýzy pomocí profil vyvolávají letných vzorků i FIB (Focused Ion Beam) odzku k odhalení vrstevnatých struktur a jejich zobrazení nebo prvkové analýze. AFM, FTIR, Raman, XRF a TXRF nemají možnost odstranění jakéhokoliv materiálu během analýzy, a proto nemohou poskytovat hloubkové profily. Ramanova analýza však může být provedena v konfokálním módu, což umožňuje výběr různých analytických hloubek s rozlišením 1-5 μm. [3]

V. Vodivé vzorky versus izolanty

Techniky na elektronové bázi poskytují nejvyšší možné prostorové rozlišení, ale dodávají také proud elektronů vysoké hustoty do malé oblasti vzorku. Proto se může objevit nabití izolantního materiálu způsobující ztrátu analytického signálu i dokonce destrukci vzorku. Pro některé techniky tento jev není podstatný nebo se stal rutinní záležitostí. V případě SEM/EDS analýzy může být vzorek potažen vodivou vrstvou kovu nebo uhlíku k omezení kumulace náboje. [3]

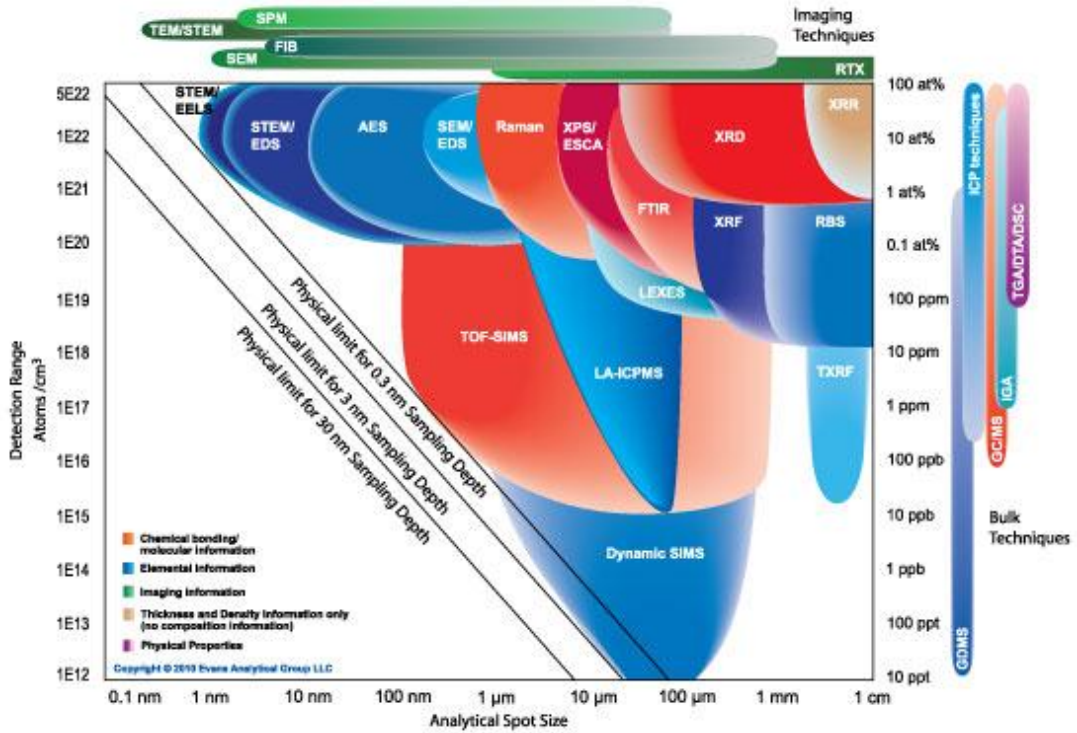
VI. Kvantitativní versus kvalitativní výsledky

S výjimkou RBS všechny ostatní diskutované techniky vyžadují kalibrované referenční standardy, aby mohly poskytnout vysoce přesné, kvantitativní výsledky. Některé techniky jako AES nebo XPS/ESCA mohou podávat semi-kvantitativní výsledky využitím záznam citlivostních faktorů. Ostatní techniky jako dynamická SIMS nebo TOF-SIMS jsou silně matematicky citlivé a vyžadují specifické referenční standardy. Naštěstí však existují pro všechny techniky bohaté knihovny referenčních vzorků pro srovnávání. [1], [3]

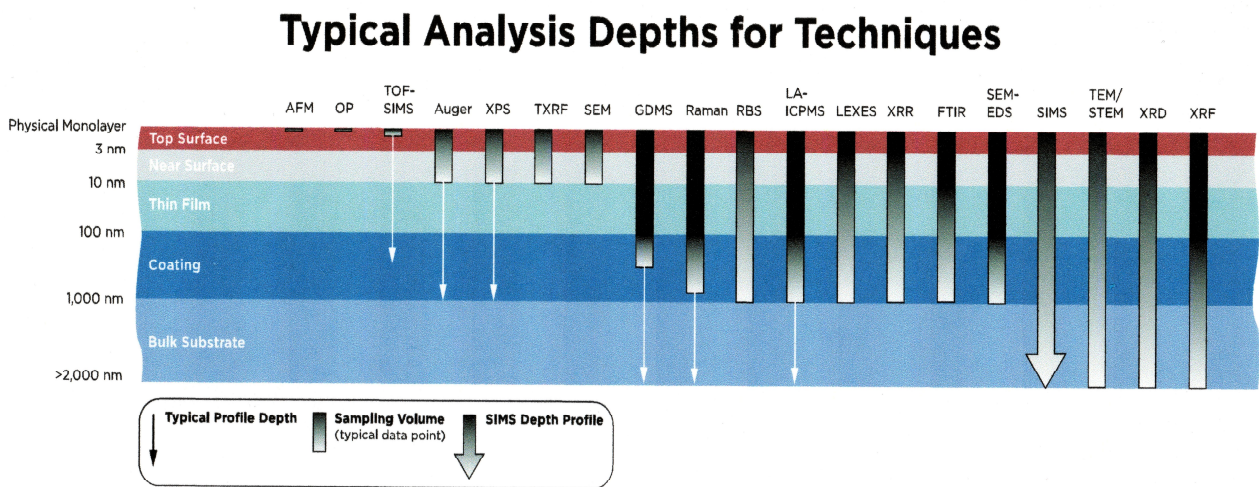
VII. Destruktivní versus nedestruktivní techniky

Techniky jako AES, XPS/ESCA, SEM, FTIR, Raman, RBS a XRF mohou obvykle analyzovat povrch vzorků bez jeho významné modifikace. Ostatní techniky jako dynamická SIMS, AES nebo XPS pro hloubkové profilování narušuje materiál vzorku během analýzy a jsou proto destruktivní. Některé nástroje jsou schopné ana-

lyzovat plných 200-300 mm plochy vzorku, zatímco jiné jako nap . TEM vyžadují velmi malé vzorky tudíž i významnou modifikaci p i jejich p íprav . [3]



Obr. 17. Analytické metody pro tenké vrstvy ó detek ní citlivost versus velikost analyzovaného bodu [1]



Obr. 18. Typické hloubky analýzy pro vybrané techniky [12]

ZÁV R

Cílem této práce bylo na základě co nejnovějších podkladů a literatury přehledně shrnout dostupné zdroje atmosférického plazmatu využitelné v průmyslných výrobních podmínkách a jejich praktické aplikace. Dále bylo úkolem práce podat přehled o současných analytických metodách používaných k měření a charakterizaci tenkých vrstev a poskytnout stručný náhled jejich výhod, nevýhod a možností jejich použití pro konkrétní případy. Níže jsou uvedeny hlavní závěry, které z práce vyplývají.

V oblasti zdrojů atmosférického plazmatu lze vysledovat následující trendy:

- Koróna, APPJ a DBD se nachází ve stejné oblasti teplot a hustot jako doutnavé výboje. Mohou být aplikovány na nízkoteplotní procesy. Vlastnosti DBD se nacházejí na pomezí mezi doutnavými a obloukovými výboji.
- Vlastnosti (jako n_e , T_e) mikrovlnných metalických hořáků TIA a MPJ jsou obdobné parametrům obloukových plazmat (vysokoteplotní aplikace).
- Mikrovlnné hořáky MTD a MPT mají charakteristiky (n_e , T_e) na pomezí plazmat obloukových a doutnavých výbojů. Plazmata generované tímto typem mikrovlnných hořáků mohou hrát roli mezi články mezi homogenními a obloukovými výboji. Toto chování umožňuje širokou škálu uplatnění těchto plazmat v praxi. V závislosti na plazmatické zóně je možno využít buď spíše výhod vysokých teplot anebo chemické reaktivity plazmatu.

Potenciální aplikace zdrojů atmosférického plazmatu jsou podmíněny vlastnostmi plazmatu (zejména teplotou plynu). Nejlepší rámec aplikací mají zejména mikrovlnné plazmata (nízké i vysokoteplotní), přestože jejich role v povrchovém povlakování ještě není dostatečně prozkoumána. Obloukové a indukční plazmata jsou vyřazována tam, kde je zapotřebí vysokých výkonů a teplot. Naopak nízkofrekvenční a RF plazmata jsou vhodné pro aplikace, které vyřazují aktivní částice a nízké teploty (modifikace povrchů, povlakování). Obloukové a indukční plazmata jsou doposud prakticky nejvíce využívány. DBD a korónové zdroje jsou již známé delší dobu a mohou být využity například k ošetřování trojrozměrných těles. Rychlým vývojem také prochází různé jednoduché a přenosné hořáky. Dají se vhodně použít pro modifikaci povrchů (i polymerních) a moflou ošetřovat i komplikovanější tvary (vnitřní povrchy dířů, dráčky apod.). Navíc je možno zvýšit modifikovanou plochu použitím vícetryskových souprav. V neposlední řadě je také třeba vyzdvihnout

nout nar stající význam mikroplazmatických zdroj . Existuje vysoký zájem na jejich miniaturizaci (snadné ovládání a p enosnost), umofl ující –irokou –kálu uplatn ní (spektrometrická analýza, úprava plyn , sterilizace, povlakování). Vzhledem k rozsahu práce je uvedena ada roz-í ujících informací v p ílohách.

B hem posledních let se poda ilo vyvinout celou adu povrchových a mikroanalytických technik, také vzhledem k tomu, fle tenké vrstvy jsou stále více pr myslov vyufflívány. Mezi náro né výrobní pofladavky na m ící systémy pat í zejména: m ení na reálném povrchu, krátká doba m ení, vysoká p esnost, dlouhodobá opakovatelnost a reprodukovatelnost. Vhodná optimalizace metod m ení tenkých vrstev m fle poskytnout firmám významnou konkuren ní výhodu, a proto se dnes stává klí ovou oblastí vývoje. Každá technika má své vlastní unikátní mořnosti. Fyzikální podstata interakce ovliv uje limity v plo-ném rozli-ení, hloubkovém rozli-ení a v koncentra ní detek ní citlivosti pouřité metody. Techniky zalořené na elektronových papřscích (SEM, TEM, AES) mají vy-í prostorové rozli-ení nefl techniky vyufflívající k sondování vzork fofony nebo ionty (XPS, FTIR, SIMS, RBS). Tyto a dal-í metody v-ak naopak nabízejí jiné unikátní výhody jako je citlivost na chemický stav (XPS), organickou strukturu (FTIR, Raman), nebo citlivost na absolutní koncentraci (dynamický SIMS). Pro konkrétní e-ený problém se zkrátka vřdy musí hledat konkrétní nejvhodn j-í analytická technika. Mimo plo-nou rozli-ovací citlivost je t eba brát v potaz také hloubku rozli-ení, nákladnost (snaha o sniflování náklad) a dostupnost pouřité metody, nutnost pouřítí kalibrovacích standard , destruktivnost í nedestruktivnost m ení, mořnost za azení m ícího systému p ímo do výrobní linky a dal-í konkrétní kritéria. Záv rem je tedy mořné tvrdít, fle nelze up ednostnit jednu konkrétní univerzální metodu pro -ir-í oblast aplikací. N kte í auto i sice v tomto sm ru vkládají ur íté nad je do dal-ího vývoje metod AFM, ale pro komplexní analýzu tenkých vrstev op t pouze v kombinaci s jinými komplementárními metodami. Kapitola 3 poskytuje souhrn p edností a slabých stránek nejpouřívan j-ích technik pro m ení vlastností tenkých vrstev a podává návod k výb ru nejvhodn j-í metody pro konkrétní experiment na základ r zných parametr .

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] *Analytical Methods for Nanotechnology* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-03-04]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA109.pdf>
- [2] *Analýza vlastností vrstev* [online]. Praha: VUT, 2012 [cit. 2012-01-03]. Dostupné z: <http://www.fbmi.cvut.cz/files/predmety/3238/public>
- [3] BAUMANN, Scott. *Outsourcing of Analysis: Choosing the Right Technique* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-01-15]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/files/papers/PA016.pdf>
- [4] BECKER, K. H., KOGELSCHATZ, U., SCHOENBACH, K. H., BARKER, R. J., eds. *Non-Equilibrium Air Plasmas at Atmospheric Pressure. Series in Plasma Physics*. London: Institute of Physics, 2005. ISBN 0-750-30962-8.
- [5] BIEDERMAN, Hynek, ed. *Plasma Polymer Films*. London: Imperial College Press, 2004. ISBN 1-86094-467-1.
- [6] d'AGOSTINO, R., FAVIA, P., FRACASSI, F., eds. *Plasma Processing of Polymers*. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2010. ISBN 0-792-34859-1.
- [7] FRIDMAN, Alexander. *Plasma Chemistry*. Cambridge: Cambridge University Press, 2008. ISBN 0-5218-4735-4.
- [8] HARRY, John Ernest. *An Introduction to Plasma Technology. Science, Engineering and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 3-527-32763-0.
- [9] INAGAKI, N. *Plasma Surface Modification and Plasma Polymerization*. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 1996. ISBN 1-56676-337-1.
- [10] KAWAI, Y., IKEGAMI, H., eds. *Industrial Plasma Technology. Applications from Environmental to Energy Technologies*. Weinheim: Wiley-VCH, 2010. ISBN 3-527-32544-1.
- [11] LIBRA, Martin. *Plazma je v-ude kolem nás* [online]. Sv tlo. asopis pro sv telnou techniku a osv tlování [cit. 2012-02-10]. Dostupné z: http://www.odbornecasopisy.cz/index.php?id_document=22863
- [12] *Material Charecterization ó Techniques* [online]. Evans Analytical Group [cit. 2012-03-20]. Dostupné z: <http://www.eaglabs.com/mc/analytical-techniques.html>

- [13] NEHRA, Vijay, KUMAR, Ashok, DWIVEDI, H K. *Atmospheric Non-Thermal Plasma Sources*. International Journal of Engineering, vol. 2, Issue 1[online]. CSC Journals, 2012 [cit. 2012-03-12]. Dostupné z: <http://www.cscjournals.org/csc/manuscript/Journals/IJE/Volume2/Issue1/IJE-12.pdf>
- [14] OTM ÁDAL, Ivan. *Metody studia tenkých vrstev*. In: Zpravodaj VS. Praha: česká vakuová společnost, 2007, 15 (1-2), s. 2-7. ISSN 1213-2705.
- [15] *Plasma Technology. Proces Diversity + Sustainability* [online]. Bonn: Bundesministerium für Bildung und Forschung, 2001 [cit. 2012-01-20]. Dostupné z: http://www.plasma-us.com/pdfs/plasma_technology.pdf
- [16] Plazmochemie. Studijní texty ústavu fyziky a materiálového inženýrství [online]. Zlín: UTB, 2012 [cit. 2012-01-10]. Dostupné z: <http://ufmi.ft.utb.cz/index.php?page=plazmochemie>
- [17] ROTH, John Reece. *Industrial Plasma Engineering. Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. London: IOP Publishing Ltd, 2001. ISBN 0-750-30545-2.
- [18] TENDERO, Claire et al. *Atmospheric pressure plasmas: A review*. Spectrochimica Acta Part B 61, Limogese: Elsevier B.V., 2006, s. 2-30.
- [19] VAN OS, Menno, T. *Surface Modification by Plasma Polymerization: Film Deposition, Tailoring of Surface Properties and Biocompatibility*. Enschede: Print Partners Ipskamp, 2000. ISBN 9-036-51513-0.
- [20] VYSKOČIL, Jiří. *Metody studia tenkých vrstev v průmyslových aplikacích*. In: Zpravodaj VS. Praha: česká vakuová společnost, 2011, 19 (1), s. 3-10. ISSN 1213-2705.
- [21] YASUDA, H. *Polimerizacija v plazme*. Moskva: Mir, 1988. ISBN 5-03-000492-0.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AC	Alternating current
APPJ	Atmospheric pressure plasma jet
APS	Air plasma spray
CFC	Chlorofluorocarbons
DBD	Dielectric barrier discharge
DC	Direct current
HCFC	Hydrochlorofluorocarbons
HDMSO	Hexamethyldisiloxane
HEIOS	Hollow electrode with integrated open structure
HELIOS	Hollow electrode with linear integrated open structure
ICP	Inductively coupled plasma
LF	Low frequency
LTE	Local thermodynamic equilibrium
MIP	Microwave induced plasmas
MPJ	Microwave plasma jet
MPT	Microwave plasma torch
MTD	Microwave torch discharge
MW	Microwave
PECVD	Plasma enhanced chemical vapour deposition
pLTE	Partial local thermodynamic equilibrium
PTA	Plasma transferred arc
RF	Radio frequency
TEOS	Tetraethylorthosilicate
TEOT	Tetraethylorthotitanate

TMOS	Tetramethylorthosilicate
TIA	Torche á injection axiale
VOC	Volatile organic compounds

Pro další zkratky, zejména metod měření tenkých vrstev, odkazují na Přílohu IX.

SEZNAM OBRÁZK

Obr. 1. Typy plazmatu v závislosti na elektronové hustotě a teplotě [15]	12
Obr. 2. Schéma mechanismu růstu při plazmové polymeraci [19]	17
Obr. 3. Voltampérová charakteristika typu výboje [8]	18
Obr. 4. Druhy buzení výboje [8]	19
Obr. 5. Obloukový plazmatický hořák (vlevo proudonosný, vpravo přenesený) [18].....	21
Obr. 6. Plasmapen (vlevo) a Plasmapen Xtension (vpravo) [18].....	21
Obr. 7. Princip korónového výboje [13].....	22
Obr. 8. Princip dielektrického bariérového výboje [18].....	24
Obr. 9. Nákres DC mikrovýboje [18].....	24
Obr. 10. RF plazmatický hořák [18]	25
Obr. 11. Princip IST systému [18]	26
Obr. 12. Nákres APPJ systému [13].....	27
Obr. 13. Nákres TIA systému [18].....	29
Obr. 14. Nákres MPT systému [18]	30
Obr. 15. Klasifikace zdrojů atmosférického plazmatu [18].....	31
Obr. 16. Princip APS systému [18].....	36
Obr. 17. Analytické metody pro tenké vrstvy [1]	56
Obr. 18. Typické hloubky analýzy pro vybrané techniky [12].....	56

SEZNAM TABULEK

Tab. 1. Dělení plazmatu podle teploty [8].....	14
Tab. 2. Hlavní charakteristiky LTE a non-LTE plazmy [7], [18].....	16
Tab. 3. Typy reakcí srážkových procesů v elektrických výbojích [13].....	17
Tab. 4. Základní druhy elektrických výbojů [13].....	18
Tab. 5. Příklady APS povlaků [18].....	36
Tab. 6. Nejčastěji používané organosilikátové prekurzory [13].....	38
Tab. 7. Dělení metod dle typu interakce sondující částice [2].....	46

SEZNAM P ÍLOH

- P I Vybrané aplikace plazmy
- P II Vlastnosti zdroj atmosférického plazmatu
- P III i-t ní plyn pomocí atmosférického plazmatu
- P IV P íklady depozice oxid pomocí atmosférického plazmatu
- P V P íklady depozice polymerních vrstev pomocí atmosférického plazmatu
- P VI P íklady depozice uhlíkových vrstev pomocí atmosférického plazmatu
- P VII Laboratorn vyvíjené atmosférické plazmatické zdroje
- P VIII Pr myslov vyuffívané atmosférické plazmatické zdroje
- P IX Sumarizace metod pouffívaných pro charakterizaci vrstev
- P X Charakteristiky metod pro povrchovou analýzu vrstev
- P XI Shrnutí analytických metod
- P XII Seznam technik uflívaných k analýze specifických problém

P ÍLOHA I: VYBRANÉ APLIKACE PLAZMATU [8]

Nízkotlaké nerovnováhné plazma	Nerovnováhné plazma za atmosférického tlaku	Silnoproudé rovnováhné plazma
<p>Plazmatické procesy v elektronickém prmyslu</p> <p>Diody - doutnavý výboj</p> <p>Magnetron</p> <p>Induk n vzbuzené plazma</p> <p>Elektronový cyklotron ó rezonan ní reaktor</p> <p>Nízkotlaké elektrické výboje a plazma</p> <p>Nízkotlaká lampa rtu ových par</p> <p>Nízkotlaké lampy se studenou katodou</p> <p>Nízkotlaké výbojové lampy bez elektrod</p> <p>Plazmové obrazovky a displeje</p> <p>Plynové lasery</p> <p>Iontové svazky a svazky volných elektron</p> <p>Odpa ování pomocí elektronových a iontových svazk</p> <p>Silnoproudé elektronové svazky</p> <p>Povrchové úpravy doutnavým výbojem</p>	<p>Výboje za atmosférického tlaku</p> <p>Korónové výboje</p> <p>Elektrostatické výbojové procesy</p> <p>Elektrostatické urychlova e</p> <p>Elektrostatická depozice</p> <p>Dielektrické bariérové výboje</p> <p>Výroba ozónu</p> <p>Parciální výboje</p> <p>Povrchové výboje</p> <p>Doutnavé výboje za atmosférického tlaku</p> <p>Povrchová úprava tenkých vrstev a textilií ke zm n povrchových vlastností</p> <p>Sterilizace léka ského vybavení a dezinfekce a chirurgie</p> <p>Zpracování/ i-t ní zplodin naftových motor</p> <p>Biomedicínské aplikace</p> <p>Povrchové úpravy ke zvý-ení adheze, hydrofobních vlastností a zvlh ování</p>	<p>Obloukové sva ování</p> <p>Plazmové ho áky</p> <p>Rozpou-t ní elektrickým obloukem</p> <p>DC a AC obloukové pece</p> <p>Tavení elektrickým obloukem</p> <p>Plazmové tavicí pece</p> <p>Obloukové plynové oh íva e</p> <p>Induk n buzené obloukové výboje</p> <p>Vysokotlaké výbojové lampy</p> <p>Iontové lasery</p> <p>Ru-i e oblouku</p> <p>Vakuové jisti e a spína e</p> <p>Magnetoplazmodynamická výroba energie</p> <p>Výroba elektrické energie jadernou fúzí</p> <p>Osv tlení</p> <p>Aplikace v kosmickém prmyslu</p>

P ÍLOHA II: VLASTNOSTI ZDROJ ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU [18]

Excitace	Zdroj	Vlastnosti plazmy	Pracovní podmínky
Zdroje vyvířvané pr myslov			
DC/nízkofrekven ní	Obloukový ho ák	$T_e = T_h \approx 8000 \text{ ó } 14000 \text{ K}$ $n_e = 10^{21} \text{ ó } 10^{26} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar/He Pr tok plynu: 10-150 slm ¹¹ Výkon: 10-100 kW
	Plasmatreat®	$T_h < 700 \text{ K}$	Plyn: vzduch Pr tok plynu: 117 slm
Pulzní DC / nízkofrekven ní	Koróna	$T_e = 40000 - 60000 \text{ K}$ $T_h < 400 \text{ K}$ $n_e = 10^{15} \text{ ó } 10^{19} \text{ m}^{-3}$	Plyn: vzduch
	DBD Dielektrický bariérový výboj	$T_e = 10000 \text{ ó } 100000 \text{ K}$ $T_h < 700 \text{ K}$ $n_e \approx 10^{18} \text{ ó } 10^{21} \text{ m}^{-3}$	Výkon: cca 100 W Pr tok plynu: 5-40 slm
Rádiová frekvence (RF)	ICP Induk n vzbuzené plazma	$T_e = T_h = 6000 \text{ ó } 11000 \text{ K}$ $n_e = 10^{21} \text{ ó } 10^{26} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar/He Pr tok plynu: 10-150 slm Výkon: 50-700 kW
Pulzní RF	IST	$T_h < 400 \text{ K}$	Plyn: okolní vzduch řídáný pr tok plynu Výkon: 20 kW
Mikrovlnná frekvence (MW)	Cyrannus	$T_h < 700 \text{ K}$	Plyn: Ar/O ₂ Výkon: 6 kW
Zdroje v laboratorním vývoji			
DC	Microplasma	-	Výkon: 500 V; 250µA
RF	APPJ Tryska plazmatu za atmosférického tlaku	$T_e = 10000 - 20000 \text{ K}$ $T_h < 600 \text{ K}$ $n_e = 10^{17} \text{ ó } 10^{18} \text{ m}^{-3}$	Plyn: O ₂ / He Pr tok plynu: 50-90 slm Výkon: cca 100 W
	Ho ák studené plazmy	$T_e = 10000 - 20000 \text{ K}$ $T_h < 700 \text{ K}$ $n_e = 10^{17} \text{ ó } 10^{18} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar Pr tok plynu: < 1 slm Výkon: 100 W
	Dutá katoda	$T_e = 3000 - 11000 \text{ K}$ $T_h < 800 \text{ K}$ $n_e = 10^{17} \text{ ó } 10^{18} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar / He Pr tok plynu: < 2 slm Výkon: cca 100 W
	Microplasma CCµP	$T_e = 1850 - 2300 \text{ K}$	Plyn: Ar Pr tok plynu: < 0,2 slm Výkon: cca 5 - 25 W

¹¹ slm = standard liters per minut

Excitace	Zdroj	Vlastnosti plazmy	Pracovní podmínky
MW	TIA Torche á injection axiale	$T_e = 13000 - 14000 \text{ K}$ $T_h = 2400 - 2900 \text{ K}$ $n_e = 10^{21} \text{ m}^{-3}$	Plyn: He Pr tok plynu: 2-6 slm Výkon: 100 - 2000 W
	MTD Mikrovlenný výbojový ho ák	$T_e = 17000 - 20000 \text{ K}$ $T_h = 1500 - 4000 \text{ K}$ $n_e = 10^{20} \text{ ó } 10^{21} \text{ m}^{-3}$	Plyn: N ₂ Pr tok plynu: 1-3 slm Výkon: cca 100 - 400 W
	MPJ Mikrovlenná plazmatická tryska	$T_e = 12000 - 17000 \text{ K}$ $T_h = 5000 - 10000 \text{ K}$ $n_e \approx 10^{22} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar Pr tok plynu: 2-7 slm Výkon: 2 ó 5 kW
	MPT Mikrovlenný plazmatický ho ák	$T_e = 16000 - 18000 \text{ K}$ $T_h = 3000 - 3500 \text{ K}$ $n_e = 10^{20} \text{ ó } 10^{21} \text{ m}^{-3}$	Plyn: Ar Pr tok plynu: < 1 slm Výkon: cca 100 W
	Be va et al.	$T_e \approx 7000 \text{ K}$ $T_h \approx 7000 \text{ K}$ $n_e \approx 10^{19} \text{ m}^{-3}$	Kavita ní rezonance Pulzní MW zdroj energie Plyn: N ₂ Pr tok plynu: 30 slm Výkon: 800 W
	Sugiyama et al.	$T_e \approx 90000 \text{ K}$ $T_h \approx 1000 \text{ K}$ $n_e \approx 10^{17} \text{ m}^{-3}$	Zaflehnutí pervoskytovým prá-kem Plyn: Ar / H ₂ Pr tok plynu: 0,3-1,2 slm Výkon: cca 100 W

P ÍLOHA III: ITM NÍ PLYN POMOCÍ ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU

[18]

Excitace	Zdroj	Pracovní podmínky	Plazma	Polutant	Účinnost rozkladu	Pozorování
Semi-metalické MW ho áky	Ho ák Kyokawa et al.	0,6 slm; 90 W	Ar Ar/12% O ₂ /2% H ₂ O	NO 2000 ppm ¹²	98% 18%	Produkuje: N ₂ , O ₂
	Ho ák Be va et al.	20 slm; n kolik pulzních kW 10 slm; 1 MW	N ₂ /NO N ₂ /NO/10% O ₂ N ₂ /NO/2% O ₂	NO 500 ppm	50% - 50%	Produkuje: NO, NO ₂
Metalické MW ho áky	TIA	1 slm; 220 W	Vzduch/CHCl ₃	CHCl ₃ (3%)	100%	Produkuje: CO ₂ , CO, NO _x , H ₂ O, HCl, COCl ₂
	MTD	2 slm; 400 W	vzduch	CFC (50%)	100%	Neprodukuje NO _x
	MPJ	5 slm; 400 W	N ₂ /NO	NO 100 ppm	90%	Neprodukuje NO _x

¹² ppm = parts per milion

P ÍLOHA IV: P ÍKLADY DEPOZICE OXID POMOCÍ ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU [18]

Excitace	Zdroj	Plazma	Povlak (substrát) [rychlost depozice]	Pozorování	Aplikace
Nízká frekvence	DBD (doutnavý)	N ₂ /SiH ₄ /N ₂ O	SiO _x (Si) [2.2 m.h ⁻¹]	Tvorba nano a mikro ástic. Morfologie a tlouška vrstvy závisí na pozici substrátu ve výboji. Substrát není zahíván.	-
		He/HMDSO ¹³	SiO ₂ (Al) [7.2 m.h ⁻¹]	Si-O vazby, nízké C neistoty. Transport hmoty ionty prekursoru. Ochrana Al povrchu proti NaOH	Potravinové obaly (Chemická bariéra)
RF	Plazmomet (barrier torch)	He/aerosol vodního roztoku solí Ce	CeO _x (Al) [0,5 m.h ⁻¹]	P ebytek kyslíku, kontaminace C. Znečištění okolní atmosférou a neúplný rozklad prekursoru.	Optika
		He/páry pevného i kapalného prekursoru s In, Sn	InO _x , SnO _x (polymer) [2,1 m.h ⁻¹]	Vysoká adheze a prhlednost, elektrická vodivost, kontaminace uhlíkem < 10%. Teplota ošetření ~ 300 K	TCO filmy (transparentní vodivé oxidy)
	APPJ	He/O ₂ /TEOS ¹⁴	SiO ₂ (Si) [18 m.h ⁻¹]	Si-O vazby, bez C neistot, dobré elektr. vlastn. Dobrá povrchová morfologie. Substrát zahíván na 350°C	Mikroelektronika (dielektrické vrstvy)
	Hoák studeného plazmatu (cold plasma torch)	Ar/TMOS ¹⁵ /H ₂	SiO ₂ (Si) [36 m.h ⁻¹]	FTIR spektrum podobné termálnímu CVD SiO ₂ filmu. Stechiometrie SiO ₂ , C neistoty < 1% (XPS). Substrát zahíván na 500°C, vliv H ₂ jako plazmatického plynu	Balení potravin, mikroelektronika
		He/O ₂ /TEOT ¹⁶	TiO ₂ (Si) [54 m.h ⁻¹]	Amorfní TiO ₂ film, dobré elektr. vlastn. Substrát zahíván na 500°C, vliv H ₂ jako plazmatického plynu (zm na	Mikroelektronika

¹³ Hexamethyldisiloxane

¹⁴ Tetraethylorthosilicate

¹⁵ Tetramethylorthosilicate

¹⁶ Tetraethylorthotitanate

Excitace	Zdroj	Plazma	Povlak (substrát) [rychlost depozice]	Pozorování	Aplikace
				modifikace anatasu na rutil)	
	ICP hořák	Kapalné prekurzory nesené O ₂	YBa ₂ Cu ₃ O ₇ (CaO-ZrO ₂) [6 m.h ⁻¹]	erný hladký hutný vysoce texturní film. Substrát zahíván na 450°C	Supravodič
Mikrovlny	Kavitace	N ₂ /HMDS	SiO ₂ (C vlákna)	Povlak hustý, rovnoměrný, amorfní, dobrá adheze. Plazmatický proces (dálkový mód) nedegraduje mech. vlastn. Vláken, ale také nevykazuje zlepšení rozhraní C vláken/ Al matrice	Kompozity s kovovými maticemi
	Cyrannus [®] -I	Ar/O ₂ /HMDS	SiO ₂ (Si) [9 m.h ⁻¹]	aplikace nízkého tlaku (5 mbar) před dosažením atmosf. Tlaku k zajištění stabilního výboje a Si-O vazeb. Problémem je generace NO _x ve vzdušném plazmatu	Chemická bariéra, ochrana proti korozi

**P ÍLOHA V: P ÍKLADY DEPOZICE POLYMERNÍCH VRSTEV POMOCÍ
ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU [18]**

Excitace	Zdroj	Plazma	Povlak (substrát) [rychlost depozice]	Pozorování	Aplikace
Nízké frekvence	DBD (doutnavý)	He/C ₂ H ₄	PE (Si) [1 m.h ⁻¹]	řádný rozdíl mezi filmem p ipraveným plazm. polymerací za nízkého tlaku. Distribuce tlouky filmu závisí na návrhu vysokonapové elektrody. Vysoké nap tí indukuje tvorbu práku.	Ochranná vrstva. Adhezní vrstva
		He/C ₂ F ₄	(CF ₂) _n (PVC trubi ka) [3 m.h ⁻¹]	Hydrofobní vrstva ($\theta = 98^\circ$). Chem. struktura CF ₂ monomer. Fluoropolymerní vrstva na vnit ní povrch PVC trubi ek.	Neadhezivní vrstva. Biomedicína (trubi ky krevního ob hu)
RF	Plazmatická tufka	Ar/He/HMDS	S _i -polymer [6 m.h ⁻¹]	Plazm. polymer je stabilní, zesí ovaný, ale film není jednotný. Depozice na substrát pono ený v kapalin .	Ochranná vrstva

**P ÍLOHA VI: P ÍKLADY DEPOZICE UHLÍKOVÝCH VRSTEV POMOCÍ
ATMOSFÉRICKÉHO PLAZMATU [18]**

Excitace	Zdroj	Plazma	Povlak (substrát) [rychlost depozice]	Pozorování	Aplikace
Nízké frekvence	DBD (doutnavý)	He/H ₂ /CH ₄	Uhlíkové nanotrubičky (Ni)	Depozice Mnohostnných uhlíkových nanotrubiček o vnějším průměru 40-50 nm a početní hustotou 10 ⁹ -10 ¹⁰ cm ⁻² . Sít nově defekty spojené s agregací částic Ni. Substrát zahříván na 600°C	Nanotechnologie
			Uhlík (kemen) [1,4 m.h ⁻¹]	Jednotný erý povlak Substrát zahříván na 400°C	Skladování H ₂ Materiálová výztuž, mechanika
MW semi-metalické hoáky	MPT	Ar/C ₂ H ₄ /Fe pára	Uhlíkové nanotrubičky (Kov)	Jednotnné uhlíkové nanotrubičky ve svazcích i izolované (průměr 0,9-1,5 nm). Výsledek srovnatelný s technikami laserové ablace a obloukového výboje. Problémem je destabilizace výboje.	Nanotechnologie Skladování H ₂ Materiálová výztuž
DC	Obloukový plazmatický hoák	CH ₄ /H ₂ Prekurzor může být též kapalný	Diamant (M _o) [150 m.h ⁻¹]	Povrchová morfologie a krystalická struktura umělého diamantu je silně závislá na procesních podmínkách (množství CH ₄ , teplota substrátu ó nejlepší kvalita filmu p i 4% CH ₄ a 950°C)	Mechanika Elektronika

PŘÍLOHA VII: LABORATORNĚ VYVÍJENÉ ATMOSFÉRIKÉ PLAZMATICKÉ ZDROJE [18]

Excitace	Zdroj	Aplikace	Výhody	Omezení
RF	APPJ, studené plazmatické hořáky, zdroje založené na duté katodě	Povrchové úpravy: i-t níže, dekontaminace, aktivace, leptání, povlakování	Úpravy složitých povrchů Snadné ovládání Jednoduchý design	Pouze nízkoteplotní aplikace Malá upravovaná plocha
MW	Metalické hořáky	Spektroskopická analýza, i-t níže plyn, odbourávání toxických odpadů, obrábění	Úpravy složitých povrchů Vhodné pro nízkou i vysokoteplotní aplikace	Mikrovlnné zařízení (drahý zdroj energie, velmi přesné obrábění, bezpečnostní pravidla) Zářek výboje Malá upravovaná plocha
	Semi-metalické hořáky	Spektroskopická analýza, i-t níže plyn, povrchové úpravy: i-t níže, aktivace, povlakování, úprava sypkých materiálů, lampy	Úpravy složitých povrchů Široká škála aplikací (spíše nízkoteplotní)	Obtížné pro přesné uplatnění (problémy stability, životnost) Mikrovlnné zařízení Zářek výboje Malá upravovaná plocha

**P ÍLOHA VIII: PR MYSLOV VYUÍVANÉ ATMOSFÉRICKÉ
PLAZMATICKÉ ZDROJE [18]**

Excitace	Zdroj	Aplikace	Výhody	Omezení
DC	Obloukový plazmomet	Povlakování (APS), obrábění, odbourávání toxických odpad , úprava sypkých materiál , lampy	Možná robotizace, úpravy složitých povrch , vysoké tempo depozice, silné povlaky, široká škála depozitních materiál	Hluk, prachové emise, radiace, katodová eroze, náročné na ovládání díky mnoha variabilním parametřím
RF	ICP hořák	Spektroskopická analýza, povlakování (TPCVD ¹⁷), odbourávání toxických odpad , úprava sypkých materiál	Může pracovat s vysokým výkonem, bezelektrodové zařízení, úpravy složitých povrch	Hluk, prachové emise, radiace, nesnadná manipulace: substrát se musí pohybovat
Pulzní DC	Koróna	Výroba ozónu, aktivace povrch	Úpravy složitých povrch , snadné ovládání	Nehomogenní úpravy, povrch může být poškozen
Nízká frekvence	DBD	Výroba ozónu, aktivace povrch , i-t ní	Úprava velkých povrchových ploch, snadné zacházení	Problémy se stabilitou (depozice na elektrodě), velikost mezery omezuje tloušťku ošetřovaného kusu
	Plasmatreat®	Aktivace povrch , i-t ní	Vícetryskový systém, úpravy složitých povrch , možná robotizace	Vysoký proud, nedostatek energie k odstranění oleje
	AcXys	Aktivace povrch , i-t ní	Úprava velkých povrchových ploch a složitých povrch , možná robotizace	Vysoký proud, nedostatek energie k odstranění oleje
	IST	Sterilizace, deodorizace	Rychlá úprava složitých povrch , 36 000 lahví za hodinu, nízké náklady ve srovnání s jinými sterilizačními metodami	-
	Cyrannus®	i-t ní a aktivace polymerních povrch	Stabilní a homogenní výboj, úpravy složitých povrch	Omezení upravovaného povrchu dané parametry trubice, uzavřený design neumožňuje zařazení do výrobních linek

¹⁷ Thermal Plasma Chemical Vapour Deposition

**P ÍLOHA IX: SUMARIZACE METOD POUÍVANÝCH PRO
CHARAKTERIZACI VRSTEV [2]**

Zkratka	Anglický název metody	eský název metody
AE APS	Auger Electron APS	Augerova elektronová spektroskopie prahových potenciál
AES	Auger Electron Spectroscopy	spektroskopie Augerových elektron
AFM	Atomic Force Microscopy	mikroskopie atomových sil
APS	Appearance Potential Spectroscopy	spektroskopie prahových potenciál
AR XPS	Angle- Resolved X- ray Induced Photoelectron Spectrometry	rentgenovská úhlová elektronová spektroskopie
DAPS	Disappearance Potential Spectroscopy	spektroskopie prahových potenciál
EDS	Electron Dispersive Spectroscopy	elektronová disperzní spektroskopie
EDX	Energy Dispersive X-ray Analysis	rentgenovská disperzní analýza
EELS	Electron Energy Loss Spectroscopy	elektronová spektroskopie charakteristických ztrát
EIS	Energy Ion Scattering	iontový energetický rozptyl
ELS	Energy Loss Spectroscopy	spektroskopie charakteristických ztrát
EMP	Electron Microprobe	elektronová mikrosonda
EP	Electron Probe X- ray Microanalysis	mikroanalýza elektronovou sondou
ERD	Elastic Recoil Detection	detekce pružného zp tného odrazu
ES	Electron Spectroscopy	elektronová spektroskopie
ESCA	Electron Spectroscopy for Chemical Analysis	elektronová spektroskopie pro chemickou analýzu
FEM	Field Electron Microscopy or Emission	elektronový mikroskop založený na emisi elektron v silném el. poli,
FES	Field Electron Spectroscopy	spektroskopie elektron emitovaných v silném elektrickém poli
FIM	Field Ion Microscopy	iontový mikroskop
FTIR	Fourier Transform Infrared Spectroscopy	infra červená Fourierova spektroskopie
HEED	High Energy Electron Spectroscopy	difrakce rychlých elektron
HERB	High Energy non- Rutherford Backscaterring	ne ó Rutherford v energetický zp tný rozptyl
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy	transmisní elektronová spektroskopie vysokého rozli-ení
ICPMS	Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry	induktivn vázaná plazmová hmotová spektroskopie
IM	Ion Microscopy	iontová mikroskopie
IP	Ion Microprobe Analysis	analýza iontovou mikrosoudou
IS	Ionisation Spectroscopy	ioniza ní spektroskopie
ISS	Ion Scattering Spectroscopy	spektroskopie rozptýlených iont
LED	Low Energy Electron Diffraction	difrakce pomalých elektron
LEED	Low Energy Electron Diffraction	difrakce pomalých elektron
LEEM	Low Energy Electron Microscopy	mikroskopie pomalých elektron
LEIS	Low Energy Ion Scattering	rozptyl nízkoenergetických iont
LEISS	Low Energy Ion Scattering Spectroscopy	spektroskopie nízkoenergetických rozptýlených iont
LILCM	Large Incident Light Camera Microscopy	sv telná mikroskopie

Zkratka	Anglický název metody	eský název metody
MEIS	Medium Energy Ion Scattering	rozptyl iontů středních energií
IS	Ion Scattering	rozptyl iontů středních energií
MS	Mass Spectroscopy	hmotnostní spektroskopie
NAA	Neutron Activation Analysis	neutronová aktivní analýza
NMR	Nuclear Magnetic Resonance	nukleární magnetická rezonance
OM	Optical Microscopy	optická mikroskopie
PEELS	Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy	paralelní elektronová spektroskopie charakteristických ztrát
PCH	Photon Channelling	mikroskopie rozptýlených protonů
PIXE	Particle- Induced X- ray Emission	rentgenové záření buzené ionty
RBS	Rutherford Back Scattering	Rutherfordův zpětný rozptyl
RED	Reflection (high-energy) Electron Diffraction	reflexní elektronová difrakce
REM	Replica Electron Microscopy	replikační elektronová mikroskopie
RHEED	Reflection High Energy Electron Diffraction	difrakce rychlých elektronů na odraz
RS	Raman Spectroscopy	Ramanova spektroskopie
S	Sputtering	naprašování
SAEM	Scanning Auger Electron Microsonde	rastrovací Augerova elektronová mikrosonda
SAS	Scanning Auger Spectroscopy	rastrovací Augerova elektronová spektroskopie
SAM	Scanning Auger Electron Microscope	ádkovací Augerova mikroskopie
SEM	Scanning Electron Microscopy	ádkovací elektronová mikroskopie
SIMS	Secondary Ion Mass Spectroscopy	hmotnostní spektrometrie sekundárních iontů
SNMS	Secondary Neutral Mass Spectroscopy	hmotnostní spektroskopie neutrální
SNOM	Scanning Near- field Optical Microscopy (NSOM, NFOM)	rastrovací optický mikroskop pracující v blízkém poli
STM	Scanning Tunnelling Microscopy	rastrovací tunelová mikroskopie
TED	Transmission Electron Diffraction	transmisní elektronová difrakce
TEM	Transmission Electron Microscopy	průhledový elektronový mikroskop, elektronová mikroskopie na průchod
TOFMS	Time of Flight Mass Spectroscopy	časově rozlišitelná hmotnostní spektroskopie
UPS	Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy	ultrafialová fotoelektronová spektroskopie
WDX	Wavelength Dispersive X- ray Analysis	vlnově disperzní rentgenová analýza
XAS	X-ray Absorption Spectroscopy	rentgenová absorpční spektroskopie
XD	X-ray (Diffraction) topography or microscopy	rentgenová topografie
XFS	X-ray Fluorescence Spectroscopy	rentgenová fluorescenční spektroskopie
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy	fotoelektronová spektroskopie pod vlivem rentgenovými paprsky
XRD	X- Ray Diffraction	rentgenová difrakce

**P ÍLOHA X: CHARAKTERISTIKY METOD PRO POVRCHOVOU ANALÝZU
VRSTEV [2]**

Metoda	Excitace/detekce	Informace		Hloubka pr niku	Analýza profilu	hloubky
		Chemická	Strukturální			
LEED	e e	-	+	1 nm	-	-
RHEED	e e	-	+	1 nm	-	-
LEEM	e e	-	+	1 nm	-	-
STM	tip current	-	+	< 1 nm	-	-
AES	tip forces	-	+	< 1 nm	-	-
RBS	ion ion	+	+	3 m	+	+
ISS	ion ion	+	+	< 1 nm	-	-
SIMS	ion ion	+	-	< 1 nm	+	+
XPS	hv e	+	0	10 nm	+	+
AES	e e	+	0	1 nm	-	-

P ÍLOHA XI: SHRNUÍ ANALYTICKÝCH METOD [1]

Analytická technika	Typické aplikace	Detekovaný signál	Detekované prvky	Detek ní limity	Hloubka rozli-ení	Zobrazení / mapování	Laterální rozli-ení (velikost sondy)
AFM/SPM	Zobrazení povrchu s rozli-ením blízkým atomovému	Nerovnosti atomového m ítka	-	-	0,01 nm	Ano	1,5-5 nm
FE Auger	Elementární povrchová mikroanalýza, mikroplo-né hloubkové profilování	Augerovy elektrony z atomu blízkých povrchu	Li-U	0,1-1at%	2-6 nm	Ano	<15 nm
FTIR	Identifikace polymer , kontaminant , organických film , vláken a kapalin	Infra červená absorpce	Molekulární chemická identifikace	0,1-100 ppm	-	Ne	15 m
GC/MS	Identifikace a kvantifikace stop organických slou enin	Molekulární charakteristické fragmenty iont	Molekulární ionty	400ng (plný scan), 10 ng (odplyn ní)	-	-	-
Raman	Identifikace organik a anorganik	Ramanovský rozptyl	Molekulární chemická identifikace	afl 0,1at%	Konfokální mód 1-2 m	Ano	1 m
RBS	Kvantitativní složení a tlou-ka tenkých vrstev	Zp tn rozptýlené atomy He	Li-U	~5 at% (Z<20), ~0,1at% (20<Z<70), ~0,005at% (Z>70)	2-20 nm	Ano	2 mm
SEM/EDS	Zobrazení a elementární mikroanalýza	Sekundární a zp tn rozptýlené elektrony, rentgenové zá ení	B-U	0,01-1at%	1-5 m	Ano	4 nm (SEM) 1 m (EDS)
FE SEM	Zobrazení le-t ných p esných pí ných ez s vysokým rozli-ením	Sekundární a zp tn rozptýlené elektrony	-	-	-	Ano	1,5 nm
SIMS	Hloubkové profilování ne istot, povrchu a mikroanalýza	Sekundární ionty	H-U	1e12-1e16at/cm ² (ppb-ppm)	5-3 nm	Ano	1 m (zobrazení) 30 m (profilování)
TEM	Li-U	Transmisní elektrony	-	-	-	Ano	0,1 nm
TOF SIMS	Mikroanalýza povrchu polymer , plast a organik	Sekundární ionty, atomy a molekuly	H-U	<1ppm, 1e8at/cm ²	1 monovrstva	Ano	0,1 m
XPS/ESCA	Povrchová analýza organických i anorganických molekul	Fotoelektrony	Li-U Chemické vazby	0,01-1at%	1-10 nm	Ano	10 m - 2 mm
XRF	Tlou-ka a složení tenkých vrstev	Rentgenové zá ení	Na-U	10 ppm	-	Ne	100 m

P ÍLOHA XII: SEZNAM TECHNIK UžíVANÝCH K ANALÝZE SPECIFICKÝCH PROBLÉM [3]

a) Povrchové vlastnosti:

i. částice

- < 0,1 m: FE-AES
- < 1 m: SEM-EDS, FE-AES
- < 10 m: SEM-EDS, FE-AES, TOF-SIMS, Raman
- > 10 m: SEM-EDS, FE-AES, TOF-SIMS, Raman, -FTIR, -XPS

ii. Rezidua

- Anorganická: SEM-EDS, FE-AES, XPS, TOF-SIMS
- Organická: -FTIR, XPS, TOF-SIMS, TXRF

iii. Skvrny, vady zbarvení, odstíny

- SPM, SEM (fyzikální charakterizace)
- XPS, AES, TOF-SIMS, FTIR, EM-EDS, TXRF

iv. Povrchová kontaminace dopanty a kovy o nízké koncentraci

- TOF-SIMS, TXRF, dynamická SIMS, VPD-ICPMS/GFAAS

v. Povrchová hrubost a morfologie

- AFM, SEM

b) Objemové (poh bené, skryté) vlastnosti

i. Skryté defekty, částice a vrstvy

- < 0,01 m: TEM, -EDS, TEM-EELS
- < 0,1 m: FE-AES
- < 1 m: SEM-EDS, FE-AES,
- < 10 m: SEM-EDS, FE-AES

ii. Profilování dopant a kontaminant

- Dynamická SIMS

iii. *Profilování tenkých vrstev*

- < 10 nm: FE-AES
- < 100 nm: AES, XPS, dynamická SIMS
- Plošné vrstvy: RBS, AES, XPS, dynamická SIMS

c) Průzkumné versus specifické techniky

i. *Průzkumné techniky*

- AES, EDS, XPS/ESCA, TXRF, TOF-SIMS, FTIR, Raman, GC/MS, XRF, GDMS

ii. *Techniky pro určení specifických prvků*

- dynamická SIMS, AES hloubkové profilování, XPS/ESCA hloubkové profilování, RBS/HFS