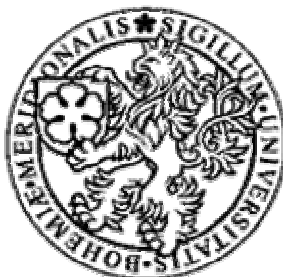


JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH
BUDĚJOVICÍCH
PEDAGOGICKÁ FAKULTA



Diplomová práce

*Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí
2,45 GHz*

František Houser

Vedoucí práce: RNDr Vítězslav Straňák PhD

Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích

Pedagogická fakulta

Studijní obor: Fyzika – Chemie – Výpočetní technika s elektronikou

2007

Děkuji svému vedoucímu práce RNDr Vítězslavu Straňákovi PhD, za cenné rady, připomínky, trpělivost a porozumění, s nímž mě při této práci vedl.

Děkuji svým rodičům za podporu při studiu.

Prohlašuji, že svoji diplomovou práci jsem vypracoval samostatně pouze s použitím pramenů a literatury uvedených v seznamu citované literatury.

Prohlašuji, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb. v platném znění souhlasím se zveřejněním své diplomové práce, a to v nezkrácené podobě – v úpravě vzniklé vypuštěním vyznačených částí archivovaných pedagogickou fakultou elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejích internetových stránkách.

V Českých Budějovicích dne 20.4.2007

.....

Anotace

Diplomová práce se především zabývá využitím plazmatu v technologických aplikacích. Úvodní část je věnována teoretickému popisu surfatronem generovaného plazmatu. Tento zdroj pracuje s frekvencí 2,45 GHz a je schopen vybudit povrchovou vlnu, která udržuje sloupec plazmatu hořící v křemenné trubici. Surfatronem generované plazma bylo užito k modifikaci povrchových vlastností polyethylenu za účelem změny jeho povrchové energie. Změnou povrchové energie bylo dosaženo vyšší hydrofilnosti. Plazma generované surfatronem bylo v průběhu práce podrobně diagnostikováno v pulzním i kontinuálním režimu pomocí jedno-sondových a dvou-sondových Langmuirovských měření. V práci je diskutován vliv tlaku, výkonu a dalších experimentálních podmínek.

Annotation

This diploma thesis deals mainly with utilization of plasma in technological applications. The introductory part is applied to the theoretical description of plasma generated by the surfatron. This launcher works with the frequency of 2,45 GHz and it is able to excite the surface wave, that sustains plasma column in a quartz tube. Plasma generated by surfatron was used for modification of surface properties of polyethylen to change its surface energy. By changing of surface energy it was reached of higher hydrophilicity. Plasma generated by surfatron was diagnosed in detail during experiments in a continual regime as well as in a pulse one with a help of a single – probe and a double – probe Langmuir measurement. In this diploma thesis there is discussed influence of pressure, power and other experimental options.

Obsah

| | |
|--|-----------|
| Úvod | 7 |
| 1 Čtvrté skupenství hmoty - plazma..... | 10 |
| 1.1 Plazma jako čtvrté skupenství hmoty..... | 10 |
| 1.2 Definice plazmatu | 11 |
| 1.3 Kolektivní chování | 11 |
| 1.4 Kvazineutralita plazmatu | 12 |
| 1.5 Teplota plazmatu..... | 13 |
| 2 Technologická plazmata..... | 16 |
| 2.1 Rozdělení plazmatu pro technologické účely | 16 |
| 2.2 Nejčastěji využívané plazma v technologických aplikacích..... | 17 |
| 2.2.1 Sterilizace nízkoteplotním plazmatem..... | 17 |
| 2.2.2 Povrchové opracování a aktivace plastických materiálů | 20 |
| 2.2.3 Depozice tenkých vrstev pomocí plazmatu | 21 |
| 3 Mikrovlnné zdroje technologického plazmatu..... | 22 |
| 3.1 Výboje udržované povrchovou vlnou | 23 |
| 3.2 Azimutálně symetrické povrchové vlny podél sloupce plazmatu..... | 28 |
| 3.2.1 Módy povrchových vln | 28 |
| 3.2.2 Fázová a atenuační charakteristika povrchové vlny ($m = 0$)..... | 29 |
| 3.2.3 Charakteristická impedance plazmatu ($m = 0$) | 31 |
| 3.3 Výkonová ztráta na jeden elektron..... | 33 |
| 4 Surfatron..... | 34 |
| 5 Diagnostické metody | 40 |
| 5.1 Langmuirova sondová diagnostika | 40 |
| 5.2 Pracovní režim Langmuirovy jednosondové charakteristiky..... | 40 |
| 5.3 Dvojsondová diagnostika..... | 44 |
| 6 Experimentální výsledky a diskuse diagnostiky plazmatu generovaného surfatronem | 47 |
| 6.1 Experimentální uspořádání surfatronu | 47 |
| 6.2 Získávání sondových dat..... | 50 |
| 6.3 Diagnostika plazmatického výboje surfatronu..... | 51 |
| 6.4 Dvojsondová diagnostika surfatronového plazmatu | 53 |
| 6.5 Měření v pulzním režimu s časovým rozlišením | 57 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 7 | Aplikace | 62 |
| 7.1 | Povrchová modifikace vysokotlakého polyethylenu | 62 |
| | Závěr | 67 |
| | Literatura..... | 69 |

Úvod

Rychlý rozvoj specializovaných vědních oborů jako jsou bio-medicína, mikroelektronika, mikromechanika a mnoho dalších jiných odvětví vedl k zvýšení zájmu o fyziku plazmatu a o technologie s plazmatem související. Plazma je zdrojem energetických aktivních částic, které umožňují iniciaci fyzikálních nebo chemických reakcí, které by za normálních reakčních podmínek bylo velmi těžké nebo zcela nemožné realizovat.

V dnešní době je plazma jedním ze široké škály nástrojů užívaných k depozici tenkých vrstev. Depozice plazmatem je jednou z cest, jak efektivně nanášet vrstvy a to s minimálním množstvím vedlejšího odpadu a bez případných negativních účinků na životní prostředí. Další výhodou využití plazmatu je možnost vytvořit tenkou vrstvu zcela unikátních vlastností. Povrchové opracovávání rozličných biologických ale i uměle připravených materiálů se rovněž těší velkému zájmu. Takovýmito opracováním se zvyšuje bio-kompatibilita tzn., že se snižuje riziko odmítnutí takto ošetřeného implantátu okolní živou tkání. Při užití technologií založených na plazmatu v biologii a medicíně se jako sekundárního efektu využívá sterilizace plazmatem. Právě pro tento efekt je plazma zkoumáno jako případná náhrada za toxické chemikálie, které se běžně používají.

Diagnostika generovaného plazmatu hraje důležitou roli při všech laboratorních experimentech i ve všech průmyslových procesech, kterých se plazma účastní. Znalost elementárních procesů v plazmatu a jeho základních parametrů dovoluje lepší řízení technologií a jejich rozšíření. Tzv. diagnostika *in situ* dovoluje najít optimální vztah mezi vstupním množstvím látek a výstupem. Takovéto technologie jsou velmi úsporné.

Tato diplomová práce je zaměřená na diagnostiku nízkoteplotního výboje generovaného surfatronem. Obsahuje kompletní výsledky dvojsondové diagnostiky tohoto výboje. Teoretická část práce obsahuje 7 hlavních kapitol, Čtvrté skupenství hmoty – plazma, Technologická plazmata, Mikrovlnné zdroje technologického plazmatu, Surfatron, Diagnostické metody, Experimentální výsledky a diskuse diagnostiky plazmatu generovaného surfatronem a Aplikace – modifikace povrchové energie polyethylenu, ve kterých se od obecného popisu plazmatu více a více

přibližujeme problematice konkrétního výboje – výboje buzeného surfatronem – a možnostem jeho technologického využití. Za teoretickou částí následuje část praktická, která obsahuje přehled výsledků diagnostik tohoto výboje.

1 Čtvrté skupenství hmoty - plazma

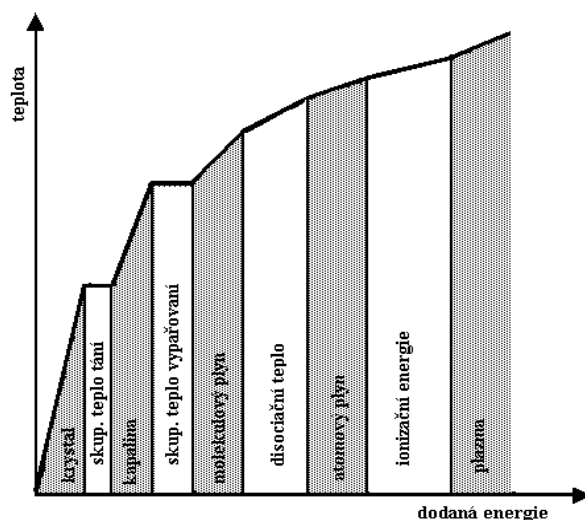
1.1 Plazma jako čtvrté skupenství hmoty

Na Zemi jsou běžná čtyři základní skupenství hmoty: pevné, kapalné a plynné. *Plazma* bývá někdy označováno za skupenství čtvrté. S tímto skupenstvím se na Zemi setkáváme pouze v malé míře, např. v podobě plamene, obloukového výboje, blesku, kulového blesku, polární záře, v zářivkách, reklamních výbojkách. Jiné je však rozdělení hmoty z pohledu celého vesmíru. Někdy se udává, že téměř 99 % hmoty vesmíru se vyskytuje jako plazma. Slunce, nitra hvězd, většina mezihvězdného prostoru, plynné mlhoviny, sluneční vítr, to všechno je plazma.

Při teplotě blízké absolutní nule, jsou všechny látky v pevném skupenství. Atomy ze kterých je látka složena, jsou v tomto případě navzájem pevně vázány silami elektrického původu a nemohou se v látce volně pohybovat; tvoří pevnou krystalovou mříž. Při zvyšování teploty pevné látky začínají atomy více a více kmitat kolem svých rovnovážných poloh a při dosažení určité teploty, charakteristické pro danou látku, se skupenství změní na kapalné. Atomy v kapalině se i nadále vzájemně drží pohromadě přitažlivými silami, avšak ztratí své pravidelné uspořádání krystalové mříže. Dalším zvyšováním teploty bychom přivedli kapalinu k varu. Nad touto teplotou může látka existovat pouze ve skupenství plynném. Tepelný pohyb jednotlivých atomů je natolik velký, že překoná síly vzájemné soudržnosti. Atomy nebo molekuly se navzájem odpoutají a pohybují se zcela volně v prostoru.

Při dodávání další energie, např. zvyšováním teploty, dojde k dalšímu rozkladu molekul na volné atomy. Tento jev se nazývá disociace a plyn můžeme nazývat tzv. atomovým plynem. Molekulový plyn se od atomového svými vlastnostmi příliš neodlišuje. K pronikavé změně dojde, když se atomy začnou dělit na elektrony a kationty. Volně se pohybující elektrony a ionty mohou vést elektrický proud. Látka přitom postupně přechází ze skupenství plynného do skupenství plazmatického. Se vzrůstající teplotou stupeň ionizace narůstá a při teplotách řádově 10^5 K jsou vzájemné srážky natolik prudké, že se neutrální atomy v plazmatu vůbec neudrží a plazma se stává plně *ionizovaným*. Uvedená teplota odpovídá lehkým atomům, např. vodíku. Jiná situace je u těžších atomů, které mají větší počet elektronů

v elektronovém obalu. V případě, že dojde k odtrhnutí několika elektronů, mluvíme o mnohonásobné ionizaci [1] nebo o binárním plynu v případě, že se v plazmatu vyskytují už jen holá atomová jádra a elektrony.



Obr.1.1:
Zjednodušený diagram závislosti teploty a změny skupenství

1.2 Definice plazmatu

Plazma je plynná směs různých druhů nabitých i neutrálních částic v různých energetických stavech, které jsou spolu ve vzájemné interakci. Plazma vykazuje *kolektivní chování* [1]. Jako celek je plazma elektricky neutrální – tuto skutečnost označujeme pojmem *kvazineutralita plazmatu*. V určitém malém objemovém elementu však podmínka kvazineutrality nemusí být vždy splněna[2].

1.3 Kolektivní chování

Kolektivním chováním rozumíme pohyby, které nezávisí pouze na lokálních podmínkách, ale rovněž na stavu plazmatu ve velkých vzdálenostech. Pokud budeme uvažovat neutrální molekulu vzduchu, nepůsobí na ni žádná *elektromagnetická síla*. Taková molekula se nerušeně pohybuje, dokud se nesrazí s jinou molekulou. Tyto

srážky rozhodují o pohybu částic, protože gravitační sílu vzhledem k jejich velmi malé hmotnosti zanedbáváme. V plazmatu, ve kterém jsou nabitě částice, je situace výrazně jiná.

Při pohybu těchto částic může docházet ke vzniku lokálních koncentrací náboje, které vedou ke vzniku elektrických polí. Tato pole pak ovlivňují pohyb jiných nabitých částic na vzdáleném místě.

Budeme-li uvažovat dvě slabě nabitě oblasti A a B ve vzdálenosti r , velikost *Coulombovy síly* se bude při jejich vzájemném vzdalování zmenšovat s $\frac{1}{r^2}$.

S postupným vzdalováním ale narůstá objemová sféra B , kterou může ovlivnit plazma z oblasti A , a to o násobek r^3 . Tímto způsobem pak elementy plazmatu na sebe působí silami i na velké vzdálenosti. Tento fakt se nejvýrazněji projevuje v tzv. *bezsrážkovém plazmatu*, kde dálkově působící elektromagnetické síly jsou mnohem větší než síly způsobené lokálními srážkami, které mohou být i zcela zanedbány.

1.4 Kvazineutralita plazmatu

V plazmatu se vyskytují kladně i záporně nabitě volné částice a také neutrální atomy. Kladné částice jsou představovány ionty, záporné částice jsou většinou elektrony. V elektronegativním plazmatu je možné pozorovat rovněž záporné elektrony vznikající slučováním neutrálních atomů s volnými elektrony. Pojem kvazineutrální chápeme jako téměř neutrální. Kvazineutrální stav je tedy stav, kdy v dostatečně velkém objemu nebo v dostatečně velkém časovém intervalu je přibližně stejný počet kladně a záporně nabitých částic [1]. Matematicky to zapisujeme jako rovnost sumárních koncentrací kladných a záporných částic:

$$\sum n_+ \cong \sum n_- \quad (1.1)$$

V takovém případě je záporný náboj elektronů téměř neutralizován kladným nábojem iontů.

1.5 Teplota plazmatu

Chceme-li přesněji kvalitativně i kvantitativně popsat děje, které probíhají v plazmatu, musíme určit, jakým způsobem jsou rozděleny rychlosti jednotlivých částic, které plazma tvoří. V *kinetické teorii plynů* se zavádí *střední kvadratická rychlost*.

$$v_k = \sqrt{\frac{v_1^2 + v_2^2 + \dots + v_n^2}{n}}, \quad (1.2)$$

kde $v_1, v_2, v_3, \dots, v_n$ označuje rychlosti jednotlivých částic, n pak představuje jejich počet.

Z úvah o tlakovém působení částic na plochu a ze *stavové rovnice* plyne [1], že absolutní *teplota* T je veličina přímo úměrná střední hodnotě *kinetické energie* posuvného pohybu molekul, což můžeme vyjádřit rovnicí ve tvaru:

$$\frac{3}{2} k T = \frac{1}{2} m v_k^2, \quad (1.3)$$

kde k je *Boltzmanova konstanta* a v_k je střední kvadratická rychlost.

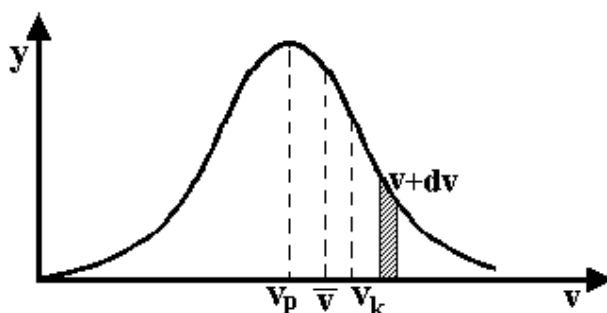
Molekuly plynu, který je v tepelné rovnováze, se pohybují různými rychlostmi, od rychlostí nejmenších až po rychlosti největší. Tyto rychlosti nejsou zastoupeny rovnoměrně. Molekula která se pohybuje pomalu, zvýší svoji rychlost nárazy sousedních molekul pohybujících se rychlostí vyšší. Naopak molekuly, které se budou pohybovat extrémně rychle, budou bržděny molekulami pomalejšími. Lze ovšem očekávat, že rychlosti molekul budou soustředěny kolem určité rychlosti, která je v plynu nejčetněji zastoupena. Přesný statistický popis rozložení rychlostí molekul podává *Maxwellovo rozdělení* rychlostí [1]. V případě plazmatu je Maxwellovo rozdělení plně platné pro plazma, které je v úplné *termodynamické rovnováze*. V případech, které neodpovídají úplné termodynamické rovnováze mohou být pozorovány odchylky od tohoto rozdělení.

Maxwellova rozdělovací funkce určuje počet částic dn pohybujících se v intervalu rychlostí $(v + dv)$. Matematický zápis Maxwellova rozdělení rychlostí lze zapsat ve tvaru

$$dn = 4\pi n \left(\frac{m}{2\pi kT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 e^{-\frac{mv^2}{2kT}} dv, \quad (1.4)$$

kde k je Boltzmanova konstanta, n je celkový počet částic, $\frac{1}{2}mv^2$ představuje kinetickou energii částic s rychlostí v a T označuje teplotu.

O rychlostním rozložení molekul více vypovídá grafické znázornění s vyobrazením *nejpravděpodobnější rychlosti* v_p , *střední rychlosti* \bar{v} a *střední kvadratické rychlosti* v_k , viz obr. 1.2, ve kterém na ose x roste rychlost jednotlivých částic ve směru v_x a na ose y roste pravděpodobnost výskytu částic, které se pohybují určitou rychlostí v . Rozdělení rychlostí ve směrech v_y a v_z by bylo analogické.



Obr.1.2:
Průběh Maxwellovy rozdělovací funkce

Počet molekul dn , jejichž rychlosti leží v intervalu $(v, v + dv)$, je přímo úměrný počtu všech molekul n . Pokud porovnáme střední kinetickou energii, kterou je možné odvodit z Maxwellova rozdělení

$$E_k = \frac{3}{2}kT, \quad (1.5)$$

se střední kinetickou energií získanou z kinetické teorie plynu, dospějeme ke stejným výsledkům. Obecným výsledkem pak je, že E_k se rovná $\frac{1}{2}kT$ na každý *stupeň volnosti*, tzv. *věta o ekvipartici* [1].

Z důvodu výše uvedené souvislosti mezi střední kinetickou energií a teplotou, bývá ve fyzice plazmatu udávána *teplota* v jednotkách energie, *elektronvoltech*. Převodní vztah mezi energií a teplotou je tedy $1 \text{ eV} = 11\,600 \text{ K}$.

Je zajímavé, že plazma může mít několik teplot současně. Často se stává, že ionty a elektrony mají odlišná Maxwellovská rozdělení s rozdílnými teplotami T_i a T_e . Důvod pro tento fakt je ten, že *frekvence srážek* iontů a elektronů mezi sebou je větší než frekvence srážek mezi ionty a elektrony. Každý druh částic může být ve své vlastní tepelné rovnováze, ale plazmatický stav se nemusí udržet dostatečně dlouhou dobu, která je nezbytně nutná k vyrovnání teplot. V plazmatu je dokonce možné, aby i dokonce jediný druh částic měl jinou teplotu. K tomu je ale zapotřebí přítomnost vnějšího pole (magnetického, elektrického), jehož vektor intenzity působí na částice v různých polohách různě. Každý druh částice, nebo stejné částice v různých polohách, mohou být ve své vlastní termodynamické rovnováze. Takové plazma nazýváme *neizotermické*. Příkladem může být plazma kladného sloupce *doutnavého výboje*. V něm jsou elektrony, vzhledem ke své malé hmotnosti, podstatně více urychlovány vnějším elektrickým polem než kladné ionty [3]. Plazma v termodynamické rovnováze můžeme charakterizovat teplotou jednoho druhu částic. Takové plazma bývá označováno jako plazma *izotermické*. U izotermických plazmat jsou teploty (rychlosti) všech částic přibližně stejné.

Obecně teploty v plazmatu dosahují velkých hodnot. Je třeba ale upozornit, že vysoká teplota nutně neznamená velké množství tepla. Pro představu můžeme uvést elektronovou teplotu uvnitř zářivkových trubic, která dosahuje hodnot až kolem $20\,000 \text{ K}$. I přes to ale nepociťujeme tak velkou teplotu. Při této a podobných představách je nutné vzít v úvahu tepelnou kapacitu. *Hustota elektronů* uvnitř trubice je podstatně menší než hustota plynu při atmosférickém tlaku a množství tepla přeneseného elektrony na stěny, není tak velké. V některých plazmatických laboratořích jsou dosahovány teploty plazmatu řádově v milionech stupňů K, ale při hustotách $10^{18} - 10^{19}$ částic na jeden m^3 [1].

2 Technologická plazmata

2.1 Rozdělení plazmatu pro technologické účely

První vědecké studie elektrických výbojů byly provedeny *H. Davym* (obloukový výboj) a *M. Faradayem* na začátku 19. století. Nicméně termín „plazma” byl poprvé uveden *L. Tonksem* a *I. Langmuirem* v roce 1929 [4].

Izotermická plazmata se dále podle teploty dělí na *nízkoteplotní (LTP)* a *vysokoteplotní (HTP)*. Pro neizotermická plazmata se někdy užívá českého synonyma „*neteplotní plazmata*”.

| druhy plazmatu | teplota |
|-----------------------|---|
| Neteplotní plazma | $T_i \approx T_n \approx 300 \text{ K}, T_i \ll T_e \approx 10^5 \text{ K}$ |
| Nízkoteplotní plazma | $T_e \approx T_i \approx T_n \approx 2 \cdot 10^4 \text{ K}$ |
| Vysokoteplotní plazma | $T_i \approx T_e \approx 10^7 \text{ K}$ |

tabulka 2.1:

Rozdělení technologických plazmat. T_e , T_i , T_n označují teploty iontů, elektronů a neutrálních částic.

Neteplotní nízkoteplotní plazmata bývají užívána v technologické praxi pro opracovávání povrchů různých materiálů. Nízké (většinou pokojové) teploty neutrálních částic chrání materiál proti teplotní degradaci dokud je nad ním udržováno plazma.

Nejběžnější způsob generování plazmatu v laboratořích nebo průmyslu je použití vnějšího elektrického pole. Elektrické výboje mohou být rozděleny podle způsobu užití elektrického pole: dc (*direct current*) – stejnosměrné, ac (*alternating current*) – střídavé, pulzované a modulované výboje [5]. Výboje buzené střídavým polem se dělí podle frekvence do tří skupin:

- *nízkofrekvenční výboje* (oblast frekvencí kHz)
- *radiofrekvenční výboje* – RF (oblast frekvencí MHz)
- *mikrovlnné výboje* – MW (oblast frekvencí GHz)

Plazma je pro průmysl zajímavé kvůli několika vlastnostem. Nejdůležitější jsou teplota a vysoká obsažená energie. *Aktivní částice* zahrnují nejen volné elektrony a ionty, ale i volné radikály, vysoce reaktivní částice, monomery a další reaktivní molekulární komponenty. Tyto unikátní vlastnosti plazmatu mohou být využity mnohem efektivněji, ekonomicky výhodněji a bez nežádoucích odpadů, toxických materiálů a plýtvání energiemi spojenými s klasickými výrobními postupy.

2.2 Nejčastěji využívané plazma v technologických aplikacích

2.2.1 Sterilizace nízkoteplotním plazmatem

Nízkoteplotní plazma má schopnost produkovat energeticky aktivní částice a UV záření, které může iniciovat sled specifických fyzikálních a chemických reakcí s konečným *sterilizačním účinkem*. Sterilizační metody využívající plazma nabízí řadu alternativních postupů pro biologické a medicínské nástroje a zařízení nebo pro teplotně citlivé materiály. Plazma je vhodné pro sterilizaci kovů, přírodní gumy, silikonu a rozličných polymerů jako polyvinylchlorid, polyethylen, polyuretan atd. [6].

Použití plazmatu je výhodné při sterilizaci takových materiálů, u kterých nelze užít například přehřáté vodní páry ($t \approx 121 \text{ }^\circ\text{C}$, $p \approx 121 \text{ kPa}$ – sterilizační podmínky v *autoklávech*). Ke sterilizaci materiálů nesnášejících vysoké teploty a tlaky bývá v praxi nejčastěji používáno ethylenoxidu. Tato sterilizační technika je však velmi časově náročná (nad 24 hodin) z důvodu následného odvětrávání a velmi zatěžující své okolí. Druhá sterilizační běžně užívaná metoda je ozařování. Užívá se generovaného gama záření nebo radioaktivního izotopu kobaltu ^{60}Co .

Sterilizací chápeme úplné zničení všech mikroorganismů a jejich spór. Přes fakt, že bylo vyvinuto několik technologií sterilizace, které využívají plazmatu, nejsou ještě zcela objasněny jejich přesné funkční mechanismy.

Moisan uvádí následující tři metody sterilizace [7,8]:

- Ničení genetického materiálu organismů *UV zářením*.
- Rozrušení mikroorganismu atom po atomu s využitím *vnitřního fotoelektrického jevu*. Fotony rozrušují chemické vazby biologického materiálu mikroorganismu, což vede k tvoření nestálých atomových uskupení uvnitř mikroorganismu.
- Rozrušení mikroorganismu atom po atomu s využitím tzv. *leptání*. Při leptání se reaktivní částice z plazmatu sorbují na povrch mikroorganismu, a postupně s ním reagují. Při těchto chemických reakcích vznikají opět nestabilní sloučeniny. Vlivem chemické termodynamiky tyto sloučeniny dále degradují. Konečné produkty sledu těchto reakcí jsou „stejně jako při oxidaci, malé molekuly např. CO₂ a H₂O. Reaktivní částice mohou být atomové nebo molekulární radikály např.: O, OH, nebo excitované molekuly např.: ¹O₂ [9].

Efektivita sterilizace pomocí plazmatu je silně ovlivněna množstvím parametrů, které popsal *Lerouge* [10]. Složení plynu, který je ionizován, je hlavním parametrem efektivity sterilizace. Od složení plynu jsou odvozeny typy aktivních částic (radikálů a excitovaných molekul) a stejně tak intenzita a vlnová délka emitovaného záření. Provedené experimenty ověřily, že plazmata s obsahem kyslíku jsou ve sterilizaci efektivnější než plazmata čistě argonová nebo plazmata generovaná čistě ze vzácných plynů. Byly testovány účinky plazmat O₂, CO₂ a směsí O₂/H₂, Ar/O₂, CF₄/O₂ [11].

Podle *Moreaua* [12] je genetický materiál DNA v případě bakteriálních spór chráněn několika obrannými vrstvami a ochrannými mechanismy. Mezi těmito mechanismy jsou takové, které jsou schopny „opravit“ strukturu DNA. K úplné deaktivaci spór dojde, když je materiál DNA tak těžce poškozen, že se už nedokáže sám opravit.

Efektivitu sterilizace popisuje tzv. *křivka přežití* („*survival curve*“). Je představována logaritmickou funkcí počtu živých mikroorganismů v závislosti na čase deaktivace. Křivka přežití se obvykle skládá z několika úseků. Nejčastější prezentovaná bývá křivka s dvou nebo třífázovým *deaktivacním cyklem* [13]. K charakterizování sklonu každého úseku, zvaného *deaktivací fází*, je voleno času *D*, který udává dobu za jakou populace spór poklesla na jednu desetinu. Ve stejné práci *Moisan* předkládá vysvětlení mechanismu *třífázové sterilizace*. První a třetí fáze

mívají zpravidla přibližně stejnou hodnotu času $D_{1,3}$, který je mnohem kratší než čas D_2 pro fázi druhou. Při užití UV záření pro ničení izolovaných spór dominuje první fáze, protože průběh druhé fáze ovlivňuje ještě rychlost rozrušování okolního materiálu (ochranné obaly mikroorganismů, zbytky mrtvých mikroorganismů), které pokrývají stále živé spóry. Fáze tři začíná v okamžiku kdy jsou spóry, které nebyly ještě zničeny ve fázi jedna nebo ve fázi dvě, očištěny od zbytků deaktivovaných mikroorganismů a kdy jsou dostatečně narušené jejich ochranné vrstvy. Tak může UV záření proniknout dovnitř a kompletně je zničit. To vysvětluje, proč jsou fáze jedna a tři téměř stejně dlouhé.

Testy sterilizace pomocí plazmatu byly provedené na několika druzích bakterií. Poprvé byla sterilizace plazmatem provedena na *Bacillus subtilis*. Nelson a kol. ukázal na *B. subtilis* [14], že molekulární kyslík O_2 je velmi efektivní ve sterilizaci pomocí vysokofrekvenčních výbojů (RF 13,56 MHz). Kelly-Wintenberg a kol. [15] použili atmosférický výboj (OAUGDP) k deaktivaci rozličných mikroorganismů jako bakterie a endospóry. Tyto pokusy aplikovali na různě porézních materiálech – sklo, agar, polypropylen, papír. Hury a kol. [16] prováděli deaktivaci spór expozicí Ar/O_2 popř. CO_2 a H_2O_2 pomocí mikrovlnně udržovaného plazmatu za nízkých tlaků. Pro testy použili *B. cecerus*, *B. subtilis*, *B. pumilis*, *B. stearothermophilus*. Při porovnávání křivek přežití jednotlivých druhů došli k závěru, že všechny křivky si jsou velmi podobné až na *B. subtilis*, který se jevil odolnější než ostatní druhy. Tyto výsledky ale odporují výsledkům Kellyho-Wintenberga a kol. [17], kteří užili OAUGDP systému.

Mikrovlnný výboj použil také Ricard a kol. [18] při studii deaktivace *E. coli*. Studovali sterilizační mechanismus Ar/O_2 prostřednictvím optické emisní spektroskopie, a později i N_2/O_2 za stejných podmínek [19].

Nový bio-kompatibilní zdroj plazmatu tzv. plazmatická jehla, původně vyvinutá pro vysoce přesné opracovávání tkání, byla představena E. Stoffels a kol. [20]. Tento zdroj generuje RF (13,56 MHz) plazma o malých rozměrech (řádově milimetry), za nízkých výkonů (od 10 mW do 5 W) a o nízké teplotě. Plazma takovéto povahy může být aplikováno na organické materiály, aniž by způsobilo poškození jejich povrchu. Plazmatická jehla byla také použita pro deaktivaci bakterie *E. coli* za atmosférických tlaků [21].

2.2.2 Povrchové opracování a aktivace plastických materiálů

Při opracovávání povrchů pevných látek se opět využívá aktivních částic produkovaných plazmatem k modifikaci vlastností těchto povrchů. Dochází k chemické reakci s povrchem, přidání nebo odvedení elektrického náboje na povrchu, očištění od nasorbovaných látek, nebo změně fyzikálních či chemických vlastností povrchové vrstvy materiálu [22]. Opracovávání povrchů plazmatem může být využito v širokém rozsahu aplikací jako jsou změny povrchových energií, čištění povrchů, upravování soudržnosti a přilnavosti k povrchu. Použití technologií s účastí plazmatu má spoustu ekonomických i technických výhod diskutovaných například v [23].

Plazmatu se využívá při zvyšování nebo snižování povrchových energií. *Volná povrchová energie* je práce vykonaná proti *povrchovému napětí* při odtržení jednotkové oblasti kapaliny od povrchu materiálu. Tato veličina je spojena se schopností vody smáčet povrch. Jednotkou povrchové volné energie je $\text{J}\cdot\text{m}^{-2}$. Pravděpodobně nejdůležitější charakteristikou spojenou s povrchovou energií je *smáčivost*. Smáčivost je schopnost adsorbovat kapalinu na pevný povrch, nebo vytvořit kapalnou obal kolem vláken vláknitého materiálu. Když je volná povrchová energie materiálu nižší, je materiál relativně nesmáčivý a voda bude na jeho povrchu tvořit spíše jednotlivé kapky než souvislou vrstvu. Mnoho průmyslových plastických hmot jako polyethylen (PE), polypropylen (PP), polytetrafluorethylen (PTFE) mají nízkou povrchovou energii a tak při povrchových úpravách, například při natírání, barvení a laky nedostatečně lnou k jejich povrchu.

Ooji a kol. [24] modifikoval polyethylen a polypropylen za použití plazmatu. V jiné práci *Barni a kol.* [25] modifikoval smáčivost polyethylentereftalátu (PET) užitím *radiofrekvenčního SF₆ plazmatu* za sníženého tlaku. Nedávno bylo objeveno několik metod aktivace povrchů za atmosférického tlaku. *Choi a kol.* [26] užívali He a CF₄ výboje v atmosférickém tlaku pro opracování polypropylenu. *Janča a kol.* [27] použil dielektrický *bariérový výboj* k aktivaci polyesteru (PES) pro výrobu pneumatik. Zejména bariérový výboj v dusíku buzený vysokými frekvencemi značně upravuje adhezi vláken polyesteru ke gumě. *Masuda a kol.* [28] v roce 1988 představil první z tzv. *povrchových výbojů*. Původní konfigurace nebyla příliš vhodná pro průmyslové účely pro příliš krátkou životnost elektrod, ale toto omezení vyřešil *Černak a kol.* [29] v novém typu povrchového výboje – *Coplanar Diffuse Surface*

Discharge (CDS). Tento výboj použil pro několik aplikací např. pro zvyšování smáčivosti nespřádaného polypropylenu.

2.2.3 Depozice tenkých vrstev pomocí plazmatu

Depoziční technologie se často užívají k nanášení elektricky vodivých nebo izolačních vrstev při výrobě mikroelektronických obvodů, při výrobě opticky aktivních vrstev, ochranných vrstev, zvukových nosičů a množství dalších aplikací a technologických procesů. Tloušťka nanášených vrstev bývá obvykle v rozmezí řádově desítek nanometrů až několik desítek mikronů.

Zařízení zvaná magnetrony se primárně používají k depozici tenkých vrstev pomocí technologie označované jako *physical vapour deposition (PVD)*. Princip magnetronu popsali ve svých pracích v roce 1978 *Waits* [30] a *Thorton* [31] v planární nebo ve válcové konfiguraci. Depozice tenkých vrstev pomocí magnetronu se v současné době hojně používá v průmyslu pro svoji jednoduchost a nenáročnost. Dalšími výhodami této technologie jsou ekonomická efektivita a snadné nastavení fyzikálních podmínek. Technologie depozice vrstev pomocí plazmatu se stále prudce vyvíjí, protože průmysl vyžaduje vrstvy s předem stanovenými fyzikálními a funkčními vlastnostmi. Perspektivy těchto technologií popsali ve své práci *Musil a Vlček* [32].

Ionty, které vniknou elektronovou ionizací elektrické pole ještě urychlí směrem k terči, který je vyrobený z deponovaného materiálu a který představuje zápornou elektrodu. Jestliže je okolní tlak dostatečně nízký, pak střední volná dráha vyražených atomů po bombardování terče je srovnatelná nebo větší než vzdálenost mezi terčem a substrátem. Vyražené atomy substrátu pak mohou dopadat na deponovaný substrát.

Efektivita depozice je charakterizována veličinou zvanou *depoziční rychlost*. Depoziční rychlost snadno určíme jako závislost tloušťky deponované vrstvy na čase (přírůstek tloušťky za jednotku času).

Další metodou depozice tenkých vrstev je technologie *PECD (Physical Enhanced Chemical Deposition)*. Při těchto procesech je do výboje dodáván deponovaný materiál ve formě aktivních částic, např. ve formě par. Tyto aktivní částice pak mohou ještě chemicky reagovat s částicemi obsaženými ve výboji a následně pak vytvářet vrstvy s unikátními vlastnostmi [32].

3 Mikrovlnné zdroje technologického plazmatu

V této kapitole budou popsány základní fyzikální principy mikrovlnného zdroje plazmatu pracujícího s *povrchovou vlnou* šířící se na rozhraní plazmatického sloupce a dielektrického okolí. Tohoto principu využívá surfatron na jehož popis bude obzvláště brán zřetel.

Během posledních několika desetiletí se užití mikrovlnných (MW) a radiofrekvenčních (RF) výbojů, nadále společně zmiňované jako *vysokofrekvenční (HF)* výboje, velmi rozšířilo. Jedním z důvodů je obrovský pokrok v dostupnosti RF a mikrovlnných zdrojů a snížení jejich ceny. Často jsou nyní výboje provozovány v mikrovlnných provedeních, protože jsou hlavně levnější, snadněji použitelné, více efektivní a spolehlivější jako zdroje pro fyzikální studie a technické aplikace.

Po desetiletí byly HF výboje udržovány buď mezi dvěma kovovými elektrodami (uvnitř nebo mimo výbojovou komoru) nebo pomocí cívky v rezonanční dutině. Teprve nedávno byla navržena nová cesta produkce HF plazmatu, která vyřešila některé nedostatky. Tato nová řešení předpokládají užití elektromagnetických vln k udržení výboje. Fakt, že povrchová vlna se může šířit podél rozhraní sloupce plazmatu a okolní dielektrické trubice byl znám od 60. let.

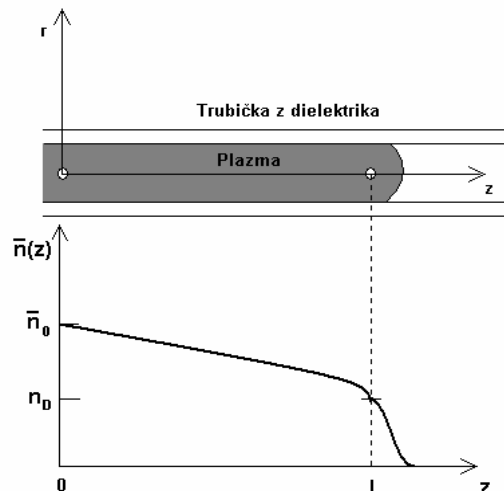
Výboje *udržované povrchovými vlnami* řadíme do hlavní kategorie výbojů *udržovaných postupnou vlnou (Travelling wave discharges – TWDs)*. A to hlavně kvůli jejich specifickým mechanismům přenosu energie z elektromagnetického pole na plazma [33]. Tyto výboje vykazují rysy, které je staví stranou od konvenčních výbojů podporovaných HF obvody.

Moisan vyvinul v roce 1975 surfatron, což byl první jednoduchý, kompaktní a efektivní zdroj povrchových vln pro vytvoření dlouhých sloupců plazmatu s mikrovlnnou frekvencí. Vlastnosti tohoto povrchovou vlnou udržovaného sloupce plazmatu byly pak zkoumány *Zakrzewskim*, který poprvé změřil jeho rozptyl a *atenuační charakteristiky*.

3.1 Výboje udržované povrchovou vlnou

Výboje udržované povrchovou vlnou (*surface-wave discharges - SWD*) jsou známé již od začátku sedmdesátých let a řadíme je do velké skupiny vysokofrekvenčních výbojů (*high frequency - HF*) [34]. Charakteristické pro tyto výboje je, že energie dodávaná do *aktivní zóny* plazmatu přichází z *výkonového toku* elektromagnetických vln, které se šíří podél plazmatického sloupce. To je základní rozdíl oproti situaci, ve které povrchová vlna, která se šíří podél plazmatického sloupce, tvoří nějaký jiný úkaz, jako je například pozitivní sloupec stejnosměrného výboje. V případě výbojů udržovaných povrchovou vlnou výboj a vlna neustále vzájemně ovlivňují a nemohou být řízeny nezávisle.

Uvažujme HF výboj ve válcové dielektrické trubici udržovaný elektromagnetickým polem vln šířících se podél něho. Délka aktivní zóny výboje, tzn. místo, kde se HF výkon přenáší do plazmatu, je mnohonásobně větší než je průměr výboje. Vlna je propagována podél výboje $z = 0$ a šíří se ve směru z . (obr. 3.1). Tok výkonu vlny se snižuje s rostoucím z , jak je axiálně vynakládán na udržení výboje. Sloupec plazmatu končí ve vzdálenosti $z = l$, tam kde výkon povrchové vlny klesá pod úroveň potřebnou k držení výboje. Protože výkon je absorbován v závislosti na délce plazmatického sloupce, mění se podél axiálního rozměru trubice nejen výkon ale i další parametry plazmatu, které na výkonu závisí, např. axiální závislost *průměrné elektronové hustoty* viz obr. 3.1.



Obr. 3.1:

Axiální závislost elektronové hustoty ve sloupci plazmatu. V pozici $z = l$, kde elektronová hustota náhle klesá, je konec plazmatu.

K určení podmínek existence pro výboj udržovaný postupnou vlnou (TWD), začneme analyzovat jeho výkonovou rovnováhu. Pro jednoduchost předpokládejme první přiblížení a to, že neexistuje výměna výkonu mezi následnými základními délkovými elementy podél sloupce plazmatu. A výkonová rovnováha může tak být uvážena odděleně pro každý element.

Množství výkonu vstupujícího do plazmatu (tedy výkonu odvedeného z hlavního výkonového toku $P(z)$), z povrchové vlny šířící se podél výboje přes vzdálenost z , $z+dz$ může být vyjádřena *atenuačním (útlumovým) koeficientem* vlny v závislosti na axiální poloze [33]

$$\alpha(z) = -\frac{1}{2} \frac{1}{P(z)} \frac{dP(z)}{dz}. \quad (3.1)$$

Při studiu výbojů udržovaných povrchovou vlnou je nejdůležitějším parametrem atenuační charakteristika $\alpha(\bar{n})$. Kde \bar{n} označuje průměrnou elektronovou hustotu v určitém místě napříč sloupcem plazmatu a α je atenuační koeficient. Analytické přiblížení atenuační charakteristiky za nízkých tlaků vyjařuje rovnice [35]

$$\alpha(\bar{n}) = \frac{B(\omega, a) \nu_{ef}}{\bar{n} - n_D}, \quad (3.2)$$

kde n_D je elektronová hustota corespondující s vlnovou rezonancí, $B(\omega, a)$ musí být určeno z atenuační charakteristiky (ω je vlnová *úhlová frekvence* a a je poloměr sloupce plazmatu). *Efektivní elektronová srážková frekvence* ν_{ef} závisí na povaze plynu a na vnějších vlastnostech, které ovlivňují jeho tlak.

Výkon připadající na jednotku délky výboje vedoucí z hlavního výkonového toku $P(z)$ v úseku $z, z + dz$ je pak vyjádřen rovnicí [33]

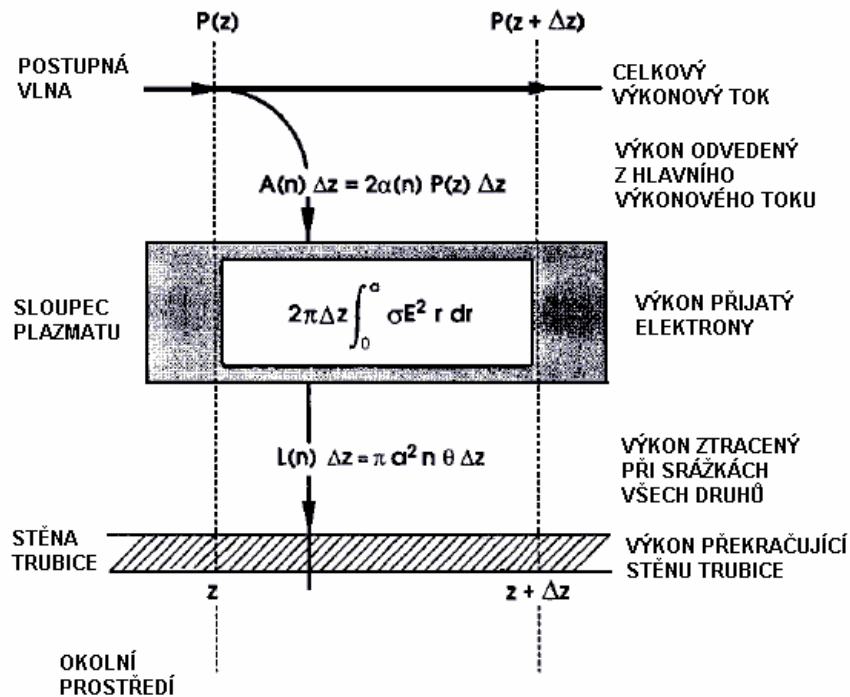
$$A(z) = -\frac{dP(z)}{dz} = 2\alpha(z)P(z). \quad (3.3)$$

U výbojů udržovaných povrchovou vlnou předpokládáme, že výkon získaný z vlny mezi rovinami z a $z + \Delta z$ je transformován do plazmatu v odpovídajícím elementu $z, z + \Delta z$ sloupce (obr. 3.2).

Výkon ztracený v plazmatu může být vyjádřen ve formě *Joulova tepla*. Za daných podmínek jej vyjadřuje rovnice

$$2\alpha(n)P(z)\Delta z = 2\pi \int_0^a \sigma(n)E^2(r)rdr\Delta z, \quad ^1 \quad (3.4)$$

kde n je elektronová hustota, a je vnitřní poloměr trubice, $\sigma(n)$ označuje elektrickou vodivost plazmatu v závislosti na elektronové hustotě, $E(r)$ je průměrná intenzita elektrického pole vlny v závislosti na radiální poloze r .



Obr. 3.2:

Výkon přicházející do elementu sloupce plazmatu udržovaného postupnou povrchovou vlnou.

Za pevně daných podmínek a přiblížení z rovnice (3.2) atenuační koeficient závisí jen na elektronové hustotě průměrované skrze průměr trubice \bar{n} . Tato hustota se však mění podél sloupce plazmatu s axiální souřadnicí z .

Musíme se zmínit o $\alpha(\bar{n})$ jako o atenuační charakteristice vlny. Když frekvence pole překročí několik MHz, prakticky všechna energie absorbovaná plazmatem je

¹ předpokládáme, že intenzita el. pole se nemění v úhlu φ , a že σ je skalár

zachycena elektrony [33]. Výkon ztracený na jednotku délky výboje skrze elektronové srážky je vyjádřen

$$L(\bar{n}) \Delta z = \pi a^2 \bar{n} \theta \Delta z, \quad (3.5)$$

kde θ je výkon odvedený jedním elektronem. Tento výkon je odveden do okolí ve formě optického záření, interakce s okolní dielektrickou trubicí a podobně.

Je-li *elektronová energetická distribuční funkce (EEDF)* nezávislá na elektronové hustotě a neexistuje-li další stupeň excitace nebo ionizace částic v plazmatu, výkon odvedený jedním elektronem θ je nezávislý na elektronové hustotě. Důsledkem je, že výkon odvedený jedním elektronem θ a tedy i intenzita elektrického pole ve vzdálenosti $z - E(z)$ jsou konstantní podél celé délky plazmatického sloupce, kromě konce.

Za daných podmínek výkonová rovnováha ve výbojích udržovaných postupnou vlnou (TWD) vede k rovnosti

$$A(\bar{n}) = L(\bar{n}) \quad (3.6)$$

tzn.

$$2\alpha(\bar{n})P(z) = \pi a^2 \bar{n} \theta. \quad (3.7)$$

Tato podmínka musí být splněna v každé poloze podél výboje. Poznamenejme, že ve výbojích za daných podmínek je θ nutný výkon k udržení elektron-ion páru v plazmatu.

V následujícím bude odvozena podélná distribuce elektronové hustoty a vlnového výkonu. Předpokládejme, že atenuační člen $\alpha(\bar{n})$ je znám

$$\frac{1}{\bar{n}(z)} \cdot \frac{d\bar{n}(z)}{dz} = -2\alpha(\bar{n}) \left(1 - \frac{\bar{n}(z)}{\alpha(\bar{n})} \frac{d\alpha(\bar{n})}{d\bar{n}} \right). \quad (3.8)$$

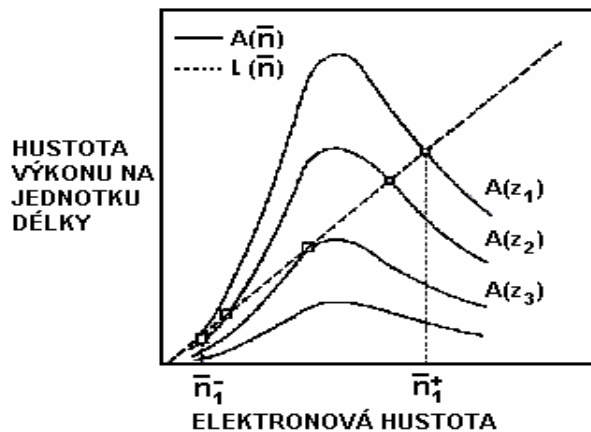
Tato rovnice určuje axiální vývoj elektronové hustoty podél sloupce plazmatu.

Podmínka výkonové rovnováhy (rovnice 3.6) je nezbytná, nikoli však dostačující k existenci výboje [33]. Výkonové ztráty způsobené elektrony musí být vyrovnány dodaným výkonem do plazmatu z elektromagnetického pole.

Další nutnou podmínkou je, že uvedená výkonová rovnice (rovnice 3.6) musí být stabilní. Tento problém bývá obvykle spojen s faktem, že pro dané hodnoty $P(z)$ a θ rovnice (3.5) může mít pro \bar{n} více než jedno řešení. Některá z těchto řešení mohou být v dané axiální pozici z nestabilní.

K vykreslení tohoto problému stability je třeba uvážit specifickou funkční závislost $\alpha(\bar{n})$. Obr. 3.3 ukazuje obě výkonové hustoty A a L v závislosti na elektronové hustotě \bar{n} . Pro dané výbojové podmínky je křivka výkonové ztráty L aproximována přímkou. Křivky označené písmenem A vyjadřují absorbovaný výkon elementů ležících v různých vzdálenostech od zdroje mikrovln. Různé křivky absorbovaného výkonu $A(\bar{n}) = 2\alpha(\bar{n}) P(z)$ ukazují, že rozdíl je pouze v násobícím faktoru $P(z)$ což představuje výkon ve vzdálenosti z od zdroje mikrovln.

Nyní budeme diskutovat, co se stane ve vzdálenosti $z = z_1$, kde je výkonový tok $P(z_1)$. Možné hodnoty elektronových hustot v tomto místě jsou dány průnikem křivek $A(z)$ a $L(\bar{n})$. V tomto příkladě jsou obdrženy hodnoty hustoty, ale pouze průniky označené otevřeným kolečkem jsou stabilní.



Obr. 3.3:

Stabilní a nestabilní lokální rovnováha výkonu v nízkosrážkovém plazmatu udržovaného postupnou povrchovou vlnou. $A(z_k)$ označuje výkon na jednotku délky výboje, který přichází z hlavního toku výkonu do plazmatu ve vzdálenosti z_k a který je závislý na elektronové hustotě \bar{n} v daném místě. Funkce $L(\bar{n})$ udává výkon ztracený elektrony při srážkách. Za z_3 už výboj neexistuje, protože tok výkonu $P(z)$ klesl na příliš nízkou hodnotu.

Výboj je stabilní jen v případě kdy, náhodné kolísání elektronové hustoty vede k znovuuštění původní elektronové hustoty. Uvážíme příklad výboje, ve kterém se

objeví náhodný pokles elektronové hustoty Δn . To způsobí, že se hodnoty A a L změní, což vede k poruše stávající rovnováhy výkonu. Tato rovnováha je znovu ustavena jedině pod podmínkou, že pokles z počáteční elektronové hustoty n_1 na $n_1 - \Delta n$ odpovídá absorbovanému výkonu $A(n_1 - \Delta n, z_1)$, který překračuje výkonové ztráty při kolizích elektronů $L(n_1 - \Delta n)$. Tento proces vede k tvorbě nových elektronů.

Obrácený proces nastává v případě, že dojde ke zvýšení elektronové hustoty. Proto tedy za daných podmínek platí

$$\frac{dA(\bar{n})}{d(\bar{n})} < \frac{dL(\bar{n})}{d(\bar{n})}. \quad (3.9)$$

Tento požadavek je na obr. 3.3 vyznačen kolečkem. Na druhou stranu by se dalo ověřit, že náhodný pokles hustoty, počínající v bodech označených čtverečkem, vede k pohasnutí výboje. Tento fenomén trvá až do okamžiku, kdy náhodný přírůstek elektronové hustoty (ve stejném místě) nevyústí v trvalý růst při kterém dojde k dosažení bodu označeného kolečkem (ten odpovídá stabilní rovnováze výkonu). Obr. 3.3 ukazuje, že jestliže $P(z)$ poklesne, hodnota stabilní hustoty \bar{n} také klesne. V případě že $P(z)$ klesne pod určitou minimální hodnotu je pohasnutí definitivní. Tyto podmínky byly formulovány již dříve *Tailletem* (1969) a *Leprincem* (1971) pro rezonančně indukovaná plazmata [33].

Z toho vyplývá, že vlnová atenuační charakteristika $\alpha(\bar{n})$ nejen definuje podélné rozdělení parametrů plazmatu ve výbojích udržovaných postupnou povrchovou vlnou, ale zároveň definuje zda výboj za daných podmínek může existovat.

3.2 Azimutálně symetrické povrchové vlny podél sloupce plazmatu

3.2.1 Módy povrchových vln

Ohraničené plazma může vést elektromagnetické povrchové vlny. Tyto vlny jsou vedené podél ohraničeného povrchu, kde je koncentrován jejich energetický tok. Plazma je zpravidla generováno ve válcové dielektrické trubici, která bývá někdy

umístěna v souosém kovovém pouzdře. Módy šíření povrchových vln podél osy symetrie jsou charakterizovány faktorem $\exp(jm\varphi)$ ovlivňujícím intenzitu složek pole. Zde m je celé číslo, j je imaginární jednotka ($j = \sqrt{-1}$), φ je směrový (azimutální) úhel. Nejnižší mód v pořadí je pro $m = 0$, pro který je pole nezávislé na úhlu φ . Tento mód je nejběžněji používán a proto se tedy na něj omezíme.

3.2.2 Fázová a atenuační charakteristika povrchové vlny ($m = 0$)

Hlavním parametrem který popisuje šíření vln je atenuační charakteristika $\alpha(\bar{n})$ vlny. Tuto funkce může být obdržena experimentálně (viz práce *Zakrewski* 1977 [36], *Glaude* 1980 [37] a *Moisan* 1982 [38]) nebo může být spočítána různými metodami (*Glaude* 1980 [37], *Zhelyazkov* 1986 [39], *Granier* 1987 [40]). Výpočty $\alpha(\bar{n})$ a $\beta(\bar{n})$ jsou platné pro jakoukoliv hodnotu poměru srážkové frekvence ω k vlnové frekvenci ω_0 . β je fázový koeficient či vlnové číslo povrchové vlny. Je předpokládáno, že radiální distribuce elektronové hustoty se odráží pouze na β a na hodnotě elektronové hustoty průměrované skrze radiální profil sloupce plazmatu \bar{n} . Tím je i zároveň ovlivněn parametr α . Teorie ukazuje, že tento předpoklad je plně oprávněný za podmínky $\beta a < 1$, přičemž a je vnitřní průměr výbojové trubice. Toto chování bylo experimentálně ověřeno.

Axiální složku intenzity elektrického pole pro $m = 0$ vlnového módu ve válcových souřadnicích s relativní permitivitou ϵ_k je možné popsat [33]

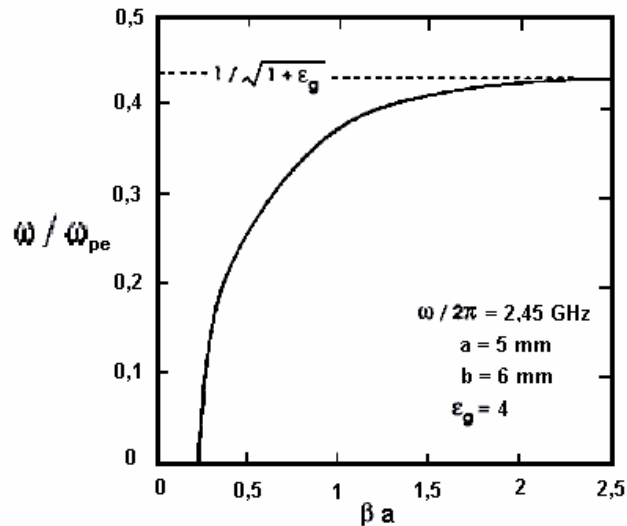
$$E_{zk} = A_k J_0 \left[\left(\beta_0^2 \epsilon_k - h^2 \right)^{1/2} r \right] + B_k H_0^{(1)} \left[\left(\beta_0^2 \epsilon_k - h^2 \right)^{1/2} r \right], \quad (3.10)$$

kde J_0 H_0 jsou nulté souřadnice *Besselovy* a *Hankelovy funkce prvního řádu*, A_k a B_k představují konstanty podmínek spojitosti, $\beta_0 = 2\pi/\lambda_0$, kde λ_0 je vlnová délka ve volném prostoru, komplexní podélné vlnové číslo je vyjádřeno ve tvaru $h = \beta + ja$.

Poznamenejme, že složky pole jsou komplexními funkcemi komplexních argumentů. Znaménko kořenů je vybráno tak, aby imaginární část argumentů byla kladná. Toto omezení je důležité k získání nulové hodnoty pole z H_0 když $r \rightarrow \infty$. Dodatečné podmínky pro konstanty A_k a B_k jsou způsobeny faktem, že intenzita elektrického pole musí nabývat pro $r = 0$ konečné hodnoty a musí se blížit nule pro r jdoucí do nekonečna. V případě, že je trubice s plazmatem obklopena vzduchem

těmto případům odpovídá $B_k = 0$ v plazmatu a $A_k = 0$ mimo něj a naopak. Zbytkové složky pole E_{rk} a $H_{\phi k}$ jsou přímo úměrné E_{zk} obvyklými vztahy elektromagnetických polí.

Požadavek spojitosti pro složky pole E_{zk} a $H_{\phi k}$ zajišťuje, že soubor lineárních rovnic má netriviální řešení, jen v případě kdy jejich charakteristický determinant D je nulový. Podmínka $D(\omega/\omega_{pe}, \nu_{eff}, a; \alpha + j\beta) = 0$ pro konstantní úhlovou frekvenci ω , kde ν_{eff} je efektivní srážková frekvence pro přenos hybnosti, a je poloměr plazmatu, ω_{pe} je plazmová frekvence uvozuje dva vztahy. První ω/ω_{pe} vs. β zvaný *charakteristická fáze* (užíváme tento termín v případě konstantní ω) a druhý ω/ω_{pe} proti a zvaný *atenuační (zeslabovací) charakteristika*.

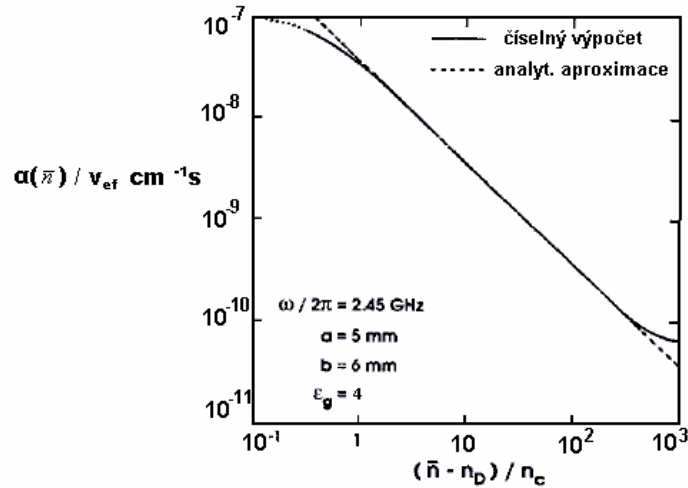


Obr. 3.4:

Vypočítaná fázová charakteristika pro $m = 0$. β je vlnové číslo podél délky z , a je poloměr plazmatu, b je vnější poloměr výbojové trubice ω a ω_{pe} jsou frekvence povrchové vlny a plazmová frekvence elektronů, ϵ_g je relativní permitivita skleněné výbojové trubice.

Dále bychom měli poukázat na funkční vztahy $\alpha(\bar{n})$ atenuační charakteristiky a $\beta(\bar{n})$ fázové charakteristiky vlny navzájem. Obr. 3.4 ukazuje příklad vypočtené fázové charakteristiky pro symetrickou povrchovou vlnu. V plynu o nízkém tlaku tzn. v podmínkách kdy $\nu_{eff}^2 \ll \omega^2$. Tvar fázové charakteristiky je prakticky nezávislý na hodnotě ν_{eff} . Obr. 3.5 ukazuje atenuační charakteristiku vlny za stejných podmínek jako obr. 3.4. Uspokojivou analytickou aproximací pro $\alpha(\bar{n})$ je rovnice (3.2).

Poznamenejme, že rovnice (3.2) předpokládá, že $\bar{n} > n_D$ kde n_D určuje konec sloupce plazmatu. Tento analytický výraz zřetelně zobrazuje vliv výbojových podmínek a parametrů plazmatu na atenuační koeficient. Zároveň ukazuje, že $\alpha(\bar{n})$ roste s poklesem elektronové hustoty.



Obr. 3.5:

Spočítaná atenuační charakteristika pro povrchovou vlnu v módu $m = 0$ a její analytická aproximace podle rovnice 3.2 s $B(\omega, a)$ [33]. Atenuační koeficient $\alpha(\bar{n})$ je funkcí průměrné elektronové hustoty. v_{eff} je efektivní srážková frekvence, n_c kritická elektronová hustota (plynoucí z podmínky $\omega = \omega_{pe}$) a n_D elektronová hustota při rezonanci.

3.2.3 Charakteristická impedance plazmatu ($m = 0$)

Dalším parametrem propagace povrchových vln je charakteristická *impedance* R_w *sloupce plazmatu*. Tato impedance je nástrojem pro popis transferu energie z vlnového generátoru do excitované vlny. Charakteristická impedance R_w může být definována jako rovnice

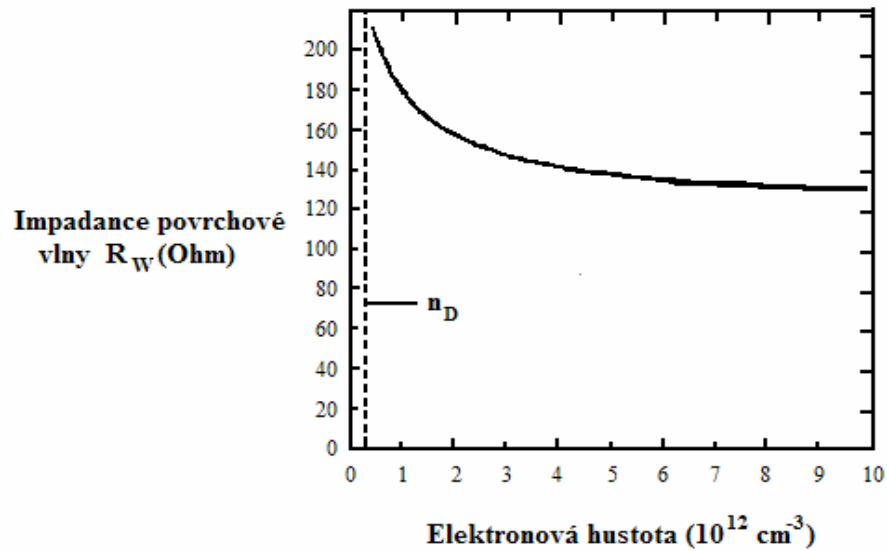
$$R_w = \frac{U^2}{2P}, \quad (3.11)$$

a rovnice

$$U = \int_0^{\infty} E_r(r) dr, \quad (3.12)$$

kde $E_r(r)$ je radiální složka intenzity elektrického pole vlny a P je *úplný tok výkonu* vlny v bodě z . V případě mírně zeslabené vlny může být charakteristická impedance

brána jako reálná impedance. Vybrali jsme definice (3.11) a (3.12), protože udávají hodnotu R_w , která může být použita v ekvivalentním obvodovém znázornění vlnového generátoru k popisu výkonu unášeného vlnou.



Obr. 3.6:

Spočítaná charakteristická impedance R_w sloupce plazmatu jako funkce elektronové hustoty. Frekvence vlny je 2450 MHz a vlna je v módu $m = 0$.

Obr. 3.6 ukazuje typický příklad závislosti impedance R_w na středované elektronové hustotě \bar{n} . Poznamenejme, že hodnoty elektronové hustoty několikrát překračují hodnoty *resonančních hustot* n_D a tedy impedance plazmatu je téměř nezávislá na \bar{n} . Tato stabilita impedance při možné změně podmínek výboje je důležitá pro mnoho aplikací, například v analytické chemii. Znamená, že impedance po přizpůsobení zdroje plazmatu vysokofrekvenčnímu generátoru zůstává neovlivněná [33].

3.3 Výkonová ztráta na jeden elektron

Průměrná energie ztracená elektronem při srážkách všech druhů je přibližně daná rovnicí

$$\theta \cong (m_e / M) \langle v_e \varepsilon \rangle + \sum_j \langle v_j \rangle eV_j + \langle v_i \rangle eV_i, \quad (4.10)$$

kde M je atomová nebo molekulární hmotnost, v_e je srážková frekvence elektronů s neutrály při níž dochází k přenosu hybnosti, v_j je srážková frekvence pro excitaci atomů nebo molekul na energetickou hladinu j při kolizi s elektronem a $\varepsilon = m_e v^2 / 2$ je kinetická energie elektronu. Kvanta eV_i a eV_j jsou prahové energetické hodnoty pro ionizaci a excitaci po srážce s elektronem. Předpokladem však je, že θ je nezávislá na elektronové hustotě [33].

4 Surfatron

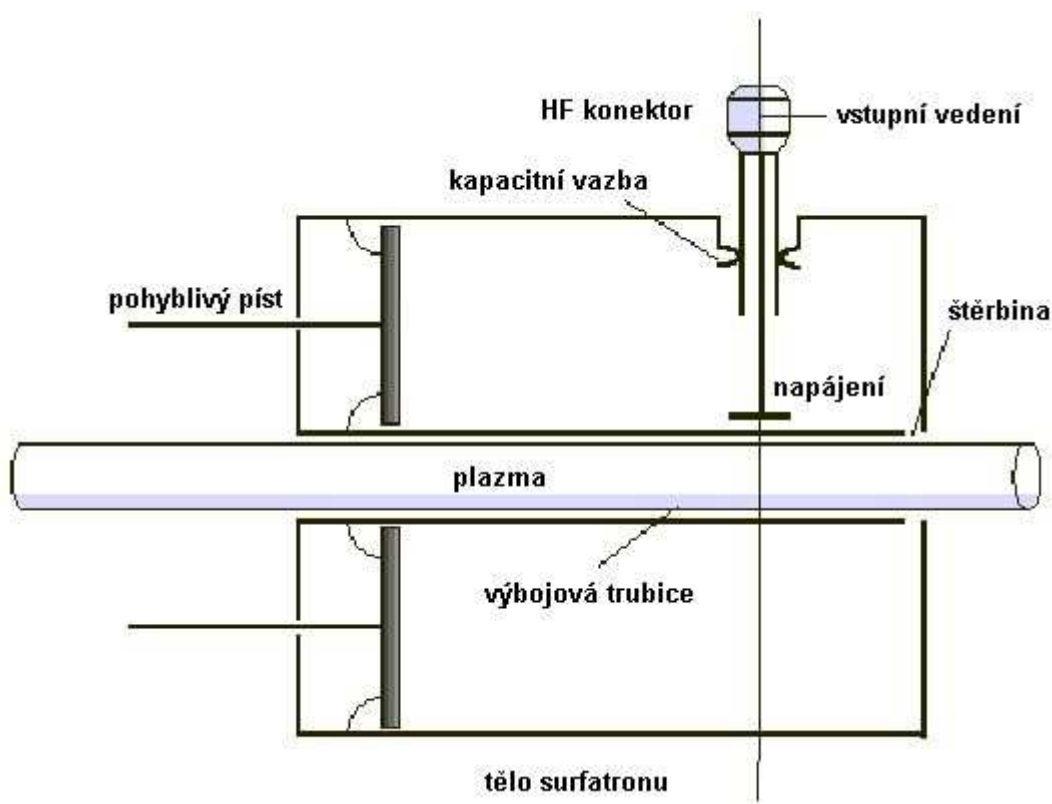
Surfatron se skládá ze dvou kovových souose umístěných válcových plášťů vytvářejících dutinu. Na jednom konci je tělo surfatronu zakončeno *pohyblivým pístem*, který umožňuje ladění surfatronu, na druhé straně je umístěna úzká *štěrbina*, kterou se šíří dodaný mikrovlnný výkon do výboje. Tato struktura surfatronu a štěrbinu má požadovanou symetrii a tvar, takže elektrické pole vystupující z otvoru štěrbinu může vybudit azimutálně symetrickou povrchovou vlnu.



Obr. 4.1:
Surfatron

Generovaná povrchová vlna se šíří spolu s plazmatickým výbojem v *dielektrické trubici*, která je vložena do vnitřní dutiny surfatronu viz obr. 4.2. Nejvhodnější materiál pro výrobu této trubice je křemen, protože je odolný proti vysokým teplotám

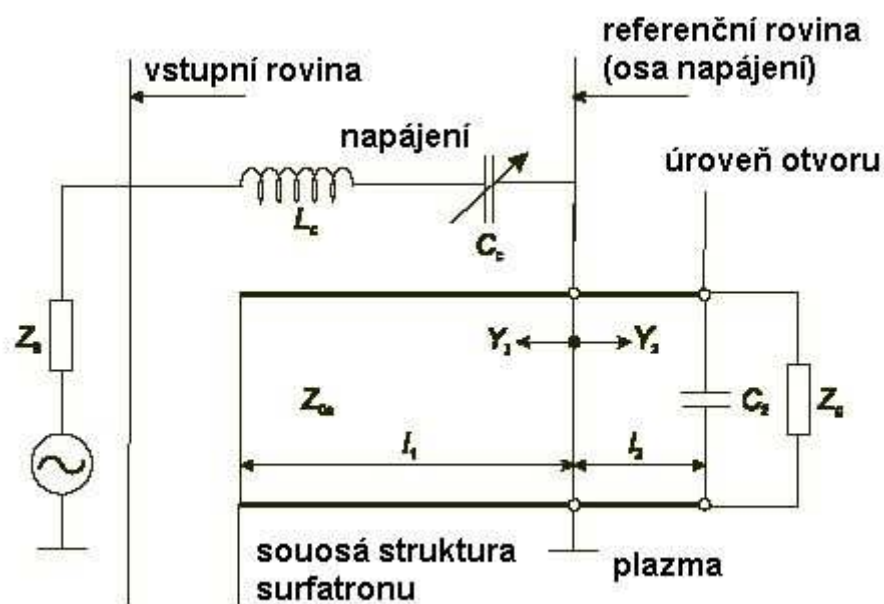
a má nízký koeficient dielektrických ztrát. Mikrovlnný výkon je do surfatronu přiváděn pomocí *koaxiálního kabelu*, který je radiálně zavedený do struktury surfatronu skrze *kapacitní vazbu*. Tato kapacitní vazba je představována dotykovým palcem s nímž je možné pohybovat v radiálním směru uvnitř těla surfatronu. Kapacitní vazba ovlivňuje vstupní impedanci, přesněji její imaginární část. Reálnou část impedance ovlivňuje změna struktury (v obr. 4.3 vyznačeno jako délka l_1) pomocí pohyblivého pístu. Těmito prvky je možné vyladit surfatron tak, že všechny výkon je transformován do plazmatu tzn. odražený výkon je nulový [41]. Surfatron byl poprvé představen *Moisanem a kol.* [42].



Obr. 4.2:
Schematický řez surfatronem

Člen impedančního přizpůsobení optimalizuje transfer výkonu do plazmatu. Celková efektivita zdroje povrchových vln může být kvantitativně vyjádřena výrazem $\eta = P_A/P_I$, kde P_A je výkon absorbovaný v plazmatu a P_I je vlastní výkonový tok dodaný mikrovlnným generátorem na vstupu do surfatronu. Štěrbina, která je

nejčastěji užívána k propagaci plazmatického sloupce (v tomto případě azimutálně symetrickou vlnou s modem $m = 0$) je představována několikamilimetrovou vzdáleností mezi cylindrickým tělesem surfatronu a na ní kolmou podstavou. Výkon o MW frekvenci je dodáván ze zdroje tak, že velmi silné elektrické pole v oblasti štěrbin vybudí povrchovou vlnu. Pokud zdroj pracuje správně, většina výkonu, který vychází z otvoru, je odvedena dvěma opačně orientovanými povrchovými vlnami. Tento výkon se postupně spotřebovává k propagaci plazmatického výboje [41]. Propagací rozumíme dodávání energie z povrchové vlny, která slouží k udržení plazmatického výboje.



Obr. 4.3

Elektrické zapojení surfatronu. Dvě silné čáry označují ekvivalentní přenosové úrovně pro charakteristickou impedanci Z_{os} , pro délku l_1 a l_2 vzhledem k úrovni napájení [43]. Zátěž Z_g představuje plazma.

Teorie a charakteristiky surfatronu, který je schopen udržovat dlouhé sloupce plazmatu, představil *Moisan a kol.* [43]. Ve schématu obvodu je napájení reprezentováno kapacitancí C_c zapojenou v sérii s induktancí L_c (obr. 4.3). Charakteristická impedance surfatronu je označena Z_{os} . Admittance z pohledu ze strany 1, levé strany vzhledem k referenční rovině kolmé na těleso surfatronu ve

vzdálenosti l_1 (obr. 4.3), a charakteristická impedance Z_{OS} mohou být vyjádřeny výrazem

$$Y_1 = (jZ_{OS} \tan 2\pi l_1/\lambda)^{-1}, \quad (4.1)$$

kde λ je vlnová délka mikrovln ve vakuu. Admitance Y_2 z pohledu strany 2 (pravé strany vzhledem k referenční rovině kolmé na těleso surfatronu ve vzdálenosti l_1) představuje vstupní admitanci ve vzdálenosti l'_2 . Charakteristická impedance je zakončená kapacitancí C_2 v paralelním zapojení se Z_g , kde Z_g představuje impedanci plazmatu v oblasti štěrby surfatronu. Vzdálenost l'_2 je pravděpodobně kratší než skutečná vzdálenost l_2 na obr. 4.3 mezi dotykovým palcem a tělem surfatronu právě kvůli existenci kapacitance C_2 . Admitanci Y_2 můžeme vyjádřit rovnicí:

$$Y_2 = \frac{1}{R_g} \cdot \frac{(\omega R_g C_g)^2}{1 + (\omega R_g C_g)^2} + j\omega C_2 \left(1 + \frac{C_g}{C_2} \cdot \frac{1}{1 + (\omega R_g C_g)^2} \right), \quad (4.2)$$

R_g a C_g se užívají pro popis úplné impedance v blízkosti štěrby. Přesný smysl a definice zmíněných konstant jsou uvedeny v [43]. V citovaném zdroji lze najít vstupní impedanci Z_{in} přizpůsobenou charakteristické impedanci Z_0 napájecího vedení

$$\frac{Z_{in}}{Z_0} = \frac{R_{in}}{Z_0} + j\frac{X_{in}}{Z_0} = \frac{g_2}{g_2^2 + (b_2 - z/t_1)^2} + j \left(\frac{\omega L_c}{Z_0} - \frac{1}{\omega C_c Z_0} - \frac{b_2 - z/t_1}{g_2^2 + (b_2 - z/t_1)^2} \right), \quad (4.3)$$

kde:

$$g_2 = Z_0 G_g, \quad b_2 = Z_0 (\omega C_2 + B_g), \quad z = Z_0/Z_{OS}, \quad t_1 = \tan 2\pi l_1/\lambda. \quad (4.4)$$

Zde G_g označuje konduktanci a B_g susceptibilitu štěrby surfatronu. Proto může být admitance otvoru popsána výrazem $G_g + jB_g \equiv Z_g^{-1}$ [48]. $Y_1 Z_0 = -j(z/t_1)$ a $Y_2 Z_0 = g_2 + jb_2$ jsou přizpůsobené admitance pro oba směry od referenční roviny ve vzdálenosti l_1 , která představuje osu napájení, viz obr. 4.3. Admitance Y_1 je ideální veličina pro popis bezeztrátové struktury. Impedance plazmatu Z_g závisí na dvou faktorech. Prvním je kapacitní efekt způsobený přítomností plazmatu v. Druhý faktor představuje šíření povrchové vlny v obou směrech podél plazmatického sloupce.

Impedance plazmatu je funkcí dalších veličin jako např. použitém plynu, průtoku plynu, mikrovlnného výkonu a mnoha dalších parametrů [44].

Velikosti dodávaného P_{in} a odraženého P_r výkonu na vstupu surfatronu popisuje vztah

$$\frac{P_r}{P_{in}} = \left| \frac{Z_{in} - Z_0}{Z_{in} + Z_0} \right|^2 \quad (4.5)$$

Pro dané R_{in}/Z_0 je odražený výkon minimální, když imaginární část $X_{in} = 0$. Splnění této podmínky zajistíme připojením napájení o charakteristické délce, čímž je splněno že C_C a L_C budou dost velké. Podmínce $X_{in} = 0$ vyhovuje jediné nastavení laditelné kapacitní složky napájení. Tzv. *ladící charakteristiky* byly studovány a publikovány v [41, 43]. Horní hranice použitelných frekvencí závisí na technickém provedení surfatronu a štěrbině pro výstup elektrického pole. Další limitující faktor představuje poloměr dielektrické trubice s plazmatem a to tak, že zvětšování poloměru trubice snižuje horní mez frekvence. Při napájení s pracovní frekvencí vyšší než odpovídá konstrukci surfatronu se dodaný výkon odráží, a to tím více, čím je frekvence vyšší. Maximální vstupní výkon je limitován především kvalitou vedení a konektoru napájení. Experimentálně bylo zjištěno, že maximální výkon pro surfatron pracující s frekvencí 2.45 GHz je přibližně 500 W v kontinuálním režimu [45].

V posledních letech byly SWD podrobeny mnoha teoretickým i experimentálním studiím. *Ferreira* aplikoval v práci [46] *selfkonsistentní teorii* na první experimentálně získané výsledky publikované v [43]. Uvedená selfkonsistentní teorie předpovídá absolutní hodnoty a radiální profil elektronové hustoty $n_e(r)$, elektronovou teplotu $T_e(r)$, intenzitu elektrického pole E_r a další parametry. Tyto hodnoty jsou v souladu s pozdější prací *Nowakowské a kol.* [47]. Tyto parametry jsou závislé na výkonu dodaném do výboje a na tlaku. Absolutní hodnoty elektronové hustoty a srážkové frekvence v závislosti na dodaném výkonu byly určeny na základě měření odrazového koeficientu *Musilem a Vyskočilem* [48, 49]. Elektronová hustota, gradient dn/dz , axiální distribuce elektronové hustoty $n_e(z)$ jsou lineárně závislé na vzdálenosti od místa ionizace [50, 51]. Chování $n_e(z)$ popsal *Ferreira* [52].

Elektronovou energetickou distribuční funkci (EEDF) v argonovém výboji za nízkého tlaku s užitím druhé derivace Langmuirových sondových měření zkoumali

Kortshagen a kol. [53, 54] a *Grosse a kol.* [55]. Tělo EEDF je podobné Maxwellovu rozdělení, ale počet vysokoenergetických elektronů je nižší. Tento fakt byl určen teoreticky a poté experimentálně potvrzen. Vyšší stupeň ionizace má za následek vzrůst počtu srážek typu elektron-elektron, takže se odchylka od Maxwellova rozdělení zmenší. Pro určení EEDF bylo použito *selfkonsistentního* kinetického modelu dusíkového výboje [56].

Plazmatické výboje udržované povrchovou vlnou mají nízkou úroveň fluktuace tzn. jsou stabilní a v případě pohasnutí snadno obnovitelné. Z těchto důvodů je do budoucna pravděpodobné jejich využití pro technologické aplikace. Zejména argonový výboj byl podroben detailnímu zkoumání. Pro technologické účely je často využíváno směsí plynů. Další studie, jak teoretické tak experimentální, se týkaly výbojů He [57, 58, 59], O₂/N₂ [60], N₂/H₂ [61], N₂ [62, 63] a jiných. Přehled výbojů udržovaných povrchovou vlnou pro technologické aplikace vytvořil *Moisan a kol.* [64]. V *Musilově* práci byla mikrovlnná plazmata podrobena zkoumání z hlediska využití pro depozici tenkých vrstev [65, 66].

5 Diagnostické metody

Diagnostika plazmatu hraje důležitou roli ve všech experimentech a stala se nedílnou součástí technologických procesů, kterých se plazma účastní. Podrobné znalosti vlastností a parametrů plazmatu slouží buď pro studium elementárních procesů, které probíhají při styku plazmatu s okolním prostředím (tzv. *stěnové interakce*), nebo pro nalezení optimálních podmínek pro plazma-technologické aplikace. Komplexní přehled vlastností plazmatu obvykle podá až kombinace různých diagnostických metod [67]. Tato kapitola se zabývá diagnostickou metodou, které byly využito v rámci této práce – *Langmuirovou sondovou diagnostikou* (*jednosondovou* nebo *dvousondovou* technikou).

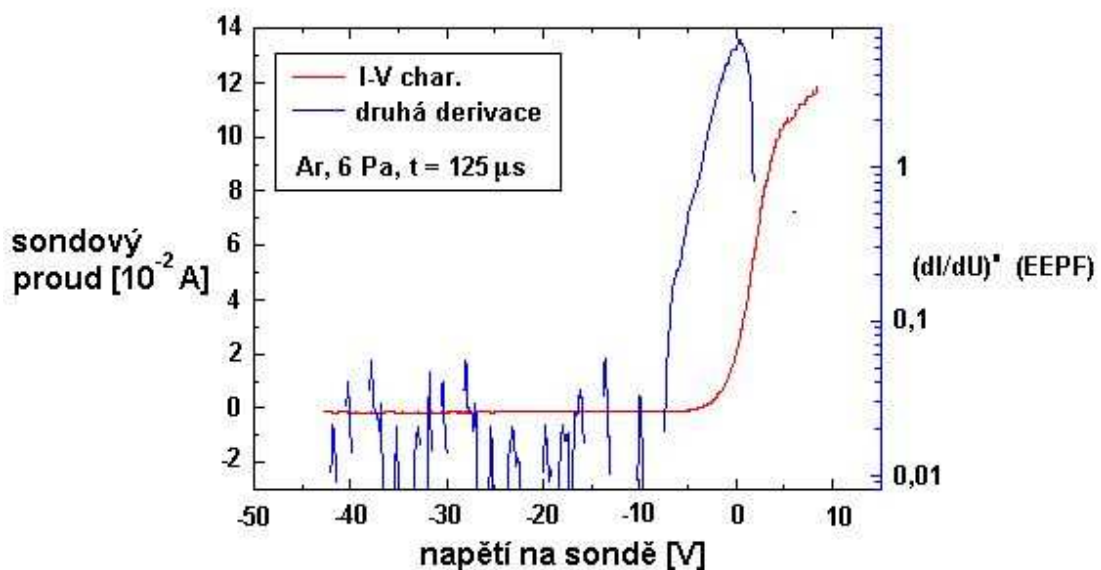
5.1 Langmuirova sondová diagnostika

Sondová diagnostika nízkoteplotního plazmatu, vyvinutá *Langmuirem* a *Mott-Smithem* ve dvacátých letech minulého století [68], patří mezi nejstarší a zároveň nejvíce užívané diagnostické metody. Langmuirova sondová diagnostika je založená na základě měření voltampérové charakteristiky (tzv. *sondové charakteristiky*) elektrického obvodu, který se skládá ze dvou elektrod vložených do studovaného plazmatu. V případě jednosondové charakteristiky se velikosti povrchů obou sond liší o několik řádů. V případě dvousondové charakteristiky jsou povrchy obou sond přibližně stejně velké, ale velmi malé v porovnání s rozměry nádoby s plazmatem. Obě metody včetně rozsáhlé teorie popsali ve svých pracích např. *Pfau* a *Tichý* [69].

5.2 Pracovní režim Langmuirovy jednosondové charakteristiky

Typická voltampérová charakteristika měřená válcovou sondou vloženou do nízkoteplotního plazmatu, které se skládá z neutrální, elektronů a kladně nabitých iontů, je zobrazena na obr. 5.1. V oblasti akcelerace elektronů, kde je na sondu

přivedeno velké kladné napětí, má elektronový proud největší podíl z celkového elektrického proudu protékajícího sondou. Kladné ionty jsou odpuzovány a kolem sondy se ustaví vrstva záporného náboje (v angl. lit. *sheath*). Jestliže je sonda stíněna takovou vrstvou, její potenciál se sníží. Rychlé elektrony projdou vrstvou, ale jsou zpomaleny. Pomalé nízkooenergetické elektrony na sondu vůbec nedopadnou. Naopak kladné ionty jsou urychlovány směrem k sondě. Potenciál sondy V_p , při kterém se elektronový proud a proud způsobený kladnými ionty navzájem kompenzují a celkový proud protékající sondou se tedy rovná nule, se nazývá *plovoucí potenciál* V_{fl} . Proud způsobený tokem čistě kladných iontů protéká sondou pouze při velkém záporném napětí – sonda pracuje v oblasti *iontové akcelerace*.



Obr. 5.1:

Jednoduchá volt-amperová charakteristika a její druhá derivace v semilogaritmickém měřítku v surfatronovém výboji.

Pracovní režim sondy o poloměru r_p určuje několik parametrů. *Knudsenovo číslo* pro ionty a elektrony $K_{i,e} = \lambda_{i,e}/r_p$ (kde $\lambda_{i,e}$ je střední volná dráha pro kladné ionty a elektrony) a *Debyeovo číslo*

$$D_\lambda = \frac{r_p}{\lambda_D}, \quad (5.1)$$

kde

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{(q_0^2 n_e)}} \quad (5.2)$$

je *Debyeova délka*, k Boltzmanova konstanta, T_e je teplota elektronů, q_0 elementární náboj a n_e elektronová hustota.

Dalším důležitým parametrem, který ovlivňuje tok nabitých částic na povrch sondy, je anizotermicita $\tau = T_e/T_i$ vyjadřující poměr teploty elektronů a kladných iontů. Podle teorie jednoduché válcové sondy odpovídá rozložení teplot částic v okolí sondy Maxwellovu rozdělení. V izotropním plazmatu předpokládáme $r \gg 1$, tedy $T_e \gg T_i$.

Síla vrstvy elektrického náboje na povrchu sondy je v našich podmínkách (tlak snížen na desítky pascalů) řádově několik jednotek Debyeovy délky. Průměrný počet srážek nabitých částic v této vrstvě je úměrný střední volné dráze a lze jej popsat vztahem

$$X_{i,e} = (D_\lambda K_{i,e})^{-1}. \quad (5.3)$$

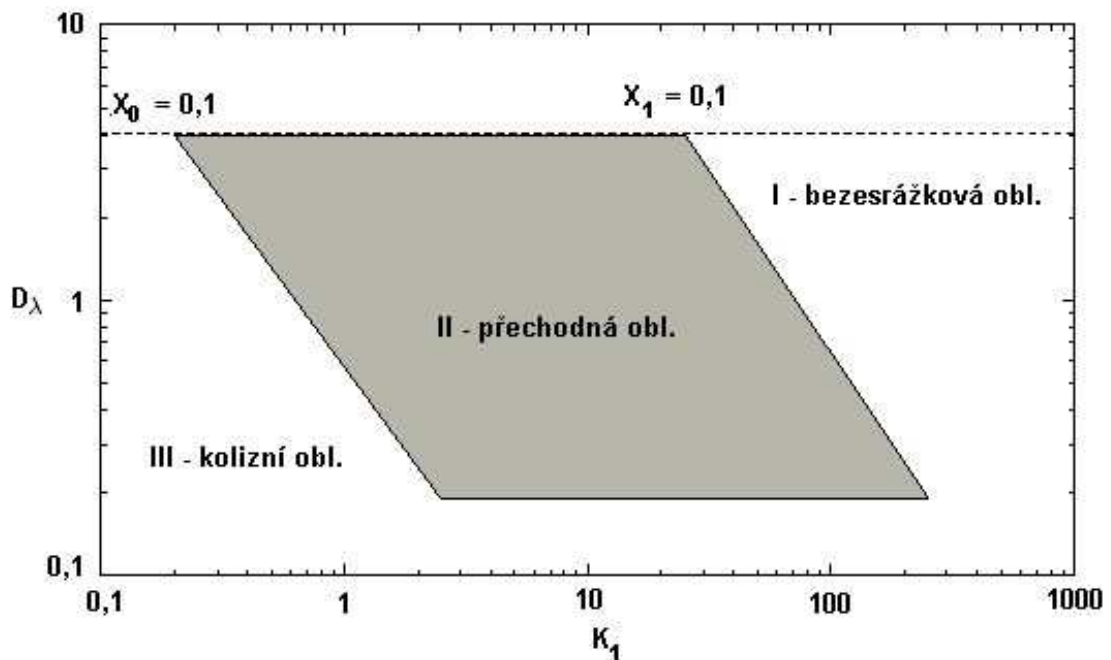
Protože síla vrstvy náboje na sondě závisí na potenciálu V_p , výraz $(D_\lambda K_{i,e})^{-1}$ je tedy funkcí potenciálu vložené elektrody - sondy. Počet srážek elektronů s kladnými ionty pro daný sondový potenciál můžeme znázornit graficky jako závislost D_λ na K_i . Graf pro $D_\lambda \leq 3$ a $\eta = 15$ (kde $\eta = eV_p/kT_e$ je tzv. *normalizovaný bezrozměrný sondový potenciál*) ukazuje obr. 5.2. Oblast $D_\lambda \leq 3$ popisuje v teorii *OML (Orbit Motion Limited) Laframboise* [70].

Je vidět, že pracovní oblast sondy je rozdělená dvěma parametry ($X_i = 0,1$ a $X_e = 0,1$) do tří zón podle počtu srážek nabitých částic. Parametry $X_{i,e} = 0,1$ říkají, že dojde ke srážce pouze u 10 % nabitých částic v oblasti vrstvy prostorového náboje na elektrodě. První zóna (I - bezsrážková) je v oblasti $X_{i,e} \leq 0,1$ - zde je počet srážek elektron-ion zanedbatelný. Iontový i elektronový proud popisuje bezsrážkový model, poprvé užitý *Langmuirem* a *Mott-Smithem* [3, 68]. Později vznikla tzv. *ABR* teorie (*Allen, Boyd, Reynolds*) začleněním *Bohmova kriteriá* do bezsrážkového modelu [71]. Dalším rozšířením *Bernsteina* a *Rabinowitze* o monoenergetickou distribuci iontů vznikla *OML* teorie [72]. Podobných výsledků dosáhl *Laframboise*, který ale předpokládal Maxwellovo rozdělení pro elektrony i ionty [73].

Druhá zóna (II - přechodová) je v oblasti $X_i \geq 0,1$ a $X_e \leq 0,1$. Elektronový proud můžeme popsat bezsrážkovým modelem, ale proud kladných iontů musíme popisovat srážkovým modelem, protože ve vrstvě prostorového náboje sondy dochází ke srážkám kladných iontů s neutrálními částicemi. Srážkový model je pouze rozšíření bezsrážkového modelu o korekci na srážky kladných iontů a neutrální.

Nejčastěji užívaný tzv. *ABR-Chenův model* [74] zahrnuje klasický Langmuirův OML model s aproximací pohybu iontů.

V poslední zóně (III - srážkové), kde $X_{i,e} \geq 0,1$, musíme brát v potaz srážky nejen kladných iontů ale rovněž i elektronů. Srážkovou teorii vypracovali *Chou, Talbot, Willis* [75], *Jakubowski* [76] a později *Zakrzewski a Kopiczinski* [77]. *Klagge a Tichý* v [78] publikovali srážkovou teorii založenou na bezsrážkové ABR-Chenově teorii s Talbotovou korekcí. Teorie *Zakrzewského a Kopiczinského* kombinovaná s *Talbotovou a Chouovou* teorií je publikována v [79].



Obr. 5.2:
Diagram pracovních oblastí sondy.

S využitím popsaných teorií je možné z jednosondových měření (z naměřené jednosondové charakteristiky) určit základní parametry plazmatu. Především se jedná o určení potenciálu plazmatu, elektronové teploty, elektronové energie, hustoty elektronů a energetického rozdělení. Metody určování jednotlivých parametrů jsou podrobně popsány v [69].

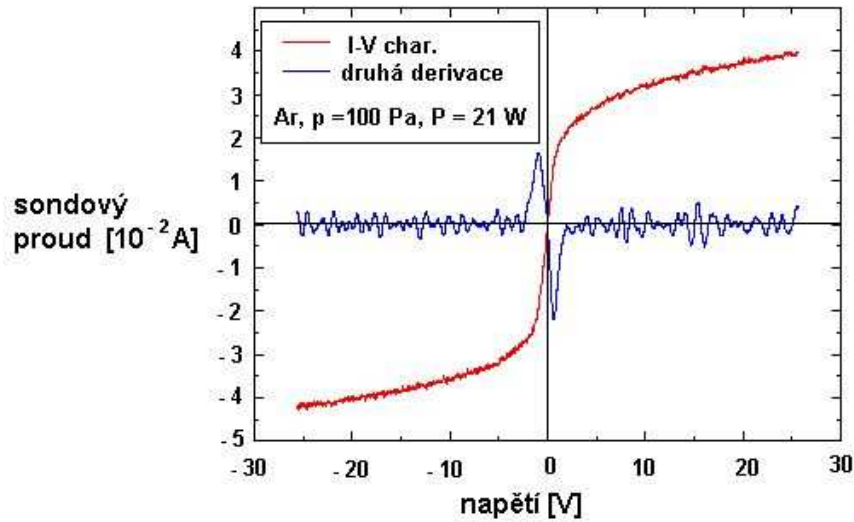
5.3 Dvojsondová diagnostika

Dvojsondová metoda je další používaná diagnostika. Její hlavní výhodou je, že může být používána pro diagnostiku výbojů, u kterých není přesně definována zemnicí elektroda, např. při diagnostice bezelektrodového výboje, a rovněž může být použita k diagnostice výboje generovaného za vyšších tlaků. Dvojsondová metoda, původně navržená *Johnsonem a Malterem* [80], je založena na měření voltampérové charakteristiky pomocí dvou identických elektrod ($A_{p1} \approx A_{p2}$), které jsou vloženy do plazmatu a připojené na napětí; $A_{p1,2}$ – označuje plochu elektrod. Sondy bývají obvykle umístěny blízko sebe, abychom mohli předpokládat, že plazma obklopující sondy má stejné parametry.

Napětí $U_d = U_1 - U_2$ je připojeno na sondy 1 a 2, avšak celý systém je plovoucí. Protože jsou rychlosti elektronů mnohem vyšší než rychlosti kladných iontů, obě elektrody musí být záporné vzhledem k okolnímu potenciálu. Tato podmínka je porušena v případě, kdy jedna z elektrod je větší než druhá, případně umístěná do jiného plazmatického prostředí. Průběh voltampérové charakteristiky je symetrický, jestliže $A_{p1} = A_{p2}$. Druhá derivace voltampérové charakteristiky slouží k určení inflexního bodu charakteristiky. To umožňuje stanovit kvalitu naměřených dat (*offset*, reprodukovatelnost měření atd.); jedná se pouze o pomocnou funkci, která nemá další vliv na vyhodnocovaná data.

Při $U_d = 0$ jsou obě sondy na plovoucím potenciálu a celkový proud $I_d = 0$. Jakmile je U_d kladné, pak U_1 je vzhledem k okolnímu potenciálu méně záporné než U_2 . Potom teče více elektronů k sondě 1 a méně k sondě 2, tzn. $i_{e1} > i_{e2}$. Tím je určen směr proudu I_d . Pro velké napětí U_d bude sonda 2 více záporná, $i_{e1} \gg i_{e2}$. Souhlasným směrem bude protékat také proud způsobený pohybem kladných iontů. Sonda 1 bude stále záporná, ale poměrně blízko plovoucího potenciálu (V_{p1}), takže shromáždí dostatečný elektronový proud k vykompenzování iontového proudu na sondě 2, $i_{e1} \approx i_{e2} \approx I_d$. Potom tedy může mít sondová charakteristika tvar iontového proudu na sondě 2. Při záporném napětí U_d tečou výše popsané proudy obráceně.

Dvojsondovou voltampérovou charakteristiku výboje, který je generovaný surfatronem, znázorňuje obr. 5.3. Tento kvalitativní popis odhaluje fakt, že celkový proud vtékající do systému nemůže být větší než proud kladných iontů. Proto je měřený proud dvojsondou o několik řádů menší než při jednosondové technice.



Obr. 5.3:
Dvojsondová charakteristika.

Výše uvedená fakta popisuje následující rovnice:

$$i_{e1} + i_{i1} = - (i_{e2} + i_{i2}) = I_d, \quad (5.4)$$

kde $i_{e1} = i_{e1}(U_1)$, $i_{i1} = i_{i1}(U_1)$ a $i_{e2} = i_{e2}(U_2)$, $i_{i2} = i_{i2}(U_2)$. V případě Maxwellovy EEDF je možné použít následující výraz pro oba elektronové proudy i_{e1} , i_{e2} .

$$i_{e1,2} = i_e (U_{1,2} = 0) \exp \left(\frac{q_0 U_{1,2}}{kT_e} \right). \quad (5.5)$$

Proud, který prochází dvojsondou je dán vztahy:

$$I_d(U_d) = i_{i1}(U_1) + i_{e1}(0) \exp\left(\frac{q_0 U_1}{kT_e}\right), \quad (5.6)$$

$$-I_d(U_d) = i_{i2}(U_2) + i_{e2}(0) \exp\left(\frac{q_0 U_2}{kT_e}\right). \quad (5.7)$$

Pro elektronovou teplotu T_e je pak možné psát výraz [69]

$$\frac{kT_e}{q_0} = \left[2 \left(\frac{dI_d}{dU_d} \right)_H - \frac{1}{2} \left(\frac{di_{i1}}{dU_d} + \frac{di_{i2}}{dU_d} \right)_H \right]^{-1} \cdot \frac{2(i_{i1})_H (i_{i2})_H}{(i_{i1})_H + (i_{i2})_H}, \quad (5.8)$$

kde $i_{i1,2}$ označují extrapolované závislosti iontového proudu v $U_d = 0$.

Druhá metoda určení elektronové teploty je založena na odhadu tzv. Γ -funkce, $\Gamma = I_{e1}/I_{e2}$. Elektronová teplota je určena sklonem závislosti $\ln(\Gamma)$ v závislosti na U_d

$$\ln(\Gamma) = -\frac{q_0 U_d}{kT_e} + \ln\left(\frac{A_1}{A_2}\right). \quad (5.9)$$

Tato metoda je podrobně popsána v [67, 69].

6 Experimentální výsledky a diskuse diagnostiky plazmatu generovaného surfatronem

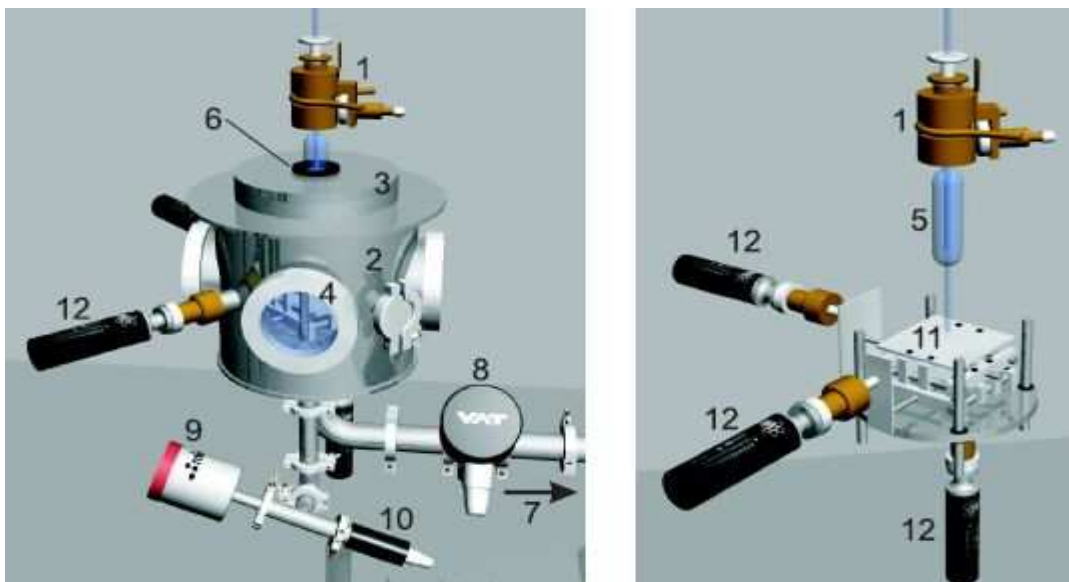
Plazma generované surfatronem bylo testováno v široké škále experimentálních podmínek a podrobena detailní diagnostice. Tato kapitola sestává ze dvou částí. První částí je popis surfatronu jako zdroje plazmatu a jeho experimentální uspořádání společně s Langmuirovými sondami. Jako druhou část uvádí výsledky a diskusi diagnostik výboje surfatronu s ohledem na jejich možné pozdější technologické využití – sondová měření (jednosondová a dvousondová měření v pulzním nebo kontinuálním režimu).

6.1 Experimentální uspořádání surfatronu

Experimentální uspořádání aparatury generující mikrovlnný výboj za pomoci surfatronu je znázorněno na obr. 6.1. Komerční surfatron (Sairem) (1) a *mikrovlnný generátor* (Sairem GEP03KE/D) byl použit pro generování plazmatu. Generátor pracuje v rozsahu výkonů 0 – 300 W a je možné jej použít v *kontinuálním* i *pulzním* režimu. Při provozu v pulzním režimu je ještě nezbytný vnější *generátor obdélníkových pulzů*, v našem případě *Agilent 33120A*. Absolutní hodnotu amplitudy pulsů řídí přiváděný výkon z generátoru, $1V \approx 30 W$.

Experimentální uspořádání zahrnuje *vakuovou komoru* (2), která je vyrobena z nerezové oceli. Horní příruba nádoby (3) je vyrobena z plastu proto, aby se mohly povrchové vlny šířit dovnitř komory. Čtyři *okna* (4) rozmístěná po obvodu nádoby slouží k pozorování výboje nebo slouží jako porty pro vkládání a vyjímání vzorků z komory. Na surfatron a celou horní partii aparatury bývá nasazováno *stínění* ve tvaru válce, vyrobené z měděného plechu s otvory (cca 1 mm) po celé ploše. Toto slouží k ochraně obsluhy před mikrovlnným zářením.

Do dutiny surfatronu je vložena *trubička z křemenného skla* (5) o vnějším průměru 8 mm a vnitřním průměru 6 mm. Konec křemenné trubičky vstupuje až dovnitř komory. Průchod kolem křemenné trubičky utěšňují vitonové *o-kroužky* (6). Trubice byla navržena jako dva sousedé válce. Vnitřní trubička je delší a vnější je na ní asi v polovině natavena. Do prostoru mezi trubicemi je jedním otvorem veden stlačený vzduch a druhým otvorem volně odchází do okolí. Tímto způsobem je trubice chlazena a okolní plast chráněn před přehřátím. *Pracovní plyn* protéká vnitřní trubicí. Mikrovlnný výkon vycházející z rezonanční dutiny surfatronu způsobuje ionizaci proudícího pracovního plynu. Plazma vytvořené tímto způsobem je unášeno dolů trubicí společně s povrchovou vlnou. Otevřeným koncem trubice plazma proudí do komory. Délka plazmatického sloupce v trubici (tzn. vzdálenost od štěrbinu surfatronu až k ústí trubice) bývá asi 180 mm.

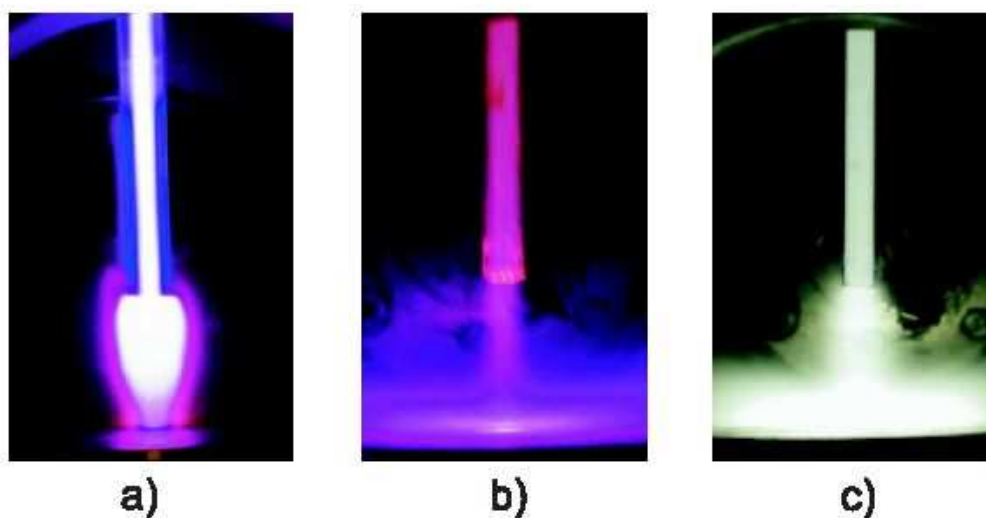


Obr 6.1

Aparatura a zařízení uvnitř recipientu.

Plazma, které vystupuje z trubice, má specifický tvar v závislosti na experimentálních podmínkách (zejména výkon, tlak v nádobě a poměr plynů), obr. 6.2. Tzv. "plazmatický oblak" tvoří většinou čistě argonový výboj za sníženého tlaku. Výboje ve formě „mlhy“, pozorovatelné hlavně v reaktivních směsích argonu s kyslíkem a dusíkem, jsou pravděpodobně způsobeny dlouho žijícími metastabilními částicemi kyslíku a dusíku.

Protékající množství pracovních plynů regulují „mass flow – jednotky“ s rozsahem 10, 1000 a 10 000 sccm. Těmi lze přesně nastavit požadovaný poměr plynů ve směsi. Jako pracovní plyny byl používán technický argon, dusík a kyslík se stupněm čistoty 4.6. Tyto plyny jsou skladovány ve standardních kovových lahvích opatřených redukčními ventily. Celkový průtok pracovních plynů bývá obvykle konstantní a to 600 sccm.



Obr. 6.2:

Typické tvary surfatronem produkovaných plazmat při různých podmínkách: **a)** Ar, $p = 1$ kPa, $P = 20$ W, **b)** Ar/N₂, $p = 4$ kPa, $P = 100$ W, **c)** Ar/O₂, $p = 4$ kPa, $P = 150$ W. Vnější rozměr trubice je 8 mm.

Prostor komory je vyčerpán velkou *rotační olejovou vývěvou Lavat RW 100/1* (7) až na tlak řádově 1 Pa. Krokovým motorem řízený motýlový *VAT ventil* (8) je umístěn mezi nádobu a vývěvu. Ventil ovlivňuje rychlost čerpání, tudíž umožňuje nastavit požadovaný tlak v nádobě nezávisle na množství proudícího pracovního plynu. Tento VAT ventil řídí elektronická řídicí *jednotka PM-3*. Tlak v nádobě snímá *MKS Baratron 626A* (9) řízený *MKS jednotkou*. Baratron je kalibrován od 0 Pa do 1 atm. Přesnějšího měření nízkých tlaků (0,1 – 100 Pa) dosahuje *Piraniho měrka* (10), řízená jednotkou *LAVAT VPRI*. Je tu i možnost propojit zpětnovazebně *MKS jednotku* a *VAT ventil*, čímž je možné automaticky udržovat požadovaný tlak.

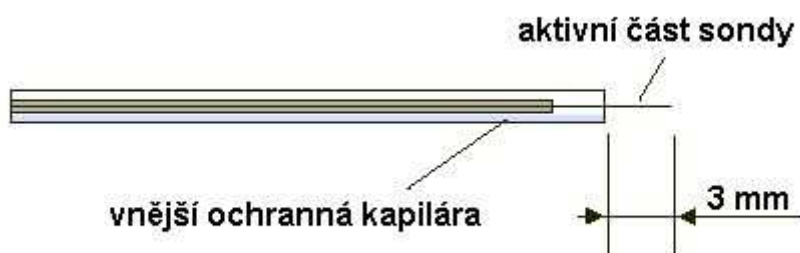
Uvnitř nádoby je vložený *stoleček* (11) pohyblivý ve třech směrech x , y , z . Pohyb je ve směrech x , y realizovaný lineárními *průchodkami Huntington L21* (12), které jsou vybaveny krokovými motory. Krokové motory jsou napájené z externího zdroje

a řízené počítačem, který musí být vybaven programem *LabView*. S využitím tohoto programu řízeného stolku mohou být i větší vzorky opracovány homogenně. Ve vertikálním směru z je ke zvedání stolku využito *průchodky Huntington 20* s ručním ovládáním. Tímto posuvem je možné nastavit vzdálenost mezi tryskou a stolečkem. Právě na tento stoleček jsou pokládány vzorky při jejich opracovávání a může být využito pohyblivosti stolku nezávisle ve všech třech dimenzích.

Jednosondové stejně jako dvousondové diagnostické technice je věnována následující kapitola. Ke konstrukci sondy bylo použito wolframového drátu o průměru $75\ \mu\text{m}$ a délce $5\ \text{mm}$. Výboj tvořený surfatronem je principiálně bezelektrodový. Proto musíme při jednosondových měřeních zapojit *referenční elektrodu*. Pomocná referenční elektroda je vyrobena z nerezové oceli. Nerezový plech je ohnutý do válcového tvaru tak, že se konce vzájemně nedotýkají, je mezi nimi tedy asi $1\ \text{mm}$ mezera. Pro sondová měření v radiálním směru je právě využito uspořádání, při kterém vsuneme wolframovou sondu do otvoru v sondě referenční.

6.2 Získávání sondových dat

Sondová data mohou být odebírána vzorkovacím, počítačem řízeným, měřicím systémem [81] v kontinuálním nebo časově rozlišeném režimu. Sondový obvod je plně plovoucí, tzn. izolovaný od řídicí části systému. Získaná data jsou zprůměrována a uložena do standardního textového souboru. Pro statistická zpracování sondových dat se používá program *Start* [2] nebo programová procedura napsaná v programu *Matlab* [82].



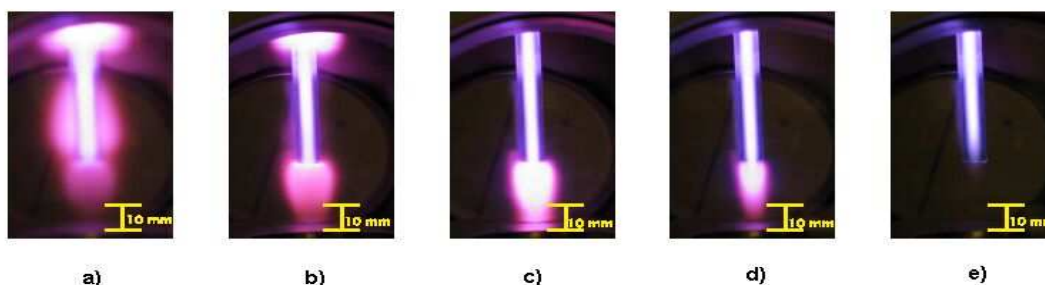
Obr. 6.3

Detail provedení sondy - chrání sondu před případným zkratováním způsobeným depozicí vodivých materiálů.

V průběhu měření v reaktivních plazmatech s příměsí kyslíku a dusíku by se povrch sondy mohl pokrýt tenkou vrstvou nevodivých materiálů. Tato vrstva by mohla ovlivnit měřená data a tak vnést chyby do určování parametrů plazmatu. Pro minimalizování tohoto efektu, je povrch sondy čištěn bombardováním pozitivními ionty mezi jednotlivými sondovými měřeními, přičemž je usazený materiál odprášen. Proud, který protéká sondou při čištění, bývají řádově 10^{-4} A. Sonda je vedena v dvojité skleněné kapiláře, přičemž vnější kapilára je delší než vnitřní, jak ukazuje obr. 6.3. Tímto uspořádáním se předchází zkratování kovovým pokryvem sondy.

6.3 Diagnostika plazmatického výboje surfatronu

Plazma produkované surfatronem bylo v rámci diplomové práce diagnostikováno pomocí sondových měření. Tato diagnostika byla provedena s ohledem na budoucí předpokládané aplikace v oblasti bio-technologických aplikací. Za těmito účely se často užívá výbojů generovaných z čistých plynů s malou reaktivních příměsí. Z těchto důvodů byly diagnostikovány především směsi Ar/O₂ nebo Ar/N₂ s poměrem 590/10 (scm). Výsledky získané v čistém Ar plazmatu jsou diskutovány a srovnány s výsledky v reaktivních směsích.



Obr. 6.4:

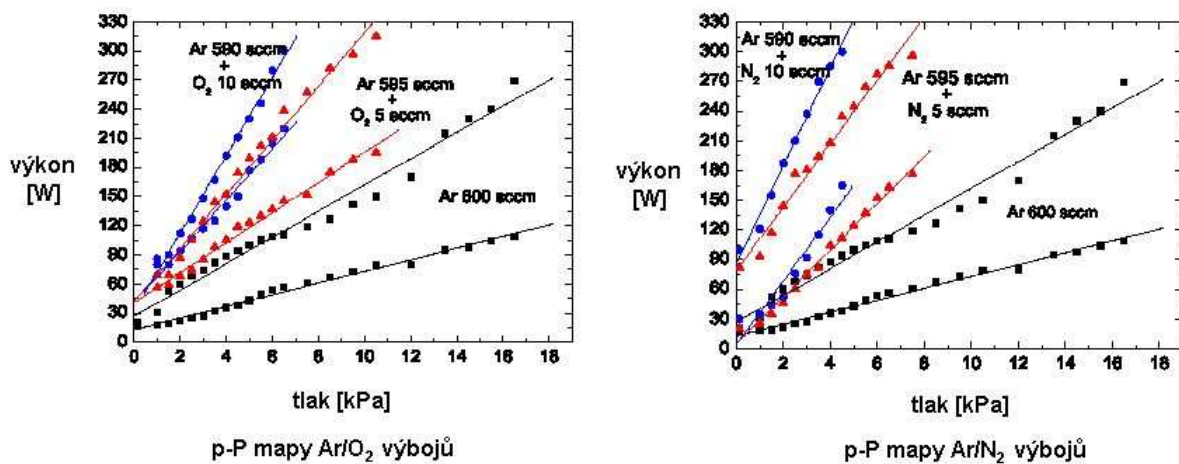
Výboje generované v Ar za stejného výkonu $P = 21$ W, ale při různých tlacích: a) $p = 110$ Pa, b) $p = 500$ Pa, c) $p = 800$ Pa, d) $p = 1100$ Pa, e) $p = 1500$ Pa.

Na začátku byly studovány podmínky za nichž je generované plazma dostatečně stabilní jak pro diagnostiku tak pro technologické účely. Plazma, které je vyfukované ven z trubice je hlavně ovlivňováno dvěma parametry – tlakem v pracovní komoře a dodaným mikrovlnným výkonem. Zpravidla pro nižší tlaky, stačí k udržení plazmatu

na konci trysky nižší mikrovlnný výkon a naopak. Za nízkých tlaků a vyšších výkonů, plazma generované uvnitř trysky neabsorbuje celý výkon z mikrovlnného generátoru. To způsobí vznik stojaté vlny, která se rozšíří z trubice až do vakuované komory. Pak se začne plazma tvořit mimo trysku v místech, kde má stojatá vlna svá maxima, obr. 6.4 a).

Se zvyšováním tlaku v komoře se absorbuje podstatně více výkonu a část stojaté vlny, která přesahuje trysku, vymizí. Jestliže budeme dále zvyšovat tlak, přicházející výkon nebude dostačující k vytvoření oblaku plazmatu a výboj bude hořet pouze v té části trubice, kam se rozšíří stojatá vlna, obr. 6.4e.

Stabilní pracovní podmínky pro výboj jsou tedy určeny zejména tlakem v komoře a přivedeným mikrovlnným výkonem. Rozsah stabilních podmínek je zobrazen jako plocha mezi dvěma zmíněnými limitními případy v tzv. „*p-P mapě*“, na obr. 6.5. Plocha nad horní limitující přímkou odpovídá výboji hořícímu mimo trubici, obr. 6.4a. Plocha pod dolní limitující čarou charakterizuje výboj, který hoří pouze uvnitř výbojové trubice, obr. 6.4e. Tyto závislosti na tlaku a výkonu jsou elementární charakteristiky výboje, které komplikují podrobnou diagnostiku výbojů. Změnou vstupních parametrů způsobíme změnu geometrie výboje.



Obr. 6.5:

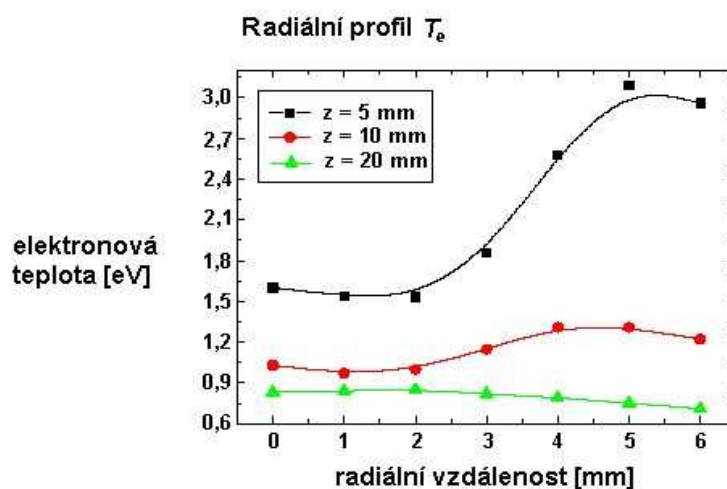
p-P mapy pro výboje Ar, Ar/O₂, Ar/N₂ v poměrech 600/0, 595/5 a 590/10 sccm.

V případě přítomnosti příměsí kyslíku nebo dusíku v pracovním plynu vyžaduje výboj pro stejný tlak vyšší výkon než v případě čistého argonu. Protože maximální vstupní výkon je limitován výkonem zdroje (max. 300 W) je možné extrapolací funkční závislosti výkonu a tlaku v p-P mapě získat maximální tlak, při kterém je

ještě možné vytvořit plazmatický oblak vyfukovaný ven z trubice. Nicméně, za vyšších tlaků kolem 4 kPa, výboje hořící ve směsích Ar/O₂ a Ar/N₂ jsou generovány ve formě „mlhového výboje“ viz obr. 6.2.

6.4 Dvousondová diagnostika surfatronového plazmatu

Plazmatický výboj generovaný surfatronem byl nejprve diagnostikován dvousondovou technikou. Typický tvar dvousondové charakteristiky měřené v surfatronem generovaném Ar plazmatickém oblaku je znázorněn na obr. 5.3. Druhá derivace voltampérové charakteristiky slouží k odhadnutí a ověření inflexních bodů a jejich případných korekcí. Pro zpracování dat, získaných dvousondovou technikou, byl vyvinutý kód v Matlabu. Tento kód prokládá měřená data polynomy nízkého stupně, např. lineárním nebo kvadratickým za účelem extrapolace hodnoty iontových proudů pro obě sondy k plovoucímu potenciálu ($U_d = 0$): $(I_{pi1})_{fl}$, $(I_{pi2})_{fl}$. Podobným způsobem jsou zpracovány první derivace $(dI_d/dU_d)_{fl}$ a $(dI_{pi1}/dU_d)_{fl}$ a $(dI_{pi2}/dU_d)_{fl}$. Elektronová teplota T_e je pak určena ze vztahu (5.8). Na získaná data nebyly použity žádné korekční filtry pro potlačení šumu.



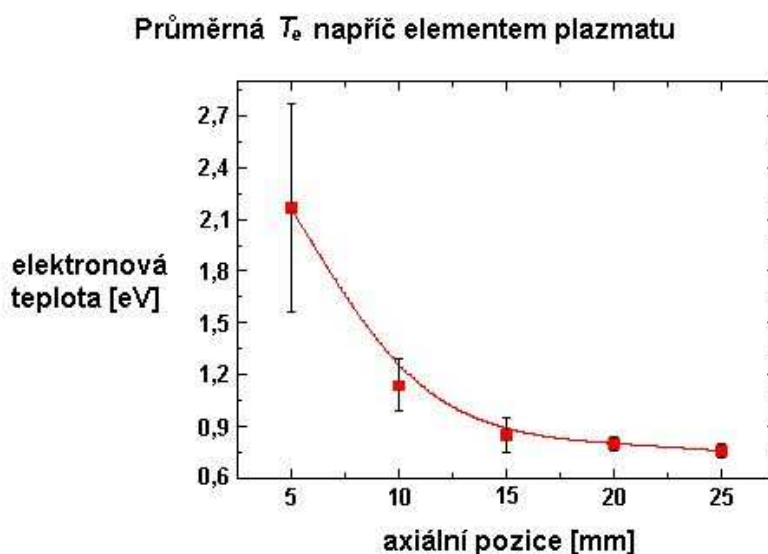
Obr. 6.6:

Radiální profil elektronové teploty T_e Ar výboje ($p = 800$ Pa, $P = 21$ W).

Radiální závislosti elektronové teploty $T_e(r)$ pro různé vzdálenosti od ústí trysky z v argonovém výboji jsou znázorněny na obr. 6.6. Osa výbojové trubice je umístěna

ve vzdálenosti $r = 0$ mm a konec trysky v $z = 0$ mm. Na obrázku je prezentována pouze polovina radiálního profilu – předpokládá se osová symetrie výboje.

Pro měření radiálních závislostí bylo užito sond, které byly na koncích zahnuty do pravého úhlu za účelem dosažení lepšího prostorového rozlišení. Z prezentovaných závislostí plyne, že elektronová teplota má svá maxima na okraji plazmatického oblaku. Tento jev pravděpodobně odpovídá azimutálně symetrickému $m = 0$ módu TM povrchové vlny generované surfatronem. Ve větších vzdálenostech od ústí trubice (10 a 20 mm) se radiální teplotní profil zplošťuje. Tyto radiální průběhy odpovídají fotografii výboje na obr. 6.4c.



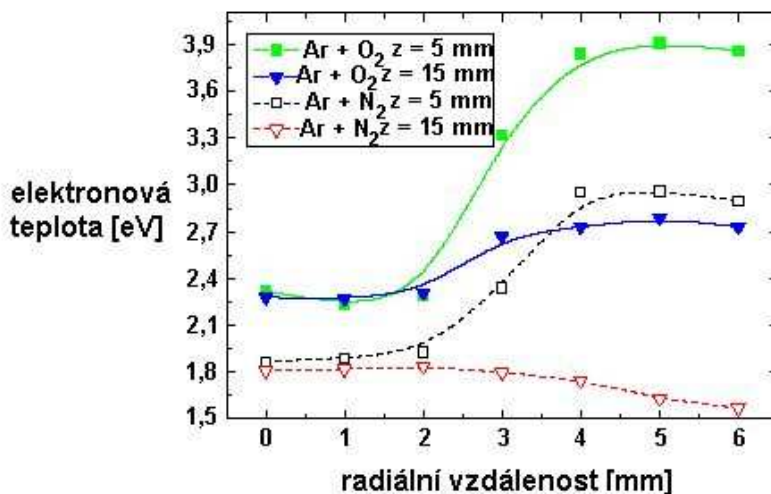
Obr. 6.7:

Závislost T_e průměrované skrze průměr trubice ve vzdálenosti z od výstupu trysky.

Elektronová teplota T_e zprůměrovaná skrze průměr trubice v závislosti na axiální poloze z je uvedena také na obr. 6.7. T_e je nejvyšší u ústí trubice a klesá s rostoucí vzdáleností z . Chyba v grafu reprezentuje standardní odchylku od střední hodnoty.

Radiální profily $T_e(r)$ ve směsích Ar/O₂ a Ar/N₂ (590/10 sccm, $P = 100$ W, $p = 1,6$ kPa) jsou dobře proměřeny, obr. 6.8. Elektronová teplota je vyšší a její nárůst rychlejší s ostřejšími maximy na okrajích plazmatického oblaku u slabě elektronegativního Ar/O₂ výboje. Vyšší T_e jsou pravděpodobně způsobeny uvolňováním energie při vzniku negativních iontů kyslíku. Závislost T_e ,

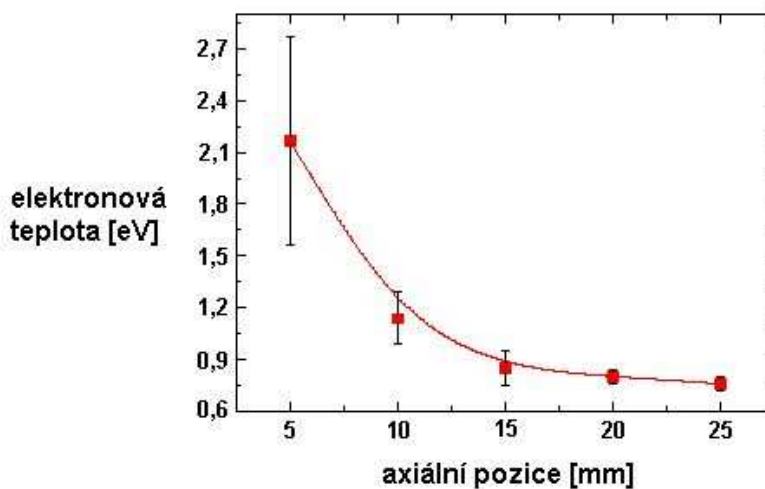
zprůměrnované skrze radiální profil plazmatu v závislosti na podélné vzdálenosti z v Ar/N₂ výboji má podobný tvar jako v čistě Ar výboji, na obr. 6.6.



Obr. 6.8:

Závislosti T_e Ar/O₂ a Ar/N₂ (590/10 sccm) výbojů na vzdálenosti od středu výboje.

Průměrná T_e napříč elementem plazmatu



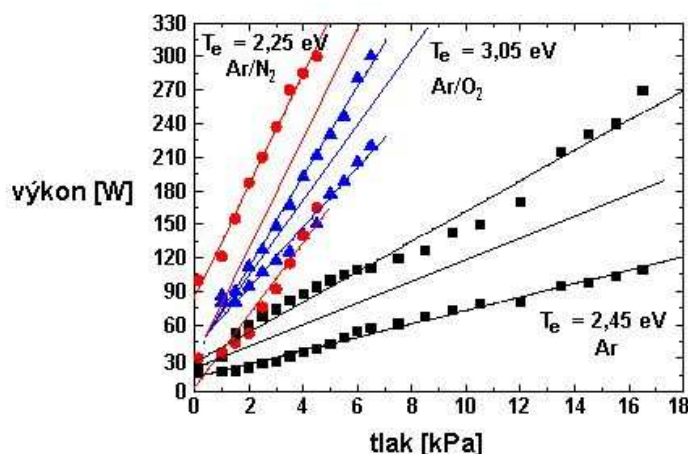
Obr. 6.9:

Elektronová teplota v závislosti na tlaku.

Vliv tlaku na elektronovou teplotu T_e je znázorněn na obr. 6.9. Tlak v komoře p je možné nastavit pomocí VAT ventilu, mikrovlnný výboj byl pak generován za

konstantního výkonu $P = 45$ W. Radiální rozložení elektronové teploty $T_e(r)$ bylo měřeno v rovině $z = 7$ mm vzdálené od ústí křemenné trubice. Za vyšších tlaků se maximum teploty na okrajích výboje stává méně zřetelným. Průměrná elektronová teplota T_e směrem k vyšším tlakům klesá téměř lineárně, znázorněno na obr. 6.9. Ztráty způsobené srážkami a nízký vstupní výkon zřejmě způsobují pokles T_e směrem k vyšším tlakům. Další podrobná analýza a vyhodnocení měřených dat je náročná, protože se změnou tlaku dochází ke změně geometrie výboje. Toto chování je znázorněno na sekvenci fotografií na obr. 6.4.

Z velkého počtu dvousondových měření vyplynulo, že elektronová teplota pro konstantní poměr výkonu a tlaku v komoře nabývá stejných hodnot. Tedy lineární závislost výkonu na tlaku, jinými slovy chování p-P mapy, lze popsat jistou charakteristickou elektronovou teplotou. Tato teplota je však závislá na složení pracovního plynu (obr. 6.10) a charakterizuje konkrétní p-P mapu: čistý Ar - $T_e \approx 2,45$ eV, Ar/N₂ - $T_e \approx 2,25$ eV, Ar/O₂ - $T_e \approx 3,05$ eV. V Ar výboji generovaném při výkonu $P = 45$ W je elektronová teplota $T_e \approx 2,5$ eV asi při tlaku $p \approx 3$ kPa, obr. 6.10. Podobné tlaky $p \approx 3,3$ kPa přísluší teplotě $T_e \approx 2,5$ eV, která vychází z radiálního profilu Ar výboje, obr. 6.6. Tato přibližná shoda dokládá náš předpoklad o střední T_e plazmatického oblaku, který je generován za stálých podmínek daných p-P mapou. Charakteristická teplota pro danou p-P mapu je zatížena chybou do 30 %, která je způsobena průměrováním hodnot skrze celou plochu p-P mapy.



Obr. 6.10:

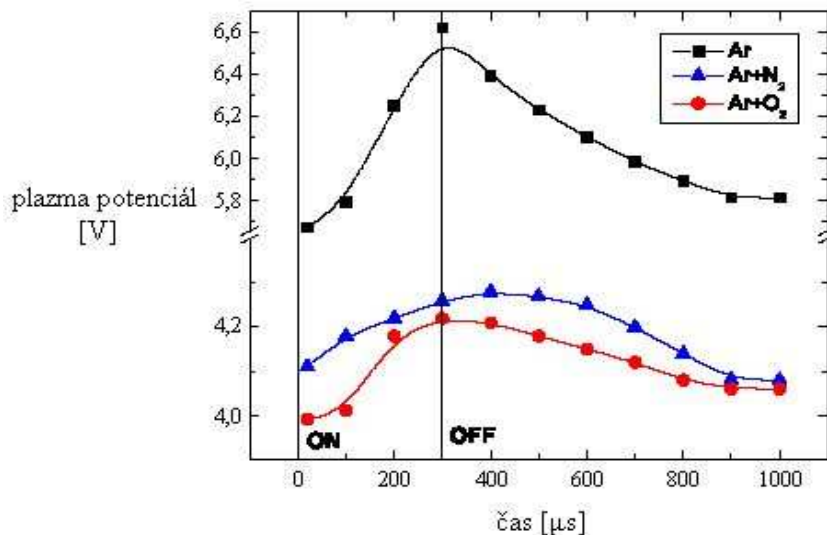
p-P mapy Ar, Ar/O₂, Ar/N₂ (590/10 sccm) výbojů a jejich charakteristická průměrovaná elektronová teplota. Vzdálenost od ústí trubice $z = 7$ mm.

6.5 Měření v pulzním režimu s časovým rozlišením

Z důvodů uvedených v kapitole 2 *Technologická plazmata*, se v plazma-technologických aplikacích často užívá pulzního režimu. Pulzního režimu se využívá například za účelem vytváření specifických reakcí v dohasínajícím plazmatu, k prevenci proti přehřátí a následné destrukci vzorku (plazma je generováno pouze v aktivní části pulzu) nebo lze tímto způsobem řídit tok iontů dopadajících na substrát. Časově rozlišená diagnostika pulzního výboje je mnohem komplikovanější než diagnostika výboje hořícího kontinuálně.

V našem případě byl výboj pulzován s opakovací frekvencí $f = 1$ kHz s různými střídami – 30, 50, 80%, tzn. pulzy o délce 300, 500 a 800 μs . Jako pracovních plynů bylo použito čistého Ar a směsí Ar/N₂ a Ar/O₂ v poměru 590/10 sccm. Vstupní efektivní výkon byl $P = 90$ W a pracovní tlak $p = 5,6$ kPa. Příčina tohoto zdánlivě rozporuplného výkonu spočívá v pulzním režimu provozu zdroje plazmatu. p-P mapy, uvedené na obr. 6.5, jsou platné pouze pro kontinuální režim. Pokud zdroj plazmatu pracuje v pulzním režimu, je nutný vyšší vstupní výkon.

a) časový vývoj V_{pl}

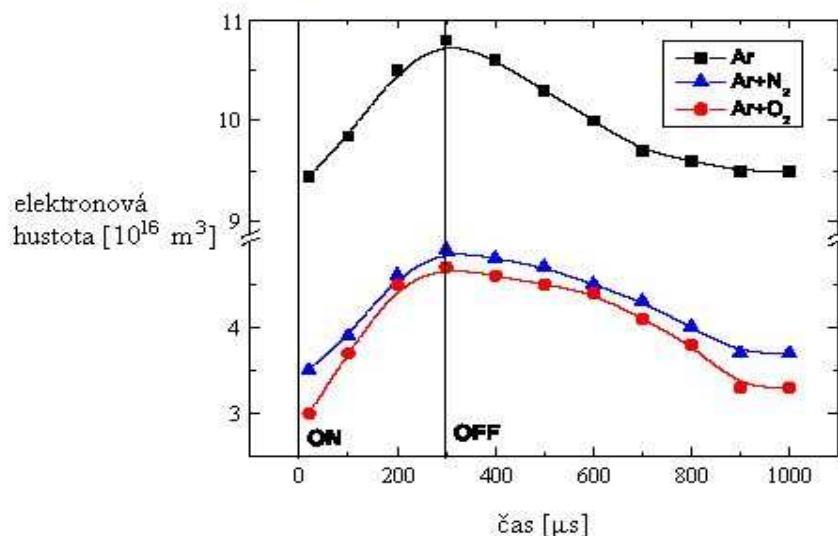


Obr. 6.11:

Časový vývoj plazma potenciálu V_{pl} ; $f = 1$ kHz, střída 30%, $P = 90$ W, $p = 5,6$ kPa.

Časový vývoj potenciálu plazmatu V_{pl} a elektronové hustoty n_e po dobu jedné periody v pulzním režimu o frekvenci $f = 1$ kHz se střídou 30% je znázorněn na obrázcích 6.11 a 6.12. Je vidět, že růst obou parametrů plazmatu po inicializaci výboje ($t = 0 - 300$ μs představuje aktivní část výboje) je téměř lineární. Po vypnutí výboje ($t = 300$ μs) výboj dohasíná a V_{pl} a n_e v dohasínajícím plazmatu klesají. Pokles potenciálu plazmatu a elektronové hustoty v Ar/O₂ výboji může být částečně způsoben tvorbou negativních iontů.

b) časový vývoj n_e



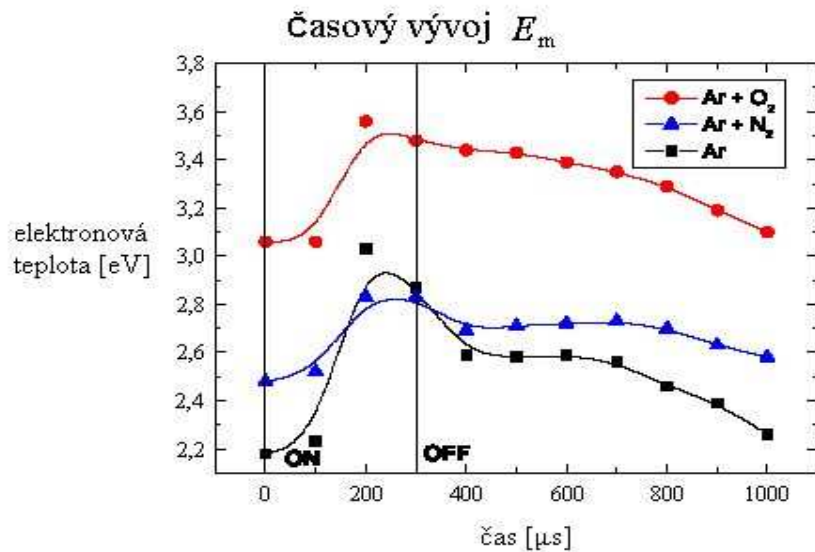
Obr. 6.12:

Časový vývoj elektronové hustoty n_e v průběhu jedné periody; $f = 1$ kHz, střída 30%, $P = 90$ W, $p = 5,6$ kPa.

V aktivní fázi plyn proudí křemennou trubicí, která je vložena do dutiny surfatronu. Plyn je ionizován a plazma je unášeno k ústí trubice spolu s povrchovou vlnou. Energie povrchové vlny je možné použít k dodatečné ionizaci podél trubice v axiálním směru šíření. Jestliže je výkon vypnut, povrchová vlna vymizí téměř okamžitě, ale zbytky dohasínajícího plazmatu stále proudí ven z trubice – tento efekt je podporován neustálým prouděním pracovního plynu skrze trubicí. Jednoduchým výpočtem rychlosti neutrálního plynu v trubicí, založeném na *Poiseuill-Hagenově zákonu* a stavové rovnici, obdržíme rychlost proudění částic 100-250 m/s. Přesnější výpočet rychlosti proudění neutrálního plynu je více komplikovaný, protože rychlost

souvisí s viskozitou, poklesem tlaku v trubici atd. Pro přesné určení rychlosti proudění neutrálního plynu bychom museli vzít v úvahu všechny tyto parametry. Vzdálenost mezi ionizujícím zdrojem a výstupem trubice byla zhruba 200 mm. Proto tedy byla doba letu neutrálních částic mezi surfatronem a tryskou řádově $10^{-3} - 10^{-4}$ s, tzn. je srovnatelná s trváním jedné periody. Tento fakt se podepisuje na ovlivňování parametrů plazmatu u dohasínajícího plazmatu vyfukovaného ven z trubice. Z tohoto důvodu je například pokles elektronové hustoty méně výrazný než by se očekávalo.

Efekt nemaxwellovské EEDF je zřejmý při porovnání závislostí střední energie E_m , určené pomocí integrace druhé derivace jednosondové volt-ampérové charakteristiky (obr. 6.13), a teploty T_e , určené z dvojsondových dat za stejných experimentálních podmínek, (obr. 6.14). Absolutní hodnoty, které jsme obdrželi použitím různých technik, jsou podobné. Liší se přibližně o 20%. Navzdory této relativně malé chybě, závislost na složení pracovního plynu je odlišná: nejvyšší E_m byla určena u čistě argonové výboje, nejnižší pak u směsi Ar/O₂. Pro T_e byly výsledky opačné.

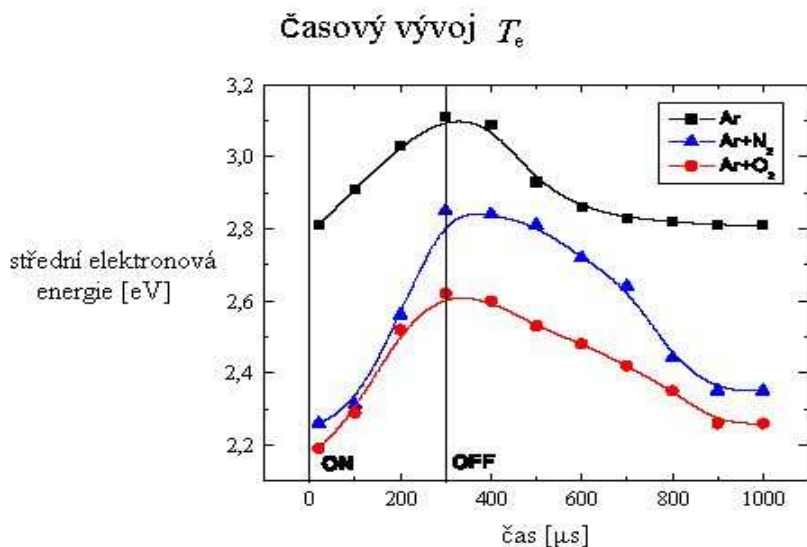


Obr. 6.13

Časový vývoj E_m (stanovené jednosondovou technikou) za stejných experimentálních podmínek ($f = 1$ kHz, střída 30%, $P = 90$ W, $p = 5,6$ kPa).

Další rozdíly jsou ve tvaru časových závislostí. Časové závislosti pro E_m klesají pozvolněji než pro T_e . Tento fakt může být kvantitativně vysvětlen na základě měření T_e , která je určena z charakteristiky obsahující celé energetické spektrum. Časový

vývoj E_m má svá maxima v aktivní části pulzu, tzn. přibližně 70 μs před vypnutím pulzu.

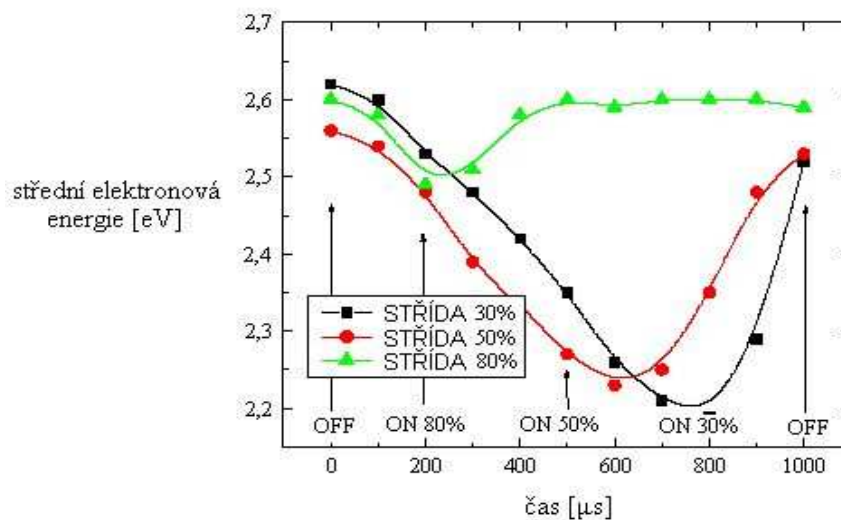


Obr. 6.14

Časový vývoj T_e (spočítané z dvojsondové charakteristiky)

Energie obsažená v systému a počet aktivních částic hrají hlavní roli v průběhu technologických procesů. S ohledem na tento fakt byl studován časový vývoj E_m a n_e hlavně v dohasínajícím plazmatu během jednoho pulzu pracovního cyklu. V tomto případě času $t = 0 \mu\text{s}$ odpovídá okamžik vypnutí výboje a jeho dohasínání. Dohasínající plazma pak bylo diagnostikováno s časovým rozlišením pomocí jednosondových měření. Vývoj E_m je znázorněn na obr. 6.15. Jestliže je výboj provozován v pulzním režimu s pracovní střídou 80%, čas dohasínání je příliš krátký a střední energie je téměř konstantní. Malý pokles E_m můžeme vysledovat v čase $t = 200 \mu\text{s}$, ale rozdíl není větší než 10%. Pokles E_m je více zřetelný při pracovní střídě 50%, kdy je pokles střední elektronové energie zhruba 25%. Kvalitativně podobný průběh byl pozorován u průběhů elektronové hustoty viz obr. 6.16, kde je znázorněn časový vývoj n_e . Z těchto výsledků je patrná možnost redukce opakovací frekvence a zvýšení vstupního výkonu. Toto nastavení umožňuje zvýšit efektivitu technologických aplikací tím, že do systému je dodáno více energie v průběhu aktivní části pulzu zatímco druhá část je neaktivní. Tímto způsobem lze předejít případnému přehřátí substrátů či vzorků, které by způsobila kontinuální expozice.

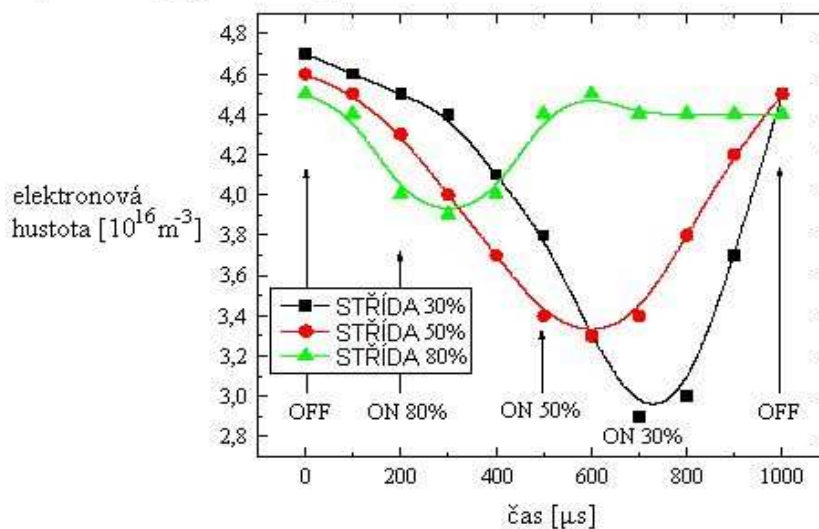
a) časový průběh E_m



Obr. 6.15

Časový průběh střední energie E_m za stejných podmínek ($f = 1$ kHz, střída 30%, $P = 90$ W, $p = 5,6$ kPa).

b) časový průběh n_e



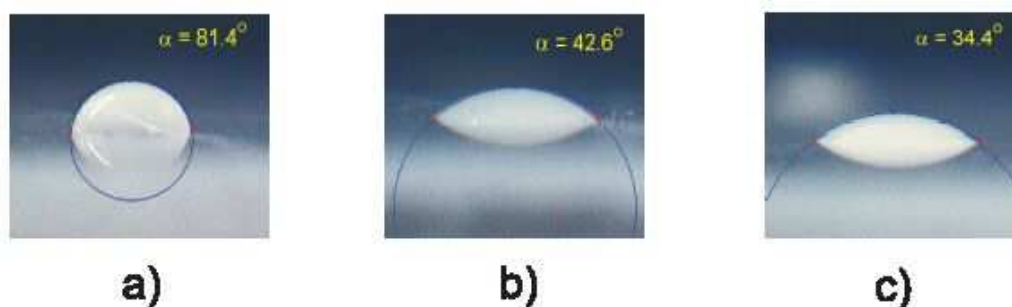
Obr. 6.16

Časový průběh elektronové hustoty za stejných experimentálních podmínek ($f = 1$ kHz, střída 30%, $P = 90$ W, $p = 5,6$ kPa)

7 Aplikace

7.1 Povrchová modifikace vysokotlakého polyethylenu

Vzorky vysokotlakého polyethylenu (někdy označovaného jako nízkohustotní polyethylen - LDPE) byly modifikovány pomocí Ar/O₂ a Ar/N₂ (590/10 sccm) výbojů s cílem zvýšit jejich úplnou povrchovou energii a smáčivost. Tento efekt je zajímavý například pro automobilový průmysl, kde stále rychleji narůstá objem plastových dílů, které jsou ošetřovány disperzními nátěry, např. vodou ředitelné barvy. Experimenty byly prováděny za snížených tlaků $p = 4$ kPa se vstupním výkonem $P = 100$ W. V těchto podmínkách plazma vycházející z trubice bylo generováno ve formě „mlhového“ výboje, viz výše, a rovnoměrně pokrylo celý povrch vzorku. Výboje jsou zobrazené na obr. 6.2b a 6.2c.

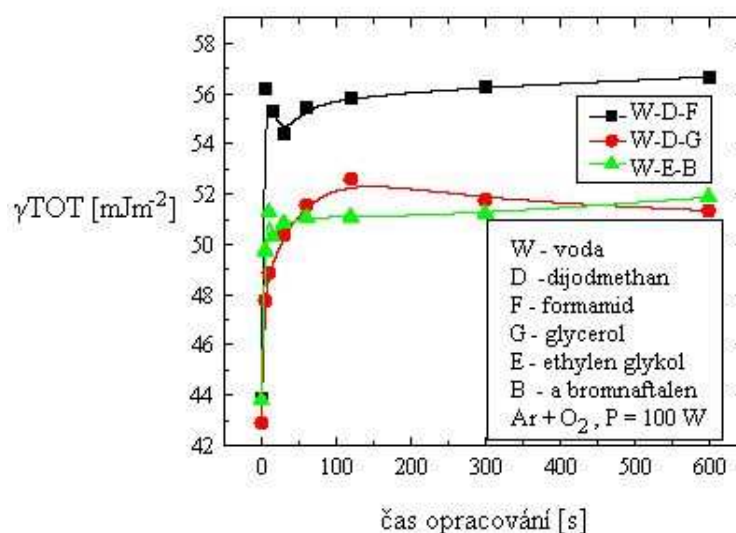


Obr. 7.1:

Obrázky kapek vody na povrchu vzorku (LDPE) zachycené SeeSystemem. **a)** neopracovaný vzorek, **b)** opracováno plazmatem Ar/N₂ $t = 3$ s, **c)** opracováno plazmatem Ar/O₂ $t = 22$ s.

Úplná povrchová energie bývá často určována pomocí kapkové metody. Této techniky využívá *SeeSystem*, který je vybaven CCD kamerou [83]. Tato kamera sejme obrázek kapky na povrchu vzorku a implementovaný software následně vyhodnotí velikost kontaktního úhlu mezi kapalnou a pevnou fází, obr. 7.1. Úplná povrchová energie γ^{TOT} vzorku je vypočtena numerickými metodami založenými na *Lifshitz – van den Waalsově teorii* kyselin a zásad. Uvedená metoda vyžaduje použití alespoň tří různých polárních a nepolárních kapalin aplikovaných na povrch vzorku

ve formě kapek. V našem případě jsme využili vodu (W), glycerol (G), diiodmethan (D), ehtylenglycol (E) a α – bromnaftalen (B) [83]. Úplná povrchová energie γ^{TOT} je součet dvou složek nepolární γ^{LW} a polární γ^{AB} , $\gamma^{\text{TOT}} = \gamma^{\text{LW}} + \gamma^{\text{AB}}$, kde LW označuje disperzní, tzn. *nepolární složku, Lifshitz – van der Waalsových interakcí* a AB popisuje donor-akceptorové interakce elektronů, tzn. *kyselé nebo bazické interakce*. Závislosti úplné povrchové energie γ^{TOT} , spočítané z různých kombinací kapalin (W-D-F, W-D-G, W-E-B), na čase opracování vzorku plazmatem jsou znázorněny na obr. 7.2. γ^{TOT} dosahuje energie asi 51 mJ.m^{-2} pro trojice kapalin W-D-G a W-E-B. Energie určené z trojice W-D-F bývají o několik procent vyšší. Tento rozdíl je pravděpodobně způsobený volbou kapalin. Podrobněji popisuje tento problém *Navrátil a kol.* v [84].

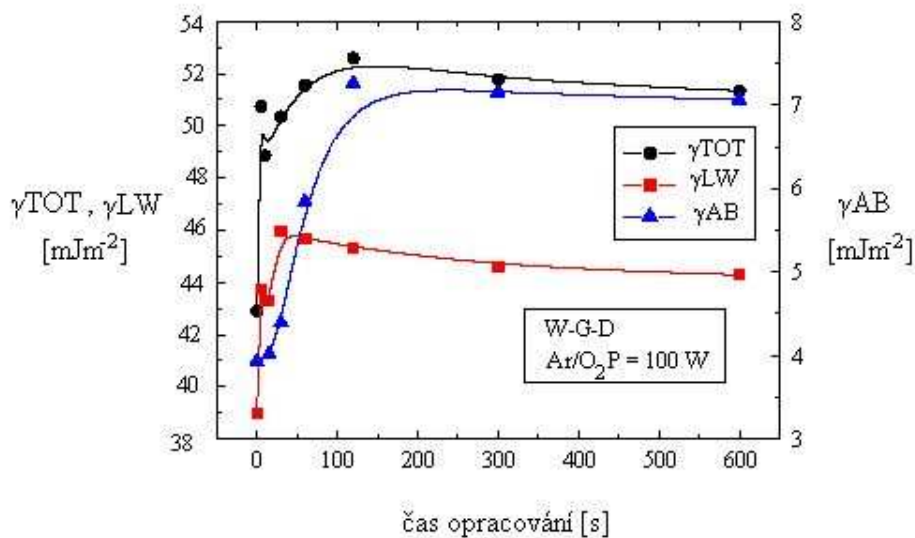


Obr. 7.2:

Časová závislost γ^{TOT} vypočtená z různých kombinací kapalin.

Vývoj γ^{TOT} stejně jako její nepolární γ^{LW} i její polární γ^{AB} části v závislosti na době opracování vzorku v Ar/O₂ výboji ukazuje obr. 7.3. Zobrazené výsledky jsou vypočtené z trojice kapalin W-G-D. Na začátku procesu, tedy před opracováním, se totální povrchová energie γ^{TOT} přibližovala 40 mJ.m^{-2} . Plazmatická modifikace vedla ke zvýšení úplné povrchové energie na maximum – asi 52 mJ.m^{-2} – v průběhu prvních 100 s. Po uplynutí této doby byla γ^{TOT} téměř konstantní. Nepolární složka γ^{LW} , s maximální hodnotou asi 45 mJ.m^{-2} , je majoritním podílem γ^{TOT} . Na obr. 7.3 je vidět,

že obě dvě složky γ^{TOT} i γ^{LW} mají podobný časový vývoj. Polární složka povrchové energie γ^{AB} dosahuje hodnot řádově jednotek $\text{mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Větší rozptyl obou energií γ^{TOT} a γ^{AB} v intervalu 10 – 25 s je v největší míře zřejmě způsoben nestabilitou surfatronového výboje těsně po jeho iniciaci. Výboj není možné úspěšně stabilizovat na začátku experimentu, což limituje časové rozlišení měření v průběhu počáteční fáze aplikačního experimentu. Hodnoty získané v časech na začátku experimentu opracovávání jsou proto zatíženy větší chybou měření než body získané později.

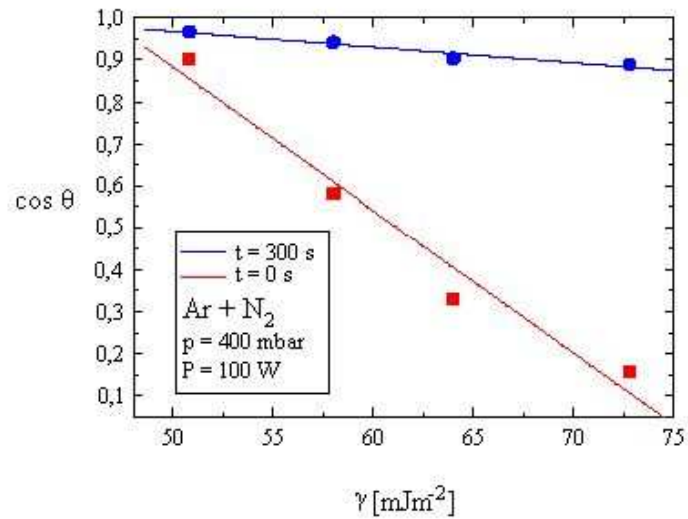


Obr. 7.3:

Závislost γ^{TOT} v závislosti na čase opracování. Znáznorněny jsou i jednotlivé nepolární γ^{LW} (levá osa grafu) a polární γ^{AB} (pravá složka grafu) složky.

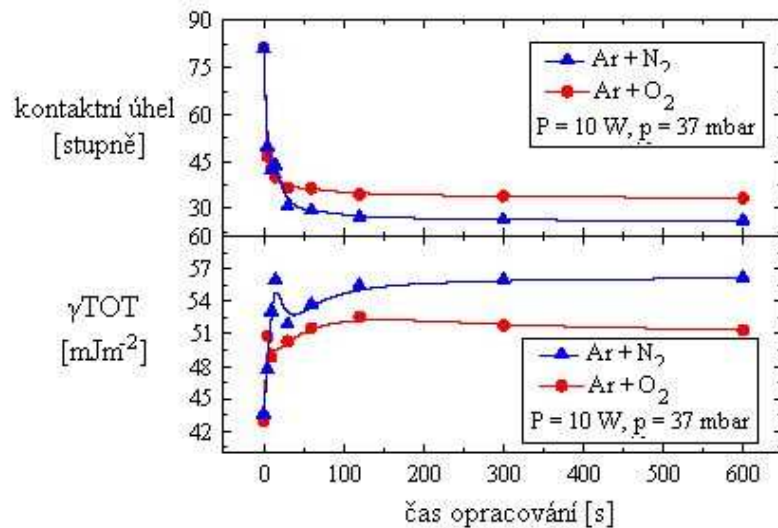
Kritickou povrchovou energií γ^{C} můžeme odhadnout z tzv. *Zismanova grafu*. Termín „kritický“ se používá v případě kapalin, jejichž povrchové napětí je větší než „kritické povrchové napětí“, takže při nanesení kapky na substrát vytvoří konečný kontaktní úhel mezi kapalinou a substrátem. Hodnoty kritického povrchového napětí bývají empiricky zjištěné hodnoty, které charakterizují relativní stupeň povrchové energie polymerních materiálů. Zisman prezentoval, že vztah $\cos \theta$ (θ označuje kontaktní úhel mezi okrajem kapky a povrchem substrátu) s povrchovým napětím rozličných kapalin γ_1 je často lineární. Proto je *Zismanova metoda* založena na určení závislosti $\cos \theta$ na γ_1 . Lineární extrapolací $\cos \theta \rightarrow 1$ obdržíme kritickou povrchovou energii γ^{C} . Pro sestavení Zismanovy závislosti, obr. 7.4, bylo využito čtyř kapalin: voda (W), glycerol (G), formamid (F) a methylen jodid (M). Hodnota kritické

povrchové energie vysokotlakého polyethylenu získaná lineární extrapolací byla stanovena na $\gamma^C = 48,47 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$. Z předcházejících úvah můžeme vyvodit, že po opracování plazmatem, kdy $\gamma^{\text{TOT}} > \gamma^C$, bude materiál dobře smáčivý.



Obr. 7.4:

Zismanův graf pro čtyři kapaliny: W, G, F, M (voda, glycerol, formamid, methyleniodid). Kritická povrchová energie byla stanovena na hodnotu $\gamma^C = 48,75 \text{ mJ}\cdot\text{m}^{-2}$.



Obr. 7.5:

Porovnání kontaktního úhlu θ (horní část) a γ^{TOT} (dolní část) v závislosti na čase.

Úzká závislost mezi smáčivostí a úplnou povrchovou energií po opracování plazmatem s dvěma různými reaktivními příměsmi O_2 a N_2 je znázorněna na obr. 7.5. Kontaktní úhel byl měřen pro kapku destilované vody o objemu 8 μ l. Kontaktní úhel na vzorku neopracovaného LDPE byl asi $\alpha = 85^\circ$ a rychle klesl přibližně na $\alpha = 30^\circ$ v průběhu prvních 50 s opracovávání, obr. 7.4. Výboj směsi Ar/ N_2 se jeví efektivnější než Ar/ O_2 . Při opracování po stejně dlouhou dobu výboj Ar/ N_2 více zvyšoval úplnou povrchovou energii a více zmenšoval kontaktní úhel pro kapky vody. Pokles funkční závislosti kontaktního úhlu na čase opracování vykazoval postupný pokles bez výraznějších poruch, které však byly pozorovány u závislosti růstu povrchové energie, obr. 7.5. Mírný pokles povrchové energie a následný opětovný růst v prvních 50 s opracování, byl tedy pravděpodobně způsoben nestabilitou výboje v počáteční fázi, jak již bylo popsáno dříve.

Závěr

Plazma představuje efektivní zdroj energetických částic. Je možné očekávat, že díky svým unikátním vlastnostem bude plazma čím dál více využíváno v technologických procesech. Při zavádění technologických postupů do výroby hraje velmi důležitou roli ekonomické a také ekologické hledisko. Oba tyto důležité aspekty může uspokojivě splnit plazma generované s mikrovlnou frekvencí. V rámci diplomové práce byl studován výboj generovaný surfatronem při frekvenci 2.45 GHz za účelem využití v technologických aplikacích. Diplomová práce se zabývala modifikací plastů plazmatem generovaným surfatronem za účelem změny povrchové energie.

V rámci diplomové práce bylo upraveno stávající experimentální zařízení za účelem modifikace plastových vzorků. Výboj generovaný surfatronem byl podrobně diagnostikován pomocí sondových měření. V práci jsou uvedeny kompletní výsledky jednosondové i dvojsondové Langmuirovy diagnostiky výboje. Z výsledků lze usuzovat o průběhu elementárních procesů ve výboji a o vztahu výboje k okolnímu prostředí či opracovávaným materiálům. Na základě takových závěrů je pak možné optimalizovat experimentální podmínky pro reálnou technologickou aplikaci.

Daným experimentálním zařízením byly opracovány vzorky vysokotlakého polyethylenu. Analýza vzorků provedená pomocí SeeSystemu potvrdila ovlivnění povrchové energie polymeru, a to pro její obě složky γ_{AB} i γ_{LW} . Modifikací výbojem se podařilo zvýšit hodnotu povrchové energie γ_{TOT} z původních 40 mJ.m⁻² na 52 mJ.m⁻² za prvních 100 s expozice. Povrchová energie materiálu má vliv na jeho vnější vlastnosti. Středem pozornosti byla zejména interakce polyethylenu s vodou. Změnou povrchové energie bylo dosaženo větší smáčivosti materiálu. Kontaktní úhel mezi polyethylenem a kapkou vody se zmenšil z 81,4° u neopracovaného materiálu na téměř 30° u plazmatem opracovaného polyethylenu.

Výboj generovaný surfatronem nemá vliv pouze na povrchovou energii plastů. Tohoto výboje lze užít např. k modifikaci vlastností semen různých rostlin. Prvotní experimenty byly rovněž provedeny v rámci diplomové práce, ale nejsou blíže komentovány. Optimální podmínky pro tuto aplikaci by mohly být předmětem dalšího zkoumání. Výzkum dále nastínil možnosti využití tohoto výboje pro depozici tenkých vrstev. Dosavadní práce byly soustředěny na depozici TiOx. Diplomová

práce tedy předkládá souhrn výsledků, které jsou použitelné pro další výzkum a které je možné aplikovat při vývoji konkrétních technologií. Podařilo se tak úspěšně realizovat všechny zadané cíle diplomové práce.

Literatura

- [1] V. Stach, *Plazma – čtvrté skupenství hmoty*, **SNP Praha**, (1979).
- [2] P. Kudrna, Disertační práce, **Karlova Universita v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta**, (1997).
- [3] R. Hippler at. al. *Low Temperature Plasma Physics*, **Wiley-VCH** (2001).
- [4] L. Tonks, I. Langmuir *Phys. Rev.*, **33**, (1929) 876M. A. Lieberman, A. J. Lichtenberg, *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*, **Wiley and Sons** (1994).
- [5] G. A. Abraham, P. M. Fontiny, T. R. Cuadrado, *J. Appl. Polymer Sci.* **65(6)**, (1997).
- [6] M. Moisan, J. Barbeau, J. Pelletier, *Sci. Tech. Appl.* **299**, (2001), 102.
- [7] M. Moisan, J. Barbeau, S. Moreau, J. Pelletier, M. Tabrizian, L. H. Yahia, *Int. J. Pharm.* **299**, (2000), 1.
- [8] J. Pelletier, *Agressologie* **33**, (2001), 105.
- [9] S. Lerouge, M. R. Werthimer, L'H. Yahia, *Plasma and polymers* **6**, (2001), 175.
- [10] S. Lerouge, M. R. Werthimer, R. Marchand, M. Tabrizian, L'H. Yahia, *J. Biomed. Mater. Res.* **52**, (2000), 128.
- [11] S. Moreau, S. Moisan, M. Tabrizian at al., *J. Appl. Fyz* **88**, (2000), 1166.
- [12] S. Moisan, J. Barbeau, M. C. Crevier at al., *Pure Appl. Chem.* **74**, (2002), 349.
- [13] C. L. Nelson, T. J. Berger, *Curr. Microbiol* **18**, (1989), 275.
- [14] K. Kelly Wintenberg, A. Hodge, T. C. Montie, at al., *J. Vac. Sci. Technol.* **A17(4)**, (1999), 139.
- [15] S. Hury, D. L. Vidal, F. Desor, J. Pelletier, T. Lagarde, *Letters in Apply. Microbiol.* **26**, (1998), 417.
- [16] K. Kelly Wintenberg, A. Hodge, T. C. Montie, C. Brickman at al., *J. Indust. Microbiol. Biotechnol.*, **20**, (1998), 69.
- [17] A. Ricard, V. Monna, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, (2002), A 150.
- [18] S. Willeger, S. Cousty, A. Ricard, M. Sixou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **36**, (2003) L60.

- [19] E. Stoffels, A. J. Flikweert, W. W. Stoffels, G. M. W. Kroesen, *Plasma Sources Sci. Technol* **11**, (2002), 383.
- [20] R. E. J. Sladek, E. Stoffels, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, (2005), 1716.
- [21] J. R. Roth, *Industrial Plasma Engineering, volume 2, IoP*, (2001).
- [22] R. d'Agostino, P. Favia, C. Oehr, M. R. Werthimer, *Plasma Process. Polym.* **2**, (2005) 7.
- [23] W. J. van Ooij, S Luo, S Datta, *Plasma and Polymers*, **4**, (1999), 33.
- [24] R. Barni, C. Riccardi, E. Selli et al., *Plasma Process. Polym.*, **2**, (2005), 64.
- [25] J. H. Choi, E. S. Lee, H. K. Baik et al., *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, (2005), 363.
- [26] J. Janca, P. Stahel, J. Buchta, D. Subedi, F. Krcma, J. Pryckova, *Plasma and Polymers* **6**, (2001), 15.
- [27] Masuda et al., *IEEE Trans. Ind. Appl.* **24**, (1988), 223.
- [28] M. Simor, J. Rahel, P. Vojtek, A. Brablec, M. Cernak, *App. Phys. Letters* **81**, (2002), 2716.
- [29] R. K. Waits, *J. Vac. Sci. Technol.* **15(2)**, (1978), 179.
- [30] J. A. Thornton, *J. Vac. Sci. Technol.* **15(2)**, (1978), 171.
- [31] J. Musil, J. Vlcek, *Surf. Coat. Technol.* **112**, (1999), 162.
- [32] M. Moisan, Z. Zakrzewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, (1991), 1025.
- [33] J. Musil, P. Baroch, *IEEE Transaction on Plasma* **33(2)**, (2005), 338.
- [34] Z. Zakrzewski, M. Moisan, *Surface-waves in Plasmas and solids*, World Scientific, Singapore (1986), 440.
- [35] Z. Zakrzewski, M. Moisan, V. Glaude, C. Beaudry, P. Leprince, *Plasma Phys.* **19**, (1977) 77.
- [36] V. Glaude, M. Moisan, R. Pantel, P. Leprince, J. Marec, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **51**, (1980), 5693
- [37] M. Moisan et al., *Revue Phys. Appl.*, **17**, (1982) 707.
- [38] I. Zhelyazkov, E. Benova, V. Atanassov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **59**, (1986), 1466
- [39] A. Granier, C. Boisse-Laporte, P. Leprince, J. Marec, P. Nghiem, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **20**, (1987), 204
- [40] M. Moisan, J. Pelletier, *Microwave Excited Plasmas*, Elsevier, (1992).
- [41] M. Moisan, C. Beaudry, P. Leprince, *IEEE Trans Plasma Sci.* **3**, (1975), 55.

- [42] M. Moisan, Z. Zakrzewski, R. Pantel, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **12**, (1979), 219.
- [43] M. Moisan, R. Grenier, Z. Zakrewski, *Spectrochim Acta* **8**, (1995), 781.
- [44] J. Hubert, M. Moisan, Z. Zakrewski, *Spectrochim Acta* **41B**, (1986), 205.
- [45] C. M. Ferreira, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **14**, (1981), 1811.
- [46] H. Nowakowska, Z. Zakrzewski, M. Moisan, M. Lubanski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **31**, (1998), 1422.
- [47] J. Vyskocil, J. Musil, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **13**, (1980), L25.
- [48] J. Musil, J. Vyskocil, Z. Zakrzewski, *Acta Phys. Slov.* **2**, (1986), 111.
- [49] M. Moisan, Z. Zarzewski, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, (1991), 1025.
- [50] M. Chaker, M. Moisan, Z. Zakrzewski, *Plasma Chem. Precess.* **6**, (1986), 79.
- [51] C. M. Ferreira, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **22**, (1989) 705.
- [52] U. Kortshagen, H. Schluter, A. Shivarova, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **24**, (1991), 1571.
- [53] U. Kortshagen, A. Shivarova, E. Tatatova, D. Zamfirov, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **27**, (1994), 301.
- [54] S. Grosse, H. Schluter, E. Tatatova, *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, (1994), 545.
- [55] E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.*, **30**, (1997), 2663.
- [56] K. Ivanova, I. Koleva, A. Shivarova, *Plasma Sources Sci. Technol.* **4**, (1995), 444.
- [57] L. Dountchev, I. Koleva, A. Shivarova, *Plasma Sources Sci. Technol* **5**, (1996), 531.
- [58] J. Berndt, A. Makasheva, H. Schluter, A Shivarova, *Plasma Sources Sci. Technol.* **11**, (2002), 208.
- [59] V. Guerra, J. Loureiro, *Plasma Sources Sci. Technol.* **8**, (1999), 110.
- [60] E. Tatarova, F. M. Dias, H. van Kuik, C. M. Ferreira et al., *Vacuum* **69**, (2003), 189.
- [61] P. Merel, M. Tabbal, M. Chaker, M. Moisan, A. Ricard, *Plasma Sources Sci. Technol.* **7**, (1998), 550.
- [62] V. Guerra, E. Tatarova, F. M. Dias, C. M. Ferreira et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **91(5)**, (2002), 2648.

- [63] M. Moisan, J. Hubert, J. Margot, Z. Zakrzewski, *Advanced Technologies Based on waves and Beam Generated Plasmas*, Kluwer Acad. Publish., Netherlands (1999), 23.
- [64] J. Musil, *Vacuum* **36(1-3)**, (1986), 169.
- [65] J. Musil, *Vacuum* **2**, (1996), 145.
- [66] R. H. Huddlestone, S. L. Leonard, *Plasma Diagnostic Techniques*, **Academic Press, London** (1965).
- [67] I. Langmuir, H. M. Mott-Smith, *Phys. Rev.* **28**, (1926), 727.
- [68] S. Pfau, M. Tichy, *Langmuir probe diagnostic of low-temperature plasmas*, in R. Hippler et al., *Low Temperature Plasma Physics*, Wiley-VCH, (2001).
- [69] J. G. Laframboise, *UITAS Report 100*, University of Toronto (1966).
- [70] J. E. Allen, R. L. F. Boyd, P. Reynolds, *Proc. Phys. Soc. London* **70B**, (1957), 297.
- [71] I. B. Bernstein, I. N. Rabinowitz, *Phys. Fluids* **2/2**, (1959), 112.
- [72] J. G. Laframboise, J. Rubinstein, *Phys. Fluids* **19**, (1976), 1900.
- [73] F. F. Chen, *Plasma Phys.* **7**, (1965), 47.
- [74] I. S. Chou, L. Talbot, D. R. Willis, *Phys. Fluids* **9/11**, (1966), 2150.
- [75] A. K. Jakubowski, *AIAA Journal* **10/8**, (1972), 988.
- [76] Z. Zakrzewski, T. Kopiczynski, *Plasma Physics* **16**, (1974), 1195.
- [77] S. Klagge, M. Tichý, *Czech. J. Phys.* **B35**, (1986), 354.
- [78] M. Tichy, M. Sicha, P. David, T. David, *Contrib. Plasma Phys.* **34**, (1994), 59.
- [79] E. O. Johnson, L. Malter, *Phys. Rev.* **80**, (1950), 58.
- [80] P. Adamek, *Disertační práce*, **Karlova Universita v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta**, (1999).
- [81] Programme documentation, *Using MATLAB*, **The MathWorks Inc. USA**, (2000).
- [82] V. Bursikova, P. Stahel, Z. Navratil, J. Janca, *Surface Energy Evaluation by Contact Angle Measurements*, *Masaryk University, Brno*, (2004), ISBN 80-210-3563-3.
- [83] Z. Navratil, V. Bursikova, P. Stahel, M. Sira, P. Zverina, *Czech J. Phys. Suppl. C*, **54**, (2004), C877.