

JIHOČESKÁ UNIVERZITA V ČESKÝCH BUDĚJOVICÍCH

Pedagogická fakulta

Katedra fyziky

Diplomová práce



Autor: Pavel Černý

Vedoucí práce: RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

2011

Plazmová modifikace práškových materiálů

Na tomto místě chci poděkovat mému školiteli,
panu RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D.,
za vedení práce, poskytnutí celé řady podnětných materiálů
a především za nespočet rad a myšlenek, bez kterých by tato
práce nikdy nevznikla. Dále chci poděkovat své rodině,
přátelům a spolužákům za podporu a cenné rady.

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 elektronickou cestou ve veřejně přístupné části databáze STAG provozované Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích na jejich internetových stránkách, a to se zachováním mého autorského práva k odevzdanému textu této kvalifikační práce. Souhlasím dále s tím, aby touto elektronickou cestou byly v souladu s uvedeným ustanovením zákona č. 111/1998 Sb. zveřejněny posudky školitele a oponentů práce i záznam o průběhu a výsledku obhajoby kvalifikační práce. Rovněž souhlasím s porovnáním textu mé kvalifikační práce s databází kvalifikačních prací Theses.cz provozovanou Národním registrem vysokoškolských kvalifikačních prací a systémem na odhalování plagiátů.

V Českých Budějovicích dne 26. dubna 2011

podpis studenta

Anotace

Diplomová práce je zaměřena na plazmovou modifikaci materiálů. Práce má charakter rešerše dostupné literatury, především odborných článků.

Cílem práce je poskytnout širší přehled o dané problematice. V první části jsou popsány nejčastěji modifikované práškové materiály. Druhá část je zaměřena na plazmovou modifikaci, důvody jejího užití, možnosti a výhody resp. nevýhody těchto procesů. Následující části jsou věnovány plazmovým výbojům, plazmovým reaktorům, aspektům plazmové modifikace a firmám zabývajícím se výrobou, či úpravou práškových materiálů.

Jednotlivé kapitoly si kladou za cíl poskytnout základní přehled o modifikovaných práškových materiálech, procesech probíhajících v plazmových výbojích, konstrukci a použití jednotlivých plazmových reaktorů, aspektech plazmové modifikace a situaci na trhu v souvislosti s práškovými materiály a firmami zabývajících se úpravou jejich povrchu pomocí plazmového výboje.

Klíčová slova

Plazmová modifikace, plazmový výboj, plazmový reaktor, práškový materiál, nanovláknó, carbon black, polyethylen.

Annotation

This thesis is focused on plasma modification of materials. The work has the character of a search of available literature, especially the papers presented in impacted journals.

The aim is to provide a broader overview of the subject. The first section describes the most commonly modified powdered materials. The second part is focused on the plasma modification, the reasons for its use, capabilities and benefits respectively and disadvantages of these processes. The following sections are devoted to plasma discharges, plasma reactors, aspects of plasma modification and companies engaged in production, or modification of powders.

Each chapter is intended to provide an overview of the modified powder materials, processes within the plasma discharges, construction and use of plasma reactors, plasma modification of aspects and the market situation in the context of powdered materials and companies dealing with the plasma modification.

Keywords

Plasma modification, plasma discharge, plasma reactor, powder material, nanofiber, carbon black, polyethylen.

Obsah

| | |
|------------------------------------------|-----------|
| Anotace | 5 |
| Úvod | 9 |
| 1 Práškové materiály | 10 |
| 1.1 Polyethylen (PE) | 11 |
| 1.2 Uhlíková čern (CB) | 13 |
| 1.3 Aktivní uhlí | 15 |
| 1.4 Uhlíková vlákna a nanovlákna | 17 |
| 1.4.1 Uhlíková vlákna | 17 |
| 1.4.2 Uhlíková nanovlákna | 20 |
| 1.5 Uhlíkové nanotrubičky | 20 |
| 2 Plazmová modifikace | 23 |
| 3 Plazmové výboje | 31 |
| 3.1 Plazma | 31 |
| 3.2 Druhy plazmových výbojů | 34 |
| 3.3 Nízkotlaké plazmové výboje | 35 |
| 3.3.1 Stejnoseměrný doutnavý výboj (DC) | 35 |
| 3.3.2 Radiofrekvenční výboj (RF) | 38 |
| 3.3.3 Pulzní doutnavý výboj | 43 |
| 3.3.3 Mikrovlnný výboj (MW) | 43 |
| 3.4 Atmosférické plazmové výboje | 44 |
| 3.4.1 Korónový výboj | 44 |
| 3.4.2 Dielektrický bariérový výboj (DBD) | 45 |
| 4 Plazmové reaktory | 49 |
| 4.1 Nízkotlaké plazmové reaktory | 49 |

| | |
|-----------------------------------------------------------|-----------|
| 4.1.1 Zvonový reaktor | 50 |
| 4.1.2 Down-stream reaktor | 52 |
| 4.1.3 Rotační bubnový reaktor | 55 |
| 4.1.4 Reaktor s fluidní vrstvou | 57 |
| 4.1.5 Cirkulační reaktor | 61 |
| 4.1.6 Popis užitých technických prvků | 62 |
| 4.2 Atmosférické plazmové reaktory | 64 |
| 4.2.1 Korónový reaktor | 64 |
| 4.2.2 Dielektrický bariérový reaktor | 65 |
| 4.2.3 Tryskový reaktor | 66 |
| 5 Aspekty plazmové modifikace práškových materiálů | 69 |
| 5.1 Velká plocha k opracování | 69 |
| 5.2 Aglomerace | 70 |
| 5.3 Tepelná degradace | 72 |
| 5.4 UV degradace | 73 |
| 5.5 Procesy stárnutí | 74 |
| 6 Aktuální situace na trhu | 77 |
| 6.1 Situace v zahraničí | 77 |
| 6.2 Situace v ČR | 79 |
| Závěr | 80 |
| Literatura | 81 |

Úvod

Moderní doba klade na materiály čím dál větší požadavky. Nejruznější průmyslové aplikace si žádají specifické vlastnosti materiálů. Do popředí se přitom dostávají povrchové úpravy materiálů, které levným, nebo jinak výhodným materiálům umožňují jejich využití i v odvětvích, kde by bez těchto úprav jen stěží obstály. Vedle ekonomického hlediska hraje důležitou roli při úpravách materiálů též hledisko ekologické. Nešetrnost vůči životnímu prostředí je jednou z hlavních stinných stránek některých doposud hojně užívaných metod. Z toho důvodu jsou hledány alternativy, které budou zmíněným hlediskům lépe vyhovovat.

Velmi atraktivní alternativou jsou plazmové modifikace. Plazmatické procesy, jako depozice tenkých vrstev, nebo úpravy fyzikálních vlastností povrchu jsou v současné době intenzivně zkoumány a pozvolna uváděny do praxe. Nepřehlédnutelnou předností plazmatických procesů je ekologická nezávadnost, uspokojivá efektivita a trvanlivost těchto úprav. Plazmová modifikace také umožňuje ve vhodném uspořádání zamezit tepelnému namáhání a degradaci materiálů.

Jako obzvláště výhodné se jeví zpracování surového materiálu ve formě prášku nebo granulátů. To přináší jednoduchou manipulaci, jednoduchost aparatur a s nimi spojené nižší náklady. Těmto materiálům se přitom otevírá možnost uplatnění v kompozitních materiálech [1].

Tato práce je zaměřena na problematiku plazmových úprav v celé své šířce, se zvláštní pozorností na plazmové modifikace v pravém slova smyslu, tedy na změnu fyzikálních vlastností povrchů. Opomenuty nebudou aspekty těchto úprav, nejčastěji plazmově modifikované materiály, přehled nejčastěji používaných plazmových výbojů, ani aparatury sloužící k těmto úpravám.

Kapitola 1

Práškové materiály

U tvarově složitých výrobků nemusí být ošetření po celém povrchu homogenní a vzhledem k relativně velké velikosti některých výrobků jsou nároky na objem pracovního prostoru aparatur velmi vysoké. Například u automobilového nárazníku jsou požadavky na objem pracovního prostoru aparatury až v řádu metrů krychlových. S velkým objemem pracovního prostoru je také obtížnější zajistit homogenitu zpracování. Tyto aspekty platí i pro plazmovou modifikaci. Obzvláště v případě aparatur pracujících při nízkém tlaku jsou u velkých reaktorových komor nároky na vakuovou techniku velmi vysoké.

Při ošetření materiálu ve formě polotovaru, tedy například ve formě prášku, většina zmíněných nevýhod odpadá. Reaktorové komory mohou mít výrazně menší objem a přitom je eliminována nehomogenita zpracování [hl].

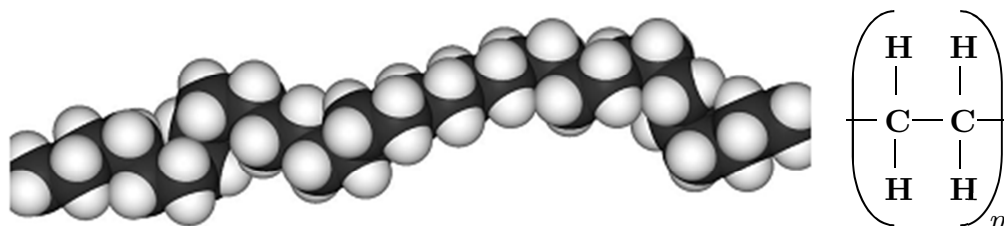
Práškový materiál je složen z malých elementárních prvků, jež budou v následujícím textu označovány výhradně jako prášková zrna, aby nedošlo k záměně s elementárními částicemi hmoty (elektrony, protony a neutrony). Velikost těchto zrn může být různá, avšak zpravidla je v řádu mikrometrů a u tzv. nanoprášků dokonce v řádu nanometrů [1].

Práškových materiálů je velké množství. V souvislosti s plazmovou modifikací je v popředí zájmu několik materiálů. To je dáno jednak nevýhodnými vlastnostmi těchto materiálů (z pohledu některých průmyslových aplikací), které lze plazmově modifikovat, dostupností těchto materiálů v práškové formě a moderními trendy v oblasti materiálového inženýrství.

Mezi nejčastěji plazmově modifikované materiály patří různé uhlíkové materiály, jako uhlíková čern, aktivní uhlí, či uhlíkové nanotrubičky a nanovlákná. Další skupinou jsou polyolefiny, kde je vzhledem k objemu výroby a rozsáhlosti průmyslového využití upřena pozornost především na polyethylen. Tyto vybrané materiály jsou blíže popsány v této kapitole.

1.1 Polyethylen (PE)

Polyethylen je termoplast, přičemž patří mezi polyolefiny, která je největší skupinou synteticky vyráběných polymerů. Vzniká polymerací ethylenu. Popularita polyethylenu spočívá v levných surovinách, z nichž se vyrábí, ve specifických užitých vlastnostech a snadné zpracovatelnosti. Polyethylen patří mezi několik nejběžnějších plastů.

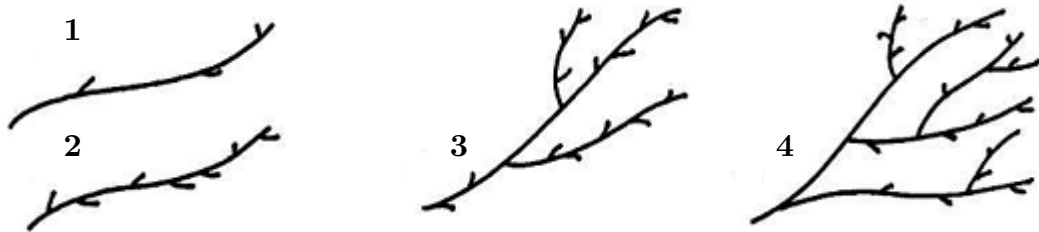


Obrázek 1.1: Řetězec PE (vlevo) [2], strukturální vzorec PE (vpravo) [3].

Základní strukturou polyethylenu je uhlovodíkový řetězec, který nese žádné substituenty. PE může být vyráběn různými postupy, z čehož plynou různé vlastnosti výsledných produktů. Odlišnosti ve vlastnostech PE plynou z rozdílů krátkého větvení polymerních řetězců (s tím souvisejícím obsahem krystalické fáze) a rozdílů v molekulové hmotnosti. Jednotlivé typy PE liší se stupněm krystalinity mají různou hustotu, která plyne z rozdílné hustoty krystalické (1 g/cm^3) a amorfní ($0,855 \text{ g/cm}^3$) fáze. Hustota a tvar řetězce polymeru jsou základními hledisky při klasifikaci polyethylenu.

Značení různých typů PE je odvozeno od prvních písmen anglických slov popisujících hustotu jednotlivých typů. Základními typy jsou LDPE, HDPE a LLDPE. LDPE (Low Density PE) je typem s nízkou hustotou, HDPE (High Density PE) je typem s vysokou hustotou a LLDPE (Linear

Low Density) je lineárním typem polyethylenu s nízkou hustotou. Kromě těchto typů existují i další, přičemž výčet typů PE je v tabulce 1.1.



Obrázek 1.2: Druhy větvení polyethylenu. HDPE (1), LLDPE – krátké větvení (2), LDPE – vyrobený v autoklávu (3), LDPE – vyrobený v trubkovém reaktoru (4) [4].

Polyethylen se zpracovává všemi metodami pro zpracování termoplastů (výroba filmů, fólií, vytlačování, vyfukování). Výchozím polotovarem jsou granule.

PE je tuhá látka, v tenkých vrstvách a filmech ohebná, téměř průhledná, popřípadě s mléčným zákalem. Polyethylen je houževnatý, má vysokou tažnost a vykazuje velkou stálost vůči chemickým činidlům. Omezená je jeho stálost vůči oxidačním činidlům. Za normální teploty se nerozpouští v žádném rozpouštědle. Teplota tání se pohybuje mezi 105°C a 136°C. Dielektrické vlastnosti PE jsou podobné alkalickým uhlovodíkům. Polyethylen má malou propustnost vodních par a je mrazuvzdorný. PE podléhá studenému toku a má sklon k praskání pod napětím.

Mezi výhodné vlastnosti PE se řadí nízká cena, snadná zpracovatelnost různými postupy, vynikající elektroizolační vlastnosti, tuhost a vláčnost při nízkých teplotách, či zdravotní nezávadnost.

Za nevýhody lze ve většině aplikací považovat nízký bod měknutí, sklon k oxidaci, voskovitý vzhled, nízkou odolnost vůči poškrábání, nízkou pevnost v tahu, vysokou penetraci některých plynů a hořlavost.

Hydrofobita, tedy nízká smáčivost povrchu polyethylenu a jeho dostupnost v granulové nebo práškové formě jsou vlastnosti, které polyethylen předurčují pro plazmovou modifikaci. Polyethylen patří mezi nejčastěji plazmově ošetřované materiály, přičemž účelem je obvykle zvýšení povrchové energie a s tím souvisejících vlastností (smáčivost, vzlínavost apod.) [4].

| Typ | Zkratka | Hustota [g/cm ³] |
|-----------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------|
| PE s velmi nízkou hustotou | ULDPE (Ultra-Low Density) | 0,888 – 0,915 |
| PE s nízkou hustotou | LDPE (Low Density) | 0,910 – 0,955 |
| Lineární PE s nízkou hustotou | LLDPE (Linear Low Density) | 0,918 – 0,955 |
| PE se střední hustotou | MDPE (Medium Density) | 0,925 – 0,940 |
| PE s vysokou hustotou | HDPE (High Density) | 0,941 – 0,954 |
| PE s vysokou molekulovou hmotností | HMW-HDPE (High Molecular Weight) | 0,944 – 0,954 |
| PE s ultravysokou molekulovou hmotností | UHMW-HDPE (Ultra-High Molecular Weight) | 0,955 – 0,957 |

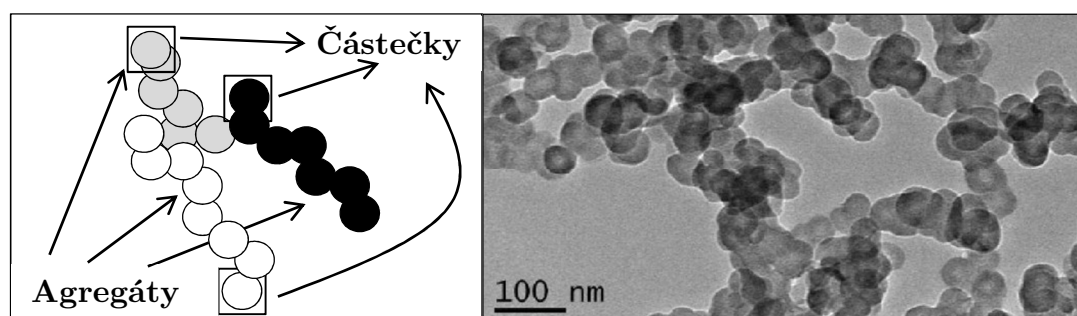
Tabulka 1.1: Rozdělení PE podle hustoty a jejich označování [4].

1.2 Uhlíková čern (CB)

Uhlíková čern je široce známa pod anglickým názvem „carbon black“, a proto bude v následujícím textu označována právě tímto ekvivalentem, popřípadě zkratkou „CB“. Carbon black je prakticky čistý uhlík ve formě koloidních částic. Je produkován při nedokonalém spalování nebo při tepelném rozkladu plynných či kapalných uhlovodíků. Zpravidla je ve formě malých granulí či prášku. Specifické vlastnosti povrchu, barva, struktura a vodivost ji předurčují k uplatnění v nejrůznějších aplikacích jako při výrobě gumy (pneumatik), různých plastových výrobků, tiskových náplní a nátěrů. Přibližně 90% světové produkce CB je použito v gumě, 9% v barvivech a zbylé 1% je rozděleno mezi stovky různorodých použití. CB se řadí mezi nejvíce vyráběné produkty chemického průmyslu. Roční produkce přesahuje $8 \cdot 10^9$ kg.

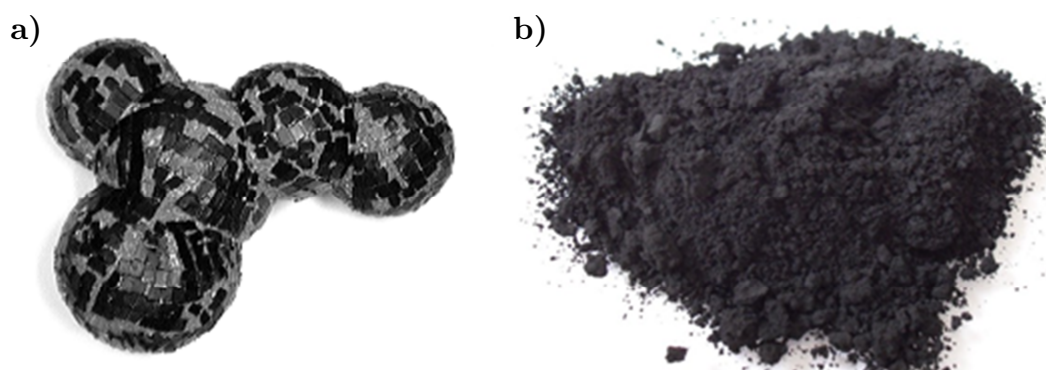
Často dochází k zaměňování sazí a CB, které jsou ovšem fyzikálně a chemicky odlišné. Na rozdíl od sazí, které obsahují asi jen 60% elementárního uhlíku, CB jej obsahuje 96 – 97% [5].

CB tvoří zpravidla částice o velikosti 10 nm až 100 nm. Tyto částice jsou spojeny dohromady a tvoří tzv. agregáty. Dosud nebylo objasněno, zda se částice nejprve formují a poté se spojí, nebo rovnou narůstají do této podoby. V běžně produkované uhlíkové černi je zastoupení samostatných částic zanedbatelné a termín agregát může být používán ve smyslu nejmenších prvků [6], [7].



Obrázek 1.3: Aglomerát [8] (vlevo), snímek CB (TEM) [9] (vpravo).

Některé agregáty mohou interagovat prostřednictvím Van der Waalsových sil, spojovat se a tvořit druhotnou strukturu označovanou jako aglomeráty. Aglomeráty mohou být však opětovně narušeny působením mechanických sil [8]. Tento proces je naznačen na obrázku 1.3.



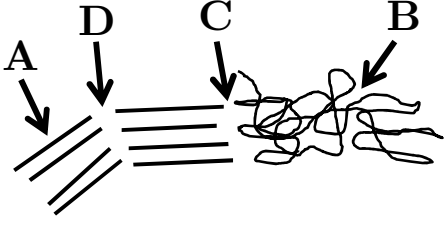
Obrázek 1.4: Model agregátu CB vytvořený Sid Richardson Carbon Co. [8] (a), uhlíková čern (CB) (b) [10].

Skutečně zajímavým dělá CB struktura uspořádání atomů. V povrchu jsou zastoupeny dvě odlišné struktury. První je s mírnou odlišností velmi

podobná grafitu, druhá odpovídá amorfnímu uhlíku, ačkoliv přesnou strukturu je velmi obtížné popsat [7].

Za použití Ramanovi spektroskopie byl vytvořen obecně přijímaný model agregátu CB složeného ze čtyř až šesti částic. Povrch agregátu je pokryt plochami grafitové (černá) a amorfní struktury (šedá). Tento model je na obrázku 1.4 a).

Struktura povrchu velmi souvisí s povrchovou energií. Při zkoumání povrchové energie CB byly popsány čtyři různé energetické regiony. Aby byla zjištěna souvislost mezi povrchovou energií a strukturálními doménami, bylo provedeno ošetření (grafitizace), které spočívalo ve vystavení CB vysokým teplotám. Během tohoto ošetření byl téměř celý povrch převeden na grafitovou strukturu na úkor struktury amorfní. Bylo zjištěno, že grafitová struktura má nejmenší povrchovou energii. Zbylé tři energetické regiony připadají na dutiny mezi krystaly, krystalické hrany a amorfní strukturu. Nejvyšší povrchovou energii vykazují dutiny mezi krystaly, v nichž mohou molekuly plynu interagovat s povrchem v několika směrech. Tyto regiony jsou znázorněny na obrázku 1.5 [8], [11].

|  | <table border="1"> <thead> <tr> <th>Region</th> <th>Energie (kJ/mol)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A Grafitové plochy</td> <td>16</td> </tr> <tr> <td>B Amorfní plochy</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>C Krystalické hrany</td> <td>25</td> </tr> <tr> <td>D Dutiny</td> <td>30</td> </tr> </tbody> </table> | Region | Energie (kJ/mol) | A Grafitové plochy | 16 | B Amorfní plochy | 20 | C Krystalické hrany | 25 | D Dutiny | 30 |
|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|------------------|--------------------|----|------------------|----|---------------------|----|----------|----|
| Region | Energie (kJ/mol) | | | | | | | | | | |
| A Grafitové plochy | 16 | | | | | | | | | | |
| B Amorfní plochy | 20 | | | | | | | | | | |
| C Krystalické hrany | 25 | | | | | | | | | | |
| D Dutiny | 30 | | | | | | | | | | |

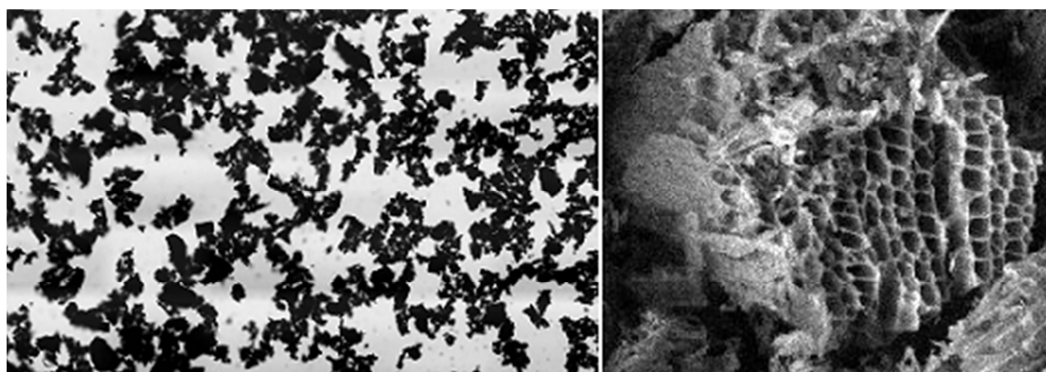
Obrázek 1.5: Energetické regiony na povrchu CB [8].

1.3 Aktivní uhlí

Aktivní uhlí je průmyslově vyráběný produkt s pórovitou strukturou a velkým vnitřním povrchem. Vyznačuje se schopností adsorbovat (poutat k vnitřnímu povrchu) široké spektrum látek. Póry mají objem všeobecně větší než $0,2 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, vnitřní povrch větší než $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a šířka pórů je v rozmezí 0,3 až 1000 nm.

Aktivní uhlí se vyrábí z uhlí, dřeva nebo kokosových skořápek. Výroba aktivního uhlí z neporóvitých uhlíkatých materiálů se nazývá aktivace. Při aktivaci vzniká mikrokrytalický uhlík a velké množství různě velkých pórů.

U aktivního uhlí vyráběného z kokosových skořápek lze pozorovat celulózní strukturu původního organického materiálu. Molekulární struktura se podobá struktuře grafitových destiček širokých několik atomů. Tvoří stěnu molekulárních otvorů tj. pórů. Hexagonální „kruh“ uhlíkových atomů je často přerušen a tyto nepravidelnosti poskytují možnosti pro reakce na těchto místech.



Obrázek 1.6: Aktivní uhlí pod optickým mikroskopem (vlevo) [12]. Aktivní uhlí pod elektronovým mikroskopem (vpravo) [13].

Póry se rozdělují podle jejich poloměru. Mikropóry mají poloměr menší než 1 nm, mezopóry mají poloměr 1 nm až 25 nm a makropóry mají poloměr větší než 25 nm. U aktivního uhlí vyráběného z kokosových skořápek převažují mikropóry.

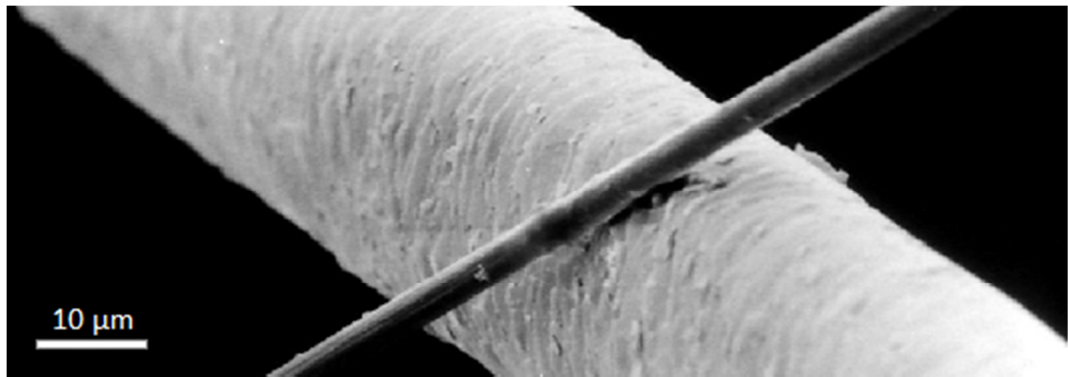
Na aktivním uhlí adsorbují obecně organické a nepolární látky, například rozpouštědla, barviva nebo oleje. Přednostně adsorbují vysokomolekulární látky a nepolární sloučeniny.

Podle formy se rozeznává se několik druhů aktivního uhlí – práškové, zrněné a granulované. Práškové aktivní uhlí je definováno tak, že 90% práškových zrn je menších než 0,18 mm. Používá se mimo jiné pro průmyslové čištění kapalin [14], [15].

1.4 Uhlíková vlákna a nanovlákna

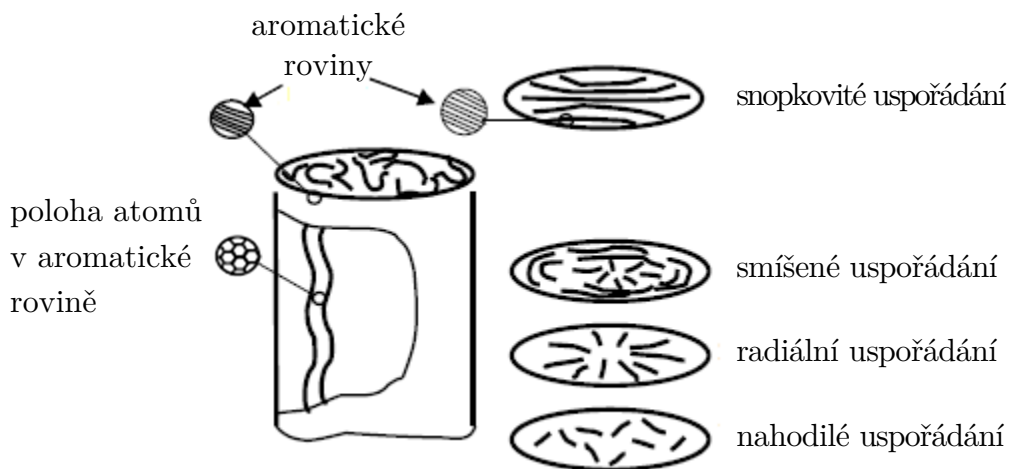
1.4.1 Uhlíková vlákna

Uhlíková vlákna jsou dlouhé tenké prameny materiálu, zpravidla o průměru 5 – 8 μm složeného převážně z atomů uhlíku [16]. Uhlíková vlákna jsou jako technický materiál známa zhruba 50 let. Postupně byly vyvíjeny nové typy vláken se speciálními vlastnostmi.



Obrázek 1.7: Uhlíkové vlákno (menší) v porovnání s lidským vlasem [17].

Je známo, že krystaly grafitu jsou vysoce anizotropní, přičemž ve směru kolmém k bazálním rovinám šesterečné mřížky působí jen slabé Van der Waalsovy vazby, kdežto v rovinách bazálních vrstev (aromatických rovinách) jsou atomy vázány velmi pevnými kovalentními vazbami.



Obrázek 1.8: Struktura uhlíkového vlákna [18].

Vysoké pevnosti a tuhosti aromatických rovin je využito právě v uhlíkových vláknech, ve kterých jsou bazální roviny orientovány převážně rovnoběžně s podélnou osou vlákna. Na rozdíl od grafitu nejsou aromatické roviny ve vláknu orientovány pravidelně, ale jsou vedle sebe umístěny nahodile, v tzv. turbostratickém uspořádání.

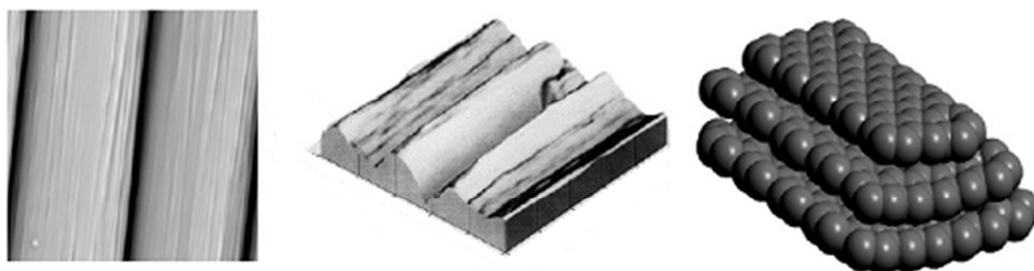
Uhlíková vlákna se vyrábějí převážně z polyakrylonitrilových (PAN) vláken. Ve směru osy vlákna jsou protáhlé mikrokrystaly turbostratického uhlíku tvořeny vždy několika paralelními rovinami. V příčném řezu vlákna pásy nedosahují větších rozměrů a jsou různě stočeny. V podélném směru jsou mikrokrystaly vzájemně natočeny pod malými úhly. Charakteristická délka těchto mikrokrystalů je 10 nm až 50 nm. Mikrokrystaly mají charakteristickou délku 10 až 50 nm. Z tloušťky pásů lze odvodit, že je tvoří 10 až 30 paralelních aromatických rovin. Vlákno obsahuje též mikroskopické póry protažené ve směru podélné osy vlákna. Vedle těchto mikroskopických pórů vlákno obsahuje i submikroskopické dutiny mezi jednotlivými mikrokrystaly.

Postup výroby uhlíkového vlákna (PAN) je možno rozdělit do tří etap. První etapou je stabilizace při teplotách 200°C až 300°C. Při ní dojde k cyklizaci vazeb v řetězci makromolekuly PAN (vytvoření paralelních žebříkovitých makromolekul) a k vzájemnému zesílení makromolekul kyslíkovými můstky. Vlákno při této etapě zčerná a stane se netavitelným. Druhou etapou je karbonizace při teplotách 1000°C až 1500°C. Ve vláknu se odstraní se vodík a sníží obsah dusíku a kyslíku tak, že 80 až 95 % hmoty tvoří uhlík. Vlákno dosáhne maximální pevnosti v tahu. Třetí etapou je grafitizace při teplotách od 1800°C do 3000°C. V této etapě se ještě více zvýší obsah uhlíku a umožní se vznik dokonalejších mikrokrystalů. Vyvinutější mikrokrystaly vedou k zvětšení tuhosti vlákna. Z hlediska chemického složení nelze ani nejtuzší uhlíková vlákna považovat za čistě uhlíková (obsah uhlíku nedosahuje 100%). Zbytek představuje především dusík, kyslík a vodík. Přítomnost jiných prvků ukazuje na nižší dokonalost v technologii jejich zpracování.

Vysoká pevnost a modul pružnosti jsou sledované vlastnosti uhlíkových vláken. Za účelem zlepšení těchto vlastností jsou vyráběna uhlíková vlákna s různými průřezy, přičemž většina vláken nemá čistě kruhový průřez.

Optická nebo elektronová rastrovací mikroskopie odhalí na povrchu uhlíkových vláken velmi jemné rýhování. Lze odhadnout, že rýhy jsou hluboké

řádově do 100 nm. Rýhy zřejmě souvisí s vnitřní fibrilární mikrostrukturou uhlíkových vláken. Povrch vlákna obsahuje jak okraje krystalitů, tak i bez-defektní bazální grafitové plochy. Na povrchu vláken mohou být odkryty kromě fibrilární mikrostruktury též mikropóry, hranice krystalitů, vměsky, trhliny na hranici sousedních krystalitů a trhliny. Povrch uhlíkových vláken je vyobrazen na obrázku 1.9.



Obrázek 1.9: Povrch uhlíkových vláken. SEM snímek, AFM snímek a molekulární model [19].

Uhlíková vlákna se vyznačují několika zvláštnostmi, jako anizotropií, záporným koeficientem délkové roztažnosti, či nízkým elektrickým odporem v podélném směru.

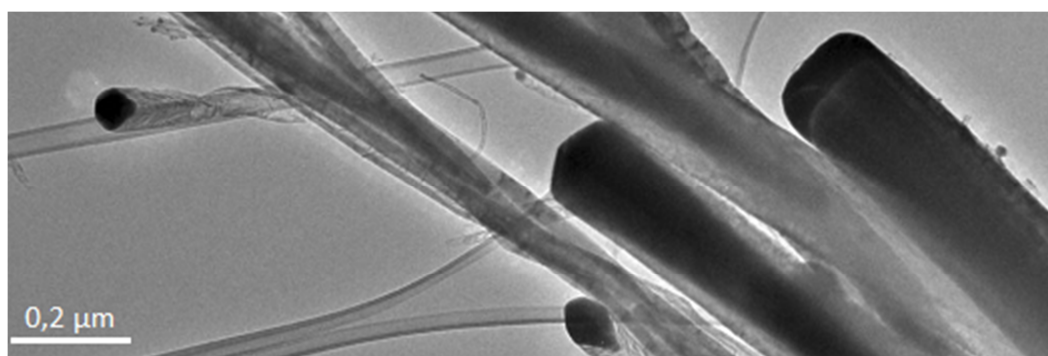
Aplikace uhlíkových vláken se vzhledem ke stále relativně vysoké ceně omezuje na specifické obory. První, kdo dal impuls pro vývoj těchto materiálů, byly letectví a kosmonautika, kde nachází široké uplatnění jako výztuhy v trupech kosmických lodí a letadel, lopatky motorů, či vrtule. Mezi další aplikace uhlíkových vláken patří karoserie automobilů, brzdové prvky, kluzné součásti ve strojírenství, sportovní náčiní a v poslední řadě lékařství.

Pomocí smáčivosti byly stanoveny i povrchové energie ploch monokrystalu grafitu. Pro bazální plochy byla naměřena hodnota přibližně $30 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, pro stěny hranolu hodnota vyšší než $80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. U uhlíkových vláken je předpokládán výskyt obou typů grafitových ploch na povrchu a hodnota povrchové energie se tedy pohybuje mezi 30 a $80 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$. Čím dokonalejší je povrch s větším počtem bazálních ploch v povrchu, tím nižší je hodnota povrchové energie. Uhlíková vlákna jsou plazmově modifikována za účelem leptání a zdrsňování povrchu, očištění vlákna, které vede ke zvětšení povrchové energie a smáčivosti, implantace funkčních skupin na očištěný povrch a polymerace monomeru na povrchu vláken [18], [19].

1.4.2 Uhlíková nanovlákná

Vedle uhlíkových vláken o průměru v řádu několika mikrometrů je možné vyrobit vlákna, jejichž průměr je v řádu nanometrů – nanovlákná. Uhlíková nanovlákná jsou zpravidla cylindrické nanostruktury s grafenovými vrstvami uspořádanými jako navrstvené kužely, kalíšky, nebo misky. Jsou vyráběny technologií „růstu v parách“. Uhlíková nanovlákná se dále rozdělují na VGCF's (vapor grown carbon fibers) a VGCNF's (vapor grown carbon nanofibers).

Využití uhlíkových nanovláken je obdobné jako v případě klasických uhlíkových vláken, tedy v kompozitních materiálech nejrůznějšího typu. Vlákna zavínutá do válců se nazývají uhlíkovými nanotrubičkami a jsou blíže popsána v následující podkapitole [20].

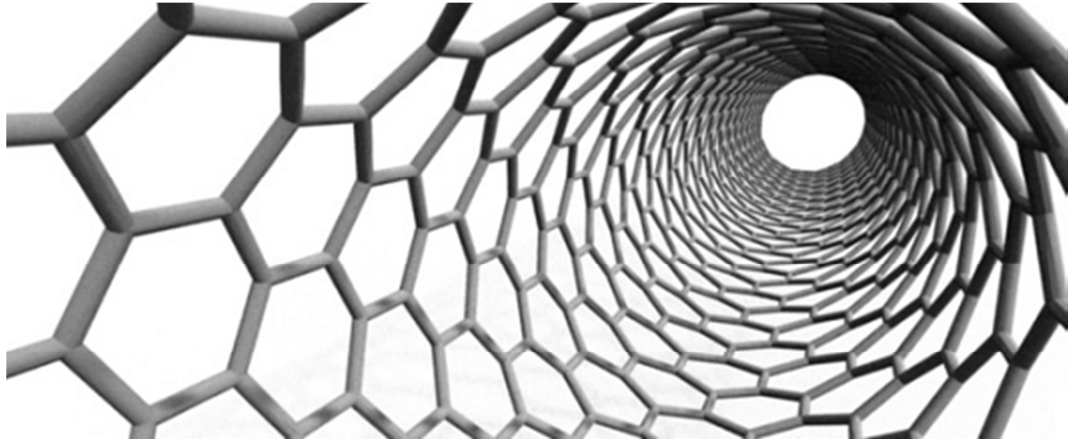


Obrázek 1.10: Uhlíková nanovlákná (TEM) [21].

1.5 Uhlíkové nanotrubičky

Dalším z hojně modifikovaných materiálů pomocí plazmatu jsou uhlíkové nanotrubičky. Uhlíkové nanotrubičky jsou makromolekuly uhlíku a lze je považovat za zvláštní válcovou formu tzv. fullerenů (C_{60} , C_{75} , C_{100}), což jsou velké makromolekuly ve tvaru „fotbalových míčů“, jejichž strany jsou tvořené pěti- a šestiúhelníky v jejichž vrcholech se nachází uhlík.

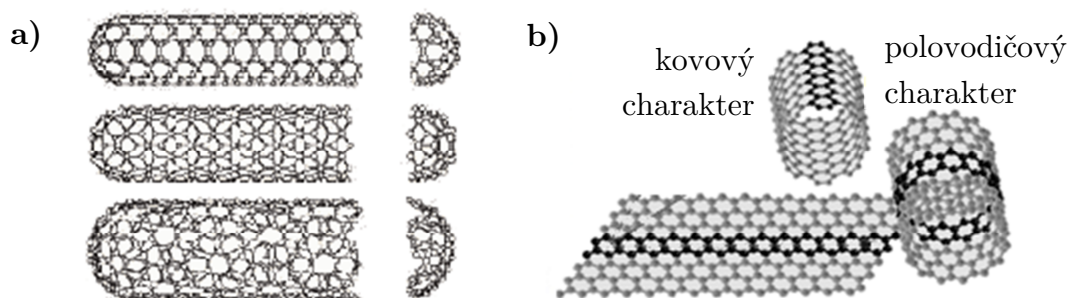
Fullerény byly objeveny v roce 1985. V roce 1991 byly během zkoumání sází objeveny nanotrubičky, jež vznikaly při obloukovém výboji mezi uhlíkovými elektrodami. Pod elektronovým mikroskopem byly pozorovány vícestěnné nanotrubičky.



Obrázek 1.11: 3D model uhlíkové nanotrubičky [22].

Nanotrubičky mají průměry typicky mezi 1 nm až 50 nm. Délka nanotrubeček je až 300 μm , tedy až $3 \cdot 10^5$ větší, než je jejich průměr. Extrémně velký poměr délka/šířka je jednou ze zajímavých vlastností nanotrubiček. Tloušťka stěn nanotrubiček je různá, rozlišují se tzv. jedno- a vícevrstevné (single, multi walled) nanotrubičky. Při výrobě mohou vzniknout i celé svazky nanotrubiček.

Nanotrubičky mohou mít kovový i polovodičový charakter v závislosti na způsobu sbalení uhlíkového plátku naznačeném na obrázku 1.12. Kovový, resp. polovodičový charakter souvisí s tzv. chirálním vektorem. Nanotrubičky s různým chirálním vektorem jsou na obrázku 1.12 a). Výjimečná je také vysoká mechanická pevnost a tepelná vodivost nanotrubiček. Tyto vlastnosti souvisí s velkou silou vazeb v atomové rovině, z níž je nanotrubička stočena.



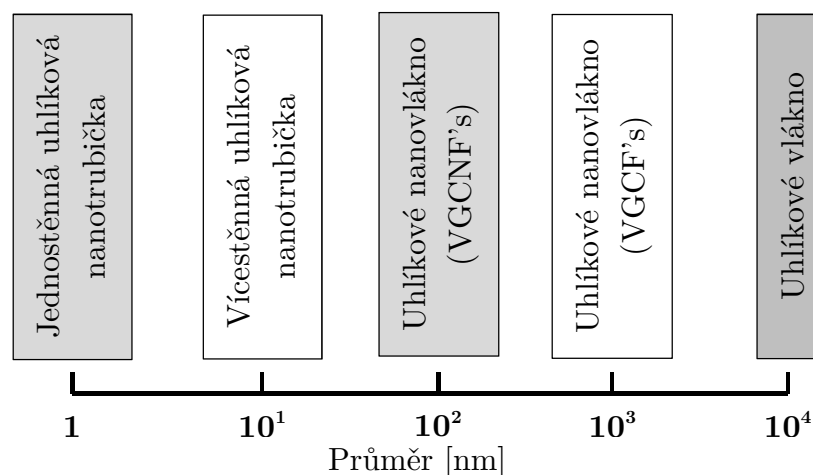
Obrázek 1.12: Nanotrubičky s rozdílným chirálním vektorem (a) [23]. Způsoby sbalení uhlíkového plátku (b) [24].

Nanotrubičky mohou podle svého charakteru vytvářet jak vodiče, tak PN přechody. Z polovodičových nanotrubeček by mohlo být možno vyrobit

tranzistory a v budoucnosti pravděpodobně i mikroprocesory s nejméně o jeden řád vyšší miniaturizací než u současně využívané technologie. Dále mohou najít využití jako tzv. miniděla vystřelující elektrony, nahrazující v běžných katodových obrazovkách nutnost vychylování a urychlování elektronového paprsku a v neposlední řadě je atraktivní využití nanotrubelek jako paměťového prvku. V tomto případě je molekula fullerenu uzavřena z obou stran v nanotrubičce. Poloha molekuly fullerenu na jednom a druhém konci nanotrubky představuje dva různé logické stavy – jeden bit. Tyto stavy lze přepínat a číst elektrickým polem. Na objem v řádu cm^3 lze integrovat množství informace v řádu terabitů. Ve spojení se stávající technikou lze nanotrubelek využít díky výjimečně vysoké tepelné vodivosti k efektivnímu odvodu tepla například od horkého jádra procesoru. Díky velké pevnosti při relativně nízké hmotnosti (600x vyšší poměr pevnosti ke hmotnosti než v případě oceli) lze nanotrubičky využít jako výztužná vlákna [23], [24].

Přestože jsou uhlíkové nanotrubičky teprve v počáteční fázi vývoje, mají velmi velký potenciál, a to nejen ve zmíněných, ale i dalších oborech.

Přehled vybraných uhlíkových materiálů podle jejich průměru je na obrázku 1.14.



Obrázek 1.14: Přehled vybraných uhlíkových materiálů podle jejich průměru.

Kapitola 2

Plazmová modifikace

Povrchové úpravy materiálů se provádějí za účelem modifikace některých specifických vlastností povrchu, tak aby co nejlépe vyhovovaly požadavkům nejrozličnějších průmyslových aplikací. Plazmová modifikace povrchů se provádí pro celou řadu účelů, stejně tak zahrnuje celou řadu nejrozličnějších procesů, které se odlišují způsobem interakce plazmatu s modifikovaným materiálem, případně způsobem jakým bylo této interakce dosaženo.

Povrchové zpracování v současnosti zahrnuje celou řadu metod. Často se jedná o mechanické úpravy založené na zvrásňování povrchu, nebo tzv. mokré chemické metody. Nevýhodou zvrásňování je nízká účinnost, mokré chemické metody jsou ekologicky závadné. Další komerčně využívanou metodou je tepelná aktivace povrchu v pecích nebo na přímém plameni, při níž je materiál vystaven nežádoucí tepelné degradaci, které se lze vyhnout při použití studených plazmových výbojů [1].

Plazmové zpracování spočívá ve vytváření aktivních částic (iontů, elektronů, excitovaných atomů, radikálů atd.) průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice mohou například vytvářet vrstvy, vyvolávat chemické reakce nebo se jich aktivně účastnit. Příkladem může být snaha zvýšit povrchovou energii některých materiálů, za účelem zlepšení některých vlastností (smáčivosti). Pomocí plazmových výbojů lze též zbavovat povrch nečistot (tuků, mastných kyselin, či bakterií) [25].

Plazmovou modifikaci lze rozdělit na tři základní podskupiny [8]:

- 1) **Leptání a odstranění nečistot** - způsobené výhradně kladnými ionty [26].
- 2) **Plazmová depozice (nanášení vrstev)** - probíhá pokud plazma obsahuje reaktivní částice, které jsou schopny reagovat mezi sebou nad povrchem substrátu a tvořit tenké vrstvy [27].
- 3) **Plazmová funkcionalizace** - v tomto případě nereagují plazmové částice mezi sebou, ale s povrchem substrátu, což dovoluje získat nové vlastnosti povrchu [28]. Ke změnám dochází pouze v tenké povrchové vrstvě (řádově desítky nm). Plazmová funkcionalizace zahrnuje u polymerů několik procesů. Jedná se o odstraňování materiálu povrchu, modifikaci původního materiálu a očkování chemických skupin.

Plazma inertního plynu (například argon) způsobuje prostřednictvím přímého a radiačního přenosu energie čistě fyzikální modifikaci povrchu (odprašování, větvení, zesíťování), ale nevytváří nové funkční skupiny. Dochází ke štěpení chemických vazeb (například C-H, C-C, C=C), na povrchu nebo v jeho blízkosti se generují volné radikály, které spolu reagují, přičemž nastává proces zesíťování, větvení, odstranění nízkomolekulárního materiálu nebo jeho konverze na vysokomolekulární. Výsledkem může být zvýšení povrchové tvrdosti, zlepšení adhezivní síly rozhraní, změna volné povrchové energie i drsnosti povrchu.

Plazma obsahující kyslík, dusík nebo fluor způsobuje kromě předchozích procesů chemické reakce na povrchu (leptání a vznik nových funkčních skupin – tzv. očkování).

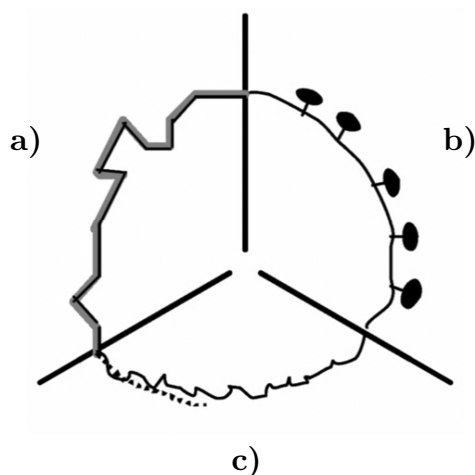
Plazma obsahující kyslík (O_2 , H_2O , CO_2 aj.) může prostřednictvím kyslíku reagovat se širokou škálou polymerů. Reakcí atomárního kyslíku s povrchovými uhlíkovými radikály může dojít k leptání, nebo se mohou vytvářet nové funkční skupiny (například C-O, C=O, O-C=O, C-O-O, CO_3 , OH). Výsledkem může být hydrofilizace povrchu, či změna drsnosti [27], [29 - 35].

Podle Clarka, Dilkse a Shuttlewortha, kteří pomocí plazmatu modifikovali polyethylen, stačí i krátká doba modifikace při malých výkonech ke změně počtu vazeb mezi C a O. Dále přitom pozorovali, že množství různých C-O vazeb prudce narůstá v prvních několika sekundách modifikace [36].

Norman a kol., kteří se zabývali studiem vlivu jednotlivých částic kyslíkového plazmatu na povrchovou energii polyolefinů. Zjistili, že rozhodující vliv na vzrůst povrchové energie má atomární kyslík. Při jeho přítomnosti dojde k výraznému zvýšení povrchové energie ve velmi krátkém časovém intervalu. Při rekombinaci O za vznika O_2 dochází k uvolnění energie, která dostičuje k rozštěpení všech přítomných vazeb [37 - 40].

V plazmatu obsahující dusík (N_2 , NH_3 aj.) dochází k reakci dusíku s polymerem. Tato reakce vytváří nové funkční skupiny jako amin ($N-C$), imin ($N=C$), nitril ($N\equiv C$), amid ($N-C=O$). Dále může docházet k inkorporaci kyslíku a jeho funkčních skupin a očkování aminových skupin $-NH_2$. Výsledkem může být hydrofilizace, biokompatibilita, či imobilizace biomolekul.

V plazmatu obsahující fluor (SF_6 , CF_4 , C_2F_6 aj.) reagují fluorové radikály a radikály CF_x s povrchem a dochází ke konkurenčním procesům leptání a depozice s očkováním. Výsledkem může být hydrofilizace povrchu, či změna drsnosti [27], [29 - 35].



Obrázek 2.1: Procesy, které mohou probíhat při plazmové modifikaci. Depozice (a), funkcionalizace (b) a leptání (c) [8].

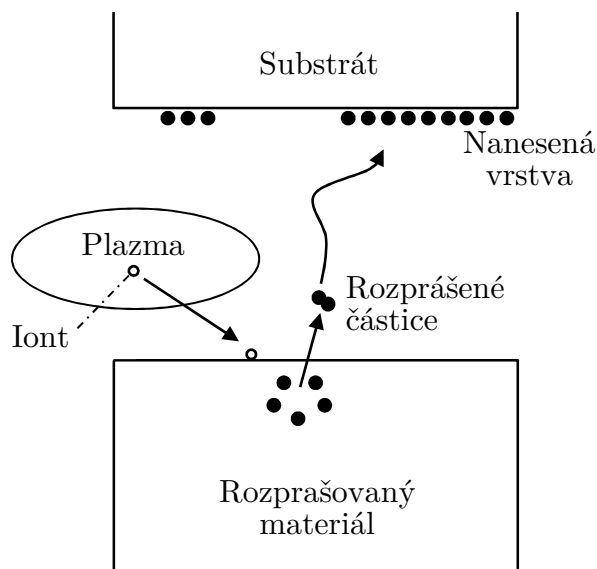
V následující tabulce jsou plazmové procesy rozděleny podrobněji včetně jejich základních parametrů.

| Proces | Teplota [°C] | Tlak [Pa] | Buzení | Médium | Vlastní proces |
|---------------------------------------------------|----------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|
| Plazmová difúze | 300 - 800 | 10 - 1000 | DC, pulzní DC | N ₂ , H ₂ , Ar, CH ₄ | Nános 100 - 600 μm, 1 - 20 μm (FeN, CrN, AlN, N--, C--) |
| PVD (Physical Vapor Deposition) | 100 - 500 | 10 ⁻² - 1 | HF, DC, obloukový výboj | N ₂ , H ₂ , CH ₄ , C ₂ H ₂ | Nános 1 - 10 μm (TiN, TiC) |
| Iontová implantace | 20 - 200 | 10 ⁻³ - 10 ⁻⁷ | DC | N ₂ , Ar | N, C implantace |
| Plazmové leptání | 20 - 200 | 0,1 - 100 | HF, DC | He, H ₂ , Ar | Odebraná vrstva 0,01 - 100 μm |
| PACVD (Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition) | 300, 500 - 700 | 10 ⁻³ , 10 - 1000 | HF, pulzní DC | N ₂ , H ₂ , Ar, CH ₄ , TiCl ₄ | Nános 1 - 10 μm (TiN, TiC, i:C) |
| Plazmová polymerizace | 20 - 100 | 1 - 100 | HF | C _x , H _x monomery | C - H polymerní nános 1 - 100 μm |

Tabulka 2.1: Přehled plazmatických procesů [41].

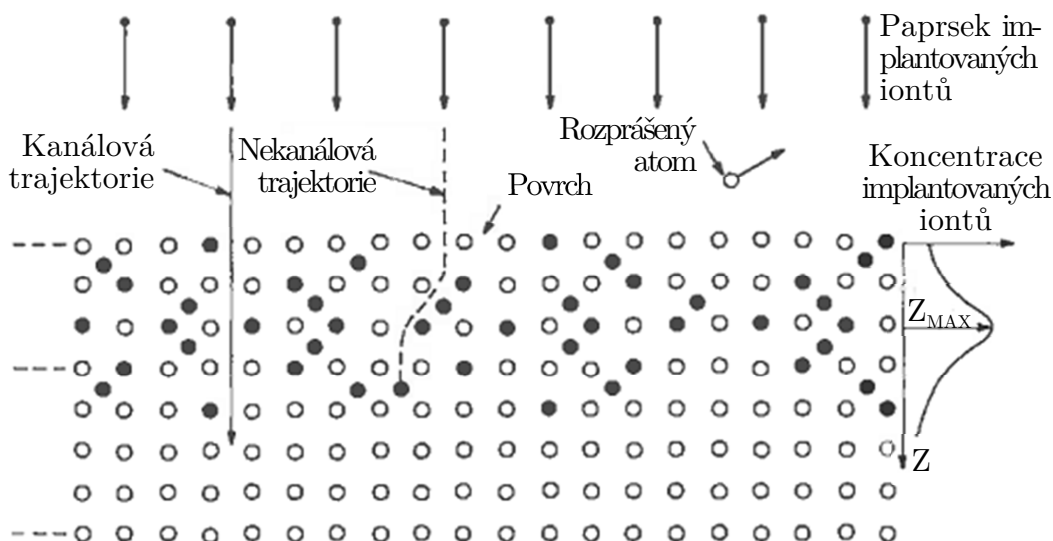
Proces PVD zahrnuje procesy vypařování materiálu vytvářejícího vrstvu ve vakuu a napařování za nízkých tlaků. Depozice může být provedena buď přímo, nebo reaktivně. Reaktivní depozice je prováděna v reaktivním plynu. Podstatou odpařování je snížení bodu varu a zvýšení tlaku nasycených par. Takto vytvořené vrstvy vynikají nízkým třením, vysokou tvrdostí, odolností vůči otěru, vysoké teplotě, korozi a kyselinám. Podstatou napařování je sekundární elektronová emise. Ionty pracovního plynu jsou urychlovány

elektrickým polem a dopadají na povrch rozprašovaného materiálu. Účinkem těchto iontů jsou atomy rozprašovaného materiálu vytrhávány, často průchodem ionizovaného plynu samy ionizují a dopadají na deponovaný materiál [42], [43], [44].



Obrázek 2.2: Princip PVD [41].

Princip iontové implantace je založen na přímém pronikání iontů s dostatečnou energií do povrchu materiálu, přičemž po penetraci krystalové struktury je vytvářeno mnoho atomických vrstev. Typická energie iontů je v rozmezí 20 keV až 300 keV [45].



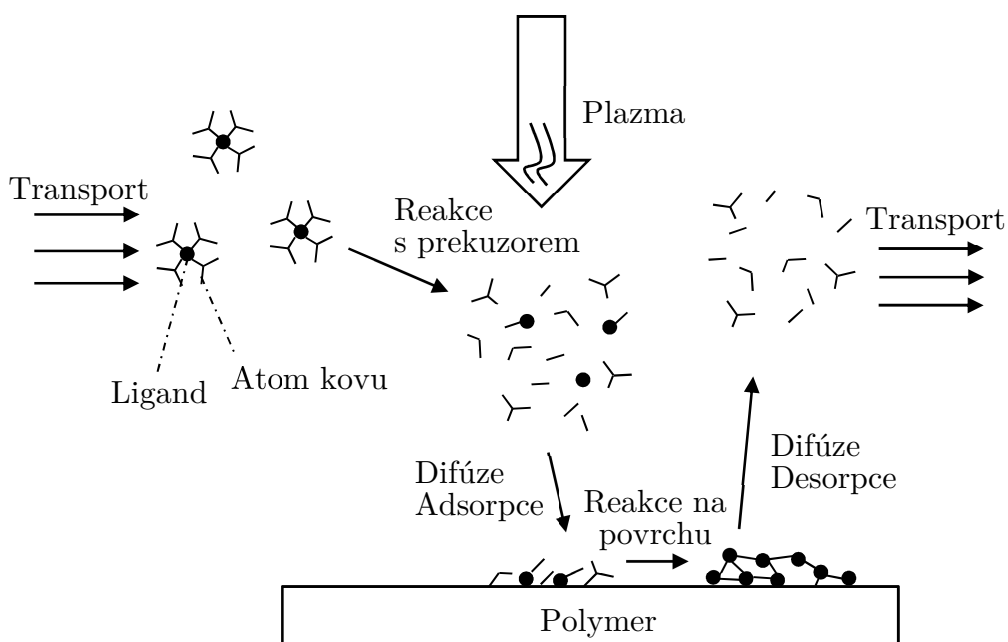
Obrázek 2.3: Princip iontové implantace [45].

Plazmové leptání je založeno na reakci vysoce reaktivních neutrálů (například atomární chlór) s povrchem materiálu za vzniku těkavých sloučenin. Bombardování povrchu ionty umožňuje odstranění povrchové kontaminace, která zabraňuje procesu leptání.

CVD (Chemical Vapor Deposition) je tepelně řízená chemická depozice z plynné fáze. Proces se skládá z několika fází. Nejprve jsou reaktanty transportovány do prostoru depozice, difundují na povrch substrátu a dochází k adsorpci reaktantů. Posléze proběhnou fyzikálně-chemické procesy a vznikne požadovaná vrstva společně s vedlejšími produkty. Následuje desorpce vedlejších produktů, jejich difúze do toku plynu a transport z prostoru depozice. Je-li v plynu zapálen plazmový výboj, hovoříme o PACVD (Plasma Assisted CVD). V tomto případě dochází ke srážkám energetických elektronů s těžkými částicemi plynu a produkci vysoce reaktivních částic, které se posléze mohou účastnit fyzikálně-chemických procesů na povrchu substrátu. Proces je naznačen na obrázku 2.4. PACVD má oproti klasickému procesu CVD několik výhod. Patří mezi ně vysoký koeficient ulpění vysoce reaktivních částic, nižší aktivační energie chemických reakcí, nižší teplota depozice, možnost depozice nových materiálů, či nahrazení reaktantů jinými a méně nebezpečnými. Za nevýhody lze považovat vyšší komplexnost chemických reakcí a procesů, horší selektivitu a řízení reakce, možnost poškození energetickými ionty, UV zářením nebo hromaděním elektrického náboje [27], [29 - 35].

Plazmová polymerace je proces formování tenké vrstvy na povrch substrátu. V tomto procesu dochází k přeměně monomeru v polymer za asistence energie plazmatu, která má za následek tvorbu elektronů, iontů, aktivovaných molekul a radikálů. Při plazmové polymeraci je proces vytváření polymeru zajištěn stupňovitou reakcí mezi radikály. Základem procesu je srážka urychlené částice (elektronu) s monomerem za vzniku excitovaných fragmentů, volných radikálů a iontů. Adsorbované aktivované fragmenty vzájemně rekombinují a vytvářejí tenkou vrstvu plazmového polymeru. Elementární reakce vyskytující se při tomto procesu jsou tedy fragmentace molekul monomeru, tvorba chemicky aktivních částic (radikálů) a rekombinace aktivních fragmentů. Fragmentace molekul monomeru závisí na energetické úrovni plazmatu a povaze výchozí molekuly [46].

Princip procesů PACVD, polymerizace a leptání je naznačen na obrázku 2.4.



Obrázek 2.4: Princip PACVD, polymerizace a leptání [41].

Vlastnosti povrchu, které mohou být změněny pomocí předchozích procesů, jsou v tabulce 2.2.

| | |
|---------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| Změna povrchové energie | smáčivost barvitelnost adheze vzlínavost |
| Změna mechanických vlastností | tvrdost hrubost |
| Změna chemických vlastností | reaktivita zahájení síťování polymerů |
| Změna elektromagnetických vlastností | průrazové napětí permitivita permeabilita elektrická vodivost |
| Změna optických vlastností | barva index lomu |
| Změna biologických vlastností | zdravotní nezávadnost rezistence vůči lpění bakterií |

Tabulka 2.2: Změna povrchových vlastností plazmovou modifikací [1], [35].

Kromě procesů uvedených v tabulce 2.1 mohou sloužit plazmové modifikace k odloučení nežádoucích vrstev z povrchu materiálů a dekontaminaci.

Výhody plazmové modifikace jsou shrnuty v následujícím výčtu:

- ekologická nezávadnost,
- nízká tepelná degradace,
- vysoká rychlost,
- modifikace může být omezena jen na povrchovou vrstvu bez vlivu na zbytek materiálu (při hloubce řádově v nanometrech),
- aktivní částice plazmatu mohou modifikovat povrchy všech polymerů bez ohledu na jejich strukturu či reaktivnost,
- výběrem reaktivního plynu lze volit druh chemické modifikace polymerních povrchů,
- nepřítomnost problémů jako u mokrých chemických metod,
- vysoká homogenita zpracování.

Mezi nevýhody plazmové modifikace patří:

- nutnost vakuové aparatury u nízkotlakých reaktorů, která je dosti nákladná,
- pracovní podmínky jsou velmi závislé na konkrétním systému a obvykle nepřenositelné na jiný systém,
- obtížné modelování experimentálních podmínek v reaktoru,
- plazmové procesy jsou velmi komplexní a je nesnadné plně porozumět vzájemným interakcím mezi plazmatem a modifikovaným povrchem, což je nezbytné pro správné nastavení některých parametrů (výkon, frekvence, geometrie reaktorové nádoby atd.),
- obtížná kontrola nad reaktivními funkčními skupinami vytvořenými na povrchu [35].

Plazmová modifikace je relativně náročná z hlediska řízení a kontroly samotného procesu. Též na aparatury jsou kladeny vysoké nároky. Naopak mezi největší přednosti plazmové modifikace patří vlastnosti a rozsah možného zpracování.

Kapitola 3

Plazmové výboje

3.1 Plazma

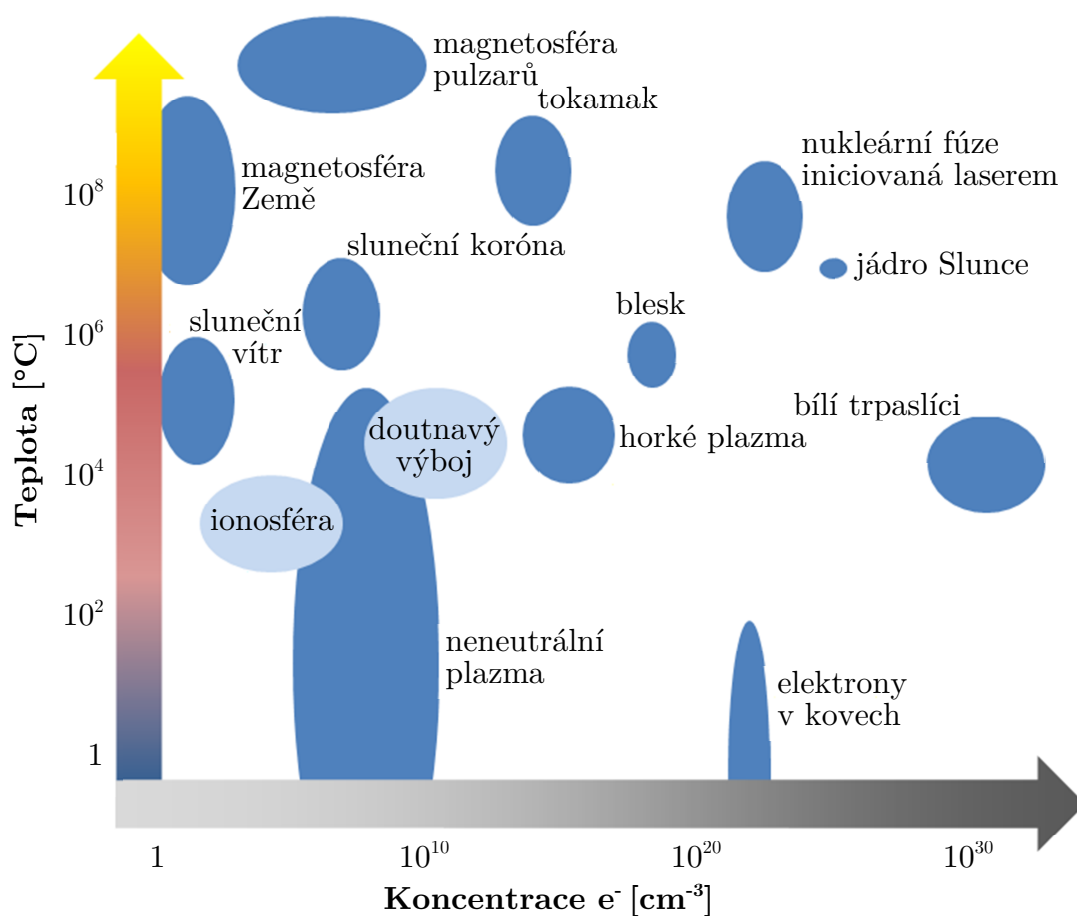
Plazma bývá často označováno jako čtvrté skupenství hmoty (vedle skupenství pevného, kapalného a plynného). Je možné se s ním setkat v běžném životě, přírodě i ve vesmíru. Odhaduje se, že 99% veškeré viditelné hmoty ve vesmíru je tvořeno plazmatem. Na obrázku 3.1 je uvedeno několik příkladů výskytu plazmatu.



Obrázek 3.1: Příklady výskytu plazmatu. Zleva plamen svíčky, blesk, hvězda a plazma-koule [42].

Z fyzikálního hlediska je plazma kvazineutrální ionizovaný plyn, jehož částice vykazují kolektivní chování. „Ionizovaný“ znamená, že přinejmenším jeden elektron byl odloučen od podílu atomů nebo molekul. V plazmatu se tedy nachází volné nosiče náboje a právě ty ho odlišují od plynů. Kvazineutralita je makroskopickou vlastností plazmatu, která říká, že by v celkovém objemu plazmatu mělo být stejné množství záporných i kladných částic, tak

aby plazma jako celek bylo elektricky neutrální. Kolektivním chováním se rozumí, že plazma je schopné jako celek svými projevy generovat globální elektrická či magnetická pole a na takováto globální pole reagovat. Důležitou charakteristikou plazmatu je vedle teploty také koncentrace N . Ta udává počet částic (iontů nebo elektronů) stejného znaménka v jednotce objemu, zatímco o počtu neutrálních částic nic neříká [42]. Výskyt různých typů plazmatu z hlediska jejich teploty a koncentrace je zobrazen na obrázku 3.2.



Obrázek 3.2: Výskyt různých typů plazmatu podle teploty a koncentrace [47].

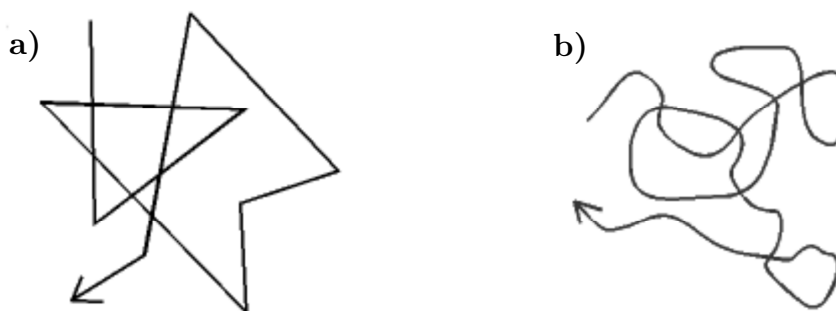
Podle stupně narušení atomů lze plazma rozdělit do následujících skupin:

- **Běžné plazma** - elektronové obaly atomů jsou částečně poškozené vysokou teplotou nebo tlakem, přičemž volné elektrony jsou zodpovědné za plazmatické vlastnosti látky.

- **Termonukleární plazma** - elektronové obaly neexistují a látka je směsí holých atomových jader a volných elektronů. Takové plazma lze nalézt v jádrech hvězd, kde probíhá termojaderná syntéza.
- **Nukleonové plazma** - látka je směsí elektronů, protonů a neutronů, jelikož atomová jádra byla narušena vysokým tlakem či teplotou. Takové plazma lze nalézt ve vnějších obalech explodujících supernov a pravděpodobně bylo ve vesmíru přítomno 10^{-5} s po jeho vzniku.
- **Kvark-gluonové plazma** - protony a neutrony jsou při velmi vysokých energiích rozděleny na své konstituenty – kvarky a gluony. V tomto stavu byla hmota ve vesmíru asi do deseti mikrosekund po vzniku vesmíru. Uměle byl tento stav vytvořen v urychlovači CERN v roce 2000.

Další charakteristickou vlastností plazmatu je stupeň ionizace plazmatu. Ten je jedním z nejdůležitějších parametrů z hlediska chování plazmatu. Udává poměr počtu ionizovaných částic vůči celkovému počtu částic. Závisí především na teplotě.

V plazmatu dochází ke srážkám nabitých částic, jejichž charakter i mechanismus je odlišný oproti srážkám neutrálních částic. Při srážce neutrálních částic dochází k prudkým změnám směru pohybu, zatímco v plazmatu jsou změny směru, způsobené zpravidla elektrickým polem, méně náhlé.



Obrázek 3.3: Srážky v neutrálním plynu (a), srážky v plazmatu (b) [48].

Střední volná dráha je vzdálenost, kterou musí částice urazit, aby došlo k odklonu její původní dráhy o 90° . S rostoucí teplotou klesá účinný průřez srážek, částice se míjejí vysokou rychlostí, působí na sebe jen krátkou dobu a odchylky od původních drah jsou malé.

Elektrická vodivost plazmatu podobně závisí především na teplotě a částečně také na koncentraci plazmatu. Při nízkých koncentracích brání

průchodu elektrického proudu malý počet nosičů náboje, při vysokých koncentracích velký počet srážek. S rostoucí teplotou vodivost vzrůstá. To neplatí u volných nosičů náboje v kovech, které vykazují kolektivní chování a lze je považovat za určitý druh plazmatu.

Optická tloušťka plazmatu souvisí se střední volnou dráhou fotonů v plazmatu. Opticky řídké plazma je takové plazma, jehož rozměry jsou srovnatelné se střední volnou dráhou fotonů, které tímto plazmatem prochází. Opticky husté plazma je takové plazma, jehož rozměry jsou výrazně větší, než je střední volná dráha fotonů a elektromagnetické záření intenzivně interaguje s plazmatem [48].

Teplotní rozdělení plazmatu používaného pro technologické účely je v tabulce 3.1.

| Druh 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 | $T_i \approx T_e \approx 10^7 \text{ K}$ |

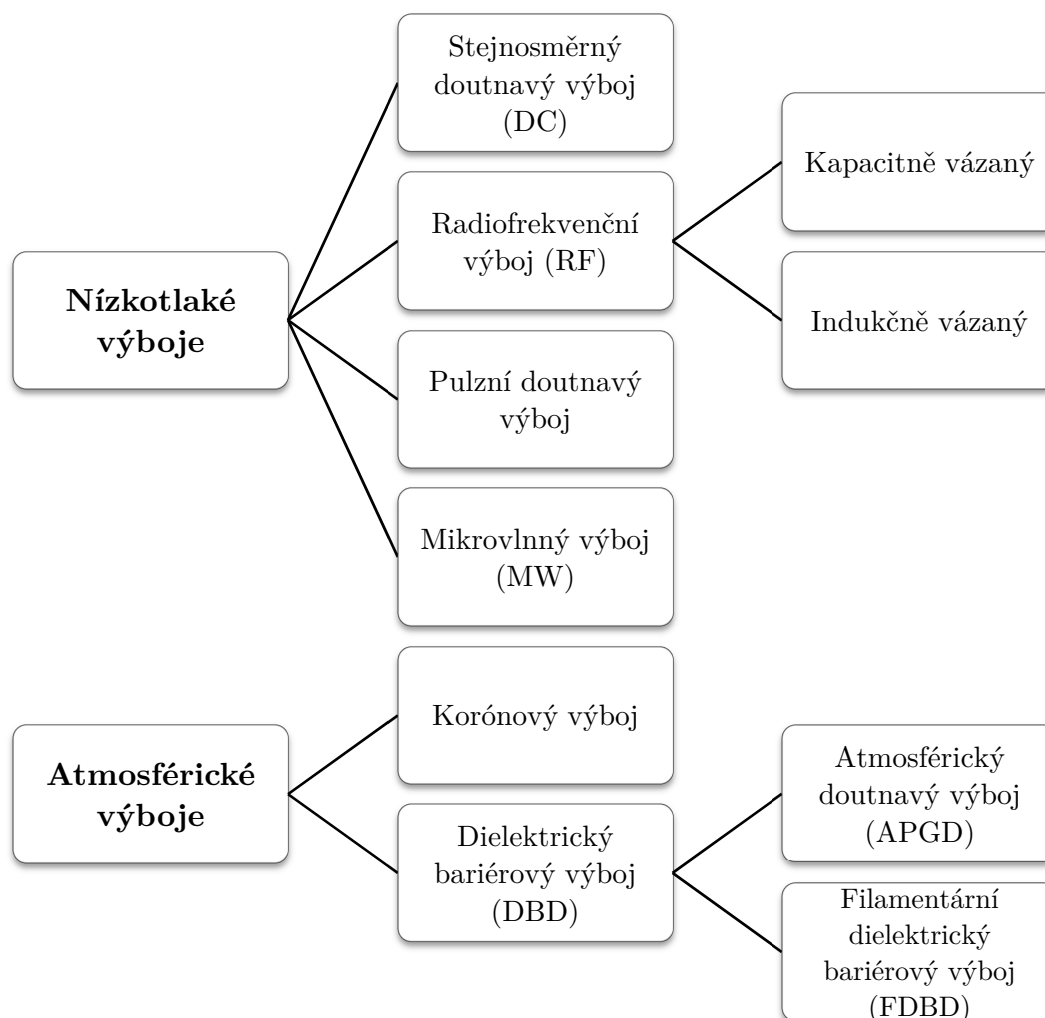
Tabulka 3.1: Rozdělení technologického plazmatu. T_i , T_e , T_n označují teploty iontů, elektronů a neutrálních částic [49].

3.2 Druhy plazmových výbojů

Plazmové výboje lze rozdělit do dvou skupin, podle tlaku za kterého se odehrávají. Rozlišujeme nízkotlaké a atmosférické výboje.

Nízkotlaké výboje se odehrávají při tlacích nižších, než je hodnota atmosférického tlaku. Nevýhodou nízkotlakých výbojů je nutnost použití vakuového zařízení, které je dosti nákladné. Při odčerpání částic z pracovního prostoru dojde ke snížení koncentrace a k výraznému snížení počtu srážek mezi částicemi. V důsledku toho se zvyšuje střední volná dráha částic z řádově mikrometrů na řádově centimetry až desítky centimetrů. Střední volná dráha nositelů náboje (elektronů a iontů) je přitom jedním z hlavních faktorů ovlivňující výboj.

Atmosférické výboje probíhají za atmosférického tlaku. Aparatury jsou jednodušší a méně nákladné. Některé z těchto výbojů lze hojně pozorovat i v přírodě [50].



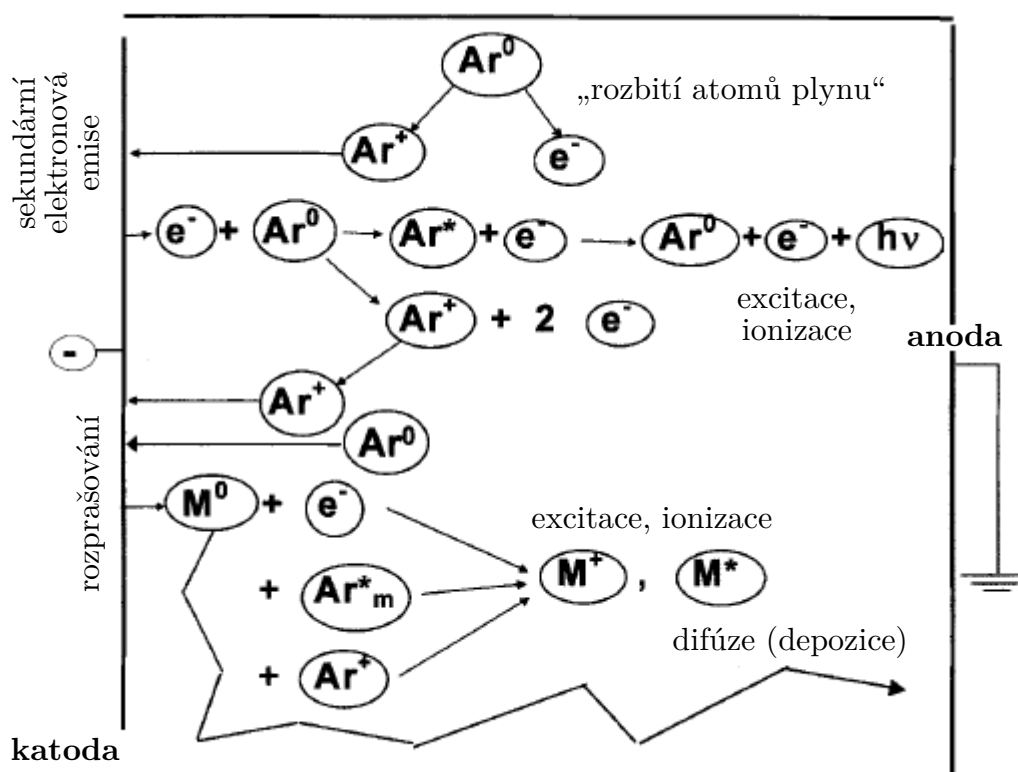
Obrázek 3.4: Schéma druhů plazmových výbojů [50].

3.3 Nízkotlaké plazmové výboje

3.3.1 Stejnoseměrný doutnavý výboj (DC)

Tento typ výboje je nejstarším používaným typem tzv. doutnavého výboje. Vzniká, je-li mezi dvěma elektrodami dostatečně velký rozdíl elektrických potenciálů. Tyto elektrody jsou umístěny v plynu, jehož atomy se při tomto druhu výboje rozpadají na elektrony a kladné ionty. Mechanismus vzniku výboje je možné popsat následujícím způsobem.

Několik elektronů je emitováno z elektrod díky všudypřítomnému kosmickému záření. Tyto elektrony však nejsou bez použití rozdílného potenciálu schopné udržet výboj. Vznikne-li však mezi elektrodami rozdíl potenciálů, elektrony jsou urychlovány elektrickým polem a kolidují s atomy plynu. Z hlediska udržení výboje jsou důležité nepružné srážky, které vedou k excitaci a ionizaci atomů plynu. Při excitační srážce dochází při opětovném převedení vybuzeného atomu do základního stavu k emitaci záření, díky čemuž dostal tento výboj přívlastek „doutnavý“. Ionizační srážka vede ke vzniku nových elektronů a iontů. Elektrické pole urychluje kladné ionty směrem k záporné katodě, kde dochází k uvolňování dalších elektronů prostřednictvím sekundární elektronové emise. Tyto elektrony umožňují vznik dalších ionizačních srážek, které vytvářejí další nové ionty a elektrony. Proces sekundární elektronové emise na katodě a následná ionizace atomů plynu dělá z tohoto typu výboje samovolný proces.



Obrázek 3.5: Schématické zobrazení procesů ve stejnosměrném doutnavém výboji [51].

Dalším důležitým procesem probíhajícím v tomto typu výboje je tzv. rozprašování (phenomenon of sputtering), které vzniká při dostatečně vel-

kém rozdílu potenciálů. Ionty a rychlé atomy plazmatu bombardují katodu, emitují sekundární elektrony a atomy materiálu samotné katody, jež je právě nazýváno rozprašováním.

Proces rozprašování je základem pro použití tohoto výboje ve spektrální chemické analýze, při níž materiál, který má být analyzován, je užit jako katoda a následovně prostřednictvím plazmatu rozprašován. Rozprašené atomy mohou být ionizovány nebo excitovány v plazmatu. Ionty mohou být detekovány pomocí hmotnostního spektrometru, excitované atomy a ionty emitující charakteristické záření mohou být detekovány optickou emisní spektroskopií.

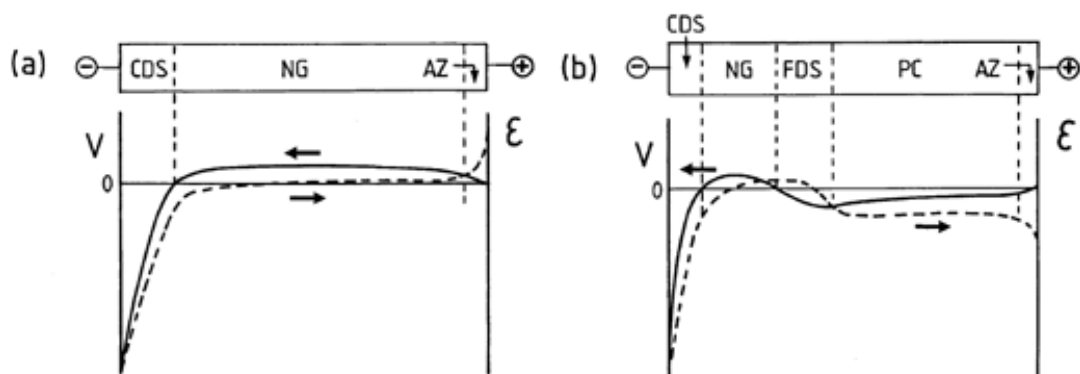
Rozprašené atomy mohou být případně rozptýleny plazmatem a deponovány na podklad často umístěný na anodě [51]. Tato technika se často využívá v materiálovém inženýrství pro depozici tenkých vrstev. Tento výboj lze využít pro tzv. naprašování kovů, nelze ho však použít pro naprašování dielektrických materiálů, nebo pro depozici dielektrických vrstev, jelikož v takovém případě dochází k nahromadění opačného náboje na povrchu dielektrika, postupnému snižování elektrického pole a vyhasnutí výboje [52].

V případě stejnosměrného doutnavého výboje, je rozdíl potenciálů mezi elektrodami v čase neproměnný, to znamená, že na elektrody je přiváděno stejnosměrné napětí. V tomto výboji je pro udržení výboje rozhodující sekundární elektronová emise probíhající na katodě. U jiných typů výbojů, v nichž se užívá proměnného rozdílu potenciálů, není požadavek na vznik sekundární elektronové emise natolik rozhodující a v některých typech výbojů dokonce nehraje žádnou roli.

Na obrázku 3.6 a) je vidět rozložení jednotlivých částí výboje při malé vzdálenosti elektrod. Rozdíl potenciálů není v prostoru mezi elektrodami obecně rovnoměrný, nýbrž klesá velmi prudce na prvních několika milimetrech ve vzdálenosti od katody. Tento prostor je charakterizován silným elektrickým polem a je nazýván „temným prostorem“ katody (CDS). Největší část výboje, označovaná v překladu jako „negativní žhnutí“ (NG), je charakterizována téměř stálým, mírně kladným potenciálem. Zkratkou AZ se označuje tzv. krátká zóna anody.

Je-li vzdálenost mezi elektrodami relativně velká (řádově několik centimetrů), lze ve výboji pozorovat další dva regiony - Faradayův temný pro-

stor (FDS) a pozitivní sloupec (PC) (obrázek 3.6 b). Tyto dva regiony jsou charakterizovány mírně záporným elektrickým polem, jež způsobuje pohyb elektronů ke kladné anodě. Tyto výboje našly uplatnění jako lasery a fluorescenční lampy. Všechny ostatní aplikace tohoto výboje (depozice vrstev, chemická analýza materiálů, rozprašování) však vyžadují vzdálenosti mezi elektrodami relativně malé.



Obrázek 3.6: Rozložení částí stejnosměrného doutnavého výboje při malé vzdálenosti elektrod (a) při velké vzdálenosti elektrod (b) [51].

Tento typ výboje může být provozován při širokém rozmezí podmínek. Tlak může nabývat hodnot menších 1 Pa až po hodnotu atmosférického tlaku. Společně se vzdáleností elektrod je tlak hlavním parametrem tohoto výboje. Například je možné pozorovat, že pro dosažení výboje o stejných vlastnostech lze při nižším tlaku užít větší vzdálenost mezi elektrodami, než při tlaku vyšším. Výboj může probíhat v inertních (argon, helium) nebo reaktivních plynech (N_2 , O_2 , H_2 , CH_4 , SiH_4 , SiF_4), popřípadě ve směsici těchto plynů. Použité napětí je obvykle voleno mezi 300 V a 1500 V, v některých specifických případech může být užito napětí až v řádu kilovoltů [51].

3.3.2 Radiofrekvenční výboj (RF)

3.3.2.1 Kapacitně vázaný RF výboj

V případě stejnosměrného doutnavého výboje byla jedním z požadavků udržení výboje vodivost elektrod. Tento požadavek však nevyvstává v případě použití střídavého napětí přiváděného na elektrody, jako v případě tohoto výboje. Obě elektrody se střídavě stávají anodou i katodou a hromadění

elektrického náboje v jedné púlperiodě je při nejmenším částečně neutralizováno hromaděním opačného elektrického náboje v druhé púlperiodě. Elektrody tvoří kapacitor.

Užívané frekvence budícího napětí jsou v radiofrekvenčním rozsahu, tedy 1 kHz až 10^3 MHz. Z hlediska užití frekvence je důležité, aby doba púlperiody byla kratší než doba nabití izolátoru. Není-li tomu tak, vzniká namísto nepřetržitěho výboje série krátkých výbojů. Z teoretických výpočtů vyplývá, že nepřetržitěho výboje je možné dosáhnout, je-li frekvence budícího napětí vyšší než 100 kHz [53]. Nejběžněji užívaná frekvence je 13,56 MHz. Při užití této frekvence nedochází při vyzáření běžného množství energie k interferenci a rušení komunikačních technologií a zároveň se jedná o frekvenci vhodnou pro vytvoření výboje s požadovanými vlastnostmi.

Užitá frekvence v tomto typu výboje leží mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí definovanou vztahy 3.1 a 3.2 [52],

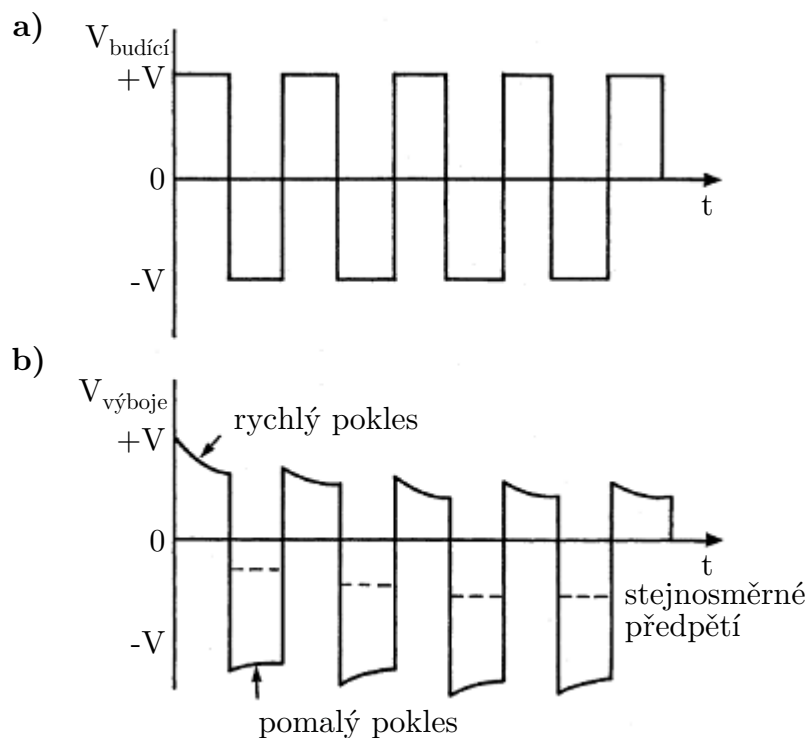
$$\omega_{p,i}^2 = \frac{n \cdot q_i^2}{\varepsilon_0 \cdot m_i} \quad (3.1)$$

$$\omega_{p,e}^2 = \frac{n \cdot q_e^2}{\varepsilon_0 \cdot m_e} \quad (3.2)$$

kde $\omega_{p,i}$ a $\omega_{p,e}$ je iontová resp. elektronová plazmová frekvence, n je koncentrace daných částic, q_i a q_e je náboj iontu resp. elektronu, ε_0 permitivita vakua a m_i a m_e je hmotnost iontu resp. elektronu. Při užití těchto frekvencí vykazují elektrony a ionty výrazně odlišné chování, přičemž tuto odlišnost lze vysvětlit na základě rozdílných hmotností obou částic. Zatímco lehké elektrony stíhají sledovat okamžité změny elektrického pole způsobené změnami polarity budícího napětí, těžší ionty změny sledovat nestíhají a stávají se téměř nepohyblivými [1].

Důležitým aspektem tohoto výboje, který je důsledkem rozdílné hmotnosti iontů a elektronů, je efekt stejnosměrného předpětí. K tomu dochází, liší-li se obě elektrody ve velikosti a nachází-li se mezi napájením a elektrodami vazebný kondenzátor, případně pokud je jedna z elektrod nevodivá. Na obrázku 3.7 b) je znázorněn průběh elektrického napětí v plazmatu při pou-

žití obdélníkového průběhu budícího střídavého napětí, znázorněného na obrázku 3.7 a).



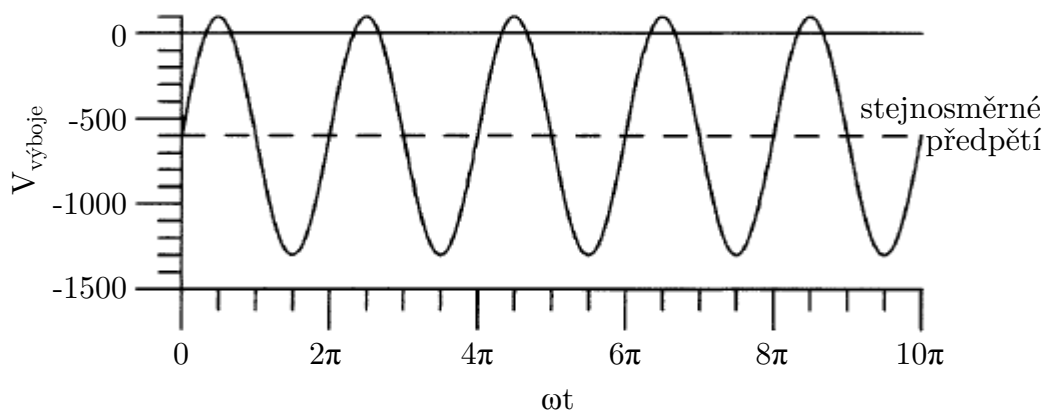
Obrázek 3.7: Průběh budícího napětí (a), průběh napětí v plazmatu (b) [51].

Napětí v plazmatu je na počátku kladné a shodné s hodnotou budícího napětí. Elektronů budou urychlovány směrem ke kladnější elektrodě, která se bude nabíjet záporným nábojem. Kapacitor, který představují elektrody, bude rychle nabit proudem elektronů a napětí v plazmatu se sníží. Po uplynutí první půlperrody dojde ke změně polarity budícího napětí a kapacitor se bude nabíjet proudem kladných iontů, což bude mít opět za následek pokles napětí v plazmatu, tento pokles však bude z důvodu nižší pohyblivosti iontů menší než v případě nabíjení kapacitoru elektrony. Při další změně polarity budícího napětí dochází opět k nabíjení kapacitoru elektrony. Tento proces se samovolně opakuje, dokud není kapacitor elektrony dostatečně záporně nabit tak, že se iontový a elektronový tok v obou cyklech rovnají. Záporné nabíjení kapacitoru je představováno postupně se zvyšující hodnotou tzv. stejnosměrného předpětí, znázorněného na obrázku 3.7 b) přerušovanou čarou. Stejný, avšak mnohem méně výrazný efekt nastává i na uzemněné elektrodě. Na obrázku 3.8 je zobrazen průběh napětí v plazmatu při použití si-

nusového průběhu střídavého budícího napětí a jemu příslušné stejnosměrné předpětí.

Záporné stejnosměrné předpětí způsobuje urychlování kladných iontů směrem k RF elektrodě, které mohou způsobit rozprašování materiálu vlastní elektrody.

Radiofrekvenční výboje jsou často v některých aspektech velmi podobné stejnosměrnému doutnavému výboji. Vykazují podobné rozdělení sub-regionů v plazmatu, jsou provozovány za podobných pracovních podmínek a ve výboji dochází k podobným procesům. Tomu odpovídají především radiofrekvenční kapacitně vázané výboje pracující v tzv. γ režimu. V tomto režimu jsou hlavními mechanismy udržení výboje sekundární elektronová emise a ionizace urychlenými elektrony. Pro výboje pracující v γ režimu je typický vyšší tlak (řádově stovky Pa), maximální hodnota střídavého napětí kolem 1 kV a výrazně větší velikost RF elektrody než v případě uzemněné elektrody. Druhým režimem, ve kterém může být radiofrekvenční výboj provozován, je tzv. α režim. V tomto případě je hlavním mechanismem udržení výboje objemová ionizace způsobená elektrony přítomnými v plazmatu. To nastává za použití nízkých tlaků a budících napětí.

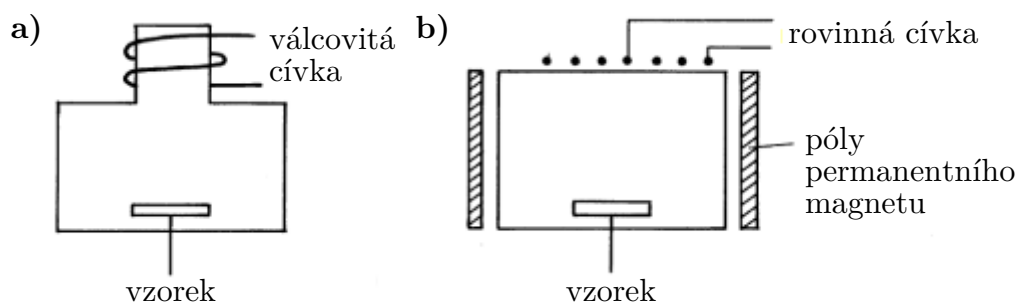


Obrázek 3.8: Typický průběh střídavého sinusového napětí v plazmatu v případě velkého záporného stejnosměrného předpětí [51].

Aparatury pro kapacitně vázané radiofrekvenční výboje se zpravidla skládají z vakuové komory obsahující dvě rovinné elektrody se vzájemnou vzdáleností v řádu několika centimetrů. Užívaná elektrická napětí se pohybují v rozmezí 100 V a 1000 V, užívaný tlak v rozmezí 1 Pa až 100 Pa a koncentrace elektronů v rozmezí 10^9 až 10^{11} cm^{-3} [30], [54 - 61].

3.3.2.2 Indukčně vázaný RF výboj

Radiofrekvenční výboj může být vyvolán též působením cívky, která může být použita v dvou základních konfiguracích - cylindrické a rovinné. Tyto konfigurace jsou naznačeny na obrázku 3.9.



Obrázek 3.9: Konfigurace s válcovitou cívkou (a), konfigurace s rovinnou cívkou (b) [30].

V prvním případě je užito válcovité cívky, která se obtáčí kolem vnějšího tvaru reaktorové komory (obrázek 3.9 a). V druhém případě je použito rovinné cívky ve tvaru spirály, jenž je součástí jedné stěny reaktorové komory (obrázek 3.9 b). Permanentní magnet je zde užit za účelem zvýšení radiální homogenity plazmatu. Za stejným účelem může být rovinná cívka též přesunuta do větší blízkosti vzorku, čímž odpadá v některých případech nutnost použití permanentního magnetu [30]. Druhá konfigurace je výhodnější z hlediska vyšší efektivity generování iontů a menších energetických ztrát. Nevýhodami jsou vyšší kontaminace rozprašováním, nebo UV degradace materiálů.

Vazba není v tomto případě obecně čistě induktivní, jelikož stěny reaktorové komory mohou vykazovat kapacitní chování [54]. Podle užitého výkonu jsou rozlišovány dva režimy v těchto výbojích. V prvním režimu, nazývaném jako E-mód, převládá při nízkém výkonu kapacitní vazba. Ve druhém režimu, nazývaném jako H-mód, převládá při vyšších výkonech induktivní vazba [62].

3.3.3 Pulzní doutnavý výboj

Tento typ výboje je vyvolán budícím napětím s průběhem ve formě krátkých oddělených stejnosměrných pulzů. Šířka jednoho pulzu může být řádově v oblasti milisekund, či mikrosekund. První pokusy byly provedeny za použití milisekundových pulzů, později se pozornost upřela spíše na pulzy mikrosekundové, které umožňují užití vyšších maximálních napětí a proudů. Hodnoty maximálních elektrických napětí a proudů jsou při stejném průměrném výkonu, jako u stejnosměrného doutnavého výboje, mnohem vyšší. Z toho důvodu dochází k vyššímu okamžitému rozprašování, ionizaci a excitaci atomů.

Při generování pulzů o šířce 10 μs , bylo užito elektrické napětí 2 kV a frekvence pulzů 200 Hz, maximální elektrický proud dosáhl hodnoty až 1 A a elektrický výkon hodnoty přibližně 2 kW [63]. Výboje jsou standardně realizovány ve velkých reaktorech o objemu několika m^3 a při tlaku kolem 100 Pa. Typický pracovní cyklus se skládá z krátkých pulzů a velmi dlouhých prodlev mezi jednotlivými pulzy, takže průměrný elektrický výkon je relativně nízký a nedochází k nadměrnému zahřívání vzorků. Stejně tak i celková míra rozprašování je u toho výboje nižší a proto mohou být rozprašovány i tenké vrstvy [64].

Výhodou těchto výbojů je nižší interference a rušení jiných signálů, jednodušší impedanční přizpůsobení a nižší cena elektrických napájecích zdrojů pro velké reaktory. Z hlediska základních procesů v plazmatu, je tento typ výboje velmi podobný stejnosměrnému doutnavému výboji a lze ho považovat za sérii krátkých stejnosměrných doutnavých výbojů s obecně delší dobou dožehu, při kterých výboj vyhasne dříve, než započne další pulz [51].

3.3.3 Mikrovlnný výboj (MW)

Pro tento výboj je charakteristická frekvence budícího elektromagnetického pole, která je vyšší než elektronová plazmová frekvence daná rovnicí 3.2. Jedná se o frekvence nad 100 MHz a obvykle se užívá budící frekvence v rozsahu 300 MHz až 10 GHz [51], [65]. Při těchto frekvencích již nestíhají na změny elektromagnetického budícího pole plně reagovat ani elektrony.

Srážková frekvence elektronů ν s neutrálními atomy, je v tomto případě nižší než frekvence budícího elektromagnetického pole ω . Z hlediska tvaru rozdělení energie elektronů ve výboji je důležitý poměr ν/ω [65]. Čím více se tento poměr blíží k nule, tím více se tvar rozdělení energie elektronů blíží Maxwellovskému rozdělení. Naopak je-li tento poměr větší než 1, je toto rozdělení ne-Maxwellovské a výboj obsahuje větší množství nízkoenergetických elektronů než vysokoenergetických. Mikrovlnná plazma tedy obsahuje větší množství vysokoenergetických elektronů, které se projevuje vyšší excitační a ionizační efektivitou a teplotou tohoto výboje. Měrný výkon připadající na jeden elektron při jednotkovém tlaku pro udržení stabilního výboje klesá s rostoucí budící frekvencí ω [66], [67], [68].

Mikrovlnný výboj může být realizován za širokého rozmezí podmínek. Tlak může být od hodnot menších 0,1 Pa až po hodnoty blízké hodnotě atmosférického tlaku. Výkon může být od několika W do několika stovek kW a může být užito inertních i molekulových plynů [69].

3.4 Atmosférické plazmové výboje

3.4.1 Korónový výboj

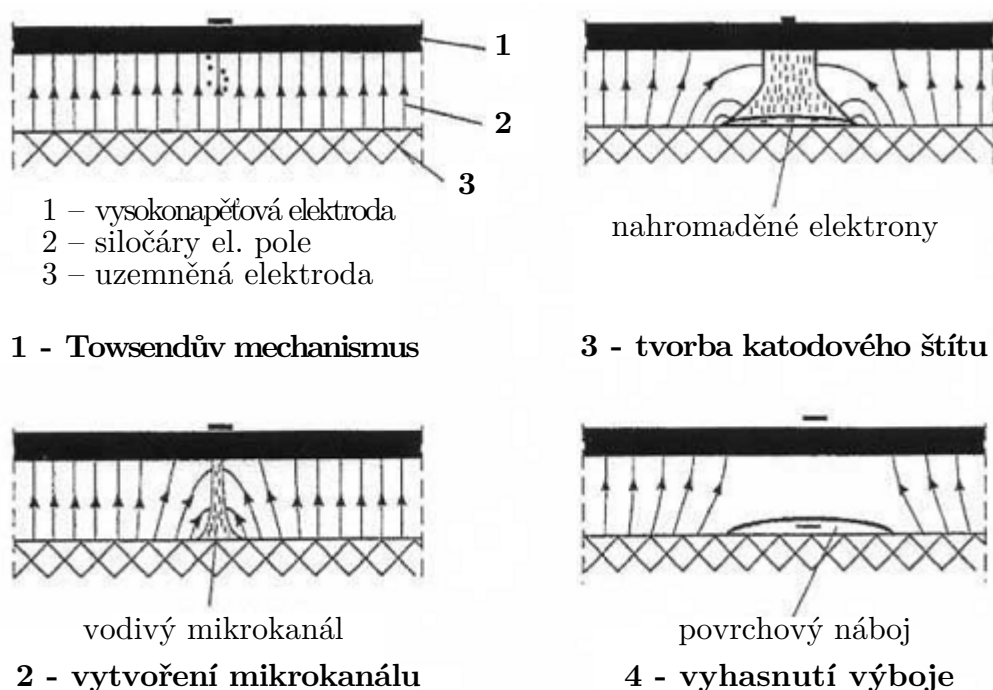
Korónový výboj je běžný jev vznikající za atmosférického tlaku. Může před bouřkou vznikat na ostrých hranách střech nebo hromosvodů jako tzv. Eliášův oheň. Vzniká také na sloupech vysokého napětí, jehož projevem je známé sršení.

Jedná se o relativně nízkoenergetický bodový výboj, při němž je většina energie uvolněna ve velmi malém objemu v okolí ostré hrany nebo špičky, kde je díky malému poloměru křivosti generováno silné elektrické pole [70]. Termodynamická nerovnováha tohoto výboje je způsobena prostorovou nehomogenitou elektrického pole. Je-li tato nehomogenita menší než vzdálenost elektrod, nevznikne elektrický oblouk a výboj zůstane lokalizovaný pouze v okolí elektrody. Nehomogenita elektrického pole způsobuje urychlení elektronů na energii, která je dostatečná k ionizaci molekul plynu v těsné blízkosti elektrody. Elektrické napětí potřebné pro vznik tohoto typu výboje je v řádu kilovoltů.

Nevýhodou tohoto výboje je malá rychlost zpracování daná nízkou energetickou hustotou, kterou s ohledem na nebezpečí vzniku elektrického oblouku a odpaření špičky nelze vyřešit dalším zvyšováním použitého elektrického napětí. Další nevýhodou je omezená vzdálenost zpracovávaného materiálu a elektrody [25].

3.4.2 Dielektrický bariérový výboj (DBD)

Na rozdíl od předchozích typů výboje, je u tohoto výboje jedna z elektrod pokryta dielektrikem, jehož vlastnosti ovlivňují množství energie ve výboji [71], [72]. Jako dielektrikum může být použito různých polymerů, skla, křemíku, či keramických materiálů [73].



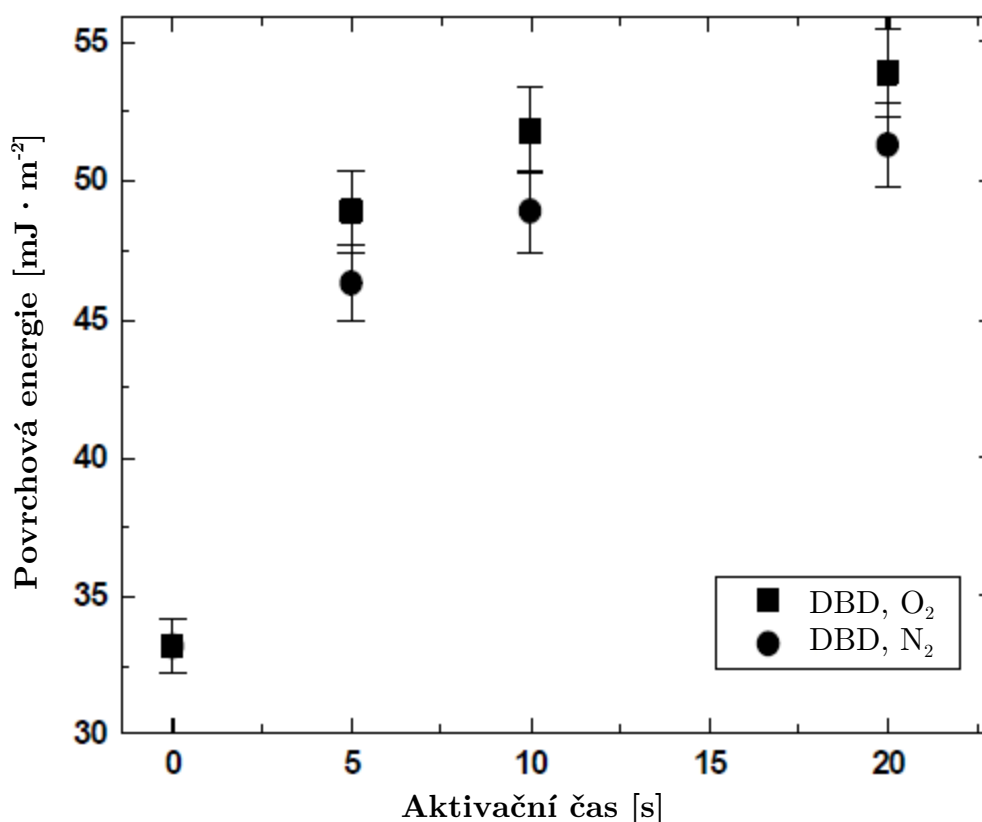
Obrázek 3.10: Fáze vzniku DBD výboje [74].

Jak je znázorněno na obrázku 3.10, vlastní výboj je započat Towsendovým mechanismem, počet elektronů exponenciálně vzrůstá bez rozdělení elektrického pole mezi elektrodami. V okamžiku, kdy je počet elektronů dostatečný, dojde k průrazu dielektrika a vytvoření vodivého mikrokanálu. Elektrony se hromadí na povrchu dielektrika, vytváří se katodový štít a dochází k oslabování elektrického pole. V tomto okamžiku je proudová hustota

srovnatelná s nízkotlakým doutnavým výbojem. Výboj vyhasíná, poklesne-li intenzita elektrického pole pod určitou hodnotu [25], [72], [74].

Dielektrický bariérový výboj lze dále rozdělovat na atmosférický doutnavý výboj APGD a filamentární dielektrický bariérový výboj FDBD. Jeden nebo druhý typ vzniká podle konkrétních podmínek, jako je druh použitého plynu nebo hodnota budící frekvence [1].

Na obrázku 3.11 je příklad užití DBD výboje. Porézní filmy PE byly modifikovány za účelem zvýšení povrchové energie.

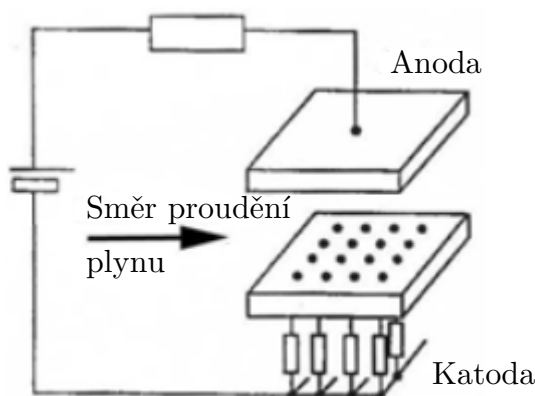


Obrázek 3.11: Závislost povrchové energie polyethylenového porézního filmu na době aktivačního času při modifikaci DBD výbojem [75].

3.4.2.1 Atmosférický doutnavý výboj (APGD)

Tento výboj se vyznačuje radiální prostorovou homogenitou, tudíž nevykazuje ani trsový, ani filamentární charakter. Výboj je dále charakterizován jednou velmi krátkou proudovou špičkou připadající na polovinu cyklu, přičemž mimo špičku je velikost proudu velmi malá, avšak nikoliv nulová. Po

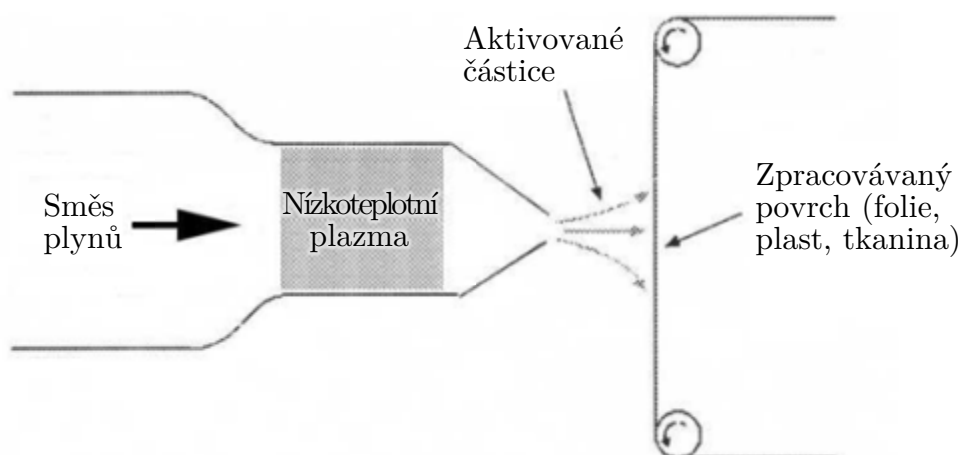
zahájení výboje se zvyšuje hustota iontů, což vede k vytvoření katodového spádu, který se ztenčuje až do dosažení maximálního proudu, tedy špičky. Poté se začne pomalu rozšiřovat katodový spád a zmenšuje se kladný sloupec. Vytvořil-li se kladný sloupec, znamená to, že je budící frekvence dostatečná a je zde dostatek elektronů k vytvoření dalšího výboje při slabém elektrickém poli. To je nutná podmínka pro vznik a udržení tohoto typu výboje [71].



Obrázek 3.12: Aparatura pro multikorónový APGD výboj [76].

Je možné jednu elektrodu nahradit mřížkou [71], [76], nebo výboj vytvořit jako tzv. multikorónový výboj, který je naznačen na obrázku 3.12. Vlastnosti výboje mohou být dosti odlišné, podle účelu užití. Pro plazmové zpracování materiálů se zpravidla užívá elektrických proudů v řádu desetin miliampér, zatímco v některých odlišných aplikacích mohou být užity proudy až několika ampér. Hustota elektronů a iontů ve výboji může dosahovat až řádově 10^{11} cm^{-3} , přičemž elektronová hustota před zahájením výboje by měla být větší než 10^6 cm^{-3} [71].

Mezi výhody tohoto výboje patří vyšší hustota energie než u filamentárního dielektrického bariérového výboje nebo korónového výboje a kvalitativně srovnatelné výsledky zpracování jako u nízkotlakých výbojů [20]. Nevýhodou jsou vyšší nároky na stabilizaci výboje, jako nutnost použití vhodné atmosféry (např. čisté helium) a budící frekvence vyšší než 1 kHz. Další nevýhodou je vyšší citlivost tohoto výboje na přítomnost nečistot [71], [76]. Na obrázku 3.13 je naznačeno užití APGD výboje pro kontinuální zpracování.

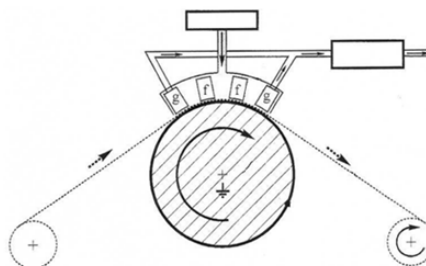


Obrázek 3.13: Kontinuální zpracování pomocí APGD výboje [76].

3.4.2.2 Filamentární dielektrický bariérový výboj (FDBD)

Jak vyplývá z názvu, pro tento typ výboje je typický filamentární, neboli vláknitý charakter. Výboj je tvořen z velkého množství velmi tenkých vláken o poloměru přibližně 100 μm , které se ve spodní části rozšiřují na povrchový výboj o poloměru přibližně 5 mm. Rozmístění vláken po povrchu zpracovávaného materiálu je náhodné a jednotlivá vlákna vzájemně neinteragují. V místech vzniku filamentů zůstávají nahromaděné náboje a je-li použita vysoká frekvence a malé elektrické napětí, vytvoří se nové filameny opět na stejných místech. Výboj vykazuje tzv. paměťový efekt. Při použití nižších frekvencí se paměťový efekt natolik neprojeví. Udržení výboje je možné, je-li frekvence vyšší než 50 Hz [71 - 74], [77].

Mezi výhody tohoto výboje patří jednoduchost aparatur, jenž jej využívají a snadná udržitelnost výboje. Za nevýhody lze pokládat nerovnoměrné zpracování povrchu a nižší průměrnou hustotu energie než v případě APGD výboje [72].



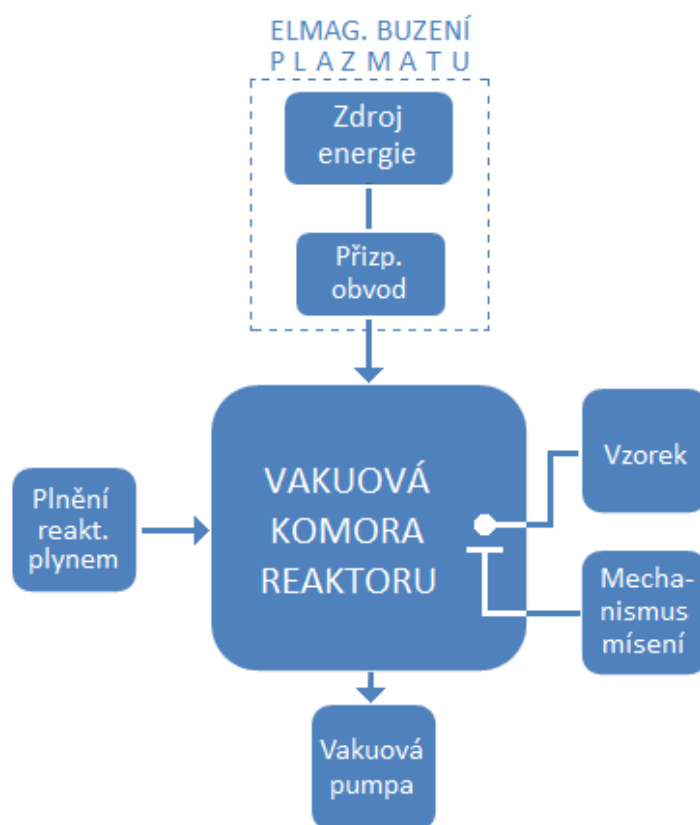
Obrázek 3.14: Kontinuální zpracování pomocí FDBD výboje [77].

Kapitola 4

Plazmové reaktory

4.1 Nízkotlaké plazmové reaktory

První skupinou plazmových reaktorů jsou reaktory pracující při tlaku nižším než atmosférický tlak. Kromě nízkého tlaku uvnitř pracovního prostoru je pro tyto reaktory také typické obecné schéma komponent naznačené na obrázku 4.1.



Obrázek 4.1: Obecné schéma komponent nízkotlakých reaktorů [8].

Jak je patrné z obrázku 4.1, v komoře reaktoru, která je plněná reaktivním plynem a je v ní udržován nízký tlak, je vytvořen plazmový výboj. Vzorek umístěný v téže komoře je následně ošetřen prostřednictvím tohoto plazmatu. Aby byla zajištěna homogenita zpracování, je do koncepce všech typů těchto reaktorů zahrnut mechanismus mísení ošetřovaného materiálu.

V těchto typech reaktorů je generován obvykle radiofrekvenční, popřípadě mikrovlnný výboj.

Vzhledem k nutnosti udržet nízký tlak v komoře reaktoru, je možné jen obtížně kontinuálně dodávat do reaktoru nový materiál a ošetřený z něho odebírat. Proto se ve většině těchto reaktorů jedná o dávkový proces.

U těchto reaktorů je sledována souvislost tzv. vnějších parametrů, které se odvíjí od vstupních veličin, uspořádání reaktoru a vlastností zpracovávaného materiálu a tzv. vnitřních parametrů, které popisují chování resp. charakter výboje a vlastnosti modifikace.

| Vnější parametry | Vnitřní parametry |
|-------------------------|-------------------------------------|
| Uspořádání reaktoru | Hustota neutrálních atomů a molekul |
| Tlak plynu | Hustota elektronů |
| Frekvence budícího pole | Míra ionizace |
| Výkon | Míra modifikace, depozice |
| Umístění vzorku | Rozložení aktivity plazmatu |
| Velikost prach. zrn | Homogenita zpracování |
| Doba trvání procesu | Degradace modif. materiálu |
| Velikost jedné dávky | |

Tabulka 4.1: Vnější a vnitřní sledované parametry u nízkotlakých plazmových reaktorů [8].

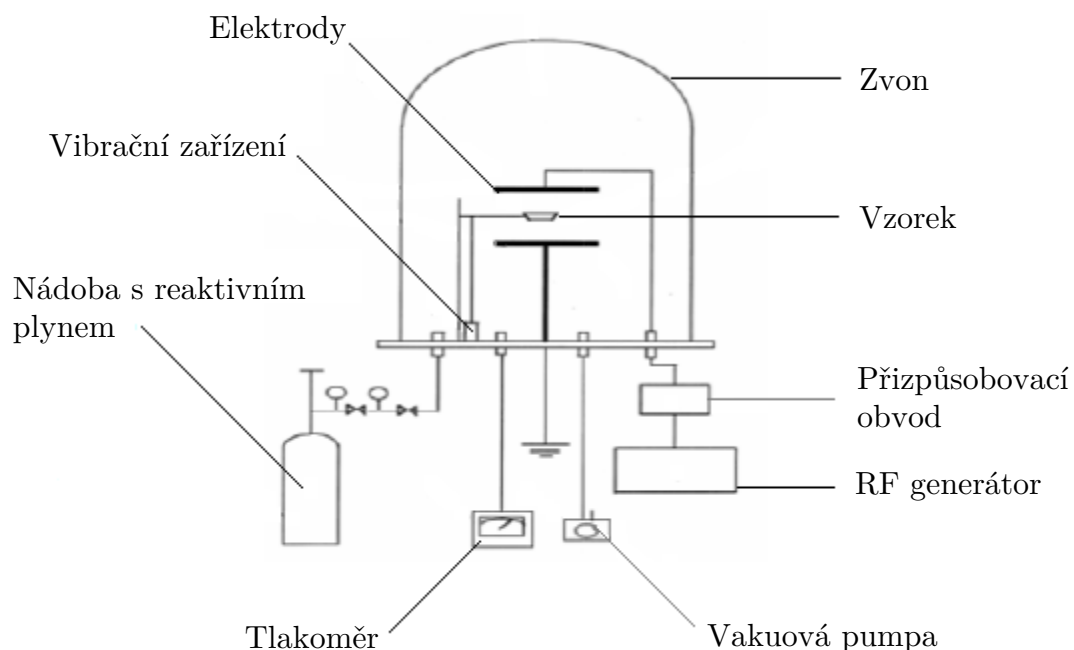
4.1.1 Zvonový reaktor

Toto zařízení bylo využito pro některé nejjednodušší pokusy o plazmovou modifikaci práškových materiálů. Aparatura pracuje při nízkém tlaku a vyu-

žívá tzv. radiofrekvenčního výboje. Na elektrody je přiváděno střídavé budící elektrické napětí.

Mezi elektrody je umístěna nádoba se vzorkem. Nejčastěji se jedná o tzv. Petriho misku, nebo podobnou nádobu. Aby bylo zajištěno homogenní ošetření je vzorek práškového materiálu buď pečlivě rozprostřen na misce, nebo je součástí aparatury vibrační zařízení, které během procesu protřepává ošetřovaný materiál.

Pracovní část celé aparatury je přikryta velkou utěsněnou nádobou ve tvaru zvonu, z níž je pomocí rotační pumpy odčerpán vzduch a uvnitř je vytvořeno vakuum. Do prostoru zvonu je poté vpuštěn reaktivní plyn. Reaktivním plynem se rozumí kyslík, popřípadě dusík [8].



Obrázek 4.2: Zvonový reaktor [78].

Tento typ reaktoru byl využit k modifikaci různých druhů uhlíkových prášků, jako například aktivního uhlí [79], [80]. V obou studiích byl 1 g aktivního uhlí ošetřen při výkonu 150W a jako reaktivní plyn byl užit kyslík. Doba ošetření se lišila v závislosti na konkrétním experimentu. Za stejných experimentálních podmínek byly jinými skupinami modifikovány 1 g gravitovaných CB [79] a 0,5 g CB [81]. Stejná skupina provedla také studii na 46 různých druzích uhlíkových materiálů včetně grafitu, uhlíkových vláken, sazí

a aktivního uhlí. V tomto případě byl použit vzorek uhlíkového substrátu o hmotnosti 0,1 g. Uhlíkový prášek byl prosíván, aby průměr prachových zrn byl nejvýše 63 μm . V této studii nebylo využito vibračního zařízení.

Dusíkového plazmatu bylo užito ve studii skupiny Jin Park a kol. při modifikaci 200 mg CB [82].

Kromě výše zmíněných materiálů byly v této aparatuře experimentálně modifikovány například i uhlíkové nanotrubičky [83], [84].

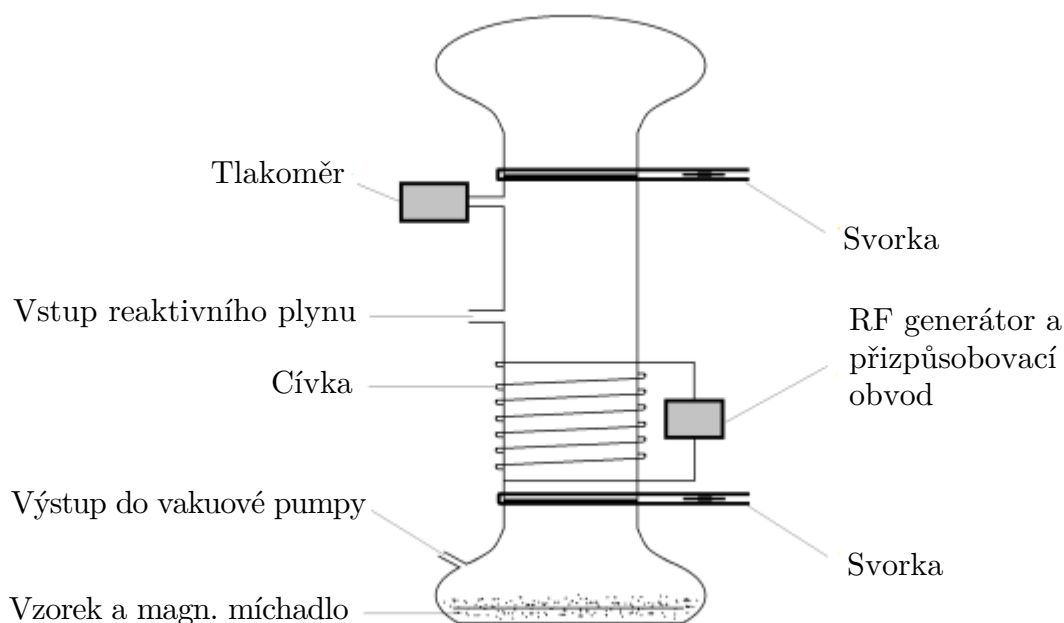
Výhodou tohoto typu reaktoru je nezávislost na vodivosti modifikovaného materiálu a jednoduchost celého zařízení. Nevýhodami jsou malé množství zpracovaného materiálu, nízká homogenita zpracování (zvláště u aparatur bez vibračního zařízení) a přímý kontakt ošetřovaného materiálu s plazmatem, jenž může u některých materiálů způsobit degradaci [8].

4.1.2 Down-stream reaktor

Dalším zařízením navrženým pro plazmovou modifikaci prášků je tzv. Down-stream reaktor. Stejně jako v předešlém případě se jedná o reaktor využívající radiofrekvenční výboj. Vzorek, tedy zpracovávaný materiál, je umístěn ve spodní části celé aparatury a nenachází se přímo v oblasti výboje. Modifikace probíhá prostřednictvím nabitých částic, které díky proudění plynu dopadají z oblasti výboje ve střední části reaktorové nádoby do spodní části, ve které se nachází samotný vzorek. Zpracovávaný materiál je během procesu důkladně mechanicky promícháván, aby byla zajištěna homogenita zpracování.

Jak je vidět na obrázku 4.3, celá aparatura se skládá z vakuové nádoby složené ze tří oddělitelných skleněných celků. K jejich vzájemnému vzduchotěsnému spojení se užívá svorek. Ve spodní části reaktoru je umístěn vzorek a magnetické míchadlo zajišťující homogenitu zpracování. V téže části je umístěn také vstup vakuové pumpy, která slouží k odčerpání plynu z vnitřního prostoru reaktoru. Ve střední části se nachází zdroj elektromagnetického pole. Na rozdíl od zvonového reaktoru, v němž elektromagnetické pole generují dvě elektrody, je v tomto typu užito měděné cívky, která se nenachází ve vnitřní části reaktoru. Počet závitů cívky je přizpůsoben impedanci reaktoru a průměru vlastní cívky. Cívkou během procesu prochází

střídavý proud o frekvenci 13,56 MHz, generovaný prostřednictvím RF generátoru. Ve střední části je také umístěn vstup pro přívod reaktivního plynu a měřicí přístroj pro kontrolu tlaku. Spodní a horní část nádoby reaktoru je vysoká 15 cm a v nejširším místě široká 18 cm, střední část je vysoká 50 cm a široká 5 cm [8].



Obrázek 4.3: Down-stream reaktor [85].

Výzkumná skupina Van Ooij a kol. navrhla tento reaktor následovně. Trojice zmíněných částí reaktorové nádoby byla vyrobena z pyrexového skla. Střední část byla vysoká 60 cm a široká 10 cm. Cívka vyrobená z měděného drátu o průměru 8 mm měla 8 závitů. Vakuová pumpa byla chráněna odlučovačem vlhkosti. Za účelem zvýšení výkonu a efektivity zařízení uskutečnila tato výzkumná skupina pokusy, při nichž měnila polohu výstupu plynu. Na rozdíl od předešlé koncepce, v níž byl výstup umístěn v dolní části, tato skupina umístila výstup do horní části. Flexibilita umístění výstupu plynu přispěla k vyšší kontrole reaktivity uvnitř reaktoru. Kvůli nebezpečí imploze při odčerpání plynu z prostoru reaktorové nádoby umístila tato skupina celou aparaturu do boxu z polymethylmetakrylátu (PMMA), pokrytého metalickou fólií kvůli ochraně před zářením. Pouze malé okénko zůstalo nepokryté fólií, aby umožnilo personálu sledovat proces modifikace.

Pro porovnání aktivity plazmatu v různých částech reaktorové nádoby, navrhla tato skupina jednoduchou metodu, která spočívá v pověšení nylonového vlákna s pravidelně umístěnými malými sklíčky seshora dolů dovnitř reaktorové nádoby. Poté byla v reaktoru uskutečněna depozice vrstvy pyrrolu. Proces proběhl při tlaku vakua $0,2 \cdot 10^{-2}$ mbar, tlaku pracovního plynu 0,4 mbar, výkonu 30W, po dobu 30 minut. Poté byla na sklíčkách pozorována míra depozice žluté pyrrolové barvy, která byla zřetelná i pouhým okem. Čím větší nános byl na daném sklíčku umístěném v určitém místě reaktorové nádoby, tím větší byla v daném místě aktivita plazmatu.

Tento typ reaktoru byl využit mimo jiné k modifikaci tzv. nanoprášků. V této studii byly nanočástice ZnO o velikosti 50 nm pokryty tenkým filmem kyseliny akrylové o tloušťce 15 nm. Hmotnost jedné dávky byla 40 g, doba ošetření 240 minut. Z výsledků studie vyplývá, že při výkonu pod 30 W bylo dosaženo vyšší zachování struktury monomeru, zatímco při výkonu nad 60 W došlo k navýšení rezistence vůči vodě [85].

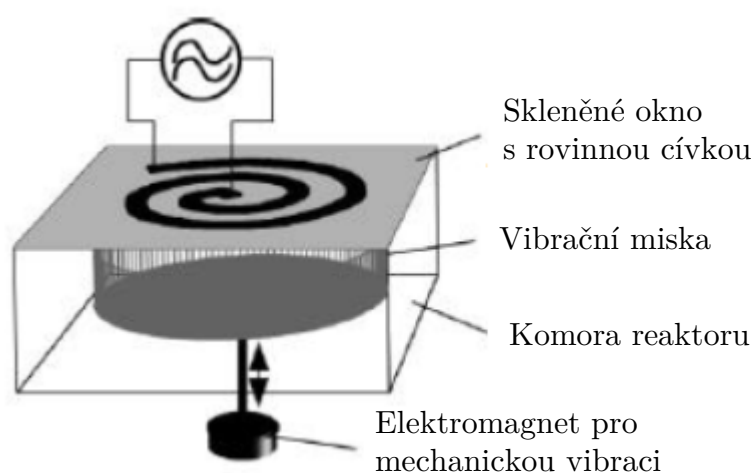
V další studii využívající tento typ reaktoru byly částice Al_2O_3 o velikosti od 10 nm do 150 nm pokryty filmem polypyrrolu o tloušťce 2 nm, za účelem usnadnění procesu slinutí, který po této modifikaci mohl být proveden za výrazně nižších teplot. Výkon byl 10 W, doba ošetření 240 minut a hmotnost jedné dávky 40 g [86].

V jedné práci L. Yanga z roku 2005 byly pevný vanad a cerium acetát pokryty tenkými filmy perfluorhexanu a oktafluortoluenu při výkonu 80 W během 30 až 60 minut a hmotnosti jedné dávky 10 g. Nanesené filmy zde sloužili jako inhibitory koroze [87].

V dalších pracích byly modifikovány též nanotrubičky, na jejichž vnitřní i vnější stranu byl nanesen film polypyrrolu o tloušťce od 2 nm do 7 nm [88]. Modifikovány byly rovněž i uhlíková vlákna o průměru od 70 nm do 200 nm a délce od 50 μ m do 100 μ m. Jako monomer byl použit polystyren, jenž byl nanesen ve vrstvě tlusté 3 nm. Takto ošetřená uhlíková vlákna byla nanesená na kompozitní materiály, které díky tomu vykazovaly lepší vlastnosti v lomu a tahu [89].

Další možnou konstrukci Down-stream reaktoru navrhla skupina Brüser a kol. Jak je naznačeno na obrázku 4.4, vzorek je umístěn ve spodní části

reaktoru, který využívá elektromagnetu pro mechanickou vibraci vzorku. Elektromagnetické pole je generováno rovinnou měděnou cívkou skrze skleněné okno. Šířka a hloubka reaktoru jsou 250 mm, výška 140 mm. Zařízení umožňuje ošetřit 1 g uhlíkových vláken v každé dávce. Realizace vakua uvnitř reaktoru a pozice vstupu monomeru nebyly specifikovány. Této aparatury bylo užito při modifikaci uhlíkových nanovláken o průměru od 50 nm do 200 nm a délce mezi 100 μm a 200 μm , přičemž jako reaktivní plyn byl použit kyslík, argon a uhlíkový dioxid [90].



Obrázek 4.4: Down-stream reaktor vyvinutý skupinou Brügger a kol. [90].

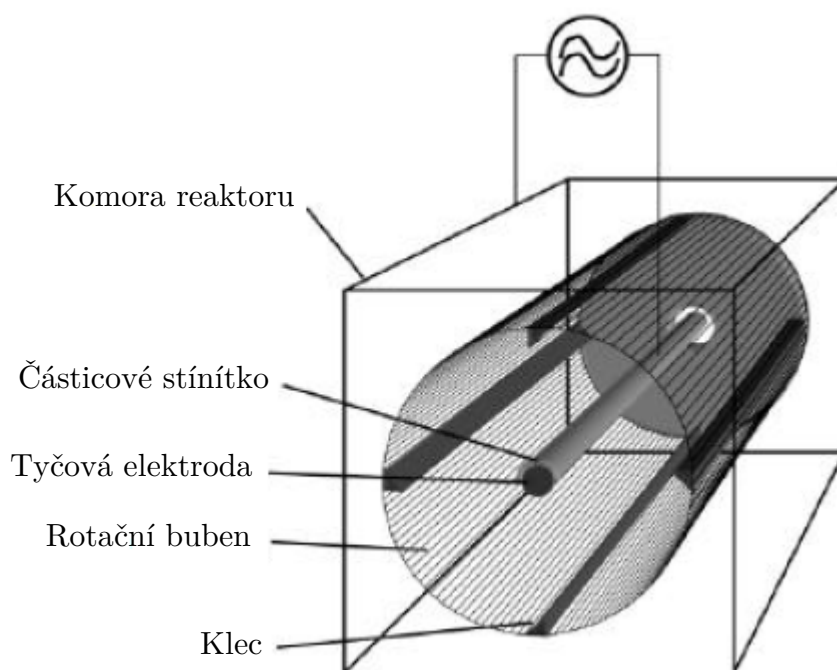
Mezi nesporné výhody Down-stream konstrukce patří uchránění zpracovávaného materiálu před degradujícím působením výboje, možnost zpracovat prášky o velkém rozptylu velikosti zrn, nanoprášky a nanovlákná a dále je díky výhodnému uspořádání zařízení zabráněno, aby se prášek nanášel na zdroj elektromagnetického pole (v tomto případě na cívkou). Za nevýhodu lze považovat nutnost zabránit prášku, aby se dostal do vakuové pumpy [8].

4.1.3 Rotační bubnový reaktor

Další možnost uspořádání zařízení pro plazmové ošetření materiálů představuje rotační bubnový reaktor, známý pod anglickým názvem „Rotary Drum Reactor“. Tento model využívá radiofrekvenčního výboje. Známa je od

80. let a dodnes představuje alternativu pro zpracování většího množství materiálu.

Jak je vidět na obrázku 4.5, tento typ reaktoru se skládá z velkého rotačního bubnu, v jehož ose otáčení je umístěna tyčová elektroda. V prostoru bubnu je umístěn i zpracovávaný materiál. Přímému kontaktu nabitých částic se zpracovávaným materiálem v tomto případě zabraňuje částicové stínítko umístěné v prostoru mezi vlastním materiálem a elektrodou. Rotující buben zajišťuje mísení zpracovávaného materiálu a tím i homogenitu ošetření [8]. Průměr reaktoru je 250 mm a délka 390 mm [90].



Obrázek 4.5: Rotační bubnový reaktor [90].

Tento typ reaktoru byl jako první použit k modifikaci povrchu pigmentů prostřednictvím kyslíkového plazmatu, která mimo jiné vedla ke změně jejich polaritě a zvýšení lesku [91]. V jiné studii bylo užito kyslíkového, vzduchového, dusíkového a amoniakového plazmatu při modifikaci pigmentovaného povrchu pigmentů, která vedla ke zlepšení rozpustnosti po ponoření do vody a hexanu [92].

Vzhledem k rostoucí potřebě vylepšit některé vlastnosti polymerů, jako například jejich smáčivost, byly v tomto typu zařízení modifikovány též po-

lymery. Ve studii skupiny S. P. Godfreye byly polystyrenové granule ošetřeny pomocí tetrafluormetanu CF_4 . Ošetřeny byly nepórovité granule o velikosti $40\ \mu\text{m}$, mezoporézní granule o velikosti $30\ \mu\text{m}$ a mikroporézní granule o velikosti $300\ \mu\text{m} - 800\ \mu\text{m}$. Velikost jedné dávky činila $0,5\ \text{g}$ [93].

Bubnový reaktor byl použit i pro modifikaci uhlíkových prášků. Skupina Donnet a kol. modifikovala tyto prášky pomocí několika reaktivních plynů. Po ošetření byla studována změna povrchové energie a povrchové topologie pomocí skenovacího tunelového mikroskopu (STM). Hmotnost modifikovaného materiálu byla $0,2\ \text{g}$ na jednu dávku [94], [95].

V. Brüsser a kol. modifikovali v tomto typu reaktoru též uhlíková nanovlákna. Konstrukce reaktoru navržená touto výzkumnou skupinou a znázorněná na obrázku 4.5, umožnila ošetřit vlákna o průměru $100\ \text{nm} - 300\ \text{nm}$ a délce $10\ \mu\text{m} - 100\ \mu\text{m}$ [90].

Tato varianta plazmového reaktoru se vyznačuje především schopností zpracovat velké množství materiálu. Ve studii skupiny P. Favia bylo v každé dávce modifikováno až $500\ \text{g}$ granulí CB [96]. Nevýhody zvonového reaktoru, jako degradace materiálu v blízkosti výboje a ulpívání prášku na elektrodách, jehož uspořádání je v některých aspektech podobné tomuto reaktoru, jsou částečně odstraněny částicovým stínítkem [8].

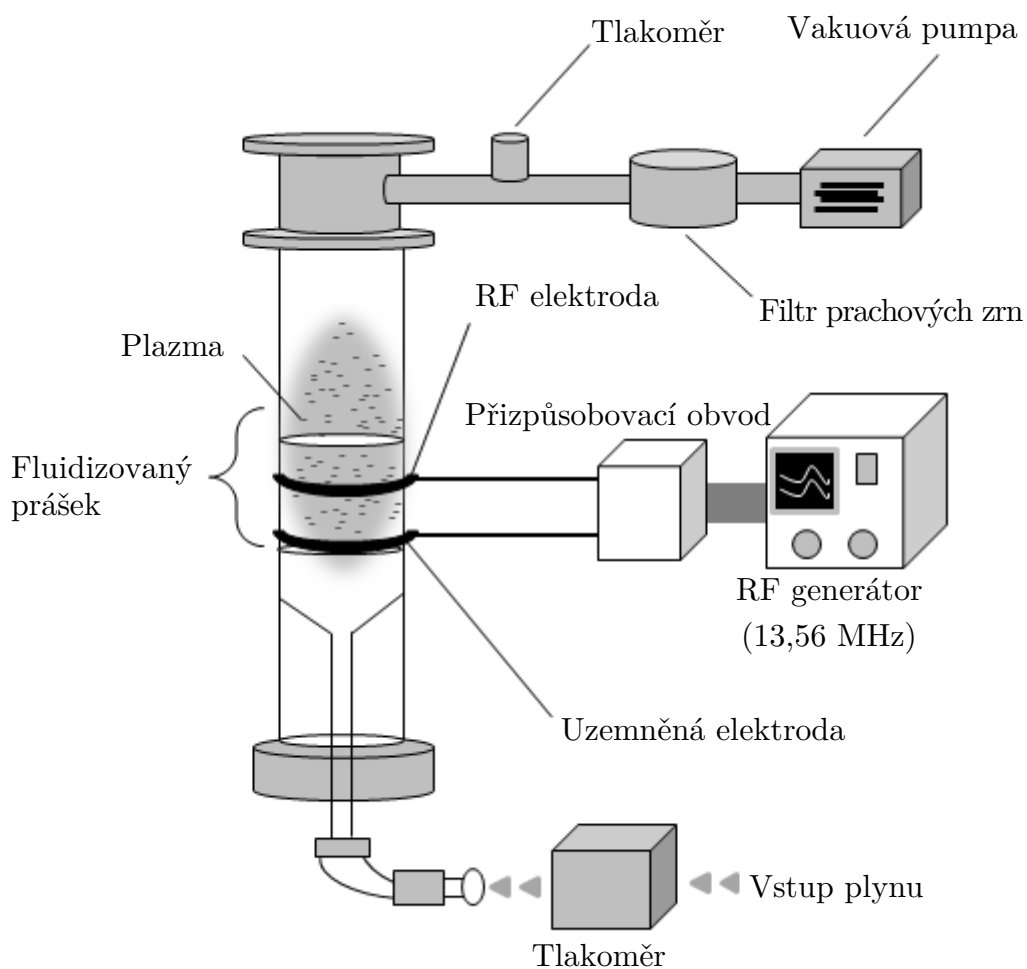
4.1.4 Reaktor s fluidní vrstvou

Posledním z řady reaktorů pracujících při nízkém tlaku je Reaktor s fluidní vrstvou. Tento typ je velmi používaný od 90. let. Princip zařízení je založen na uvedení částic tuhé hmoty do tekutého stavu. Při vhánění fluidizační tekutiny (v našem případě plynu) skrze prodyšnou podložku, dojde při určitém průtoku ke vznesení částic v proudu fluidizační tekutiny a vrstva částic se svým chováním začne podobat kapalině, stane se fluidní. Prostor vyplněný částicemi ve fluidním stavu se nazývá fluidní vrstva. Stejně jako kapalina i fluidní vrstva přejímá tvar nádoby. Hlavní využití nachází fluidní vrstva ve spalovacích zařízeních, kde nahrazuje rošt pece a spalovaný materiál ve vrstvě plave jako v kapalině [97].

V reaktoru je fluidizovaný prášek následně ošetřen prostřednictvím plazmatu. Pro tento typ reaktoru je jedním z kritických parametrů velikost

částic. Podle výzkumné skupiny L. G. Gibilaro a kol. je k zajištění dobré fluidizace nutné, aby částice nebyly menší než $40\ \mu\text{m}$ a rozdíly ve velikosti částic co nejmenší. Při zpracování zrn s velkým rozptylem velikostí dojde k rozvrstvení zrn ve vrstvě [98].

S. M. Morooka a kol. poukazuje ve své studii na skutečnost, že zrna řádově o velikosti nanometrů tvoří též aglomeráty, a to i v optimálních podmínkách pro úspěšnou fluidizaci. Konkrétně se jednalo o částice SiC , TiO_2 a Ni [99].



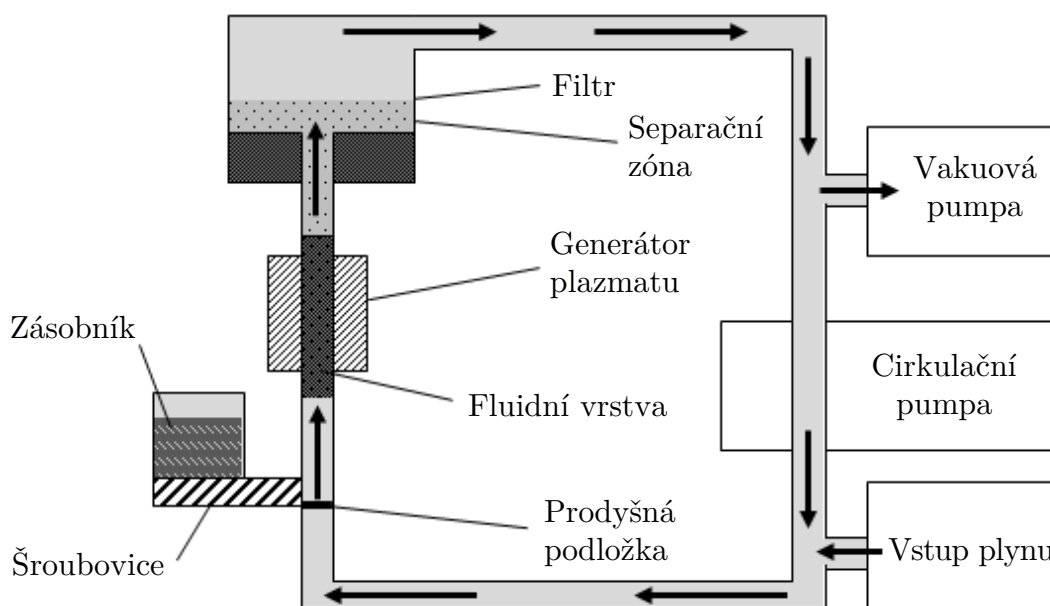
Obrázek 4.7: Plazmový reaktor s fluidní vrstvou [100].

Mnoho studií využívající tento reaktor se zaměřuje na modifikaci polymerů. Modifikován byl například práškový polyetylen s vysokou hustotou (HDPE) s průměrem zrn $230\ \mu\text{m}$ a hustotou $956\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Ošetření proběhlo prostřednictvím kyslíkového a tetrafluormetanového plazmatu [101], [102].

Další podobné experimenty byly ohlášeny výzkumnou skupinou F. Arefi-Khonsari a kol., kteří modifikovali prášek polyetylenu s nízkou hustotou (LDPE) s průměrem zrn $350\ \mu\text{m}$ a hustotou $920\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ [103].

Na obrázku 4.7 je schéma reaktoru, který byl pro tuto studii použit. Generování elektromagnetického pole zde zajišťuje dvojice elektrod, jejichž tvar je přizpůsoben vnějšímu tvaru reaktorové nádoby, která má podobu vysokého válce. Součástí konstrukce, podobně jako u předchozích reaktorů, je RF generátor, měřící aparatura a pumpa. Zespolu do reaktorové nádoby vstupuje reaktivní plyn, který svým proudem fluidizuje ošetřovaný materiál ve formě prášku. Vlivem proudění plynu se částice prášku dostávají výše do oblasti výboje, kde jsou modifikovány. Reaktorová nádoba má průměr 5 cm a je vysoká 60 cm.

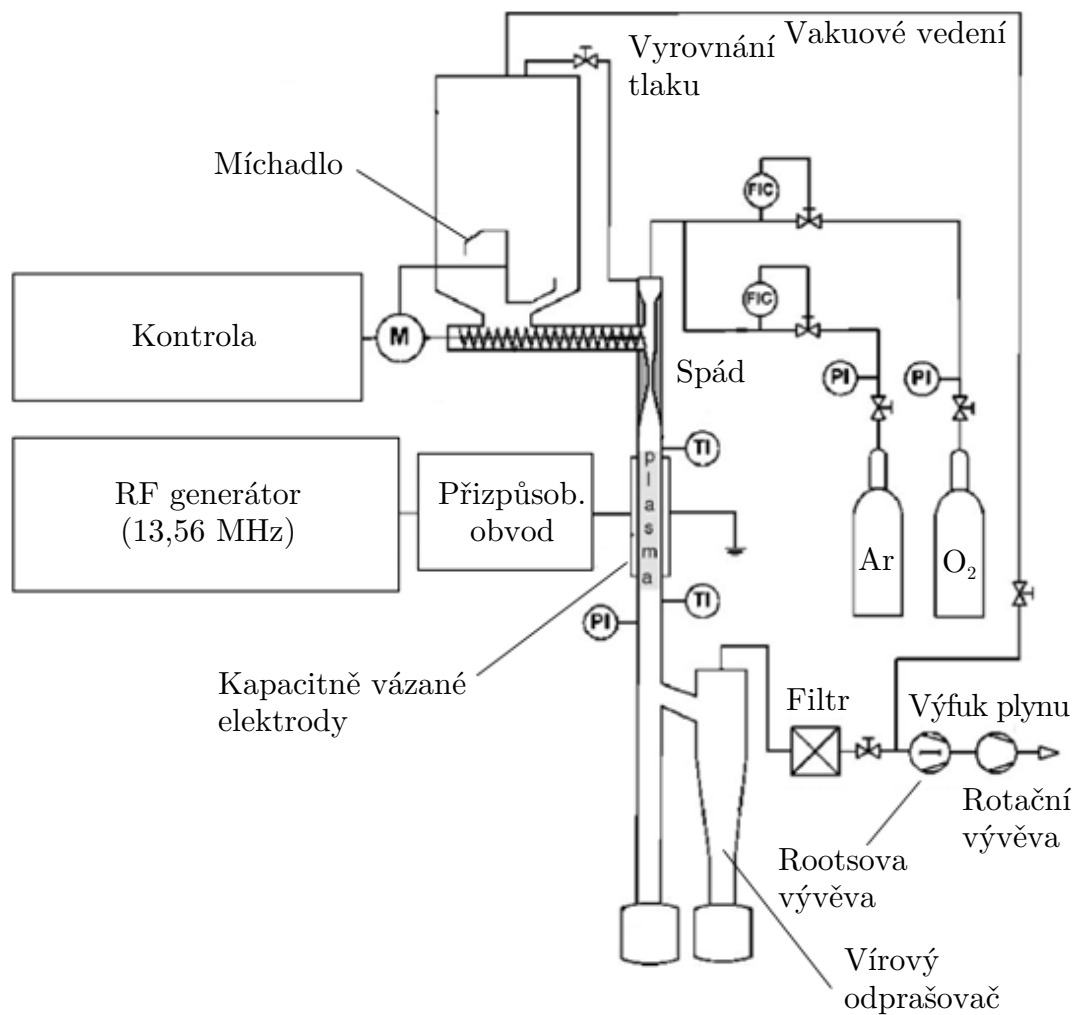
V případě konstrukce na obrázku 4.7 je plazma generováno výše, než se nachází prášek bez fluidizace. V jiných koncepcích probíhá výboj ve výšce, kam nedosahuje ani fluidní vrstva. V tomto případě je nejprve ionizován plyn a ten poté fluidizuje a modifikuje prášek. Známá je studie, ve které byl pomocí této koncepce fluidního reaktoru modifikován práškový polyetylen s ultravysokou molekulovou hmotností (UHMW-HDPE) o průměru zrn $280\ \mu\text{m}$ a hustotě $960\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Použit byl mikrovlnný výboj, reaktivními plyny byly N_2 (95%) a O_2 (5%) [104], [105].



Obrázek 4.8: Reaktor s fluidní vrstvou navržený výzkumnou skupinou M. Heintzeho [106].

Jen malá část studií popisuje modifikaci uhlíkových materiálů prostřednictvím této aparatury. Ty, které se jí zabývají, jsou převážně zaměřeny na zpracování uhlíkových nanovláken. Jedna z nich byla prezentována v roce 1990 a využívá kyslíkové plazma. Pro zlepšení fluidizace byly mezi vlastní materiál přidány skleněné kuličky o velikosti 141 μm . Reaktor se skládá z pyrexového sloupce o vnitřním průměru 2,75 cm a výšce 75 cm [107].

V další známé studii využívající tento typ reaktoru byla rovněž modifikována uhlíková nanovláknina. Vstup prášku ze zásobníku do reaktoru je zajištěn pomocí šroubovice. Díky elektrostatickým vlastnostem uhlíkových nanovláken hrozí, že se prášek bude během procesu zdržovat u stěny reaktorové nádoby a nedojde k jeho ošetření [106]. Schéma tohoto reaktoru je uvedeno na obrázku 4.8.



Obrázek 4.9: Schéma reaktoru navrhnutého výzkumnou skupinou Arpagus a kol. [108].

Výzkumná skupina Arpagus a kol. navrhla další možné uspořádání fluidního reaktoru. Na rozdíl od konstrukce na obrázku 4.8, tato koncepce pracuje v opačném směru. Prášek je dodáván shodně pomocí šroubovice, avšak v horní části reaktoru. Prášek prochází reaktorem směrem do spodní části a přitom je vystaven působení výboje. Reaktor využívá radiofrekvenční výboj a plazma generuje stejně jako v předešlých případech dvojice elektrod. Tato skupina užila tuto koncepci k modifikaci práškového polyetylenu s vysokou hustotou (HDPE) s průměrem zrn $56\ \mu\text{m}$ a hustotou $950\ \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Jako reaktivní plyn byla vybrána kombinace argonu a kyslíku. Prášek byl v kontaktu s plazmatem po dobu kratší než 0,1 sekundy a reaktor vykazoval schopnost zpracovat zhruba 5 kg materiálu za hodinu. Operační čas se pohyboval od 1 minuty do 5 minut [108]. Schéma reaktoru je na obrázku 4.9.

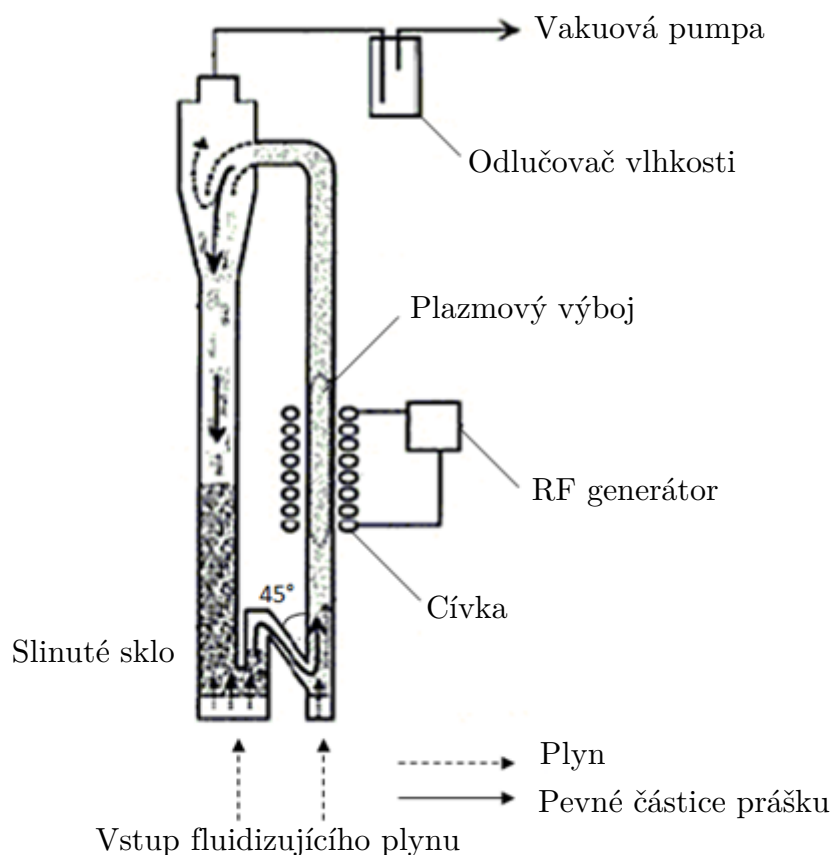
4.1.5 Cirkulační reaktor

Poslední z řady nízkotlakých reaktorů je Cirkulační reaktor. Stejně jako v Reaktoru s fluidní vrstvou, i zde dochází k fluidizaci modifikovaného prášku. Avšak v tomto případě fluidizovaný prášek cirkuluje v uzavřeném prostoru reaktoru. Schéma reaktoru je zobrazeno na obrázku 4.10.

I v této konstrukci zajišťuje generování plazmatu vnější cívka vázaná na RF generátor. Měděná externí cívka a má 12 závitů o vnějším průměru 4,8 mm. Jako reaktivní plyn byl použit kyslík a tetrafluormetan [109], [110].

Skupina Rudolfa van Rohra použila tento systém k modifikaci prášku složeného ze zrn NaCl o průměru $210\ \mu\text{m}$ a skleněných kuliček o průměru $125\ \mu\text{m}$. Tento prášek byl během ošetření pokryt vrstvou hexametyldisiloxanu (HMDSO). Použito bylo mikrovlnné plazma [111], [112].

Hlavní nevýhodou tohoto uspořádání je nutnost modifikovat pouze prášky s průměrem zrn v řádu stovek mikrometrů, jelikož separace prášku a plynu (při vstupu plynu do vakuové pumpy) by u menších částic byla velmi obtížná. Pravděpodobně z důvodu elektrostatických vlastností a velikosti částic, nejsou známé žádné studie modifikace CB prostřednictvím tohoto typu reaktoru [8].



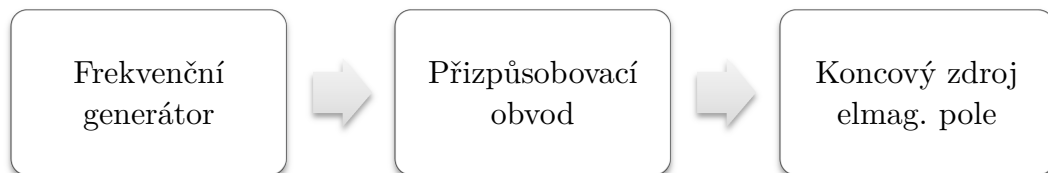
Obrázek 4.10: Cirkulační reaktor [109].

4.1.6 Popis užitých technických prvků

I když různé typy nízkotlakých reaktorů využívají odlišných návrhů reaktorové nádoby, společným znakem je snaha, aby reaktorová nádoba byla z průhledného materiálu. Průhlednost nádoby umožňuje obsluze opticky sledovat proces modifikace. Dále musí nádoba splňovat požadavky mechanické odolnosti a pevnosti. Vzhledem k tomu, že z reaktorové nádoby bývá odčerpán vzduch a tlak uvnitř klesne na hodnotu mnohonásobně nižší, než je vnější atmosférický tlak, může vyšší vnější tlak na nádobu způsobit implozi a zničení samotné reaktorové nádoby. Těmto požadavkům velmi dobře vyhovuje pyrexové sklo, které patří do skupiny borosilikátových skel. Mezi výhodné vlastnosti tohoto materiálu patří odolnost vůči vysokým teplotám, chemická odolnost, vysoká průhlednost, neporéznost a mechanická pevnost. Jedná se o sklo běžně používané pro výrobu laboratorní techniky.

Generování budícího elektromagnetického pole zajišťuje soustava frekvenčního generátoru, přizpůsobovacího obvodu a koncového zdroje elektromagnetického pole.

Podle hodnoty frekvence budícího napětí rozlišujeme druhy generátorů a výbojů jimi vytvořenými. U nízkotlakých reaktorů je zpravidla použit radiofrekvenční generátor (radiofrekvenční výboj) nebo mikrovlnný generátor (mikrovlnný výboj). V případě radiofrekvenčního výboje, je ve většině případů užitá frekvence 13,56 MHz [1], která pro většinu užívaných plynů leží mezi iontovou a elektronovou plazmovou frekvencí, blíže popsanou výše. Další známá užitá frekvence byla 27 MHz [8]. V případě mikrovlnného výboje je užitá frekvence nad 100 MHz [1].



Obrázek 4.11: Schéma užitých zdrojů budícího elektromagnetického pole.

Přizpůsobovací obvod (v anglické literatuře označovaný jako „Matching box“) zajišťuje impedanční přizpůsobení zdroje a zátěže. Zdrojem v tomto případě rozumíme frekvenční generátor, zátěží koncový zdroj elektromagnetického pole. Pokud by impedanční přizpůsobení nebylo zajištěno, mohlo by dojít mimo jiné ke zvýšenému namáhání některých částí obvodu a odrazu energie od nepřizpůsobeného obvodu zpět ke zdroji. K přizpůsobení bývají nejčastěji využívány obvody složené z proměnných indukčností a kapacit.

Za koncový zdroj elektromagnetického pole je považováno zařízení, které vytváří samotné elektromagnetické pole v prostoru reaktorové nádoby. Jak je uvedeno výše, jedná se o cívky s nízkým počtem závitů (zpravidla kolem osmi závitů) a elektrody v různých provedeních.

K odčerpání plynu z pracovního prostoru reaktorové nádoby se využívá rotační, nebo Rootsovy vývěvy, případně jejich kombinace. Těmito vývěvami lze dosáhnout jemného vakua do tlaku 10^{-4} hPa [113], [114].

K měření tlaku se využívá vakuometr. Hojně užívaným typem je Piraniho vakuometr, který je vhodný díky svému rozsahu od 0,5 hPa do 10^{-4} hPa [115].

K odloučení vlhkosti z plynu uvnitř reaktoru se zpravidla používá tzv. studená past (v anglické literatuře označovaná jako cold trap). Díky kontaktu procházejícího plynu s chladícím médiem skrze teplosměnnou plochu potrubí, dojde v prudce ochlazeném plynu ke kondenzaci par. Chladícím médiem se obvykle rozumí kapalný dusík, popřípadě peltierův článek [116].

Aby nedocházelo k vnikání pevných částic do vakuové pumpy, jež by je mohly poškodit, užívá se různých filtrů pevných částic, nebo vírového odprašovače.

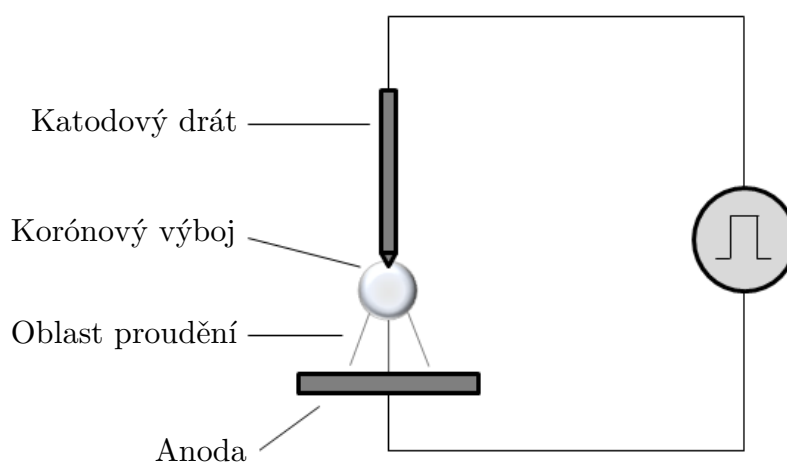
4.2 Atmosférické plazmové reaktory

4.2.1 Korónový reaktor

Toto zařízení využívá korónového výboje. Aby byl tento typ výboje vytvořen, je jedna ze dvou elektrod tenká a ostrá. Mezi těmito elektrodami, na které je přiváděno stejnosměrné pulzní napětí, vzniká korónový výboj.

Ve studiích výzkumných skupin A. Friedmana a B. Eliassona byl jako reaktivní plyn užit vzduch [117], [118]. Tento systém se využívá především pro modifikaci fólií a povrchové energie polymerních filmů [119].

Aby bylo zabráněno přeskočení elektrického oblouku mezi elektrodami, využívá se malých pracovních výkonů a pulzování přiváděné elektrické energie. Z toho plyne velká nevýhoda tohoto systému – nedostatečná úroveň modifikace a homogenity ošetření [120].



Obrázek 4.12: Konfigurace korónového reaktoru [117], [118].

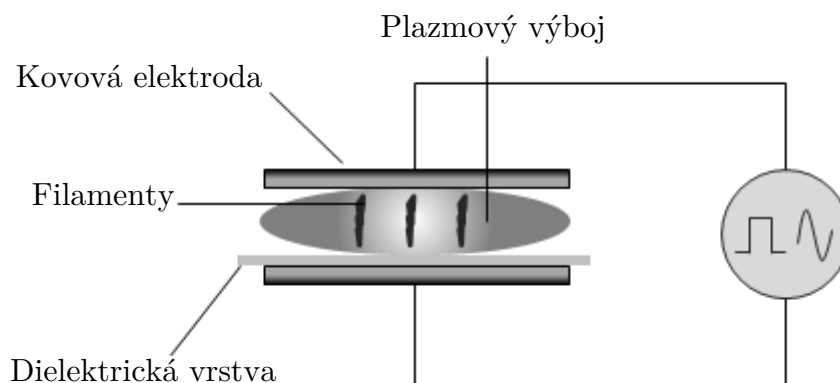
4.2.2 Dielektrický bariérový reaktor

Tento typ reaktoru představuje další možnou konfiguraci, v níž je v tomto případě využito dielektrického bariérového výboje (DBD). Vzniknout mohou oba typy tohoto výboje, atmosférický doutnavý výboj (APG) nebo filamentární dielektrický výboj (FDB).

Jedna, nebo obě elektrody jsou pokryty dielektrickou vrstvou, čímž je zamezeno vzniku elektrického oblouku [120].

DBD systémy mají široké využití, ať už se jedná o produkci ozonu, úpravy povrchu, nebo například CO₂ lasery [121].

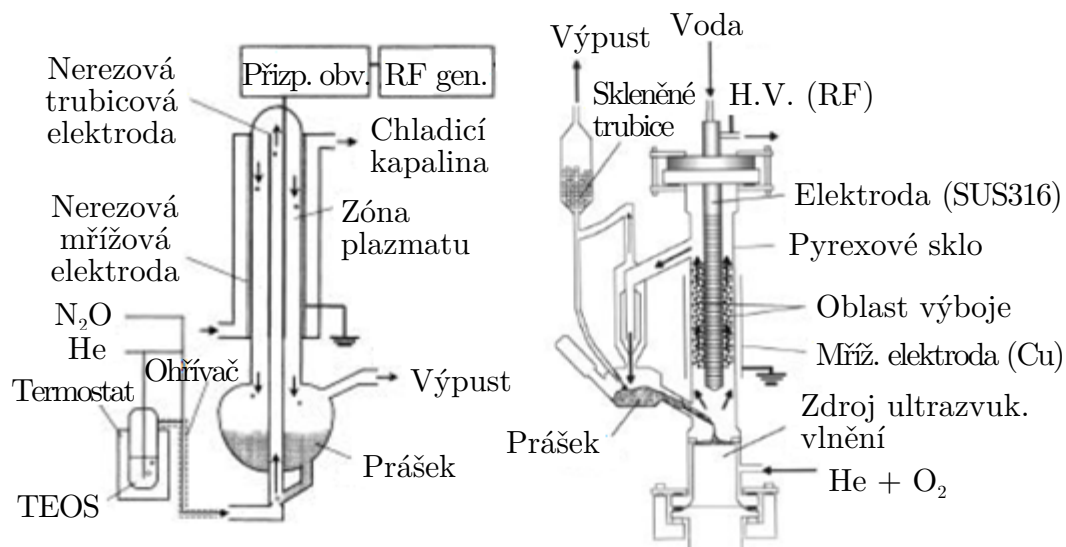
Kromě rovinné konfigurace se dvěma paralelními elektrodami, která je naznačena na obrázku 4.13, existuje také konfigurace se dvěma soustřednými elektrodami. V obou případech je vzdálenost mezi elektrodami v řádu milimetrů, což velmi omezuje velikost modifikovatelných zrn [8].



Obrázek 4.13: Rovinná konfigurace dielektrického bariérového reaktoru [120].

Přestože jsou reaktory pracující při atmosférickém tlaku obvykle navrženy tak, aby proces modifikace byl kontinuálním, jsou známy také studie využívající dávkového procesu. Jednou z nich je studie M. Kogomy. Ošetřeny byly křemíkové zrna s průměrným průměrem 152 μm . Jako dielektrická vrstva posloužila v tomto případě skleněná trubice a jako reaktivním plynem bylo helium s tetrafluoretylenem v poměru 99:1. Reaktor pracoval při frekvenci 15 kHz a výkonu 10 W. V každé dávce byly ošetřeny 2 g prášku [122].

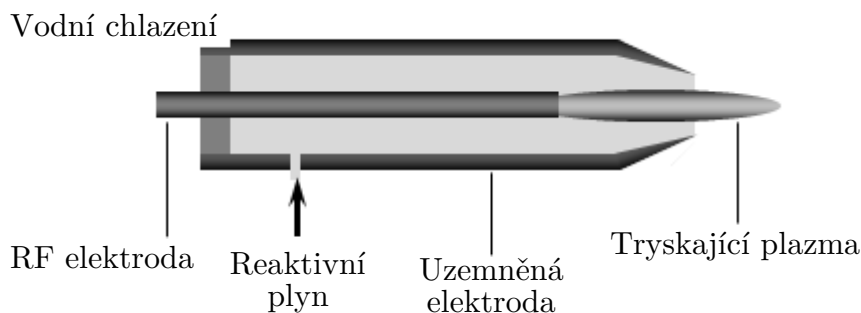
Stejná skupina využila APG reaktor na obrázku 4.14 a) k modifikaci Fe_3O_4 . Použitý reaktivní plyn byl kombinací helia a TEOS (tetra-ethyl-orthosilikát). Reaktor pracoval na frekvenci 13,56 MHz a výkonu 250 W – 300 W [123].



Obrázek 4.14: Cirkulační reaktory navržené skupinou M. Kogomi [123], [124].

4.2.3 Tryskový reaktor

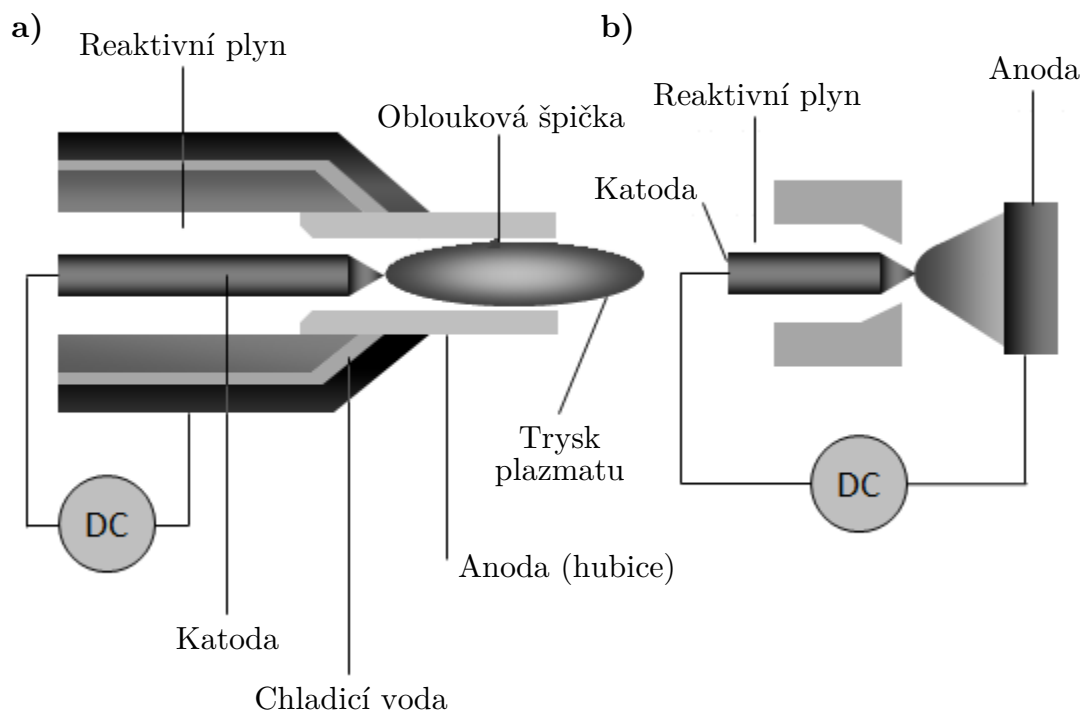
Problém s omezenou velikostí modifikovatelných zrn předchozího uspořádání řeší tryskový reaktor (APPJ). V tomto typu uspořádání je plyn profouknut přes trysku, v níž je generováno plazma a díky proudu plynu projde do otevřeného prostoru. Toto uspořádání může být použito s více druhy výbojů, jako DBD, DC, MW nebo RF. Aby nedošlo ke vzniku jisker, či elektrických oblouků, je použito chladicího zařízení.



Obrázek 4.15: RF Tryskový reaktor [125].

Tento typ reaktoru byl použit pro leptání [126], [127], depozici oxidových filmů [128], aktivaci povrchu [129], dekontaminaci [130] a modifikaci povrchu biomateriálů [131].

Obrázek 4.16 a) ukazuje uspořádání tryskového reaktoru, který na rozdíl od uspořádání na obrázku 4.16 b) dovoluje snadno ošetřit polymery [125].



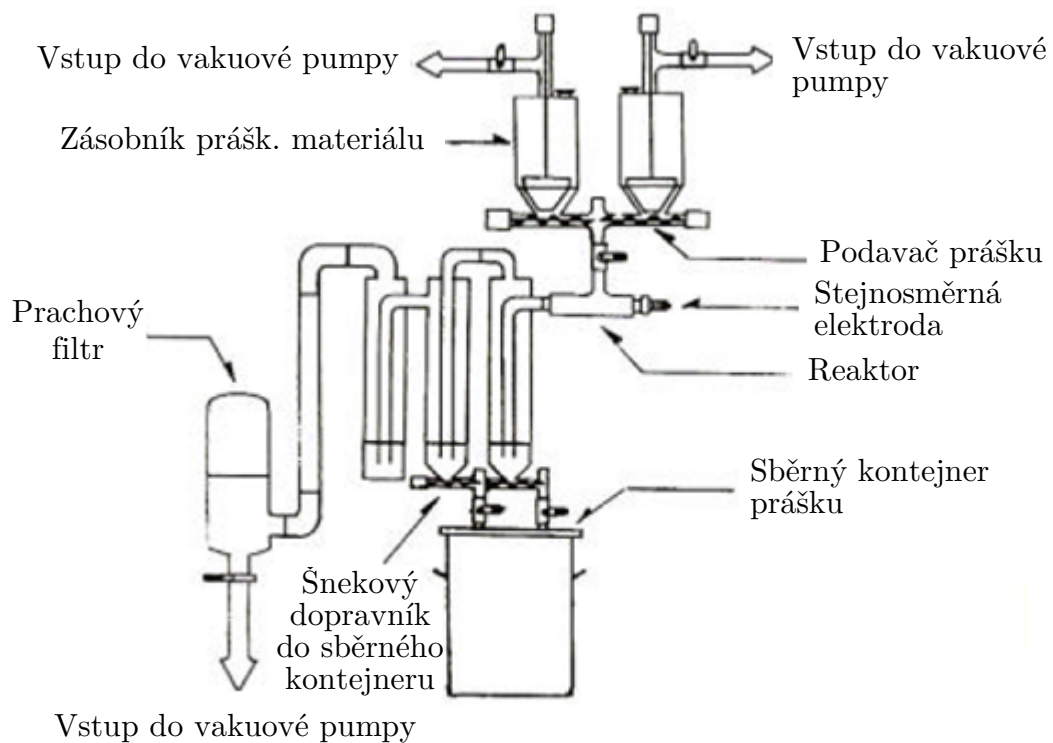
Obrázek 4.16: Tryskový reaktor (a), uspořádání se standartním DBD výbojem (b) [125].

Jakýmsi hybridním typem reaktoru, který využívá plazmové trysky a přitom pracuje při nízkém tlaku, je Yasudův tryskový LPP reaktor. Nejedná se tedy o reaktor pracující při atmosférickém tlaku, avšak protože plazmová tryska byla popsána až v této podkapitole, je tento reaktor zařazen na konec této kapitoly.

Proces modifikace je v tomto případě kontinuálním a přísun zajišťuje šnekový dopravník. Vakuové pumpy vázané na oba zásobníky prášku zajišťují udržení velmi nízkého tlaku uvnitř systému. Z hubice plazmové trysky tryská plazma a ošetřená prachová zrna jsou odfouknuta proudem reaktivního plynu do expanzní komory, kde dochází k oddělení pevné a plynné fáze.

Ošetřené prachové částice jsou následně pomocí šnekového dopravníku přeneseny do sběrného kontejneru. Před vakuovou pumpou v koncové části zařízení je umístěn prachový filtr.

Jako reaktivní plyn bylo užito helium, popřípadě argon. Tento typ reaktoru má potenciál ošetřit velké množství prášku ve velmi krátkém čase, odhaduje se až 10 kg za hodinu [132].



Obrázek 4.17: Yasudūv tryskový LPP reaktor [132].

Kapitola 5

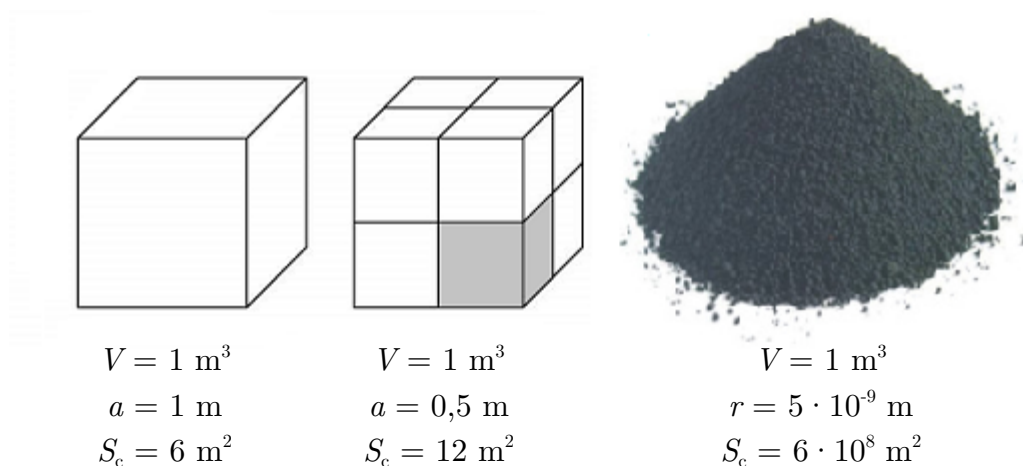
Aspekty plazmové modifikace práškových materiálů

5.1 Velká plocha k opracování

Jedním ze zásadních aspektů modifikace práškových materiálů je relativně velmi velká plocha, jež musí být modifikována. Kusový materiál ve tvaru krychle a o hraně 1 m, má plošný obsah 6 m^2 . Je-li však tato krychle rozdělena na osm stejných krychlí, bude celkový plošný obsah všech osmi dílčích krychlí 12 m^2 . Hrana dílčí krychle je dvakrát menší než u krychle původní, celkový plošný obsah všech dílčích krychlí však vzrostl dvakrát. Stejná závislost platí i pro jiné rozdělení původní krychle. Rozdělíme-li ji například na 64 dílčích krychliček, bude každá krychlička mít hranu 0,25 m a celkový plošný obsah všech dílčích krychliček vzroste na 24 m^2 . Hrana dílčí krychličky je čtyřikrát menší než hrana původní krychle, celkový plošný obsah všech dílčích krychlí je opět čtyřikrát větší než u krychle původní. Roste-li počet segmentů původního materiálu, roste výrazně i celková plocha, jež musí být opracována. Popsaná situace je znázorněna na obrázku 5.1.

Při plazmových úpravách jsou běžně modifikovány práškové materiály o velikosti zrn v řádu mikrometrů či nanometrů. Při takto malé velikosti práškových zrn je u práškového materiálu celková plocha k opracování nersrovnatelně větší než u celistvého materiálu stejného objemu.

D.Shi a kolektiv například pokryly 40 g práškového Al_2O_3 tenkým filmem polypyrrolu. Nejmenší prášková zrna měly průměr 10 nm [86]. Uvažujeme-li, že mají tyto zrna tvar koule o poloměru 5 nm, je plošný obsah každého zrna $3,14 \cdot 10^{-16} \text{ m}^2$. Celkový plošný obsah všech zrn je 6000 m^2 . Stejně množství materiálu ve tvaru celistvého kulového tělesa by mělo plošný obsah pouhých $2,24 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2$. Plošný obsah práškového materiálu je v tomto případě 2,7 milionkrát větší než plošný obsah stejného objemu celistvého tělesa. Práškový materiál o témže průměru zrn a objemu krabičky od zápalek skýtá plochu k opracování srovnatelnou s plochou dvou fotbalových hřišť.



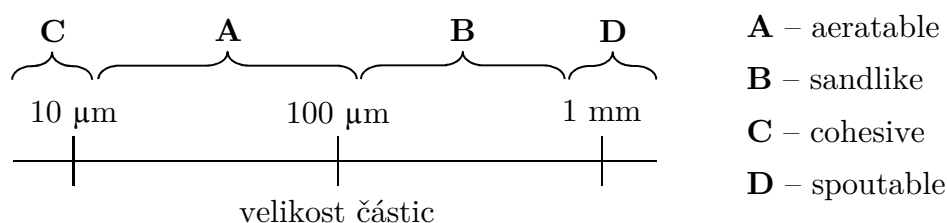
Obrázek 5.1: Rozdělení původního materiálu ve tvaru krychle na dílčí části. V značí celkový objem, a a r značí délku hrany dílčí části resp. poloměr dílčího zrna a S_c značí celkový plošný obsah.

Je zřejmé, že i velmi malý objem práškového materiálu má relativně velmi velký plošný obsah k opracování.

5.2 Aglomerace

Jev nazývaný aglomerace popisuje shlukování prachových zrn a je jedním z problémů při ošetření práškových materiálů. Příkladem aglomerace může být spojování agregátů v aglomeráty popsané v podkapitole věnované uhlíkové černi. Obzvláště významným problémem je aglomerace u reaktorů využívajících fluidizaci, tedy uvedení prachových zrn do vzletu.

Tendence prachových zrn se shlukovat je různá a závisí na velikosti zrn. Velikost a chování těchto zrn popisuje Geldartova klasifikace, která rozděluje prachová zrna podle velikosti na čtyři kategorie tak, jak je zobrazeno na obrázku 5.2.



Obrázek 5.2: Geldartova klasifikace [98].

Částice náležící do skupin A, B a D byly úspěšně modifikovány ve studiích mnoha výzkumných skupin, zatímco částice náležící do skupiny C je velmi problematické ošetřit. Částice této velikosti mají tendence se během procesu fluidizace shlukovat [23]. Přestože se může zdát, že toto shlukování vede k ošetření celých aglomerátů, stav fluidizovaných částic je dynamický a dochází k neustálému formování a rozpadání aglomerátů [133]. Za toto seskupování jsou zodpovědné především Van der Waalsovy síly mezi sousedními částicemi, zatímco za rozpadání částic mohou posuvné síly během pohybu aglomerátů [134].

Van der Waalsovy síly jsou slabé interakce mezi molekulami popřípadě atomy. Velikost těchto interakcí závisí na vzájemné vzdálenosti. Van der Waalsovy síly se dělí podle toho, které dipóly spolu interagují.

Nejslabší síly působí mezi nepolárními molekulami nebo atomy. Jedná se o vzájemné interakce dočasných dipólů.

Nejsilnějšími silami na sebe působí polární molekuly. Podstatou této interakce je přitahování opačně nabitých dipólů, tedy interakce dvou permanentních dipólů.

Dostane-li se nepolární molekula do blízkosti polární molekuly, elektrické pole polární molekuly polarizuje nepolární molekulu za vzniku indukova-

ného dipólu. Tento dipól pak interaguje s dalšími dipóly popřípadě indukovanými dipóly. Jedná se o třetí z Van der Waalsových interakcí.

Interagovat může též dvojice dipól – iont. Tato interakce se uplatňuje ve vodných roztocích obsahujících ionty a je obdobou interakce dvou dipólů.

Ve vodném prostředí může též docházet k hydrofobním interakcím. Tyto interakce se projevují v nepolárních částech molekul. Tyto molekuly mají tendenci se spojovat a tím zmenšovat kontakt s polárními molekulami [135], [136].

5.3 Tepelná degradace

Tepelná degradace je nežádoucí destruktivní proces způsobený nadměrným tepelným namáháním materiálu, který vede ke změně vlastností. Obzvláště náchylné k tepelné degradaci jsou polymery, mezi něž patří často plazmově modifikované plasty (polyethylen, polypropylen, polystyren).

Tepelnou degradaci lze popsat jako souběh několika po sobě následujících procesů – iniciace, nárůst a ukončení. Konvenční model tepelné degradace se opírá o proces samovolné oxidace.

Iniciace tepelné degradace zahrnuje ztrátu vodíkového atomu z polymerního řetězce následkem přivedené tepelné nebo světelné energie. Dojde k vytvoření volného, vysoce reaktivního a nestabilního radikálu R^* a vodíkového atomu s nepárovým elektronem H^* .

Nárůst tepelné degradace zahrnuje různé reakce a jednou z nich je reakce volného radikálu R^* s molekulou kyslíku O_2 , jejímž výsledkem je vytvoření peroxy radikálu ROO^* , který následně může odebrat vodíkový atom z dalšího polymerního řetězce, utvořit peroxid vodíku $ROOH$ a rovněž generovat volný radikál. Peroxid vodíku se následně může rozčlenit na dva nové volné radikály (RO^*) + (*OH), které se mohou dále množit reakcí s dalšími polymerními molekulami. Rychlost procesu tedy ovlivňuje stupeň obtížnosti oddělení vodíkového atomu z polymerního řetězce.

Ukončení tepelné degradace je dosaženo odstraněním volných radikálů, například užitím stabilizátorů [137].

Aby bylo zabráněno vlastní iniciaci procesu je nutné během povrchových úprav zamezit vystavení modifikovaného materiálu vysokým teplotám blízcím se teplotě tání daného materiálu. Obzvláště u tenkých fólií může nadměrná teplota způsobit velmi rychle nenávratné znehodnocení výrobku.

Na rozdíl od klasických metod úprav povrchů založených na tepelné aktivaci povrchu, není obecně při plazmových úpravách materiál vystaven tak velkému tepelnému namáhání. Velikost tepelného namáhání závisí na uspořádání dané aparatury, použitém plazmovém výboji a dalších parametrech modifikace.

Jako obzvláště výhodné se z hlediska zamezení tepelné degradace jeví reaktory s Down-stream uspořádáním a reaktory pracující na principu fluidizace modifikovaného materiálu. V případě Down-stream uspořádání není modifikovaný materiál umístěn v oblasti výboje a nabitě částice jsou ke vzorku dopraveny prostřednictvím proudu plynu. U reaktorů využívající fluidizaci, prochází modifikovaný materiál plazmovým výbojem jen omezenou dobu a tepelná degradace je tudíž omezena. U tryskového reaktoru závisí míra tepelného zatížení materiálu na vzdálenosti plazmového výboje od vlastního zpracovávaného materiálu.

5.4 UV degradace

Při srážkových procesech v plazmatu (rekombinace) dochází k uvolňování značného množství energie v oblasti ultrafialového záření. UV záření je přitom jedním z hlavních činitelů vyvolávající degradaci materiálu.

Společně s kyslíkem vyvolává v polymerech fotooxidaci, přičemž vlhkost ještě zvyšuje kvantový výtěžek těchto reakcí. Produkty fotooxidačních reakcí (funkční skupiny C=O, C=C, -OH, -OOH) zvyšují absorpci UV záření a tím se proces odbourávání polymeru (fotooxidace) dále urychluje.

Kromě UV záření, které vzniká při plazmovém zpracování, je UV záření rovněž přítomno jako složka slunečního světla (vlnová délka 300 nm až 400 nm) a způsobuje znehodnocování materiálu i po skončení plazmového zpracování. Společně s dalšími činiteli se UV záření podílí na průběhu a rychlosti dalších degradačních procesů probíhajících za atmosférických podmínek, které se souhrnně označují jako procesy stárnutí [138]. Proces znehodnocování

polymerů za atmosférických podmínek je blíže popsán v následující podkapitole.

5.5 Procesy stárnutí

Pro všechny průmyslové aplikace je důležité, aby získané vlastnosti materiálů byly v závislosti na době od výroby co nejvíce stálé. Nestálost těchto vlastností je možné nazvat stárnutím. Stárnutí lze vyjádřit jako procentuální ztrátu požadovaných vlastností v závislosti na době, která uběhla od okamžiku výroby. Příčinou stárnutí je vliv atmosférických dějů. Stárnutí je dlouhodobý proces způsobený několika činiteli. Společné působení více činitelů se navzájem ovlivňuje a způsobuje větší rychlost a míru degradace. Proces světelné a tepelné degradace byl popsán v předchozích podkapitolách. Dalšími atmosférickými činiteli jsou kyslík, ozon, voda, znečištění ovzduší a biologičtí činitelé.

Znehodnocování kyslíkem je významné především v kombinaci s dalšími vlivy. Sklon k reakci s kyslíkem mají hlavně polymery, u nichž je příčinou především chemická struktura makromolekuly. Jsou-li přítomny terciální vazby C-H, roste citlivost vůči působení kyslíku. Nejmenší odolnost vůči působení kyslíku vykazují polymery obsahující dvojně vazby. Schopnost reagovat s kyslíkem výrazně vzrůstá s přibývajícím počtem násobných vazeb. Kromě chemického složení má vliv na reaktivitu s kyslíkem také difúze a rozpustnost kyslíku v polymeru.

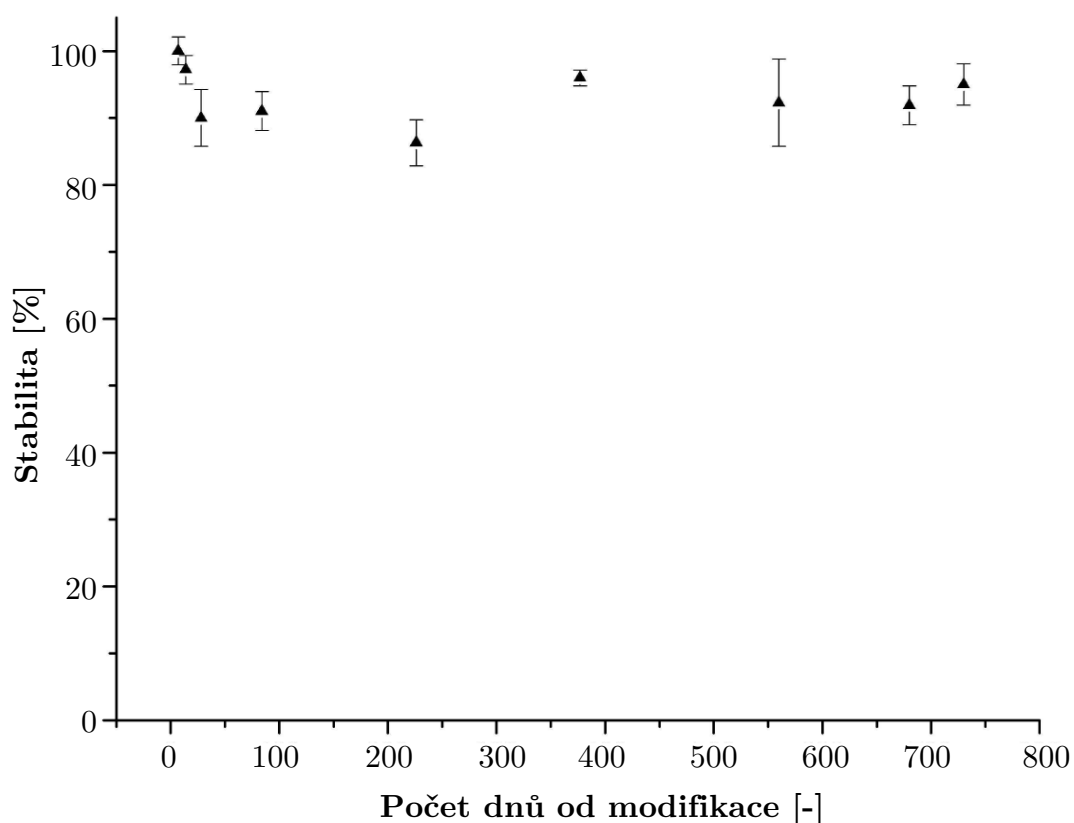
Nasyčené polymery jsou proti působení ozonu, zejména v nízké koncentraci, relativně odolné. U nasycených polymerů probíhá proces degradace ozonem velmi podobně jako v případě kyslíku. Rozdíl spočívá v tom, že degradační reakce probíhají rychleji a postrádají indukční periodu. Ozon zde působí jako iniciátor oxidace. Stupeň degradace je pravděpodobně závislý na počtu hydroperoxidových skupin v polymeru, tudíž lze odolnost polymeru proti ozonové degradaci zvýšit tím, že se zabrání vzniku hydroperoxidů.

Degradační působení vody je možné u polymerních materiálů rozdělit na chemické, fyzikálně-chemické a mechanické. Chemický účinek je výrazný především u polymerů obsahujících hydrolyzovatelné skupiny (esterové, amidové, nitridové) a stejně tak může působit i na plniva a přísady, které

podléhají hydrolyze. Fyzikálně-chemický účinek se projevuje bobtnáním, změnou krystaliniky polymerů, nebo vyluhováním změkčovadel. Mechanický účinek se projevuje formou eroze nebo přímo mechanickým rozrušením materiálu.

Nebezpečné mohou být různé nečistoty v ovzduší, jako písek, prach, saze apod.). Z plynných látek v ovzduší mohou nepříznivě působit i v malých koncentracích oxidy síry a dusíku, oxid uhelnatý a uhlovodíky.

Velmi rozšířená je také biologická koroze, tedy napadení materiálu mikroorganismy, zejména plísněmi. O napadení polymerního materiálu mikroorganismy rozhoduje především jeho chemické složení. Je-li materiál napaden, dochází k naleptání povrchu, které může vést až k proděravění [4], [42], [139 - 141].

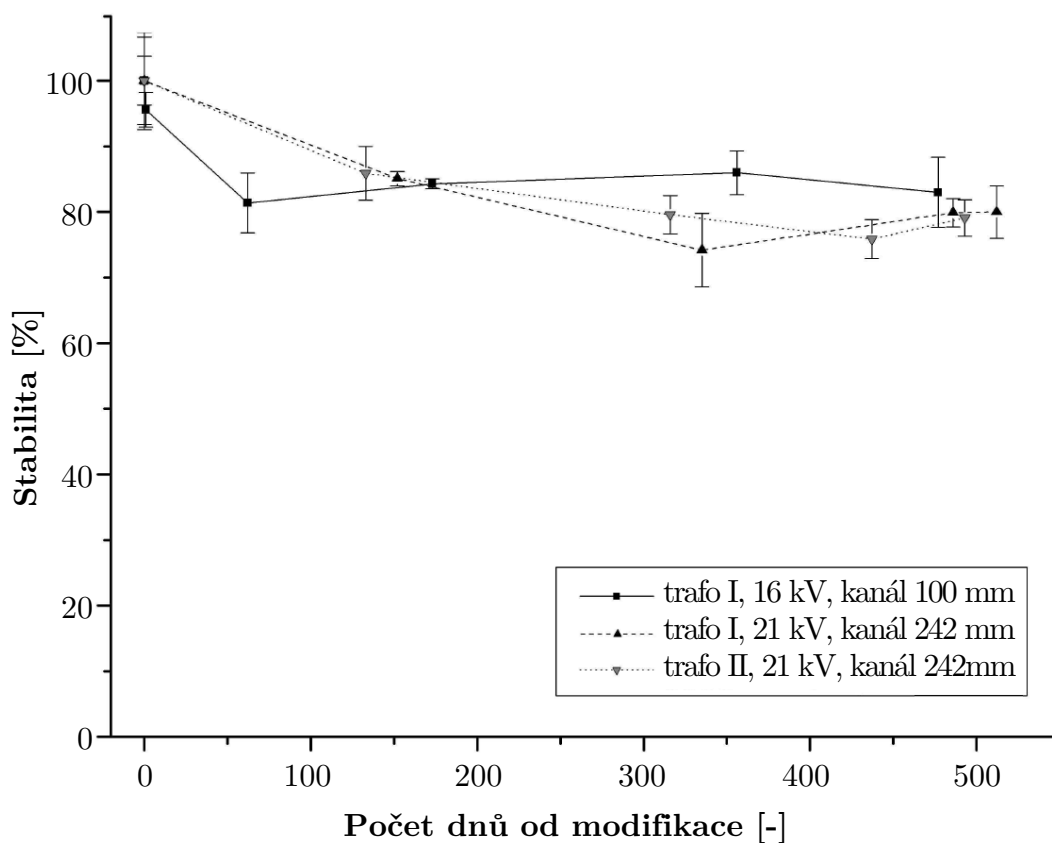


Obrázek 5.3: Procentuální pokles vzlínavosti v závislosti na době od MW modifikace (polyetylen Borecene CB 9155) [1].

Hladík měřil stárnutí modifikace polyetylenu Borecene CB 9155 v mikrovlnné plazmě. Pomocí Washburnovi metody měřil vzlínavost v den

modifikace a v následujících dnech od modifikace její procentuální úbytek. Graf na obrázku 5.3 ukazuje, že ztráta získaných vlastností (v tomto případě vzlínavosti) je relativně malá. V průběhu několika dní klesla vzlínavost na 90% původní hodnoty a na této hodnotě se ustálila. V dlouhodobém měření se pak hodnota vzlínavosti po dvou letech od modifikace ustálila na více než 80% původní hodnoty [1].

V případě DBD modifikace naměřil Hladík podobné hodnoty poklesu vzlínavosti jako u MW modifikace. Během krátké doby došlo opět k poklesu na přibližně 80% původní hodnoty a na této hodnotě se vzlínavost dlouhodobě ustálila. Graf stárnutí DBD modifikace je na obrázku 5.4. Graf znázorňuje tři různé průběhy pro různé parametry aparatury [1].



Obrázek 5.4: Procentuální pokles vzlínavosti v závislosti na době od DBD modifikace (polyetylen Borecene CB 9155) [1].

Kapitola 6

Aktuální situace na trhu

6.1 Situace v zahraničí

V zahraničí existuje celá řada firem, které se zabývají výrobou nanopráškových materiálů (například MKnano, Inframat® Advanced Materials LLC). Pouze několik firem však nabízí u těchto materiálů povrchovou úpravu (například firmy Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. a Materials Modification Inc.). K modifikaci materiálů avšak nevyužívají plazmatu, nýbrž tzv. mokrých metod, které jsou nešetrné vůči životnímu prostředí. Následuje výčet firem zabývajících se nanotechnologiemi.

| | |
|-----------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Firma: | Materials Modification Inc. |
| Internetové stránky: | www.matmod.com |
| Produkty: | <ul style="list-style-type: none">• Kompozitní prášky s metalickou vrstvou,• Polymerní nátěry,• Proces Varicoat™ (nanovrstvy). |

| | |
|-----------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Firma: | Inframat® Advanced Materials LLC |
| Internetové stránky: | www.advancedmaterials.us |
| Produkty: | Výroba a prodej nanoprášků (oxidové, metalické, karbidové) bez povrchové modifikace. |

| | |
|-----------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Firma: | Nanostructured & Amorphous Materials, Inc. |
| Internetové stránky: | www.nanoamor.com |
| Produkty: | <ul style="list-style-type: none"> • Uhlíkové nanotrubičky (jednostěnné, víceštěnné, disperzivní nanotrubičky), • Uhlíková nanovlákná (klasická a grafitovaná nanovlákná), • Nanotrubičky (zlaté, stříbrné, sulfidové, oxidové, karbidové, boridové) , • Nanovousy a nanotyčinky (kovové, silikonové, sulfidové, karbidové, boridové), • Elementární nanočástice (krystalických kovů, amorfních kovů, grafitu, diamantu, silikonu, bóru a jiných pevných látek), • Pokročilé keramické nanočástice (karbidů, nitridů a boridů), • Oxidové nanočástice (jednokovové, vícekovové, vzácných zemin, hydroxidů, karbonu, sulfátů, minerálů a jílu), • Kompozitní nanočástice, • Úpravy povrchu (disperzivní prášky a magnetické tekutiny), • Barviva a plniva, • Agregované nanoprášky, • Materiály s velkou povrchovou plochou, • Amorfní metalické slitiny. |

| | |
|-----------------------------|------------------------------------------------------|
| Firma: | MKnano |
| Internetové stránky: | www.mknano.com |
| Produkty: | Výroba a prodej nanoprášků bez povrchové modifikace. |

Tabulka 6.1: Výčet zahraničních firem zabývajících se nanotechnologiemi.

6.2 Situace v ČR

Přes značnou aktivitu výzkumných a vzdělávacích institucí je stále komerční využití nanotechnologií v České republice na počátku. Nanotechnologiemi se v ČR zabývá pouze několik firem, z nichž pouze firma NanoTrade s.r.o. (www.nanotrade.cz) nabízí produkty pro úpravu povrchů na bázi chemických přípravků.

Závěr

Cílem práce bylo poskytnout základní ucelený přehled o problematice plazmových modifikací. Plazmové úpravy jsou v současnosti velmi širokým odvětvím zahrnujícím celou řadu metod, aparatur i cílových aplikací.

Z důvodu velkého množství plazmově modifikovatelných materiálů dostupných v práškové formě by vyčerpávající přehled těchto materiálů byl nad rámec této práce. Z toho důvodu je v práci uveden základní přehled nejčastěji modifikovaných materiálů.

Obsah dalších kapitol má za cíl maximální ucelenost a kompletnost informací, avšak byl limitován jak dostupnou literaturou, tak i omezeným rozsahem práce. Dostupná literatura limituje především konzistentnost práce, rozsah práce pak hloubku uvedených informací. Použitá literatura byla z velké části cizojazyčná a její konkrétní zaměření často přesahovalo obecnost této práce. S tím souvisí aspekt české terminologie, která v mnohých případech není ustálena a může se lišit.

Přínos práce shledávám v tom, že může čtenáři poskytnout celkový přehled a umožní mu i bez předchozích znalostí proniknout do problematiky plazmových úprav.

Literatura

- [1] HLADÍK, Jan. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zúšlechťování povrchů práškových hmot*. Liberec, 2007. 112 s. Dizertační práce. Technická univerzita v Liberci.
- [2] Soubor:Polyethylene-3D-vdW.png. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Polyethylene-3DvdW.png>>.
- [3] Soubor:Polyethylene-repeat-2D-flat.png. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW: <<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Polyethylene-repeat-2D-flat.png>>.
- [4] MLEZIVA, Jan; ŠŇUPÁREK, Jan. *Polymery - výroba, struktura, vlastnosti a použití*. Praha : Sobotáles, 2000.
- [5] *International Carbon Black Association* [online]. 2006 [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW: <http://www.carbon-black.org/what_is.html>.
- [6] GRUBER, T. C.; ZERDA, T. W.; GERSPACHER, M. Three-dimensional morphology of carbon black aggregates. *Carbon* . 1993, 31, s. 1209.
- [7] GRUBER, T. C.; ZERDA, T. W.; GERSPACHER, M. 3D morphological characterization of carbon-black aggregates using transmission electron microscopy. *Rubber Chem, Technol.* 1994a, 67, s. 280.

-
- [8] ROSELL, Núria Tricás. *Plasma modification of carbon black surface: from reactor design to final applications*. Barcelona, 2007. 168 s. Dizertační práce. Universitat Ramon Llull.
- [9] *Particle and fibre toxicology* [online]. 2011 [cit. 2011-04-16]. Figure 2. Dostupné z WWW:
<<http://www.particleandfibretoxicology.com/content/6/1/4/figure/F2?highres=y>>.
- [10] Soubor:Carbon black.jpg. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Carbon_black.jpg>.
- [11] SCHRÖDER, A.; KLÜPPEL, M.; HEIDBERG, J.; SCHUSTER, R. H. Surface energy distribution of carbon black measured by static gas adsorption. *Carbon*. 2002, 40, s. 207.
- [12] File:ActivatedCharcoalPowder BrightField.jpg. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW:
<http://en.wikipedia.org/wiki/File:ActivatedCharcoalPowder_BrightField.jpg>.
- [13] File:Activated-carbon.jpg. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW:
<<http://en.wikipedia.org/wiki/File:Activated-carbon.jpg>>.
- [14] *Chemap* [online]. 2006 [cit. 2011-04-16]. Všeobecné informace - aktivní uhlí Silcarbon. Dostupné z WWW:
<www.chemap.cz/download/95-specifikace-aktivni-uhli.pdf>.
- [15] Activated carbon. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW:
<http://en.wikipedia.org/wiki/Activated_carbon>.
- [16] Uhlíkové vlákno. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW:
<http://cs.wikipedia.org/wiki/Uhl%C3%ADkov%C3%A9_vl%C3%A1kno>.
-

-
- [17] Soubor:Cfaser haarrp.jpg. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-16]. Dostupné z WWW: <http://cs.wikipedia.org/wiki/Soubor:Cfaser_haarrp.jpg>.
- [18] KOŘÍNEK, Zdeněk. *Kompozity* [online]. [cit. 2011-04-16]. Vlákna. Dostupné z WWW: <www.volny.cz/zkorinek/vlakna.pdf>.
- [19] *Výzkumné centrum Textil 2000 - 2004* [online]. 2004 [cit. 2011-04-17]. Povrchové vlastnosti uhlíkových vláken. Dostupné z WWW: <<http://bit.ly/ifrYKn>>.
- [20] Carbon nanofiber. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-17]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Carbon_nanofiber>.
- [21] File:Carbon nanofibers.jpg. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-17]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/File:Carbon_nanofibers.jpg>.
- [22] *Science Multimedia* [online]. 2011 [cit. 2011-04-17]. Science Multimedia Gallery. Dostupné z WWW: <<http://www.sciencemultimedia.com/gallerySingle.php?sort=all&id=carbon-nanotube-3D-model-axial>>.
- [23] PURKRT, Adam. *Fyzikální seminář FJFI ČVUT* [online]. 2011 [cit. 2011-04-17]. Nanotrubky a další uhlíkové makromolekuly. Dostupné z WWW: <<http://fyzsem.fjfi.cvut.cz/2001-2002/Zima01/procs/nanotubes.pdf>>.
- [24] *Nanoparticles.org* [online]. 2003 [cit. 2011-04-17]. Nanotubes White Paper. Dostupné z WWW: <nanoparticles.org/pdf/nanotubes.pdf>.
- [25] POCHNER, K.; NEFF, W.; LEBERT, R. Atmospheric Pressure Gas Discharges for Surface Treatment. *Surface and Coating Technology*. 1995, 74-75, s. 394-398.
- [26] NORTON, D. P.; PEARTON, S. Dry Etching of Electronic Oxides, Polymers, and Semiconductors. *Plasma Process Polym.* 2005, 2, s. 1.
-

-
- [27] YASUDA, H. *Plasma Polymeration*. London : Academic Press London, 1985.
- [28] MEYER-PLATH, A. A.; SCHRÖDER, K.; FINKE, B; OHL, A. Current trends in biomaterial surface functionalization - nitrogen-containing plasma assisted processes with enhanced selectivity. *Vacuum*. 2003, 71, s. 391.
- [29] ZAJÍČKOVÁ, Lenka. *Česká vakuová společnost* [online]. [cit. 2011-04-17]. PECVD a opracování povrchu materiálů v nízkotlakých výrobních. Dostupné z WWW: <http://www.vakspol.cz/lsvt05/Zajickova.pdf>.
- [30] LIEBERMAN, M. A.; LICHTENBERG, A. J.; WILEY, J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*. New York : Wiley, 1994. 565 s.
- [31] CHEN, F. F.; CHANG, J. P. *Lecture Notes on Principles of Plasma Processing*. New York : Kluwer, 2003.
- [32] *Handbook of Thin-Film Deposition Processes and Techniques*. K. K. Schuegraf. New Jersey : Noyes Publ., 1988.
- [33] *Handbook of Plasma Processing Technology*. S. M. Rosnagel; J. J. Cuomo; W. W. Westwood. New Jersey : Noyes Publ., 1990.
- [34] KULISH, W. *Deposition of Diamond-Like Superhard Materials*. Berlin : Springer, 1999.
- [35] CHAN, C. -M.; KO, T. -M.; HIRAOKA, H. Polymer Surface Modification by Plasmas and Photons. *Surf. Sci. Reports*. 1996, 24, s. 1-54.
- [36] CLARK, D. T.; DILKS, A.; SHUTTLEWORTH, D. *The Application of Plasmas to the Synthesis and Surface Modification of Polymers - Polymer Surfaces*. D. T. Clark; W. J. Feast. New York : Wiley, 1978. ISBN 0-471-99614-9.
- [37] GRANTER, A., et al. Treatment of Polypropylene by Oxygen Microwave Discharge. *Materials Science and Engineering*. 1991, A139, s. 103-109.
- [38] CVETANOVIC, R. J. Molecular Rearrangements in the Reactions of Oxygen Atoms with Olefins. *Can. Journal Chem.*. 1958, 30, s. 623-634.

-
- [39] CVETANOVIC, R. J. Relative Rates of Reactions of Oxygen Atoms with Olefins. *Chem. Phys.*. 1959, 30, s. 19-27.
- [40] BOENIG, H. V. *Fundamentals of Plasma Chemistry and Technology : Chapter XII*. Lancaster : Technomic Publishing Co., 1988.
- [41] ŠPATENKA, Petr. *Česká vakuová společnost* [online]. [cit. 2011-04-17]. Základy plazmových technologií. Dostupné z WWW: <<http://vakspol.cz/lsvt05/Spatenka.pdf>>.
- [42] ROZSÍVALOVÁ, Zdeňka. *Fyzikálně chemická charakterizace vlastností tenkých reflexních vrstev na křemíkových podložkách*. Brno, 2009. 63 s. Diplomová práce. Vysoké učení technické v Brně.
- [43] ŠIŇOR, M. *Plazma a nové materiály* [online]. [cit. 2011-04-17]. Fyzikální depozice z plynné fáze (PVD = physical vapour deposition). Dostupné z WWW: <<http://vega.fjfi.cvut.cz/docs/sfbe/plazma/plazma.htm>>.
- [44] *A Team* [online]. 2006 [cit. 2011-04-17]. Tenké vrstvy. Dostupné z WWW: <http://www.ateam.zcu.cz/tenke_vrstvy_fel_1.pdf>.
- [45] REECE ROTH, J. *Industrial Plasma Engineering : Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing*. Bristol and Philadelphia : Institute of Physics Publishing, 2001. 645 s. ISBN 0-7503-0544-4.
- [46] INAGAKI, N. *Plasma surface modification and plasma polymerization*. Lancaster : Technomic Publishing Company, 1996.
- [47] BMBF, German Federal Ministry of Education and Research. *Plasma Technology: Process Diversity and Sustainability*. Bonn, 2001.
- [48] *Aldebaran* [online]. [cit. 2011-04-17]. Co je to plazma? Dostupné z WWW: <<http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html>>.
- [49] HOUSER, František. *Plazmatický výboj generovaný surfatronem s frekvencí 2,45 GHz*. České Budějovice, 2007. 72 s. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
- [50] MICHALČÍK, Zdeněk. *Sestavení a diagnostika aparatury pro depozici titanoxidových vrstev*. České Budějovice, 2007. 48 s. Diplomová práce. Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích.
-

-
- [51] BOGAERTS, Annemie; NEYTS, Erik; GIJBELS, Renaat; MULLEN, Joost van der. Gas discharge plasmas and their applications. *Spectrochimica Acta*. 2002, Part B 57, s. 609-658.
- [52] BIEDERMAN, H.; OSADA, Y. *Plasma Polymerization Processes : Fundamentals of Plasma Physic*. Elsevier, 1992. ISBN 0-444-88724-5.
- [53] CHAPMAN, B. *Glow Discharge Processes*. New York : Wiley, 1980.
- [54] GRILL, A. *Cold Plasma in Materials Fabrication: from Fundamentals to Applications*. New York : IEEE Press, 1994.
- [55] LEVITSKII, S. M. An investigation of the sparking potential of a HF discharge in a gas in the transition range of frequencies and pressures. *Sov. Phys.- Tech. Phys.*. 1957, 2, s. 887-893.
- [56] GODYAK, V. A.; KHANNEH, A. S. Ion bombardment secondary electron maintenance of steady rf discharges. *IEEE Trans. Plasma Sci.*. 1986, PS-14, s. 112-123.
- [57] VIDAUD, P.; DURRANI, S. M. A.; HALL, D. R. Alpha and gamma rf capacitive discharges at intermediate pressures. *J. Phys. D: Appl. Phys.*. 1988, 21, s. 57-66.
- [58] BELENGUER, Ph.; BOEUF, J. P. Transition between different regimes of rf glow discharges. *Phys. Rev.*. 1990, A 41, s. 4447-4549.
- [59] GODYAK, V. A.; PIEJAK, R. B.; ALEXANDROVICH, B. M. Evolution of the electron energy distribution function during rf discharge transition to the high voltage mode. *Phys. Rev. Lett.*. 1992, 68, s. 40-43.
- [60] ODROBINA, I.; KANDO, M. Discontinuous transitions between alpha and gamma regimes of rf capacitive discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*. 1996, 5, s. 517-522.
- [61] CONRADS, H.; SCHMIDT, M. Plasma generation and plasma sources. *Plasma Sources Sci. Technol.*. 2000, 9, s. 441-454.
- [62] HOPWOOD, J. Review of inductively coupled plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Sci. Technol.*. 1992, 1, s. 109-116.
- [63] WALDEN, W. O.; HANG, W.; SMITH, B. W.; WINEFORDNER, J. D.; HARRISON, W. W. Microsecond-pulse glow discharge atomic emission. *Fresenius J. Anal. Chem.*. 1996, 355, s. 442-446.

-
- [64] OXLEY, E.; YANG, C.; HARRISON, W. W. Quantitative depth analysis using microsecond pulsed glow discharge atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*. 2000, 15, s. 1241-1245.
- [65] FERREIRA, E. M.; LAUREIRO, D. *Journal of Applied Physic.* 1984, 17, s. 1175.
- [66] WERTHEIMER, M. R.; MOLSAN, M. Comparison of Microwave and Lower Frequency Discharges for Plasma Polymerization. *American Chemical Society.* 1987, 193, s. 40-PMSE.
- [67] CLAUDE, R.; MOLSAN, M.; WERTHEIMER, R.; ZAKRZEWSKI, Z. Comparison of Microwave and Lower Frequency Discharges for Plasma Polymerization. *Applied Physic Letters.* 1987, 50, s. 1797-1799.
- [68] WERTHAIMER, M. R., et al. Effect of Frequency from Low-Frequency to Microwave on the Plasma Deposition of Thin-Films. *Pure & Applied Chem.*. 1988, 60, s. 815-820.
- [69] TIMMERMANS, E. *Atomic and Molecular Excitation Processes in Microwave Induced Plasmas.* Eindhoven, 1999. Dizertační práce. Eindhoven University of Technology.
- [70] *Aldebaran* [online]. 2011 [cit. 2011-04-17]. Aldebaran Glossary. Dostupné z WWW: <http://www.aldebaran.cz/glossary/print.php?id=718>.
- [71] MASSINES, F., et al. Atmospheric Pressure Dielectric Controlled Glow Discharges: Diagnostic and Modelling. *American Institute of Physic.* 1996, 306.
- [72] KOGELSCHATZ, U. Fundamentals and Applications of Dielectric Barrier Discharges. *ABB Corporate Research Ltd.* 2000.
- [73] KOGELSCHATZ, U.; ELIASSON, B.; EGLI, W. From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem.*. 1999, 71, s. 1819-1828.
- [74] SALGE, J. Plasma-Assisted Deposition at Atmospheric Pressure. *Surface and Coatings Technology.* 1996, 80, s. 1-7.
- [75] NOVÁK, Igor, et al. Surface properties of polyethylene porous film modified by barrier discharge plasma. *Transfer inovácií.* 2009, 15, s. 163-166.
-

-
- [76] NAPAROVICH, A. P. *Critical Review of Atmospheric Pressure Discharges Producing Non-Thermal Plasma*. Trotsky Institute for Innovation and Fusion Research, 2000.
- [77] MEINERS, S., et al. Surface Modification of Polymer Materials by Transient Gas Discharges at Atmospheric Pressure. *Surface and Coating Technology*. 1998, 98, s. 1121-1127.
- [78] LI, X.; HORITA, K. Electrochemical characterization of carbon black subjected to RF oxygen plasma. *Carbon*. 1999, 38, s. 133.
- [79] CASCARINI DE TORRE, L. E., et al. Effects of oxygen plasma treatment on the surface of graphitized carbon black. *Carbon*. 1998, 36, s. 277.
- [80] BOUDOU, J. P.; MARTINEZ-ALONZO, A.; TASCÓN, J. M. D. Introduction of acidic groups at the surface of activated carbon by microwave-induced oxygen plasma at low pressure. *Carbon*. 2000, 38.
- [81] PAREDES, J. I., et al. Nanoscale investigation of the structural and chemical changes induced by oxidation on carbon black surfaces: a scanning probe microscopy approach. *Journal of colloid and interface science*. 2005, 288, s. 190.
- [82] PARK, S. J.; KIM, J. S. Influence of Plasma Treatment on Microstructures and Acid-Base Surface Energetics of Nanostructured Carbon Blacks: N₂ Plasma Environment. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2001, 244, s. 336.
- [83] FELTEN, A., et al. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O₂, NH₃, and CF₄ treatments. *Journal of Applied Physics*. 2005, 98, s. 4308/1.
- [84] CHEN, Q., et al. Plasma Activation of Carbon Nanotubes for Chemical Modification. *J. Phys. Chem.*. 2001, B 105, s. 618.
- [85] SHI, D., et al. Plasma deposition and characterization of acrylic acid thin film on ZnO nanoparticles. *J. Mater. Res.* 2002, 17, s. 2555.
- [86] SHI, D., et al. Interfacial particle bonding via an ultrathin polymer film on Al₂O₃ nanoparticles by plasma polymerization. *J. Mater. Res.* 2002, 17, s. 981.

-
- [87] YANG, L.; MANIAN, H.; OOLJ, W. J. van. Plasma-coated pigments for use as corrosion inhibitors in organic coatings. In *ISPC 17*. Toronto, 2005.
- [88] SHI, D., et al. Plasma deposition of Ultrathin polymer films on carbon nanotubes. *Appl. Phys. Lett.*. 2002, 81, s. 5216.
- [89] SHI, D., et al. Plasma coating of carbon nanofibers for enhanced dispersion and interfacial bonding in polymer composites. *Appl. Phys. Lett.*. 2003, 83, s. 5301.
- [90] BRÜSSER, V., et al. Surface modification of carbon nanofibres in low temperature plasmas. *Diamond and Related Materials*. 2004, 13, s. 177.
- [91] IHARA, T.; ITO, S.; KIBOKU, M. Low temperature plasma oxidation treatment of several organic pigments. *Chemistry Letters*. 1986, 5, s. 675.
- [92] TSUSUI, K.; NISHIZAWA, K.; IKEEDA, S. Plasma Surface Treatment of an Organic Pigment. *Journal Coatings of Technology*. 1988, 69, s. 107.
- [93] GODFREY, S. P., et al. Plasmachemical Functionalization of Porous Polystyrene Beads. *Chemistry of Materials*. 2001, 13, s. 513.
- [94] DONNET, J. B.; WANG, W. D.; VIDAL, A. Observation of plasma treated Carbon Black Surfaces by scanning tunnelling Microscopy. *Carbon*. 1994, 32, s. 199.
- [95] WANG, W., et al. Study of surface activity of carbon black by inverse gas chromatography : Part III: Superficial plasma treatment of carbon black and its surface activity. *Kautschuk Gummi Kunststoffe*. 1993, 46, s. 933.
- [96] FAVIA, P., et al. Tuning the acid/base surface character of carbonaceous materials by means of cold plasma treatments. *Plasma Processes and Polymers*. 2006, 3, s. 66.
- [97] LEITNER, Petr. *Eurofert* [online]. 2009 [cit. 2011-04-17]. Fluidní technika, základní pojmy. Dostupné z WWW: <<http://www.eurofert.cz/news/fluidni-technika-zakladni-pojmy/>>.
-

-
- [98] GIBILARO, L. G., et al. On the minimum bubbling voidage and the Geldart classification for gas-fluidised beds. *Powder Technology*. 1988, 56, s. 2.
- [99] MAROOKA, S., et al. Recent work on fluidized bed processing of fine particles as advanced materials. *Powder Technology*. 1990, 63, s. 105.
- [100] BRETAGNOL, F., et al. Surface modification of polyethylene powder by nitrogen and ammonia low pressure plasma in a fluidized bed reactor. *Reactive & Functional Polymers*. 2004, 61, s. 221.
- [101] PARK, S. H.; KIM, S. D. Plasma surface treatment of HDPE powder in a fluidized bed reactor. *Polymer Bulletin*. 1994, 33, s. 249.
- [102] PARK, S. H.; KIM, S. D. Oxygen plasma surface treatment of polymer powder in a fluidized bed reactor. *Colloids and Surfaces*. 1998, A 133, s. 33.
- [103] AFERI-KHONSARI, F., et al. Processing of polymers by plasma technologies. *Surface and Coatings Technology*. 2005, 200, s. 14.
- [104] LEROY, J. B., et al. Treatment of a Polyethylene Powder Using a Remote Nitrogen Plasma Reactor Coupled with a Fluidized Bed : Influence on Wettability and Flowability. *Plasmas and Polymers*. 2003, 8, s. 13.
- [105] MUTEL, M.; BIGAN, H.; VEZIN, P. Remote nitrogen plasma treatment of a polyethylene powder optimisation of the process by composite experimental designs. *Applied Surface Science*. 2004, 239, s. 25.
- [106] HEINTZE, M., et al. Surface functionalization of carbon nanofibers in fluidized bed plasma. *Surface and Coatings Technology* 174-175 (2003), 831 - H. W. Herrmann, I. Henins, J. Park, and G. S. Selwyn, Decontamination. *Technology*. 2003, 174-175, s. 831.
- [107] KAWAMURA, H., et al. Plasma surface treatment of milled carbon fibre in a fluidized-bed reactor. *Journal of Material Science Letters*. 1990, 9, s. 1033.
-

-
- [108] ARPAGUS, C.; ROSSI, A.; ROHR, R. von. Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor - process, wettability improvement and ageing effects. *Applied Surface Science*. 2005, 252, s. 1581.
- [109] JUNG, S. H., et al. Surface modification of HDPE powders by oxygen plasma in a circulating fluidized bed reactor. *Polymer Bulletin*. 2001, 199, s. 47.
- [110] JUNG, S. H., et al. Surface treatment of polymeric fine powders by CF₄ plasma in a circulating fluidized bed reactor. *Journal of Chemical Engineering of Japan*. 2004, 166, s. 37.
- [111] KARCHES, M., et al. A circulating fluidized bed for plasmaenhanced chemical vapor deposition on powders at low temperatures. *Surface and Coatings Technology*. 1999, 116, s. 879.
- [112] KARCHES, M.; ROHR, Ph. R. von. Microwave plasma characteristics of a circulating fluidized bed-plasma reactor for coating of powders. *Surface and Coatings Technology*. 2001, 142, s. 1033.
- [113] Vývěva. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-17]. Dostupné z WWW:
<<http://cs.wikipedia.org/wiki/V%C3%BDv%C4%9Bva>>.
- [114] Kurt J. Lesker [online]. 2011 [cit. 2011-04-17]. Techncal Notes. Dostupné z WWW:
<http://www.lesker.com/newweb/Vacuum_Pumps/vacuumpumps_technicalnotes_1.cfm>.
- [115] Pirani gauge. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-17]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Pirani_gauge>.
- [116] Cold trap. In *Wikipedia : the free encyclopedia* [online]. St. Petersburg (Florida) : Wikipedia Foundation, [cit. 2011-04-17]. Dostupné z WWW: <http://en.wikipedia.org/wiki/Cold_trap>.
- [117] FRIEDMAN, A., et al. Non-thermal atmospheric pressure discharges. *Appl. Phys.*. 2005, 38, s. R1-R24.

-
- [118] ELIASSON, B.; KOGELNSCHATZ, U. Nonequilibrium Volume Plasma Chemical Processing. *IEEE transactions on plasma science*. 1991, 19, s. 1063.
- [119] AKUTSU, K., et al. Surface Modification of Polymeric Films by atmospheric plasma treatments. *Journal of Photopolymer Science and Technology*. 2000, 13, s. 75.
- [120] KOGELNSCHATZ, U. Filamentary, Patterned, and Diffuse Barrier Discharges. *IEEE transactions on plasma science*. 2002, 30, s. 1400.
- [121] KOGELNSCHATZ, U. Dielectric-Barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. 2003, 23, s. 1.
- [122] SAWADA, Y.; KOGOMA, M. Plasma-polymerized tetrafluoroethylene coatings on silica particles by atmospheric-pressure glow discharge. *Powder Technol.* 1997, 90, s. 245.
- [123] MORI, T., et al. Development of silica coating methods for powdered pigments with atmospheric pressure glow plasma. *Solid Films*. 1998, 316, s. 89.
- [124] OGAWA, S., et al. Zirconia coating on amorphous magnetic powder by atmospheric pressure glow plasma. *Thin Solid Films*. 2001, 213, s. 386.
- [125] TENDERO, C., et al. Atmospheric pressure plasmas. *Spectrochimica Acta*. 2006, Part B 61, s. 2.
- [126] IONOMATA, K., et al. Open air photoresist ashing by a cold plasma torch : Catalytic effect of cathode material. *Applied Physical Letters* 66. 1995, 66, s. 2188.
- [127] JEONG, J. Y., et al. Etching materials with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*. 1998, 7, s. 282.
- [128] BABAYAN, S. E., et al. Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1998, 7, s. 286.
- [129] HUBIČKA, Z., et al. Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure plasma sources. *Sci. Technol.* 2002, 11, s. 195.
-

-
- [130] HERRMANN, H. W., et al. Decontamination of chemical and biological warfare. CBW agents using an atmospheric pressure plasma jet APPJ. *Physics of Plasmas*. 1999, 6, s. 2284.
- [131] STOFFELS, E., et al. Plasma needle: a nondestructive atmospheric plasma source for fine surface treatment of (bio)materials. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002, 11, s. 383.
- [132] YASUDA, H. *Luminous Chemical Vapor Deposition and Interface Engineering*. New York : CRC Press, 2005.
- [133] PACEK, W.; NIENOW, A. W. Fluidisation of fine and very dense hardmetal powders. *Powder Technology*. 1990, 60, s. 145.
- [134] VISSER, J. Van der Waals and other cohesive forces affecting powder fluidization. *Powder Technology*. 1989, 58, s. 1.
- [135] BOJKOVSKÝ, Martin. *Termodynamika* [online]. 2009 [cit. 2011-04-17]. Van der Waalsovy síly. Dostupné z WWW: <<http://fikus.omska.cz/~bojkovsm/termodynamika/vdws.html>>.
- [136] *Web.umr.edu/~gbert* [online]. [cit. 2011-04-17]. Intermolecular. Dostupné z WWW: <<http://web.umr.edu/~gbert/INTERACT/intermolecular.HTM>>.
- [137] *Zeus* [online]. 2011 [cit. 2011-04-17]. Thermal Degradation of Plastics. Dostupné z WWW: <<http://bit.ly/hq9Mt8>>.
- [138] *Vysoká škola chemicko technologická* [online]. [cit. 2011-04-17]. Faktory způsobující korozi a degradaci polymerů. Dostupné z WWW: <<http://bit.ly/hhuXx9>>.
- [139] VÍTEK, M. Do obalů PET dnes stáčí celý svět. *Packaging* [online]. 2003, [cit. 2011-04-17].
- [140] DUCHÁČEK, V. *Polymery – výroba, vlastnosti, zpracování, použití*. První vydání. Praha : VŠCHT, 1995.
- [141] DOLEŽEL, B. *Odolnost plastů a pryží*. Praha : SNTL, 1981.