

**České vysoké učení technické v Praze
Fakulta strojní**

**Czech Technical University in Prague
Faculty of Mechanical Engineering**

Autor: RNDr. Petr Bartoš, Ph.D.

**Nízkoteplotní plazma a jeho využití v oblasti technologií povrchových
úprav materiálů**

**Low-temperature plasma and its utilization in surface engineering
of materials**

Summary

The lecture deals with the problems of utilization of low-temperature plasma in the area of surface engineering of materials. It is conceived as a brief introduction to the problems with the illustration of selected materials whose surface properties were modified with the help of low-temperature plasma.

In the first chapter, the basic characteristics of low-temperature plasma are summarized which are substantial for the area of surface treatment of materials – electric charging of surface of solid in plasma, creation of transition layer (sheath) in the proximity of surface of the material, operating modes and their relationship to the current density. At the close of the chapter, the most significant advantages and disadvantages of the utilization of plasma for surface treatments of materials are mentioned.

The second chapter is focused on concise characteristics of two methods using plasma for the deposition of layers – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) and Physical Vapor Deposition (PVD). At the close of the chapter, the method of Glancing Angle Deposition (PVD-GLAD) is briefly discussed that is used for the preparation of structured layers and which presently gains ground of scientific interest. A short introduction into the problematic of functionalization of surface by plasma discharge is given. The chapter is supplemented by demonstrations of materials during the preparation of which the author collaborated – by the modification of the surface of rope with the aim of enhancing its abrasion resistance, by surface modification of powder materials which were modified with the aim of enhancing their wetting ability.

At the close of the text the professional curriculum of the author is introduced.

Souhrn

Přednáška se zabývá problematikou využití nízkoteplotního plazmatu v oblasti technologií povrchových úprav materiálů. Koncipována je jako stručný úvod do problematiky sukázkou vybraných materiálů, jejichž povrchové vlastnosti byly upraveny pomocí nízkoteplotního plazmatu a na jejichž přípravě se autor podílel.

V první kapitole jsou shrnuty základní vlastnosti nízkoteplotního plazmatu, které jsou pro oblast technologií povrchových úprav materiálů podstatné – elektrické nabíjení povrchu pevných těles, tvorba přechodové vrstvy (sheathu) v blízkosti povrchu materiálu, pracovní režimy a jejich vztah k hustotě proudu. V závěru kapitoly jsou zmíněny nejvýznamnější výhody a nevýhody využití plazmatu pro povrchové úpravy materiálů.

Druhá kapitola je zaměřena na stručnou charakteristiku dvou metod využívajících plazmatu k depozici vrstev – Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) a plazmatem podporované Physical Vapor Deposition (PVD). V závěru kapitoly je stručně diskutována metoda Glancing Angle Deposition (PVD-GLAD) využívaná pro přípravu strukturovaných vrstev, která se v současnosti dostává do popředí vědeckého zájmu. Stručně je zmíněna problematika funkcionalizace povrchu materiálu jeho interakcí s plazmatem. Kapitola je doplněna ukázkami materiálů, na jejichž přípravě autor spolupracoval – lana, jehož povrch byl plazmatem modifikován s cílem zvýšit jeho otěruvzdornost, a práškových materiálů, které byly modifikovány za účelem zvýšit jejich smáčivost.

V závěru textu je uveden odborný životopis autora.

Klíčová slova

Technologie povrchových úprav materiálů, tenké vrstvy, modifikace povrchu, nízkoteplotní plazma

Keywords

Surface engineering, thin solid films, surface modification, low-temperature plasma

Obsah

Úvod	6
1 Nízkoteplotní plazma z pohledu technických aplikací	7
1.1 Základní vlastnosti nízkoteplotního plazmatu	7
1.2 Elektrické nabíjení povrchu materiálu	8
1.3 Stínění elektrického pole plazmatem	9
1.4 Pracovní režimy – koróna, doutnavý výboj a oblouk	9
1.5 Interakce plazmatu s povrchem	11
1.6 Výhody a nevýhody využití plazmového výboje v oblasti technologí povrchových úprav	14
2 Vybrané metody povrchových úprav	15
2.1 Plazmová modifikace povrchu.....	15
2.2 Metoda PECVD	18
2.3 Physical Vapor Deposition (PVD) za pomoci plazmatu	20
2.3.1 Metoda <i>Glancing Angle Deposition (GLAD)</i>	22
Závěr	25
Literatura	26
Odborný životopis autora	28

Úvod

Životní úroveň naší společnosti je od nepaměti spojena s dosaženými znalostmi a schopnostmi využívat nové materiály a technologie. V počátcích naší civilizace docházelo v této oblasti k pokroku převážně nahodile, s rozvojem lidského vědění a s rostoucími požadavky společnosti však začala být orientace člověka na pokrok naopak cílená. Prudký rozmach v oblasti studia nových materiálů pak můžeme pozorovat především v posledních sto letech, což je v porovnání s dlouhými údobími naší civilizace pojmenovanými po moderních materiálech té doby – dobou kamennou, bronzovou či železnou – skutečně jen okamžik. Přesto bylo v tomto krátkém období dosaženo většiny významných objevů a můžeme očekávat, že další prudký vývoj bude pokračovat i v budoucnu.

Významnou úlohu hraje v tomto směru především materiálové inženýrství. Současné high-tech materiály jsou vyráběny pomocí nejmodernějších zařízení zpravidla využívajících velice sofistikovaných metod. Jedním z podoborů materiálového inženýrství jsou pak tzv. technologie povrchových úprav (surface engineering), jejichž cílem je pomocí vhodných postupů ovlivnit požadovaným způsobem povrchové vlastnosti materiálu. V řadě technických aplikací není totiž potřeba, aby měl materiál danou vlastnost jako celek, případně je tento stav nežádoucí například z ekonomického hlediska. Zmíňme alespoň otěruvzdorné a chemicky inertní vrstvy používané v automobilovém průmyslu s cílem podstatně zvýšit životnost součástí, povrchové úpravy implantátů používaných v medicíně, vytváření tvrdých vrstev pro oblast vysokorychlostního obrábění materiálů nebo modifikace povrchu polymerních materiálů za účelem zlepšení jejich barvitelnosti.

V postupech povrchových úprav začínají jedno z předních míst zaujímat plazmové technologie. Jedná se o velice progresivní a komplexní obor s vysokou přidanou hodnotou. V následujících kapitolách se budeme věnovat základním aspektům této disciplíny a seznámíme se s oblastmi, ve kterých nachází uplatnění. Nejprve shrneme základní vlastnosti plazmatu, které jsou pro oblast technologií povrchových úprav důležité, a následně si uvedeme vybrané a v praxi hojně využívané postupy technologií povrchových úprav, využívajících plazmového výboje za sníženého tlaku.

1 Nízkoteplotní plazma z pohledu technických aplikací

1.1 Základní vlastnosti nízkoteplotního plazmatu

Plazma bývá obvykle definováno jako kvazineutrální plyn elektricky nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [1]. Poprvé bylo cíleně pozorováno Williamem Crookesem v roce 1879. Pojem plazma pak poprvé použil Irvin Langmuir v práci [2], když studoval různé druhy výboje v parách rtuti [3].

Po poměrně intenzivním studiu nachází plazma významnější uplatnění v oblasti technologií povrchových úprav až v šedesátých letech minulého století v mikroelektronice. I přes řadu technických problémů, které vývoj provázely, bylo již od prvopočátku zřejmé, že využití plazmatu v technické praxi s sebou nese značný aplikační potenciál. Do oblasti základního výzkumu byly investovány značné finanční prostředky s cílem lépe pochopit a popsat komplikované chování plazmatu. Ačkoliv základní výzkum stále zůstává velmi významný, došlo v posledním desetiletí k značnému posunu a v současnosti je možné pozorovat značný vzestup výzkumu aplikovaného. S tím roste také počet firem, které mají plazmové technologie za hlavní obor svojí činnosti.

I když se ve formě plazmatu nachází více než 99 procent hmoty ve vesmíru, v pozemských podmínkách se s ním setkáváme spíše vzácně. V technické praxi se jedná téměř výhradně o nízkoteplotní plazma, které bývá na rozdíl od vysokoteplotního plazmatu charakterizováno nízkým stupněm ionizace. Nízkoteplotní plazma pak bývá zpravidla dále děleno ještě podle toho, zda je tvořeno pouze částicemi o stejné teplotě (izotermické plazma), nebo zda se teplota těchto částic navzájem liší (neizotermické plazma).

Jelikož není cílem této přednášky popisovat základní vlastnosti plazmatu (detailní výklad může čtenář nalézt například v [4-7]), zmíníme pouze dva jevy, které jsou pro oblast technologií povrchových úprav důležité – elektrické nabíjení povrchu pevných těles způsobené rozdílnými rychlostmi elektricky nabitých částic a schopnost plazmatu stínit elektrické pole. Dále zmíníme pracovní režimy a jejich vztah k proudové hustotě výboje.

1.2 Elektrické nabíjení povrchu materiálu

Chování nízkoteplotního plazmatu je dáno především jeho dvěma základními komponentami – elektrony a ionty. Omezme se v následujících úvahách na neizotermické plazma tvořené pouze elektrony a jednomocnými kladně nabitými ionty. Elektrony mají v porovnání s ionty menší hmotnost (podle chemického prvku cca tisíc až desetitisíckrát), kvůli čemuž jsou výrazně pohyblivější a snáze reagují na změny elektrického pole. Zároveň mají také větší rychlost a jsou schopny plazma rychleji opouštět. Tyto skutečnosti vedou na řadu fyzikálních jevů, které dávají plazmatu jako čtvrtému skupenství hmoty jeho jedinečný charakter.

Rozdílné rychlosti elektronů a iontů jsou příčinou elektrického nabíjení povrchů pevných těles, která jsou s plazmatem v kontaktu. V počáteční fázi dopadají rychlejší elektrony na povrch čteněji než ionty, čímž začne docházet k jeho elektrickému nabíjení na záporný potenciál. Vlivem elektrického pole začne vzrůstat tok kladně nabitých iontů k povrchu, naopak tok elektronů v důsledku působení odpudivé elektrické síly klesá. Po krátké době je dosaženo rovnovážného stavu, hodnota potenciálu elektrického pole na povrchu se ustálí na konstantní hodnotě a toky kladně i záporně elektricky nabitých částic vyrovnají, tj.

$$\vec{J}_e = \vec{J}_i. \quad (1)$$

Dle drift-difúzní aproximace je toky elektricky nabitých částic možno vyjádřit ve tvaru [8]

$$\vec{J}_e = -e\mu_e\vec{E} - D_e\nabla n_e \quad (2)$$

$$\vec{J}_i = e\mu_i\vec{E} - D_i\nabla n_i, \quad (3)$$

kde indexy e a i označují elektrony a ionty, $\vec{E} = -\nabla\varphi$ je intenzita elektrického pole, $\mu = \frac{e}{mv}$ je koeficient pohyblivosti, $D = \frac{k_B T}{mv}$ je tzv. difúzní koeficient, přičemž m je hmotnost částice, T označuje teplotu, k_B je Boltzmannova konstanta, v srážková frekvence částice s neutrály.

1.3 Stínění elektrického pole plazmatem

Přítomnost elektricky nabitých částic v plazmatu zároveň vede k formování elektrické vrstvy (sheathu), která je schopna odstínit elektrické pole. Její charakteristický rozměr vystihuje tzv. Debyeova délka λ_D , která je dána vztahem

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k_B}{e^2} \left(\frac{n_e}{T_e} + \frac{n_i}{T_i} \right)^{-1}}, \quad (4)$$

kde ϵ_0 značí permitivitu vakua, k_B je Boltzmannova konstanta, e je velikost elementárního náboje, T_e a T_i jsou teploty a n_e a n_i koncentrace elektronů a iontů.

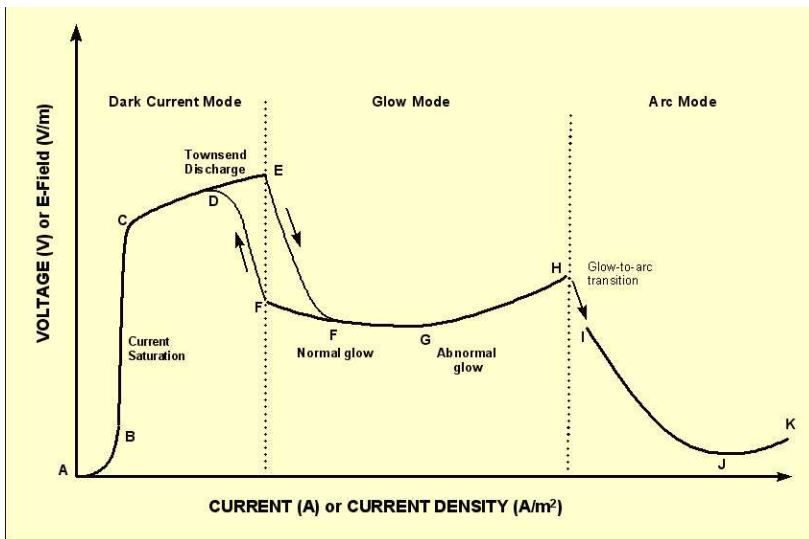
Existence stínící vrstvy v okolí pevných těles významně ovlivňuje interakci reaktivních částic s povrchem, především tím, že mění kinetickou energii dopadajících částic a ovlivňuje koncentraci nabitých částic v těsné blízkosti povrchu. V současné době je tento mechanismus intenzivně studován metodami počítačového modelování [9-12] s cílem predikovat průběh procesu při daných parametrech.

Z pohledu technického je schopnost plazmatu stínit elektrické pole zodpovědná například za problematické předávání energie ze zdroje do plazmatu. Tím de facto brání vytváření vyššího počtu elektricky nabitých částic, které by se mohly dále účastnit fyzikálně-chemických procesů. Částečně lze problémy s předáváním energie plazmatu eliminovat použitím vyšších budících frekvencí, případně prací v pulzním režimu.

1.4 Pracovní režimy – koróna, doutnavý výboj a oblouk

Pro technologie povrchových úprav je jedním z důležitých parametrů hodnota hustoty toku elektricky nabitých částic na substrát, protože s rostoucí hodnotou se zpravidla zvyšuje i efektivita procesu.

Ve většině učebnic zabývajících se problematikou nízkoteplotního plazmatu se můžeme setkat s tzv. volt-ampérovou charakteristikou výboje – viz obrázek 1. Podrobný popis procesů, ke kterým dochází v jednotlivých úsecích je možno nalézt například v [13], my se jimi podrobněji zabývat



Obrázek 1: Volt-ampérová charakteristika výboje. Převzato z [14].

nebudeme. Zaměříme se pouze na stručnou charakteristiku tří základních typů výbojů, a to z pohledu velikosti elektrického toku. Významné jsou pro nás především body E a H, ve kterých jednotlivé typy výboje přecházejí jeden v druhý.

Mezi body A a E mluvíme o tzv. tmavém výboji (dark discharge), který své označení získal z důvodu své neviditelnosti při pozorování pouhým okem. Pro technické aplikace je v této oblasti asi nejvýznamnější oblast tzv. koróny, která bývá často využívána pro povrchové úpravy polymerů [15, 16].

V bodě E dosahuje hodnota elektrického potenciálu mezi elektrodami takové úrovně, že výrazně roste počet elektronů sekundárně emitovaných z katody. Výboj přechází do tzv. doutnavého výboje (glow discharge), pro který je charakteristické vyzařování, nyní již viditelné pouhým okem.

Doutnavý výboj je poměrně stabilním výbojem v praxi často využívaným (např. [17-19]). Jeho nevýhodou je však obtížné zvyšování proudové

hustoty, jejíž velikost je pro procesy naprašování významným faktorem. Tento nedostatek tudíž bývá řešen použitím tzv. magnetronů, kdy je pomocí magnetického pole prodloužena dráha elektronu, čímž je dosaženo vyššího počtu srážek s neutrálními atomy bez nutnosti zvyšovat tlak pracovního plynu nebo napětí přiváděné na elektrody. Magnetronové naprašování je pak výrazně efektivnějším procesem než naprašování v klasickém uspořádání.

V bodě H nastává situace, kdy velké množství iontů dopadajících na povrch katody způsobuje její zahřátí na teplotu, při které nastává termoemise elektronů z jejího povrchu. Výboj přechází do třetího módu – oblouku.

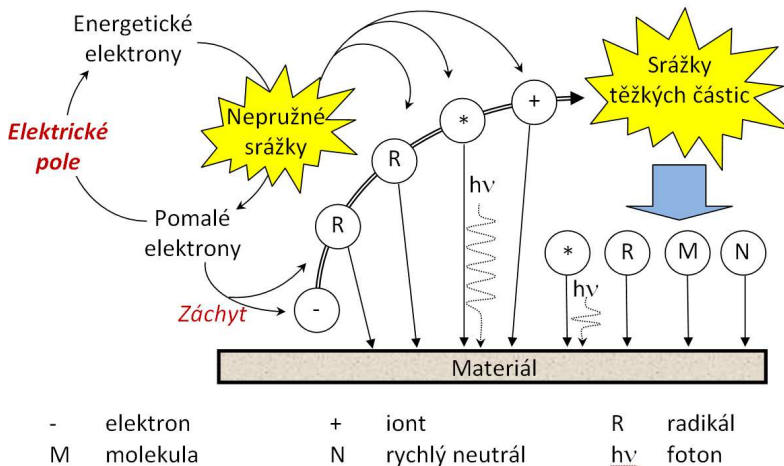
Jak je z obrázku 1 patrné, jedná se pouze o hrubé schéma. Průběh křivky a dosahované hodnoty hustoty proudu závisejí na velkém množství parametrů, z nichž nejvýznamnější je tvar, velikosti a uspořádání aparatury, druhu a tlaku pracovního plynu, použité metodě buzení plazmatu a mnoha dalších.

1.5 Interakce plazmatu s povrchem

Plazma je tvořeno elektrony, ionty, neutrálními atomy, radikály, excitovanými atomy, molekulami v různých stavech a fotony. Často se v něm vyskytují částice, které není možno vytvořit běžnými chemickými reakcemi. Tyto částice interagují nejen mezi sebou navzájem, ale také s povrchem materiálu, jak je schematicky znázorněno na obrázku 2.

Na obrázku 3 jsou znázorněny nejčastější interakce částic z plazmatu s povrchem materiálu:

1. *Fyzikální adsorpce na povrchu* – nastává prakticky pro všechny kombinace plynu a povrchu. Adsorpční energie je zpravidla menší než 0,5 eV, přičemž částice je na povrchu vázána polarizačním mechanismem (van der Waalsova vazba). Slabá vazba umožňuje migraci částice po povrchu materiálu.
2. *Chemická adsorpce* – je formována chemická vazba mezi atomy povrchu a částicí. Typické energie jsou řádově několik elektronvoltů.
3. *Absorpce částice uvnitř materiálu*.
4. *Rekombinace* elektricky nabitých částic na povrchu

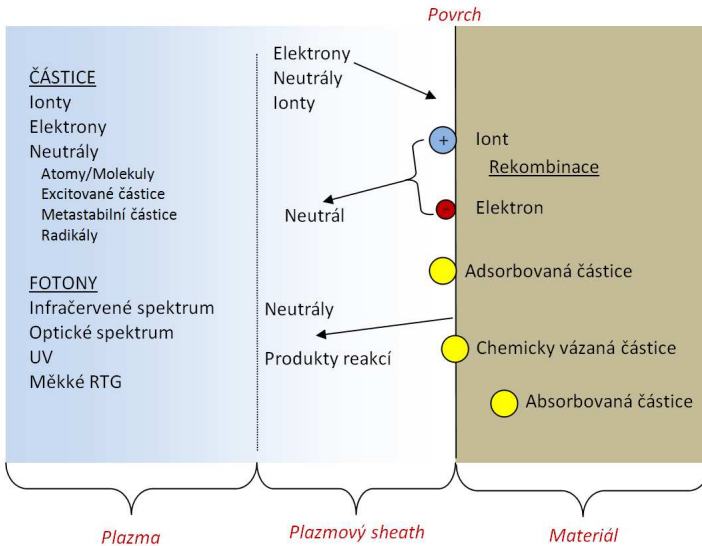


Obrázek 2: Schematické znázornění vzniku reaktivních částic v plazmatu a jejich interakce s elektricky záporně nabitým povrchem. Překresleno a upraveno z [13].

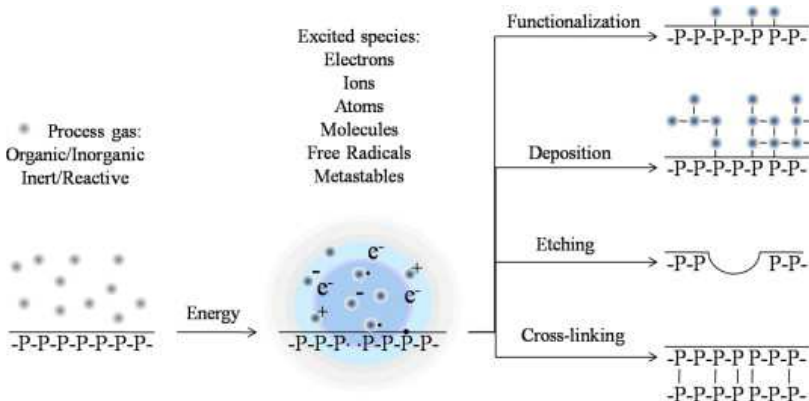
V případě molekul adsorbovaných na povrchu je častým jevem disociativní chemisorpce, při níž zaniká chemická vazba mezi atomy tvořícími molekulu a vytváří se nová chemická vazba mezi atomy z původní molekuly a atomy povrchu. U nereaktivních částic probíhá desorpce z povrchu zpět do plynu. Vznikají-li těžké produkty, dochází také k jejich desorpci z povrchu.

Průběh výše uvedených procesů je významně ovlivňován dopadajícími ionty, které mohou dodávat jednotlivým procesům nezbytnou energii (např. disociativní chemisorpce), vytvářet na povrchu defekty, které snižují aktivační energii chemisorpce, vstupovat do chemických reakcí nebo mohou odstraňovat částice, které jsou již adsorbované na povrchu.

Z pohledu makroskopického může vznikat na povrchu substrátu nová vrstva materiálu (depozice) nebo naopak může docházet k jeho odstraňování (odprašování, leptání), případně mohou nastat změny jen u několika nejsvrchnějších vrstev povrchu (funkcionalizace, síťování) – viz obrázek 4.



Obrázek 3: Schéma vybraných procesů probíhajících na povrchu materiálu při jeho interakci s plazmatem (nízkoenergetické ionty). Převzato a upraveno z [13].



Obrázek 4: Základní procesy dosažitelné plazmatem v technologiích povrchových úprav materiálu. Převzato z [20].

1.6 Výhody a nevýhody využití plazmového výboje v oblasti technologií povrchových úprav

Využití nízkotlakého plazmatu v oblasti povrchového inženýrství s sebou nese řadu výhod, přičemž jako nejvýznamnější můžeme zmínit tyto:

1. Energetické částice v plazmatu se mohou účastnit chemických reakcí s vysokou aktivační energií, které by nebylo možné realizovat jinými způsoby.
2. Nabité částice mohou mít vysokou energii, přesto jako celek může plazma existovat při teplotách, které nezpůsobují teplotní poškození materiálu. Plazma je pak možno využít například k modifikaci povrchových vlastností materiálů s nízkou teplotou tání, například slitin hliníku nebo plastů.
3. Chemické reakce jsou ovládnány pomocí elektrického pole. Plazmová technologie je v tomto ohledu čistší než například vybrané „mokré“ metody, kdy dochází k nezanedbatelné produkci polutantů.
4. Změnou procesních parametrů je možné upravovat konečné vlastnosti povrchu v širokém rozsahu hodnot.

Mezi nevýhody patří především znatelně vyšší počáteční náklady, spojené s pořízením zařízení pro depozici vrstev či modifikaci povrchu, a poměrně široká komplexnost problematiky. Zároveň nelze opomenout nutnost čerpání plynu z aparatury, kvůli čemuž je třeba pracovat v dávkovém režimu. To je jeden z důvodů, proč se v současné době začínají k povrchovým úpravám materiálů často využívat také výboje za atmosférického tlaku. Výhody tohoto postupu je možno spatřovat ve třech oblastech:

1. Odpadá požadavek na čerpání aparatury, čímž dochází ke snížení finančních nákladů technologie.
2. Je možno využívat kontinuální režim namísto provozu dávkového, který je u nízkotlakého výboje prakticky nezbytností.
3. Pomocí atmosférického výboje je možno obvykle dosáhnout vyšší koncentrace reaktivních částic, čímž může být redukován procesní čas.

Nevýhodou užití výboje za atmosférického tlaku je komplikovanější ovládání aparatury a vyšší nároky na zdroj z důvodu potřeby vytvořit vyšší spád napětí mezi elektrodami.

2 Vybrané metody povrchových úprav

Z hlediska technické realizace můžeme povrchové vlastnosti materiálu ovlivnit plazmatem buď nanesením nové vrstvy, nebo změnou složení či struktury původní povrchové vrstvy. Podle dominantního děje dělíme postupy na metody fyzikální (například PVD) a chemické. Chemické metody se dále dělí podle toho, zda vrstva vzniká z kapalné fáze (sol-gel) nebo plynné fáze (například CVD).

V současnosti je k dispozici nepřeberná řada technologických postupů, které spadají do některé z uvedených tříd. S ohledem na omezený rozsah tohoto textu se v následujícím omezíme na stručnou charakteristiku tří postupů, nejčastěji používaných pro depozici vrstev a modifikaci povrchu materiálu za využití nízkoteplotního plazmatu. Jedná se o modifikaci povrchových vlastností materiálu v důsledku interakce povrchu s reaktivními částicemi generovanými v plazmatu, metodu Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) a Physical Vapor Deposition (PVD), obě za asistence plazmatu.

2.1 Plazmová modifikace povrchu

Pro plazmovou modifikaci povrchu je charakteristické, že nedochází k výraznému odstraňování ani přidávání materiálu, ale změny probíhají na úrovni několika vnějších atomárních vrstev materiálu změnou struktury nebo chemického složení. Mezi základní postupy je možno do této kategorie zařadit například aktivaci polymerů, iontovou implantaci plazmatem nebo vytváření vhodných funkčních skupin. Tyto procesy vyvolají změny, které se projeví například zvýšením hydrofility (např. modifikace polymeru výbojem v kyslíku či amoniaku) nebo hydrofobity povrchu (např. využití plazmového výboje ve směsi fluoru), jeho chemické inertnosti, elektrické vodivosti nebo tvrdosti (např. nitridace povrchu). Vytvářením konkrétních funkčních skupin je možno přizpůsobit proces na konkrétní materiál.

Za všechny oblasti, kde se plazmové modifikace povrchu využívá, uvedme tři charakteristické ukázky. První z nich je nitridace povrchu prováděná za účelem zvýšení jeho tvrdosti, která je využívána například k výrobě obráběcích nástrojů ve strojírenství. Nitridovaná součástka je v recipientu se sníženým tlakem pracovního plynu (obvykle směsi dusíku a vodíku)



Obrázek 5: Porovnání smáčivosti plazmatem modifikovaného (vlevo) a nemodifikovaného práškového materiálu ve vodě (zdroj: www.surface-treat.cz).

zapojena jako katoda. V zapáleném doutnavém výboji vznikají ionty dusíku, které jsou elektrickým polem urychlovány k povrchu materiálu. Výhodou použití doutnavého výboje v porovnání s jinými postupy je skutečnost, že k urychlení iontů dochází až v těsné blízkosti nitridovaného předmětu. I v případě velkých ploch je tak možné vytvářet relativně rovnoměrně nitridované povrchy, což je podstatné pro průmyslové využití procesu. Vlastnosti nitridovaného povrchu je přitom možno ovlivňovat dle potřeby změnou vstupních parametrů procesu. Za zmínku také stojí možnost využít fáze odprašování (sputtering), díky které je možné provádět depasivaci povrchu a využít tak nitridace i v případě korozivzdorné oceli.

Další významnou oblastí, kde nalézají výše uvedené úpravy své uplatnění, je oblast modifikace povrchových vlastností polymerů. Plasty mají celou řadu vlastností, které je přímo předurčují pro průmyslové zpracování. Většina plastů má však malou povrchovou energii, což je činí obtížně barvitelnými a potiskovatelnými. Ke zvýšení velikosti povrchové energie polymerního materiálu lze úspěšně využít interakce povrchu s výbojem v kyslíku.

Světová produkce plastů činila v roce 2010 cca 265 milionů tun [21]. Plast je do výroby dodáván například ve formě granulí nebo práškového materiálu o různé velikosti částic. Plazmovou modifikací povrchu je možno provádět

již u těchto polotovarů, neboť se ukazuje, že vlastnosti modifikovaného povrchu si zachová i výsledný výrobek. Na obrázku 5 je patrné, že se plazmatem modifikovaný práškový materiál (vlevo) velmi dobře mísí s vodou, zatímco nemodifikovaný zůstává na jejím povrchu.

Nevýhodou modifikace práškových materiálů je poměrně velká plocha, kterou je potřeba plazmatem opracovat. V případě částic o průměru 250 mikrometrů je celková plocha 1 m³ sypkého materiálu více než 10.000 m². Jak experimentální měření ukazují [22], reaktivní částice jsou schopny pronikat do vrstvy materiálu a modifikovat i povrch částic, který není působení plazmatu přímo vystaven. Teoretickými výpočty je dokonce možné odhadnout potřebnou dobu míchání práškového materiálu uvnitř aparatury [23].

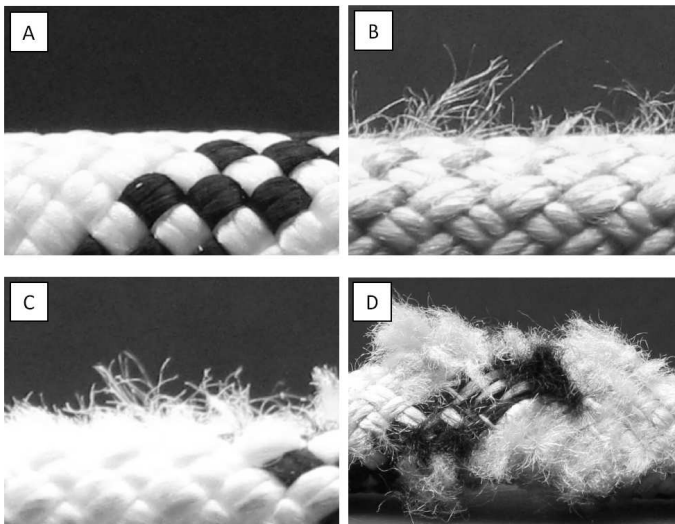
V současnosti jsou metodami počítačového modelování studovány možnosti využití plazmatu k eliminaci problémů s aglomerací prachových částic. Shlukování, které nastává pro částice o průměru menším než 10 mikrometrů, totiž výrazně snižuje efektivitu procesu modifikace [24-26].

Třetí ukázkou je plazmová modifikace povrchu lana zvyšující jeho ořezuvzdornost. Zlepšování povrchových vlastností textilních materiálů je v poslední době věnována velká pozornost [27-29]. V průběhu řešení projektu LANEX byly testovány tři postupy, mající za cíl zvýšit ořezuvzdornost povrchu lana při zachování jeho mechanických vlastností

Porovnávány přitom byly vzorky připravené následujícími postupy:

- 1) sol-gel metoda,
- 2) modifikace lana RF výbojem s následným máččením v emulzi Dupont,
- 3) depozice vrstvy plazmovým výbojem za atmosférického tlaku.

Ve všech případech došlo k výraznému zvýšení ořezuvzdornosti povrchu lana. Nejlepších výsledků bylo dosaženo u vrstvy připravené metodou sol-gel, a to především díky tloušťce nanesené vrstvy. Vrstvy modifikované plazmaticky (druhý a třetí postup) dosáhly v testech srovnatelné ořezuvzdornosti. Vzorky modifikované nízkotlakým výbojem však vykazují oproti vzorkům modifikovaným za atmosférického tlaku výrazně homogennější povrch. Fotografie plazmově ošetřených lan po testu ořezuvzdornosti a referenčního neošetřeného vzorku jsou na obrázku 6.



Obrázek 6: Fotografie lana opracovaného pomocí mikrovlnného plazmového výboje před zkouškou (A) a po 5.500 cyklech (B) na lineárním abrazéru. Na obrázku C (resp. D) je zobrazeno nemodifikované lano po vykonání 3.000 cyklů (respektive 5.500 cyklů).

2.2 Metoda PECVD

Velkou skupinou metod souhrnně označovaných jako Chemical Vapor Deposition (CVD) jsou postupy, kdy je tenká vrstva vytvářena z plynné fáze chemickou reakcí, která nastává buď v těsné blízkosti nebo přímo na povrchu materiálu. Volbou vhodných parametrů procesu (například složení a tlak pracovního plynu, teplota povrchu materiálu atp.) je možno výrazně ovlivňovat konečné vlastnosti vytvořené vrstvy. Přehled některých vlastností, ovlivnitelných touto metodou, je uveden v tabulce 1.

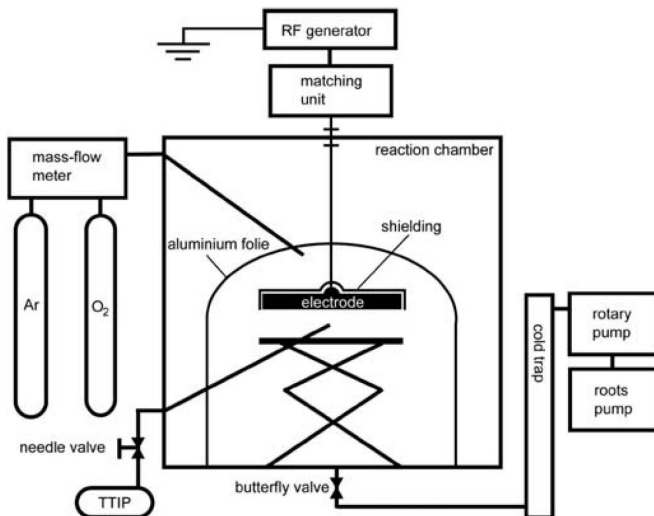
Chemickou reakci v plynu u metod CVD je možno iniciovat různými způsoby, například vyšší teplotou, elektrolytickým rozkladem, plamenem, užitím vhodných reaktivních prekurzorů atp. Pokud je k aktivizaci chemických reakcí využíváno plazmatu, je taková metoda označována jako

Tabulka 1: Vybrané charakteristiky povrchu ovlivnitelné metodou PECVD [13].

Vlastnost	Ovlivnitelná charakteristika
Optické vlastnosti	Index lomu Koeficient absorpce
Mechanické vlastnosti	Tvrдость Youngův modul Adheze
Tribologické vlastnosti	Koeficient tření Otěruvzdornost Odolnost proti korozi
Elektrické vlastnosti	Elektrický odpor Pohyblivost náboje
Teplotní vlastnosti	Koeficient teplotního rozpínání Tepelná vodivost

PECVD (Plasma Enhanced CVD). Oproti jiným CVD postupům je hlavní výhodou PECVD především výrazně nižší teplota substrátu, kdy je možné vrstvy nanášet již při teplotě 300-400°C, zatímco vysokou teplotou iniciovaná CVD vyžaduje obvykle teploty kolem 900-1000°C. Z tohoto důvodu je metoda vyhledávána pro povrchové úpravy materiálů s nízkým bodem tání, jako jsou například plasty nebo hliník. PECVD metody umožňují efektivně hospodařit s pracovním plynem. Povlaky nanesené metodou CVD mají obvykle delší životnost a výrazně lepší mechanické vlastnosti než povlaky dosahované jinými metodami. Mezi nevýhody metody patří například skutečnost, že je obtížné získat čisté vrstvy bez příměsí. Metoda PECVD poskytuje v porovnání s PVD metodami vyšší depoziční rychlost.

Aplikační potenciál této metody je opravdu velký. Uplatnění nachází například v mikroelektronice (výroba tranzistorů), optice (optické interferenční filtry, displeje, ochranné vrstvy), letectví (ochrana povrchu před korozi a obrušováním drobnými částicemi), automobilovém průmyslu (ochranné vrstvy v motorech s nízkým koeficientem tření), strojírenství (speciální povrchy nástrojů pro vysokorychlostní obrábění), energetice, v biomedicínských aplikacích a mnoha dalších [13].

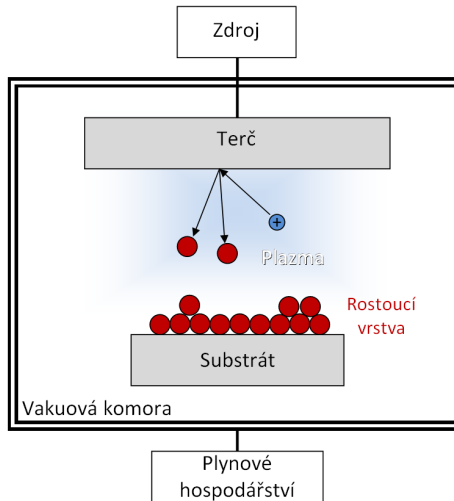


Obrázek 7: Schéma aparatury pro depozici TiOx vrstev metodou PECVD.

Zařízení pro depozici vrstev pomocí PECVD mohou mít podle potřeby různá uspořádání. Obvykle však obsahují reaktorovou komoru, čerpací zařízení, zdroj elektrické energie, řídicí jednotku a aparát pro řízení procesu a jeho diagnostiku. Ačkoliv se tyto moduly vyskytují ve většině systémů pro depozici pomocí PECVD, liší se mezi sebou a jejich technické charakteristiky jsou voleny dle konkrétního případu. Náčrtek jednoho možného uspořádání zařízení pro depozici titanoxidových vrstev z prekurzoru izopropoxidu titanu $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$ je na obrázku 7 [30].

2.3 Physical Vapor Deposition (PVD) za pomoci plazmatu

Physical Vapor Deposition (PVD) jsou postupy vytváření tenkých vrstev za nízkého tlaku, při kterých atomy budoucí vrstvy kondenzují na povrchu substrátu (viz obrázek 8). V porovnání s výše uvedenými CVD postupy převažuje fyzikální charakter procesů nad charakterem chemickým. PVD postupy nalézají uplatnění při výrobě polovodičových zařízení, úpravě povrchu řezných nástrojů pro strojírenské technologie nebo při nanášení



Obrázek 8: Princip naprašování.

speciálních povrchů (například antikoročních, fotokatalyticky aktivních, antibakteriálních atp.).

Pro zplyňování materiálu terče je v současnosti nejčastěji využíváno:

- obloukového výboje (cathodic arc deposition)
- elektronového svazku (electron beam physical vapor deposition)
- odpařování, například termickým zahříváním (evaporative deposition)
- pulzní laserový paprsek (pulsed laser deposition)
- odprašování (sputtering).

Jako terč bývají nejčastěji používány nitridy kovů (chrom, zirkonium, titan) a keramické povlaky (např. TiAlN).

Formování vrstvy je možno rozdělit do čtyř kroků:

1. Vyražení atomů z povrchu terče.
2. Transport vyražených atomů k substrátu.
3. Kondenzace par na substrátu.
4. Nukleace a růst vrstvy.

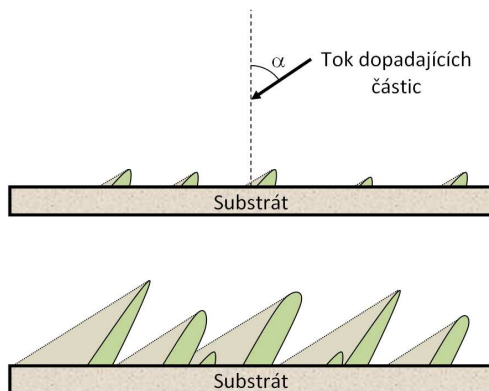
Ve fázi transportu je potřeba, aby se vyražené atomy mohly volně pohybovat směrem k substrátu, tj. aby byl počet srážek s částicemi pracovního plynu minimální. Je tedy nutné realizovat proces za sníženého tlaku. Tento požadavek je však v rozporu s podmínkami, při nichž je možné efektivně generovat plazma. Z tohoto důvodu se častěji využívá tzv. magnetronového naprašování, kdy jsou elektrony magnetickým polem nuceny pohybovat se nikoliv přímočaře, ale po spirálách, čímž se prodlužuje jejich trajektorie i doba pobytu v systému. Pravděpodobnost ionizace neutrálu elektronem tak i při zachování nízkého tlaku vzrůstá, zatímco pohyb těžkých částic není magnetickým polem téměř ovlivněn.

Za zmínku stojí, že fázový přechod materiálu terče z pevného skupenství do plynného je u metody naprašování (sputtering) výrazně méně efektivní než u odpařování (evaporative deposition). Zatímco v případě odpařování se dosahuje růstu vrstvy cca 25 až 10 tisíc Angströmů za minutu, u vypařování je to 100 až 250 tisíc Angströmů.

2.3.1 Metoda Glancing Angle Deposition (PVD-GLAD)

Z experimentálních pozorování vyplývá, že vlastnosti deponované vrstvy jsou výrazně ovlivňovány mimo jiné také její strukturou. Proto se v posledních letech dostala do popředí vědeckého zájmu metoda depozice pod nakloněným úhlem (Glancing Angle Deposition – GLAD [31]), která umožňuje vytváření tzv. strukturovaných vrstev. Princip metody je založen na stínícím efektu deponovaných struktur (viz obrázek 9), kdy je vhodnou orientací substrátu vzhledem k toku dopadajících částic zabráněno růstu sloupků ve vybraných oblastech stíněním.

Po první fázi, tzv. nukleaci povrchu, dochází ke kondenzaci dopadajících částic v místech dopadu anebo v jeho těsné blízkosti [32]. Především za nižších teplot, kdy je vliv difúzního pohybu částic po povrchu zanedbatelný, dochází k růstu jasně ohraničených sloupcových struktur. V průběhu depozice je možné nastavit úhel, pod kterým dopadají částice z terče na povrch substrátu, a zároveň je možno substrátem v jeho rovině otáčet. Takto vznikají struktury s různou architekturou. Výsledek je samozřejmě ovlivněn i dalšími parametry, přičemž nejvýraznější je teplota substrátu, struktura povrchu či energie deponovaných částic. Nejčastěji se

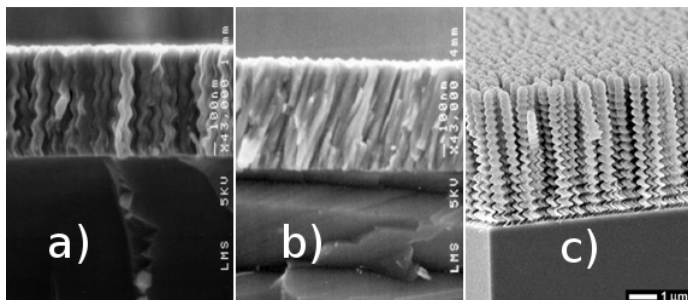


Obrázek 9: Stínící efekt při růstu strukturované vrstvy deponované metodou PVD – GLAD (upraveno dle [18]).

setkáváme s architekturou nakloněných sloupků, ZigZag sloupků a sloupků se spirálovitou strukturou (viz obrázek 10a-10c).

Vrstvy připravené metodou GLAD mají díky své porézní struktuře velmi malé vnitřní napětí. Jejich povrch může dosahovat velmi vysokých hodnot (až $10^9 \text{ m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ [13]). S rostoucím depozičním úhlem klesá jejich tvrdost. Index lomu v jedné vrstvě lze spojitě měnit změnou depozičního úhlu. V současnosti nalézají strukturované vrstvy největší uplatnění v optice, kde se využívají například při výrobě vysoce kvalitních optických filtrů. Z dalších možných aplikací je možno zmínit solární a palivové články, baterie, fotokatalyticky aktivní povrchy [33], senzory a další.

Depozice strukturovaných vrstev pomocí GLAD je natolik komplexní problém, že detailní popis mechanismů růstu vrstvy zatím není přesně znám. Převážná většina stávajících poznatků pochází z experimentálních pozorování. Přes tento deficit teoretických poznatků jsou strukturované vrstvy vytvářené pomocí GLAD do budoucna považovány za jeden ze základních stavebních kamenů v oblasti technologií povrchových úprav materiálů.



Obrázek 10: Sloupky se strukturou (a) ZigZag, (b) nakloněnou a (c) spirálovitou strukturou na fotografiích z elektronového mikroskopu [34-36].

Závěr

Úpravy povrchu materiálu pomocí plazmového výboje jsou komplexním problémem, který syntetizuje poznatky z mnoha oblastí, především pak z fyziky plazmatu, plazmových technologií, chemie a materiálového inženýrství. Na základě analýzy prací publikovaných k této problematice a dle pokroku dosaženého v posledních letech můžeme konstatovat, že plazmové technologie povrchových úprav jsou významným oborem, jehož význam v nejbližší budoucnosti zcela jistě ještě poroste. Velká očekávání jsou kladena například na využití nízkoteplotního plazmatu při přípravě multifunkčních nanostrukturovaných a nanokompozitních vrstev. Experimentální měření napovídají, že tyto vrstvy mohou mít extrémní tvrdost a ořezuvzdornost, vynikající tribologické a mechanické vlastnosti a vykazují známky zvýšené chemické inertnosti.

V přednášce byly prezentovány výsledky, na jejichž realizaci autor spolupracoval. Tyto aktivity budou i nadále pokračovat, a to především v oblasti dalšího rozvoje technologických postupů pro plazmovou modifikaci povrchu práškových materiálů. V současnosti je dobře zvládnuta technologie plazmové modifikace částic o průměru cca 10 mikrometrů a větších. S ohledem na snahu o vývoj podobného procesu i pro částice o průměru jednotek mikrometrů a menších je potřeba vyřešit další problémy. Jako ukázkou můžeme uvést například aglomeraci takto malých částic do shluků. Jako vhodný nástroj se pro tento účel jeví metody počítačového modelování, kterých chce autor využít. Autor bude zároveň spolupracovat na vývoji speciálních fotokatalytických vrstev, které budou využívány pro produkci kyslíku a které budou schopny odbourávat polutanty z odpadních vod.

Literatura

- [1] Chen, F.: Úvod do fyziky plazmatu, Academia, Praha, 1984.
- [2] I. Langmuir, "Oscillations in ionized gases," Proc. Nat. Acad. Sci. U.S **14**, p. 628, 1928
- [3] G. L. Rogoff: Special Issue on Applications of Partially Ionized Plasmas, G. L. Rogoff, Ed., IEEE Transactions on Plasma Science **19**, p. 989, Dec. 1991.
- [4] Chen, F. Úvod do fyziky plazmatu. Academia, Praha, 1984.
- [5] Hippler, R., Pfau, S., Schmidt, M., Schoenbach, K.H. Low Temperature Plasma Physics – Fundamental Aspects and Applications. WILEY-VCH Verlag Berlin GmbH, 2001.
- [6] Reece Roth J. Industrial Plasma Engineering, Volume 1: Principles. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2005.
- [7] Reece Roth J. Industrial Plasma Engineering, Volume 2: Applications to Nonthermal Plasma Processing. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2001.
- [8] Bartoš, P., Hrach, R.: Czech. J. Phys. **56** (2006), Suppl. B, p. 638-643.
- [9] Bartoš, P., Hrach, R., Jelínek, P.: Contrib. Plasma Phys. **48**, No. 5–7, 406–411 (2008).
- [10] Jelínek, P., Bartoš, P., Hrach, R.: Vacuum, **82** (2) pp. 240-243 (2008).
- [11] Bartoš, P., Hrach, R., Jelínek, P.: Vacuum, **82** (2) pp. 220-223 (2008).
- [12] Hrach, R., Bartoš, P., Hrachová, V.: European Physical Journal D **54** (2), 417-423 (2009).
- [13] Martin, M. Peter: Handbook on Deposition Technologies for Films and Coatings, third edition, Elsevier, United States, 2010.
- [14] <http://electric-cosmos.org/sun.htm>, staženo dne 16.10.2012.
- [15] Baile Zhang et al.: Journal of Electrostatics **63** (6-10), 2005, pp. 657-663.
- [16] Masashi Matsunaga et al.: Polymer Degradation and Stability **70** (3), 2000, pp. 325-332.
- [17] E. Skolek-Stefaniszyn et al.: Vacuum **58** (2), 2010, pp. 164-169.
- [18] Xiaoyan Wang et al.: Electrochimica Acta **83**, 2012, pp. 501-512.
- [19] N. Kashaev et al.: Surface and Coatings Technology **200** (1-4), 2005, pp. 502-506.
- [20] Kateryna Bazaka et al.: Acta Biomaterialia **7**, Issue 5, May 2011, pp. 2015–2028.
- [21] http://www.plasticseurope.org/documents/document/20111107101127-final_pe_factsfigures_uk2011_lr_041111.pdf

- [22] P. Špatenka et al.: Plasma Treatment of Polyethylene Powder, Society of Vacuum Coaters – 48th Annual Technical Conference Proceedings, 2005, pp. 95-98.
- [23] Bartoš, P., Špatenka, P.: Surface Modification of Polyethylene Powder Particulates by Plasma Discharge in Oxygen: A model for penetration of active particles into the packed powder bed, Plasma Chemistry and Plasma Processing, submitted.
- [24] Bartoš, P., Blažek, J.: IEEE Transactions on Plasma Science **38** (9), 2010, pp. 2407-2411.
- [25] Bartoš, P.: Acta Technica **56**, 2011, pp. T476-482.
- [26] Bartoš, P. et al.: European Physical Journal D **54** (2), 319-323 (2009).
- [27] R. Morent et al.: Surface and Coatings Technology, Vol. **202** (14), 2008, pp. 3427-3449.
- [28] Chi-Yuan Huang, et al.: Surface and Coatings Technology, in press, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2012.04.069, 2012
- [29] Bartoš, P., Špatenka, P., Volfová, L.: Plasma Process. Polym. **6**, 2009, S897–S901.
- [30] Bartoš, P., Volfová, L., Špatenka, P.: European Physical Journal D **54** (2), 173-177.
- [31] Sumei Wang, et al.: Jurnal of Alloys and Compounds **431**, 2007, pp. 287–291.
- [32] Jamal Takadoun et al., « Nanomatériaux, traitement et fonctionnalisation des surfaces », Lavoisier, p29, 2008.
- [33] Michalčík, Z., Bartoš, P. et al: Photocatalytic activity of nanostructured titanium oxides films doped by nitrogen, Vacuum, submitted.
- [34] Lintymer J. et al.: Surf. Coat. Technol., **180-181**, 2004, pp. 26-32.
- [35] Lintymer J., Gavaille J., Martin N., Takadoun J., Surf. Coat. Technol., **174-175**, 2003, pp. 316-323.
- [36] Robbie K, Brett M.J., Lakhakia A., “Chiral sculptured thin films”, Nature, **384**, 1999, pp. 616.

RNDr. Petr Bartoš, Ph.D. - odborný životopis

Narozen: 2.10.1979
Kontakt: bartos-petr@seznam.cz, mobil: 608 167 446
Rodinný stav: ženatý, syn Petr

Vzdělání

2003-2007 Karlova univerzita v Praze, Matematicko-fyzikální fakulta (titul Ph.D., RNDr.)
1998 – 2003 Jihočeská univerzita v Č. Budějovicích, Pedagogická fakulta (titul Mgr.)
1994 – 1998 Gymnázium J. V. Jirsíka, Č. Budějovice
1986 – 1994 Základní škola Lišov

Zaměstnání

2003 – Jihočeská univerzita v Č. Budějovicích, Pedagogická fakulta, Katedra aplikované fyziky a techniky
2008 – 2011 Technická univerzita v Liberci, Fakulta strojní
2009 – 2010 SurfaceTreat, a.s.

Odborné zaměření

Matematické a počítačové modelování jevů v oblasti technologií povrchových úprav materiálů a fyziky plazmatu.

Odborné aktivity

Autor či spoluautor více než 30 odborných prací prezentovaných na tuzemských či mezinárodních konferencích nebo v odborném tisku (z toho 16 publikací v recenzovaných časopisech). 11 citací dle WoS (bez autocitací), h-index: 3.

Podílel se na řešení projektů VaV financovaných z prostředků GAČR (řešitel), EU (project manager), MŠMT, MPO a GAAV (člen řešitelského týmu). Lektor odborných kurzů. Vedoucí 10 obhájených diplomových a 20 bakalářských prací. Člen komisí pro státní zkoušky. Člen JČMF (tajemník pobočky Č. Budějovice) a komise pro Fyzikální olympiádu.