



TECHNICKÁ UNIVERZITA V LIBERCI
Fakulta strojní

VLIV DIFÚZE NA PECVD FUNKČNÍCH VRSTEV

Disertační práce

Studijní program: P2301 – Strojní inženýrství
Studijní obor: 3911V011 – Materiálové inženýrství
Autor práce: **Ing. Lenka Volfová**
Vedoucí práce: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.





TECHNICAL UNIVERSITY OF LIBEREC
Faculty of Mechanical Engineering ■

INFLUENCE OF DIFFUSION ON PECVD OF FUNCTIONAL LAYERS

Dissertation

Study programme: P2301 – Mechanical Engineering
Study branch: 3911V011 – Materials engineering
Author: **Ing. Lenka Volfová**
Supervisor: prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.



Prohlášení

Byla jsem seznámena s tím, že na mou disertační práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb., o právu autorském, zejména § 60 – školní dílo.

Beru na vědomí, že Technická univerzita v Liberci (TUL) nezasahuje do mých autorských práv užitím mé disertační práce pro vnitřní potřebu TUL.

Užiji-li disertační práci nebo poskytnu-li licenci k jejímu využití, jsem si vědom povinnosti informovat o této skutečnosti TUL; v tomto případě má TUL právo ode mne požadovat úhradu nákladů, které vynaložila na vytvoření díla, až do jejich skutečné výše.

Disertační práci jsem vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a na základě konzultací s vedoucím mé disertační práce a konzultantem.

Datum:

Podpis:

Abstrakt

Předkládaná disertační práce je zaměřena na problematiku nanášení funkčních tenkých vrstev metodou PECVD na porézní substráty. Zásadní vliv na homogenitu vrstev nanášených na tvarově složitě substráty má difúze aktivních částic vznikajících během plazmatického procesu. Jedním z cílů této práce bylo studium penetrace těchto částic do prostor, které jsou různými způsoby stíněny přímému působení plazmatu.

V rámci této práce byla navržena metodika studia zabíhavosti na základě měření tloušťky tenkých vrstev v různých místech stíněného substrátu. Pro tento účel byl sestaven modelový substrát se štěrbinou. Reaktivní částice mohly volně pronikat z plazmatu do štěrbin, kde docházelo k jejich depozici na stěnách štěrbin. Byla měřena tloušťka vytvořené vrstvy ve štěrbině v závislosti na depozičních parametrech. Předmětem testů byl také vliv velikosti molekul prekurzoru na difúzi během procesu nanášení tenkých vrstev. Pro tvorbu vrstev proto byly použity dva prekurzory s výrazně odlišnými molárními hmotnostmi – acetylen a TTIP. Prokázaný vliv byl podpořen výsledky matematického modelu, který vycházel z parametrů experimentálního procesu. Dobrá shoda počítačové simulace s experimentálně získaným profilem vrstev ukazuje na možnost predikce chování aktivních částic během PECVD.

Počítačová simulace rovněž prokázala vysokou kompatibilitu se závěry experimentálně získanými depozicí vrstev na tkaninu z bavlněných, čedičových a skleněných vláken.

Na vrstvách vytvořených na technických tkaninách z čedičových a skleněných vláken byla prokázána fotokatalytická účinnost. Ta ukazovala na perspektivu využití textilních substrátů pro nanášení TiO_2 vrstvy vzhledem k velkému měrnému povrchu textilních materiálů.

Klíčová slova: difúze, tenké vrstvy, fotokatalytická aktivita, oxid titanu (TiO_2), plazmochemická depozice z plynné fáze (PECVD)

Abstract

This thesis deals with thin layers deposition on porous substrates by the PECVD method. Active particles diffusion is one of the most significant factors influencing the homogeneity of thin layers created on spatially complicated substrates during plasmatic process. One of the main purposes of this thesis was the research of the particles' penetration into the spaces shielded from the direct exposure to the plasma. The measurement methodology was designed and a model substrate was built to allow the measurements of fluidity of thin films within different shade areas.

Another purpose of the test was study of the influence of the precursor molecules' size on the diffusion during the process of thin film deposition. Therefore two precursors with significantly different molecular weights – acetylene and TTIP – were used for the layer formation. The demonstrated effect was supported by the results of a mathematical model, based on the parameters of the process. Its very good conformity with the measured results indicates the possibility of prediction of behavior during PECVD process.

Good compatibility with computer simulation has been demonstrated in the case of formation of a layer on the textile fabric of cotton, basalt and glass fibers. The layers formed on technical fabrics from basalt and glass fibers proved the photocatalytic activity. This confirmed the prospects of textile substrates for coating by TiO_2 layers due to the large surface area of textile materials.

Key words: diffusion, thin layers, photocatalytic activity, titanium oxid (TiO_2), plasma enhanced chemical vapour deposition (PECVD)

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především svému školiteli prof. RNDr. Petru Špatenkovi, CSc. a to nejen za odborné konzultace a věcné připomínky k obsahu a formě zpracování této práce, ale i za vstřícnost a trpělivost, se kterou tak léta činil i na úkor svého volného času.

Dále bych chtěla poděkovat Ing. Martě Horákové, Ph.D. za odborné i formální připomínky a taktéž za morální podporu.

Můj velký dík patří také doc. RNDr. Petru Bartošovi, Ph.D, za konzultace z oblasti matematického modelování a především za spolupráci na společných pracích.

Děkuji také svým kolegům z Katedry materiálů, kteří mi pomáhali během experimentů nejen svou odborností, ale i přátelským přístupem v rámci doktorantských tribologických seminářů pod vedením prof. Špatenky.

Dále děkuji za morální podporu a trpělivost své rodině a svým přátelům. Především manželovi Ing. Mojmíru Volfovi bych chtěla poděkovat za formální a grafické připomínky k mé práci a ochotu trpělivě sdílet společnou domácnost i ve vypjatých situacích spojených s finalizací mé disertační práce. A také bych chtěla poděkovat synkovi Richardovi, že mě přišel často obejmout a nechal mě ještě chvíli „počítat“.

Obsah

Prohlášení	v
Abstrakt	vii
Poděkování	ix
Seznam obrázků	xvii
Seznam tabulek	xix
Seznam zkratk	xxi
1 Úvod	1
2 Přehled současného stavu problematiky	5
2.1 High-tech textilie	5
2.2 Konvenční metody úprav textilií	6
2.3 High-tech technologie používané při finálních úpravách textilií	7
2.3.1 Cyklodextriny	7
2.3.2 Enkapsulace	8
2.3.3 Dendrimery	9
2.3.4 Modifikace povrchu textilií pomocí enzymů	9
2.3.5 Úpravy využívající nanotechnologie	10
2.3.6 Úpravy využívající metodu sol-gel	11
2.3.7 Modifikace povrchů ionizujícím zářením	12
2.4 Plazmové úpravy textilií	13
2.4.1 Změna smáčivosti povrchu plazmovými úpravami	14

2.4.2	Optické a elektrické vlastnosti	17
2.4.3	Antibakteriální účinky	19
2.4.4	Využitelnost plazmových technologií v textilní výrobě	19
2.5	Metody vytváření tenkých vrstev	20
2.5.1	Metody elektrolytického nanášení	20
2.5.2	Metody sol-gel	20
2.5.3	Chemická depozice vrstev – metody CVD	21
2.5.4	Fyzikální depozice vrstev - metody PVD	21
2.5.5	Plazmochemická depozice vrstev – metody PECVD	23
2.6	Plazmové procesy	24
2.6.1	Typy výbojů studeného plazmatu vhodné pro úpravy textilií .	24
2.6.2	Povrchové úpravy využívající plazmatických procesů	25
3	Cíle práce	27
4	Použité experimentální metody	29
4.1	Použitá zařízení pro depozici vrstev	29
4.1.1	Aparatura pro acetylen se substrátem na uzemněné elektrodě .	29
4.1.2	Aparatura pro TiO ₂ se substrátem na uzemněné elektrodě . .	30
4.1.3	Aparatura pro TiO ₂ se substrátem na napájené elektrodě . . .	32
4.2	Použité prekurzory	33
4.2.1	Acetylen	33
4.2.2	Titanium (IV) iso-propoxide – TTIP	33
4.3	Použité substráty	34
4.3.1	Polyethylenový granulát	34
4.3.2	Plochý skleněný substrát	35
4.3.3	Bavlněná tkanina	35
4.3.4	Tkanina z čedičových vláken	35
4.3.5	Tkanina ze skleněných vláken	36
4.4	Použité metody vyhodnocování	36
4.4.1	Měření tloušťky vrstev optickým profilometrem	36
4.4.2	Mikroskopie atomárních sil (AFM)	37

4.4.3	Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)	38
4.4.4	Metoda měření fotokatalytického rozkladu	39
5	Experiment – dosažené výsledky a diskuse	41
5.1	Předběžné úvahy	41
5.1.1	Předběžný experiment depozice vrstev na práškový substrát	42
5.1.2	Závěr předběžných úvah	44
5.2	Studium penetrace	44
5.2.1	První pokusy na modelovém substrátu	45
5.2.2	Problémy u prvního modelového substrátu	47
5.2.3	Modelový substrát – upravený	50
5.2.4	Depozice polymerních vrstev na modelový substrát	51
5.2.5	Depozice vrstev TiO ₂ na modelový substrát	53
5.2.6	Zabíhavost a střední volná dráha	54
5.2.7	Matematický model provedených experimentů	59
5.3	Depozice vrstev na bavlněnou tkaninu	61
5.3.1	Polymerní vrstvy C ₂ H ₂ uzemněné elektrodě	61
5.3.2	Vrstvy TiO ₂ na uzemněné elektrodě	63
5.3.3	Vrstvy TiO ₂ na napájené elektrodě	64
5.4	Depozice vrstev TiO ₂ na čedičových a skleněných tkaninách	67
5.4.1	Testování zabíhavosti vrstev pomocí SEM	68
5.4.2	Testování fotokatalytických vlastností na textilním substrátu	71
6	Závěr a zhodnocení výsledků	73
6.1	Přínosy disertační práce	74
6.2	Perspektivy dalšího výzkumu	74
	Přílohy	85
	A Publikace disertantky	87
	B Granty	89

Seznam obrázků

2.1	Cyklodextriny	8
2.2	Mikrokapsule aplikované nánosováním	9
2.3	Mikrokapsule uvnitř vláken	9
2.4	Ukázka struktury dendrimeru	10
2.5	Povrchová struktura polyesterového vlákna před a po úpravě laserem	13
2.6	Povrchový odpor stříbrem povlakovaných vláken	18
2.7	Magnetron	22
2.8	Procesy studeného plazmatu	25
4.1	Aparatura acetylen	30
4.2	Uspořádání substrátů v aparatuře	31
4.3	Aparatura TiO_x	31
4.4	Uspořádání substrátů v aparatuře	32
4.5	Aparatura s uložením substrátu na napájenou elektrodu	33
4.6	Acetylen	33
4.7	Titan Isopropoxid	34
4.8	Princip optického profilometru	37
4.9	Schematické znázornění AFM	37
4.10	Schematické znázornění SEM	38
4.11	Míchačka	39
4.12	Acid orange	39
5.1	Měřicí přípravek v řezu	42
5.2	Granule polyethylenového prášku bez povrchové úpravy	43
5.3	Granule polyethylenového prášku – upravená, v první vrstvě	43

5.4	Granule polyethylenového prášku – upravená, v druhé vrstvě	43
5.5	Granule polyethylenového prášku – upravená, v třetí vrstvě	43
5.6	Modelový substrát s definovanou štěrbinou	45
5.7	Ukázka typického profilu vybrané vrstvy	46
5.8	Závislost tloušťky vrstev na vzdálenosti od vstupu do štěrbin	46
5.9	Závislost tloušťky vrstev na vzdálenosti od vstupu do štěrbin	47
5.10	Měření bez naprášení zlatem	48
5.11	Měření s naprášenou vrstvou zlata	48
5.12	Uspořádání vzorků v aparatuře	49
5.13	Původní profil substrátů	49
5.14	Profil upravených substrátů	50
5.15	Schéma principu složení použitého substrátu	50
5.16	Ukázka modelového substrátu s deponovanou vrstvou	52
5.17	Profily vrstev pro jednotlivé výšky štěrbin	52
5.18	Závislost tloušťky na vzdálenosti od kraje štěrbin při různých tlacích.	53
5.19	Profily vrstev pro jednotlivé výšky štěrbin	54
5.20	velikost střední volné dráhy ve srovnání s výškou štěrbin	54
5.21	Pružné srážky dvou těles	56
5.22	Profil polymerní vrstvy	58
5.23	Profil vrstvy TiO_2	58
5.24	Geometrie modelu s trojúhelníkovou pracovní oblastí.	59
5.25	Výstup počítačové simulace	59
5.26	Výsledky počítačové simulace.	60
5.27	Počítačová simulace vazného bodu s deponovanou vrstvou	60
5.28	Tkanina s deponovanou vrstvou v řezu	62
5.29	Neupravená tkanina v řezu	62
5.30	Tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – 1. vrstva	62
5.31	Neupravená tkanina v podélném pohledu	62
5.32	Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 2. vrstva	63
5.33	Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 3. vrstva	63

5.34	Tkanina s deponovanou vrstvou v řezu	64
5.35	Neupravená tkanina v řezu	64
5.36	Tkanina s deponovanou vrstvou v řezu	64
5.37	Neupravená tkanina v řezu	64
5.38	Ukázka vzorku vytvořeného za upravených depozičních podmínek . . .	65
5.39	Tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – 1. vrstva . . .	66
5.40	Neupravená tkanina v podélném pohledu	66
5.41	Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 2. vrstva	66
5.42	Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 3. vrstva	66
5.43	Závislost rychlosti fotokatalytické degradace na depoziční teplotě . . .	68
5.44	Čedičová tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu	69
5.45	Neupravená čedičová tkanina v podélném pohledu	69
5.46	Skleněná tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu	70
5.47	Neupravená skleněná tkanina v podélném pohledu	70
5.48	Čedičová tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – detail	70
5.49	Skleněná tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – detail	70
5.50	Rychlost fotokatalytické reakce pro vzorek umístěný přímo na elektrodě a nad elektrodou	71
5.51	Tkanina z čedičových vláken s vrstvou – vzorek 2 mm nad elektrodou	72
5.52	Tkanina ze skleněných vláken s vrstvou – vzorek 2 mm nad elektrodou	72

Seznam tabulek

2.1	Vliv úpravy vzduchovým plazmatem na kontaktní úhel	15
4.1	Základní charakteristika acetylenu	34
4.2	Základní charakteristika TTIP	34
4.3	Parametry bavlněné tkaniny	35
4.4	Parametry tkaniny z čedičových vláken	35
4.5	Parametry tkaniny ze skleněných vláken	36
5.1	Depoziční parametry na práškový substrát	42
5.2	Depoziční parametry	45
5.3	Parametry argonového výboje	51
5.4	Depoziční parametry depozičního procesu s acetylenem	51
5.5	Depoziční parametry vrstev TiO ₂ na modelový substrát	53
5.6	Hodnoty λ_p pro vybrané plyny při teplotě 0 °C	56
5.7	Parametry čistícího výboje	61
5.8	Depoziční podmínky pro nanášení vrstev C ₂ H ₂ na bavlněnou tkaninu	63
5.9	Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO ₂ na bavlněnou tkaninu	63
5.10	Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO ₂ na bavlněnou tkaninu na napájené elektrodě	65
5.11	Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO ₂ na tepelně odolných tkaninách	69

Seznam zkratek

Å	Ångström – jednotka délky často používaná pro velikosti atomu a délku chemických vazeb. $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
AFM	Atomic Force Microscope – Mikroskop atomárních sil
Al ₂ O ₃	Oxid hlinitý
AO7	Acid orange 7, C ₁₆ H ₁₁ N ₂ NaO ₄ S (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonan sodný)
Ar	Argon
C	Uhlík
C ₂ H ₂	Acetylen
C ₃ F ₆	Hexafluorpropen
CAD	Computer Aided Design – počítačem podporované projektování
CeO ₂	Oxid ceričitý
CF	Fluorokarbonová funkční skupina
CF ₂	Fluorokarbonová funkční skupina
CF ₃	Fluorokarbonová funkční skupina – trifluoromethyl
CF ₄	Tetrafluormethan
CVD	Chemical Vapour Deposition – chemická depozice z plynné fáze
CWL senzor	Chromatic White Light Sensor – optický senzor
DC	Direct Current – stejnosměrný proud
DEET	N, N-diethyl-meta-toluamid nebo diethyltoluamid – aktivní složka v repelentech proti hmyzu
ESEM	Environmental scanning electron microscope – environmentální rastrovací elektronový mikroskop
H	Vodík
He	Helium
HMDSO	Hexamethyldisloxan
λ	Střední vlná dráha [m]
HVAC	Heating Ventilation Air Condition – vytápění, ventilace, klimatizace
K _R	Koeficient rychlosti fotokatalytického rozkladu [h ⁻¹]
MEVVA	Metal Vapor Vacuum Arc
MICs	mikrokapsule
N ₂	Molekulární dusík
N _A	Avogadrova konstanta $6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
O	Kyslík
O ₂	Molekulární kyslík
O ₂ ⁻	Superoxidový aniont

•OH	Hydroxylový radikál
ORMOCER	Anorganicko-organické hybridní polymery – skupina materiálů vyvinuta Fraunhoferským institutem pro výzkum silikátů
PA	Polyamid
PAN	Polyakrylonitril
PBT	Polybutylentereftalát
PCMs	Phase Change Materials – materiály využívající fázovou přeměnu
PE	Polyethylen
PECVD	Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition – plazmochemická depozice z plynné fáze
PET	Polyethylentereftalát
pH	Potential of Hydrogen – potenciál vodíku
PNIPAAm	Poly(N-isopropylacrylamide) polymer citlivý na teplotu
PP	Polypropylen
PS	Polystyren
PTFE	Polytetrafluorethylen (teflon)
PVA	Polyvinyl alkohol
PVD	Physical Vapour Deposition – fyzikální depozice z plynné fáze
<i>r</i>	Normovaný rychlostní součinitel fotokatalytického rozkladu [dm ³ h ⁻¹ W ⁻¹]
R	Univerzální plynová konstanta 8,31 J K ⁻¹
RF	Radio frekvenční
RTG	Rentgenové záření (cca 0,001 – 10) nm
sccm	Standard Cubic Centimeters per Minute – standardní kubický centimetr za minutu – jednotka průtoku plynu
SEM	Scanning Electron Microscope – skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop
SF ₄	Fluorid siřičitý
SiO ₂	Oxid křemičitý
tex	jednotka jemnosti - představuje 1 gram hmotnosti na 1 kilometr délky [g km ⁻¹]
TiC _x	Karbid titanu
TiN _x	Nitrid titanu
TiO ₂	Oxid titaničitý, titanoxid
TiSi _x	Silicid titanu
TTIP	Izopropoxid titanu (Ti[OCH(CH ₃) ₂] ₄), Titanium (IV) iso-propoxide
UV	Ultrafialové záření (10 – 400 nm)
UV/VIS	Ultraviolet-visible spectroscopy – Spektrofotometrie s využitím UV a VIS záření (190–920) nm
VUV	Vakuové ultrafialové záření
ZrO ₂	Oxid zirkoničitý

1. Úvod

Již od jeho vzniku byly základními úkoly materiálového inženýrství zdokonalování existujících materiálů a vývoj nových materiálů dle aktuálních požadavků ostatních odvětví. Zejména dvě světové války, následná polarizace světa a s ní spojené závody ve zbrojení i bouřlivý vývoj prestižního vesmírného programu přinesly do materiálového inženýrství nové výzvy a impulzy směřující jeho další rozvoj směrem k vývoji tzv. high-tech materiálů.

Tyto high-tech materiály si postupně z oblasti zbrojního průmyslu a vesmírného výzkumu nacházely cestu i do ostatních odvětví, zejména do leteckého průmyslu a automobilové výroby. Mezi tyto materiály patří například i speciální vlákna jako Nomex, Kevlar, Zylon, Dyneema, ale rovněž různé kompozitní materiály na textilní bázi.

Díky inovativním technologiím je možné vytvářet speciální materiály daleko efektivněji jak z hlediska ekonomického, tak i s ohledem na environmentální dopady jejich výroby a celého životního cyklu produktů z nich zhotovených.

Na základě výše uvedených aspektů pronikají i do technických odvětví textilní materiály a v mnoha případech nemají v netextilních materiálech konkurenci. Nejedná se již zdaleka pouze o speciální vlákna a kompozity s textilní výztuží. Pozornost výzkumných pracovišť je zaměřena i na zcela běžné textilní materiály, které se stávají perspektivními pro speciální využití díky nekonvenčním finálním úpravám. Takovým velmi často zkoumaným materiálem je třeba „obyčejná“ bavlna.

Například vědci na Eindhoven University of Technology a Hong Kong Polytechnic University, vyvinuli speciální úpravu pro bavlněné tkaniny, která umožňuje bavlně absorbovat velké množství vody ze vzdušné vlhkosti, a to až 340 % své vlastní hmotnosti. Při zvýšené teplotě takto upravená bavlna nashromážděnou vlhkost zase samovolně uvolňuje. Tuto zvýšenou absorpci vody umožňuje polymerní povlak PNIPAAm, který vědci aplikovali na běžnou bavlněnou tkaninu. Takto upravený bavlněný materiál nabízí potenciální řešení problematiky zavlažování v pouštních oblastech [1].

Povrchové úpravy tedy hrají významnou roli při vývoji a získávání nových vlastností běžně dostupných materiálů. A to nejen již zmíněných textilních materiálů, ale i polymerů, keramických materiálů nebo kovů. Povrchové úpravy mohou mít ochranný charakter proti povětrnostním vlivům, korozi, chemikáliím, apod. Mohou však také zásadním způsobem ovlivňovat nebo změnit finální vlastnosti produktu.

Jedná se o modifikace povrchu, tedy o úpravy fyzikálních vlastností povrchu materiálu nebo o deponování tenkých vrstev na jeho povrch.

V oblasti vytváření tenkých vrstev došlo v posledních letech ke značnému pokroku. Velkých úspěchů bylo dosaženo zejména v oblasti plazmatických povrchových úprav. Plazmatické technologie se úspěšně využívají v řadě oborů, především ve strojírenství, mikroelektronice a optice, ale i v oblasti medicíny a biologie [2].

Základem rozvoje tenkých vrstev se stalo povlakování rezných nástrojů ze slinutých karbidů tenkými otěruvzdornými vrstvami na bázi nitridů titanu (TiN) pomocí metody CVD (Chemical Vapour Deposition), která je založena na principu chemické syntézy z plynné fáze. Tato metoda však vzhledem k vysokým depozičním teplotám neumožňovala deponice vrstev na nástroje z rychlořezných ocelí a ostatních materiálů, u kterých by mohlo docházet k tepelné degradaci. Kvůli těmto nedostatkům metody CVD došlo k rozvoji depozičních metod PVD (Physical Vapour Deposition), která využívá fyzikálního principu rozprašování nebo odpařování pevného terče v inertní nebo reaktivní plynné atmosféře [3].

Dochází také k rozvoji tzv. plazmochemických procesů PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition). Jedná se o metodu vycházející ze stejného principu jako CVD, kde všechny komponenty pro tvorbu vrstvy jsou plynné, ovšem s výrazně nižšími pracovními teplotami. Podstata této metody spočívá ve vytváření aktivních částic průchodem plynu plazmovým výbojem. Tyto částice (ionty, excitované atomy, atd.) spolu reagují a vytvářejí na povrchu substrátu vrstvu požadovaného složení. Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické [4, 5].

Možnost nanášet vrstvy na tvarově složitější substráty při nízkých teplotách může být výhodně využita při deponici vrstev na textilní substráty. Plazmové úpravy textilií, především modifikace povrchu, jsou v posledních letech předmětem mnoha studií a výzkumů [6]. Ty se zaměřují nejen na změny smáčení pomocí navázání funkčních skupin na povrch vláken, ale také na elektrické a optické vlastnosti textilií nebo jejich vlastnosti antimikrobiální a medicínské. Pozornost je v této oblasti zaměřena také na samočistící povrchy. Perspektivní pro tyto účely je oxid titaničitý, díky své fotokatalytické aktivitě indukované ultrafialovým zářením.

Vytváření vrstev na textilie je spojeno s procesem penetrace aktivních částic do textilní struktury a tedy nanášení rovnoměrné vrstvy na jednotlivá vlákna substrátu. Řada prací, které se zabývají zkoumáním penetrace aktivních částí, je zaměřena na procesy plazmové modifikace [7, 8, 9, 10, 11]. Jedním z cílů této disertační práce je studovat chování aktivních částic plazmatu během depozičních procesů využívající metodu PECVD. Prováděné experimenty byly zaměřeny na studium možností využití metody PECVD pro nanášení vrstev na tvarově složitě 3D substráty, jako jsou například i textilie. Pro toto studium je klíčová schopnost aktivních částic pronikat do „stíněných“ míst substrátu. Dalším z cílů této práce je využití získaných poznatků pro deponici vrstev na textilní substráty.

Předložená práce se zabývá studiem povrchových úprav materiálů zaměřující se na textilní a tvarově složitější substráty. Je rozdělena do šesti základních kapitol. V první kapitole teoretické části je uveden základní přehled povrchových úprav tex-

tilních materiálů a řešerše použití nových technologií při textilních úpravách. Další kapitola obsahuje přehled využití plazmových úprav na textiliích. Následuje kapitola o metodách vytváření tenkých vrstev. V poslední kapitole teoretické části jsou uvedeny základy plazmatu a plazmových procesů.

Experimentální část začíná přehledem zařízení, prekurzorů a substrátů, které byly použity v této disertační práci. Další kapitola se zabývá metodami měření a vyhodnocování výsledků. Následující kapitola experimentální části uvádí předběžné úvahy, které nastiňují řešenou problematiku. V další kapitole je řešeno studium penetrace, které bylo prováděno na modelovém substrátu za použití dvou druhů prekurzorů pro depozici vrstev. Závěrečné kapitoly popisují vytváření tenkých vrstev na textilní substrát. Nejprve na bavlněnou tkaninu, následně na technické tkaniny z čedičových a skleněných vláken. Poslední kapitola experimentální části se zabývá fotokatalytickými vlastnostmi vrstev TiO_2 nanesených na technických tkaninách.

2. Přehled současného stavu problematiky

Úvod teoretické části představuje textilie jako perspektivní materiál pro nové aplikace a obecně seznamuje s vybranými speciálními vlákny a textiliemi využívanými jak v technickém, tak oděvním odvětví. Detailněji se zaměřuje především na finální úpravy textilií, které mohou být dosaženy high-tech metodami a technologiemi, jakými jsou také plazmové úpravy. Kapitola obsahuje jejich přehled, aplikace a užité vlastnosti upravených materiálů s využitím těchto technologií.

Následující kapitoly jsou zaměřeny na plazmové úpravy používané pro textilie, jejich přehled a principy.

Poslední kapitoly teoretické části jsou zaměřeny přímo na plazma, jeho definice, základní vlastnosti a typy výbojů aplikovatelné na textilní materiály. Zvláštní pozornost je pak věnována především využití plazmatu při nanášení funkčních vrstev.

2.1 High-tech textilie

Každý obor se snaží držet krok s novými technologiemi, a to jak při výrobě nových materiálů, tak při finálních úpravách svých produktů. Do inovativních technologií při výrobě jsou výrobci tlačeni nejen stále rostoucím důrazem na environmentální a zdravotní aspekty, ale také snahou o posun ve využití stávajících materiálů, vylepšením či změnou jejich užitečných vlastností. Mezi tyto materiály patří také textilie. Díky zmíněným novým trendům textilie již zdaleka neslouží jen k výrobě oděvu, ale nacházejí uplatnění v široké škále dalších odvětví. Dnes již běžné využívání technických textilií, jako jsou kompozitní výztuže, geotextilie, textilie v automobilovém průmyslu či medicíně, ukazuje enormní potenciál těchto materiálů pro nové i speciální aplikace. Tyto aplikace a s nimi spojené požadavky na materiály, spustily vývoj a stále se rozšiřující produkci tzv. speciálních vláken.

Podle účelu použití se obvykle vlákna dělí do dvou skupin. Vlákna pro oděvní využití a vlákna pro technické účely. U vláken pro oděvní aplikace je kladen důraz na vlastnosti související s fyziologickými projevy (transport vlhkosti a tepla), povrchovými vlastnostmi (lesk, tření, měrný povrch) a vybranými mechanickými vlastnostmi, jako je elastické zotavení, splývavost, mačkavost, žmolkovitost (moduly pružnosti v ohybu, tahu, tlaku, smyku).

Pro vlákna využívaná u technických textilií jsou obvykle za rozhodující vlastnosti považovány vysoká pevnost, vysoký modul pružnosti, malá tažnost do přetrhu,

odolnost proti vysokým teplotám, chemikáliím a různým druhům záření. Existují speciální aplikace, kde je vyžadováno vysoké protažení s prakticky úplným elastickým zotavením (elastomery) nebo vysoká odolnost vůči rázovému namáhání, resp. vysoká houževnatost. V případě vláken pro medicínské využití je důležitá jejich biokompatibilita, ochrana vůči virům a mikroorganismům, vstřebatelnost v lidském těle atd. Dále jsou tu vlákna pro kompozity, jako jsou whiskery nebo keramická vlákna [12].

Nejsou to však pouze vlákna, která hrají tuto inovativní roli v textilním průmyslu. Například membrány způsobily takřka revoluci ve funkčních materiálech. Goretex se svou mikroporézní PTFE membránou je již řadu let pokládán za naprostou jedničku ve výrobě funkčních membrán, ale ani další výrobci, jako jsou např. Toray, Sympatex, eVent, kteří vyvíjejí membrány na podobném nebo zcela jiném principu nezůstávají ve vývoji nijak pozadu.

Stále častěji se však využívají běžně dostupná vlákna a textilie, jejichž vlastnosti se modifikují finálními úpravami a rozšiřují se tak možnosti jejich uplatnění.

2.2 Konvenční metody úprav textilií

Finální či speciální úpravy jsou nedílnou součástí výroby textilií. Chemickými, fyzikálními nebo mechanickými postupy je dosahováno nových požadovaných užitečných vlastností textilních výrobků.

Z konvenčních a běžně užívaných finálních úprav lze jmenovat například základní mechanické úpravy textilií (česání, broušení, kalandrování, úpravy omaku), barvení či potiskování, stabilizační úpravy (nesrážlivé, nemačkové, protižmolkové) nebo ochranné, k nimž patří úpravy hydrofobní či oleofobní, antistatické, nehořlavé, antimikrobiální a tak podobně [12, 13].

Právě hydrofobní úprava patří k velmi často řešeným úpravám textilních materiálů a lze jí dosáhnout různými metodami a technologiemi.

Konvenčním způsobem se hydrofobní úprava zpravidla provádí zaplněním pórů textilie filmotvornými látkami (nánosováním) nebo nanesením látek s nízkým povrchovým napětím. Nejčastěji používané chemické látky při konvenčních úpravách jsou parafínové emulze s hlinitými nebo zirkoničitými solemi, deriváty vyšších mastných kyselin, silikony a perfluoralkany (oleofobní i hydrofobní úprava). Nejpoužívanější jsou hydrofobní prostředky na bázi polysiloxanů (silikonů), protože vykazují velmi kvalitní vodoodpudivý efekt. Upravené textilie mají měkký a hladký omak, sníženou prodyšnost a zároveň dochází i ke zlepšení mačkovosti. Jejich nevýhodou je relativně vysoká cena a citlivost na předúpravu materiálů [12].

K dalším často řešeným úpravám především u syntetických textilií patří antistatická úprava. Vedle silových účinků způsobuje elektrostatický náboj i zvýšenou špinivost. K nabíjení vláken dochází pouze tehdy, pokud alespoň jedno těleso vykazuje vysoký elektrický odpor. Tento náboj vzniká třením textilie v důsledku nedostatku či přebytku elektronů v povrchových vrstvách molekulární struktury

vláken. Princip úpravy tedy spočívá ve snížení povrchového elektrického odporu vláken. Dočasné úpravy jsou dosaženy pomocí některých anorganických a organických solí (polyalkoholů, polyethylenglykolů, tensidů, polyelektrolytů). Trvalé antistatické úpravy lze zabezpečit několika způsoby. Nanesením polymerních vodorozpustných produktů obsahujících aniontové nebo kationtové skupiny na vlákna a jejich následnou fixací za zvýšené teploty. Tato fixace je pak zajištěna prostorovým zesílením zbobtnalých substancí prostřednictvím reaktivních skupin za vzniku nerozpustných dobře vodivých filmů na vláknech. Další možností dosažení antistatické úpravy textilií je modifikace vláken při výrobě nebo směsování klasických polymerních vláken s vlákny vodivými. [12, 14].

Konvenční metody úprav mají výhodu v zavedených technologických postupech, kterými jsou na výsledné textilie aplikovány. Tyto postupy, vycházející z praktik starých desítky a mnohdy i stovky let, jsou však většinou velice náročné na zdroje vody a energie. Rovněž jsou v důsledku využití velkého množství chemických látek značnou zátěží pro životní prostředí.

2.3 High-tech technologie používané při finálních úpravách textilií

V současné době je velká poptávka po tzv. nových efektech (v anglických pracech uváděno jako „new effect“) textilních materiálů. Aktuálně jsou do této kategorie zahrnuty technologie, které umožňují postupné uvolňování účinné látky např.: úpravy proti zápachu, úpravy uvolňující vonné látky, kosmetické a medicínské přípravky. Tyto úpravy jsou realizovány především díky výzkumům zabývajících se polymery a principy makromolekulární chemie, jako je použití cyklodextrinů, enkapsulace, nanotechnologie. Obrovský nárůst zaznamenaly textilie s antibakteriálními účinky a textilie určené pro biomedicínské aplikace a tkáňové inženýrství. Stále častěji se i pro textilie využívají technologie založené na principech fyziky a fyzikální chemie, známé především ve spojení s netextilními materiály.

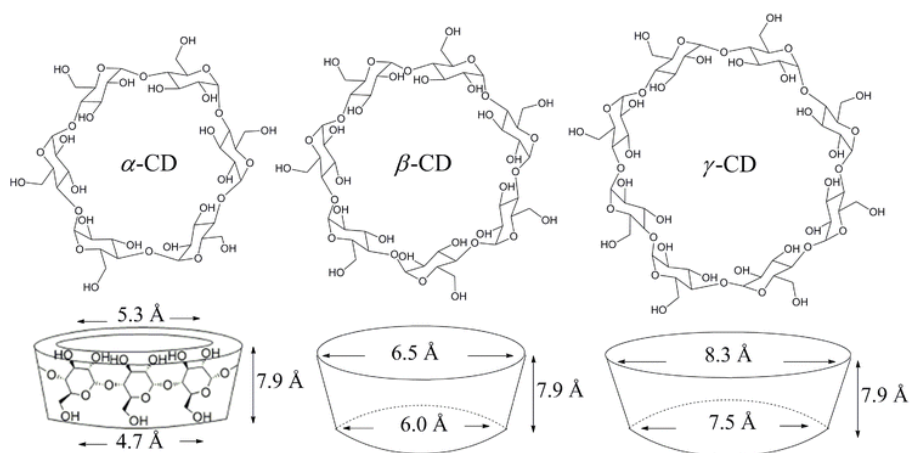
Do kategorie nových efektů se také zařazuje tzv. samočistící efekt někdy nazývaný lotosový efekt, jehož podstatou je tzv. superhydrofobita povrchu samočistícího materiálu. Povrch lotosového květu je pokryt výčnělky o velikosti řádově jednotek nanometrů. Částičky nečistot a kapky vody mezi ně neproniknou. Tento efekt na povrchu materiálu může být docílen na příklad pomocí dendrimerů, nanotechnologiemi [15], plazmaticky [16] a dalšími způsoby [17].

2.3.1 Cyklodextriny

Jedna z koncepcí pro modifikaci syntetických a přírodních vláken je založena na trvalé fixaci supramolekulárních složek, např. cyklodextrinů, na povrchu funkčními skupinami za použití běžných technologií textilního zpracování. Cyklodextriny patří mezi polymerní látky – polysacharidy na bázi D glukózových jednotek, které ve

struktura obsahují hydrofobní kavitu o velikosti 0,5–0,85 nm. Základný typy cyklodextrinů jsou schematicky znázorněny na obrázku 2.1.

Vazba cyklodextrinu s textilním vláknem závisí na typu materiálu. S celulózovými vlákny se váží pevnou chemickou vazbou, s polyamidem a vlnou vazbou iontovou. U polyesterových materiálů jsou to vazby na bázi van der Waalsových sil.



Obrázek 2.1: Struktura a rozměry cyklodextrinů typu α , β , γ Zdroj: [18]

Textilní vlákna dosáhnou specifických vlastností prostřednictvím anorganických molekul začleněných dovnitř kavit cyklodextrinu [18, 19]. Pro navázání do kavit cyklodextrinů byly zkoumány různé chemické látky jako antimikrobiální činidlo (kyselina benzoová), vonné sloučeniny (vanilin) nebo repelent (N, N-diethyl-metatoluamid (DEET)) [20, 21, 22].

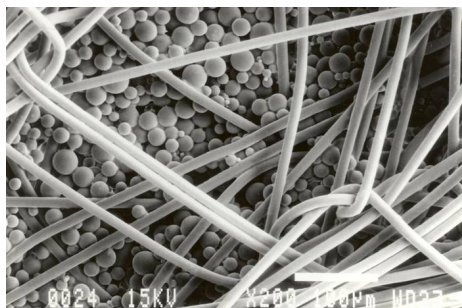
Také aplikace permanentních protizápachových úprav spočívá v navázání cyklodextrinů k textilním vláknům. Díky své struktuře jsou cyklodextriny schopny pohlcovat zápachové substance, které je možné následně odstranit praním [23].

Kavita je charakteristická tím, že složky, které do ní lze zabudovat, se z cyklodextrinu postupně uvolňují, jako např. vonné substance, a tím protizápachový efekt zesilují. Tento efekt lze využít ve speciálních materiálech, kdy cyklodextriny mohou být vyplněny farmaceuticky aktivními látkami nebo kosmetickými prostředky, které jsou zajímavé pro zdravotnické textilie nebo pro textilie, jejichž cílem je poskytovat péči o pleť. Tyto přísady mohou být také umístěny do mikrokapsul s tenkým polymerním obalem [14].

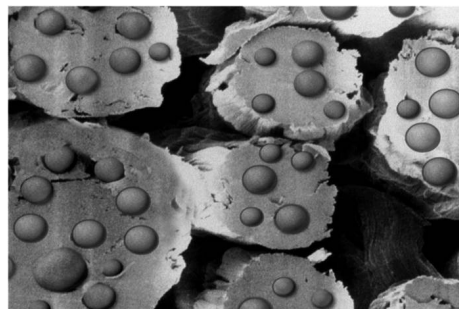
2.3.2 Enkapsulace

Dalším způsobem jak lze měnit vlastnosti textilií a dodat jim nové funkce je enkapsulace a mikroenkapsulace. Jedná se o proces vytváření polymerní schránky okolo kapek nebo částic materiálu „jádra“. Výsledným produktem jsou tzv. mikrokapsule (MICs), které jsou definovány jako částice kulovitého nebo nepravidelného tvaru o velikost 50–2000 μm nebo i větší. MICs jsou tedy složeny z aktivní složky (jádro) a z inertního polymerního základu (schránka, stěna) [24]. Největší výhodou této technologie je opět postupné uvolňování enkapsulované látky. Využití mikrokapsul je

velmi rozsáhlé a nachází uplatnění napříč dalšími obory, jako jsou například grafický průmysl, zemědělství, potravinářský průmysl, kosmetika, a samozřejmě v medicíně a farmaceutickém průmyslu. Hlavním směrem výzkumu a vývoje této technologie v textilním odvětví se staly termochromní [25, 26] a fotochromní materiály, materiály využívající fázovou přeměnu – PCMs, antimikrobiální úpravy, repelenty a kosmetické textilie [25]. Vytváří se také mikroenkapsulace barviv, pigmentů, změkčovadel, retardérů hoření, repelentů a dalších.



Obrázek 2.2: Mikro kapsule aplikované nánosováním Zdroj: [27]



Obrázek 2.3: Mikro kapsule součástí vláken Zdroj: [27]

Mikro kapsule mohou být aplikovány na povrch nebo dovnitř textilie různými technologiemi např. nástřikem, nánosováním, impregnací, tiskem nebo je možno přidávat je rovnou do vláken při zvlákňování. Na obrázku 2.2 a 2.3 jsou uvedeny příklady mikro kapsulí v materiálu s obchodním názvem Outlast, který patří mezi PCMs a díky fázové přeměně umožňují tepelnou regulaci.

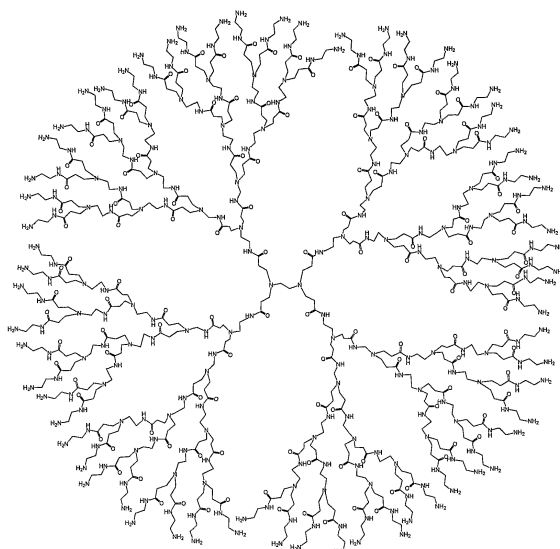
2.3.3 Dendrimery

Dendrimery jsou globulární nanopolymerové struktury se stromovitou vnitřní strukturou. Ukázka této typické struktury dendrimeru je na obrázku 2.4.

Aplikací dendrimerů na povrch textilních vláken vzniká vroubkovaná struktura, která způsobí, že kapalina se nedostane na povrch textilie. Tato struktura má velmi jemnou hloubku vroubků, která dosahuje několik nanometrů. Díky této struktuře je dosaženo tzv. lotosového efektu. Dendrimery jsou po chemické stránce polymerní látky s vysokou adhezí k textilu (polyuretany, polyamidy). Na textilní materiál se aplikuje v jemné emulzi a po zasušení začíná větvení dendrimerů se vznikem rastru. Dosahuje se jimi hydrofobní, nešpinivá a oleofobní úprava. Jsou také stálé v oděru a nesnižují prodyšnost [14, 28].

2.3.4 Modifikace povrchu textilií pomocí enzymů

Enzymy jsou vysokomolekulární proteiny produkované živými organismy jako katalyzátory chemických reakcí, které jsou nezbytné pro přežití organismu. Mají složité trojrozměrné struktury složené z dlouhých řetězců aminokyselin s molekulovou



Obrázek 2.4: Ukázka struktury dendrimeru Zdroj: [28]

hmotností 10 000–150 000, případně více než 1 000 000. Chemické reakce katalyzované enzymy se provádí v lehké mokré podmínkách, aniž by bylo nutné použít vysokých teplot, extrémních hodnot pH nebo chemických rozpouštědel.

Využití enzymů se ukazuje jako jedna z nejlepších biotechnologií pro textilní průmysl. Bio-úprava, nazývaná také bio-leštění, je dokončovací proces aplikovaný na celulózových textiliích, který vytváří trvalý efekt použitím enzymů. Odstraní vyčnívající vlákna, výrazně snižuje žmolkování, změkčuje textilie a používá se jako předúprava pro tisk. Například při zpracování denimu může bio-úprava snížit nebo odstranit použití brusných kamenů a agresivní chlorové chemie pro dosažení „obnošeného“ vzhledu. Nevýhody biologického leštění jsou tvorba vlákněného prachu, který musí být důkladně odstraněn, reprodukce účinku (ta je závislá na mnoha parametrech) a v nejhorsím případě ztráta pevnosti v tahu [14, 29].

2.3.5 Úpravy využívající nanotechnologie

Nanotechnologií se rozumí cílená manipulace s atomy, molekulami a submikro-novými strukturami tak, aby vznikaly materiály se speciální strukturou a novými vlastnostmi. Úpravy využívající nanotechnologie jsou podobné, jako třeba enkapsulace, tedy vkládání částic s rozměry v řádu nanometrů. Tyto tzv. nanočástice mohou mít podle definice pouze jeden rozměr řádově v nanometrech, ostatní rozměry mohou být větší, např. tenké vrstvy, nanovlákna.

Nanotechnologie mají neobyčejně významný vliv na funkčnost a úroveň procesů a produktů v řadě technických oborů, biologii a medicíně, což je dokladováno také extrémním množstvím odborných publikací [30].

Nanočástice oxidů kovů, jako jsou TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO , a MgO , mají celou řadu vlastností, které lze využít v textilních aplikacích. Jsou elektricky vodivé, absorbují UV záření, jsou fotokatalyticky aktivní a jsou schopné fotooxidovat chemické a biologické struktury. Hodí se tedy pro přípravu antimikrobiálních, samočisticích, UV

blokujících a antistatických vláken respektive úprav. Je např. popsáno vlákno obsahující nanočástice TiO_2 a MgO , které má samosterilizující funkci [31]. Zlepšenou elektrickou vodivost mají také uhlíkové nanočástice, které zvyšují houževnatost a odolnost v oděru u struktur, ve kterých jsou rozptýleny.

Často využívaným postupem pro docílení antibakteriálních, antistatických a dalších efektů je používání anorganických nanočástic jako přísad roztoků a polymerních tavenin. Nejčastěji se používá nano zinek, nano oxid titaničitý a nano stříbro ve formě částic nebo se nanočástice připravují až ve vlákně („in situ“) např. z roztoků obsahujících ionty kovů [32, 33].

Z komerčně využívaných produktů nanotechnologií v textilních aplikacích lze uvést například speciální ponožky „impregnované“ částicemi stříbra, které uvedla na český trh společnost Nanosilver [34]. Ionty stříbrných nanočástic působí antibakteriálně, ovlivňují látkovou výměnu bakterií a mají též fungicidní účinky.

Samostatnou kapitolou v oblasti nanotechnologie je výroba nanovláken založená na principu elektrostatického zvlákňování z vodných roztoků polymerů. Jedno z prvních průmyslově použitelných zařízení na výrobu nanovláken touto metodou bylo vyvinuto v laboratořích Katedry netkaných textilií a nanovláknenných materiálů Technické univerzity v Liberci. Výzkumy nabízejí širokou možnost aplikací především ve tkáňovém inženýrství [35, 36, 37].

Nanotechnologiemi lze rovněž vytvořit úpravy na bázi lotosového efektu (zvýšení hydrofobity). Německá společnost NanoConcept[®] vyrábí produkty na bázi nanočástic a dalších komponent, které se impregnují na povrch materiálů. Obsažené komponenty způsobují dokonalé přilnutí k povrchu a nanočástice způsobící lotosový efekt jsou nasměrovány ven. Takto vytvořená tenká vrstva reaguje na povrchu homogenním spojením a zaručuje vysokou životnost [15].

2.3.6 Úpravy využívající metodu sol-gel

Obecně je metoda sol-gel využívána k tvorbě organicko-anorganických nanokompozitů. Výstupy této metody mohou být aerogel, xerogel, vláknenné struktury nebo povlaky. Zejména posledně jmenované vedou ke vzniku nových vlastností již zavedených textilních materiálů [38].

Pro účely mnoha aplikací, zejména těch technických, by měly být textilie chráněny před fyzikálními nebo chemickými vlivy, např.: otěrem, poškozením UV zářením, agresivními chemikáliemi. Toho lze dosáhnout vytvořením tenkých vrstev na povrchu vlákna tvořenými zesíťovanými anorganickými nebo organicko-anorganickými polymery [39, 40, 41]. Tyto speciální úpravy jsou prováděny běžnými technikami povlakování při mírných teplotách, které nepřekročí $150\text{ }^\circ\text{C}$ a výsledkem jsou velmi tenké polymerní filmy na povrchu vlákna [14].

V případě bavlněných vláken premodifikovaných vybranými alkokoxysilany vedlo k jejich zlepšené barvitelnosti. Obdobného efektu bylo dosaženo barvicí lázní z přírodních barviv, doplněnou o křemík metodou sol-gel. Přírodní barviva mají přes mnoho výhod jednu zásadní nevýhodu a tou je nízká stálost při praní. Tuto

nevýhodu se podařilo pomocí metody sol-gel eliminovat, což umožnilo snížení nebo úplně vyloučení některých toxických stabilizačních sloučenin z barvicího procesu [38].

Další studie zkoumají například superhydrofobní a antibakteriální vlastnosti bavlněné tkaniny s povlakem na křemičité bázi dopované nanočásticemi mědi. Tato úprava je na základní materiál aplikována metodou sol-gel a takto upravené tkaniny mohou mít samočistící vlastnosti [42].

Princip metody sol-gel je popsán v kapitole 2.5.2

2.3.7 Modifikace povrchů ionizujícím zářením

Ionizující záření, jako jsou vysokoenergetické elektrony, rentgenové záření a gama záření, mohou dodat modifikovaným polymerním materiálům velké dávky energie vedoucí ke změnám v chemických vazbách a to až do hloubky několika milimetrů. Takto modifikované materiály vykazují zejména zlepšenou barvitelnost a to jak přírodními, tak syntetickými barvivy.

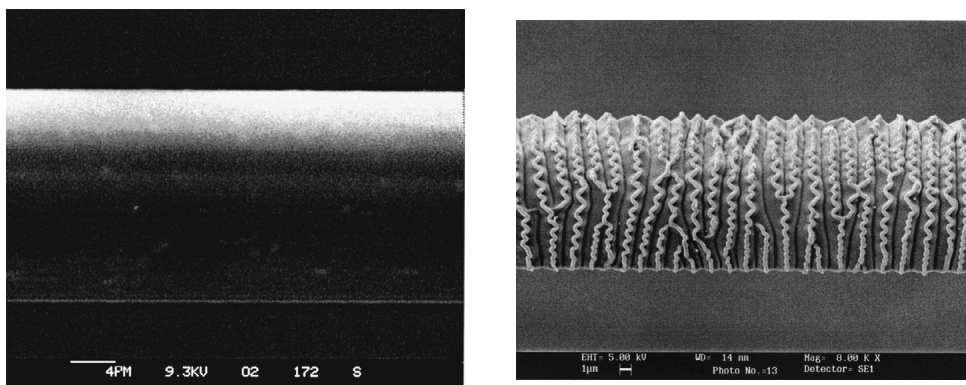
Modifikaci pomocí gama záření však lze s úspěchem použít i na modifikaci přírodní bavlny. I zde vede jeho aplikace k narušení vazeb, tvorbě volných radikálů a větší reaktivitě s okolními substancemi, což v praxi vede k zlepšené barvitelnosti, kratším časům a nižším teplotám potřebným k fixaci barvy a zejména k nižší spotřebě barviv při zachování požadovaného odstínu, respektive k dosažení hlubších barev s nižším množstvím použitého barviva [38].

Obdobného efektu lze docílit modifikací laserovým paprskem. Vysoké dávky energie dodané modifikovanému substrátu je navíc možné velmi přesně zacílit. Velký aplikační potenciál mají zejména excimerové lasery pracující v hlubokém UV spektru. Modifikace zářením z těchto laserů vede u polymerových materiálů k narušení jinak hladkého povrchu vlákna vlnkovými strukturami kolnými na jeho osu [43]. Tato struktura (viz obrázek 2.5) v kombinaci s procesy roubování funkčních skupin vede k vysoce hydrofobním vlastnostem [44]. Na druhou stranu adsorpce a nanášení velmi malých částic (řádově mikrometrových) v prostorově obdobných strukturách umožňuje vytváření textilií se speciálními filtračními vlastnostmi [14].

Struktura získaná předúpravou excimerovými lasery je zkoumána i z hlediska barvení textilií. Zatímco u kyselých barviv vede tato modifikace k neuniformitě probarvení, reaktivní a disperzní barviva vykazují zlepšenou reaktivitu a tmavší probarvení za použití nižších dávek barviv. Excimerové lasery tak nabízí alternativu k běžným barvicím procesům například u polyamidu. [38].

Užitečným vedlejším účinkem záření je čištění povrchu vlákna. Vlákenné lubrikanty, nečistoty a ostatní zbytky jsou tímto zářením spáleny. To umožňuje, ve spojení s tvorbou reaktivních radikálů na povrchu vlákna, lepší smáčecí vlastnosti a vyšší přilnavost povlaků a laminace k vláknům [14].

V těchto oblastech, stejně jako v rámci dalších možností získání již výše uvedených upravovaných vlastností, se začínají prosazovat plazmové technologie. Těm je podrobněji věnována následující kapitola.



Obrázek 2.5: Povrchová struktura polyesterového vlákna před a po úpravě laserem
Zdroj: [45]

2.4 Plazmové úpravy textilií

Plazmové technologie našly rozsáhlé uplatnění ve zpracování materiálů již před více než 30 lety. Nyní jsou široce využívány při výrobě polovodičů, magnetických médií, speciálních brýlí, na kovové povlakování atd. Úspěch této technologie vychází především ze schopnosti upravit fyzikální nebo chemickou modifikací pouze povrchové vlastnosti materiálu, uvnitř zůstává materiál nezměněn [46, 47].

Použití textilií určují většinou právě jejich povrchové vlastnosti v souvislosti s jejich velkým měrným povrchem. Tradiční úpravnické metody zahrnují vysokou spotřebu energie a použití organických rozpouštědel, často toxických nebo jinak škodlivých. Vezmeme-li toto v úvahu, studené plazmové procesy se zdají být pro použití v textilním průmyslu velmi vhodné. Jedná se o „suché“ procesy a množství použitých chemikálií je omezené. Očekávané výsledky jsou v mnoha případech získané pouze za použití vzduchu, dusíku, kyslíku nebo jiných plynů. Navíc mohou probíhat při pokojové teplotě, tedy se omezuje množství energie pro ohřev vody nebo energie nezbytná pro vyvolání chemické reakce, typické pro konvenční procesy. Lze je využít pro všechny druhy textilu, dokonce i na jemné přírodní materiály, jako je hedvábí.

Za posledních deset let byly plazmové úpravy textilu rozsáhle studovány z různých hledisek od typů použitých výbojů, složení plynů až po studium typů textilií a finálních úprav, které lze plazmovými úpravami dosáhnout. Extrémní všestrannost plazmatických procesů dokazuje velké množství výzkumů, které se zabývají širokou škálou různých vlastností důležitých v oblasti využití textilií. Patří do nich především hydrofobní a hydrofilní úpravy a s nimi spojené adhezní vlastnosti, barvitelnost a potisknutelnost. Dále mohou být upravovány elektrické vlastnosti (antistatické úpravy), filtrační vlastnosti, nehořlavost, nemačkovost, antibakteriální vlastnosti, biologická kompatibilita, neplstivost u vlny, UV – ochrana, jakož i „ruční“ modifikace, změkčování a protizmolující úprava [6, 47].

Plazmové úpravy textilií nejsou omezeny pouze na aktivace jejich povrchu. Velmi důležitým použitím nízkotlaké vakuové plazmové technologie je vytváření tenkých vrstev plazmovou polymerací. V tomto konkrétním případě jsou reaktivní plyny –

prekurzory, které mohou polymerovat, používány jako procesní plyny [48]. Prekurzorové plyny jsou rozloženy na skupiny atomů, které mezi sebou navzájem reagují na povrchu substrátu. Povaha prekurzorových plynů do značné míry určuje vlastnosti nanoseného povlaku. Tloušťka povlaku je obvykle v rozmezí 10–50 nm.

Existuje mnoho průmyslových aplikací tenkých vrstev plazmatické polymerace na technických a netkaných textiliích. Povlaky nanesené v těchto oblastech lze rámcově rozdělit buď na povlaky (trvale) hydrofilní nebo hydrofobní / oleofobní. Ve většině případů se deponovanými povlaky vytváří jedinečné produkty, které je obtížné nebo dokonce nemožné vyrobit pomocí jiných technologií [6, 47].

Morfologie povlaků a rychlost depozice jsou ovlivněny mechanismem reakce a reakční dobou. Za určitých podmínek dochází přímo v plazmatu k produkci malých prachových částic o rozměrech několika nanometrů (tzv. „dusty plazma“). Tyto částice mohou být přímo deponovány na substrát. Pro modifikace textilií jsou však metody využívající dusty plazma méně použitelné, neboť částice zpravidla zůstávají volně ležet na povrchu.

Daleko zajímavější jsou polymerizační procesy, ke kterým dochází na povrchu substrátu, tvořící trvalé povrchové povlaky. Například použitím koronového nebo dielektrického bariérového výboje mohou být deponovány vysoce zesítené vrstvy s proměnlivými povrchovými energiemi, závisící na jejich chemickém složení [6].

2.4.1 Změna smáčivosti povrchu plazmovými úpravami

Jedna z nejčastěji a nejpodrobněji studovaných plazmových aplikací je změna smáčivosti upravovaného povrchu. Ke zvýšení smáčivosti syntetických polymerů (PP, PE, PET, PTFE, atd.) bývají použity plazmové výboje používající jako pracovní plyn např.: kyslík, amoniak, vzduch či dusík.

Zatímco hydrofobní nebo oleofobní finální úpravy přírodních vláken (bavlna, vlna, hedvábí, atd.) bývají získávány pomocí siloxanů, perfluorokarbonů, SF₄, akrylátů atd. [6].

Také výzkumy aplikací vrstev vytvářených plazmovou polymerací se zaměřovaly především na jejich povrchovou energii, tedy smáčivost. Vrstvy obsahující skupinu C-H-O- ze směsi C_{0.6–0.75}, O_{0.01–0.05}, H_{0.2–0.35}, deponovány v uhlovodíkové atmosféře vytváří povrchy s povrchovou energií mezi 45 a 56 mN m⁻¹ [49]. Z atmosfér obsahující organosilikony mohou být vytvářeny povlaky na bázi SiO₂ s povrchovou energií až 66 mN m⁻¹, jakož i nízkoenergetické silikonové vrstvy s hodnotami povrchové energie 30 mN m⁻¹ [50].

Dalším předmětem zájmu jsou povlaky s velmi nízkou povrchovou energií, které mohou být generovány z plynných fluoruhlovodíkových prekurzorů. Povrchy na bázi PTFE jsou velmi hydrofobní, protože jejich povrchová energie je pod 20 mN m⁻¹. Za plazmové polymerace fluoruhlovodíků a efektivní tvorbu vrstvy na bázi PTFE je zodpovědný bi-radikál a reaktivní fragment CF₂. Tato polymerizovatelná molekula je získána „rozbitím“ fluoruhlovodíků, které je iniciováno plazmatickým výbojem.

Společně s dalšími fragmenty, jako je CF_3 nebo CF , může být na substrát uložen prostřednictvím povrchových reakcí vysoce zesíťovaný polymerní povlak [50, 51].

Hydrofilní úpravy

V oblasti syntetických vláken byla plazmatická technologie většinou použita pro zvýšení hydrofility, řešení antistatických vlastností, zlepšení barvitelnosti a potisknutelnosti, jakož i zlepšení adheze pro přípravu kompozitů a laminátů [52].

Polypropylen (PP) je široce používaný materiál, především pro technické aplikace. V mnoha případech je požadováno zlepšení jeho hydrofilních vlastností: např.: filtry z PP netkané textilie mohou být vodopropustné pouze za použití vysokého tlaku. Navázáním hydroxylových, karboxylových, karbonylových, amino skupin pomocí vzduchového, kyslíkového, dusíkového nebo amoniakového plazmatu na povrch upravovaného materiálu může být docíleno zásadního zvýšení hydrofility. Ve studiích bylo využito atmosférické i vakuové plazma [53]. Stejný efekt je vytvářen na všech typech syntetických hydrofobních vláken, jako je polyethylen (PE), polyethylentereftalat (PET), polytetrafluorethylen (PTFE), polyamid (PA) a další. Upravené vzorky také obvykle vykazují zlepšení antistatických a adhezivních vlastností [54, 55]. Některá experimentální data s hodnotami kontaktního úhlu vody na syntetických materiálech jsou prezentována v tabulce.

Tabulka 2.1: Vliv úpravy vzduchovým plazmatem na kontaktní úhel pro syntetická vlákna [6]

Materiál	Kontaktní úhel	
	Neupraveno	Upraveno vzduchovým plazmatem
PP	87°	22°
PE	87°	42°
PA	63°	17°
PET	71°	18°
PTFE	92°	53°

NiMH nabíjecí baterie běžně používají jako separační síť PP netkanou textilií typu meltblown. Za účelem zlepšení smáčení elektrolytem používají někteří výrobci gama záření pro zvýšení povrchové energie. To je však drahý a dokonce nebezpečný typ úprav. Při použití trvale hydrofilního povlaku z plynných prekurzorů je možné výrazně zvýšit smáčivost separátoru baterie.

Odolnost vůči praní těchto hydrofilních povlaků je omezena asi na sedm pracích cyklů. Při použití v separátorech baterií však tato nevýhoda není příliš důležitá [6].

Barvení a tisk

Několik studií prokázalo, že barvitelnost nebo potisknutelnost textilie lze výrazně zlepšit plazmovými úpravami. Tohoto účinku lze docílit jak na syntetických, tak

i přírodních vláknech. K finálnímu účinku může v závislosti na provozních podmínkách přispět zlepšení kapilarity, zvětšení měrného povrchu, snížení externí krystalinity, tvorba reaktivních míst na vláknech a mnoho dalších modifikací. Byly realizovány také pokusy o výrobu textilií, jejichž barevnost byla založena na principu využívajícího difrakční efekty [6].

Špatná barvitelnost PP a PE vláken, jakož i mnoho dalších vláken např. aramidových, je jeden z problémů, který omezuje širší využití těchto vláken v netechnickém textilním odvětví.

Jak bylo uvedeno již dříve, plazmová úprava lze dramaticky zvýšit smáčivost syntetických polymerů a je rovněž možné vytvářet specifické reaktivní skupiny na povrchu. Tato skutečnost je využívána ke zvýšení barvitelnosti. Hlavním předmětem zájmu byla zejména vlákna z PET, PA, PP. Pro PET byly dobré výsledky získány s kyslíkovým nebo vzduchovým plazmatem. Bylo pozorováno zvýšení hloubky barev s ohledem na neupravené vzorky až o 60 % [56, 57, 58, 59, 60].

Zajímavé výsledky byly také získány při použití argonového plazmatu během úpravy aramidových vláken, kde zvýšení hloubky odstínu je zapříčiněno snížením reflektivity povrchu jako důsledek tvorby mikro/nano kráterů [61]. Přestože však velký počet výzkumných skupin, pracujících ve velmi odlišných experimentálních podmínkách, získal pozoruhodné zvýšení barvitelnosti, důvody tohoto chování jsou stále předmětem diskuse [6].

Přes širokou škálu dostupných syntetických materiálů je jedním z nejpoužívanějších substrátů pro studium aplikací plazmových úprav na textilní bavlna. Nízkoteplotní plazma vzduchu, argonu a kyslíku je schopno u bavlny silně zvýšit absorpci vody, zlepšit vlastnosti jako nešpinivost, rychloschnoucnost, nemačkavost, ale výrazně nezlepší její barvitelnost [62, 63, 64, 65, 66, 67].

Hydrofobní úpravy

Bavlněné tkaniny upravené plazmatem s fluorokarbonovými plyny, jako třeba tetrafluormethan (CF_4), tetrafluorethan/vodík nebo hexafluorpropen (C_3F_6), kde byla vytvořena polymerní vrstva na povrchu vláken, ukazují silný nárůst kontaktního úhlu vody a doby, za kterou se vsákne kapka vody do textilie [68, 69]. Velmi dobré výsledky byly pozorovány s SF_6 plazmatem [60]. V tomto případě dochází k přímému navázání atomů fluoru na celulósový řetězec polymeru. Výsledné dosažené vlastnosti jsou poměrně stabilní. Úprava hexamethyldisloxanem (HMDSO) vede k velmi silnému hydrofobnímu efektu s kontaktním úhlem větším než 130° [6, 70].

Tyto technologie se již úspěšně daří převést do praxe. Např. belgická společnost Europlasma NV vyrábí širokou škálu nízkotlakých výrobních zařízení, s plazmovými komorami pro elektronická zařízení v rozmezí 50–500 litrů a komory pro úpravu hotových textilních výrobků s objemem 500–2000 litrů nebo více. Rovněž nabízí unikátní řadu roll-to-roll povlakovacích zařízení pro manipulaci s elastickými obvody, membránami nebo tkaninami [71]. Tato zařízení v České Republice používá například společnost Svitap a vytváří plazmovou polymerací voděodolnou úpravu Nano Extreme [72].

Plazmová polymerace pro povlakování vláken našla využití také v oblasti filtrace. Příklad hydrofobního plazmatického povlaku na textilních vláknech lze nalézt v médiích vzduchových filtrů a to jak pro dýchací masky, tak filtry používané v systémech HVAC. Takové filtry se skládají z několika vrstev PP netkané textilie typu meltblown, které jsou elektricky nabitě. Filtrační účinnost pro olejové částice může být výrazně zlepšena použitím oleofobního povlaku chránícího materiál před elektrickým nabíjením. Takový povlak je nanášen z plynných prekurzorů obsahujících fluor.

Byly vyvinuty další aplikace stejného povlaku ve filtračním průmyslu. Jedním z příkladů je zlepšení filtrační účinnosti dieselových filtrů na bázi netkané PBT.

Tento typ hydrofobního/oleofobního povlaku však není odolný vůči praní v horké ($> 80\text{ }^{\circ}\text{C}$) mýdlové vodě. V takovém prostředí, se povlak postupně odstraní (úplné odstranění po 3–4 pracích cyklech). To omezuje využití tohoto povlaku v klasickém oděvním textilním průmyslu. Filtrační média, však obecně nejsou předmětem praní [6].

2.4.2 Optické a elektrické vlastnosti

Wei a kol. [73] zkoumal funkcionalizaci PP netkané textilie typu spun-bond povlakováním mědi a stříbra. Bylo zjištěno, že nepovlakovaná PP netkaná textilie měla optickou propustnost asi 60 % v rozmezí vlnových délek 300–600 nm, což naznačuje dobrou propustnost pro viditelné světlo neupraveného PP materiálu. Naprašování povlaků s kovovými komponenty mědi a stříbra ale značně snižuje propustnost v materiálu jak v rozsahu viditelného světla, tak ultrafialového záření.

Propustnost se dále snižovala s rostoucí tloušťkou vrstvy. Výzkum také ukázal, že netkané substráty deponované nanostrukturální mědi měly lepší absorpci světla v UV a viditelné oblasti, než ty, potažené stříbrem se stejnou tloušťkou vrstvy. Lepší účinky povlaku mědi na stínění světla byla přičítána kompaktnější a jemnější velikosti měděných nanoklastrů vytvořených na PP vláknech, ve srovnání se stříbrnými klastry na povrchu vlákna za stejných rozprašovacích podmínek.

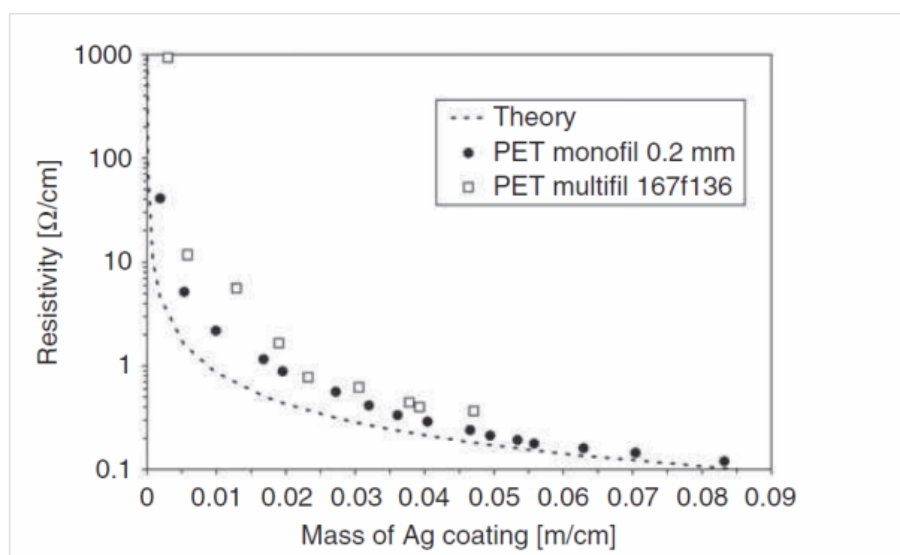
Pomocí magnetronového naprašování lze vytvořit tenké filmy na vláknech, které působí jako antistatická úprava. Mnoho prací uvádí souvislost tloušťky vrstvy s povrchovým elektrickým odporem. Tuto souvislost popsal ve své práci Wei a kol. [73]. Povrchový odpor měděných povlaků na vláknech klesl z cca $15,23\ \Omega\ \text{cm}^{-1}$ na $0,87\ \Omega\ \text{cm}^{-1}$ při nárůstu tloušťky vrstvy z 20 nm na 100 nm. Stříbrný povlak na povrchu netkané textilie snížil odpor z $3,48\ \Omega\ \text{cm}^{-1}$ na $0,24\ \Omega\ \text{cm}^{-1}$ při nárůstu tloušťky ze 20 nm na 100 nm, což naznačuje lepší povrchovou vodivost než u měděného povlaku se stejnou tloušťkou.

Naprašované povlaky z mědi i stříbra výrazně snižují povrchový odpor. Lepší povrchová vodivost netkaného materiálu potaženého stříbrem ve srovnání s materiálem, potaženým mědí, při stejné tloušťce povlaku, byla přičítána lepší vodivosti stříbra samotného.

Další studie věnující se elektrickým vlastnostem ukazují, že pomocí magnetronového naprašování mohou být aplikovány tenčí povlaky. Ve srovnání s elektrochemickými stříbrnými povlaky je zapotřebí menší množství kovu a textilní vlastnosti vláken tedy zůstávají zachovány.

U magnetronového naprašování tenkých vrstev s obsahem kovů však byla i přes fixování substrátů na otočném bubnu zaznamenána značná nehomogenita výsledných vrstev. Pro získání potřebných antistatických vlastností bylo nezbytné tvořit vrstvy o tloušťce alespoň 200 nm. Nicméně tlustší vrstvy vykazují zase vznik trhlin zjištěný SEM [6].

Amberg ve své práci [74] zkoumal vodivost a tedy i antistatické vlastnosti pokovených vláken. Vláknina byla metalizovaná v kontinuálním procesu, kdy se pohybují několikrát přes plazmovou zónu vytvořenou uvnitř válcového magnetronu. Tak může být dosaženo homogenity povlaku na všech stranách. Obrázek 2.6 z jeho výzkumu ukazuje závislost povrchového odporu na množství naprašovaného kovu, tj. míry deponice. Je vidět, že pro nižší množství deponovaného stříbra byl měřený odpor vyšší ve srovnání s vypočtenými hodnotami pro ideální povlaky, ale přiblížil se teorii pro silnější povlaky. Za tyto rozdíly jsou odpovědné oxidace na povrchu, tvorba rozhraní mezi polymerním vláknem a kovu a také nehomogenní tloušťka povlaku. Zvláště u multivrstvy, kdy některá vnitřní vlákna byla zakryta.



Obrázek 2.6: Měření povrchového odporu stříbrem povlakovaných PES mono- a multifilamentárních vláken a porovnání s teoreticky očekávanými hodnotami pro ideální povlaky Zdroj: [74]

Z toho důvodu je nutná tloušťka povlaku kolem 100 nm, aby byla získána resistivita o $1 \Omega \text{ cm}^{-1}$, odpovídající dobře vodivým vláknům. Stříbrem potažená vlákna jsou vhodná pro rozvoj flexibilních elektrických spojů v inteligentních textiliích a počítačích v oblečení. Takto upravená vlákna pak mohou být zpracována podobným způsobem, jako nepotažená vlákna. To znamená, že stříbrem potažená multifilová příze může být tkaná nebo samotná stříbrem potažená vlákna mohou být integrována do textilie běžnými textilními postupy. Nanotechnologické povlaky, jsou

nicméně dostačující pro získání antistatických účinků, které mohou být vyžadovány pro medicínské nebo pracovní textilie a elektrostatické stínění [6].

2.4.3 Antibakteriální účinky

Jsou také uváděny antibakteriální vlastnosti textilií funkcionalizované naprašováním stříbra. Antibakteriální účinek byl např. zkoumán pomocí testu „shake flash“ a zkušební bakterie byly *Staphylococcus aureus* a *Escherichia coli*. Test je založen na vložení testovaného materiálu do suspence s mikroby a po stanoveném čase protřepávání je měřeno procento přeživších mikrobů. Bylo zjištěno, že všechny postříbřené PP netkané textilie jsou velmi účinné proti oběma těmto typům bakterií [75]. Experimentální závěry také ukazují, že se antibakteriální účinnost výrazně zlepšila s větší tloušťkou filmu. Zvětšení tloušťky povlaku jasně vedlo k uvolnění většího množství stříbrných iontů, které přispěly ke zlepšení antibakteriálního účinku.

Dobré antibakteriální vlastnosti jsou dosaženy i naprašováním mědi [76].

2.4.4 Využitelnost plazmových technologií v textilní výrobě

Procesy plazmového povlakování vyžadují komplexní design povlakovacího pracoviště, protože, na rozdíl od běžných metod aktivace povrchu, je plazmová polymerace pomalý vícestupňový proces. Růst polymerových řetězců je iniciován fragmentací v plazmatu, jejich následným formováním a zesítním na povrchu substrátu. Pokud má dojít k vytvoření požadované funkční polymerové vrstvy z plynných monomerů, je třeba zajistit dostatečně dlouhé setrvání prekurzorů a substrátu v zóně plazmatu. Jen tak je možné zajistit tvorbu aktivovaných monomerů, jejich transport na povrch substrátu a zajistit tak jeho polymerizaci. Kromě délky expozice a energie použitého plazmatu závisí proces povlakování i na reakcích, které probíhají bez plazmového výboje nebo mimo jeho aktivní oblast. Z tohoto důvodu je pro plazmovou polymerizaci vhodný pulzní zdroj plazmatu [77].

„Otevřená“ plazmová zařízení užívaná pro průběžnou aktivaci povrchů textilií nejsou vhodná pro plazmovou polymerizaci. Aby bylo možné precizně ovládat požadované složení plynů v reakční zóně a provádět plazmový proces s vyloučením složek běžné atmosféry, jako jsou dusík a kyslík, je nutné zapouzdření zařízení i zpracovávaného materiálu. Prototypy takových zařízení byly navrženy tak, aby vyhověly požadavkům akademické sféry na efektivní vývoj procesů, i komerční sféry požadující průmyslové nasazení. Typické vlastnosti jsou snadná manipulace s upravovaným materiálem, integrace s dalšími technologiemi zpracování, šíře upravovaného substrátu 1 m, škálovatelnost, moduly pro sledování a změny složení rovnováhy plynu a samostatná kontrola všech elektrod. Modul pro přísun a odběr upravovaného materiálu, fungující na principu přechodové komory, umožňuje dokonce odstranění zbytků vzduchu z textilie před tím, než je umístěna do plazmové komory, čímž je umožněna kontinuální (roll-to-roll) modifikace [6].

2.5 Metody vytváření tenkých vrstev

V předchozím přehledu vlastností, které zásadním způsobem ovlivňují povrch upravených textilií, se zmiňují tenké vrstvy. Následující kapitoly představí alespoň některé základní metody vytváření tenkých vrstev. Pro jejich depozici bylo vyvinuto velké množství metod [78, 79, 80], které jsou již běžně používány v různých průmyslových odvětvích. Mezi nejčastěji používané metody vytváření tenkých vrstev patří například elektrolytické povlakování. Z novějších metod je nutné především zmínit sol-gel metody nebo metody PVD, CVD nebo PECVD

2.5.1 Metody elektrolytického nanášení

Elektrolytické depoziční procesy jsou založeny na vylučování povlaků z elektrolytu působením elektrického pole mezi dvěma elektrodami. Jestliže jsou elektrody připojeny ke zdroji stejnosměrného napětí (DC), kladně nabitě ionty se v elektrolytu pohybují směrem ke katodě a negativně nabitě ionty obráceně. Tento pohyb iontů elektrolytem vytváří elektrický proud. Elektrolýza převádí elektrickou energii na chemickou energii, která je v elektrolytických reakcích spojena se změnou oxidačního stavu v části obvodu (v elektrolytu, na anodách nebo na rozhraní) a lze jí prokázat např.:

- rozpouštěním kovových iontů v elektrolytu,
- vylučováním kovů z elektrolytu,
- vytvářením konverzního povlaku změnou oxidačního stavu na anodě, např. v procesu anodické oxidace vývojem plynů [81].

2.5.2 Metody sol-gel

Metoda sol-gel je průmyslově využívaným technologickým postupem již několik desítek let. Mezi průkopníky patřili například firmy Schott Mainz (SRN) nebo 3M (USA). Řada společností, které metodu sol-gel využívají, však své technologické postupy nezveřejňuje. Zvláště v případě tenkých vrstev. Mezi nejznámější produkty vyrobené metodou sol-gel patří reflexní vrstvy na ploché sklo o rozměrech několika plošných metrů společnosti Schott Mainz, Německo (Calorex) a Denglas, USA. Právě antireflexní a reflexní vrstvy jsou hlavní komoditou vyráběnou metodou sol-gel. Připravují se také antikoroziční vrstvy na kovové povrchy jako je hliník a ocel nebo vrstvy sloužící jako chemická ochrana, jako jsou vrstvy SiO_2 , $\text{ZrO}_2 - \text{CeO}_2$, Al_2O_3 nebo ORMOCER [82]. Dalším využitím metody sol-gel jsou např. vrstvy s elektrickými funkcemi, jako jsou třeba supravodivost, vrstvy piezoelektrické nebo vrstvy z anorganicko-organických polymerů pro potřeby mikroelektroniky, sensoriky a optiky.

Příprava vrstev spočívá v nanášení solu na substrát, převedením na gel působením vlhkosti z okolí a částečného odpaření rozpouštědla. Následuje úplné odpaření rozpouštědla a vzniklý xerogel je tepelně zpracován na výsledný produkt [83]. Např. na

povrchu vláken vytvoří gel po vyschnutí tenkou porézní vrstvou. Sol-gel sloučeniny mohou díky uhlovodíkovým skupinám vytvářet vazby s vlákny stejně jako s aktivními látkami. I bez těchto reaktivních skupin mají sol-gel vrstvy díky své pórovité struktuře silné vazby na substrát [14].

Pro nanášení solů na substráty se používá řada technik podle velikosti a tvaru substrátů a technologických požadavků. K nejrozšířenějším patří technika dip-coating, která spočívá v ponoření substrátu do solů a následné vytažení konstantní rychlostí za dané teploty a daných atmosférických podmínek [83].

2.5.3 Chemická depozice vrstev – metody CVD

Technologie CVD (Chemical Vapour Deposition) je založena na principu klasické chemické syntézy vrstev z plynné fáze při teplotě kolem 1000 °C. Řízení přívodu plynů umožňuje vytvářet gradientní vrstvy různého složení, jako silicid titanu TiSi_x, nitrid titanu TiN_x, karbid titanu TiC_x, apod. na tomtéž zařízení. Těchto několik příkladů názorně ukazuje, že možnosti chemické depozice vrstev jsou velmi široké.

Třebaže technologie CVD přípravy tenkých vrstev je dnes dobře propracována, její použití je značně omezeno vysokou teplotou depozičního procesu. V řadě případů nelze metodu CVD použít, protože depoziční teplota musí být nízká, aby nedošlo k tepelné degradaci základního materiálu. Vysoká energetická náročnost a dlouhý pracovní cyklus (8–10 hodin) jsou další nevýhody této metody, k nimž lze počítat i ekologické problémy v souvislosti s použitými chemikáliemi [79].

2.5.4 Fyzikální depozice vrstev - metody PVD

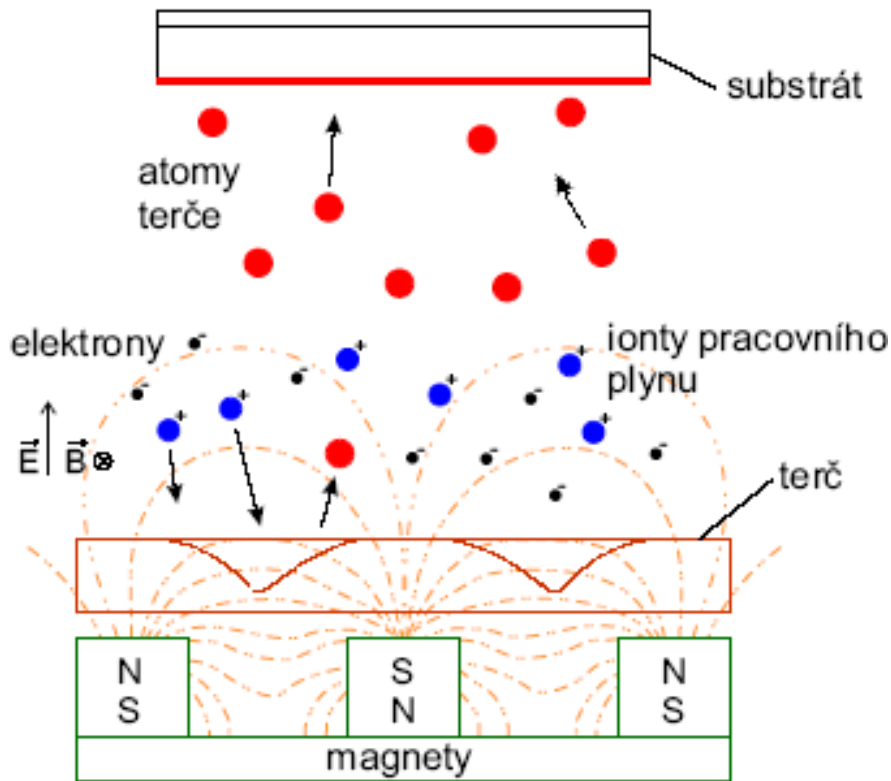
Technologie PVD (Physical Vapour Deposition) mohou být s úspěchem použity nejen na součástky z oceli, ale i z hliníku a jeho slitin, z plastů a z dalších materiálů bez jejich tepelné degradace během depozice vrstvy. V současnosti jsou běžně používány v průmyslu. Principiálně lze rozlišit několik základních PVD procesů, kterými lze vytvořit tenké vrstvy. *Napařování vrstev* je založeno na odpařování materiálu ve vakuu a na kondenzaci par odpařovaného materiálu na substrátu.

Naprašování vrstev využívá rozprašování pevného terče proudem kladných iontů z plazmatu obklopujícího terč a na kondenzaci částic rozprašovaného terče na substrátu.

Energie dopadajících částic může být zvýšena elektrickými a magnetickými poli, přičemž se zabrání srážkám. Proto se pro pokovování používá především magnetronové naprašování [6].

Magnetronové naprašovací techniky se používají k nanášení široké škály různých povlaků, od kovových, přes vrstvy oxidů a polymerní vrstvy až po kompozitní povlaky. Většina povlaků na textilních materiálech v rešerši výše byla prováděna právě pomocí magnetronového naprašování. Téměř všechny kovové materiály mohou být na textilní substrát deponovány naprašováním. Především stříbro je často používáno

při funkcionalizaci textilií vzhledem k jeho vodivým, antibakteriálním a světlo odstiňujícím (light shielding) vlastnostem [6, 23, 74]. Obrázek 2.7 znázorňuje schematický náčrt magnetronu.



Obrázek 2.7: Schematický náčrt magnetronu

Dalším ze základních procesů PVD – *Iontová implantace* je proces materiálové modifikace povrchu, kterým ionty z materiálu se implantují do jiného pevného materiálu, což způsobuje změny v povrchových fyzikálních a chemických vlastnostech. Jde o hybridní proces, může být prováděn jak při procesu odpařování tak i při procesu naprašování [84].

Wong a kolektiv (2006) použil tento proces pro modifikování elektrostaticky zvlákněných PVA (polyvinyl alkohol) netkaných textilií. Bylo shledáno, že implantace iontů způsobuje zmenšení nanovláken a byla pozorována formace dvou nových funkčních chemických skupin (N-C=O a C-N) v PVA. Öktem a kolektiv [85] modifikoval PET membránové tkaniny implantací Ti, W, Ti + N, Cr + N a C + N pomocí zdroje MEVVA (metal vapor vacuum arc) při urychlovacím napětí 30 kV s dávkami v rozmezí $1 \times 10^{15} - 5 \times 10^{16}$ ions/cm³. Bylo zjištěno, že se po implantaci výrazně snížily hodnoty koeficientu tření a opotřebení. Iontová implantace však může způsobit poškození krystalové struktury modifikovaného materiálu, které jsou často nežádoucí [23].

Nevýhodou metod PVD je značná směrovost a problémová depozice na tvarově komplikované substráty [74]. Tkaniny vyráběné z mono i multiflamentárních vláken nebo přízí vykazují odkrytá a zakrytá místa díky filamentům/vláknům umístěných přes sebe.

Vzhledem k tomu, že proces naprašování vykazuje vysoký koeficient přilnavosti částic [86], které jsou odprašovány z terče, na substrát, lze očekávat nehomogenní růst vrstev na strukturovaných površích, jakými jsou právě tkaniny. Koeficient přilnavosti charakterizuje poměr počtu atomů (nebo molekul), které se adsorbují („lepí“) na povrch substrátu k celkovému počtu atomů, které dopadnou na povrch substrátu během stejného časového období.

2.5.5 Plazmochemická depozice vrstev – metody PECVD

Rozvoj plazmochemických metod vytváření tenkých vrstev byl stimulován především naléhavou potřebou snížit teplotu procesu při vytváření vrstev klasickou chemickou syntézou, tj. metodou CVD. Takovou možnost poskytují fyzikálně chemické metody, kdy chemické reakce probíhají v ionizovaném prostředí, tj. v plazmatu. Proto se tyto metody, využívající k vytvoření vrstev plazmatu, obvykle nazývají metody PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition) [79].

Tyto metody pracují na principu plazmochemických reakcí. Ty probíhají v plazmatu výboje v plynné fázi, nejčastěji směsi dvou plynů, které spolu reagují a vytvářejí na povrchu substrátu vrstvu požadovaného složení. Pro vytváření vrstev lze použít nejrůznější plyny anorganické, organické i metalorganické.

Depozice tenkých vrstev metodou PECVD využívá aktivace pracovní směsi v plazmovém výboji. V tomto výboji dochází k molekulární excitaci jednotlivých komponent pracovní směsi, která indukuje syntézu vrstev novým rovnovážným procesem bez nutnosti ohřevu povlakovaného substrátu na vysokou teplotu přesahující 650 °C [4, 79, 84].

Možnost vytváření plazmatu v zařízeních pracujících na principu PECVD může být výhodně využita i k čištění povrchu substrátů odprašováním bezprostředně před depozicí vrstev [87, 88, 89]. Tím lze příznivě ovlivnit adhezi tenkých vrstev vytvářených PECVD procesem při nízkých teplotách.

Pro generování plazmatu se používá elektrické pole a to buď' stejnosměrné, nebo vysokofrekvenční či mikrovlnné. Vazba vysokofrekvenčního výkonu do plazmatu může být kapacitní, nebo induktivní. Pro povlakování rovinných substrátů je výhodnější depoziční nádoba s rovinnými paralelními elektrodami, pro povlakování válcových a tvarových předmětů je naopak výhodnější uspořádání s koncentrickými válcovými elektrodami [3].

Použití stejnosměrného elektrického pole vylučuje možnost depozice na dielektrické substráty, nebo vytváření dielektrické vrstvy. Tento problém je odstraněn při použití vysokofrekvenčního napájení [4].

2.6 Plazmové procesy

Jak je zřejmé z úvodní části, jedním z hlavních témat, které bude v této práci diskutováno, je plazma. Je tedy vhodné uvést základní definici tohoto ionizovaného plynu a jeho základní vlastnosti.

Základní definice říká, že plazma je kvazineutrální plyn nabitých a neutrálních částic, který vykazuje kolektivní chování [5].

Plazma je obecně klasifikováno jako vysokoteplotní nebo nízkoteplotní. Vysokoteplotní („horké“) plazma je charakterizováno podmínkami tepelné rovnováhy mezi všemi různými částicemi obsaženými v plynu. Ve skutečnosti, pokud je hustota plynu dostatečně vysoká, četnost kolizí elektronů, iontů a neutrálních částic tvořící plazma je taková, že je možná efektivní výměna energie. V horkém plazmatu bývá dosaženo až tisíce stupňů. Je jasné, že toto plazma je pro většinu materiálů destruktivní.

Na rozdíl od vysokoteplotního plazmatu, nízkoteplotní plazma je „studené“ plazma a je vytvářeno při pokojové teplotě nebo lehce nad pokojovou teplotou. V tomto případě, elektrony získávají větší energii než ionty a molekuly, jejich energie se pohybuje od 0,1 do několika elektron voltů a kvůli nízké hustotě plynu jsou srážky s ostatními částicemi relativně vzácné a tepelná rovnováha není dosažena: celková teplota plynu je srovnatelná s pokojovou teplotou. Elektronové srážky s neutrálními částicemi vytváří další elektrony a ionty. Díky nízkým provozním teplotám může být studené plazma bez velkých problémů v kontaktu s jakýmkoliv materiálem, včetně jemných textilií [6].

2.6.1 Typy výbojů studeného plazmatu vhodné pro úpravy textilií

Doutnavý výboj: Je dosažen při nízkých tlacích, obvykle menších než 10 mbar. Plazma je generováno elektrodami, napájenými elektromagnetickým polem při frekvencích 40 kHz nebo 13,56 MHz nebo mikrovlnami (2,45 GHz).

Koronový výboj: Ten vzniká za atmosférického tlaku za pomoci stejnosměrného, nízkofrekvenčního nebo pulzního vysokého napětí mezi dvěma elektrodami velmi různé velikosti. Korona se skládá z řady rychlých, nejednotných, neobloukových výbojů. Hustota plazmatu prudce klesá s rostoucí vzdáleností od elektrody.

Dielektrický bariérový výboj: Jedná se o plazmový atmosférický výboj. V tomto případě se používá pulzní vysoké napětí mezi elektrodami, jedna nebo obě z nich jsou pokryty dielektrickou vrstvou. Účelem dielektrické vrstvy je rychlé ukončení oblouků, které se vytváří v oblasti mezi elektrodami. Výboj se skládá z řady rychlých mikrovýbojů.

Atmosférická plazmová tryska: Tento netepelný atmosférický doutnavý výboj je vytvořený v neustále proudícím plynu, plazmatický systém pracuje na principu bariérového pochodňového výboje (barrier torch discharge). Vhodný chemický prekurzor ve formě par je přiváděn do duté katody, na jejímž konci je RF výbojem generováno plazma [90, 91, 92].

2.6.2 Povrchové úpravy využívající plazmatických procesů

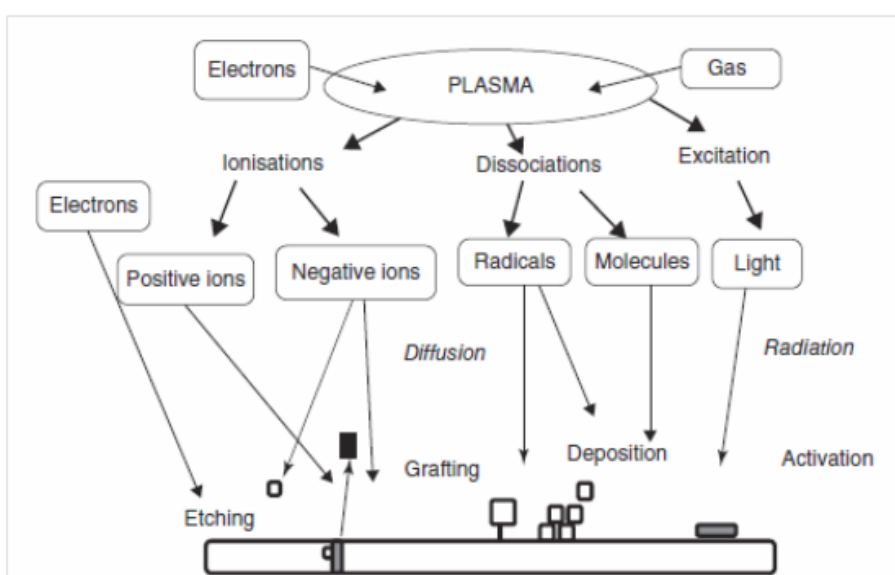
Interakce mezi velmi aktivními chemickými částicemi (a fotony) přítomných v plazmovém plynu a substrátem je základem všech průmyslových aplikací výše uvedených technologií. Vzhledem k velmi komplexní a nerovnovázné povaze studeného plazmatu, může dojít k velmi rozdílným jevům, a to v závislosti na povaze plynu a procesních podmínkách. Nejčastější jevy při plazmových procesech jsou uvedeny v následujícím přehledu:

Čistění nebo leptání: Pro docílení těchto jevů je užíváno plazma na základě inertních plynů (Ar, He, atd.), dusíku nebo kyslíku. Bombardování substrátu těmito druhy plazmatu způsobuje rozpad kovalentní vazby. V důsledku toho probíhá oddělení druhů s nízkou molekulovou hmotností (ablace). Tímto způsobem se odstraní nečistoty nebo dokonce tenké vrstvy substrátu, čímž jsou vytvořeny velmi čisté povrchy, modifikace v ploše, nebo řízené redukce hmotnosti exponovaného substrátu.

Aktivace: Interakce s plazmatem mohou indukovat tvorbu aktivního místa na povrchu polymeru (radikály nebo další aktivní skupiny, jako jsou hydroxylové, karboxylové, karbonylové, aminové skupiny), což může vést k chemické reakci, netypické pro neupravený materiál, s látkami ve styku s materiálem po plazmovém zpracování.

Očkování: Radikálové částice přítomné v plazmatu mohou být přímo naroubovány na povrch polymeru.

Polymerizace: pomocí specifických molekul může dojít k procesu známému jako plazmově podpořená depozice chemických par (PECVD). Tyto molekuly, aktivované v plazmatu, mohou navzájem reagovat a vytvářet polymer přímo na povrchu substrátu. Podle nastavení experimentálních podmínek jsou získány chemicky jedinečné nanometrické polymerní povlaky a mohou být modifikovány další vlastnosti výchozího materiálu.



Obrázek 2.8: Procesy studeného plazmatu Zdroj: [6]

Všechny tyto jevy jsou omezeny na nejsvrchnější vrstvy substrátu. Za normálních okolností účinky plazmatického zpracování nezahrnují vrstvy hlubší než 10 – 100 nm. Nicméně je třeba mít na zřeteli také to, že ultrafialové záření (UV), nebo vakuové ultrafialové (VUV) záření (o vlnové délce < 200 nm) je důležitou složkou v plazmatu. UV záření může vést k řadě fotochemických interakcí se substrátem, jako je například poškození vazeb a vzniku volných radikálů, dosahujících až do vnitřních vrstev (> 10 nm) v závislosti na absorpčním koeficientu substrátu [93].

3. Cíle práce

Základním cílem byl výzkum problematiky, která je spojena s depozicí tenkých funkčních vrstev na textilní substráty metodou PECVD.

Vzhledem k tomu, že textilní substrát má porézní charakter, jedním z podstatných jevů ovlivňujících homogenitu deponované vrstvy je schopnost tvorby vrstev ve stíněných prostorech, které nejsou přímo celoplošně v kontaktu s aktivním plazmatem. Proto byly stanoveny tyto dílčí cíle:

- Navrhnout metodiku výzkumu difúze aktivních částic plazmové modifikace, prokázat a kvalifikovat penetrační schopnosti aktivních částic během plazmatického depozičního procesu. Experimentálně ověřit vliv depozičních parametrů a molekulární hmotnosti radikálů na hloubku zabíhání vrstvy do stíněného prostoru
- Druhým dílčím cílem byl návrh a ověření metodiky PECVD tenkých vrstev na tkaninu, s využitím této metodiky navrhnout vhodný textilní substrát i metodiku pro PECVD fotokatalytické vrstvy a ověřit její funkčnost.

4. Použité experimentální metody

Tenké vrstvy, studované v předkládané disertační práci, byly vytvářeny metodou PECVD. Pro vytvoření vrstev byly použity dva různé vakuové reaktory s vysokofrekvenčním zdrojem napětí v laboratoři povrchového inženýrství Katedry materiálu, Fakulty strojní na TUL. Použitá zařízení jsou popsána v následující kapitole 4.1.

Penetrační schopnost aktivních částic byla zkoumána pro různě velké molekuly. Konkrétně se jednalo o acetylen, ze kterého lze vytvářet vrstvy plazmových polymerů a Titanium (IV) iso-propoxide, dále jen TTIP, který je používán jako prekurzor pro nanášení tenkých vrstev oxidů titanu. Podrobněji se použitým prekurzorům věnuje kapitola 4.2.

V kapitole 4.3 je uveden přehled použitých substrátů pro nanášení tenkých vrstev. Kapitola 4.4 pak popisuje jednotlivá zařízení a metody, které byly použity při analýze vytvořených vrstev a testování jejich vlastností.

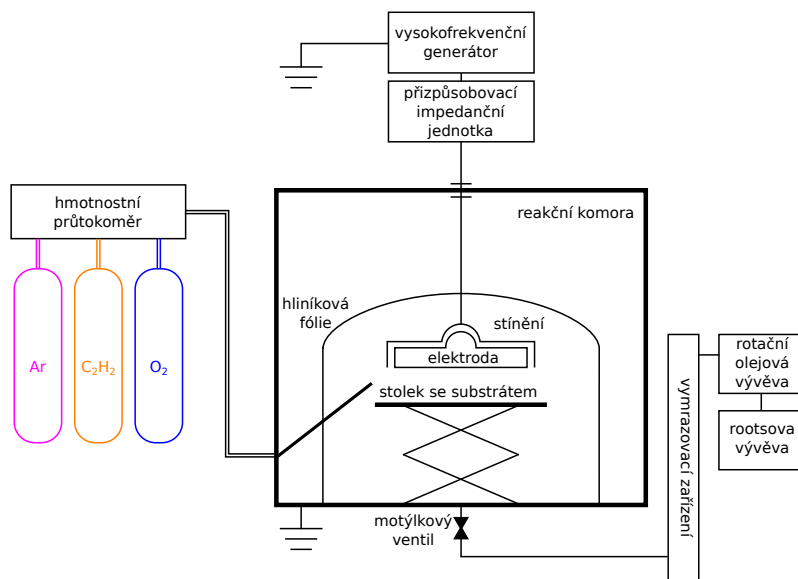
4.1 Použitá zařízení pro depozici vrstev

Vrstvy byly vytvářeny metodou PECVD ve dvou typech nízkotlakých planárních reaktorů s kapacitně vázaným RF výbojem. Základním rozdílem obou aparatur byla velikost reakční nádoby a vnitřní uspořádání substrátu a elektrody. V reaktoru se substrátem ukládaným na uzemněnou elektrodu byl během jednotlivých fází výzkumu měněn používaný prekurzor a tedy i uspořádání aparatury bylo nutné upravit pro jednotlivé procesy vytváření vrstev. Ve druhém typu reaktoru byl substrát vložen na napájenou elektrodu a předehříván na určitou teplotu. Obě aparatury byly součástí Laboratoře povrchového inženýrství na Katedře materiálu Fakulty strojní na Technické univerzitě v Liberci.

4.1.1 Aparatura pro polymerizaci acetylenu se substrátem na uzemněné elektrodě

Na obrázku 4.1 je uvedeno uspořádání aparatury pro plazmovou polymerizaci acetylenu. Aparatura byla sestavena z uzemněné nerezové komory, RF elektrody, čerpacího systému, přívodu plynů a měřících zařízení. Aktivní prostor komory velikosti $500 \times 500 \times 500$ mm, tedy objem cca 125 l, byl omezen pomocí stínění z hliníkové

fólie. Ta byla umístěna okolo elektrody a stolku nesoucí substrát. Tímto zmenšením pracovního prostoru byla zvýšena koncentrace aktivních částic v plazmatu a bylo možné tak dosáhnout vyšší efektivity vytváření vrstev. Čerpací systém tvoří rotační a Rootsova vývěva. Jejich ochrana proti chemickým produktům vytvořených během depozice byla zajištěna vymrazovacím zařízením, které bylo chlazeno tekutým dusíkem. Tlak v aparatuře byl nastavován pomocí škrcení rychlosti sání motýlkovým ventilem umístěným na výstupu z komory. Průtok plynů byl řízen průtokoměry společnosti MKS. Vysokofrekvenční elektroda byla napájena z RF generátoru vysokého napětí s frekvencí 13,56 MHz a maximálním výkonem 300 W. Maximální efektivita přenosu RF napětí na elektrodu byla zajištěna vyrovnávací impedanční jednotkou.

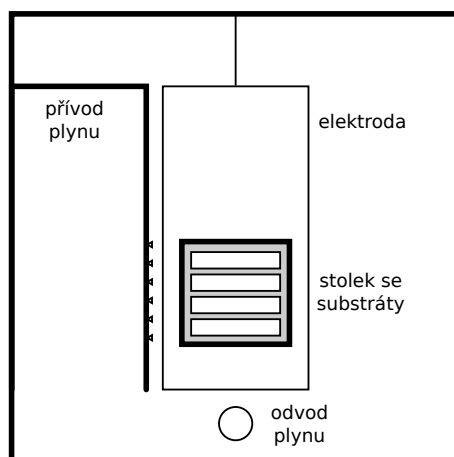


Obrázek 4.1: Schéma aparatury pro plazmovou polymerizaci acetyleny

Jako uzemněná elektroda byl použit výškově stavitelný stolek, který umožňoval přesnou regulaci vzdálenosti substrátů od napájené elektrody. Tento stolek byl vyroben z nerezového inertního materiálu, aby nedocházelo k uvolňování nežádoucích částic během plazmového procesu. Plynná regulace výšky je zajištěna šroubovým převodem. Horní deska stolku byla vyměnitelná. Plná deska byla použita pro běžné substráty a na druhé desce s otvorem se pokládá držák práškového substrátu se šroubem. Mezi napájenou elektrodou a uzemněnou elektrodou (stolkem) se nacházel přívod prekursoru. Vzorčky na stolku byly uspořádány podle schématu z obrázku 4.2.

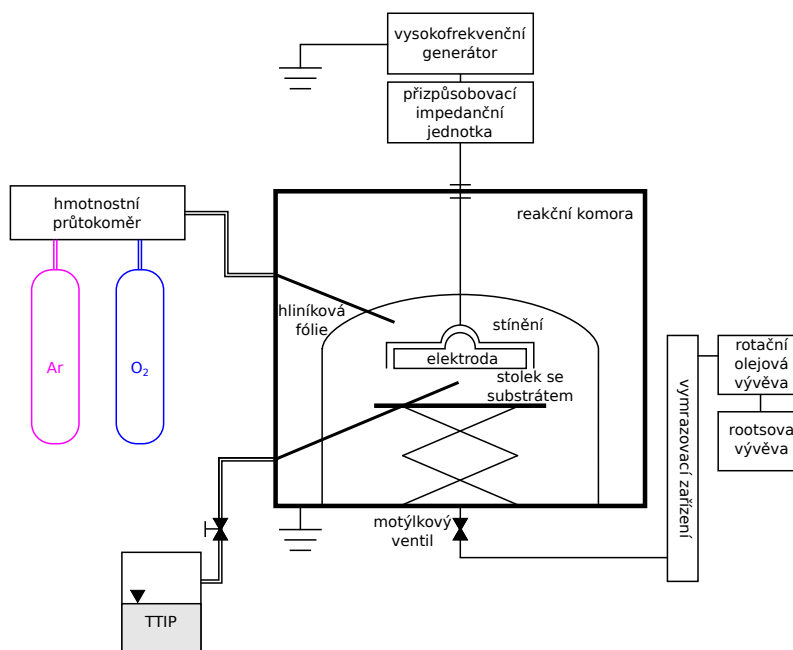
4.1.2 Aparatura pro depozici TiO_2 se substrátem na uzemněné elektrodě

Pro možnost porovnání závislosti penetračních schopností aktivních částic na velikosti molekul byly dále deponovány vrstvy na bázi TiO_2 , kde jako prekursor byl použit TTIP.



Obrázek 4.2: Uspořádání substrátů v aparatuře vzhledem k přívodu plynu a odsávání

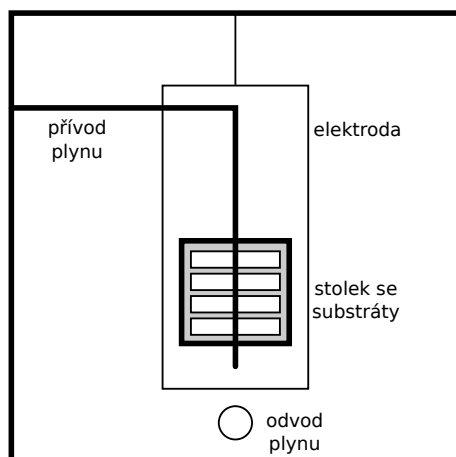
Pro deposici byl použit stejný reaktor, jako při plazmové polymerizaci acetyleny, který však musel být upraven. Pro deponování vrstev TiO_2 byl k aparatuře připojen výparník s tekutým TTIP, jak je uvedeno na obrázku 4.3. Dosažení požadované teploty výparníku a její udržení bylo zajištěno kapalinovým oběhovým termostatem s pracovním médiem ethylenglykolem. Vedení mezi výparníkem a komorou bylo odporově vyhříváno, aby nedocházelo ke kondenzaci par uvnitř vedení. Regulace průtoku par prekurzoru byla zajištěna jehlovým ventilem.



Obrázek 4.3: Schéma aparatury pro deposici vrstev TiO_x

Kromě připojení výparníku a vedení prekurzoru do reakční komory byly přizpůsobeny a optimalizovány depoziční podmínky a uspořádání substrátu v aparatuře jako je umístění přívodu prekurzoru v aparatuře a vzdálenost od elektrody. Především umístění přívodu prekurzoru bylo nutno pozměnit oproti předchozímu uspořádání při používání acetyleny. Velikost a molekulová hmotnost částic používaného TTIP je mnohem vyšší než u acetyleny. Z toho důvodu docházelo při deposici podle

původního uspořádání, kdy byl přívod pracovního plynu nad hranou stolku (obr. 4.2), k tvorbě velmi nehomogenní vrstvy. Díky umístění přívodu par prekursoru přímo nad stolek se substráty (obr. 4.4) byl zajištěn rovnoměrnější rozptyl par TTIP v prostoru výboje, a tím k vytváření homogennější vrstvy.



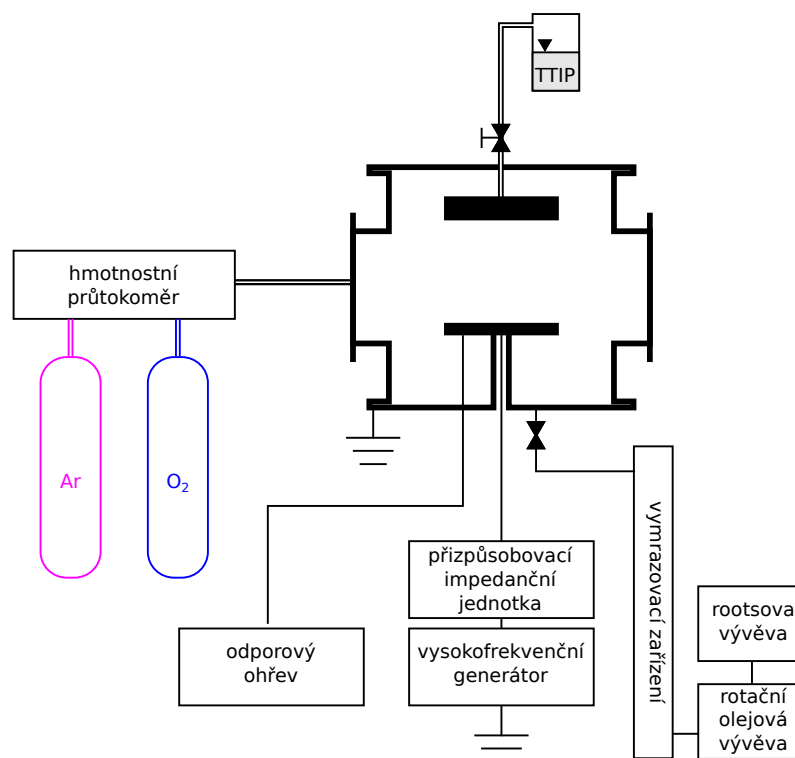
Obrázek 4.4: Uspořádání substrátů v aparatuře vzhledem k přívodu plynu a odsávání

4.1.3 Aparatura pro depozici TiO_2 se substrátem na napájené elektrodě

Další zařízení, ve kterém probíhalo vytváření vrstev TiO_2 byla aparatura s opačným uspořádáním. Substrát byl umístěn na napájenou elektrodu, bylo možné využít tzv. předpětí, tedy záporné napětí na elektrodě, díky němuž byly radikály vznikající v plazmatu přednostně orientovány ve směru k této elektrodě. Další výhodou této aparatury byla možnost vyhřívání substrátu v rozsahu 25–500 °C.

Depoziční aparatura použita pro tento typ depozic byla sestavena z uzemněné reakční nádoby z nerezové oceli, vysokofrekvenční elektrody, čerpacího zařízení, plynového hospodářství a přídatných měřících zařízení. Čerpací zařízení bylo složeno z rotační olejové vývěvy a Rootsovy suché vývěvy. Ochrana pump proti poškození částicemi prachu byla zajištěna vymrazovacím zařízením s tekutým dusíkem umístěným před vstupem do pump. Schéma aparatury je znázorněno na obrázku 4.5.

Vysokofrekvenční elektroda byla napájena z radiofrekvenčního (RF) generátoru vysokého napětí s frekvencí 13,56 MHz. Minimalizace ztrát výkonu při přenosu na elektrodu zajišťovala vyrovnávací impedanční jednotka. Elektroda umožňovala odporový ohřev do 500 °C. Průtok plynu byl řízen kontrolní jednotkou MKS. K depoziční nádobě byl připojen kovový výparník s oběhovou ohřevovou jednotkou s ethylenglykolem s maximální teplotou ohřevu 150 °C. Vedení mezi výparníkem a komorou bylo i u této aparatury odporově vyhříváno, aby se zabránilo kondenzaci par na stěnách [4].



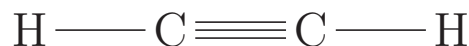
Obrázek 4.5: Schéma aparatury pro depozici vrstev TiO_2 s uložením substrátu na napájenou elektrodu

4.2 Použité prekurzory

Za účelem testování vlivu velikosti molekul na difúzi při depozičním procesu byly použity dva různé prekurzory pro vytváření vrstev.

4.2.1 Acetylén

Jako prekurzor pro vytváření polymerních vrstev byl použit acetylen. Acetylen je technicky velmi využívaný plyn především pro svařování, řezání atd. Ve směsi s kyslíkem hoří velmi horkým plamenem – až $3000\text{ }^\circ\text{C}$. Pro jeho snadnou polymeraci je vhodným prekurzorem pro vytváření tenkých vrstev metodou PECVD. Schéma molekuly znázorňuje obrázek 4.6 a základní charakteristiku udává tabulka 4.1.



Obrázek 4.6: Acetylén

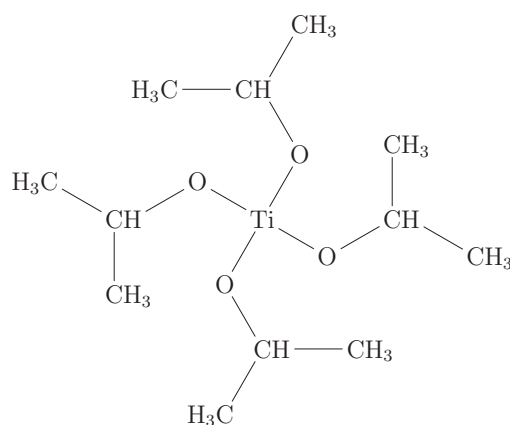
4.2.2 Titanium (IV) iso-propoxide – TTIP

Pracovním plynem pro depozici TiO_2 vrstev byla použita směs par prekurzoru Titanium (IV) iso-propoxide TTIP ($\text{Ti}[\text{OCH}(\text{CH}_3)_2]_4$) a kyslíku. TTIP patří mezi nej-používanější zdroj titanu a je využíván pro tvorbu vrstev TiO_2 nejen plazmatickými

Tabulka 4.1: Základní charakteristika acetylenu. Zdroj: [94]

chemický vzorec	C_2H_2
molární hmotnost	$26,04 \text{ g mol}^{-1}$
hustota	$1,097 \text{ kg m}^{-3}$
teplota tání	$-80,8 \text{ }^\circ\text{C}$, trojný bod při 1,27 atm
teplota varu	$-84 \text{ }^\circ\text{C}$ (1 atm)

metodami, ale např. i metodami sol-gel. Schéma molekuly je na obrázku 4.7. a základní charakteristiku udává tabulka 4.2.

**Obrázek 4.7:** Titan Isopropoxid**Tabulka 4.2:** Základní charakteristika TTIP. Zdroj: [95]

chemický vzorec	$C_{12}H_{28}O_4Ti$
molární hmotnost	$284,215 \text{ g mol}^{-1}$
hustota	$0,96 \text{ g cm}^{-3}$
teplota tání	$17 \text{ }^\circ\text{C}$
teplota varu	$232 \text{ }^\circ\text{C}$

4.3 Použité substráty

Pro jednotlivé fáze výzkumu bylo použito více druhů substrátů. Charakteristiky jednotlivých substrátů jsou uvedeny v následujícím přehledu.

4.3.1 Polyethylenový granulát

Jako práškový substrát byl použit polyethylen CB 9155 o zrnitosti $250 \mu\text{m}$ od společnosti Borealis. Jedná se o PE se střední hustotou 930 kg/m^3 .

4.3.2 Plochý skleněný substrát

Jako základní plochý substrát bylo používáno mikroskopické podkladové sklíčko o rozměrech 26×76 mm a tloušťce 0,8 mm. Tento substrát byl zpravidla překryt krycím sklíčkem o rozměrech 18×18 mm a tloušťce 0,17 mm, aby bylo možné na vzniklém „schodu“ měřit tloušťku vytvořené vrstvy.

4.3.3 Bavlněná tkanina

Tkanina z bavlněných vláken, která byla použita v experimentech měla parametry uvedené v následující tabulce 4.3.

Tabulka 4.3: Parametry bavlněné tkaniny

bavlněná příze		bavlněná tkanina	
Jemnost příze	20 tex	Vazba tkaniny	Plátnová 1/1
Zákrutový koeficient	117	Tloušťka tkaniny	0,35 mm
Zaplnění	0,43	Plošná měrná hmotnost	$120 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
Průměr příze	0,18 mm	Dostava osnovy	250 nití / 100 mm
Pevnost příze	3,66 N	Dostava útku	260 nití / 100 mm
Tažnost příze	6,22 %	Setkání osnovy	9,50 %
		Setkání útku	7,00 %

4.3.4 Tkanina z čedičových vláken

Pro depozice za vysokých teplot byla použita tkanina z čedičových vláken BSL 200 od společnosti Basaltex (Masareel Group, Belgie). Její parametry udává tabulka 4.4.

Tabulka 4.4: Parametry tkaniny z čedičových vláken

multifil z čedičových vláken		čedičová tkanina	
Počet vláken	915	Vazba tkaniny	Plátnová 1/1
Délková hmotnost	330 tex	Tloušťka tkaniny	0,2 mm
Průměr vlákna	13 μm	Plošná měrná hmotnost	$200 \text{ g}\cdot\text{m}^{-2}$
Jemnost vlákna	0,36 tex	Pórovitost	63 %
Pevnost v tahu	1,8 GPa	Dostava osnovy	72 nití / 100 mm
Modul pružnosti	84 GPa	Dostava útku	72 nití / 100 mm
Tažnost	2 %	Setkání osnovy	1 %
Hustota	$2,7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Setkání útku	2 %

4.3.5 Tkanina ze skleněných vláken

Skleněná tkanina, použitá také pro depozice za vysokých teplot byla od společnosti F.A. Kumpers GmbH & Co. KG a její parametry jsou v tabulce 4.5.

Tabulka 4.5: Parametry tkaniny ze skleněných vláken

multifil ze skleněných vláken		skleněná tkanina	
Počet vláken	825	Vazba tkaniny	Plátňová 1/1
Délková hmotnost	280 tex	Tloušťka tkaniny	0,26 mm
Průměr vlákna	13 μm	Plošná měrná hmotnost	295 $\text{g}\cdot\text{m}^{-2}$
Jemnost vlákna	0,34 tex	Pórovitost	55 %
Pevnost v tahu	1,5 GPa	Dostava osnovy	43 nití / 100 mm
Modul pružnosti	73 GPa	Dostava útku	43 nití / 100 mm
Tažnost	2 %	Setkání osnovy	1 %
Hustota	2,54 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	Setkání útku	2 %

4.4 Použité metody vyhodnocování

Při vyhodnocování výsledků měření byly používány metody a měřicí přístroje popsané v následující kapitole. Většina měření probíhala na specializovaných pracovištích Technické univerzity v Liberci.

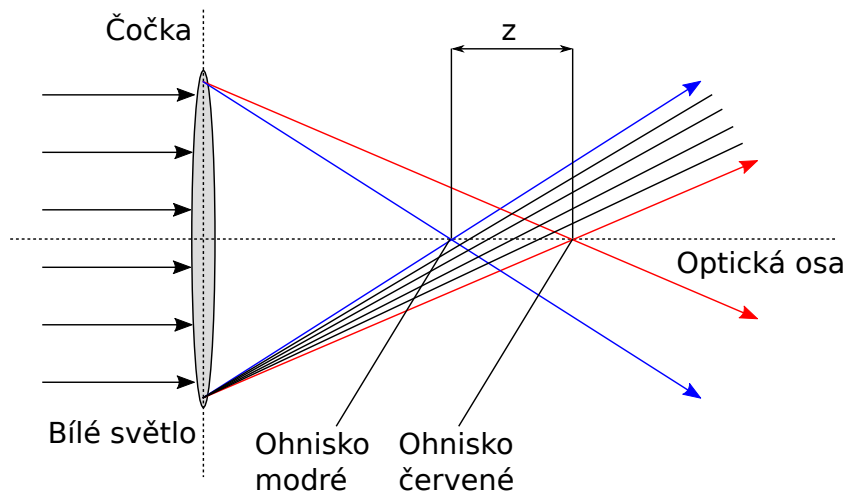
4.4.1 Měření tloušťky vrstev optickým profilometrem

Vyhodnocení a kvantifikace míry zabíhavosti vrstev do uzavřené štěrbině byla založena na měření tloušťky vrstvy v přesně definovaných místech modelového substrátu. Ta byla měřena na optickém profilometru v laboratořích povrchového inženýrství na Katedře materiálu Fakulty strojní. Tento přístroj pracuje pomocí optického CWL senzoru, který je integrován spolu s AFM v jednom přístroji od společnosti FRT GmbH.

Měření tloušťky vrstev probíhalo v místech přechodu vzniklého maskováním měřeného substrátu během depozice. Maskování substrátu bylo zajišťováno krycími sklíčky pro mikroskopii, jejichž tloušťka je pouhých 0,13–0,17 mm a je tedy minimalizován vliv stínění.

Využívaný optický senzor pracuje na principu optické aberace čočky a je schematicky znázorněn na obrázku 4.8. Díky chromatické vadě čočky dojde po průchodu „bílého“ světla k lomu paprsků s různými vlnovými délkami do různých ohniskových vzdáleností. Senzor vyhodnocuje profil vzorku v souřadnici na základě zjišťování vlnové délky zpětně odražených paprsků od povrchu vzorku.

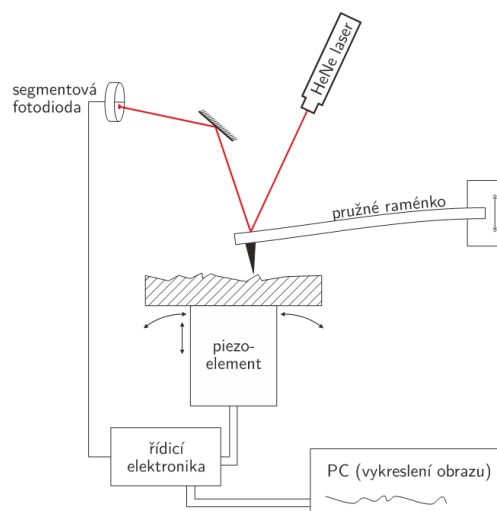
Přístroj pracuje v rozsahu osy z 0 až 300 μm s rozlišením 10 nm a v osách x, y v rozsahu až 100 \times 100 μm s rozlišením 1 μm [96].



Obrázek 4.8: Princip optického profilometru

4.4.2 Mikroskopie atomárních sil (AFM)

Mikroskopie atomárních sil (atomic force microscopy – AFM) je mikroskopická technika používaná k trojrozměrnému zobrazování povrchů. Obraz povrchu se sestavuje postupně a metoda dosahuje velmi vysokého rozlišení. Může zobrazovat i atomy. Techniku AFM lze použít také k tvorbě struktur či zpracování povrchů v nanometrové oblasti.



Obrázek 4.9: Schematické znázornění AFM. Zdroj: [97]

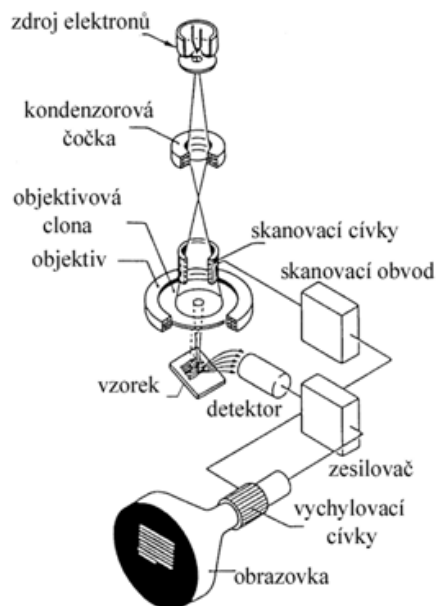
Principiálně slouží AFM k detekci vzájemná meziatomová přitažlivost. Detekuje se pohyb zkoumacího hrotu při průchodu nad vzorkem. Lze zobrazovat i nevodivé vzorky a není nutné je naprašovat vodivou vrstvou.

Zařízení, schematicky znázorněné na obrázku 4.9, skenuje povrch materiálu pomocí hrotu zavěšeného na pružném výkyvném raménku. Hrot je přitahován elek-

trostatickými a van der Waalsovými silami. Výkyvy raménka nad povrchem jsou detekovány z pravidla laserem [97].

4.4.3 Skenovací elektronová mikroskopie (SEM)

Pod vedením dr. Grabmüllerové byly na katedře Textilních materiálů, fakulty Textilní, Technické univerzity v Liberci, získány snímky povlakovaných tkanin skenovacím elektronovým mikroskopem.



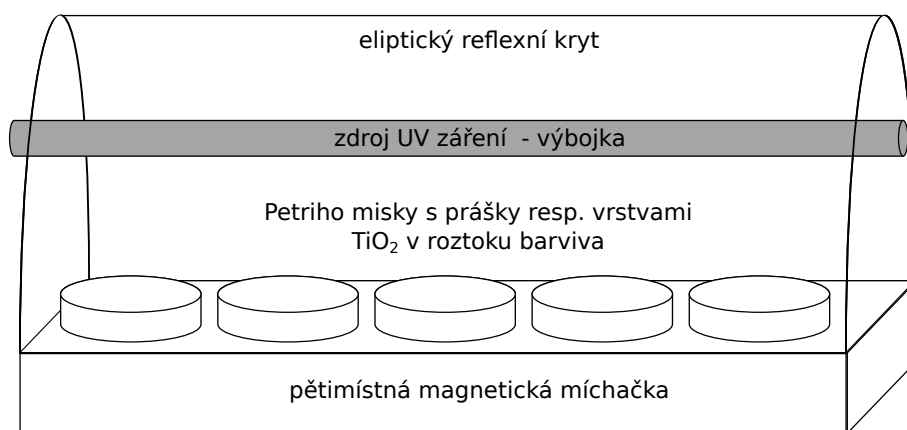
Obrázek 4.10: Schematické znázornění SEM. Zdroj: [98]

Skenovací (rastrovací) elektronový mikroskop patří k nejvšestrannějším přístrojům, které jsou používány na pozorování a analýzu mikrostruktury pevných látek. Pracuje na principu úzkého svazku elektronů emitovaných ze žhavené katody. Zdrojem elektronů je zpravidla žhavené wolframové vlákno. Urychlené elektrony prolétají soustavou elektromagnetických čoček a tento paprsek primárních elektronů je před dopadem na povrch vzorku rozpořbován vychylovacími cívkami tak, aby pokryl malou plošku řádky – rastruje. Interakcí elektronového svazku s povrchem vzorku vznikají sekundární elektrony. Vlastní obraz vzniká modulací výstupního signálu detektoru, který zpracovává zachycený signál ze sekundárních elektronů.

Hlavní výhodou SEM je vysoká rozlišovací schopnost až 0,5 nm, velká hloubka ostrosti a trojrozměrný vzhled získaných obrazů. Další předností je možnost zpracování dalších signálů, které jsou výsledkem interakce primárního svazku elektronů se vzorkem (Augerovy elektrony, odražené elektrony, RTG záření) a tím získání užitečných informací o materiálu. Limitujícím faktorem použití může být nutnost umístění vzorku ve vakuu. Dalším požadavkem je vodivost zkoumaného vzorku. Proto je nutné nevodivé vzorky před vložením do přístroje nejdříve pokovit naprašováním mědí, hliníkem, stříbrem nebo zlatem v případě největších zvětšení [99]. Pro zkoumané vzorky textilií bylo použito naprašování zlatem.

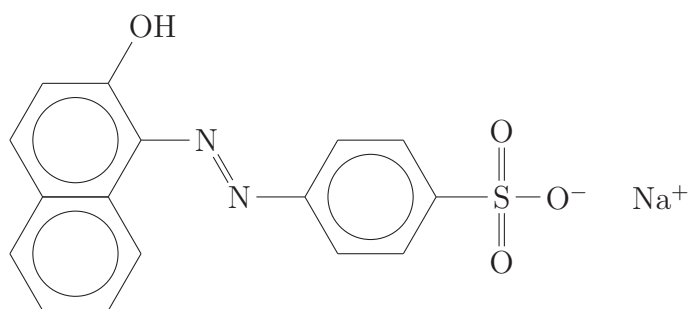
4.4.4 Metoda měření fotokatalytického rozkladu

Fotokatalytická aktivita vytvořených vrstev byla testována prostřednictvím rychlosti rozkladu modelového organického barviva. Substrát s testovanou vrstvou byl vložen do 25 ml modelové látky, umístěn na elektromagnetickou míchačku a ozářen UV-A zářivkou (Philips TLD 15W/05 s maximální intenzitou při 365 nm). Zdroj UV byl umístěn 100 mm nad vzorkem a pracovní teplota byla 32 °C. Doba ozáření byla standardně 5 hodin. Zařízení je znázorněno na obrázku 4.11.



Obrázek 4.11: Míchačka

Jako modelová látka pro fotokatalytický rozklad bylo používáno organické barvivo Acid orange 7 (AO7) $C_{16}H_{11}N_2NaO_4S$ (4-((2-hydroxy-1-naftyl)azo) benzensulfonatan sodný). AO7 nejvíce vyhovuje všem požadavkům pro testování fotokatalytických vlastností materiálu a je běžně používanou látkou pro použitý princip testování. Tyto požadavky jsou podrobně popsány např. v disertační práci Hájkové [96]. Strukturální vzorec AO7 je na obrázku 4.12. Absorpční maximum této látky je při 485 nm.



Obrázek 4.12: Acid orange

Kinetika fotokatalytického rozkladu byla hodnocena ze změny koncentrace AO7 jako funkce doby osvitů. Koncentrace AO7 byla měřena na spektrofotometru UV/VIS (916 GBC) při absorpční 485 nm na Katedře chemie FP TUL pod vedením Ing. Müllerové Ph.D. Tato koncentrace byla srovnána s původní koncentrací před ozářením. Z rozdílu koncentrací byl zjištěn rychlostní koeficient, který charakterizuje míru účinnosti fotokatalytické aktivity [96].

Pro výpočet platí tyto vztahy:

$$K_R = \ln\left(\frac{c_0}{c}\right) \cdot \frac{1}{t} \quad (4.1)$$

kde K_R je hledaný rychlostní součinitel reakce, c_0 [mol dm⁻³] je počáteční koncentrace, c [mol dm⁻³] je koncentrace látky po působení UV, a t [h] je doba ozáření UV. Výsledný rychlostní součinitel r [dm³ h⁻¹ W⁻¹] je normalizován na objem měřeného vodného roztoku Acid orange 7 V [dm³], geometrickou ozařovanou plochu vzorku S [m²] a intenzitu dopadajícího záření P [W m⁻²] a je vypočten dle rovnice

$$r = K_R \cdot \left(\frac{V}{S \cdot P}\right) \quad (4.2)$$

Tento normovaný rychlostní součinitel r vyjadřuje fotokatalytickou aktivitu TiO₂ vrstev [96].

5. Experiment – dosažené výsledky a diskuse

Hlavním cílem této disertační práce bylo určit možnosti rovnoměrné nanesení tenkých funkčních vrstev na textilní substrát. V následujících kapitolách jsou popsány postupy mapující dílčí cíle, jako jsou studium problematiky rovnoměrnosti nanesení vrstev na porézní substrát a studium možné fotokatalytické aktivity výsledných vrstev.

K očekávaným problémům v řešení patřila především penetrace aktivních částic do porézního substrátu. Vzhledem ke skutečnosti, že textilní materiály jsou považovány za silně porézní, byla v předběžných úvahách použita metodika Jodase, který se zabýval penetračními schopnostmi plazmových modifikací do práškového substrátu [100]. Tyto předběžné studie jsou také uvedeny v následujících kapitolách.

Pro studium procesu penetrace byl vytvořen modelový substrát a byly na něm provedeny níže popsané experimenty. Během nich byly měněny depoziční parametry a porovnávány vlivy na zabíhavost vrstvy.

Vzhledem zaměření této disertační práce na textilní substráty byly následně prováděny experimenty na třech vrstvách bavlněných tkanin a na nich sledována tvorba vrstvy.

Na našem pracovišti byly řešeny otázky fotokatalýzy, která se dá využít také při filtraci vzduchu či vody. Z tohoto pohledu jsou textilní materiály velmi vhodné jako filtrační medium. Následující experimenty se zaměřují právě na fotoaktivitu vrstev na textilních materiálech. Při těchto experimentech byly využity předchozí zkušenosti při depozicích fotokatalytických vrstev, kdy se ukázalo, že pro zvýšení fotokatalytické účinnosti je zapotřebí vyšších teplot pro vytvoření anatasu. Pro tyto experimenty byly použity substráty z technických tkanin vyrobené ze skleněných a čedičových vláken.

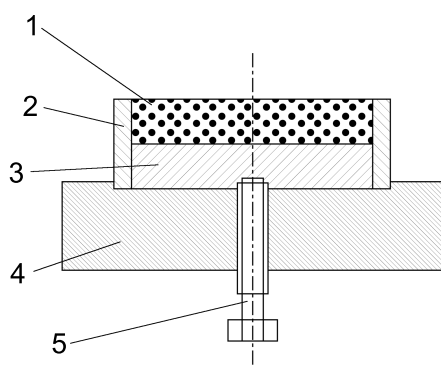
5.1 Předběžné úvahy

Při řešení autorka vycházela z několika předchozích studií probíhajících v laboratořích povrchového inženýrství na Katedře materiálu Fakulty strojní na Technické univerzitě v Liberci. Ty byly zaměřeny na penetrační účinky především plazmových modifikací. Jodas ve své diplomové práci [100] prokázal modifikaci polyethylenového

prášku až do hloubky 18 mm. Vatuňa popisuje modifikaci šesti vrstev PES tkaniny ve své disertační práci [101] a uvádí účinky modifikace ve všech vrstvách.

5.1.1 Předběžný experiment depozice vrstev na práškový substrát

V prvním kroku byla zkoumána možnost využití metody Jodase pro stanovení penetrace při depozici TiO_2 vrstvy na polyethylenový granulát. Ten byl do aparatury vložen ve speciálním držáku s pohyblivým dnem, který je schematicky znázorněn na obrázku 5.1 [100].



Obrázek 5.1: Měřící přípravek v řezu. 1 – polymer, 2 – válec, 3 – píst, 4 – deska, 5 – šroub

Pohyblivé dno je pomocí šroubu vysunováno nahoru a s ním i polyethylenový prášek. Na jednu otáčku šroubu se dno vysune o 1 mm. Vrstva prášku vysunutá nad okraj skleněného pístu se seřízne pomocí lopatky z pístu na základní desku a odtud může být odebrána pro vyhodnocení.

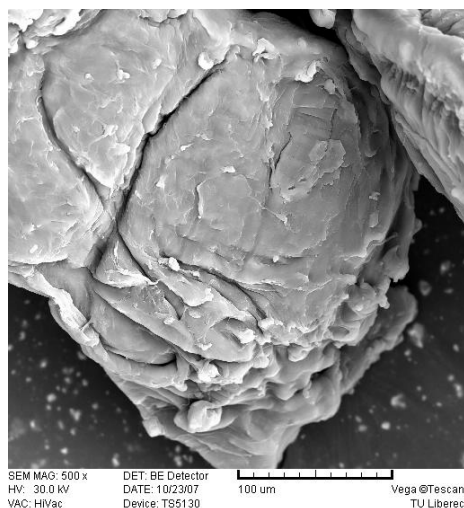
Díky tomuto držáku je možné odebírat jednotlivé vrstvy prášku v definované tloušťce a pozorovat změnu povrchových vlastností prášku v jednotlivých vrstvách v závislosti na vzdálenosti vrstev od povrchu a tím sledovat hloubku penetrace aktivních částic do prášku. Tato metodika byla převzata z diplomové práce Jodase [100].

V tabulce 5.1 jsou uvedeny depoziční parametry procesu nanášení vrstev.

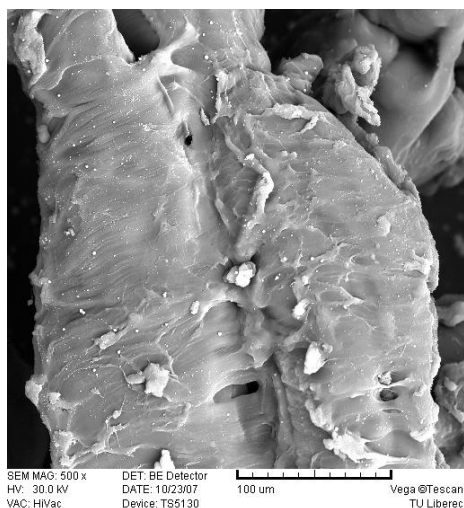
Tabulka 5.1: Depoziční parametry na práškový substrát

Prekurzor	TTIP
Průtok pracovního plynu O_2	20 sccm
Tlak	10 Pa
Výkon	200 W
Doba expozice	120 min

Po vyjmutí držáku z aparatury byly postupně odebrány tři vrstvy prášku. Každá vrstva měla hloubku 1 mm. Tyto jednotlivé vrstvy byly analyzovány pomocí SEM. Snímky granulí z jednotlivých vrstev ukazují následující obrázky.

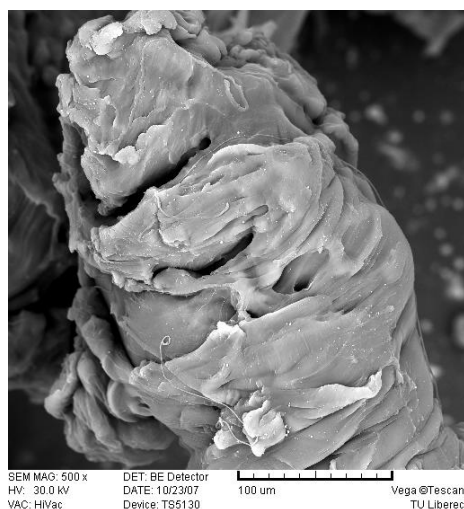


Obrázek 5.2: Granule polyethylenového prášku bez povrchové úpravy

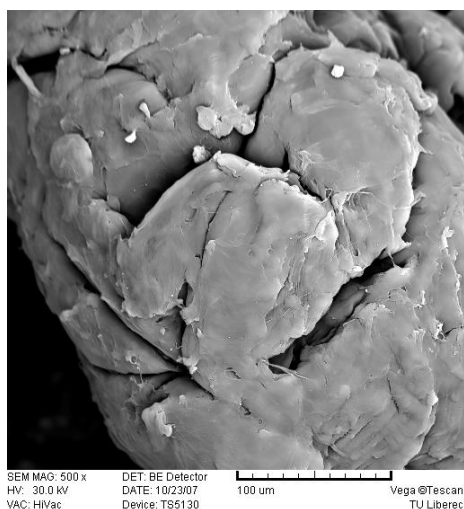


Obrázek 5.3: Granule polyethylenového prášku – upravená, v první vrstvě

Obrázek 5.2 zobrazuje neupravenou granuli prášku, používaného jako substrát pro depozici vrstev oxidu titaničitého. Na obrázku 5.3 je částice polyethylenového prášku v první vrstvě. Porovnáním těchto dvou snímků není možné jednoznačně dokázat, že na granuli je nanášena vrstva. Po bližším zkoumání jsou na povrchu patrné drobné částičky nečistot, ale nelze s jistotou tvrdit, že jsou důsledkem depozičního procesu.



Obrázek 5.4: Granule polyethylenového prášku – upravená, v druhé vrstvě



Obrázek 5.5: Granule polyethylenového prášku – upravená, v třetí vrstvě

Na obrázcích 5.4 a 5.5 pak vidíme granule prášku ve druhé a třetí vrstvě. Povrch těchto granulí je již bez jakýchkoliv známek úpravy i výše zmíněných nečistot, povrch je stejný jako u neupravené granule.

Nanášení vrstev na prášky se ukázalo být neperspektivním a to především kvůli složité a nejednoznačné kvalitaci výsledků. Ze snímků pořízených na SEM nebylo možné s jistotou prokázat přítomnost vrstvy. K vyhodnocování výsledků se nabízela

možnost využít změny povrchových vlastností, jako je změna smáčivosti, kterou lze velmi dobře stanovit např. Washburnovou metodou. Ta byla použita již v Jodasově práci k hodnocení změny smáčivosti při modifikaci prášků v jednotlivých vrstvách substrátu [100, 102]. Ale i při depozičním procesu dochází k jisté míře modifikace samotného povrchu PE částic vlivem plazmatu ještě před vytvořením vrstvy a tedy je jisté, že na zjištěnou změnu smáčivosti má vliv i ta. Je prakticky nemožné tento vliv eliminovat a určit s jistotou, jak adhezi ovlivňuje právě případně nanosená vrstva nebo určitá modifikace při procesu.

5.1.2 Závěr předběžných úvah

Vzhledem ke zmíněným problémům s vyhodnocením výsledků bylo od dalších pokusů na práškovém substrátu ustoupeno. Problém penetrace aktivních částic během depozičního procesu se ukázal vyzkoušenou metodou velmi špatně vyhodnotitelný. Provedené depozice však ukázaly nový směr, kterým byla další práce vedena.

Pozornost byla zaměřena na difuzitu aktivních částic během depozičního procesu a vliv velikosti molekul použitých pracovních plynů.

5.2 Studium penetrace

Stále otevřená otázka penetrace, kterou použitá metoda neumožňovala dostatečně vyhodnotit, vybízela k podrobnějšímu studiu a nalezení jednoduchého způsobu měření. Byla navržena metodika měření penetrace při depozičním procesu na modelovém substrátu.

Díky tomuto zjednodušenému modelu porézního substrátu bylo možné jednoznačně změřit tloušťku vytvořené vrstvy. V následujících testech byl zkoumán i zmíněný vliv velikosti molekul prekurzoru a kromě vrstev TiO_2 byla pozornost zaměřena také na tvorbu polymerních vrstev pomocí C_2H_2 . Acetylen je snadno dostupný plyn s jednoduchou molekulou, který poměrně snadno polymeruje a neklade velké nároky na laboratorní zařízení a uspořádání. Proto první pokusy na modelovém substrátu probíhaly právě s využitím acetylenu jako prekurzoru. Po úpravě substrátu do finální podoby byly vrstvy vytvářeny za pomoci TTIP. Oba prekurzory jsou podrobněji popsány v kapitole 4.2.

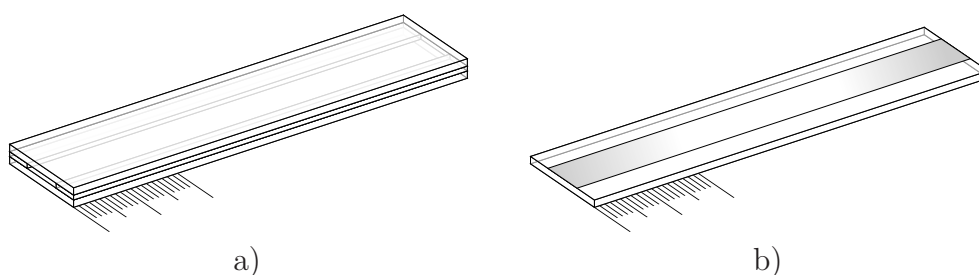
Na základě získaných výstupů bylo možné vytvořit matematický model, který dokáže do určité míry predikovat chování aktivních částic během depozice vrstev a vytváření vrstev v uzavřeném a stíněném prostoru.

Studium hloubky penetrace aktivních částic do definované štěrbině substrátu probíhalo v rámci projektů GAČR 202/05/2242 a Centrum Nanopin 1M0577.

5.2.1 První pokusy na modelovém substrátu

Pro studium penetrace radikálů během depozičních procesů je klíčový modelový substrát, který definovaným způsobem simuluje podmínky stíněného neboli částečně uzavřeného prostoru. Hloubku penetrace radikálů na modelovém substrátu je možno vyhodnocovat ze změny tloušťky nanesené vrstvy.

Modelový substrát byl navržen tak, aby jej bylo možné poměrně jednoduchým způsobem sestavit a po depozici rozebrat a změřit tloušťku vzniklé vrstvy. Každý jednotlivý substrát byl složen ze dvou podložních sklíček a dvou diferenčních proužků definované tloušťky. Tloušťka diferenčních proužků byla 0,8; 1,6; 6 a 10 mm. Délka štěrbin byla 80 mm a šířka 7 mm. Takto složený substrát umožňoval měření tloušťky vrstvy vytvořené ve štěrbině, která byla uzavřena ze směru přímého působení plazmatu a vrstva se v ní mohla tvořit pouze díky aktivním částicím, které do štěrbin pronikaly otvorem z boku substrátu. Obrázek 5.6 znázorňuje prvotní verzi tohoto substrátu.



Obrázek 5.6: Modelový substrát s definovanou štěrbinou
a) složený substrát se štěrbinou, b) rozebraný substrát připravený pro měření

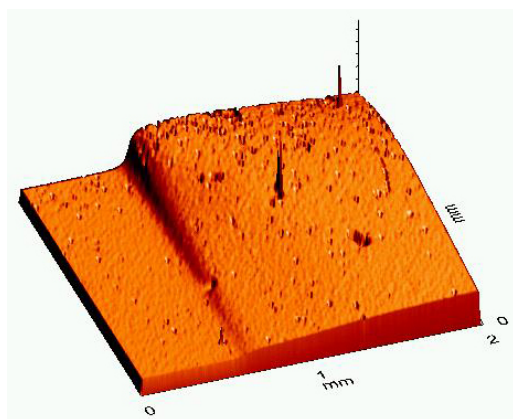
Hloubka penetrace byla měřena v závislosti na depozičních podmínkách a geometrii substrátu. Tenká vrstva byla pozorována v místě štěrbin po celé délce substrátu. U krajů štěrbin byla tloušťka vrstvy řádově v desetinách mikrometrů a ke středu štěrbin se zmenšovala. Tloušťka vrstvy byla měřena v milimetrových vzdálenostech od okraje štěrbin pomocí optického profilometru.

Ukázka profilu vybrané vrstvy ve štěrbině získaného přístrojem AFM je prezentována na obrázku 5.7. Pro názornost byla vybrána oblast ohraničená začátkem štěrbin a hranou diferenčního proužku.

Tabulka 5.2: Depoziční parametry

Plyn	C_2H_2
Průtok pracovního plynu C_2H_2	10 sccm
Tlak	2,5; 5; 10 Pa
Výkon	15 W
Doba depozice	60 min

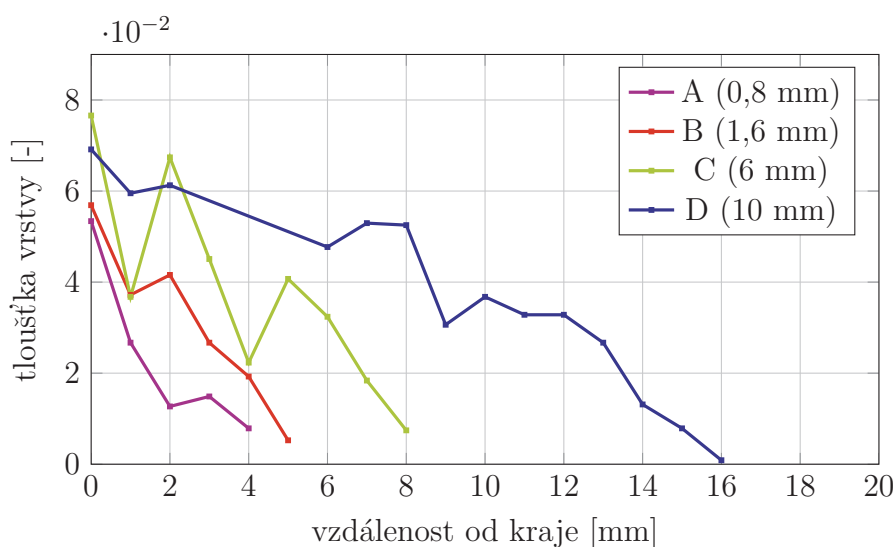
Vrstvy na modelovém substrátu byly nanášeny pro všechny uvedené výšky štěrbin společně. Byly tak zajištěny stejné depoziční podmínky pro porovnávání vrstvy. Použité depoziční parametry udává tabulka 5.2. Depozice byly vytvářeny pro různé tlaky, aby byl vyhodnocen jeho vliv na zabíhání vrstev do štěrbin.



Obrázek 5.7: Ukázka typického profilu vybrané vrstvy ve štěrbině o výšce 10 mm na snímcích z AFM

Pro lepší přehlednost a porovnatelnost výsledků je v grafech uváděna „poměrná tloušťka“. Ta je určena poměrem mezi tloušťkou vrstvy naměřené ve štěrbině a vrstvy na plochem vzorku bez štěrbině. Zaznamenaná průměrná hodnota tloušťky vrstvy vytvořené na plochem vzorku byla $2,28 \mu\text{m}$.

Nejdříve byla hodnocena závislost poměrné tloušťky vrstev na vzdálenosti od vstupu do štěrbině. Tedy zaznamenanán vliv geometrie substrátu na tloušťku vrstvy. Naměřené hodnoty, prezentované v grafu 5.8, platí pro depoziční tlak 10 Pa a jsou udávány pro jednotlivé výšky štěrbin [103].

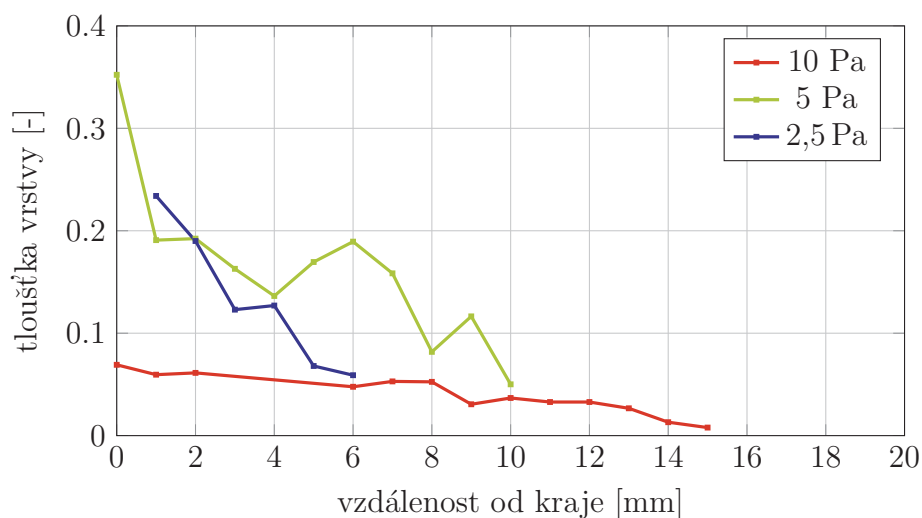


Obrázek 5.8: Charakter závislosti tloušťky vrstev na vzdálenosti od vstupu do štěrbině pro různé výšky štěrbin. Depoziční tlak byl 10 Pa

Jak je z uvedeného grafu patrné, vrstva ve štěrbině 10 mm byla měřitelná až v hloubce 15 mm od začátku štěrbině, zatímco u štěrbině 0,8 mm byla tloušťka měřitelná pouze v hloubce 4 mm.

V následujících experimentech byl měněn depoziční tlak a zaznamenáván vliv na zabíhavost vrstvy do modelované štěrbině. Zabíhavostí je v této disertační práci označován jev, jak daleko od ústí štěrbině se vytvoří vrstva, tedy kam až se dosta-

nou částice aktivované plazmatem. Závislost tloušťky vrstvy na tlaku je uvedena v grafu na obrázku 5.9. Hodnoty poměrné tloušťky jsou udávány pro štěrbinu vysokou 10 mm.



Obrázek 5.9: Závislost relativní tloušťky vrstev na vzdálenosti od vstupu do štěrbinu pro různé depoziční tlaky. Výška štěrbinu byla 10 mm

Z uvedených výsledků lze říci, že při nízkém tlaku nedochází k příliš velké penetraci a vrstva je měřitelná pouze několik milimetrů od okraje štěrbinu. Naopak u vyšších tlaků dochází ke tvoření vrstvy i hlouběji ve štěrbině [103]. V uvedeném případě byla tloušťka vrstvy měřitelná do hloubky až 15 mm.

Z uvedených grafů je potvrzen určitý charakter křivky, vyjadřující tloušťku vrstvy v částečně uzavřené štěrbině. Ale variabilnost výsledků je velká. Některé naměřené tloušťky vrstev jsou vzdálené předpokládaným hodnotám. Navíc počáteční tloušťky na začátku štěrbinu by měly být alespoň rámcově podobné, ale v obou prezentovaných grafech se výrazně liší. Vzhledem k těmto skutečnostem bylo provedeno měření směrodatné odchylky u získaných hodnot tloušťky. Níže jsou také popsány další problémy, které doprovázely uvedené měření a postupy, jak byly vyřešeny.

5.2.2 Problémy u prvního modelového substrátu

Během měření výše popsaným způsobem se ukázala poměrně velká nerovnoměrnost naměřených dat. Prezentované grafické znázornění vykazuje značné výkyvy v naměřených hodnotách. Sice byla prokázána tvorba vrstvy v prostoru, který není přímo ovlivněn plazmovým působením. A potvrzena souvislost depozičních podmínek na hloubku penetrace aktivních částic a tedy na zabíhavost vrstvy. Je však nutné poukázat na některé problémy, které provázely provedené depozice a měření tloušťky vrstev. Aby byly výsledky měření směrodatné a navzájem porovnatelné, musely být tyto problémy vyřešeny a odstraněny chyby, které jimi byly do prezentovaných výsledků zaneseny.

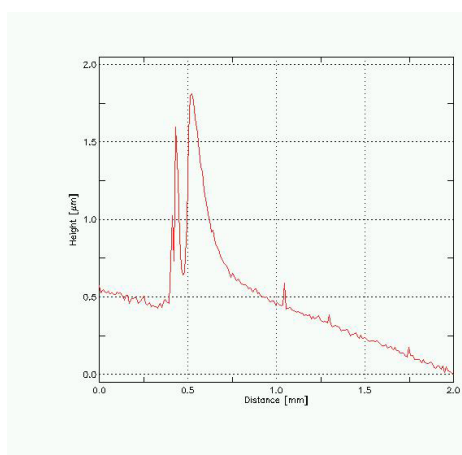
Tyto problémy a jejich řešení jsou zmíněny v následující kapitole a přímo navazovaly na poznatky, které byly získány při vyhodnocení vzorků popsanych výše.

Problém adheze vrstev k substrátu

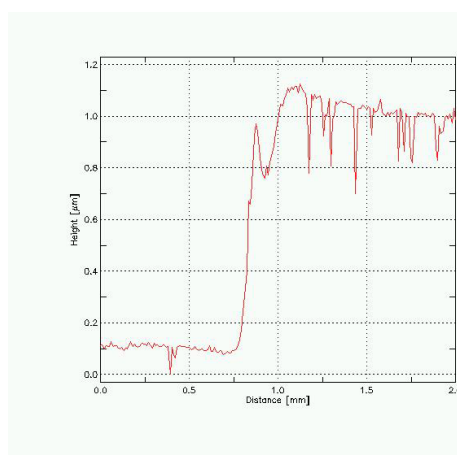
Zásadním problémem, který ovlivňoval měření na předchozích vzorcích, byla adheze vrstev na měřeném substrátu. Ta byla při prvotních depozicích velmi špatná. Vrstvy se lámaly a odlupovaly. Proto bylo provedeno před vlastní depozicí čištění substrátu v kyslíkovém výboji (5 min, 25 sccm, 100 W, 5 Pa). Adheze byla však lepší pouze v případě kratších depozičních časů, když doba depozice byla z původních 60 min zkrácena na 15 min. Zkrácení času depozice však umožnilo vytvoření pouze velmi tenkých vrstev, jejichž tloušťka v místě štěrbin byla již za hranicí měřitelnosti.

Na základě těchto pokusů byl místo kyslíkového výboje použit k čištění vzorků výboj argonový. Navíc bylo před vložením substrátů do aparatury prováděno jejich čištění párami izopropylalkoholu. Adheze vrstev byla po té velmi dobrá i při použití delších depozičních časů. Díky tomu byla získána vrstva o tloušťce až 1000 nm.

Problém variability naměřené tloušťky



Obrázek 5.10: Profil z měření optickým profilometrem bez naprášení zlatem

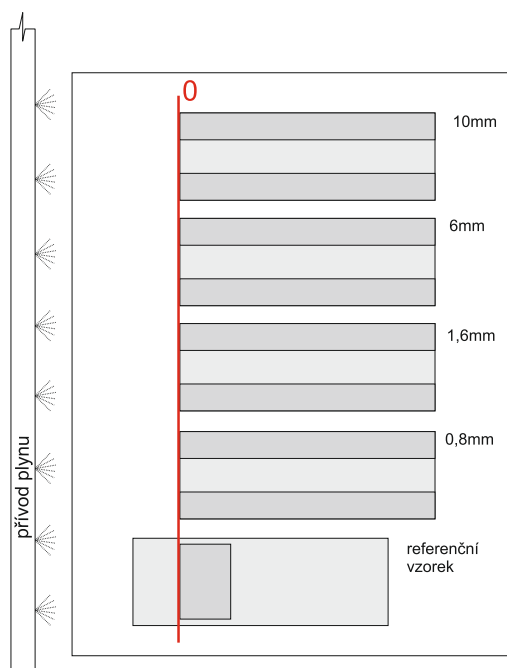


Obrázek 5.11: Profil z měření optickým profilometrem s naprášenou vrstvou zlata

Při měření tloušťky byly získány velice rozdílné výsledky, u některých vzorků se tloušťka vůbec nedala změřit. Problematický profil z optického profilometru znázorňuje obrázek 5.10. Aby nedocházelo k nežádoucím interferencím, byly před měřením vzorky naprášeny zlatem. Stejný vzorek po naprášení je uveden na obrázku 5.11.

Problém stínění

Na obrázku 5.12 je znázorněno rozmístění jednotlivých substrátů na stolku pod elektrodou. Vzorky jsou seřazeny podle velikosti štěrbin. Vzorek označený „0“ je plochý substrát s krycím sklíčkem, který byl vkládán jako referenční pro určení tloušťky.

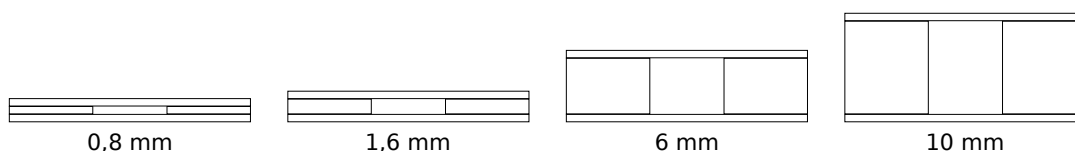


Obrázek 5.12: Uspořádání vzorků v aparatuře

Při sestavování aparatury bylo vnitřní uspořádání tak, aby docházelo k tvorbě homogenní vrstvy po celé ploše stolku. Byl tedy předpoklad, že tloušťka měřená v místě (0) bude srovnatelná pro všechny substráty. Pozice (0) je začátek štěrbin na jednotlivých substrátech a také místo uložení krycího sklíčka na referenčním vzorku. Na všechny tyto substráty probíhala depozice zároveň.

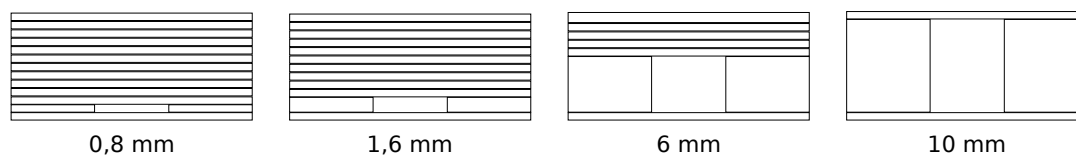
Počáteční tloušťka na začátku štěrbin byla však výrazně rozdílná na všech substrátech. Průměrná hodnota tloušťky vzorku se štěrbinou 0,8mm byla 280 nm (nejdále od přívodu plynu) u vzorku se štěrbinou 10 mm byla 97 nm (nejblíže k přívodu plynu). Dalo by se předpokládat, že silnější vrstva se bude tvořit ve štěrbině větší anebo v té blíže k přívodu plynu. Uvedené hodnoty však dokazují naprostý opak.

Ukázalo se, že problém je důsledkem stínění v blízkosti diferenčních sklíček. U vzorku s menší počáteční tloušťkou vrstvy je výška štěrbin a krycího sklíčka cca 11 mm, zatímco u vzorku s tloušťkou vrstvy 280 nm je tato stínící výška substrátu pouze 2 mm viz obrázek 5.13 a 5.14. Řešením bylo vyrovnání těchto výškových rozdílů, aby všechny štěrbin a krycí sklíčka na nich tvořily stejně vysokou bariéru.



Obrázek 5.13: Původní profily jednotlivé substráty se štěrbinou

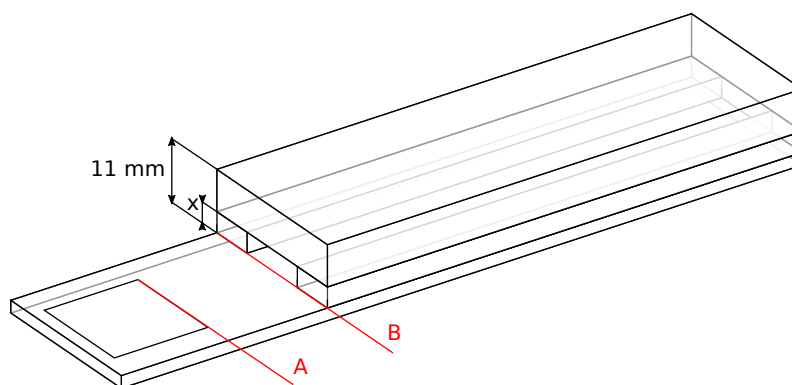
Na základě výše uvedených poznatků bylo nutné provést změny jak při de-
pozičních procesech, tak i na samotném substrátu. Pro další měření byl používán upravený modelový substrát, který umožnil lépe monitorovat depoziční proces.



Obrázek 5.14: Profil upravených substrátů — výška byla dorovnána

5.2.3 Modelový substrát – upravený

Poměrně drobná úprava v sestavení modelového substrátu umožnila komplexnější měření tloušťky vrstvy. Profil vrstvy v uzavřené štěrbině, kde vzniká vrstva deponovaná díky aktivním částicím penetrujícím do této štěrbině, byl měřen na stejném principu jako u předchozího modelu. Navíc bylo možné jednoduchým způsobem měřit také profil vrstvy deponované přímým působením plazmatu a ovlivnění tloušťky vrstvy stíněním kvůli přítomné bariéře, kterou definuje výška štěrbině.



Obrázek 5.15: Schéma principu složení použitého substrátu s vyznačenými místy A a B

Substrát byl tedy opět složen z mikroskopovacích sklíček a diferenčních proužků o různých tloušťkách ($x = 0,8; 1,6; 6; 10$ mm), které určovaly velikost prostoru volného pro penetraci aktivních částic. Změna byla ve výšce celého substrátu, která byla dorovnána pro všechny výšky štěrbině. Tedy výška celého substrátu byla 11 mm. Krycí část se štěrbinou byla posunuta do poloviny základního sklíčka. V nezakryté části byl prostor na měření tloušťky v různých situacích.

Sestavení upraveného substrátu je znázorněno na obrázku 5.15, kde jsou také zakreslena místa A a B. Tato místa na substrátu jsou důležitá pro následné měření tloušťky, vyhodnocování a srovnávání výsledků. Místo A představuje oblast pro měření tloušťky, která nebyla nijak ovlivněna stíněním. Místo B označuje začátek štěrbině. Tedy místo, kde je volný prostor již ovlivněn jednostranným stíněním od výšky bariéry a zároveň místo, které je v druhém směru celkově stíněno uzavřenou štěrbinou.

Tloušťka vrstev byla měřena pomocí optického profilometru. Měření tloušťky probíhalo na „schodu“ vzniklém mezi částí podložního skla zakrytou distančními proužky a jeho nezakrytou částí. Nejprve byla měřena tloušťka v bodě A, kde nebyl významný stínící vliv zvýšené části substrátu, kterou lze tak považovat za nestíněnou tloušťku deponované vrstvy. Dále byla měřena tloušťka v oblasti mezi místy A a B. Ta byla vystavena přímému působení plazmatu, ale také ovlivněna stíněním stěnou

z diferenčních proužků a krycího skla, které tvoří štěrbinu. Nejsledovanější pak byla část od místa B, která byla zakryta štěrbinou.

5.2.4 Depozice polymerních vrstev na modelový substrát

Na skleněný modelový substrát, který byl popsán v kapitole 5.2.3., byly vytvořeny polymerní vrstvy metodou PECVD. Jako prekurzor byl použit acetylen.

Nejprve byly vzorky čištěny v parách izopropylalkoholu a následně vystaveny působení argonového výboje po dobu 30 minut za podmínek uvedených v tabulce 5.3.

Tabulka 5.3: Parametry argonového výboje

Plyn	Ar ₂
Průtok pracovního plynu Ar ₂	10 sccm
Tlak	5 Pa
Výkon	100 W
Doba čistího procesu	30 min

Následně byla na substrátu vytvořena polymerní vrstva za podmínek uvedených v tabulce 5.4 s použitím acetylenu jako prekurzoru.

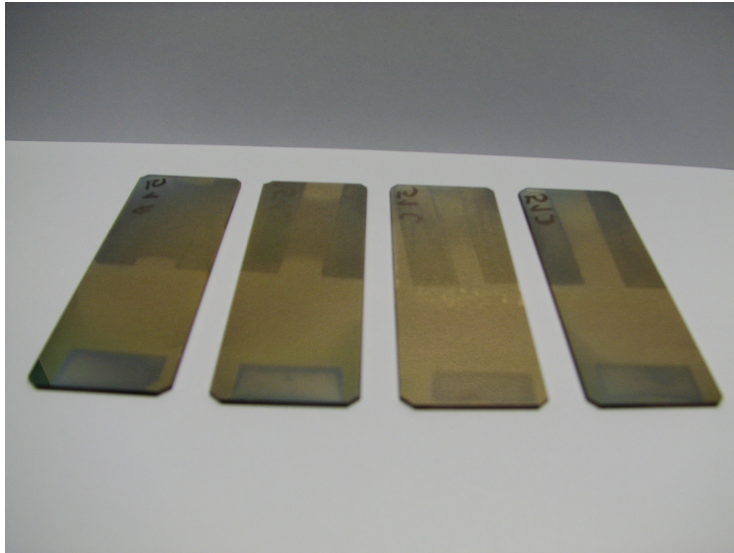
Tabulka 5.4: Depoziční parametry depozičního procesu s acetylenem

Plyn	C ₂ H ₂
Průtok pracovního plynu C ₂ H ₂	10 sccm
Tlak	2,5; 10; 20 Pa
Výkon	15 W
Doba depozice	60 min

Výsledky tloušťky polymerních vrstev v závislosti na velikosti štěrbin

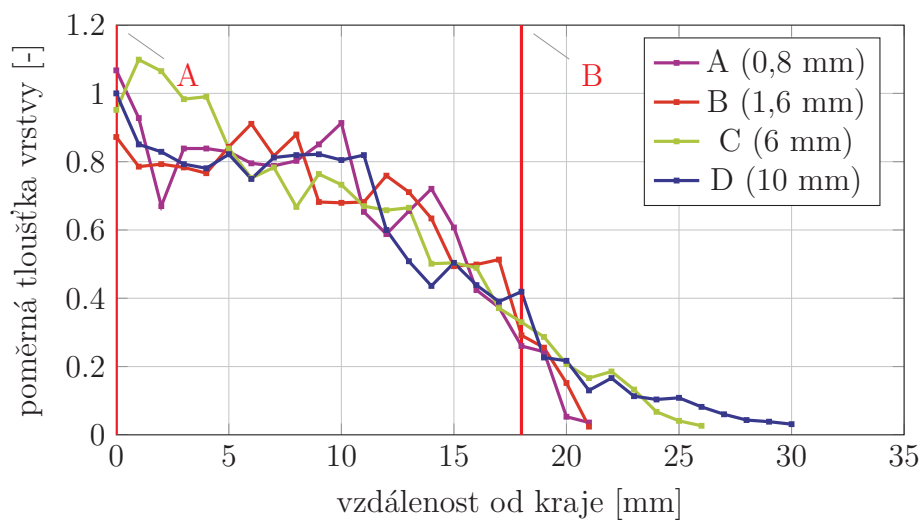
Na obrázku 5.16 je vidět jak vypadalo podložní sklíčko po rozebrání substrátu, připravené pro měření. Aby nedocházelo k nežádoucímu nabíjení substrátu během měření, byl povrch naprášen tenkou vrstvou zlata.

Profily vrstev na substrátu, vytvořených při všech použitých velikostech štěrbin za tlaku 20 Pa, jsou znázorněny na obrázku 5.17. Na části substrátu, která byla přímo vystavena plazmovému působení, je tloušťka vrstvy srovnatelná u všech vzorků. V oblasti mezi body A a B je pozorován výrazný pokles tloušťky a to cca 7 mm od bodu B. Tento jev je vysvětlen odstíněním určité části aktivních částic, které dopadají na povrch substrátu během depozice. Stínění způsobuje bariéra z diferenčních a krycích sklíček simulujících částečně uzavřenou štěrbinu. Tato bariéra byla zachována pro všechny velikosti štěrbin stejná a to 11 mm. Od bodu B je patrná



Obrázek 5.16: Ukázka podložního sklíčka modelového substrátu s deponovanou vrstvou po rozebrání. Jednotlivá sklíčka jsou pro štěrbinu o výšce 0,8; 2; 6; 10 mm

výrazná závislost tloušťky vrstvy na velikosti štěrbinu. Zatímco je pro štěrbinu vysokou 0,8 mm tloušťka měřitelná pouze 3 mm od kraje štěrbinu, pro štěrbinu o výšce 10 mm je to do vzdálenosti téměř 10 mm. Body A a B na všech grafech korespondují s body A a B vyznačenými na schématu substrátu, který byl představen na obrázku 5.15. Hodnoty naměřené tloušťky byly vztaženy k tloušťce vrstvy na hodnotu tloušťky v bodě A, která nebyla ovlivněna stíněním.

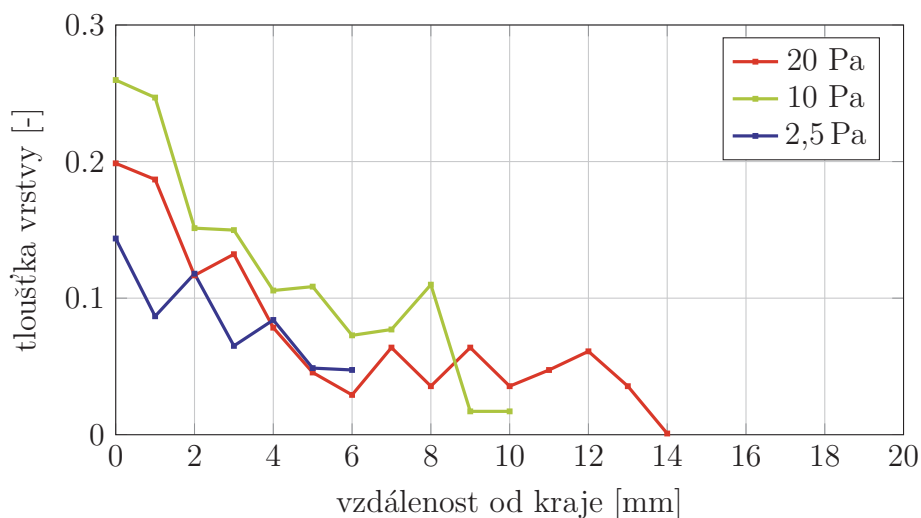


Obrázek 5.17: Profily vrstev pro jednotlivé výšky štěrbinu. Vrstvy nanášené při tlaku 20 Pa. Prekurzor acetylen.

Výsledky vlivu tlaku na penetraci aktivních částic do stíněného prostoru

Během dalších měření byla pozornost zaměřena již na vliv konkrétních depozičních podmínek na míru penetrace aktivních částic do stíněného prostoru štěrbinu.

Především byl měřen vliv tlaku. Výsledky tohoto měření jsou uvedeny na obrázku 5.18.



Obrázek 5.18: Závislost tloušťky na vzdálenosti od kraje štěrbinu při různých tlacích. Pro štěrbinu o výšce 10 mm.

Na základě měření bylo zjištěno, že pro menší štěrbinu je tloušťka vrstev v závislosti na tlaku již na hranici měřitelnosti. Uvedené závislosti tlaku jsou tedy uvedeny pouze pro štěrbinu 10 mm vysokou. Závislost ukazuje, jak penetraci aktivních částic ovlivňuje tlak pracovního plynu v reaktoru během depozice. Vyšší tlak má za následek kratší střední volnou dráhu a tedy více srážek aktivních částic. Tím dochází ke zvýšení difuzní schopnosti a k lepší penetraci aktivních částic i do uzavřeného prostoru.

5.2.5 Depozice vrstev TiO₂ na modelový substrát

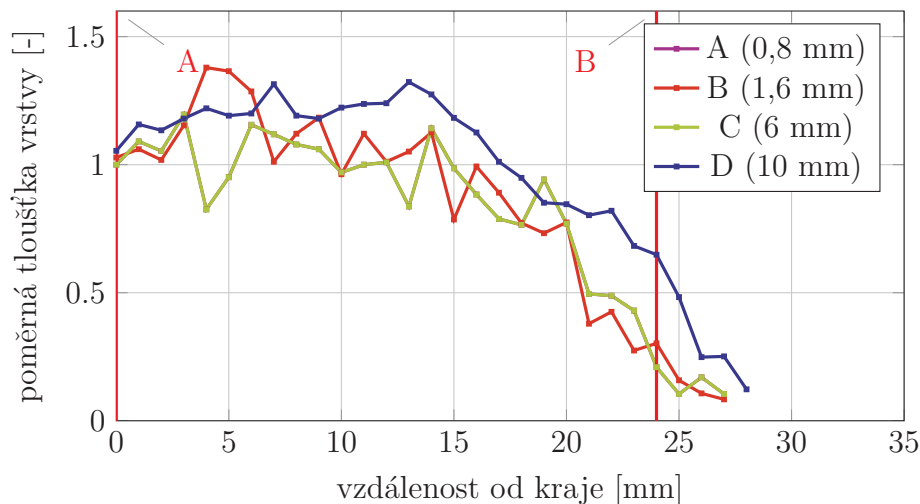
Na stejném modelovém substrátu byly vytvářeny vrstvy TiO₂ s použitím TTIP jako prekurzoru.

Oproti předchozímu uspořádání bylo navíc přidáno připojení výparníku z prekurzorem a vyhřívání vedení z prekurzoru do komory. Důležitá změna byla i v umístění přívodu prekurzoru v aparatuře tak, aby byla zajištěna co nejvyšší možná homogenita vrstev. Stejně jako u polymerních vrstev byly substráty nejdříve čištěny v argonovém výboji, viz tabulku 5.3 a depoziční parametry jsou v tabulce 5.5.

Tabulka 5.5: Depoziční parametry vrstev TiO₂ na modelový substrát

Prekurzor	TTIP
Průtok pracovního plynu O ₂	20 sccm
Tlak	20 Pa
Výkon	200 W
Doba depozice	120 min

Stejně jako na vrstvách připravených z acetylenu byla i na těchto vrstvách měřena penetrace aktivních částic na stejném modelovém substrátu. Byla měřena tloušťka vrstvy v závislosti na vzdálenosti od kraje substrátu a získaný profil vrstvy byl zanesen do grafu na obrázku 5.19. Profil vrstvy má také podobný charakter, jako profil získaný měřením tloušťky vrstev polymerních vrstev (obr. 5.17), přestože se jedná o vrstvy z různých prekurzorů.



Obrázek 5.19: Profily vrstev pro jednotlivé výšky štěrbin. Vrstvy nanášené při tlaku 20 Pa. Prekurzor titan izopropoxid

Stejně jako u měření vzorků s polymerní vrstvou byl i na těchto vrstvách pozorován vliv stínění a tedy pokles hodnoty tloušťky v oblasti místa B. Oproti acetylenu není pozorována prakticky žádná měřitelná vrstva pod krycím sklíčkem modelového substrátu. Za účelem vysvětlení tohoto jevu byly uskutečněny odhady přenosu energie – viz následující kapitola a následně provedeny modelové výpočty

5.2.6 Zabíhavost a střední volná dráha

Hloubka vniku vrstvy do uzavřeného prostoru souvisí se vzájemným poměrem střední volné dráhy radikálů a výškou štěrbin. Střední volná dráha λ je střední vzdálenost, kterou molekula urazí mezi dvěma srážkami.

V případě, když je střední volná dráha částic v plazmatu větší, než charakteristický rozměr otvoru, je zabíhavost vrstvy dána pouze geometrickou drahou „přímé viditelnosti“. Když je střední volná dráha kratší, než charakteristické rozměry, „vmáčkne se“ dovnitř.



Obrázek 5.20: velikost střední volné dráhy ve srovnání s výškou štěrbin

V prvním zjednodušeném přiblížení lze uvažovat, že průměr všech molekul je stejný.

Vztah pro střední volnou dráhu má tvar

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 \frac{N}{V}} [\text{m}] \quad (5.1)$$

kdy d [m] je průměr molekuly a N/V je hustota molekul [104].

Hustotu molekul N/V lze stanovit ze stavové rovnice ideálního plynu kde

$$V = \frac{n \cdot R \cdot T}{p} \quad (5.2)$$

Číselnou hustotu molekul určíme pomocí Avogadrovy konstanty jako

$$\frac{N}{V} = \frac{n \cdot N_A}{V} \quad (5.3)$$

Dosazením do původního vzorce tedy získáme vztah pro střední volnou dráhu

$$\lambda = \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A p} \quad (5.4)$$

Pro acetylen se udává průměr molekuly $2,4 \text{ \AA}$ ($0,24 \text{ nm}$) [105]. Při tlaku 20 Pa je tedy možno střední volnou dráhu pro acetylen vypočítat dosazením do vzorce:

$$\begin{aligned} \lambda &= \frac{RT}{\sqrt{2}\pi d^2 N_A p} \\ &= \frac{1 \cdot (8,31 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})(300 \text{ K})}{\sqrt{2}\pi (2,4 \times 10^{-10} \text{ m})(6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1})20 \text{ Pa}} \\ &= 8,09 \times 10^{-4} \text{ m} \end{aligned} \quad (5.5)$$

V dostupných tabulkách pro střední volné dráhy plynů můžeme najít hodnoty pro nejběžnější plyny. Např. na stránkách společnosti Pfeifer vacuum [106] jsou uvedeny hodnoty pro λp , které jsou v tabulce 5.6.

Při daném tlaku se hodnota λp příliš neliší, což je dáno tím, že se příliš neliší ani poloměry jejich molekul.

Teorie srážek

Zatímco acetylen je lehká molekula s molární hmotností $26,04 \text{ g mol}^{-1}$ TTIP je molekula oproti němu velmi těžká, s molekulovou hmotností $284,22 \text{ g mol}^{-1}$. Při rozpadu molekul acetyleny vznikají radikály přibližně stejných hmotností, a tudíž se při srážce předá velká část hybnosti. Při rozbití TTIP vznikají těžké molekuly tvořeny atomy Ti a pak řada menších včetně nosného plynu O_2 . Tedy malá přenosová energie lehké molekuly na těžkou a tudíž je celý difúzní proces dán pouze přítomnými

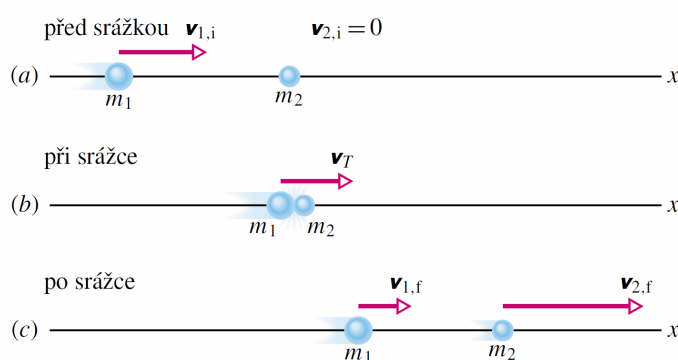
Tabulka 5.6: Hodnoty λp pro vybrané plyny při teplotě 0 °C

Plyn	Chemický vzorec	λp [mPa]
Dusík	N ₂	$5,9 \times 10^{-3}$
Kyslík	O ₂	$6,5 \times 10^{-3}$
Argon	Ar	$6,4 \times 10^{-3}$
Vzduch		$6,7 \times 10^{-3}$
Vodní pára	H ₂ O	$6,8 \times 10^{-3}$
Oxid uhelnatý	CO	$6,0 \times 10^{-3}$
Oxid uhličitý	CO ₂	$4,0 \times 10^{-3}$
Chlorovodík	HCl	$3,3 \times 10^{-3}$
Amoniak	NH ₃	$3,2 \times 10^{-3}$

těžkými molekulami. Celá problematika penetrace tak závisí na difuzivitě těchto těžkých molekul.

Do nádoby s pracovním plynem je během depozice přiváděno malé množství prekursoru. Prekursor se začne velmi pomalu šířit do celého prostoru nádoby. Tento proces pomalého šíření se nazývá difúze. Difúze při depozičním procesu je obecně dána hlavně srážkami molekul prekursoru s molekulami pracovního plynu.

Při zjednodušené představě, že jednotlivé molekuly jsou dokonale pružné koule, které se mezi sebou sráží, jak znázorňuje obrázek, platí následující vztahy. Rychlost koulí o hmotnostech m_1 a m_2 je před srážkou označena $v_{1,i}$ a $v_{2,i}$ a po srážce $v_{1,f}$ a $v_{2,f}$. Z předpokladu dokonalé pružnosti vyplývá, že deformační energie při této srážce se beze zbytku opět přemění v kinetickou energii obou koulí.



Obrázek 5.21: Pružné srážky dvou těles kdy jedno z nich (m_2) je v klidu (a) rychlosti obou těles před srážkou, (b) rychlost těžiště soustavy v jistém okamžiku probíhající srážky, (c) rychlosti obou těles po srážce [104].

Při pružné srážce se obecně mění kinetická energie jednotlivých těles, která se srážky účastní. Celková kinetická energie soustavy před a po srážce je však stejná. Při srážce těles v uzavřené izolované soustavě se hybnost každého z nich může obecně měnit. Celková hybnost soustavy je však v každém okamžiku probíhající srážky stejná, a to bez ohledu na charakter srážky.

Ze zákonů zachování hybnosti a kinetické energie dostaneme vztahy:

$$\alpha_1 = \frac{v_{1,f}}{v_{1,i}} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.6)$$

$$\alpha_2 = \frac{v_{2,f}}{v_{1,i}} = \frac{2m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.7)$$

V obou rovnicích index (*i*) znamená počáteční rychlosti a index (*f*) výsledné rychlosti těles.

Kinetická energie je dána vztahem

$$\beta_1 = \frac{E_{1,i} - E_{1,f}}{E_{1,i}} = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} \quad (5.8)$$

Při čelní srážce stejně velkých částic dochází k přenosu kinetické energie a částice si navzájem vymění své rychlosti. Při srážce pod nějakým úhlem se od sebe částice odrazí a obě pokračují v pohybu různými směry. Tyto srážky umožňují difúzi. Když se však srazí malá částice s velkou, dojde k odrazu malé částice, ale velkou částici tato srážka příliš ze svého směru nevychýlí, ta tedy padá přímo na substrát, kde reaguje a vytváří vrstvu. Její směr by ovlivnila pouze srážka se stejně velkou částicí.

V případě použití prekurzoru acetyleny dochází během depozice k rozpadu molekul prekurzoru na částice např. C₂H₆, C₃H₈, CH₄, CH₃[•], H[•], H₂, H₂[•], C₂, C₂[•], C₆H₆, ... Většina těchto částic má podobnou molární hmotnost, tedy dochází více ke srážkám dvou podobně těžkých molekul. Je tedy více příležitostí odrazit částice na kraji štěrbině dovnitř a mají možnost srážet se i v uzavřené štěrbině.

V případě použití prekurzoru TTIP se však poměr mezi hmotnostmi jednotlivých molekul, které při rozkladu TTIP v plazmatu vznikají, zásadně mění. Titan má molární hmotnost 47,867 g mol⁻¹, aktivní částice, jejíchž je součástí, ještě větší. Srážek se tak bude účastnit poměrně velké množství malých molekul, ty však neovlivní částice s velkou molekulovou hmotností. Při využití výše uvedených vztahů lze pro srážky během depozice s prekurzorem TTIP spočítat:

Nosný plyn – kyslík má atomovou hmotnost 32 g mol⁻¹.

Prekurzor – titanium isoproxide má molární hmotnost 284,22 g mol⁻¹.

Srážka kyslíku a isopropoxidu

$$\alpha_1 = \frac{v_{1,f}}{v_{1,i}} = 0,82 \quad (5.9)$$

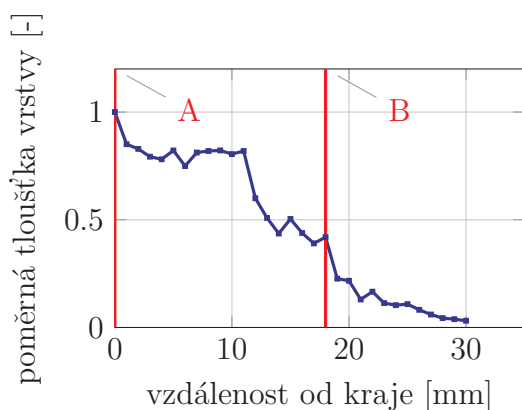
$$\alpha_2 = \frac{v_{2,f}}{v_{1,i}} = 0,18 \quad (5.10)$$

Kinetická energie je tedy

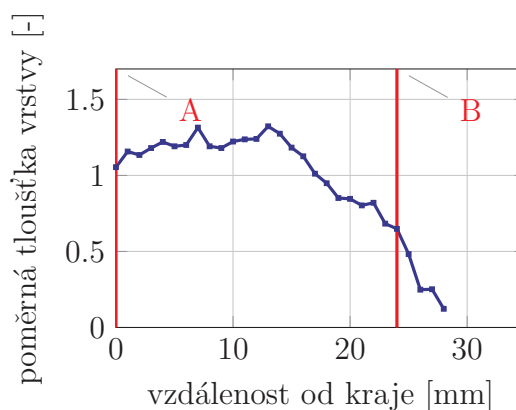
$$\beta_1 = \frac{E_{1,i} - E_{1,f}}{E_{1,i}} = 0,33 \quad (5.11)$$

U TTIP neznáme ani poloměr molekuly ani hustotu N/V , tedy ho můžeme pouze odhadovat. Parciální tlak kyslíku byl během experimentů téměř stejný jako acetylenu. Po připuštění TTIP do aparatury s kyslíkem nebylo pozorováno zvýšení tlaku. Jeho parciální tlak tak musel být pod rozlišovací úrovní přístroje, tj. méně než $5\% = 1/20$. Z výše uvedeného výpočtu vyplývá, že při srážce lehké molekuly kyslíku s molekulou TTIP dochází pouze k velmi malému ovlivnění dráhy molekul TTIP. Z hlediska střední volné dráhy TTIP je tedy nutné brát v úvahu transfer energie pouze v důsledku srážek molekul TTIP a uvažovat jako by tato molekula byla v systému sama. Střední volná dráha TTIP byla tedy v prvním odhadu dvacetkrát delší než u kyslíku. To znamená alespoň o řád vyšší, tudíž je střední volná dráha větší než použitá štěrbinina a tedy nedochází k zabíhavosti vrstvy.

S tímto korespondují experimentální výsledky na modelovém substrátu. Když se porovnají profily vrstev tvořených ve štěrbině 10 mm vysoké pro acetylen a TTIP je mezi nimi vidět jasný rozdíl (obr. 5.22 a 5.23).



Obrázek 5.22: Profil polymerní vrstvy od kraje substrátu pro štěrbinu o výšce 10 mm



Obrázek 5.23: Profil vrstvy TiO_2 od kraje substrátu pro štěrbinu o výšce 10 mm

U vrstev s acetylenem dochází k pozvolnému klesání tloušťky vrstev v uzavřené štěrbině a je zřejmé, že polymerní vrstva byla pozorována ve vzdálenosti více než 10 mm od kraje štěrbině. Což je vzdálenost větší než výška štěrbině. V případě vrstvy TiO_2 je tloušťka vrstvy naměřena pouze 5 mm od kraje. A pokles profilu vrstvy je velmi strmý. Velké molekuly, které se spolu sráží, tedy dopadají přímo na substrát, aniž by byly výrazně ovlivněny srážkami s jinými aktivními částicemi. Tedy penetrace aktivních částic během depozice za použití TTIP jako prekurzoru je výrazně menší, než během plazmové polymerizace acetylenu. Tímto porovnáním je tedy prokázán vliv velikosti molekul pracovního plynu na penetraci aktivních částic.

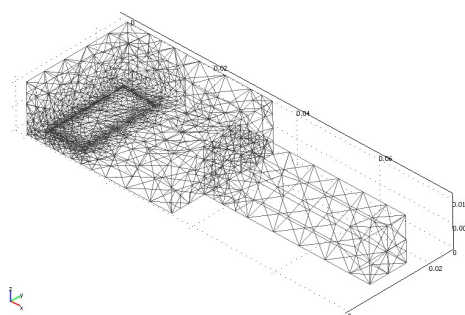
5.2.7 Matematický model provedených experimentů

Pro potvrzení výše uvedených úvah byl ve spolupráci s Jihočeskou univerzitou v Českých Budějovicích doc. RNDr. Petrem Bartošem, Ph.D. vytvořen matematický model. Ten simuloval vliv velikosti štěrby na množství částic, které jsou schopny do ní proniknout (difundovat). Jako prekurzor byl u matematického modelu použit acetylen a vycházel z parametrů měření, prezentovaném v kapitole 5.2.4.

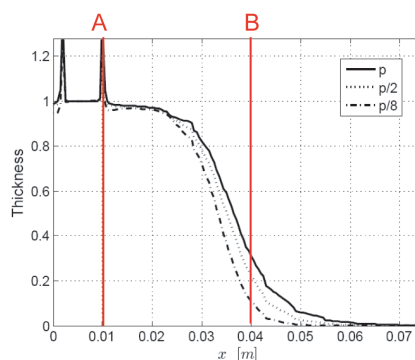
Počítačový model byl založen na řešení difúzní rovnice ve třech dimenzích a čase. K řešení modelu byl využit komerční produkt COMSOL Multiphysics, který je speciálně vyvíjen pro řešení soustav diferenciálních rovnic v oblasti fyzikálně-technické praxe. V programu jsou kompletně implementovány veškeré nástroje potřebné v průběhu simulace – od CAD systému pro vytváření geometrie systému (Obr. 5.24), přes generátor výpočetní sítě, řešič algebraických rovnic až po vizualizaci. Získaná data byla dále zpracovávána v MATLABu.

Počítačová simulace na modelovém substrátu

Jako vstupní parametr byl do modelu zanesen tvar modelového substrátu, parametry použité reakční komory a depoziční podmínky procesu plazmové polymerizace acetyleny, které byly použity a popsány v této disertační práci. Typická závislost tloušťky vrstvy na vzdálenosti od hrany substrátu a tlaku plynu je pak znázorněna na obrázku 5.25. Místa A a B na grafech korespondují se stejně označenými místy na obrázku 5.15, který znázorňuje modelový substrát a obrázku 5.17 s experimentálně naměřenými hodnotami.



Obrázek 5.24: Geometrie modelu s trojúhelníkovou pracovní oblastí. Podstava objektu odpovídá povrchu substrátu, kde je měřena tloušťka vrstvy.



Obrázek 5.25: Výstup počítačové simulace: závisost profilu typické vrstvy na tlaku p . Tloušťka vrstvy je normalizována k tloušťce v referenčním bodu. Výška mezery je 10 mm.

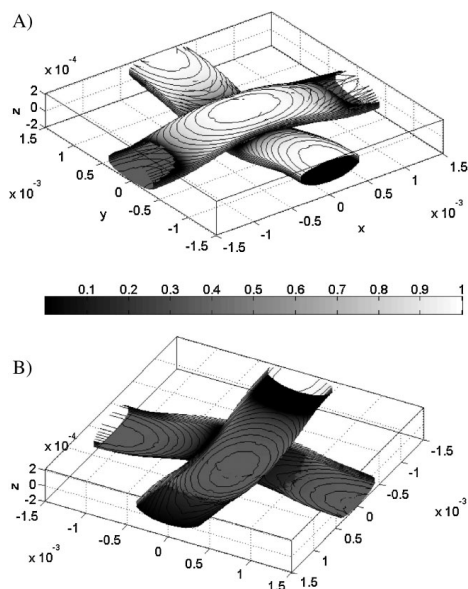
Na základě porovnání experimentálních dat a hodnot získaných řešením tohoto teoretického modelu bylo možno konstatovat, že model poskytuje výsledky, které umožňují jeho následné rozšíření na řešení komplikovanějších úloh. Bližší charakteristiku experimentu, popis modelu a získané výsledky je možno nalézt v publikaci [107].

Počítačová simulace na tkanině

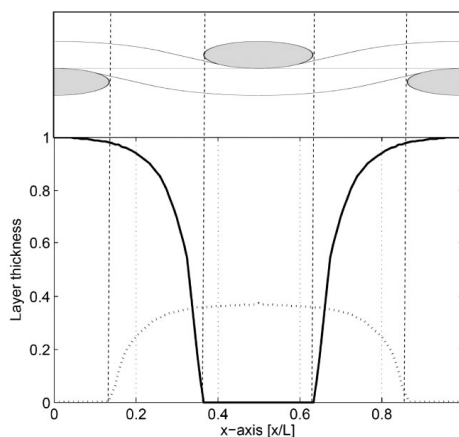
V druhé fázi byl model modifikován a následně využit ke studiu depozice titanoxidových vrstev na textilní materiál. Existuje několik popisů uspořádání vláken v tkaninách v používaném modelu je použita mírně upravená Peircova aproximace textilních vláken [108].

Profil tloušťky vrstvy vypočtené pro stranu směřovanou ke zdroji plazmatu (A) a od zdroje plazmatu (B) je znázorněn na obrázku 5.26. Vypočtené hodnoty tloušťky byly normalizovány s její maximální hodnotou.

Výsledek počítačové simulace ukazuje, že vrstva je deponována nejen na straně, která je přímo vystavena působení plazmatu, ale že vzniká i na straně opačné (viz obrázek 5.26 a 5.27, kde jsou zobrazeny normalizované tloušťky vrstvy na straně vystavené působícímu plazmatu (A) a straně opačné (B)). Částice z plazmatu jsou tedy schopny pronikat i přes tkaninu (resp. přes mezery mezi jednotlivými vlákny).



Obrázek 5.26: Výsledky počítačové simulace. A znázorňuje tkaninu přímo vystavenou plazmovému působení, B je její druhá strana



Obrázek 5.27: Počítačová simulace vazného bodu s deponovanou vrstvou

Při respektování vypovídací hodnoty (resp. přesnosti) modelu je z výsledků také možno odhadnout, že tloušťka vrstvy na straně orientované od zdroje plazmatu je o cca 60 % tenčí než na straně, která byla s plazmatem v přímém kontaktu. Dá se předpokládat, že získaný výsledek značně závisí na struktuře tkaniny a na střední volné dráze aktivních částic v plazmatu (resp. tlaku pracovního plynu).

Na obrázku 5.27 je zobrazen řez vrstvou rovinou kolmou na tkaninu přes vazný bod. Podle očekávání tloušťka vrstvy závisí na umístění příze v tkanině. Vrstva se netvoří pod vazným bodem a je téměř nepostřehnutelná v místech, kde jedna příze kříží druhou, tj. v místech, kde se uplatňuje stínící efekt.

Bližší informace o rozšířeném modelu a o získaných výsledcích je možno nalézt v naší práci [109].

5.3 Depozice vrstev na bavlněnou tkaninu

Jeden z hlavních cílů mé disertační práce je nanesení vrstvy pomocí plazmových technologií na textilii. Této problematice se věnují následující kapitoly.

Tato fáze mé práce volně navazuje na předchozí studie v oblasti modifikace, které probíhaly na Katedře materiálu. Vatuňa ve své disertační práci [101] prokázal modifikaci ve všech šesti vrstvách PES tkanin, tedy i schopnost penetrace aktivních částic do textilního substrátu. Bohužel ani zde nebylo možno vhodně použít jeho metodiku hodnocení výsledků na základě změn smáčivosti ze stejných důvodů, jako to bylo u již dříve použitého práškového substrátu, viz kapitolu 5.1. Vytvoření vrstvy bylo vyhodnocováno pomocí SEM.

Na základně předchozích úvah – rozdílného chování acetyleny a TTIP při tvorbě vrstvy z hlediska zabíhavosti byla problematika nanášení vrstev na textilní substrát rámcově rozdělena do několika částí.

Stejně jako na modelovém substrátu byl porovnáván vliv velikosti molekul prekurzoru na rovnoměrnost vznikajících vrstev. Opět byly použity dva různé prekurzory – acetylen a TTIP.

Tabulka 5.7: Parametry čistícího výboje

Plyn	Ar ₂
Průtok pracovního plynu	20 sccm
Tlak	5 Pa
Výkon	100 W
Doba čistícího procesu	20 min

Jako substrát byla použita bavlněná tkanina uložena ve třech vrstvách na sebe. Uspořádání v aparatuře se mírně měnilo podle použitého prekurzoru. Odpovídalo již vyzkoušenému uspořádání, použitým při depozicích na modelový substrát, které je schematicky znázorněno pro jednotlivé prekurzory na obrázcích 4.1 a 4.3. Část vrstev byla také vytvářena v jiné aparatuře, a to s ukládáním substrátu na napájenou elektrodu viz obrázek 4.5. Všechny typy uspořádání i aparatur jsou uvedeny v kapitole 4.1 o použitých depozičních zařízeních. Také depoziční podmínky byly zvoleny na základě předchozích experimentů a jsou uvedeny v následujících tabulkách. Stejně jako v předchozích depozicích na modelový substrát byly všechny textilní substráty před vlastním depozičním procesem nejprve čistěny v parách izopropylalkoholu a v argonovém výboji podle tabulky 5.7.

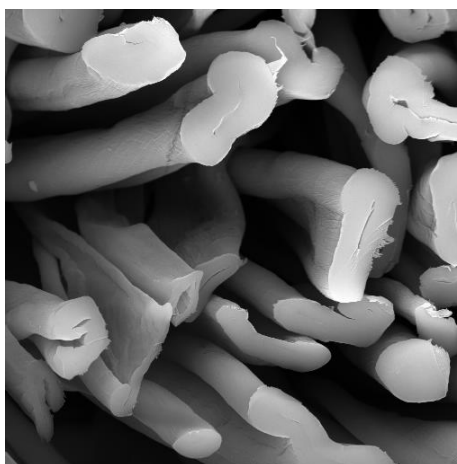
5.3.1 Polymerní vrstvy C₂H₂ uzemněné elektrodě

Vrstvy vznikaly v aparatuře s uzemněnou elektrodou, uspořádané pro použití C₂H₂ jako pracovního plynu. Na substrát ze tří vrstev bavlněné tkaniny byla nanášena vrstva při použití parametrů uvedených v tabulce 5.8.



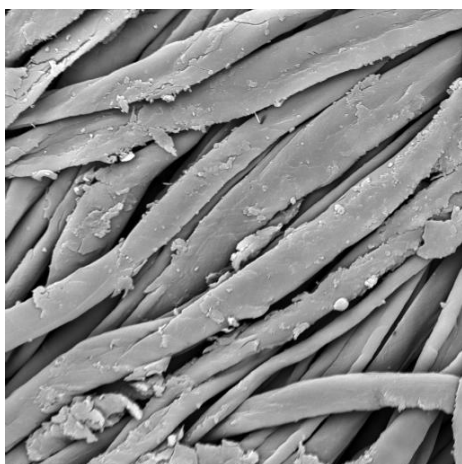
SEM MAG: 1.51 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 03/29/07
Device: TS5130
Vega@Tescan
TU Liberec

Obrázek 5.28: Tkanina s deponovanou vrstvou v řezu



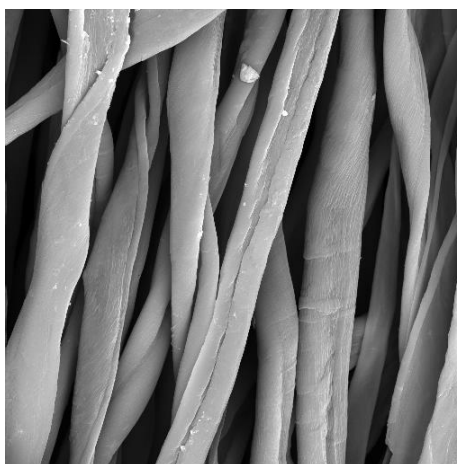
SEM MAG: 2.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 07/27/07
Device: TS5130
Vega@Tescan
TU Liberec

Obrázek 5.29: Neupravená tkanina v řezu



SEM MAG: 774 x
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 03/29/07
Device: TS5130
Vega@Tescan
TU Liberec

Obrázek 5.30: Tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – 1. vrstva



SEM MAG: 1.00 kx
HV: 30.0 kV
VAC: HiVac
DET: BE Detector
DATE: 07/27/07
Device: TS5130
Vega@Tescan
TU Liberec

Obrázek 5.31: Neupravená tkanina v podélném pohledu

K vyhodnocení byl použit SEM. Byl studován povrch jednotlivých tkanin v podélném pohledu a v řezu. Získané snímky jsou na obrázcích 5.28 – 5.33. Pro porovnání jsou uvedena vlákna bavlněné tkaniny bez úpravy (obr. 5.29 a 5.31).

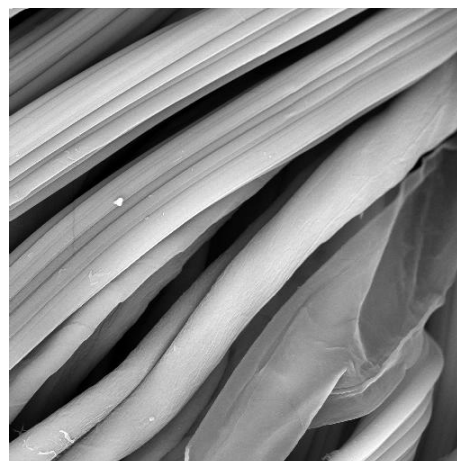
Na pohledu z řezu je vidět, jak tenká vrstva obaluje rovnoměrně celý povrch vláken. Tenká vrstva je však pozorována pouze na vrchní vrstvě tkaniny, na spodních vrstvách již známky po vytvoření vrstvy nejsou patrné a povrch vláken uvnitř tkaniny je z vizuálního pohledu stejný, jako povrch vláken u tkaniny neupravované. V podélném pohledu z obrázku 5.30 je také možno rozpoznat vytvořený povlak pouze na horních vláknech první vrstvy tkaniny. Na dalších snímcích je vidět povrch druhé a třetí vrstvy tkaniny v podélném pohledu. Vrstva na těchto vláknech není znatelná ani při větším zvětšení.

Tabulka 5.8: Depoziční podmínky pro nanášení vrstev C_2H_2 na bavlněnou tkaninu

Plyn	C_2H_2
Průtok pracovního plynu C_2H_2	10 sccm
Tlak	5 Pa
Výkon	20 W
Doba deposice	20 min



Obrázek 5.32: Tkanina po deposici vrstvy v podélném pohledu – 2. vrstva



Obrázek 5.33: Tkanina po deposici vrstvy v podélném pohledu – 3. vrstva

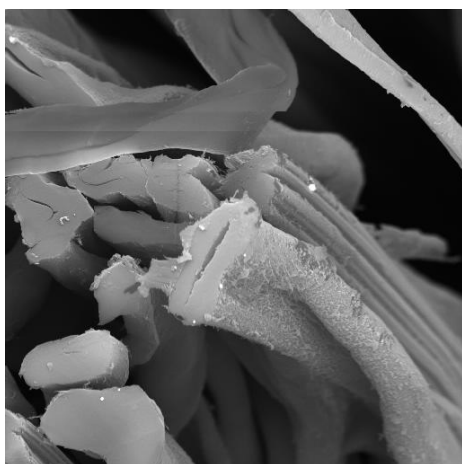
5.3.2 Vrstvy TiO_2 na uzemněné elektrodě

Vrstvy TiO_2 vznikaly ve stejné depoziční aparatuře s uzemněnou elektrodou. Pro použití prekurzoru TTIP však muselo být opět přizpůsobeno uspořádání podle obr. 4.3. Jako substrát byly také použity tři na sobě uložené bavlněné tkaniny. Depoziční parametry jsou uvedeny v tabulce 5.9.

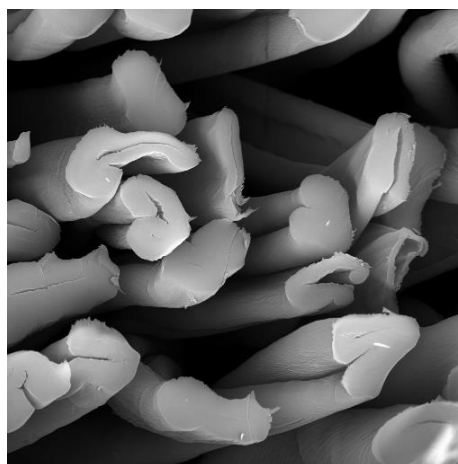
Tabulka 5.9: Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO_2 na bavlněnou tkaninu

Prekurzor	TTIP
Průtok pracovního plynu O_2	20 sccm
Tlak	8 Pa
Výkon	200 W
Teplota výparníku prekurzoru	60 °C
Doba deposice	120 min

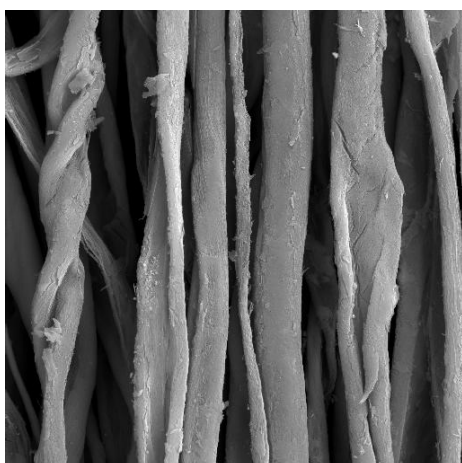
Stejně jako u polymerních i u vrstev TiO_2 došlo k vytvoření vrstvy pouze na první vrstvě substrátu, viz obrázek 5.34, a to pouze na vláknech bezprostředně vystavených působení plazmatu. Nicméně i na těchto snímcích je patrné, že tato vrchní vlákna jsou poměrně rovnoměrně obalena vrstvou. Ve druhé a třetí vrstvě tkaniny nebyly již pozorovány žádné známky nanášení vrstev.



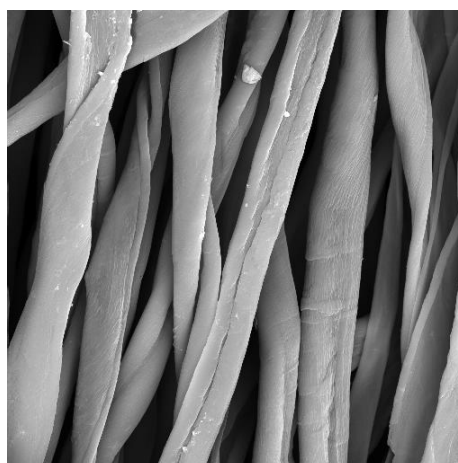
Obrázek 5.34: Tkanina s deponovanou vrstvou v řezu



Obrázek 5.35: Neupravená tkanina v řezu



Obrázek 5.36: Tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu



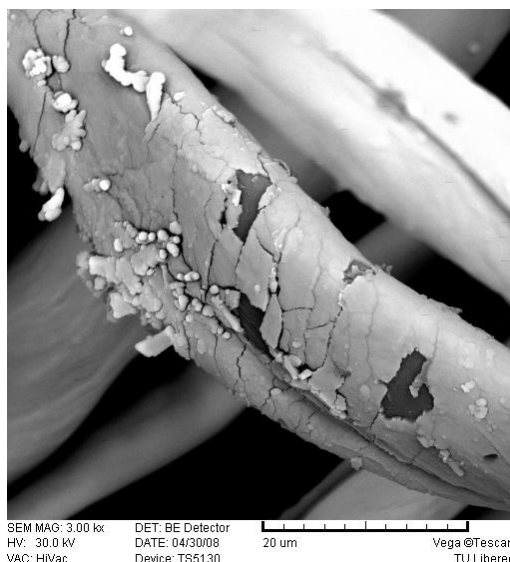
Obrázek 5.37: Neupravená tkanina v podélném pohledu

Adheze vrstev TiO_2 k vláknům však není příliš dobrá a dochází k jejímu výraznému odlupování, jak je vidět nejen na obrázcích 5.34 a 5.36, ale i na dalším vzorku vytvořeném stejným postupem viz obr 5.38. V aparatuře s ukládáním substrátu na uzemněnou elektrodu se nepodařilo vytvořit vrstvu, která by měla lepší přilnavost než vzorky prezentovány na uvedených obrázcích.

Další depozice na textilie tedy byly přesunuty do aparatury s ukládáním substrátu na elektrodu napájenou.

5.3.3 Vrstvy TiO_2 na napájené elektrodě

Vzhledem ke zmíněné špatné adhezi vrstev byla pro depozici TiO_2 vrstev testována také aparatura umožňující umístění povlakovaných substrátů na napájené elektrodě, viz schéma na obrázku 4.5. V RF kapacitně vázaném výboji má způsob uložení



Obrázek 5.38: Ukázka dalšího vzorku vytvořeného za upravených depozičních podmínek

substrátu vliv na průběh jeho úpravy. Pokud je substrát v plazmovém výboji uložen na uzemněnou elektrodu, jako první na něj dopadají elektrony. Tento efekt je dán odlišnou rychlostí elektronů a iontů, která je způsobena rozdílnou hmotností, teplotou a mobilitou částic. Tak dochází k zápornému nabíjení substrátu vůči plazmatu a tedy k odpuzování elektronů a přitahování kladných iontů. Při uložení substrátu přímo na napájenou elektrodu je k popsaným mechanismům přidán dodatečný iontový bombard částic, který je způsoben záporným předpětím. Při tomto uspořádání lze předpokládat rychlejší a hlubší průnik radikálů [101]. To by se mělo pozitivně projevit na adhezi výsledné vrstvy.

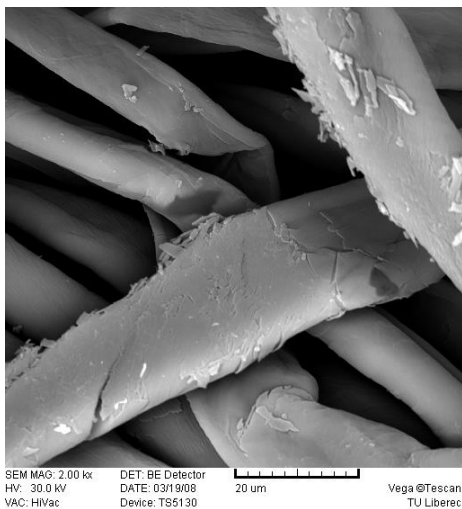
Na základě tohoto předpokladu byly provedeny experimenty, které navazují na předchozí. Vzorky tří bavlněných tkanin byly uloženy na napájenou elektrodu za optimalizovaných podmínek uvedených v tabulce 5.10.

Tabulka 5.10: Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO₂ na bavlněnou tkaninu na napájené elektrodě

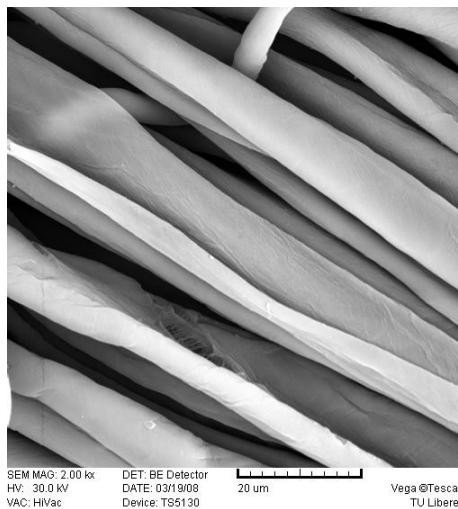
Prekurzor	TTIP
Průtok pracovního plynu O ₂	20 sccm
Tlak	10 Pa
Výkon	100 W
Teplota výparníku prekurzoru	60 °C
Doba depozice	180 min

Vrstvy TiO₂ vytvořené tímto způsobem vykazovaly lepší přilnavost k jednotlivým vláknům, viz obrázky 5.39 a 5.41. Ani v tomto uspořádání však nebylo dosaženo vytvoření viditelné vrstvy na druhé nebo třetí tkanině. I když se na těchto spodních tkaninách našly drobné částičky, které na neupravené tkanině nejsou. Nicméně nelze s jistotou tvrdit, zda tyto nečistoty mají souvislost s případnou penetrací aktivních

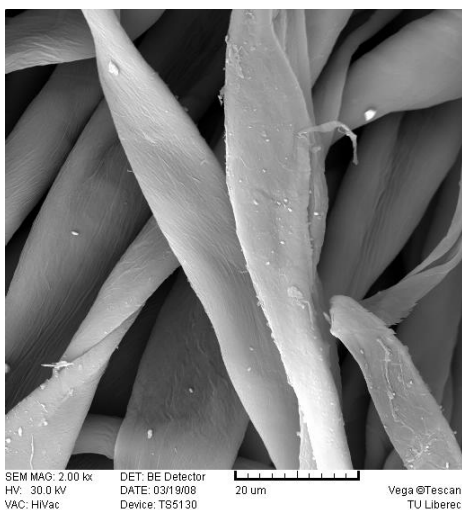
částic během depozice i do spodních vrstev substrátu. Může jít spíše o nečistoty, které se na tkaniny dostaly při manipulaci.



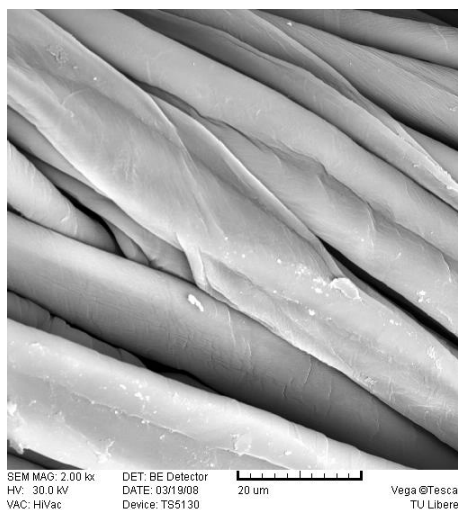
Obrázek 5.39: Tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – 1. vrstva



Obrázek 5.40: Neupravená tkanina v podélném pohledu



Obrázek 5.41: Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 2. vrstva



Obrázek 5.42: Tkanina po depozici vrstvy v podélném pohledu – 3. vrstva

Z prezentovaných snímků lze konstatovat, že je možné na textilní substrát nanést vrstvu pomocí metody PECVD za nízké teploty. Tato vrstva je poměrně rovnoměrná a je možné tvrdit, že obaluje jednotlivá vlákna i v částečně stíněných místech, ale pouze ta, která jsou v bezprostřední blízkosti plazmovému působení. Deponovaná vrstva nezasahuje ani do míst, pod vazným bodem – tedy, která jsou překryta horní přízí. To zcela koresponduje i s matematickým modelem doc. Bartoše. Na spodních tkaninách není žádná vytvořená vrstva patrná.

Neprokázal se ani příliš velký vliv velikosti molekul. Vrstva se vytvoří jak v případě použití acetyleny tak i TTIP v podobné míře na srovnatelných místech substrátu. Oba prekurzory tvoří podobně souvislou vrstvu a obalují horní vlákna tkaniny podobným způsobem. Vrstvy se ale výrazně liší strukturou. Zatímco polymerní

vrstva je pružnější a i přes praskání při namáhání, má lepší přilnavost k vláknům než vrstva TiO_2 . Polymer je ze své podstaty pružný materiál s amorfni strukturou, která je více přizpůsobivá k elastickému namáhání. Oproti tomu vrstvy TiO_2 se na bavlněné tkanině poměrně hodně lámaly a jejich povrch vykazoval více prasklin a porušení a místy se z vlákna odlupoval, jak je patrné na vzorcích. To vyplývá ze skutečnosti, že TiO_2 je keramická látka s převážně krystalickou strukturou.

5.4 Depozice vrstev TiO_2 na čedičových a skleněných tkaninách

Poslední část výzkumu byla zaměřena na vytvoření fotokatalyticky funkční vrstvy na textilním substrátu a případné porovnání s fotokatalytickými vrstvami vytvořenými na plochý substrát.

Oxid titaničitý je velmi perspektivní materiál především díky jeho fotokatalytické aktivitě indukované ultrafialovým zářením (UV) [110, 111, 112]. Během fotokatalytické reakce vrstva TiO_2 absorbuje UV záření a dochází k vygenerování párů elektron-díra. Vzniklé páry mohou následně reagovat s kyslíkem, přítomným v zemské atmosféře a vodou (vzdušnou vlhkostí), za vzniku hydroxylových radikálů $\bullet\text{OH}$ a superoxidových aniontů (O_2^-), které způsobí rozklad přítomných organických látek (heterogenní fotokatalýza). Vzniklé páry elektron-díra mohou také přímo rozkládat látky adsorbované na povrchu fotokatalyzátoru (homogenní fotokatalýza) [113]. Důsledkem absorpce UV záření TiO_2 fotokatalyzátorem je kromě výše zmíněného rozkladu organických látek, také reakce vedoucí k tvorbě povrchových OH skupin a tím zvýšení hydrofility povrchu.

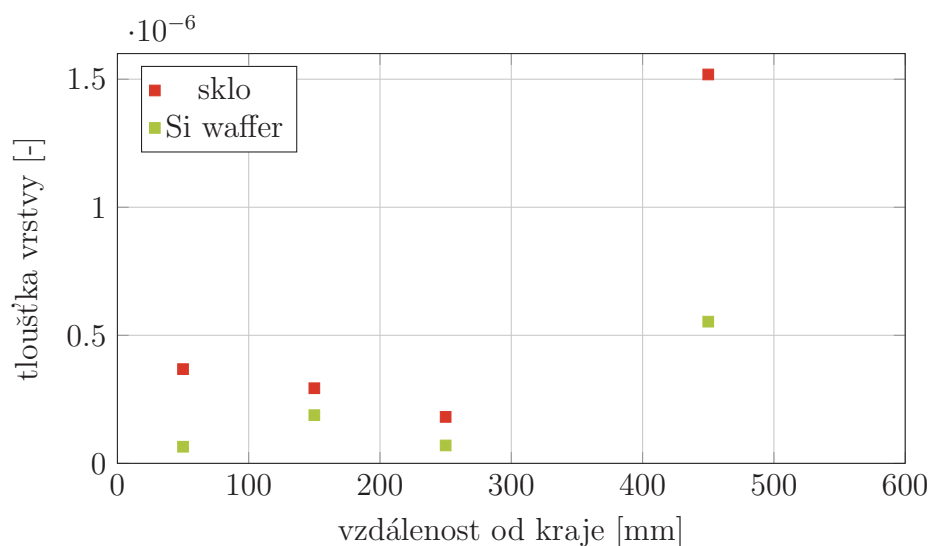
Z dosavadních poznatků vyplývá, že ze dvou nejběžnějších forem oxidu titaničitého, rutilu a anatasu, vykazuje výrazně vyšší fotoaktivitu anatas. Velmi dobré fotokatalytické vlastnosti byly zaznamenány také u kombinací těchto dvou struktur [114].

Účinnost fotokatalytické reakce je silně závislá na velikosti měrného povrchu TiO_2 vrstvy, která působí během reakce jako katalyzátor. Depozicí fotokatalytických vrstev na porézní materiály, jako jsou textilie, by bylo možné využít velký měrný povrch těchto substrátů.

Nanášení fotokatalytických vrstev úzce navazovalo na poznatky z povlakování bavlněných tkanin a především na testování fotokatalytických vrstev vytvořených na plochých substrátech, které probíhalo v laboratoři povrchového inženýrství Katedry materiálu.

Lepší přilnavost k povrchu vláken vykazaly vrstvy TiO_2 při ukládání textilií na napájenou elektrodu. Při použití tohoto uspořádání se mohly využít i některé další poznatky v oblasti fotokatalytických vrstev z naší laboratoře. Ty na příklad prokázaly lepší fotokatalytické výsledky pro vyhřívání substráty na teplotu až $450\text{ }^\circ\text{C}$ viz obrázek 5.43 [115]. Vyhřívání substrátu umožňovala v aparatuře právě napájená

elektroda, na kterou jsou ukádány substráty. Teplota substrátu pozitivně ovlivňuje tvorbu krystalické formy TiO_2 anatasu, která má vyšší fotokatalytickou účinnost.



Obrázek 5.43: Závislost rychlosti fotokatalytické degradace na depoziční teplotě pro ploché substráty – skleněný substrát, křemíkový wafer [115]

Při vyhřívání substrátu na tak vysoké teploty nebylo možné použít bavlněnou tkaninu. Vrstvy TiO_2 byly proto deponovány na tepelně odolných tkaninách z čedičových a skleněných vláken. Použití zmíněných technických tkanin mělo i další důvody a výhody, které byly využity ve zhodnocení výsledků depozic.

5.4.1 Testování zabíhavosti vrstev na tepelně odolných tkaninách pomocí SEM

Z konstrukčního hlediska jsou použité technické tkaniny poměrně řídké tkané, jednotlivá vlákna útku ani osnovy nejsou zpevněna zákrutem a mezi vlákny i jednotlivými přízemi v tkanině je velké množství pórů. Tyto tkaniny byly strukturně velmi podobné se zjednodušenou definicí tkaniny, se kterou pracoval matematický model popsáný v kapitole 5.2.7. Lze předpokládat, že by vrstvy na takto řídké tkaných tkaninách mohly zasahovat hlouběji, než tomu bylo u tkanin bavlněných. Při zkoumání vrstev pomocí SEM byl zkoumán také vliv hustoty tkaniny na hloubku penetrace vrstvy. Na základě předchozích výsledků se však nepředpokádalo, že by se vrstva TiO_2 mohla ukládat do hloubky tkaniny nebo na druhou vrstvu tkaniny, přestože matematický model tuto možnost připouštěl.

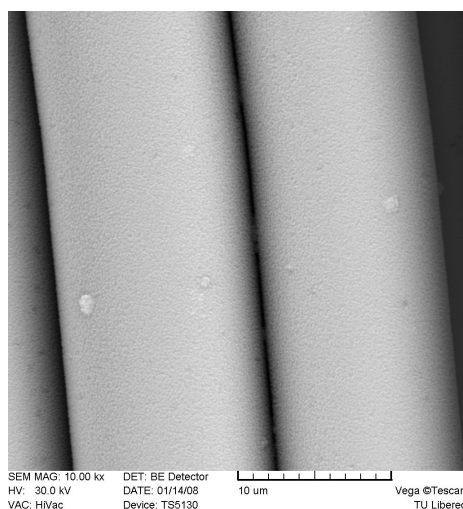
Depozice tedy probíhaly v aparatuře s obráceným uspořádáním (kapitola 4.1.3), substráty byly ukládány na napájenou elektrodu, kterou bylo možno vyhřívát na určitou teplotu během depozičního procesu. Čištění substrátu probíhalo stejně jako při předchozích depozicích za stále stejných podmínek uvedených výše. Vlastní parametry depozice jsou uvedeny v tabulce 5.11.

Vrstvy byly opět nejprve podrobeny vizuálnímu zkoumání pomocí SEM. Snímky ze SEM jsou na obrázcích 5.44 – 5.49. Ukazují čedičová a skleněná vlákna s deponova-

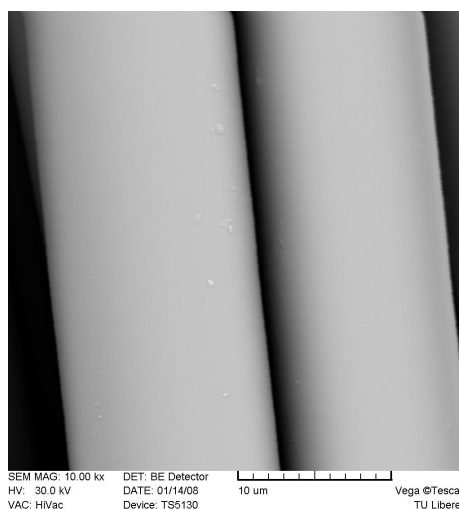
Tabulka 5.11: Depoziční podmínky pro nanášení vrstev TiO_2 na tepelně odolných tkaninách

Prekurzor	TTIP
Průtok pracovního plynu O_2	60 sccm
Tlak	10 Pa
Výkon	20 W
Teplota výparníku prekurzoru	400 °C
Doba depozice	60 min

nou vrstvou ve vrchní části tkaniny. Pro porovnání je uveden i snímek neupravených vláken.



Obrázek 5.44: Čedičová tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu

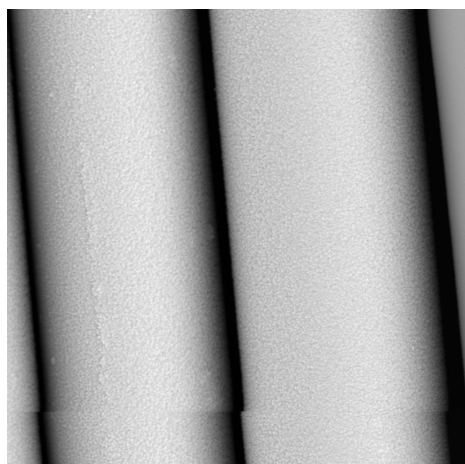


Obrázek 5.45: Neupravená čedičová tkanina v podélném pohledu

Oproti vrstvám na bavlněných textiliích je možné konstatovat, že adheze TiO_2 vrstvy na skleněných i čedičových vláknech byla lepší a vrstva se tolik nelámala. Lépe přilnula k substrátu. Tento výsledek je možné přisuzovat teplotě substrátu, při které vrstva vznikala a tedy se TiO_2 mohl na substrát ukládat i v jiných krystalických formách, než při nízkých teplotách předchozích depozic na bavlnu. Vliv mají zřejmě také povrchové vlastnosti a chemická struktura čedičových vláken. V předchozích poznatcích při depozicích vrstev TiO_2 v laboratoři povrchových technologií byla zaznamenána velmi dobrá adheze vrstev na skleněných i křemíkových plochých substrátech. V tomto směru jsou zkoumané technické tkaniny více podobné právě těmto substrátům než substráty z bavlněné textilie, která je z chemického hlediska téměř čistá celuloza.

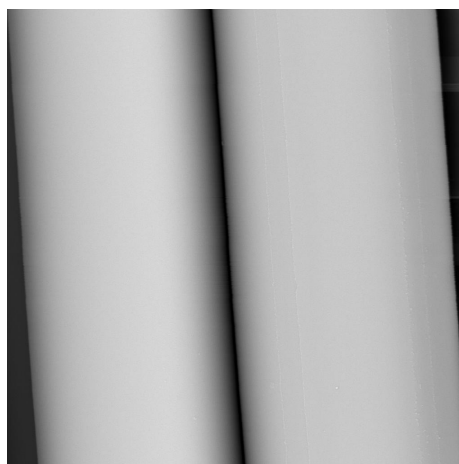
Při pozorování jednotlivých vláken s nanesenou vrstvou se také prokázala kompatibilita s matematickou simulací, která byla popsána v kapitole 5.2.7. Vrstva je nejsilnější uprostřed vlákna a k jeho okrajům se ztenčuje. Jak je nejlépe vidět na skleněném vlákně na obrázku 5.51.

Předpoklad matematické simulace o průniku aktivních částic a tvorbě vrstvy uvnitř se však pomocí SEM nepotvrdil. Také na technických textiliích byla vrstva



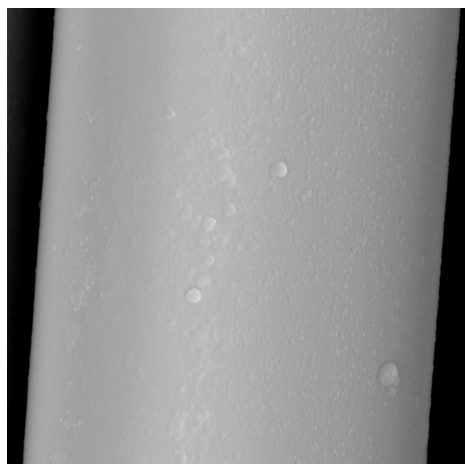
SEM MAG: 10.00 kx DET: BE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 01/14/08
 VAC: HiVac Device: TS5130
 10 um Vega ©Tescan
 TU Liberec

Obrázek 5.46: Skleněná tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu



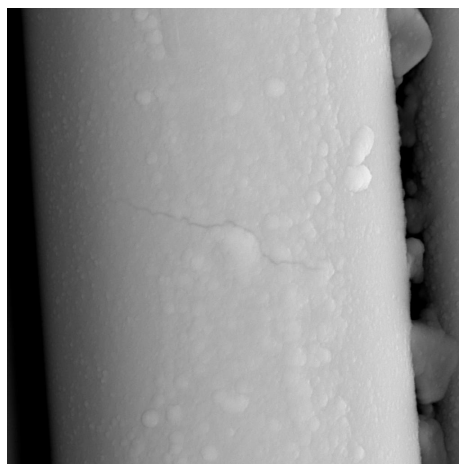
SEM MAG: 10.00 kx DET: BE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 01/14/08
 VAC: HiVac Device: TS5130
 10 um Vega ©Tescan
 TU Liberec

Obrázek 5.47: Neupravená skleněná tkanina v podélném pohledu



SEM MAG: 20.00 kx DET: BE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 03/21/08
 VAC: HiVac Device: TS5130
 5 um Vega ©Tescan
 TU Liberec

Obrázek 5.48: Čedičová tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – detail



SEM MAG: 20.00 kx DET: BE Detector
 HV: 30.0 kV DATE: 03/19/08
 VAC: HiVac Device: TS5130
 5 um Vega ©Tescan
 TU Liberec

Obrázek 5.49: Skleněná tkanina s deponovanou vrstvou v podélném pohledu – detail

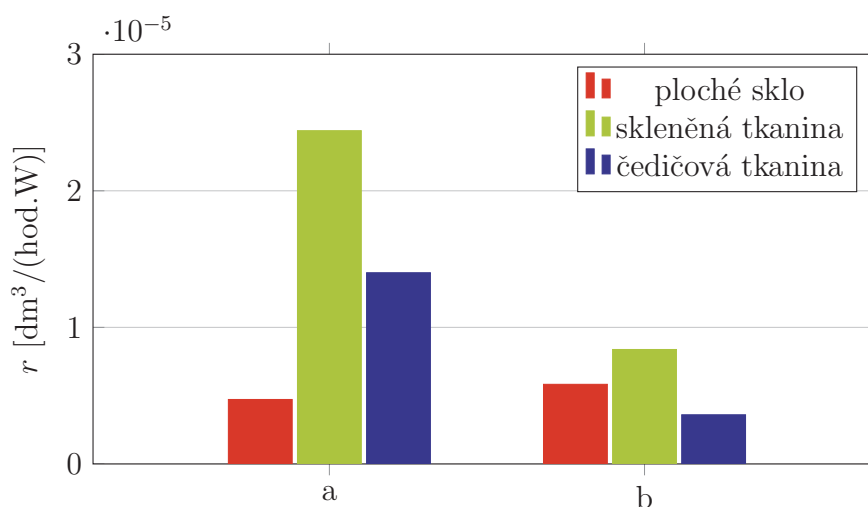
pozorována pouze na vrchních vláknech tkaniny. Přestože tkaniny z čedičových i skleněných vláken měly mnohem nižší dostavu a tedy více pórů pro penetraci aktivních částic. Ani na takto řídké tkaných tkaninách nebyl použitými technikami pozorován výrazný nárůst vrstvy ve vnitřní struktuře textilie nebo na rubní straně textilie.

Tato skutečnost by však při fotokatalytických vrstvách neměla mít příliš význam pro funkčnost. Fotokatalytická reakce je aktivována přímým působením UV záření na fotoaktivní povrch a aktivace světlem je také možná pouze z jedné strany.

5.4.2 Testování fotokatalytických vlastností na textilním substrátu

Fotokatalytické vlastnosti byly testovány na vrstvách TiO_2 , které byly vytvořeny na čedičovou tkaninu, skleněnou tkaninu a plochý skleněný substrát. Testování rychlosti fotokatalytické degradace bylo určováno na základě rychlosti rozkladu modelové látky acid orange, která byla určována pomocí UV/VIS spektrofotometru na Katedře chemie na TUL.

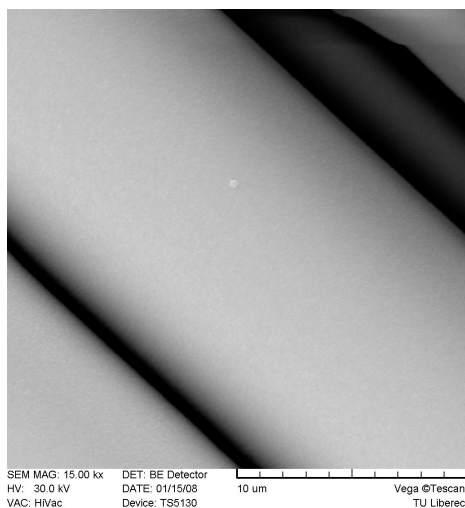
Rychlostní koeficienty fotokatalytického rozkladu pro testované vzorky vrstev jsou znázorněny v grafu na obrázku 5.50. Pro srovnání byla rychlost fotokatalytického rozkladu měřena i na skleněném plochém substrátu. Vzorky z obou uváděných procesů měly stejné depoziční parametry z tabulky 5.11, měnila se pozice vzorku na elektrodě.



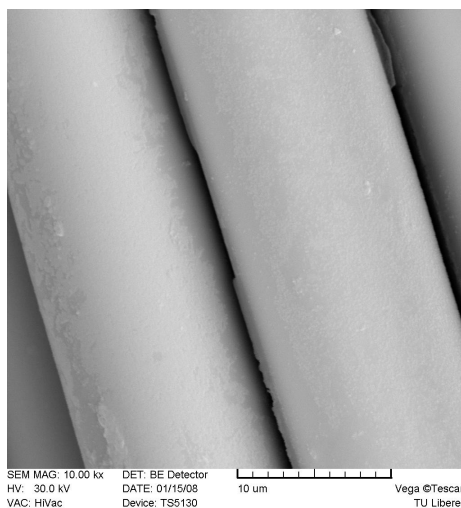
Obrázek 5.50: Rychlost fotokatalytické reakce pro vzorek **a** umístěný přímo na elektrodě a pro vzorek **b** umístěný 2 mm nad elektrodou

Na výsledcích měření pro substráty umístěné na elektrodě je vidět, že oba textilní substráty měly lepší fotoaktivitu než základní plochý substrát. Všechny tři substráty byly v aparatuře současně a vrstva na ně byla deponována při stejném depozičním procesu, tedy za naprosto stejných podmínek. Ve výpočtovém vzorci pro rychlost fotokatalytické reakce je zahrnuta plocha fotokatalytické vrstvy. Lze tedy říci, že tato variabilita fotoaktivních schopností vrstev na jednotlivých typech substrátů může být způsobena měrným povrchem vrstev. Obě textilie s vrstvami byly nastříhány na stejné rozměry, jako měl skleněný plochý substrát. Tedy plošný povrch substrátů byl stejný, nicméně u textilních substrátů musíme počítat s měrným povrchem, který je mnohem větší díky struktuře a pórům v textiliích. Jak již bylo prokázáno snímky ze SEM, vrstva obalovala vrchní vlákna i v částečně stíněných prostorech, a tedy měrný povrch vrstvy na textiliích může být mnohem větší, než u plochých substrátů i přesto, že vrstva nezasahuje příliš do hloubky.

U vzorku **b** byl rychlostní koeficient u tkanin nižší. Tento vzorek nebyl v aparatuře umístěn přímo na napájené elektrodě, ale 2 mm nad elektrodou. Tedy teplota substrátu mohla být nižší než při umístění přímo na elektrodě. Snímek povrchu tohoto vzorku ukazují obrázky 5.51 a 5.52.



Obrázek 5.51: Tkanina z čedičových vláken s vrstvou – vzorek 2 mm nad elektrodou



Obrázek 5.52: Tkanina ze skleněných vláken s vrstvou – vzorek 2 mm nad elektrodou

Zatímco na čedičových vlákních se vrstva vytvořila poměrně rovnoměrně, na skleněných je vidět značná nehomogenita, vrstva se utvořila pouze na horní části vláken, mezi vlákny již vrstva není. Nicméně i když na čedičových vlákních je vrstva homogenní i v mezivlákních částech, fotoaktivita byla nižší. To může ukazovat na vliv teploty substrátu na homogenitu tvořené vrstvy a zároveň také na fotoaktivitu. Vliv na výslednou strukturu vytvořené vrstvy může mít i vlastní struktura čedičových i skleněných vláken.

U všech měření fotoaktivity větší fotokatalytickou účinnost vykazovala tkanina z čedičových vláken. Nabízí se srovnání s testováním fotoaktivity na skle a křemíkovém waferu viz obrázek 5.43, kdy byla prokázána větší fotokatalytická účinnost u křemíku než u skla. Prokázalo se, že na křemíkových waferech dochází k vytvoření vrstvy s vyšším obsahem anatasu ve struktuře vrstev TiO_2 . Zřejmě díky krystalické struktuře samotného waferu. Také čedičová vlákna mají oproti skleněným vláknům větší podíl krystalické fáze. A může takto podpořit i růst krystalické fáze u tenké vrstvy na ně nanesené.

6. Závěr a zhodnocení výsledků

V práci byl navržen a s úspěchem testován nový postup vyhodnocování zabíhavosti radikálů. Pro tento účel byl sestaven modelový substrát simulující složitou geometrii povrchu. Tento substrát umožňuje měřit jak vliv stínění na ukládání vrstvy v blízkosti bariéry, tak penetraci aktivních částic do prostoru, který není přímo vystaven působení plazmatu. Na základě výsledků popsaných v kapitolách 5.2.4 a 5.2.5, byly stanoveny podmínky pro penetraci aktivních částic během plazmového nanášení tenkých vrstev do stíněného prostoru. Uvedené výsledky prokazují kratší střední volnou dráhu částic v plazmatu při vyšším tlaku a tedy i více srážek, které způsobují difúzi a schopnost vytvářet vrstvy i ve stíněném prostoru.

V první fázi experimentu byla na modelový substrát deponována polymerní vrstva plazmovou polymerizací acetyleny. Ve druhé fázi pak byly na substrátu deponovány vrstvy na bázi TiO_2 pomocí TTIP jako prekurzoru. Tloušťka polymerních vrstev byla měřitelná až 15 mm od kraje štěrbin, kam se aktivní částice mohly dostat pouze díky srážkám a difúzi. Vrstva TiO_2 pak byla naměřena pouze 5 mm od kraje a profil ve štěrbině je velmi strmý. Vrstva do štěrbin téměř nezabíhá. Tímto byl prokázán vliv velikosti molekul na zabíhavost vrstvy do modelové štěrbin. Výsledky se opírají o teorii srážek popsanou v kapitole 5.2.6, kde je také porovnání profilů vrstev pro oba použité prekurzory. Vliv nosného plynu O_2 na difúzi je v případě použití TTIP jako prekurzoru zanedbatelný. Difúze je ovlivněna pouze srážkami mezi molekulami prekurzoru TTIP.

Práce rozšířila poznatky možnosti využití plazmové depozice z plynné fáze na textilní substráty. V první fázi experimentu byla studována možnost depozice vrstvy i na stranu tkaniny odvrácenou od výboje. Byly vytvořeny vrstvy na bavlněné tkanině uložené ve třech vrstvách na sobě. Podařilo se vytvořit polymerní vrstvu, která rovnoměrně obalovala vrchní vlákna tkaniny. Na stejnou tkaninu byly tvořeny také vrstvy TiO_2 , ale s horším výsledkem a to především kvůli špatné adhezi vrstev k bavlněným vláknům. Z hlediska velikosti molekul použitého prekurzoru vykazovaly vrstvy vytvořené z C_2H_2 i z TTIP podobných výsledků – vrstva se tvořila pouze na vrchních vláknech tkaniny. Nebyla pozorována ve vnitřní struktuře tkaniny ani na spodních tkaninách.

Vrstvy TiO_2 byly úspěšně vytvořeny na technických tkaninách z čedičových a skleněných vláken s řidší dostavou. Ale i v tomto případě byla vrstva pozorována pouze na vláknech přímo vystavených působení plazmatu.

Ve spolupráci s Katedrou fyziky Jihočeské univerzity v Českých Budějovicích byl vytvořen matematický model umožňující simulaci procesu vytváření vrstev na

modelový substrát i na textilní tkaniny. Pro oba typy substrátů vykazuje tento model dobrou korespondenci s výsledky naměřenými během experimentů.

Na tkaninách z čedičových i skleněných vláken byla za teploty 450 °C vytvořena vrstva TiO_2 , která prokázala fotokatalytickou účinnost. Tyto fotokatalytické vrstvy na tkaninách měly reakční koeficient větší, než plochý substrát a ukazovaly na využití velkého měrného povrchu textilií.

6.1 Přínosy disertační práce

Přínosem této práce je rozšíření znalostí o difuzivitě a vlivu depozičních parametrů PECVD na vytváření a tenkých vrstev na geometricky složité substráty. Práce přinesla nový náhled na PECVD z metalorganických sloučenin, kde bylo prokázáno, že difuze radikálů je kontrolována nikoli celkovým, ale parciálním tlakem prekurzoru, což podstatně snižuje depozici vrstev do oblastí, které nejsou v přímém styku s plazmatem. Prezentované závěry rozvíjí problematiku depozice tenkých vrstev metodou PECVD řešenou v Laboratoři povrchového inženýrství Katedry materiálu FS TUL.

6.2 Perspektivy dalšího výzkumu

Práce prokázala možnost depozice aktivních fotokatalytických vrstev na textilní substráty. Otevírá se tak možnost přípravy aktivních fotokatalytických filtrů na bázi technických textilií pro čištění odpadních vod. Dalším směrem by mohla být snaha o zlepšení fotokatalytických vlastností. Způsobem zvýšení fotoaktivní účinnosti se ukazuje být modifikace povrchu TiO_2 vrstev vzácnými kovy, např. stříbro, platina. Dopování stříbrem umožňuje vytváření fotokatalytických vrstev i za nízkých teplot [116]. Tak by mohly být jako substráty použity i běžné textilní materiály místo tepelně odolných technických tkanin.

Literatura

- [1] YANG, HELEN et al. Temperature-Triggered Collection and Release of Water from Fogs by a Sponge-Like Cotton Fabric. *Advanced Materials* Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, 25 (8), 1150–1154. ISSN 1521-4095
- [2] D'AGOSTINO, RICCARDO et al. *Plasma deposition, treatment and etching of polymers*. New York: Academic Press, Inc. 1990. ISBN 0-12-200430-2.
- [3] MUSIL, JINDŘICH a VYSKOČIL, JIŘÍ. *Tenké vrstvy nitridu titanu*. Studie ČSAV. Praha: Academia 1989.
- [4] KOLOUCH, ALEŠ. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování povrchů*. Liberec 2004. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [5] CHEN, FRANCIS F. *Úvod do fyziky plazmatu*. Praha: Academia, 1984.
- [6] SHISHOO, ROSHAN (ed.). *Plasma technologies for textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2007. ISBN 978-184569073-1.
- [7] HLADÍK, JAN et al. Plasma treatment of a polyethylene powder – effect of plasma penetration under the upper layer of the powder. In: *Symposium on Applications of Plasma Processes, Podbáňské*. Podbáňské: Comenius University Press, 2005, 169–170. ISBN80-223-2018-8.
- [8] HLADÍK, JAN et al. Plasma Treatment of Polyethylene Powder – Process and Application. In: *International Conference 4-th Nanodiamond and Related materials jointly with 6-th Diamond and Related Films, Łódź, Poland*. Łódź: TU Łódź, 2005. ISBN 83-917309-5-6.
- [9] ŠPATENKA, PETR et al. Penetration of the active particles to the powder. In: *48th Annual Technical Conference Proceedings, Denver, Colorado, USA*. Denver: Society of Vacuum Coaters, 2005, 95–98. ISSN 0737-5921.
- [10] POLL, HANS ULRICH et al. Penetration of plasma effects into textile structures. In: *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2001, 142–144, 489–493. ISSN 0257-8972.
- [11] FUSSELMAN, STEVEN P. et al. Penetration of plasma surface modification. II. CF₄ and C₂F₄ low-temperature cascade arc torch. In: *Journal of Polymer*

- Science Part A: Polymer Chemistry*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1994, 32 (10), 1839–1845. ISSN 1099-0518.
- [12] HEARLE, JOHN W. S. (ed.). *High-performance fibres*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2001. ISBN 1855735393.
- [13] ROUETTE, HANS-KARL (ed.). *Encyclopedia of Textile Finishing*. New York: Springer, 2001. ISBN 3540650318.
- [14] SCHINDLER, WOLFGANG D. and HAUSER, PETER J. *Chemical Finishing of Textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2004. ISBN 1855739055.
- [15] NANOCONCEPT. *Efekt lotosového kvetu – NanoConcept*. [cit. 2015-11-29] Dostupné z: <<http://www.nano-concept.cz/efekt-lotosoveho-kvetu/>>
- [16] JAFARI, REZA, ASADOLLAHI, SIAVASH and FARZANEH, MASOUD. Applications of Plasma Technology in Development of Superhydrophobic Surfaces. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. New York: Springer, 2013, 33 (1), 177–200. ISSN 0272-4324.
- [17] VASILJEVIĆ, JELENA et al. The surface modification of cellulose fibres to create super-hydrophobic, oleophobic and self-cleaning properties. In: *Cellulose*. Springer Netherlands, 2013, 20 (1), 277–289. ISSN 0969-0239.
- [18] ÖFFENTLICHE PRÜFSTELLE UND TEXTILINSTITUT FÜR VERTRAGSFORSCHUNG EV. *Textiles Material sowie Verfahren zur Herstellung eines derartigen textilen Materials*. Vynálezci: Konstantinos Poulakis, Hans-Jürgen Buschmann a Eckhard Schollmeyer. Bundesrepublik Deutschland. DE Patent 4,035,378.
- [19] KNITTEL, DIERK, BUSCHMANN, HANS-JÜRGEN and SCHOLLMAYER, ECKHARD. Neuartige Ausrüstungseffekte für Natur- and Chemiefasern, Maßgeschneiderte Eigenschaften. In: *Bekleidung+Textil*. 1992, 44 (12), 34-40.
- [20] LO NOSTRO, PIERANDREA, FRATONI, LAURA and BAGLIONI, PIERO. Modification of a Cellulosic Fabric with β -Cyclodextrin for Textile Finishing Applications. In: *Journal of inclusion phenomena and macrocyclic chemistry*. Berlin: Kluwer Academic Publishers, 2002, 44 (1–4), 423–427. ISSN 0923-0750.
- [21] LEE, MYUNG HAK, YOON, KEE JONG and KO, SOHK-WON. Synthesis of a vinyl monomer containing β -cyclodextrin and grafting onto cotton fiber. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2001, 80 (3), 438–446. ISSN 1097-4628.
- [22] GAWISH, SAMIHA M. et al. Synthesis and characterization of novel biocidal cyclodextrin inclusion complexes grafted onto polyamide-6 fabric by a redox method. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2006, 99 (5), 2586–2593. ISSN 1097-4628.
- [23] WEI, QUFU. *Surface Modification of Textiles*. Cambridge: Woodhead Publishing, 2009. ISBN 1845694198.

- [24] ARSHADY, REZA. *Microspheres Microcapsules & Liposomes: Preparation & chemical applications*. Citus, 1999. ISBN 0953218716.
- [25] ARSHADY, REZA and BOH, BOJANA. *Microspheres, Microcapsules and Liposomes: Microcapsule Patents and Products v. 6 (Microspheres, Microcapsules & Liposomes)*. Citus Books 2003. ISBN 0953218767.
- [26] WHITE, MARY ANNE and LEBLANC, MONIQUE. Thermochromism in Commercial Products. In: *Journal of Chemical Education*. Washington, D.C.: American Chemical Society, 1999, 76 (9), 1201. ISSN 0021-9584.
- [27] OUTLAST TECHNOLOGIES LLC. *Outlast® in fibers*. [online] 2015 [cit. 2015-10-17]. Dostupné z: <<http://www.outlast.com/en/applications/fiber/>>
- [28] CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE CNRS. *Encapsulation of vitamin c into water soluble dendrimers*. Vynálezci: Didier Astruc, Jaime Ruiz Aranzes, Elodie Boisselier. European patent application. WO Patent App. PCT/FR2009/000,064.
- [29] PARVINZADEH, MAZEYAR. Surface modification of synthetic fibers to improve performance: Recent approaches. In: *Global Journal of Physical Chemistry*. Tiruchengodu: Simplex Academic Publishers, 2011, 3 (2), 1–11. ISSN 0976-9145.
- [30] PURUSHOTHAM, H. Transfer of nanotechnologies from R&D institutions to SMEs in India. [online] In: *Tech Monitor*. New Delhi: Asian and Pacific Centre for Transfer of Technology, 2012, 29 (4), 23–33. ISSN 0256-9957. Dostupné z: <http://www.techmonitor.net/tm/images/4/49/12oct_dec_sf3.pdf>
- [31] GOWRI, SORNA et al. Polymer nanocomposites for multifunctional finishing of textiles – a review. In: *Textile Research Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 2010, 80 (13), 1290–1306. ISSN 0040-5175.
- [32] WONG, YUEN WAH et al. Selected applications of nanotechnology in textiles. [online] In: *Autex Research Journal*. Łódź: Technical University of Łódź, 2006, 6 (1), 1–8. ISSN 1470-9589. Dostupné z: <http://www.autexrj.com/cms/zalaczone_pliki/1-06-1.pdf>
- [33] KŘEMENÁKOVÁ, DANA (ed.), MILITKÝ, JIŘÍ (ed.) a MISHRA, RAJESH (ed.). *Pokročilé materiály pro bariérové a funkční vlákenné systémy*. Vyd. 1. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2013, 399 s. ISBN 978-80-7494-030-9.
- [34] NANOTRADE, S.R.O. *nanosilver.cz* 2015 [cit. 2015-11-29] Dostupné z: <<https://www.nanosilver.cz/>>
- [35] GOH, YI-FAN, SHAKIR, IMRAN and HUSSAIN, RAFAQAT. Electrospun fibers for tissue engineering, drug delivery, and wound dressing. In: *Journal of Materials Science*. 2013, 48 (8), 3027–3054. ISSN 0022-2461.
- [36] NORRIS, STEFFANIE C. P. et al. Raster image correlation spectroscopy as a novel tool to study interactions of macromolecules with nanofiber scaffolds. In: *Acta Biomaterialia*, 2013 7 (12), 4195-4203. ISSN 1742-7061.

- [37] ERBEN, JAKUB et al. The combination of meltblown and electrospinning for bone tissue engineering. In: *Materials Letters*, 2015, 143, 172-176. ISSN 0167-577X.
- [38] SHAHIDI, SHEILA, WIENER, JAKUB and GHORANNEVISS, MAHMOOD. Surface Modification Methods for Improving the Dyeability of Textile Fabrics. [online] In: *Eco-Friendly Textile Dyeing and Finishing*. Rijeka: INTECH Open Access Publisher, 2013. ISBN 978-953-51-0892-4. Dostupné z: <http://cdn.intechopen.com/pdfs/41409/InTech-Surface_modification_methods_for_improving_the_dyeability_of_textile_fabrics.pdf>
- [39] TEXTOR, TORSTEN, BAHNERS, THOMAS and SCHOLLMEYER, ECKHARD. Modern approaches for intelligent surface modification. In: *Journal of Industrial Textiles*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 2003, 32 (4), 279–289. ISSN 1528-0837.
- [40] BÖTTCHER, HORST. Sol-Gel-Beschichtung auf Textilien – Möglichkeiten und Probleme. In: *Textilveredlung*. Basel: Swiss Society Textile and Chemistry, 2001, 36 (3), 16–21. ISSN 0040-5310.
- [41] TEXTOR, TORSTEN, BAHNERS, THOMAS and SCHOLLMEYER, ECKHARD. Surface modification of textile fabrics by coatings on the sol-gel process. In: *Melliand Textilberichte*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag GmbH, 1999, 80 (10), 847–848 + E229. ISSN 0341-0781.
- [42] BERENDJCHI, AMIRHOSEIN et al. Fabrication of superhydrophobic and antibacterial surface on cotton fabric by doped silica-based sols with nanoparticles of copper. In: *Nanoscale Research Letters*. New York: Springer, 2011, 6 (1), 1–8. ISSN 1931-7573.
- [43] SCHOLLMEYER, ECKHARD and BAHNERS, THOMAS. Surface modification of fibres by laser irradiation. In: *Melliand Textilberichte*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag GmbH, 1990, 71 (4), 251–256 + E113. ISSN 0341-0781.
- [44] BAHNERS, THOMAS, SCHOLLMEYER, ECKHARD and PRASCHAK, DIRK. Schaffung superabweisender eigenschaftener mittels photonischer techniken. In: *Melliand Textilberichte / International Textile Reports*. Frankfurt am Main: Deutscher Fachverlag GmbH, 2001, 82 (7–8), 613–614. ISSN 0931-9735.
- [45] KAN, CHI WAI. Impact on textile properties of polyester with laser. In: *Optics and Laser Technology*. Elsevier, 2008, 40 (1), 113–119. ISSN 0030-3992.
- [46] ZANINI, STEFANO et al. Characterization of atmospheric pressure plasma treated pure cashmere and wool/cashmere textiles: Treatment in air/water vapor mixture. In: *Applied Surface Science*. Elsevier, 2015, 349, 235-240. ISSN 0169-4332.
- [47] NAEBE, MARYAM et al. Effect of surface treatment and knit structure on comfort properties of wool fabrics. In: *Journal of the Textile Institute*. Taylor and Francis Ltd., 2013, 104 (6), 600–605. ISSN 0040-5000.

- [48] YASUDA, HAJIME. Plasma for Modification of Polymers. In: *Journal of Macromolecular Science: Part A – Chemistry*. Marcel Dekker Inc. 1976, 10 (3), 383–420. ISSN 0022-233X.
- [49] PENACHE, CRISTINA et al. Patterned DBD treatment for area-selective metallization of polymers-plasma printing. In: *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2005, 200 (1–4 SPEC. ISS.), 676–679. ISSN 0257-8972.
- [50] ARPAGAUS, CORDIN, ROSSI, ANTONELLA and VON ROHR, RUDOLF PHILIPP. Short-time plasma surface modification of HDPE powder in a Plasma Downer Reactor – Process, wettability improvement and ageing effects. In: *Applied Surface Science*. Elsevier, 2005, 252 (5), 1581-1595. ISSN 0169-4332.
- [51] ELTEX-ELEKTROSTATIK GMBH. *Device for humidifying a material web*. Vynálezci: Ernst August Hahne a Franz Knopf. US Patent 6,827,781.
- [52] BOZACI, EBRU et al. Effects of the atmospheric plasma treatments on surface and mechanical properties of flax fiber and adhesion between fiber-matrix for composite materials. In: *Composites Part B: Engineering*. Elsevier, 2012, 45 (1), 565–572. ISSN 1359-8368.
- [53] SPARAVIGNA, AMEILA CAROLINA. Plasma treatments for textiles: an innovative technology for traditional and technical fabrics. In: *Recent Research Developments in Applied Physics, vol. 5*. Transworld Research Network, 2002. ISBN 8178950472.
- [54] HAUTOJÄRVI, JONI and LAAKSONEN, SANNA. On-line surface modification of polypropylene fibers by corona treatment during melt-spinning. In: *Textile Research Journal*. SAGE Publications Ltd., 2000, 70 (5), 391-396. ISSN 0040-5175.
- [55] YIP, JOANNE et al. Low temperature plasma-treated nylon fabrics. In: *Journal of Materials Processing Technology*. Elsevier, 2002, 123 (1), 5–12. ISSN 0924-0136.
- [56] SARMADI, MAJID AND KWON, YOUNG AH. Improved water repellency and surface dyeing of polyester fabrics by plasma treatment. In: *Textile Chemist and Colorist*. American Association of Textile Chemists and Colorists, 1993, 25 (12),33–40. ISSN 0040-490X
- [57] YOON, NAMSIK et al. Mechanical and dyeing properties of wool and cotton fabrics treated with low temperature plasma and enzymes. In: *Textile Reseach Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 1996, 66 (5), 329–336. ISSN 0040-5175.
- [58] KAN, CHI WAI et al. Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics. In: *Journal of Materials Processing Technology*. Elsevier, 1998, 83 (5), 180–184. ISSN 0924-0136.

- [59] BARNI, RUGGERO et al. Wettability and dyeability modulation of poly(ethylene terephthalate) fibers through cold SF₆ plasma treatment. In: *Plasma Processes and Polymers*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, 2 (1), 64–72. ISSN 1612-8850.
- [60] RAFFAELE-ADDAMO, ANTONINO et al. Characterization of plasma processing for polymers. In: *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2001, 174–175, 886–890. ISSN 0257-8972.
- [61] KOBAYASHI, SHIRO et al. Change in colour of dyed aramid fabrics by sputter etching. In: *Journal of the Society of Dyers and Colourists*. Society of Dyers and Colourists, 1995, 111 (4), 111–114. ISSN 0037-9859.
- [62] WARD, TRUMAN L. et al. Characterization and use of radio frequency plasma-activated natural polymers. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1979, 23 (7), 1987–2003. ISSN 1097-4628.
- [63] D'AGOSTINO, RICCARDO et al. Diagnostics and decomposition mechanism in radio-frequency discharges of fluorocarbons utilized for plasma etching or polymerization. In: *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. New York: Springer, 1982, 2 (3), 213–231. ISSN 0272-4324.
- [64] BENERITO, RUTH R. et al. Modifications of cotton cellulose surfaces by use of radiofrequency cold plasmas and characterization of surface changes by ESCA (electron spectroscopy for chemical analyses). In: *Textile Research Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 1981, 51 (4), 224–232. ISSN 0040-5175.
- [65] WAKIDA, TOMIJI et al. Free radicals in cellulose fibers treated with low temperature plasma. In: *Textile Research Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 1989, 59 (1), 49–53. ISSN 0040-5175.
- [66] CHEN, JIE RONG. Free radicals of fibers treated with low temperature plasma. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1991, 42 (7), 2035–2037. ISSN 1097-4628.
- [67] CHEN, JIE RONG. Study on free radicals of cotton and wool fibers treated with low-temperature plasma. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 1996, 62 (9), 1325–1329. ISSN 1097-4628.
- [68] MCCORD, MARIAN GAYLE et al. Surface analysis of cotton fabrics fluorinated in radio-frequency plasma. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2003, 88 (8), 2038–2047. ISSN 1097-4628.
- [69] ZHANG, JING et al. Hydrophobic cotton fabric coated by a thin nanoparticle plasma film. In: *Journal of Applied Polymer Science*. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Inc., 2003, 88 (6), 1473–1481. ISSN 1097-4628.
- [70] HÖCKER, HARTWIG. Plasma treatment of textile fibers. In: *Pure and Applied Chemistry*. IUPAC Secretariat, 2003, 74 (3), 423–427. ISSN 0033-4545.

- [71] EUROPLASMA NV. *Europlasma*. [online] 2015 [cit. 2015-11-23]. Dostupné z: <<http://www.europlasma.be/Technology>>
- [72] NANOMEMBRANE. *Hydrophobic Extreme: Nanomembrane*. [online] 2015 [cit. 2015-11-23]. Dostupné z: <<http://www.nanomembrane.cz/cs/nase-reseni/hydrophobic-x>>
- [73] WEI, QUFU. Comparative studies of functional nanostructures sputtered on polypropylene nonwovens. In: *E-Polymers*. European Polymer Federation, 2015, 1-9. ISSN 1618-7229.
- [74] AMBERG, MARTIN. Design, characterisation and operation of an inverted cylindrical magnetron for metal deposition. In: *Plasma Devices and Operations*. Taylor and Francis Ltd., 2004, 12 (3), 175–186. ISSN 1051-9998.
- [75] WANG, HONG BO. Nanostructured antibacterial silver deposited on polypropylene nonwovens. In: *Surface Review and Letters*. World Scientific Publishing Co. Pte Ltd., 2007, 14 (4), 553–557. ISSN 0218-625X.
- [76] SHAHIDI, SHEILA and GHORANNEVISS, MAHMOOD. Comparison between oxygen and nitrogen plasma treatment on adhesion properties and antibacterial activity of metal coated polypropylene fabrics. In: *Fibers and Polymers*. KOREAN FIBER SOCIETY, 2012, 13 (8), 971–978. ISSN 1229-9197.
- [77] VINOGRADOV, IGOR PAVLOVITCH. Spectroscopic diagnostics of DBD remote plasma in Ar/fluorocarbon mixtures – Correlation between plasma parameters and thin film properties. In: *Plasma Processes and Polymers*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007, 4 (SUPPL.1), S797–S800. ISSN 1612-8850.
- [78] HOCKING, MICHAEL GWYN et al. *Metallic and ceramic coatings: production, high temperature properties and applications*. Harlow: Longman, 1989. ISBN 0582033055.
- [79] CHOY, KWANG LEONG. Chemical vapour deposition of coatings. In: *Progress in Materials Science*. Elsevier, 2003, 48 (2), 57–170. ISSN 0079-6425.
- [80] FREY, HARTMUT (ed.) and KHAN, HAMID R. (ed.). *Handbook of thin film technology*. Berlin: Springer, 2015. ISBN 3642054293.
- [81] VACKOVÁ, TAĀANA. *Depozice tenkých vrstev metodou PECVD*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2004. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [82] METROKE, TAMMY L. et al. Passivation of metal alloys using sol-gel-derived materials – A review. In: *Progress in Organic Coatings*. Elsevier, 2001, 41 (4), 233-238. ISSN 0300-9440.
- [83] EXNAR, PETR. *Metoda sol-gel*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. ISBN 80-7372-063-9.

- [84] KERN, WERNER (ed.) and SCHUEGRAF, KLAUS K. (ed.). *Handbook of thin Film Deposition Processes and Techniques*. Park Ridge (NJ): Noyes, 1988.
- [85] ÖKTEM, TÜLİN et al. Investigating the applicability of metal ion implantation technique (MEVVA) to textile surfaces. In: *Textile Reseach Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 2006, 76 (1), 32-40. ISSN 0040-5175.
- [86] TU, KING-NING, MAYER, JAMES W. and FELDMAN, LEONARD C. *Electronic Thin Film Science: For Electrical Engineers and Materials Scientists*. Macmillan, 1992. ISBN 0024215759.
- [87] MOZETIČ, MIRAN. Discharge cleaning with hydrogen plasma. In: *Vacuum*. Elsevier, 2001, 61 (2–4), 367–371. ISSN 0042-207X
- [88] LIEHR, MICHAEL. *Ultraclean semiconductor processing technology and surface chemical cleaning and passivation: symposium held April 17-19, 1995, San Francisco, California, U.S.A.* Pittsburgh, Pa.: Materials Research Society, 1995. ISBN 1558992898.
- [89] GOOSSENS, OLIVIER et al. Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation. In: *Surface and Coatings Technology*. Elsevier, 2001, 142-144, 474–481. ISSN 0257-8972.
- [90] PARK, JAEYOUNG et al. An atmospheric pressure plasma source. In: *Applied Physics Letters*. American Institute of Physics Publising LLC, 2000, 76 (3), 288–290. ISSN 0003-6951.
- [91] SEDLÁKOVÁ, LENKA et al. Deposition of TiO₂ thin films based on of atmospheric barrier-torch discharge. In: *Odborný seminář Nanotechnology and vacuum*. Bratislava, 2005, 37–42. ISBN 80-969435-0-2.
- [92] SEDLÁKOVÁ, LENKA et al. Vlastnosti TiO_x vrstev deponované za atmosférického tlaku. In: *2. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*. Praha: Česká společnost pro povrchové úpravy, 2005, 93–94. ISBN 80-239-6135-7.
- [93] MOLINA, RICARDO et al. Free radical formation in wool fibers treated by low temperature plasma. In: *Textile Reseach Journal*. Thousand Oaks, CA: SAGE Publications Ltd., 2003, 73 (11), 955–959. ISSN 0040-5175.
- [94] LINDE GAS A.S. *Acetylen čistý* [online] 2007 [cit. 2015-10-17]. Dostupné z: <[http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0116/\\\$file/DL0116_06.pdf](http://prodkatalog.linde-gas.cz/international/web/lg/cz/prodcatlgcz.nsf/RepositoryByAlias/DL0116/\$file/DL0116_06.pdf)>
- [95] CHEMICALBOOK INC. *Titanium tetraisopropanolate* [online] 2015 [cit. 2015-10-17]. Dostupné z: <http://www.chemicalbook.com/ChemicalProductProperty_EN_CB3363214.htm>
- [96] HÁJKOVÁ, PAVLÍNA. *Fotokatalytické účinky TiO₂ vrstev připravovaných plazmochemickou depozicí z plynné fáze (PECVD)*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2008. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.

- [97] SKUPINA FYZIKY POVRCHŮ. *Principy AFM* [online] Praha: Katedra fyziky povrchů a plazmatu MFF UK, 2015 [cit. 2015-10-17]. Dostupné z: <<http://physics.mff.cuni.cz/kfpp/povrchy/metoda/afm-principy>>.
- [98] SOUBUSTA, JAN. *Elektronová mikroskopie transmisní a rastrovací* [online] 2015 [cit. 2015-10-17]. Dostupné z: <http://jointlab.upol.cz/~soubusta/OSYS/El_mikr/El_mikr.html>.
- [99] HRIVŇÁK, IVAN. *Elektronová mikroskopie oceli*. ČSSR: Věda, 1986.
- [100] JODAS, MARTIN. *Plasmová modifikace práškových polymerů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2005. Diplomová práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [101] VATUŇA, TOMÁŠ. *Aplikace plazmových výbojů pro úpravy a zušlechťování textilních materiálů*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2006. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [102] HLADÍK, JAN. *Aplikace plazmových technologií pro úpravy a zušlechťování povrchů práškových hmot*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2007. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.
- [103] SEDLÁKOVÁ, LENKA et al. Investigation of thin films deposition into porous material. In: *11-th International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion & 2-nd Alushta International Workshop on the Role of Electric Fields in Plasma Confinement in Stellarators and Tokamaks* Kharkov: Kharkov Institute of Physics and Technology, 2006, 174.
- [104] HALLIDAY, DAVID, RESNICK, ROBERT, WALKER, JEARL a DUB, PETR (ed.). *Fyzika 2.*, přepracované vydání. Brno: VUTIUM, 2013, 2 sv. Překlady vysokoškolských učebnic. ISBN 978-80-214-4123-1.
- [105] P – LAB A.S. *Molekulová síta* [online] 2015 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: <http://www.p-lab.cz/katalog/molekulova-sita_3805p>
- [106] PFEIFFER VACUUM GMBH *Mean free path* [online] 2015 [cit. 2015-11-14]. Dostupné z: <<https://www.pfeiffer-vacuum.com/en/know-how/introduction-to-vacuum-technology/fundamentals/mean-free-path/>>
- [107] BARTOŠ, PETR, VOLFOVÁ, LENKA and ŠPATENKA, PETR. Limited volume thin film deposition on geometrically complicated substrates. In: *European Physical Journal D*. Springer New York, 2009, 54 (2), 173–177. ISSN 1434-6060.
- [108] PEIRCE, FREDERICK THOMAS. 5 – The geometry of cloth structure. In: *Journal of the Textile Institute Transactions*, 1937, 28 (3), T45-T96. ISSN 1944-7027.
- [109] BARTOŠ, PETR, ŠPATENKA, PETR and VOLFOVÁ, LENKA. Deposition of TiO₂-based layer on textile substrate: Theoretical and experimental study. In: *Plasma Processes and Polymers*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2009, 6 (SUPPL. 1), S897–S901. ISSN 1612-8850.

- [110] LICHTIN, NORMAN N. and SADEGHI, MAHMOUD. Oxidative photocatalytic degradation of benzene vapor over TiO_2 . In: *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. Elsevier, 1998, 113 (1), 81–88. ISSN 1010-6030.
- [111] OHKO, YOSHIHISA, FUJISHIMA, AKIRA and HASHIMOTO, KAZUHITO. Kinetic analysis of the photocatalytic degradation of gas-phase 2-propanol under mass transport-limited conditions with a TiO_2 film photocatalyst. In: *Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society, 1998, 102 (10), 1724–1729. ISSN 1520-6106.
- [112] VORONTSOV, ALEXANDER V. Kinetics of the photocatalytic oxidation of gaseous acetone over platinumized titanium dioxide. In: *Journal of Catalysis*. Academic Press Inc., 2009, 189 (2), 360–369. ISSN 0021-9517.
- [113] FUJISHIMA, AKIRA, HASHIMOTO, KAZUHITO and WATANABE, TOSHIYA. *Fotokatalýza na TiO_2 – základy a aplikace*. Praha: Silikátový svaz, 2002. ISBN 80-903113-3-4.
- [114] PARMON, VALENTIN and ZAMARAIEV, KIRILL ILYICH. Photocatalysis in Energy Production. In: SERPONE NICK and PELIZZETTI, EZIO. *Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. New York: Wiley, 1989. ISBN 0471626031.
- [115] SEDLÁKOVÁ, LENKA et al. Photocatalytic properties of titanium oxide-based films deposited by PE CVD. In: *International Conference 4-th Nanodiamond and Related materials jointly with 6-th Diamond and Related Films, Łódź, Poland*. Łódź: TU Łódź, 2005. ISBN 83-917309-5-6.
- [116] HORÁKOVÁ, MARTA. *Depozice speciálních funkčních vrstev a jejich testování*. Liberec: Technická univerzita v Liberci, 2009. Disertační práce. Technická univerzita v Liberci. Fakulta strojní.

Přílohy

A. Publikace disertantky Lenky Volfové (rozené Sedlákové)

Publikace v impaktovaných časopisech

BARTOŠ, P., ŠPATENKA, P., VOLFOVÁ, L.. Deposition of TiO₂-Based Layer on Textile Substrate: Theoretical and Experimental Study. In: *Plasma Processes and Polymers*. 2009, 6, S897–S901. ISSN 1612-8850. DOI:10.1002/ppap.200932208.

BARTOŠ, P., VOLFOVÁ, L., and ŠPATENKA, P.. Limited volume thin film deposition on geometrically complicated substrates. In: *European Physical Journal D*. August 2009, 54 (2), 173–177. ISSN 1434-6060.

Publikace ve sbornících konferencí

SEDLÁKOVÁ, L., OLEJNÍČEK, J., HUBIČKA, Z., KOLOUCH, A., KMENT, Š., CHURPITA, O., and ŠPATENKA, P. Deposition of TiO_x thin films by low pressure PVD and low pressure and high pressure PECVD deposition methods. [poster] In: *Tenth International Conference on Plasma Surface Engineering – Abstract*. Garmish-Partenkirchen: EFDS, September 2006, 332, poster 2037.

BARTOŠ, P., SEDLÁKOVÁ, L., ŠPATENKA, P. Experimental and theoretical study of PECVD in model of hollow substrates. [poster] In: *ICPIG 2007 Proceedings*. Praha: Institute of Plasma Physics AS CR, 2007, 717–720, July 2007. ISBN 978-80-87026-01-4.

SEDLÁKOVÁ, L., HORÁKOVÁ, M., HÁJKOVÁ, P., KOLOUCH, A., KARÁSEK, J., ŠPATENKA, P., Photocatalytic properties of titanium oxide-based films deposited by PE CVD. In: *Abstract Book of International Conference 4-th Nanodiamond and Related materials jointly with 6-th Diamond and Related Films*. Lodz: Technical University of Lodz, 2005. Poster 46, 140. ISBN 83-917309-5-6

SEDLÁKOVÁ, L., KOLOUCH, A., HLADÍK, J., and ŠPATENKA, P. Investigation of thin films deposition into porous material. [poster] In: *11-th International Conference and School on Plasma Physics and Controlled Fusion & 2-nd Alushta International Workshop on the Role of Electric Fields in Plasma Confinement in Stella-*

rators and Tokamaks. Kharkov: Kharkov Institute of Physics and Technology, 2006, 174.

SEDLÁKOVÁ, L., HUBIČKA, Z., CHURPITA, O., STRANYÁNEK, M., ČTVRTLÍK, R., ŠPATENKA, P., Deposition of TiO₂ thin films based on of atmospheric barrier-torch discharge. In: *Odborný seminář Nanotechnology and vacuum*. Bratislava, 2005, 37–42. ISBN 80-969435-0-2.

CERMAN, J., ŠPATENKA, P., SEDLÁKOVÁ, L., STRANYÁNEK, M., ČTVRTLÍK, R., Application of Hard and Wear Resistant Thin Films on Forms for Polymer Processing. [poster] In: *Nanotechnology and Vacuum*. Bratislava, 2005, 32–36, ISBN 80-969435-0-2.

SEDLÁKOVÁ, L., HUBIČKA, Z., CHURPITA, O., STRANYÁNEK, M., ČTVRTLÍK, R., ŠPATENKA, P., Vlastnosti TiOx vrstev deponované za atmosférického tlaku. [poster] In: *2. mezinárodní odborný seminář Progresivní a netradiční technologie povrchových úprav*. Praha: Česká společnost pro povrchové úpravy, 2005, 93–94. ISBN 80-239-6135-7.

ŠPATENKA, P., KOLOUCH, A., HLADÍK, J., HÁJKOVÁ, P., CERMAN, J., SEDLÁKOVÁ, L., HORÁKOVÁ, M., and VACKOVÁ, T. Plasma chemistry group at TU in Liberec. [poster] In: *International Conference Vacuum and Plasma Surface Engineering*. Liberec: Technical University of Liberec, 2006, p. 60, ISBN 80-7372-129-5.

BARTOŠ, P., SEDLÁKOVÁ, L., and ŠPATENKA, P. Study of active particles penetration by PECVD method. In: *International Student Conference of Department of Material Science*. Liberec: Technical University of Liberec, 2007, pp. 23-24. ISBN 978-80-7372-255-5 [CD-ROM, poster]. ISBN 978-80-7372-256-2.

ŠPATENKA, P., BARTOŠ, P., VOLFOVÁ, L., MICHALČÍK, Z. Penetrace aktivních částic – studium metodami experimentální a počítačové fyziky. [poster] In: *Nanomateriály a Fotokatalýza – sborník červen 2008*.

B. Granty

Mechanické vlastnosti plazmově deponovaných TiO_x vrstev

Projekt G1 205/2005 Fondu rozvoje vysokých škol

Řešitel: Ing. Lenka Sedláková

Spoluřešitel: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc.

Studium fotokatalytických vlastností TiO_2 vrstev nanášených na porézní substráty metodou plazmochemické depozice z plynné fáze

Projekt G1 2522/2007 Fondu rozvoje vysokých škol

Řešitel: Ing. Marta Horáková

Spoluřešitelé: Prof. RNDr. Petr Špatenka, CSc., Ing. Lenka Volfová