

Západočeská univerzita v Plzni

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA MATEMATIKY, FYZIKY A TECHNICKÉ VÝCHOVY

PLAZMA JAKO NÁSTROJ K VYTVÁŘENÍ NOVÝCH MATERIÁLŮ -
MOŽNOSTI ZAŘAZENÍ DO VÝUKY NA ZŠ A SŠ
BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Miroslav Krbec

*Přírodovědná studia, Fyzika se zaměřením na vzdělávání
léta studia (2007 - 2012)*

Vedoucí práce: Mgr. Jiří Kohout
Plzeň, 3. duben 2012

Prohlašuji, že jsem diplomovou práci vypracoval samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

Plzeň, 3. duben 2012

.....

vlastnoruční podpis

Poděkování

Rád bych poděkoval vedoucímu mé bakalářské práce Mgr. Jiřímu Kohoutovi za jeho cenné rady, věcné připomínky, velkou trpělivost, ochotu a spolupráci. Dále si poděkování zaslouží Mgr. Martin Hromádka. Jeho zásluhou jsem se seznámil s praktickou stránkou problematiky plazmového naprašování. I jemu děkuji za trpělivost, ochotu a spolupráci.

Obsah

1. Úvod, historické poznámky	2
1.1 Úvodní poznámky, cíle práce	2
1.2 Historie fyziky plazmatu a jeho aplikací při přípravě materiálů	3
2. Teoretické základy fyziky plazmatu a tenkých vrstev	4
2.1 Základní myšlenky fyziky plazmatu	4
2.2 Užití plazmového výboje k přípravě tenkých vrstev	8
2.3 Významné vlastnosti tenkovrstvých materiálů a jejich měření	10
3. Experimenty, jejich zařazení do výuky a ověření v praxi (pedagogický výzkum)	15
3.1 Úvodní poznámky	15
3.2 Pokusy s plazmovou koulí	15
3.3 Pokusy týkající se tvrdosti vrstev a jejich povrchu	20
3.4 Pokusy týkající se hydrofilních a hydrofobních vrstev	23
3.5 Zařazení experimentů do výuky na ZŠ a SŠ	26
3.6 Ověření využitelnosti experimentů ve školské praxi	26
4. Významné aplikace tenkovrstvých materiálů	30
4.1 Tenké vrstvy vykazující vysokou oxidační odolnost do vysokých teplot	30
4.2 Antibakteriální tenké vrstvy a jejich užití	31
4.3 Tenké vrstvy vykazující samočisticí efekt, možné využití	34
5. Závěr	36

1. Úvod, historické poznámky

1.1 Úvodní poznámky, cíle práce

Když se řekne slovo plazma, lidé si mohou představit něco hrozného a složitého. Přitom se s plazmatem setkávají v běžném životě a i ve vzdělávacím procesu se s příklady plazmatu mohli setkat již na základní škole. Ještě mnohem méně než samotný pojem plazma se ví, že pomocí plazmového výboje je možné připravovat unikátní tenkovrstvé materiály vykazující vlastnosti jako například vysokou tvrdost, odolnost do vysokých teplot, nízký koeficient tření či antibakteriální vlastnosti. Této problematice se přitom věnují desítky laboratoří po celém světě a nachází široké uplatnění v průmyslu.

Po úvodu věnovaném historii plazmatu a jeho využití v praxi jsou zjednodušeně vysvětleny nejzákladnější myšlenky fyziky plazmatu a její aplikace při přípravě tenkovrstvých materiálů pomocí tzv. magnetronového naprašování. Zároveň jsou stručně diskutovány nejvýznamnější vlastnosti takto připravených materiálů a metody jejich měření. Zásadní částí práce je kapitola věnovaná pokusům, které je možné v této souvislosti realizovat. Ukazuje se totiž, že základní vlastnosti plazmatu i tenkých vrstev je možné přiblížit pomocí řady nenáročných a „divácky atraktivních“ experimentů, jež mohou pomoci k zatraktivnění výuky fyziky na základních i středních školách. Pozornost je věnována rovněž zařazení tématu do výuky fyziky v souladu s Rámcovým vzdělávacím programem (RVP). V neposlední řadě jsou prezentovány závěry z didaktického ověření tématu této práce na základních a středních školách, které jsem realizoval. Závěrečná kapitola se zabývá vybranými aplikacemi tenkovrstvých materiálů. Pozornost je přitom věnována hlavně aplikacím využívajícím vlastnosti, jež byly prezentovány pomocí pokusů v předchozí části.

Cílem této práce je, aby žáci a studenti nechápali fyziku plazmatu jako cosi čistě teoretického a bez praktického využití. Cíle bych chtěl dosáhnout pomocí propojení zjednodušeně podané teorie, zajímavých pokusů a aplikací, které se dají využít v běžném životě každého z nás. Snad se to alespoň částečně podařilo.

1.2 Historie fyziky plazmatu a jeho aplikací při přípravě materiálů

Již starořecká filozofie (např. Empedoklés, 490 př. n. l. - cca 430 př. n. l.) pracovala se čtyřmi základními živly (oheň, voda, vzduch a země). I přes to se po staletí mluvilo pouze o 3 skupenstvích (pevné, kapalné a plynné). Pevné skupenství odpovídá zemi, kapalné vodě a konečně plynné vzduchu. Celkem přirozené by tedy bylo, kdyby existovalo ještě jedno skupenství, jež by odpovídalo ohni. Toto 4. skupenství poprvé popsal v roce 1879 William Crookes, který se zabýval katodovým zářením v Crooksově trubici. Toto 4. skupenství označil jako *radiant matter* (v překladu zhruba něco jako zářící hmota). Slovo plazma (v ženském rodě) odvozené z řeckého *plassein* (tvořit) začalo být užíváno v medicíně (zásluhou J. E. Purkyně) kolem r. 1845 pro označení krevní tekutiny.

Slovo plazma (ve středním rodě) jako označení pro 4. skupenství hmoty bylo poprvé použito až v roce 1927 nositelem Nobelovy ceny za chemii jménem Irving Langmuir. Když viděl, jak elektrické pole unáší elektrony a ionty, připomnělo mu to situaci, kdy krevní plazma unáší bílé a červené krvinky. Fyzika plazmatu se velmi intenzivně rozvíjela především od druhé světové války a to v souvislosti se snahou o realizaci termojaderné fúze. K jejímu uskutečnění je totiž třeba hmotu zahřát na velmi vysokou teplotu, což vede k tomu, že se nachází právě v plazmatickém stavu. Pozornost je věnována i roli plazmatu v tzv. ionosféře, tedy ionizované části atmosféry Země. V neposlední řadě je plazma intenzivně zkoumáno v astrofyzice. V plazmatickém stavu se totiž nacházejí hvězdy, jež tvoří značnou část hmotnosti vesmíru. V posledních letech se významně rozvíjejí nové mezioborové disciplíny jako plazmová biologie či plazmová medicína. V současné době je tak fyzika plazmatu jednou z nejrozsáhlejších oblastí fyziky a její význam i nadále roste. [1] V padesátých letech 20. století začalo být plazma využíváno i k vytváření nových materiálů. Stalo se tak v souvislosti s objevem tzv. diodového naprašování. Tato technologie se však ještě nedokázala významněji prosadit v průmyslu a to z důvodu velmi pomalého vytváření vrstev a s tím související nízké efektivity. K průlomů došlo v roce 1974, kdy bylo zjištěno, že rychlost naprašování je možné výrazně zvýšit přidáním magnetického pole vytvářeného tzv. magnetronem. Vzniklé magnetronové naprašování se stalo jednou z nejvíce rozšířených metod přípravy tenkých vrstev (pod tímto pojmem si představme vrstvu, která má tloušťku desítky nanometrů až jednotky mikrometrů) a nachází uplatnění ve výzkumu i v průmyslu. [2]

2. Teoretické základy fyziky plazmatu a tenkých vrstev

2.1 Základní myšlenky fyziky plazmatu

Plazma je čtvrtým skupenstvím hmoty. Jeho souvislost s ostatními skupenstvími ilustruje obrázek 1. Obecně platí, že plazma je možné vytvořit buď výrazným zvýšením teploty (řádově alespoň na několik tisíc stupňů Celsia) nebo užitím elektrického pole, u něhož požadovaná intenzita silně závisí na tlaku použitého plynu.

Pevná látka	Kapalina	Plyn	Plazma
Příklad	Příklad	Příklad	Příklad
Led H_2O	Voda H_2O	Pára H_2O	Ionizovaný plyn $\text{H}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$
Studený $T < 0\text{ }^\circ\text{C}$	Teplá $0\text{ }^\circ\text{C} < T < 100\text{ }^\circ\text{C}$	Horký $T > 100\text{ }^\circ\text{C}$	$T > 10\,000\text{ }^\circ\text{C}$
			
Molekuly jsou fixovány v mřížce	Molekuly se mohou volně pohybovat	Molekuly se mohou volně pohybovat, větší vzdálenosti	Ionty a elektrony se mohou nezávisle pohybovat, větší vzdálenosti

Obrázek 1 - Souvislost plazmy s ostatními skupenstvími

(Obrázek převzat z: http://is.muni.cz/th/77987/prif_m/plasmochemie.pdf)

Jedná se o ionizovaný plyn, který vzniká odtržením elektronů z obalu atomu, nebo roztržením molekul. Aby mohl být ionizovaný plyn považovaný za plazma, musí vykazovat kolektivní chování a kvazineutralitu. Kolektivní chování znamená, že je plazma schopné generovat globální elektrická a magnetická pole a reagovat na ně. Kvazineutralita je poté požadavek pro přibližně stejné množství kladných a záporných částic. [1i]; [2i]

Do plazmatu se proto nezahrnuje:

- plamen svíčky – nesplňuje kolektivní chování
- svazek nabitých částic (např. elektronů) – nesplňuje kvazineutralitu

Do plazmatu se naopak zahrnuje:

- sluneční vítr
- vnitřek a atmosféra hvězdy
- jádro galaxie a mlhoviny
- výskyt na naší planetě (blesk, výboje)

Plazma můžeme rozdělit podle několika různých kritérií. Různé typy přitom mají velmi odlišné vlastnosti a i jejich využití je tudíž různorodé.

a) podle ionizace:

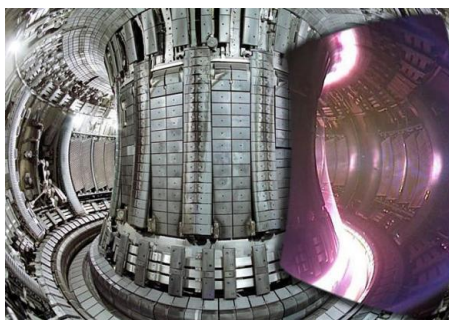
- 1) slabě ionizované – nabitých částic je mnohem méně než neutrálních
- 2) silně ionizované – nabitě částice převládají

Představu o zastoupení nabitých částic nám dá tzv. stupeň ionizace, který udává podíl iontů na celkovém počtu atomů a iontů. V plazmových výbojích, využívaných k přípravě nových materiálů, je stupeň ionizace pouze 0,0001 => na 10000 atomů připadá 1 iont. Ale i takto nízký stupeň ionizace stačí, aby mělo plazma naprosto odlišné vlastnosti od neionizovaného plynu.

Další důležitou věcí je, jak moc se v plazmatu nacházejí vícekrát ionizované ionty. V tzv. nízkoteplotním plazmatu (viz dělení podle teploty) tvoří více než jednou ionizované ionty maximálně několik procent z celkového počtu iontů. V plazmatu vysokoteplotním mohou být velmi významně zastoupeny i mnohonásobně ionizované ionty.

b) podle teploty:

- 1) vysokoteplotní – teplota je nejméně 10^6 K. Vysokoteplotní plazma nachází typicky využití v tzv. tokamacích (experimentální zařízení, které slouží k realizaci termojaderné fúze; viz obr. 2)



Obrázek 2 - Tokamak

(Obrázek převzat z: <http://hplusmagazine.com/2009/10/27/coconut-futures-and-thermonuclear-fusion-power/>)

2) nízkoteplotní – teplota je řádově 10^4 K. Nízkoteplotní plazma se uplatňuje typicky v zářivkách a výbojkách, velkou roli hraje ale i u výbojů sloužících k přípravě tenkých vrstev, jimiž se v této práci budu zabývat především.



Obrázek 3 - Výbojka

(Obrázek převzat z: <http://martiname.ic.cz/vybojka.html>)

c) **podle tlaku**

1) nízkotlaké – tlaky typicky desetiný pascalu až jednotky pascalu. Pokud se snažíme vyvolat nízkotlaké plazma pomocí elektrického pole, stačí nám poměrně malá intenzita elektrického pole a tudíž malé napětí (klasicky stovky voltů). Vzhledem k nízkému tlaku totiž dochází k významnému prodloužení střední volné dráhy částic, které se díky tomu mohou elektrickým polem více urychlit a následně jsou schopny při srážkách ionizovat atomy.

2) vysokotlaké – tlaky typicky odpovídají atmosférickému tlaku (101 325 Pa). Při vyvolání vysokotlakého plazmatu elektrický pole je nutná velmi vysoká intenzita elektrického pole a tudíž vysoké napětí (typicky desítky až stovky megavoltů). Střední volná dráha částic je totiž nízká, částice proto na dostatečné urychlení tak, aby byly schopny při srážkách ionizovat atomy, potřebují mnohem silnější elektrické pole.

d) podle termodynamické rovnováhy:

- 1) v termodynamické rovnováze
- 2) mimo termodynamickou rovnováhu

Co si pod pojmem termodynamická rovnováha představit? Teplota neutrálních atomů, iontů a elektronů je v souladu s tzv. ekvipartičním teorémem určena jejich kinetickou energií. V případě, že všechny uvedené částice mají teplotu přibližně stejnou ($T_a = T_i = T_e$), pak se plazma nachází ve stavu termodynamické rovnováhy. Pokud však dojde k tomu, že se teplota například iontů a elektronů významně liší, říkáme, že je plazma nerovnovážné. To má poměrně významný dopad při provádění výpočtů ve fyzice plazmatu, neboť v takovém případě není možné použít zákony rovnovážné termodynamiky.

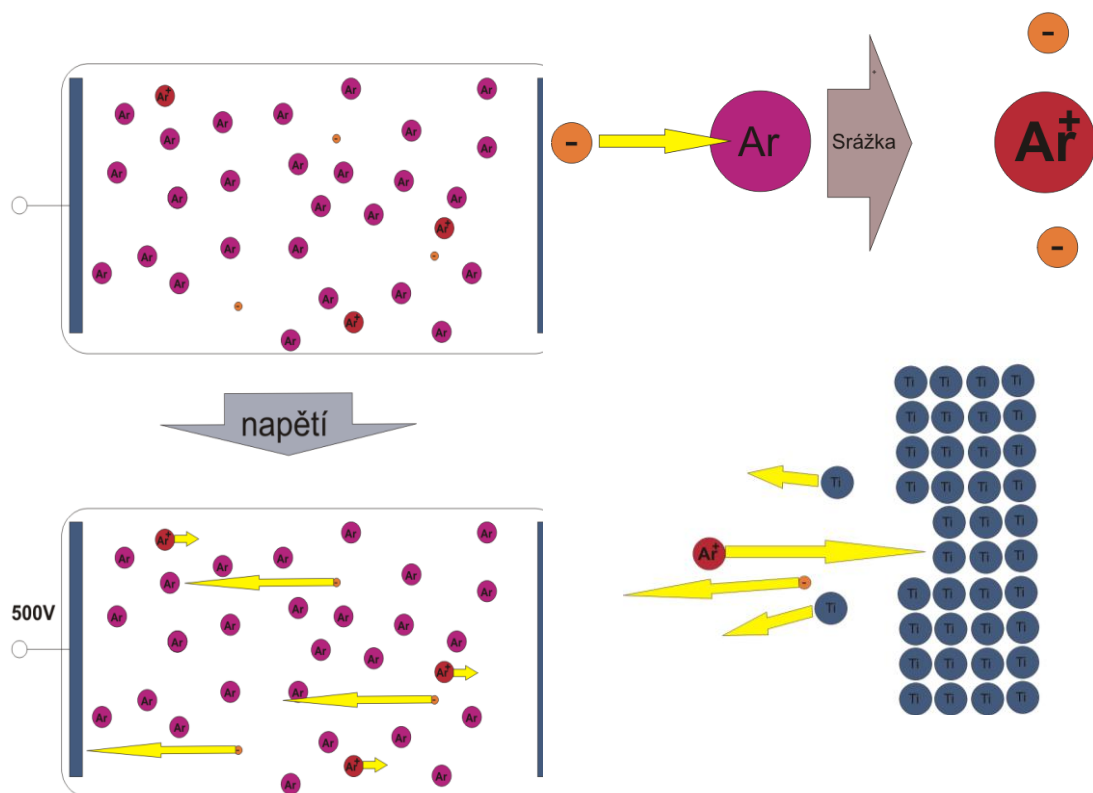
Kdy je plazma v rovnováze a kdy ne? Náboj elektronu je stejný jako náboj jednou ionizovaného iontu, jeho hmotnost je však skoro 2000 krát menší. To znamená, že elektrony jsou v souladu s 2. Newtonovým zákonem mnohem efektivněji urychlovány elektrickým polem než ionty. Pokud je tlak dostatečně vysoký, dochází k častým srážkám a elektrony dokáží svoji energii získanou výrazným urychlováním od vnějšího pole dostatečně efektivně předávat iontům a neutrálním částicím. Díky tomu je teplota všech 3 typů částic skoro stejná. Když je však tlak nízký (např. 1 Pa, to je běžná hodnota tlaku ve výbojích, které se využívají k přípravě nových materiálů, o nichž se píše v této práci), nejsou srážky tak časté, přenos energie od elektronů k iontům a neutrálním částicím je tedy neefektivní a dochází k situacím, že je teplota elektronů (T_e) mnohem větší než teplota iontů (T_i) a neutrálních atomů (T_a). Pro představu, běžně dochází k situacím, kdy $T_e = 40000$ K a $T_a = T_i = 2000$ K. To má velké důsledky například pro modelování plazmových výbojů tohoto typu, je totiž třeba využít metody nerovnovážné termodynamiky. [3]

V této práci nás bude nejvíce zajímat nízkotlaké nízkoteplotní slabě ionizované plazma, které je výrazně mimo stav termodynamické rovnováhy. Právě tento typ plazmatu se totiž vyskytuje v plazmových výbojích využívaných při tzv. magnetronovém naprašování, jehož pomocí jsou nejčastěji připravovány materiály, kterým budeme věnovat hlavní pozornost.

2.2 Užití plazmového výboje k přípravě tenkých vrstev

Jak již bylo uvedeno, plazma se k přípravě nových materiálů používá zhruba od 50. let minulého století, kdy bylo objeveno diodové naprašování. Na jakém principu toto naprašování funguje? Máme depoziční komoru napuštěnou plynem, jehož tlak je několik pascalů. Představme si, že tímto plynem je argon, ačkoliv běžně lze pracovat i s reaktivními plyny jako je kyslík či dusík. Na jednu stranu komory umístíme terč, který může být vyroben například z titanu (samozřejmě jsou možné i jiné prvky či jejich sloučeniny, výhodou naprašování totiž je, že jej lze využít pro velmi širokou škálu materiálů, ačkoliv efektivita procesu je pochopitelně závislá na charakteristikách toho daného materiálu). Na druhou stranu depoziční komory je poté dán tzv. substrát, což může být třeba křemíková destička (opět však platí, že je možné naprašovat i na jiné substráty). Následně připojíme elektrické pole a to tak, že titanový terč funguje jako katoda a křemíkový substrát jako anoda. Připojené napětí je v řádu stovek voltů. Elektrické pole se rozloží tak, že největší intenzita pole bude v těsné blízkosti katody [4].

Nabitě částice, tj. záporně nabitě elektrony a kladně nabitě ionty, jež jsou v určitém velmi nízkém množství přítomny i ve vzduchu, začnou být elektrickým polem urychlovány. Díky velké střední volné dráze způsobené nízkým tlakem a tudíž nízkým počtem srážek se dokáží urychlit natolik, že jsou při srážkách schopny efektivně ionizovat atomy argonu. Díky tomu vznikne v komoře dostatek nabitých částic a můžeme hovořit o plazmovém výboji. Kladně nabitě ionty jsou přitahovány ke katodě a vzhledem k velké intenzitě pole v její těsné blízkosti získávají před dopadem na ni velkou rychlost a tudíž velkou energii. Díky tomu jsou schopny po dopadnutí na titanový terč tvořící katodu vyrazit z něj atomy titanu, které následně cestují napříč výbojem a usedají na křemíkový substrát. Na něm následně vzniká tenká vrstva. Schéma naprašování je uvedeno na obr 4.



Obrázek 4 - Zjednodušené schéma magnetronového naprašování

(upraveno podle obrázku z prezentace KFY ZČU – materiál od vedoucího práce)

Na první pohled by se mohl zdát, že tento zjednodušeně vysvětlený mechanismus naprašování nepřináší nic nového, protože pouze přenášíme titanové atomy z jedné strany komory na druhou. Ale zdání klame. Důležité je, že atomy dosedají na substrát jeden po druhém. Díky tomu může vzniknout úplně jiná struktura (tj. uspořádání atomů) titanové vrstvy, než je na druhé straně (terč). Právě struktura má však zásadní vliv na vlastnosti materiálu a často hraje mnohem větší roli, než to, o jaký prvek či prvky se jedná. Stačí si vzít třeba diamant a grafit. V obou případech se jedná o čistý uhlík, ale díky odlišnému uspořádání atomů jsou vlastnosti obou materiálů naprosto odlišné. Stejně to může fungovat a funguje i u řady dalších prvků a sloučenin.

Strukturu vznikajících vrstev je při naprašování možné ovlivnit řadou dalších faktorů. Lze například regulovat teplotu substrátu, což může mít na uspořádání atomů vrstvy velký vliv. Navíc je možné jako pracovní plyn užít nějaký reaktivní plyn (dusík, kyslík), jehož atomy se budou na rozdíl od atomů netečného (inertního) argonu usazovat na substrát společně s atomy vyraženými z terče. Rozprašováním titanového terče v dusíkové atmosféře je tak možné na substrátu získat nitrid titanu TiN.

Zbývá ještě otázka, proč je vhodné, aby bylo přítomné magnetické pole. Jinými slovy, v čem je magnetronové naprašování, které se bez problémů prosadilo v průmyslu, lepší než naprašování diodové, které v tomto směru neuspělo. Jde o to, že k udržení výboje je potřeba mít v oblasti blízko katody dostatek elektronů vyražených z terče, které dokáží ionizovat atomy pracovního plynu. V nepřítomnosti magnetického pole však tyto elektrony utíkají z blízkosti terče ke stěnám komory. V důsledku toho je potřeba mít mnohem větší tlak (a tudíž více atomů) plynu, což však komplikuje rozprášeným atomům cestu k substrátu a tím prudce snižuje rychlost vytváření vrstvy (tzv. depoziční rychlost). Vhodně uzpůsobené magnetické pole dokáže elektrony udržet v blízkosti katody, což umožňuje realizovat výboj za nižšího tlaku a tím dosáhnout mnohem rychlejšího vytváření vrstvy.

Vrstvy připravené metodou magnetronového naprašování mohou vykazovat řadu zajímavých vlastností, jimž se budu věnovat v další podkapitole.

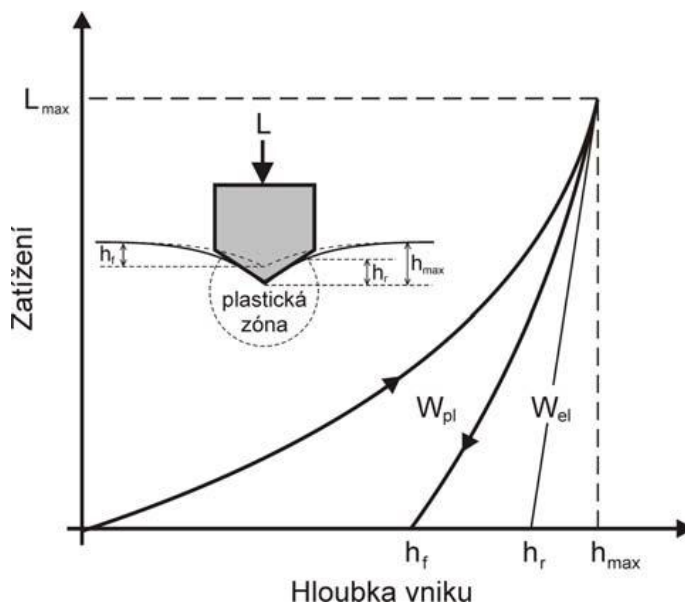
2.3 Významné vlastnosti tenkovrstvých materiálů a jejich měření

V závislosti na konkrétní aplikaci nás může zajímat jedna či zpravidla více z široké nabídky mechanických, elektrických, optických či tepelných vlastností, které naprašované vrstvy mají. Velmi žádané jsou tzv. multifunkční materiály, které dosahují výborných vlastností hned v několika kritériích, tj. například mají vysokou tvrdost, jsou stabilní do velmi vysokých teplot a navíc vykazují vysokou elektrickou vodivost. Zmíním se pouze o těch vlastnostech, které souvisí s tématy, jimž se věnuji v další části práce.

Tvrdost

V přírodopise se žáci dozvídají o tzv. Mohsově stupnici tvrdosti, která má deset stupňů, jež odpovídají jednotlivým nerostům (1 – mastek, 10 – diamant). Co vlastně tvrdost vyjadřuje a jak ji lze změřit? Platí pravidlo, že tvrdší materiál dokáže poškrábat materiál méně tvrdý, což umožňuje porovnat tvrdost dvou materiálů. U tenkých vrstev chápeme tvrdost jako fyzikální veličinu s jednotkou Pascal a měříme ji zpravidla tím, že do vrstvy vpichujeme diamantový hrot (tzv. indentor) daného tvaru danou silou, přičemž určujeme, jak hluboko hrot pronikl. Větší hloubka vpichu pak pochopitelně odpovídá menší tvrdosti vrstvy. Dále nás zajímá, jakým způsobem se hrot chová poté, co začneme sílu snižovat. Z výsledných zatěžovacích a odlehčovacích křivek (viz obr. 5) pak

dokážeme spočítat jak tvrdost materiálu, tak i třeba to, do jaké míry je materiál elastický. Přesný postup při měření je samozřejmě komplikovanější a o optimálním způsobu měření tvrdosti se mezi vědci pracujícími v této oblasti často vedou spory.



Obrázek 5 - Zatěžovací a odlehčovací křivky při měření tvrdosti

(převzato z disertační práce Pavla Caltý, KFY ZČU, Plzeň, 2011)

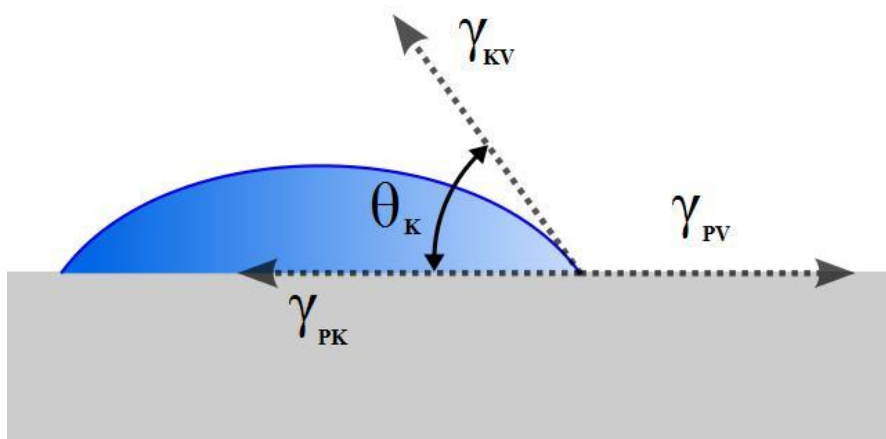
Hydrofilní a hydrofobní povrch

Pokud nalijeme kapalinu na povrch nějaké pevné látky, mohou nastat různé situace.

V některých případech se kapalina rozprostře rovnoměrně po povrchu, jindy naopak vzniknou kapky různé velikosti. Na čem závisí to, jaká situace nastane? Rozhodující veličinou je zde povrchové napětí. Musíme přitom uvažovat povrchová napětí

odpovídající rozhraním kapalina/pevná látka (γ_{KP}) kapalina/vzduch (γ_{KV}) a pevná látka/vzduch (γ_{PV}). Tato 3 povrchová napětí rozhodnou o tom, jaký bude tzv. kontaktní úhel čili úhel, pod kterým se kapalina/vzduch setkávají na povrchu (viz obr. 6). Pro něj se dá snadno odvodit tzv. Youngova rovnice [3i]:

$$0 = \gamma_{PV} - \gamma_{PK} - \gamma \cos \theta_K$$



Obrázek 6 - Kontaktní úhel

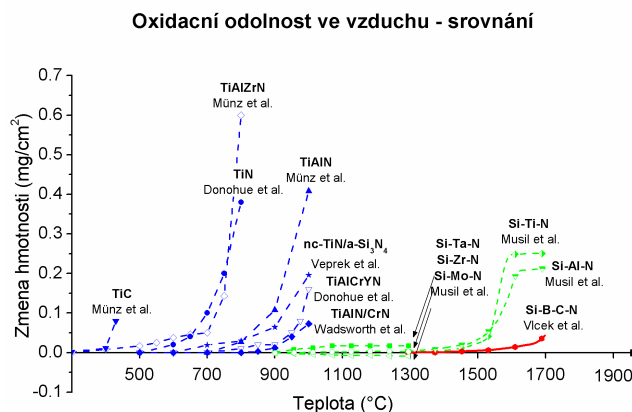
(Upraveno podle: http://en.wikipedia.org/wiki/File:Contact_angle.svg)

V závislosti na tom, jaký je kontaktní úhel, můžeme v případě vody hovořit buď o hydrofilním povrchu (z řeckého *hydro* – voda, *filo* – miluji), kdy je kontaktní úhel velmi malý a voda se tudíž rozprostře po povrchu nebo o povrchu hydrofobním (z řeckého *hydro* – voda, *fobo* – nenávidím), kdy je naopak kontaktní úhel velký a voda vytvoří kapky, které se co nejméně dotýkají povrchu. O hydrofilním povrchu mluvíme, když je kontaktní úhel menší než 30°, o hydrofobním povrchu když je kontaktní úhel větší než 120°. Pokud kontaktní úhel překročí 150°, mluvíme poté o superhydrofobním povrchu. Kontaktní úhel se měří opticky pomocí tzv. tenziometrů. V podkapitole 3.4 budu prezentovat několik zajímavých pokusů týkajících se vrstev s hydrofilním a hydrofobním povrchem. V podkapitolách 4.2 a 4.3 pak ukáží některé významné aplikace těchto vrstev.

Oxidační odolnost do vysokých teplot

Jedním z důležitých požadavků kladených na tenké vrstvy v některých aplikacích je to, aby vykazovaly stabilní vlastnosti do vysokých teplot. Třeba u senzorů v leteckých motorech, kde je teplota kolem 1500 °C, je bezpodmínečně nutné, aby vlastnosti materiálu byly při této teplotě prakticky stejné jako za pokojové teploty, v opačném případě by senzor nemohl pracovat správně. To, jak je vrstva stabilní ve vzduchu za vysokých teplot, vyjadřuje tzv. odolnost proti oxidaci. Jakým způsobem odolnost proti oxidaci změřit? Vrstva je zahřívána stanovenou rychlostí v přístroji jménem termogravimetr a je sledována změna její hmotnosti v závislosti na teplotě (viz obr. 7). Dokud je změna hmotnosti nulová, znamená to, že vrstva si zachovává svoji strukturu a

tudíž s nejvyšší pravděpodobností i své původní vlastnosti. Změna hmotnosti odpovídá tomu, že začalo docházet k oxidaci, což vede ke změně struktury a tudíž nejspíše i ke změně vlastností vrstvy, což je nežádoucí. Proto je maximálně vhodné, aby změna hmotnosti vrstvy zůstala nulová do co možná nejvyšších teplot, tudíž aby vrstva měla co největší odolnost proti oxidaci. V kapitole 4.1 se seznámíme s vrstvami, které vykazují výbornou oxidační odolnost až do teploty 1600 °C, což umožňuje jejich aplikace v různých oblastech.

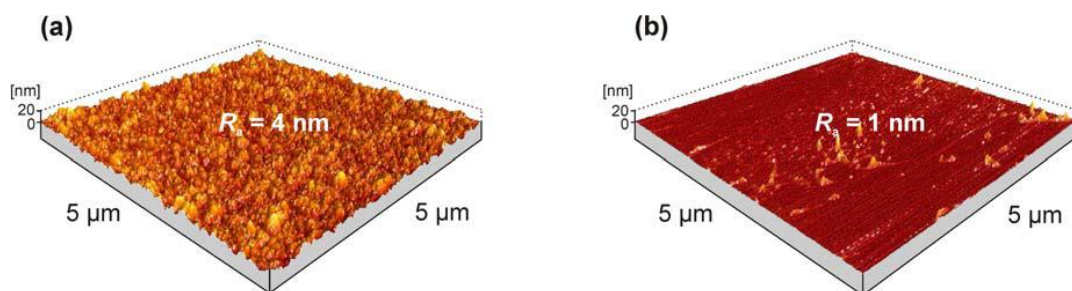


Obrázek 7 - Oxidační odolnost ve vzduchu

(Obrázek poskytnut vedoucím bakalářské práce)

Drsnost povrchu

U řady aplikací především v elektronice je bezpodmínečně nutné, aby vrstvy měly velmi hladký povrch neobsahující žádné defekty. Ke kvantitativnímu popisu je zpravidla užívána tzv. průměrná drsnost povrchu značená R_a (z anglického average roughness). Průměrná drsnost povrchu je zpravidla měřena pomocí tzv. mikroskopie atomárních sil (AFM – atomic force microscopy), která je založena na tom, že jsou měřeny deformace miniaturního nosníku pohybujícího se těsně nad povrchem vrstvy. Díky tomu je možné získat přesnou představu o povrchu vrstvy a následně vypočítat R_a . Na obr. 8 je uveden obrázek z AFM odpovídající vrstvám majícím průměrnou drsnost 4 nm respektive 1 nm. Povrchu vrstev se budu více věnovat v podkapitole 4.3.



Obrázek 8 - Povrch vrstev získaných pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM)

(převzato z disertační práce Pavla Caltý, KFY ZČU, Plzeň, 2011)

3. Experimenty, jejich zařazení do výuky a ověření v praxi (pedagogický výzkum)

3.1 Úvodní poznámky

V této kapitole budu prezentovat sérii pokusů týkajících se fyziky plazmatu a vlastností tenkých vrstev připravených pomocí plazmového výboje. V části 3.2 ukáži několik pokusů s plazmovou koulí, jejichž pomocí lze demonstrovat některé základní vlastnosti plazmatu. V části 3.3 se zaměřím na pokusy týkající se studia povrchu vrstev pomocí mikroskopu a na tvrdost vrstev. Konečně v části 3.4 jsou uvedeny některé pokusy týkající se hydrofilních a hydrofobních vrstev. Součástí kapitoly je i rozbor toho, jak uvedené experimenty zařadit do výuky na základní a střední škole. Využitelnost těchto pokusů byla ověřena v praxi a základní výstupy z tohoto ověření jsou uvedeny v poslední podkapitole této části práce.

3.2 Pokusy s plazmovou koulí

Plazmová koule je vlastně skleněná koule naplněná inertním plynem (zpravidla neon s příměsemi kryptonu či xenonu) o tlaku 20 torrů (cca 2700 Pa). Pro srovnání, atmosférický tlak je asi 760 torrů (101 kPa). Plyn je tedy v kouli oproti atmosféře zředěný cca 40x. Uprostřed koule je kovová elektroda, která je připojena na vysokonapěťový transformátor. Adaptér převádí střídavé napětí 230 V na stejnosměrné 5-10 V. V tranzistorovém obvodu je střídavé napětí 5-20 kV s frekvencí 10-40 kHz a to se přivádí na elektrodu. Mezi elektrodou a povrchem vzniká silné elektrické pole. Elektrony urychlené el. polem se srážejí s atomy plynu a způsobují jejich excitaci a ionizaci. Po zapnutí plazmové koule v plynu mezi elektrodou a skleněnou koulí vznikne výboj. [4i]

Plazmová koule je používána nejen pro výuku fyziky, ale i díky svému tvaru jako dekorační ozdoba. V roce 1974, ji William P. Parker zdokonalil a zpopularizoval. Největší popularity plazmové koule dosáhly právě v 80. letech minulého století. V této době měla skoro každá loď či vědecká laboratoř ve sci-fi filmech plazmovou kouli jako doplněk. [5i]

Plazmová koule do okolí vyzařuje frekvence v rádiovém spektru. O tom se přesvědčíme pokusem se zářivkou. Dále může plazmová koule rušit televizní a rádiový signál.

V případě USB plazmové koule, která se připojuje k počítači, nám může vypovídat službu počítačová myš.



Obrázek 9 - Plazmová koule s USB napájením

(http://www.letsbecool.eu/product.php?id_product=21)

Podobně na tom můžeme být i v případě mobilních telefonů, LCD obrazovek. Lidé s kardiostimulátorem, by se měli plazmové kouli vyhnout.

Nejčastěji jsou plazmové koule plněny jednou z následujících směsí plynů:

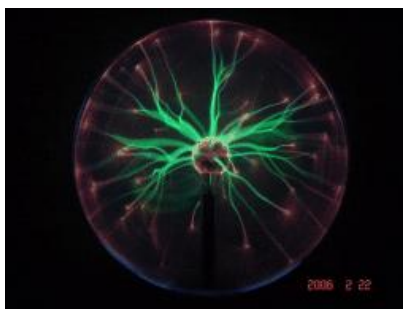
- a) 95 % neon; 5 % xenon



Obrázek 10 - Plazmová koule s náplní neon, xenon

(Obrázek použit z: <http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/117003/Jak-funguje-plazmova-koule.html>)

- b) 95 % neon; 2,5 % xenon; 2,5 % krypton



Obrázek 11 - Plazmová koule s náplní neon, xenon, krypton

(Obrázek použit z: <http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/117003/Jak-funguje-plazmova-koule.html>)

Z obrázků 10 a 11 je patrné, že barva výboje významně závisí na tom, jaké příměsi přidáme k neonu tvořícímu hlavní náplň koule. Neon je používán z toho důvodu, že se velmi snadno ionizuje, a to dokonce nejsnáze z netečných plynů - zápalné napětí neónové doutnavky je nižší než 70 voltů. [4i]

Nyní si popíšeme, co se v plazmové kouli děje. Průchodem proudu se plyn v okolí provazce zahřívá a stává se méně vodivým => výboj se přesouvá na chladnější místo. Takto výboj neustále cestuje po vnitřku koule.

Při nižším tlaku nevznikají „provazcové výboje“, ale pouze difúzní koróna zářící slabě. Při vyšším tlaku vypadá výboj trsovitě nebo keříčkově rozvětvený jako u blesků a jeho svítivost stoupá (ale stoupá i zápalné napětí nutné pro vznik výboje).

a) Dotek prstem

Postup při experimentu:

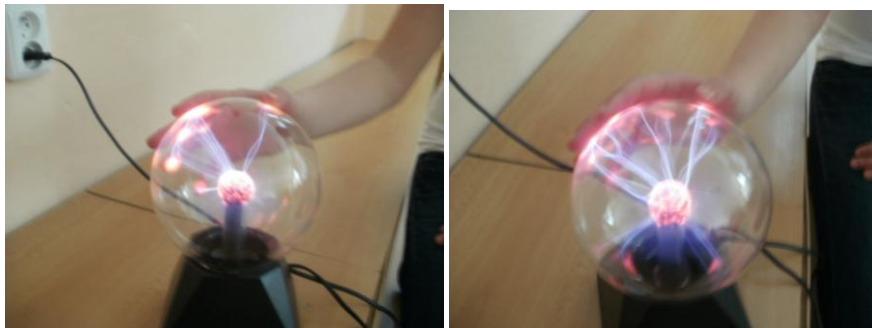
Zapneme plazmovou kouli a dotkneme se prstem jejího povrchu. Pozorujeme, že se "provazce plazmy" spojili do jediného, který míří do našeho prstu. Pokud prst oddálíme, opět vzniknou oddělené provazce.

Fyzikální vysvětlení:

K uvedenému jevu došlo proto, že se elektrický proud snaží najít co nejkratší dráhu k uzemnění. Tu nachází právě přes náš prst. Ionty plynu jsou nabitě a navzájem se odpuzují. Proto když prst oddálíme, prstence zaujmou uvnitř koule takovou polohu, aby se k sobě moc nepřibližovaly.

Poznámky:

Prst nesmíme nechat na plazmové kouli příliš dlouho, po určité době by hrozilo jeho popálení.



Obrázek 12 - Plazmová koule - dotek prstem

(fotografie pořízena při prezentaci na Základní škole v Dobřanech)

b) Pokus s digitronem

Postup při experimentu:

Zapneme plazmovou kouli a na její horní část položíme alobal. Alobal slouží k akumulaci el. proudu. Na alobal přiložíme digitron, který má 10 vývodů (jeden vývod pro každé číslo). Podle toho jaký vývod přiložíme k alobalu, rozsvítí se nám k němu přiřazené číslo.

Fyzikální vysvětlení:

Elektrický proud, který se shromažďuje na alobalu, nám slouží k napájení digitronu.

Poznámky:

K perfektnímu rozsvícení čísla (viz. obr. 13) je nutné přikládat pouze jeden vývod. Pokud bychom zkřížili více vývodů, dojde k tomu, že nám může digitron ukazovat více čísel najednou.



Obrázek 13 - Pokus s plazmovou koulí a digitronem

(fotografie pořízena při prezentaci na Základní škole v Dobřanech)

c) Pokus se zářivkou

Postup při experimentu:

Zapneme plazmovou kouli a přiložíme k ní žárovku. Žárovka se nám rozsvítí.

Fyzikální vysvětlení:

Díky elektromagnetickému poli v okolí elektrody plazmové koule se urychlí částice plynů v žárovce, a jak narážejí do jiných částic, zahřívají se, ionizují je a excitují a ty pak při rekombinaci svítí. Žárovka svítí i tehdy, když je v pouhé blízkosti plazmové koule (bez dotyku ruky, případně když jeden konec se přiloží k žárovce a druhý se drží).
[6i]

Poznámky:

Můžeme rozsvítit dokonce spálenou žárovku.



Obrázek 14 - Podomácku vyrobená plazmová koule, která rozsvítila žárovku

(Obrázek použit z: <http://3pol.cz/950-plazmova-koule>)

d) Plazmová koule a hudba

Postup při experimentu:

K zapnutému rádiu přiložíme plazmovou kouli, kterou také zapneme. Dojde k rušení rádiových vln.

Fyzikální vysvětlení:

Díky elektromagnetickým vlnám, které elektroda plazmové koule vyzařuje, celé zařízení ruší krátké rádiové vlny. Místo hudby vychází z reproduktoru šumění. (citace: <http://3pol.cz/950-plazmova-koule>)

3.3 Pokusy týkající se tvrdosti vrstev a jejich povrchu

a) Tvrdost nerostů a vrstev

Postup při experimentu:

Vezmeme různé nerosty dostupné ve škole a zkusíme dělat rýhy jedním do druhého a do různých tenkých vrstev, jež budeme mít k dispozici. Můžeme porovnávat tvrdosti jednotlivých nerostů a při znalosti Mohsovy stupnice lze i stanovit, jakou tvrdost na této stupnici bude mít která vrstva. Získáme tak představu, jak spolu souvisí tvrdost pojatá fyzikálně (tj. v pascálech, viz. podkapitola 2.3) s tvrdostí podle Mohsovy stupnice.

Fyzikální vysvětlení:

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.3, tvrdší materiál je schopen poškrábat materiál méně tvrdý, opačně to však nejde.

Poznámky:

Cílem pokusu je přiblížit žákům a studentům fyzikálně pojem tvrdost, se kterým se setkávají v přírodopise.

b) Vliv zahřátí vrstvy na její povrch

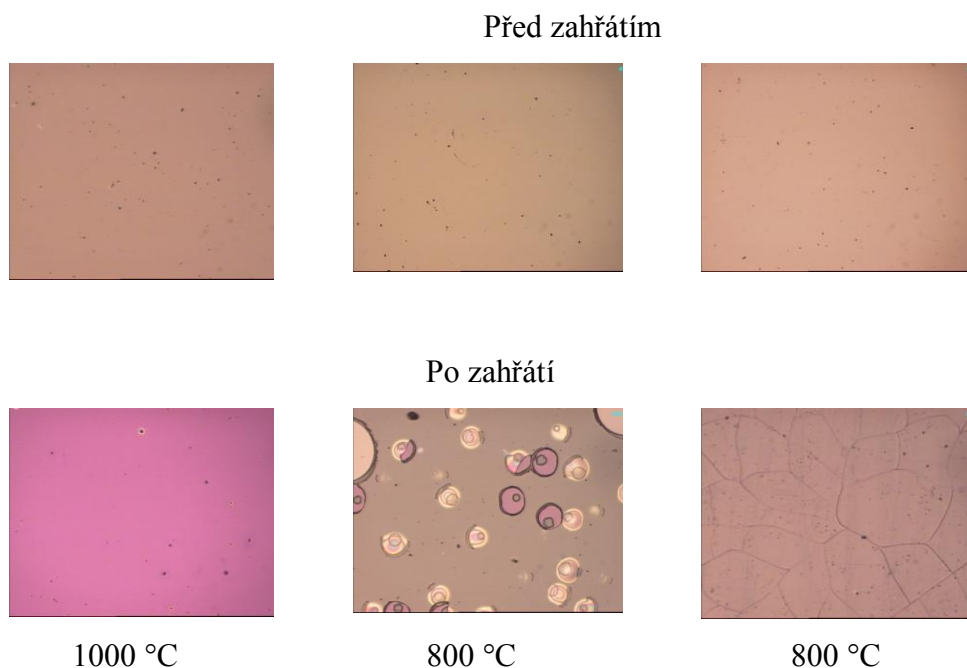
Postup při experimentu:

Mikroskopem zkoumáme, co se stane s vrstvou před a po zahřátí na vysokou teplotu. Na obrázku 15 vidíme, co se stane s vrstvou ZrSiBCN s různým prvkovým složením.

Fyzikální vysvětlení:

Při ohřevu (odborně žíhání) se může stát jedna z následujících situací:

- Nic (to je ideální případ, kterého bychom chtěli dosáhnout)
- Popraskání (k tomu dojde, když je různá teplotní roztažnost substrátu a vrstvy)
- Odloupnutí (když dojde ke zhoršení přilnavosti)

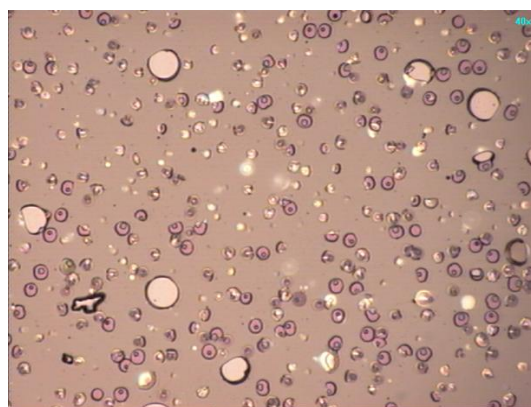


Obrázek 15 - Vzhled vrstvy ZrSiBCN (zirkonium, křemík, bor, uhlík, dusík) s různým prvkovým složením před a po zahřátí na vysokou teplotu

(Fotografie jsou použity z práce Ing. Šárky Prokšové na KFY FAV ZČU)

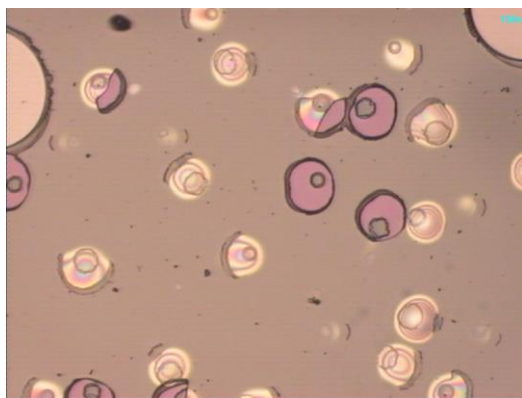
c) Sledování vrstev pod různým zvětšením

Sledování vrstev pod různým zvětšením provádíme pomocí mikroskopu. Protože se mikroskop nachází v každém přírodopisném kabinetu, není problém s provedením tohoto pokusu. Stačí se domluvit s učitelem přírodopisu.

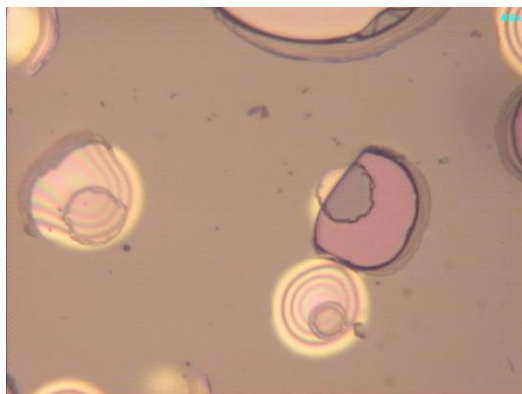


Zvětšeno

40 x



Zvětšeno
160 x



Zvětšeno
400 x

Obrázek 16 - Vrstva zirkonium, křemík, bor, uhlík, dusík (ZrSiBCN) při 800 °C

(Fotografie pochází z práce Šárky Prokšové na KFY FAV ZČU)

3.4 Pokusy týkající se hydrofilních a hydrofobních vrstev

a) Nepropustné sítko

Postup při experimentu:

Připravíme si sítko s nanesenou hydrofobní vrstvou a kádinku. Do kádinky nalijeme vodu. Do sítka přelijeme malé množství vody z kádinky. Voda sítkem neproteče, ale zůstane v něm zachycená, jak je vidět na obrázku 18. Po zvýšení objemu vody v sítku nad určitou hranici efekt přestane fungovat a voda normálně proteče tak, jak bychom očekávali.

Fyzikální vysvětlení:

Na sítku je nanášena hydrofobní vrstva. Povrchová síla odpovídající velkému kontaktnímu úhlu překonává tíhovou sílu a brání tomu, aby voda protekla skrz sítko. Pokud však výrazně zvýšíme objem a tím i hmotnost vody v sítku, povrchová síla již nestačí vyrovnat tíhovou sílu a voda normálně proteče.

Poznámky:

Je velmi důležité nenalévat vodu kolmo, ale pomalu po povrchu (stejně jako točíme pivo).



Obrázek 17 - Pokus se sítkem

(Fotografie pořízena během prezentace na Gymnáziu Mikulášské náměstí)

b) Čištění tácku posypaného čajem

Postup při experimentu:

Připravíme si tácek s nanesenou hydrofobní vrstvou, čajový sáček a kádinku. Na tácek nasypeme čaj a do kádinky nachystáme vodu. Na tácek s čajem nalijeme malé množství vody. Voda vytvoří velké kapky, které „vysbírají“ čaj na tácku.

Fyzikální vysvětlení:

Díky hydrofobní vrstvě (a velkému kontaktnímu úhlu) tvoří voda místo souvislé vrstvy velké kapky, které jsou schopny se pohybovat po tácku a odplavovat nečistoty.

Poznámky: Je důležité, aby tácek nebyl znečištěn a umaštěn, v takovém případě by povrch ztratil své hydrofilní vlastnosti a pokus by se nepodařilo realizovat.



Obrázek 18 - Pokus s táckem

(Fotografie pořízena během prezentace na Základní škole v Dobřanech)

c) Hydrofilní zrcátko

Postup při experimentu:

Vezmeme automobilové zrcátko, na jehož polovinu je nanесena hydrofilní vrstva. Rozprašovač naplníme vodou a pomocí něho nanесeme na zrcátko vodu. Neošetřená polovina zrcátka vypadá zcela normálně, zatímco na ošetřené polovině se voda rovnoměrně rozprostře a vytvoří tenký vodní film.

Fyzikální vysvětlení:

Díky hydrofilní vrstvě nanесené na automobilové sklo se na povrchu netvoří kapičky, ale tenký film. Zásadou tohoto tenkého filmu dojde k „zviditelnění“ povrchu a není potřeba používat stěrače.



Obrázek 19 - Zrcátko - levá polovina je normální, zatímco na pravou polovinu je nanесena hydrofilní vrstva

(Obrázek pořízen z videa: <http://www.youtube.com/watch?v=qg88t4a4Smg>)

3.5 Zařazení experimentů do výuky na ZŠ a SŠ

Pokusy s plazmovou koulí (podkapitola 3.2) se hodí do tematického celku Vedení elektrického proudu v plynech, který je zpravidla probírán ve 3. ročníku gymnázia. Jako motivace však mohou posloužit i na základních školách při probírání elektřiny a magnetismu či v zájmových kroužcích věnujících se fyzice. Pokusy týkající se hydrofilních a hydrofobních vrstev lze využít již na základní škole, kde se probírá (nejčastěji v 7. třídě) smáčivost. Na střední škole je poté možné v rámci celku Struktura a vlastnosti kapalin (vyučuje se zpravidla ve 2. ročníku čtyřletého gymnázia) argumentovat už i pomocí pojmů jako je povrchové napětí či kontaktní úhel. Je tak možné studentům lépe osvětlit fyzikální podstatu problému. Konečně pokusy týkající se povrchu vrstev je možné s úspěchem využít při výuce zobrazovacích přístrojů v rámci optiky. Studenti uvidí, jak lze využít mikroskop ke studiu povrchů materiálu a jak závisí výsledný obrázek na tom, jaké je zvětšení mikroskopu. V této souvislosti se nabízejí mezipředmětové vazby s přírodopisem, kde je mikroskop často využíván. Mezipředmětové vazby se poté uplatní i při studiu tvrdosti nerostů a vrstev.

Ohledně technického vybavení potřebného k realizaci pokusů je třeba říct, že plazmová koule je celkem snadno dostupná, její cena se pohybuje v řádu stovek Kč. Pokusy z části 3.2 je tedy možné realizovat snadno. U pokusů z částí 3.3 a 3.4 je třeba mít k dispozici tenké vrstvy, které samozřejmě v prostředí základní či střední školy není možné připravit. V České republice však existuje hned několik pracovišť (katedry fyziky či materiálů vysokých škol v Praze, Plzni, Brně, Liberci, Ústí nad Labem a Českých Budějovicích), kde se tenkými vrstvami zabývají. I vzhledem k tomu, že počet zájemců o studium fyziky je dlouhodobě nízký, existuje ze strany těchto pracovišť snaha o posílení spolupráce se středními a základními školami. Proto je možné materiály potřebné k realizaci těchto pokusů zapůjčit po dohodě na uvedených pracovištích. Díky tomu jsou i tyto pokusy dostupné, ačkoliv samozřejmě vyžadují určitou iniciativu ze strany vyučujícího fyziky.

3.6 Ověření využitelnosti experimentů ve školské praxi

Téma této bakalářské práce jsem prezentoval na Základní škole v Dobřanech, kde působím jako učitel fyziky, v 9. třídě a ve 2. ročníku čtyřletého gymnázia na Mikulášském náměstí v Plzni při hodině Mgr. Petra Zrostlíka. V obou případech jsem

nejprve formou prezentace uvedl základní informace o plazmatu a jeho využití při přípravě nových materiálů. Prezentace obsahovala rovněž informace o významných aplikacích některých vrstev a několik videí s pokusy, které jsem přímo ve třídě nemohl realizovat. Na základní škole jsem uvedl pouze úplné základy, na SŠ jsem se snažil o podrobnější fyzikální vysvětlení popisovaných jevů.

Po zhruba patnáctiminutové prezentaci přišly na řadu pokusy uvedené v podkapitolách 3.2 a 3.4 této práce. Na závěr hodiny jsem rozdál žákům a studentům krátký dotazník (viz. obr. 21) týkající se hodnocení prezentace a pokusů a celkově jejich zájmu o dané téma.

Základní škola/Gymnázium

1) Ohodnoť prezentaci (jako ve škole):

1 2 3 4 5

2) Co se ti na prezentaci líbilo a co nelíbilo?

3) Ohodnoť pokusy (jako ve škole):

1 2 3 4 5

4) Co se ti na pokusech líbilo a co nelíbilo?

5) Zlepšila prezentace tvé smýšlení o fyzice?

6) Přemýšlíš o to, že by ses v budoucnosti věnoval/a fyzice plazmatu?

a) Ano, určitě.

b) Ne, plazma mne nezajímá.

c) Ne, fyziku nemám rád/a.

Obrázek 20 – Dotazník

Na ZŠ vyplnilo dotazník 17 žáků, na SŠ poté 15 studentů. Zásadní závěry z vyhodnocení dotazníků jsou uvedeny v následujících tabulkách:

Základní škola Dobřany

Otázka č.	Výsledek
1	Průměrné hodnocení prezentace: 1
2	Nejvíce se žákům líbilo, že je řečeno jen to základní a srozumitelně bez podrobností a čísel. Velký úspěch měla i videa.
3	Průměrné hodnocení pokusů: 1
4	Žáci ocenili, že měli možnosti si pokusy sami vyzkoušet, ale zdálo se jim, že je pokusů málo.
5	Většině žáků tato prezentace zlepšila smýšlení o fyzice
6	Převážná část žáků neuvažuje o spojení své budoucnosti s fyzikou

Vzhledem k tomu, že se jedná o mé žáky, mohl jsem si prezentaci „upravit“ dle svých zkušeností se znalostmi žáků.

Gymnázium, Mikulášské náměstí, Plzeň.

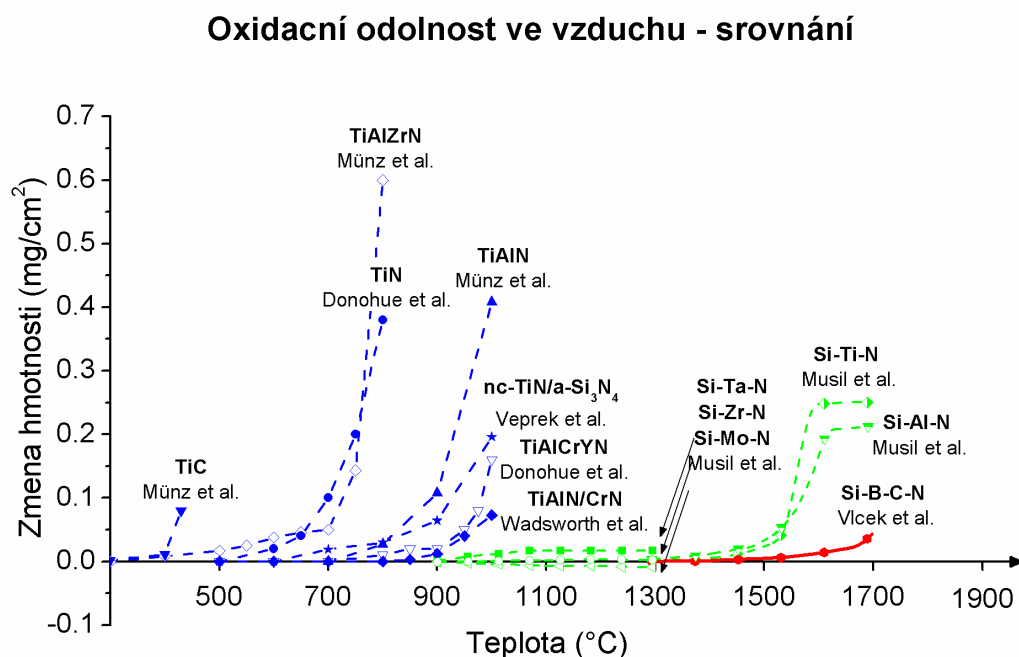
Otázka č.	Výsledek
1	Průměr hodnocení prezentace: 2
2	Nejvíce se žákům líbily obrázky, přednes prezentace a možnost pokládat dotazy. Pětině žáků se nelíbilo, že prezentace nebyla moc vědecká a k některým tématům bylo řečeno málo.
3	Průměr hodnocení pokusů: 1,5
4	Žákům se líbilo provedení pokusů a také to, že si pokusy mohli vyzkoušet
5	Pouze polovině žáků zlepšila prezentace smýšlení o fyzice
6	Třetina žáků uvažuje o spojení své budoucnosti s fyzikou

Vzhledem k tomu, že jsem zvyklý vyučovat na základní škole, při prezentaci na SŠ jsem podcenil úroveň studentů matematické třídy a nedostatečně jsem fyzikálně vysvětlil některé pojmy a pokusy. To se projevilo i v dotazníku, který studenti vyplňovali. Celkově se však ukázalo, že toto téma (především pokusy a aplikace v praxi) je pro žáky posledního ročníku ZŠ i pro studenty středních škol zajímavé a při dodržení odpovídajících didaktických zásad by neměl být problém s jeho zařazením do praxe.

4. Významné aplikace tenkovrstvých materiálů

4.1 Tenké vrstvy vykazující vysokou oxidační odolnost do vysokých teplot

Jak již bylo uvedeno v části 2.3, pro řadu aplikací je velmi důležité, aby vlastnosti vrstev zůstaly stabilní do vysokých teplot. Důležitým kritériem je tedy v řadě případů oxidační odolnost vrstev, která je vyjádřena změnou hmotnosti při ohřevu na vysoké teploty. Obrázek 22 ukazuje, jaké oxidační odolnosti dosahují různé tenké vrstvy připravené v uplynulých letech na různých výzkumných pracovištích. Je vidět, že nejmenší změnu hmotnosti vykazují vrstvy na bázi křemíku, uhlíku, bóru a dusíku připravené na Katedře fyziky FAV ZČU.



Obrázek 21 - Srovnání oxidační odolnosti ve vzduchu

(obrázek poskytnut od vedoucího bakalářské práce)

Co musí být splněno, aby vrstva měla vysokou oxidační odolnost? Ukazuje se, že důležitou roli hraje struktura materiálu. Vyšší oxidační odolnost zpravidla vykazují vrstvy amorfnní než vrstvy krystalické. Velmi důležité je samozřejmě i prvkové složení a především to, jakým způsobem se na sebe jednotlivé atomy váží. Některé vazby jsou totiž při vysokých teplotách nestabilní, což vede ke snížení oxidační odolnosti materiálu. Velkou roli hraje i to, jaký oxid se vytváří na povrchu vrstvy během zahřátí do vysokých teplot. Některé oxidy jsou totiž stabilní, zatímco jiné těkavé. Stabilní oxidy

(např. oxidy křemíku či zirkonia) dokáží vrstvu efektivně ochránit před oxidací, oxidy těkavé (např. oxid boru) naopak oxidaci napomáhají. [5]

Materiály s vysokou oxidační odolností jsou velmi perspektivní především v oblasti leteckého průmyslu, kde jsou vyžadovány materiály stabilní nejméně do 1500 °C. Využívány jsou například k výrobě senzorů v leteckých motorech apod.

4.2 Antibakteriální tenké vrstvy a jejich užití

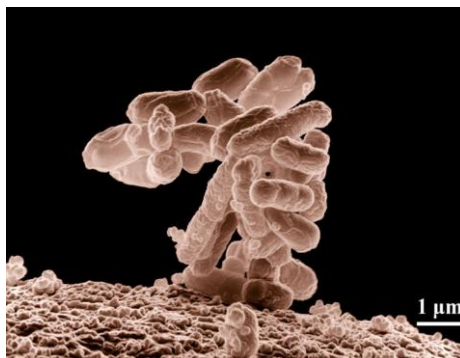
V současné době se věnuje velká pozornost antibakteriálnímu efektu povrchu vrstev TiO_2 , které obsahují různé příměsi (např. Ag, Cu, Fe atd.). Cílem je vytvořit materiál, který je pro člověka netoxický a po vystavení elektromagnetickému záření (ideálně světlu, ale z důvodů, které probereme v další části, je v současné době potřeba UV záření) co nejrychleji likviduje bakterie. Antibakteriální účinky vrstvy jsou přitom nejčastěji testovány na bakterii *Escherichia coli* (viz obr. 23). Vrstvy poté nachází využití v nemocnicích apod.

Funguje to tak, že „zabijáky“ bakterií jsou vysoce reaktivní OH radikály, které se tvoří na povrchu TiO_2 díky tzv. fotokatalytickému jevu. Tento jev spočívá v tom, že u některých materiálů (typicky právě TiO_2) dojde poté, co jsou vystaveny záření, jehož energie fotonů převyšuje šířku zakázaného pásu materiálu, k vytvoření páru elektron-díra a následně (díky kontaktu excitované molekuly a vodní páry) k vytvoření hydroxylových radikálů OH. Teorie fotokatalytického jevu je samozřejmě komplikovanější a je popsána v [6]. Vysoce reaktivní radikály OH vytvořené během ozařování povrchu poté nejprve naruší vnější membránu buňky bakterie, což je hlavním krokem v zabití bakterie.

Ukazuje se, že tvorbu těchto radikálů lze alespoň v případě TiO_2 posílit mechanismem, jež není ještě zcela vysvětlen, pomocí přidání vhodného množství příměsi jako je měď či stříbro. Například v práci [7] bylo ukázáno, že TiO_2 vrstvy obsahující malé množství zhruba 1,2 atomového procenta mědi vykazují mnohem lepší antibakteriální vlastnosti ve srovnání s čistou TiO_2 vrstvou i s TiO_2 vrstvou obsahující větší množství mědi kolem 4 atomových procent (viz obr. 24). Povrch TiO_2/Cu vrstvy navíc vykazuje nejen vyšší účinnost v zabíjení bakterií, ale také umožňuje odstranit zabité bakterie z povrchu díky hydrofilicitě této vrstvy vyvolané UV zářením a s tím souvisejícím

samočisticím efektem. Kombinace antibakteriální a hydrofilní vrstvy tak představuje velice perspektivní materiál, jež lze využít v mnoha aplikacích.

Slabina antibakteriálních vrstev na bázi TiO_2 spočívá v tom, že k vyvolání fotokatalytického jevu (a tím i k aktivování antibakteriálních vlastností vrstvy) je třeba UV záření, viditelné světlo k tomuto účelu nepostačuje. Je to z toho důvodu, že šířka zakázaného pásu je větší než energie fotonů odpovídajících viditelnému světlu. Z praktického hlediska by přitom bylo nesrovnatelně výhodnější, kdyby fotokatalytický jev nastal i při ozáření viditelným světlem. UV záření ve spektru slunečního záření je totiž silně pohlcováno atmosférou Země. Z tohoto důvodu se řada vědeckých týmů snaží pomocí různých příměsí snížit šířku zakázaného pásu vrstev na bázi TiO_2 a zároveň zachovat jejich fotokatalytické účinky. Pokud by se to podařilo, bylo by možné docílit toho, aby byly bakterie efektivně likvidovány i při ozáření viditelným světlem. I přes určité dílčí pokroky v této oblasti však tento problém nebyl dosud uspokojivě vyřešen.

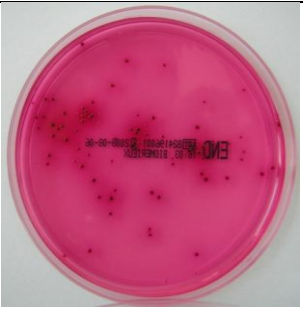


Obrázek 22 - Kolonie Escherichia coli při 10000násobném zvětšení elektronovým mikroskopem

(Obrázek použit z motivační prezentace KFY ZČU)

Ukázky kolonií bakterií na živné půdě po 24 hodinové kultivaci

(Každá přeživší bakterie po ozařování na zkoumaném povrchu Cu-TiO_2 dokáže během kultivace vytvořit právě jednu kolonii, která se zobrazí jako zlatý kulatý bod.)

		
cca 4 % Cu		cca 1,2 % Cu
po 20 minutách	po hodině	po 20 minutách
Masivní nárůst kolonií po kultivaci (žádné zabíjení bakterií)	Vrstva má zjevně antibakteriální účinky. Téměř všechny bakterie byly zlikvidovány, zbylé kolonie lze spočítat.	Vrstva má silné antibakteriální účinky, všechny bakterie byly zlikvidovány.

Obrázek 23 - Ukázky kolonií bakterií po ozáření a následné 24 hodinové kultivaci

(Obrázek pochází z článku [7])

Antibakteriální vrstvy lze využít nejen v medicíně, ale i v dalších oblastech. Uplatnění nacházejí například v sanitární technice. Konkrétně se jedná o novou generaci dlaždic a obkladů s povrchovou vrstvou a speciálními vlastnostmi zaručujícími nejvyšší hygienu a snadnou údržbu. Na povrch dlažby se nanáší tenká a průhledná vrstva, která nemění vzhled, ale zlepšuje hygienické vlastnosti díky hydrofilicitě a antibakteriálnímu efektu. Životnost vrstvy je stejná jako životnost obkladu. Vrstva odolává působení čisticích prostředků. Díky hydrofilicitě povrch dlažby přitahuje vodu a ta získá mycí schopnost, protože částice vody tvoří kulové kapky, ale rovnoměrný film (viz podkapitola 2.3). Nečistoty se díky tomuto filmu odplavují z povrchu. Samočisticí vrstva tak za pomoci UV záření ničí organické látky, bakterie, plísňe a kvasinky na povrchu. [7i]



Obrázek 24 - Ukázka koupelnových obkladů s hydrofilní a antibakteriální vrstvou

(převzato z: <http://www.naseinfo.cz/stavby-a-stavebnictvi/interier/koupelny/jak-na-bezudrzbovou-koupelnu>)

4.3 Tenké vrstvy vykazující samočisticí efekt, možné využití

O schopnosti hydrofobních tenkých vrstev odplavovat nečistoty jsme se přesvědčili již v podkapitole 3.4 pokusem s táckem a čajem. Nyní se na toto téma podíváme poněkud podrobněji. Inspirace pro materiály tohoto typu pochází z přírody, hydrofobní vlastnosti vykazuje totiž například list lotosu. Nečistoty jsou zde zachyceny kapičkami vody díky komplexní mikro- a nanoskopické struktuře povrchu, která minimalizuje přilnavost. Tento jev byl studován v roce 1964 (Detre a Johnson), samočisticí efekt v r. 1977 (Barthloff a Ehler) a další aplikace se objevují od r. 1990.



Obrázek 26 - List lotosu

(Obrázek použit z: http://en.wikipedia.org/wiki/Lotus_effect)

Samočisticí efekt spočívá v tom, že nečistoty jsou zachyceny kapkami vody. Když vodní kapky putují po znečištěném povrchu, přilnavost mezi nečistotou a kapkou je vyšší než mezi nečistotou a povrchem. [8i]

V praxi nachází hydrofobní vrstvy vykazující samočisticí efekt využití například u hydrofobní impregnace skla. Kapičky se po skle lehce skutálí a vezmou s sebou nečistoty, které byly na jeho povrchu. Díky impregnaci zůstane sklo čisté a to i bez použití čisticích prostředků. Čištění totiž probíhá výše zmíněným samočisticím efektem vždy, když zaprší.

Uplatnění se dá najít u:

- střešních oken
- solárních panelů
- skleníků
- zimních zahrad
- čelních skel automobilů (kapky deště při rychlosti nad 60 km/h „utíkají“ ze skla a není tedy potřeba použít stěrače

Použití na materiály:



Obrázek 27 - Použití hydrofobní impregnace na různé materiály

(Použity obrázky z: <http://www.nanobala.cz/sklo.htm>)

Životnost hydrofobní ochrany:

(údaje, které udává webová stránka <http://www.nanobala.cz/sklo.htm>)

- dopravní prostředky
 - čelní plochy: cca 2 roky (20 až 30 tis. km)
 - ostatní plochy: cca 3 roky (až 50 tis. km)
- střešní okna, solární panely, skleníky, zimní zahrady (až 5 let podle expozice) [9i]

5. Závěr

Tato práce je věnována plazmatu jako nástroji k přípravě nových tenkovrstvých materiálů. Toto téma je pak prezentováno způsobem, který by umožňoval jeho zařazení do výuky na základních a středních školách. Snažil jsem se o co nejjednodušší a nejsrozumitelnější výklad základních myšlenek fyziky plazmatu a to i za cenu řady zjednodušení. Rovněž jsem usiloval o propojení teorie se zajímavými experimenty a s aplikacemi, které nacházejí čím dál větší uplatnění v běžném životě. Z prezentace tohoto tématu na základní a střední škole jsem získal dojem, že pro žáky a studenty je toto téma atraktivní a to především díky pokusům, které dokáží velmi jednoduchým způsobem demonstrovat základní fyzikální principy, na nichž funguje či může fungovat řada perspektivních materiálů. Během psaní práce jsem se na Katedře fyziky FAV ZČU seznámil s technikou umožňující přípravu tenkých vrstev i metodami měření jejich základních vlastností. Vzhledem k tomu, že sám působím jako učitel na základní škole, budu tyto poznatky využívat ve své praxi a počítám s tím, že pokusy předváděné v rámci didaktického ověření tohoto tématu zařadím standardně do výuky. Snad toto téma najde cestu i do dalších základních a středních škol v České republice.

Resumé

V této bakalářské práci jsem se zabýval možností zařadit téma „Plazma jako nástroj k vytváření nových materiálů“ do hodin fyziky na základní a střední škole.

Nejprve jsem zmínil historii fyziky plazmatu. Konkrétně vznik názvu plazma a obory, které plazma zkoumají.

Poté jsem zmínil vlastnosti plazmatu a jejich rozdělení.

Další část obsahuje experimenty související s plazmatem. Několik z těchto experimentů bylo předvedeno za základní a střední škole, abych ověřil možnost zařazení do výuky.

Spolu s tím jsem žákům a studentům rozdál dotazníky. Výsledky dotazníky jsou zde stručně uvedeny a diskutovány.

Na závěr zmiňuji některé významné aplikace tenkovrstvých materiálů.

In this thesis I dealt with the possibility to include plasma physics at the hours of physics.

At first, I discussed the history of plasma physics. Particulary, origin of name of plasma and disciplines which use plasma physics are investigated.

The next part is devoted to main properties of plasmas and their distribution.

The next section includes experiments related to the plasma and properties of thin films materials prepared using plasma discharge. Several of these experiments was demonstrated at elementary and middle school to verify the possibility of their inclusion in education. After the presentation, I gave to students questionnaires. The results are briefly presented and discussed.

Finally I mention some important applications of thin film materials.

Seznam použité literatury

- [1] Vlček, Jaroslav. Přednášky k předmětu Fyzika plazmatu, Plzeň, 2011
- [2] Čerstvý, Radomír. Přednášky k předmětu Fyzikální technologie vytváření povrchových vrstev 1, Plzeň, 2011
- [3] Lieberman, Michael A., Lichtenberg, Allan J. Principles of plasma discharges and materials processing. New York, John Wiley & Sons, 1994.
- [4] Ohring, Milton. The materials science of thin films, San Diego, Academic Press, 1992
- [5] Calta, Pavel. Reaktivní depozice vrstev Si-B-C-N pomocí pulzních a kontinuálních magnetronových výbojů, disertační práce, Plzeň, 2011.
- [6] Kaneko, Masao. Photocatalysis: science and technology, Tokio, Kodansha, 2002.
- [7] Ondok, V., Musil, J., Meissner, M., Čerstvý, R., Fajfrlík, K., Two-functional DC sputtered Cu-containing TiO₂ thin films, Journal of Photobiology and Photochemistry A 209, 158 -162, 2009.

Internetové zdroje

- [1i] <http://www.aldebaran.cz/astrofyzika/plazma/basics.html> (27. 3. 2012)
- [2i] http://fyzweb.cz/materialy/hvizdy/5_plazma.pdf (6. 3. 2012)
- [3i] http://en.wikipedia.org/wiki/Contact_angle (18. 3. 2012)
- [4i] <http://petrik.bigblogger.lidovky.cz/c/117003/Jak-funguje-plazmova-koule.html> (21. 3. 2012)
- [5i] <http://museum.mit.edu/nom150/entries/1210> (27. 3. 2012)
- [6i] <http://3pol.cz/950-plazmova-koule> (21. 3. 2012)
- [7i] <http://www.naseinfo.cz/stavby-a-stavebnictvi/interier/koupelny/jak-na-bezudrzbovou-koupelnu> (22. 3. 2012)
- [8i] http://en.wikipedia.org/wiki/Lotus_effect (11. 3. 2012)
- [9i] <http://www.nanobala.cz/sklo.htm> (22. 3. 2012)

Seznam použitých obrázků

Obrázek 1 - Souvislost plazmy s ostatními skupenstvími	4
Obrázek 2 - Tokamak	6
Obrázek 3 - Výbojka	6
Obrázek 4 - Zjednodušené schéma magnetronového naprašování	9
Obrázek 5 - Zatěžovací a odlehčovací křivky při měření tvrdosti	11
Obrázek 6 - Kontaktní úhel.....	12
Obrázek 7 - Oxidační odolnost ve vzduchu.....	13
Obrázek 8 - Povrch vrstev získaných pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM).....	14
Obrázek 9 - Plazmová koule s USB napájením	16
Obrázek 10 - Plazmová koule s náplní neon, xenon	16
Obrázek 11 - Plazmová koule s náplní neon, xenon, krypton	17
Obrázek 12 - Plazmová koule - dotek prstem.....	18
Obrázek 13 - Pokus s plazmovou koulí a digitronem.....	19
Obrázek 14 - Podomácku vyrobená plazmová koule, která rozsvítila žárovku.....	20
Obrázek 15 - Vzhled vrstvy ZrSiBCN (zirkonium, křemík, bor, uhlík, dusík) s různým prvkovým složením před a po zahřátí na vysokou teplotu	22
Obrázek 16 - Vrstva zirkonium, křemík, bor, uhlík, dusík (ZrSiBCN) při 800 °C.....	23
Obrázek 17 - Pokus se sítkem.....	24
Obrázek 18 - Pokus s táckem.....	25
Obrázek 19 - Zrcátko - levá polovina je normální, zatímco na pravou polovinu je nanесena hydrofilní vrstva	25
Obrázek 20 – Dotazník	27
Obrázek 21 - Srovnání oxidační odolnosti ve vzduchu	30
Obrázek 22 - Kolonie Escherichia coli při 10000násobném zvětšení elektronovým mikroskopem.....	32
Obrázek 23 - Ukázky kolonií bakterií po ozáření a následné 24 hodinové kultivaci.....	33
Obrázek 24 - Ukázka koupelnových obkladů s hydrofilní a antibakteriální vrstvou	34