

Západočeská univerzita v Plzni
Fakulta aplikovaných věd

DIPLOMOVÁ PRÁCE



Vít Teřl

Modelování růstu kovových nanočástic v agregační komoře magnetronového nanočásticového zdroje

Katedra fyziky

Vedoucí práce: Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.

Studijní program: Aplikované vědy a informatika, N3918

Studijní obor: Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství

Plzeň 2021

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

Fakulta aplikovaných věd
Akademický rok: 2020/2021

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE (projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Vít TEŘL**
Osobní číslo: **A19N0081P**
Studijní program: **N3918 Aplikované vědy a informatika**
Studijní obor: **Aplikovaná fyzika a fyzikální inženýrství**
Téma práce: **Modelování růstu kovových nanočástic v agregační komoře magnetronového nanočásticového zdroje**
Zadávací katedra: **Katedra fyziky**

Zásady pro vypracování

1. Prostudovat literaturu týkající se principu fungování zdroje nanočástic využívajícího magnetronové rozprašování a popisu fyzikálních procesů tvorby nanočástic v plynné fázi.
2. Navrhnout a vytvořit počítačovou simulaci implementující klíčové fyzikální procesy tvorby nanočástic v plynné fázi.
3. Vypočítat rozdělení velikostí nanočástic na výstupu z agregační komory v závislosti na vnějších parametrech procesu. Diskutovat vliv jednotlivých procesních parametrů na velikost a množství nanočástic a porovnat s dostupnými experimentálními daty.

Rozsah diplomové práce: **50-80 stran**
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Dle pokynů vedoucího diplomové práce.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Tomáš Kozák, Ph.D.**
Nové technologie pro informační společnost

Datum zadání diplomové práce: **1. října 2020**
Termín odevzdání diplomové práce: **31. května 2021**



Radová

Doc. Dr. Ing. Vlasta Radová
děkanka

Jaroslav Vlček

Prof. RNDr. Jaroslav Vlček, CSc.
vedoucí katedry

Poděkování

Během zpracování práce mi byl velkou oporou můj vedoucí práce, Ing. Tomáš Kozák, Ph.D., kterému tímto děkuji za odborné vedení, cenné rady a kontrolu. Také děkuji svým rodičům, přátelům a přítelkyni za velkou podporu během celého studia.

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně a výhradně s použitím citovaných pramenů, literatury a dalších odborných zdrojů.

V dne

Podpis autora

Abstrakt:

Tato práce se zabývá růstem nanočástic v magnetronovém zdroji nanočástic a modelování procesů probíhajících ve zdroji. Cílem této práce bylo nastudovat fyzikální procesy tvorby nanočástic v plynné fázi, které nastávají ve zdroji nanočástic a na základě toho vytvořit počítačový model. Model je založený na kinetické Monte Carlo metodě. Čistá kinetická Monte Carlo by pro tuto simulaci byla nedostatečná, proto upravujeme algoritmus pomocí tzv. prahové metody (v originále Threshold method). V práci je popsána implementace tohoto modelu se všemi nutnými základními procesy pro vznik, růst a pohyb nanočástic v komoře. Hlavním výsledkem simulace je rozdělení velikostí nanočástic na výstupu ze zdroje nanočástic. V poslední části byla provedena diskuze výsledků simulace pro tři různé režimy a pro vypnutí některých procesů v simulaci. Výsledky byly porovnány s experimentálními výsledky. Pro některé parametry simulace model odhaduje trendy experimentálních výsledků přesně, pro jiné je daný model nedostatečný a je provedena diskuze, které limitace modelu je vhodné vylepšit.

Klíčová slova: Zdroj nanočástic, nanočástice atomů Cu, Rozdělení velikostí nanočástic, Magnetronové naprašování, Monte Carlo metoda

Abstract:

This work deals with the growth of nanoparticles in a magnetron nanoparticle source and modelling of the processes occurring in the source. The aim of this work was to study the physical processes of nanoparticle formation in the gas phase that occur in the nanoparticle source and to develop a computer model based on this. The model is based on the kinetic Monte Carlo method. A pure kinetic Monte Carlo would be insufficient for this simulation, so we modify the algorithm using the Threshold method. The implementation of this model is described in this work with all the necessary underlying processes for the formation, growth and movement of nanoparticles in the chamber. The main result of the simulation is the nanoparticle size distribution at the exit from the nanoparticle source. In the last section, there is a discussion of the simulation results for three different regimes and also with respect to turning off some processes in the simulation. The results were compared with experimental results. For some parameters of the simulation the model estimates the trends of the experimental results accurately, for others the model is insufficient and a discussion is made on which limitations of the model should be improved.

Keywords: Gas-aggregation source, Cu nanoparticles, Size distribution of nanoparticles, Magnetron sputtering, Monte Carlo method

Obsah

1	Úvod	3
2	Současný stav problematiky a přehled literatury	4
2.1	Zdroj nanočástic používající magnetronové naprašování	4
2.2	Fyzikální procesy tvorby nanočástic	8
2.3	Modelování tvorby nanočástic	10
3	Cíle diplomové práce	14
4	Metoda zpracování	15
4.1	Popis základních algoritmů	15
4.1.1	Bortz-Kalos-Lebowitz algoritmus	16
4.1.2	„First Reaction“ algoritmus	16
4.1.3	Prahová metoda	17
4.2	Obecný popis modelu	17
4.2.1	Rozdělení geometrie	18
4.2.2	Implementace modelu	18
4.3	Detailní popis procesů	21
4.3.1	Koncentrace pracovního plynu a unášivá rychlost	22
4.3.2	Koncentrace kovových atomů	23
4.3.3	Difúze nanočástic ke stěnám komory	24
4.3.4	1D pohyb nanočástic ve směru osy komory	27
4.3.5	Vlastnosti nanočástic	31
4.3.6	Nukleace nanočástic	32
4.3.7	Záchyt atomů nanočástic	33
5	Výsledky	37
5.1	Obecné informace	37
5.2	Vliv tlaku při konstantní velikosti štěrbině	38
5.2.1	Ideální případ závislosti tlaku na průtoku Ar	39
5.2.2	Experimentálně naměřená závislost tlaku na průtoku Ar	41
5.3	Vliv velikosti štěrbině	45
5.4	Vypnutí jednotlivých procesů	48
5.5	Porovnání výsledků simulace s experimentem	49
6	Závěr	52
	Literatura	54

Kapitola 1

Úvod

Tato práce se zabývá modelováním růstu nanočástic v agregační komoře magnetronového zdroje, kde v závislosti na vstupních parametrech chceme zjistit jejich vlastnosti (především velikost) na výstupu. Nanočástice (také často pojmenovaná jako klastr, př. nanoklastr) je shluk více atomů nebo molekul o velikosti až stovky nanometrů. Nanočástice v poslední době nacházejí využití ve více oborech jako medicína, mikroelektronika, optika a jiné, díky jejich speciálním vlastnostem, závislejícím především na velikosti. Příklady využití mohou být zvětšení pórovitosti a tím celkového povrchu senzorů za účelem zlepšení účinnosti. V medicíně nacházejí využití jako fluorescenční sondy v oblasti zobrazování a detekce. Také je lze využít v oblasti tkáňových úprav, například se ukazuje, že povrch kosti často obsahuje částice o průměru asi 100 nm, pokud jsou umělé kosti upraveny nanočásticemi, poté pacienti mají menší pravděpodobnost odmítnutí [1]. Dále pokud jsou nabitě jsou schopné na povrchu vytvářet polovodiče nebo nacházejí využití pro magnetický zápis informací [2]. Pro tyto aplikace se nanočástice nanášejí v tenkých vrstvách na substrát, případně jinou tenkou vrstvou.

Pro přípravu nanočástic se používají různé zdroje, chemické i fyzické. V této práci se objeví jediný zdroj nanočástic, magnetronový zdroj s agregační komorou, kde dochází ke srážení kovových atomů rozprášených z kovového terče za přítomnosti pracovního plynu (většinou Argon) a postupném nabalování kovových atomů na sebe k vytvoření nanočástice.

Cílem této práce je nastudovat popis fyzikálních procesů probíhajících v agregační komoře. Poté na základě těchto znalostí sestavit model, který pomocí základních fyzikálních procesů bude simulovat procesy růstu a pohybu v komoře za účelem zjištění rozdělení velikostí nanočástic na výstupu.

Byl vytvořen model na základě kinetické Monte Carlo metody a její vylepšení pro správné sledování některých procesů. Pomocí této metody je možné sledovat vliv jednotlivých procesů a také jednotlivých vstupních parametrů (např. rychlost průtoku pracovního plynu a tlaku v komoře) v agregační komoře na velikost nanočástic. Model pomocí různých vstupních parametrů sestaví rozdělení pravděpodobnosti pro vybrané fyzikální procesy a náhodným vzorkem z rozdělení rozhoduje o provedení procesů. Takto simuluje časový vývoj polohy a velikosti nanočástic v agregační komoře jejímž hlavním výstupem je rozložení velikostí nanočástic na výstupu z agregační komory.

Kapitola 2

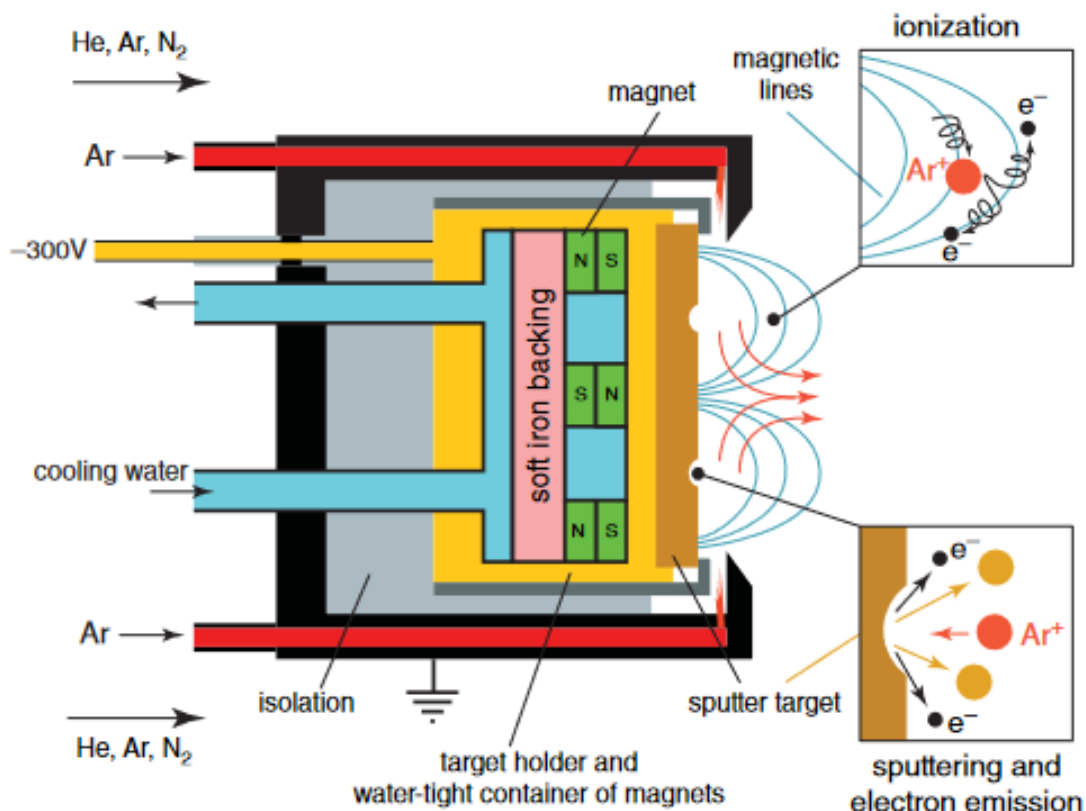
Současný stav problematiky a přehled literatury

2.1 Zdroj nanočástic používající magnetronové naprašování

Magnetronové naprašování patří mezi PVD (Physical vapor deposition) depoziční metody, kdy jednotlivé atomy materiálu jsou uvolňovány z terče a následně dopadají na substrát, kde tvoří tenkou vrstvu [3].

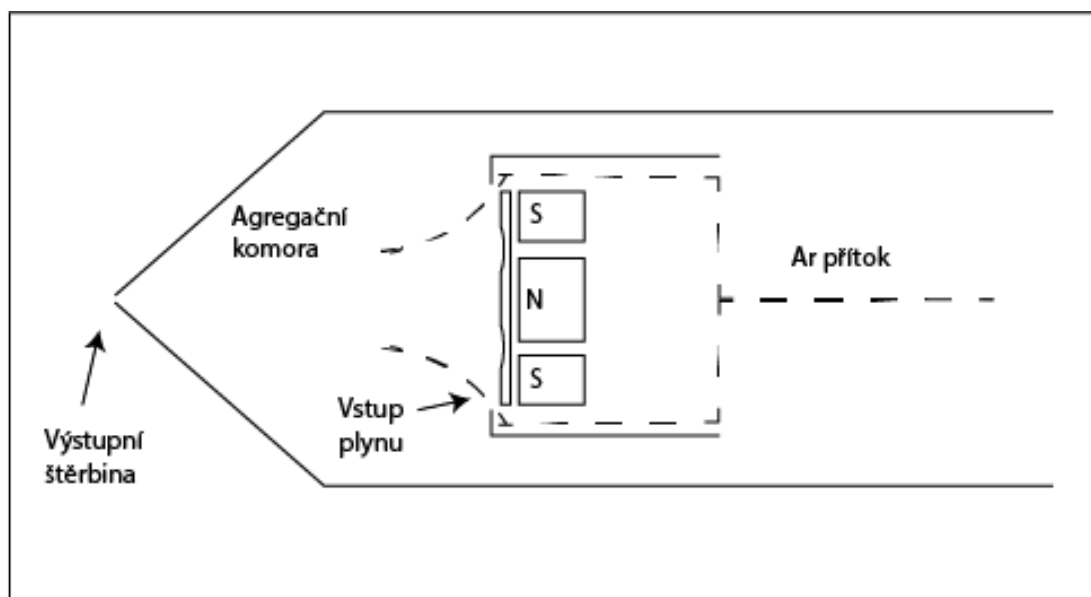
Samotný naprašovací proces probíhá následovně: substrát je vložen do vakuové komory, do které je přidán pracovní plyn a na terč (složený z materiálu, který bude nanesen na substrát) je aplikován záporný potenciál, tímto se v komoře vytvoří plazma. Elektrony se uvolňují z terče do prostoru komory, kde kolidují s atomy pracovního plynu, které jsou následně těmito elektrony ionizovány. Ionizované atomy mají kladný náboj a jsou tedy přitahovány k záporně nabitému terči, jenž je potom bombardován urychlenými ionty. Tato událost má za následek rozprašování atomů terče, které mohou později kondenzovat na substrátu. Tento proces je známý už řadu let a byl úspěšně využit pro přípravu různých tenkých vrstev.

Při bombardování terče ionty pracovního plynu dochází k uvolnění sekundárních elektronů z terče, které jsou důležité k udržování plazmatu v komoře, tedy k ionizování atomů plynu. Magnetronové naprašování využívá magnetické pole paralelní s povrchem terče, které omezuje pohyb sekundárních elektronů od terče. Magnety jsou uloženy takovým způsobem, aby jeden magnetický pól byl ve středu a druhý pól je okolo vnější strany terče. Uvěznění elektronů tímto způsobem zásadně zvyšuje pravděpodobnost kolize elektronu s plynem, který je ionizován a může následně bombardovat terč. Výhodou magnetronového naprašování je nízký pracovní tlak, díky tomu relativně vysoká depoziční rychlost a především vysoká čistota připravovaných vrstev [3].



Obrázek 2.1: Detail možného provedení terče u magnetronu pro zdroj nanočástic. Využívají se dvě možnosti přívodu pracovního plynu (Ar) (i) okolo magnetronu do agregáční komory a (ii) do prostoru před terčí, kde probíhá maximální rozprašování. Převzato z [4].

Pro tvorbu a následnou depozici nanočástic jsou využívány zdroje nanočástic. Ty mohou pracovat na různém principu. Jedním z nejčastěji používaných je zdroj založený na magnetronovém naprašování, viz Obr. 2.2. Je obdobný jako pro magnetronové naprašování pouze zde nenajdeme substrát umístěný uvnitř komory a proces probíhá za většího tlaku, zatímco magnetronové naprašování probíhá za typicky 0,5 - 2 Pa, tak v agregáční komoře je tlak řádově 10 - 100 Pa [5]. Skládá se z agregáční komory, ve které probíhá celý proces tvorby nanočástic, na jedné straně kovový terč, většinou ve formě kruhového disku, vstup pracovního plynu a na druhé straně je umístěna výstupní štěrbina. Rozprašování atomů terče má za vznik vysoce energetických atomů (jednotky až desítky eV), které za nízkého tlaku se rychle vzdalují od terče, ale při vyšším tlaku se právě poměrně rychle dostanou do rovnováhy s pracovním plynem, nejčastěji argonem. Počet rozprašených atomů je úměrný proudu na magnetron. Rozprašované kovové atomy můžou putovat ke stěnám agregáční komory nebo zpět na terč, ale za správných podmínek (při dostatečně velké koncentraci atomů) dochází ke kondenzaci v plyné fázi, tedy ke tvorbě nanočástic. Také tento proces probíhá za přítomnosti pracovního plynu, který je do agregáční komory přiváděn a ústí buď přímo před terčem magnetronu, viz Obr. 2.1, nebo obtéká kolem magnetronu. Tímto je vytvořen nepřetržitý proud pracovního plynu od vstupu až po výstupní štěrbinu. Rozprašované atomy jsou rozptýleny mezi atomy pracovního plynu, kterých je podstatně více (10x a více),

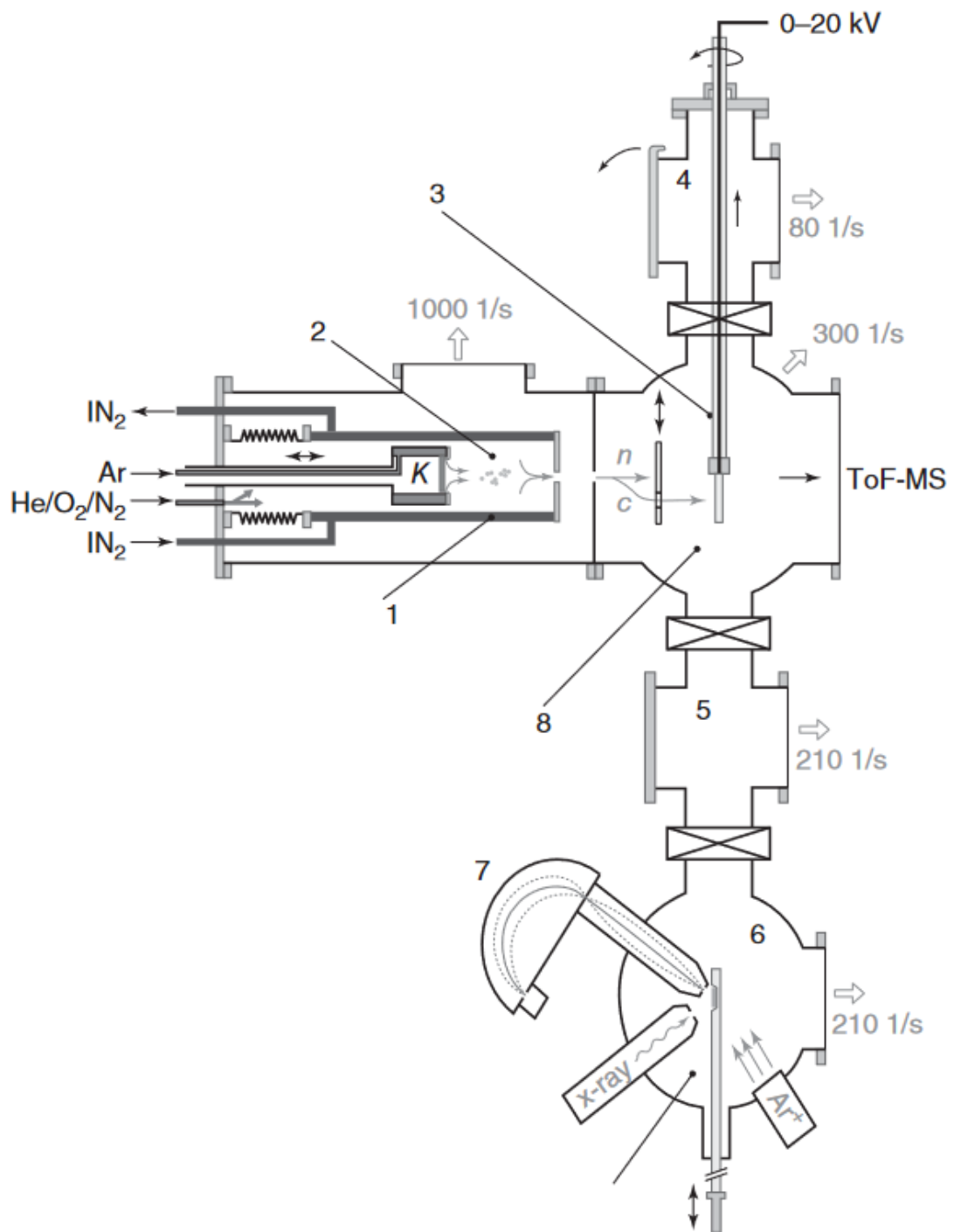


Obrázek 2.2: Schéma agregační komory pro vytváření nanočástic pomocí magnetronového výboje.

a poté společně s ním unášeny výstupní štěrbinou ven z agregační komory [6, 7].

Na Obr. 2.3 je zobrazena ukázka experimentálního systému pro tvorbu nanočástic a i jejich analýzu. Je zde vidět magnetronový zdroj nanočástic, ale také substrát mimo agregační komoru, kde jsou nanočástice nanášeny. Dále jsou zobrazeny pozice na instrumenty analýzy hmotnostní i prvkové.

Velikost a vůbec produkce nanočástic velmi závisí na vybraných vlastnostech agregační komory, na vybraném materiálu terče, na výkonu dodaném na magnetron, průtoku pracovního plynu, velikosti a tvaru výstupního otvoru a teplotě stěn agregační komory.



Obrázek 2.3: Ukázka experimentálního systému pro tvorbu nanočástic a i jejich následnou analýzu. Magnetron (K) je uložen v agregáční komoře (1). Nanočástice jsou tvořeny (2) před magnetronem a unášivou rychlostí cestují směrem k výstupní štěrbině. Jakmile opustí komoru výstupní štěrbinou jsou nanočástice rozděleny na neutrální (n) a nabitě (c). Nabitě nanočástice můžou být urychleny až na 20 keV v hlavní komoře (8) a mohou dopadnout na substrát (3). TOF-MS (hmotnostní spektrometr time-of-flight, nezobrazen na obrázku) je využit ke sledování rozdělení velikostí nanočástic. Předčerpávaná komora s mechanismem na zasouvání vzorků do hlavní komory umožňuje (4) umožňuje rychlou výměnu vzorku. Vakuová pumpa (5, většinou diferenciální) je nutná pro dosažení dostatečného vakua ve sledovací komoře (6), kde je umístěn rentgenový fotoelektronový spektrometr (7, XPS) využívaný pro prvkovou analýzu. Převzato z Huttel [4].

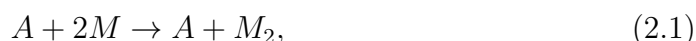
2.2 Fyzikální procesy tvorby nanočástic

Nanočástice (také nazývány nanoklastry nebo pouze klastry) je shluk, konečného počtu vázaných atomů nebo molekul [8]. Mají unikátní fyzikální a chemické vlastnosti v závislosti na jejich velikosti.

Zde jsou blíže rozepsány fyzikální procesy, ke kterým dochází v systému skládající se z pracovního plynu, kovových atomů, kovových nanočástic, a které jsou klíčové pro tvorbu nanočástic v plynné fázi [9]. Mezi hlavní takové procesy patří:

- nukleace,
- záchyt atomu nanočásticí,
- koagulace nanočástic,
- koalescence nanočástic,
- ulpívání nanočástic na stěnách,
- hoření na povrchu nanočástic v kyslíkovém prostředí,
- deexcitace metastabilních atomů při srážkách s povrchem nanočástic,
- odpařování atomů z nanočástic.

Základní mechanismus, aby vůbec mohlo dojít k růstu nanočástic je vznik stabilního diméru - částice skládající se ze dvou atomů. Tomuto mechanismu říkáme nukleace, tento termín je přijímaný historicky z jiných systémů. K nukleaci dochází tří-částicovou srážkou



kde A je atom pracovního plynu a M je kovový atom [9], viz Obr. 2.4. Atom pracovního plynu je potřeba pro odebrání přebytečné energie ze spojení dvou kovových atomů, aby z nestabilního diméru vznikl stabilní. Na tento proces se také můžeme dívat jako na dvě po sobě jdoucí binární srážky: při první dojde ke spojení dvou kovových atomů a vzniku metastabilního dimeru, při následné srážce dimeru s atomem pracovního plynu je předána část energie z dimeru na atom pracovního plynu, čímž dojde ke stabilizaci dimeru [10, 11].

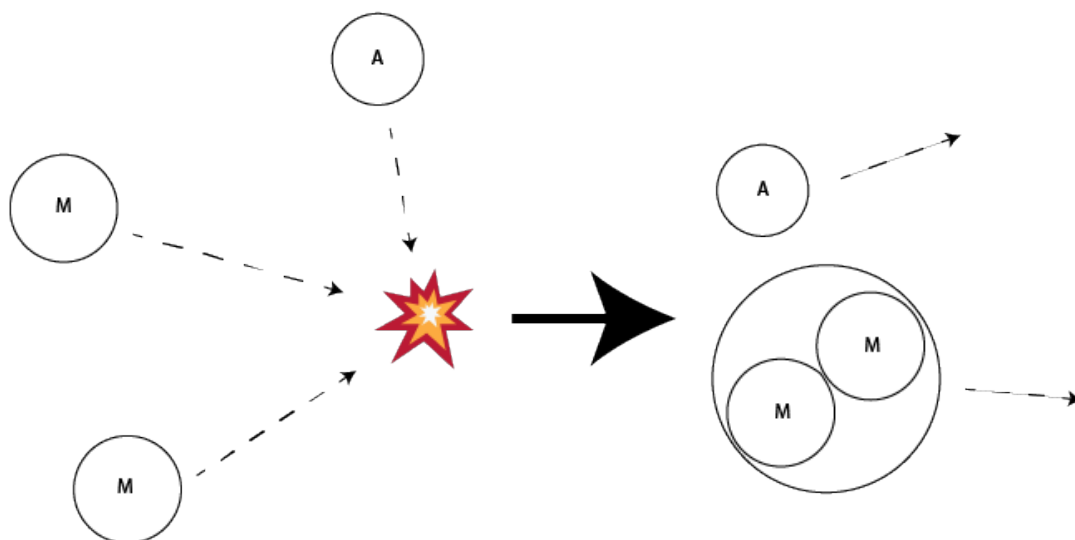
Další růst diméru mají na svědomí dále popsané procesy, hlavní z nich jsou zobrazeny na Obr. 2.5. První z nich je záchyt kovových atomů



kdy postupně nanočástice nabaluje atomy kovu z prostředí. Rychlost růstu nanočástice lze zjednodušeně popsat pomocí rovnice

$$\frac{dN}{dt} = k_0 n_m N^{\frac{2}{3}}, \quad (2.3)$$

kde N je počet atomů v nanočástici, n_m je hustota volných kovových atomů a k_0 je srážková konstanta popisující rychlost srážky dvou kovových atomů. Mocnina



Obrázek 2.4: Nukleace pomocí srážky dvou kovových atomů a jednoho atomu pracovního plynu.

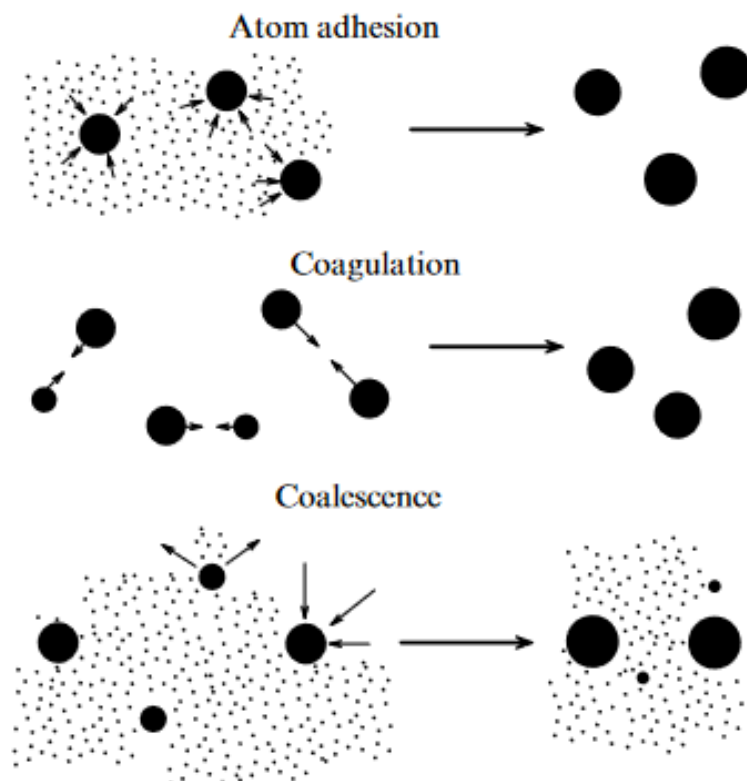
$2/3$ ke důsledkem toho, že účinný průřez pro srážku nanočástice s atomem je úměrný druhé mocnině poloměru nanočástice, který je úměrný třetí odmocnině počtu atomů N .

Druhým hlavním procesem je koagulace. Uvažujeme-li koagulaci jako spojení dvou kapalných kovových kapek nacházející se v pracovním plynu, potom máme následující schéma:



kde M značí kovový atom tvořící nanočástice. Při srážce dvou různě velikých nanočástic vzniká jedna nanočástice obsahující součet atomů obou původních nanočástic. Nicméně v praxi je možné, že dochází ke srážce pevných nanočástic a tedy nedochází ke vzniku jedné kulové nanočástice. V tomto případě si jednotlivé nanočástice zanechávají svůj tvar a pouze dochází k jejich spojení v bodě kontaktu. Tímto vzniká postupně fraktální struktura s fraktální dimenzí D , tento objekt je velmi drobný a jeho hustota výrazně klesá s velikostí.

Koalescence (také známa jako Ostwald ripening) je způsob růstu nanočástic, kdy se nanočástice nachází v rovnováze s okolním prostředím, tedy počet atomů o které přijde vypařováním se rovná počtu volných atomů, které je schopna zachytit. Tato rovnováha je závislá na velikosti nanočástic. Vypařování je větší než záchyt atomů pro menší nanočástice a naopak pro větší atomy je vypařování menší než záchyt atomů. Takto velké nanočástice rostou na úkor malých, tudíž průměrná velikost nanočástic se zvětšuje.



Obrázek 2.5: Procesy růstu nanočástic. Převzato z [9].

Dále musíme počítat s pohybem nanočástic ke stěnám, kde mohou být absorbovány. S ohledem na nedostatek přesných experimentálních dat se obvykle předpokládá, že všechny částice, které dopadnou na stěnu jsou absorbovány. Jelikož pracovní plyn (argon) nereaguje s povrchy a proudí ze vstupního otvoru k výstupní štěrbině, lze pohyb kovových atomů i nanočástic popsat pomocí difúze v unášivém proudu pracovního plynu. Jako vhodný model lze použít rovnici kontinuity pro proudění plynu a Fickův zákon difúze.

Hoření na povrchu nanočástic v kyslíkovém prostředí a deexcitace metastabilních atomů při srážkách s povrchem nanočástic, jsou dva procesy, které mají za následek velký přísun energie do nanočástic, což vede na ohřev nejen nanočástice, ale i jejího okolí a způsobuje v prostoru teplotní gradient [9].

V poslední řadě je zmíněna možnost nabíjení nanočástice a vytváření si self-konzistentního elektrického pole. Elektrické pole závisí na proudu elektronů a iontů k povrchu nanočástice, vlivem větší hybnosti elektronů se částice nabíjí spíše záporně a tím okolo ní vzniká stínění, kdy ionty vytvářejí oblak okolo nanočástice. Některé ionty se můžou dokonce nacházet na stabilní orbitě okolo nanočástice [9].

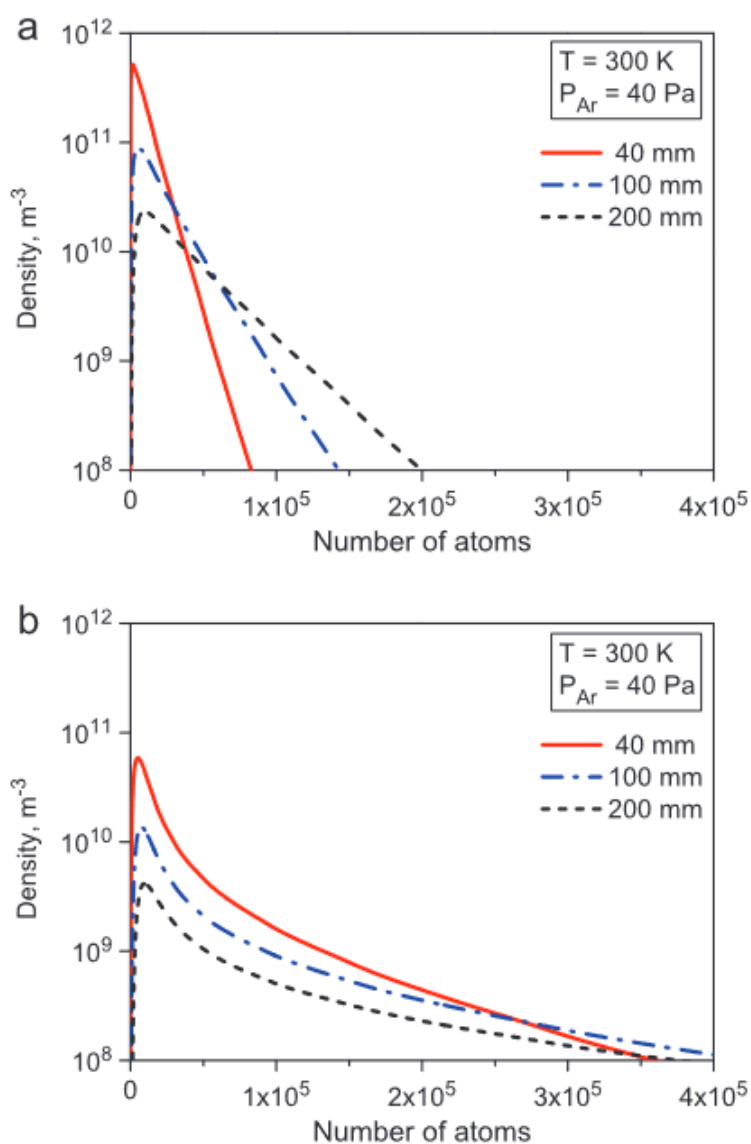
2.3 Modelování tvorby nanočástic

K porozumění mechanismů, které probíhají ve zdroji nanočástic bylo v minulosti vytvořeno mnoho modelů. Tyto modely se nejčastěji snažily vypočítat výslednou velikost nanočástic vyletující ze zdroje nanočástic, neboť tento parametr zásadně ovlivňuje vlastnosti nanočástic i vrstev z nich vytvořených. Výsledky těchto modelů byly srovnávány s experimentálními výsledky, ovšem s proměnlivou

úrovní shody. V této kapitole je podáno krátké shrnutí některých z nich, jejich výsledky a limity.

Vyčerpávající semi-analytický model byl po začátku tisíciletí nastolen Smirnovem [5, 9, 12]. Nastolil terminologii využívanou se dnes a popsal teorii ke všem významným procesům. Tato teorie je honě využívána dále v této práci.

Další významný model vytvořil Turkin [11], který se snažil popsat velikostní distribuci nanočástic pomocí aproximace středního pole Smoluchovského koagulační rovnice. Teoretické články většinou předpokládají koagulaci jako okamžitý proces, oproti tomu v tomto článku s koagulací pracují s tím, že díky koagulaci jsou nanočástice schopny tvořit dendritické struktury a tak přidávají nanočásticím jejich fraktální dimenzi. Úprava na fraktální strukturu byla umožněna změnou výpočtu difúzního koeficientu do koagulačního kernelu. Výsledné velikosti nanočástic a porovnání sférických a fraktálních nanočástic je ukázáno na obrázku 2.6.



Obrázek 2.6: Rozdělení velikosti nanočástic (a) pro sférický koagulační kernel, (b) pro fraktální koagulační kernel. Převzato od Turkina [11].

Následující model byl popsán pomocí Direct Simulation Monte Carlo (DSMC), který zpracovali Briehl a Urbassek [10]. V jejich modelu počítali s následujícími srážkovými procesy:

- elastická srážka mezi atomy,
- tvorba metastabilních dimérů,
- koagulace - srážka nanočástice s nanočásticí,
- nepružná srážka nanočástice s pracovním plynem,
- odpařování atomu z nanočástice.

Autoři vytvořili systém o zadané velikosti, která měl představovat agregační komoru ve které jsou atomy pracovního plynu (Ar , $N_{\text{Ar}} = 10^6$) a kovového atomu (Cu , $N_{\text{Cu}} = 10^5$) homogenně rozděleny a jejich rychlosti jsou charakterizovány jejich teplotou. Poté je možné spustit simulaci, během níž je u každé částice sledována její energie a velikost. Každý časový krok jsou náhodně vybrány páry atomů, které mohou spolu reagovat jedním z výše uvedených procesů, včetně možnosti, že k žádné interakci nedojde. Po stanoveném čase je spočtena distribuce velikostí nanočástic a tím končí simulace.

Elastická srážka je modelována jako srážka tvrdých koulí a mění distribuci rychlostí, což mění pravděpodobnost ostatních procesů. Formování metastabilních dimérů je modelováno jako srážka dvou kovových atomů. Takto vzniklý dimér se stabilizuje, pokud se srazí s atomem pracovního plynu během určené doby života diméru, jinak se rozpadne zpět na dva atomy. Koagulace sražením dvou nanočástic vede na vznik nové nanočástice o součtu atomů původních nanočástic. Nepružná srážka mění vnitřní energii nanočástice a tím mění pravděpodobnost odpařování atomů z ní. Odpařování atomů z nanočástice je dáno její teplotou a vede ke zmenšování velikosti nanočástice za vzniku volných kovových atomů.

Hlavní limitace této práce bylo, že každý časový krok se mohly projevit všechny procesy, a tak bylo nutné neustále přepočítávat pravděpodobnosti jednotlivých procesů s tím, jak se měnilo rozložení velikostí a energií částic. To vedlo na velkou výpočetní náročnost tohoto modelu. Další limity byla absence jakéhokoliv prostorového rozlišení, také absence jakéhokoliv proudění ven z komory a homogenní rozložení částic na začátku. Výsledky rozložení velikosti nanočástic nesouhlasí s experimenty na KFY, přičemž největší částice dosahovaly velikosti o 30 atomech. To bylo nejspíše způsobeno uvedenými limity a volbou podmínek, neboť v té době náročnost DSMC metody dovolovala řešení pouze systému s malým počtem částic a malým rozsahem velikostí.

V poslední řadě je zmíněn model vypracovaný Fujiokou [6]. Autor založil model na kinetické Monte Carlo metodě. Přesněji na „First Reaction“ algoritmu, který vybírá z rozdělení náhodnou dobu, kdy se má provést daný proces a to pomocí pseudonáhodného čísla. Dále jsou tyto náhodné doby seřazeny do seznamu událostí a čas simulace se posouvá pomocí výběru nejbližší události. Nicméně během vývoje zjistil, že tato metoda je nedostatečná pro dostatečně přesné simulování procesů v agregační komoře, proto přidal vylepšení k běžnému algoritmu ve formě prahové metody (v originále Threshold method), ta zohledňuje parametry prostředí měnící se na základě pozice nanočástice. Prahová metoda generuje

prahovou hodnotu pomocí vzorku z rozdělení daného procesu. Během simulace je nasčítávána hodnota kontrolní veličiny, která se přibližuje prahové hodnotě. Jakmile je prahová hodnota překročena, dojde k realizaci daného procesu.

Poté se autor věnuje jednotlivým procesům, které rozdělil na pohybové a růstové. U pohybových se nejdříve věnoval srážkovému modelu za účelem výpočtu doby termalizace energetických kovových atomů, které jsou rozprašovány z terče magnetronu. Poté je odvozen výpočet koncentrace pracovního plynu, pak pomocí Smoluchovského rovnice výpočet koncentrace kovových atomů v celé agregační komoře. Pomocí toho pak dále bylo možné odvodit procesy 2D radiální difúze nanočástic ke stěně a 1D pohybu podél osy komory.

Pro růstové procesy vyvinul zjednodušení růstu, aby nebylo nutné započítávat růst po jednom atomu, ale po více a to ve formě indexu velikosti nanočástice. Započítané růstové procesy v tomto modelu jsou nukleace nanočástic, zachytávání kovového atomu nanočásticí a koagulace nanočástic.

Hlavním výsledkem tohoto modelu bylo velikostní rozdělení nanočástic. Byly provedeny výpočty pro různé vstupní parametry modelu a bylo zkoumáno, jak jednotlivé procesy ovlivňují růst nanočástic. Model vytvořený a implementovaný v rámci této diplomové práce se velice opírá o model vypracovaný Fujiokou [6].

Kapitola 3

Cíle diplomové práce

1. Prostudovat literaturu týkající se principu fungování zdroje nanočástic využívajícího magnetronové rozprašování a popisu fyzikálních procesů tvorby nanočástic v plynné fázi.
2. Navrhnout a vytvořit počítačovou simulaci implementující klíčové fyzikální procesy tvorby nanočástic v plynné fázi.
3. Vypočítat rozdělení velikostí nanočástic na výstupu z agregační komory v závislosti na vnějších parametrech procesu. Diskutovat vliv jednotlivých procesních parametrů na velikost a množství nanočástic a porovnat s dostupnými experimentálními daty.

Kapitola 4

Metoda zpracování

V předchozí kapitole byly zmíněny fyzikální procesy probíhající v agregační komoře. Pomocí těchto procesů v této kapitole popíšeme model tohoto systému, kde sledujeme tvorbu a růst nanočástic a hlavním výsledkem je rozdělení velikostí nanočástic za výpustí agregační komory.

Jednotlivé procesy často závisí na velikosti nanočástice i na jejich okolí, které se mění v čase. Model by proto měl být schopen sledovat jednotlivé nanočástice a znát jejich velikost, sledovat jejich pozici a s tím i parametry jejich okolí. Poté během simulace by měl model být schopen dle zadaných procesů sledovat růst jednotlivých nanočástic v systému a měnit některé parametry okolí. Pro naše potřeby je proto výhodné využít Monte Carlo model, který pro statistický popis mnoha částic využívá náhodných čísel. Model uchovává informace o nanočásticích a rozhoduje o jejich vlastnostech a chování v systému během simulace, pomocí náhodných vzorků z rozdělovacích funkcí popisující simulované fyzikální procesy.

V této diplomové práci je využit základ Kinetické Monte Carlo (KMC) metody, která je ale pro potřeby správného modelování růstu nanočástic nedostatečná. Jelikož pravděpodobnost některých procesů se v čase mění v závislosti na pohybu částic v komoře a na vývoji ostatních částic v systému, není použití obyčejné KMC metody dostatečně přesné. Lze ale použít vylepšení přicházející z astronomických simulací a to prahové metody (v originále Threshold method) [13]. Popis modelovaných procesů je převzat zejména ze semi-analytického modelu vypracovaným Smirnovem [9].

4.1 Popis základních algoritmů

Kinetická Monte Carlo metoda vychází z velice využívané modelovací metody Monte Carlo, ve které se využívají pseudonáhodná čísla k získání statických parametrů nějakých jevů nebo chování [14].

V KMC modelu předpokládáme přechod z jednoho stavu do jiného stavu podobně jako u Markovova řetězce, tedy přechody mezi stavy jsou dány pouze původním stavem a konečným stavem. Každý přechod bereme jako Poissonový proces, tedy bez paměťového efektu a nezávislý na čase [14]. Proces zde je brán jako jakákoliv akce, která může nastat v daném systému a odpovídá přechodu mezi dvěma stavy systému (nebo konkrétně stavy sledované částice). Jednu právě danou instanci procesu nazýváme událostí. Pro sestavení KMC modelu je nutno znát všechny relevantní fyzikální procesy a v modelu popsat jejich pravděpodobno-

sti. V počítačové simulaci pak lze sledovat roli jednotlivých procesů, měnit jejich parametry nebo je zcela vypnout.

4.1.1 Bortz-Kalos-Lebowitz algoritmus

Výše popsaný model se také nazývá Bortz-Kalos-Lebowitz (BKL) algoritmus. Pro tento algoritmus jsou všechny procesy popsány exponenciálním rozdělením určené střední frekvencí procesu λ . Zde je popsán jednoduchý způsob simulace pomocí tohoto algoritmu. Mějme N událostí stejného procesu o frekvenci λ , potom celková frekvence $\lambda_{\text{total}} = \sum_{i=1}^N \lambda_i = N\lambda$. Potom čas přechodu do dalšího stavu je dán kumulovanou pravděpodobností,

$$P(t) = \int_0^{\infty} N\lambda \exp^{-N\lambda t} dN = 1 - \exp(-N\lambda t). \quad (4.1)$$

Vzorek z distribuční funkce je z intervalu $(0,1)$, takto jsme schopni položit $1 - P(t) = r$, kde r je náhodné číslo z intervalu $(0,1)$ a pro dobu do realizace události platí

$$t = -\frac{1}{N\lambda} \ln(r). \quad (4.2)$$

Schéma BKL algoritmu je následující:

1. Inicializace N událostí.
2. Výpočet celkové frekvence λ_{total} .
3. Přechod do dalšího stavu: výběr náhodného čísla r na intervalu $(0,1)$ a $t = -\frac{1}{N\lambda} \ln(r)$.
4. Výběr náhodné události, která se má provést.
5. Návrat do (2) dokud není splněná podmínka pro konec simulace.

Nevýhoda tohoto algoritmu je předpoklad exponenciálního rozdělení pro každý proces. Pokud není tento předpoklad vhodný, je potřeba využít upravený algoritmus popsáný v další části.

4.1.2 „First Reaction“ algoritmus

Model upravující možnost využití jiných než exponenciálních rozdělení je First Reaction (FR) metoda [15]. Zatímco BKL algoritmus počítá celkovou frekvenci procesů a pomocí náhodného čísla vybírá, který z možných procesů bude následně realizován, FR algoritmus vzorkuje časový interval do následující události pro každý proces a poté provede ten nejbližší. Tímto se FR algoritmus odsouvá od představy Markovových řetězců, přidáním možností mít jiné rozdělení než exponenciální. Nicméně nevýhoda tohoto algoritmu je zvládání procesů, které jsou časově závislé.

Pro exponenciální rozdělení můžeme v libovolném čase znovu vygenerovat další vzorek času do další události, díky absenci paměťového efektu, ale bohužel pro jiné rozdělení by toto řešení vedlo na chyby. Představme si difúzi částice

ke stěně komory, když by částice byla umístěna na místě s vysokou koncentrací atomů a poté by se přesunula do místa s mnohem menší koncentrací. Pokud máme pouze čas difúze ke stěně vypočítaný pro místo s vysokou koncentrací atomů v okolí, nutně bychom zavedli výraznou chybu ve výpočtu, pokud není zohledněn pokles koncentrace atomů jakmile se částice posune do jiného místa. Máme druhou možnost a to vybráním nového vzorku rozdělení pravděpodobnosti v místě s menší koncentrací, ale to bychom ztratili informaci o době, kterou částice strávila v místě s vysokou koncentrací.

4.1.3 Prahová metoda

Pro řešení nasčítávání přírůstků pro časově závislé rozdělení je upraven algoritmus z astronomických modelů [13]. Prahový KMC algoritmus funguje na principu stanovení bezrozměrné prahové hodnoty T pro každý proces. V klasickém KMC je vybrán vzorek z rozdělení, pro získání bezrozměrné veličiny je tento vzorek ještě přenásoben střední frekvencí procesu, λ . Tato bezrozměrná veličina je tedy dána

$$T = \lambda(t_0)f(t_0, \{\beta_0(t_0)\}), \quad (4.3)$$

kde $f(t, \{\beta\})$ je rozdělení udávající dobu do další události a $\{\beta\}$ jsou parametry tohoto rozdělení, které mohou záviset na pozici částice. Čas t_0 v rovnici (4.3) poukazuje na to, že hodnota T je dána vlastnostmi částice a jejího okolí v čase, kde je stanovena prahová hodnota T .

Ve vhodných okamžicích během simulace, kdy dochází ke změně parametrů sledované částice nebo jejího okolí je prováděno nasčítávání hodnoty T' podle vzorce

$$T' = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \lambda_j \Delta t_j, \quad (4.4)$$

kde Δt_j je časový krok a λ_j je frekvence procesu v aktuálním čase. Poté dojde k porovnání hodnoty T' s prahovou hodnotou T . Jakmile T' překročí stanovenou prahovou hodnotu, je realizována událost sledovaného procesu. Schéma prahového KMC algoritmu je

1. vzorek $T = \lambda(t_0)f(t_0, \{\beta(t_0)\})$,
2. částice pohybující se v prostoru, dochází k nasčítávání proměnné $T' = \sum_{j=1}^{j_{\max}} \lambda_j \Delta t_j$,
3. když $T' \geq T$, potom je provedena událost.

Tento algoritmus je dále využit v celkovém modelu založeném na FR algoritmu.

4.2 Obecný popis modelu

Nyní se dostáváme k využití výše popsáných metod v aktuální implementaci modelu v této práci. Model je založen na FR algoritmu a procesy nukleace a pohybu jsou brány jako Poissonovské procesy, proto je vhodné využít tento algoritmus. Ostatní procesy jsou řešeny prahovou metodou, kde časový krok je

určen časem událostí pro pohyb částice dle FR algoritmu. Hlavním úkolem je spočítat velikostní rozdělení nanočástic na výstupu z agregační komory, a to pro různé počáteční podmínky a parametry prostředí. Pomocí Monte Carlo simulace jsou sledovány částice představující jednotlivé nanočástice různých velikostí, ostatní charakteristiky systému vstupují do simulace skrz parametry jednotlivých fyzikálních procesů. Také se omezíme pouze na některé fyzikální procesy, které jsou podrobně rozebrány níže (v kapitole 4.3).

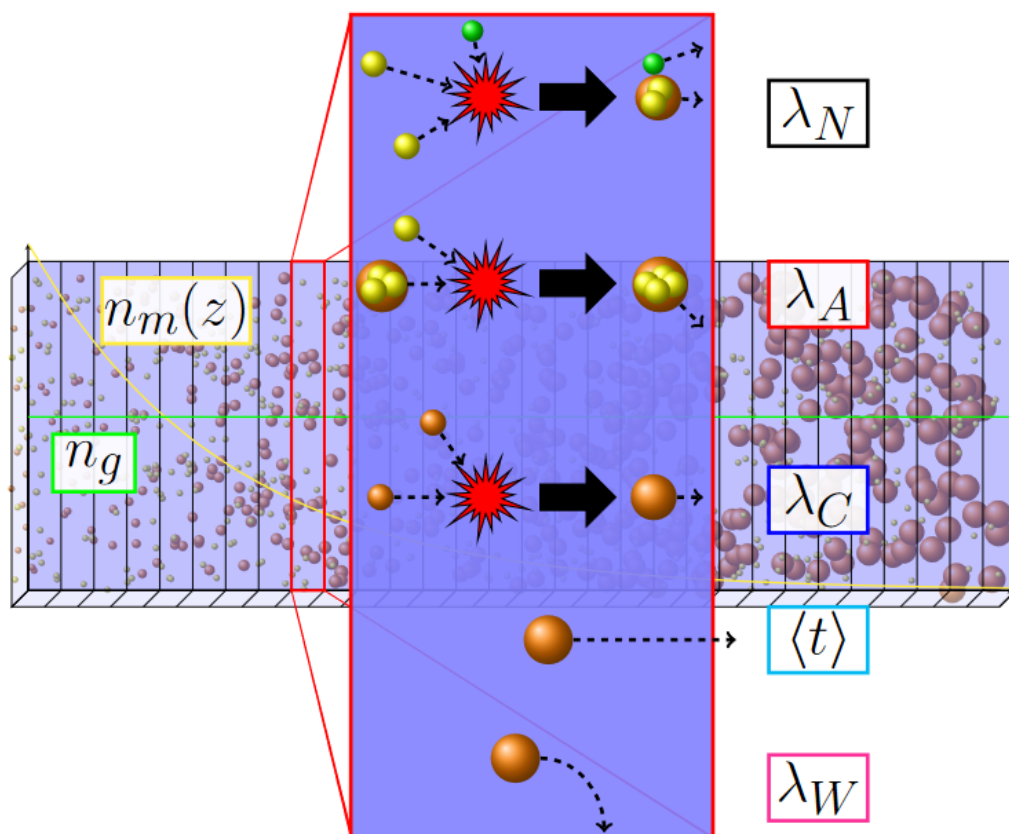
4.2.1 Rozdělení geometrie

Prostor agregační komory je v modelu rozdělen do kruhových řezů, které postupně vyplňují celý prostor komory o délce L . Využíváme tedy válcovou symetrii agregační komory a trojrozměrnou úlohu zjednodušíme na jednorozměrnou. Každý řez má stejnou délku (x_c) a objem (V). Předpokládáme, že v každém řezu jsou částice rozděleny rovnoměrně, to nám dovoluje jednoduše vypočítat lokální hustotu daných částic. Dále uvažujeme, že hustota pracovního plynu (n_g) a jeho střední unášivá rychlost (v_g) jsou konstantní v celém objemu agregační komory, tedy jsou stejné ve všech řezech. Dále musíme uvažovat rozprášené kovové atomy, předpokládáme že jejich hustota (n_m) je časově nezávislá a je určena pouze intenzitou rozprašování z terče magnetronu a transportem v agregační komoře. V jednotlivých řezech je hustota kovových atomů rovnoměrně rozložena a v čase neměnná.

4.2.2 Implementace modelu

Schéma modelu je ukázáno na Obr. 4.1. Geometrie je diskretizace trojrozměrné (válcově symetrické) komory pomocí 1D řezů. V každém řezu je statická hustota pracovního plynu (n_g), hustota kovových atomů (n_m) se vzdáleností od terče exponenciálně klesá. V přiblížení jsou zobrazeny uvažované fyzikální procesy a to:

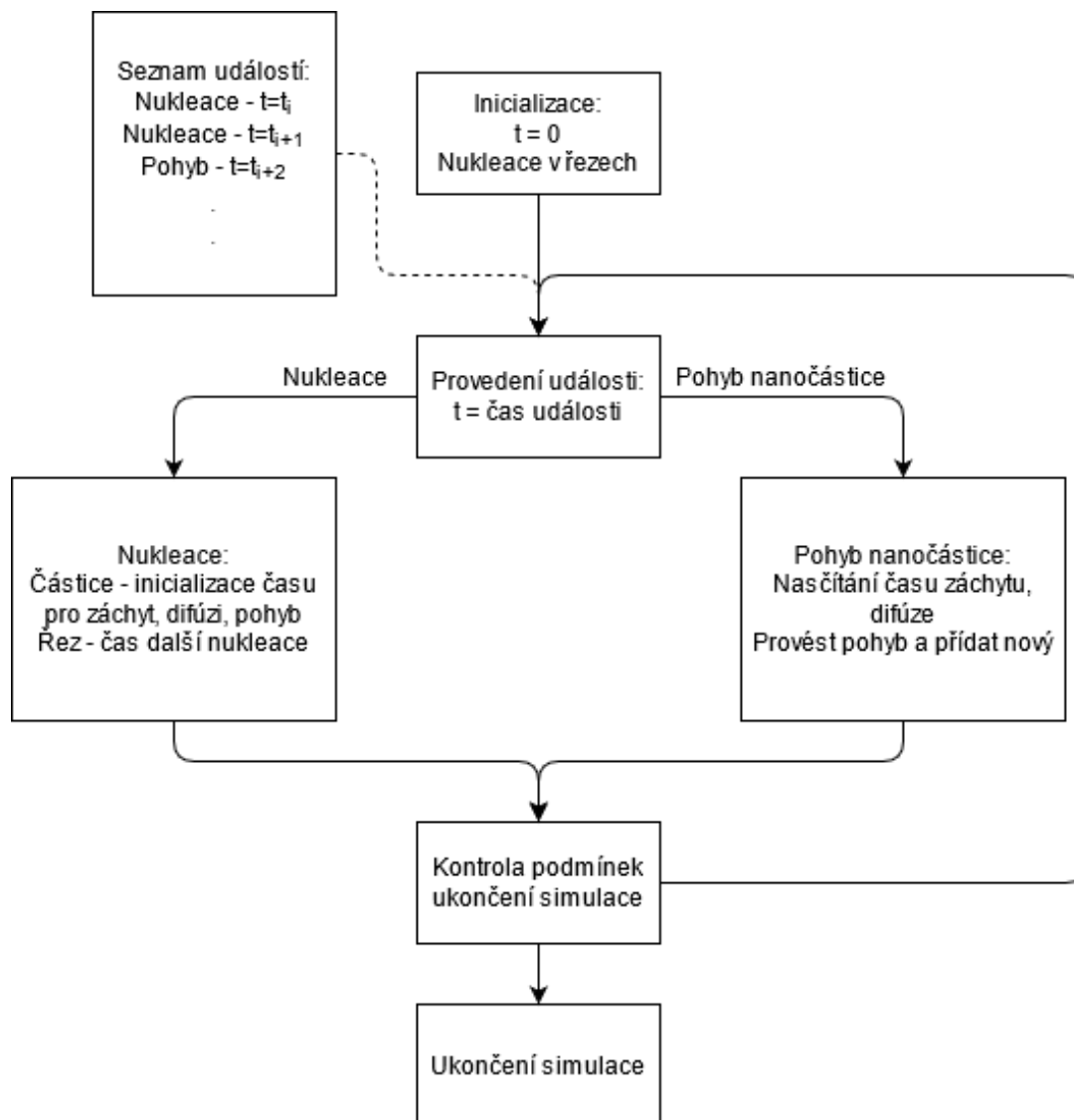
- nukleace nových nanočástic,
- pohyb nanočástice mezi řezy geometrie,
- záchyt volného kovového atomu nanočásticí,
- difúze nanočástice a její ulpění na stěně.



Obrázek 4.1: Schéma modelu a modelovaných procesů (uvedený proces koagulace není v této práci modelován). Zobrazení geometrie s vyznačením řezů agregační komorou, v každém řezu je statická hustota pracovního plynu (n_g) zobrazena zeleně, hustota kovových atomů (n_m) se vzdáleností od terče výrazně klesá, tento trend je zobrazen žlutě. Převzato z [6].

V průběhu simulace jsou sledovány pouze nanočástice, proto první důležitý proces je jejich nukleace (sekce 4.3.6). Nukleace je brána jako Poissonovský proces závislý pouze na podmínkách prostředí, tedy čas procesu je daný exponenciálním rozdělením o střední frekvenci λ_N . Potom nukleační události se řeší lokálně pro každý řez geometrie, přesněji vždy existuje jedna nukleační událost pro daný řez ze které vznikne dimér. Diméru je následně přidána událost času pohybu mezi řezy (sekce 4.3.4) a stává se sledovanou částicí. Události jsou zařazeny do seznamu a seřazeny dle času, poté se vždy vybere ten nejbližší, viz FR algoritmus (sekce 4.1.2).

Ostatní procesy je nutné řešit pomocí Prahové metody (sekce 4.1.3), neboť se mění podmínky prostředí. Záchyt atomu nanočásticí (sekce 4.3.7) je závislý na lokální hustotě volných kovových atomů, která se zmenšuje s rostoucí vzdáleností od terče. Difúze částice ke stěně (sekce 4.3.3) je zase dána difúzním koeficientem, který se mění s tím, jak nanočástice roste. Difúze ke stěně je mnohem pomalejší pro velké nanočástice, proto funguje jako odsávání menších nanočástic z komory.



Obrázek 4.2: Schéma algoritmu modelu.

Zde je rozepsán obecný algoritmus modelu:

1. Inicializace systému a založení nukleační události v každém řezu
 - Nastavení globálního času na 0.
 - Vzorkovat exponenciální rozdělení pro stanovení času nukleační události v každém řezu
 - Dát události do seznamu a seřadit.
2. Vybrat nejbližší událost a provést ji
 - Nastavit globální čas na čas dané události
 - Pokud je to nukleace: založení nové částice v daném řezu
 - Založení nového objektu nanočástice
 - Stanovení prahové hodnoty pro záchyt atomů a difúze na stěny
 - Vzorek času pohybu pro nanočástici a přidání do seznamu událostí

- Vytvoření nové události nukleace a přidání do seznamu událostí pro daný řez
- Pokud je to pohyb: pohyb nanočástice mezi řezy a nasčítávání do prahové metody
 - Nasčítání záchytu atomů a difúze ke stěně pro danou částici. Časový krok pro prahovou metodu je dán rozdílem globálního času a časem od poslední aktualizace dané nanočástice.
 - Provedení procesů, které překročily stanovenou prahovou hodnotu.
 - Znovu navzorkovat procesy, které se provedli v předchozím kroce.
 - Provést pohyb nanočástice do jiného řezu (je možné aby zůstala ve stejném řezu, také aby se dostala ze simulovaného prostoru v tom případě ji analyzujeme a smažeme ze simulace).
 - Nový vzorek času pro pohyb nanočástici a přidání do seznamu událostí.

3. Kontrola splnění podmínek pro ukončení simulace, pokud globální čas \leq čas simulace \rightarrow návrat na 2. jinak ukončení simulace.

Na obecném algoritmu je vidět, že všechny procesy (vyjma nukleace) jsou řešeny během události pohybu nanočástice. Čas pro pohyb (aktualizaci polohy) nanočástice tedy určuje takový interní časový krok pro ostatní fyzikální procesy. Některé procesy mohou probíhat rychleji než pohyb nanočástice, tedy mohou nastat vícekrát za tento časový krok, proto je žádoucí během programu s tímto počítat. Dochází k provedení procesu následovaným novým vzorkem prahové hodnoty, poté upravení časového kroku s nasčítáním a znovu kontrolou podmínky prahové metody.

4.3 Detailní popis procesů

V této části se budeme nejdříve věnovat koncentracím pracovního plynu a kovových atomů v agregační komoře, které je nutné znát pro určení především difúzní konstanty a rychlosti nukleace nanočástic. Dále se budeme věnovat způsobům pohybu nanočástic v komoře a poté růstovým procesům. Ke každému procesu je uvedeno rozdělení pravděpodobnosti realizace daného procesu a jeho střední hodnota, se kterými budeme počítat v FR nebo v Prahovém algoritmu.

Na úvod je vhodné uvést některé fyzikální veličiny a jejich hodnoty, které jsou neměnné pro celou práci, a které budou využity dále při vyčíslení rychlostí jednotlivých procesů.

- Rozprašovací výtěžek $Y = 0,5$,
- iontový proud $i = 0,5 \text{ mA/cm}^2$,
- teplota plynu v agregační komoře $T = 300 \text{ K}$,
- poloměr agregační komory $R = 5 \text{ cm}$ a délka agregační komory $L = 15 \text{ cm}$,
- průtok plynu na vstupu do agregační komory 15 sccm .

4.3.1 Koncentrace pracovního plynu a unášivá rychlost

Koncentrace pracovního plynu hraje velkou roli ve výpočtu ostatních procesů probíhajících v agregační komoře. Předpokládáme, že rozprášené kovové atomy se termalizují o pracovní plyn a jsou poté unášeny stejnou rychlostí. Také předpokládáme, že pracovní plyn je rovnoměrně rozdělen po celé agregační komoře a splňuje rovnici ideálního plynu:

$$p = n_g k_b T, \quad (4.5)$$

kde p je tlak, k_b je Boltzmannova konstanta, T je teplota a n_g je koncentrace pracovního plynu. Tím jsme schopni jednoduše určit koncentraci pracovního plynu jako

$$n_g = \frac{p}{k_B T}. \quad (4.6)$$

Poté unášivou rychlost plynu lze získat pomocí úvahy o zachování hmotnosti. Podíváme se na průřez válcové trubky a zjistíme průměrnou rychlost atomu (když uvažujeme Ar) plynu v průřezu. Hmotnost by se měla zachovávat takto:

$$\dot{m} = \rho_m v A, \quad (4.7)$$

kde \dot{m} je hmotnostní tok, ρ_m je hustota plynu, v je průměrná rychlost průřezem A . Pokud řekneme, že atomy plynu mají hmotnost m_g , poté platí $\rho_m = \frac{p m_g}{k_b T}$. Výsledný odhad střední unášivé rychlosti je dán

$$v = \frac{\dot{m} k_b T}{m_g p A}. \quad (4.8)$$

Hmotnostního toku \dot{m} lze určit z naměřené hodnoty průtoku plynu na vstupu do agregační komory, měřeného v sccm (standardní kubické centimetry za minutu). Za standardní podmínky uvažujeme teplotu 273,15 K a tlak 101 325 Pa [16]. Pak počet částic, které projdou daným průřezem za jednu sekundu je

$$N_{\text{sccm}} = \frac{pV}{k_b T \times 60} = \frac{101325 \times 10^{-6}}{1,38 \times 10^{-23} \times 273,15 \times 60} \approx 4,48 \times 10^{17} \text{ částic}. \quad (4.9)$$

Díky tomu je možné napsat hmotnostní tok v závislosti na průtoku ϕ uvedeném v jednotkách sccm jako

$$\dot{m} = N_{\text{sccm}} m_g \phi. \quad (4.10)$$

Po dosazení dostáváme rovnici pro unášivou rychlost

$$v = \frac{N_{\text{sccm}} k_b T \phi}{A p}. \quad (4.11)$$

Jako příklad můžeme vyčíslit pro tok 15 sccm (Ar), tlak v agregační komoře 20 Pa, teplotě 300 K a poloměr komory 5 cm, poté střední unášivá rychlost je

$$v \approx 23,6 \text{ cm/s}. \quad (4.12)$$

4.3.2 Koncentrace kovových atomů

Kovové atomy jsou primárním zdrojem zárodků nanočástic (dimérů), proto jejich rozložení v systému během simulace má velký význam na rozdělení velikostí následných nanočástic. Zdroj volných kovových atomů je magnetron, ze kterého jsou kovové atomy rozprašovány (ionty pracovního plynu), následně od něj jsou atomy kovu unášeny společně s pracovním plynem. Analýzu jak rychle se termalizují atomy rozprášené do prostoru pracovního plynu provedl Fujioka [6] na jednoduchém 1D srážkovém modelu. Z této analýzy vychází, že se atomy termalizují do vzdálenosti přibližně 1 mm od terče, což je v rámci velikosti celé komory (≈ 10 cm) zanedbatelné.

Fyzikální procesy ovlivňující hustotu monomerů v agregační komoře:

- Vznik volných atomů rozprášením od magnetronového zdroje (rozprašování)
- Zánik volných atomů z důvodu vzniku nových nanočástic (nukleace)
- Zánik volných atomů z důvodu zachycení nanočástic (záchyt atomů)
- Zánik volných atomů z důvodu ulpívání na stěnách komory (difúze ke stěnám)
- Zánik volných atomů při transportu z komory spolu s pracovním plynem (unášení atomů)
- Vznik volných atomů díky odpaření od nanočástice (odpařování)

Vycházíme z práce [6], kde se pro stanovení koncentrace kovových atomů v komoře uvažovaly pouze tři dominantní procesy: rozprašování, unášení atomů pracovním plynem a difúze ke stěnám. Ostatní procesy považujeme za zanedbatelné pro profil hustoty kovových atomů podél osy komory. Toto je možno odůvodnit tím, že proces nukleace je relativně pomalý proces potřebující srážku třech atomů. Očekáváme, že při malé koncentraci, také zachytávání nebo odpařování atomů z, respektive od nanočástic nemůže významně ovlivnit hustotu kovových atomů v komoře.

Pro odhad profilu hustoty kovových atomů uvažujeme jednoduchý exponenciální pokles:

$$n(z) = n_0 \exp(-\lambda z), \quad (4.13)$$

kde n_0 je počáteční hustota a λ je parametr určující rychlost poklesu. Počáteční hustota n_0 je vypočtena za předpokladu, že rozprášené atomy zůstávají na přímé trajektorii. Poté je možné srovnat hodnoty rozprašovaného toku atomů a unášivý tok atomů. Unášivý tok je dán $\Phi_{drift} = n_0 v$. Rozprašovaný tok je určen z experimentálních hodnot - rozprašovací výtěžek Y a hodnota iontového proudu i , $\Phi_{rozpras} = Yi/e$ [17], kde e je elementární náboj. Po srovnání dostáváme

$$\Phi_{drift} = \Phi_{rozpras} \Rightarrow n_0 = \frac{Yi}{ve}. \quad (4.14)$$

Parametr poklesu λ získáme z výpočtu provedeném Fujiokou [6]. Autor pro odhad koncentrace kovových atomů uvažoval ustálený stav, kde tvorba volných

atomů rozprašováním je vyrovnána unášením atomů axiálně a difúzí ke stěnám radiálně. Byla využita časově nezávislá Smoluchovského rovnice

$$v \frac{\partial n(r,z)}{\partial z} = D \nabla^2 n(r,z), \quad (4.15)$$

kde v je unášivá rychlost. Řešení (4.15) je azimutálně symetrické, po dodání okrajových podmínek - konečná hodnota pro $r = 0$ a ulpívání na stěnách je perfektní, tj. $n(r = R, z) = 0$, vypadá následovně:

$$n(r,z) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0\left(\frac{x_i}{R} r\right) \exp(-\lambda_i z), \quad (4.16)$$

kde J_0 a J_1 jsou Besselovy funkce, x_i jsou kořeny funkce $J_0(x)$, A_i jsou integrační konstanty.

Poté hledané parametry poklesu λ_i :

$$\lambda_i = \frac{v}{2D} \left(\sqrt{1 + \left(\frac{2x_i D}{vR} \right)^2} - 1 \right). \quad (4.17)$$

Jednoduchý exponenciální pokles využije hodnotu λ_1 a poté je srovnatelný s modelem vytvořený Fujiokou [6] pokud se řada řešení omezí na první dominantní člen.

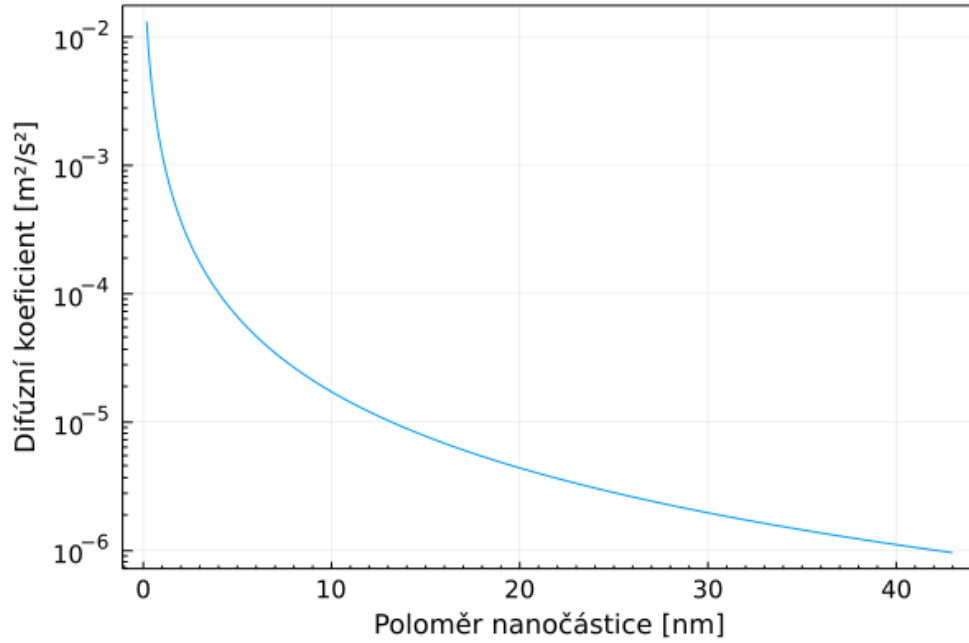
4.3.3 Difúze nanočástic ke stěnám komory

V této části je detailně popsáno modelování pohybu nanočástic v agregační komoře. Pohyb je rozdělen na dvě nezávislé části, na 2D radiální pohyb ke stěnám komory a na 1D unášivý pohyb ve směru osy komory k výstupní šterbině. V této práci je uvažováno, že každá nanočástice, která se dostane na stěnu, tak zde ulpí a není dále v simulaci sledována. Tímto ulpívání na stěně funguje jakožto odtok nanočástic z systému. Na výstupní šterbině jsou všechny nanočástice zaznamenány a rozdělení jejich velikostí dále vyhodnoceno.

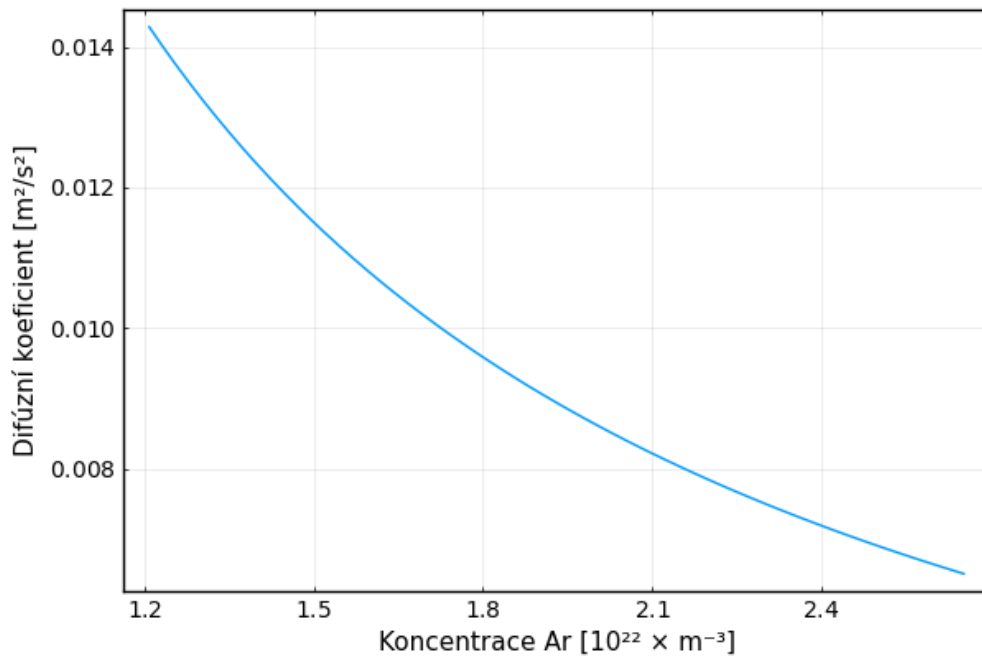
Pro popis obou částí pohybu nanočástic vycházíme ze Smoluchovského rovnice. Ve Smoluchovského rovnici vystupuje difúzní konstanta, proto je zde nejdříve zmíněn její výpočet pomocí Chapman-Enskogovy první aproximace, která je založena na řešení Boltzmannovy rovnice [18], to je mimo rozsah této práce a proto je uveden pouze výsledek:

$$D = \frac{3}{16} \frac{\sqrt{\frac{2\pi k_b T}{m_{red}}}}{\sigma n_g}, \quad (4.18)$$

kde k_b je Boltzmannova konstanta, T je teplota plynu, $m_{red} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ je redukováná hmotnost srážejících se typů částic, $\sigma = \pi(r_1 + r_2)^2$ je účinný průřez za předpokladu modelu tvrdé koule a n_g je koncentrace atomů Ar, se kterými se nanočástice primárně sráží. Na Obr. 4.3 je zobrazena velikost difúzní konstanty v závislosti na velikosti částice a na Obr. 4.4 je zobrazena velikost difúzní konstanty v závislosti na koncentraci plynu Ar.



Obrázek 4.3: Chapman-Enskogova difúzní konstanta pro různé velikosti částice.



Obrázek 4.4: Chapman-Enskogova difúzní konstanta pro různé koncentrace pracovního plynu (Ar) pro velikost nanočástice o 6 atomech Cu.

2D radiální difúze

Předpokládáme čistý radiální pohyb difúzního charakteru, nepočítáme s žádným turbulentním chováním plynu, které by mohlo ovlivnit pohyb částice. Nepředpokládáme nabití stěny komory nebo rozdíl nábojů mezi nanočásticemi, které by ovlivnily rychlost pohybu. Ulpívání nanočástice na stěně bereme se 100% pravděpo-

dobností. V modelu je tímto nanočástice smazána ze systému a už není sledována, takže tento proces se může dané nanočástici stát nejvýše jednou. Pro KMC algoritmus potřebujeme rozdělení doby, za kterou částice dospěje ke stěně v závislosti na velikosti nanočástice a tlaku pracovního plynu (oboje ovlivňuje difúzní koeficient). Protože velikost nanočástice se v průběhu jejího života mění, je pro tento proces využita prahová metoda popsaná výše (4.1.3). Prahová hodnota je stanovena při vzniku částice nukleací. Při každé změně polohy částice mezi řezy je pak nasčítán příspěvek zahrnující střední dobu pohybu ke stěně dle aktuální velikosti částice. Proto vzorek z rozdělení vezmeme pouze na začátku po nukleaci, poté po každém pohybu mezi řezy komory nasčítáváme pohyb pomocí aktualizované střední doby pohybu ke stěně.

Pro odvození rozdělení doby, za kterou částice dospěje ke stěně vycházíme opět z rovnice difúze. Hustotu pravděpodobnosti nanočástice ($p(r,t)$) vyjádříme z Fickova druhého zákona difúze

$$\frac{\partial p(r,t)}{\partial t} = D\nabla^2 p(r,t). \quad (4.19)$$

Podobně jako v řešení pro koncentraci kovových atomů (sekce 4.3.2), hledáme řešení ve válcově symetrickém tvaru s okrajovými podmínkami: (i) konečná hustota pro $r = 0$ a (ii) pravděpodobnost na stěně je $p(r = R,t) = 0$, kde R je poloměr komory. Poté řešení je

$$p(r,t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i J_0(x_i r/R) \exp(-k_i t), \quad (4.20)$$

kde J_0 je Besselova funkce, x_i jsou její kořeny a $k_i = \frac{x_i^2 D}{R^2}$. Koeficienty A_i jsou dopočítány z počáteční podmínky $p(r,t = 0)$.

Při uvážení pouze prvního členu v této rovnici dostaneme pro rozdělení doby dosažení stěny exponenciální rozdělení ve tvaru

$$f_{J_0}(t) = \frac{x_1^2}{\tau} \exp(-tx_1^2/\tau) \quad (4.21)$$

a pro střední dobu pak výraz

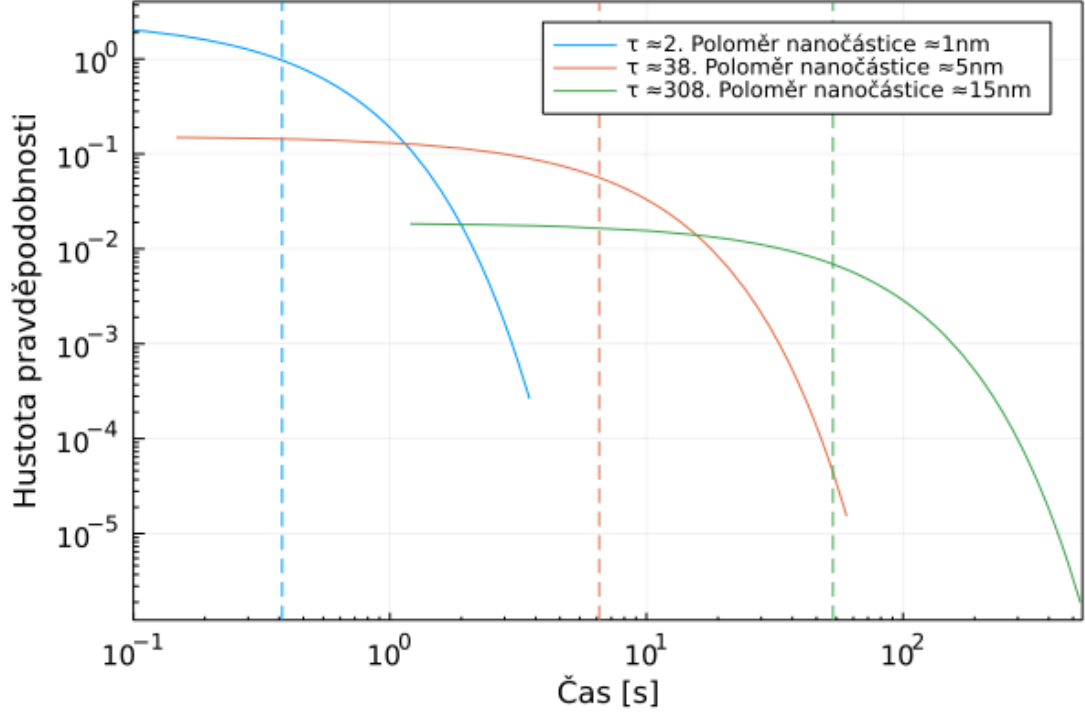
$$\langle t \rangle_{J_0} = \frac{\tau}{x_1^2}, \quad (4.22)$$

kde $\tau = \frac{R^2}{D}$.

Na základě těchto výsledků implementujeme proces difúze ke stěně v kontextu modelu pomocí prahové metody, přičemž tento proces má exponenciální rozdělení se střední frekvencí

$$\lambda_{\text{dif}} = \frac{1}{\langle t \rangle_{J_0}} = \frac{x_1^2}{\tau} = \frac{Dx_1^2}{R^2}. \quad (4.23)$$

Po nukleaci pro každou částici vygenerujeme prahovou hodnotu dosažení stěny z exponenciálního rozdělení (4.21). Poté při každém pohybu částice v axiálním směru mezi řezy simulace, nasčítáváme frekvenci procesu přenásobenou uběhlým časem. Na Obr. 4.5 je zobrazeno rozdělení času dosažení stěny $f_{J_0}(t)$ a její střední hodnoty $\langle t \rangle_{J_0}$ v závislosti na velikosti nanočástice. Můžeme vidět, že pro menší částice je střední doba difúze ke stěně mnohem menší než pro větší nanočástice. Např. střední doba pro nanočástici o poloměru 1 nm $\langle t \rangle_{J_0} \approx 0,38$ s a pro poloměr 15 nm $\langle t \rangle_{J_0} \approx 53,3$ s.



Obrázek 4.5: Rozdělení doby dosažení stěny komory $f_{J_0}(t)$ a jeho střední hodnoty $\langle t \rangle_{J_0}$ (svislé čáry). Vykreslené ve grafu pro vícero hodnot $\tau = \frac{R^2}{D}$. Použitý poloměr komory $R = 5$ cm a difúzní koeficient D pro „malou“, „střední“ a „velkou“ nanočástici

4.3.4 1D pohyb nanočástic ve směru osy komory

V této části pokračujeme v popisu pohybu nanočástic v agregační komoře. V této části se budeme věnovat pohybu ve směru osy komory. V nejjednodušším případě, kdy by se nanočástice pohybovaly pouze ve směru osy komory bez jakékoliv difúze, pak by průměrný čas pohybu mezi dvěma sousedními řezy byl daný $\langle t \rangle = x_c/v$, kde x_c je kritická vzdálenost a v je unášivá rychlost. Nicméně, musíme vzít v potaz vliv axiální difúze, tento efekt se dá charakterizovat pomocí Péceletova čísla

$$Pe_{\text{axial}} = \frac{x_c v}{2D}. \quad (4.24)$$

V modelu je 1D pohyb mezi řezy komory velice důležitý, protože funguje jako interní časový krok. Během události 1D pohybu mezi řezy komory jsou vyhodnocovány ostatní procesy pomocí prahové metody. Prahová metoda vyžaduje tento časový krok mezi událostmi pro kontrolu uskutečnění procesů závislých na velikosti a pozici nanočástice (záchyt atomů, difúze ke stěnám). Algoritmus je zobrazen na schématu (4.2).

Pro popis unášivého a difúzního pohybu využijeme přístup popsáný v Mřížkové Monte Carlo metodě (v originále Lattice Monte Carlo, LMC), kterou popsal Gauthier [19]. V Gauthierově modelu se vyskytuje vzorec pro průměrný čas přeskočení mezi uzly mříže, v našem případě řezy, a směr pohybu, tedy vpřed nebo vzad.

Gauthierův základní model říká, že průměrný čas pohybu mezi uzly je

$$\langle t \rangle_{\text{LMC}} = \frac{x_c}{v} \tanh\left(\frac{x_c v}{2D}\right) \quad (4.25)$$

a pravděpodobnost pohybu vpřed p_+ nebo vzad p_- je dána pomocí

$$p_{\pm}(x_c, D, v) = \frac{1}{2} \exp\left(\pm \frac{x_c v}{2D}\right) \operatorname{sech}\left(\frac{x_c v}{2D}\right). \quad (4.26)$$

Gauthier provedl rozšíření tohoto modelu přidáním možnosti statického přechodu (částice se nebude pohybovat během daného časového intervalu). Toto provedl přidáním faktoru s ,

$$s = \frac{2D}{x_c v} \coth\left(\frac{x_c v}{2D}\right) - \operatorname{csch}^2\left(\frac{x_c v}{2D}\right). \quad (4.27)$$

Poté upravený průměrný čas pohybu mezi uzly a pravděpodobnost pohybu vpřed p_+ nebo vzad p_- je

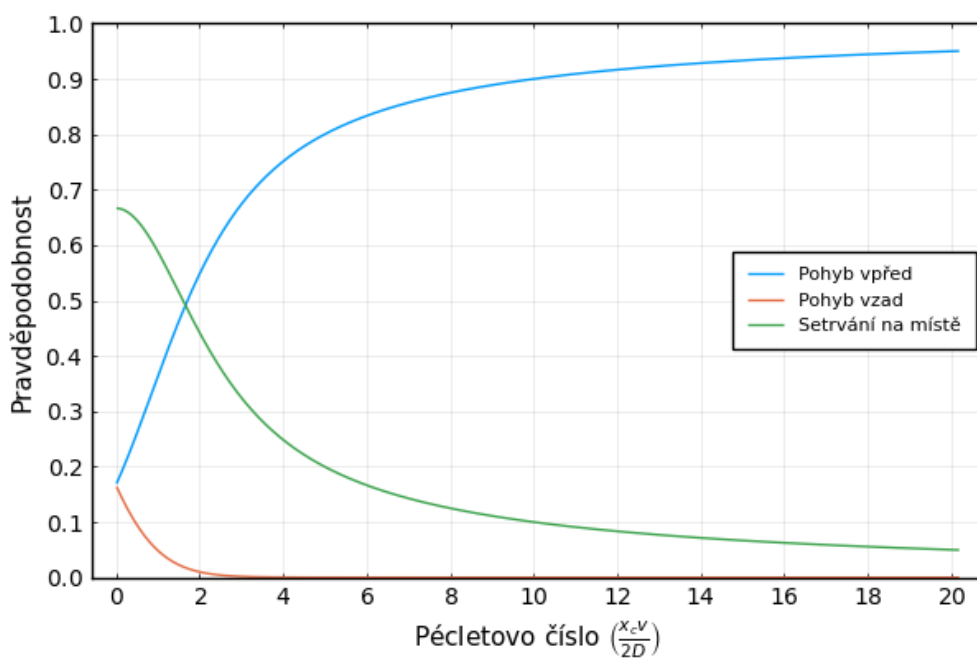
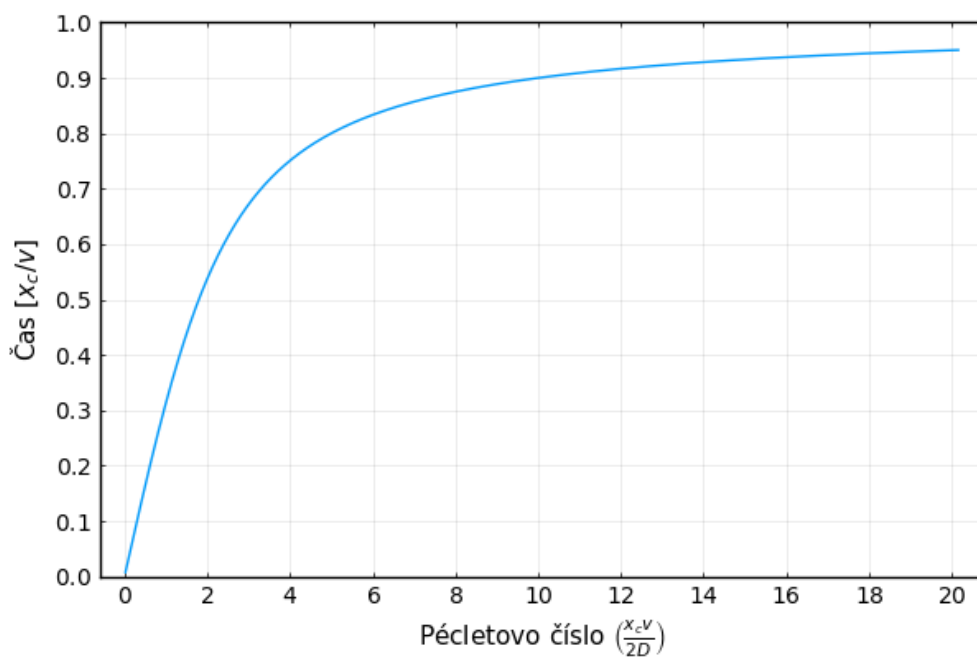
$$\langle t' \rangle_{\text{LMC}} = \langle t \rangle_{\text{LMC}}(1 - s), \quad (4.28)$$

$$p'_{\pm}(x_c, D, v) = p_{\pm}(x_c, D, v)(1 - s). \quad (4.29)$$

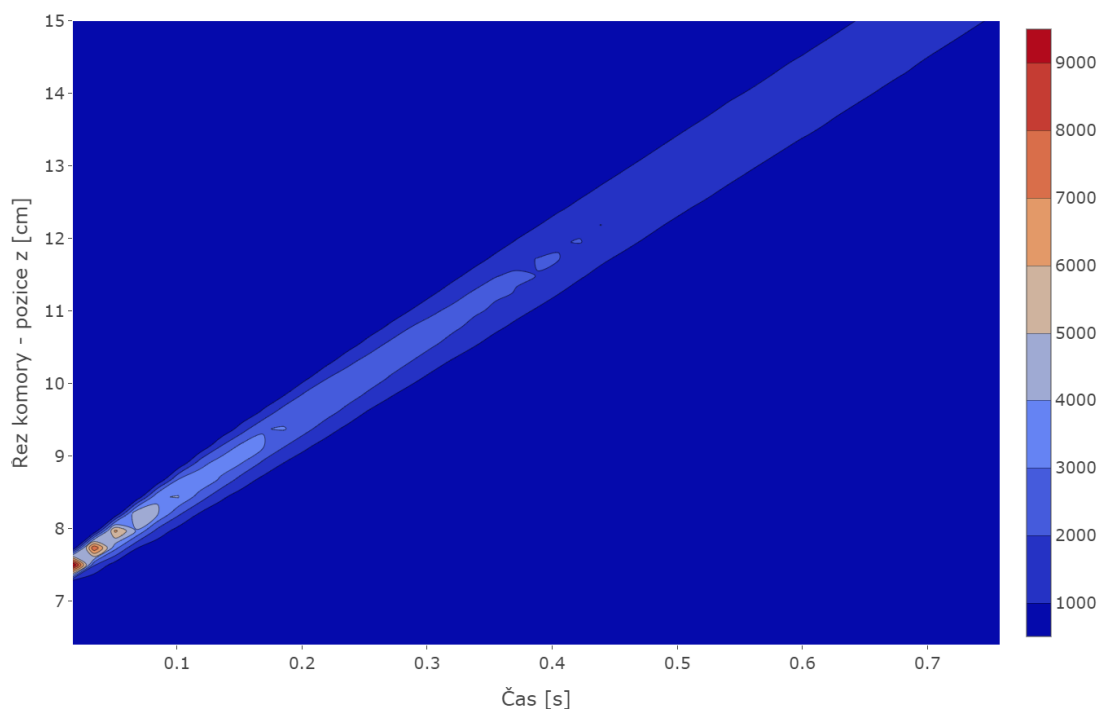
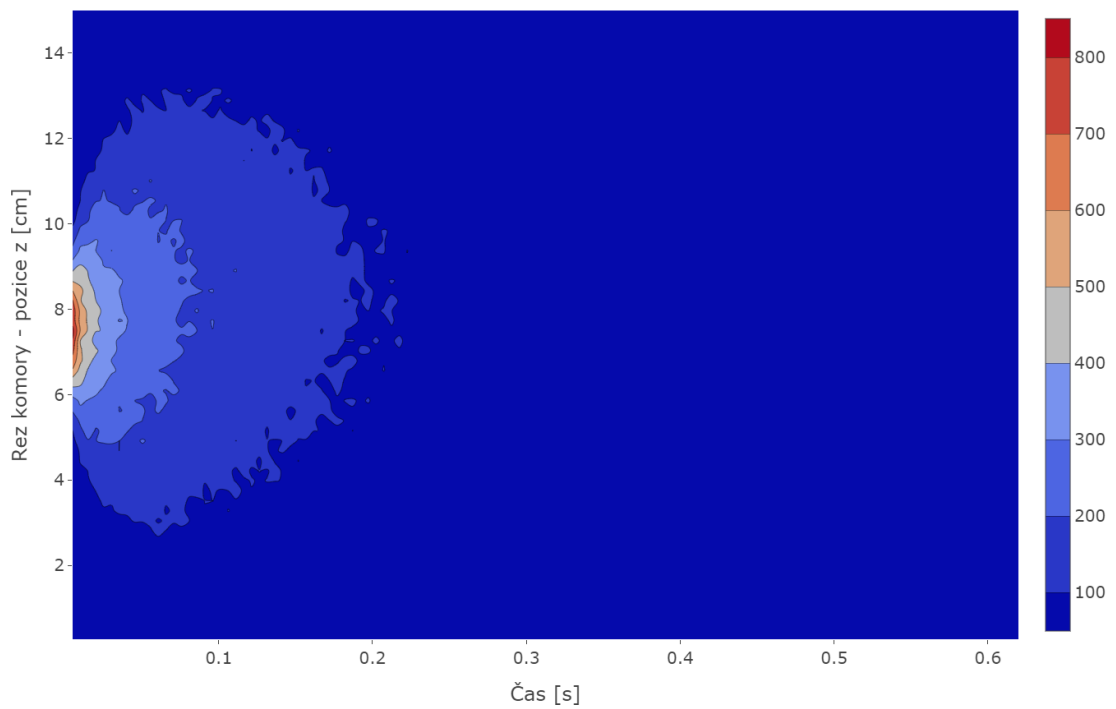
Na Obr. 4.6 je zobrazen průměrný čas pohybu mezi řezy komory a pravděpodobnost směru pohybu včetně možnosti, že částice zůstane ve stejném řezu v závislosti na Pécletově čísle. Je důležité si povšimnout, že v rovnicích (4.25, 4.26 a 4.27) se všude v argumentech vyskytuje právě Pécletovo číslo (4.24). Také velikost časového intervalu pro přechod mezi řezy komory závisí výrazně na rozlišení, tedy počtu řezů komory [6]. Dále na Obr. 4.7 máme zobrazený pohyb nanočástic v závislosti na čase, v komoře při zapnutém pouze pohybu (ostatní procesy jsou vypnuté) pro dvě hodnoty Pe ($\approx 0,016$ a $\approx 8,165$). Na začátku jsou nanočástice soustředěny do středu komory (pozice 7,5 cm), počáteční počet nanočástic v tomto případě byl 10000. Pro prvního hodnotu Pe můžeme vidět více difúzní charakter, kde se částice pohybují vpřed i vzad s podobnou pravděpodobností. Pro druhou hodnotu můžeme vidět úzký paprsek pohybujících se nanočástic směrem k výstupu z komory.

Implementace je dále realizována pro KMC následovně:

1. Nukleace nanočástice - začíná její pohyb.
2. Nastavení pohybu - určí se interval pohybu dle $\langle t' \rangle_{\text{LMC}}$. S pomocí unášivé rychlosti v , délky řezu komory x_c a difúzní konstanty nanočástice (D) spočítané na základě její velikosti.
3. Výběr směru pohybu - porovnání náhodného čísla P z rovnoměrného rozdělení.
 - Pohyb dopředu: $P \leq p'_+$,
 - Pohyb dozadu: $p'_+ < P \leq p'_+ + p'_-$,
 - částice zůstane na místě: $P > p'_+ + p'_-$.
4. Seřazení událostí dle času.
5. Když je událost pohyb - přesun nanočástice dle směru určeného v bodě 3.
6. Nastavení nového pohybu \rightarrow (2.) .



Obrázek 4.6: Průměrný čas pohybu mezi řezy komory a pravděpodobnost směru pohybu včetně možnosti, že částice zůstane ve stejném řezu v závislosti na Pécletově čísle.



Obrázek 4.7: Pohyb nanočástic v komoře rozdělenou na 64 řezů. Obrázky zobrazují závislost hustoty nanočástic v komoře na čase, přičemž na počátku simulace jsou nanočástice soustředěny do středu komory (pozice 7,5 cm). První obrázek je pro $Pe \approx 0,016$, zde se nanočástice pohybují vpřed i vzad s podobnou pravděpodobností. Druhý obrázek $Pe \approx 8,165$ ukazuje pohyb nanočástic převážně vpřed k výstupu z komory.

Z tohoto algoritmu lze vidět, že čas pohybu mezi řezy komory je pro nanočástice

o stejné velikosti totožný, to by mohlo vést na problémy pokud by nanočástice vznikaly ve stejný čas. Naštěstí tato limitace je vyřešena náhodným časem nukleace.

4.3.5 Vlastnosti nanočástic

Nanočástice je stabilní shluk složený z (kovových) atomů. Její stabilita a vazebná energie nám dovoluje počítat nanočástici jako samostatnou částici [8]. V kontextu tohoto modelu jsou všechny fyzikální vlastnosti nanočástice v podstatě funkcí její velikosti v atomech (N). Typicky může nanočástice dorůstat až do velikosti kolem 10^8 atomů (Pro Cu atomy ≈ 68 nm). V experimentech na KFY byla maximální velikost přibližně 70 nm [20].

Nejdříve určíme hmotnost částice a to jednoduše jako součet hmotností atomů ze kterých je složena [9]:

$$M_N = Nm_m, \quad (4.30)$$

kde N je počet atomů v nanočástici a m_m je hmotnost daného kovového atomu.

Poloměr nanočástice je dán pomocí počtu atomů v nanočástici a Wigner-Seitzovým poloměrem r_w , který reprezentuje poloměr koule, která má objem rovný objemu nanočástice připadajícímu na jeden atom kovu. Pro atomy Cu je $r_w = 1,47$ Å [9]. Poté pokud předpokládáme, že nanočástice je koule [9], poté poloměr je

$$N \frac{4}{3} \pi r_w^3 = \frac{4}{3} \pi R_N^3, \quad (4.31)$$

$$R_N = r_w N^{1/3}. \quad (4.32)$$

Index velikosti nanočástice

Hlavním procesem pro růst nanočástice je postupné zachytávání jednotlivých kovových atomů. Pokud by měl být sledován celkový růst atom po atomu pro každou nanočástici, čas běhu programu by se výrazně prodloužil. Pokud použijeme hrubší dělení velikosti nanočástice (ne po jediném atomu), bude změna velikosti během růstu probíhat méně často a také můžeme předpočítat hodnoty parametrů 1D pohybu a difúzní konstanty pro dané velikosti nanočástice. Proto zavedením indexu velikosti nanočástice výrazně snížíme čas běhu programu. Toto zjednodušení si můžeme dovolit, protože většina veličin závisí na poloměru nanočástice, který se ale mění málo pokud N je velké, viz $N^{1/3}$ (4.32). To vše díky sledování spektra velikostí na místo diskrétních hodnot velikosti nanočástice dle počtu atomů (N).

Toto zjednodušení na sledování spektra velikostí na místo diskrétních hodnot všech velikostí popisuje Fujioka pomocí indexů velikostí [6]. Index velikosti je množina po sobě jdoucích velikostí nanočástice s libovolně velkým počtem prvků, $\mathcal{S} = N_i, N_{i+1}, \dots, N_{i+j}$. Nejnižší velikost nanočástice v daném indexu velikosti (i), pro exponent indexu velikosti (p) je

$$\mathcal{N}_i = \lfloor i^p + 2 \rfloor, \quad (4.33)$$

zde $\lfloor x \rfloor$ značí zaokrouhlení na nejbližší nižší celé číslo.

Další důležitá hodnota je počet velikostí nanočástic pro daný index velikosti

$$\Delta\mathcal{N}_i = \mathcal{N}_{i+1} - \mathcal{N}_i. \quad (4.34)$$

Nakonec je zaveden ještě medián velikosti pro daný index

$$\mathcal{M}_i = \mathcal{N}_i + \frac{\Delta\mathcal{N}_i - 1}{2} = \frac{1}{2}(\mathcal{N}_{i+1} + \mathcal{N}_i - 1). \quad (4.35)$$

Tato hodnota slouží pro výpočet vlastností nanočástic jako je hmotnost, poloměr nebo difúzní koeficient, které jsou charakteristické pro celou skupinu velikostí pro daný index. Opět je toho využito pro zrychlení simulace, aby nebylo nutno počítat tyto charakteristiky pro každé N .

V tabulce 4.1 jsou zobrazeny vlastnosti nanočástic pro různé indexy velikosti a exponenty indexu velikosti.

Tabulka 4.1: Ukázka výpočtů velikostí nanočástice \mathcal{N}_i dle indexu velikosti i a exponentu indexu velikosti p . Index velikosti a exponent velikosti mají velký vliv na délku času výpočtu v programu. Vlastnosti nanočástic jsou dále dány mediánem velikosti nanočástice \mathcal{M}_i .

$p \rightarrow$	1			1,5			2			3		
i	\mathcal{N}_i	$\Delta\mathcal{N}_i$	\mathcal{M}_i	\mathcal{N}_i	$\Delta\mathcal{N}_i$	\mathcal{M}_i	\mathcal{N}_i	$\Delta\mathcal{N}_i$	\mathcal{M}_i	\mathcal{N}_i	$\Delta\mathcal{N}_i$	\mathcal{M}_i
0	2	1	2	2	1	2	2	1	2	2	1	2
1	3	1	3	3	1	3	3	3	4	3	7	6
2	4	1	4	4	3	5	6	5	8	10	19	19
3	5	1	5	7	3	8	11	7	14	29	37	47
4	6	1	6	10	3	11	18	9	22	66	61	96
5	7	1	7	13	3	14	27	11	32	127	91	172
6	8	1	8	16	4	17,5	38	13	44	218	127	281
7	9	1	9	20	4	21,5	51	15	58	345	169	429
8	10	1	10	24	5	26	66	17	74	514	217	622
9	11	1	11	29	4	30,5	83	19	92	731	271	866

4.3.6 Nukleace nanočástic

Nukleace je proces, který dává vzniknout stabilnímu diméru kovových atomů, tedy nejmenší možné nanočástice. Stabilní dimér může dále růst různými procesy. V modelu předpokládáme, že za vznikem stojí tří-částicová srážka dvou kovových atomů s jedním atomem pracovního plynu, tedy



kde A je atom pracovního plynu a M je kovový atom [9]. Atom pracovního plynu je potřeba pro odebrání přebytečné energie ze spojení dvou kovových atomů, aby z nestabilního diméru vznikl stabilní.

Vytváření dimérů je popsáno rovnicí

$$\frac{dn_d}{dt} = Kn_m^2 n_g, \quad (4.37)$$

kde n_d je hustota počtu dimérů [9]. Vzhledem k tomu, že nesimulujeme atomy, jako jednotlivé částice, ale máme definovanou jejich koncentraci v závislosti na pozici řezu agregační komorou, lze střední frekvenci nukleace vyjádřit lokálně pro každý řez komory jako:

$$\lambda_{\text{nuc}} = K n_m^2 n_g V, \quad (4.38)$$

kde K je tří-částicová srážková konstanta popisující srážku tří atomů. Hodnota tří-částicové srážkové konstanty v tomto modelu byla použita $K = 3 \times 10^{-45} \text{m}^6 \text{s}^{-1}$ [6].

V modelu je poté brán vzorek z exponenciálního rozdělení s parametrem λ_{nuc} , který určuje dobu nukleace v daném řezu. Nukleační události jsou řešeny lokálně v každém řezu odděleně, kde je dána hodnota koncentrace volných kovových atomů i atomů pracovního plynu. Nukleace je modelována pomocí FR algoritmu a výpočet doby mezi událostmi nukleace je dán dle BKL algoritmu (4.1.1). Tedy výpočet doby do další nukleace je

$$t = -\frac{1}{\lambda_{\text{nuc}}} \ln(r), \quad (4.39)$$

kde r je rovnoměrně rozdělené náhodné číslo z intervalu $[0,1]$.

4.3.7 Záchyt atomů nanočásticí

V komoře jsou rozděleny volné kovové atomy ve formě plynu dle (sekce 4.3.2) mezi atomy pracovního plynu. Záchyt atomů nanočásticí v modelu uvažujeme ve zjednodušeném pohledu, kdy se jednotlivé volné kovové atomy postupně zachytávají k nanočástici. Tento pohled je správný především pro menší nanočástice, které mají menší kolizní frekvenci. Pro větší nanočástice se může stát, že zachytí vícero atomů v jednom okamžiku.

Frekvence záchytu jediného atomu

Předpokládáme, že srážka kovového atomu a nanočástice vždy vede k záchytu atomu k nanočástici. Také ihned po záchytu předpokládáme, že nanočástice se vrátí do tvaru koule.

V obecném případě je frekvence srážek atomů s nanočásticí daná

$$\lambda_{\text{zacht}} = n_m \sigma_{Nm} \langle v \rangle_{Nm}, \quad (4.40)$$

kde n_m je koncentrace kovových atomů, σ_{Nm} je účinný průřez srážky nanočástice s kovovým atomem a $\langle v \rangle_{Nm}$ je střední vzájemná rychlost mezi nanočásticí a kovovým atomem.

Pro zjednodušení vytkneme všechny konstantní hodnoty do srážkové konstanty $\lambda_0 = \pi r_w^2 \sqrt{\frac{8k_b T}{\pi m_m}}$ a tím dostáváme frekvenci záchytu atomů ve tvaru, kde je vidět závislost na velikosti nanočástice:

$$\lambda_{\text{zacht}} = \lambda_0 n_m (N^{1/3} + 1)^2 \sqrt{\frac{N+1}{N}}. \quad (4.41)$$

Pro velké nanočástice ($N \gg 1$) můžeme (4.41) zjednodušit na

$$\lambda_{\text{zacht}} \approx \lambda_0 n_m N^{2/3}. \quad (4.42)$$

Poté využijeme tuto aproximaci pro velké částice pro odhad časového vývoje velikosti nanočástice rostoucí v důsledku záchytu volných atomů rovnicí [9]

$$\frac{dN}{dt} = \lambda_0 n_m N^{2/3}, \quad (4.43)$$

kde N je počet kovových atomů v nanočástici, n_m je koncentrace volných kovových atomů a λ_0 je srážková konstanta. Za předpokladu, že nanočástice je koule, vezmeme poloměr $R = r_w N^{1/3}$ a můžeme výše zmíněnou rovnici přepsat do tvaru

$$\frac{dR^3}{dt} = \lambda_0 r_w n_m R^2 \Rightarrow \frac{dR}{dt} = \frac{1}{3} \lambda_0 r_w n_m. \quad (4.44)$$

Poté za předpokladu, že n_m je konstantní během celého procesu a okrajová podmínka v čase $t = 0$ je poloměr nanočástice právě poloměr diméru R_2 dostáváme řešení rovnice (4.44) jako

$$R(t) = \frac{1}{3} \lambda_0 r_w n_m t + R_2. \quad (4.45)$$

Z této rovnice je vidět, že poloměr nanočástice je v prvním přiblížení lineárně závislý na čase. V rámci KMC algoritmu, ale posouváme čas vzhledem k vzorku z exponenciálního rozdělení procesu. Záchyt jednoho atomu je dán exponenciálním rozdělením o frekvenci λ_{zacht} . Pro zjednodušení si označíme $\lambda_j = \lambda_0 n_m j^{2/3}$, kde j značí počet atomů v částici. Poté střední hodnota a rozptyl exponenciálního rozdělení je $1/\lambda_j$, resp. $1/\lambda_j^2$. Poté exponenciální rozdělení dané záchytem vícero atomů, neboli součtem více exponenciálních rozdělení je popsáno dále.

Střední hodnota času pro růst nanočástice z velikosti $N = 2$ na $N = 3$ o frekvenci záchytu λ_2 je

$$E[t_{N=3}] = \frac{1}{\lambda_2}. \quad (4.46)$$

Pro růst na velikost $N = 4$ je součet

$$E[t_{N=4}] = \frac{1}{\lambda_2} + \frac{1}{\lambda_3}. \quad (4.47)$$

V obecném případě tedy střední hodnota času růstu z velikosti diméru $N = 2$ na velikost $N > 2$ je

$$E[t_N] = \sum_{j=2}^{N-1} \frac{1}{\lambda_j}. \quad (4.48)$$

Podobným způsobem jsme schopni odvodit rovnici pro rozptyl času růstu

$$D[t_N] = \sum_{j=2}^{N-1} \frac{1}{\lambda_j^2}. \quad (4.49)$$

Záchyt atomů s využitím indexu velikosti nanočástice

Jak bylo uvedeno v minulé části, předpokládáme růst nanočástic pomocí zachytávání jednoho kovového atomu po sobě. Tento proces je poissonovský a dá se popsat exponenciálním rozdělení o frekvenci záchytu λ_{zacht} . V rámci KMC

modelu prahová metoda pak dává jednoduchý způsob implementace pomocí exponenciálního rozdělení viz (4.1.3).

Tento přístup lze využít pouze pro exponent indexu velikosti $p = 1$, který zahrnuje všechny velikosti nanočástice po jednotlivých atomech. Nicméně v obecném případě neplatí, že rozdělení času růstu mezi velikostmi je exponenciální pro všechny indexy velikosti.

Pro čas růstu mezi jednotlivými indexy velikosti z i na $i+1$, můžeme brát jako součet časů růstu postupně po jednotlivých velikostech v daném indexu velikosti. Tedy máme čas růstu T_j daný exponenciální distribucí $f(t, \lambda_j)$ a frekvencí záchytu λ_j pro růst nanočástice z velikosti N_j na N_{j+1} , poté čas růstu je

$$T_{i \rightarrow i+1} = \sum_{j=\mathcal{N}_i}^{\mathcal{N}_{i+1}-1} T_j. \quad (4.50)$$

Tento způsob je statisticky správně, ale výpočtově náročný. Postupně s větším indexem velikosti roste $\Delta\mathcal{N}_i$, který reprezentuje počet velikostí v indexu velikosti, s tím je potřeba počítat více členů sumy.

Výpočetně výhodné by bylo mít jednu rozdělovací funkci, která by nahradila součet výše. Tuto rozdělovací funkci lze popsat pomocí konvoluce přes všechny exponenciální funkce pro $\Delta\mathcal{N}_i$ viz [21]. Nicméně toto vyjádření není základní rozdělovací funkce a je numericky nevhodná, proto přijímáme předpoklad, že všechny frekvence záchytu λ jsou konstantní v daném indexu velikosti. Poté konvoluce k stejných exponenciálních rozdělení s frekvencí λ je Erlangovo rozdělení

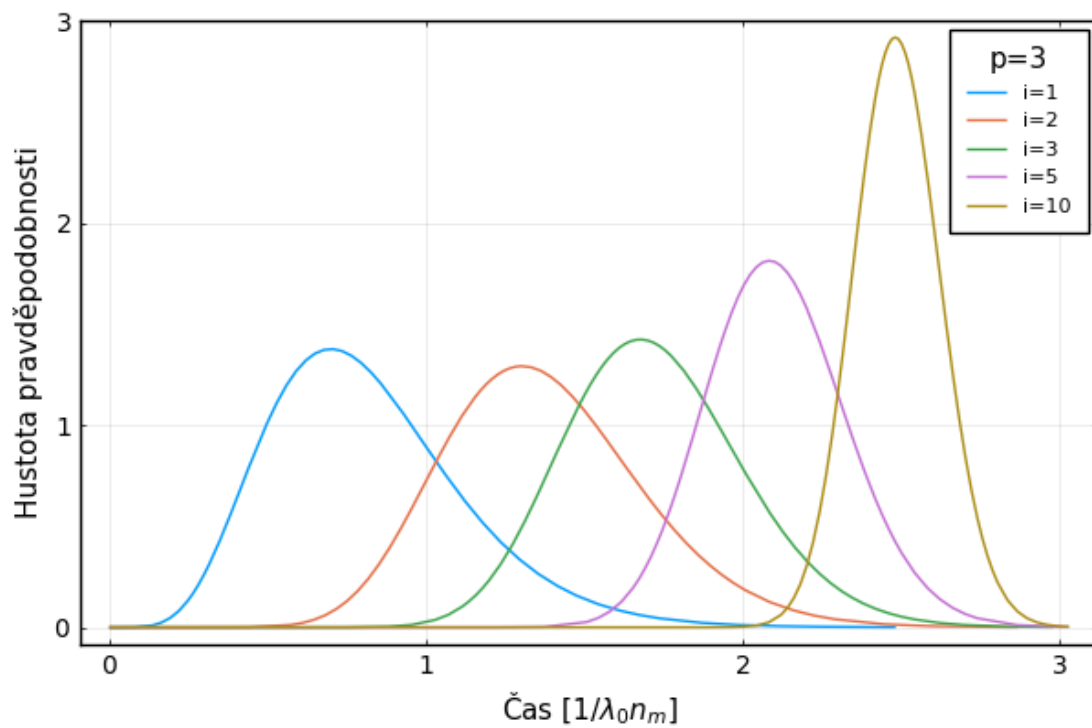
$$f(t, k, \lambda) = \frac{\lambda^k t^{k-1}}{(k-1)!} \exp(-\lambda t). \quad (4.51)$$

Zde frekvence záchytu jednoho kovového atomu λ je brána konstantní pro celý index velikosti a daný mediánem velikosti nanočástice v daném indexu velikosti.

Implementace v modelu je následující: čas růstu nanočástice mezi indexy velikosti je dán vzorkem z Erlangova rozdělení, kde parametr tvaru je dán počtem velikostí v daném indexu velikosti $\Delta\mathcal{N}_i$ a parametr měřítka je dán hodnotou frekvence záchytu pro mediánovou velikost nanočástice $\lambda_{\mathcal{M}_i}$, tedy:

$$T_{i \rightarrow i+1} = \text{Erl}(\Delta\mathcal{N}_i, \lambda_{\mathcal{M}_i}). \quad (4.52)$$

Toto zjednodušení aproximace konvoluce pomocí Erlangovo rozdělení je přesnější čím je větší index velikosti a věrně popisuje původní rozdělení především pro exponenty indexu velikostí $p = 1,5$ nebo $p = 2$ [6]. Na Obr. 4.8 je rozdělení pravděpodobnosti pro čas růstu mezi indexy velikosti pomocí Erlangovo rozdělení.



Obrázek 4.8: Rozdělení pravděpodobnosti pro čas růstu mezi indexy velikosti pomocí Erlangovo rozdělení.

Kapitola 5

Výsledky

V této části si představíme výsledky našeho modelu. Výsledky budeme předvádět v závislosti na různých vnějších parametrech a pro různé procesy k lepšímu pochopení jejich vlivu na růst nanočástic v agregační komoře.

Budeme počítat s měděnými nanočásticemi (Cu) a pracovním plynem tvořeným atomy argonu (Ar). Válcovou agregační komoru o délce $L = 15$ cm a poloměru $R = 5$ cm. Plyn byl vždy uvažován o teplotě $T = 300$ K, tlak, p , a průtok plynu, ϕ , budou vždy definovány blíže v jednotlivých podkapitolách. U magnetronu počítáme s hustotou iontového proudu $i = 0,5$ mA/cm² a rozprašovací výtěžek $Y = 0,5$.

Ostatní změny parametrů budou zmíněny dále u různých výsledků simulace. Výsledky jsme rozdělili do 3 hlavních kategorií:

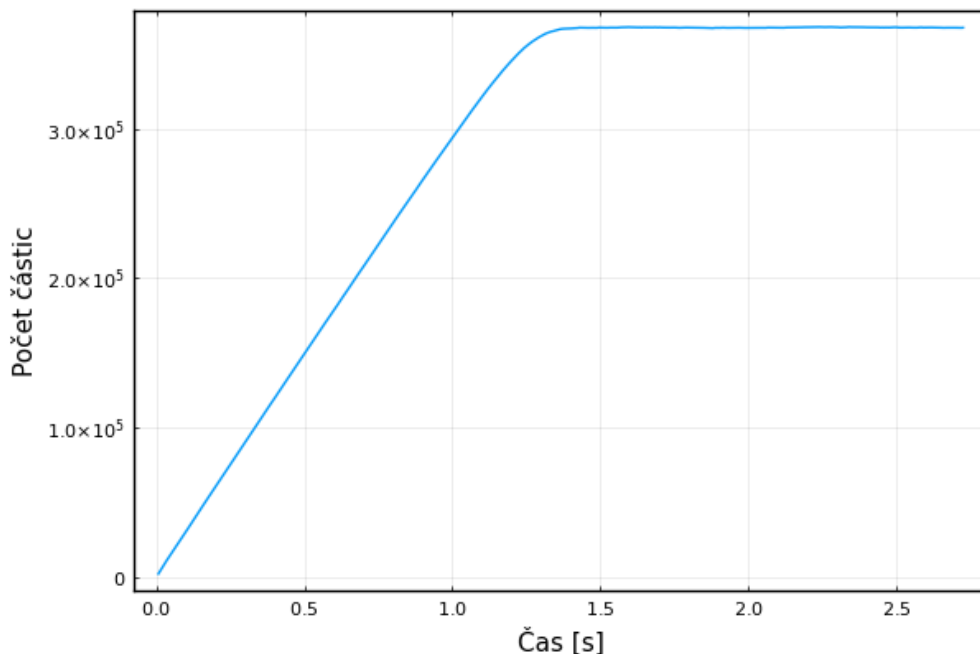
- Vliv tlaku při konstantní velikosti výstupní štěrbin. V tomto případě je tlak závislý na nastaveném průtoku Ar. Budeme tedy spolu s tlakem měnit i průtok, nejdříve tak, aby unášivá rychlost byla konstantní. Poté využijeme experimentálně změřenou závislost mezi tlakem a průtokem. Nejdříve aby unášivá rychlost byla konstantní, poté pro přesnější experimentální závislost.
- Vliv velikosti štěrbin - změna průtoku při konstantním tlaku.
- Vliv různých procesů na rozdělení velikostí nanočástic.

5.1 Obecné informace

Model byl vytvořen v programovacím jazyku Julia [22]. Program měl strukturu naznačenou na schématu (4.2). Každý simulovaný fyzikální proces má svůj vlastní soubor, který obsahuje funkce starající se o výpočet rozdělovací funkce i frekvence procesu. Tyto funkce jsou poté využity v programové smyčce FR algoritmu, kde probíhá celý výpočet. Hlavní smyčka simulace se spouští z hlavního souboru, kde jsou také předvypočteny a nastaveny parametry výpočtu, které jsou nutné vypočítat před simulací.

Dobu ukončení simulace jsme volili jako dvojnásobek doby, setrvání nanočástic v agregační komoře, pokud by byly pouze unášeny střední unášivou rychlostí v , tedy $T_{\text{sim}} = 2 \times L/v$. V simulaci se sledovalo, kdy se ustálil počet simulovaných nanočástic v prostoru komory, viz Obr. (5.1). Dle toho můžeme usoudit, že tato

podmínka byla dostatečná pro dosažení ustáleného stavu a tím získání reprezentativního rozdělení velikostí nanočástic v běhu. K ustálenému stavu dojde v okamžiku, kdy tvorba nanočástic je v rovnováze se zánikem nanočástic, zejména v důsledku toho, že nanočástice opouští agregační komoru výstupní štěrbinou.



Obrázek 5.1: Počet sledovaných virtuálních nanočástic během simulace pro průtok pro průtok 40 sccm a tlak 86 Pa. V čase 1,3s došlo k dosažení ustáleného stavu. Ukončení simulace bylo právě dáno po tomto ustáleném stavu.

Geometrie pro všechny případy simulace byla rozdělena do 64 řezů, tím odpovídá tloušťce řezu $x_c = 15 \text{ cm}/64 \approx 0,23 \text{ cm}$. Toto číslo bylo zvolené víceméně libovolně na základě zkušenosti z přípravných výpočtů. Ukázalo se, že při jemnějších dělení prostoru nedostáváme přesnější výsledky, ale přitom roste časová náročnost výpočtu.

V této práci označujeme dobu strávenou v agregační komoře nanočástic jako dobu života nanočástice.

5.2 Vliv tlaku při konstantní velikosti štěrbin

V této části budeme měnit tlak a na něm závislý průtok Ar v agregační komoře při konstantní velikosti štěrbin. Závislost tlaku, p , na průtoku, ϕ , vezmeme z experimentálních hodnot vypracované v práci Batkové [20] pro konstantní velikost štěrbin o 2 mm.

Výsledky v této části rozdělíme v první řadě na případ ideální (zjednodušený výpočet proudění), kde tlak je přímo úměrný průtoku, z toho nám vyplývá konstantní unášivá rychlost. V druhé řadě na závislosti průtoku na tlaku získanou proložením naměřených hodnot, kde dostáváme nekonstantní unášivou rychlost.

V obou případech budeme měnit tlak v rozmezí 50 až 110 Pa a s tím průtok plynu, dle daného vztahu.

5.2.1 Ideální případ závislosti tlaku na průtoku Ar

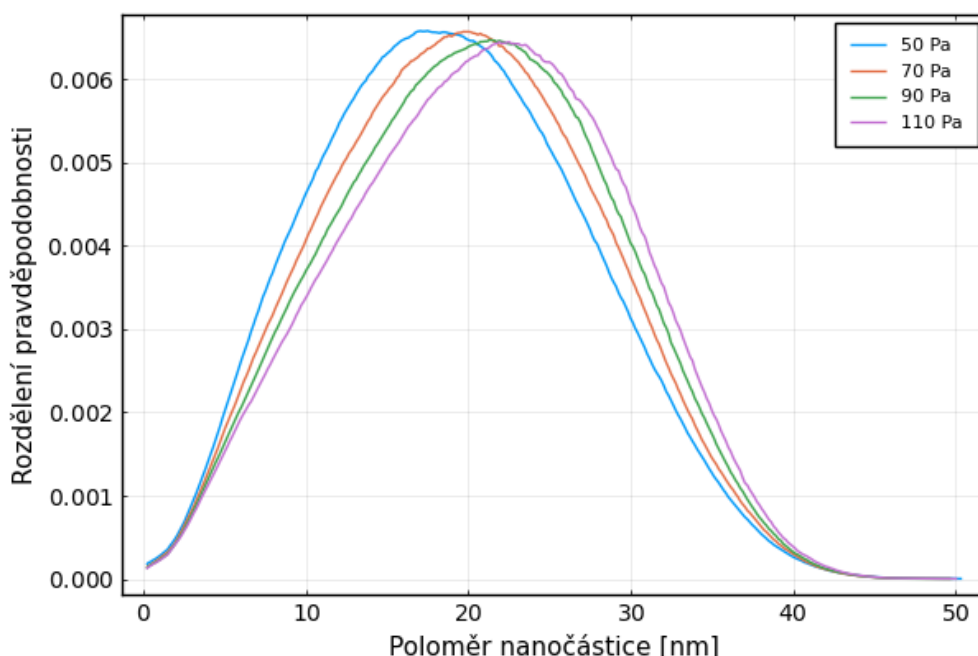
Zde představujeme zjednodušený případ, kde počítáme s ideálním vztahem mezi tlakem p a průtokem ϕ ve tvaru:

$$p = 2,2\phi. \quad (5.1)$$

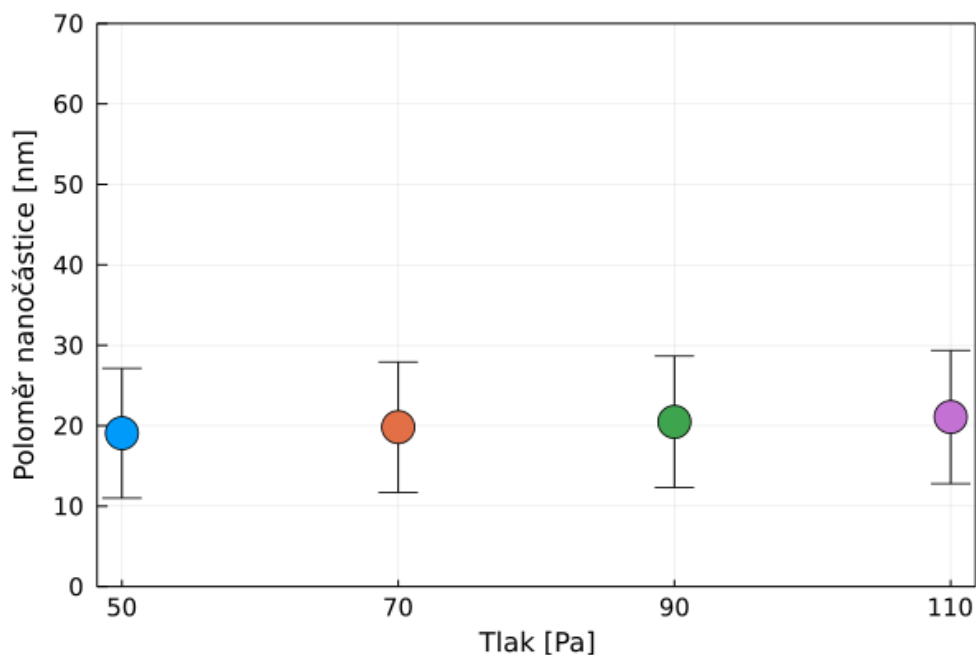
Zvýšení tlaku ovlivňuje nukleační frekvenci, unášivou rychlost a difúzní koeficient. Difúzní koeficient, $D \propto 1/n \propto 1/p$, vystupuje v ostatních procesech:

- menší difúzní koeficient vede na delší dobu difúze ke stěnám viz (4.4),
- parametr λ pro pokles koncentrace kovových atomů,
- průměrnou dobu pohybu mezi řezy a rozdělení pravděpodobnosti pro dopředný a zpětný pohyb.

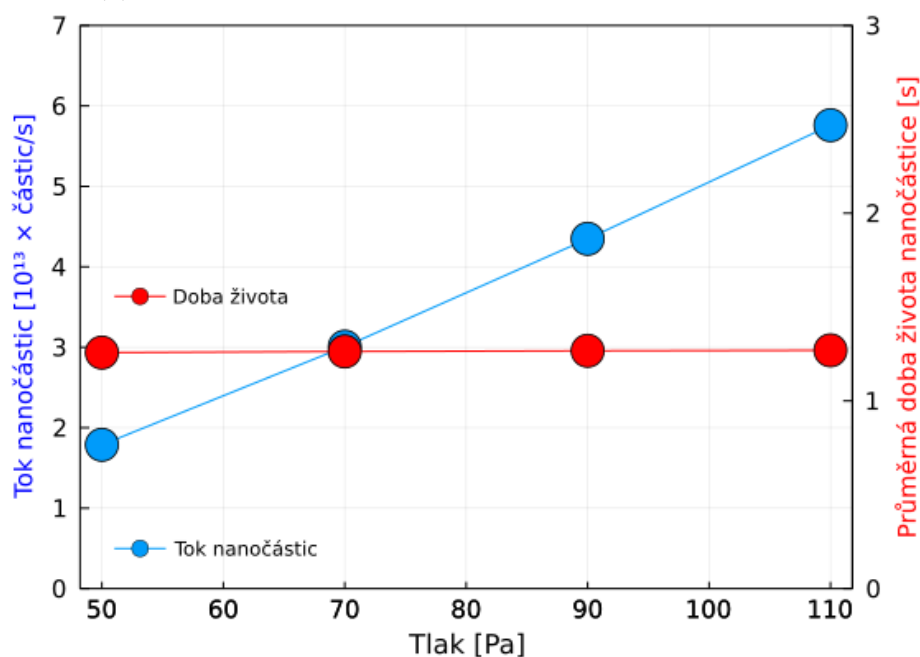
Unášivá rychlost (4.11) je přímo úměrná průtoku a nepřímo úměrná tlaku, $v \propto \frac{\phi}{p}$. V tomto případě nám unášivá rychlost zůstává konstantní pro všechny p , pro danou velikost štěrbiny. Pokud vyčíslíme tak $v = 0,107 \text{ m/s}$. Koncentrace kovových atomů je především závislá na unášivé rychlosti, proto pro tento případ bude skoro stejná. Pouze se změní parametr poklesu λ , který se zmenší s větším tlakem, kvůli právě změně difúzního koeficientu. Takto budou kovové atomy více zastoupeny ve větší vzdálenosti od magnetronu. Nicméně tento efekt je minimální a při vykreslení není dostatečně rozpoznatelný, při vyčíslení máme pro $p = 50 \text{ Pa}$ je $\lambda \approx 46 \text{ m}^{-1}$ a pro $p = 110 \text{ Pa}$ je $\lambda \approx 44 \text{ m}^{-1}$.



Obrázek 5.2: Vliv tlaku na rozdělení velikostí nanočástic při konstantní velikosti štěrbiny. Ideální případ, kdy tlak je přímo úměrný průtoku, tedy zachovává se konstantní unášivá rychlost při změně tlaku.



(a) Střední velikost a směrodatná odchylka velikosti nanočástic.



(b) Průměrný tok nanočástic z agregační komory a průměrná doba života nanočástic.

Obrázek 5.3: Zobrazení trendů při změně tlaku pro konstantní velikost štěrbinu pro ideální případ: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.

Na Obr. 5.2 je zobrazeno výsledné rozložení velikostí nanočástic pro případ ideální závislosti tlaku na průtoku Ar. Zde je vidět, že střední velikost částic a rozdělení velikostí zůstává přibližně obdobné, pouze se mírně snižuje střední poloměr s menším tlakem, ovšem tento efekt je pouze malý. Z tohoto můžeme usoudit, že velikost částic velice závisí na době života nanočástice, která je především závislá na unášivé rychlosti. Zmenšení průměrného poloměru nanočástice s menším

tlakem si můžeme vysvětlit pomocí difúzního koeficientu, který je větší za menšího tlaku i pro menší nanočástice. Větší difúzní koeficient má za následek rychlejší průchod komorou pro některé nanočástice, proto dostáváme větší zastoupení menších nanočástic pro menší tlak. S tím je spojena kratší doba života nanočástic pro menší tlak, která je zobrazena na Obr. 5.3b, nicméně tato změna je velice malá.

Dále na Obr. 5.3a je zobrazen střední poloměr nanočástic se střední směrodatnou odchylkou. Opět vidíme trend zvyšujícího se středního poloměru s rostoucím tlakem, ale rozdělení velikostí zůstává i tvarem velmi podobné.

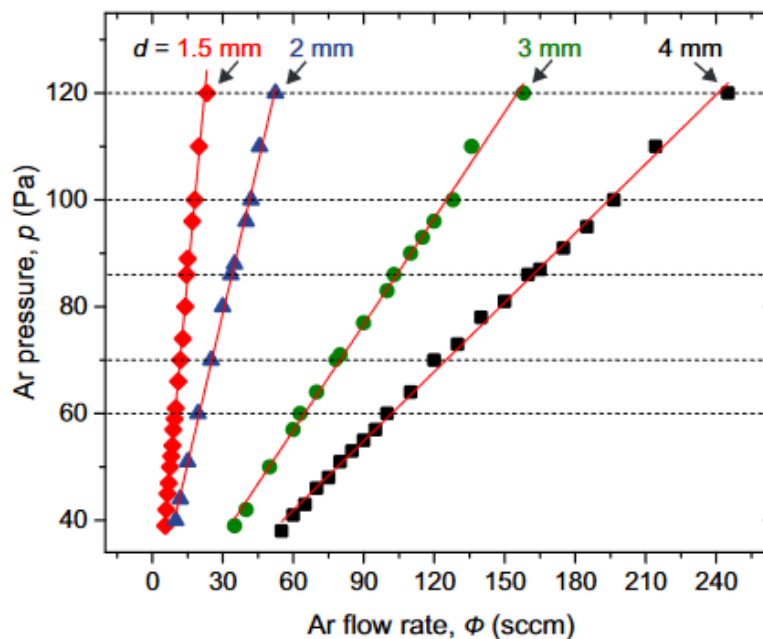
V poslední řadě na Obr. 5.3b je zobrazen průměrný tok nanočástic na výstupu z agregační komory, který se výrazně zvětšuje se zvyšujícím se tlakem, až 2x pro uvedený rozsah tlaků. Koncentrace kovových atomů zůstává v tomto případě prakticky nezávislá na zvyšujícím se tlaku, protože je závislá především na unášivé rychlosti. Avšak to neplatí pro koncentraci Ar, který je přímo úměrná tlaku, díky tomu se výrazně zvyšuje nukleační frekvence (4.38), tím se zvyšuje pravděpodobnost ke tvorbě dimerů a tím celková koncentrace nanočástic v systému.

5.2.2 Experimentálně naměřená závislost tlaku na průtoku Ar

V této části budeme opět měnit tlak a na něm závislý průtok Ar. Závislost tlaku, p , na průtoku, ϕ , vezmeme z lepšího fitu experimentálních hodnot než v předchozím případě (včetně konstantního členu), který byl provedený pro velikost štěrbinu 2 mm [20]:

$$p = 1,8\phi + 25,2. \quad (5.2)$$

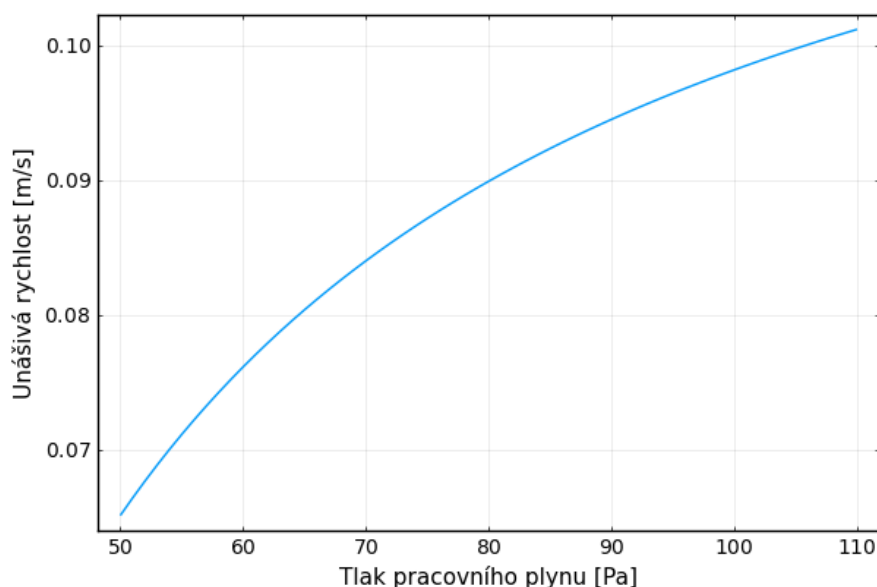
Tato závislost je vidět na Obr. 5.4.



Obrázek 5.4: Tlak v agregační komoře p , změřený během experimentů, v závislosti na průtoku ϕ pro různé velikosti výstupní štěrbinu d od 1,5 mm do 4 mm. Červeně je zobrazen fit, který zde využíváme (5.2) pro štěrbinu o velikosti 2 mm. Převzato z [20].

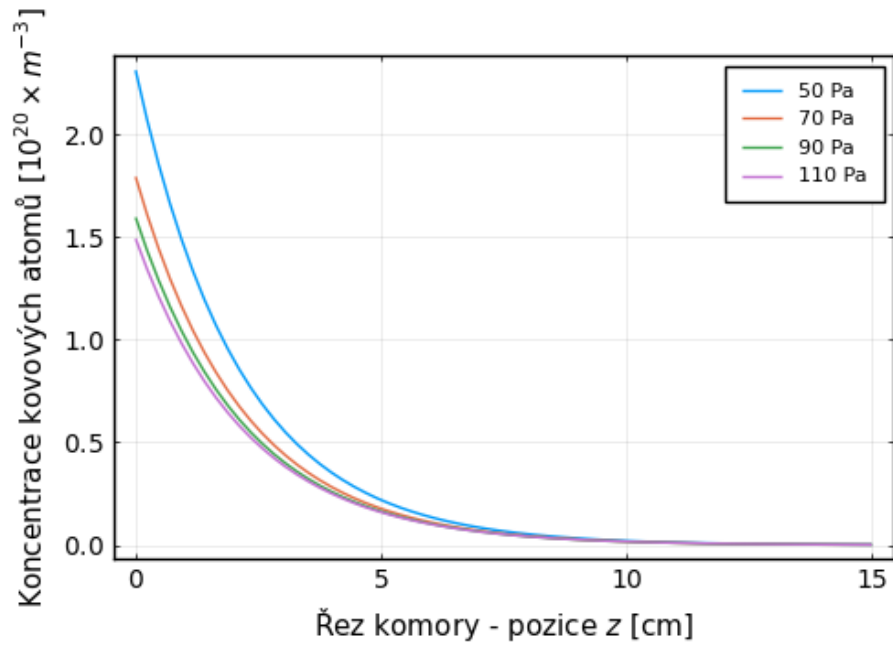
Tlak budeme měnit v rozmezí 50 až 110 Pa a s tím průtok plynu dle (5.2). Na rozdíl od předchozího příkladu unášivá rychlost není konstantní. Neboli zvýšením průtoku plynu ϕ zvýšíme unášivou rychlost, pak se tedy unášivá rychlost zvyšuje s rostoucím tlakem, jak je zobrazeno na Obr. 5.5.

Koncentrace volných kovových atomů velice závisí na unášivé rychlosti, proto s rostoucím tlakem vidíme pokles počáteční hodnoty jejich koncentrace. Také dochází ke snížení parametru poklesu λ (zpomalující pokles n_0) jako tomu bylo v předchozím případě. Tedy kovové atomy jsou více zastoupeny ve větší vzdálenosti od magnetronu se zvětšujícím se tlakem, ale tato změna je minimální a na obrázku není viditelná, viz (5.6). Při vyčíslení pro $p = 50$ Pa je $\lambda \approx 47 \text{ m}^{-1}$ a pro $p = 110$ Pa je $\lambda \approx 44 \text{ m}^{-1}$.

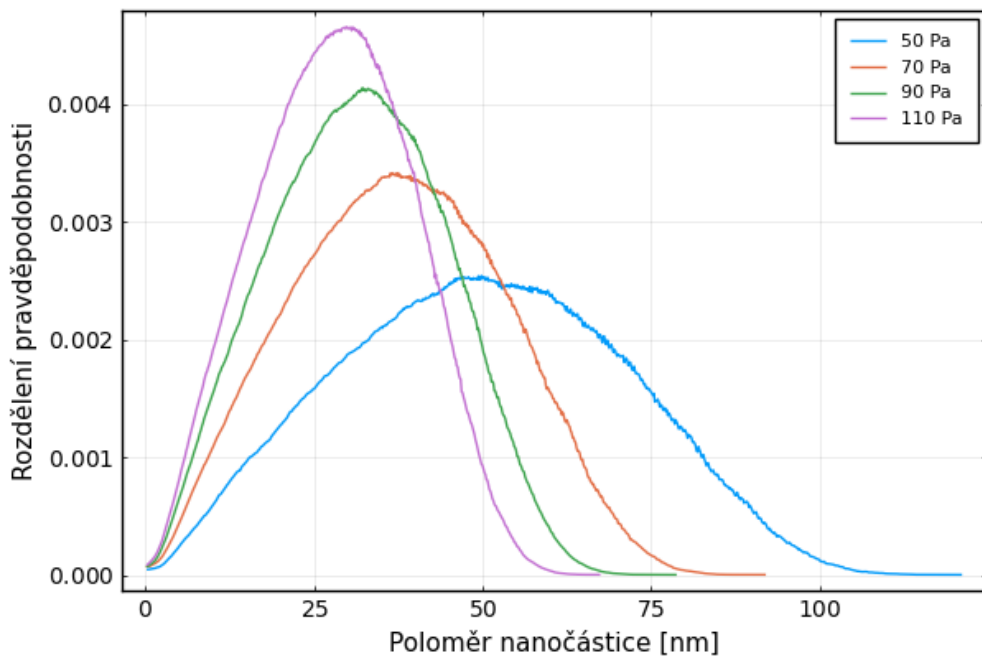


Obrázek 5.5: Unášivá rychlost v závislosti na tlaku, který je určen průtokem Ar dle rovnice (5.2).

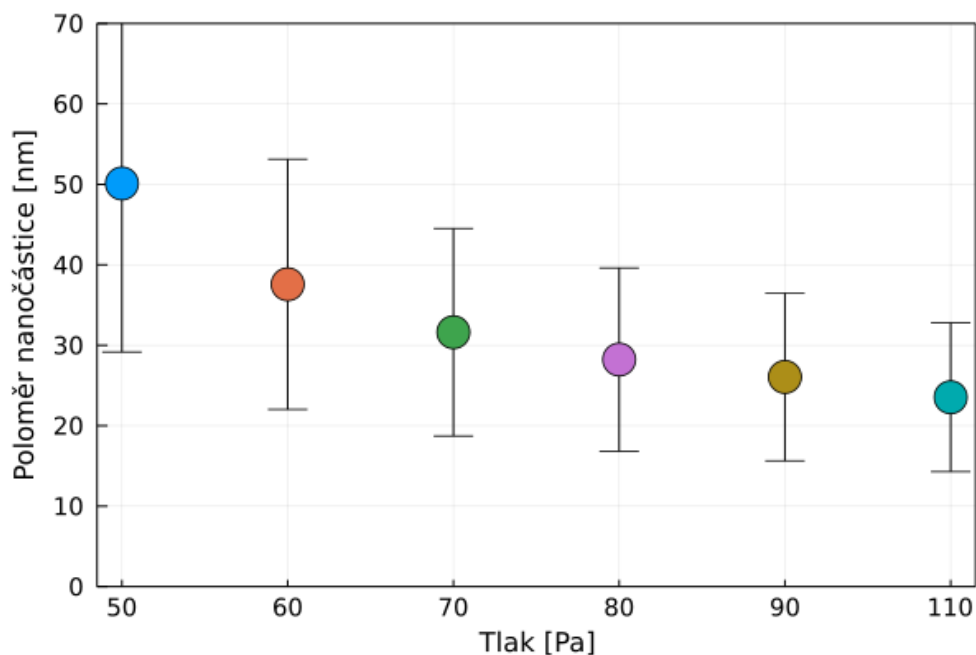
Výsledky simulace jsou zobrazeny na Obr. 5.7. Zde vidíme, že s větším tlakem se zmenšuje střední poloměr i rozptyl velikosti nanočástic, tato skutečnost je pak lépe zobrazena na Obr. 5.8a. Toto si především vysvětlujeme zvyšující se unášivou rychlostí. Zvýšení unášivé rychlosti má za následek snížení doby života nanočástice, tímto se snižuje doba pro záchyt kovových atomů, což je jediný způsob růstu nanočástic v této simulaci. Na velikost rozptylu má také vliv doba života částic, neboť po delší dobu mohou částice zachytávat kovové atomy a tím se střední hodnota rozdělení zvětšuje. Navíc větší nanočástice rychleji zachytávají další kovové atomy, a tím se rozdělení i rozšiřuje. Na velikost rozptylu bude mít vliv i koncentrace kovových atomů v komoře, tento efekt by však měl být dále více prozkoumán. Také dochází k většímu zastoupení menších nanočástic pro větší tlak, díky delší době difúze ke stěnám (menší difúzní koeficient s větším tlakem 4.4).



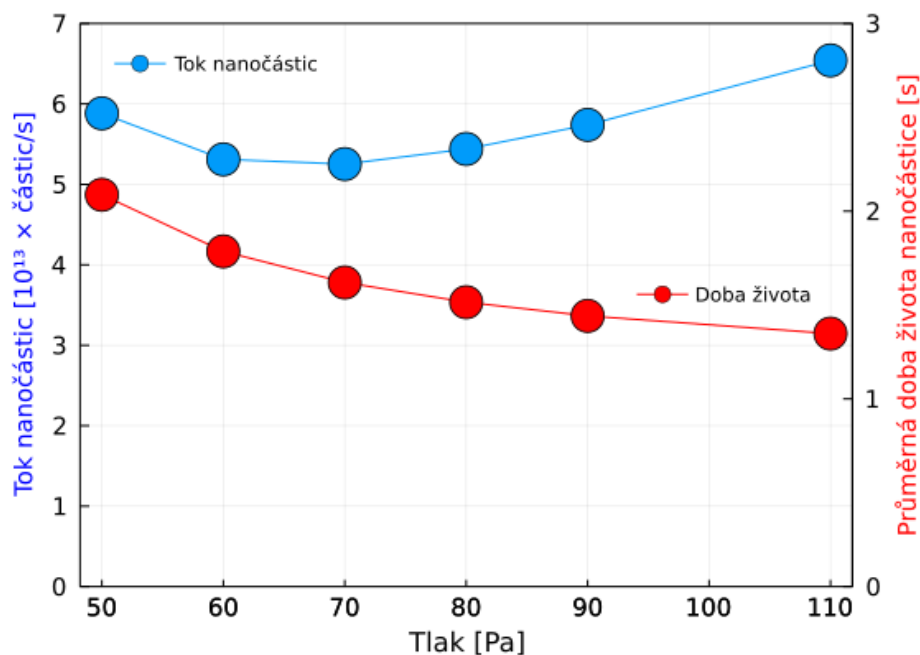
Obrázek 5.6: Koncentrace kovových atomů podél osy komory pro různé tlaky v agregační komoře a konstantní velikost štěrbin. Tlak je svázán s průtokem Ar dle (5.2).



Obrázek 5.7: Vliv tlaku na rozdělení velikostí nanočástic pro konstantní velikost štěrbin. Tlak je svázán s průtokem Ar dle (5.2). Unášivá rychlost není konstantní při změně tlaku.



(a) Střední velikost a směrodatná odchylka velikosti nanočástic.



(b) Průměrný tok nanočástic z agregační komory a průměrná doba života nanočástic.

Obrázek 5.8: Zobrazení trendů při změně tlaku pro konstantní velikost štěrby pro případ závislosti dané experimentem: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.

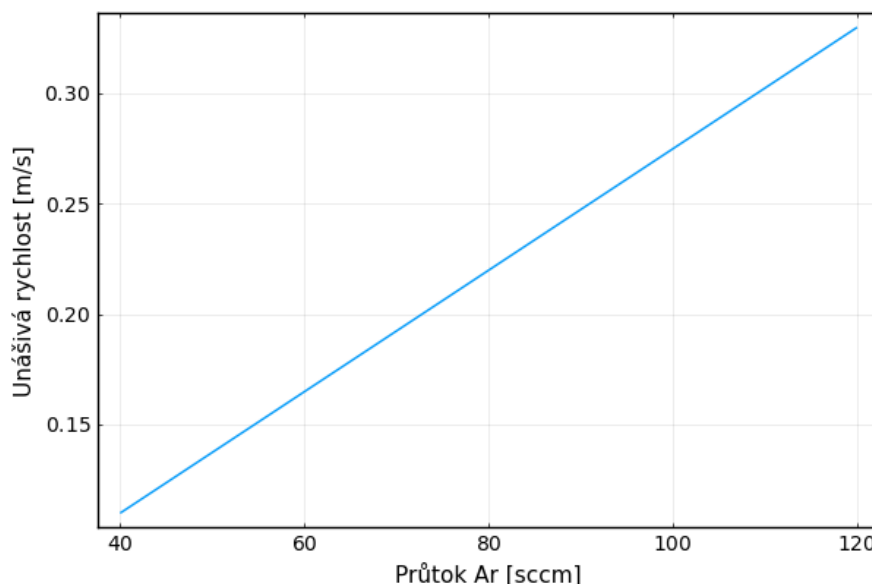
Na Obr. 5.8b je znázorněna průměrná doba života nanočástic a průměrný tok nanočástic za dobu simulace. Jak už bylo zmíněno výše, a to je zároveň největší rozdíl od předchozího případu, průměrná doba života nanočástice klesá poměrně značně s růstem unášivé rychlosti, což vede na menší poloměr nanočástic, které nestihnou zachytávat větší počet kovových atomů. Průměrný tok nanočástic má

nemonotonní charakter, nejdříve klesá k minimu kolem $p = 70$ Pa a poté roste. Tento charakter se dá vysvětlit snižující se koncentrací kovových atomů a do toho zvyšující se koncentrací atomů Ar se zvyšujícím se tlakem a unášivou rychlostí. Obě koncentrace mají vliv na nukleační frekvenci (4.38) a tím spojený počet nanočástic v systému. Nejdříve je vysoká koncentrace kovových atomů a díky tlaku malá koncentrace Ar, se zvyšujícím se tlakem najdeme minimum okolo $p = 70$ Pa a ještě s větším zvětšením tlaku dostáváme rostoucí závislost, neboť koncentrace kovových atomů klesá méně než roste koncentrace Ar. Důležité je zmínit, že se zvyšuje tok čím dál tím menších nanočástic s rostoucím tlakem.

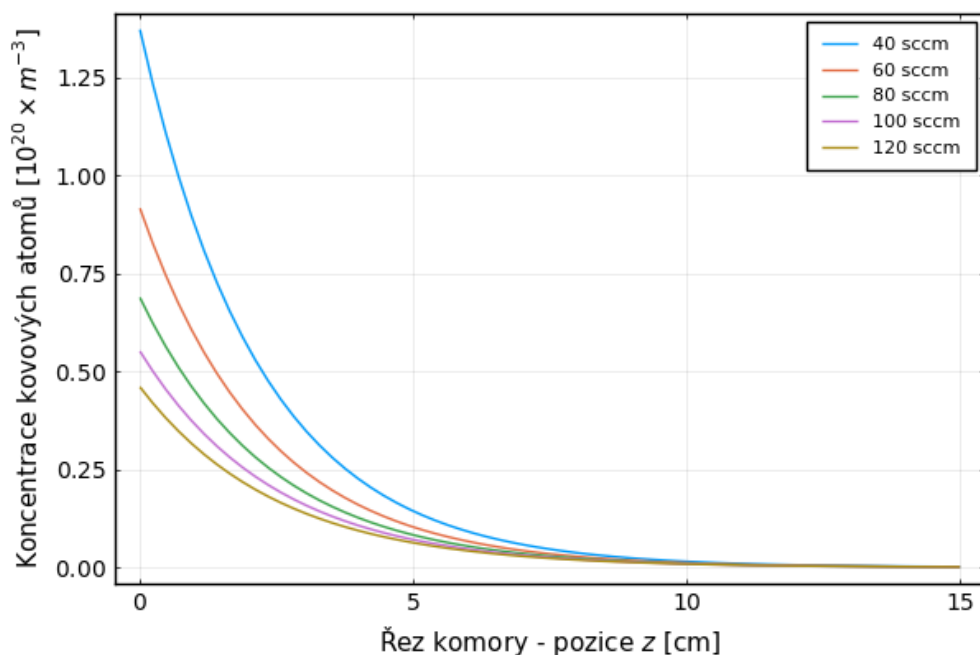
5.3 Vliv velikosti štěrby

Závislost na velikosti výstupní štěrby budeme simulovat pomocí zafixování tlaku Ar v komoře na $p = 86$ Pa a budeme měnit průtok Ar ϕ od 20 do 120 sccm.

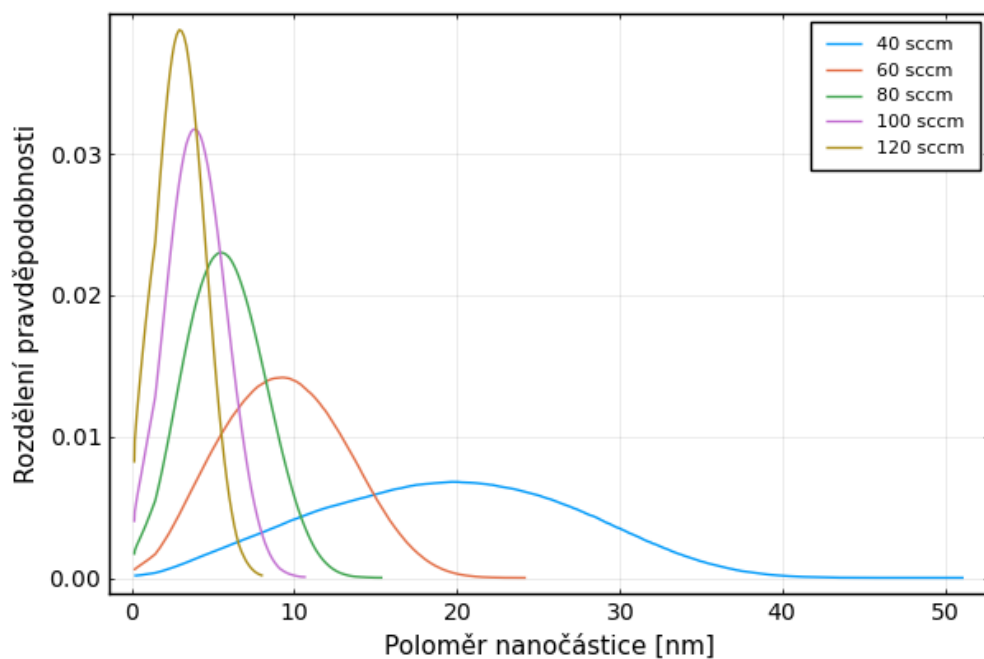
Na Obr. 5.9 je zobrazen vliv průtoku na unášivou rychlost. Tato závislost je lineární a hodnoty jsou výrazně vyšší než v předchozích příkladech. Unášivá rychlost dále má vliv na koncentraci volných kovových atomů v komoře, tato závislost je vidět na Obr. 5.10. Můžeme si povšimnout, že s větší unášivou rychlostí koncentrace volných atomů výrazně klesá. Obdobně jako v předchozích případech s rostoucím průtokem klesá parametr λ , tedy je větší zastoupení kovových atomů i dále od magnetronu. Nicméně tento efekt je minimální a na vykreslení nepozorovatelný. Při vyčíslení pro $\phi = 40$ sccm je $\lambda \approx 45 \text{ m}^{-1}$ a pro $\phi = 120$ sccm je $\lambda \approx 39 \text{ m}^{-1}$.



Obrázek 5.9: Unášivá rychlost v závislosti na průtoku plynu Ar při tlaku $p = 86$ Pa.

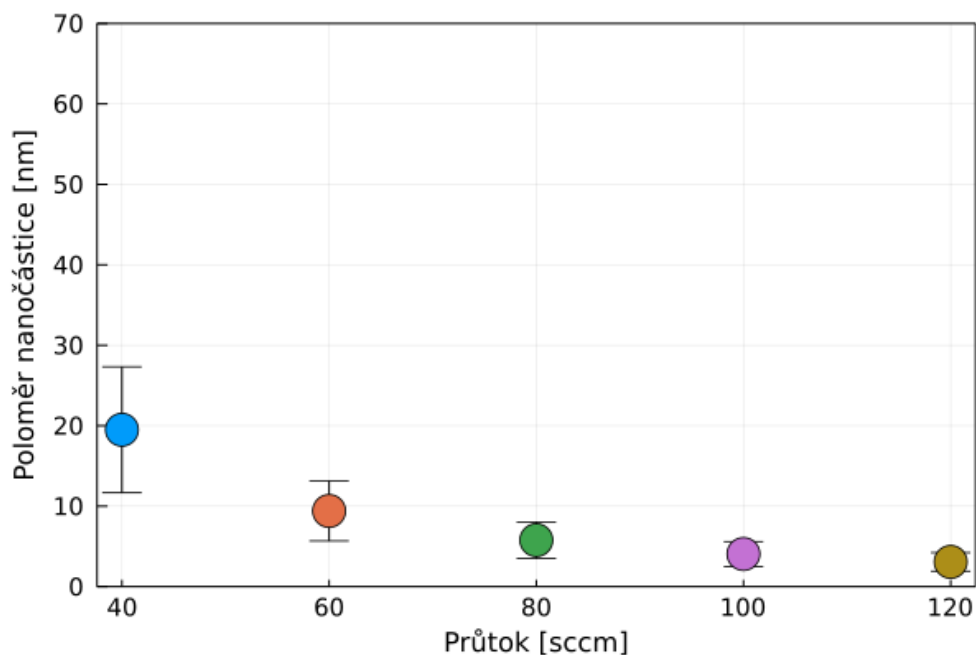


Obrázek 5.10: Koncentrace kovových atomů podél osy komory. pro různé průtoky Ar a konstantní tlak $p = 86$ Pa, tedy pro situaci odpovídající změně velikosti výstupní štěrbin.

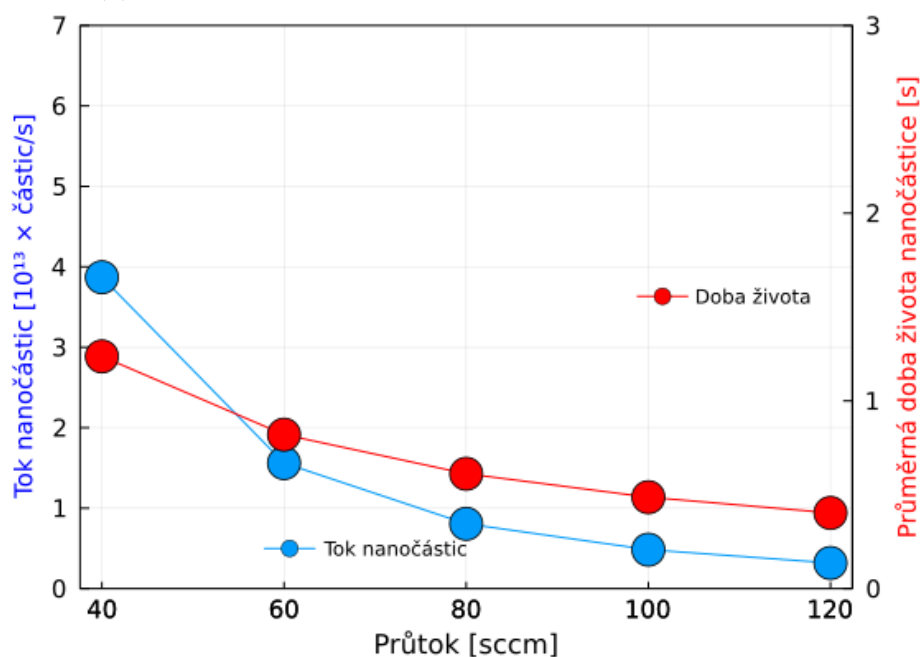


Obrázek 5.11: Rozložení velikostí nanočástic v závislosti na průtoku Ar pro konstantní tlak $p = 86$ Pa.

Výsledné rozdělení velikostí je zobrazeno na Obr. 5.11. Zde je vidět, že s rostoucím průtokem se zmenšuje průměrný poloměr nanočástic i jejich rozptyl velikostí. Například při nárůstu průtoku o 20 sccm v celém sledovaném rozsahu pozorujeme zmenšení střední velikosti nanočástic zhruba na polovinu, to je lépe viditelné na Obr. 5.12a.



(a) Střední velikost a směrodatná odchylka velikosti nanočástic.



(b) Průměrný tok nanočástic z agregační komory a průměrná doba života nanočástic.

Obrázek 5.12: Zobrazení trendů při změně průtoku plynu Ar. Vliv měnící se štěrbin: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.

Toto výrazné zmenšení poloměru nanočástic s rostoucím průtokem se dá vysvětlit především pomocí unášivé rychlosti. Ta pro tento případ hlavně ovlivňuje koncentraci kovových atomů a dobu života nanočástice. Koncentrace kovových atomů ovlivňuje nukleační frekvenci (4.38) a frekvenci záchytu atomů nanočástic (4.41). Tedy nukleační konstanta klesá s menší koncentrací kovových atomů, tím je méně dimerů a existující nanočástice pomaleji rostou, protože je méně kovových

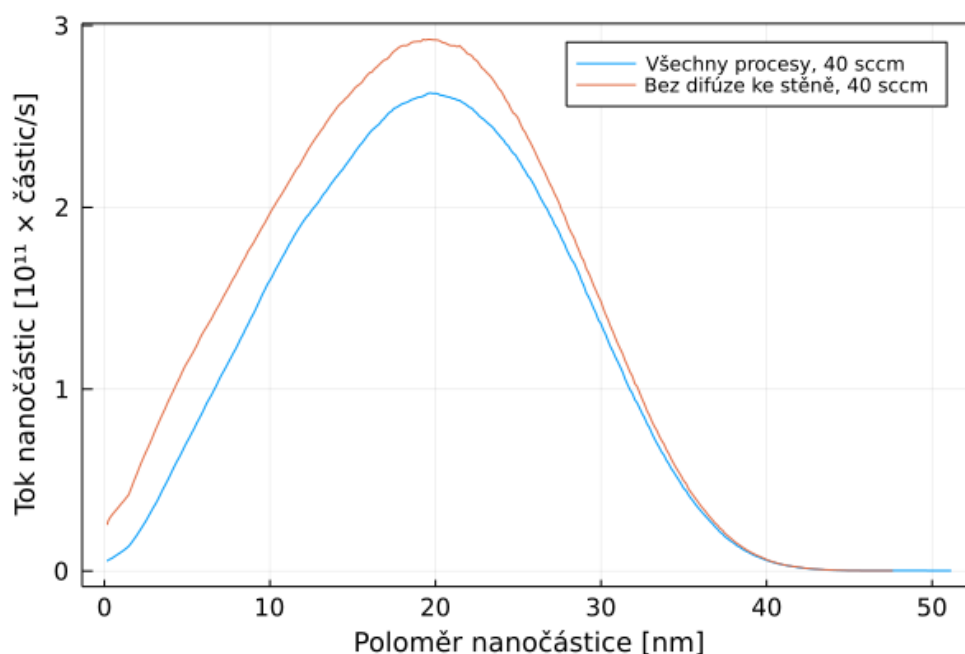
atomů, které může zachytit. V poslední řadě zvýšením unášivé rychlosti se zkracuje doba života nanočástice a tím doba na záchyt kovových atomů, tento trend je zobrazen na Obr. 5.12b.

Na Obr. 5.12b je zobrazena průměrná doba života nanočástic a průměrný tok nanočástic za dobu simulace. Doba života i tok nanočástic se zmenšují s rostoucím průtokem. Oba efekty se dají vysvětlit pomocí rostoucí unášivé rychlosti, jak bylo zmíněno výše. Pro dobu života se nanočástice pohybuje rychleji a tok nanočástic se zmenšuje, díky klesající koncentraci kovových atomů.

5.4 Vypnutí jednotlivých procesů

Zde se krátce budeme věnovat vlivu jednotlivých procesů na rozložení velikostí nanočástic. Budeme uvažovat zachytávání atomů a difúzi ke stěnám. Tyto výsledky by mohly osvětlit vliv procesů na růst jednotlivých nanočástic.

Na Obr. 5.13 je zobrazen vliv difúze ke stěnám. Můžeme si povšimnout, že difúze ke stěnám má především vliv na menší nanočástice, viz Obr. 4.3, které díky tomu nejsou odchyceny a odebrány ze systému, proto vidíme prevalenci menších nanočástic oproti situaci se zapnutou difúzí. Také pro situaci bez difúze pozorujeme celkový nárůst počtu menších nanočástic na výstupu z agregační komory než při zapnuté difúzi. Pro větší poloměry nanočástic obě křivky prakticky rovnají, což naznačuje, že pro větší nanočástice už difúze nevede ke ztrátě nanočástice na stěně agregační komory. Porovnejte závislost střední doby pro dosažení stěny v závislosti na velikosti částice, viz Obr. (4.5), s délkou života nanočástice.



Obrázek 5.13: Vliv vypnutí difúze nanočástic ke stěnám. Modrá křivka je vypočtena se započtením nukleace, záchytu atomů i difúze ke stěnám. Oranžová křivka je vypočtená bez započtení difúze.

Vypnutím záchytů atomů nanočásticí neuvídíme žádné rozložení velikostí, protože v našem modelu je záchyt atomů jediný proces růstu nanočástic. V tomto

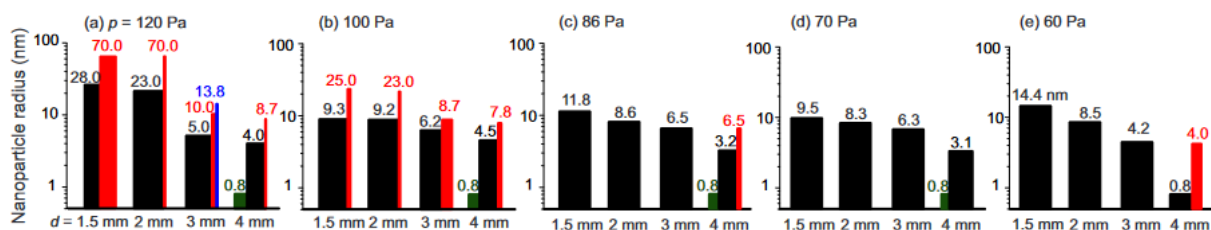
případě bychom pozorovali pouze pohyb dimérů v komoře, který je vidět dříve na Obr. 4.5, bez růstu nanočástic, které by navíc podléhaly ztrátám na stěně v důsledku difúze.

5.5 Porovnání výsledků simulace s experimentem

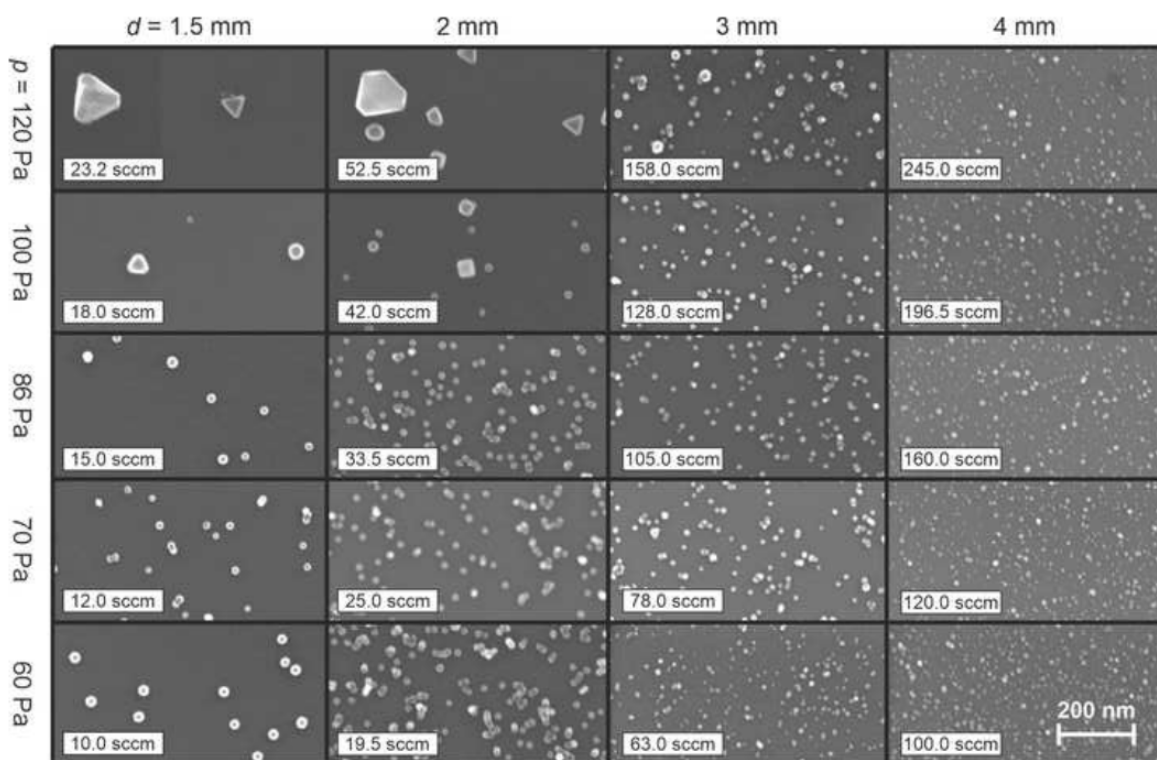
V této práci budeme srovnávat výsledky simulace s výsledky experimentu provedeném na KFY [20]. V provedených experimentech byly stejně nastavené parametry agregační komory, rozprašované volné kovové atomy Cu a pracovní plyn tvořený atomy Ar o tlaku $p = 60, 70, 86, 100$ a 120 Pa s tím se měnící průtok, ϕ , viz výše 5.4 v závislosti na velikosti výstupní štěrbině.

Experimentální výsledky jsou zobrazeny na Obr. 5.15. První věc, které si lze povšimnout je, že zvětšením výstupní štěrbině, neboli se zvětšením průtoku při konstantním tlaku dochází ke zmenšování poloměru nanočástic (v obrázku to představuje řádky). Tento efekt pozorujeme i ve výsledcích simulace a je způsoben zkrácením doby života nanočástice v agregační komoře a také snížením koncentrace kovových atomů. Velikostní rozdělení pro tento případ z experimentu je vidět na Obr. 5.14. Velikosti nanočástic v experimentu i simulace jsou srovnatelné, největší rozdíl pozorujeme pro menší průtok. Rozdíly mohou být důsledkem chybějících procesů v modelu, rozdílem teploty v simulaci $T = 300$ K, v experimentu $T_{\text{exp}} \approx 373$ K nebo zjednodušením koncentrace kovových atomů v simulaci.

Ve druhém případě, kdy je konstantní velikost štěrbině, tedy je svázán tlak p a průtok ϕ , můžeme v experimentu, viz Obr. 5.14 a Obr. 5.15 (Sloupce), pozorovat růst nanočástic se zvětšováním tlaku Ar. Můžeme pozorovat, že v experimentu se poloměry nanočástic téměř nemění. Pouze pro štěrbině o průměru $d = 1,5$ a $d = 2$ mm a velké tlaky $p > 100$ Pa se objevují velmi velké nanočástice, které mají nepravidelný tvar. Jejich vznik ale není teoreticky objasněn, může být dáno souhrou složitějších procesů. Ve výsledcích pro ideální případ závislost p na ϕ , viz Obr. 5.2, lze pozorovat, že s růstem tlaku se zvětšuje poloměr nanočástice, ale tento efekt je malý. Nicméně pokud vezmeme závislost danou experimentem pro $d = 2$ mm), dle (5.2), pak výsledky simulace, viz Obr. 5.7, nám dávají opačnou závislost, aneb s rostoucím tlakem se poloměr částice zmenšuje. Proč tomu tak je není zcela jasné, pro osvětlení této skutečnosti bude muset býti tento model vylepšen o přidání nových procesů, případně odstranění některých významných zjednodušení.



Obrázek 5.14: Velikost nanočástic v závislosti na průměru výpustní štěrbině d od 1,5 mm do 4 mm a tlaku Ar v agregační komoře $p = 60, 70, 86, 100$ a 120 Pa. Výška jednotlivých sloupců značí poloměr nanočástic a šířka značí relativní zastoupení v experimentu. Převzato z [20].



Obrázek 5.15: SEM obrázky nanočástic za výpustí z agregační komory pro různé průměry výpustní štěrbiny d od 1,5 mm do 4 mm. Pro tlak Ar v agregační komoře $p = 60, 70, 86, 100$ a 120 Pa . Převzato z [20].

Na závěr shrneme vlastnosti a limity tohoto modelu. Tento model představuje první krok k simulování růstu nanočástic v agregační komoře. Jsou zde popsány pouze základní procesy růstu, vzniku a pohybu nanočástic v komoře. Parametry prostředí a jejich výpočty jsou zjednodušeny co možná nejvíce, aby umožnily provádět simulace v rozumně krátkém čase. Simulační geometrie využívá válcové symetrie komory převedena do jednorozměrné diskretizace pomocí řezů.

Mezi základní procesy nutné k lepší analýze rozdělení velikostí nanočástic patří koagulace nanočástic. Koagulace vede na slučování menších nanočástic ve větší, které jsou dále stabilní. Také je ale nutné brát v úvahu, že pravděpodobnost spojení nanočástic může záviset na jejich velikosti. Koagulace by mohla osvětlit přítomnost velkých nanočástic v experimentu pro vysoký tlak a menší průtok. V modelu jsme uvažovali nanočástice vždy jako kulovou částici, avšak experimenty ukazují, že koagulace může způsobit i růst fraktálních nanočástic [11]. S tím bychom museli počítat dále při výpočtu difúzního koeficientu a upravit výpočet velikosti.

Kvůli zjednodušení geometrie nejsme schopni přesně vypočítat rozdělení koncentrací atomů a nanočástic v radiálním směru od osy agregační komory. Pro koncentraci kovových atomů využíváme průměrování v radiálním směru, které je pouze vhodné pro malé hodnoty Pe_{rad} . Naopak pro velké hodnoty jsou rozprášené atomy soustředěny na středu agregační komory před magnetronem, a tím radiální průměrování není zcela přesné. Také koncentrace je během simulace konstantní, přitom v reálném případě by byla ovlivněna nukleací, záchytem, difúzí a případně dalšími procesy, viz 4.3.2.

Srážkami, deexcitací metastabilních atomů a hořením na povrchu nanočástic (pouze v kyslíkovém prostředí) dochází k zahřívání plynu v agregační komoře, vzniká teplotní gradient a tím výpočet především unášivé rychlosti a difúzního koeficientu závisí na pozici s teplotou. Na teplotě nanočástic je také závislé vypařování jednotlivých atomů z nanočástice nebo disociace daných nanočástic.

V modelu také není počítáno s elektrickými náboji. To by bylo možné vylepšit přidáním počítání s více částicemi v modelu, tj. rozprášené kovové atomy, atomy pracovního plynu a jejich ionty. Pak by bylo nutné sledovat více částic, což by bylo výpočtově náročné, ale zase bychom neměli pouze statické koncentrace kovových atomů a atomů pracovního plynu. Tato změna by také vedla na možnost vytváření iontů a s tím možnost počítání s elektrickým polem. Model by bylo nutné také upravit tak, aby do účinného průřezu pro srážku nanočástice byl započten vliv jejího náboje.

Kapitola 6

Závěr

V této diplomové práci byly rozebrány procesy probíhající v agregační komoře s magnetronovým zdrojem používaný k vytváření kovových nanočástic. Nejdříve je rozepsán teoretický způsob vytváření nanočástic magnetronovým zdrojem a jeho provedení, poté jsou popsány jednotlivé procesy, které probíhají v tomto systému.

Pro tuto práci byl vyvinut model na simulování růstu a pohybu nanočástic v agregační komoře pro sledování výsledného rozdělení velikostí nanočástic vycházejících z tohoto systému. Byly sledované pouze základní fyzikální procesy růstu, vzniku a pohybu nanočástic (tj. záchyt atomů nanočástic, nukleace, radiální difúzní pohyb a pohyb podél osy agregační komory). Model byl založen na KMC algoritmu, základ modelu tedy stojí na FR algoritmu („First Reaction“), který je dále rozšířen pomocí prahového algoritmu (v originále Threshold method). To bylo nutné provést, protože samostatný FR algoritmus by byl nedostatečně přesný, protože parametry jednotlivých procesů se mění s pohybem a růstem nanočástic. Geometrie původního 3D systému (válcová komora) byla diskretizována do 1D řezů podél osy komory.

V modelu jsou simulovány pouze nanočástice, ostatní částice vstupují pouze jako parametry prostředí. Koncentrace pracovního plynu byla stanovena z rovnice ideálního plynu. Koncentrace volných kovových atomů byla brána jako exponenciální rozdělení s parametrem poklesu λ odvozené z řešení Smoluchovského rovnice.

Pohyb nanočástic je rozdělen na difúzi ke stěně komory a pohyb podél osy komory. Difúze ke stěně je modelována jako statický proces vedoucí ke ztrátě nanočástic, přičemž frekvence procesu je dána dobou pohybu částice ke stěně, která je odvozena z rovnice difúze, kde difúzní koeficient je dán pomocí Chapman-Enskogovy první aproximace [18]. Pohyb podél osy komory je modelován Gauthierovým modelem [19], který je hojně využíván v mřížkové Monte Carlo metodě (v originále Lattice Monte Carlo, LMC).

Pro určení velikostí nanočástic byl využit předpoklad, že nanočástice je shluk kovových atomů, který je stabilní a vždy vytvoří kouli, jejíž poloměr je dán pouze počtem atomů v nanočástici (poloměr atomů je dán pomocí Wigner-Seitzovo poloměru). Byl zaveden index velikosti nanočástice za účelem urychlení výpočtu, protože simulování růstu nanočástice po jednom atomu by bylo neúměrně časově náročné. Po zavedení indexu velikosti je možné aby nanočástice rostla o vícero atomů najednou.

V poslední kapitole jsou popsány výsledky pro různé režimy a také zkoumání vypnutí některých procesů. Poté jsou porovnány výsledky simulace s výsledky z experimentálního měření [20]. Výsledky jsou rozděleny do dvou hlavních částí: zkoumání vlivu tlaku při konstantní velikosti štěrbině a zkoumání vlivu velikosti štěrbině. V režimu, kdy je zkoumán vliv velikosti štěrbině, je zafixován tlak a mění se průtok pracovního plynu Ar komorou. V tomto případě výsledky simulace souhlasí s naměřenými trendy. Výsledky jasně ukazují trend, že s rostoucím průtokem plynu se zmenšuje velikost nanočástice. Režim vlivu tlaku při konstantní velikosti štěrbině byl rozdělen na ideální a experimentální. V ideálním případě, kdy unášivá rychlost Ar komorou zůstává konstantní, pozorujeme, že rozdělení velikostí se téměř nemění, pouze lehce se zvětšuje průměrná velikost nanočástic s rostoucím tlakem. Podobné výsledky nacházíme v experimentu pro větší velikosti štěrbině. Pro experimentální závislost tlaku na průtoku Ar v experimentu nebyla pozorována jednoznačná závislost velikostí nanočástic na tlaku. Pro nejvyšší hodnoty tlaku pak bylo pozorováno i menší množství velmi velkých nanočástic. Důvod jejich vzniku ale není objasněn. V odpovídající simulaci, kdy není unášivá rychlost v simulaci konstantní, dostáváme ze simulace spíše opačný trend, tedy s rostoucím tlakem velikost nanočástic mírně klesá. Zřejmě v tomto případě hrají podstatnou roli procesy, které zatím nejsou v simulaci adekvátně zahrnuty.

Budoucí vylepšení tohoto modelu by se skrývalo především v odstranění limitací tohoto modelu a přidáváním dalších simulovaných procesů. V první řadě přidáním koagulace, která vytváří větší nanočástice spojením dvou menších. Má vliv na odstranění menších nanočástic i růst větších nanočástic. U koagulace je experimentálně dokázáno, že vznikají nanočástice, které nejsou pravidelné koule a mají fraktální charakter [11]. Bylo by nutné upravit výpočet difúzního koeficientu i velikostí nanočástic. Poté by bylo vhodné zahrnout model vypařování atomů a disociace nanočástic, toto by mohlo být významné pro menší nanočástice. Když už by se počítalo s vypařováním atp., bylo by vhodné přidat do modelu sledování vícero druhů částic, tedy i volné kovové atomy a atomy pracovního plynu. S tím by bylo možné lépe sledovat vývoj koncentrací během simulace. Také by bylo možné tvořit ionty z atomů a sledovat vliv různě nabitých iontů a případně nanočástic.

Přidáním dalšího rozměru k modelu by vedlo k velkému vylepšení modelu. V prvním kroku by postačoval 2D osově symetrický model, který by lépe reprezentoval koncentrace kovových atomů nebo pracovního plynu i v radiálním směru od osy agregační komory.

V poslední řadě by bylo vhodné přidat vliv teploty a teplotního gradientu v komoře. Teplota plynu ovlivňuje všechny zmíněné fyzikální procesy.

Literatura

- [1] Salata, OV: *Applications of nanoparticles in biology and medicine*. Journal of Nanobiotechnology, 2(1):3, 2004.
- [2] Gubin, Sergey P.: *Magnetic nanoparticles*. John Wiley and Sons, 2009.
- [3] Kelly, P.j a R.d Arnell: *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. Vacuum, 56(3):159–172, 2000.
- [4] Huttel, Yves: *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*. John Wiley and Sons, 2017.
- [5] Smirnov, Boris M., Ibrahimkuty Shyjumon a Rainer Hippler: *Flow of nanosize cluster-containing plasma in a magnetron discharge*. Physical Review E, 75(6), 2007.
- [6] Fujioka, Kenji: *Kinetic Monte Carlo simulations of cluster growth in Magnetron plasmas*. disertace, Kiel, Christian-Albrechts-Universität, 2015.
- [7] Kashtanov, Pavel V., Boris M. Smirnov a Rainer Hippler: *Magnetron plasma and nanotechnology*. Physics-Uspekhi, 50(5):455–488, 2007.
- [8] Kashtanov, P. V. a B. M. Smirnov: *Nanoclusters: Properties and processes*. High Temperature, 48(6):846–859, 2010.
- [9] Smirnov, Boris M: *Processes involving clusters and small particles in a buffer gas*. Physics-Uspekhi, 54(7):691–721, 2011.
- [10] Briehl, Boris a Herbert M. Urbassek: *Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source*. Journal of Vacuum Science & Technology A, 17(1):256–265, 1999.
- [11] Turkin, A. A., M. V. Dutka, Y. T. Pei, D. I. Vainshtein a J. Th. M. De Hosson: *On the evolution of nanocluster size distribution in a nanocluster aggregation source*. Journal of Applied Physics, 111(12):124326, 2012.
- [12] Smirnov, Boris M: *Processes in expanding and condensing gases*. Physics-Uspekhi, 37(7):621–657, 1994.
- [13] Fischer, O., Th. Henning a H. W. Yorke: *Simulation of polarization maps. I. Protostellar envelopes*. , 284:187–209, duben 1994.
- [14] Amar, J.g.: *The Monte Carlo method in science and engineering*. Computing in Science Engineering, 8(2):9–19, 2006.

- [15] Gillespie, Daniel T: *A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions*. Journal of Computational Physics, 22(4):403–434, 1976.
- [16] Hinkle, L.D.: *Chapter 3.4 - Mass Flow Measurement and Control*. V Hoffman, Dorothy M., Bawa Singh, John H. Thomas a John H. Thomas (editoři): *Handbook of Vacuum Science and Technology*, strany 376–388. Academic Press, San Diego, 1998.
- [17] Boumans, P. W. J. M.: *Sputtering in a glow discharge for spectrochemical analysis*. Analytical Chemistry, 44(7):1219–1228, 1972.
- [18] Chapman, S., T.G. Cowling, D. Burnett a C. Cercignani: *The Mathematical Theory of Non-uniform Gases: An Account of the Kinetic Theory of Viscosity, Thermal Conduction and Diffusion in Gases*. Cambridge Mathematical Library. Cambridge University Press, 1990.
- [19] Gauthier, Michel G. a Gary W. Slater: *Building reliable lattice Monte Carlo models for real drift and diffusion problems*. Physical Review E, 70(1):21,58,108–109, 2004.
- [20] Batková, Š., T. Kozák, S. Haviar, P. Mareš a J. Čapek: *Effect of exit-orifice diameter on Cu nanoparticles produced by gas-aggregation source*. Surface and Coatings Technology, 417:127196, 2021.
- [21] Akkouchi, Mohamed: *On the convolution of exponential distribution*. J. Chungcheong Math. Soc., 21, leden 2004.
- [22] Bezanson, Jeff, Alan Edelman, Stefan Karpinski a Viral B Shah: *Julia: A fresh approach to numerical computing*. SIAM review, 59(1):65–98, 2017.

Seznam obrázků

2.1	Detail možného provedení terče u magnetronu pro zdroj nanočástic. Využívají se dvě možnosti přívodu pracovního plynu (Ar) (i) okolo magnetronu do agregáčn í komory a (ii) do prostoru p ř ed ter č em, kde prob í h á maximální rozprašování. P ř evzato z [4].	5
2.2	Sch é ma agregáčn í komory pro vytv á ření nano č ástic pomocí magnetronov é ho v ý boje.	6
2.3	Uk á zka experimentáln í ho syst é mu pro tvorbu nano č ástic a i jejich n á slednou anal ý zu. Magnetron (K) je uložen v agregáčn í komo ř e (1). Nano č ástice jsou tvo ř eny (2) p ř ed magnetronem a un á šivou rychlost í cestuj í sm ě rem k v ý stupn í š ť ěrbin ě . Jakmile opust í komoru v ý stupn í š ť ěrbinou jsou nano č ástice roz đ eleny na neut ř aln í (n) a nabit é (c). Nabit é nano č ástice m ů žou b ý t urychleny a ž na 20 keV v hlavn í komo ř e (8) a mohou dopadnout na substr á t (3). TOF-MS (hmotnostn í spektrometr time-of-flight, nezobrazen na obr á zku) je využit ke sledování roz đ elen í velikost í nano č ástic. P ř ed č erp á v á n á komora s mechanismem na zasouv á n í vzork ů do hlavn í komory um o ž ň uje (4) um o ž ň uje rychlou v ým ěnu vzorku. Vakuov á pumpa (5, v ě tšinou diferen č ialn í) je nutn á pro dosažení dostatečn é ho vakuu ve sledovac í komo ř e (6), kde je um í stěn rentgenov ý fotoelektronov ý spektrometr (7, XPS) využívan ý pro prvkovou anal ý zu. P ř evzato z Huttel [4].	7
2.4	Nukleace pomocí sr á žky dvou kovov ý ch atom ů a jednoho atomu pracovního plynu.	9
2.5	Procesy r ů stu nano č ástic. P ř evzato z [9].	10
2.6	Roz đ elen í velikost í nano č ástic (a) pro sf é rick ý koagula č n í kernel, (b) pro fraktáln í koagula č n í kernel. P ř evzato od Turkina [11]. . . .	11
4.1	Sch é ma modelu a modelovan ý ch proces ů (uveden ý proces koagulace není v t é to pr á ci modelov á n). Zobraz ě n í geometrie s vyzna č en ím řez ů agregáčn í komorou, v ka žd ém řezu je statick á hustota pracovního plynu (n_g) zobrazena zelen ě , hustota kovov ý ch atom ů (n_m) se vzd á lenost í od ter č e v ý razn ě kles á , tento trend je zobrazen žlut ě . P ř evzato z [6].	19
4.2	Sch é ma algoritmu modelu.	20
4.3	Chapman-Enskogova dif ú zn í konstanta pro r ů zn é velikost í č á stice.	25
4.4	Chapman-Enskogova dif ú zn í konstanta pro r ů zn é koncentrace pracovního plynu (Ar) pro velikost nano č ástice o 6 atomech Cu. . . .	25

4.5	Rozdělení doby dosažení stěny komory $f_{J_0}(t)$ a jeho střední hodnoty $\langle t \rangle_{J_0}$ (svislé čáry). Vykreslené ve grafu pro vícero hodnot $\tau = \frac{R^2}{D}$. Použitý poloměr komory $R = 5$ cm a difúzní koeficient D pro „malou“, „střední“ a „velkou“ nanočástici	27
4.6	Průměrný čas pohybu mezi řezy komory a pravděpodobnost směru pohybu včetně možnosti, že částice zůstane ve stejném řezu v závislosti na Pécletově čísle.	29
4.7	Pohyb nanočástic v komoře rozdělenou na 64 řezů. Obrázky zobrazují závislost hustotu nanočástic v komoře na čase, přičemž na počátku simulace jsou nanočástice soustředěny do středu komory (pozice 7,5 cm). První obrázek je pro $Pe \approx 0,016$, zde se nanočástice pohybují vpřed i vzad s podobnou pravděpodobností. Druhý obrázek $Pe \approx 8,165$ ukazuje pohyb nanočástic převážně vpřed k výstupu z komory.	30
4.8	Rozdělení pravděpodobnosti pro čas růstu mezi indexy velikosti pomocí Erlangovo rozdělení.	36
5.1	Počet sledovaných virtuálních nanočástic během simulace pro průtok pro průtok 40 sccm a tlak 86 Pa. V čase 1,3s došlo k dosažení ustáleného stavu. Ukončení simulace bylo právě dáno po tomto ustáleném stavu.	38
5.2	Vliv tlaku na rozdělení velikostí nanočástic při konstantní velikosti štěrbin. Ideální případ, kdy tlak je přímo úměrný průtoku, tedy zachovává se konstantní unášivá rychlost při změně tlaku.	39
5.3	Zobrazení trendů při změně tlaku pro konstantní velikost štěrbin pro ideální případ: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.	40
5.4	Tlak v agregační komoře p , změřený během experimentů, v závislosti na průtoku ϕ pro různé velikosti výstupní štěrbin d od 1,5 mm do 4 mm. Červeně je zobrazen fit, který zde využíváme (5.2) pro štěrbinu o velikosti 2 mm. Převzato z [20].	41
5.5	Unášivá rychlost v závislosti na tlaku, který je určen průtokem Ar dle rovnice (5.2).	42
5.6	Koncentrace kovových atomů podél osy komory pro různé tlaky v agregační komoře a konstantní velikost štěrbin. Tlak je svázán s průtokem Ar dle (5.2).	43
5.7	Vliv tlaku na rozdělení velikostí nanočástic pro konstantní velikost štěrbin. Tlak je svázán s průtokem Ar dle (5.2). Unášivá rychlost není konstantní při změně tlaku.	43
5.8	Zobrazení trendů při změně tlaku pro konstantní velikost štěrbin pro případ závislosti dané experimentem: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.	44
5.9	Unášivá rychlost v závislosti na průtoku plynu Ar při tlaku $p = 86$ Pa.	45

5.10	Koncentrace kovových atomů podél osy komory. pro různé průtoky Ar a konstantní tlak $p = 86$ Pa, tedy pro situaci odpovídající změně velikosti výstupní štěrbin.	46
5.11	Rozložení velikostí nanočástic v závislosti na průtoku Ar pro konstantní tlak $p = 86$ Pa.	46
5.12	Zobrazení trendů při změně průtoku plynu Ar. Vliv měnící se štěrbin: (a) střední velikost a směrodatná odchylka velikostí nanočástic, (b) průměrná doba života a tok nanočástic z agregační komory. Doba života v tomto případě značí dobu setrvání nanočástice v agregační komoře.	47
5.13	Vliv vypnutí difúze nanočástic ke stěnám. Modrá křivka je vypočtena se započtením nukleace, záchytu atomů i difúze ke stěnám. Oranžová křivka je vypočtená bez započtení difúze.	48
5.14	Velikost nanočástic v závislosti na průměru výpustní štěrbin d od 1,5 mm do 4 mm a tlaku Ar v agregační komoře $p = 60, 70, 86, 100$ a 120 Pa. Výška jednotlivých sloupců značí poloměr nanočástic a šířka značí relativní zastoupení v experimentu. Převzato z [20].	49
5.15	SEM obrázky nanočástic za výpustí z agregační komory pro různé průměry výpustní štěrbin d od 1,5 mm do 4 mm. Pro tlak Ar v agregační komoře $p = 60, 70, 86, 100$ a 120 Pa. Převzato z [20]. . .	50