



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ  
FAKULTA**  
Univerzita Karlova

## **DIPLOMOVÁ PRÁCE**

Kateřina Škorvánková

**Měření rychlosti nanočástic a studium jejich interakce se  
substrátem při dopadu**

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Pavel Solař, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2024

UNIVERZITA KARLOVA  
Matematicko-fyzikální fakulta

Katedra makromolekulární fyziky

Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

Jméno a příjmení: **Kateřina Škorvánková**

Studijní program: **Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů**

Studijní obor: **Fyzika kondenzovaných soustav a materiálů**

Děkan fakulty Vám podle zákona č. 111/1998 Sb. určuje tuto diplomovou práci:

Téma v jazyce práce: **Měření rychlosti nanočástic a studium jejich interakce se substrátem při dopadu**

Téma práce v anglickém jazyce: **Measurement of nanoparticle velocities and investigation of their interaction with substrate upon impact**

Zásady pro vypracování:

- Seznámit se s problematikou přípravy nanočástic pomocí plynového agregačního zdroje.
- Seznámit se s metodikou měření rychlosti nanočástic pomocí mechanického time-of-flight filtru.
- Provést a vyhodnotit měření rychlostí nanočástic v závislosti na podmínkách přípravy.
- Studovat a charakterizovat interakci nanočástic se substrátem při dopadu.

Seznam odborné literatury:

- 1) Y. Huttel. Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles (2017) Wiley
- 2) M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, 1st ed. London: Elsevier Science & Technology Books, 1992.
- 3) C. Binns, "Nanoclusters deposited on surfaces," Surf. Sci. Rep., vol. 44, no. 1–2, pp. 1–49, Oct. 2001.
- 4) C. Szewc, J. D. Collier, and H. Ulbricht, "Note: A helical velocity selector for continuous molecular beams," Rev. Sci. Instrum., vol. 81, no. 10, p. 106107, Oct. 2010.
- 5) P. Solař, J. Kousal, J. Hanuš, K. Škorvánková, A. Kuzminova, and O. Kylián, "Mechanical time-of-flight filter based on slotted disks and helical rotor for measurement of velocities of nanoparticles," Sci. Rep., vol. 11, no. 1, p. 6415, Dec. 2021, doi: 10.1038/s41598-021-85533-7.

Vedoucí diplomové práce: **RNDr. Solař Pavel, Ph.D.**


Navrhování oponenti:

Konzultanti: **Mgr. Hanuš Jan, Ph.D.**

**doc. RNDr. Kylián Ondřej, Ph.D.**

Datum zadání diplomové práce: 14.2.2022

Termín odevzdání diplomové práce: dle harmonogramu příslušného akademického roku

  
.....  
Vedoucí katedry

V Praze dne 14.2.2022

  
.....  
za Děkana

**Univerzita Karlova**  
**Matematicko-fyzikální fakulta**  
*Studijní oddělení*  
121 16 Praha 2, Ke Karlovu 3  
IČ: 00216208, DIČ: CZ00216208  
Tel.: 951 551 264, 951 551 111

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

Beru na vědomí, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorského zákona v platném znění, zejména skutečnost, že Univerzita Karlova má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona.

V Praze dne 2. 5. 2024

Kateřina Škorvánková, v.r.

Děkuji všem, kteří mi věnovali svůj čas a napomohli tak vzniku práce, kterou právě čtete. Děkuji lidem z Katedry makromolekulární fyziky Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy za nadšení při výuce a trpělivost při vysvětlování, za rady ohledně experimentů a pomoc při analýze získaných dat. Za STEM snímky děkuji Mgr. Lucii Bajtošové a doc. RNDr. Miroslavu Cieslarovi, CSc. z Katedry fyziky materiálů. Hlavní poděkování ovšem patří RNDr. Pavlu Solařovi, Ph.D. za vedení výzkumu, za průběžné poznámky a komentáře ke zpracování dat, za pomoc a podporu při psaní této práce a za zprostředkování stáže na německé Christian-Albrechts-Universität v Kielu. Poděkování patří i tamní skupině prof. Dr. rer. nat Franze Faupela za vřelé přijetí. Děkuji Dr.-Ing Alexanderu Vahlovi za pomoc se všemi experimenty, které tvoří hlavní experimentální část práce, za SEM snímky a měření EDX. Timovi Tjardtsovi patří díky za měření XPS. Děkuji také panu profesoru Faupelovi za umožnění výzkumu a za finanční podporu během mého pobytu. Za finanční podporu během stáže děkuji i grantu SVV 260700/2023 a Grantové agentuře České republiky, která poskytla finance na studium interakce nanočástic produkovaných pomocí plynového agregáčního zdroje se substrátem grantem GACR20-15405Y.

Název práce: Měření rychlosti nanočástic a studium jejich interakce se substrátem při dopadu

Autor: Kateřina Škorvánková

Katedra: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Pavel Solař, Ph.D., Katedra makromolekulární fyziky

Abstrakt: Produkce nanočástic pomocí plynových agregačních zdrojů patří mezi významné fyzikální způsoby přípravy nanočástic. Vedle přípravy je důležitá ale i depozice těchto nanočástic na požadovaný substrát. Tato práce přináší popis pohybu nanočástic mezi orifisem (výstupem ze zdroje) a substrátem umístěným v depoziční komoře. Studuje rychlosti nanočástic v závislosti na jejich struktuře a podmínkách experimentu a zároveň se věnuje zkoumání způsobu interakce nanočástic se substrátem. Popisuje a experimentálně ověřuje odražení nanočástic od substrátu pro nanočástice kovové, plasmově polymerní a pro nanočástice core@shell struktury (se stříbrným jádrem a plasmově polymerní slupkou). Nakonec ukazuje vliv odražení na měření depoziční rychlosti a popisuje, jak odražení nanočástic zohlednit při odhadování optimálního depozičního času pro vzorky na konkrétní účely.

Klíčová slova: rychlost nanočástic, plynový agregační zdroj, magnetronové rozprašování, plazma, interakce nanočástic se substrátem

Title: Measurement on nanoparticle velocities and investigation of their interaction with substrate upon impact

Author: Kateřina Škorvánková

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: RNDr. Pavel Solař, Ph.D., Department of Macromolecular Physics

Abstract: Gas aggregation sources belong to the significant physical methods for nanoparticle synthesis. Deposition of these nanoparticles onto the desired substrate is equally important. This work presents a description of the movement of nanoparticles between the orifice (the outlet of the source) and the substrate located in the deposition chamber. It investigates the velocities of nanoparticles depending on their structure and on experimental conditions, while also examining the interaction of nanoparticles with the substrate. It describes and experimentally verifies the reflection of nanoparticles from the substrate for metallic nanoparticles, plasma-polymeric nanoparticles, and core@shell nanoparticles (with a silver core and a plasma-polymeric shell). Finally, it demonstrates the influence of reflection on deposition rate measurements and describes how to account for nanoparticle reflection when estimating the optimal deposition time for preparation of the samples for specific purposes.

Keywords: nanoparticle velocity, gas aggregation source, magnetron sputtering, plasma, nanoparticle-substrate interaction

# Obsah

Úvod.....	3
<b>1 Příprava nanočástic.....</b>	<b>4</b>
1.1 GAS – plynový agregační zdroj.....	4
1.1.1 Příprava kovových nanočástic.....	7
1.1.2 Příprava plasmově polymerních nanočástic.....	7
1.1.3 Příprava core@shell nanočástic s kovovým jádrem a plasmově polymerní slupkou.....	8
<b>2 Použité diagnostické metody.....</b>	<b>9</b>
2.1 Měření depoziční rychlosti.....	9
2.2 Rychlostní filtr.....	10
2.3 SEM.....	14
2.3.1 SE topografie.....	15
2.3.2 BSE kompozitní kontrast.....	16
2.4 TEM.....	16
2.4.1 STEM.....	17
2.5 EDX a XPS.....	18
<b>3 Kovové a plasmově polymerní nanočástice studované na Katedře makromolekulární fyziky.....</b>	<b>20</b>
3.1 Rychlosti měděných nanočástic.....	20
3.1.1 Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v agregační komoře a souvislost s jejich velikostí.....	20
3.1.2 Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v depoziční komoře.....	23
3.2 Rychlost měděných nanočástic v závislosti na použitém orifisu.....	25
3.3 Rychlost polymerních nanočástic a jejich interakce se substrátem.....	29
3.3.1 Vliv rychlosti plasmově polymerních nanočástic na jejich depozici.....	29
3.3.2 Vliv substrátu na depozici plasmově polymerních nanočástic.....	32



<b>4</b>	<b>Experimentální uspořádání pro kovové a kompozitní nanočástice studované na Technické fakultě v Kielu .....</b>	<b>34</b>
4.1	Uspořádání aparatury pro přípravu a charakterizaci stříbrných a core@shell nanočástic .....	34
4.2	Uspořádání na odraz.....	36
4.2.1	Rozptyl nanočásticového svazku po odrazu od skleněného substrátu .....	37
<b>5</b>	<b>Výsledky měření na kovových a kompozitních nanočásticích studovaných na Technické fakultě v Kielu .....</b>	<b>39</b>
5.1	Stříbrné nanočástice a jejich rychlost.....	39
5.1.1	V závislosti na podmínkách v GAS.....	39
5.1.2	V závislosti na podmínkách v depoziční komoře.....	41
5.2	Příprava core@shell nanočástic .....	42
5.3	Rychlosti core@shell nanočástic v závislosti na podmínkách depozice .....	45
5.4	Odrážení nanočástic .....	47
5.5	Odrážení core@shell nanočástic od čistého skla .....	48
5.6	Odrážení stříbrných nanočástic od čistého skla .....	55
5.7	Důsledky odrážení nanočástic.....	60
5.7.1	Vliv kondice QCM krystalu na měření.....	60
5.7.2	Pokrytí v čase .....	61
<b>6</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>65</b>
	<b>Seznam použité literatury.....</b>	<b>66</b>
	<b>Seznam obrázků .....</b>	<b>68</b>
	<b>Seznam tabulek .....</b>	<b>74</b>
	<b>Seznam použitých zkratk.....</b>	<b>75</b>

## Úvod

Hledání nových materiálů a materiálů s unikátními vlastnostmi vedlo k postupnému zmenšování objemového (bulkového) materiálu v jednom (tenké vrstvy), dvou (nanovlákná) nebo třech rozměrech (nanočástice – NPs). Tyto nanomateriály slibují jedinečné vlastnosti, které zatím nebyly u materiálů v běžném, objemovém stavu pozorované.

Pro studium vlastností nanočástic daných materiálů je bezpodmínečně nutné takové nanočástice připravit. Fyzika i chemie přichází s mnohými postupy, jak které částice připravit. Jedním ze slibných fyzikálních způsobů přípravy nanočástic se jeví být plynový agregační zdroj. Ten umožňuje přípravu nanočástic z obrovské škály materiálů, při výrobě nejsou potřeba žádné nebezpečné chemikálie (nebo jen velmi malá množství), a protože se jedná o vakuový proces, umožňuje vysokou čistotu procesu. Ovšem pro přechod z laboratorních podmínek do průmyslu je nezbytné výrobu nanočástic optimalizovat a zefektivňovat dosavadní přístupy.

Optimalizace způsobu přípravy vyžaduje porozumění procesům vzniku nanočástic, jejich syntéze, pohybu ve výrobní komoře až po depozici na požadovaný substrát nebo do vhodného média. Následující práce se věnuje právě problematice pohybu částic v komoře. Zkoumá jejich rychlosti po opuštění agregační komory (tj. oblasti, kde se nanočástice vytvoří z jednotlivých fragmentů materiálu), studuje způsob interakce s různými substráty a navrhuje metody, jak rychlosti a interakce částic se substrátem ovlivnit nastavením parametrů depozice.

# 1 Příprava nanočástic

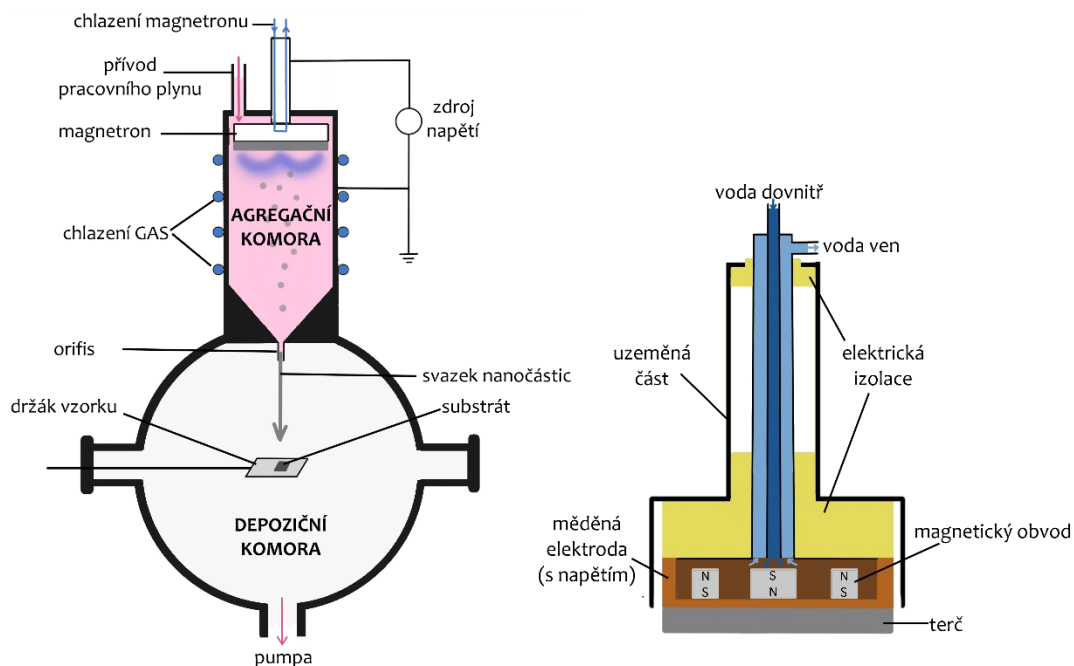
Nanočástice lze připravovat fyzikální cestou nebo chemicky. Fyzikální způsoby přípravy (používané i v této práci) mají oproti chemickým způsobům výhodu čistoty procesu – v přípravě nejsou zapotřebí téměř žádné nebezpečné chemické látky, rozpouštědla ani katalyzátory. Procesy probíhají v čistém prostředí a k syntéze částic dochází fyzikální cestou. Zjednodušeně řečeno, než přejdeme k detailnímu popisu plynového agregačního zdroje (GAS – *Gas Aggregation Source*) používaného v této práci, se jedná o převedení požadovaného materiálu do plynné fáze a jeho následnou kondenzaci do nanočástic. [1]

## 1.1 GAS – plynový agregační zdroj

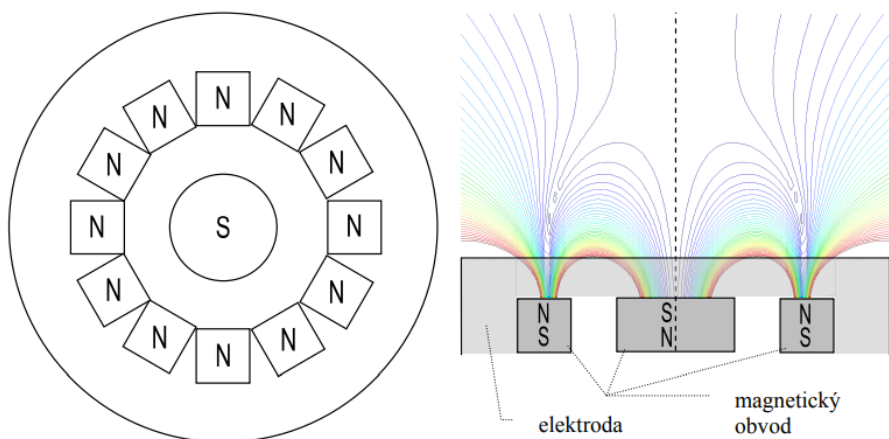
Plynový agregační zdroj nanočástic pracuje, jak je zmíněno výše, na principu kondenzace par materiálu. Atomy / molekuly zdrojového materiálu v GAS kolidují, kondenzují a dochází ke vzniku nanočástic. Za první prototyp plynového agregačního zdroje lze považovat zdroj Sattlerův [2]. Zde se k převedení materiálu do plynného stavu používal ohřev. Pro přípravu všech typů nanočástic zmiňovaných v této práci (kovových, plazmově polymerních i core@shell nanočástic s kovovým jádrem a polymerní slupkou) byl využit právě plynový agregační zdroj, a to konkrétně zdroj využívající magnetronového odprašování namísto ohřevu. Tento typ zdroje byl poprvé představen Haberlandem et al. v článku [3] z roku 1994. Schéma plynového agregačního zdroje s magnetronovým rozprašováním a detailnější schéma magnetronu jsou na obrázku 1.

Základem zdroje je magnetron – elektroda doplněná o speciálně tvarované magnetické pole ( $\sim 10^{-2}$  T) ve formě uzavřeného magnetického tunelu (viz obrázek 2). Zdrojem materiálu je tzv. terč – disk na povrchu elektrody. Magnetron je vložen do GAS a k elektrodě je přivedeno stejnosměrné nebo střídavé napětí. GAS je evakuován a následně je do něj přiveden pracovní plyn (obvykle argon). Pokud je přiložené napětí optimální (velikost zápalného napětí v závislosti na součinu vzdálenosti elektrod a tlaku popisuje tzv. Paschenův zákon [4]) dojde k výboji v plynu a v okolí magnetronu se zformuje plasma. Plasma obsahuje velké množství elektronů, iontů, a dalších částic. Elektrony jsou díky magnetickému poli magnetronu zadržovány v blízkosti elektrody (tzv. elektromagnetická past), ionizují atomy pracovního plynu a tyto ionty (obvykle kladné) jsou díky přivedenému napětí urychlovány směrem k záporné elektrodě

(tj. katodě) s terčem, z něž vyráží atomy materiálu (proces magnetronového rozprašování). Tyto rozprašené atomy tvoří páru uvnitř GAS, která s pomocí chladného pracovního plynu kondenzuje, vytváří nukleační jádra nanočástic a nanočástice následně postupně rostou, dokud nejsou spolu s plynem vyfouknuty z GAS (tj. agregační komory) skrz úzkou štěrbinu (tzv. orifis) do komory depoziční, kde mohou být buď charakterizovány *in-situ*, případně nanесeny na substrát pro pozdější *ex-situ* měření.



Obrázek 1: Schéma experimentální aparatury založené na GAS s magnetronovým rozprašováním pro přípravu nanočástic (vlevo); schéma samotného magnetronu (vpravo).



Obrázek 2: Schéma magnetronu – pohled shora (vlevo) a vizualizace magnetického pole nad magnetronem (vpravo). Převzato z [5].

Vznik nukleačních jader (zárodků) je provázen změnou Gibbsovy energie (někdy také označované jako volná enthalpie). Ta se skládá z objemového členu (souvisejícího se změnou poloměru zárodku  $R$ ) a z členu popisujícího rozhraní fází zárodku a okolí úměrného povrchu zárodku [1]

$$\Delta G(R, T, P) = \Delta G_{povrch} + \Delta G_{objem} \quad (1)$$

Objemový člen je záporný a formováním zárodku se Gibbsova energie snižuje, povrchový člen je naopak kladný a s rostoucí velikostí zárodku se zvětšuje. Pro jednotlivé příspěvky platí

$$\Delta G_{povrch} = 4\pi R^2 \Delta g_{povrch} \quad \Delta G_{objem} = -\frac{4}{3}\pi R^3 \Delta g_{objem} \quad (2)$$

kde  $\Delta g_{povrch}$  a  $\Delta g_{objem}$  jsou příspěvky na jednotku objemu, resp. povrchu. V rovnováze musí platit, že první derivace změny Gibbsovy energie je nulová. Provedeme-li první derivaci podle poloměru zárodku, dostaneme tzv. kritický poloměr  $R^*$  (Gibbs-Thomsonův vztah)

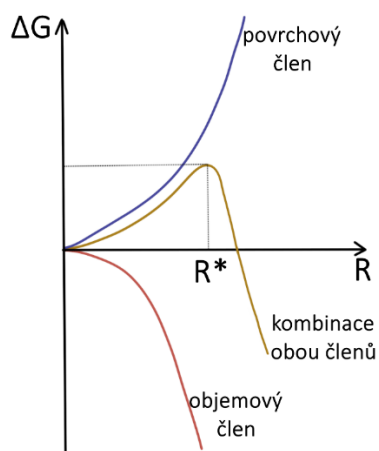
$$R^* = \frac{2\sigma v}{k_B T \log(S)} \quad (3)$$

kde  $\sigma$  je povrchová energie,  $v$  je atomový objem,  $k_B$  je Boltzmannova konstanta,  $T$  značí termodynamickou teplotu a  $S$  přesycení (poměr parciálního tlaku páry ku tlaku sytých par,  $S \gg 1$ ). Pro malé poloměry je zárodek nestabilní a snadno se rozpadne. Pokud ale zárodek dosáhne poloměru  $R^*$ , dojde k překonání energetické bariéry a další růst nanočástice povede ke snižování  $\Delta G$  a proces je tak termodynamicky výhodný. Průběh funkce  $\Delta G$  v závislosti na  $R$  je na obrázku 3.

Jedním z popisů způsobu vzniku zárodku je tzv. trojsrážka (*three-body collision*). Při ní dochází ke srážce dvou atomů odprašovaného materiálu (M) a jednoho atomu pracovního plynu (Ar), který odnáší přebytečnou energii a hybnost.



Výsledný dimer už může být stabilním zárodkem a navazováním dalších atomů v agregační komoře (GAS) roste a vzniká nanočástice.



Obrázek 3: Průběh změny Gibbsovy energie v závislosti na poloměru objektu. Převzato a upraveno z [1].

### 1.1.1 Příprava kovových nanočástic

Pro přípravu kovových nanočástic zmiňovaných v této práci se používá zdroj popsany výše s přiloženým stejnosměrným (DC) napětím a argonem jako pracovním plynem. Elektroda magnetronu je tvořena terčem z materiálu, z nějž chceme nanočástice připravit (v našem případě měď nebo stříbro) a je na ni přivedeno záporné napětí.

Argon do aparatury vstupuje přes flowcontroller nebo jehlový ventil. Orifis oddělující agregační a depoziční komoru používáme v závislosti na experimentu 0 – 50 mm dlouhý se štěrbinou o průměru v řádu jednotek mm.

### 1.1.2 Příprava plasmově polymerních nanočástic

Plazmově polymerní nanočástice se rovněž dají vytvořit pomocí GAS s magnetronovým rozprašováním. V tomto případě ale polymerní terč na elektrodě magnetronu funguje jako dielektrikum a v případě přiložení stejnosměrného napětí se elektrické pole nedostane do prostoru zdroje a plasma se nezformuje. Pokud ovšem vyměníme stejnosměrné napětí za napětí vysokofrekvenční (RF) s frekvencí 13,56 MHz, jsou v důsledku velkého rozdílu hmotností oproti iontům na rychle se měnící pole nadále schopny reagovat jen lehké elektrony. Ty oscilují mezi elektrodami a stejně jako ve stejnosměrném případě ionizují argonové atomy. Kladné ionty je potřeba opět urychlit směrem k terči. Pokud by zapojení RF zdroje bylo stejné jako

zapojení DC zdroje, jen malé množství iontů (z důvodu jejich imobilizace) by bombardovalo terč a odprašování materiálu by bylo neefektivní. Pokud se ale RF zdroj připojí přes sériově zapojený kondenzátor (který může být tvořen právě zmíněným polymerním terčem), dojde na něm v důsledku mobility elektronů k ustavení záporného předpětí. [6]

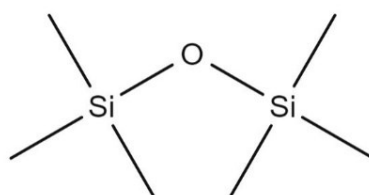
Díky zápornému předpětí jsou argonové kationty urychlovány směrem k terči a dochází k odprašování materiálu stejně jako v předchozím DC případě. [7]

### 1.1.3 Příprava core@shell nanočástic s kovovým jádrem a plasmově polymerní slupkou

Pro přípravu core@shell částic lze obecně zvolit mnoho přístupů. Například při výrobě kovově-kovových nanočástic můžeme využít multimagnetronového zdroje, magnetronového odprašování kompozitního terče [8] nebo pokrývání nanočástic za letu po opuštění GAS [9], pro přípravu nanočástic s kovovým jádrem a plasmově polymerní slupkou lze využít současného odprašování polymerního a kovového terče [10], kompozitního terče [10], [11] nebo odprašování kovového terče za současného připouštění plynného monomeru a jeho polymerace v plazmatu [12].

Při přípravě core@shell nanočástic v této práci jsme vycházeli z posledního zmíněného článku z roku 2017 [12], kde byly nanočástice vytvořeny pomocí GAS s magnetronovým odprašováním stříbrného terče za současného připouštění monomeru hexamethyldisiloxanu (HMDSO).

HMDSO je monomer obsahující jeden atom kyslíku, dva atomy křemíku a šest methylových skupin (viz obrázek 4), který se za pokojové teploty a atmosférického tlaku nachází v kapalně fázi. Baňka s kapalným monomerem je připojena k původní aparatuře pro přípravu kovových částic, prostor v baňce je odčerpán a nad hladinou se v rovnováze ustanoví tlak sytých par monomeru. Ten je za pokojové teploty přibližně  $6 \times 10^3$  Pa [13].



Obrázek 4: Molekula hexamethyldisiloxanu. Vytvořeno pomocí MolView.org.

## 2 Použité diagnostické metody

### 2.1 Měření depoziční rychlosti

Důležitým parametrem procesu je depoziční rychlost. Ta popisuje množství částic, které se za jednotku času usadí na substrátu. K jejímu měření se používá tzv. QCM senzor.

QCM – *Quartz Crystal Microbalance* senzor je kmitající piezokrystal, který měří změnu hmotnosti, která na něm ulpívá. Neposkytuje tak informaci o počtu připravených částic, nýbrž o celkové hmotnosti materiálu na jeho povrchu. Důležité je zmínit i to, že registruje pouze materiál, který zůstane na jeho povrchu (tedy způsobí změnu hmotnosti). První popsána skutečnost způsobuje, že při přípravě velkého množství malých částic a malého množství velkých částic stejného materiálu pozorujeme podobnou depoziční rychlost.

To, že QCM senzor registruje pouze materiál zůstanuvší na povrchu, způsobuje jisté zkreslení v charakterizaci procesu. Částice, které dopadají mimo krystal nebo se od krystalu odráží nejsou v měření nijak zohledněny a množství produkovaných částic se tak může od množství registrovaných částic výrazně lišit. Tímto jevem se podrobněji budeme zabývat v experimentální části věnované právě odrazu nanočástic od substrátu.

Veličinou související s depoziční rychlostí je také pokrytí  $C$  (*coverage*). Pokrytí vyjadřuje poměr plochy zakryté nanočásticemi a celkové plochy oblasti. Jednoduše řečeno je tedy pokrytí v čase  $t$  rovno

$$C(t) = N(t) \cdot \frac{\pi r^2}{S} \quad (5)$$

kde  $N$  je počet částic,  $r$  je poloměr částic a  $S$  je celková plocha (substrátu). Pokrytí má smysl definovat pro sub-monovrstvy. V případě sférických nanočástic při nejtěsnějším uspořádání bude hodnota pokrytí asi 0,79. Ve skutečnosti se ale nanočástice na substrátu uspořádávají náhodně a od určitého okamžiku se začnou vrstvit a pokrytí se tak přestane s počtem částic chovat lineárně.

S počtem částic souvisí rovněž depoziční rychlost. Ta, jak již bylo zmíněno, popisuje změnu hmotnosti částic deponovaných na substrát o ploše  $S$  (QCM krystal) za jednotku času



$$DR(t) = \frac{d\left(N(t) \cdot \frac{m}{S}\right)}{dt} = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{S} \cdot \frac{dN(t)}{dt} \quad (6)$$

kde  $m$  je hmotnost jedné nanočástice a  $\rho$  její hustota.

Kombinací (5) a (6) dostáváme, že

$$DR(t) = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 \rho}{S} \cdot \frac{d\left(c(t) \cdot \frac{S}{\pi r^2}\right)}{dt} \sim r\rho \frac{d(c(t))}{dt}, \quad (7)$$

tedy že

$$C(t) \sim \frac{1}{r\rho} \int_0^t DR(t') dt', \quad (8)$$

Uvažujeme-li, že depoziční rychlost je konstantní v čase, zjednoduší se rovnice (8) na

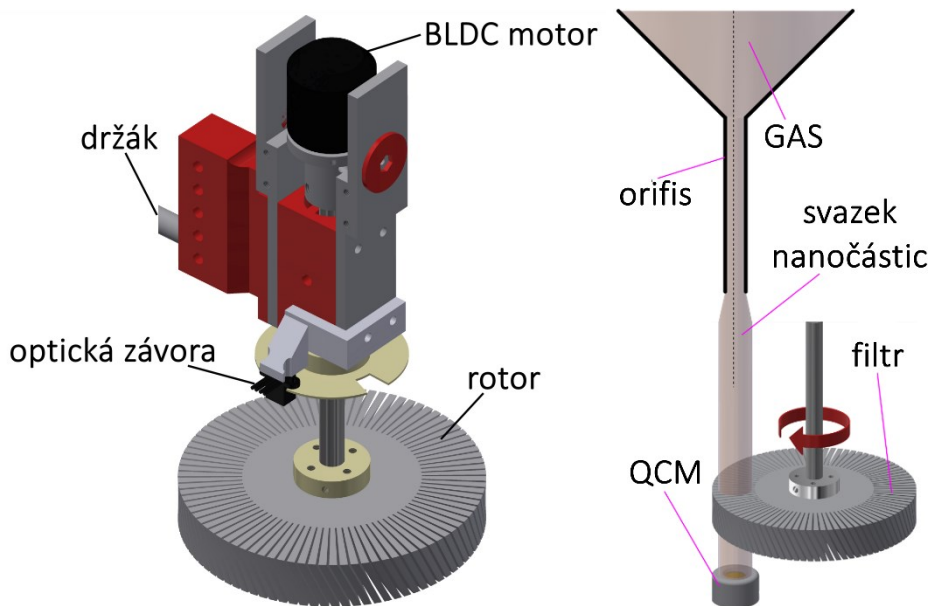
$$C(t) \sim DR \cdot t \quad (9)$$

Uvedené skutečnosti je potřeba mít na paměti, pokud chceme kalibrovat pokrytí substrátu při různých depozičních časech. Je-li depoziční rychlost závislá na čase, neplatí pro pokrytí lineární závislost na čase a hledání optimálního depozičního času vyžaduje větší pozornost.

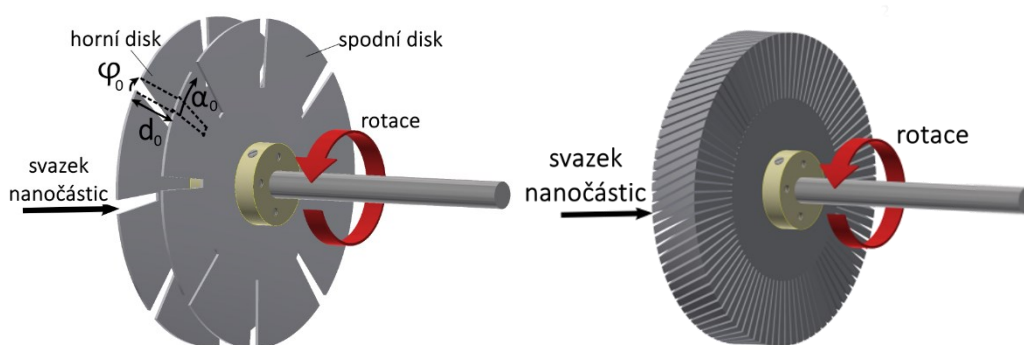
## 2.2 Rychlostní filtr

Kromě depoziční rychlosti nás zajímá i rychlost nanočástic před dopadem na substrát. Rychlost a s ní související energie nanočástic má vliv na způsob interakce se substrátem a je jedním z faktorů ovlivňujících výslednou strukturu deponované vrstvy [14]. K měření rychlosti nanočástic produkovaných pomocí GAS byl vyvinut rychlostní filtr [15], k jehož výrobě byly použity komponenty vytisknuté z PET-G na 3D tiskárně Prusa i3 MK3S. Jeho vizualizace a umístění vůči svazku nanočástic je na obrázku 5.

V této práci se používá rychlostní filtr s turbínovým rotorem (obrázek 6 vpravo). První typ filtru byl ale založen na dvou synchronně se otáčejících discích (obrázek 6 vlevo) se štěrbinami, které nejsou přesně v zákrytu, ale jsou vůči sobě pootočený o malý úhel  $\alpha_0$ . Ilustrujme princip funkce filtru právě na filtru s diskovým rotorem.



Obrázek 5: Rychlostní filtr (vlevo) a jeho umístění vůči nanočásticovému svazku (vpravo).



Obrázek 6: Dva typy rotorů rychlostního filtru. První verze založená na dvou discích (vlevo) včetně ilustrace parametrů konkrétního rotoru a vylepšená verze v podobě turbínového rotoru s lepším rozlišením a vyšší propustností (vpravo).

Pokud nanočástice vnikne štěrbinou horního disku do prostoru filtru, musí za dobu  $t$  urazit vzdálenost mezi disky  $d_0$  a zároveň se filtr za stejnou dobu musí potočit o úhel  $\alpha_0$  aby ho nanočástice mohla opustit, tedy

$$t = \frac{d_0}{v} \quad (10)$$

a

$$t = \frac{\alpha_0}{2\pi f}, \quad (11)$$

kde  $v$  je rychlost částice a  $f$  je frekvence otáčení systému disků.

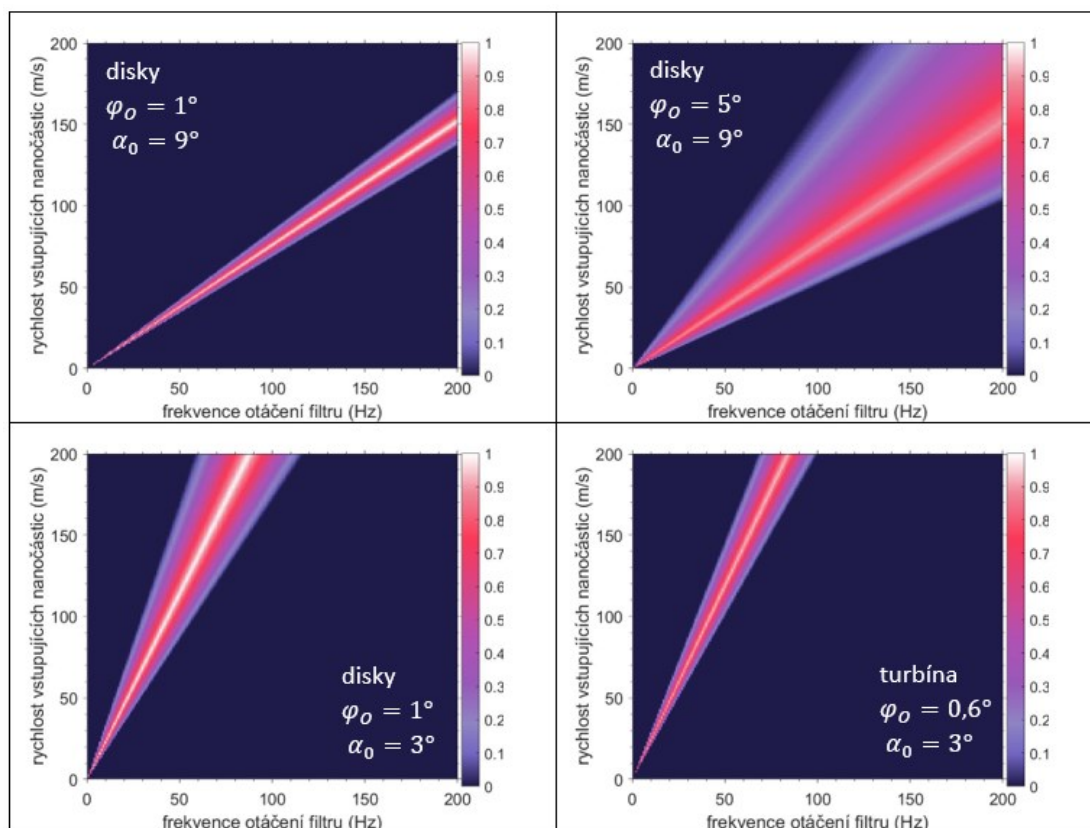
Vzdálenost disků a pootočení štěrbin jsou parametry použitého rychlostního filtru, frekvence otáčení se nastavuje příkonem BLDC motoru roztáčejícího disky a je možné ji měnit od 0 do 200 Hz. Frekvence otáčení se měří za využití optické závory. Z rovnic (10) a (11) plyne, že částice filtrem prochází právě tehdy, když jejich rychlost odpovídá

$$v = \frac{2\pi f d_0}{\alpha_0}. \quad (12)$$

Informaci, kolik nanočástic filtrem prochází, poskytuje QCM senzor umístěný pod štěrbinou spodního disku. V případě, kdy nanočástice filtrem neprojdou, je detekovaná depoziční rychlost nulová, jindy je nenulová a úměrná počtu částic s rychlostí splňující (12).

Výstupem měření s rychlostním filtrem při konkrétním nastavení podmínek v aparatuře je tak signál QCM (depoziční rychlost) v závislosti na frekvenci otáčení filtru.

Konstrukce filtru – především úhlová velikost štěrbin  $\varphi_0$  a tloušťka disků, popřípadě tloušťka tisknuté vrstvy u turbínového rotoru – ovlivňuje spektrum propouštěných rychlostí při jedné konkrétní frekvenci otáčení filtru (znázornění tohoto vlivu čtenář nalezne v [16]). Obrázek 7 znázorňuje propustnosti filtrů s různými rotory. Horizontální osa zobrazuje frekvenci otáčení filtru, vertikální osa rychlosti vstupujících částic a barevná škála odpovídá podílu nanočástic, které prošly filtrem, k celkovému množství nanočástic. Vliv konstrukce filtru je ale možné vhodným zpracováním dat odstranit.



Obrázek 7: Propustnost filtrů s rotory o tloušťce 20 mm a různými velikostmi štěrbin  $\varphi_0$  a různým pootočením místa vstupu a místa výstupu  $\alpha_0$ . Rotory s menším úhlem  $\alpha_0$  umožňují měření vyšších rychlostí nanočástic při nižších otáčkách filtru, turbínový rotor umožňuje měření s lepším rozlišením.

Analýza naměřených spekter probíhá numericky. Na základě polohy a šířky naměřeného píku je navrženo rozdělení rychlostí nanočástic v gaussovském tvaru. Následně je spočítán profil depoziční rychlosti v závislosti na otáčení filtru s konkrétními parametry rotoru (tedy je provedena konvoluce navrženého rychlostního rozdělení a přístrojové funkce filtru). Spočtené hodnoty jsou porovnány s naměřenými a podle výsledku je buď navrženo nové rozdělení rychlostí částic nebo je fit ukončen. Detailní popis způsobu zpracování naměřených dat je k dispozici v [15]

V této práci je k měření spektra rychlostí nanočástic používána druhá verze rychlostního filtru, kde byl rotor složený ze dvou disků vyměněn za turbínu. Dříve uvedené vztahy platí stejně, vliv konstrukce je obdobný, jen za „tloušťku disků“ považujeme tloušťku jedné tisknuté vrstvy. Ta je rovna 0,2 mm. Turbína má oproti disku větší množství štěrbin, štěrbinové mohou být užší a jak již bylo zmíněno, tloušťka disků v případě turbíny odpovídá tloušťce jedné tisknuté vrstvy, tedy je výrazně menší než v případě diskového rotoru. Zmíněné vlastnosti turbíny umožňují docílit vyšší propustnosti filtru a lepšího rozlišení.

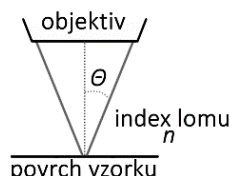
## 2.3 SEM

Základní experimentální analytickou metodou používanou na připravované nanočástice je v našem případě skenovací elektronová mikroskopie (SEM – *scanning electron microscopy*).

Elektronové mikroskopy obecně využívají urychlené elektrony pro zobrazení pozorovaného objektu. Urychlené elektrony mají, oproti viditelnému záření používanému v optických mikroskopech, mnohem kratší vlnovou délku a lze díky tomu zobrazit objekty mnohem menších rozměrů, než by bylo možné v optickém mikroskopu. To, jak velké objekty lze pomocí elektronového mikroskopu zobrazit, popisuje rozlišení mikroskopu. Rozlišení udává, při jaké nejmenší vzdálenosti dvou objektů lze tyto objekty rozlišit a je rovno

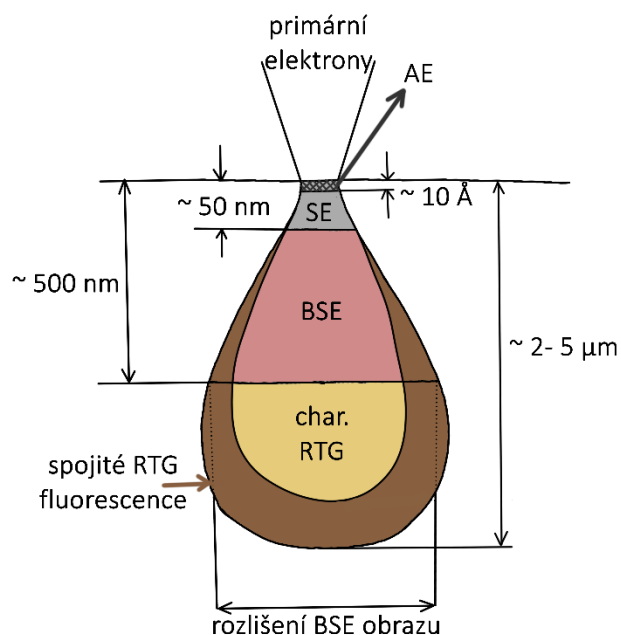
$$\text{rozlišení} = \frac{\lambda}{2NA}, \quad (13)$$

kde  $\lambda$  je vlnová délka použitých elektronů (nepřímě úměrná odmocnině z urychlovacího napětí) a  $NA$  je numerická apartura (rovná součinu indexu lomu prostředí a sinu poloviny vrcholového úhlu kuželu signálu z roviny vzorku přijímaného objektivem – viz obrázek 8).



Obrázek 8: Ilustrace veličin ovlivňujících rozlišení mikroskopu.

Signálů v SEM je mnoho. Po dopadu elektronů primárního svazku dochází k emisi Augerových elektronů (AE – *Auger electrons*), sekundárních elektronů (SE – *secondary electrons*), zpětně odražených elektronů (BSE – *backscattered electrons*), fluorescenčního a rentgenového záření. Informační hloubku popisuje interakční objem na obrázku 9.

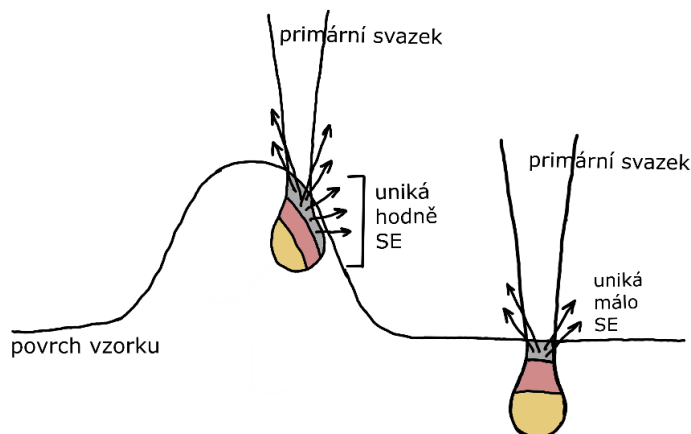


Obrázek 9: Interakční objem pro primární svazek elektronů v SEM.

U skenovacího elektronového mikroskopu se urychlovací napětí pohybuje od 1 do 20 kV (odpovídající vlnová délka elektronu při 20 kV je 5,6 pm), u transmisního elektronového mikroskopu se používá přibližně 10x vyšší napětí, tedy 200 kV (odpovídající vlnová délka elektronu 2,5 pm). Transmisní elektronový mikroskop bude popsán dále.

### 2.3.1 SE topografie

Ke studiu topografie se využívají sekundární elektrony. Okraje objektů se jeví světlejší, protože elektronů zde vystupuje ze vzorku víc (viz obrázek 10) než z rovinných ploch (ploch se stejným naklopením vůči primárnímu svazku). Pozorování v módu SE je dobře použitelné pro zjištění velikostí nanočástic, jejich tvaru nebo pokrytí vzorku.



Obrázek 10: Znárodnění vzniku topografického kontrastu v SEM díky SE

### 2.3.2 BSE kompozitní kontrast

SE poskytují informaci o topografii a pro jednomateriálové nanočástice jsou zcela dostatečné. Pro charakterizaci kompozitních částic je však potřeba rozlišit místa s různým složením. K tomu se používají zpětně odražené elektrony (BSE), jejichž intenzita je úměrná atomovému číslu  $Z$  – místa obsahující těžší prvky se jeví světlejší. Použitím BSE detektoru lze zobrazovat v kompozitním kontrastu. Vedle topografie tak můžeme pozorovat i místa s různým prvkovým složením.

## 2.4 TEM

Transmisní elektronová mikroskopie (TEM – *transmission electron microscopy*) a skenovací transmisní elektronová mikroskopie (STEM – *scanning transmission electron microscopy*) používá pro zobrazení pozorovaných objektů, stejně jako SEM, urychlené elektrony. Velikost urychlovacího napětí je v případě TEM přibližně desetkrát vyšší a pohybuje se kolem 200 kV. Na rozdíl od SEM ale nepozorujeme sekundární / odražené elektrony, nýbrž elektrony prošlé vzorkem. Uspořádání mikroskopu se tak od uspořádání SEM liší – elektromagnetické čočky se nachází i v prostoru za vzorkem, kam prochází elektronový svazek a kde se s ním dále manipuluje.

Chceme-li pozorovat obraz zkoumaného objektu, pozorujeme v obrazové rovině spojné čočky za vzorkem. Elektrony v přímém svazku se chovají jako vlnění a pokud narazí na periodickou překážku (například krystalovou mřížku) difraktuji podobně jako viditelné světlo na mřížce optické. Kromě obrazu tak lze pozorovat i difrakční

obrazec (čehož se využívá u vzorků s krystalovou strukturou), ten bychom mohli pozorovat v zadní ohniskové rovině.

#### 2.4.1 STEM

Skenovací transmisní elektronová mikroskopie, jak už název napovídá, skenuje vzorek a sbírá signál z různých míst vzorku. Ten následně vyhodnocuje – signál se přiřazuje konkrétním souřadnicím a výsledkem je snímek skenovaného povrchu.

Při zobrazení můžeme pracovat ve dvou základních módech: ve **světlém poli** (BF – *bright field*) a v **tmavém poli** (DF – *dark field*)

Ve světlém poli volíme pro zobrazení přímý (nerozptýlený) svazek. Místa, která absorbují nebo rozptylují elektrony ve větší míře, se tak jeví tmavší. Tato tmavší místa tak odpovídají zpravidla oblastem, kde se vyskytuje absorbující materiál a kde dochází k difrakci (místa s krystalovou strukturou).

Naopak v tmavém poli je přímý svazek zacloněn a pro zobrazení vybrán jeden ze svazků rozptýlených. V tomto případě se tak místa rozptylující jeví světlejší, a naopak místa bez materiálu jsou tmavá. Pokud pro zobrazení zvolíme svazek rozptýlený ve velkém úhlu, dostaneme se do tzv. **HAADF** (*high angle annular DF*) módu. V tomto případě se světlejší jeví oblasti prvků s větším *Z* a dostáváme tak obrázek se *Z*-kontrastem.

Příklady snímků ve světlém a tmavém poli jsou na obrázku 11.

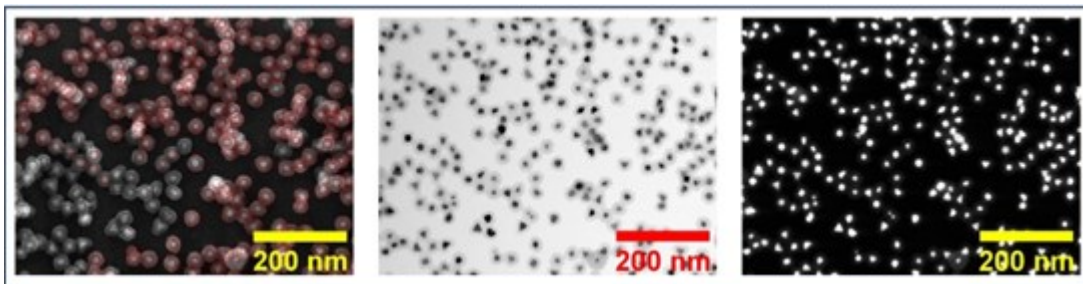
Jak již bylo zmíněno, je potřeba, aby elektronový svazek vzorkem prošel. Je proto potřeba mít vzorky dostatečně tenké, v případě nanočástic je nutné vhodně zvolit substrát. Obvykle se pro depozici nanočástic volí tenké měděné mřížky.

Můžeme pracovat ještě v dalším módu, a to s použitím tzv. **SEI COMPO** detektoru zpracovávajícího signál sekundárních elektronů (se segmentovým detektorem umístěným před vzorkem, podobně jako v SEM). Ten umožňuje zobrazení v kompozitním kontrastu a v této práci jej používáme k pozorování *core@shell* nanočástic.

Snímky SE v COMPO nebo topografickém kontrastu lze použít k analýze velikostního rozdělení částic. Příklad zpracování pomocí programu Solarius Particles je na obrázku 11 vlevo. Nanočástice uvažujeme sférické a jejich tvar aproximujeme kružnicí. Ze



změřených velikostí je následně určen střední průměr (případně poloměr) nanočástic a směrodatná odchylka.



Obrázek 11: Snímky core@shell nanočástic se stříbrným jádrem a slupkou z plasmového polymeru: STEM v COMPO kontrastu s ilustrací zpracování distribuce velikostí pomocí programu Solarius Particles (vlevo) STEM v BF (uprostřed) a STEM v DF (vpravo)

## 2.5 EDX a XPS

Zatím jsme si představili způsoby, jak si nanočástice prohlédnout, případně jak odlišit místa s různým složením (SEM – COMPO kontrast, HAADF TEM). Pro přesnější prvkovou analýzu jsou v této práci využity dvě metody: Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDX) a X-Ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). Obě metody poskytují informaci o prvkovém složení, rozdíl je v hloubce, z níž informace pochází.

EDX používá jako primární svazek urychlené elektrony (podobně jako SEM), ty vnikají do vzorku a (kromě již dříve popsaných interakcí) interagují také s elektronovým obalem jednotlivých atomů. Primární elektron může uvolnit elektron z vnitřní slupky atomu a prázdné místo je obsazeno elektronem ze slupky vyšší za současného uvolnění energie ve formě paprsků X. Energie uvolněného záření odpovídá rozdílu energetických hladin elektronů a je tak charakteristická pro konkrétní atom (prvek). Odtud taky pochází název charakteristické záření. V případě EDX tedy detekujeme paprsky X. Ty mohou vystupovat z hloubky až několik  $\mu\text{m}$ . EDX je tak (mluvíme-li o nanočásticích) metodou objemovou.

Oproti tomu XPS funguje na opačném principu. Primární svazek tvoří paprsky X, které interagují s elektronovým obalem atomu a uvolňují z vnitřních slupek fotoelektron. Zdrojem záření je obvykle hliníková nebo hořčíková katoda, z níž jsou uvolňovány fotony (označované jako paprsky X), z nichž je vybráno záření odpovídající energii  $K_{\alpha}$  linie, tj. 1487 eV pro hliník, resp. 1254 eV pro hořčík. Kinetická energie fotoelektronu je rovna rozdílu energie dopadajícího záření a vazebné energie daného elektronu ve zkoumaném atomu. Výsledkem měření XPS je spektrum kinetických

energií fotoelektronů dopadnuvších na detektor, z něž je možné získat spektrum vazebných energií vzorku. Podle polohy píku je možné určit chemický prvek / atom, ze kterého se elektron uvolnil. Ze spektra vysokého rozlišení lze pak určit i chemickou vaznost daného atomu.

Na rozdíl od EDX, u XPS jsou zdrojem informace uvolněné fotoelektrony. Elektrony obecně jsou silně interagující s prostředím, a tak vystupují pouze z povrchových vrstev vzorku (přibližně 5 nm). XPS je tak z pohledu nanočástic (s rozměrem desítek nm) metodou povrchovou.

Díky rozdílné tloušťce analyzované vrstvy je možné pomocí kombinace XPS a EDX měření odhalit core@shell strukturu nanočástic. Pokud nanočástice obsahuje jádro (core) z materiálu A a slupku (shell) z materiálu B, bude signál A u XPS potlačen, naopak EDX signál A i B bude úměrný obsahu A a B v nanočásticích. Pokud tedy poměr signálu A ku signálu B bude u EDX jiný než u XPS, naznačuje takový výsledek core@shell strukturu nanočástic.

## **3 Kovové a plasmově polymerní nanočástice studované na Katedře makromolekulární fyziky**

Studiem rychlostí nanočástic se zabývá skupina na Katedře makromolekulární fyziky Matematicko-fyzikální fakulty již několik let. První experimenty byly provedeny s měděnými nanočásticemi a rychlostním filtrem popsáným v kapitole 2.2. Následovalo studium nanočástic plasmově-polymerních. Následující podkapitoly přináší čtenáři stručné shrnutí dosavadních poznatků a zjištěných závislostí. Kapitoly 4 a 5 pak čtenáře seznámí s výzkumem stříbrných a core@shell nanočástic provedeným na Christian-Albrechts-Universität v Kielu v rámci autorčiny stáže.

### **3.1 Rychlosti měděných nanočástic**

K přípravě měděných nanočástic byl použit plynový agregační zdroj s magnetronovým odprašováním planárního měděného terče v DC módu. Byla studována závislost rychlosti nanočástic na podmínkách v aparatuře – tlaku v depoziční komoře, proudu procházejícím magnetronem a tlaku v depoziční komoře. Detailní popis experimentu je k dispozici v článku [17] z roku 2022.

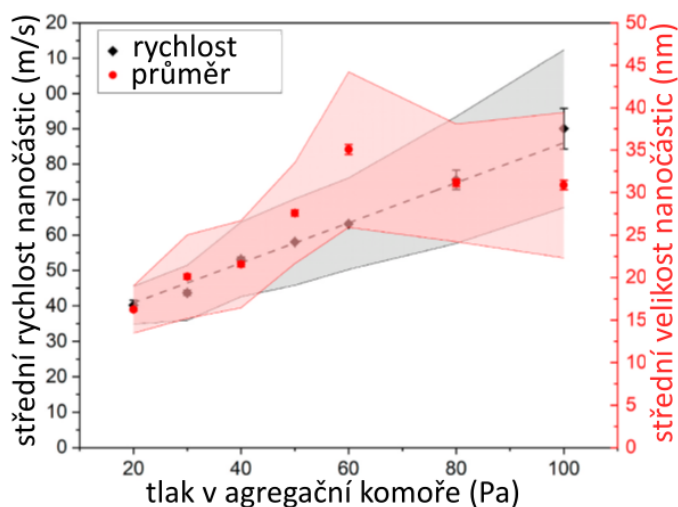
Bylo zjištěno, že nanočástice jsou urychlovány v oblasti kolem výstupního orifisu (kterým opouští agregační komoru a dostávají se do komory depoziční) a mohou být zpomaleny pomocí srážek s částicemi plynu v depoziční komoře. V použité aparatuře tak bylo možné změnou parametrů měnit rychlost nanočástic od 10 m/s do více než 100 m/s.

Kromě závislosti rychlosti nanočástic na parametrech jejich přípravy byla studována i souvislost mezi rychlostí a velikostí nanočástic. Bylo zjištěno, že rychlost nanočástic (poté, co opustí agregační komoru a projdou orifisem) je mocninnou funkcí jejich velikosti (průměru).

#### **3.1.1 Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v agregační komoře a souvislost s jejich velikostí**

Jak již bylo mnohokrát zmíněno, agregační komora (GAS) je s komorou depoziční propojena orifisem. Tento orifis má omezenou vakuovou vodivost a dochází tak k rozdílu tlaků v agregační a depoziční komoře. Tlakový gradient v oblasti orifisu způsobuje urychlení částic pracovního plynu, které s sebou unášejí nanočástice připravené v GAS. Čím vyšší je tlak v agregační komoře, tím vyšší je hustota částic

pracovního plynu, a tak i jejich rychlost. Úměrně rychlosti plynu roste i rychlost unášených nanočástic. Experiment, kdy byla měřena rychlost nanočástic pro různý tlak v agregační komoře, je znázorněn na obrázku 12.



Obrázek 12: Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v agregační komoře (levá osa). Doplněno o střední velikost nanočástic připravených při daném tlaku v agregační komoře (pravá osa). Vybarvená plocha znázorňuje pološířku rychlostního, resp. velikostního rozdělení. Převzato a upraveno z [17].

Je vidět, že rychlost nanočástic roste s rostoucím tlakem lineárně (tzn. že rychlost nanočástic je přímo úměrná tlakovému rozdílu v agregační a depoziční komoře, tlak v depoziční komoře byl pro všechna měření stejný).

Graf je doplněn o měření střední velikosti nanočástic připravených za daného tlaku v GAS. Velikost nanočástic je nutné zohlednit při interpretaci naměřených závislostí.

Zrychlení nanočástic je přímo úměrné urychlovací síle a nepřímo úměrné hmotnosti částice. Hmotnost částice roste se třetí mocninou průměru, urychlovací síla je úměrná počtu srážek s částicemi pracovního plynu, a tedy průřezu částice škálovanému s druhou mocninou průměru. Ve skutečnosti je závislost složitější než ve zmíněném přiblížení (například z důvodu nepravidelností povrchu nanočástic a proměnlivé hustoty plynu v oblasti urychlování částic). Lze ale předpokládat, že rychlost nanočástic  $v$  závisí na jejich velikosti (průměru  $d$ ) jako

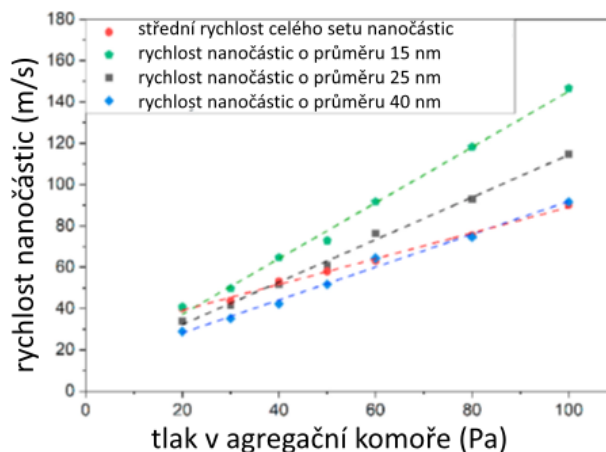
$$v = Ad^{-b}, \tag{14}$$

kde  $A$  a  $b$  jsou fitovací konstanty. Podobná rovnice byla teoreticky odvozena v článku [18], kde byla hodnota  $b$  rovna  $2/3$ . Teoretický model byl dále vylepšen v práci [19], kde byla hodnota  $b$  rovna  $0,42$ .

Aby bylo možné experimentálně určit hodnoty  $A$  a  $b$  a znát předpis rychlosti nanočástic pro dané podmínky v závislosti na jejich velikosti, je potřeba věnovat fitu experimentálních dat větší pozornost. Naměřená data (závislost signálu QCM na frekvenci otáčení filtru) se nyní nefitují pouze jedním gaussovským rozdělením rychlostí konvolovaným s přístrojovou funkcí filtru, ale sumou několika takových Gaussiánů. Každý Gaussián reprezentuje rozdělení rychlostí částic určité velikosti a suma Gaussiánů všech velikostí nanočástic vznikajících při daném nastavení v konvoluci s přístrojovou funkcí filtru pak odpovídá měřenému signálu.

Pro určení hodnot  $A$  a  $b$  z rovnice (14) je nutné znát velikostní rozdělení nanočástic – byly proto vytvořeny histogramy velikostí nanočástic vznikajících při daném tlaku v GAS. Nejprve byly nastaveny inicializační hodnoty  $A$  a  $b$ . Následně bylo velikostní rozdělení přepočítáno na rychlostní rozdělení za využití rovnice (14) a hmotnostního vážení jednotlivých binů histogramu rychlostí. Takto získané rychlostní rozdělení bylo porovnáno s rychlostním rozdělením získaným zpracováním měření pomocí filtru (jak je popsáno v předchozím odstavci). Hodnoty  $A$  a  $b$  byly nastaveny na novou hodnotu a celý výpočet se opakuje, dokud není dosaženo dobré shody signálů získaných oběma metodami.

Ze znalosti hodnot  $A$  a  $b$  je možné určit rychlost nanočástic konkrétní velikosti při daném tlaku v GAS. Výsledek shrnuje následující graf na obrázku 13, kde červená data reprezentují střední velikost rychlosti nanočástic vznikajících za daného tlaku v GAS (pro všechny vznikající velikosti) a zbylá ukazují, jaké by byly rychlosti v závislosti na tlaku v GAS pro různě velké nanočástice. Odchylky od lineárního chování jsou způsobeny fluktuacemi parametrů  $A$  a  $b$ .

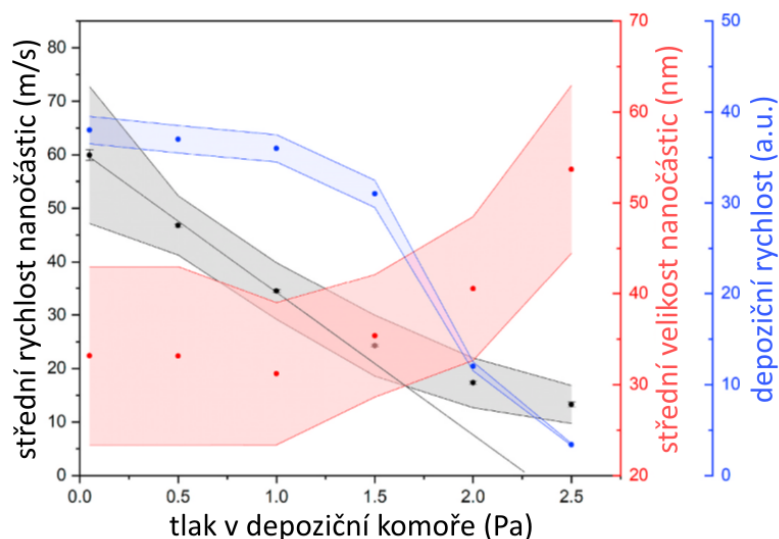


Obrázek 13: Naměřená závislost rychlosti nanočástic na tlaku v GAS s korekcí na velikost částic (15 nm, 25 nm a 40 nm) podle rovnice (14). Pro srovnání doplněno o data bez korekce (červeně). Převzato a upraveno z [17].

### 3.1.2 Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v depoziční komoře

Nanočástice jsou urychlovány v oblasti orifisu a několik málo centimetrů za výstupní štěrbinou [19]. V depoziční komoře je tlak typicky až o několik řádů nižší než v GAS a obvykle se pohybuje v rozmezí  $10^{-2}$  – 1 Pa. Srážky nanočástic s částicemi pracovního plynu způsobují změnu hybnosti nanočástic, a to jak velikosti, tak směru. Zvýšení tlaku v depoziční komoře (tedy zvýšení frekvence srážek částic plynu s nanočásticemi) vede ke zpomalování nanočástic až k jejich úplnému zastavení a rozptýlení po komoře (s následným ulpěním na stěně komory nebo odčerpáním vakuovou pumpou z komory pryč).

Vliv tlaku v depoziční komoře ukazuje následující graf na obrázku 14.



Obrázek 14: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic, velikostní rozdělení nanočástic deponovaných na substrát a depoziční rychlost. Vybarvená plocha znázorňuje pološířku rozdělení. Tlak v agregační komoře byl 50 Pa.

Z grafu lze vyčíst hned několik informací. První z nich je pokles střední rychlosti nanočástic s rostoucím tlakem v depoziční komoře. Pro tlaky do přibližně 1 Pa klesá rychlost lineárně. To odpovídá Stokesově rovnici, kdy zpomalení je přímo úměrné rychlosti nanočástice

$$\frac{dv}{dt} = cpv, \quad (15)$$

kde  $p$  je tlak v depoziční komoře a  $c$  je konstanta úměrnosti. Řešením rovnice (15) je

$$v = v_0 - cLp, \quad (16)$$

kde  $L$  je vzdálenost od orifisu k substrátu / senzoru QCM.

Pro tlaky vyšší než 1 Pa se závislost přestává chovat lineárně. Zároveň je ale vidět, že střední velikost částic (červená část grafu) pro tlaky větší než 1 Pa roste a depoziční rychlost od stejné hodnoty začíná klesat. Vysvětlení je podobné jako v případě závislosti rychlosti na velikosti nanočástice. Zpomalení je přímo úměrné průmětu částice (druhé mocnině průměru) a nepřímo úměrné její hmotnosti (třetí mocnině průměru). Tedy menší, lehčí nanočástice jsou zpomalovány rychleji až pro určité hodnoty tlaku jsou zpomaleny do takové míry, že nedoletí k substrátu a místo toho ulpívají na stěnách komory nebo jsou odčerpány čerpacím systémem do odpadu.

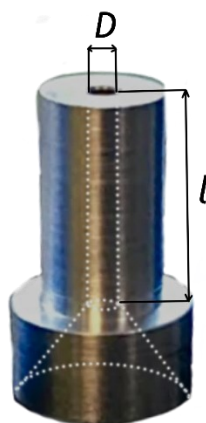
S rostoucím tlakem v depoziční komoře jsou zastavovány nanočástice stále větších a větších velikostí, až nakonec dojde k poklesu depoziční rychlosti na neměřitelnou hodnotu a žádné nanočástice nedosáhnou substrátu.

V takovém případě, kdy tlak v depoziční komoře účinně snižuje rychlost nanočástic vylétajících z orifisu, už není možné použít rovnici (14) k popisu souvislosti mezi rychlostí a velikostí částice. Efekt zpomalení částic interakcí s plynem v depoziční komoře působí proti efektu urychlení nanočástic tlakovým gradientem v oblasti orifisu a souvislost rychlosti a velikosti pod působením obou efektů je výrazně komplikovanější.

### 3.2 Rychlost měděných nanočástic v závislosti na použitém orifisu

Dalším významným parametrem ovlivňujícím pohyb nanočástic uvnitř aparatury je orifis. Zkoumání jeho vlivu se věnovala další významná část výzkumu, která se připravuje k publikaci.

Připomeňme, že orifis je štěrbina propojující agregační a depoziční komoru. Právě v oblasti orifisu dochází k tlakovému gradientu a urychlení nanočástic. Orifis je tvořen trubičkou o délce  $l$  a průměru  $D$ , která je vyústěním kónicky zakončeného GAS. Ukázka orifisu je na obrázku 15.



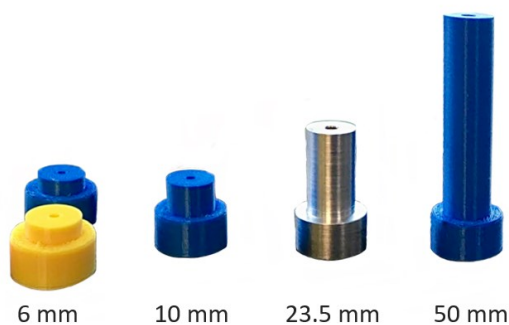
Obrázek 15: Kovový orifis. Ve spodní části je kónické zakončení GAS (naznačeno bílou tečkovanou čarou) a následuje trubička délky  $l = 23,5$  mm a průměru  $D = 3$  mm.

Orifis je charakterizován vakuovou vodivostí. Pro tu platí (pro proudění plynu ve viskózním režimu), že je přímo úměrná čtvrté mocnině průměru orifisu a nepřímo úměrná jeho délce. V následujících experimentech byly použity orifisy různých délek a průměrů, avšak jejich vakuová vodivost byla stejná. Díky tomu byl průtok



pracovního plynu stejný a při použití všech orifisů byl za stejného nastavení průtoku tlak v agregační komoře totožný.

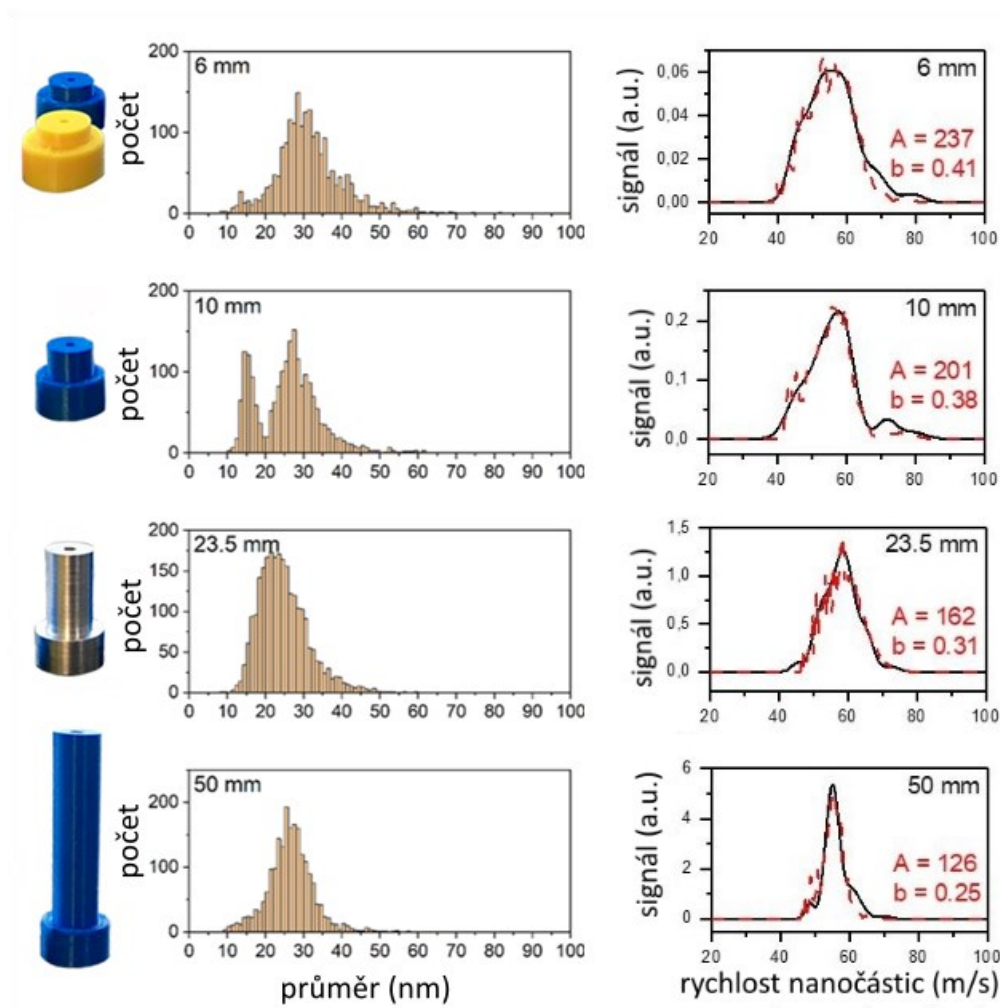
Orifisy použité v experimentech byly vytištěny z polymeru PETG na 3D tiskárně. Celkem byly provedeny experimenty se čtyřmi orifisy o délkách 6, 10, 23,5 a 50 mm (viz obrázek 16). K měření rychlostí nanočástic opouštějících GAS daným orifisem byl použit rychlostní filtr popsáný v kapitole 2.2. Pro všechny experimenty byl použit tlak v agregační komoře byl 50 Pa při průtoku plynu 3,9 sccm.



*Obrázek 16: Orifisy použité ke zkoumání vlivu délky orifisu na pohyb nanočástic v depoziční komoře. Délky jednotlivých orifisů jsou uvedeny pod příslušnými obrázky, průměr byl vždy volen tak, aby vakuová vodivost všech orifisů byla stejná.*

Pro každý orifis bylo změřeno rychlostní rozdělení vylétajících nanočástic a velikostní rozdělení nanočástic deponovaných na substrát (obrázek 17). Z velikostního rozdělení bylo spočteno rychlostní rozdělení (za využití rovnice (14) s iniciační hodnotou fitovacích konstant  $A$  a  $b$ ), a to bylo fitováno na rychlostní rozdělení změřené pomocí rychlostního filtru. Po dosažení dobré shody spočtených a naměřených dat byly určeny konstanty  $A$  a  $b$  pro každý orifis.

Z uvedených grafů je vidět, že hodnoty  $A$  a  $b$  se s použitým orifisem mění. Parametr  $b$  souvisí s šířkou rychlostního rozdělení a je vidět, že se s prodlužujícím se orifisem zmenšuje. Distribuce rychlostí ve svazku se tedy zužuje, což je ostatně vidět i na tvaru píků změřených pomocí rychlostního filtru. Co se naopak příliš nemění je poloha těchto píků. Důvodem je pravděpodobně již zmíněná vlastnost sady orifisů – stejná vakuová vodivost, a tedy stejný průtok plynu.



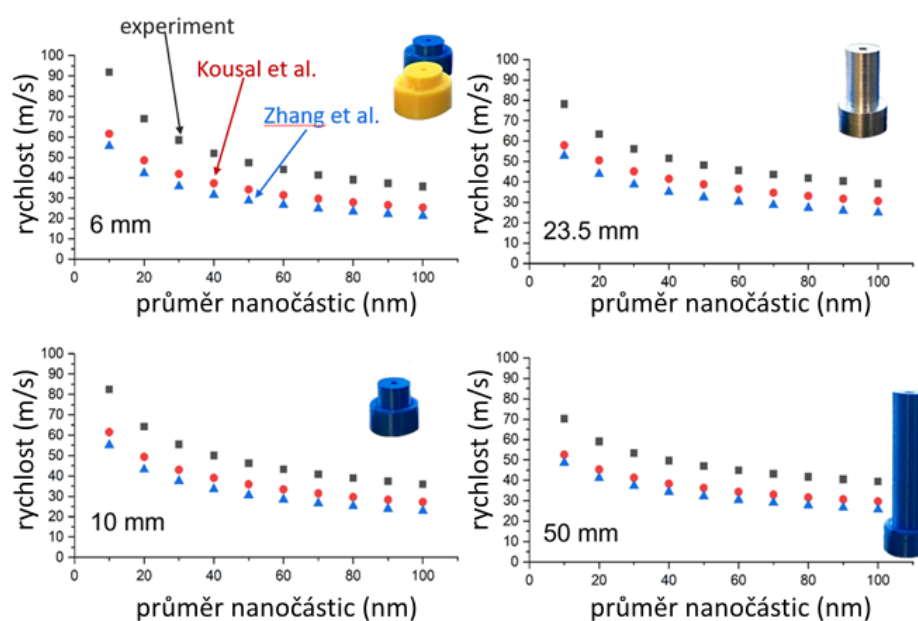
Obrázek 17: Velikostní rozdělení (vlevo) a rychlostní rozdělení (vpravo) nanočástic připravených pomocí GAS a opouštějících agregační komoru orifisy délek 6 mm, 10 mm, 23,5 mm a 50 mm – experimentální hodnoty jsou černou linkou, spočtené rychlostní rozdělení z velikostní distribuce (fit) je červeně. Nafitované hodnoty konstant  $A$  a  $b$  z rovnice (14) jsou uvedeny v grafech rychlostního rozdělení.

Experimentální data byla dále srovnána s dvěma teoretickými modely – modelem popsaným Kousalem et al. v článku [19] a modelem Zhanga et al. [20]. Pro modelování pohybu plynu v agregační komoře, v oblasti orifisu a v depoziční komoře v oblasti za orifisem byla použita metoda CFD – Computational Fluid Modelling. Získaná CFD data byla následně použita pro model pohybu nanočástic podle [19] i podle [20]. Rozdíl v modelech spočívá v odlišné definici interakce nanočástice s plynem. Kousal et al. [19] nahlíží problém z molekulárního pohledu, zatímco Zhang et al. [20] uvažují kontinuum. Details obou modelů jsou k dispozici v odkazovaných člancích.

Pro každý orifis je díky známým hodnotám  $A$  a  $b$  možné spočítat podle rovnice (14) rychlost, kterou mají nanočástice konkrétní velikosti (s průměrem  $d$ ). Takto spočtené

rychlosti (na základě experimentálního měření) jsou následně porovnány s teoretickými hodnotami získanými z modelů.

Výsledkem jsou následující grafy (obrázek 18) zobrazující rychlost různě velkých nanočástic – a to rychlost zjištěnou na základě experimentu, rychlost určenou na základě modelu Kousala et al. a rychlost určenou na základě modelu Zhanga et al.



Obrázek 18: Rychlost nanočástic v závislosti na jejich velikosti pro různé délky orifisů. Vakuová vodivost použitých orifisů je stejná. Grafy zobrazují experimentálně zjištěnou rychlost a rychlost vycházející ze dvou teoretických modelů – Kousala et al. [19] a Zhanga et al. [20].

Na základě výše uvedených výsledků je možné určit korekční faktory pro jednotlivé modely (tabulka 1).

Tabulka 1: Korekční faktory teoretických modelů rychlosti nanočástic zjištěné na základě experimentálního měření.

délka orifisu	korekční faktory modelů rychlostní nanočástic	
	Kousal et al. model	Zhang et al. model
6 mm	1,4	1,65
10 mm	1,3	1,5
23,5 mm	1,3	1,5
50 mm	1,3	1,5

### **3.3 Rychlost polymerních nanočástic a jejich interakce se substrátem**

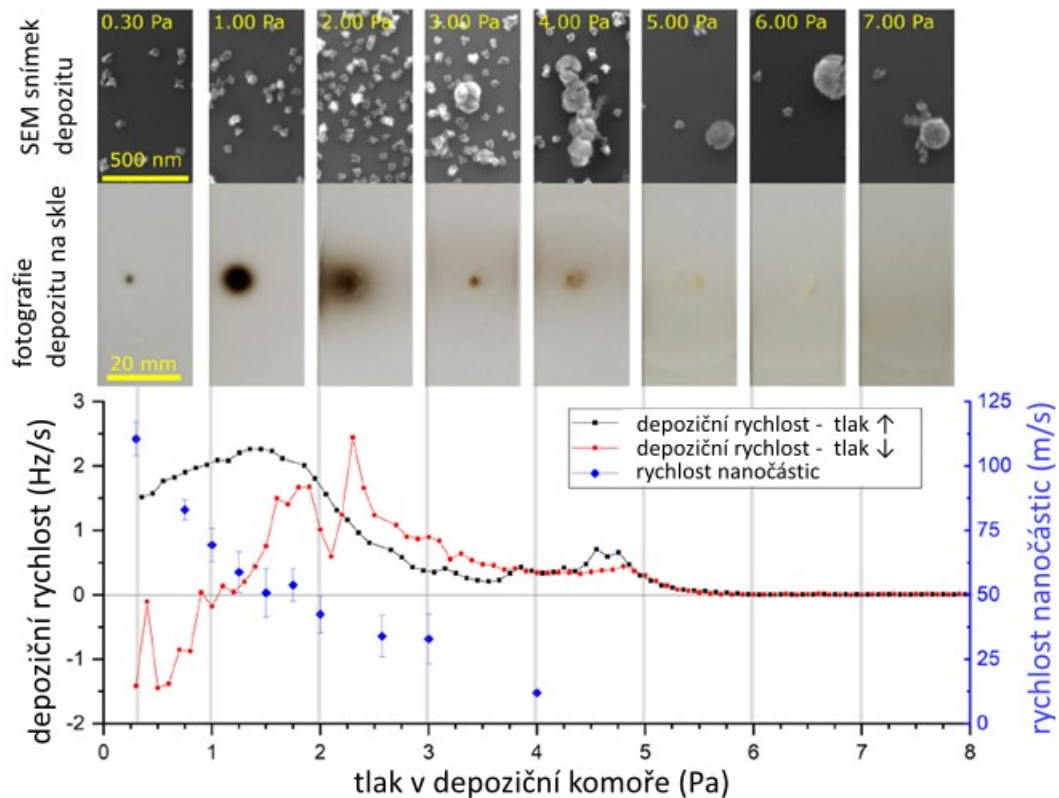
Po primárním výzkumu zabývajícím se kovovými nanočásticemi byl výzkum posunut směrem k nanočásticím čistě polymerním. Vedle zkoumání jejich pohybu se experimenty zaměřily na způsob jejich interakce se substrátem. Bylo zjištěno, že u polymerních částic dochází (za určitých experimentálních podmínek) k odrazu. Důsledkem tohoto odrážení nanočástic je malá až nulová depoziční rychlost.

Odrážení nanočástic je možné eliminovat, a to buď zpomalením nanočástic nebo volbou vhodného substrátu. Následující kapitoly přináší shrnutí práce [21] věnované C:H:N:O plasmově polymerním nanočásticím.

Pro studium byly zvoleny nanočástice z nylonu. K jejich přípravě byl použit plynový agregační zdroj s magnetronovým odprašováním nylonového terče v tzv. semi-hollow konfiguraci [22]. Nylonový terč je dielektrický, proto musí být k odprašování použito napětí o radiové frekvenci (RF sputtering). Orifis byl použit 50 mm dlouhý s průměrem 5,8 mm. Tok pracovního plynu (argonu) byl nastaven na 19 sccm, tlak v agregační komoře na 50 Pa a výkon RF zdroje 60 W. K měření rychlostí byl použit rychlostní filtr popsáný v kapitole 2.2.

#### **3.3.1 Vliv rychlosti plasmově polymerních nanočástic na jejich depoziční rychlosti**

V kapitole 3.1.2 je ukázáno, že rychlost nanočástic lze snížit zvýšením tlaku v depoziční komoře. Na obrázku 19 je uvedena rychlost nanočástic před dopadem na substrát a depoziční rychlost měřená QCM senzorem v závislosti na tlaku v depoziční komoře. K jednotlivým tlakům jsou doplněny snímky stopy na substrátu – skle a snímky nanočástic nadeponovaných na křemíkový substrát za daného tlaku. Ostatní parametry (jako tlak v agregační komoře, průtok pracovního plynu a výkon RF zdroje) byly udržovány konstantní.



Obrázek 19: Depoziční rychlost plasmově polymerních nanočástic při zvyšování tlaku v depoziční komoře (černá data v grafu) a při snižování tlaku v depoziční komoře (červená data) a závislost rychlosti nanočástic před dopadem na substrát na tlaku v depoziční komoře (modrá data). Nanočástice byly připraveny při průtoku argonu 19 sccm, tlaku v depoziční komoře 50 Pa a výkonu RF zdroje 60 W. Byl použit orifis délky 50 mm a průměru 5,8 mm. Doplněno o snímky stopy (depozitu) na skleněném substrátu (depoziční čas 2 min pro všechny vzorky) a snímky depozitu na křemíkovém substrátu (různé depoziční časy pro různé vzorky) ze SEM pro příslušné tlaky v depoziční komoře. Převzato a upraveno z [21].

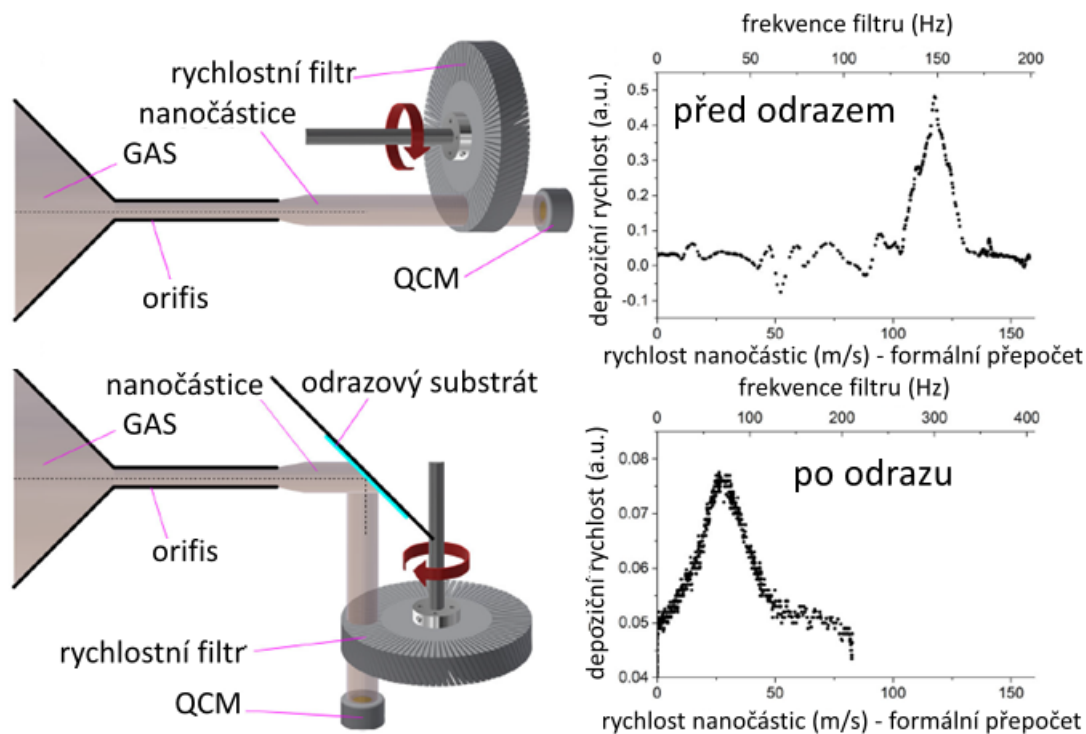
Z obrázku 19 je patrná souvislost podoby depozitu a tlaku v depoziční komoře. Snímky depozitu na skleněném substrátu naznačují, že nejefektivněji jsou nanočástice zachytávány při tlaku okolo 1 Pa. Pro vyšší tlaky v depoziční komoře je stopa rozmývána a její intenzita slábne (jak je vidět i pouhým okem). Dále je vidět, že barva stopy se mění z černé do nažloutlé. To naznačuje změnu velikosti nanočástic v depozitu. V dřívějších experimentech bylo ukázáno, že plasmově polymerní nanočástice silně rozptylují světlo, je-li jejich velikost menší než 80 – 100 nm. To způsobuje tmavou barvu depozitu. Větší nanočástice rozptylují světlo méně, a proto se stopa jeví světlá.

Při minimálním měřeném tlaku v depoziční komoře je stopa rovněž slabá. Přiložené měření rychlosti nanočástic ukazuje, že nanočástice se při tomto tlaku pohybují rychlostí přibližně 112 m/s. Při této rychlosti je pravděpodobnost odrazu velká a

většina částic se od substrátu odrazí. Závislost depoziční rychlosti rovněž potvrzuje hypotézu odrazení. Zpočátku (při zvyšování tlaku – černá data) depoziční rychlost roste. Nanočástice jsou více a více zpomalovány, pravděpodobnost jejich odrazu klesá a snáz se zachytávají na substrátu. Nejeftivněji jsou zachytávány v maximu závislosti, tedy při tlaku asi 1,5 Pa. S dalším nárůstem tlaku depoziční rychlost klesá. Pravděpodobnost odrazu sice stále klesá, zároveň ale dochází k dalšímu zpomalování až zastavování nanočástic a jejich rozptýlení po komoře / odčerpání ze systému (stejně jako bylo popsáno v kapitole 3.1.2). Při měření depoziční rychlosti od maximálního k minimálnímu tlaku (červená data) je poloha maxima posunuta k vyšším tlakům a v nižších tlacích klesá dokonce do záporných hodnot. Depoziční rychlost samozřejmě nemůže být záporná, naměřený údaj ale ukazuje na odprašování již nadeponované vrstvy na krystalu rychlými nanočásticemi dopadajícími na QCM senzor.

Podívejme se ještě na SEM snímky. Při vyšších tlacích se v depozitu začínají objevovat výrazně větší částice (jak bylo předpovězeno výše). Ty jsou ve svazku nanočástic přítomny pořád, podmínky v agregační komoře se nemění, a tak není důvod, aby se velikost částic v průběhu experimentu měnila. Avšak zpomalení velkých částic je obtížnější, a tak dosáhnou rychlosti optimální pro depozici až při vyšších tlacích v depoziční komoře, než jaké stačí pro zpomalení malých částic. Těmto velkým nanočásticím a jejich nejefektivnějšímu zachycení na substrátu (nemění pravděpodobnosti odrazu) odpovídá druhý pík v závislosti depoziční rychlosti (černá data na obrázku 19). Velké částice jsou tak zpomaleny na optimální rychlost při tlaku mezi 4 a 5 Pa.

Dále bylo zkoumáno, jaký vliv má odraz nanočástic od substrátu na jejich energii, resp. rychlost. Byla změřena rychlost nanočástic před odrazem, následně byl do cesty nanočásticového svazku vložen odrazový substrát – sklo a změřena rychlost nanočástic v odraženém svazku (viz obrázek 20). Z výsledků plyne, že po odrazu nanočástic od skla klesne jejich střední rychlost přibližně pětkrát.



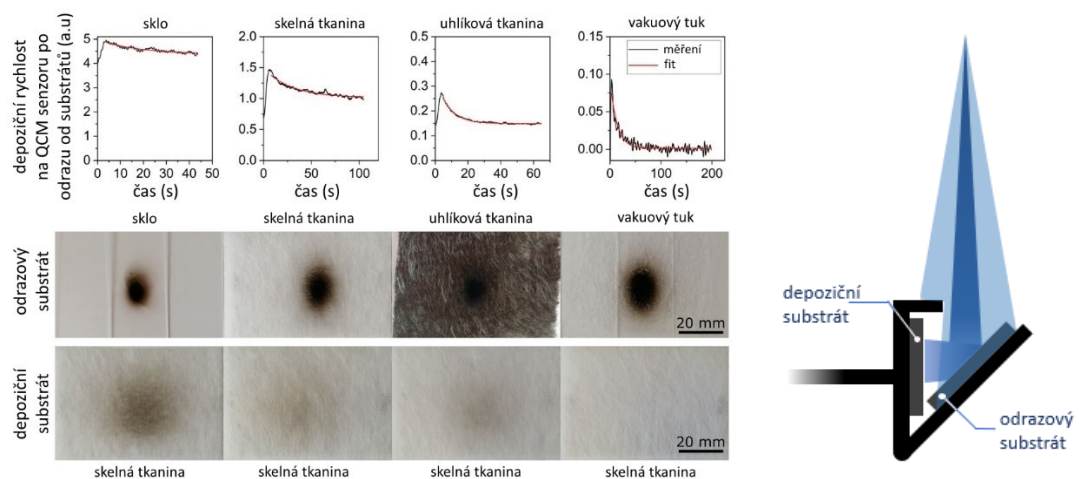
Obrázek 20: Schéma experimentu pro měření rychlosti nanočástic před odrazem a po odrazu od substrátu (vlevo). Výsledky měření rychlosti pomocí rychlostního filtru (vpravo). Převzato a upraveno z [21].

Při depozici plasmově polymerních nanočástic pravděpodobně dochází k soupeření dvou sil. Jednou z nich je síla pružná, která je tím větší, čím je větší rychlost nanočástic. Druhou silou je síla přitažlivá (především van der Waalsova), která přitahuje nanočástice k substrátu. Pro rychlé nanočástice vítězí síly pružnosti a nanočástice jsou odraženy od substrátu. Pro pomalejší částice vítězí přitažlivé síly a nanočástice zůstávají na substrátu.

### 3.3.2 Vliv substrátu na depozici plasmově polymerních nanočástic

V předchozím odstavci bylo ukázáno, že nejefektivnější depozice lze dosáhnout optimalizací rychlosti nanočástic, a to změnou tlaku v depoziční komoře. Na základě předchozího vysvětlení souboje pružných a přitažlivých sil to odpovídá změně (zmenšení) sil pružiny. Rychlost nanočástic se sníží i odrazem nanočástic od povrchu (viz předchozí kapitola). Volbou vhodného substrátu (například složeného z vláken) lze docílit násobných odrazů nanočástic uvnitř substrátu a jejich zachycení. Druhým způsobem zefektivnění depozice je zvětšení sil přitažlivých. Toho lze docílit použitím substrátu, který nanočástici obalí a přitažlivé síly tak vzniknou na větší ploše povrchu částice. Příkladem takového substrátu je kapalina.

V práci byly vyzkoušeny čtyři různé substráty – hladké sklo, skelná tkanina, uhlíková tkanina a vakuový tuk. Pro charakterizaci „odrazivosti“ jednotlivých substrátů pro nanočásticový svazek bylo nejprve provedeno srovnávací měření vzhledu stopy odraženého svazku po odrazu od daných substrátů (viz obrázek 21). Toto vizuální znázornění je doplněno o měření depoziční rychlosti po odrazu od daného substrátu. Depoziční rychlost po odrazu charakterizuje intenzitu odraženého svazku. Z depoziční rychlosti odražených nanočástic je vidět, že sklo odráží největší procento nanočástic primárního svazku. Méně odrazivá je skelná tkanina, ještě méně uhlíková tkanina a nejméně částic se odráží od substrátu pokrytého vakuovým tukem. Ze stejných grafů je vidět, že pro všechny substráty vyjma vakuového tuku se odražená depoziční rychlost ustálí na nenulové hodnotě – k odrazu nanočástic tedy dochází po celou dobu. V případě vakuového tuku klesne po určité době odražená depoziční rychlost na nulu a nanočástice se od vakuového tuku odrážet přestanou.



Obrázek 21: Odraz nanočástic od různých substrátů – skla, skelné tkaniny, uhlíkové tkaniny a vakuového tuku. Odražený svazek je vždy deponován na skelnou tkaninu. Vpravo schéma experimentu. Doplněno o měření depoziční rychlosti po odrazu. Převzato a upraveno z [21].

Tkaniny snižují energii nanočástic díky svým vláknům. Nanočástice se při interakci s tkaninou odráží od několika vláken a každý odraz sníží její energii. V případě vakuového tuku se částice do substrátu zaboří a vakuový tuk pokryje větší plochu nanočástice – přitažlivé síly mezi substrátem a nanočásticí tak působí na větší ploše a pravděpodobnost odrazu nanočástice se sníží.



## **4 Experimentální uspořádání pro kovové a kompozitní nanočástice studované na Technické fakultě v Kielu**

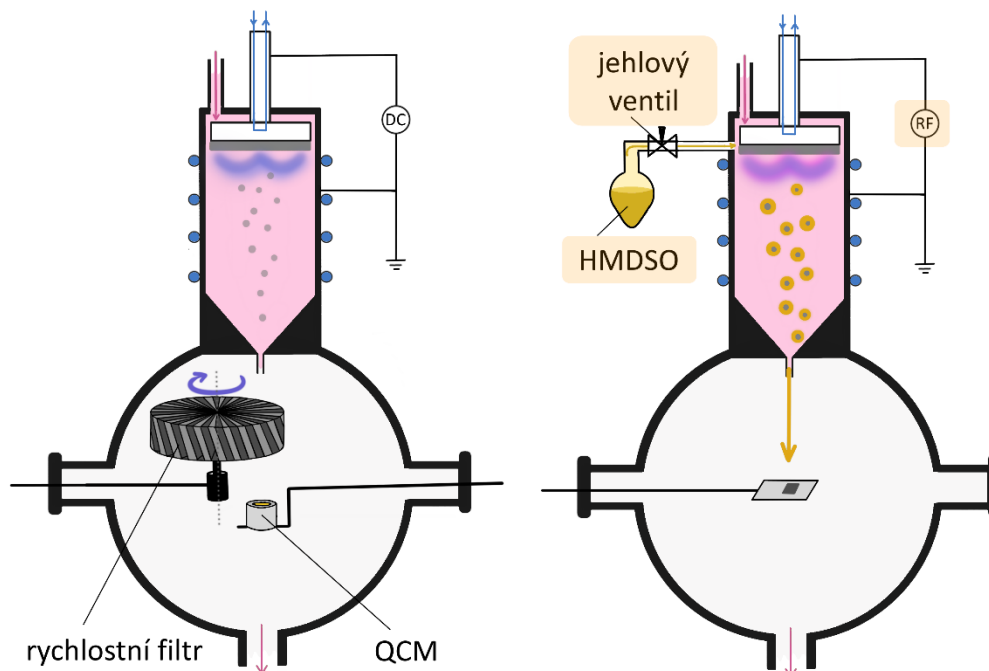
Následující kapitoly se již věnují výzkumu rychlostí nanočástic stříbrných a core@shell nanočástic se stříbrným jádrem a plasmově polymerní slupkou a způsobu jejich interakce se substrátem. Výzkum probíhal na Technické fakultě Christian-Albrechts-Universität ve skupině prof. Dr. rer. nat Franze Faupela.

### **4.1 Uspořádání aparatury pro přípravu a charakterizaci stříbrných a core@shell nanočástic**

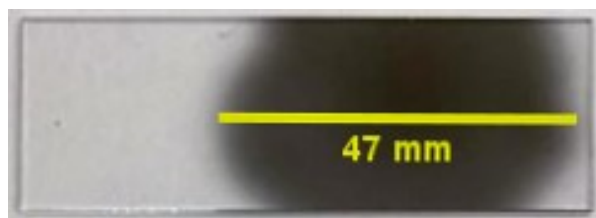
Pro přípravu nanočástic čistého stříbra byl použit opět GAS s magnetronovým odprašováním. Jako pracovní plyn byl použit argon, do agregační komory přiváděný přes flowcontroller (MKS, typ 1179BX22CM1BV, rozsah 200 sccm / N<sub>2</sub>). Stříbrný terč (Testbourne Ltd, AG-ST-2-6-4N, průměr 50,8 mm, tloušťka 6,35 mm, 99,99 % čistota) byl připevněný na 2" magnetron v agregační komoře. Magnetron byl připojen k DC zdroji stejnosměrného napětí (Prevac M600DC-PS). Agregační a depoziční komora jsou propojeny orifisem (o průměru 3 mm a délce 400 μm). Celý systém je čerpaný turbomolekulární vývěvou (TMU 261) a scroll-pumpou. Tlak v agregační a depoziční komoře je měřen pomocí kapacitních vakuometrů – v agregační komoře baratronem 626B11MLE (MKS, rozsah 10 mbar), v depoziční komoře baratronem CMR 365 (Pfeiffer Vacuum, rozsah 0,11 mbar). Experimentální uspořádání je na obrázku 22 (vlevo). Substráty (obvykle křemík 10 mm x10 mm nebo mikroskopické sklo) jsou do komory vkládány přes loadlock ve vzdálenosti 180 mm od orifisu. Svazek nanočástic vytvoří na substrátu stopu o průměru 47 mm (viz obrázek 23). Dále je v aparatuře umístěn senzor QCM pro měření depoziční rychlosti. V aparatuře byl rovněž umístěn rychlostní filtr pro měření rychlosti nanočástic v depoziční komoře. Byl použit filtr s turbínovým rotorem [15] (20 mm tlustý, štěrbin 0,6° široké, úhel pootočení mezi místem vstupu a výstupu 3°). Nanočástice opouštějící orifis se dostávají do filtru ve vzdálenosti 115 mm od orifisu a QCM je umístěno 90 mm od spodní plochy turbíny.

V případě přípravy core@shell nanočástic je aparatura doplněna o plynný monomer (Hexamethyldisiloxane NMR grade; 99,9 %) připouštěný přímo do agregační komory přes jehlový ventil (Inficon, VDH016-X) těsně pod magnetron. DC zdroj je vyměněn za RF zdroj (Dressler Cesar 600) operující v pulsním režimu (frekvence pulsů 100 Hz,

duty cycle 50 %). Schéma aparatury pro přípravu core@shell nanočástic je na obrázku 22 (vpravo).

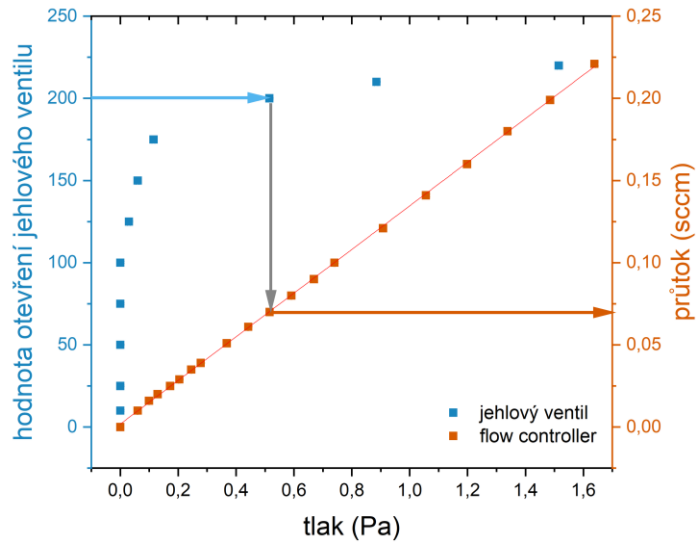


Obrázek 22: Schéma experimentálního uspořádání pro měření rychlosti stříbrných nanočástic (vlevo) a znázornění modifikací GAS pro přípravu core@shell nanočástic se stříbrným jádrem a plasmově polymerní slupkou (vpravo), rychlostní filtr se umísťuje v obou případech stejně.



Obrázek 23: Stopa svazku stříbrných nanočástic na skleněném substrátu umístěném 180 mm od orifisu.

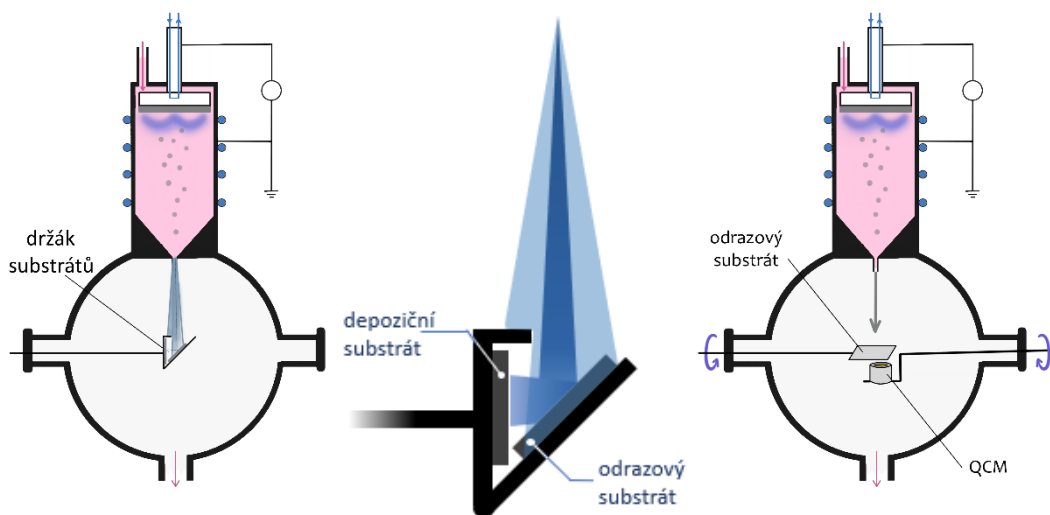
Připouštění monomeru (HMDSO) přes jehlový ventil umožňuje kvantifikaci koncentrace HMDSO v agregační komoře pouze pomocí analogové stupnice. Ta není lineární a je proto nutné udělat kalibraci analogové stupnice na průtok par monomeru. K tomu je potřeba velmi přesný flowcontroller (Alicat MCE, rozsah 50 sccm). Nejprve byl přes tento flowcontroller napouštěn do systému argon a zaznamenáván tlak v systému. Následně bylo stejné měření provedeno s připouštěním HMDSO přes jehlový ventil. Oba plyny lze za daných podmínek považovat za ideální plyn a jejich vliv na tlak v systému je tak stejný. Níže uvedený graf (obrázek 24) ukazuje výslednou kalibraci.



Obrázek 24: Kalibrace analogové stupnice jehlového ventilu na průtok HMDSO. Šipky naznačují způsob odečtu příslušné hodnoty průtoku při známé hodnotě otevřenosti ventilu.

## 4.2 Uspořádání na odraz

Pro zkoumání způsobu interakce nanočástic se substrátem – zkoumání jejich odrazu byl použit držák k současnému umístění dvou substrátů (viz obrázek 25 vlevo a uprostřed) umožňující depozici primárního svazku a zároveň odraz svazku od odrazového substrátu a depozici odražených nanočástic na druhý substrát. Držák je doplněn o clonu, která zamezí depozici částic z primárního svazku na druhý substrát.

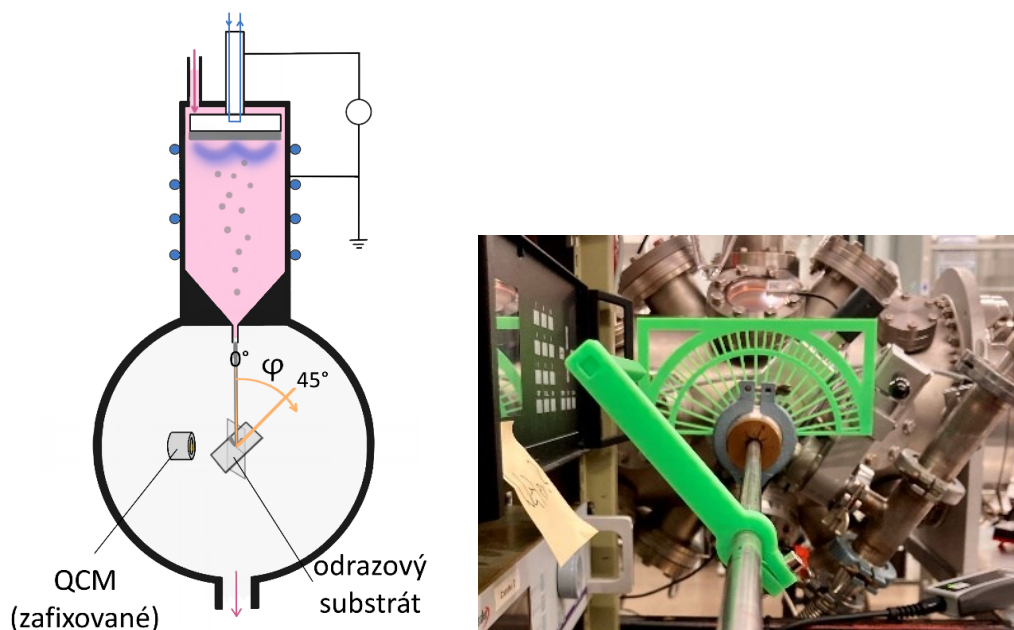


Obrázek 25: Uspořádání aparatury pro měření odrazu nanočástic. Držák pro dva substráty (uprostřed), jeho umístění v aparatuře (vlevo) a umístění QCM rotujícího kolem osy procházející držákem vzorku (vodorovně) pro měření rychlosti před (odrazový substrát mimo cestu svazku) a po odrazu (odrazový substrát vložen do cesty nanočásticového svazku pod úhlem 45°) (vpravo).

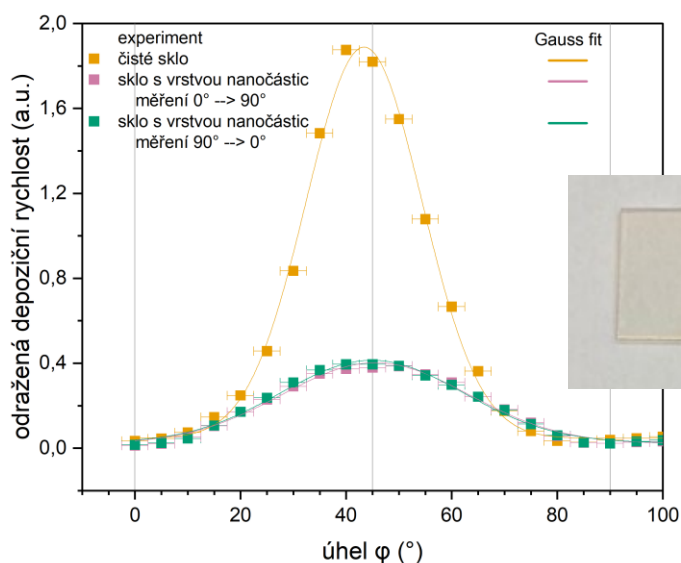
#### 4.2.1 Rozptyl nanočásticového svazku po odrazu od skleněného substrátu

Nanočásticový svazek zformovaný za orifisem není paralelní, ale diverguje. To, jak moc se rozšiřuje směrem k substrátu, závisí mimo jiné na použitém orifisu, který svazek fokusuje. Lze předpokládat, že i odražený svazek bude divergentní. Pro zjištění míry divergence byl proveden experiment měřící úhlovou závislost depoziční rychlosti po odrazu svazku od skla. K měření byly použity core@shell nanočástice.

Úhlová závislost byla měřena pomocí otáčení odrazového substrátu (schéma experimentu je na obrázku 26). QCM senzorem (křemíkový krystal kruhového tvaru pokrytý tenkou vrstvou zlata o ploše přibližně  $65 \text{ mm}^2$ ) byla nejprve změřena depoziční rychlost v přímém svazku. Následně bylo QCM otočeno o  $90^\circ$  a do cesty nanočásticového svazku byl vložen odrazový substrát ve vzdálenosti 180 mm od orifisu ve svislé poloze (úhel  $\varphi = 0^\circ$ ) a zaznamenávána depoziční rychlost. Úhel byl měněn s krokem  $5^\circ$  od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ . Jako odrazový substrát bylo použito čisté mikroskopické sklo a sklo pokryté vrstvou nanočástic (reprezentující používaný QCM senzor s vrstvou depozitu z předchozích experimentů). Výsledky úhlové závislosti depoziční rychlosti odraženého svazku na úhlu otočení odrazového substrátu jsou na obrázku 27. Na stejném obrázku vpravo je vidět tvar stopy svazku core@shell nanočástic.



Obrázek 26: Schéma experimentu pro studium divergence odraženého svazku (vlevo) a úhloměř použitý k nastavení úhlu rotace odrazového substrátu (vpravo).



Obrázek 27: Úhlová závislost depoziční rychlosti odraženého svazku charakterizující rozptyl (divergenci) svazku po odrazu. Vpravo je stopa přímého svazku na odrazovém substrátu (skle).

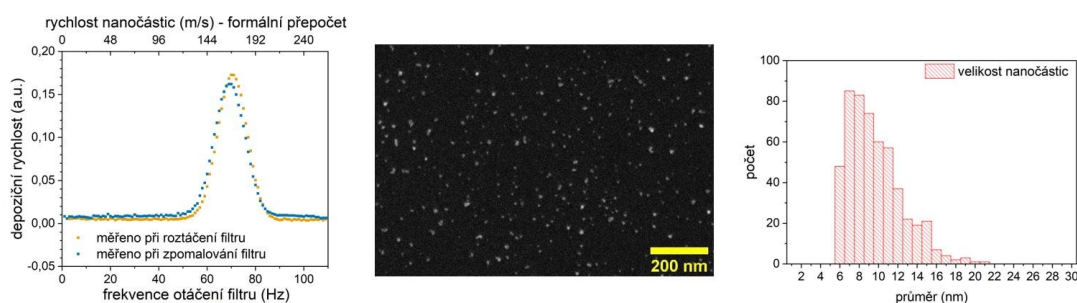
Z uvedeného grafu je vidět, že maximální odražená depoziční rychlost je pro naklopení odrazového substrátu mezi  $40^\circ$  a  $45^\circ$  a částice se odráží téměř do všech směrů. Dále je vidět, že nanočástice se odráží více od čistého skla. Pro sklo pokryté vrstvou nanočástic je pozorovaná odražená depoziční rychlost nižší, avšak nenulová. Pro úplnost informací doplníme informace o primárním (přímém) svazku. Ten na substrátu tvoří stopu o průměru přibližně 12 mm. Při vzdálenosti substrátu 180 mm od orifisu uvažovaného jako bodového vychází, že vrcholový úhel svazku tvořícího kužel primárního svazku je přibližně  $4^\circ$ .

## 5 Výsledky měření na kovových a kompozitních nanočásticích studovaných na Technické fakultě v Kielu

Experimentální uspořádání je popsáno v předchozí kapitole. Zde pouze v případě potřeby zopakujeme základní myšlenku experimentu pro snazší pochopení zobrazených výsledků. Experimentálně bylo zkoumáno chování čistě stříbrných nanočástic a nanočástic s core@shell strukturou, kdy stříbrné jádro bylo pokryto slupkou plasmového polymeru obsahujícího Si:O:C:H (vzniklého plasmovou polymerací HMDSO).

### 5.1 Stříbrné nanočástice a jejich rychlost

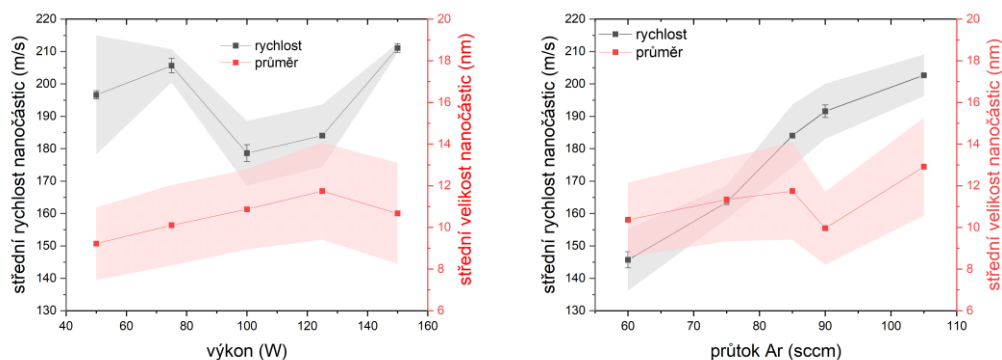
Stříbrné nanočástice byly připraveny podle postupu uvedeného v předchozí kapitole a byla změřena jejich rychlost v depoziční komoře. Měření rychlosti jsou doplněna o velikostní rozdělení získaná ze snímků SEM. Obrázek 28 zobrazuje ukázkou naměřených dat, ze kterých vycházíme v dalších analýzách.



Obrázek 28: Změřená rychlostní rozdělení stříbrných nanočástic při průtoku argonu 85 sccm, tlaku v GAS 150 Pa, tlaku v depoziční komoře 2,3 Pa a výkonu přivedeném na magnetron 150 W (DC) - vlevo. Vrchní osa odpovídá přepočtu frekvence otáčení filtru na rychlost nanočástic podle (12). Uprostřed snímek ze SEM a vpravo velikostní rozdělení získané na základě tohoto snímku pomocí programu Solarius Particles. Rychlostní měření obsahují vždy dvě sady dat, jedna je změřena při zvyšování otáček filtru, druhá při jejich snižování.

#### 5.1.1 V závislosti na podmínkách v GAS

Bylo provedeno měření závislosti rychlosti nanočástic na podmínkách přípravy – výkonu DC zdroje při konstantním průtoku plynu 85 sccm, tlaku v agregační komoře 150 Pa a tlaku v depoziční komoře 2,3 Pa, následně v závislosti na průtoku pracovního plynu při konstantním výkonu DC zdroje 125 W a stejném tlaku v depoziční komoře 2,3 Pa. Výsledky zobrazuje obrázek 29.



Obrázek 29: Výsledné závislosti rychlosti stříbrných nanočástic na výkonu DC zdroje při průtoku argonu 85 sccm a tlaku v GAS 150 Pa (vlevo) a na průtoku argonu při konstantním výkonu zdroje 125 W (vpravo). Doplněno o velikost nanočástic. Šířka vybarvené oblasti odpovídá pološířce rychlostního, resp. velikostního rozdělení.

Výše zobrazený graf závislosti rychlosti a velikosti nanočástic na výkonu DC zdroje ukazuje, že připravované stříbrné nanočástice jsou poměrně malé – se střední velikostí okolo 10 nm. Vidíme, že rychlost nanočástic je vysoká – pohybuje se (v závislosti na použitém výkonu) v intervalu přibližně od 180 m/s do 210 m/s. To je přibližně 2x vyšší rychlost než v případě měděných, stejně velkých nanočástic (obrázek 18 na str. 28 – rychlost nanočástic při použití orifisu délky 23,5 mm a velikost částic 10 nm).

Připomeňme několik faktů. Používaný orifis má délku 400  $\mu\text{m}$  a průměr 3 mm. V případě měděných nanočástic měl průměr 3 mm orifis o délce 23,5 mm. Průtok plynu je nastaven na 85 sccm (v případě experimentů s mědí byl 3,9 sccm a orifis měl menší vakuovou vodivost). Tlak v agregační komoře u stříbrných nanočástic byl 150 Pa, u měděných 50 Pa.

Dále se zaměříme na tlak v depoziční komoře. Ten je nyní 2,3 Pa, a tedy výrazně vyšší než u experimentů s mědí (setiny Pa). Zároveň jsou nanočástice stříbrné. Stříbro má nepatrně vyšší hustotu než měď (10,5  $\text{g}/\text{cm}^3$  pro stříbro, 8,9  $\text{g}/\text{cm}^3$  pro měď) a nanočástice jsou tedy těžší. Při tlaku jednotek Pa v depoziční komoře již má plyn výrazný brzdový efekt. Ovšem čím jsou nanočástice těžší, tím větší mají setrvačnost a tím obtížnější je je zpomalit.

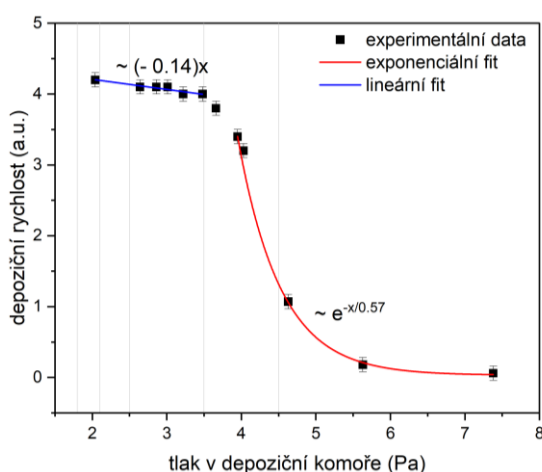
Důležitou roli hraje samozřejmě i geometrie experimentu. U stříbrných nanočástic je rychlost měřena ve vzdálenosti 135 mm od orifisu (vzdálenost od orifisu ke spodní straně turbíny) a než dopadnou na QCM senzor, musí po průletu filtrem urazit dalších

90 mm. V případě měděných nanočástic byl filtr umístěn 380 mm od orifisu a QCM bylo od filtru vzdáleno 35 mm.

Pozorovaný rozdíl v rychlostech nanočástic je kombinací všech těchto vlivů – rozdílné geometrie, rozdílné hmotnosti a velikosti částic a rozdílných tlakových podmínek v aparatuře.

### 5.1.2 V závislosti na podmínkách v depoziční komoře

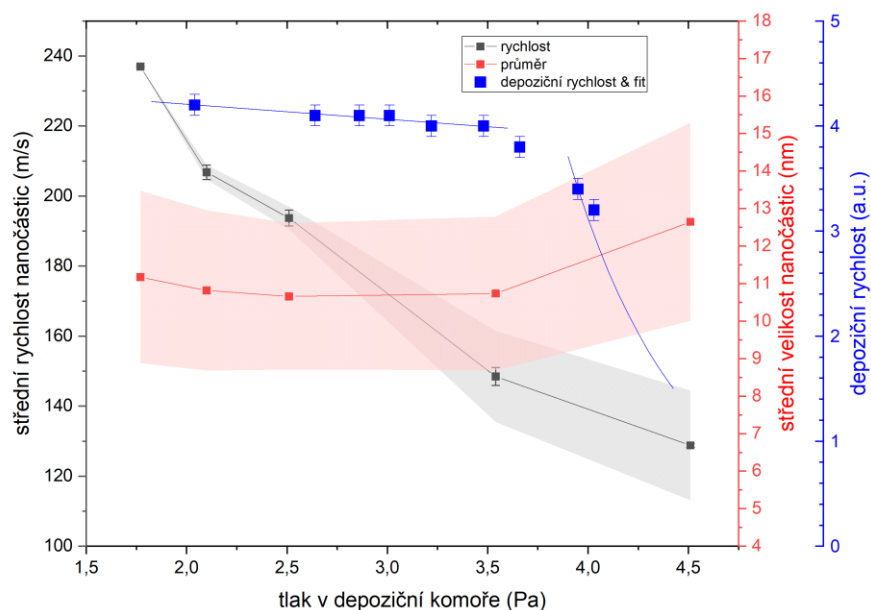
Dále bylo provedeno měření závislosti rychlosti nanočástic na tlaku v depoziční komoře – při konstantním průtoku plynu 85 sccm, tlaku v agregační komoře 150 Pa a výkonu DC zdroje 125 W. Pro stanovení intervalu měření bylo potřeba znát chování depoziční rychlosti v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Vzpomeneme-li si na výsledky pro měděné částice (obrázek 14 na str. 24), lze očekávat pokles depoziční rychlosti s rostoucím tlakem v depoziční komoře. To je vidět na obrázku 30. Pro nízké tlaky (přibližně do 3,5 Pa) se depoziční rychlost téměř nemění (směrnice lineárního fitu je malá), a lze tedy odvozovat, že nanočástice jsou zpomalovány, avšak ne zcela zastavovány a většina z nich doletí až na substrát (senzor QCM). Při dalším zvyšování tlaku ale najednou pozorujeme exponenciální pokles (stejně jako při zmíněném experimentu s měděnými částicemi na str. 24). V této oblasti je už tlak (a tedy hustota atomů plynu) natolik vysoký, že množství srážek s nanočásticemi způsobí jejich úplné zastavení a rozptýlení po komoře / odčerpání.



Obrázek 30: Průběh depoziční rychlosti stříbrných nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Pro nízké tlaky je závislost aproximována lineární závislostí, ve vyšších tlacích dochází k exponenciálnímu poklesu. Referenční vertikální linie odpovídají zvoleným tlakům pro měření rychlosti.

Na základě tohoto měření byly pro stanovení rychlosti letu nanočástic zvoleny tlaky 1,77 Pa, 2,10 Pa, 2,51 Pa, 3,54 Pa a 4,51 Pa. Výsledky měření zobrazuje obrázek 31.





Obrázek 31: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic a na střední velikost nanočástic v depozitu. Doplněno o závislost depoziční rychlosti z obrázku 30).

S rostoucím tlakem v depoziční komoře klesá rychlost nanočástic stejně, jako tomu bylo v případě měděných nanočástic (obrázek 14 na str. 24). Dochází k brždění nanočástic srážkami s částicemi plynu, čím více částic plynu nanočástice během své cesty na substrát potká (tzn. čím je tlak plynu vyšší), tím výraznější brždění je.

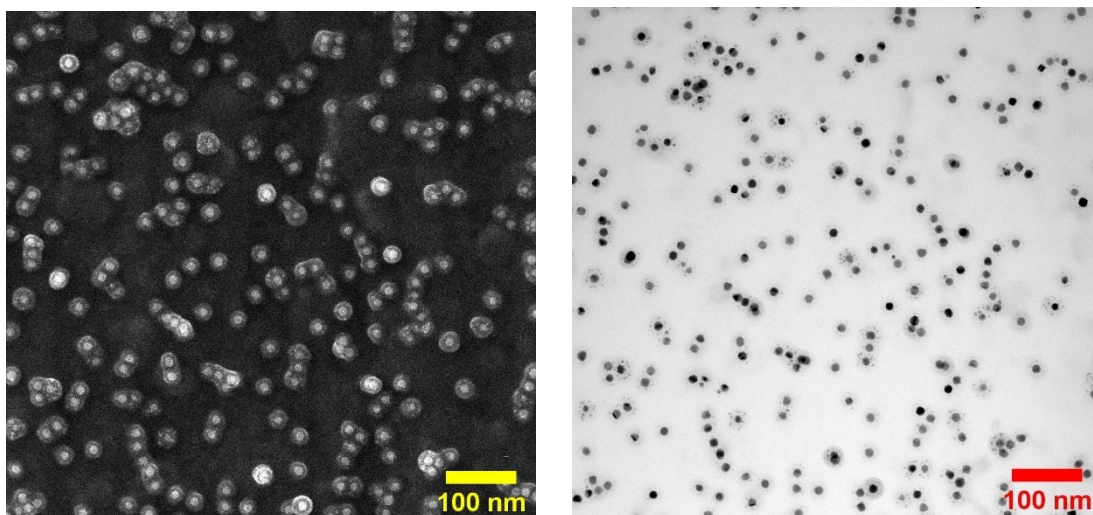
Depoziční rychlost a střední velikost nanočástic se nemění až přibližně do tlaku 3,5 Pa. Připomeňme, že u měděných částic to bylo přibližně do tlaku 1 Pa. Stříbrné nanočástice jsou však rychlejší a k jejich zabrzdění proto dochází až při vyšších depozičních tlacích. Rovněž musíme zmínit, že na velikost tlaku, při němž nanočástice už nedoletí na substrát, má vliv i vzdálenost substrátu (QCM senzoru) od orifisu. Ta byla v případě měděných nanočástic 415 mm, v případě stříbrných nanočástic pouze 225 mm. Stejně jako v případě měděných nanočástic pozorujeme nárůst střední velikosti nanočástic v depozitu ukazující na ztrátu nejsnáze zabrzditelných nanočástic (tj. nejmenších nanočástic).

## 5.2 Příprava core@shell nanočástic

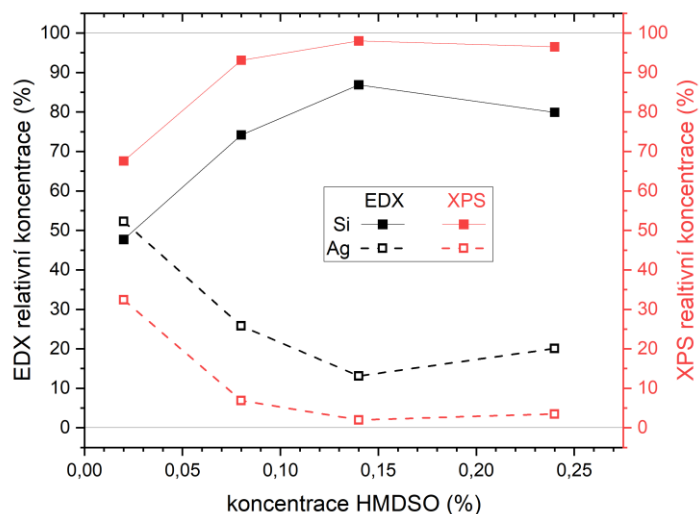
Core@shell nanočástice byly připraveny podle postupu uvedeném v kapitole 4.1. Za účelem přípravy core@shell nanočástic s různými mechanickými vlastnostmi byly použity různé koncentrace HMDSO v GAS. Celkem byly pro experimenty použity

čtyři různé koncentrace HMDSO: 0,02 %; 0,08 %; 0,14 % a 0,24 %. Byl použit RF zdroj napětí v pulsním režimu (frekvence pulsů 100 Hz, duty cycle 50 %) s maximálním výkonem 50 W. Průtok argonu byl nastaven na 85 sccm, tlak v agregační komoře byl 150 Pa a tlak v depoziční komoře byl nastaven na 3,0 Pa.

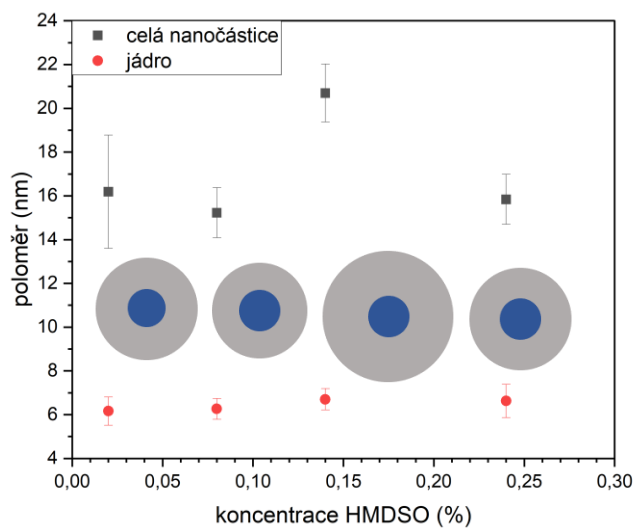
Částice připravené při těchto koncentracích byly analyzovány za využití STEM. Většina připravených nanočástic je skutečně struktury core@shell. Na snímcích ze STEM jsou ovšem někdy patrné i částice obsahující jader více – multicore@shell nanočástice (obrázek 32). Protože multicore@shell částice tvoří pravděpodobně jen zlomek z připravených částic, nejsou dále ve zpracování uvažovány. Core@shell strukturu potvrzují i měření EDX a XPS (obrázek 33). Vizualizace velikostního rozdělení nanočástic (včetně velikostního rozdělení jejich jader) je pak na obrázku 34.



*Obrázek 32: STEM snímek v COMPO kontrastu (vlevo) a snímek ze STEM BF (vpravo) nanočástic připravených při koncentraci 0,02 % HMDSO. Na obrázku vpravo můžeme vidět u některých částic tzv. multicore@shell nanočástice obsahující kromě jednoho velkého jádra ještě několik dalších menších.*



Obrázek 33: Relativní zastoupení Ag a Si v nanočásticích připravených při různých koncentracích HMDSO v GAS.



Obrázek 34: Změřené velikosti jader a celých nanočástic připravených při různých koncentracích HMDSO v GAS. Chybové úsečky znázorňují pološířku rozdělení. Doplněno o vizualizaci.

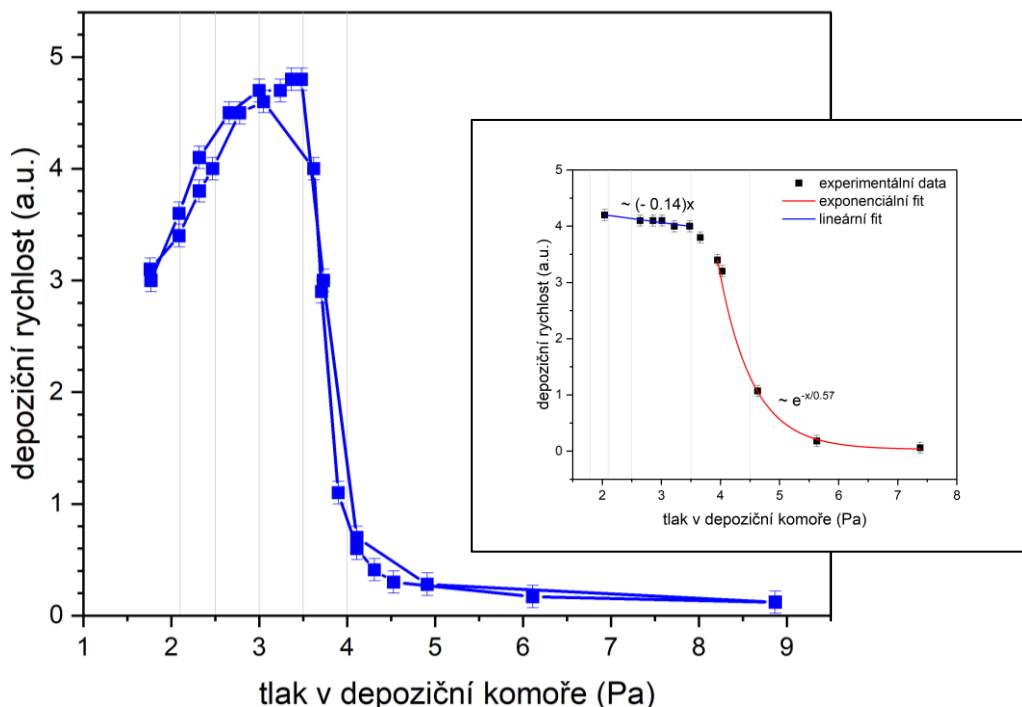
Všechny výše uvedené výsledky potvrzují core@shell strukturu nanočástic. Vyšší koncentrace stříbra naměřené pomocí EDX, než pomocí XPS ukazují na přítomnost stříbra ve větší hloubce, naopak vyšší koncentrace Si z XPS než z EDX ukazuje na přítomnost Si v povrchové slupce. Strukturu potvrzují i snímky ze STEM. Z uvedeného velikostního rozdělení je patrné, že jádra zůstávají pro všechny koncentrace HMDSO stejně velká. Slupka je tlustší u koncentrace 0,14 % HMDSO,

kde je její tloušťka přibližně 14 nm na rozdíl od ostatních koncentrací, kde má slupka tloušťku přibližně 10 nm.

### 5.3 Rychlosti core@shell nanočástic v závislosti na podmínkách depozice

Stejně jako pro čistě stříbrné nanočástice, tak i pro core@shell nanočástice bylo změřeno rychlostní rozdělení pro různé podmínky v depoziční komoře. Opět uvádíme naměřené výsledky a jejich analýzu.

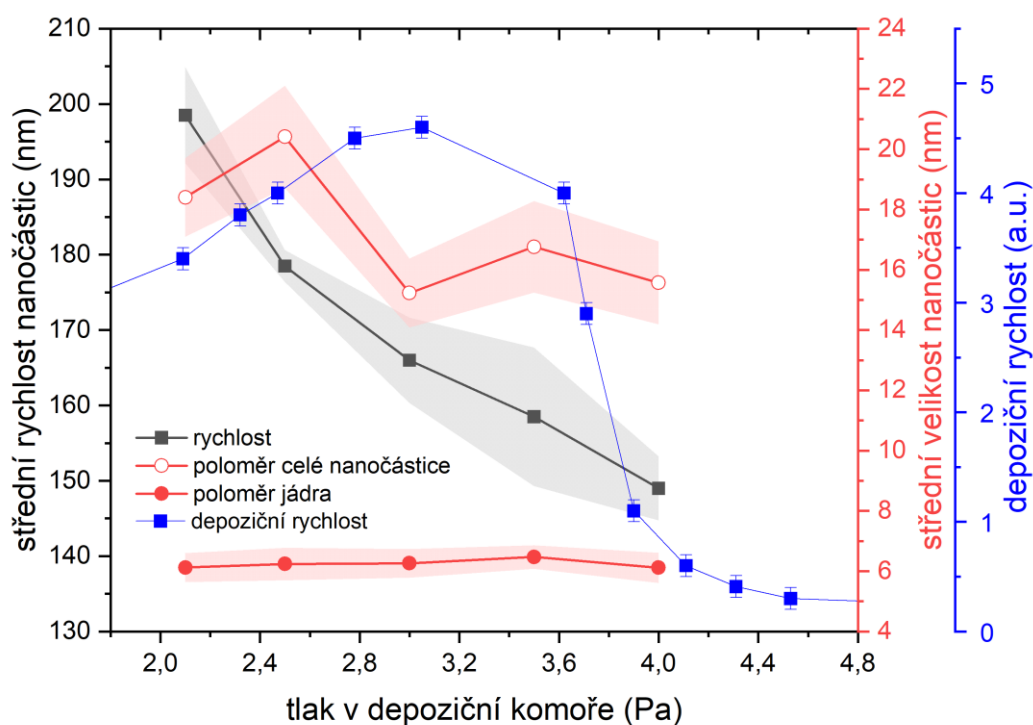
Abychom mohli změřit rychlostní rozdělení nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře, bylo nejprve potřeba zjistit průběh depoziční rychlosti v závislosti na tlaku (podobně jako u stříbrných nanočástic – viz obrázek 30 na str. 41). Pro studium vlivu tlaku v depoziční komoře jsme zvolili nanočástice připravené při koncentraci HMDSO 0,08 %, průtoku plynu 85 sccm, tlaku v agregační komoře 150 Pa a výkonu RF zdroje 50 W. Průběh depoziční rychlosti v závislosti na tlaku je na obrázku 35.



Obrázek 35: Průběh depoziční rychlosti core@shell nanočástic (koncentrace HMDSO 0,08 %) v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Měření provedeno pro zvyšování a snižování tlaku v komoře. Referenční vertikální linie odpovídají zvoleným tlakům pro měření rychlostí. Vpravo průběh depoziční rychlosti čistě stříbrných nanočástic (z obrázku 30).

V uvedeném obrázku 35 je hned na první pohled patrný rozdíl v průběhu depoziční rychlosti core@shell nanočástic a stříbrných nanočástic, a to v oblasti nižších tlaků. U core@shell nanočástic pozorujeme nejprve nárůst depoziční rychlosti s rostoucím tlakem, dosažení maxima a následný exponenciální pokles (podobně jako u stříbrných částic). Tento počáteční nárůst depoziční rychlosti je způsoben odražením částic. Při nízkém tlaku je rychlost nanočástic příliš velká a při interakci se substrátem má částice dostatečné množství energie, aby se odrazila. S postupným zvyšováním tlaku a zpomalováním částic dochází ke zmenšování energie částic a jejich snazší depozici. Jakmile ale tlak zvýšíme příliš, dojde k zastavení některých nanočástic a jejich rozptýlení po komoře / odčerpání a pozorujeme exponenciální pokles depoziční rychlosti podobně jako tomu bylo u stříbrných částic.

Naměřené rychlosti nanočástic a jejich střední velikosti pro tlaky v depoziční komoře 2,1 Pa; 2,5 Pa; 3,0 Pa; 3,5 Pa a 4 Pa jsou uvedeny na obrázku 36.



Obrázek 36: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic a na střední velikost nanočástic v depozitu. Doplněno o závislost depoziční rychlosti z obrázku 35.

V případě core@shell částic je závislost jejich rychlosti na tlaku v depoziční komoře podobná jako pro čistě stříbrné nanočástice. S rostoucím tlakem v depoziční komoře jejich rychlost exponenciálně klesá z hodnoty asi 200 m/s při tlaku 2,1 Pa na přibližně

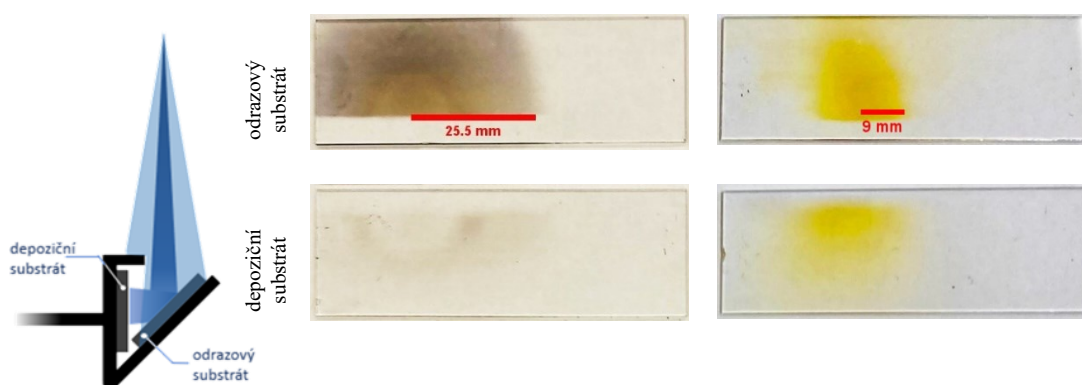
150 m/s při tlaku 4,0 Pa. Je vidět, že velikost jader se příliš nemění, zatímco střední tloušťka slupky trochu osciluje. Důvodem změn velikosti nanočástic deponovaných za různých tlaků v depoziční komoře může být různá hustota slupky různě velkých nanočástic. Depoziční rychlost dosahuje maximální hodnoty kolem tlaku 3,0 Pa. Zde se deponuje nejvíce částic a depozice je tak nejefektivnější. Optimu odpovídá rychlost nanočástic přibližně 165 m/s.

## 5.4 Odrážení nanočástic

V předchozí kapitole jsme viděli první výsledky experimentů ukazující na odrážení core@shell nanočástic od substrátu. Odrážení potvrzuje i následující experiment v uspořádání na odraz podle kapitoly 4.2 na str. 36.

Do držáku (jeho podobu připomínáme na obrázku 37 vlevo) jsme umístili dva skleněné substráty a nechali částice dopadat na odrazové sklo (natočené o 45° k ose svazku) a odrážet se na protější skleněný substrát. Výsledek experimentu ukazuje obrázek 37 vpravo.

Stejný experiment jsme provedli i s čistě stříbrnými nanočásticemi, jeho výsledky jsou na stejném obrázku uprostřed.



Obrázek 37: Odrážení nanočástic od skleněného substrátu a jejich depozice na substrát depoziční. Vlevo schéma držáku, vpravo výsledek experimentu pro core@shell nanočástice: nahoře odrazový substrát (stopa přímého svazku), dole depoziční substrát (stopa odraženého svazku), a nakonec uprostřed výsledek experimentu pro kovové – stříbrné nanočástice: nahoře opět odrazový substrát (stopa přímého svazku), dole depoziční substrát (stopa odraženého svazku)

Pro core@shell nanočástice je vidět výrazná stopa i na depozičním substrátu. Ta je důkazem, že určité množství nanočástic z primárního svazku se od skla odráží a tvoří svazek odražený.

Zaměříme-li se na snímky substrátů použitých s čistě stříbrnými nanočásticemi, pozorujeme překvapivě podobný výsledek: i pro čistě kovové (stříbrné) nanočástice pozorujeme stopu na depozičním substrátu – tedy nenulovou intenzitu odraženého svazku.

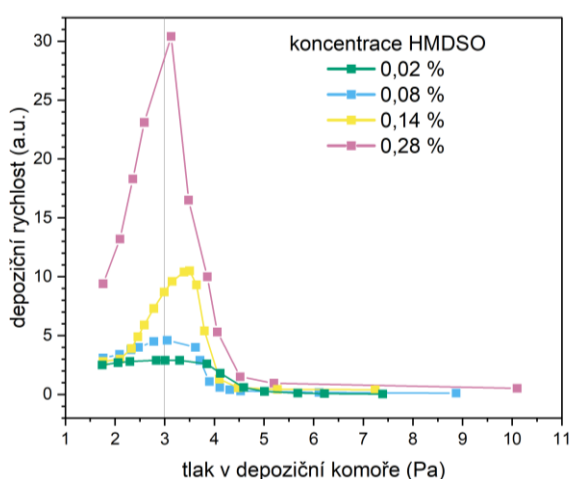
Pro kvantifikaci odrazivosti substrátu pro core@shell a kovové nanočástice umístíme místo depozičního substrátu QCM senzor a budeme měřit depoziční rychlost odraženého svazku. Tato měření jsou předmětem další kapitoly.

## 5.5 Odrážení core@shell nanočástic od čistého skla

Pro kvantitativní popis odrážení je potřeba zjistit, jaké množství částic se odráží při daných podmínkách (jako je typ nanočástic, typ substrátu, podmínky přípravy nanočástic a podmínky depozice). Experiment byl proveden v uspořádání popsaném v kapitole 4.2 na str. 36. Schéma experimentu je vpravo na obrázku 25 na téže straně.

Nejprve je studováno odrážení nanočástic core@shell struktury v závislosti na koncentraci HMDSO použité při přípravě nanočástic (při konstantním výkonu RF zdroje 50 W, tlaku v agregační komoře 150 Pa, průtoku plynu 85 sccm a tlaku v depoziční komoře 3,0 Pa) a v závislosti na podmínkách depozice – tlaku v depoziční komoře (při koncentraci HMDSO 0,08 %).

Podívejme se na souvislost odrážení a koncentrace HMDSO v GAS. Obrázek 38 nejprve zobrazuje průběh depoziční rychlosti v závislosti na tlaku v depoziční komoře.



Obrázek 38: Depoziční rychlost core@shell nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře (pro různé koncentrace HMDSO). Vertikální linie naznačuje tlak, při kterém budou prováděny další experimenty.

Z obrázku je patrné, že s rostoucí koncentrací HMDSO roste maximální depoziční rychlost (pro koncentraci HMDSO 0,02 % lze dosáhnout maximální depoziční rychlosti 3 a.u., pro koncentraci 0,28 % je maximální depoziční rychlost více než desetinásobná – 36 a.u.). Všechny naměřené závislosti ukazují zpočátku (v oblasti nižších tlaků) nárůst depoziční rychlosti a maximum depoziční rychlosti pro tlak okolo 3 Pa. To naznačuje, že u všech nanočástic dochází k odrazu při dopadu vysokou rychlostí.

Zároveň je vidět, že s rostoucí koncentrací HMDSO výrazně roste poměr mezi depoziční rychlostí v maximu a depoziční rychlostí za nejmenšího tlaku v depoziční komoře (a tedy nejvyšší rychlosti). Podíváme-li se na obrázek 38, vidíme, že pro koncentrace 0,02 %, 0,08 % a 0,14 % začíná depoziční rychlost při minimálním tlaku přibližně na stejné hodnotě, ale hodnota maxima (pro všechny křivky ležící mezi 3 Pa a 4 Pa) se výrazně liší. Představíme-li si pomyslnou směrnici jednotlivých křivek depoziční rychlosti, je vidět, že největší směrnici (tj. největší část odražených nanočástic k celkové intenzitě dopadajícího svazku) dostaneme u největší koncentrace HMDSO 0,24 %, nejmenší směrnici naopak u nejnižší koncentrace 0,02 %. Jinak řečeno, největší procento částic se při tlaku 1,7 Pa odráží pro 0,24 % HMDSO, nejmenší procento se odráží pro 0,02 % HMDSO. S rostoucím tlakem se toto procento odražených částic pro 0,02 % HMDSO příliš nemění (depoziční rychlost roste jen málo), zatímco pro 0,14 a 0,24 % HMDSO s rostoucím tlakem depoziční rychlost vzroste přibližně třikrát a procento odražených částic se s rostoucím tlakem (snižující rychlostí) výrazně sníží.

Jak vysvětlit rozdílnou míru potlačování odražení pro různé koncentrace? Při nízkém tlaku (1,7 Pa) se na QCM senzor deponuje jen určité množství částic. Celkový tok částic na senzor (množství částic za jednotku času na jednotku plochy) ale může být (a je) větší. Registrovaná depoziční rychlost je ponížena o odražené částice. Odraz částice souvisí se strukturou částice, se substrátem, s jejími mechanickými vlastnostmi a bezesporu s její rychlostí. S rostoucím tlakem jsou částice zpomalovány – jejich rychlost klesá. Zároveň jsou na substrát stále deponovány nové a nové částice a mění se tak povrch, který nanočástice „vidí“. Tento jev můžeme v tomto případě zanedbat (QCM senzor je už na začátku měření pokryt vrstvou nanočástic).

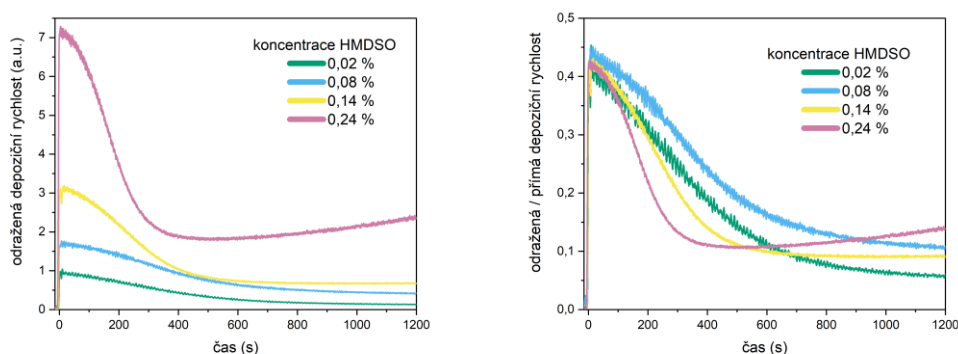
Důvodem rozdílné míry potlačování odražení pro různé koncentrace může být struktura slupky. Struktura slupky (například její pružnost) může mít vliv na způsob



depozice. Koncentrace HMDSO v GAS může výslednou strukturu plasmového polymeru ovlivnit. Rovněž výsledky z EDX a XPS (obrázek 33 na str. 44) a rozdílné poměry Ag:Si v porovnání s téměř stejnými velikostmi jader a tloušťkami slupek pro různé koncentrace HMDSO (vyjma koncentrace 0,14 %) naznačují, že by slupka částic mohla pro různé koncentrace mít jinou strukturu (jinou hustotu) a tak způsobit rozdílný signál v XPS.

Nyní se podívejme na to, jakým způsobem probíhá depozice core@shell nanočástic na čistý skleněný substrát. Obrázek 39 zobrazuje průběh odražené depoziční rychlosti v čase. Primární svazek dopadá na odrazový substrát – čisté sklo. Zde dochází k současné depozici a odrazu nanočástic. Odražené nanočástice jsou registrovány QCM senzorem. Schéma experimentu je na str. 36 na obrázku 25 vpravo.

Na obrázku 39 je uveden průběh odražené depoziční rychlosti pro nanočástice připravené při různé koncentraci HMDSO. Ostatní podmínky byly neměnné (RF 50 W, 85 sccm argonu, 3 Pa v depoziční komoře). Uvádíme i obrázek s upravenou y osou pro hrubou kvantifikaci procenta odražených částic v čase (přesná kvantifikace není možná kvůli rozdílné rozbíhavosti primárního a odraženého svazku). Podle obrázku 27 na str. 38 zobrazujícího úhlovou závislost odražené depoziční rychlosti víme, že úhlový rozptyl odraženého svazku je výrazně větší, než úhlový rozptyl primárního svazku a QCM sensor tak z odražené depoziční rychlosti registruje jen část. Spíše než ke stanovení absolutních hodnot tedy měření slouží k porovnání výsledků jednotlivých koncentrací.



Obrázek 39: Odražená depoziční rychlost a její průběh v čase pro core@shell nanočástice připravené za různé koncentrace HMDSO (vlevo). Vpravo normalizováno na maximální registrovanou depoziční rychlost v přímém svazku.

Největší depoziční rychlost naměřená QCM senzorem v odraženém svazku je ihned po vložení odrazového substrátu. V tomto okamžiku je substrát čistý, dopadající

částice vždy dopadne na hladký skleněný substrát a od něj se odrazí nebo zůstane. S postupem času se substrát mění z čistého skla na sklo s vrstvou nanočástic (nejprve sub-monovrstvou, následně monovrstvou, a nakonec je zcela pokryto několika vrstvami nanočástic).

Maximální odražená depoziční rychlost je největší pro koncentraci 0,24 % HMDSO. Pro tuto koncentraci je ale i depoziční rychlost v přímém svazku maximální. Abychom mohli porovnat odrazivost skla pro různé druhy core@shell nanočástic (různé koncentrace HMDSO), musíme se podívat na obrázek 39 vpravo.

Vidíme, že na začátku se od skla odráží přibližně stejné procento částic přímého svazku. Následně odražená depoziční rychlost klesá, nejrychleji pro největší koncentraci, kdy i přímá depoziční rychlost je největší a substrát se tak pokrývá nejrychleji. Po čase se odražená depoziční rychlost ustálí pro všechny koncentrace na hodnotě  $(10 \pm 2) \%$ .

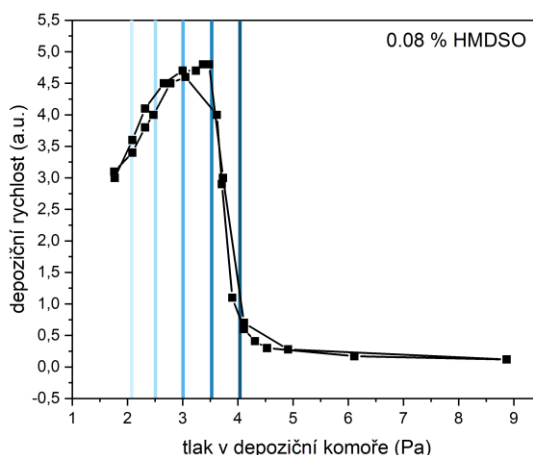
Nárůst depoziční rychlosti v závěru měření u nejvyšší koncentrace je způsoben nejspíše vlastností QCM senzoru, který vykazuje podobné chování před koncem své doby života.

Core@shell nanočástice tak vykazují podobné chování jako čistě polymerní (nylonové) nanočástice – viz. kapitola 3.3. K jejich odrážení dochází po celou dobu, odražená depoziční rychlost se ustálí na nenulové hodnotě a ani po dvaceti minutách neklesne na nulu.

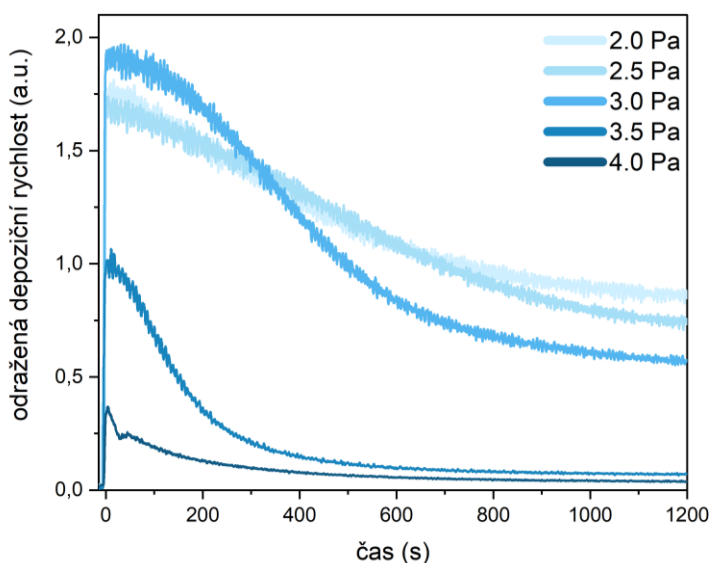
V souvislosti s předchozím experimentem zobrazujícím depoziční rychlost v závislosti na tlaku v depoziční komoře to znamená, že při optimálním tlaku depozice (při 3 Pa), se od substrátu (kterým je zde QCM senzor s vrstvou nanočástic) odráží pro všechny koncentrace přibližně stejné procento nanočástic z přímého svazku (tedy ani za optimálních podmínek není možné zachytit na substrátu všechny dopadající nanočástice).

Nyní se zaměříme na odrážení core@shell nanočástic od čistého skla v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Použijeme nanočástice připravené při koncentraci 0,08 % HMDSO a stejných podmínkách jako v minulém případě (výkon RF zdroje 50 W, tlak v agregační komoře 150 Pa, průtoku plynu 85 sccm). Na obrázku 40 připomínáme průběh depoziční rychlosti těchto nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře.

Další obrázek – obrázek 41 – už zobrazuje průběh odražené depoziční rychlosti pro různé tlaky.



Obrázek 40: Depoziční rychlost core@shell nanočástic (HMDSO 0,08 %) v závislosti na tlaku v depoziční komoře (obsahuje dvě měření – při zvyšování a při snižování tlaku). Vertikální linky znázorňují tlaky, při kterých budou prováděna měření odražené depoziční rychlosti.



Obrázek 41: Odražená depoziční rychlost a její průběh v čase pro různé tlaky v depoziční komoře. Normalizace na přímou depoziční rychlost postrádá v tomto případě smysl, neboť skutečná intenzita primárního svazku se nemění, mění se jen depoziční rychlost registrovaná QCM senzorem a normalizace by tak pouze přeškálovala vertikální osu.

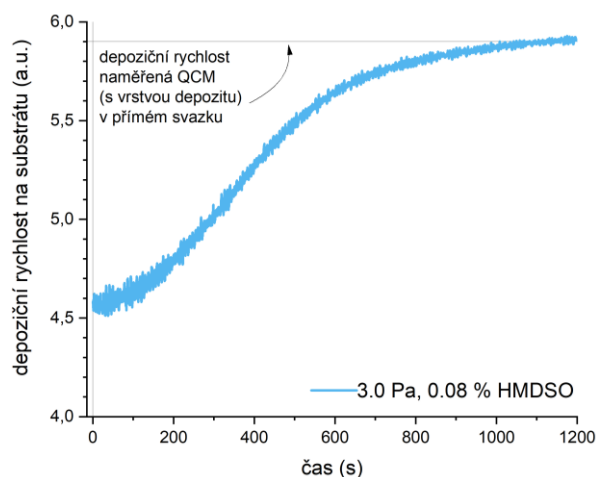
Z uvedených grafů je patrné, že k odrazu nanočástic dochází při všech tlacích – i při tlaku 3,5 a 4 Pa, při kterých už podle obrázku 40 dochází k exponenciálnímu poklesu depoziční rychlosti. Při těchto tlacích (kdy jsou nanočástice už velmi pomalé) dochází ale k poklesu odražené depoziční rychlosti v čase téměř na nulu – od skla pokrytého vrstvou nanočástic se po určité době už nic neodráží.

Naopak pro tlaky nižší se odražená depoziční rychlost ustálí na nenulové hodnotě a k odrazu nanočástic tak dochází i od pokrytého substrátu. Pro tlaky v depoziční komoře 2,0 Pa a 2,5 Pa Pa pozorujeme přibližně stejné procento odražených částic. Pro tlak 3 Pa (tj. pro částice pomalejší než za nižších tlaků) je maximální odražená depoziční rychlost největší. Vyloučíme-li instrumentální chybu, která by mohla být způsobena odlišným umístěním QCM senzoru do odraženého svazku, můžeme dojít k závěru, že pro nízké tlaky a velmi rychlé nanočástice dochází k sekundárnímu odrazu a z tohoto důvodu je odražená depoziční rychlost (přesněji registrovaná odražená depoziční rychlost) nižší než pro tlak 3 Pa. Ustálená odražená depoziční rychlost je pak nejvyšší pro nejnižší tlak (nejrychlejší nanočástice). Množství odražených částic od substrátu pokrytého vrstvou nanočástic tak roste s rostoucí rychlostí těchto nanočástic.

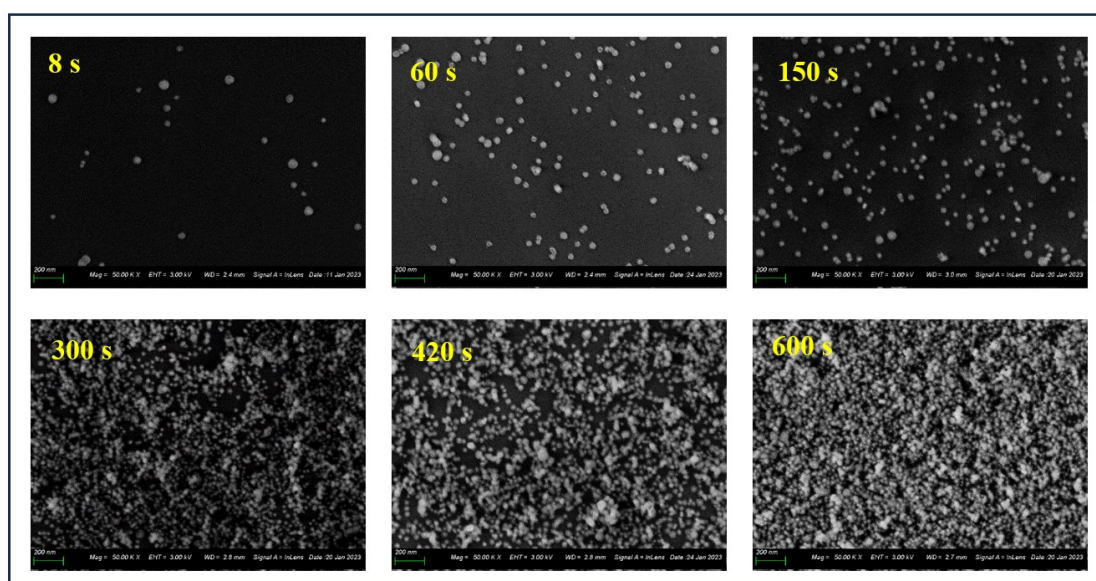
Závěrem této kapitoly vzpomeňme ještě na definici pokrytí z úvodu této práce (rovnice (8) na str. 10). Pokrytí  $C$  v čase  $t$  jsme zavedli jako

$$C(t) \sim \frac{1}{r\rho} \int_0^t DR(t') dt' ,$$

kde  $DR(t')$  je časově závislá depoziční rychlost na substrátu. Obrázek 39 a obrázek 41 ukazují časovou závislost odražené depoziční rychlosti. Průběh přímé depoziční rychlosti na substrátu (tvar její závislosti na čase) získáme, pokud k přímé depoziční rychlosti naměřené QCM senzorem pokrytým vrstvou nanočástic nejprve přičteme hodnotu ustálené odražené depoziční rychlosti (tím se přiblížíme skutečné intenzitě svazku vystupujícího z orifisu) a následně od ní odečteme odraženou depoziční rychlost. Pro HMDSO 0,08 % a tlak v depoziční komoře 3 Pa dostaneme následující závislost (obrázek 42).

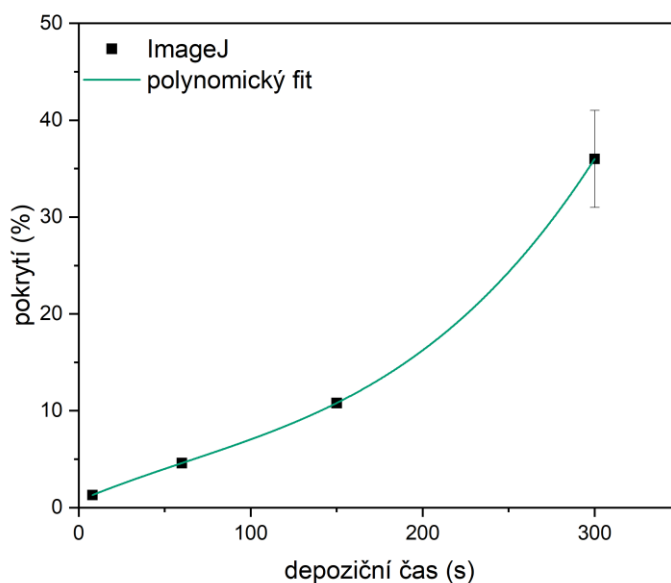


Obrázek 42: Průběh přímé depoziční rychlosti, tj. depoziční rychlosti na skleněném substrátu. Časově závislá depoziční rychlost má za následek nelinearitu pokrytí s depozičním časem. Podíváme-li se na snímky SEM (obrázek 43) a provedeme-li pomocí programu Image J [23] výpočet pokrytí (nastavíme barvu pozadí a získáme podíl pixelů světlejších než nastavená barva ku celkovému počtu pixelů), dostaneme závislost uvedenou na obrázku 44.



Obrázek 43: SEM snímky pokrytí Si substrátu core@shell nanočásticemi při různých depozičních časech (žlutě). Použity částice připravené za 50 W RF, 85 sccm Ar, 0,08 % HMDSO a deponováno při tlaku 3 Pa v depoziční komoře.

U posledního a předposledního snímku (depoziční čas 600 s a 420 s) sice stále můžeme vidět substrát, ale částice se už z většiny překrývají a pokrytí definované v kapitole 2.1 tak zde není použitelná. Do další analýzy tak zařazujeme jen první čtyři depoziční časy, kdy většina nanočástic leží na hladkém substrátu.



Obrázek 44: Pokrytí Si substrátu v závislosti na depozičním čase. Hodnota pokrytí je určena pomocí programu Image J, chybové úsečky odpovídají chybě určení pokrytí v závislosti na nastavení barvy pozadí.

Z uvedeného grafu je vidět, že pokrytí neroste s časem lineárně, jeho tvar by měl odpovídat závislosti přímé depoziční rychlosti na čase (obrázek 42).

## 5.6 Odrážení stříbrných nanočástic od čistého skla

Vraťme se nyní ke kovovým (čistě stříbrným) nanočásticím. Ačkoliv jejich struktura i mechanické vlastnosti jsou výrazně jiné než core@shell nanočástic, na obrázku na str. 37 na str. 47 jsme uvedli důkaz přítomnosti odrážení i u stříbrných částic. Podívejme se tedy i pro stříbrné nanočástice na průběh jejich depoziční rychlosti po odrazu.

Použijeme nanočástice připravené při různém průtoku pracovního plynu. Ostatní podmínky byly drženy konstantní (výkon DC zdroje 125 W; 2,3 Pa v depoziční komoře). Různé průtoky pracovního plynu vedou k různým tlakovým rozdílům v oblasti orifisu a jiné rychlosti nanočástic – jak ostatně ukazuje obrázek 29 na str. 40. Střední velikost nanočástic připravených za daných podmínek se pohybuje mezi 10 a 13 nm, jejich rychlost pro nejnižší průtok (60 sccm) byla přibližně 145 m/s a roste přibližně lineárně s průtokem (resp. tlakem v GAS) na asi 205 m/s při 105 sccm argonu.

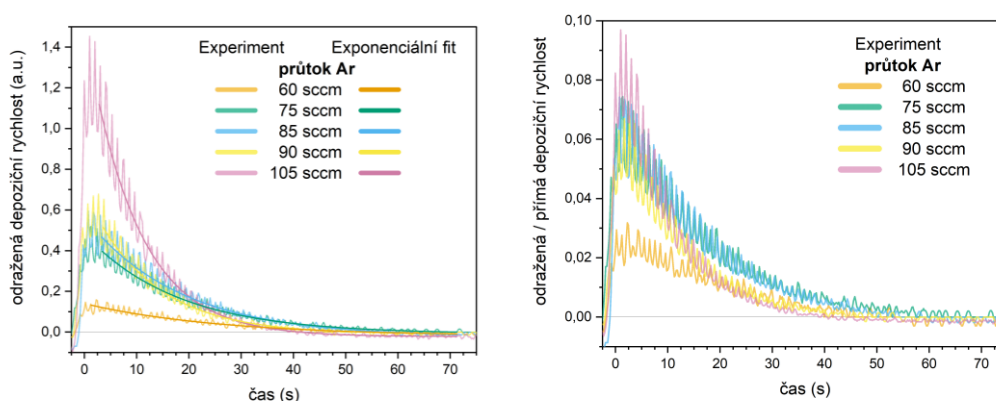
Obrázek 45 zobrazuje průběh odražené depoziční rychlosti. Vpravo je uveden stejný graf ale opět s normalizací na depoziční rychlost v přímém svazku. Nenormalizovaná data fitujeme exponenciální funkcí ve tvaru

$$y = A \exp\left(-\frac{x-t_0}{t_1}\right) + y_0. \quad (17)$$

Svazek se po dopadu na skleněný substrát odrazí a depoziční rychlost registrovaná QCM senzorem začne postupně růst (tento růst je artefakt měření daný reakční dobou senzoru). Jako čas  $t = 0$  označujeme okamžik, kdy odražená depoziční rychlost začne růst. Následně se tvoří jakési krátké plato – depoziční rychlost je konstantní. Dobu trvání tohoto plata označíme jako  $t_0$ . Poté začne odražená depoziční rychlost exponenciálně klesat s rychlostí popsanou parametrem  $t_1$ . Amplituda  $A$  označuje maximální odraženou depoziční rychlost (hodnotu plata) a  $y_0$  koriguje nulovou hodnotu depoziční rychlosti.

Sečteme-li  $t_0 + t_1$ , dostaneme dobu, za kterou odražená rychlost klesne na  $1/e$  své maximální hodnoty.

Fit provedeme pro všechny křivky (nenormované) a budeme studovat souvislost doby poklesu na  $1/e$  maximální hodnoty a depoziční rychlosti v přímém svazku (obrázek 47).



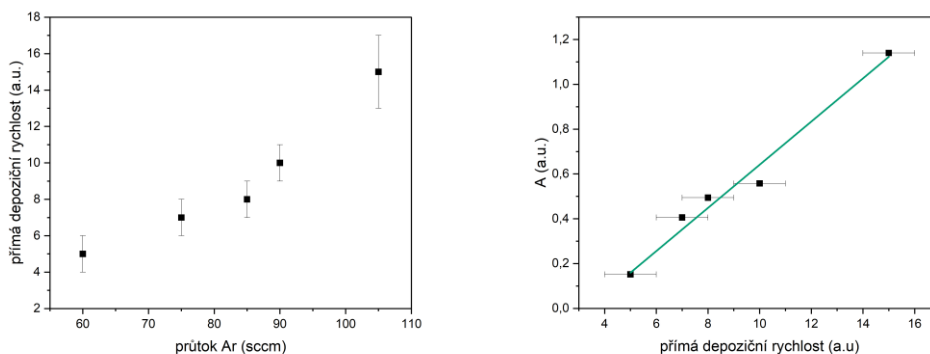
Obrázek 45: Vlevo průběh odražené depoziční rychlosti kovových (stříbrných) nanočástic připravených za různého průtoku pracovního plynu (tj. různého tlaku v GAS), ostatní podmínky v aparatuře konstantní. Vpravo totéž normalizováno na depoziční rychlost v přímém svazku.

Na obrázku vlevo vidíme, že maximální odražená depoziční rychlost je pro různé průtoky různá. To souvisí pravděpodobně hlavně s depoziční rychlostí v přímém svazku, která je pro různé průtoky vyobrazena na obrázku 46. Maximální odraženou

depoziční rychlost popisuje hodnota  $A$  a podíváme-li se na závislost amplitudy  $A$  na depoziční rychlosti v přímém svazku, vidíme přímou úměru.

Normalizovaný graf nám ukazuje, že při dopadu na substrát se v prvním okamžiku odraží přibližně stejné procento stříbrných nanočástic pro průtoky větší než 60 sccm. Pro nejmenší průtok, 60 sccm, je odražené procento menší. Důvodem by mohla být nižší rychlost těchto nanočástic (viz obrázek 29 na str. 40), která způsobí menší pravděpodobnost jejich odrazu.

Dále si můžeme všimnout, že rychlost exponenciálního poklesu je pro různé průtoky různá. Zde je důvodem s největší pravděpodobností opět přímá depoziční rychlost. Čím je přímá depoziční rychlost větší, tím rychleji dojde k pokrytí substrátu a částice pak při svém dopadu nenarazí na čistý substrát, nýbrž na jiné částice již nadeponované.



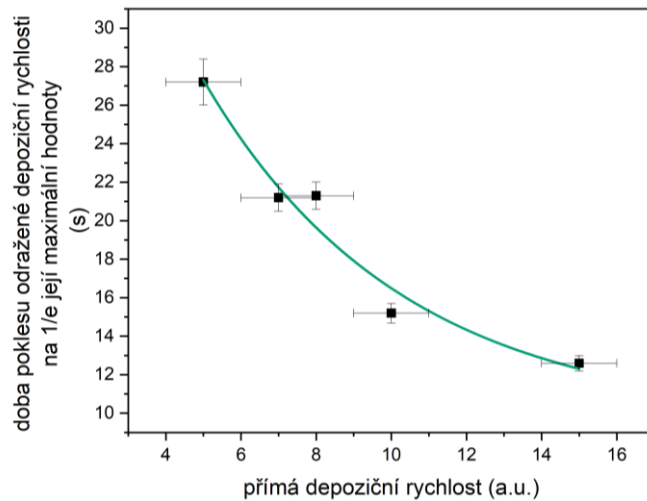
Obrázek 46: Přímá depoziční rychlost stříbrných nanočástic pro různé průtoky argonu (vlevo) a závislost amplitudy  $A$  z exponenciálního fitu na přímé depoziční rychlosti (vpravo).

Rychlost exponenciálního poklesu můžeme charakterizovat již zmíněnou dobou poklesu na  $1/e$  maximální odražené depoziční rychlosti, tj. dobou  $t_0 + t_1$ . Její závislost na přímé depoziční rychlosti je na obrázku 47. Závislost aproximujeme exponenciální funkcí s předpisem

$$y = A' \exp\left(-\frac{x}{t'}\right) + y'_0,$$

kde  $A = (46 \pm 15) \text{ s}$ ,  $t' = (5 \pm 3) \text{ s}$  a  $y'_0 = (10 \pm 4) \text{ s}$ .

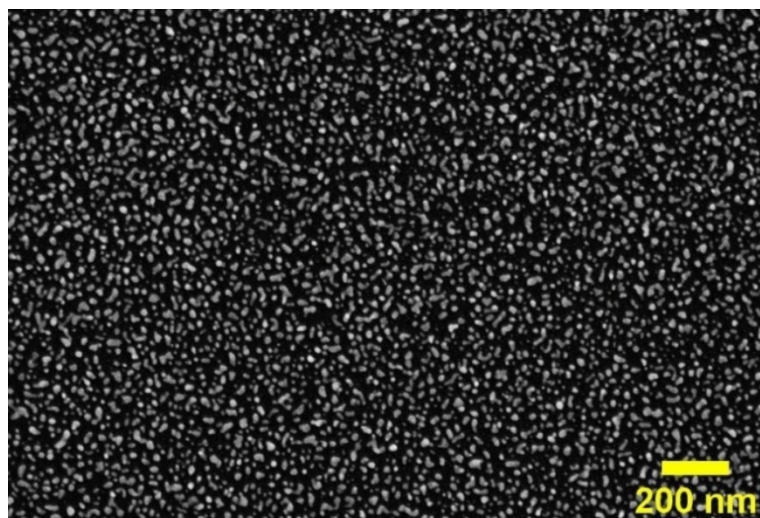




Obrázek 47: Závislost rychlosti poklesu odražené depoziční rychlosti na depoziční rychlosti v přímém svazku pro kovové (stříbrné) nanočástice.

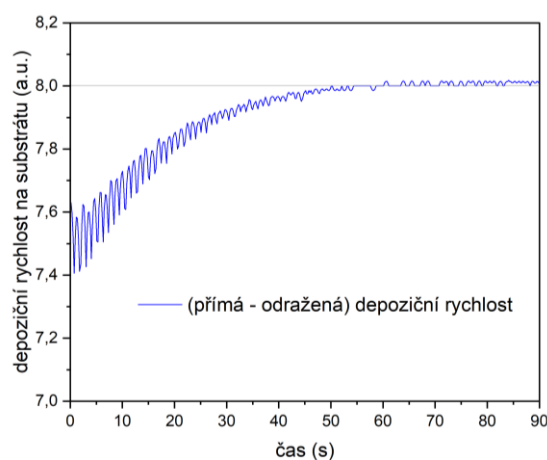
S uvedenými úvahami se nabízí otázka, jak vypadá substrát v okamžiku, kdy odražení ustane, tj. když odražená depoziční rychlost klesne na nulu. To můžeme vidět na obrázku 48, kde jsme použili stříbrné nanočástice při průtoku 85 sccm (125 W DC, 2,3 Pa), nechali jsme je dopadat na křemíkový substrát a deposici jsme ukončili po čase 45 s, který byl odhadnut na základě měření na obrázku 45.

Na SEM snímku je vidět, že v momentě, kdy se nanočástice přestanou odrážet, je substrát pokrytý nanočásticemi se vzdálenostmi mezi nimi srovnatelnými s velikostí nanočástic. Pravděpodobnost, že nanočástice při dopadu na substrát narazí na čisté místo a odrazí se je velmi malá, s mnohem větší pravděpodobností se dotkne jiné částice a spojí se s ní – pravděpodobnost odrazu klesá k nule.



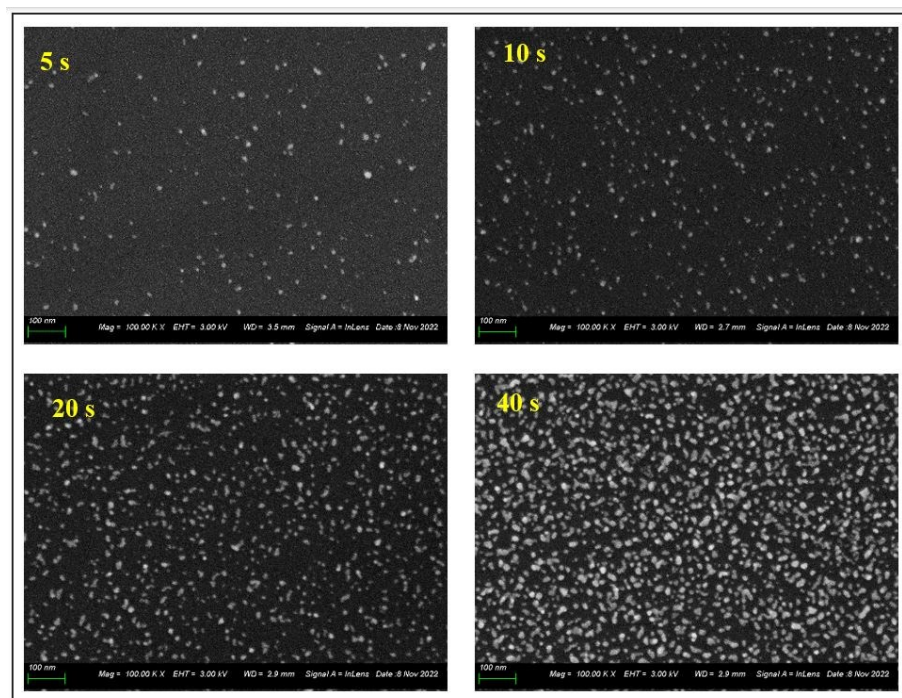
Obrázek 48: Povrch substrátu v okamžiku, kdy se od něj stříbrné nanočástice přestanou odrážet.

Závěrem kapitoly se podíváme ještě na přímou depoziční rychlost – tu získáme, odečteme-li od přímé depoziční rychlosti depoziční rychlost odraženou. Její průběh je na obrázku 49.

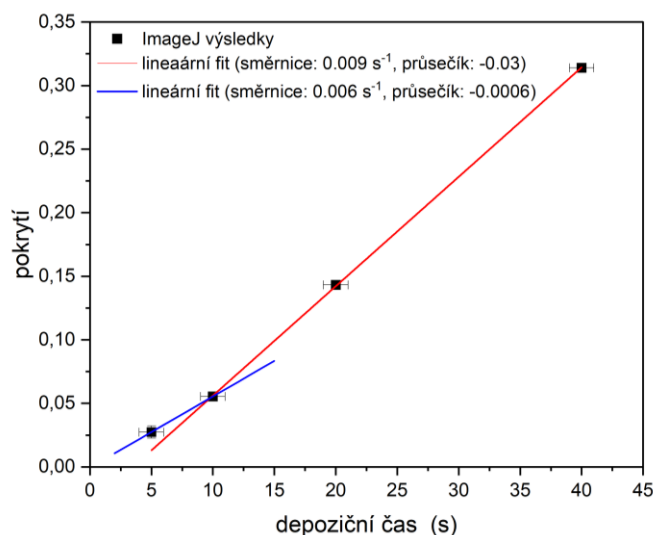


Obrázek 49: Depoziční rychlost na substrátu (v čase  $t = 0$  hladkém a čistém, vloženém do aparatury) pro stříbrné nanočástice (85 sccm, 125 W, 2,3 Pa v depoziční komoře).

Vidíme, že depoziční rychlost je v čase nelineární a podíváme-li se na kalibraci pokrytí vs. depoziční čas pro stříbrné nanočástice (ze SEM snímků na obrázku 50) pozorujeme rovněž nelineární chování (obrázek 51).



Obrázek 50: Pokrytí Si substrátu stříbrnými nanočásticemi (85 sccm, 125 W DC, 2,3 Pa) pro různé depoziční časy (žlutě).



Obrázek 51: Kalibrace pokrytí – depoziční čas pro stříbrné nanočástice (85 sccm, 125 W DC, 2,3 Pa v depoziční komoře).

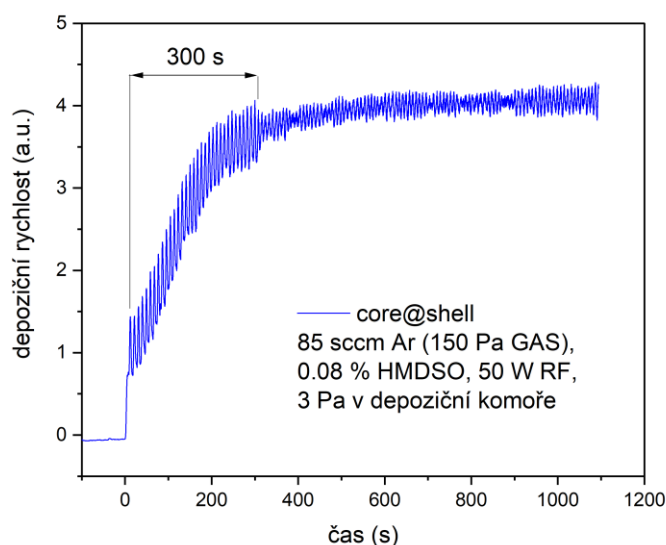
Na uvedeném obrázku je vidět, že pokrytí roste zpočátku pomaleji (více částic se odráží a depoziční rychlost na substrátu je menší). Pro vyšší depoziční časy už roste pokrytí lineárně.

## 5.7 Důsledky odrážení nanočástic

V poslední kapitole experimentální části práce se ještě podíváme na některé důsledky odrážení nanočástic připravovaných pomocí plynových agregačních zdrojů.

### 5.7.1 Vliv kondice QCM krystalu na měření

Bylo ukázáno, že nanočástice (core@shell i čistě stříbrné) se odráží od skleněného substrátu. Sklo jako substrát je velmi podobné křemíkovým substrátům používaným pro přípravu vzorků a také QCM senzorům. U nových QCM krystalů (čistých křemíkových substrátů) tak rovněž bude docházet k odrazu. To je důležité mít na paměti při provádění experimentů nebo charakterizování procesů – depoziční rychlost naměřená čistým QCM senzorem nemusí být stejná jako depoziční rychlost naměřená senzorem již pokrytým vrstvou nanočástic. Tento jev je (na základě předchozích experimentů) výraznější u core@shell částic. Ilustrujme ho experimentem, kdy vložíme QCM s novým krystalem do aparatury a budeme měřit depoziční rychlost core@shell nanočástic v čase. Výsledkem je obrázek 52.



Obrázek 52: Depoziční rychlost registrovaná čerstvým QCM senzorem v čase.

Pokud bychom tento jev chtěli potlačit, potřebovali bychom QCM senzor dopředu modifikovat – například jej předem pokrýt vrstvou nanočástic. Pak by sice pravděpodobně stále docházelo k odrazu nanočástic, ale pravděpodobnost odrazu by se v čase neměnila a procento odražených částic by bylo v čase konstantní (pro neměnné podmínky v aparatuře).

### 5.7.2 Pokrytí v čase

V předchozích kapitolách jsme uvedli několik poznatků týkajících se odrážení nanočástic od substrátu a důsledky těchto poznatků pro pokrytí substrátu v závislosti na čase.

Protože pokrytí vzorku je důležitým parametrem, ať už v otázkách výrobních procesů nebo při přípravě vhodných vzorků pro různé analytické metody, pokusme se poznatky shrnout a doplnit.

Bylo ukázáno, že core@shell nanočástice i kovové nanočástice se odráží.

V případě kovových nanočástic klesne po určité době odrážení na nulu. Na nulu poklesne při pokrytí substrátu asi 35 % (viz obrázek 48) – pak depoziční rychlost naměřená QCM senzorem (ne čistým, ale již podexponovaným) odpovídá depoziční rychlosti na substrátu a množství částic na substrátu bude růst lineárně v čase.

Doba potřebná k poklesu odrážení na nulu závisí na depoziční rychlosti ve svazku (intenzitě svazku). Čím vyšší je depoziční rychlost a čím více nanočástic za jednotku

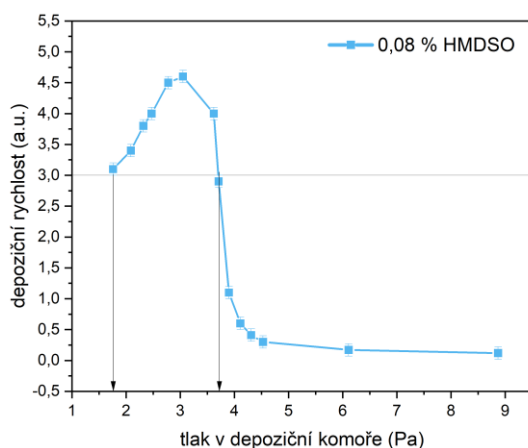
času na substrát dopadá, tím více jich na substrátu zůstává (v absolutní hodnotě) a tím rychleji dojde k pokrytí substrátu na zmíněných přibližně 35 %.

Zároveň se zdá, že na pravděpodobnost odrazu má vliv i rychlost nanočástic. Pro výrazněji pomalejší částice je pravděpodobnost jejího odrazu menší. Tato skutečnost byla ve studovaných závislostech pozorována pro stříbrné nanočástice vznikající při 60 sccm argonu. Pro všechny vyšší průtoky se ale pravděpodobnost odrazu (odpovídající procentu odražených částic přímého svazku) jeví podobná.

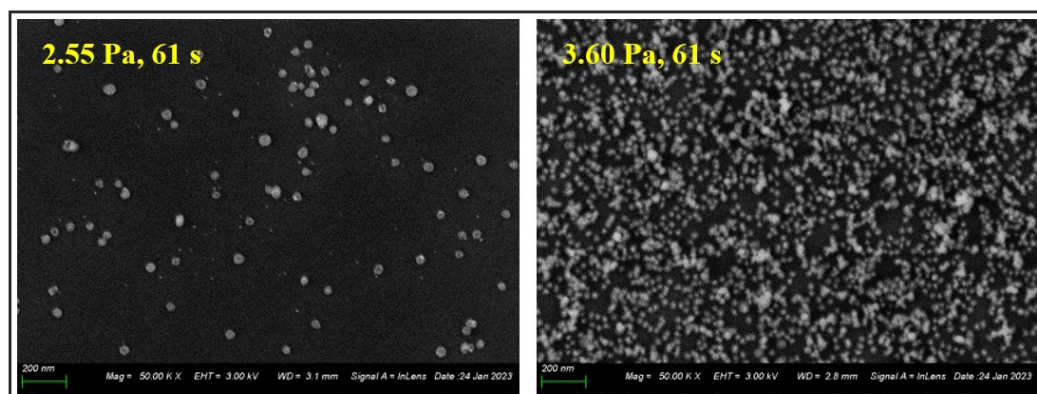
U core@shell nanočástic je situace jiná. Jsou obaleny slupkou z plasmového polymeru a mají výrazně odlišné mechanické vlastnosti. Chovají se trochu jako míčky – odrážejí se od povrchu, a to s různou intenzitou a různou rychlostí, v závislosti na jejich struktuře a s ní souvisejícími mechanickými vlastnostmi.

Kromě struktury je velmi významným parametrem rychlost těchto částic. Při vyšších rychlostech je pravděpodobnost odrazu vyšší, při nízkých rychlostech je pravděpodobnost odrazu malá a může po dostatečně dlouhé době klesnout až na nulu. U některých nanočástic zůstává pravděpodobnost odrazu nenulová i pro dlouhé depoziční doby (tzn. pro substrát s výrazným depozitem). Nanočástice se odráží i od již nadeponovaných částic a pravděpodobnost odrazu se v čase sice stabilizuje, avšak na nulu neklesá.

Rychlost částic klesá s rostoucím tlakem v depoziční komoře – pro nízké tlaky jsou částice rychlé, pro vysoké tlaky jsou částice pomalé. Připravili jsme core@shell nanočástice a pomocí QCM (s krystalem pokrytým vrstvou nanočástic) jsme změřili depoziční rychlost v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Pro dva tlaky byla depoziční rychlost stejná (viz obrázek 53). Připravili jsme vzorky se stejným depozičním časem (61 s). Podíváme-li se na ně ale v SEM (obrázek 54), zjistíme, že vypadají zcela odlišně. Vzorek připravený při nižším tlaku se za stejnou dobu pokryje výrazně méně než vzorek připravený za vyššího tlaku. Důvodem je větší pravděpodobnost odrazu částic od hladkého substrátu při jejich vyšší rychlosti (tedy nižším tlaku v depoziční komoře).



Obrázek 53: Depoziční rychlost core@shell nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Šipky znázorňují dva tlaky, při nichž je depoziční rychlost měřená QCM senzorem stejná.



Obrázek 54: SEM snímky core@shell nanočástic připravených při různých tlacích v depoziční komoře. Depoziční čas i depoziční rychlost změřená QCM senzorem byly pro oba vzorky stejné, pokrytí je na první pohled výrazně odlišné.

Jaký to má důsledek? V praxi často při experimentování provedeme na začátku projektu kalibraci na depoziční čas. Připravujeme-li snímky pro SEM, potřebujeme částice ideálně separované, zároveň v dostatečném množství, abychom mohli provádět statistická měření (např. velikostí). Zjistíme, jaký depoziční čas je při jaké depoziční rychlosti optimální. V experimentech, kde máme jinou depoziční rychlost, pak optimální depoziční čas odhadujeme na základě vztahu

$$t'_{\text{optimální}} = t_{\text{optimální}} \frac{DR}{DR'}$$

kde čárkované veličiny značí hledaný optimální čas pro naměřenou depoziční rychlost a nečárkované veličiny značí hodnoty optimálního času při depoziční rychlosti použité ke kalibraci.

Musíme ale uvážit skutečnost, že detekovaná depoziční rychlost je depoziční rychlost na pokrytém substrátu. Od čistého substrátu (jako je sklo nebo křemík pro SEM) se nanočástice mohou odrážet a skutečná depoziční rychlost (to, kolik částic se deponuje na substrát) může být výrazně jiná. Zde je potřeba uvážit všechny skutečnosti, které odrážení ovlivňují – především typ nanočástic, jejich strukturu a jejich rychlost. Pro první odhad vlivu odrážení doporučujeme změřit závislost depoziční rychlosti na tlaku v depoziční komoře. Pozorujeme-li kromě exponenciálního poklesu ve vyšších tlacích i nárůst depoziční rychlosti v nižších tlacích zakončený maximem před exponenciálním poklesem, dochází při daných podmínkách v aparatuře k odrážení částic a pravděpodobnost jejich odrazu (potažmo depozice na substrát) bude silně záviset na jejich rychlosti, resp. tlaku v depoziční komoře.

Kromě efektu odrážení je potřeba zohlednit i to, zda pracujeme stále se stejnými nanočásticemi. Depoziční rychlost udává hmotnost nanočástic deponovaných na senzor, tedy pro lehčí nanočástice (menší nebo z materiálu s menší hustotou) bude stejná depoziční rychlost znamenat větší množství částic.

## 6 Závěr

Práce podává ucelený přehled výzkumu provedeného na Katedře makromolekulární fyziky Matematicko-fyzikální fakulty Univerzity Karlovy (KMF MFF UK) na téma měření rychlostí nanočástic a jejich odrazu od substrátu.

Představuje rychlostní filtr vyvinutý na KMF a jeho použití na měření rychlostí nanočástic. Dále se věnuje prezentaci již publikovaného (případně k publikaci připraveného) výzkumu předcházejícího experimentům se stříbrnými a core@shell nanočásticemi a popisuje vliv podmínek experimentu na rychlosti kovových (měděných) nanočástic, stručně seznamuje čtenáře se dvěma existujícími modely pohybu nanočástic v GAS, v oblasti orifisu a za orifisem v depoziční komoře a ukazuje experimentální ověření těchto modelů a nakonec popisuje rychlosti čistě plasmově polymerních (nylonových) nanočástic, jejich interakci s různými substráty a poprvé přichází s experimentálním potvrzením odražení nanočástic od substrátu.

Samotná výzkumná část se věnuje studiu stříbrných nanočástic a nanočástic core@shell struktury – stříbrným jádrům obalených plasmově polymerní (Si:O:C:H) slupkou. Série experimentů ukazují odražení core@shell i čistě kovových částic v závislostech na různých experimentálních podmínkách a do třídy odrážejících se nanočástic tak vedle čistě plasmově polymerních přidávají i nanočástice kovové a core@shell.

Závěr výzkumné části popisuje důsledky odražení nanočástic. Ukazuje vliv odražení na zkreslení signálu QCM (protože částice se mohou odrážet i od QCM krystalu), vliv odražení na kalibraci *pokrytí – depoziční čas* a nabízí řešení, jak těmto vlivům předejít případně jak je zahrnout do úvah při hledání optimálního nastavení experimentu.

Objem produkce je jedním z nejdůležitějších parametrů zohledňovaných při aplikaci nových postupů do průmyslu. Depoziční rychlost (množství částic, které jsme schopni nejen vyprodukovat, ale i efektivně zachytit na požadovaný substrát) je tak klíčovým parametrem rozhodujícím o tom, zda je používaná metoda pro přípravu nanočástic uplatnitelná v průmyslové výrobě. Současně je důležité se snažit o zvyšování efektivity výrobních procesů, a to nejen efektivity finanční, ale i ekologické. Možnost zvýšit depoziční rychlost na substrátu a snížit množství odražených částic, které jsou ztraceny v aparatuře nebo odčerpány do odpadu, vede ke snížení nákladů jak na materiál, tak na dobu potřebnou na výrobu určitého množství nanočástic.



## Seznam použité literatury

- [1] Yves Huttel, *Gas-Phase Synthesis of Nanoparticles*. Wiley-VCH, 2017.
- [2] C. Binns, “Nanoclusters deposited on surfaces,” *Surf. Sci. Repost*, vol. 44, no. 1, pp. 1–49, 2001, doi: 10.1016/S0167-5729(01)00015-2.
- [3] H. Haberland, “Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact,” *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.*, vol. 12, no. 5, p. 2925, Sep. 1994, doi: 10.1116/1.578967.
- [4] C. Torres, G. Reyes, F. Castillo, and H. Martínez, “Paschen law for argon glow discharge,” *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 370, no. 1, 2012, doi: 10.1088/1742-6596/370/1/012067.
- [5] P. Solař, “Nanostrukturované vrstvy na bázi plazmových polymerů,” Univerzita Karlova v Praze, 2009.
- [6] H. Biederman and Y. Osada, “Plasma Polymerization Processes.” p. 210, 1992, [Online]. Available: <http://www.amazon.com/Plasma-Polymerization-Processes-Technology/dp/0444887245>.
- [7] F. Poli, a Cucinotta, S. Selleri, M. Pelliccione, and T.-M. Lu, *Springer Series in materials science Evolution of Thin Film Morphology*. .
- [8] A. Vahl *et al.*, “Single target sputter deposition of alloy nanoparticles with adjustable composition via a gas aggregation cluster source,” *Nanotechnology*, vol. 28, no. 175703, 2017, doi: 10.1088/1361-6528/aa66ef.
- [9] J. Hanuš *et al.*, “Fabrication of Ni@Ti core-shell nanoparticles by modified gas aggregation source,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, 2017.
- [10] O. Kylián *et al.*, “Magnetron sputtering of polymeric targets: From thin films to heterogeneous metal/plasma polymer nanoparticles,” *Materials (Basel)*, vol. 12, no. 15, 2019, doi: 10.3390/ma12152366.
- [11] S. H. Kim, M. Kim, J. S. Park, and S. J. Lee, “Optical, electrical, and surface properties of Cu/plasma polymer fluorocarbon nanocomposite thin film fabricated using metal/polymer composite target,” *Appl. Sci.*, vol. 9, no. 7, pp. 12–14, 2019, doi: 10.3390/app9071296.
- [12] P. Solař *et al.*, “Single-step generation of metal-plasma polymer multicore@shell nanoparticles from the gas phase,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. 1, pp. 6–11, 2017, doi: 10.1038/s41598-017-08274-6.
- [13] G. Di Marcoberardino *et al.*, “Thermal Stability and Thermodynamic Performances of Pure Siloxanes and Their Mixtures in Organic Rankine Cycles,” *Energies*, vol. 15, no. 10, pp. 1–20, 2022, doi: 10.3390/en15103498.
- [14] C. Binns, “Nanoclusters deposited on surfaces,” *Surf. Sci. Rep.*, vol. 44, no. 1–2, pp. 1–49, 2001, doi: 10.1016/s0167-5729(01)00015-2.
- [15] P. Solař, J. Kousal, J. Hanuš, K. Škorvánková, A. Kuzminova, and O. Kylián, “Mechanical time-of-flight filter based on slotted disks and helical rotor for measurement of velocities of nanoparticles,” *Sci. Rep.*, vol. 11, no. 1, pp. 1–13, 2021, doi: 10.1038/s41598-021-85533-7.
- [16] K. Škorvánková, “Studium rychlostí nanočástic produkovaných pomocí plynového agregačního zdroje,” Charles University, 2021.
- [17] P. Solař, K. Škorvánková, A. Kuzminova, J. Kousal, and O. Kylián, “Measurement of velocities of copper nanoparticles exiting a gas aggregation source,” *Vacuum*, vol. 202, p. 111114, Aug. 2022, doi: 10.1016/j.vacuum.2022.111114.
- [18] B. M. Smirnov, I. Shyjunon, and R. Hippler, “Flow of nanosize cluster-

- containing plasma in a magnetron discharge,” *Phys. Rev. E*, vol. 75, no. 6, p. 66402, 2007, doi: 10.1103/PhysRevE.75.066402.
- [19] J. Kousal *et al.*, “Characterization of nanoparticle flow produced by gas aggregation source,” *Vacuum*, vol. 96, pp. 32–38, Oct. 2013, doi: 10.1016/j.vacuum.2013.02.015.
- [20] L. Zhang, J. Shao, and X. Chen, “CFD simulation of nozzle characteristics in a gas aggregation cluster source,” *Vacuum*, vol. 129, pp. 105–110, 2016, doi: 10.1016/j.vacuum.2016.04.020.
- [21] P. Solař, K. Škorvánková, A. Kuzminova, and O. Kylián, “Challenges in the deposition of plasma polymer nanoparticles using gas aggregation source: Rebounding upon impact and how to land them on a substrate,” *Plasma Process. Polym.*, vol. 20, no. 10, pp. 1–10, 2023, doi: 10.1002/ppap.202300070.
- [22] P. Solař *et al.*, “Nylon-sputtered plasma polymer particles produced by a semi-hollow cathode gas aggregation source,” *Vacuum*, vol. 111, pp. 124–130, 2015, doi: 10.1016/j.vacuum.2014.09.023.
- [23] C. A. Schneider, W. S. Rasband, and K. W. Eliceiri, “NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis,” *Nat. Methods*, vol. 9, no. 7, pp. 671–675, 2012, doi: 10.1038/nmeth.2089.

## Seznam obrázků

Obrázek 1: Schéma experimentální aparatury založené na GAS s magnetronovým rozprašováním pro přípravu nanočástic (vlevo); schéma samotného magnetronu (vpravo).....	5
Obrázek 2: Schéma magnetronu – pohled shora (vlevo) a vizualizace magnetického pole nad magnetronem (vpravo). Převzato z [5].....	5
Obrázek 3: Průběh změny Gibbsovy energie v závislosti na poloměru objektu. Převzato a upraveno z [1].....	7
Obrázek 4: Molekula hexamethyldisiloxanu. Vytvořeno pomocí MolView.org.....	8
Obrázek 5: Rychlostní filtr (vlevo) a jeho umístění vůči nanočásticovému svazku (vpravo).....	11
Obrázek 6: Dva typy rotorů rychlostního filtru. První verze založená na dvou discích (vlevo) včetně ilustrace parametrů konkrétního rotoru a vylepšená verze v podobě turbínového rotoru s lepším rozlišením a vyšší propustností (vpravo).....	11
Obrázek 7: Propustnost filtrů s rotory o tloušťce 20 mm a různými velikostmi štěrbin $\varphi_0$ a různým pootočením místa vstupu a místa výstupu $\alpha_0$ . Rotory s menším úhlem $\alpha_0$ umožňují měření vyšších rychlostí nanočástic při nižších otáčkách filtru, turbínový rotor umožňuje měření s lepším rozlišením. ....	13
Obrázek 8: Ilustrace veličin ovlivňujících rozlišení mikroskopu. ....	14
Obrázek 9: Interakční objem pro primární svazek elektronů v SEM.....	15
Obrázek 10: Znázornění vzniku topografického kontrastu v SEM díky SE.....	16
Obrázek 11: Snímky core@shell nanočástic se stříbrným jádrem a slupkou z plasmového polymeru: STEM v COMPO kontrastu s ilustrací zpracování distribuce velikostí pomocí programu Solarius Particles (vlevo) STEM v BF (uprostřed) a STEM v DF (vpravo).....	18
Obrázek 12: Závislost rychlosti nanočástic na tlaku v agregační komoře (levá osa). Doplněno o střední velikost nanočástic připravených při daném tlaku v agregační komoře (pravá osa). Vybarvená plocha znázorňuje pološířku rychlostního, resp. velikostního rozdělení. Převzato a upraveno z [17]. ....	21
Obrázek 13: Naměřená závislost rychlosti nanočástic na tlaku v GAS s korekcí na velikost částic (15 nm, 25 nm a 40 nm) podle rovnice (14). Pro srovnání doplněno o data bez korekce (červeně). Převzato a upraveno z [17]. ....	23

Obrázek 14: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic, velikostní rozdělení nanočástic deponovaných na substrát a depoziční rychlost. Vybarvená plocha znázorňuje pološířku rozdělení. Tlak v agregační komoře byl 50 Pa. ....	24
Obrázek 15: Kovový orifis. Ve spodní části je kónické zakončení GAS (naznačeno bílou tečkovanou čarou) a následuje trubička délky $l = 23,5$ mm a průměru $D = 3$ mm. ....	25
Obrázek 16: Orifisy použité ke zkoumání vlivu délky orifisu na pohyb nanočástic v depoziční komoře. Délky jednotlivých orifisů jsou uvedeny pod příslušnými obrázky, průměr byl vždy volen tak, aby vakuová vodivost všech orifisů byla stejná.....	26
Obrázek 17: Velikostní rozdělení (vlevo) a rychlostní rozdělení (vpravo) nanočástic připravených pomocí GAS a opouštějících agregační komoru orifisy délek 6 mm, 10 mm, 23,5 mm a 50 mm – experimentální hodnoty jsou černou linkou, spočtené rychlostní rozdělení z velikostní distribuce (fit) je červeně. Nafitované hodnoty konstant A a b z rovnice (14) jsou uvedeny v grafech rychlostního rozdělení.....	27
Obrázek 18: Rychlost nanočástic v závislosti na jejich velikosti pro různé délky orifisů. Vakuová vodivost použitých orifisů je stejná. Grafy zobrazují experimentálně zjištěnou rychlost a rychlost vycházející ze dvou teoretických modelů – Kousala et al. [19] a Zhanga et al. [20]......	28
Obrázek 19: Depoziční rychlost plasmově polymerních nanočástic při zvyšování tlaku v depoziční komoře (černá data v grafu) a při snižování tlaku v depoziční komoře (červená data) a závislost rychlosti nanočástic před dopadem na substrát na tlaku v depoziční komoře (modrá data). Nanočástice byly připraveny při průtoku argonu 19 sccm, tlaku v depoziční komoře 50 Pa a výkonu RF zdroje 60 W. Byl použit orifis délky 50 mm a průměru 5,8 mm. Doplněno o snímky stopy (depozitu) na skleněném substrátu (depoziční čas 2 min pro všechny vzorky) a snímky depozitu na křemíkovém substrátu (různé depoziční časy pro různé vzorky) ze SEM pro příslušné tlaky v depoziční komoře. Převzato a upraveno z [21]......	30
Obrázek 20: Schéma experimentu pro měření rychlosti nanočástic před odrazem a po odrazu od substrátu (vlevo). Výsledky měření rychlosti pomocí rychlostního filtru (vpravo). Převzato a upraveno z [21]......	32
Obrázek 21: Odraz nanočástic od různých substrátů – skla, skelné tkaniny, uhlíkové tkaniny a vakuového tuku. Odražený svazek je vždy deponován na skelnou tkaninu. Vpravo schéma experimentu. Doplněno o měření depoziční rychlosti po odrazu. Převzato a upraveno z [21]......	33

Obrázek 22: Schéma experimentálního uspořádání pro měření rychlostí stříbrných nanočástic (vlevo) a znázornění modifikací GAS pro přípravu core@shell nanočástic se stříbrným jádrem a plasmově polymerní slupkou (vpravo), rychlostní filtr se umísťuje v obou případech stejně. ....	35
Obrázek 23: Stopa svazku stříbrných nanočástic na skleněném substrátu umístěném 180 mm od orifisu. ....	35
Obrázek 24: Kalibrace analogové stupnice jehlového ventilu na průtok HMDSO. Šipky naznačují způsob odečtu příslušné hodnoty průtoku při známé hodnotě otevřenosti ventilu. ....	36
Obrázek 25: Uspořádání aparatury pro měření odrazu nanočástic. Držák pro dva substráty (uprostřed), jeho umístění v aparatuře (vlevo) a umístění QCM rotujícího kolem osy procházející držákem vzorku (vodorovně) pro měření rychlosti před (odrazový substrát mimo cestu svazku) a po odrazu (odrazový substrát vložen do cesty nanočásticovému svazku pod úhlem $45^\circ$ ) (vpravo). ....	36
Obrázek 26: Schéma experimentu pro studium divergence odraženého svazku (vlevo) a úhломěr použitý k nastavení úhlu rotace odrazového substrátu (vpravo). ....	37
Obrázek 27: Úhlová závislost depoziční rychlosti odraženého svazku charakterizující rozptyl (divergenci) svazku po odrazu. Vpravo je stopa přímého svazku na odrazovém substrátu (skle). ....	38
Obrázek 28: Změřená rychlostní rozdělení stříbrných nanočástic při průtoku argonu 85 sccm, tlaku v GAS 150 Pa, tlaku v depoziční komoře 2,3 Pa a výkonu přivedeném na magnetron 150 W (DC) - vlevo. Vrchní osa odpovídá přepočtu frekvence otáčení filtru na rychlost nanočástic podle (12). Uprostřed snímek ze SEM a vpravo velikostní rozdělení získané na základě tohoto snímku pomocí programu Solarius Particles. Rychlostní měření obsahují vždy dvě sady dat, jedna je změřena při zvyšování otáček filtru, druhá při jejich snižování. ....	39
Obrázek 29: Výsledné závislosti rychlosti stříbrných nanočástic na výkonu DC zdroje při průtoku argonu 85 sccm a tlaku v GAS 150 Pa (vlevo) a na průtoku argonu při konstantním výkonu zdroje 125 W (vpravo). Doplněno o velikost nanočástic. Šířka vybarvené oblasti odpovídá pološířce rychlostního, resp. velikostního rozdělení. ....	40
Obrázek 30: Průběh depoziční rychlosti stříbrných nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Pro nízké tlaky je závislost aproximována lineární závislostí, ve vyšších tlacích dochází k exponenciálnímu poklesu. Referenční vertikální linie odpovídají zvoleným tlakům pro měření rychlostí. ....	41

Obrázek 31: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic a na střední velikost nanočástic v depozitu. Doplněno o závislost depoziční rychlosti z Obrázek 30). .....	42
Obrázek 32: STEM snímek v COMPO kontrastu (vlevo) a snímek ze STEM BF (vpravo) nanočástic připravených při koncentraci 0,02 % HMDSO. Na obrázku vpravo můžeme vidět u některých částic tzv. multicore@shell nanočástice obsahující kromě jednoho velkého jádra ještě několik dalších menších. ....	43
Obrázek 33: Relativní zastoupení Ag a Si v nanočásticích připravených při různých koncentracích HMDSO v GAS. ....	44
Obrázek 34: Změřené velikosti jader a celých nanočástic připravených při různých koncentracích HMDSO v GAS. Chybové úsečky znázorňují pološířku rozdělení. Doplněno o vizualizaci. ....	44
Obrázek 35: Průběh depoziční rychlosti core@shell nanočástic (koncentrace HMDSO 0,08 %) v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Měření provedeno pro zvyšování a snižování tlaku v komoře. Referenční vertikální linie odpovídají zvoleným tlakům pro měření rychlostí. Vpravo průběh depoziční rychlosti čistě stříbrných nanočástic (z Obrázek 30). ....	45
Obrázek 36: Vliv tlaku v depoziční komoře na rychlost nanočástic a na střední velikost nanočástic v depozitu. Doplněno o závislost depoziční rychlosti z Obrázek 35. ....	46
Obrázek 37: Odrážení nanočástic od skleněného substrátu a jejich depoziční rychlost na substrát depoziční. Vlevo schéma držáku, vpravo výsledek experimentu pro core@shell nanočástice: nahoře odrazový substrát (stopa přímého svazku), dole depoziční substrát (stopa odraženého svazku), a nakonec uprostřed výsledek experimentu pro kovové – stříbrné nanočástice: nahoře opět odrazový substrát (stopa přímého svazku), dole depoziční substrát (stopa odraženého svazku) .....	47
Obrázek 38: Depoziční rychlost core@shell nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře (pro různé koncentrace HMDSO). Vertikální linie naznačuje tlak, při kterém budou prováděny další experimenty. ....	48
Obrázek 39: Odražená depoziční rychlost a její průběh v čase pro core@shell nanočástice připravené za různé koncentrace HMDSO (vlevo). Vpravo normalizováno na maximální registrovanou depoziční rychlost v přímém svazku. ....	50
Obrázek 40: Depoziční rychlost core@shell nanočástic (HMDSO 0,08 %) v závislosti na tlaku v depoziční komoře (obsahuje dvě měření – při zvyšování a při snižování tlaku). Vertikální linky znázorňují tlaky, při kterých budou prováděna měření odražené depoziční rychlosti. ....	52

Obrázek 41: Odražená depoziční rychlost a její průběh v čase pro různé tlaky v depoziční komoře. Normalizace na přímou depoziční rychlost postrádá v tomto případě smysl, neboť skutečná intenzita primárního svazku se nemění, mění se jen depoziční rychlost registrovaná QCM senzorem a normalizace by tak pouze přeškálovala vertikální osu.....	52
Obrázek 42: Průběh přímé depoziční rychlosti, tj. depoziční rychlosti na skleněném substrátu. ....	54
Obrázek 43: SEM snímky pokrytí Si substrátu core@shell nanočásticemi při různých depozičních časech (žlutě). Použity částice připravené za 50 W RF, 85 sccm Ar, 0,08 % HMDSO a deponováno při tlaku 3 Pa v depoziční komoře. ....	54
Obrázek 44: Pokrytí Si substrátu v závislosti na depozičním čase. Hodnota pokrytí je určena pomocí programu Image J, chybové úsečky odpovídají chybě určení pokrytí v závislosti na nastavení barvy pozadí. ....	55
Obrázek 45: Vlevo průběh odražené depoziční rychlosti kovových (stříbrných) nanočástic připravených za různého průtoku pracovního plynu (tj. různého tlaku v GAS), ostatní podmínky v aparatuře konstantní. Vpravo totéž normalizováno na depoziční rychlost v přímém svazku.....	56
Obrázek 46: Přímá depoziční rychlost stříbrných nanočástic pro různé průtoky argonu (vlevo) a závislost amplitudy A z exponenciálního fitu na přímé depoziční rychlosti (vpravo). ....	57
Obrázek 47: Závislost rychlosti poklesu odražené depoziční rychlosti na depoziční rychlosti v přímém svazku pro kovové (stříbrné) nanočástice.....	58
Obrázek 48: Povrch substrátu v okamžiku, kdy se od něj stříbrné nanočástice přestanou odrážet. ....	58
Obrázek 49: Depoziční rychlost na substrátu (v čase $t = 0$ hladkém a čistém, vloženém do aparatury) pro stříbrné nanočástice (85 sccm, 125 W, 2,3 Pa v depoziční komoře). ....	59
Obrázek 50: Pokrytí Si substrátu stříbrnými nanočásticemi (85 sccm, 125 W DC, 2,3 Pa) pro různé depoziční časy (žlutě). ....	59
Obrázek 51: Kalibrace pokrytí – depoziční čas pro stříbrné nanočástice (85 sccm, 125 W DC, 2,3 Pa v depoziční komoře). ....	60
Obrázek 52: Depoziční rychlost registrovaná čerstvým QCM senzorem v čase. ....	61

Obrázek 53: Depoziční rychlost core@shell nanočástic v závislosti na tlaku v depoziční komoře. Šipky znázorňují dva tlaky, při nichž je depoziční rychlost měřená QCM senzorem stejná. ....	63
Obrázek 54: SEM snímky core@shell nanočástic připravených při různých tlacích v depoziční komoře. Depoziční čas i depoziční rychlost změřená QCM senzorem byly pro oba vzorky stejné, pokrytí je na první pohled výrazně odlišné. ....	63



## Seznam tabulek

Tabulka 1: Korekční faktory teoretických modelů rychlosti nanočástic zjištěné na základě experimentálního měření. ....	28
--	----

## Seznam použitých zkratk

GAS – plynový agregační zdroj (*Gas Aggregation Source*)

DC – stejnosměrný proud (*Direct Current*)

AC – střídavý proud (*Alternating Current*)

RF – radiofrekvenční (*Radiofrequency*)

HMDSO – hexamethyldisiloxan

DR – depoziční rychlost

SE – sekundární elektrony (*Secondary Electrons*)

AE – Augerovy elektrony (*Auger Electrons*)

BSE – zpětně odražené elektrony (*Backscattered Electrons*)

BF – světlé pole (*Bright Field*)

DF – tmavé pole (*Dark Field*)

HAADF – vysokoúhlové tmavé pole (*High Angle Annular DF*)