



**MATEMATICKO-FYZIKÁLNÍ
FAKULTA**
Univerzita Karlova

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

Zdeněk Krtouš

Teplotní změny v tenkých vrstvách nanočástic

Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

Studijní program: Fyzika

Studijní obor: Obecná fyzika

Praha 2017

Chtěl bych poděkovat Doc. RNDr. Ondřeji Kyliánovi , Ph.D. za přípravu vzorků. Dále panu Mgr. Janu Hanušovi , Ph.D. za SEM snímky a vysvětlení AFM .Dále Mgr. Daniilu Nikitinovi za pomoc s měřením AFM. Svému vedoucímu Mgr. Jaroslavu Kousalovi , Ph.D. za pomoc s vypracováním elipsometrických modelů a vedením bakalářské práce.

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval 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 dne.....

podpis

Název práce: Teplotní změny v tenkých vrstvách nanočástic

Autor: Zdeněk Krtouš

Katedra / Ústav: Katedra makromolekulární fyziky

Vedoucí bakalářské práce: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

Abstrakt: Mnohé vlastnosti nanočástic jsou velmi odlišné od „bulk“ materiálu. V mé práci jsem se zabýval sléváním nanočástic, které je závislé na teplotě. Experimentálně bylo proměřeno slévání zlatých nanočástic, měděných nanočástic a stříbrných nanoostrůvků. Experimenty byly charakterizovány pomocí SEM, AFM a in-situ elipsometrie v rozsahu teplot od 20°C do 350°C. V teoretické části byl realizován existující polo-analytický model slévání a následně byl vytvořen nový model vycházející z původního. Nakonec bylo provedeno srovnání experimentu s modely. Upravený model předpovídá větší slévání nanočástic, což je v lepším souladu s experimentem.

Klíčová slova: nanočástice, teoretický model, slévání, elipsometrie

Title: Temperature changes in thin films of nanoparticles

Author: Zdeněk Krtouš

Department: Department of Macromolecular Physics

Supervisor: Mgr. Kousal Jaroslav, Ph.D.

Abstract: Many properties of nanoparticles are different from general bulk properties. This work is focused on coalescence of nanoparticles depending on temperature. Coalescence was experimentally measured on gold nanoparticles, copper nanoparticles and silver nano-islands. The samples were characterised by SEM, AFM and in-situ ellipsometry in range between 20°C and 350 °C. In the theoretical part was analyzed existing semi-analytical model of coalescence and then it was created a new model based on previous one. In the end, the comparison between experimental data and model was done. New model predicts greater coalescence of nanoparticles, what corresponds to experimental data.

Keywords: Nanoparticles, theoretical model, coalescence, ellipsometry

1	Úvod.....	1
2	Teoretická část.....	2
2.1	Kovové nanočástice.....	2
2.2	Teoretický model.....	3
2.2.1	Odvození modelu slévání nanočástic.....	3
2.2.2	Rozsah platnosti modelu.....	7
2.2.3	Teoretický model v programu Wolfram Mathematica.....	8
2.2.4	Model celkové dostupné energie.....	13
2.2.5	Model energetické bilance.....	16
2.3	Elipsometrie.....	19
2.3.1	Experimentální uspořádání.....	19
2.3.2	Interakce světla se vzorkem.....	20
2.3.3	Elipsometrický model.....	21
2.4	AFM [6].....	22
2.5	SEM.....	22
3	Experimentální část.....	23
3.1	Experimentální uspořádání.....	23
3.2	Výsledky měření.....	24
3.2.1	Měděné nanočástice.....	24
3.2.2	Zlaté nanočástice.....	28
3.2.3	Stříbrné ostrůvky.....	33
3.3	Porovnání s teoretickým modelem.....	37
3.3.1	Stříbrné ostrůvky.....	37
3.3.2	Zlaté nanočástice.....	37
3.3.3	Měděné nanočástice.....	40
4	Závěr.....	43
5	Přílohy.....	47
6	Data na přiloženém CD.....	64

1 Úvod

V současnosti stále se rozvíjejícím oborem je problematika nanostruktur a nanočástic [1]. Pro přípravu nanostruktur na površích ve vakuu lze využít jak atomární depozici pro tvorbu nanostrůvků [2], tak například plynově agregační zdroje nanočástic [3,4]. Jejich podtypem jsou zdroje založené na magnetronovém naprašování [5,6]. Tato technika je dobře zavedena na Katedře makromolekulární fyziky [7-9].

Je známo, že při rozměrech struktur v řádu jednotek nanometrů se výrazně mění vlastnosti materiálu, například optické [10] nebo tepelné, což se výrazně projevuje na teplotě tání materiálu [11-13]. Ukazuje se, že velmi citlivou a experimentálně poměrně jednoduchou metodou pro sledování strukturních změn je optická elipsometrie [14,15].

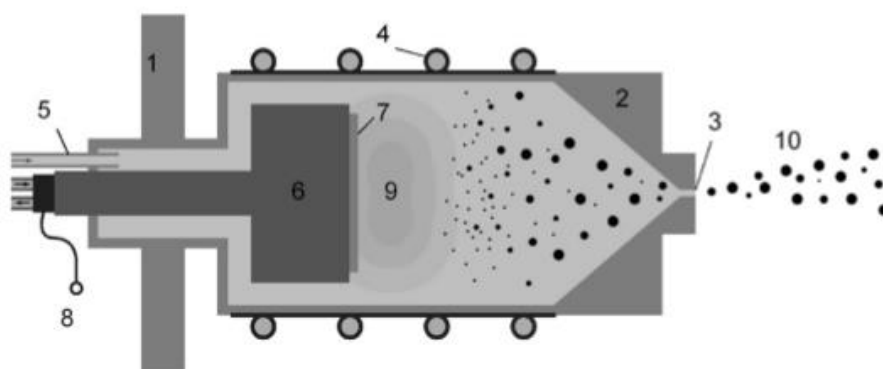
Plné molekulárně-dynamické modely dějů v nanočásticích jsou poměrně výpočetně náročné [16,17]. Na druhou stranu počet atomů v systému už je natolik velký, že pro základní charakterizaci probíhajících dějů je možné použít zjednodušený polo-makroskopický popis [18,19].

Charakterizaci teplotních změn ve vrstvách nanočástic a rozvoji analytického modelu jejich slévání [19] jsem se věnoval v této práci.

2 Teoretická část

2.1 Kovové nanočástice

Pro tuto práci byla potřeba studovat nanočástice nanesené na opticky hladkou podložku. Byly použity dvě metody pro tvorbu těchto nanostruktur. Jednodušší metodou bylo magnetronové naprašování kovu přímo na podložku. Zejména v případě vhodné kombinace materiálu vrstvy a podložky dochází k růstu plochých nanostrůvků. Pro studium přibližně sférických nanočástic byl využit plynově agregační zdroj [4], založený na magnetronovém naprašování [5]. Schéma tvorby nanočástic pomocí magnetronového naprašování je na obrázku 1.



Obrázek 1. Schématické znázornění zdroje nanočástic. Převzato z [7]

Z obrázku 1. popíší pouze nejdůležitější části. Na obrázku je znázorněna komora, ve které vznikají nanočástice (2). V komoře je udržováno nízký tlak plynu (typicky 10 - 100 Pa), ve kterém je zapálen výboj pomocí magnetronu (6) a tvoří se plazma (9). Díky elektronům zachyceným kombinací elektrického a magnetického pole vzniká potenciálový spád urychlující ionty plazmatu (6). Tyto ionty narážejí do terče (7) vyrobeného z požadovaného kovu. Ionty předávají svoji kinetickou energii atomům kovu, a tyto atomy jsou vytrhávány z terče. Atomy kovu letí skrz komoru, a navzájem se srážejí. Při těchto srážkách se uplatňuje druhá funkce plynu, ve kterém je zapáleno plazma. Atomy kovu mohou při srážkách předat přebytečnou energii plynu a vytvořit chemickou vazbu. Následnými srážkami těchto objektů vznikají větší nanočástice (10).

Příprava samotných nanočástic nebyla součástí této práce. V mé práci pouze charakterizují teplotní změny již připravených nanočástic.

2.2 Teoretický model

Teoretický popis slévání nanočástic v této práci vychází z článku Simple analytical model of nanocluster coalescence for porous thin film design - P Grammatikopoulos et al [19]. Tento model je analytický, založený na přeměně povrchové energie, a je podobný popisu slévání dvou kapek. Konzistentnost s modely založenými na molekulární dynamice byla také potvrzeny v článku [19].

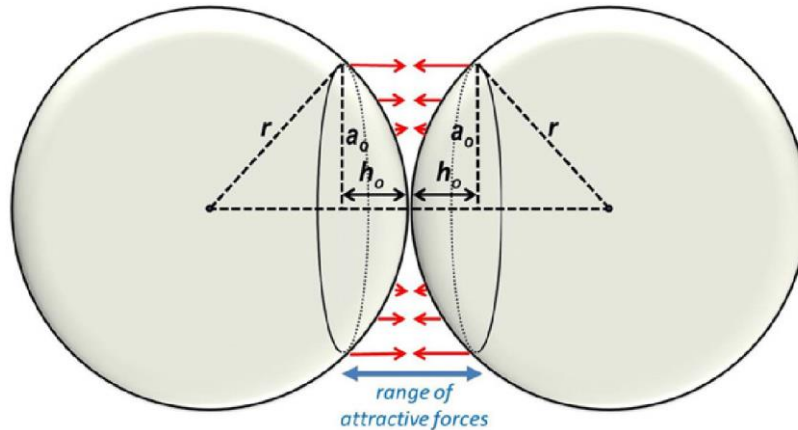
Velkou předností modelu je jeho jednoduchost. Vstupními parametry modelu jsou pouze velikost nanočástic r a teplota nanočástic T . Tento model neuvažuje žádnou krystalovou strukturu nanočástice, disperzní síly apod. V průběhu odvození se přistupuje k velkým aproximacím a zanedbáním. I přes tyto zjednodušení lze srovnávat s jinými modely a je velice názorný.

2.2.1 Odvození modelu slévání nanočástic

V modelu se předpokládá, že se uvolňuje povrchová energie nanočástic, která vede ke změně tvaru objektů. Celý proces lze rozdělit do čtyř částí:

2.2.1.1 Fáze 1: uvolnění povrchové energie

Předpokládejme dvě identické nanočástice o poloměru r . Obě částice mají teplotu T_0 a dotýkají se v jednom bodě viz obr. 2. Tento předpoklad je experimentálně splněn, jelikož můžeme uvažovat depozici multi vrstvy, kde se jednotlivé nanočástice vrstvy dotýkají s předchozími prakticky v jednom bodě. Zjednodušeně atomy v nejvyšší slupce nanočástice působí meziatomovými silami na vzdálenost rovnou mřížkové konstantě α . Pro jednoduchost předpokládejme průběh funkce $F(\alpha)$ jakožto Heavisideovu funkci. Pro takto definované nanočástice je plocha kulových úsečí $A_0(h_0 = \alpha/2, r)$ nanočástice ovlivněna přítomností druhé nanočástice. Model uvažuje, že na této ploše se uvolní povrchová energie.



Obrázek 2. Přeměna povrchové energie při přiblížení dvou nanočástic .Plocha na které, k přeměně dojde je aproximovaná kulovým vrchlíkem. Modrá šipka znázorňuje vzdálenost přitažlivých sil mezi atomy. Převzato z [19]

Uvolněná energie je:

$$E_{povrch} = \gamma \pi r \alpha$$

kde α je mřížková konstanta, γ konstanta povrchové energie, r poloměr částice.

2.2.1.2 Fáze 2: Přeměna povrchové energie na energii potřebnou ke změně skupenství

Podle ekvipartičního teoremu se pouze polovina povrchové energie přemění na tepelnou energii $E_{povrch}/2 = E_{teplná}$. Zde model [19] předpokládá, že tato energie je prvně použita k dočasnému roztavení části objemu nanočástic, dříve než energie stihne disipovat skrz celý objem nanočástice. Užijeme-li tento předpoklad a termodynamického vztahu pro tepelnou energii:

$$E_{teplná} = \frac{3}{2} N k_B \Delta T$$

lze vyjádřit natavený objem po substituci počtu atomů N za makroskopické veličiny:

$$N = \frac{\rho V_{natavený}}{m_\alpha}$$

kde je ρ hustota materiálu a m_α atomová hmotnost.

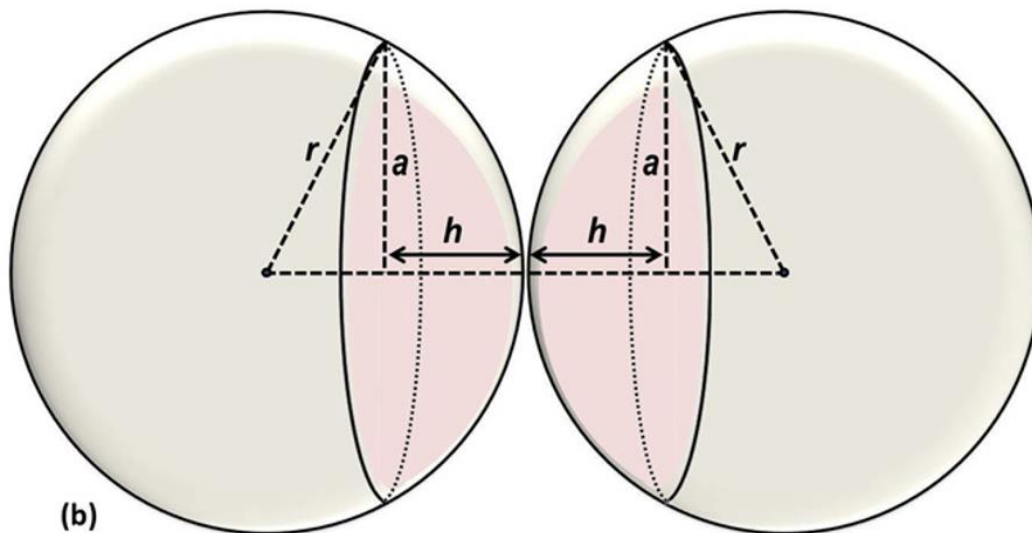
Po dosazení:

$$V_{natavený} = \frac{2}{3} \frac{m_\alpha}{\rho k_B} \frac{E_{teplná}}{T_{tání} - T_0}$$

kde ΔT bylo nahrazeno teplotou tání materiálu $T_{tání}$ a teplotou nanočástic T_0 .

2.2.1.3 Fáze 3: Tvar nataveného objemu

Ve studovaném modelu je postulován tvar roztavené části nanočástice jako kulová úseč. (obr. 3)



Obrázek 3. Tvar nataveného objemu. Převzato z [19]

Pro objem kulové úseče platí:

$$V_{\text{kulová úseč}} = \frac{\pi h}{6} (3a^2 + h^2)$$

kde h je výška kulové úseče a a poloměr kulové úseče.

Rovnost $V_{\text{natavený}} = V_{\text{kulová úseč}}$ vede na hledání kořene polynomu šestého stupně tvaru:

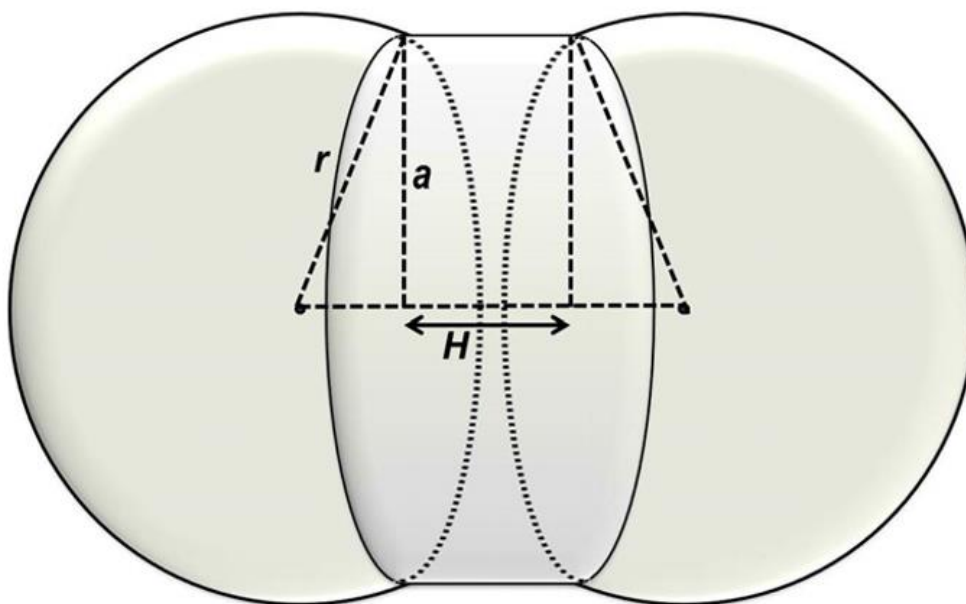
$$\frac{\pi}{6} (1 - \sqrt{1 - x^2}) (3x^2 + (1 - \sqrt{1 - x^2})^2) - \frac{V_{\text{natavený}}}{r^3} = 0$$

$$a = r x$$

$$h = r (1 - \sqrt{1 - x^2})$$

Tato rovnice má 6 kořenů, z toho dva reálné, a jeden z nich kladný. V článku [19] se hledá analytický tvar, a tato rovnice se aproximuje eliptickou rovnicí. V mém scriptu počítám numerický výsledek a nemusím se touto aproximací zabývat.

2.2.1.4 Fáze 4: Vytvoření krku



Obrázek 4. Tvar vytvořeného krčku. Převzato z [19]

V poslední fázi se roztavený objem chová jako kapalina a může měnit svůj tvar. V modelu se počítá s tím, že roztavený objem zaujme tvar válce o poloměru a a délce H (obr. 4). Délku válce H lze určit z rovnosti objemu před a po transformaci. Tedy:

$$2V_{\text{kulová úseč}} = V_{\text{válec}}$$

což vede na rovnici:

$$H = \frac{h^3}{3a^2} + h$$

Tuto rovnici jde upravit pomocí vztahu pro kulovou úseč:

$$a^2 = h(2r - h)$$

na tvar:

$$H = \frac{h^2}{h(2r - h)} + h$$

Po několika úpravách lze dostat triviální důsledek $H \leq 2h$. Středů nanočástic se po vytvoření krku přiblíží. Vzdálenost středů nanočástic je dána vztahem:

$$l = 2r - H - 2(r - h)$$

Je-li teplota T_0 vyšší než stav kdy $a = r$, tak tento model již neplatí a následné slévání není již popsáno. Nanočástice se budou dále slévat, až vznikne jedna o poloměru $R = 1,26 r$.

2.2.2 Rozsah platnosti modelu

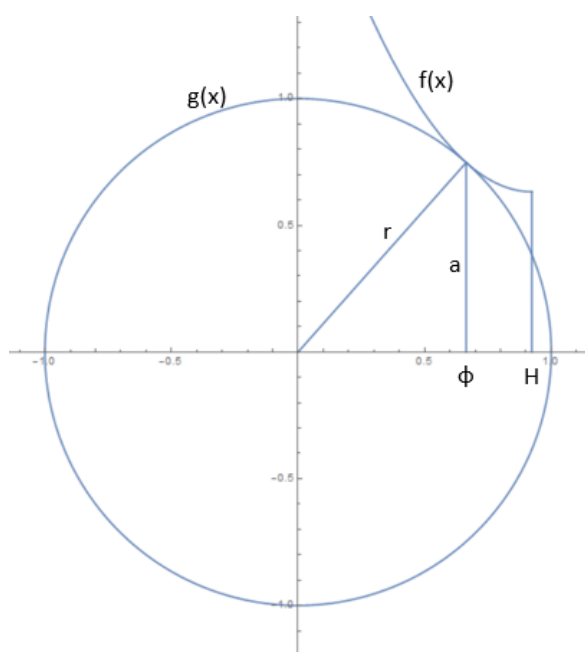
Ačkoliv v článku [19] není uveden rozsah platnosti tohoto modelu v závislosti na velikosti nanočástic tak dolní odhad platnosti odhaduji na $r = 0,5$ nm. Tento odhad vychází z toho, že pro nanočástice, které obsahují méně než 100 atomů není popsán bod tání analyticky a závislost teploty tání na velikosti klastru není hladká funkce [16]. Také program popsáný níže se pro částice o poloměru menším než 1 nm nechová již zcela podle předpokladů. Horní odhad není principiálně omezen, nicméně pro velikosti poloměru nanočástic >10 nm jsou již změny tvaru slitku vůči původním nanočásticím zanedbatelné pro každou teplotu z rozsahu 0 K – bod tání „bulk“ materialu nanočástice. Tyto rozsahy uvádím pro částice tantalu, které byly popsány v [19], kde byly referenčním případem částice o průměru 3 nm. Určované vlastnosti jiných kovů jsou velice podobné.

2.2.3 Teoretický model v programu Wolfram Mathematica

Teoretický model byl nascriptován v programu Wolfram Mathematica 11.1[20]. Cílem bylo výše popsané rovnice převést do programu, vykreslit grafy a jednotlivé části parametrizovat a vykreslit v interaktivní 3D animaci. Dále byl model vylepšen parabolickým krčkem, a poté byly vytvořeny odvozené modely.

2.2.3.1 Vylepšení modelu

Předpokladem pro vylepšení modelu byla spojitost derivace mezi částí nanočástice v pevném skupenství a krčkem viz obr. 5. Tento předpoklad byl zvolen, jelikož celková povrchová energie se minimalizuje, a tedy křivka popisující nanočástici a krček by měla mít spojitou derivaci.



Obrázek 5. Parabolický krček. (na obrázku se rovnají plochy pod křivkami nikoliv jejich objemy)

Podmínky rovnosti derivací, spojitosti, rovnosti objemů a symetrie lze přepsat do soustavy rovnic:

$$\begin{aligned} \frac{df}{dx}_{x=\phi} &= \frac{dg}{dx}_{x=\phi} && \text{rovnost derivací} \\ \frac{df}{dx}_{x=H} &= 0 && \text{symetrie} \\ f(x)_{x=\phi} &= a && \text{spojitost} \\ \int_0^{2\pi} \int_{\phi}^H f(x) dx d\beta &= V_{\text{natavený}} && \text{rovnost objemů} \end{aligned}$$

Další rovnosti by šlo vytvořit z podmínky minimalizace plochy například pomocí Lagrangeových multiplikátorů. V mé aproximaci jsem se zabýval pouze řešením nejjednoduššího případu paraboly, kdy tyto 4 rovnice stačí. Rovnice paraboly obsahuje 3 proměnné. Čtvrtá proměnná je délka krčku H . Tedy:

$$f(c_1, c_2, c_3, H) = ax^2 + bx + c$$

Upravím-li rovnici paraboly do tvaru:

$$f(c_1, c_2, H) = c_1(x - H)^2 + c_2$$

redukuje se soustava na 3 rovnice o třech proměnných. Ze znalosti $V_{natavený}$, a a g lze do soustavy rovnic dosadit:

$$2 c_1 (\Phi - H) = -\frac{\Phi}{\sqrt{r^2 - \Phi^2}}$$

$$c_1 (\Phi - H)^2 + c_2 = a$$

$$\pi \int_{\Phi}^H (c_1 (\Phi - H)^2 + c_2)^2 dx = V_{natavený}$$

kde poslední integrál je možné jednoduše řešit. Tato soustava rovnic je nelineární a je třeba ji řešit numericky, což bylo naprogramováno v rámci scriptu.

Byli uvažovány i jiné křivky pro aproximaci krčku. Například katenoida, křivka minimalizující povrch mezi dvěma obručemi. Pro katenoidu v našem případě neplatí rovnice spojitosti derivace. Další křivkou může být kružnice, která by byla výhodná pro popis téměř slitých nanočástic, jelikož má správnou křivost a limitně přechází do jedné kulové nanočástice. Poslední uvažovanou aproximací je polynom n -tého stupně, kde by zbylé rovnice vznikly řešením Lagrangeových multiplikátorů. Do programu byl zahrnut pouze krk ve tvaru válce a paraboly.

2.2.3.2 Výsledky scriptu

Ve scriptu jsem se převážně zabýval částicemi tantalu, které byly v článku [19] analyzovány. Poté jsem pro účely mého experimentu se zlatem a mědí model upravil. Kód programu je přiložen příloze. Celý program je v elektronické verzi přílohy.

Potřebné konstanty pro tantal [19] :

Velikost mřížkové konstanty $\alpha = 3,3 \cdot 10^{-10}$

Povrchová energie $\gamma = 1,645 \text{ J m}^{-2}$

hustota $\rho = 16\,654 \text{ kg m}^{-3}$

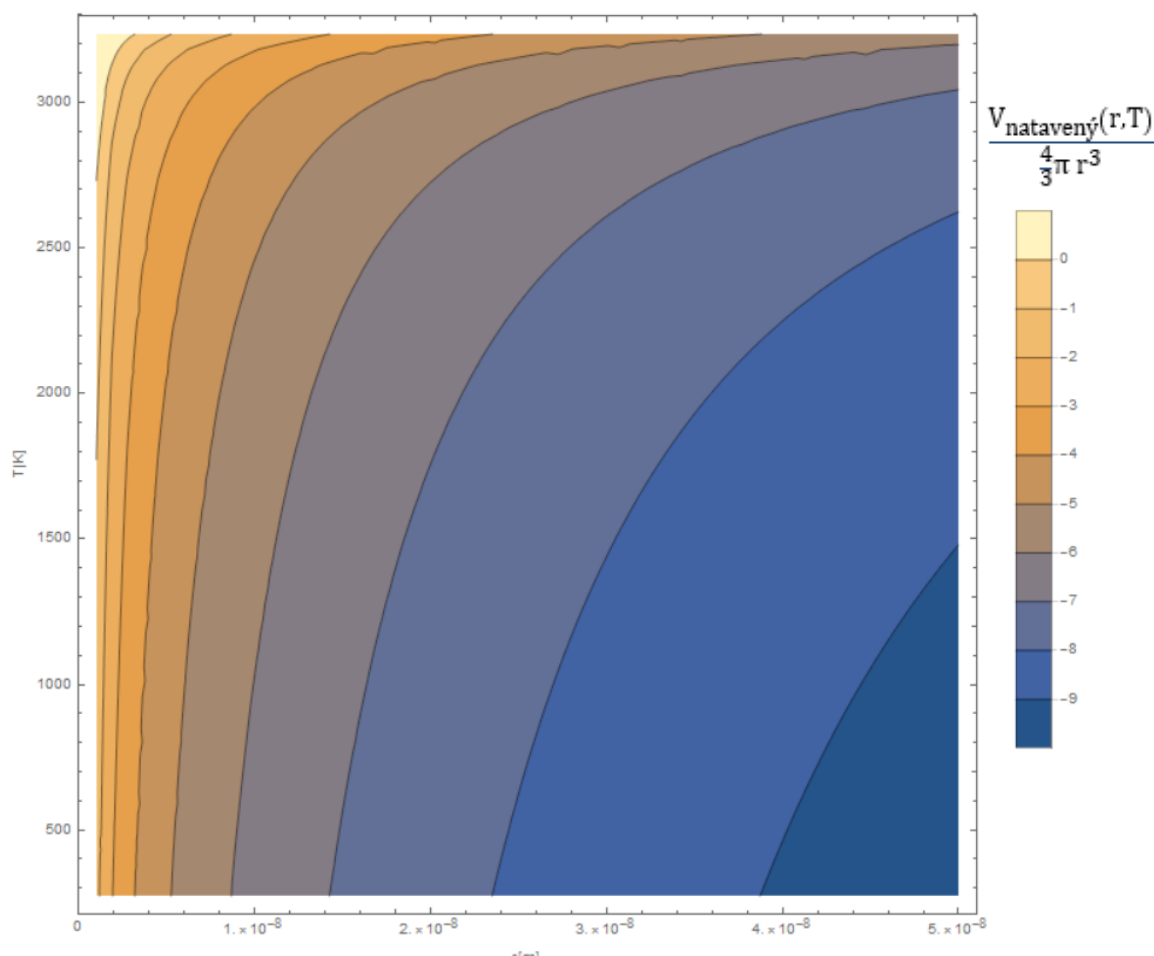
Teplota tání „bulk“ tantalu $T = 3\,290 \text{ K}$

atomová hmotnost $m_\alpha = 3 \cdot 10^{-25} \text{ kg}$

Nejprve bylo sledováno chování rovnice:

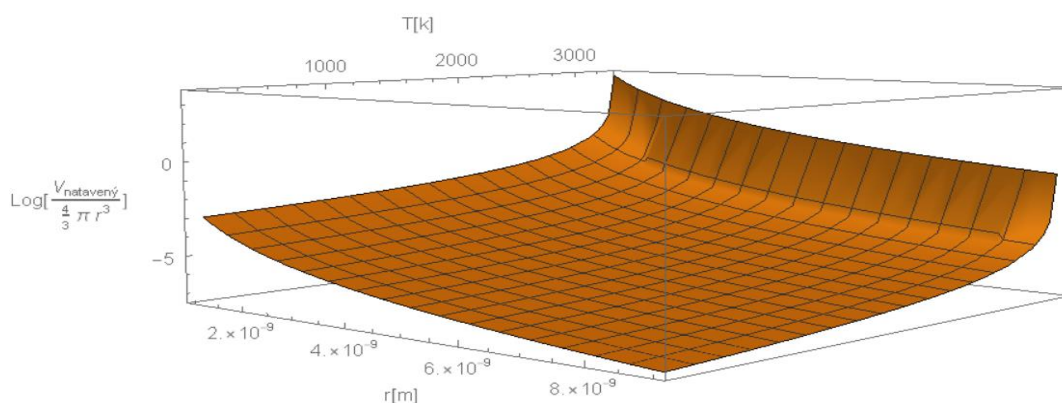
$$V_{\text{natavený}} = \frac{2}{3} \frac{m_\alpha}{\rho k_B} \frac{E_{\text{tepelná}}}{T_{\text{tání}} - T_0}$$

Tato funkce je vykreslena v grafu.(obr. 6):



Obrázek 6 Závislost relativního nataveného objemu na teplotě a poloměru nanočástic v logaritmické stupnici.

Graf byl také vykreslen jako 3D plocha (obr. 7)



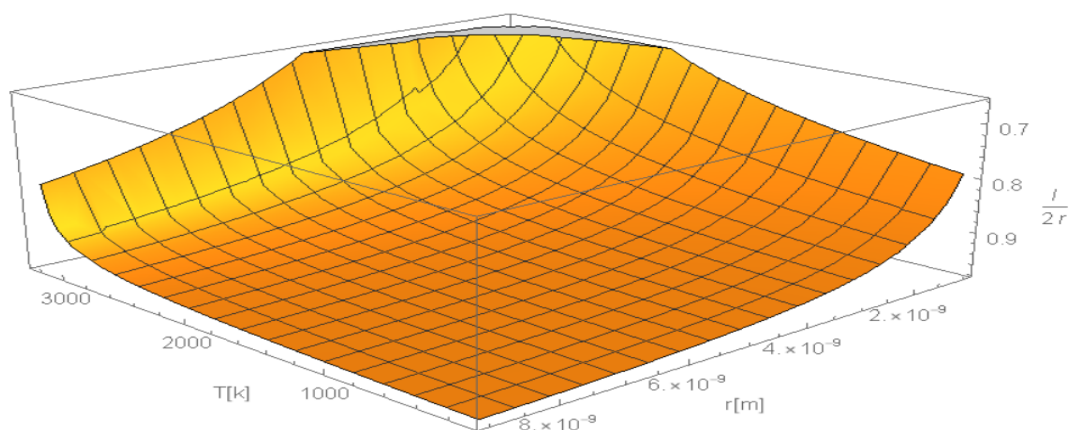
Obrázek 7 Závislost relativního nataveného objemu na teplotě a poloměru nanočástic v logaritmickém měřítku. 3D plocha

Vykreslená závislost je tvaru:

$$\frac{V_{\text{natavený}}(r, T)}{\frac{4}{3} \pi r^3} \sim \text{const} \frac{1}{r^2} \frac{1}{T}$$

Zkoumaný jev se tedy bude podle modelu projevovat pouze pro malé nanočástice s poloměrem nanočástic řádu jednotek nanometrů a pro vysoké teploty, blížíci se teplotě tání. Dále byla vykreslena plocha pro relativní zkrácení vzdálenosti mezi středy nanočástic pro krček ve tvaru válce (obr. 8):

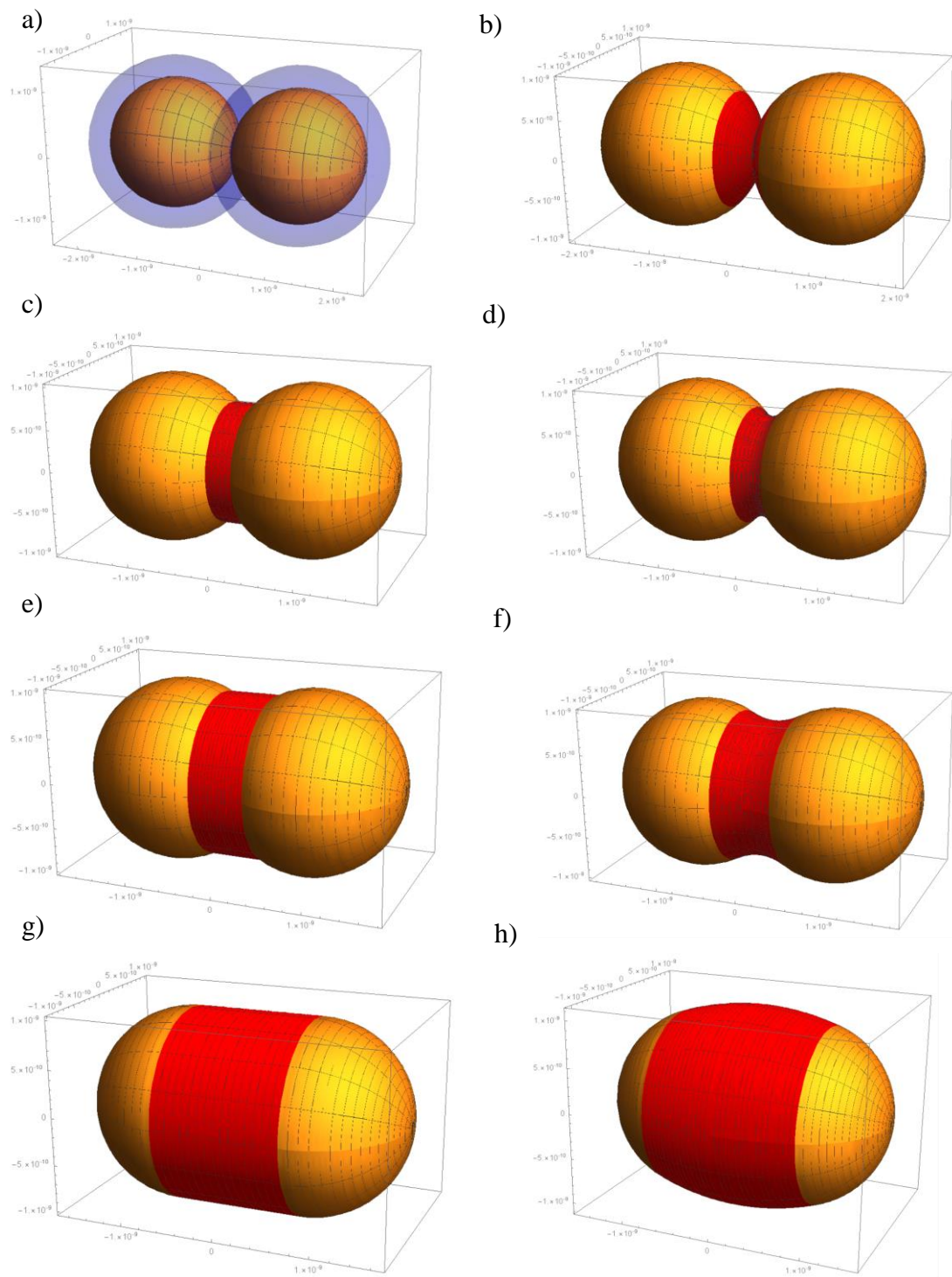
$$\frac{l}{2r} = \frac{H + 2\phi}{2r}$$



Obrázek 8. Relativní přiblížení nanočástic v závislosti na poloměru nanočástic a teplotě.

Závěr z obrázku 8 je obdobný jako z obrázků 6 a 7. Má-li být tento jev pozorovatelný je třeba zahřívat co nejmenší nanočástice o poloměrech v jednotkách nanometrů. Pro parabolický krček nebyly tyto obrázky vykresleny, ale výsledky jsou obdobné. Tyto

obrázky nejsou součástí scriptu přiloženém k práci. Výstupem naprogramovaného scriptu je 3D znázornění slévání nanočástic. Script je naprogramován dle rovnic výše uvedených. Typické výsledky jsou znázorněné níže na obrázku 9.



Obrázek 9 Grafický výstup z programu. Vykreslované jsou částice tantalu o poloměru 1 nm. a) mřížková konstanta α , b) natavený objem, c) a d) krček při 0 K, e) a f) krček při 2300 K, g) a h) krček při 3100 K. Na levé straně (c), e), g)) jsou krčky válcové, na pravé straně (d), f), h)) jsou krčky parabolické

2.2.4 Model celkové dostupné energie

Původní model popsany v článku [19] nesplňuje zákon zachování energie. Proto jsem se pokusil vyčíslit celkovou povrchovou energii využitelnou k natavení materiálu. Stejně jako v předchozím modelu předpokládáme dvě částice ze stejného materiálu o poloměru r , které se dotýkají v jednom bodě. Povrchová energie je popsána rovnicí:

$$E_{povrch} = \gamma A$$

kde γ je konstanta povrchové energie a A plocha. Tato energie se přemění na tepelnou stejně jako výše a roztaví objem V :

$$V_{natavený} = \frac{2}{3} \frac{m_\alpha}{\rho k_B} \frac{E_{tepelná}}{T_{tání} - T_0}$$

Narozdíl od předchozího modelu předpokládáme, že změna probíhá skokově až do finálního stavu jedné kulové slité částice. Existuje-li dostatečná energie pro přeměnu dvou nanočástic o poloměru r na jednu nanočástici o poloměru $\sqrt[3]{2} r$, dojde k přechodu. Uvolněná povrchová energie ΔE je dána rozdílem povrchových energií původních nanočástic $2E_0$ a povrchovou energií vzniklé částice E_1 .

$$\Delta E = 2E_0 - E_1 = \gamma(2A_0 - A_1)$$

Uvažujeme změnu celého povrchu nanočástic. Povrch koule je dán vztahem $A = 4\pi r^2$. Rovnici upravíme:

$$\Delta E = 4\pi\gamma(2r^2 - R^2) = 4\pi\gamma r^2 \left(2 - \frac{R^2}{r^2}\right) = 4\pi\gamma r^2(2 - \sqrt[3]{2^2})$$

Rovnice pro roztavený objem tedy je:

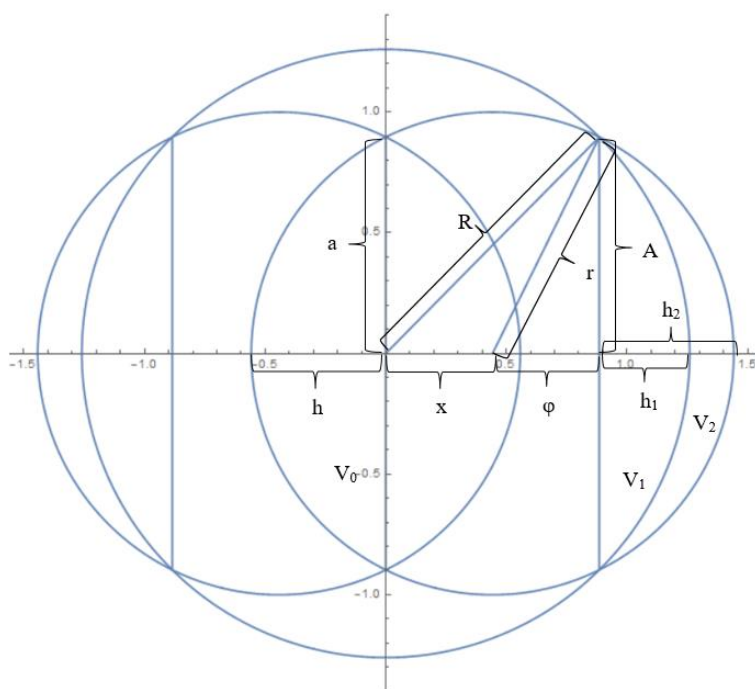
$$V_{natavený} = \frac{2}{3} \frac{m_\alpha}{\rho k_B} \frac{2\pi\gamma r^2(2 - \sqrt[3]{2^2})}{T_{tání} - T_0}$$

což lze upravit do relativní formy:

$$\varphi = \frac{V_{natavený}(r, T)}{\frac{4}{3}\pi r^3} \sim const \frac{1}{r} \frac{1}{T}$$

Stojí za povšimnutí, že obdobná rovnice v předchozím modelu byla úměrná $1/r^2$. To není chyba, v přechodí rovníci je jedno r nahrazeno mřížkovou konstantou. V této rovníci je třeba určit, pro jaký objemový zlomek $\varphi = \frac{V_{natavený}(r, T)}{\frac{4}{3}\pi r^3}$ dochází k přechodu.

Zvolíme-li $\varphi = 1$, tedy že k změně dochází až po roztátí celé nanočástice, dávají oba modely totožné výsledky. φ můžeme volit menší. Například $\varphi = 1/2$ lze interpretovat tak, že jedna částice zůstane v pevném stavu a druhá ji obalí. Toto není fyzikální, ale ilustruje to, že není potřené přeměnit celý objem pro vytvoření jedné kulové nanočástice. Hledejme tedy minimální φ pro které může dojít k přechodu viz obr. 10.



Obrázek 10 Parametrizace úlohy hledání nejmenšího přetaveného objemu při přechodu mezi dvěma částicemi do jedné

Objem, který se při slítí znázorněném na obrázku 10 musí přemístit, je dán překryvem dvou malých koulí, kde za V_0 bude uvažován objem jedné kulové úseče na obrázku parametrizované pomocí a a h . Dále za V_1 kulová úseč velké koule parametrizovaná pomocí A a h_1 . Konečně druhá kulová úseč malé koule parametrizována pomocí A a h_2 . Celkový přetvarovaný objem tedy je :

$$V = 2V_0 + 2(V_2 - V_1)$$

Celou úlohu budeme parametrizovat jako funkci x . Kulová úseč s objemem V_0 lze parametrizovat:

$$a = \sqrt{r^2 - x^2}$$

$$h = r - x$$

$$V_0 = \frac{\pi}{6} h(3a^2 + h^2)$$

Pro parametrizaci V_1 a V_2 je třeba nejprve určit Φ a A .

$$R^2 = (x + \Phi)^2 + A^2$$

$$r^2 = \Phi^2 + A^2$$

Po dosazení:

$$\Phi = \frac{R^2 - r^2 - x^2}{2x}$$

$$A = \sqrt{r^2 - \Phi^2}$$

$$h_1 = R - x - \Phi$$

$$h_2 = r - \Phi$$

Objem kulových úsečí:

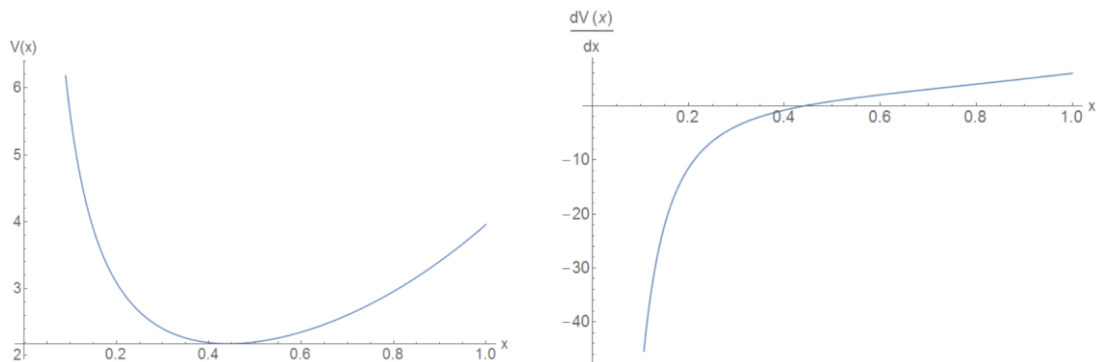
$$V_1 = \frac{\pi}{6} h_1 (3A^2 + h_1^2)$$

$$V_2 = \frac{\pi}{6} h_2 (3A^2 + h_2^2)$$

Cílem je minimalizace přemístěného objemu. Tedy řešení rovnice:

$$\frac{dV}{dx} = \frac{d(2V_0 + 2(V_2 - V_1))}{dx} = 0$$

Rovnici přemístěného objemu řeším pro $r = 1$, jelikož důležité jsou pouze poměry. Na obrázku 11 a 12 znázornuji funkci $V(x)$ a její derivaci. Na ose x je minimalizační parametr x . Na ose y natený objem $V(x)$ a derivace $dV(x)/dx$



Obrázek 11 Minimalizační křivka pro úlohu hledání minimálního přetaveného objemu

Funkce má extrém v bodě $x = 0,44$. Objem přemístěné části je 2,17. Celkový objem je 8,37. Jelikož jsou hledané pouze poměry, tak veličiny nemají rozměr. Poměr natené části ku celkovému objemu je:

$$\varphi \approx 1/4$$

K fázovému přechodu je třeba minimálně roztavit pouze čtvrtinu nanočástice. Roztavení nanočástic na odvrácených stranách je fyzikálně podivné. Nicméně výsledná částice nemusí být zcela symetrická a slítí probíhá postupně přes krček popsaný teorií výše.

2.2.5 Model energetické bilance

V původním modelu[19] se předpokládá uvolnění povrchové energie na styku dvou nanočástic. Tato energie se přemění na tepelnou, která roztaví kulovou úseč o jiném poloměru, než měl původní vrchlík, ze kterého se uvolnila energie. Ten se přetransformuje do válce. V modelu se neuvažuje povrchová energie roztavené úseče ani povrchová energie válce. Pro vyřešení tohoto problému byly navrženy následující úpravy.

Jako v původním modelu uvažujeme tvar rovnice:

$$V_{natavený} = \frac{2}{3} \frac{m_{\alpha}}{\rho k_B} \frac{E_{teplná}}{T_{tání} - T_0}$$

Tuto rovnici pro přehlednost upravíme do tvaru, kde budou vystupovat energie.

$$0 = E_{teplná} - (T_{tání} - T_0) \frac{3 \rho k_B}{2 m_{\alpha}} V_{natavený}$$

Tato rovnice popisuje pouze rovnovážné stavy. Zobecněme ji i pro nerovnovážné stavy. Tedy takové, pro které není levá strana nulová.

$$\Delta E = E_{teplná} - (T_{tání} - T_0) \frac{3 \rho k_B}{2 m_{\alpha}} V_{natavený}$$

Doposud nebyla provedena žádná výraznější změna proti původnímu modelu.

Uvažujme nyní že tepelná energie $E_{teplná}$ je funkcí přetvořené plochy.

Nanočástice uvolní energii úměrnou ploše vrchlíku. Plochu vrchlíku A_1 popíšeme parametry poloměru nanočástice r a poloměru vrchlíku a .

Nakonec vytvořený válcový povrch má povrch A_2 . Energie úměrná této ploše se musí vrátit do systému. Jelikož je tento válec popsaný parametry poloměru nanočástice r , poloměru válce a , který je stejný jako poloměr vrchlíku a délky válce H , který je dán jeho objemem, můžeme plochu válce parametrizovat také pouze pomocí r a a . Nakonec rozdíl těchto energií se uvolní ve formě tepelné energie a přetransformuje objem kulové úseče $V_{natavený}$. Poloměr této úseče je stejný jako poloměr vrchlíku. Tedy tento objem lze parametrizovat také pomocí a a r .

Výsledná rovnice:

$$\Delta E(r, a, T) = \frac{\gamma}{2} (A_1(r, a) - A_2(r, a)) - (T_{\text{tání}} - T_0) \frac{3 \rho k_B}{2 m_\alpha} V(r, a)_{\text{natavený}}$$

kde:

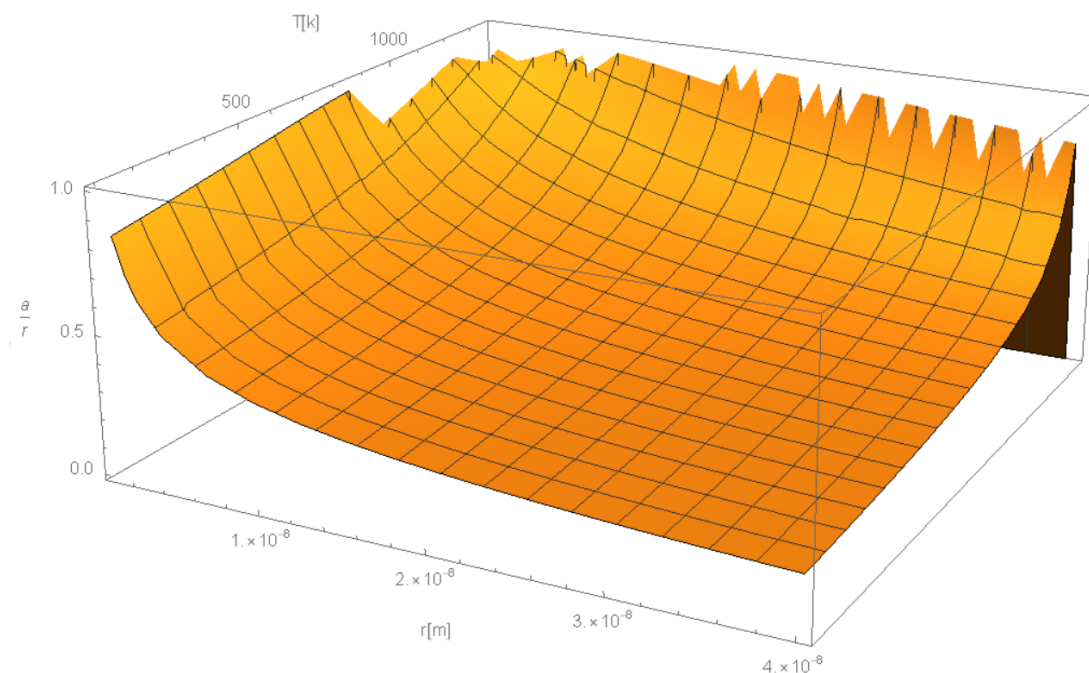
povrch vrchlíku: $A_1(r, a) = 2\pi r (r - \sqrt{r^2 - a^2})$

objem úseče: $V(r, a) = \frac{\pi (r - \sqrt{r^2 - a^2})}{6} (3a^2 + (r - \sqrt{r^2 - a^2})^2)$

povrch válce: $A_2(r, a) = \frac{(r - \sqrt{r^2 - a^2})^3}{3a^2} + (r - \sqrt{r^2 - a^2})^2$

Jako v původním modelu řešíme rovnovážný stav. Platí $\Delta E(r, a, T) = 0$

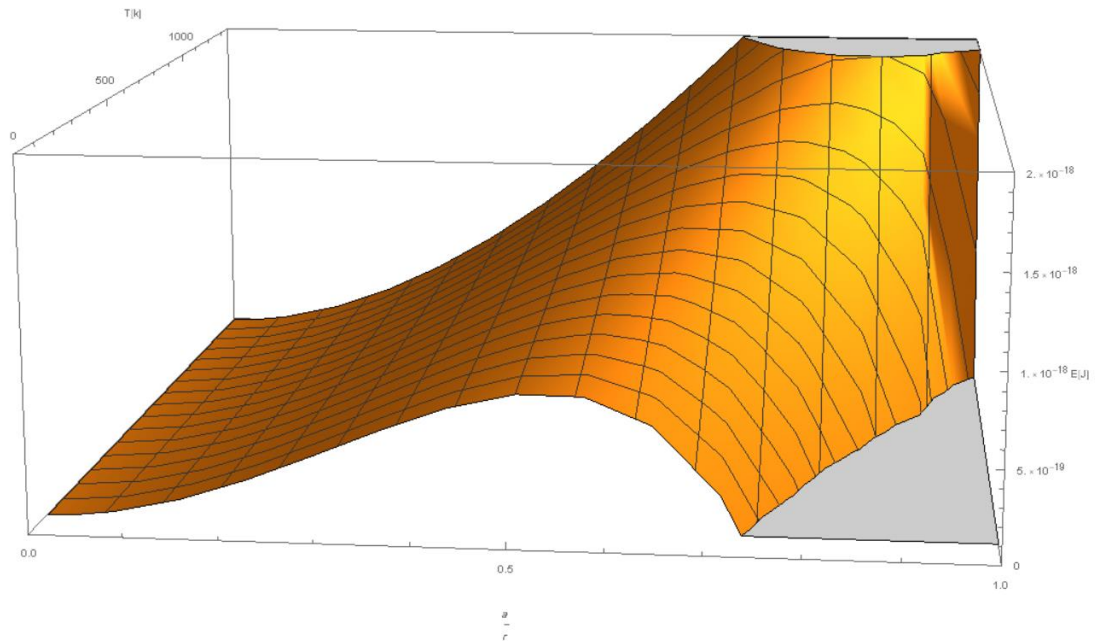
Tj. hledáme kořen rovnice. Závislost je vykreslena na obrázku 12.



Obrázek 12 Závislost relativního poloměru krčku na teplotě a velikosti nanočástic

Pro malé nanočástice (~ 1 nm) dává tento model velice podobné výsledky jako původní model [19]. Pro větší nanočástice (> 10 nm) se modely odlišují. Původní nepředpovídal žádné slévání. Rozdíl mezi grafy bude znázorněn v experimentální části na obrázcích 39, 40, 43, 44. Tento model předpovídá měřitelné slévání.

Restrikci funkce $\Delta E(r, a, T)$ lze vést i v proměnné r_2 . Pro $r = \text{const}$. Sledujeme energetickou bilanci pro poloměry krčku a (obr.13)



Obrázek 13 Energetická bilance pro různé poloměry krčků a .

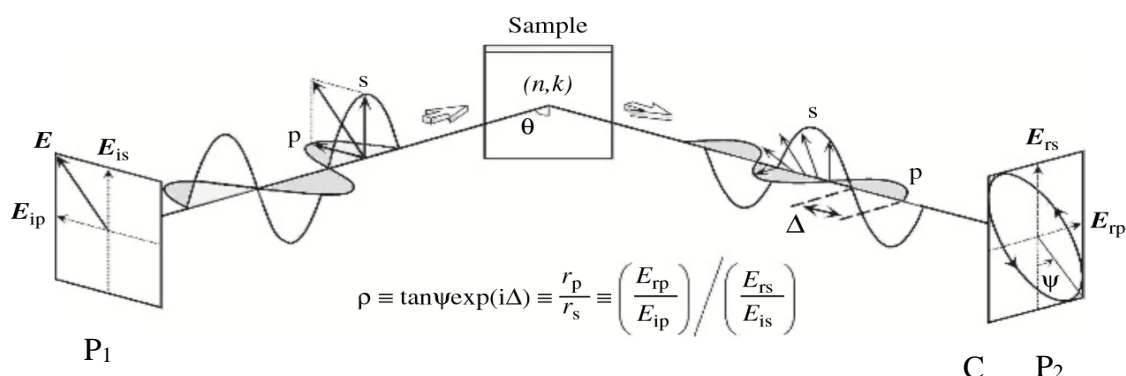
Obrázek 13 je vykreslen pro $r = 1,5 \text{ nm}$ a $\Delta E > 0$. Stav $\Delta E < 0$ jsou nefyzikální. Pro $\Delta E = 0$ (průsečík grafu s šedou plochou) vidíme rovnovážnou hodnotu poloměru krčku a jako na předchozím grafu. Bude-li krček mít menší poloměr než rovnovážné a , z grafu odečteme, že se jedná o nerovnovážnou hodnotu, kde bylo uvolněno více energie z povrchu, než bylo přeměněno do energie potřebné k roztavení objemu V . Tyto polohy jsou tedy nestabilní. Pro velké poloměry nanočástic při nízkých teplotách se zdá energetický rozdíl malý a mohly by se realizovat i jiné poloměry krčků než a rovnovážné.

Lze uvažovat i o dalším vývoji modelu, kde by se pravděpodobně dala vyjádřit pravděpodobnost přechodu do slitého stavu vzhledem k poměrně malé výpočetní náročnosti modelu by mohly být zajímavé i jeho varianty se započtením vlivu podložky, různých velikostí částic a dotyku více než dvou částic.

2.3 Elipsometrie

Elipsometrie je optická nedestruktivní metoda vhodná pro určování parametrů tenkých vrstev. Tato metoda je založena na změně parametrů světla interagujícího se vzorkem. V praxi se používá tzv. reflexní měření. Limitujícími faktory elipsometrie je například tloušťka vrstvy. Pro kovové vrstvy tlustší než 100 nm již metoda není citlivá na změny. Další limitací je drsnost vrstvy. Pro velké drsnosti vrstvy není již světlo částečně polarizované.

2.3.1 Experimentální uspořádání



Obrázek 14 Schématické znázornění elipsometru. Převzato z [21]

Schéma elipsometru je popsáno na obrázku 14. Zdrojem nepolarizovaného světla v elipsometru je lampa svítící ve vhodném spektrálním oboru. Nepolarizované světlo dopadá na polarizátor (P_1). Polarizátor propouští pouze světlo lineárně polarizované pod konkrétním úhlem.

Lineárně polarizované světlo se dále šíří prostředím a dopadá na vzorek. Interaguje s vzorkem. Interakce se vzorkem je plně popsána parametry indexu lomu n a absorpce k . Existuje několik variant uspořádání. Světlo postupuje do kompenzátoru (C), který podle úhlu natočení α mění fázový rozdíl na sebe kolmých složek světla. Dále světlo prochází dalším polarizátorem (P_2) otočeným vůči rovině vzorku o úhel β . Světlo nakonec dorazí do detektoru, což je spektrometr zaznamenávající intenzitu světla na jednotlivých vlnových délkách. Pro parametry výsledné vlny existuje jednoznačný vztah mezi n, k a ψ, Δ . Měněním parametrů α a β lze rekonstruovat parametry $\psi = \frac{E_{1x}}{E_{1y}}$ a $\Delta = \Phi_{1x} - \Phi_{1y}$ vlny, která interagovala se vzorkem.

Následně lze určit elipsometrický parametr:

$$\rho \equiv \tan \psi \exp i\Delta \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} / \frac{E_{rs}}{E_{is}}$$

2.3.2 Interakce světla se vzorkem

Teorie interakce světla s prostředím je příliš širokým tématem a proto se jí zde nebudu podrobně zabývat. Teorie je podrobně popsána v [21, Kap.2,3]. Pro popis interakce je třeba odvodit lom světla a z něj vycházející Fresnelovy koeficienty, absorpci t.j. telegrafní rovnici a interferenci na tenké vrstvě.

Velmi praktický přístup k popisu optických vlastností vrstevnatých struktur jsou interferenční matice (bližší odvození například v knize Jaromíra Křepelky – Tenké vrstvy [22]). Systém vrstev lze popsat takto:

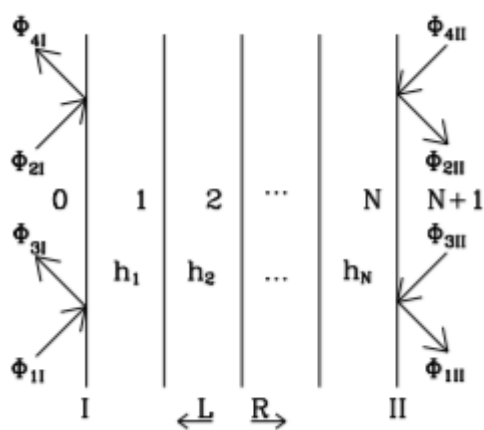
$$\vec{\Phi}_0 = \vec{T}_0^{-1} \prod_{k=1}^N \vec{M}_k \vec{T}_{N+1} \vec{\Phi}_{N+1}$$

Kde \vec{M}_k je interferenční matice \vec{T}_0^{-1} a \vec{T}_{N+1} matice přechodu a $\vec{\Phi}_0$, $\vec{\Phi}_{N+1}$ vektory popisující původní a výslednou elektromagnetickou vlnu.

$$\vec{\Phi}_0 = \begin{pmatrix} \Phi_{0sIN} \\ \Phi_{0pIN} \\ \Phi_{0sOUT} \\ \Phi_{0pOUT} \end{pmatrix}$$

$$\vec{\Phi}_k = \begin{pmatrix} \Phi_{ksIN} \\ \Phi_{kpIN} \\ \Phi_{ksOUT} \\ \Phi_{kpOUT} \end{pmatrix}$$

,což je graficky znázorněno na obrázku 15.



Obrázek 15 Grafické znázornění módů elektromagnetické vlny.

Podle výše popsané elipsometrie jsou známy vektory $\vec{\Phi}_0$ a $\vec{\Phi}_k$. Z těchto vektorů lze jednoznačně zrekonstruovat tvar matice přenosu:

$$\vec{S} = \vec{T}_0^{-1} \prod_{k=1}^N \vec{M}_k \vec{T}_{N+1}$$

jelikož jednotlivé element matice \vec{S} jsou definovány transmisními a reflexními koeficienty.

2.3.3 Elipsometrický model

Úkolem elipsometrických modelů je rozložit matici \vec{S} do součinu interferenčních matic jednotlivých vrstev \vec{M}_k . Z \vec{M}_k lze určit vlastnosti jednotlivých vrstev. Například z definice interferenční matice:

$$\vec{M}_k = \vec{T}_k \exp\left(i \frac{\omega}{c} L_k h_k\right) \vec{T}_k^{-1}$$

je vidět, že jedním z nejjednodušejí určitelných parametrů je tloušťka vrstvy h_k .

Rozklad matice přenosu \vec{S} je netriviální úloha, řešitelná pouze numerickými metodami. Bez předchozích znalostí základních fyzikálních vlastností (počet vrstev, řádová tloušťka vrstev), které jsou použité jako vstupní parametry je úloha téměř neřešitelná. Jelikož úloha obsahuje veliké množství parametrů, je třeba fitovaný model držet co nejjednodušší i za cenu jisté nepřesnosti.

Pro různé typy vrstev například polymery, kovy, oxidy kovů, drsné vrstvy, atd, jsou vypracované jednoduché fyzikální modely. Pro mé měření kovových nanočástic byly důležité:

Drudeho oscilátor [21, Kap. 5.2]

Vhodný pro popis látek obsahujících volné nosiče náboje. Používá se pro popis kovů.

Lorentzuv oscilátor [21, Kap. 5.2]

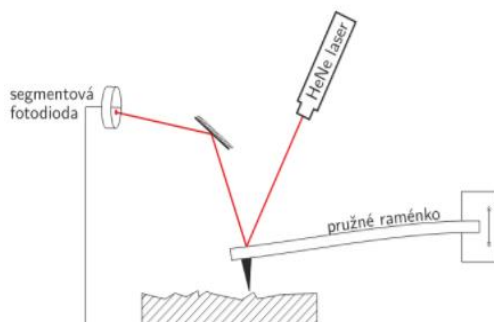
Lorentzuv oscilátor popisuje látku soustavou klasických elektromagnetických oscilátorů.

Effective Medium Theory [21, Kap. 5.2]

Modely popisující prostředí složené z více složek. Modely popisují směs dielektrických koulí v prostředí vzduchu. Při měření bylo pracováno s modelem vytvořeným Bruggemanem Effective Medium Approximation (EMA), který umožňuje pracovat s více složkami. Tento model byl používán nejvíce jelikož jeho definice dielektrické koule ve vzduchu se velmi blíží popisu nanočástic.

2.4 AFM

Mikroskopie atomových sil [6] (Atomic force microscopy) je zobrazovací metoda schopná rozlišit objekty o rozměrech desítek nanometrů. AFM je založená na systematickém projíždění povrchu sondou a měřením jeho polohy pomocí odrazu laserového paprsku od hrotu (obr.16)



Obrázek 16 AFM

Při měření byl použit semikontaktní mód, při kterém ramínko senzoru kmitá svojí rezonanční frekvencí nad povrchem. Výškové změny povrchu měřitelně ovlivňují tyto kmity.

Hrot senzoru má tvar polokoule s poloměrem typicky několik nanometrů. Tato velikost je srovnatelná s rozměry měřených nanočástic a je tedy třeba uvažovat konvoluci hrotu s povrchem. Krčky popsané v teoretickém modelu mezi nanočásticemi jsou metodou AFM neměřitelné. Snímky z experimentální části byly pořízeny na přístroji Ntegra Prima, NT-MDT [23].

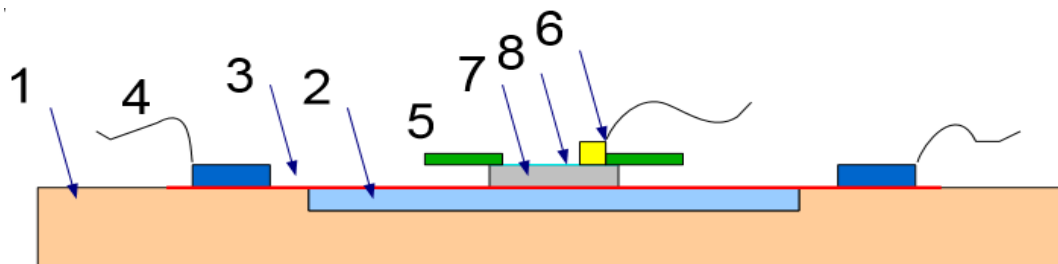
2.5 SEM

Rastrovací elektronový mikroskop (scanning electron microscope) je mikroskop používající jako měřící sondu elektronový svazek. Elektronový svazek je fokusován na povrch soustavou kondenzátorových čoček. Elektronový svazek interaguje s povrchem za vzniku zpětně odražených elektronů, prošlých elektronů, sekundárních elektronů a RTG záření. Pro měření svých vzorků bylo užito měření sekundárních elektronů. Snímky z experimentální části byly pořízeny na přístroji Tescan Mira 1.

3 Experimentální část

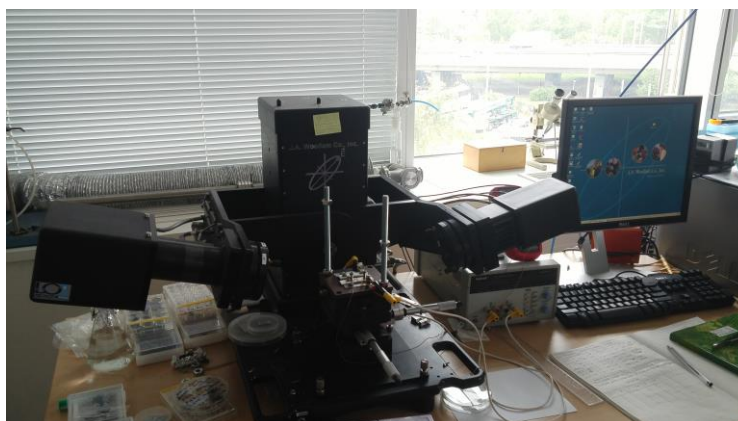
3.1 Experimentální uspořádání

Kovové nanočástice byly připravovány na křemíkové destičky, které byly zahřívány. Zahřívání probíhalo na stolečku, který byl pro účely experimentu vylepšen. Zahřívací stoleček byl umístěn v elipsometru a optické parametry byly měřeny In-situ. Schématické experimentální uspořádání je na obrázku 17.



Obrázek 17 Experimentální uspořádání. Převzato z [15]

Do zahřívacího stolku (1) bylo umístěno podložní sklíčko (2) s plošným odporem (3). Plošný odpor byl připojen ke zdroji stejnosměrného napětí (4). Vzorek (7) s nanočásticemi (8) byl umístěn na plošném odporu. Velkým problémem se ukázalo měření teploty. Při původním návrhu stolku nebyl dostatečný přítlak teploměru ke vzorku a měření teploty bylo nedostatečné. Vytvořil jsem teflonové držáky (5), které přitlačovaly platinový teploměr (6) ke vzorku. Celý stolek byl umístěn do elipsometru způsobem znázorněným na obr 18.



Obrázek 18 Elipsometr (Woollam M-2000DI) se zahřívacím stolečkem.

Vzorky byly zahřívány v rozmezí teplot 20°C-170°C pro měděné nanočástice a 20 - 350°C pro stříbrné ostrůvky a zlaté nanočástice (pracovalo se s plošným odporem určeným do 200°C, ukázalo se ale, že s ním lze pracovat až do 350 °C). Rozmezí teplot bylo zvoleno tak, aby pro nejvyšší teploty již nedocházelo k elipsometricky

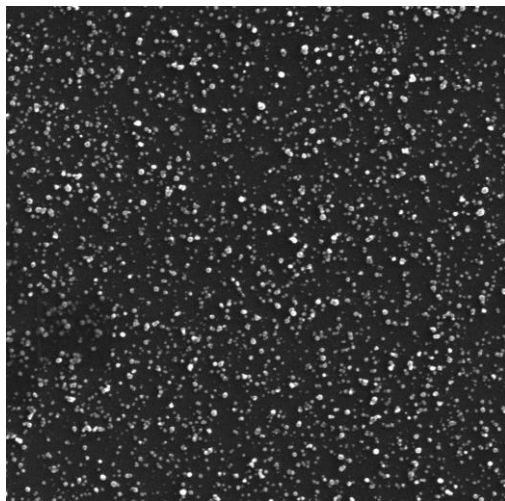
měřitelným změnám. Jednotlivé vzorky byly připraveny v sériích typicky po třech, kde pro jednu sérii vzorků byly předpokládány stejné vlastnosti. Ze vzorků byl jeden vždy nechán jako referenční, jeden zahřátý na konečnou teplotu a poslední sloužil pro kontrolní zahřátí, případně byl zahřátý na teplotu, kde probíhaly zajímavé změny. Výsledné vzorky byly poté charakterizovány pomocí buď AFM nebo SEM mikroskopie.

3.2 Výsledky měření

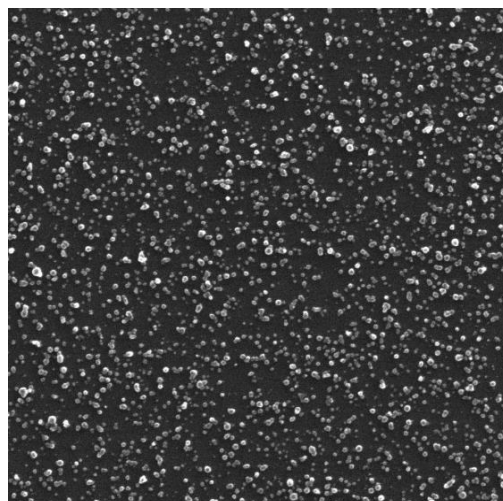
3.2.1 Měděné nanočástice

Měděné nanočástice byly zahřívány v rozmezí 20°C - 170°C. Toto rozmezí bylo zvoleno jelikož při elipsometrickém měření již při 170°C neprobíhaly žádné výrazné změny. Měděné nanočástice měly před zahřátím typický poloměr 5-15 nm. K dispozici byly dva druhy vzorku. Vzorek se přibližně 12% pokrytím a s přibližně 40% pokrytím. Měděné nanočástice byly charakterizovány pomocí SEM.

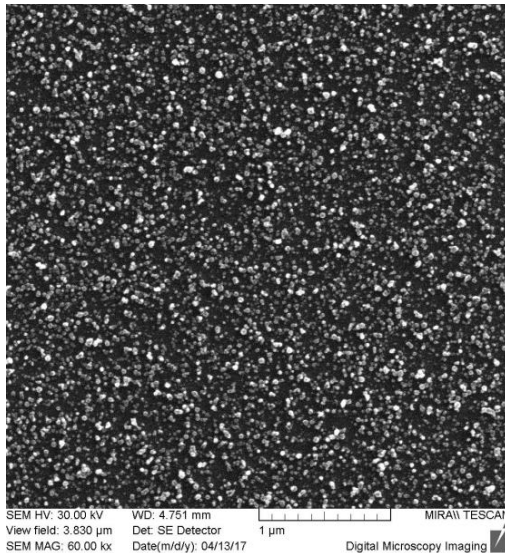
3.2.1.1 SEM snímky



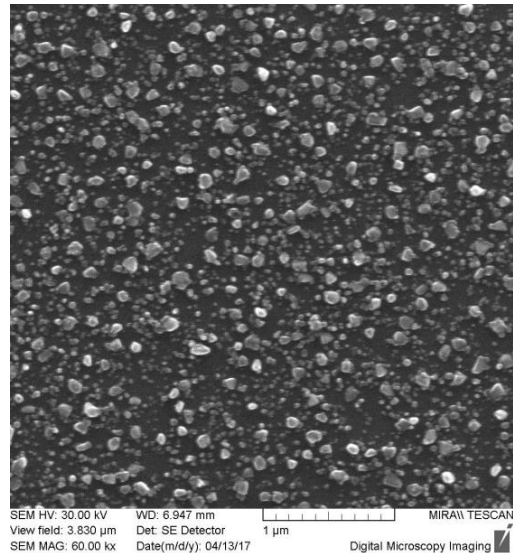
Obrázek 19 SEM Cu, 12% pokrytí, 20°C



Obrázek 20 SEM Cu, 12% pokrytí, 170°C



Obrázek 21 SEM Cu, 40% pokrytí, 20°C

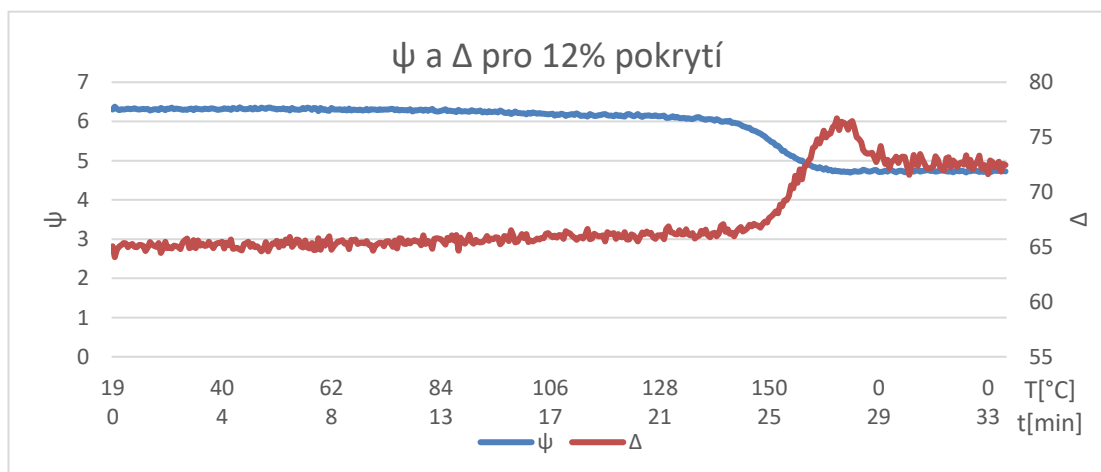


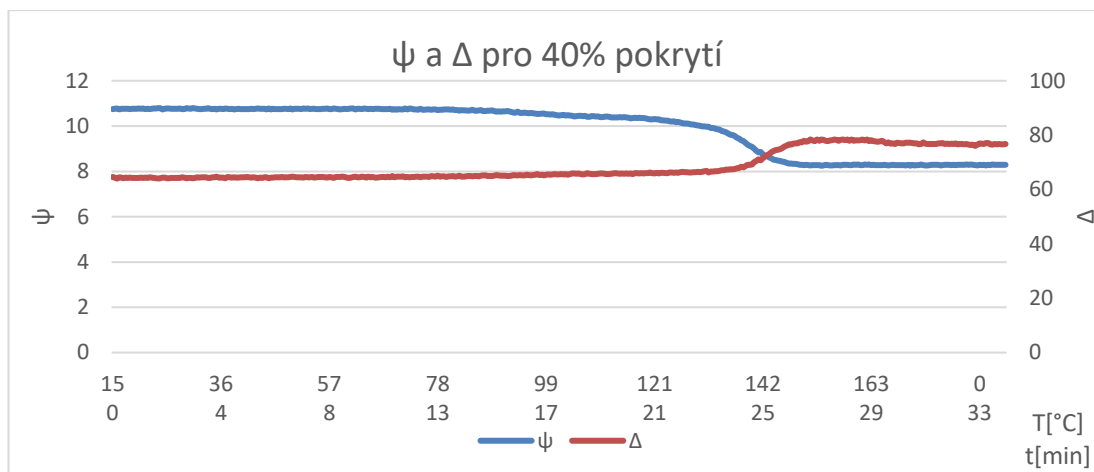
Obrázek 22 SEM Cu, 40% pokrytí, 170°C

Ze snímků (obr 20, 21, 22, 23) je patrné, že ke slévání nanočástic docházelo hlavně pro velké pokrytí, kde největší slitky mají poloměr větší než 25 nm. SEM charakterizace byla udělána i s dalším rozlišením a také pro teploty 120 °C a 150°C. Tyto snímky jsou přiloženy v příloze.

3.2.1.2 Elipsometrie

Elipsometrické měření probíhalo In-situ v průběhu zahřívání. Byly tedy naměřeny parametry $\psi(t)$ a $\Delta(t)$ závislé na času. Také byla v průběhu experimentu měřena teplota vzorku $T(t)$. Lze tedy zkonstruovat závislost $\psi(T)$ a $\Delta(T)$. Závislosti jsou vykreslené v následujících grafech (obr. 23)

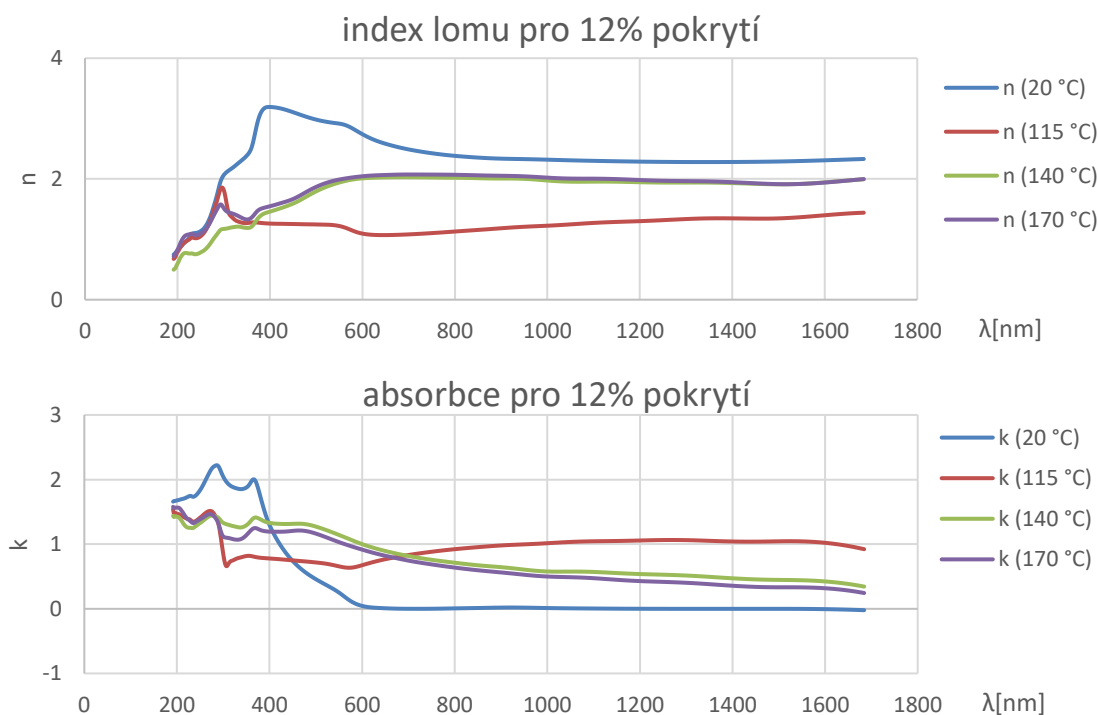


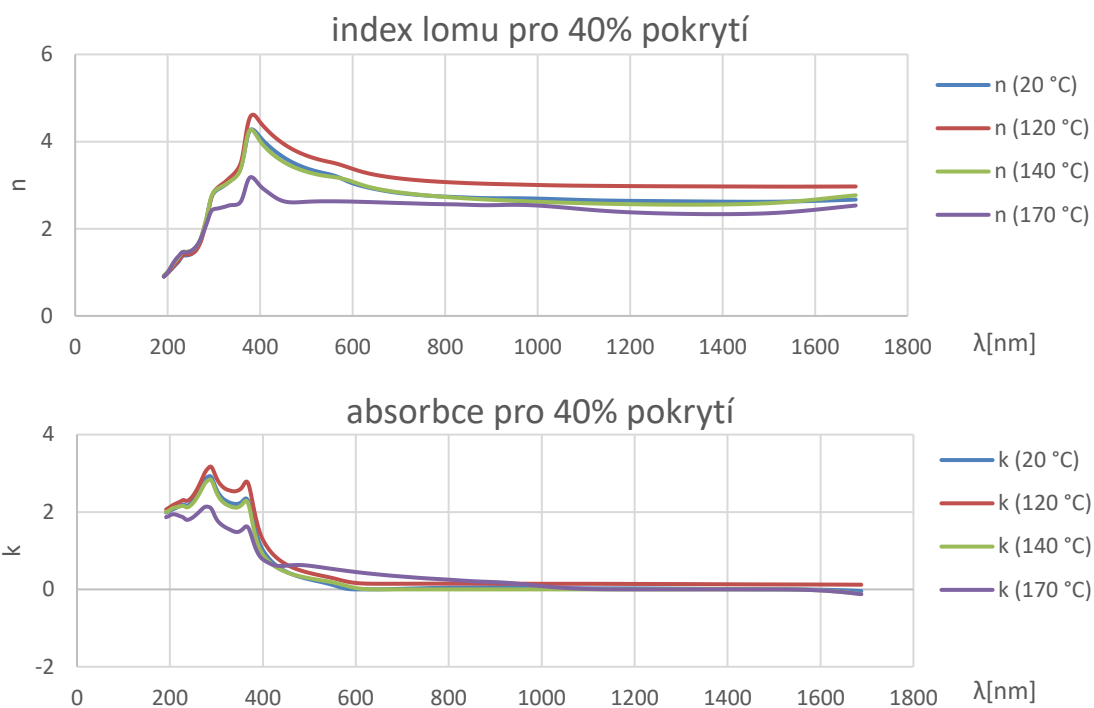


Obrázek 23 Grafy ψ a Δ pro měděné nanočástice

Ačkoliv parametry ψ a Δ nemají přímý fyzikální význam, jejich změna je dobrým indikátorem, že se vzorkem se něco děje. Z grafu lze odečíst, že výrazné změny na obou typech vzorků probíhaly od 100°C do 170°C . Pro znázornění změn byl jeden ze vzorků v obou sériích zahřát na 120°C a druhý na 150°C a pořízeny SEM snímky. Tyto snímky jsou v příloze.

Pro teploty 20°C , 120°C , 150°C a 170°C byly vykresleny optické konstanty n a k v závislosti na vlnové délce světla (obr.27) Průběh optických vlastností byl aproximován pomocí B-Spline.





Obrázek 24 Grafy optických konstant n a k pro měděné nanočástice

Vykreslené grafy na (obr.24) nelze snadno fyzikálně interpretovat. Kvůli poměrně vysokému indexu lomu vrstvy je model velmi citlivý na optické vlastnosti křemíku a mezi $\lambda = 200-400$ nm model obsahuje pravděpodobně nereálné artefakty. Měď také v průběhu experimentu nejspíše oxidovala. To také ztěžuje interpretaci. Dále byl vytvořen elipsometrický model založený na teorii efektivního prostředí. (obr.25)

```

Layer Commands: Add Delete Save
Include Surface Roughness = OFF
- Layer # 2 = EMA Thickness # 2 = 12.65 nm (MSA)
  # of Constituents = 2
  - Material 1 = EMA
    # of Constituents = 2
    - Material 1 = CuO_genosc
      Add Oscillator Show Dialog Fast Gaussian Calc = ON
      Einf = 1.000
      UV Pole Amp. = 129.3108 UV Pole En. = 11.000
      IR Pole Amp. = -0.0171
      Fit All Clear All Add Amp. Add Br. Add En.
      1: Type = Tauc-Lorentz Amp1 = 26.6638
        Br1 = 3.659 Eo1 = 3.622 Eg1 = 1.190 Common Eg = OFF
    - Material 2 = Cu_Genosc_1d1f1f1
      Add Oscillator Show Dialog Fast Gaussian Calc = ON
      Einf = 1.000
      UV Pole Amp. = 292.9972 UV Pole En. = 11.000
      IR Pole Amp. = -44.0596
      Fit All Clear All Add Amp. Add Br. Add En.
      1: Type = Drude(RT) Resistivity (Ohm-cm)1 = 2.3530E-06 Scat. Time (fs)1 = 15.721
      2: Type = Lorentz Amp2 = 3.726526 Br2 = 3.9106 En2 = 5.230
      3: Type = Tauc-Lorentz Amp3 = 211.2381
        Br3 = 0.672 Eo3 = 1.978 Eg3 = 1.913 Common Eg = OFF
      met% (Mat 2) = 0.0 (MSA)
      depolarization = 0.333 Analysis Mode = Maxwell-Garnett
    Material 2 = Void
    EMA % (Mat 2) = 59.2 (MSA)
    depolarization = 0.333 Analysis Mode = Bruggeman
  Layer # 1 = SiO2_JAW Thickness # 1 = 1.50 nm
  Substrate = Si_JAW
  Angle Offset = 0.000
- MODEL Options
  Include Substrate Backside Correction = OFF
  Model Calculation = Ideal
   Multi Sample Analysis
  Add Fit Parameter Delete All Parm

| Data Set | EMA % (Mat 2) | met% (Mat 2) | Thickness # 2   |
|----------|---------------|--------------|-----------------|
| #1       | <b>81.7</b>   | <b>94.1</b>  | <b>12.42 nm</b> |
| #2       | <b>59.2</b>   | <b>0.0</b>   | <b>12.65 nm</b> |


  + FIT Options
  + OTHER Options
  Configure Options
  Turn Off All Fit Parameters

```

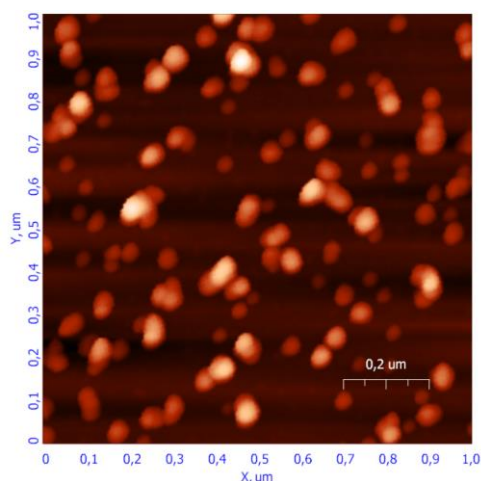
Obrázek 25 Elipsometrický model použitý pro měděné nanočástice v programu CompleteEASE [24]

V modelu byly použity dvě metody EMA. První určuje poměr nanočástice / prázdný prostor (Bruggeman) a druhá poměr měď / oxid mědi(Maxwell-Garnett). Elipsometrie tedy předpovídá jak slévání, tak oxidaci měděných nanočástic.

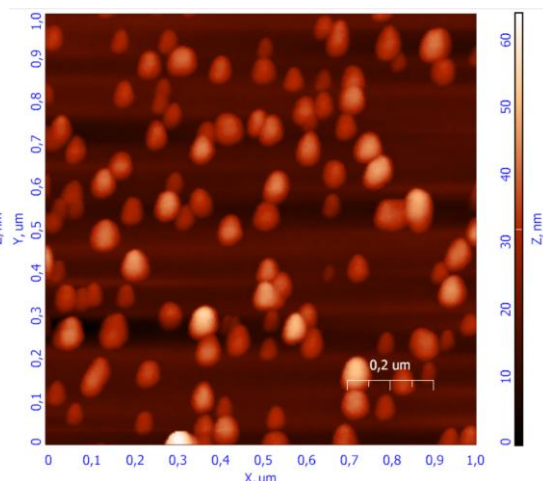
3.2.2 Zlaté nanočástice

Zlaté nanočástice byly zahřívány v rozmezí 20°C - 350°C. Typický poloměr nanočástic je 25nm. Byly připraveny v ICMM v Madridu ve skupině profesora Y. Huttela. Pro mé měření byly vybrány vzorky s pokrytím 2% a 17% . Vzorky byly charakterizovány pomocí AFM. Zahřívací protokol u zlatých vzorků byl jiný než u mědi a stříbra. Jelikož tyto vzorky byly připravovány externě a bylo jich pouze několik, bylo třeba s nimi šetřit. Proto byly pouze dva vzorky, které byly dodány ve dvou exemplářích opakovaně zahřívány na vyšší teploty. Jelikož při měření docházelo pouze k malým změnám, lze předpokládat, že to nemělo velký vliv na měření.

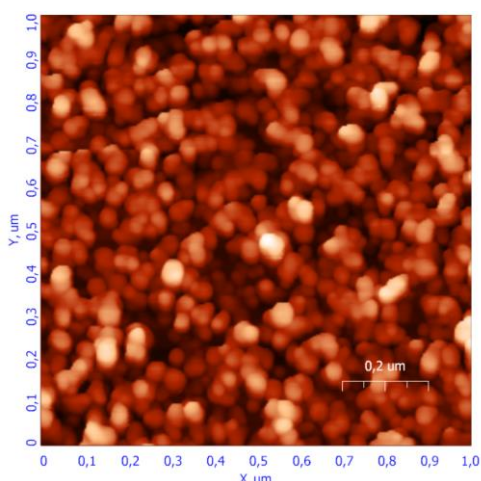
3.2.2.1 AFM snímky



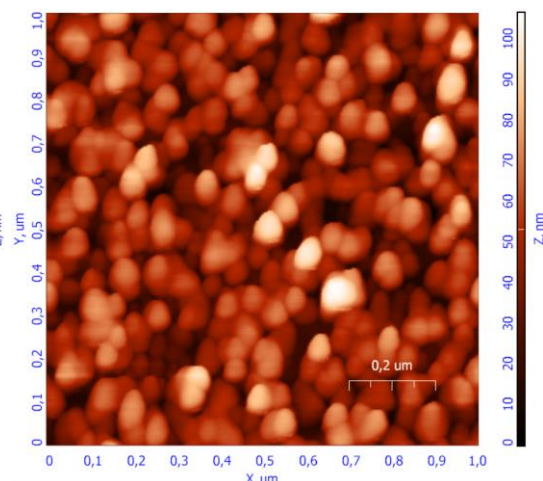
Obrázek 26 Au, 2% pokrytí, 20°C



Obrázek 27 AFM Au, 2% pokrytí, 350°C



Obrázek 28 AFM Au, 17% pokrytí, 20°C



Obrázek 29 AFM Au, 17% pokrytí, 350°C

Ze snímků (obr. 26, 27, 28, 29) je patrné, že nanočástice se téměř neslévaly. To bylo způsobeno tím, že nanočástice byly příliš velké. Pomocí softwaru Image Analysis 3.5 [23] byla provedena statistika velikosti nanočástic. Statistiku jsem dělal pouze pro 2% pokrytí, jelikož pro 17% je na snímku nanočástic příliš. Nanočástice leží ve více vrstvách a překrývají se. Proto nelze dobře určit jejich velikost.

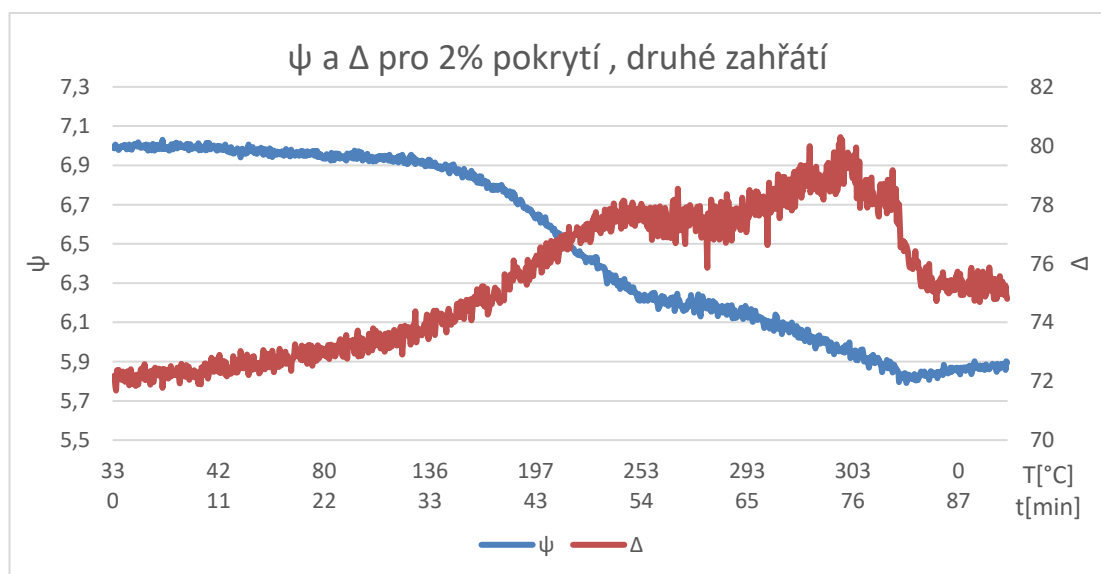
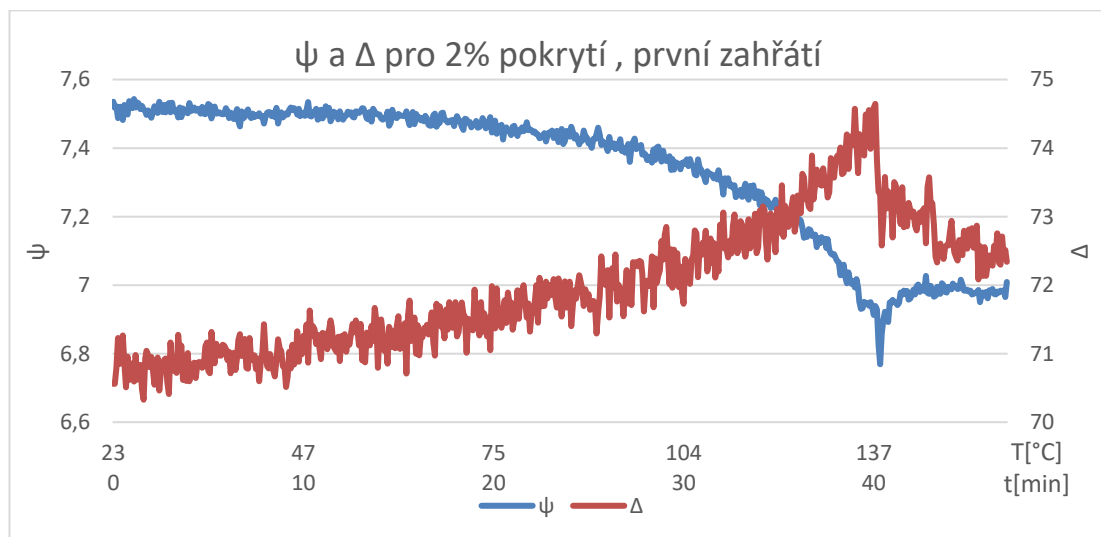
Pro 2% pokrytí je poloměr nanočástic při 20°C $r_{20^\circ\text{C}} = (24 \pm 1)$ nm. Počet celých nanočástic na obr. Je $N_{20^\circ\text{C}} = 88$. Pro teplotu 350°C je poloměr $r_{350^\circ\text{C}} = (28 \pm 1)$ nm a počet částic $N_{350^\circ\text{C}} = 98$.

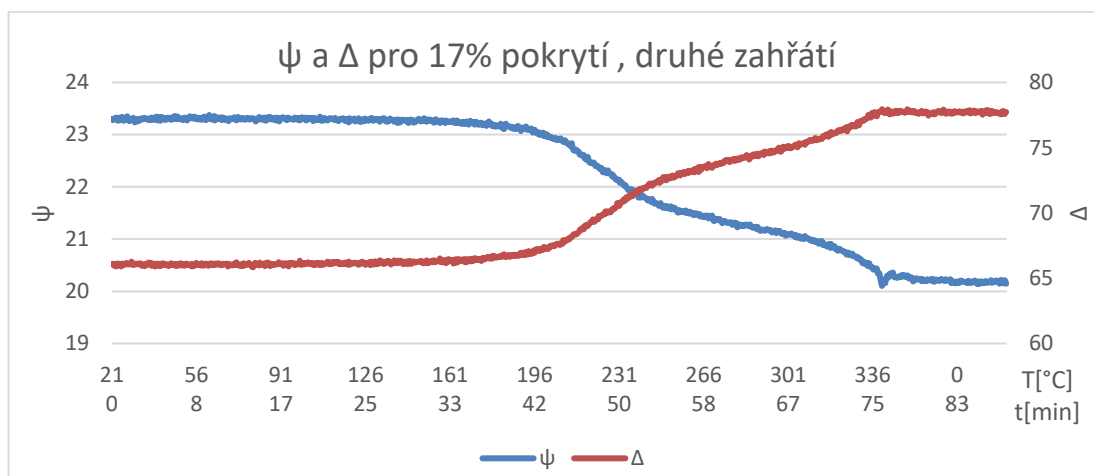
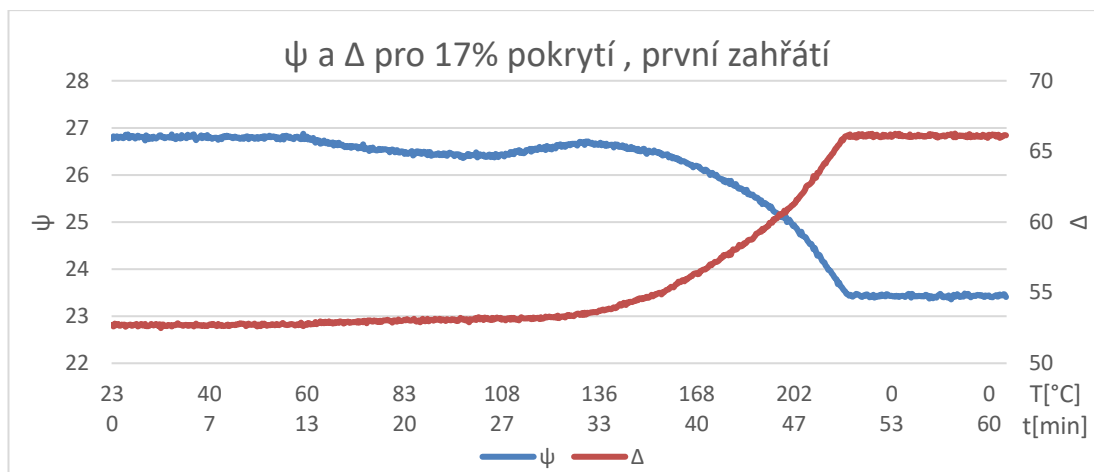
Z dvou měřených parametrů (N,r) statistického zpracování je vidět jistý rozdíl, který odpovídá slévání. Nicméně parametr N není natolik rozdílný aby nemohl být způsoben výběrem měřeného místa. Také parametr r není příliš přesvědčivý. Ačkoliv chyba určení r je pouze 1 nm, tak tato chyba je pouze statistická. Snímek (obr.27) je mírně

protážený v ose y což má vliv na velikost měřených nanočástic. Zjednodušeně program určuje nanočástice podle kontrastu podložka/částice. Tento parametr je subjektivní a výsledky jsou dány pozorovatelem. Při mém zpracování jsem tento parametr nechal automaticky nastavit abych alespoň dosáhl srovnatelných vstupních parametrů pro statistiku. Samostatné měření slévání zlata AFM metodou hodnotím nepřesvědčivě. V kontextu elipsometrie se zdá, že k malému slévání došlo. AFM snímky byly pořízeny i při jiném rozlišení a při teplotě 170°C. Snímky přikládám do přílohy práce.

3.2.2.2 Elipsometrie

Stejně jako u měděných nanočástic byly nejprve studovány vlastnosti parametrů $\psi(t)$ a $\Delta(t)$. Obr(30)

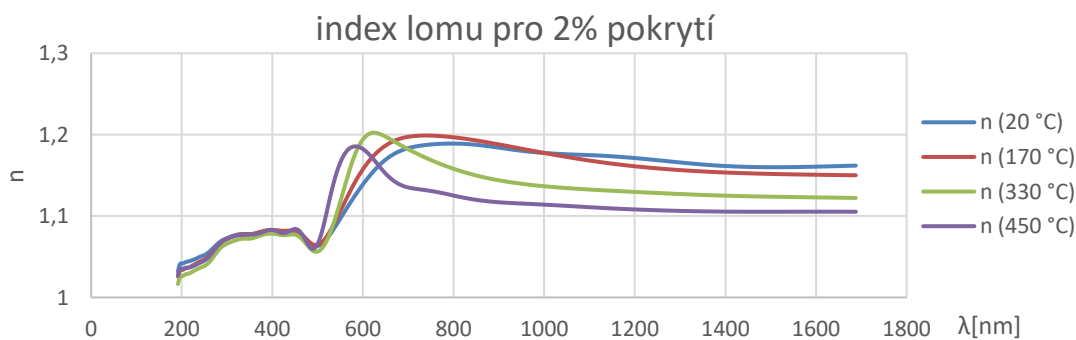


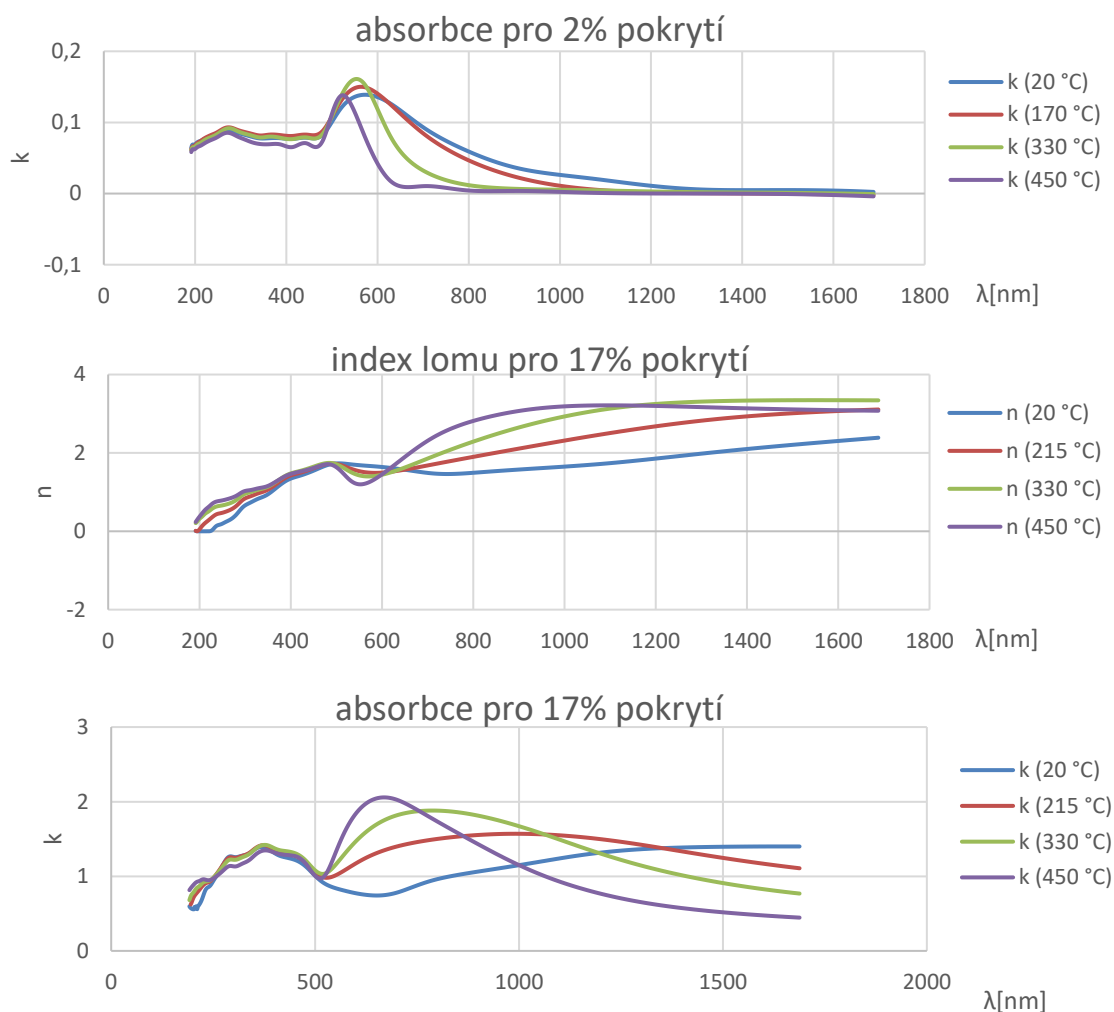


Obrázek 30 Grafy ψ a Δ pro zlaté nanočástice

Změny parametrů $\psi(t)$ a $\Delta(t)$ jsou velmi malé, což je v souladu se snímky z AFM, kde také nebyly pozorovány velké změny. Také je vidět, že ani při nejvyšších dosahovaných teplotách děj nekončí. Zlaté nanočástice by bylo vhodné zahřívát ještě na vyšší teploty.

Stejně jako u měděných nanočástic byly určeny optické konstanty n a k v závislosti na λ pomocí B - spline. (obr 31)





Obrázek 31 Grafy optických konstant n a k

Za povšimnutí stojí hlavně graf absorpce pro 2% pokrytí. Kolem 500 nm je vidět plazmonový peak. Není-li většina nanočástic navzájem v kontaktu, tak šířka tohoto peaku určuje distribuci velikostí nanočástic. Z grafu je vidět, že se vzrůstající teplotou se tento peak zužuje a posunuje ke kratším vlnovým délkám. Toto lze interpretovat tak, že se spíše slévají menší nanočástice.

Nakonec byl vytvořen elipsometrický model pro vrstvu s 12% pokrytím. (obr. 32)

Na grafech (obr. 31) jsou i optické konstanty pro teplotu 450 °C. Vzorky byly zahřáty v peci na 450 °C. AFM snímky po zahřátí na 450 °C vyhotoveny nebyly.

Layer Commands: **Add Delete Save**
 Include Surface Roughness = **OFF**

- Layer # 2 = **EMA** Thickness # 2 = **8.15 nm** (MSA)
 # of Constituents = **2**
 Material 1 = **Void**
 - Material 2 = **Au_genosc**
[Add Oscillator](#) [Show Dialog](#) Fast Gaussian Calc = **ON**
 Einf = **1.000**
 UV Pole Amp. = **-78.6278** UV Pole En. = **11.000**
 IR Pole Amp. = **65.6306**
Fit All Clear All Add Amp. Add Br. Add En.
 1. Type = **Drude(RT)** Resistivity (Ohm-cm)1 = **0.00056978** Scat. Time (fs)1 = **0.697**
 2. Type = **Tauc-Lorentz** Amp2 = **91.2790**
 Br2 = **3.503** Eo2 = **3.376** Eg2 = **1.768** Common Eg = **OFF**
 3. Type = **Lorentz** Amp3 = **2.079468** Br3 = **0.6021** En3 = **2.819**
 EMA XY = **29.6** (MSA)
 depol XY = **0.333** Analysis Mode = **Bruggeman**

Layer # 1 = **NTVE_JAW2** Thickness # 1 = **1.50 nm**
 Substrate = **SL_JAW**
 Angle Offset = **0.000**

- **MODEL Options**
 Include Substrate Backside Correction = **OFF**
 Model Calculation = **Ideal**
Multi Sample Analysis
[Add Fit Parameter](#) [Delete All Parm](#)

Data Set	Thickness # 2	EMA XY
#1	8.15 nm	29.6
#2	8.65 nm	28.2
#3	8.28 nm	28.4
#4	12.00 nm	16.1
#5	15.08 nm	11.0

+ **Parameter Coupling**
 + **FIT Options**
 + **OTHER Options**
Configure Options
Turn Off All Fit Parameters

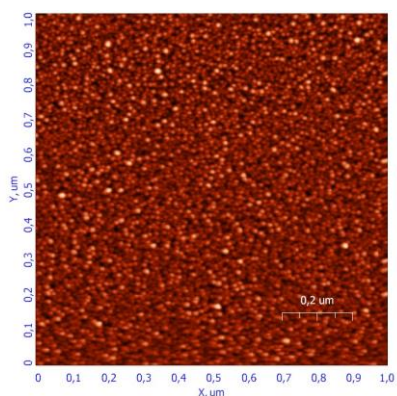
Obrázek 32 Elipsometrický model pro zlaté nanočástice.

3.2.3 Stříbrné ostrůvky

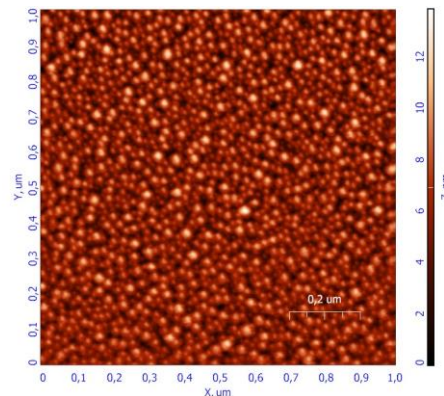
Stříbrné ostrůvky byly zahřívány v rozmezí teplot 20°C – 350°C Typický poloměr a velikost absolutního pokrytí nebylo určeno jelikož se pro jednotlivé experimenty velmi lišilo. Jelikož můžeme předpokládat, že množství deponovaného materiálu je lineární funkcí času, lze určit relativní množství nadeponovaného materiálu. Je-li relativní pokrytí prvního vzorku, který byl deponován 15 s (obr.33) $\varphi_1 = 1$. Pak byly zpracovány vzorky s pokrytím $\varphi_1 = 1$, $\varphi_2 = 4$, $\varphi_3 = 8$, $\varphi_4 = 16$ $\varphi_5 = 24$. Pro celkové zpracování byly vybrány vzorky s pokrytím $\varphi_2 = 4$ (obr. 33 ,34) a $\varphi_4 = 16$ (obr. 35 ,36).

3.2.3.1 AFM snímky

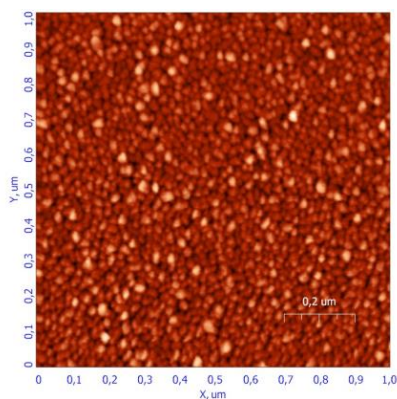
Byly pořízeny AFM snímky stříbrných nanočástic obr.



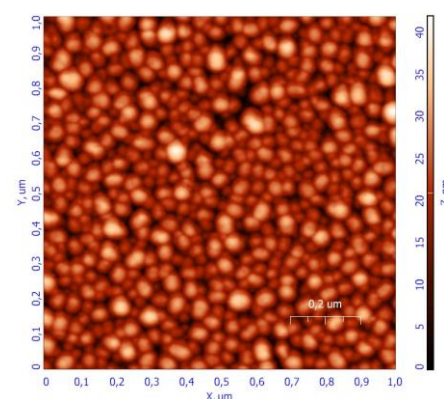
Obrázek 33 AFM Ag, $\varphi_2 = 4$, 20°C



Obrázek 34 AFM Ag, $\varphi_2 = 4$, 350°C



Obrázek 35 AFM Ag, $\varphi_4 = 16$, 20°C

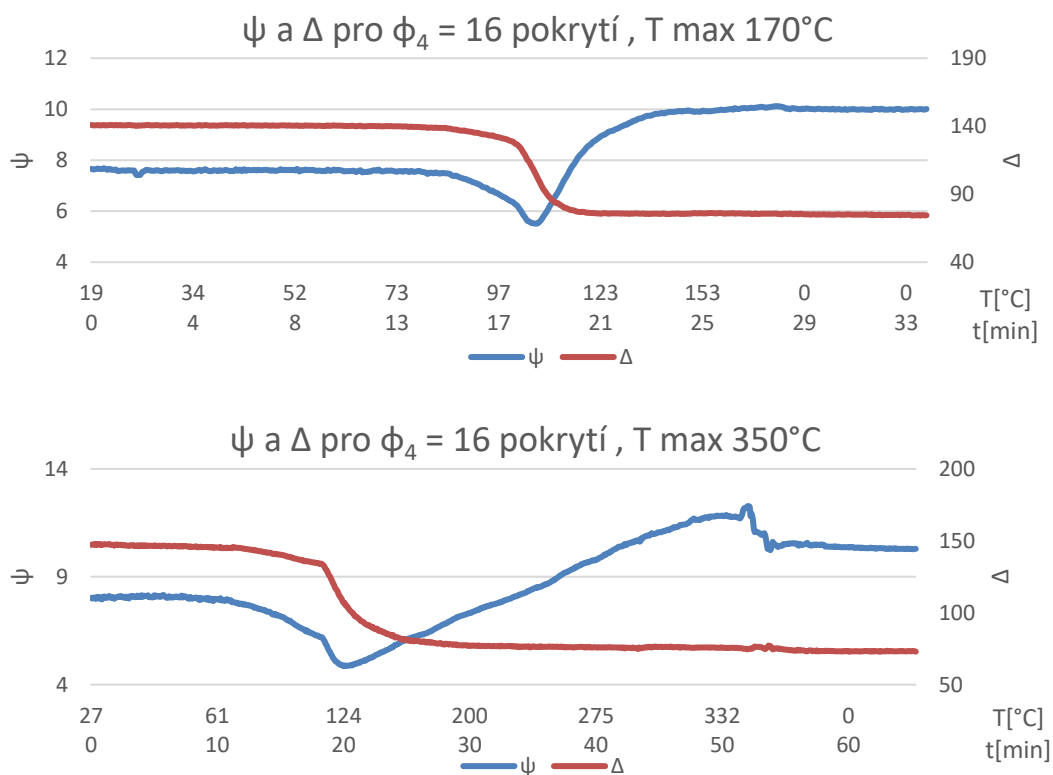


Obrázek 36 AFM Ag, $\varphi_4 = 16$, 350°C

Stříbrné ostrůvky podléhaly největší tepelné změně ze všech měřených nanostruktur. Za povšimnutí stojí, že při vyšších pokrytích (obr.35,36) se drsnost vrstvy zvýšila 4 krát. Velké změny jsou patrné i pro teplotu 170°C, kde se již formují větší útvary. Snímky pro ostatní pokrytí, pro teploty 170°C a snímky menšího jsou přiloženy v příloze.

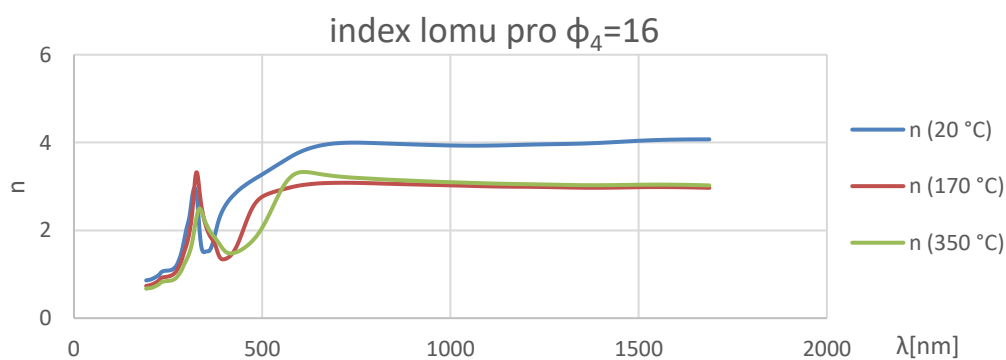
3.2.3.2 Elipsometrie

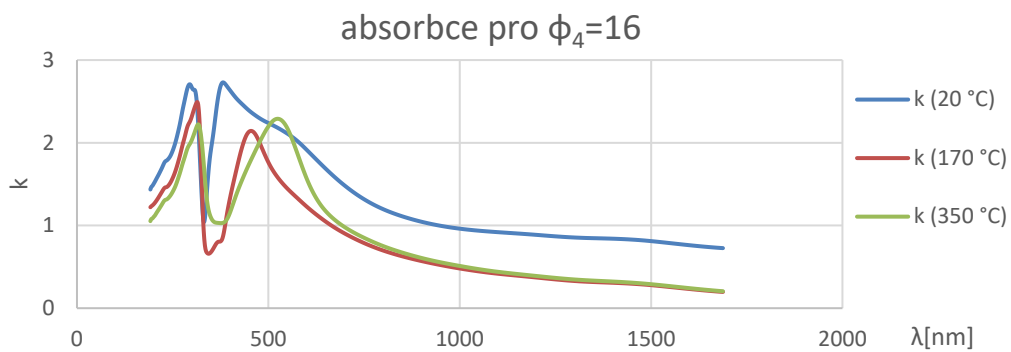
Postup zpracování byl stejný jako u zlatých a měděných nanočástic. Za reprezentativní elipsometrické měření byla zvolena vrstva s pokrytím $\phi_4 = 16$ (obr. 37) Další měření jsou v elektronické příloze.



Obrázek 37 Grafy ψ a Δ pro stříbrné ostrůvky

Dále byly vykresleny optické konstanty n a k (obr. 38)





Obrázek 38 Optické konstanty n a k pro stříbrné ostrůvky

Z grafů pro ψ , Δ , n a k je patrné, že teplotní změny pro stříbrné ostrůvky jsou velké. Tyto výsledky nebyly více vyhodnocovány, jelikož stříbrné ostrůvky nebyly hlavním tématem mé práce.

3.3 Porovnání s teoretickým modelem

V teoretické části jsem vykresloval jednotlivé grafy v různých proměnných a pro různé prvky. Tento postup byl založen na mé logické konstrukci modelů a měl ilustrovat různé možnosti zobrazení. Zde se pokusím systematicky porovnat jednotlivé výsledky s teoretickými modely. Vykreslovat budu pouze původní model popsany v kapitole 2.2.1 a poslední model energetické bilance popsany v kapitole 2.2.5

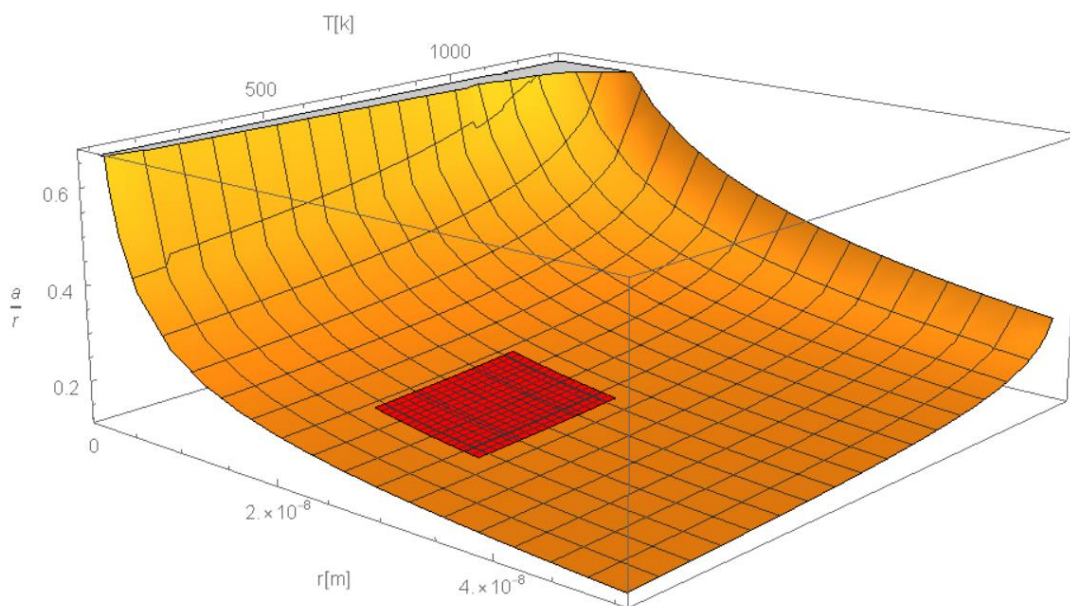
Chtěl bych upozornit na to, že není zřejmé, které parametry zvolit pro vykreslení. Krček nebyl patrný ani na jednom snímku z SEM a AFM. Neexistuje tedy přímo měřitelná veličina. Můžu pouze zkusit určit, zda modelem předpovídané slévání odpovídá experimentu. Rozhodnul jsem se pro grafy zobrazující poloměr přetavené úseče a . Pro závislost na a jsem se rozhodl pro udržení konzistence s původním článkem [19].

3.3.1 Stříbrné ostrůvky

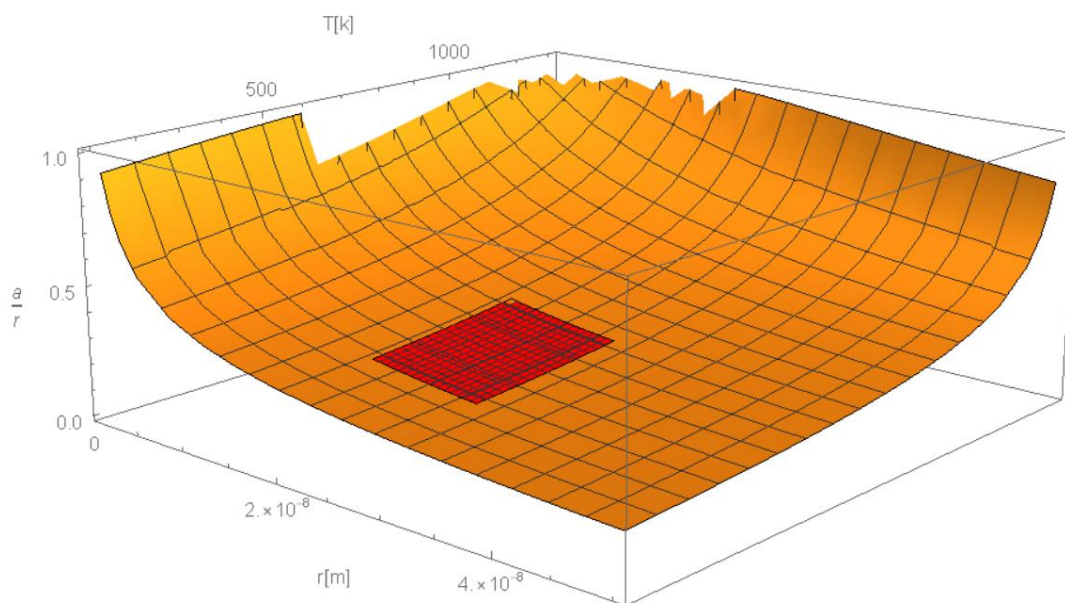
Model nebyl navržen pro ostrůvky, nelze tedy relevantně experimentální data srovnávat s modelem. Model popsany v kapitole 2.2.5 by mohl být rozšířen i pro ostrůvky, ale v bakalářské práci toto nebylo provedeno.

3.3.2 Zlaté nanočástice

Pro zlaté nanočástice byly vykresleny grafy funkcí a/r v závislosti na teplotě a poloměru pro původní teoretický model (obr. 39) a upravený model (obr. 40).



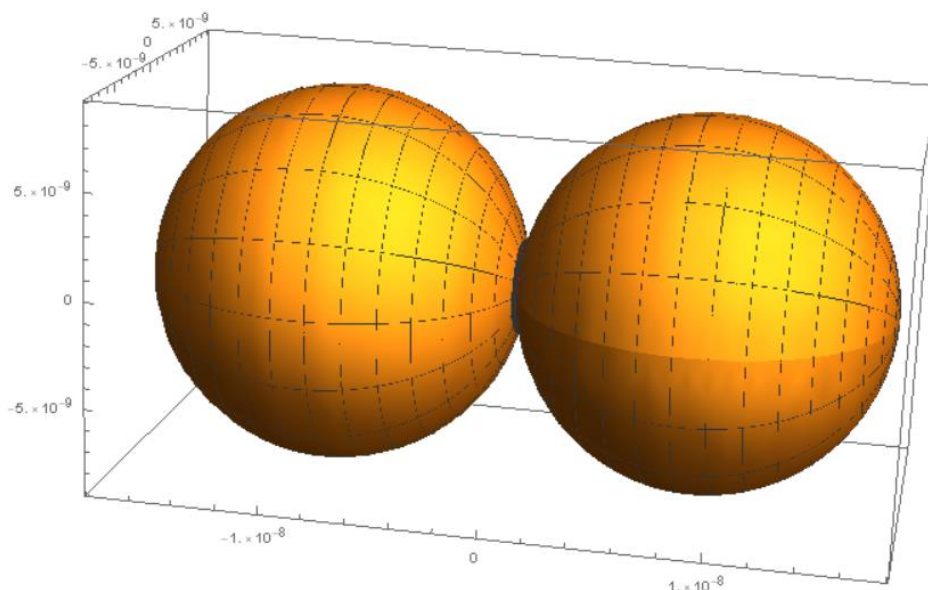
Obrázek 39 Závislost a/r na poloměru a teplotě zlatých nanočástic. Původní model popsany v článku [19]. Červenou plochou vyznačena měřená oblast



Obrázek 40 Závislost a/r na poloměru a teplotě zlatých nanočástic. Upravený model. Červenou plochou vyznačena měřená oblast

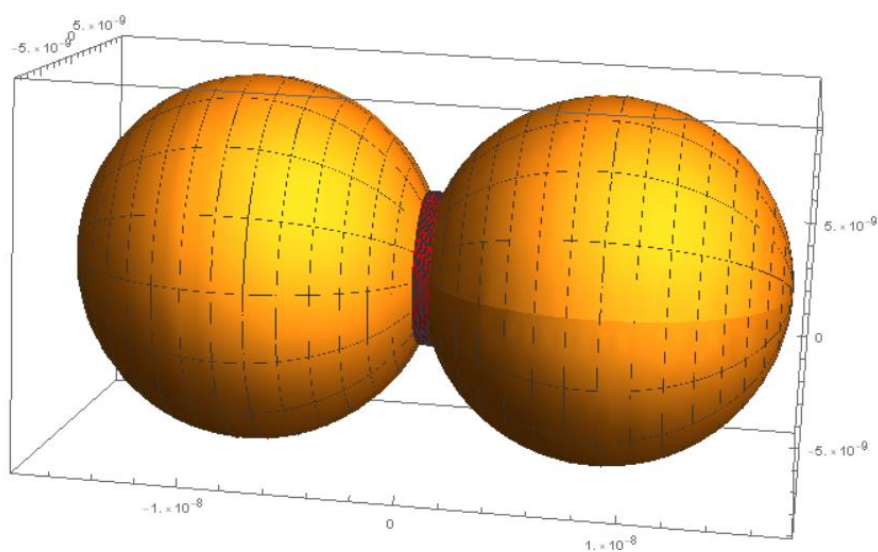
Červenou plochou je znázorněna oblast, na které probíhal experiment. Tj. $r \in (20; 30)nm$, $T \in (20\text{ }^{\circ}C; 350\text{ }^{\circ}C)nm$. Oba modely předpovídají, že změny mezi počáteční a koncovou teplotou jsou velmi malé, experimentálně neměřitelné. Původní model předpovídá maximální $a/r = 0,2$. Upravený model

$a/r = 0,4$ Je vhodné si na obrázku 41 uvědomit, že krček o poloměru $a/r = 0,2$ je tak malý, že ho lze naprosto zanedbat.



Obrázek 41 Krček o poloměru $a/r = 0,2$

Krček o poloměru $a/r = 0,4$ by již mohl již být reálný (obr. 42)

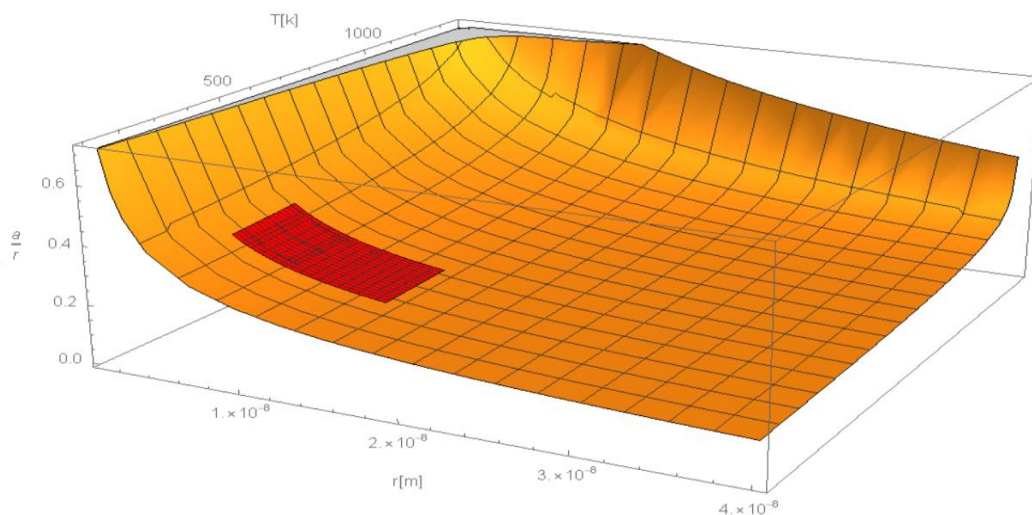


Obrázek 42 Krček o poloměru $a/r = 0,4$

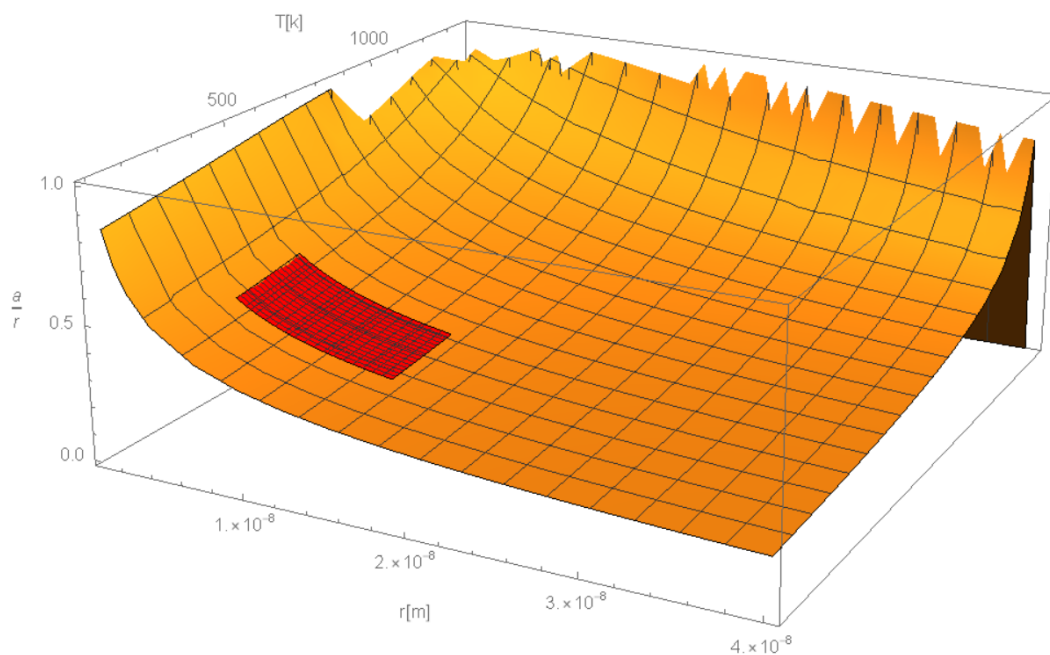
Srovnáme-li modely s experimentem pak původní model nepředpovídá žádné slítí nanočástic. Upravený předpovídá malé slítí. Nicméně rozdíl mezi počátečním stavem, kde $a/r = 0,35$ a koncovým $a/r = 0,4$ je velmi malý i ve srovnání se změřenými experimenty.

3.3.3 Měděné nanočástice

Stejně jako pro zlaté nanočástice byly vykresleny grafy funkcí a/r v závislosti na teplotě a poloměru pro původní teoretický model (obr. 50) a upravený model (obr. 51).

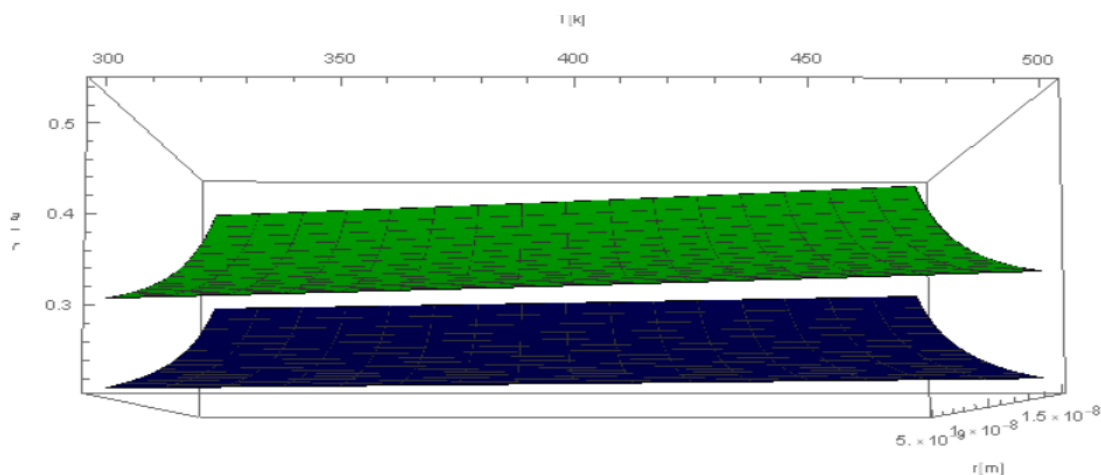


Obrázek 43 Závislost a/r na poloměru a teplotě zlatých nanočástic. Původní model popsáný v článku [19]. Červenou plochou vyznačena měřená oblast



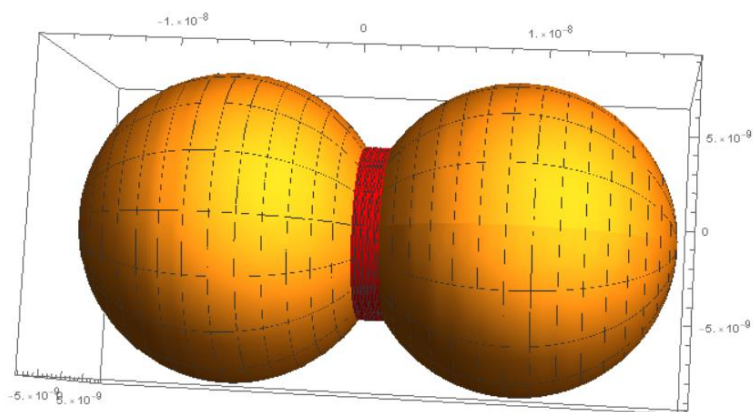
Obrázek 44 Závislost a/r na poloměru a teplotě zlatých nanočástic. Upravený model. Červenou plochou vyznačena měřená oblast

Dále bylo vykresleno srovnání modelů na měřené oblasti. Obrázek 52.



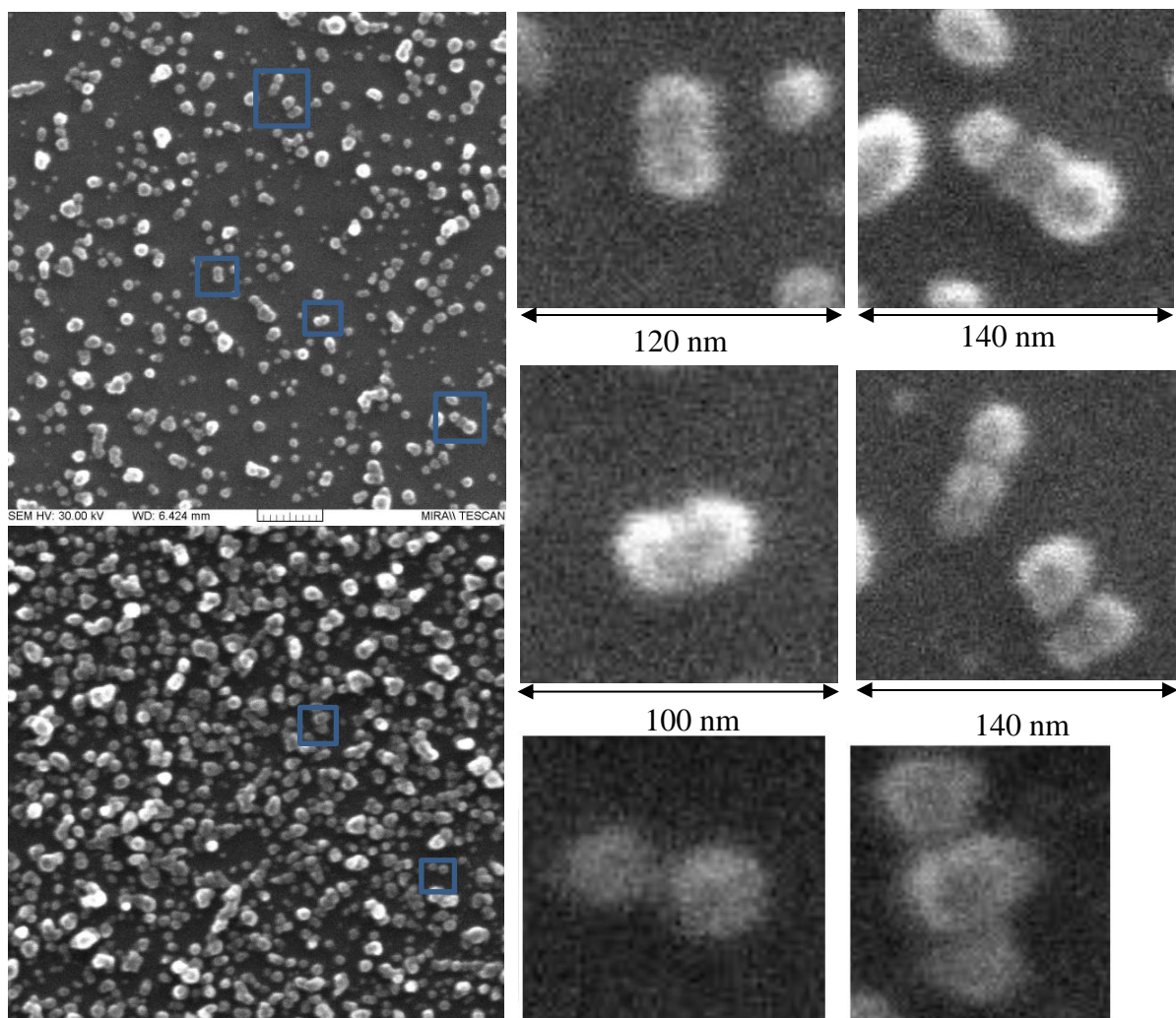
Obrázek 45 Cu detail modelů : původní -dole, modrý, upravený –nahore, zelený

Červenou plochou je znázorněna oblast na které probíhal experiment. Tj. $r \in (5 ; 15)nm$, $T \in (20 ^\circ C ; 170 ^\circ C)nm$. Pod celkovými grafy (obr. 43 a obr. 44) je znázorněn detail pro oba modely (obr. 45). Původní model nepředpovídá žádné změny v rozmezí $20^\circ C - 170^\circ C$. Upravený model předpovídá zvětšení krčku z $a/r = 0,4$ na $a/r = 0,5$. Krček o poloměru $a/r = 0,5$ vypadá následovně (obr. 46)



Obrázek 46 Krček o poloměru $a/r = 0,5$

Při srovnání se snímkem SEM (obr. 47) si model vede překvapivě dobře. Na snímcích lze najít izolované slitky dvou nanočástic, které by mohli být dobře popsány obrázkem vytvořeným v Mathematice.



Obrázek 47 Obrázky vybraných slitků z SEM snímku. Chybu určení velikosti výřezů odhaduji na ± 20 nm

4 Závěr

V teoretické části byl popsán a numericky zpracován teoretický model Simple analytical model of nanocluster coalescence for porous thin film design [19]. Tento model byl dále rozšířen třemi vylepšeními. Prvním byl parabolický krček, který model příliš neovlivňuje. Pouze vypadá lépe při vykreslování. Druhým byl model celkové dostupné energie. Poslední úprava modelu (model energetické bilance) vycházela z původního modelu a modelu celkové dostupné energie. Tento model byl srovnáván s původním modelem a experimentálními daty. Je možné, že upravený model lépe vysvětluje naměřené výsledky, nicméně pro jeho ověření by bylo třeba další měření za vyšších teplot. Model je možné dále rozšířit pro experimentálně lépe odpovídající situace.

V experimentální části byly měřeny měděné a zlaté nanočástice. Dále byly měřeny stříbrné nanostrůvky. Pro každé měření byly nalezeny optické konstanty při různých teplotách. Dále byly vyhotoveny grafy $\psi(T)$ a $\Delta(T)$, které popisují při jakých teplotách docházelo ke změnám. Nakonec byly pořízeny snímky buď z AFM nebo SEM. V práci byla popsána pouze menší část naměřených dat. Zbylá data přikládám do přílohy. Pro další analýzu by bylo vhodné pokračovat například pořízením SEM (TEM) s vyšším rozlišením.

Seznam použité literatury

- [1] SATTLER, Klaus D. Handbook of nanophysics: Functional nanomaterials. Boca Raton: Taylor, c2011. ISBN 978-1-4200-7552-6.
- [2] VOSSEN, John L. KERN, W. Thin film processes. Academic press 1978
- [3] BINNS, C. Nanoclusters deposited on surfaces. Surface Science Reports 2001, 44(1-2), 1-49. DOI: 10.1016/S0167-5729(01)00015-2. ISSN 01675729
- [4] WEGNER, K, P PISERI, H Vahedi TAFRESHI a P MILANI. Cluster beam deposition: a tool for nanoscale science and technology. Journal of Physics D: Applied Physics 2006, 39(22), R439-R459. DOI: 10.1088/0022-3727/39/22/R02. ISSN 0022-3727
- [5] HABERLAND, Hellmut, Martin KARRAIS, Martin MALL a Yonca THURNER. Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study. Journal of Vacuum Science 1992, 10(5), 3266-3271. DOI: 10.1116/1.577853. ISSN 0734-2101.
- [6] KASHTANOV, Pavel V., Boris M. SMIRNOV a Rainer HIPPLER. Magnetron plasma and nanotechnology. Physics-Uspekhi 2007, 50(5). DOI: 10.1070/PU2007v050n05ABEH006138. ISSN 1063-7869
- [7] POLONSKYI, O., P. SOLAŘ, O. KYLIÁN, et al. Nanocomposite metal/plasma polymer films prepared by means of gas aggregation cluster source. Thin Solid Films 2012, 520(12), 4155-4162
- [8] SHELEMIN, Artem, Andrej CHOUKOUROV, Ondřej KYLIÁN, Jaroslav KOUSAL, Jan HANUS, Danka SLAVÍNSKÁ a Hynek BIEDERMAN. Ti and TiO: nanoparticles prepared by plasma based methods. 2014.
- [9] PETR, Martin, Ondřej KYLIÁN, Anna KUZMINOVA, Jiří KRATOCHVÍL, Ivan KHALAKHAN, Jan HANUŠ, Hynek BIEDERMAN. Noble metal nanostructures for double plasmon resonance with tunable properties. Optical Materials 2017, 64(276-281) DOI: 10.1016/j.optmat.2016.12.021

[10] KHLEBTSOV, Nikolai G. a Lev A. DYKMAN. Optical properties and biomedical applications of plasmonic nanoparticles. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2010, 111(1), 1-35 DOI: 10.1016/j.jqsrt.2009.07.012. ISSN 00224073

[11] WANG, Gang, Nanhua WU, Jinjian WANG, Jingling SHAO, Xiaolei ZHU, Xiaohua LU a Lucun GUO. Abnormal change of melting points of gold nanoparticles confined between two-layer graphene nanosheets. *RSC Adv* 2016, 6(110), 108343-108346. DOI: 10.1039/C6RA12119E. ISSN 2046-2069.

[12] SATTLER, Klaus D. *Handbook of nanophysics: Functional nanomaterials*. Boca Raton: Taylor, c2011. ISBN 978-1-4200-7552-6.

[13] PÓCZA, J.F., A. BARNA, P. B. BARNA. Formation Processes of Vacuum-Deposited Films and Thermodynamical Properties Particles Observated by In Situ Electron Microscopy. *Journal of Vacuum Science and Techonology* 1969, 6(472) DOI: 10.1116/1.1315658

[14] LITTLE, S. A., T. BEGOU, R. W. COLLINS a S. MARSILLAC. Optical detection of melting point depression for silver nanoparticles via in situ real time spectroscopic ellipsometry. *Applied Physics Letters* 2012, 100(5). DOI: 10.1063/1.3681367. ISSN 0003-6951.

[15] KOUSAL, Jaroslav, Ondřej KYLIÁN, Jan HANUŠ, Juraj ČECHVALA, Tereza STEINHARTOVÁ, Jan PROKEŠ a Hynek BIEDERMAN. *Metallic nanoparticles under mild heating: real-time monitoring by spectroscopic ellipsometry*. Dresden, 2014.

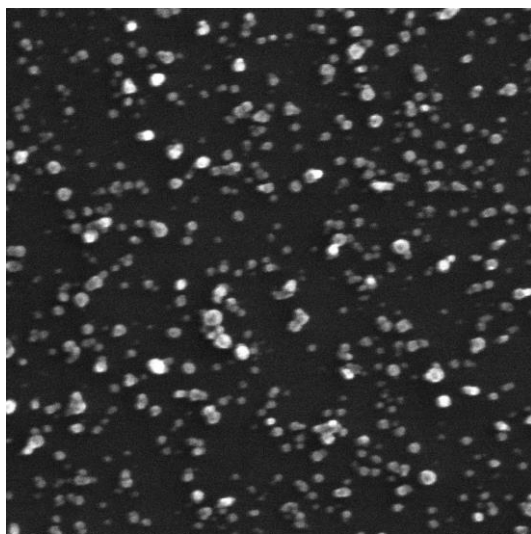
[16] JÄRVI, T. T., A. KURONEN, K. MEINANDER, K. NORDLUND a K. ALBE. Contact epitaxy by deposition of Cu, Ag, Au, Pt, and Ni nanoclusters on (100) surfaces: Size limits and mechanisms. *Physical Review B* . 2007, 75(11), DOI: 10.1103/PhysRevB.75.115422. ISSN 1098-0121.

[17] MEINANDER, K. a K. NORDLUND. Modeling of film growth by cluster deposition: The effect of size and energy. *Physical Review B* 2009, 79(23), DOI: 10.1103/PhysRevB.79.235435. ISSN 1098-0121.

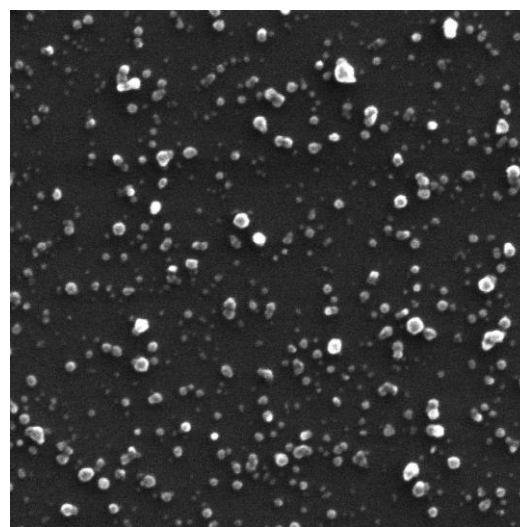
- [18] VENABLES J. A. Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics. *Philosophical Magazine*. 1973, 27(3) DOI: 10.1080/14786437308219242
- [19] GRAMMATIKOPOULOS, P, E TOULKERIDOU, K NORDLUND a M SOWWAN. Simple analytical model of nanocluster coalescence for porous thin film design. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering* 2015, 23(1), 015008- DOI: 10.1088/0965-0393/23/1/015008. ISSN 0965-0393.
- [20] Mathematica. Wolfram [online]. Oxfordshire [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <https://www.wolfram.com/mathematica/>
- [21] FUJIWARA, Hiroyuki. *Spectroscopic ellipsometry: principles and applications*. Hoboken, NJ: John Wiley, c2007. ISBN 978-0-470-01608-4.
- [22] KŘEPELKA, Jaromír. *Optika Tenkých vrstev*. Olomouc 1996. ISBN 80-7067-319-2
- [23] NT-MDT: Spectrum Instruments [online]. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <http://www.ntmdt-si.com>
- [24] Completeease. J.A.Woollam [online]. Lincoln: J.A.Woollam Co. [cit. 2017-05-17]. Dostupné z: <https://www.jawoollam.com/ellipsometry-software/completeease>

5 Přílohy

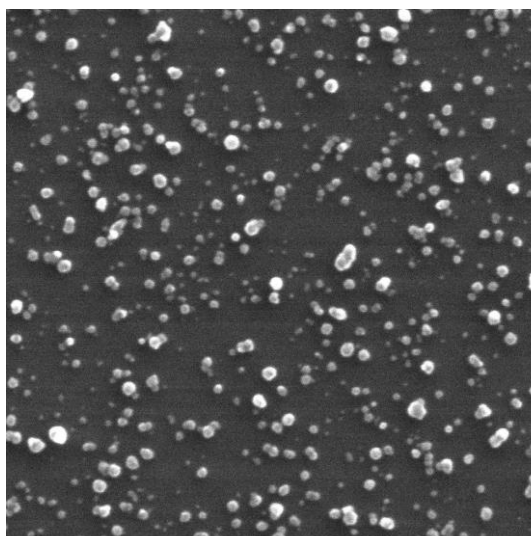
5.1.1.1 Měděné nanočástice



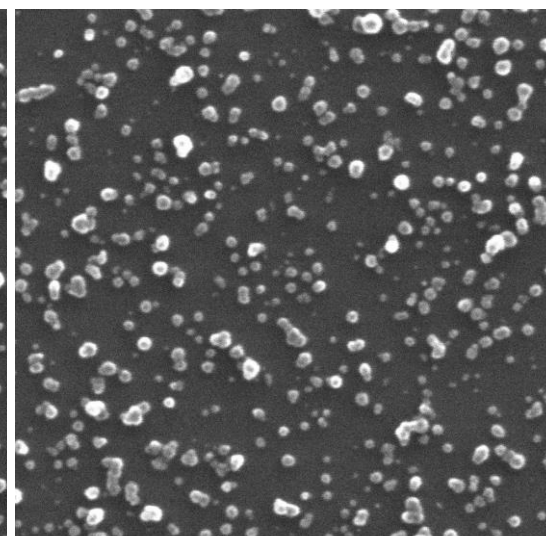
Obrázek 48 Cu_SEM_1.5_12%_20°C



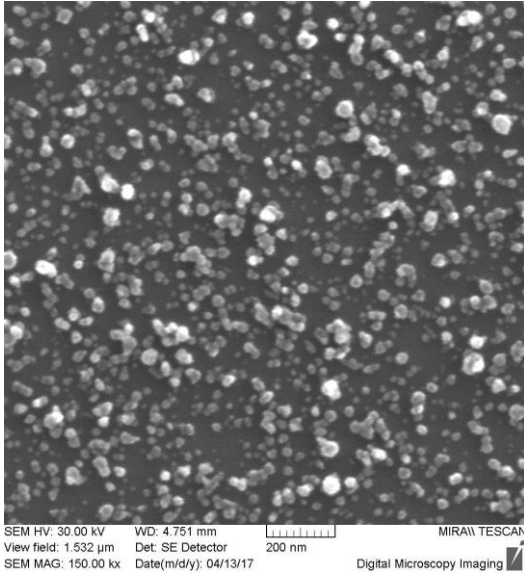
Obrázek 49 Cu_SEM_1.5_12%_120°C



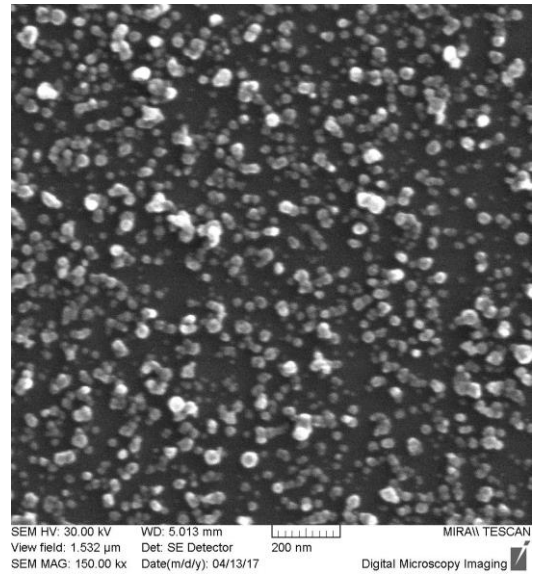
Obrázek 50 Cu_SEM_1.5_12%_150°C



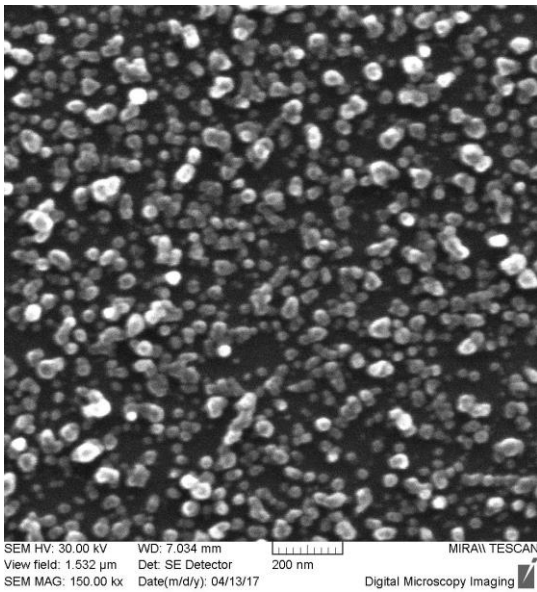
Obrázek 51 Cu_SEM_1.5_12%_170°C



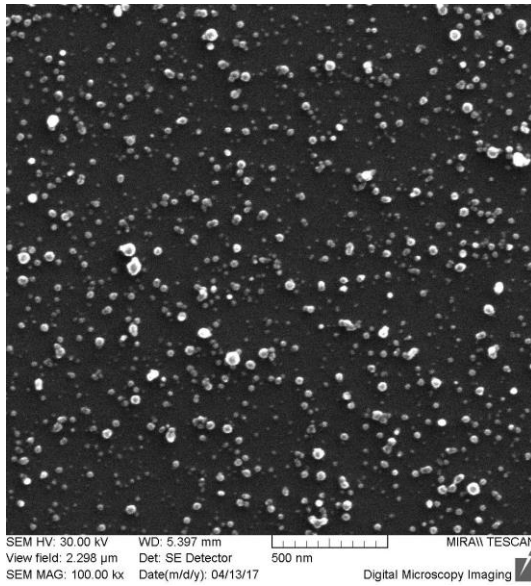
Obrázek 52 Cu_SEM_1.5_40%_20°C



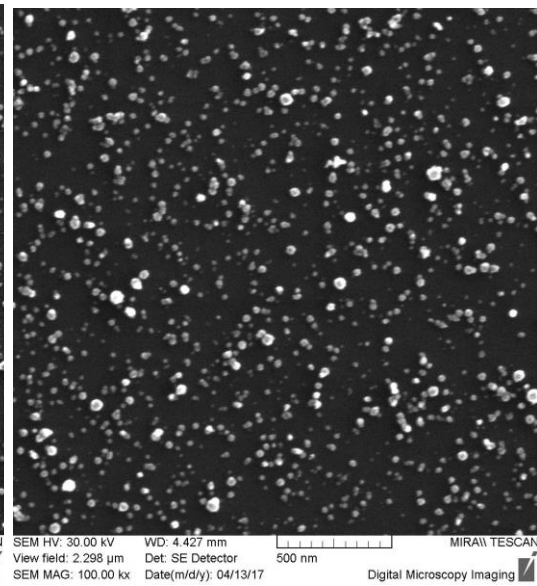
Obrázek 53 Cu_SEM_1.5_40%_120°C



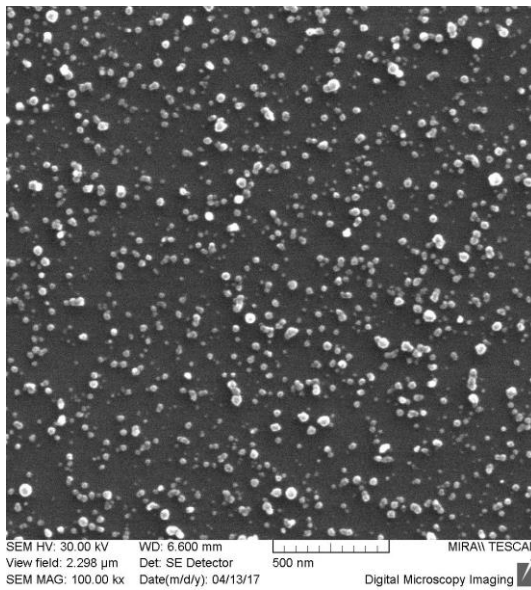
Obrázek 54 Cu_SEM_1.5_40%_170°C



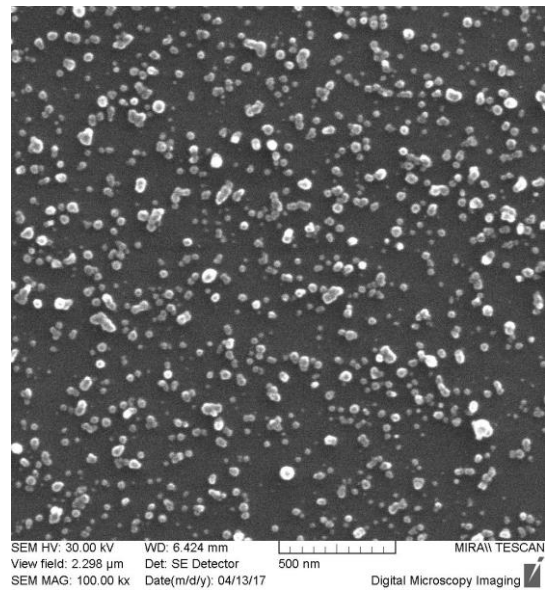
Obrázek 55 Cu_SEM_2.3_12%_20°C



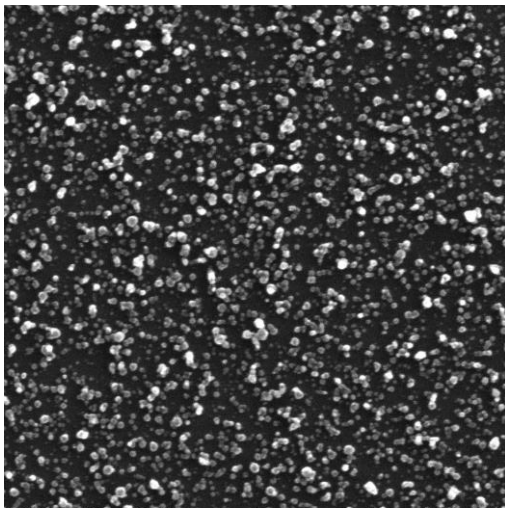
Obrázek 56 Cu_SEM_2.3_12%_120°C



Obrázek 57 Cu_SEM_2.3_12%_150°C

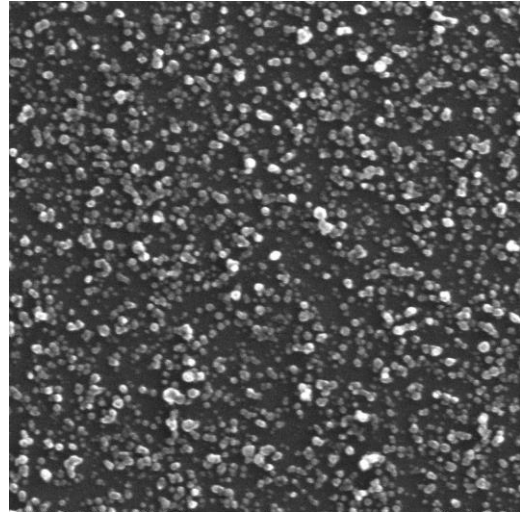


Obrázek 58 Cu_SEM_2.3_12%_170°C



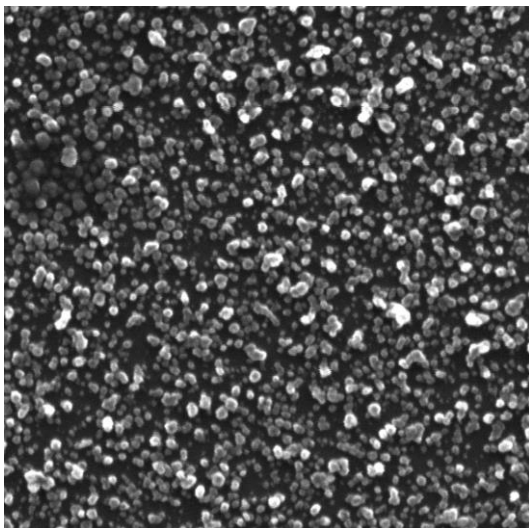
SEM HV: 30.00 kV WD: 4.752 mm
View field: 2.298 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 59 Cu_SEM_2.3_40%_20°C



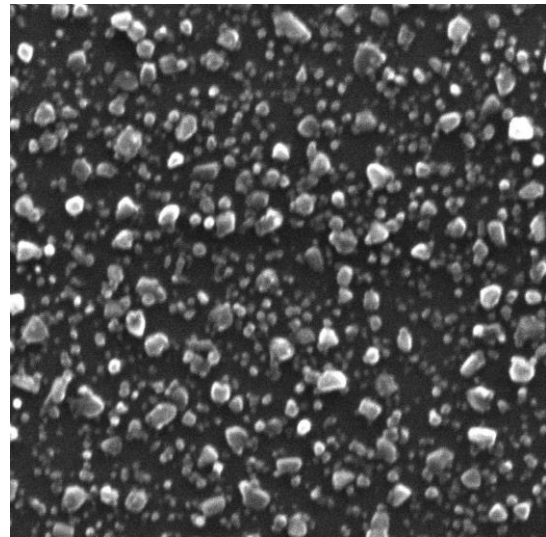
SEM HV: 30.00 kV WD: 5.015 mm
View field: 2.298 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 60 Cu_SEM_2.3_40%_120°C



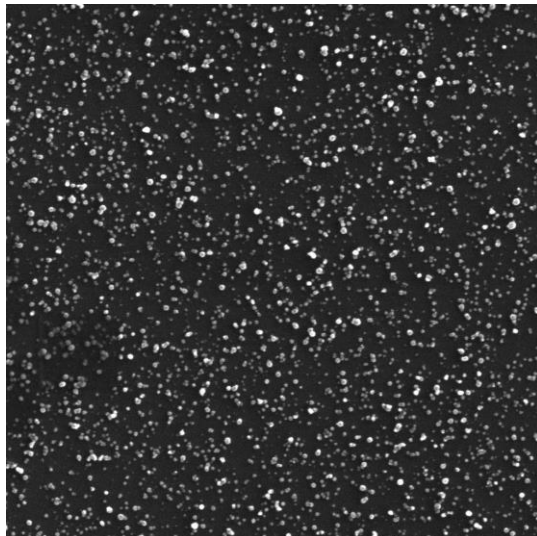
SEM HV: 30.00 kV WD: 7.031 mm
View field: 2.298 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 61 Cu_SEM_2.3_40%_150°C

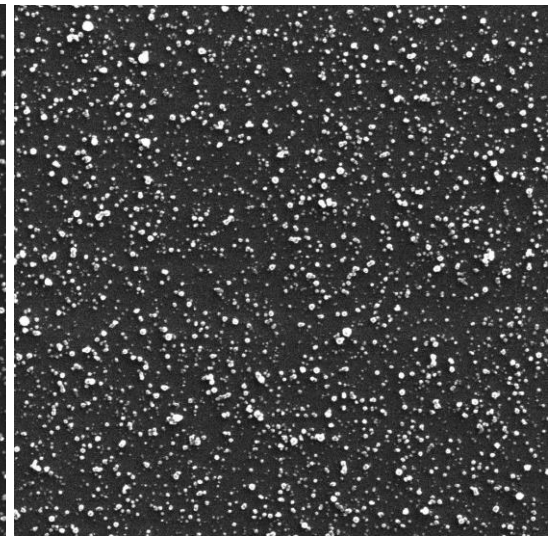


SEM HV: 30.00 kV WD: 6.941 mm
View field: 2.298 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 100.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRA\\ TESCAN
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 62 Cu_SEM_2.3_40%_170°C



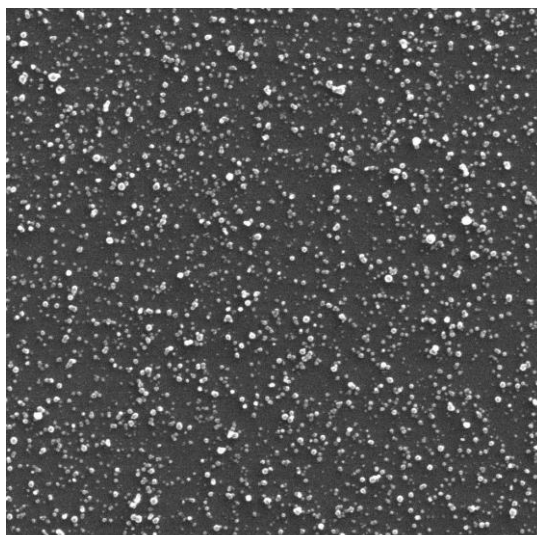
SEM HV: 30.00 kV WD: 4.430 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17



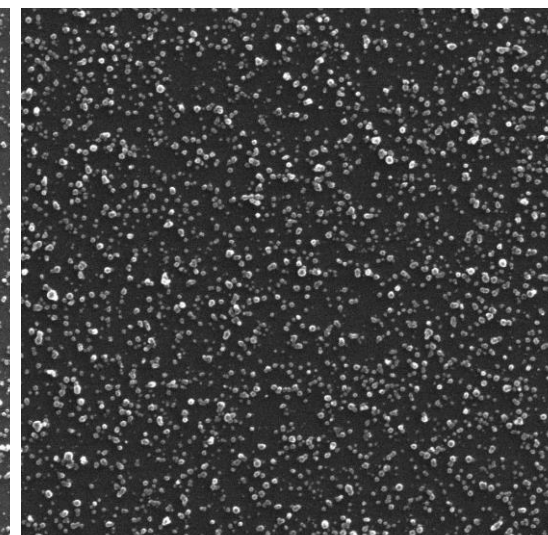
SEM HV: 30.00 kV WD: 5.396 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17

Obrázek 63 Cu_SEM_3.8_12%_20°C

Obrázek 64 Cu_SEM_3.8_12%_120°C



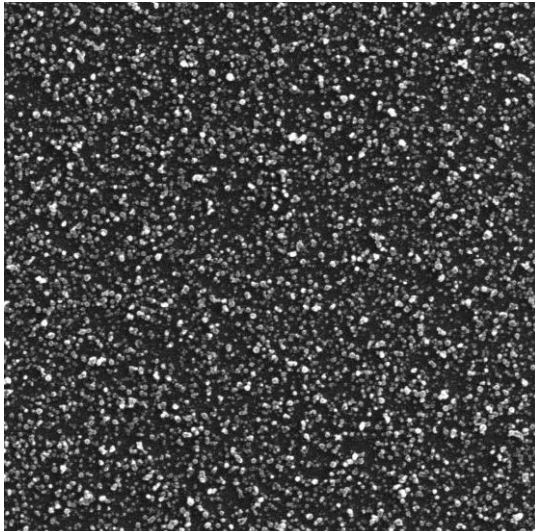
SEM HV: 30.00 kV WD: 6.599 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17



SEM HV: 30.00 kV WD: 6.422 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17

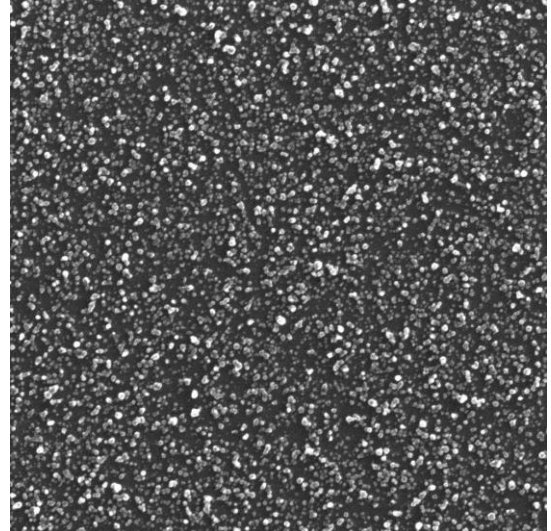
Obrázek 65 Cu_SEM_3.8_12%_150°C

Obrázek 66 Cu_SEM_3.8_12%_170°C



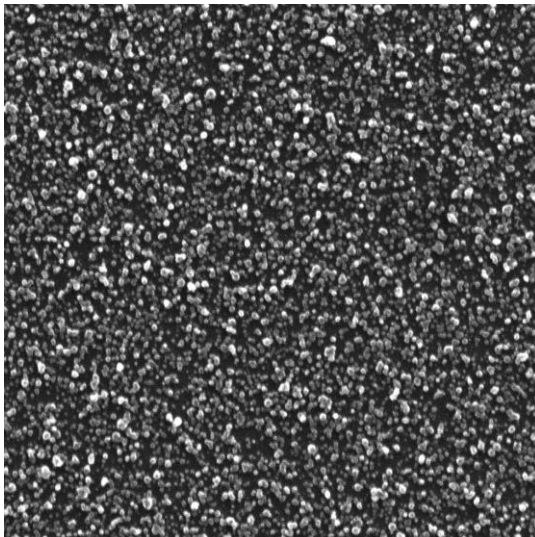
SEM HV: 30.00 kV WD: 4.751 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRAM TESCAN
1 μ m
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 67 Cu_SEM_3.8_40%_20°C



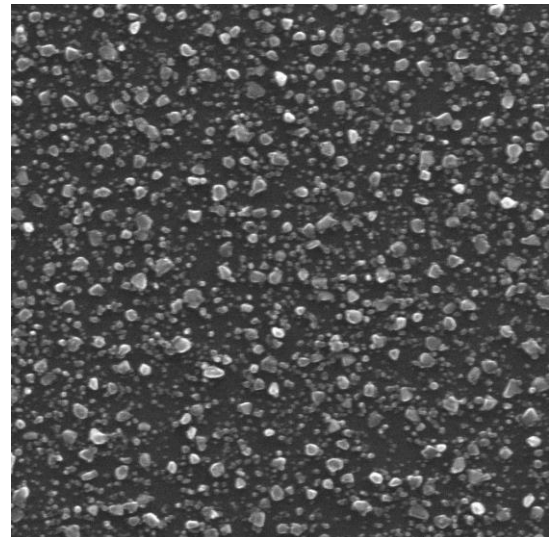
SEM HV: 30.00 kV WD: 4.993 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRAM TESCAN
1 μ m
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 68 Cu_SEM_3.8_40%_120°C



SEM HV: 30.00 kV WD: 7.030 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRAM TESCAN
1 μ m
Digital Microscopy Imaging

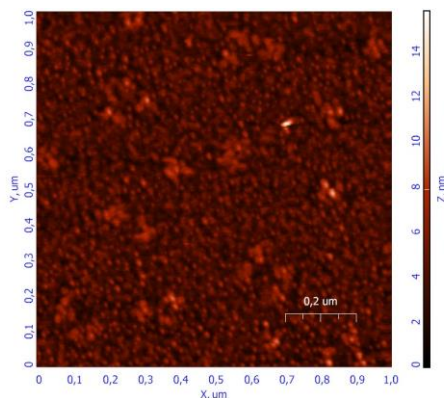
Obrázek 69 Cu_SEM_3.8_12%_150°C



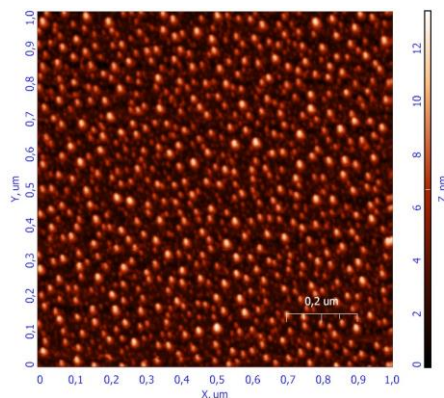
SEM HV: 30.00 kV WD: 6.947 mm
View field: 3.830 μ m Det: SE Detector
SEM MAG: 60.00 kx Date(m/d/y): 04/13/17
MIRAM TESCAN
1 μ m
Digital Microscopy Imaging

Obrázek 70 Cu_SEM_3.8_12%_170°C

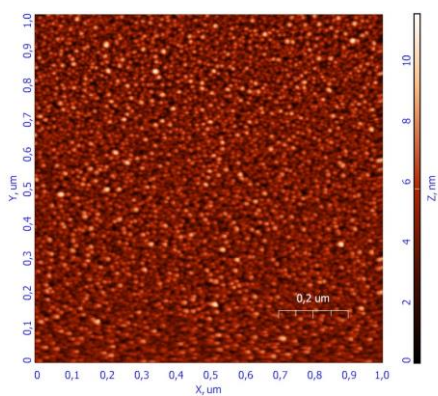
5.1.1.2 Stříbrné ostrůvky



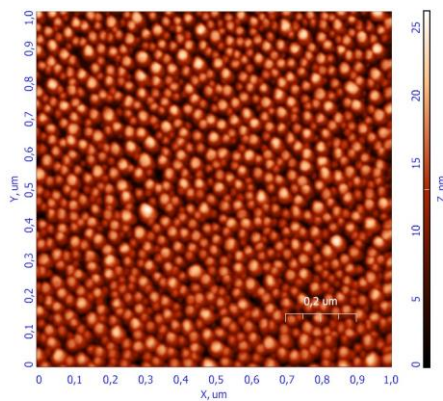
Obrázek 71 Ag_AFM_1x1_φ=1_20°C



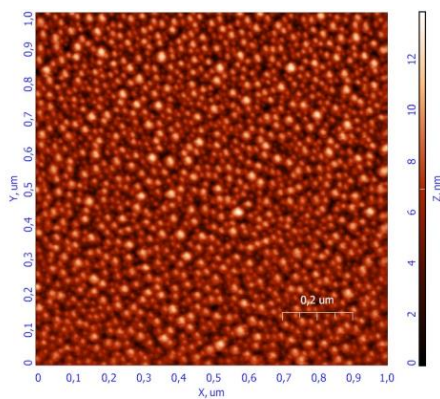
Obrázek 72 Ag_AFM_1x1_φ=1_335°C



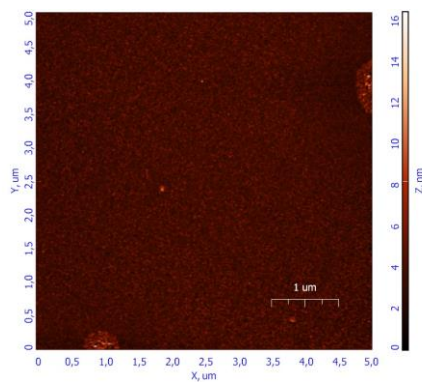
Obrázek 73 Ag_AFM_1x1_φ=4_20°C



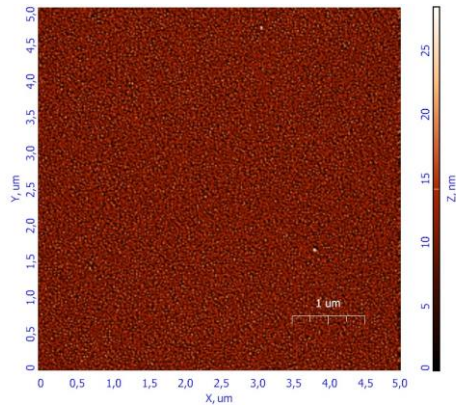
Obrázek 74 Ag_AFM_1x1_φ=4_295°C



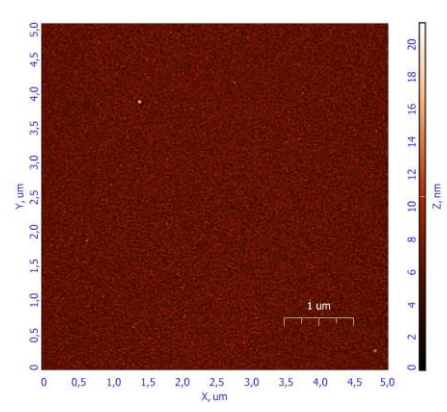
Obrázek 75 Ag_AFM_1x1_φ=4_335°C



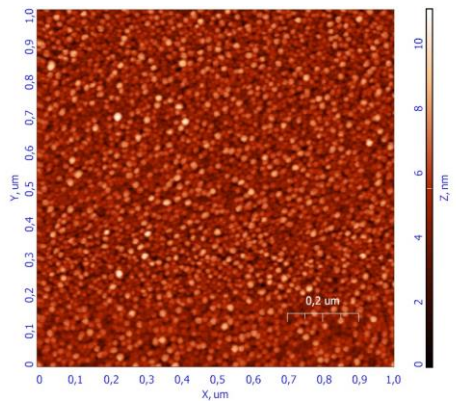
Obrázek 76 Ag_AFM_5x5_φ=4_20°C



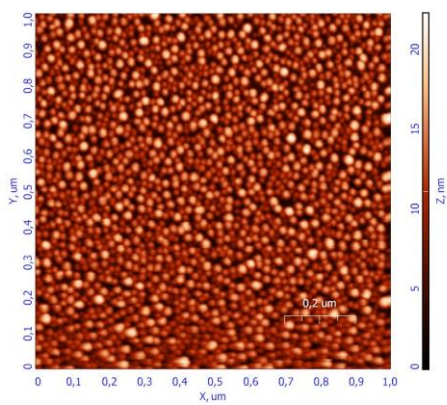
Obrázek 77 Ag_AFM_5x5_φ=4_295°C



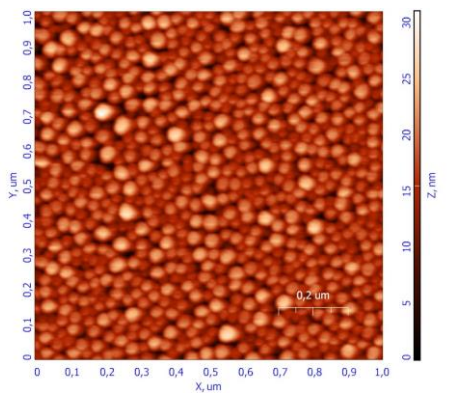
Obrázek 78 Ag_AFM_5x5_φ=4_335°C



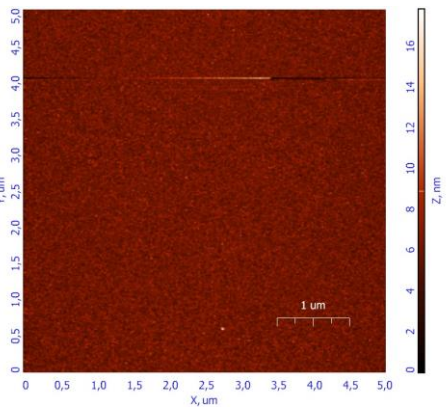
Obrázek 79 Ag_AFM_1x1_φ=8_20°C



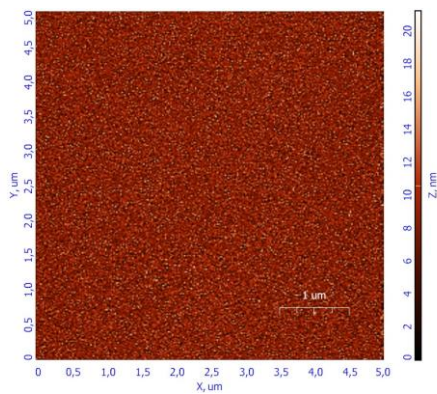
Obrázek 80 Ag_AFM_1x1_φ=8_170°C



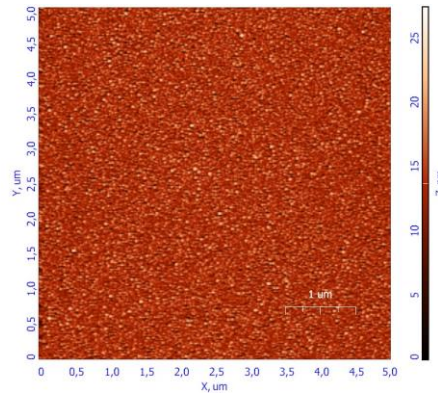
Obrázek 81 Ag_AFM_1x1_φ=8_320°C



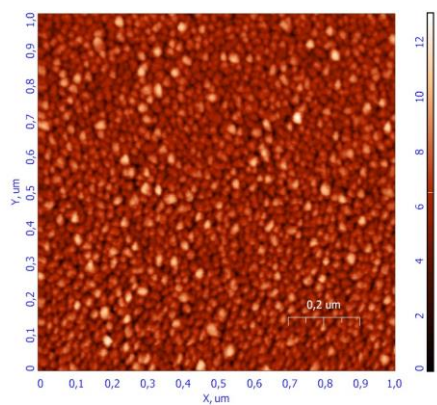
Obrázek 82 Ag_AFM_5x5_φ=8_20°C



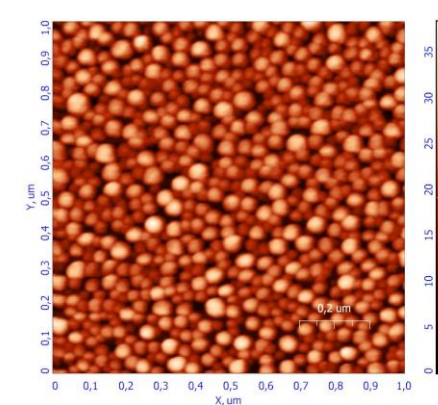
Obrázek 83 Ag_AFM_5x5_φ=8_170°C



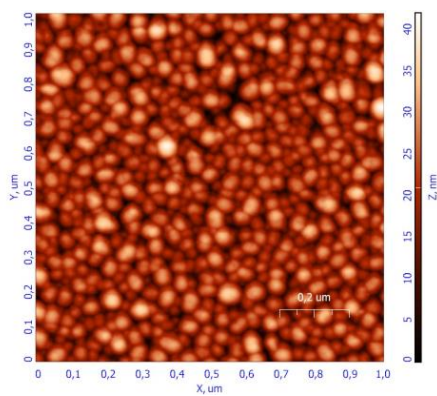
Obrázek 84 Ag_AFM_5x5_φ=8_320°C



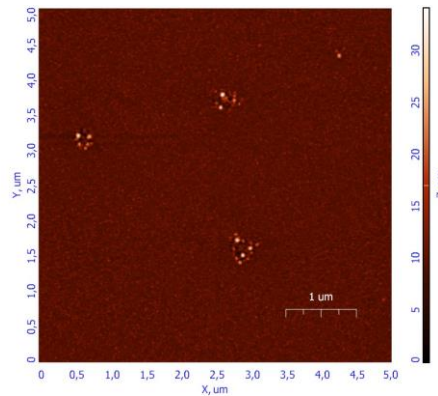
Obrázek 85 Ag_AFM_1x1_φ=16_20°C



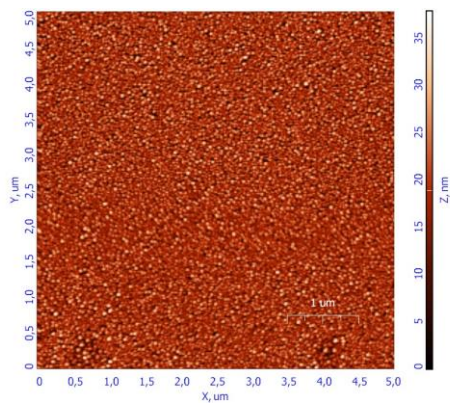
Obrázek 86 Ag_AFM_1x1_φ=16_170°C



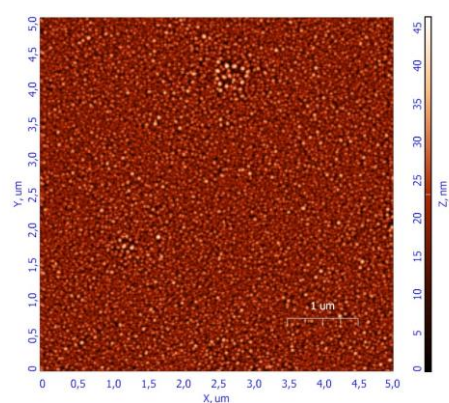
Obrázek 87 Ag_AFM_1x1_φ=16_320°C



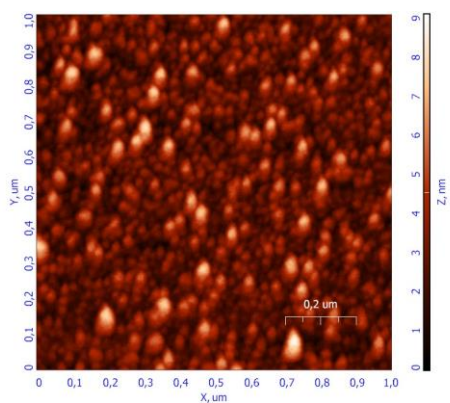
Obrázek 88 Ag_AFM_5x5_φ=16_20°C



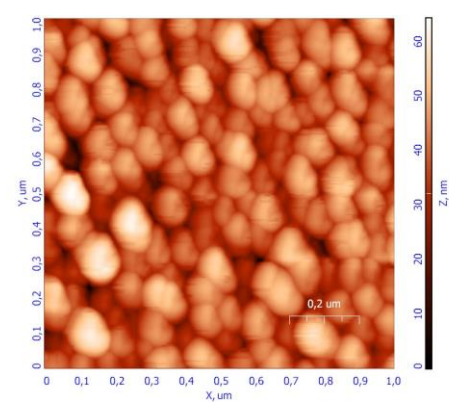
Obrázek 89 Ag_AFM_5x5_φ=16_170°C



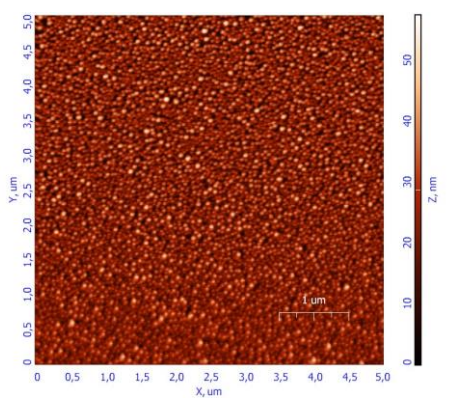
Obrázek 90 Ag_AFM_5x5_φ=16_320°C



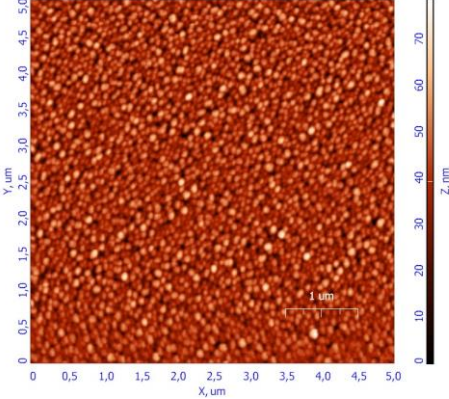
Obrázek 91 Ag_AFM_1x1_φ=24_20°C



Obrázek 92 Ag_AFM_1x1_φ=24_320°C

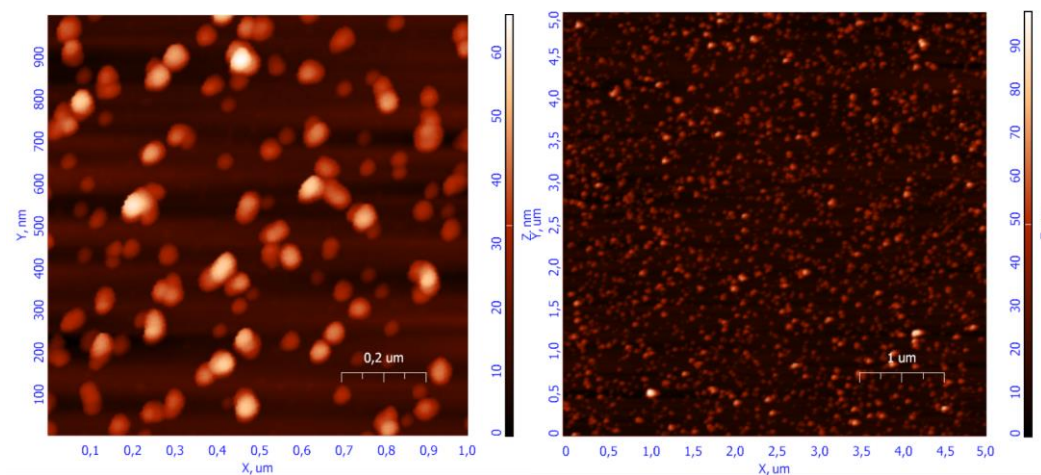


Obrázek 93 Ag_AFM_5x5_φ=24_20°C



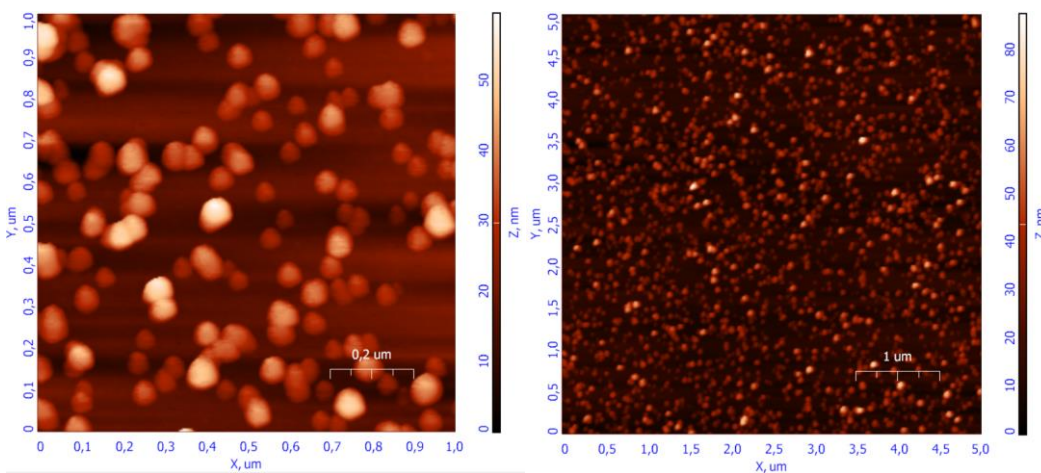
Obrázek 94 Ag_AFM_5x5_φ=24_20°C

5.1.1.3 Zlaté nanočástice



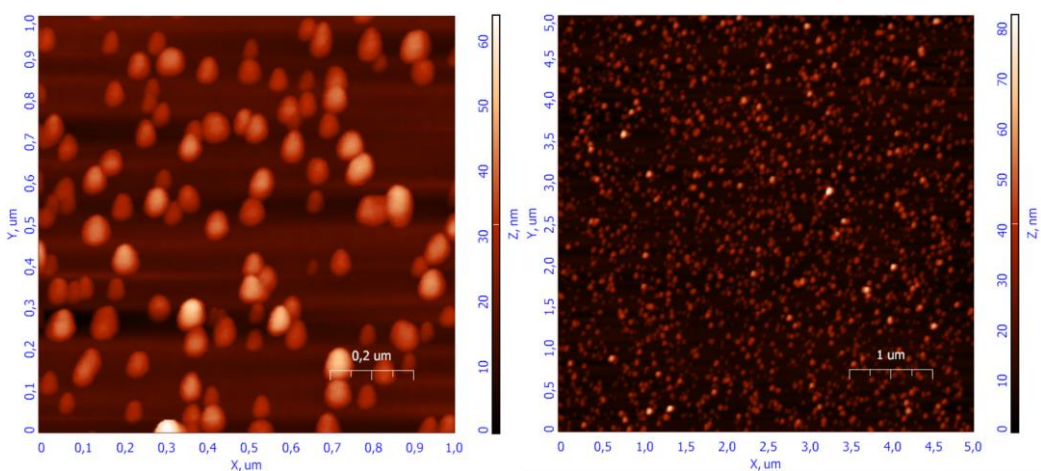
Obrázek 95 Au_AFM_1x1_2%_20°C

Obrázek 96 Au_AFM_5x5_2%_20°C



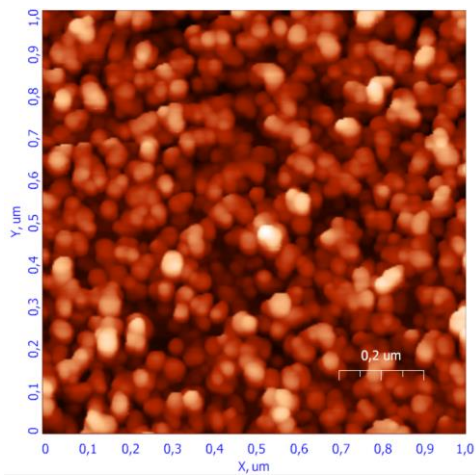
Obrázek 97 Au_AFM_1x1_2%_170°C

Obrázek 98 Au_AFM_5x5_2%_170°C

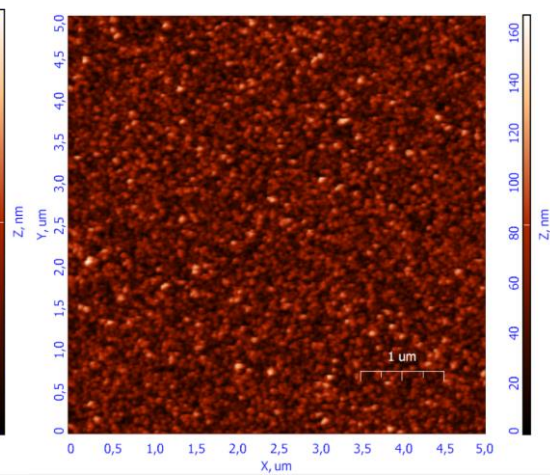


Obrázek 99 Au_AFM_1x1_2%_350°C

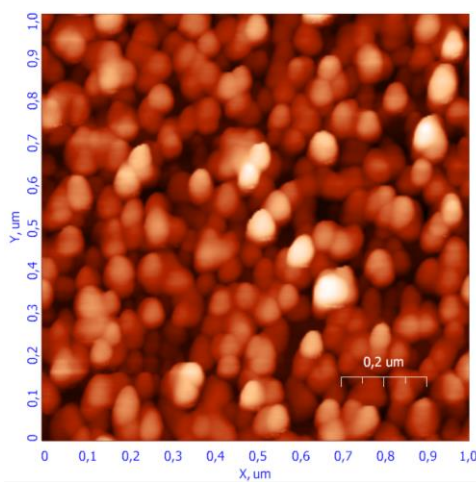
Obrázek 100 Au_AFM_5x5_2%_350°C



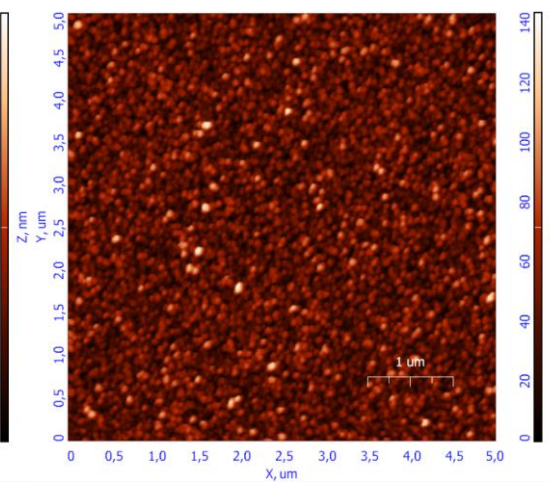
Obrázek 101 Au_AFM_1x1_17%_20°C



Obrázek 102 Au_AFM_5x5_17%_20°C



Obrázek 103 Au_AFM_1x1_17%_350°C



Obrázek104 Au_AFM_5x5_17%_350°C

5.1.1.4 Script v programu Mathematica

Script zobrazuje 3D modely původního modelu popsaného v článku [19]

```
DynamicModule[{npc1, npc2, npc1p1, npc2p1, npc1p2, npc2p2, npc1neck,
npc2neck, neck, graph},
npc1type = 1;
Manipulate[
```

```
\[Alpha] = 3.3058/10^10; \[Gamma] = 1.645;
m\[Alpha] = 3.0047/10^25; \[Rho] = 16654;
kB = 1.38064852/10^23; Tm = 3290; rmin = 1 10^-9;
rmax = 9 10^-9; Tmin = 100; Tmax = 3285;
```

```
Vrel := (2 m\[Alpha]^(1/2) \[Gamma] \[Pi] r\[Alpha])/(
3 (\[Rho] kB) (Tm - T)) 1/r^3;
If[ Vrel < 4/3 Pi , (*Then*)
If[Vrel < 2/3 Pi , (*Then*)
```

```
arel = Chop[
x /. FindRoot[
1/6 (\[Pi] (1 - \[Sqrt](1 - x^2))) (3 x^2 + (1 - \[Sqrt](1 -
x^2))^2) - Vrel, {x, 0.01}]];
```

```
hrel = (1 - \[Sqrt](1 - arel^2));
alpha = ArcSin[arel];
model = True;
valec = True;
, (*Else*)
```

```
arel = Chop[
x /. FindRoot[
1/6 (\[Pi] (1 - \[Sqrt](1 - x^2))) (3 x^2 + (1 - \[Sqrt](1 -
x^2))^2) - (4/3 Pi - Vrel), {x, 0.01}]];
```

```
hrel = 2 - (1 - \[Sqrt](1 - arel^2));
alpha = Pi - ArcSin[arel];
model = True;
valec = False;]
,(*Else*)
model = False;
valec = False];
```

```

\[Phi]rel = 1 - hrel;
If[valec, Hvrel = (hrel^3/(3 arel^2) + hrel)/2,
    Hvrel = (4/3)/2];
M = {c1, c3, H0} /.
NSolve[{
  2 c1 (\[Phi]rel - H0) == - (\[Phi]rel/
    Sqrt[1^2 - \[Phi]rel^2]),

  c1 (\[Phi]rel - H0)^2 + c3 == arel ,

  Pi (c1^2 ((H0^5 - \[Phi]rel^5)/5 -
    4 H0 (H0^4 - \[Phi]rel^4)/4 +
    6 H0^2 (H0^3 - \[Phi]rel^3)/3 -
    4 H0^3 (H0^2 - \[Phi]rel^2)/2 + H0^4 (H0 - \[Phi]rel)) +
  c1 c3 ((H0^3 - \[Phi]rel^3)/3 -
    2 H0 (H0^2 - \[Phi]rel^2)/2 + H0^2 (H0 - \[Phi]rel)) +
  c3^2 (H0 - \[Phi]rel)) == Vrel} , {c1, c3, H0}, Reals];

```

```

cp1 = Extract[Flatten[Take[M, {1}], {1}];
cp2 = Extract[Flatten[Take[M, {1}], {2}];
Hprel = Extract[Flatten[Take[M, {1}], {3}];

```

```

castice1 = ParametricPlot3D[{
  r Sin[u] -
  r,
  r Cos[t] Cos[u],
  r Sin[t] Cos[u]},
  {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, Pi/2}];

```

```

castice2 = ParametricPlot3D[{
  -r Sin[u] +
  r,
  -r Cos[t] Cos[u],
  -r Sin[t] Cos[u]},
  {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, Pi/2}];

```

```

castice1p1 = ParametricPlot3D[{
  r Sin[u] -
  r,
  r Cos[t] Cos[u],
  r Sin[t] Cos[u]},
  {t, 0, 2 Pi}, {u,
  Pi/2 - alpha, -Pi/2}];

```

```

castice1p2 = ParametricPlot3D[{

```

```

r          Sin[u] -
r ,
r          Cos[t] Cos[u],
r          Sin[t] Cos[u]},
{t, 0, 2 Pi}, {u, Pi/2, Pi/2 - alpha},
PlotStyle -> Red];

castice2p1 = ParametricPlot3D[{
-r          Sin[u] +
r ,
-r          Cos[t] Cos[u],
-r          Sin[t] Cos[u]},
{t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2,
Pi/2 - alpha}];
castice2p2 = ParametricPlot3D[{
-r          Sin[u] +
r ,
-r          Cos[t] Cos[u],
-r          Sin[t] Cos[u]},
{t, 0, 2 Pi}, {u, Pi/2, Pi/2 - alpha},
PlotStyle -> Red];

latticecastice1 = ParametricPlot3D[{
(r + \
\[Alpha])          Sin[
u] - If[B3, If[B4, r (Hvrel + \[Phi]rel ), (r Hprel)], r],
(r + \[Alpha])          Cos[t] Cos[
u],
(r + \[Alpha])          Sin[t] Cos[
u]},
{t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, Pi/2},
PlotStyle -> {Opacity[0.2], Blue}, Mesh -> None];
latticecastice2 = ParametricPlot3D[{
-(r + \
\[Alpha])          Sin[
u] + If[B3, If[B4, r (Hvrel + \[Phi]rel ), (r Hprel)], r],
-(r + \[Alpha])          Cos[t] Cos[
u],
-(r + \[Alpha])          Sin[
t] Cos[u]},
{t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, Pi/2},
PlotStyle -> {Opacity[0.2], Blue}, Mesh -> None];

```

If[valec,

```

Val = ParametricPlot3D[ {
    u,
    arel r Cos[t],
    arel r Sin[t]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, r (-Hvrel),
    r ( Hvrel )}, PlotStyle -> Red];
Valcastice1 = ParametricPlot3D[{
    r      Sin[u] - r (Hvrel + \[Phi]rel ),
    r Cos[t] Cos[u],
    r Sin[t] Cos[u]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2,
    Pi/2 - alpha}];
Valcastice2 = ParametricPlot3D[{
    (-r)      Sin[
    u] + r (Hvrel + \[Phi]rel ) ,
    (-r) Cos[t] Cos[u],
    (-r) Sin[t] Cos[u]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2,
    Pi/2 - alpha}],

Val = ParametricPlot3D[ {
    u,
    r Cos[t],
    r Sin[t]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, r (-Hvrel),
    r Hvrel }, PlotStyle -> Red];
Valcastice1 = ParametricPlot3D[{
    r      Sin[u] - r Hvrel,
    r Cos[t] Cos[u],
    r Sin[t] Cos[u]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, 0}];
Valcastice2 = ParametricPlot3D[{
    (-r)      Sin[
    u] + r Hvrel,
    (-r) Cos[t] Cos[u],
    (-r) Sin[t] Cos[u]},
    {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2, 0}]];

Par1 = ParametricPlot3D[ {
    r      u - (r Hprel),

    r ( cp1 (u - Hprel)^2 + cp2 ) Cos[t],

```

```

r ( cp1 (u - Hprel)^2 + cp2 ) Sin[t],
      {t, 0, 2 Pi}, {u, \[Phi]rel ,
Hprel}, PlotStyle -> Red];
Parcastice1 = ParametricPlot3D[
r      Sin[
u] - (r Hprel),
r      Cos[t] Cos[u],
r      Sin[t] Cos[u]],
      {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2,
Pi/2 - alpha}];
Par2 = ParametricPlot3D[ {
-r      u + (r Hprel),
-r (
cp1 (u - Hprel)^2 + cp2 ) Cos[t],
-r (
cp1 (u - Hprel)^2 + cp2 ) Sin[t]},
      {t, 0, 2 Pi}, {u, \[Phi]rel ,
Hprel}, PlotStyle -> Red];
Parcastice2 = ParametricPlot3D[ {
-r      Sin[
u] + (r Hprel),
-r      Cos[t] Cos[u],
-r      Sin[t] Cos[u]],
      {t, 0, 2 Pi}, {u, -Pi/2,
Pi/2 - alpha}];

Show[If[B1, {latticecastice1, latticecastice2}, {}],
If[B3, If[
B4, {Val, Valcastice1, Valcastice2}, {Par1, Par2, Parcastice1,
Parcastice2}],
If[B2, {castice1p1, castice1p2, castice2p1,
castice2p2}, {castice1, castice2}]],

PlotRange -> Automatic],

Grid[ {
{"Lattice constant",
Checkbox[Dynamic[B1]]
},
{"\!(\*SubscriptBox[(V), (molten)])\)",
Checkbox[Dynamic[B2]]
},
{"Neck",
Checkbox[Dynamic[B3]]
},
"valec",
RadioButton[Dynamic[B4], True, Enabled -> Dynamic[B3]]
},

```

```

{, , \
, "parabola",
RadioButton[Dynamic[B4], False, Enabled -> Dynamic[B3]] },
{"Nps radius", , Control[{r, rmin, rmax}],
Dynamic[NumberForm[r, 2]], "[m]"},
{"Nps temperature", , Control[{T, Tmin, Tmax}], Dynamic[T],
"[K"]}]]

```

6 Data na přiloženém CD

Elektronická verze bakalářské práce

Passport k měřením

Původní elepsometrická data a protokoly jejich měření

Původní AFM snímky

Původní SEM snímky

Scripty v programu Mathematica