

NABÍJENÍ ČÁSTIC VE STACIONÁRNÍM PLAZMATU

J. Blažek

Jihočeská univerzita, Pedagogická fakulta, Jeronýmova 10, České Budějovice

Anotace

Náboje částic (nanočástic, klastrů nebo prachových částic), nacházejících se v plazmatu např. při magnetronovém odprašování kovové katody, představují důležitou fyzikální charakteristiku, která má výrazný vliv na další průběh procesů s těmito částicemi i na celkový stav plazmatu. Částice získávají svůj náboj především přímým záchytem elektronů a iontů, méně často i dalšími mechanismy, např. sekundární emisí elektronů.

V článku jsou studovány tři matematické modely, popisující rozdělení elektrického náboje na metalických nanočásticích kulového tvaru ve stacionárním plazmatu. Fluidní model je založen na zjednodušujícím předpokladu, že elektronové a iontové toky, dopadající na částice, jsou spojitě. Všechny částice o daném poloměru získávají v tomto modelu shodný náboj. Sofistikovanější a po numerické stránce podstatně komplikovanější kinetický model je založen na – v principu neomezené – soustavě algebraických rovnic, v níž je zohledněn diskrétní charakter náboje a zohledněna možnost jeho náhodného rozdělení na částicích o stejném poloměru. Rovnice svým charakterem připomínají kinetické rovnice, popisující chemické reakce. Nakonec je prezentován model, spočívající na simulaci náhodného záchytu elektronů a iontů v reálném čase metodou Monte Carlo (MC).

Jednotlivé modely jsou realizovány ve formě vzájemně kooperujících programů v prostředí MATLABu. Modely jsou koncipovány tak, aby mohly být aplikovány ke směsí částic kulového tvaru s libovolným rozdělením jejich poloměrů a pro libovolná rozdělení energií elektronů a iontů v plazmatu.

1 Pomocné vztahy

Klíčovým pojmem zde diskutovaných modelů jsou tzv. rychlostní konstanty, udávající rychlost, s jakou jsou elektrony nebo ionty zachycovány nanočásticí o daném poloměru r a náboji $Q = Ze$, kde e je elementární náboj. Střední tok elektronů nebo iontů na nanočástici lze obecně vyjádřit ve formě

$$J_\alpha = k_\alpha N_\alpha, \quad \alpha = e, i, \quad (1.1)$$

kde J_α je tok elektronů nebo iontů (počet těchto částic, dopadajících na nanočástici za jednotku doby), N_α je jejich koncentrace a $k_\alpha = k_\alpha(Z, r)$ je příslušná rychlostní konstanta. Adekvátní vyjádření této konstanty je předmětem nejrůznějších teorií. My zde použijeme vyjádření, vyplývající z tzv. OML teorie [1,2]. Pro jednoduchost budeme ještě předpokládat, že elektrony a ionty mají maxwellovské rozdělení rychlostí. Pak [3]

$$k_\alpha(Z, r) = \pi r^2 K_\alpha(Z, r), \quad \alpha = e, i, \quad (1.2)$$

kde

$$K_\alpha(Z, r) = \sqrt{\frac{8k_B T_\alpha}{\pi m_\alpha}} f\left(-\frac{q_\alpha \varphi}{k_B T_\alpha}\right). \quad (1.3)$$

V tomto vztahu je k_B Boltzmannova konstanta, T_α teplota, m_α hmotnost a $q_\alpha = \pm e$ náboj částic druhu α . (Opět pro jednoduchost předpokládáme jednou kladně ionizované ionty jednoho druhu.) Dále

$$\varphi = \frac{Ze}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (1.4)$$

je potenciál kulové nanočástice a f je pomocná funkce:

$$f(x) = \begin{cases} \exp(x), & x < 0 \\ 1 + x, & x \geq 0 \end{cases} \quad (1.5)$$

Podrobné odvození vztahů (2 – 5) a diskusi, týkající se použitých přiblížení, lze najít v [3].

Zastoupení nanočástic v plazmatu podle velikosti je obecně popsáno rozdělovací funkcí $H(r)$. Relativní zastoupení jednotlivých poloměrů lze experimentálně stanovit např. ze statistické analýzy velikostí nanočástic, deponovaných na vhodný substrát [4]. Podstatně problematičtější je normování této funkce tak, aby vyjadřovala absolutní zastoupení jednotlivých poloměrů. Je-li známa celková koncentrace nanočástic H_{tot} , pak podmínka normy v případě diskrétního rozdělení ve formě histogramu je zřejmě

$$\sum_r H(r) = H_{\text{tot}} \quad (1.6)$$

resp. pro spojitě rozdělení

$$\int_r H(r) dr = H_{\text{tot}}. \quad (1.7)$$

Je ale principiálně obtížné změřit nebo alespoň odhadnout celkovou koncentraci nanočástic v daném místě plazmatu. Ukazuje se, že v případě generování nanočástic magnetronovým rozprašováním katody je jednodušší odhadnout celkový počet atomů vázaných v nanočásticích, a na tomto základě normovat rozdělovací funkci [3]. Rozdělení $H(r)$ bude pro nás představovat předem daný vstupní parametr jednotlivých modelů.

2 Fluidní model

Nejobvyklejším a pravděpodobně i nejjednodušším modelem nabíjení nanočástic je fluidní model [5,6]. Spojité toky dopadajících elektronů a iontů (1.1) nabíjejí nanočástici na tzv. plovoucí potenciál, při kterém se oba toky vyrovnají a náboj nanočástice se již dále nemění.

Začneme formulací dynamických rovnic, popisujících průběh nabíjení nanočástic v čase. Předpokládejme, že nanočástice o poloměru r nese v určitém okamžiku náboj Z . Dopadající toky (1.1) elektronů a iontů vedou ke změně náboje, daném rovnicí

$$\frac{dZ}{dt} = J_i - J_e = N_i k_i(Z, r) - N_e k_e(Z, r). \quad (2.1)$$

Jiné mechanismy nabíjení, např. sekundární emise nebo fotoemise elektronů, v tomto vztahu zanedbáváme.

Fluidní model, reprezentovaný předchozí rovnicí, neuvažuje diskrétní charakter dopadajících nábojů, dopadající elektrické toky jsou brány jako spojitě. Navíc je v něm implicitně zahrnut předpoklad, že všechny nanočástice o daném poloměru nesou v daném okamžiku t stejný náboj $Z(r, t)$. Později uvidíme, že přes všechna tato zjednodušení tento model dobře vystihuje střední hodnotu rozdělení náboje, jak je stanovuje mnohem sofistikovanější kinetický model.

Předchozí rovnici je nutné doplnit bilanční rovnicí pro koncentrace N_e a N_i elektronů a iontů. Elektrony a ionty jsou v aktivním plazmatu generovány ionizací neutrálních molekul plynu. Jejich úbytek je dán záchytem na nanočásticích, vzájemnou rekombinací a difúzí ke stěnám komory. S uvažováním všech těchto procesů dostáváme

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = P - S_\alpha - N_\alpha \sum_r k_\alpha(Z(r), r) H(r), \quad \alpha = e, i. \quad (2.2)$$

Člen P představuje rychlost ionizace plazmatu (počet párů elektron – ion, generovaných v jednotce objemu plazmatu za jednotku doby). Člen S_α vyjadřuje úbytek elektronů či iontů, způsobený jejich difúzí z dané oblasti a vzájemnou rekombinací. Poslední člen reprezentuje úbytek elektronů či iontů v důsledku jejich záchytu na nanočásticích. Rovnice (2) se v literatuře běžně nahrazuje předpokladem $N_e = N_i = \text{konst.}$

Z rovnic (1) a (2) vyplývá užitečný vztah, bilancující celkovou hustotu náboje v plazmatu:

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_r Z(r) H(r) + N_i - N_e \right] = S_e - S_i. \quad (2.3)$$

Následující úvahy se budou týkat ustáleného stavu, tedy stavu, v němž jsou všechny veličiny v čase konstantní a časové derivace v přechozích rovnicích jsou rovny nule. Jak je z bilanční rovnice pro celkový náboj zřejmé, musí být v ustáleném stavu ztráty elektronů a iontů z dané oblasti stejně velké, $S_e = S_i = S$. Budeme navíc předpokládat, že v ustáleném stavu je soustava plazmatu a nanočástic jako celek neutrální. Rovnice (1-3) se tím zredukuje na soustavu nezávislých rovnic

$$N_i k_i(Z(r), r) = N_e k_e(Z(r), r), \quad (2.4)$$

$$\sum_r Z(r) H(r) + N_i - N_e = 0, \quad (2.5)$$

$$N_e \sum_r k_e(Z(r), r) H(r) = P - S, \quad (2.6)$$

jejímž řešením jsou stacionární hodnoty N_e , N_i a $Z(r)$. Jelikož hodnotu $P - S$ z pravé strany poslední rovnice je problematické stanovit, nahradíme tuto rovnici přímým zadáním jedné z koncentrací N_e , N_i jakožto vstupního parametru úlohy. Koncentraci elektronů N_e lze přímo změřit [7], budeme proto na ni od této chvíle pohlížet jako na další vstupní parametr modelu.

Reakční koeficienty K_α z rovnice (1.3) závisejí na proměnných Z a r pouze prostřednictvím podílu $z = Z/r$. Kombinací rovnic (4) a (5) obdržíme pro tento podíl rovnici

$$z \left(\frac{\sum_r r H(r)}{N_e} \right) + \frac{K_e(z)}{K_i(z)} = 1. \quad (2.7)$$

Její kořen udává náboj jednotlivých nanočástic $Z(r) = rz$ i koncentraci iontů $N_i = N_e K_e(z)/K_i(z)$.

Poznamenejme ještě, že pro dostatečně nízké koncentrace $H(r)$ nanočástic se rovnice (5) redukuje na podmínku $N_i \approx N_e$ a rovnice (7) přechází do podmínky $K_i = K_e$ (viz rovnice (1.3) a (1.4)), což je standardní forma fluidního modelu. Rovnice (7) je obecnější, neboť do celkové bilance náboje zahrnuje i náboj, nesený nanočásticemi.

3 Kinetický model

Fluidní model nepřipouští možnost statistického rozdělení náboje Z na částicích o témže poloměru. Předpokládejme nyní, že tento náboj může obecně nabývat různých hodnot i v případě částic o stejném poloměru. Označme $G(Z, r)$ koncentraci nanočástic o poloměru r , nesoucích náboj Z . Toto bivariantní rozdělení bude především splňovat normovací podmínku

$$\sum_Z G(Z, r) = H(r). \quad (3.1)$$

Ze statistického hlediska lze toky $J_\alpha = k_\alpha N_\alpha$ na nanočástici interpretovat jako pravděpodobnosti dopadu elektronu nebo iontu touto nanočásticí za jednotku doby [8]. Představme si pro názornost, že pro dostatečně malý časový interval dt nabývá $J_e dt$ hodnotu 0,001. To znamená, že za tuto dobu dopadne v průměru na jednu nanočástici z tisíce jeden elektron a ta o jednotku změní svůj náboj, $Z \rightarrow Z - 1$. Analogická úvaha platí pro dopad iontu, kdy dochází ke změně náboje $Z \rightarrow Z + 1$. V průměru se tak za dobu dt změní počet nanočástic $G(Z)$ o hodnotu

$$dG(Z) = -N_e k_e(Z) dt G(Z) - N_i k_i(Z) dt G(Z) + \\ + N_e k_e(Z + 1) dt G(Z + 1) + N_i k_i(Z - 1) dt G(Z - 1). \quad (3.2)$$

Na základě této statistické interpretace toků nahradíme rovnice (2.1) a (2.2) fluidního modelu bilančními rovnicemi

$$\frac{dG(Z, r)}{dt} = -N_e k_e(Z, r) G(Z, r) - N_i k_i(Z, r) G(Z, r) + \\ + N_e k_e(Z + 1, r) G(Z + 1, r) + N_i k_i(Z - 1, r) G(Z - 1, r), \quad Z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.3)$$

$$\frac{dN_\alpha}{dt} = P - S_\alpha - N_\alpha \sum_{Z, r} k_\alpha(Z, r) G(Z, r), \quad \alpha = e, i. \quad (3.4)$$

v nichž jsme ještě explicitně vyznačili závislost veličin na poloměru nanočástic. Stejně jako u fluidního modelu tyto rovnice nezachycují všechny změny, které mohou vést ke změnám rozdělovací funkce G , např. změny způsobené sekundární emisí elektronů či změny v koncentracích nanočástic v důsledku jejich růstu.

Kombinací rovnic (3) a (4) získáme ještě bilanční rovnici pro celkovou hustotu náboje,

$$\frac{d}{dt} \left[\sum_{Z, r} Z G(Z, r) + N_i - N_e \right] = S_e - S_i. \quad (3.5)$$

kteřá přirozeně nahrazuje rovnici (2.3) fluidního modelu.

Stacionární verzi soustavy rovnic (3) přepíšeme do tvaru

$$N_i k_i(Z - 1, r) G(Z - 1, r) - N_e k_e(Z, r) G(Z, r) = \\ N_i k_i(Z, r) G(Z, r) - N_e k_e(Z + 1, r) G(Z + 1, r), \quad Z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.6)$$

z kterého je zřejmé, že obě strany této identity jsou rovny konstantě, nezávislé na proměnné Z . Vzhledem k tomu, že nanočástic je jen omezený počet a navíc velká hodnota náboje nanočástice vyvolává silné odpudivé síly, které brání v jeho dalším růstu, je $G(Z, r) \rightarrow 0$ pro $|Z| \rightarrow \infty$, a tato konstanta je nulová. Dospěli jsme tak k neomezenému systému homogenních lineárních rovnic

$$N_i k_i(Z - 1, r) G(Z - 1, r) - N_e k_e(Z, r) G(Z, r) = 0, \quad Z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.7)$$

které spolu s normalizační podmínkou (1) jednoznačně určují rozdělení $G(Z, r)$ nábojů na nanočásticích o daném poloměru r za předpokladu, že koncentrace elektronů a iontů jsou známy. Ke stanovení těchto koncentrací potřebujeme další dvě rovnice nebo podmínky. Jednu podmínku nám poskytne bilanční rovnice (5) pro celkovou hustotu náboje. Z ní vyplývá, že ve stacionárním stavu musí nutně platit $S_e = S_i = S$. S uvážením elektrické neutrality systému plazma plus nanočástice dostáváme

$$\sum_{Z, r} Z G(Z, r) + N_i - N_e = 0. \quad (3.8)$$

Soustavu rovnic (1,7,8) zbývá doplnit poslední rovnicí, např. pro koncentraci elektronů,

$$N_e = \frac{P - S}{\sum_{Z,r} k_e(Z,r) G(Z,r)}, \quad (3.9)$$

aby soustava byla úplná. Ze stejných důvodů jako u fluidního modelu nahradíme tuto rovnici předpokladem, že stacionární koncentrace elektronů N_e je předem dána jako vstupní parametr modelu.

Náš kinetický model je tedy definován soustavou rovnic

$$N_i K_i(Z-1, r) G(Z-1, r) - N_e K_e(Z, r) G(Z, r) = 0, \quad Z = 0, \pm 1, \pm 2, \dots \quad (3.10)$$

$$\sum_Z G(Z, r) = H(r) \quad (3.11)$$

$$\sum_{Z,r} Z G(Z, r) + N_i - N_e = 0 \quad (3.12)$$

Soustava je úplná v tom smyslu, že jednoznačně určuje stacionární rozdělení částic podle náboje a poloměru $G(Z, r)$ i stacionární koncentrace iontů N_i . Předpokládáme přitom, že parametry $H(r)$ (rozdělení nanočástic podle jejich poloměrů) a N_e (koncentrace elektronů) jsou dány z experimentu.

Numerický algoritmus, řešící tuto soustavu, může být následující. V prvním kroku odhadneme náboj nanočástice o poloměru r jako $Z_f = [rz]$, kde z je řešení rovnice (2.7) fluidního modelu a hranaté závorky označují celou část čísla. Očekáváme, že statistické rozdělení náboje bude nabývat maxima buď přímo v tomto bodě, nebo v jeho blízkém okolí. Z homogenních lineárních rovnic (7) dostáváme pro zatím nenormalizované rozdělení náboje $g(Z)$ a pro zatím neznámý poměr elektronů a iontů $\mu = N_e/N_i$ následující rekurentní vyjádření:

$$g(Z_f, r, \mu) = 1, \quad (3.13)$$

$$g(Z, r, \mu) = \frac{K_i(Z-1, r)}{\mu K_e(Z, r)} g(Z-1, r, \mu), \quad Z = Z_f + 1, Z_f + 2, \dots, \quad (3.14)$$

$$g(Z, r, \mu) = \frac{\mu K_e(Z+1, r)}{K_i(Z, r)} g(Z+1, r, \mu), \quad Z = Z_f - 1, Z_f - 2, \dots \quad (3.15)$$

Jak numerické testy ukazují, tyto rekurentní posloupnosti konvergují po obou stranách Z_f velice rychle k nule. Jednotlivé členy zbývá ještě na základě podmínky (1) znormalizovat

$$G(Z, r, \mu) = \frac{g(Z, r, \mu)}{\sum_{Z'} g(Z', r, \mu)} H(r). \quad (3.16)$$

a dosadit do podmínky neutrality (12). Dostaneme rovnici $F(\mu) = 0$ pro zatím neznámý parametr μ , kde

$$F(\mu) = \frac{1}{N_e} \sum_r \left(\frac{\sum_Z Z g(Z, r, \mu)}{\sum_Z g(Z, r, \mu)} H(r) \right) + \frac{1}{\mu} - 1. \quad (3.17)$$

Členy $g(Z, r, \mu)$ jsou určeny z rekurentních relací (13-15).

Ze známé hodnoty μ dostáváme jak rozdělení náboje $G(Z, r)$ (rovnice (16)), tak i koncentraci iontů ($N_i = N_e/\mu$).

Zajímavé je srovnání fluidního a kinetického modelu. Není těžké ukázat [3], že rovnice fluidního modelu vyplývají ze středovaných rovnic modelu kinetického, provedeme-li v těchto rovnicích záměny

$$\langle Z \rangle \rightarrow Z(r), \quad (3.18)$$

$$\langle K_\alpha(Z, r) \rangle \rightarrow K_\alpha(Z(r), r). \quad (3.19)$$

Na levé straně v hranatých závorkách jsou střední hodnoty veličin kinetického modelu, na pravé straně jsou odpovídající hodnoty fluidního modelu. Jak bude ilustrováno na numerickém testu v oddíle 5, velice jednoduchý fluidní model vystihuje s přesností několika procent střední hodnoty rozdělení nábojů kinetického modelu.

4 Metoda Monte Carlo

Statistické rozdělení nábojů na nanočásticích můžeme získat i prostřednictvím metody Monte Carlo (MC). Takto bylo rozdělení náboje počítáno v článku [6]. Metoda MC vychází z pravděpodobnostního popisu jevů. Výhodou je relativně jednoduchý algoritmus, nevýhodou nízká rychlost konvergence a s tím spojené nároky na výpočetní čas. Ukážeme, že v rámci dějů, které jsme dosud uvažovali v předchozích dvou modelech, je metoda MC plně ekvivalentní předchozímu kinetickému modelu, který poskytuje rozdělení nábojů podstatně rychleji a efektivněji.

Vzhledem k dobře známému principu statistické fyziky lze statistiku časových fluktuací veličiny A nějaké entity (částice, souboru), nacházející se v termodynamické rovnováze se svým okolím, nahradit statistikou rozdělení této veličiny v tzv. Gibbsově souboru identických entit [9]. Speciálně pro tuto veličinu platí rovnost $\bar{A} = \langle A \rangle$, kde pruh představuje časovou střední hodnotu pro jednu entitu, úhlové závorky představují středování přes entity v Gibbsově souboru. V našem případě je touto entitou nanočástice, statistickou veličinou její náboj Z , za Gibbsův soubor můžeme považovat nanočástice o daném poloměru. Rozdělení náboje na těchto nanočásticích v daném okamžiku tedy můžeme nahradit statistickým rozdělením náboje na jedné nanočástici v průběhu času.

V souladu s úvahou, předcházející rovnici (3.2), lze toky elektronů nebo iontů na nanočástici $J_\alpha = k_\alpha N_\alpha$, $\alpha = e, i$, interpretovat jako pravděpodobnosti jejich záchytu na nanočástici za jednotku doby. Celkový tok $J_0 = J_e + J_i$ představuje pravděpodobnost za jednotku doby záchytu částice bez rozlišení, zda jde o elektron nebo ion.

Doby Δt mezi dvěma záchyty elektronu nebo iontu nanočástic se řídí exponenciálním rozdělením, Pravděpodobnost, že nanočástice zachytí elektron nebo ion (bez rozlišení typu) za dobu Δt je pro exponenciální rozdělení dána vztahem [6]

$$P_0(\Delta t) = 1 - \exp(-J_0 \Delta t). \quad (4.1)$$

Pravděpodobnost, že touto zachycenou částicí bude elektron, je zřejmě $p_e = J_e/J_0$, pravděpodobnost záchytu iontu je $p_i = J_i/J_0 = 1 - p_e$.

Z těchto vztahů pro pravděpodobnosti již vyplývá realizace metody MC, simulující jednotlivé záchyty. Na počátku každého kroku generujeme dvojici náhodných čísel γ_1 a γ_2 s rovnoměrným rozdělením na intervalu $(0,1)$. První náhodné číslo bude určovat dobu mezi dvěma záchyty, druhé upřesní, zda šlo o elektron nebo ion. Z rovnice $\gamma_1 = P_0(\Delta t)$ nejdříve určíme dobu záchytu elektronu nebo iontu,

$$\Delta t = -\frac{1}{J_0(Z)} \ln(1 - \gamma_1). \quad (4.2)$$

Je-li $\gamma_2 < p_e$, půjde o elektron a celkový náboj nanočástice o jednotku snížíme, $Z \rightarrow Z - 1$, v opačném případě půjde o ion a náboj nanočástice zvýšíme, $Z \rightarrow Z + 1$. Před dalším krokem přepočítáme koeficienty J_0 a p_e pro nový náboj.

Tímto způsobem získáme po M krocích pro danou nanočástici posloupnosti časových intervalů $\{\Delta t_1, \Delta t_2, \dots, \Delta t_M\}$ a nábojů $\{Z_1, Z_2, \dots, Z_M\}$. Po dostatečném počtu těchto kroků bude rozdělení nábojů vykazovat stacionární fluktuace kolem střední hodnoty \bar{Z} . Tyto fluktuace mohou být statisticky dále analyzovány. Speciálně pravděpodobnost $G(Z, r)/H(r)$ náboje Z u nanočástice o poloměru r bude dána jako podíl doby, po kterou nanočástice tento náboj nesla, k celkové simulované době.

Z předchozích úvah je zřejmé, že metodu MC lze pokládat za specifický způsob řešení rovnic (3.3), resp. jejich stacionární verze (3.6). Z čistě numerického hlediska je algoritmus přímého řešení kinetických rovnic podstatně efektivnější. Na druhé straně metoda MC poskytuje navíc i statistické charakteristiky fluktuací v časové, případně i frekvenční oblasti.

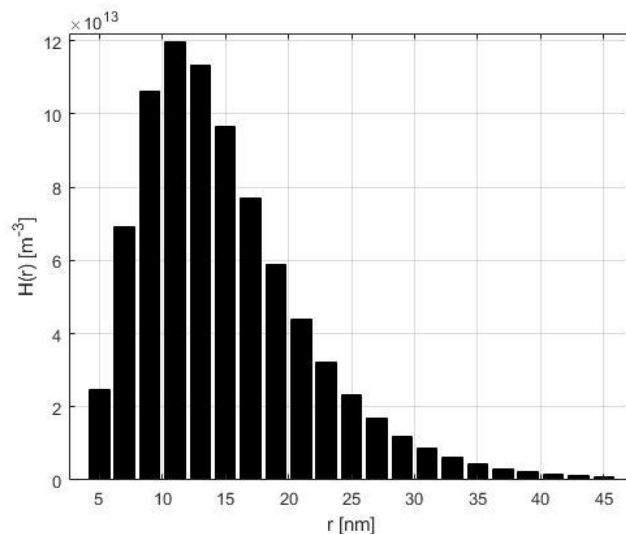
5 Numerické testování jednotlivých modelů

Navržené matematické modely byly realizovány prostřednictvím systému spolupracujících programů v MATLABu. Samostatné moduly umožňují snadnou obměnu vstupních údajů, týkajících se nanočástic či plazmatu.

Následující ukázky se jednotně týkají maxwellovského rozdělení energie elektronů o teplotě $T_e = 0,5$ eV a maxwellovského rozdělení energie iontů o teplotě $T_i = 400$ K. Předem zvolena byla i hodnota koncentrace elektronů $N_e = 1 \times 10^{16} \text{ m}^{-3}$. Koncentrace iontů N_i byla stanovena z podmínky celkové elektrické neutrality soustavy plazmatu a nanočástic.

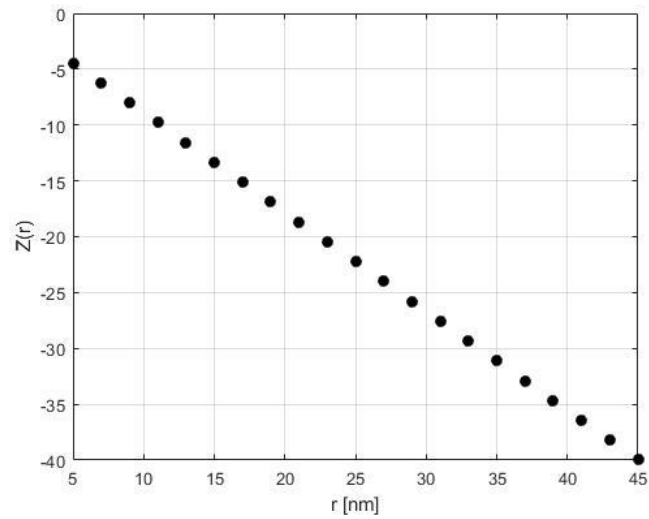
Rozdělení nanočástic podle velikosti, generovaných v magnetronech, lze často aproximovat logaritmicko-normálními rozděleními. Proto jedním z testovaných rozdělení nanočástic $H(r)$ podle jejich poloměrů je rozdělení logaritmicko-normální, obr. 1. Jeho střední hodnota $\langle r \rangle = 15$ nm, směrodatná odchylka $\sigma_r = 7$ nm.

Bez ohledu na tvar konkrétního rozdělení poloměrů byla tato rozdělení nanočástic jednotně normována tak, aby celková koncentrace atomů, vázaných v nanočásticích, byla $N_a = 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. V případě logaritmicko-normálního rozdělení z obr. 1 a nanočástic tvořených atomy titanu tomu odpovídá celková koncentrace nanočástic $N_n = 8,2 \times 10^{14} \text{ m}^{-3}$.



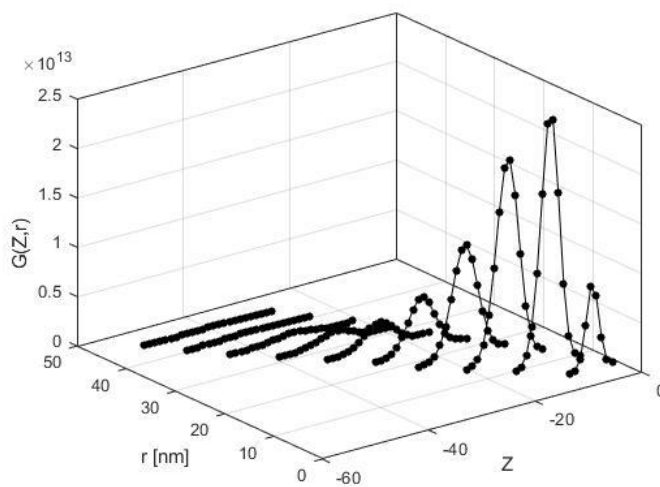
Obr. 1. Histogram poloměrů nanočástic, logaritmicko-normální rozdělení, $\langle r \rangle = 15$ nm, $\sigma = 7$ nm

Pro výše uvedená vstupní data dostáváme z fluidního modelu závislost náboje na poloměru nanočástic, zobrazenou na obr. 2. Jde o přesně lineární závislost s poměrem $Z/r = -0,9$. Poměr koncentrací elektronů a iontů, daný požadavkem neutrality (2.5), je $N_e/N_i = 0,48$.

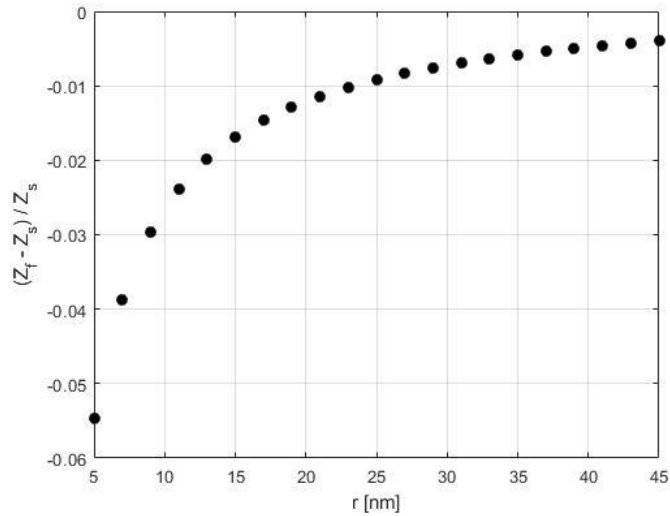


Obr. 2. Rozdělení nábojů na nanočásticích v závislosti na jejich poloměru, fluidní model

Kinetický model dává ke každému poloměru charakteristické rozdělení nábojů, obr. 3. Poměr elektronů a iontů $N_e/N_i = 0,47$ z kinetického modelu se liší jen nepatrně od hodnoty 0,48 z fluidního modelu. Stejně tak střední hodnota rozdělení nábojů kinetického modelu se prakticky shoduje s hodnotou náboje, jak ji předpovídá fluidní model. Jak je z obr. 4 patrné, odchylky činí jen několik procent. Numerické testy potvrzují, že tato shoda platí obecně i pro jiná rozdělení nanočástic podle velikosti i pro jiné parametry plazmatu.

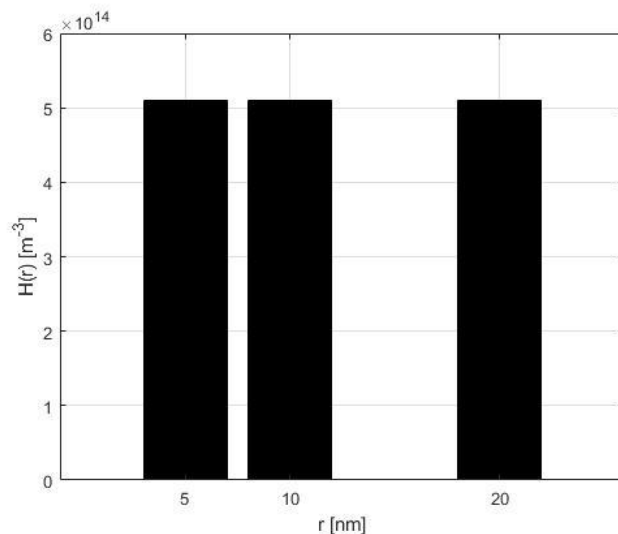


Obr. 3. Rozdělení nábojů na nanočásticích v závislosti na jejich poloměru, kinetický model



Obr. 4. Porovnání hodnot nábojů Z_f nanočástic, počítaných z fluidního modelu, a středních hodnot nábojů $Z_s = \langle Z \rangle$ kinetického modelu. Obě veličiny se odchyľují pouze o několik procent.

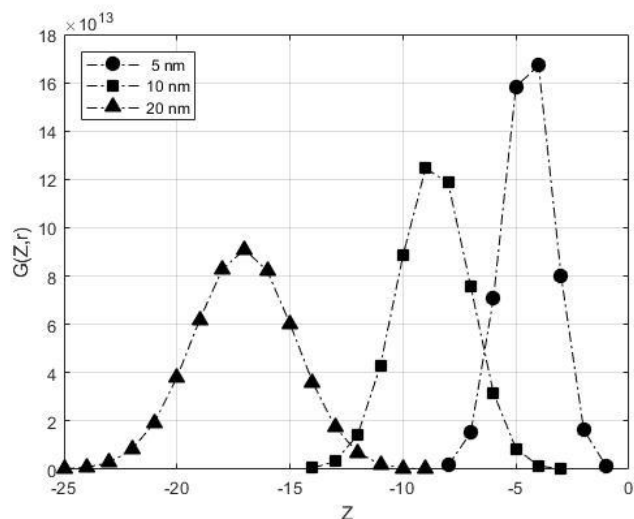
Při porovnávání předpovědí kinetického modelu a modelu MC jsme pro lepší přehlednost grafických výstupů zvolili rovnoměrné rozdělení poloměrů $H(r)$ se zastoupením tří poloměrů, obr. 5. Normování tohoto rozdělení bylo opět zvoleno tak, aby celková koncentrace atomů titanu v nanočásticích byla $N_a = 1 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$. Této koncentraci atomů a tomuto rozdělení poloměrů odpovídá celková koncentrace titanových nanočástic $N_n = 1,5 \times 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Poměr koncentrace elektronů a iontů je v tomto případě $N_e/N_i = 0,39$.



Obr. 5. Histogram rovnoměrného zastoupení nanočástic v plazmatu pro poloměry 5, 10 a 20 nm.

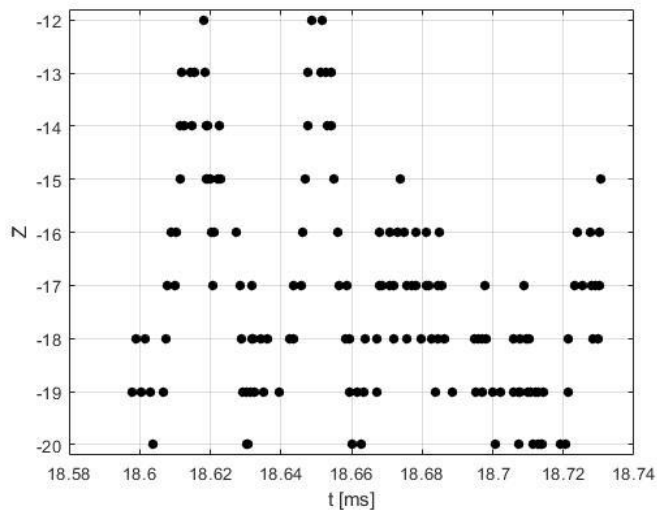
Rozdělení nábojů, určené na základě kinetického modelu, zachycuje obr. 6. Je z něho dobře patrné, že nanočástice jsou nabitы záporně a s rostoucím poloměrem se jejich rozdělení náboje posouvá více do

záporných hodnot. Současně se poněkud zvětšuje i šířka (směrodatná odchylka) rozdělení. Pouze částice o velmi malém poloměru mohou nést malý kladný náboj.



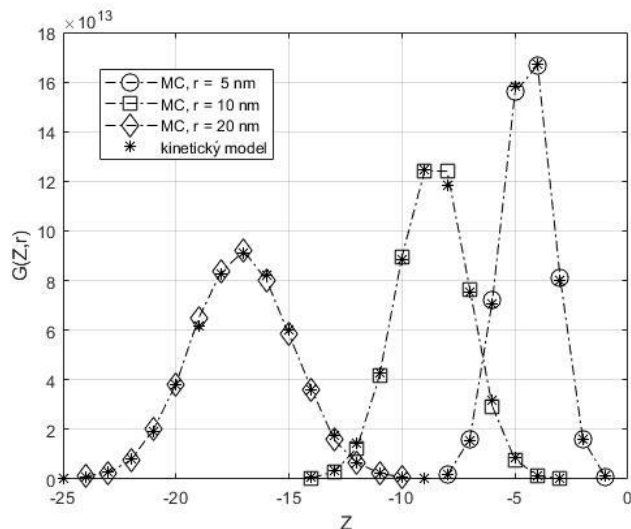
Obr. 6. Rozdělení nábojů na nanočásticích v závislosti na jejich poloměru, kinetický model. Každý z poloměrů je zastoupen jednou třetinou celkového počtu nanočástic.

Výsledek simulace ustálených fluktuací náboje na nanočásticích o poloměru $r = 20$ nm metodou MC po zhruba 20 tisících krocích zachycuje obr. 7. Vstupní data jsou stejná jako pro předchozí kinetický model. Charakteristická (střední) doba mezi dvěma po sobě jdoucími změnami náboje je pro tento poloměr $\tau = 1 \times 10^{-6}$ s. Interval přirozeně narůstá s klesajícím poloměrem částice; pro $r = 5$ nm je tato doba $\tau \sim 1 \times 10^{-5}$ s.



Obr. 7. Časové fluktuace náboje na nanočástici o poloměru $r = 20$ nm, metoda MC.

Obr. 8 ukazuje rozdělení nábojů na nanočásticích pro jednotlivé poloměry, jak je předpovídá metoda MC. Pro porovnání je zde vyneseno i rozdělení nábojů, předpovězené kinetickým modelem. Je zřejmé, že výsledky se – až na statistickou chybu metody MC – plně shodují.



Obr. 8. Rozdělení náboje na nanočásticích. Porovnání metody MC a kinetického modelu.

6 Závěr

V článku jsme se podrobně zabývali třemi modely, určujícími náboje nanočástic v plazmatu za stacionárních podmínek. Tyto modely je možné aplikovat k libovolnému rozdělení nanočástic podle velikosti a do jisté míry k libovolnému rozdělení elektronů a iontů podle jejich energie.

V literatuře se můžeme běžně setkat s fluidním modelem [5]. Přitom se zjednodušeně předpokládá, že koncentrace nanočástic je natolik malá, že jejich náboj neovlivní koncentraci elektronů a iontů v plazmatu a tedy $N_e/N_i = 1$. Tato podmínka neplatí např. v klastrozdrojích, v nichž se nanočástice tvoří spojováním atomů kovu, rozprášených dopadem iontů na katodu [3]. V našich modelech jsme vliv nanočástic na celkovou koncentraci elektronů a iontů započítali, poměr N_e/N_i je menší než 1. Zároveň jsme ukázali, že fluidní model i přes svou jednoduchost poskytuje velmi dobré odhady středních hodnot nábojů nanočástic, počítaných z podstatně komplikovanějšího kinetického modelu či metodou MC.

S rovnicemi kinetického modelu se můžeme setkat v článku [8]. Řešení nekonečného systému rovnic (3.6) se zde omezuje na přímé řešení soustavy pouze tří rovnic pro nerealistické hodnoty náboje $Z = \pm 1$ a 0. Námi navržený algoritmus řešení rovnic (3.6), vyjádřených ve tvaru (3.7), umožňuje řešit tuto soustavu v úplnosti pro všechny možné náboje, nesené nanočásticí.

S metodou MC, opět za zjednodušujícího předpokladu $N_e/N_i = 1$, se setkáváme v publikaci [6]. Zde jsme ukázali, že stacionární rozdělení náboje na nanočásticích lze podstatně efektivněji určit z kinetických rovnic, které jsou metodě MC ekvivalentní.

Na závěr je třeba zdůraznit, že zde počítané rozdělení nábojů na nanočásticích se neshoduje s jejich konečnými hodnotami. To je dáno tím, že proces vybíjení nanočástic v rozpadajícím se (afterglow) plazmatu již není stacionární a je nutné jej popsat časovými rovnicemi. Nicméně stacionární rozdělení náboje má důležitý vliv na stav plazmatu a průběh tvorby nanočástic.

Odkazy

- [1] Allen J E. *Phys. Scr.* **45** 497 1992
- [2] Berndt J, Hong S, Kovačević E, Stefanović I and Winter J. *Vacuum* **71** 377 2003
- [3] Blažek J, Kousal J, Biederman H, Kylián O, Hanuš J and Slavínská D. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **48** (41), 2015
- [4] Kashtanov P V, Smirnov B M and Hippler R. *Physics-Uspeski* **50** 455 2007
- [5] Goertz C K. *Rev. Geophys.* **27** 271 1989
- [6] Cui C and Goree J. *IEEE Trans. Plasma Science* **22** 151 1994
- [7] Kousal J. *et al.* *Plasma Sources Sci. Technol.* **26** 10 105003 2017
- [8] Smirnov B M, Shyjumon I and Hippler R. *Phys. Rev. E* **75** 066402 2007
- [9] Landau L D and Lifshitz E M. *Statistical Physics*. Vol. 5 of Course of Theoretical Physics, (Butterworth-Heinemann) 1975

Kontakt:

Josef Blažek
KAFT PF
Jihočeská univerzita
Jeronýmova 10
371 15 České Budějovice
bla@pf.jcu.cz