

Priprava prostorno uređenih Au i Al nanočestica u MoO₃ matrici magnetronskim rasprašenjem

IVAN JAKOVAC

ivan.jakovac2@gmail.com

Fizički odsjek, Prirodoslovno-matematički fakultet

Bijenička cesta 32, 10 000 Zagreb

21. siječnja 2018.

Sažetak

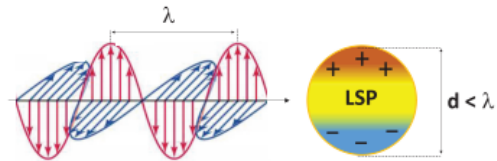
Prostorno uređene nanočestične rešetke posebno su zanimljive jer pokazuju niz specifičnih optičkih i transportnih svojstava kao posljedicu efekata kvantnog zatočenja (kvantne točke), pojave površinskih plazmona te "supermagnetskih" svojstava. U ovom radu opisan je postupak dobivanja tankih filmova s prostorno uređenom trodimenzionalnom rešetkom nanočestica Au u matrici MnO₃ metodom istovremenog magnetronskog rasprašenja. Također, utvrđeno je da primjenom iste metode nisu dobiveni tanki filmovi s prostorno uređenim nanočesticama aluminijske matricije. Strukturna analiza pripremljenih uzoraka provedena je analizom mjerenja dobivenih metodom raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom za mali upadni kut (GISAXS). Transportna svojstva dobivenih filmova istražena su mjerenjem površinskog otpora van der Pauw metodom 4 kontakta. Istražen je utjecaj parametara depozicije na strukturna i transportna svojstva filmova što omogućava dizajniranje materijala karakteristika poželjnih za raznovrsne primjene.

1 Uvod

Pojam nanočestica obuhvaća vrlo male nakupine nekog materijala, tipične veličine između 1 i 100 nanometara. Materijali koji su bazirani na nanočesticama pokazuju niz specifičnih svojstava uvjetovanih ne samo odabirom materijala već i veličinom te prostornim uređenjem nanočestica [1]. Slobodne nanočestice, primjerice, zbog velikog udjela površinskih atoma pokazuju iznimno dobra katalitička svojstva. Mehanizam katalize pritom je okarakteriziran adsorpcijom i desorpcijom atoma i molekula na površinu katalizatora-nanočestice. Materijali bazirani na nanočesticama najčešće se sastoje od nanometarskih nakupina materijala koje su zatočene u određenoj matrici. Pri tome matrica u velikoj mjeri utječe na mehanička, optička i električna svojstva materijala. Ovisno o veličini i materijalu od kojeg su napravljene, nanočestice pokazuju fenomene kvantnog zatočenja, pojave površinskih plazmona te superparamagnetizma kod nanočestica magnetskih materijala.

Kvantno zatočenje karakterizira pojava diskretnih elektronskih (i šupljinskih) stanja u materijalu kao rezultat formiranja nanočestica dimenzija ispod kvantnog limita (kvantne točke). Nosioci naboja postaju "zatočeni" u kristalu nanometarskih dimenzija koji se efektivno modelira potencijalnom jamom što uvjetuje vezu između dimenzija nanočestice i elektronskih energetske stanja. Efekt kvantnog zatočenja najizraženiji je u nanočesticama poluvodičkih materijala gdje se kvantni režim može postići za nanočestice veličine 5-10 nm.

Veličinom same nanočestice je moguće modificirati elektronsku strukturu materijala što kao posljedicu ima intrigantna apsorpcijska svojstva koja potencijalnu primjenu mogu pronaći u fotonaponskim sustavima. Nanostrukture metala pak pokazuju efekte kvantnog zatočenja pri znatno manjim dimenzijama.



Slika 1: Fenomen pojave lokaliziranih površinskih plazmona na nanočesticama zlata. Lokalizacija rezonancije omogućava definiranje rezonantne frekvencije parametrima nanočestične rešetke. Iz [2]

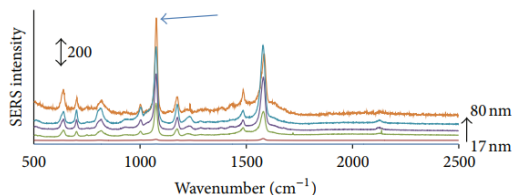
Rezonancija površinskih plazmona predstavlja dominantni fenomen kod metalnih nanočestica [2]. Površinski plazmoni kolektivna su pobuđenja vodljivih elektrona izazvana rezonantnom apsorpcijom te raspršenjem elektromagnetskog zračenja. Dosadašnja istraživanja sugeriraju kako je pojava površinskih plazmona također uvjetovana prostornim uređenjem i veličinom nanočestica kao i odabranom matricom. Plazmonska pobuđenja mogu se iskoristiti za pojačanje i manipulaciju svjetlosnih signala, isticanje fototermičkog efekta te općenito konverziju elektromagnetske energije. Nanomaterijali s metalnim nanočesticama nalaze primjenu u brojnim

područjima od biomedicine i energetike (fototermički efekti) do senzoričke i informatičke tehnologije (nelinearna optika).

Naposljetku, nanočestične rešetke feromagnetskih materijala pokazuju svojstva superparamagnetskog odnosno superferomagnetskog odaziva na vanjsko magnetsko polje. Strukturni faktori poput veličine i gustoća nanočestica te jakost međučestičnih reakcija određuju magnetsko ponašanje ovakvog nanomaterijala. Magnetska svojstva su pritom određena interakcijama nanočestičnih superspinova koji su analogoni atomskih spinova u klasičnim feromagnetima.

Primjene nanočestica zlata su brojne, a neke od njih poznate su još od davnina. Naime, koloidno raspršene nanočestice zlata koristili su umjetnici zbog živahnih boja koje nastaju rezonancijom površinskih plazmona (SPR). Kako je ova pojava jako ovisna o veličini, obliku i okolini nanočestica moguće je dizajnirati "nanočestične boje" iz cijelog spektra. Povećanjem nanočestica prema granici bulka SPR se pomiče prema IR spektru što rezultira prozirnim koloidnim otopinama. Mogućnost dizajniranja svojstava nanočestica zlata te njihova interakcija s elektromagnetskim zračenjem putem rezonancije površinskih plazmona okosnica je većine znanstvenih radova na ovu temu [2][3].

Zbog njihove kemijske inertnosti, lakoće pripreme i zanimljivih elektroničkih i optičkih svojstava postoji veliki potencijal primjene nanočestica zlata u svakodnevnom životu i modernoj tehnologiji. Osim u potrošačkoj elektronici (boje za pisače, primjena u čipovima), istražuje se i potencijal korištenja nanočestica u liječenju raka [4][5] (fototermički efekti, nosači lijekova), dijagnostici (kontrastna sredstva) [4], senzorici [6] (kolorimetrijski senzori, surface-enhanced Raman (SERS)) te u kemijskoj katalizi.



Slika 2: Ovisnost intenziteta SERS spektara $c = 0.25 \mu\text{M}$ vodene otopine 4-ATP o veličini nanočestica zlata - 17, 30, 40, 50, 60 i 80nm. Iz [7].

Novija istraživanja pokazuju da su neki od ovih efekata dodatno pojačani ako su nanočestice pritom uređene u 2D ili 3D superrešetke [8]. Dok je svojstva prostorno uređenih rešetki nanočestica različitih materijala moguće u nekoj mjeri i teorijski predvidjeti, eksperimentalna is-

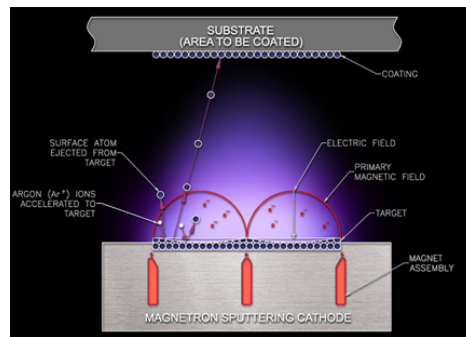
traživanja baziraju se na metodama pripreme materijala s prostorno uređenim nanočesticama poželjnih dimenzija te njihove strukturne karakterizacije.

Istovremenom depozicijom magnetronskim rasprašenjem dobivene su nanočestice Au u matrici MnO_3 koje su zatim okarakterizirane koristeći metodu raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom za mali upadni kut (GISAXS). Mjerenjem električne otpornosti pokazana je veza parametara depozicije na strukturna i transportna svojstva prostorno uređenih nanočestica zlata.

2 Eksperimentalne tehnike pripreme i karakterizacije prostorno uređenih nanočestičnih rešetki

Tanki filmovi u kojima je istraživana pojava prostornog uređenja nanočestičnih rešetki pripravljeni su metodom magnetronskog rasprašenja koristeći KJLC CMS 18 magnetronski rasprašivač u Laboratoriju za tanke filmove na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Strukturni parametri tako pripravljenih nanočestičnih rešetki utvrđeni su numeričkom analizom dvodimenzionalnih GISAXS (Grazing-Incidence Small Angle X-ray Scattering) slika. Mjerenja GISAXS mapa provedena su na sinkrotronu Elettra u Trstu, Italija koristeći fotone energije 8keV i dvodimenzionalni IP (*Image Plate*) fotonski detektor.

2.1 Priprava nanočestica zlata magnetronskim rasprašenjem



Slika 3: Princip rada magnetronskog rasprašivača: nakon izbivanja iona mete (target) ubrzanim ionima argona neutralni atomi se deponiraju na podlogu (substrate)

Depozicija tankih filmova magnetronskim rasprašenjem temelji se na izbacivanju atoma iz željenog materijala

(mete) ubrzanim ionima plemenitog plina te depozicijom istih na podlogu pri uvjetima visokog vakuuma u reakcijskoj komori. Proces depozicije termodinamički je neravnotežan proces što omogućuje istovremenu depoziciju i pripremu materijala koji se ne mogu dobiti termodinamički ravnotežnim procesima (miješanjem). Mogućnost korištenja proizvoljnog broja meta i naizmjenične depozicije dodatno uvećava broj nanostrukturiranih materijala koje je moguće pripremiti ovom metodom.

Proces pripreme uzoraka započinje odabirom i postavljanjem odgovarajućih meta i podloga nakon čega se u komori postiže visoki vakuum. Atomi plemenitog plina (najčešće argona) upuštaju se u komoru pod niskim tlakom (0.1 - 1 Pa) te se ioniziraju električnim izbojem. Ioni ioniziranog plina ubrzavaju se prema meti te vrše izbijanje atoma mete u okolni prostor. Rasprašeni atomi mete potom se kondenziraju na podlogu tvoreći tanke filmove i nanostrukture ovisno o materijalima mete i podloge te parametrima depozicije (tlaku plemenitog plina, temperaturi,...). Izvedba magnetronskog rasprašivača je takva da konstantno magnetsko polje zadržava plazmu iona i elektronski plin u blizini mete čime se povećava efikasnost rasprašenja te se istovremeno sprječava oštećenje deponiranog filma.

Efikasnost rasprašenja opisana je fizikalnom veličinom nazvanom iscrpак rasprašenja (sputtering yield) koja ovisi o materijalu mete i energiji rasprašenja. Do rasprašenja neće doći ako je energija upadnog iona manja od površinske energije vezanja atoma u meti. Također, pri većim energijama upadnih iona povećava se dubina prodiranja u metu te umanjuje depozicija energije u površinskom sloju zbog čega iscrpак rasprašenja opada.



Slika 4: Unutrašnjost KJLC CMS 18 magnetronskog rasprašivača, Laboratorij za tanke filmove (IRB)

Sastav deponiranog filma stoga je moguće kontrolirati odabirom mete te kontrolom brzine i vremena

depozicije. Može se pokazati da je brzina depozicije za dani materijal približno proporcionalna snazi mjerenoj na rasprašivaču.

Pripravljena su tri različita uzorka Au nanočestica u MoO₃ matrici istovremenom depozicijom koristeći KJLC CMS 18 magnetronski rasprašivač u Laboratoriju za tanke filmove na Institutu Ruđer Bošković. Uzorci su deponirani pri sobnoj temperaturi na staklenoj podlozi. Snaga depozicije od 6W za Au (10W za Al), dok je snaga depozicije matrice varirana kako bi se dobili različiti uzorci. Detaljni parametri depozicije navedeni su u nastavku.

Ime	P_{MoO_3} [W]	P_{metal} [W]	p_{Ar} [mTorr]	T_d [K]
Au1	75	6	3.5	300
Au2	100	6	3.5	300
Au3	150	6	3.5	300
Al1	75	10	3.5	300

Tablica 1: Parametri depozicije tankih filmova: P_{MoO_3} i P_{metal} označavaju snage depozicije matrice odnosno metala, p_{Ar} je tlak argona u komori dok je T_d temperatura podloge na koju je vršena depozicija.

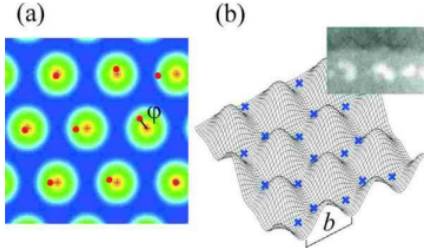
Nakon završetka depozicije uzorci su izvađeni iz vakuumske komore rasprašivača i pažljivo pohranjeni kako se ne bi oštetili do provedbe mjerenja. Struktura dobivenih uzoraka provedena je koristeći GISAXS mjerenja dok su transportna svojstva utvrđena mjerenjima električne otpornosti.

2.2 Samouređenje nanočestica u deponiranom filmu

Proces depozicije magnetronskim rasprašenjem nema kao nužnu posljedicu stvaranje prostorno uređenih nanočestičnih rešetki u materijalu matrice. Nastanak i samouređenje nanočestica posljedica su fizikalnih procesa površinske difuzije i agregacije materijala prilikom depozicije kao i interakcije susjednih nakupina. Mehanizam stvaranja prostorno uređenih nanočestica Ge i Ge/Si u matrici alumine već je dobro istražen i eksperimentalno potvrđen [9][10].

Naime, površinskom difuzijom materijal stvara amorfne ili kristalne agregate na podlozi. Interakcije među deponiranim atomima favoriziraju nastanak agregata određenih veličina ovisno o materijalu mete i temperaturi podloge. Također, interakcije analogne onima među atomima u kristalu uvjetuju nastanak dvodimenzionalnog uređenja agregata na površini. Daljnjom depozicijom matrice stvaraju se udubljenja na deponiranom filmu koja odgovaraju prostorima između nastalih agregata. Nakupine u sljedećem sloju pretežno nastaju u udublje-

nima na površini što za posljedicu ima trodimenzionalno kristalno uređenje dobivenih nanočestica. Ovisno o istaknutosti udubljenja, tj. jačini zasjenjenja nanometarskih agregata matricom favorizirana su FCC (ABC) i HCP (ABA) kristalna uređenja.



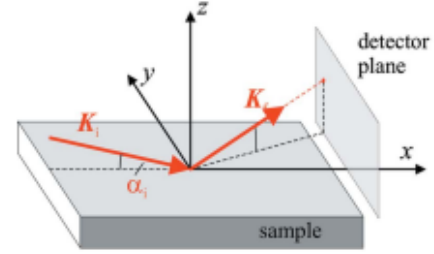
Slika 5: Model i MD simulacija samoorganiziranog rasta nanočestica u jednoj ravni (a) te moguća mjesta agregacije u sljedećoj ravni (b). Umetak prikazuje STM sliku površine uzorka. Iz [11].

2.3 Dobivanje i analiza GISAXS mapa

GISAXS je jedna od najkorisnijih nedestruktivnih metoda proučavanja strukture i morfologije tankih filmova i površina. Ova metoda omogućava dobivanje podataka o prosječnom obliku i veličinama nanočestica te njihovom prostornom uređenju. GISAXS daje mogućnost istraživanja površinskih svojstava tankih filmova s dubinskom razlučivosti određenoj upadnim kutom X-zrake. Prednost GISAXS-a u odnosu na druge tehnike karakterizacije površina je dobivanje statistički usrednjene informacije s vrlo velikog broja nanočestica u površinskom sloju uzorka (do oko 10^{12} čestica). Za razliku od direktnih metoda proučavanja (AFM, TEM) dvodimenzionalne GISAXS mape daju informaciju o raspodjeli elektronske gustoće u recipročnom prostoru. Interpretacija dobivenih GISAXS mjerenja uključuje numeričku interpolaciju GISAXS mapa za pretpostavljene modele. Analiza se temelji na proračunu raspodjele intenziteta u recipročnom prostoru za raspršenje rendgenskog zračenja na nanočesticama koristeći Bornovu aproksimaciju izobličjenih valova (DWBA):

$$I(\mathbf{Q}) = A|\delta\rho|^2|t_i t_f|^2 \times \left\langle \sum_{\mathbf{R}, \mathbf{R}'} \Omega_{\mathbf{R}}(\mathbf{q}) \Omega_{\mathbf{R}'}^*(\mathbf{q}) \exp[-i(\mathbf{q} \cdot \mathbf{R} - \mathbf{q}^* \cdot \mathbf{R}')] \right\rangle. \quad (1)$$

gdje je A konstanta, $\mathbf{Q} = \mathbf{K}_f - \mathbf{K}_i$ vektor raspršenja, $\delta\rho$ razlika u elektronskoj gustoći materijala nanočestica i matrice, t_i i t_f Fresnelovi koeficijenti za upadni i reflektirani val, \mathbf{R} i \mathbf{R}' položaji nanočestica, a $\Omega_{\mathbf{R}}$ i $\Omega_{\mathbf{R}'}$ njihovi form faktori.



Slika 6: Geometrija GISAXS experimenta: ploča detektora postavljena je okomito na smjer upadnog zračenja

Teorijske pretpostavke različitih modela prostorno uređenih nanočestičnih rešetki već su detaljno opisane u [11]. U analizi prostornog uređenja nanočestica Au u matrici MoO_3 koristit će se pretpostavka kratkodosežnog uređenja (SRO). Pozicije nanočestica mogu se opisati malim odstupanjem od položaja u idealnoj kristalnoj rešetki pri čemu se, kao posljedica kratkodosežnog uređenja, uzastopna odstupanja susjednih nanočestica sumiraju:

$$\mathbf{R}_n = n\mathbf{a} + \sum_{j=0}^n \delta_j = n\mathbf{a} + \mathbf{D}_n \quad (2)$$

U modelu je također pretpostavljeno da:

- položaji nanočestica nisu korelirani s veličinama istih
- veličine nanočestica nisu međusobno korelirane
- nanočestice su sferoidne i homogene strukture

Koristeći predloženi model, odnosno izraz za difuzno raspršenje intenzitet u točki \mathbf{Q} recipročnog prostora, moguće je napraviti numeričku simulaciju izmjerenih dvodimenzionalnih GISAXS mapa. Općenito, doprinos difrakcijskoj mapi daje sama struktura nanočestica (form-faktor $\Omega_{\mathbf{R}}(\mathbf{q})$) te njihov prostorni raspored (strukturni-faktor). Iznimno dobro slaganje predloženog modela s izmjerenim GISAXS mapama prezentirano je u radu [12].

Trodimenzionalni model pretpostavlja heksagonsko prostorno uređenje nanočestica opisano vektorima baze $\mathbf{a}^{(1)} = (a, 0, 0)$, $\mathbf{a}^{(2)} = (a/2, a\sqrt{3}/2, 0)$ i $\mathbf{a}^{(3)} = (a, a\sqrt{3}/2, c)$ dok su odstupanja $\delta_p^{(k)}$, $k = 1, 2, 3$, $p = x, y, z$ modelirana normalnom distribucijom oko idealnog položaja rešetke. Od ukupno 3×3 standardne devijacije koje opisuju navedena odstupanja, obzirom na princip priprave depozicijom, po načelu simetrije moguće

je uvesti sljedeće pokrate:

$$\begin{aligned}\sigma_x^{(1)} &= \sigma_y^{(1)} = \sigma_x^{(2)} = \sigma_y^{(2)} = \sigma_{LL} \\ \sigma_z^{(1)} &= \sigma_z^{(2)} = \sigma_{LV} \\ \sigma_x^{(3)} &= \sigma_y^{(3)} = \sigma_{VL} \\ \sigma_z^{(3)} &= \sigma_{VV}\end{aligned}\quad (3)$$

gdje oznake L i V predstavljaju odstupanja baznih vektora u longitudinalnom (paralelnom s podlogom) i vertikalnom smjeru.

Oblik same nanočestice modeliran je homogenim sferoidom pri čemu je također u obzir uzeta $2D \times 1D$ simetrija odnosno:

$$\begin{aligned}a &= b = R_L \\ c &= R_V\end{aligned}\quad (4)$$

gdje su R_L , R_V osi sferoida u longitudinalnom i vertikalnom smjeru. Osi sferoida također prate normalnu distribuciju uz jedinstvenu standardnu devijaciju σ_R za obje osi.

Numerička prilagodba parametara predloženog modela na eksperimentalne podatke GISAXS mapa ostvarena je uz pomoć programskog paketa MATLAB.

2.4 Mjerenja električnog otpora



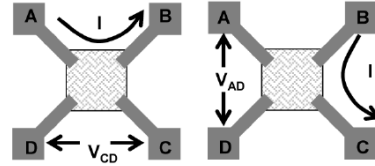
Slika 7: Mjerni postav za mjerenje električne otpornosti dobivenih uzoraka

Mjerenja električne otpornosti provedena su na Institutu Ruđer Bošković koristeći Keithley 2401 SMU uređaj za precizna mjerenja struje i napona. Otpor površine (sheet resistance) dobivenih uzoraka moguće je precizno odrediti koristeći van der Pauw metodu 4 kontakta [13]. Ova metoda primjenjiva je na kvazidvodimenzionalne uzorke proizvoljnog oblika uz uvjet da je kontakte potrebno postaviti na sam rub uzorka. Električni otpor može se mjeriti u dvije različite konfiguracije, dok ostale mogu

poslužiti u svrhu povećanja točnosti mjerenja usrednjavanjem. Dobivene vrijednosti otpora moraju zadovoljavati van der Pauw-ov uvjet:

$$\exp\left(\frac{-\pi R_H}{R_{\text{sheet}}}\right) + \exp\left(\frac{-\pi R_V}{R_{\text{sheet}}}\right) = 1 \quad (5)$$

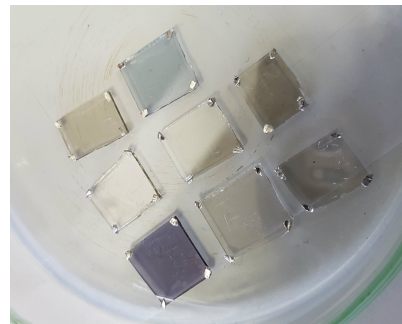
gdje su R_H i R_V mjereni otpori, a R_{sheet} traženi otpor površine. Van der Pauw-ov uvjet za asimetrično postavljene kontakte moguće je riješiti samo numerički.



Slika 8: Van der Pauwove konfiguracije za mjerenje otpora površine

U svrhu što preciznijeg mjerenja kontakti moraju biti postavljeni na sam rub uzorka te moraju biti točkasti što u praksi nije moguće postići. Ipak, pokazano je da, ako ovi uvjeti nisu ispunjeni, mjerenja rezultiraju pogreškom koja je proporcionalna $\propto l^2/D^2$ gdje je l udaljenost od ruba uzorka odnosno radijus "točkastog" kontakta, a D promjer pločastog diska što omogućuje dostatnu preciznost mjerenja. Također, iz otpora površine moguće je dobiti i otpornost samog materijala koristeći vezu $\rho = R_{\text{sheet}} \cdot t$ gdje je t debljina filma.

Priprema uzoraka za mjerenja otpornosti započinje postavljanjem metalnih (indij) kontakata na rub uzoraka. Zatim se kratkim zagrijavanjem indij rastopi i tako ostvari još bolji kontakt sa tankim filmom čija se otpornost želi utvrditi. Kako je indij prilično mekan metal u njega je moguće utisnuti zlatne elektrode modula za mjerenje otpora pločastih uzoraka umanjujući tako utjecaj kontaktnog otpora na mjerenja.



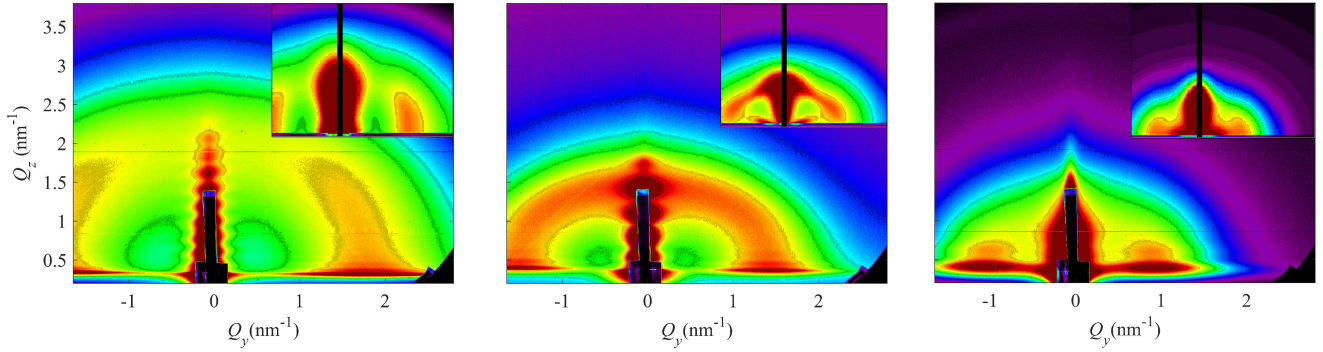
Slika 9: Kontakti postavljeni na uzorke koji sadrže nanočestice Au odnosno Al pripremljene za mjerenje.

3 Rezultati

3.1 GISAXS

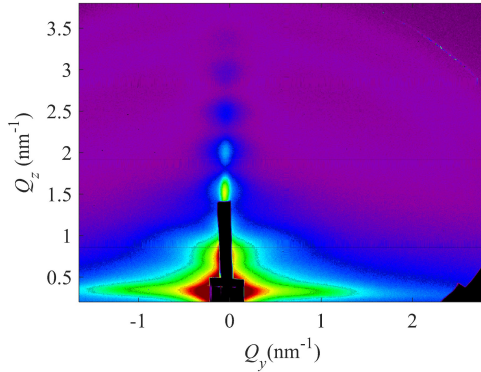
Rezultati GISAXS mjerenja, te simulacije izmjerenih intenziteta prikazani su na slici 10. Na svim slikama koje sadrže Au nanočestice, a posebno na prve dvije,

vidi se prstenasti pojas povećanog intenziteta, koji je raspoređen simetrično u odnosu na $Q_y = 0$ os. Prisustvo tog intenziteta ukazuje na postojanje korelacije položaja nanočestica, tj. da je došlo do samouređujućeg načina rasta. Radijus prstena očigledno se smanjuje sa smanjenjem udjela matrice, što ukazuje na smanjenje udaljenosti među nanočesticama.



Slika 10: GISAXS mape uzoraka Au1-3. Umetci slika prikazuju simulacije izmjerenih mapa dobivene numeričkom obradom GISAXS podataka u programskom paketu MATLAB.

GISAXS mapa materijala koji sadrži Al, prikazana je na slici 11 (Al1). Na slici se ne vidi doprinos raspršenja na nanočesticama, ukazujući na to da nije došlo do njihovog nastajanja. Intenzitet koji se vidi u blizini centralnog dijela mapa potječe od same površine, te doprinosi od cijele debljine filma (periodičnost koja postoji u blizini ravnine $Q_y = 0$).



Slika 11: GISAXS mapa uzorka koji sadrži aluminij. Metoda depozicije magnetronskim rasprašenjem najvjerojatnije nije pogodna za samouređenje Al nanočestica.

Numeričke simulacije napravljene prema ranije prezentiranom modelu potvrđuju kvalitativna razmatranja GISAXS mapa. Detaljan prikaz parametara dobivenih

procesom prilagodbe modela eksperimentalnim podacima dan je u sljedećoj tablici.

Ime	a	c	σ_{LL}	σ_{LV}	σ_{VL}	σ_{VV}	R_L	R_V	σ_R/R
Au1	3.3	2.0	1.1	0.8	1.9	0.7	0.8	0.9	200
Au2	3.7	3.6	1.4	1.3	1.5	0.8	1.0	1.2	50
Au3	4.5	3.6	1.8	0.9	2.1	1.2	1.5	1.7	29

Tablica 2: Strukturni parametri nanočestične rešetke dobiveni procesom prilagodbe modela prezentiranog u 2.3 eksperimentalnim podacima GISAXS mjerenja

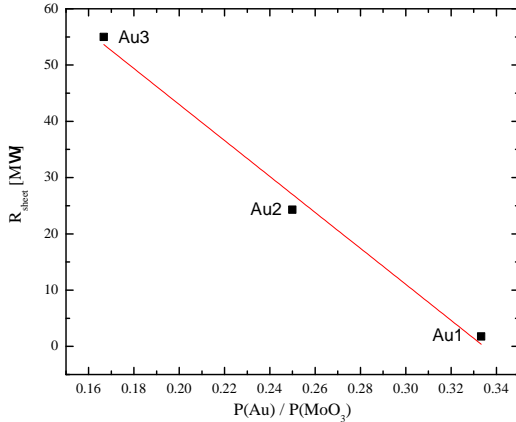
3.2 Električna otpornost nanočestične rešetke

S obzirom na izolatorsku prirodu MoO_3 matrice dominantan mehanizam gibanja nosioca naboja kroz nanočestičnu rešetku jest tuneliranje kroz barijere koje odvajaju nanočestice zlata. Električna otpornost promatranih uzoraka stoga je ovisna o veličini nastalih nanočestica zlata te parametrima nanočestične rešetke. Pojednostavljeno, pretpostavljajući pravokutnu potencijalnu barijeru između nanočestica i koristeći WKB aproksimaciju, vjerojatnost tuneliranja, a time i vodljivost opada eksponencijalno s razmakom među nanočesticama:

$$T(E) = V_0(E)^{-|\mathbf{R}-\mathbf{R}'|} \quad (6)$$

Mjerenja električne otpornosti provedena su na uzorcima koji sadrže nanočestične rešetke zlata koristeći van

der Pauw metodu pri čemu je pretpostavljeno da je površinski otpor R_{sheet} proporcionalan otpornosti uz isti faktor proporcionalnosti za sve uzorke. Sukladno teorijskim razmatranjima izmjereni površinski otpor uzoraka raste s porastom udaljenosti nanočestica zlata u rešetci danim u tablici 2.



Slika 12: Površinski otpor tankih filmova koje sadržavaju nanočestične rešetke Au u odnosu na procijenjenu vrijednost udjela Au iz parametara depozicije danih u tablici 1.

Zbog razlika u veličini i obliku nanočestica, malog broja uzoraka te kompleksnije potencijalne barijere nego što je pretpostavljena u modelu tuneliranja kvantitativna analiza ovakvog ponašanja otpornosti ne daje značajne rezultate.

Moguće je uočiti vezu između izmjerenog površinskog otpora i parametara depozicije odnosno udjela matrice u dobivenom tankom filmu. Ovakav rezultat potvrđuje

uzajamnu povezanost parametara depozicije sa strukturnim faktorima dobivenim iz GISAXS mapa te svojstvima dobivenog materijala u vidu električne otpornosti.

4 Zaključak

Vrlo dobro poznavanje metoda pripreme prostorno uređenih nanočestičnih rešetki od ključne je važnosti za napredak znanosti i tehnologije. Prezentirana metoda magnetronskog rasprašenja te posljedničkog samouređenja nanočestične rešetke jedna je od obećavajućih metoda pripreme ovakvih materijala. U radu je pokazan značajan utjecaj parametara depozicije (varijacija snage depozicije matrice) na dobivene nanočestične rešetke što omogućava dizajniranje materijala različitih svojstava. Također, na primjeru uzoraka koji sadrže aluminijske, pokazano je da ovakva metoda nije univerzalna već je bitan i odabir samih materijala korištenih za depozicije.

Karakterizacija uzoraka pomoću GISAXS mjerenja, iako računalno zahtjevna, daje velik broj statistički usrednjenih strukturnih parametara koji se lako mogu dovesti u vezu s parametrima depozicije. Provedena mjerenja sugeriraju da veći udio matrice doprinosi stvaranju nešto većih nanočestica zlata, srednjeg radijusa 1.1 – 1.6nm, no i 30 – 40% većim parametrima rešetke što ima veći utjecaj na otpornost samog uzorka. Mjerenjem površinskog otpora dobivenih tankih filmova demonstrirana je veza fizikalnih svojstava dobivenih uzoraka (otpornosti) o nanočestičnoj strukturi uzorka.

Ugođavanjem parametara depozicije magnetronskim rasprašenjem uz utvrđivanje strukture dobivenih nanočestičnih rešetki nedestruktivnim GISAXS mjerenjima moguće je precizno pripremiti i karakterizirati materijale koje sadrže uređene nanočestice zlata pogodne za uporabu u tehnološke svrhe.

Literatura

- [1] Halperin W. P.
Quantum size effects in metal particles
Rev. Mod. Phys. 58, 533 (1986)
- [2] Amendola V., Pilot R., Frascioni M., Maragò O.M., Iatì M.A.
Surface plasmon resonance in gold nanoparticles: a review
J Phys. Cond. Mat. 29(20) (2017)
- [3] *Gold Nanoparticles: Properties and Applications*
<https://www.sigmaaldrich.com/technical-documents/articles/materials-science/nanomaterials/gold-nanoparticles.html>, pristupljeno 18.1.2017.

-
- [4] Jain S., Hirst D. G., O'Sullivan J. M.
Gold nanoparticles as novel agents for cancer therapy
Br J Radiol. 2012 Feb; 85(1010): 101–113.
- [5] Zhao-Zhin J. L., Jia-En J. L., Cheng-Teng N., Lin-Yue L. Y., Boon-Huat B.
Gold nanoparticles in cancer therapy
Acta Pharmacologica Sinica 32, 983–990 (2011)
- [6] Priyadarshinia E, Pradhanab N.
Gold nanoparticles as efficient sensors in colorimetric detection of toxic metal ions: A review
Sens. and Act. B: Chemical Vol. 238 888-902 (2017)
- [7] Meng J., Tang X., Zhou B., Xie Q., Yang L.
Designing of ordered two-dimensional gold nanoparticles film for cocaine detection in human urine using surface-enhanced Raman spectroscopy
Talanta Vol. 164 693-699 (2016)
- [8] Li X., Hong S.
Optimal Size of Gold Nanoparticles for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy under Different Conditions
J. Nanomaterials Vol. 2013(2013), 790323
- [9] Buljan M., Radić N., Sancho-Paramon J., Janicki V., Grenzer J., Bogdanović-Radović I., Siketić Z., Ivanda M., Utrobičić A., Hübner R., Weidauer R., Valeš V., Endres J., Car T., Jerčinović M., Roško J., Bernstorff S., Holy V.
Production of three-dimensional quantum dot lattice of Ge/Si core-shell quantum dots and Si/Ge layers in an alumina glass matrix
Nanotechnology 26(2015) 065602
- [10] Nekić N., Sancho-Paramon J., Bogdanović-Radović I., Grenzer J., Hübner R., Bernstorff S., Ivanda M., Buljan M.
Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: tuning the optical absorption by the core and shell size
Nanophotonics 2017; 6(5): 1055–1062
- [11] Jerčinović M.
Samoorganizacija i karakterizacija niklenih nanočestica u dielektričnoj matrici
Doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Zagreb 2014.
- [12] Buljan M., Radić N., Bernstorff S., Dražić G., Bogdanović-Radović I., Holy V.
Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: application to the study of quantum dot lattices
Acta Cryst. (2012). A68, 124–138
- [13] van der Pauw L. J.
A method of measuring the resistivity and Hall coefficient on lamellae of arbitrary shape
Philips Tech. Rev. Vol 26 220-224