Samoorganizacija i karakterizacija niklenih nanočestica u dielektričnoj matrici

Jerčinović, Marko

Doctoral thesis / Disertacija

2014

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:230605

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marko Jerčinović

SAMOORGANIZACIJA I KARAKTERIZACIJA NIKLENIH NANOČESTICA U DIELEKTRIČNOJ MATRICI

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2014.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Marko Jerčinović

SAMOORGANIZACIJA I KARAKTERIZACIJA NIKLENIH NANOČESTICA U DIELEKTRIČNOJ MATRICI

DOKTORSKI RAD

Mentor:
Dr. sc. Nikola Radić

Zagreb, 2014.

UNIVERSITY OF ZAGREB
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Marko Jerčinović

SELF-ORGANIZATION AND CHARACTERIZATION OF NICKEL NANOPARTICLES IN DIELECTRIC MATRIX

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
Dr. sc. Nikola Radić

Zagreb, 2014.

Ovaj doktorski rad izrađen je u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, pod vodstvom dr. sc. Nikole Radića, znanstvenog savjetnika, u sklopu Sveučilišnog doktorskog studija fizike pri Fizičkom odsjeku Prirodoslovno-matematičkog fakulteta Sveučilišta u Zagrebu.

U gore navedenom Laboratoriju obavljena je priprava uzoraka. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim upadnim kutom provedeno je na SAXS liniji Sinkrotrona Elettra u Trstu, Italija. Transmisijska elektronska mikroskopija napravljena je u Helmholtz-Zentrumu Dresden-Rossendorf u Dresdenu, Njemačka. Mikroskopija atomskih sila obavljena je na Institutu za fiziku u Zagrebu. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta provedena je u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova Zavoda za eksperimentalnu fiziku na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu. Magnetska mjerenja napravljena su u Laboratoriju za magnetska mjerenja Zavoda za eksperimentalnu fiziku na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu u Zagrebu.

Sveučilište u Zagrebu
Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Samoorganizacija i karakterizacija niklenih nanočestica u dielektričnoj matrici

Marko Jerčinović
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

U disertaciji je prikazano istraživanje samoorganizacije i fizičkih svojstava niklenih nanočestica unutar dielektrične matrice pripravljenih jednostavnom metodom naizmjenične magnetronske depozicije dvaju različitih slojeva. Deponirano je više serija različitih višeslojnih tankih filmova u kojima je variran jedan od parametara depozicije. Provedena su detaljna strukturna mjerenja korištenjem više metoda, a radi uvida u funkcionalna svojstva i moguću primjenu na odabranim uzorcima obavljena su magnetska mjerenja. Kombinacijom utjecaja difuzije i površinske morfologije mehanizam samoorganiziranog rasta nanočestica rezultira jednolikom veličinom nanočestica i njihovim pravilnim rasporedom u 2D/3D rešetku. Istražen je utjecaj pojedinih parametara depozicije: vrste matrice, debljine slojeva Ni, temperature podloge, udjela matrice u miješanim slojevima te broja slojeva, na oblik, unutrašnju strukturu i raspodjelu veličine nanočestica, te tip i pravilnost njihova uređenja u nanočestičnu rešetku. Magnetskim mjerenjima proučen je magnetski odziv formiranih nanočestičnih rešetki, s osvrtom na rezultate strukturnih mjerenja.

(98 stranica, 50 slika, 9 tablica, 83 literaturna navoda, jezik izvornika: hrvatski)

Ključne riječi: Nanočestice Ni, Samoorganizacija, Magnetronsko rasprašenje, Višeslojni tanki filmovi, GISAXS.

Mentor: dr. sc. Nikola Radić, Institut Ruđer Bošković

Povjerenstvo za obranu:

1. prof. dr. sc. Krešo Zadro, Prirodoslovno-matematički fakultet
2. dr. sc. Nikola Radić, Institut Ruđer Bošković
3. izv. prof. dr. sc. Goranka Bilalbegović, Prirodoslovno-matematički fakultet

Rad prihvaćen: 2014.

University of Zagreb
Faculty of Science
Department of Physics

Doctoral Thesis

Self-organization and characterization of nickel nanoparticles in dielectric matrix

Marko Jerčinović
Ruđer Bošković Institute, Zagreb

The dissertation presents the investigation of self-organization and physical properties of nickel nanoparticles within the dielectric matrix prepared by the simple method of sequential magnetron sputtering deposition of two alternating layers. We deposited several series of different multilayered thin films, with one deposition parameter varied in each series. A detailed structural characterization was performed using multiple complementary methods, while magnetic measurements were done on selected samples to gain insight into the functional properties and possible applications. The self-assembly mechanism of nanoparticle growth resulted in the uniform nanoparticle sizes and their regular arrangement in the 2D/3D lattice via the combination of diffusion and surface morphology effects. We studied the influence of certain deposition parameters including matrix type, Ni layer thickness, substrate temperature, matrix content in the mixed layers, and number of deposited layers on the nanoparticle shape, internal structure and size distribution, type of nanoparticle ordering in the lattices and the degree of their regularity. Using the magnetic measurements, we investigated the magnetic response of the formed nanoparticle lattices and its relation to the measured structural properties.

(98 pages, 50 figures, 9 tables, 83 references, original in Croatian)

Keywords: Ni nanoparticles, Self-organization, Magnetron sputtering, Multilayered thin films, GISAXS.

Supervisor: Dr. sc. Nikola Radić, Ruđer Bošković Institute

Thesis Committee:

1. Prof. dr. sc. Krešo Zadro, Faculty of Science
2. Dr. sc. Nikola Radić, Ruđer Bošković Institute
3. Assoc. prof. dr. sc. Goranka Bilalbegović, Faculty of Science

Thesis accepted: 2014.

Informacije o mentoru

Ime i prezime: dr. sc. Nikola Radić
Zaposlenje: znanstveni savjetnik u trajnom zvanju, Institut Ruđer Bošković

Voditelj recentnih projekata:
Novi amorfni i nanostrukturirani tankoslojni materijali (MZOŠ-098-0982886-2895)
Study of growth defects in nanolayer structures (Bilateralni hrvatsko-slovenski projekt)

Organizitor međunarodnih konferencija:
JVC8, Pula, Croatia, 2000, IPC Chair
E-MRS 2001, Symposium C, Strasbourg, France, 2002, Organizer
JVC14/EVC12/..., Dubrovnik, Croatia, 2012, Chair
IVC19/...., Paris, France, 2013, IOC Co-chair
ICTF16, Dubrovnik, Croatia, 2014, Chair

Gost-urednik CC časopisa:
Vacuum (Elsevier), Vol. 50 (1998)
Surface and Coatings Technology (Elsevier), Vol. 151/152 (2002)
Vacuum (Elsevier), Vol. 98 (2013)

N. Radić vodio je 2 diplomska rada, 1 magistarski rad, i do sada je objavio 88 CC radova (h=13).

Zadnji najznačajniji radovi:

1. Jerčinović, Marko; Radić, Nikola; Buljan, Maja; Grenzer, Jörg; Delač-Marion, Ida; Kralj, Marko; Bogdanović-Radović, Ivančica; Huebner, René; Dubček, Pavo; Salamon, Krešimir; Bernstorff, Sigrid. *Self-assembled growth of Ni nanoparticles in amorphous alumina matrix.* Journal of nanoparticle research **16** (2014); 2296-1-2296-10.

2. Buljan, Maja; Radić, Nikola; Ivanda, Mile; Bogdanović-Radović, Ivančica; Karlušić, Marko; Grenzer, Jörg; Prucnal, Slawomir; Dražić, Goran; Pletikapić, Galja; Svetličić, Vesna; Jerčinović, Marko; Bernstorff, Sigrid; Holý, Vaclav. *Ge quantum dot lattices in Al2O3 multilayers.* Journal of nanoparticle research **15** (2013); 1485-1-1485-13.

3. Salamon, Krešimir; Milat, Ognjen; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; Jerčinović, Marko; Bernstorff, Sigrid. *Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods.* Journal of Physics D: Applied Physics **46** (2013); 095304-1-095304-10.

4. Buljan, Maja; Radić, Nikola; Bernstorff, Sigrid; Dražić, Goran; Bogdanović-Radović, Ivančica; Holý, Vaclav. *Grazing incidence small angle x-ray scattering: application in study of quantum dot lattices.* Acta Crystallographica: Section A **68** (2012), 1; 124-138.

5. Buljan, Maja; Grenzer, Jörg; Keller, Arndt; Radić, Nikola; Valeš, Vaclav; Bernstorff, Sigrid; Cornelius, Thomas; Metzger, Hartmund Till; Holý, Vaclav. *Growth of spatially ordered Ge nanoclusters in an amorphous matrix on rippled substrates.* Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics **82** (2010), 12; 125316-1-125316-5.

6. Metikoš-Huković, Mirjana; Grubač, Zoran; Babić, Ranko; Radić, Nikola. *Corrosion resistance of amorphous aluminium-molybdenum alloys in an acidic chloride environment.* Corrosion Science **52** (2010), 2; 352-359.

Zahvale

Zahvaljujem mentoru dr. sc. Nikoli Radiću koji mi je nakon završenog diplomskog studija omogućio znanstveni rad na Institutu Ruđer Bošković i upis poslijediplomskog studija. Njegovi komentari, ispravci i sugestije uvelike su doprinijeli kvaliteti ovog rada.

Srdačno zahvaljujem kolegici dr. sc. Maji Buljan na sveukupnoj pomoći u mjerenjima, interpretaciji rezultata i pisanju doktorskog rada i znanstvenih publikacija. Njezina strpljivost, nesebičnost i poticajni optimizam motivirali su me u napredovanju prema završetku studija.

Suradnicima dr. sc. Pavi Dubčeku, dr. sc. Krešimiru Salamonu i dr. Sigrid Bernstorff zahvaljujem za pomoć u GISAXS mjerenjima na Sinkrotronu Elettra u Trstu. Dipl. ing. Idi Delač Marion i dr. sc. Marku Kralju s Instituta za fiziku zahvaljujem na AFM mjerenjima i interpretaciji. Dr. sc. Ivančici Bogdanović-Radović iz Zavoda za eksperimentalnu fiziku IRB-a zahvaljujem na TOF-ERDA mjerenjima i obradi podataka. Dr. Jörgu Grenzeru i dr. Renéu Hübneru s HZDR-a u Dresdenu zahvaljujem na TEM mjerenjima.

Iskrene zahvale upućujem suradnicima prof. dr. sc. Kreši Zadri, doc. dr. sc. Damiru Pajiću i dr. sc. Nikolini Novosel s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta na obavljenim magnetskim mjerenjima te pomoći u obradi i interpretaciji rezultata.

Zahvaljujem kolegi dr. sc. Tihomiru Caru na prijateljstvu, humoru i korisnim raspravama. Posebno zahvaljujem g. Aleksi Pavlešinu, izuzetno iskusnom i svestranom tehničaru, na pomoći i suradnji u izradi uzoraka te na vrlo interesantnim i poučnim razgovorima.

Veliko hvala prijateljima Lovri, Marijanu, Robertu, Milivoju i mnogima drugima na iskrenom prijateljstvu, razumijevanju, poticajima i smijehu.

Mojim roditeljima Biserki i Marinku te sestri Heleni od srca hvala na priskakanju u pomoć kad god je zatrebalo.

Voljenoj supruzi Ivani neizmjerno hvala za bezuvjetnu ljubav, strpljivost i podršku, kao i za naše "piliće": Martu, Jakova i Petra.

Deo gratias.

Sadržaj

1 Uvod i pregled dosadašnjih istraživanja **1**

2 Nanočestične rešetke **5**

2.1 Mehanizmi samoorganizacije nanočestica 5

2.2 Magnetska svojstva nanočestičnih rešetki 10

3 Eksperimentalne tehnike priprave i karakterizacije nanočestičnih rešetki **15**

3.1 Rasprašenje iz magnetronskog izvora čestica 15

3.2 Raspršenje rendgenskih zraka uz mali upadni kut 20

3.2.1 Analiza eksperimentalno dobivenih GISAXS spektara 26

3.3 Transmisijska elektronska mikroskopija 30

3.3.1 Princip rada transmisijskog elektronskog mikroskopa 30

3.4 Mikroskopija atomskih sila 32

3.4.1 Princip rada mikroskopa atomskih sila 32

3.5 Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta 35

3.5.1 Princip TOF-ERDA metode 35

3.5.2 TOF-ERDA spektrometar 38

3.6 SQUID magnetometar i magnetska mjerenja 40

3.6.1 SQUID magnetometar 40

3.6.2 Postupak mjerenja 42

4 Rezultati i rasprava **44**

4.1 Uzorci 44

4.2 Nanočestice Ni unutar matrice SiO_2 45

4.2.1 Utjecaj debljine slojeva i temperature podloge 45

4.3 Nanočestice Ni unutar matrice Al_2O_3 53

4.3.1 Utjecaj debljine sloja Ni 53

4.3.2 Utjecaj temperature podloge 61

4.3.3 Utjecaj udjela Al_2O_3 u miješanom sloju 69

4.3.4 Utjecaj broja slojeva 77

5 Zaključak **81**

Literatura **84**

Životopis **92**

Popis radova **93**

Poglavlje 1

Uvod i pregled dosadašnjih istraživanja

Potencijalnu zanimljivost čestica izgrađenih od znatnog, ali ograničenog broja atoma prvi je nagovijestio Richard P. Feynman u svojem predavanju *There's Plenty of Room at the Bottom* održanom 1959. godine [1]. Nanometarske ($1-100$ nm) čestice predstavljaju prijelazni oblik tvari, od atoma i molekula s diskretnim kvantnim svojstvima prema masivnim (*bulk*) materijalima s kontinuiranim klasičnim svojstvima. Nanočestice i nanostrukture često pokazuju neobična fizička i kemijska svojstva koja su pretežno određena njihovom veličinom i prostornim rasporedom. Npr. smanjivanjem dimenzija nanočestica raste udio njihovih površinskih atoma, što utječe na katalitička svojstva materijala, kod kojih dominantnu ulogu imaju upravo površinski atomi [2]. Uz to, nanočestice očituju i sasvim nove pojave kao što su *kvantno zatočenje* u poluvodičkim nanočesticama [3], rezonancija površinskih plazmona kod nanočestica nekih metala [4] te superparamagnetizam u magnetskim materijalima [5]. Ova svojstva postaju naročito pojačana u prostorno uređenim skupovima uniformnih nanočestica [6].

Pri tome nanočestice feromagnetskih metala poput željeza, kobalta i nikla i njihovih spojeva imaju dodatno svojstvo interakcije s magnetskim poljem, ali i međusobno. Zbog toga se intenzivno istražuju radi potencijalne upotrebe za magnetsku pohranu podataka [7], ferrofluide [8], medicinsku dijagnostiku, ciljanu terapiju i liječenje [9], višeslojne kondenzatore [10], katalizu [11] i dr. Iako metalne feromagnetske nanočestice imaju veću magnetizaciju u odnosu na nanočestice metalnih oksida, nisu stabilne na zraku i lako oksidiraju što dovodi do promjene te potpunog ili djelomičnog gubitka njihove magnetizacije. Jedno od mogućih rješenja tog problema je ugradnja metalnih nanočestica u zaštitnu inertnu matricu. Izolirane feromagnetske nanočestice, raspoređene u pravilnu rešetku, posebno su interesantne za primjenu u raznovrsnim spintroničkim uređajima (*spintronics* =

spin transport electronics). Postizanje pravilnog rasporeda kroz proces samouređenja je pri tome poželjno zbog jednostavnosti i isplativosti.

Nikal je kao feromagnetski metal posebno zanimljiv u obliku nanočestica. Nanočestični feromagnetski nikal intenzivno je proučavan zbog interesa temeljne znanosti i mogućih primjena za magnetske memorije, ferofluide, višeslojne kondenzatore, i naročito katalizu [12, 13]. U klasičnoj katalizi potreban je nikleni materijal s maksimalnim omjerom površine i obujma. Izuzetna žilavost nikla omogućava izvlačenje žica s promjerom od samo $10\,\mu$m ($450\,\mathrm{cm}^2/\mathrm{g} > 1.5\,$km duljine) dok finozrnati nikal doseže omjer površine i mase od $100\,\mathrm{m}^2/\mathrm{g}$. Sljedeći stupanj povećanja omjera površine i obujma čestica Ni postignut je smanjivanjem linearnih dimenzija u nanometarsko područje [14]. Nanočestice Ni formirane na različitim podlogama danas se koriste kao katalizatori za formiranje i rast ugljičnih nanočjevčica [11, 15], a intenzivno se razvijaju i materijali za fotokatalizu vode u cilju jeftine proizvodnje vodika kao goriva budućnosti u kojima se nanočestice nikla kombiniraju sa kromoforima, tj. dijelovima molekule odgovornima za njenu boju [16]. S druge strane, pokazana je toksičnost i moguća kancerogenost nanočestičnog nikla i niklenog oksida [17, 18], što praktički isključuje primjenu istih u biomedicini. Umjesto nikla, feritni koloidi, magnetit (Fe_3O_4) i maghemit (α-Fe_2O_3) zbog svoje su biokompatibilnosti i biorazgradljivosti najzanimljiviji za primjene u biomedicini i farmaciji.

Niz tehnika razvijen je i korišten za kontroliranu pripravu niklenih nanočestica: termičko razlaganje [19], sol-gel [20], spray piroliza [21], visokokoenergetsko mljevenje [22], raspršenje [23] te kemijska sinteza iz organometalnih prekursora $Ni(CO)_4$, $Ni(C_8H_{12})_2$ i $Ni(C_5H_5)_2$ [24, 25]. Danas se nanočestice Ni uglavnom proizvode mikroemulzijskim tehnikama korištenjem surfaktanta cetil trimetilamonij bromida (CTAB) ili redukcijom iona nikla uz alkil amin ili trioktilfosfin oksid (TOPO) [26]. Tehnike temeljene na raspršenju (*sputtering*) ionskim snopom, diodnim raspršenjem, ECR mikrovalnom plazmom te napose magnetronskom raspršenju, vrlo su pogodne za primjene u nanotehnologiji. U takvim postupcima svojstva pripravljenih nanočestica mogu se dobro kontrolirati parametrima depozicije: prosječnom energijom raspršujućih, najčešće argonskih iona, temperaturom i/ili polarizacijom podloge itd. [27–30] te naknadnom termičkom obradom i/ili ionskim bombardiranjem.

Skup magnetskih nanočestica Ni ovisno o jakosti čestičnih interakcija ima različita svojstva. U slučaju kada je interakcija među česticama zanemariva, skup nanočestica pokazuje superparamagnetsko ponašanje. Porastom jakosti čestične interakcije uz postojanje stanovitog nereda ili frustracije u sustavu, skup pokazuje svojstva superspinskog stakla. S daljnjim porastom koncentracije, ali ispod perkolacijskog praga, sistem prelazi u

superferomagnetsko stanje. Pri tome superferomagnetske domene sadrže nanočestice čiji se superspin ponaša analogno atomskom spinu u konvencionalnim feromagneticima. Kontroliranje veličine, strukture i gustoće nanočestica Ni omogućava pripravljanje modelnih magnetskih sistema za gore spomenute pojave [31–35].

Rezonancija površinskih plazmona, tj. kolektivna oscilacija vodljivih elektrona izazvana svjetlosnim elektromagnetskim poljem, karakteristično je svojstvo metalnih nanočestica. Površinski plazmoni dozvoljavaju pojačanje, koncentriranje i manipuliranje svjetlom na nanoskali zaobilazeći difrakcijski limit te povećavajući razlučivanje i osjetljivost optičkih metoda što omogućava primjenu plazmonike u nizu područja: biomedicini, energetici, zaštiti okoliša, senzorici, informatičkoj tehnologiji i drugdje. Feromagnetski karakter nikla daje dodatnu kontrolu optičkih pojava vezanih uz rezonanciju površinskih plazmona nanočestica Ni (magnetoplazmonika). Mogućnost faznog podešavanja optičke polarizabilnosti zbog lokalnih površinskih plazmona i istovremene magneto-optičke aktivnosti dopušta manipuliranje smjerom rotacije polarizacije reflektirane svjetlosti (MOKE - *Magneto-Optic Kerr Effect*) u feromagnetskim nanomaterijalima, i korištenje ovoga efekta za razvijanje nove vrste biokemijskih senzora [36–38].

Nanokompozitni sustav Ni+Al_2O_3 posebno je atraktivan i dosta istraživan zadnih nekoliko desetljeća zbog izvrsnih mehaničkih svojstava [39] te super(para)magnetskog ponašanja [40]. Tehnike pripravljanja uključuju kemijsku sintezu, sinteriranje električnim lukom u plazmi, elektrodepoziciju, pulsnu lasersku depoziciju i magnetronsko raspršenje. Iako prijašnji radovi ukazuju na formiranje odvojenih nanočestica Ni unutar matrice Al_2O_3, nije uočeno njihovo 3D uređenje.

Iz gore navedenog pregleda nedavnih istraživanja nanočestičnog nikla vidi se da veličina i struktura pojedinačnih čestica te njihov prostorni raspored određuju svojstva materijala i njegovu primjenjivost. Pri tome su kompozitni materijali od nanočestica Ni u dielektričnim matricama posebno zanimljivi. Stoga je tema ovoga rada pripravljanje i karakterizacija tankih filmova s nanočesticama Ni na površini i unutar 3D matrice postupkom magnetronskog raspršenja. Makroskopskim parametrima procesa, tj. tlakom radnog plina i snagom izboja, kontrolira se brzina depozicije i prosječna energija deponiranih atoma i molekula, a materijalom, temperaturom i polarizacijom podloge struktura i fazni sastav dobivenog sloja. Naizmjenična depozicija različitih vrsta materijala, u našem slučaju dielektrika i nikla, omogućava pripravljanje mnogoslojnih prekursora koji već imaju uređenje najmanje u jednoj dimenziji. Istovremenom i/ili naknadnom termičkom obradom u vakuumu struktura početnog materijala se procesima difuzije i samouređenja mijenja prema 2D odnosno 3D rešetki nanočestica [41]. Povezivanjem makroskopskih pro-

cesnih parametara sa strukturom i prostornim rasporedom nanočestica Ni, te konačno s funkcionalnim magnetskim svojstvima, želi se dobiti uvid u procese uređenja te ovladati preciznim i reproducibilnim postupcima priprave takvih materijala.

Postignuti samoorganizirani rast metalnih (niklenih) nanočestica unutar amorfne matrice posebno je važan zbog toga što se na vrlo jednostavan način, u jednom koraku, istovremeno dobiva jednolika veličina nanočestica i pravilan raspored istih u 2D ili 3D rešetku. Polazeći od toga, u ovome će se radu proučiti utjecaji pojedinih parametara depozicije na proces samouređenja te pronaći područja vrijednosti parametara depozicije koja rezultiraju najpravilnijom samoorganizacijom nanočestica.

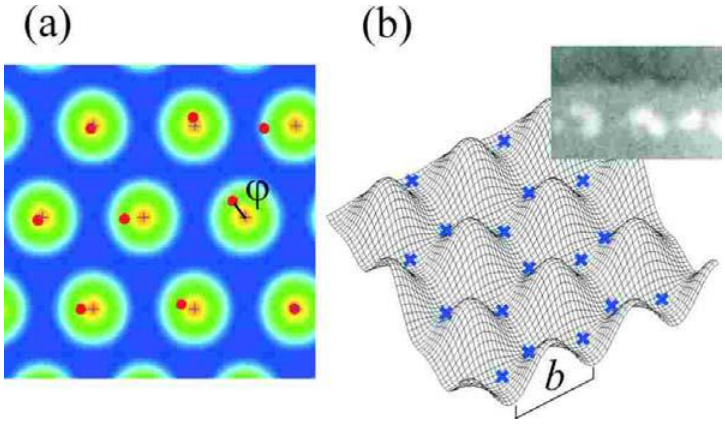
Poglavlje 2

Nanočestične rešetke

2.1 Mehanizmi samoorganizacije nanočestica

Osnovni principi opaženog samoorganiziranog rasta i rezultirajućeg pravilnog rasporeda nanočestica unutar amorfne matrice objašnjeni su jednostavnim modelom rasta koji je eksperimentalno potvrđen za nanočestice Ge u SiO_2 [41], u Al_2O_3 [42, 43] i u mulitu ($3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$) [44], a zatim i za nanočestice Ni u matrici Al_2O_3 [45]. Taj model konstruiran je kao kombinacija dvaju mehanizama: (i) nukleacije posredstvom difuzije [46–48] te (ii) preferirane nukleacije u udubinama podloge odnosno prethodnog sloja [49, 50]. Oba spomenuta mehanizma zasebno su eksperimentalno potvrđena [46–50]. Važno je naglasiti da je 3D samoorganizirani rast nanočestica unutar amorfnih matrica postignut samo utjecajem površinske morfologije, stoga ima sasvim drukčije porijeklo od dobro poznatih i proučavanih procesa samoorganizacije unutar kristalnih sustava, koji su potaknuti naprezanjima u kristalnoj rešetki [51–54]. U nastavku će biti pokazano kako kombinacija spomenutih mehanizama u odgovarajućim eksperimentalnim uvjetima može stvoriti trodimenzionalno uređenje nanočestica.

Prvi mehanizam pretpostavlja da je nukleacija nanočestica posredno uvjetovana difuzijskim svojstvima atoma koji pristižu na površinu tijekom procesa depozicije [46–48]. Posljedica ovog mehanizma je nastanak nanočestica koje su u određenoj mjeri prostorno korelirane. Površinska difuzija pojačana je na povišenoj temperaturi (npr. 300°C). Nukleacija nanočestica započinje kad koncentracija difundirajućih atoma Ni dosegne kritičnu vrijednost u nekoj točki na površini [46]. Tako nastale jezgre postaju manje pokretne i rastu uhvatom okolnih difundirajućih atoma Ni. Koncentracija atoma Ni u području blizu svake novonastale jezgre je stoga smanjena, čime je spriječena nova nukleacija u istom području (slika 2.1a). Zahvaljujući spomenutom procesu razmaci među nanočesticama su korelirani [46,47]. Prvi mehanizam sam po sebi rezultira strukturom sastavljenom



Slika 2.1: Ilustracija modela i simulacije opaženog samoorganiziranog rasta. (a) Položaji nanočestica unutar jednog sloja. Nasumični vektori $\vec{\varphi}$ opisuju položaje nanočestica (kružići) kao pomake od idealnih položaja u heksagonalnoj rešetki (križići). (b) Moguća mjesta nukleacije (križići) leže unutar udubina na trenutnoj površini. Umetak prikazuje STEM sliku presjeka površine uzorka na kojima se uočavaju uzvisine iznad svake nanočestice, odnosno udubine između njih. Širina uzvisina prati Gaussovu raspodjelu sa standardnom devijacijom b. Iz [41].

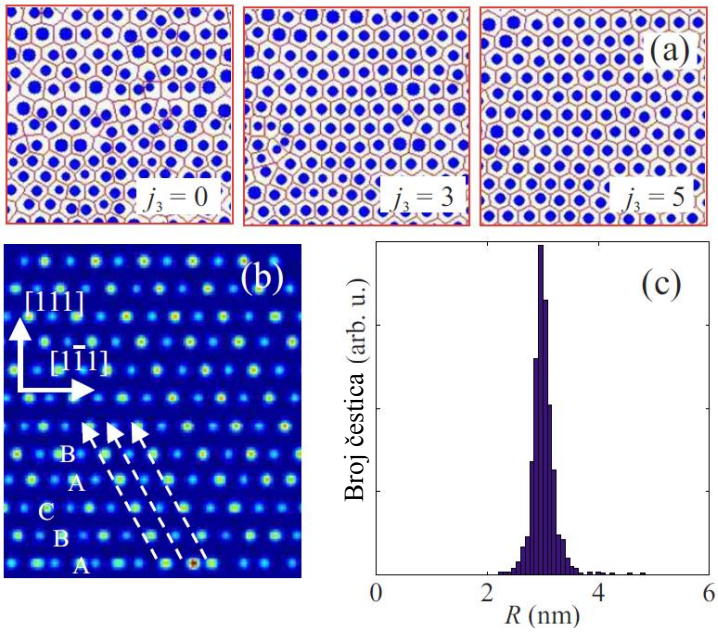
od nanočestica koje su prostorno korelirane unutar svakog sloja, ali bez korelacija među slojevima.

Drugi mehanizam, koji se temelji na utjecajima površinske morfologije, pretpostavlja da je vjerojatnost nukleacije povećana u područjima s negativnom zakrivljenošću (u udubinama) na površini. To dovodi do korelacija u položajima nanočestica među slojevima. Taj mehanizam potvrđen je eksperimentalno te je objašnjen pomoću minimizacije površinskog potencijala [49, 50]. STEM (*Scanning Transmission Electron Microscopy*) analiza pokazuje da iznad svake formirane nanočestice nastaje uzvisina (slika 2.1b), a između njih pojavljuju se udubine [41]. Stoga, nakon depozicije prvog dvosloja površinski sloj sadrži udubine koje predstavljaju preferirana mjesta nukleacije nanočestica u sljedećem sloju. Na taj način raspored nanočestica u prvom sloju utječe na njihov raspored u svim sljedećim slojevima. Ovaj mehanizam ključan je za postizanje samoorganiziranog rasta, i može smanjiti stupanj prostorne neuređenosti nanočestica u svakom sljedećem sloju.

U trodimenzionalnom sustavu u pravilu postoji više udubina na površini nego što je nanočestica u sloju ispod te površine. Stoga, ako bi samo drugi mehanizam bio djelotvoran, tada bi se broj nanočestica povećavao sa svakim novim slojem, a njihova veličina bi se smanjivala. Međutim, difuzijska dinamika, tj. prvi mehanizam, zahtijeva ista difuzijska i nukleacijska svojstva u svim slojevima te tako održava veličinu i broj nanočestica praktički konstantnima u svakom sloju. Nukleacija će se dakle događati samo u onim udubinama koje su u skladu sa zahtjevima difuzijskog mehanizma. Nadalje, svi već deponirani slojevi

utječu na površinsku morfologiju trenutnog najvišeg sloja, potičući *ABCABC* ili *ABAB* slaganje slojeva.

Simulacija nukleacije i rasta nanočestica unutar višesloja korištenjem jednostavnog kinetičkog Monte Carlo algoritma (slika 2.2) potvrdila je samoorganizaciju nanočestica na temelju dvaju gore opisanih mehanizama [41].



Slika 2.2: Rezultati Monte Carlo simulacije rasta nanočestica u FCC tip rešetke. (a) Položaji i veličine nanočestica na površini podloge i nakon 3. i 5. dvosloja. Promjer kružića predstavlja veličinu nanočestice; linije označavaju Voronoi poligone, unutar kojih su atomi privučeni prema najbližoj rastućoj nanočestici. (b) Simulirani poprečni presjek nanočestičnog višesloja; smjer rasta odgovara [111] smjeru u nanočestičnoj rešetki. Označeno je ABCABC slaganje. (c) Histogram veličina čestica u višesloju. Iz [41].

Važno je ovdje napomenuti da simulacija istog modela može dati različite tipove nanočestične rešetke (FCC ili BCC) ovisno o površinskim svojstvima materijala matrice (SiO_2 ili Al_2O_3). U ovome radu kao podloge za depoziciju koriste se monokristalni silicij, taljeni kvarc i staklo, a prvi deponirani sloj sastoji se od čistog materijala matrice. Zbog toga morfologija podloge ima zanemariv utjecaj na tip i kvalitetu uređenja nanočestične rešetke. Također, iz istog razloga pretpostavlja se izotropnost površine i površinske difuzije za rast *prvog sloja* nanočestica koji se stoga modelira kao izobličena i neuređena 2D heksagonska rešetka [41, 47]. Iako je zbog izotropnosti početni raspored nanočestica blizu podloge sličan za različite matrice, vertikalno slaganje (engl. *stacking*) ovisno je o matrici: ABAB ili BCC-tipa u matrici Al_2O_3, odnosno pretežno ABCABC ili FCC-tipa u matrici SiO_2 (slika 2.2). Eksperimentalno je pokazano da su uzvisine iznad prekrivenih nanočes-

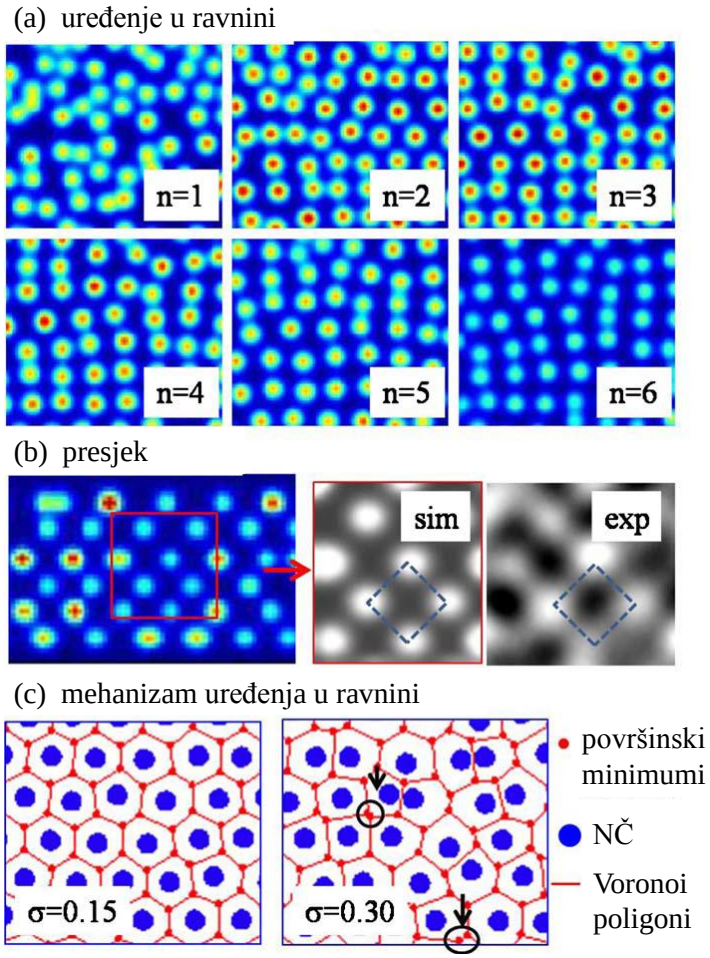
tica manje u Al_2O_3 nego u SiO_2 [42,44,45]. Dakle, mreža nanočestica "zakopanih" unutar rastuće matrice Al_2O_3 ima slabiji utjecaj na sljedeći sloj u usporedbi s nanočesticama unutar matrice SiO_2; tj. matrica Al_2O_3 pokazuje efekt zaglađivanja (engl. *smoothing*).

Oblik površine graničnog sloja indeksa j_3 ovisi o rasporedu nanočestica neposredno ispod trenutne površine u graničnom sloju $j_3 - 1$ te u jednom sloju niže (granični sloj $j_3 - 2$). Morfologija j_3-tog sloja može se opisati sljedećom formulom [41,42]:

$$h_{j_3}(\vec{x}) = \sum_{j_1,j_2} \left[f(\vec{x} - \vec{X}_{j_1,j_2,j_3-1}) + C f(\vec{x} - \vec{X}_{j_1,j_2,j_3-2}) \right],$$
$$f(\vec{x}) = \exp(-|\vec{x}|^2/b^2), \qquad \vec{x} = (x, y), \tag{2.1}$$

gdje je $f(\vec{x})$ funkcija koja određuje oblik uzvisine iznad "zakopane" nanočestice (uzima se oblik gausijana radi jednostavnosti), $\vec{x}$ je vektor položaja na trenutnoj površini, $\vec{X}_{j_1,j_2,j_3-1}$ i $\vec{X}_{j_1,j_2,j_3-2}$ su vektori položaja "zakopanih" nanočestica s indeksima j_1 i j_2 u slojevima j_3-1 odnosno $j_3 - 2$, b je parametar koji definira širinu nastalih uzvisina, a C je tzv. *faktor nasljeđivanja* koji opisuje utjecaj sloja $j_3 - 2$ na morfologiju površine sloja j_3. Dobro slaganje simulacije s eksperimentom kod uzoraka s matricom Al_2O_3 dobiva se za znatno manje vrijednosti faktora C [42] u odnosu na uzorke s matricom SiO_2, gdje uspješna simulacija (slika 2.2) zahtijeva znatno veći C [41]. To je u skladu sa zaključkom da matrica Al_2O_3 teži zaglađivanju površine. Rezultati simulacije za matricu Al_2O_3 prikazani su na slici 2.3. Simulacija pokazuje da se raspored nanočestica u slojevima mijenja od izobličene 2D heksagonske rešetke, koja je pretpostavljena u prvom sloju, u izobličenu kvadratnu rešetku u slojevima koji slijede.

Objašnjenje promjene rasporeda nanočestica u slojevima od heksagonske ka kvadratnoj 2D rešetki shematski je prikazano na slici 2.3c. Ako je neuređenost početne mreže nanočestica mala (relativna standardna devijacija odstupanja od idealnog položaja $\sigma = 0.15$), oko svake uzvisine iznad nanočestica nastaje šest dobro odvojenih minimuma (slika 2.3c lijevo). U slučaju veće neuređenosti ($\sigma = 0.30$) neki minimumi vrlo su blizu ili se preklapaju (slika 2.3c desno). Zbog toga se smanjuje koordinacijski broj nanočestica jer samo jedna nanočestica može nastati unutar tih preklopljenih ili vrlo bliskih minimuma. Ako je utjecaj svih dubljih slojeva (osim onog neposredno ispod) slab na trenutno rastući sloj (tj. faktor C u izrazu (2.1) je malen), tada se koordinacijski broj u ravnini brzo smanji sa šest na četiri, čime se dobiva 2D kvadratna rešetka. Ukoliko najznačajniji doprinos površinskoj morfologiji dolazi samo od zadnjeg sloja, tada je ABAB jedini mogući način vertikalnog slaganja nanočestica. Konačna struktura za ovaj mehanizam rasta je 3D BCT (engl. *body-centered tetragonal*, prostorno centrirana tetragonska) rešetka, što je doista i



Slika 2.3: Monte Carlo simulacija i pojašnjenje rasta nanočestične rešetke BCC tipa. (a) Raspored nanočestica u ravnini unutar nekoliko 2D mreža, n je indeks mreže počevši od dna čitavog sloja (tj. od podloge). (b) Prikaz poprečnog presjeka s položajima nanočestica. Umetci pokazuju simulirane (sim) i TEM-om izmjerene (exp) rasporede nanočestica. (c) Ukoliko je početna neuređenost 2D heksagonske rešetke mala (slika lijevo, $\sigma = 0.15$), javlja se šest dobro odvojenih minimuma oko svake "zakopane" nanočestice. Kod višeg stupnja neuređenosti (slika desno, $\sigma = 0.30$) neki su minimumi vrlo blizu ili se prekrivaju, što je označeno strelicama. Iz [42].

eksperimentalno opaženo kod uzoraka s matricom Al_2O_3 [42, 45].

BCT rešetka znatno je stabilnija one s FCC tipom uređenja zato što broj minimuma na površini odgovara broju nanočestica "zakopanih" u sloju ispod (heksagonska rešetka ima dvostruko više minimuma od nanočestica), a samo jedan prethodni sloj stvarno utječe na uređenje sljedećeg. Stoga se pravilnost rasporeda jednostavno postiže i poboljšava s brojem deponiranih slojeva. Kod FCC tipa uređenja vertikalno slaganje novih slojeva lako se mijenja iz ABCABC u ABAB i obratno, čime se kvari strukturna kvaliteta konačnog 3D nanočestičnog kristala.

Budući da su prethodna istraživanja pokazala efekt zaglađivanja matrice Al_2O_3 zbog kojeg su formirane BCT rešetke nanočestica znatno stabilnije i pravilnije u usporedbi s rešetkama formiranima u matrici SiO_2, većina proučavanih uzoraka u ovome radu pripravljena je upravo s matricom Al_2O_3.

2.2 Magnetska svojstva nanočestičnih rešetki

Magnetski materijali u obliku nanočestica pokazuju zanimljiva svojstva ovisna kako o veličini i obliku pojedinih nanočestica, tako i o njihovom međudjelovanju.

U masivnim (*bulk*) feromagnetskim uzorcima magnetizacija $\vec{M}$, izmjerena u ovisnosti o primijenjenom magnetskom polju $\vec{H}$, opisuje petlje histereze na temperaturama ispod Curiejeve temperature (kritična temperatura iznad koje nestaje permanentni magnetizam masivnog materijala). Histeretično ponašanje prvi je objasnio Pierre Weiss 1907. godine pretpostavljajući da se feromagnetski materijal sastoji od domena [55]. Domene su razdvojene domenskim zidovima nastojeći minimizirati ukupnu slobodnu energiju u sustavu. Magnetostatska energija raste proporcionalno s volumenom materijala, dok energija domenskog zida raste proporcionalno s površinom zida. Minimizacijom se može pronaći kritična veličina, tipično $10 - 100\,\mathrm{nm}$ [56], ispod koje formiranje domene postaje energetski nepovoljno zbog doprinosa energije domenskog zida, tako da će se uzorak veličine manje ili jednake kritičnoj sastojati samo od jedne uniformno magnetizirane domene. Tada je sustav u stanju uniformne magnetizacije i ponaša se kao mali permanentni magnet. Stanje jednodomenske čestice opisuje se stoga pomoću jedinstvenog vektora magnetskog momenta. Kritična veličina jednodomenske čestice ovisi o raznim svojstvima materijala, a osobito o različitim doprinosima energiji anizotropije.

Izraz magnetska anizotropija koristi se kako bi se opisala ovisnost unutrašnje energije o smjeru spontane magnetizacije, a posljedica anizotropije jest postojanje osi duž kojih se kristal može najlakše magnetizirati, tzv. osi lake magnetizacije. Nasuprot tome, osi duž kojih se kristal najteže magnetizira nazivaju se osi teške magnetizacije. Razlika energija potrebnih za magnetiziranje duž osi teške i lake magnetizacije naziva se energija anizotropije. Ta energijska razlika proizlazi iz dvije mikroskopske interakcije: vezanja spina i orbite elektrona te dugodosežnog dipolnog vezanja magnetskih momenata. Vezanje spina i orbite odgovorno je za postojanje *magnetokristalne* anizotropije, magnetoelastične i površinske anizotropije. Na orbitalno gibanje elektrona utječe tzv. kristalno elektrostatsko polje koje stvaraju susjedni atomi u kristalu. To kristalno polje jako ovisi o simetriji lokalnog okruženja, tj. o simetriji kristalne rešetke. Zbog toga se međudjelovanjem elektrona s kristalnim poljem simetrija kristala prenosi na elektronske orbite. Vezanjem spina

i orbite ista se simetrija prenosi i na spinski magnetski moment što naposljetku dovodi do magnetokristalne anizotropije u kristalu. Magnetoelastična energija također je posljedica vezanja spina i orbite elektrona, a javlja se zbog deformacija kristalne rešetke koje su uzrokovane mehaničkim naprezanjima u kristalu. Površinska anizotropija proizlazi iz loma simetrije i smanjenja koordinacijskog broja (broja najbližih susjednih atoma) na površini materijala. Njezin doprinos značajan je kod vrlo malih čestica jer smanjenjem veličine čestica raste udio površinskih atoma. S druge strane, anizotropija povezana s oblikom uzorka uzrokovana je dugodosežnim dipolnim vezanjem, a izračunava se pod pretpostavkom jednolike raspodjele magnetskih polova na površini. Energije anizotropije kreću se u rasponu $10^2 - 10^7\,\mathrm{Jm^{-3}}$ što odgovara energiji po atomu u rasponu $10^{-8} - 10^{-3}\,\mathrm{eV}$ [31]. Energija anizotropije veća je kod rešetki magnetskih atoma s visokom simetrijom. U masivnim materijalima magnetokristalna i magnetostatska energija čine glavni doprinos anizotropiji, dok kod malih čestica, tankih filmova i nanostruktura treba uključiti i druge doprinose, kao što su površinska anizotropija te anizotropija oblika.

U sustavu koji se sastoji od međusobno udaljenih i stoga nemeđudjelujućih jednodomenskih čestica (makrospinova ili superspinova), magnetski momenti istih djeluju neovisno jedan o drugom. Karakterizira ih nestabilnost magnetizacije zbog termičkih pobuđenja. To rezultira fenomenom *superparamagnetizma* jer se svaka čestica ponaša kao paramagnetski atom s magnetskim momentom $m \approx 10^3 - 10^5 \mu_\mathrm{B}$, gdje je $\mu_\mathrm{B} = e\hbar/2m_e = 9.274 \times 10^{-24}\,\mathrm{A/m^2}$ Bohrov magneton. Smjer magnetskog momenta čestice može se mijenjati pomoću npr. vanjskog magnetskog polja i pritom dolazi do koherentne rotacije spinova unutar čestice. U odsutnosti vanjskog polja magnetski moment čestice usmjerava se duž neke od osi lake magnetizacije, koje su međusobno odvojene energijskom barijerom. U najjednostavnijoj aproksimaciji za slučaj jednoosne anizotropije, energija anizotropije čestice može se opisati izrazom:

$$E_\mathrm{A} = KV \sin^2\theta, \tag{2.2}$$

gdje je K efektivna gustoća energije anizotropije, V volumen čestice, a θ kut između magnetskog momenta čestice i osi lake magnetizacije. Na slici 2.4 lijevo prikazana je ovisnost energije čestice u odsutnosti vanjskog polja o kutu θ. Iz relacije (2.2) vidljivo je da postoje dva stanja minimalne energije (za $\theta = 0, \pi$) koja su odvojena energijskom barijerom maksimalne visine $U_0 = KV$ za $\theta = \pi/2$. U prisutnosti vanjskog magnetskog polja snižava se energija čestica s momentom paralelnim vanjskom polju, odnosno povećava se energija česticama s antiparalelnim momentom (slika 2.4 desno). U slučaju kad je primijenjeno

magnetsko polje H u smjeru lake magnetizacije, energija čestice može se pisati kao

$$E_{\mathrm{A}} = KV \sin^2\theta - \mu_0 \mu B \sin\theta, \tag{2.3}$$

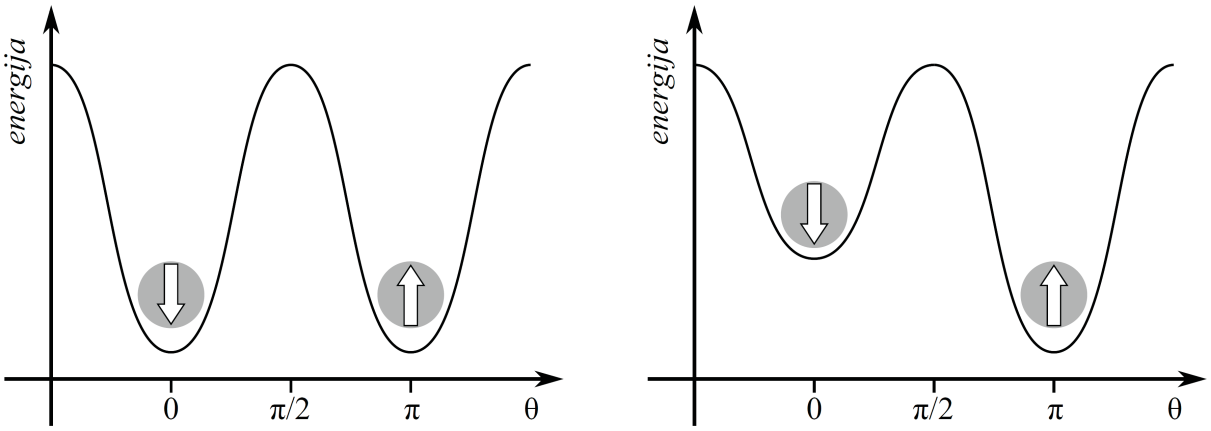
gdje je μ_0 permeabilnost vakuuma, a μ magnetski moment čestice. Sa slike 2.4 desno očito je da se visina energijske barijere smanjila za prijelaz iz antiparalelne u paralelnu orijentaciju. Funkcionalna ovisnost visine barijere o primijenjenom magnetskom polju jest:

$$U_0 = KV\left(1 - \frac{\mu_0 \mu B}{KV}\right). \tag{2.4}$$

Frekvencija preskoka magnetskih momenata preko energijske barijere visine U pri nekoj temperaturi T dana je Arrheniusovim zakonom:

$$f = f_0 e^{-U/k_{\mathrm{B}}T}, \tag{2.5}$$

gdje se za f_0 obično uzima Larmorova frekvencija reda veličine $10^{10}\,\mathrm{s}^{-1}$ [58, 59]. Ako je toplinska energija $k_{\mathrm{B}}T$ znatno veća od visine energijske barijere U, magnetski momenti mogu nasumično preskakati (fluktuirati) preko barijere i ti su preskoci brzi u odnosu na vrijeme mjerenja, tj. promatrani sustav čestica vrlo brzo postiže termičku ravnotežu. Bez vanjskog magnetskog polja oba stanja najniže energije (slika 2.4 lijevo) podjednako su naseljena te je ukupna magnetizacija skupa čestica približno jednaka nuli. Naprotiv, kad se primijeni vanjsko polje, jedno stanje postaje energetski povoljnije (slika 2.4 desno) pa, zbog njegove veće naseljenosti u termičkoj ravnoteži, skup čestica imat će konačan magnetski moment. Snižavanjem temperature termička energija postaje usporediva s



Slika 2.4: Energija čestice magnetskog momenta μ u ovisnosti o kutu θ između magnetskog momenta i osi lake magnetizacije bez vanjskog magnetskog polja (lijevo) i u slučaju kad je vanjsko magnetsko polje primijenjeno u smjeru osi lake magnetizacije (desno). Preuzeto iz [57].

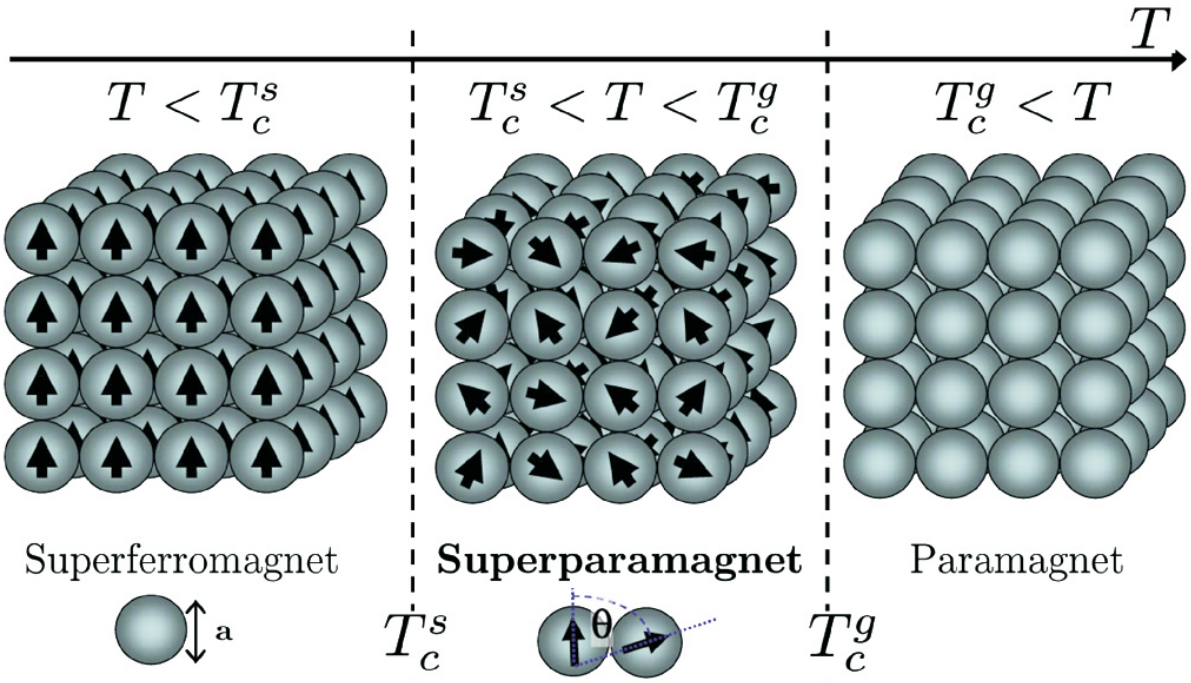
visinom barijere, što efektivno znači smanjenje frekvencije preskoka momenta čestice preko energijske barijere. U skladu s relacijom (2.5) magnetizacija skupa superparamagnetskih čestica relaksira se prema ravnotežnoj vrijednosti, a vrijeme relaksacije opisano je izrazom:

$$\tau = \tau_0 e^{U/k_\mathrm{B}T}, \tag{2.6}$$

gdje je $\tau_0 = 1/f_0 \sim 10^{-10}$ s. Pri niskim temperaturama vrijedi $k_\mathrm{B}T \ll U$, te vrijeme relaksacije postaje dugo u odnosu na vrijeme opažanja, što znači da skup čestica neće postići stanje termičke ravnoteže tijekom trajanja mjerenja, već će dio čestica ostati blokiran ili ukočen s jedne strane barijere. Temperatura pri kojoj je vrijeme relaksacije jednako vremenu mjerenja magnetizacije zove se temperatura blokiranja T_B (engl. *blocking temperature*) i predstavlja granicu između dva režima ponašanja skupa superparamagnetskih čestica. Budući da magnetsko polje smanjuje visinu energijske barijere (izraz (2.4)), temperatura blokiranja ovisi o primijenjenom magnetskom polju, kao i o metodi mjerenja magnetizacije jer ista određuje vrijeme opažanja.

Kod dovoljno visokih gustoća pakiranja čestica čestične interakcije imaju značajan utjecaj na spinsku dinamiku skupa magnetskih čestica. U prvom redu mijenjaju energijsku barijeru koja potječe od anizotropnih doprinosa svake čestice. U tom slučaju ukupna slobodna energija sustava dobiva prioritet, a energijske barijere pojedinačnih čestica gube isključivu važnost. Zaokret momenta jedne čestice može promijeniti sve energijske barijere unutar skupa čestica. Drugo, čestične interakcije mogu stvoriti niskotemperaturno kolektivno stanje potpuno drugačije od pojedinačnog blokiranja karakterističnog za superparamagnetizam: umjesto jednočestičnog blokiranja, superspinovi nanočestica mogu se kolektivno "zamrznuti" u fazu spinskog stakla ispod neke kritične temperature T_g. Zbog toga se za takvo kolektivno stanje koristi naziv *superspinsko staklo*. Međutim, s daljnjim jačanjem čestičnih interakcija (npr. povećanjem koncentracije nanočestica, ali bez perkolacija) kolektivno stanje može poprimiti svojstva dugodosežnog *superferomagnetskog* uređenja, koje se u mnogim aspektima razlikuje od superspinskog stakla [31].

Na slici 2.5 zdesna nalijevo shematski je prikazan prijelaz iz paramagnetskog u superparamagnetsko, te konačno u uređeno superferomagnetsko stanje. T_c^g je Curiejeva temperatura za masivni (npr. Co, Fe, Ni) materijal, tj. kritična temperatura iznad koje nestaje permanentni magnetizam masivnog materijala. Iznad te temperature svi atomski spinovi imaju nasumične orijentacije te je uzorak u običnom paramagnetskom stanju. No, pri temperaturama ispod T_c^g magnetske nanočestice postaju jednodomenske, dakle, unutar čestice većina spinova ima istovrsnu usmjerenost. Ovisno o veličini čestica, njihovim razmacima i specifičnim interakcijama, skup nanočestica iskazivat će različita magnetska



Slika 2.5: Skica 3D skupa magnetskih nanočestica koji iskazuje različita magnetska stanja poput superferomagnetizma (lijevo), superparamagnetizma (sredina) i običnog paramagnetizma (desno) kako se može iščitati iz odgovarajućih orijentacija superspinova (strelice). Spomenuta stanja pojavljuju se u različitim temperaturnim područjima koja su razgraničena dvjema kritičnim temperaturama: Curiejevom temperaturom jedne čestice ili masivnog materijala, T_c^g, te superferomagnetskom Curiejevom temperaturom, T_c^s ($< T_c^g$). Iz [31].

stanja poput jednočestičnog blokiranja, superspinskog "zamrzavanja", ili pak prijelaz u uređeno stanje slično feromagnetskom. T_c^s je makroskopska Curiejeva temperatura skupa nanočestica ispod koje se pojavljuje superferomagnetsko stanje. Ako se T_c^s zamijeni s temperaturom prijelaza u spinsko staklo T_g, tada shema na slici 2.5 prikazuje prijelaz u stanje superspinskog stakla za $T < T_g$.

Nakraju, za istraživanje i moguću primjenu materijala baziranih na rešetkama magnetskih nanočestica važna je činjenica da se variranjem jakosti interakcija među nanočesticama (npr. promjenom koncentracije nanočestica) mogu razviti različita magnetska stanja s karakterističnim ponašanjima, od nekolektivnih do kolektivnih.

Poglavlje 3

Eksperimentalne tehnike priprave i karakterizacije nanočestičnih rešetki

3.1 Rasprašenje iz magnetronskog izvora čestica

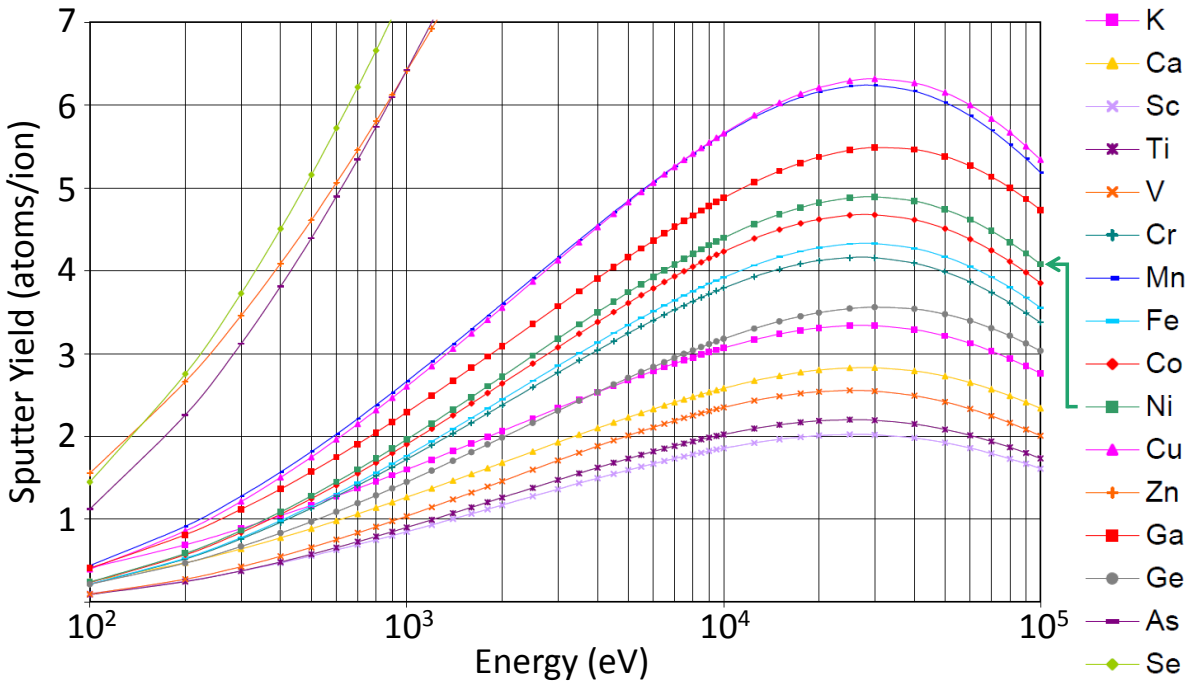
Do danas je razvijeno mnoštvo različitih postupaka za depoziciju i kodepoziciju metalnih, poluvodičkih i izolatorskih materijala u obliku tankog filma na različite površine (podloge). Među njima jedan od najčešće korištenih postupaka temelji se na *rasprašenju* materijala (engl. *sputtering*). Proces fizikalne depozicije "para" materijala (engl. *Physical Vapor Deposition*, PVD) svodi se na izbacivanje ili eroziju atoma iz željenog materijala, te kondenzaciju ili uhvat izbačenih atoma na podlogu u uvjetima visokog vakuuma. Za razliku od naparavanja (engl. *thermal evaporation*) metu nije potrebno grijati, što znači da je depozicija rasprašenjem termodinamički neravnotežan proces, a to predstavlja važnu prednost ove tehnike. Naime, time je omogućena istovremena depozicija različitih materijala čiju smjesu nije moguće dobiti u ravnotežnim procesima jer su termodinamički nemješljivi. Također, naizmjeničnom depozicijom moguće je pripraviti višeslojne i nanostrukturirane tanke filmove.

Proces se odvija na sljedeći način: atomi plemenitog plina (najčešće Ar) upuštaju se u vakuumsku komoru pri tlaku od 0.1 do 1 Pa, te se ioniziraju uspostavom električnog izboja između katode i anode stvarajući plazmu sastavljenu od iona, elektrona i atoma. Takav se izboj zove još i tinjajući izboj (engl. *glow discharge*) jer emitira karakterističnu svjetlost. Plazma izboja (koristi se i termin *hladni katodni izboj*) jest područje relativno niskotemperaturnog plina (elektronska temperatura $T_e \sim 2\,\mathrm{eV} = 2 \times 11600\,\mathrm{K}$) u kojem stupanj ionizacije od nekoliko posto određuju uglavnom visokoenergijski sekundarni elektroni izbačeni s katode [60–62]. Ioni plina ubrzani su električnim poljem prema meti (katodi) od materijala koji se želi rasprašiti. Sudari iona s metom uzrokuju transfer kine-

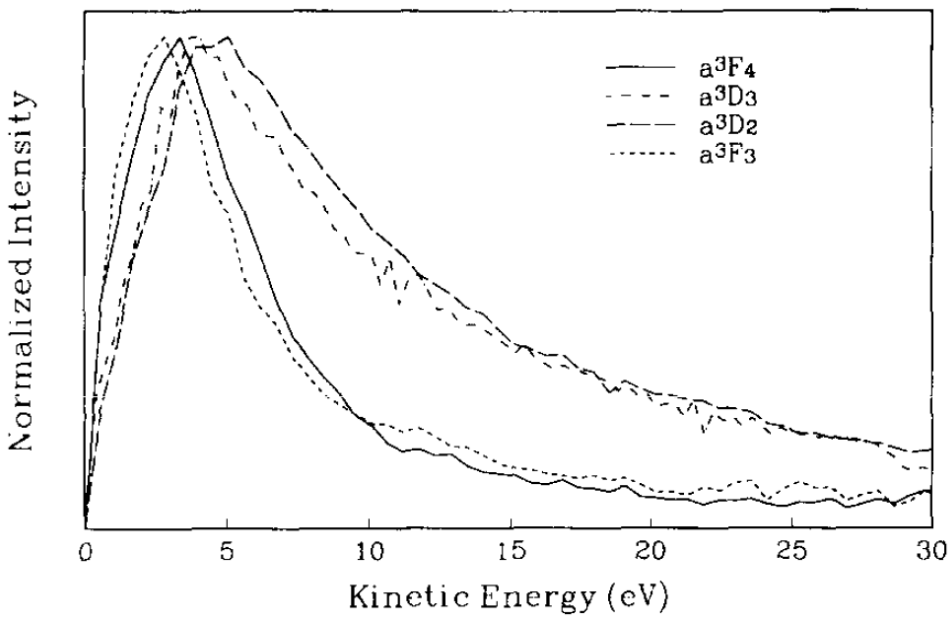
tičke energije i izbacivanje atoma mete u okolni prostor. Takvi raspršeni atomi električki su neutralni te putuju kroz prostor do podloge gdje se kondenziraju u obliku tankog filma i/ili nanostruktura, ovisno o materijalima mete i podloge te o parametrima depozicije. Elektroni oslobođeni prilikom ionizacije ubrzani su prema anodi i, sudarajući se pritom s atomima plina, stvaraju nove ione i elektrone te tako održavaju izboj.

Promatrano sa stajališta elementarnih procesa, raspršenje je posljedica sudarne kaskade izazvane u površinskom sloju mete. Kod raspršenja prvotno udareni atom sudara se s ostalim atomima mete raspodjeljujući energiju preko sudarne kaskade. Atom mete bit će raspršen ako je prijenos energije u komponenti okomitoj na plohu veći od površinske energije vezanja. Stoga se za raspršenje može definirati minimalni energijski prag veći ili jednak energiji iona pri kojoj je maksimalni transfer energije s iona na atom mete jednak površinskoj energiji vezanja. Vrijednosti praga raspršenja tipično su u rasponu $10 - 100\,\mathrm{eV}$. Veličina kojom se može opisati efikasnost raspršenja zove se iscrpak raspršenja (*sputtering yield*) i definiran je kao broj raspršenih atoma mete po upadnom ionu određene kinetičke energije. Iscrpak raspršenja dakle ovisi o energiji i masi upadnog iona, masi atoma mete, kutu upada, energijama vezanja na površini mete, ali je gotovo neovisan o temperaturi. Za upadne ione argona iscrpak raspršenja raste s energijom za sve elemente do $\sim 20\,\mathrm{keV}$, gdje dosiže maksimum. Na višim energijama efikasnost raspršenja opada, što je posljedica veće dubine prodiranja iona u metu i manje disipacije energije u površinskim slojevima. Izračunate vrijednosti iscrpka raspršenja za ione argona pri upadnom kutu od $0°$ na mete od različitih elemenata dane su na slici 3.1.

Tijekom procesa raspršenja čestice izbačene s površine mete emitirane su sa širokom raspodjelom u energiji, u različitim pobuđenim i nabojnim stanjima te u različitim prostornim kutovima. Npr. raspodjela po energijama raspršenih čestica općenito ima maksimum između pola i cijele površinske energije vezanja (slika 3.2). Raspodjela energije do približno $1000\,\mathrm{eV}$ može se dobro opisati formulom $n(E) = K\sqrt{E}\exp(-E/E_0)$ gdje je K koeficijent proporcionalan iscrpku raspršenja i vjerojatnosti ionizacije čestica elektronima u plazmi, a E_0 je karakterističan pomak energijske raspodjele koji ovisi o upadnim ionskim energijama. Kutna raspodjela u prvoj aproksimaciji proporcionalna je kosinusnom zakonu $\propto r^{-2}\cos\phi\cos\theta$, gdje je r udaljenost od točke izlaza iz mete do točke uhvata na podlogu, a ϕ i θ su kutovi izlaza odnosno uhvata, u odnosu na normalu površine mete odnosno podloge.



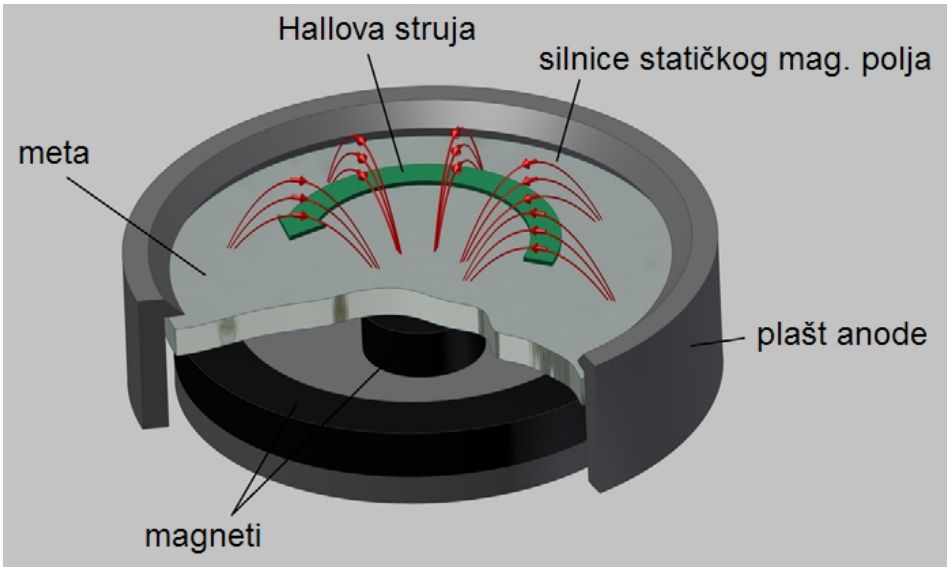
Slika 3.1: Izračunate vrijednosti iscrpka raspršenja za ione argona pri upadnom kutu od 0° na mete od različitih elemenata [63].



Slika 3.2: Kutno integrirane izmjerene raspodjele kinetičke energije atoma Ni pri energiji upadnog Ar iona od 5 keV. Puna linija predstavlja raspodjelu za atome u osnovnom stanju, a ostale odgovaraju atomima u različitim pobuđenim stanjima. Preuzeto iz [64].

Gore opisani proces može se poboljšati uvođenjem jakog magnetskog polja uz površinu mete. To polje djeluje na putujuće elektrone tako da ih zakreće u spiralnu putanju duž linija magnetskog toka u blizini mete (katode), umjesto da budu ubrzani prema anodi. Time se elektronima produljuje putanja i tako povećava vjerojatnost daljnje ionizacije atoma plina, što omogućava smanjenje gustoće atoma duž putanje elektrona, tj. smanjenje tlaka radnog plina argona u procesu. Uz to, prednost je i zadržavanje plazme u blizini mete čime se sprječava erozija i oštećivanje deponiranog filma na podlozi. Sve navedeno pridonosi stvaranju stabilne plazme s velikom gustoćom iona. Više iona znači više rasprašenih atoma tj. veću efikasnost procesa rasprašenja. Veća brzina depozicije također minimizira ugrađivanje nečistoća u rastući tanki film, a iz istog je razloga prije upuštanja plemenitog plina komoru za depoziciju potrebno ispumpati do visokog vakuuma (do rezidualnog tlaka $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Pa).

Tehnološka izvedba gore opisanog procesa naziva se magnetron. Magnetron je diodni izvor čestica u kojem magnetsko polje i katodna ploha imaju takvu konfiguraciju da se elektronska driftna struja $\vec{E} \times \vec{B}$ zatvara u samu sebe, što efektivno čini elektronsku stupicu koja zadržava plazmu u blizini materijala mete. Najčešće su magnetroni izvedeni u planarnoj ili cilindričnoj geometriji, a u ovom radu korišteni su komercijalni magnetroni planarne geometrije s torusnim magnetskim poljem (slika 3.3).



Slika 3.3: Shema torusnog magnetrona (preuzeta iz [65]).

Kontroliranje sastava, debljine i morfologije deponiranih slojeva, a time i karakteristika nanočestičnih rešetki, vrši se regulacijom parametara depozicije kao što su brzina i trajanje depozicije, temperatura, vrsta i rotacija podloge, tlak radnog plina i dr. Izborom

jedne ili više meta određuju se elementi koji će se deponirati na podlogu. O brzinama depozicije za različite mete ovisit će molarni omjer deponiranih atoma tijekom istovremene depozicije (kodepozicije). Brzina depozicije regulira se električnom snagom ($P = U \cdot I$) dovedenom na magnetron i tlakom radnog plina. Uz konstantnu brzinu depozicije debljina deponiranog sloja izravno se kontrolira trajanjem depozicije, a naizmjeničnim otvaranjem i zatvaranjem magnetronskih zaslona moguće je deponirati višeslojne filmove željenih debljina međuslojeva.

Povećanje temperature podloge uzrokuje pojačanu površinsku difuziju deponiranih atoma, čime se omogućava i/ili olakšava stvaranje nanočestica tijekom samog procesa depozicije. Povišena temperatura podloge utječe i na kemijsko vezanje deponiranih atoma, ali smanjuje koeficijent uhvata istih na podlogu jer povećava vjerojatnost otkidanja već deponiranih atoma, što efektivno znači smanjenje brzine depozicije i ovisi o vrsti materijala. Tip podloge (kristalna, amorfna, nanostrukturirana) može utjecati na morfologiju tankog filma, a time posredno i na raspored formiranih nanočestica [42], dok izostanak rotacije podloge može uzrokovati anizotropiju nanočestica i njihove superrešetke [66]. S porastom tlaka radnog plina u komori za depoziciju raste i gustoća ionske struje pa sukladno tome, uz konstantnu ulaznu snagu brzina depozicije raste s tlakom, ako on nije previsok. S druge strane, povećanje tlaka dovodi do jače povratne difuzije raspršenih čestica na katodu i svuda uokolo što je nepoželjan efekt koji smanjuje brzinu depozicije. Stoga je tlak u sustavu potrebno optimizirati. Eksperimenti pokazuju da je optimalan tlak za održavanje magnetronskog izboja u rasponu $0.1 - 1\,\mathrm{Pa}$ [60].

Pripravljanje uzoraka proučavanih u ovom radu obavljeno je u uređaju *Multisource Magnetron Sputtering System CMS-18* proizvođača *Kurt J. Lesker Company* u Laboratoriju za tanke filmove na Institutu Ruđer Bošković. Spomenuti sustav sastoji se od vakuumske komore s četiri magnetronska izvora raspoređena u konfokalnu konfiguraciju. Fotografija komore s magnetronima dana je na slici 3.4. Prije početka depozicije komora je ispumpana pomoću ugrađene kriopumpe do visokog vakuuma u rasponu $10^{-5} - 10^{-6}\,\mathrm{Pa}$. Kao radni plin korišten je argon pri tlaku $0.4 - 0.5\,\mathrm{Pa}$ pri kojem se postiže najveća brzina depozicije uz istovremenu stabilnost magnetronskog izboja. Temperatura podloge postiže se i održava pomoću radijativnog kvarcnog grijača ugrađenog u nosač podloga, i kontrolirana je u rasponu od sobne do 500°C. Nosač podloga smješten je u fokus konfokalne konfiguracije magnetronskih izvora i pri tome može rotirati oko svoje osi kako bi se postigla uniformnost i izotropnost deponiranih filmova. Primijenjena je brzina rotacije od 10 okretaja u minuti. Kao podloge za depoziciju korišteni su monokristalni silicij, taljeni kvarc i staklo.

Slika 3.4: Fotografija otvorene vakuumske komore s magnetronima u konfokalnoj konfiguraciji. Magnetronu s lijeve strane uklonjen je pomični zaslon.

3.2 Raspršenje rendgenskih zraka uz mali upadni kut

Potreba za proučavanjem strukture i morfologije površinskih slojeva različitih materijala (tankih deponiranih slojeva, višeslojeva, nanostruktura, površinskih otoka i sl.) dovela je do razvoja nedestruktivne eksperimentalne metode raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut - GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) [67–70]. Primjena ove svestrane metode omogućuje određivanje podataka o obliku i prosječnoj veličini nanočestica, raspodjeli veličine, prosječnoj udaljenosti i volumnom udjelu nanočestica unutar uzorka, zatim o hrapavosti površine, obliku i veličini otoka na površini, te napokon dubinsku raspodjelu tih svojstava u tankom površinskom sloju s dubinskim razlučivanjem od nekoliko desetaka nanometara [67, 68]. Prednost GISAXS metode u odnosu na klasičnu SAXS jest uvelike smanjen utjecaj podloge i njen udio u raspršenju, čime se znatno povećava omjer signal - šum. Dodatne prednosti su velika površinska osjetljivost te dobivanje statistički usrednjene informacije s velikog dijela površinskog sloja uzorka (npr. kod ispitivanja nanočestica dobiva se usrednjena informacija s oko 10^{12} čestica). Metoda se zasniva na principu potpunog odbijanja (totalne refleksije)

rendgenskih zraka: ako je kut upadne zrake jednak kritičnom kutu, onda refraktirana (lomljena) zraka prolazi kroz uzorak paralelno površini. Povećanjem upadnog kuta povećava se i dubina prodiranja upadnog zračenja u uzorak te se na taj način mogu dobiti podatci o strukturi i morfologiji uzorka do željene dubine (npr. moguće je ispitivati hrapavost međuploha ili strukturu čestica formiranih unutar uzorka).

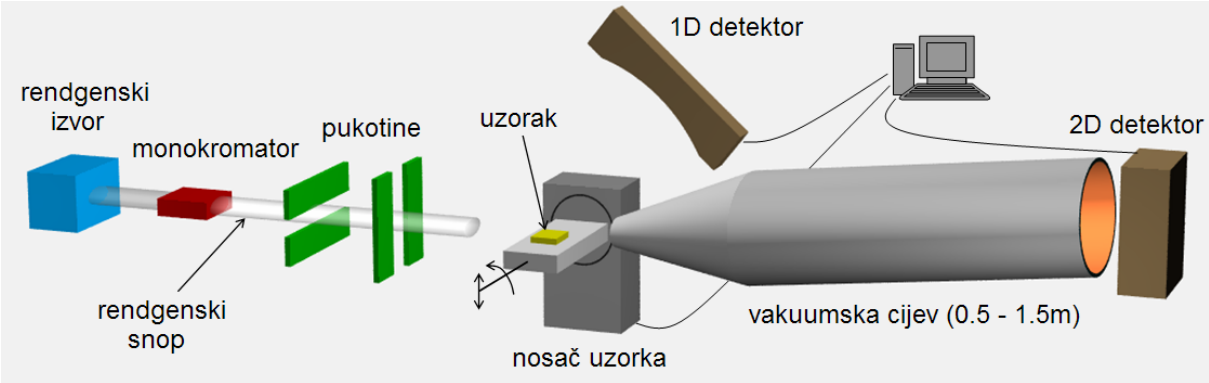
Za razliku od GISAXS metode koja daje informaciju o morfologiji na površini i ispod nje, ista geometrija vrlo malog upadnog kuta koristi se za dobivanje informacija o atomskom i faznom sastavu istraživanih uzoraka. To se postiže prikupljanjem raspršenog zračenja na znatno većim kutovima raspršenja (tj. za znatno veće vektore raspršenja), što je tipično za standardnu rendgensku difrakciju. Takav se postupak naziva raspršenje rendgenskih zraka pod velikim kutom uz vrlo mali upadni kut - GIWAXS (*Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering*). Kao i kod GISAXS-a, upadni kut može se varirati, čime se mijenja dubina prodiranja rendgenske zrake te ispituje struktura uzorka na različitim dubinama ispod površine. GISAXS i GIWAXS podatci mogu se prikupljati istovremeno pomoću dva detektora na različitim udaljenostima od uzorka pružajući morfološke informacije na nanoskali i strukturne informacije na atomskoj skali. Takvo istovremeno prikupljanje, bez pomicanja uzorka, osigurava da se sve izvedene veličine zaista odnose na isto područje uzorka.

Sinkrotronski eksperimentalni postav

Mjerenje difuznog raspršenja pri malom upadnom kutu zahtijeva visoku kvalitetu upadnog snopa na površini uzorka: visoku kolimaciju, tj. minimalnu divergenciju, monokromatizaciju i intenzitet. Stoga se kao izvor rendgenskog zračenja u GISAXS metodi koristi sinkrotronski izvor (*wiggler* uređaj) kojeg karakterizira visoka sjajnost (engl. *brilliance*). Sjajnost je parametar koji opisuje sinkrotronski izvor, a definiran je kao broj emitiranih fotona u sekundi normaliziran na 0.1% energijske širine, prostornu divergenciju i površinu izvora. Za sinkrotronski izvor sjajnost je oko 6 redova veličine veća nego za laboratorijski izvor rendgenskih zraka. Osim visoke sjajnosti, sinkrotronski izvori imaju i druga poželjna svojstva: koherentnost, pulsnu vremensku strukturiranost, definiranu polarizaciju snopa i široko frekventno područje zračenja.

GISAXS i GIWAXS mjerenja prikazana u ovom radu obavljena su na austrijskoj SAXS liniji na sinkrotronu Elettra u Trstu, Italija [71]. Odabrana energija upadnih rendgenskih zraka iznosila je 8 keV ($\lambda = 0.154\,\mathrm{nm}$). GISAXS raspodjele intenziteta snimljene su dvodimenzionalnim IP (*Image Plate*) fotonskim detektorom (Mar300) promjera 300 mm s rezolucijom 2000×2000 piksela, koji je postavljen okomito na smjer upadne rendgenske

zrake. Za GIWAXS mjerenja korišten je jednodimenzionalni pozicijski osjetljiv plinski detektor (Gabriel-type). Nagib uzorka u odnosu na upadnu zraku reguliran je vrlo preciznom rotacijom nosača uzorka za željeni kut. Kako bi se smanjio šum zbog raspršenja na zraku, izlazne rendgenske zrake s uzorka propuštane su prema detektoru kroz vakuumsku cijev širokog promjera. Shematski prikaz eksperimentalnog postava prikazan je na slici 3.5.



Slika 3.5: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje raspršenja i difrakcije rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu. Preuzeto iz [72].

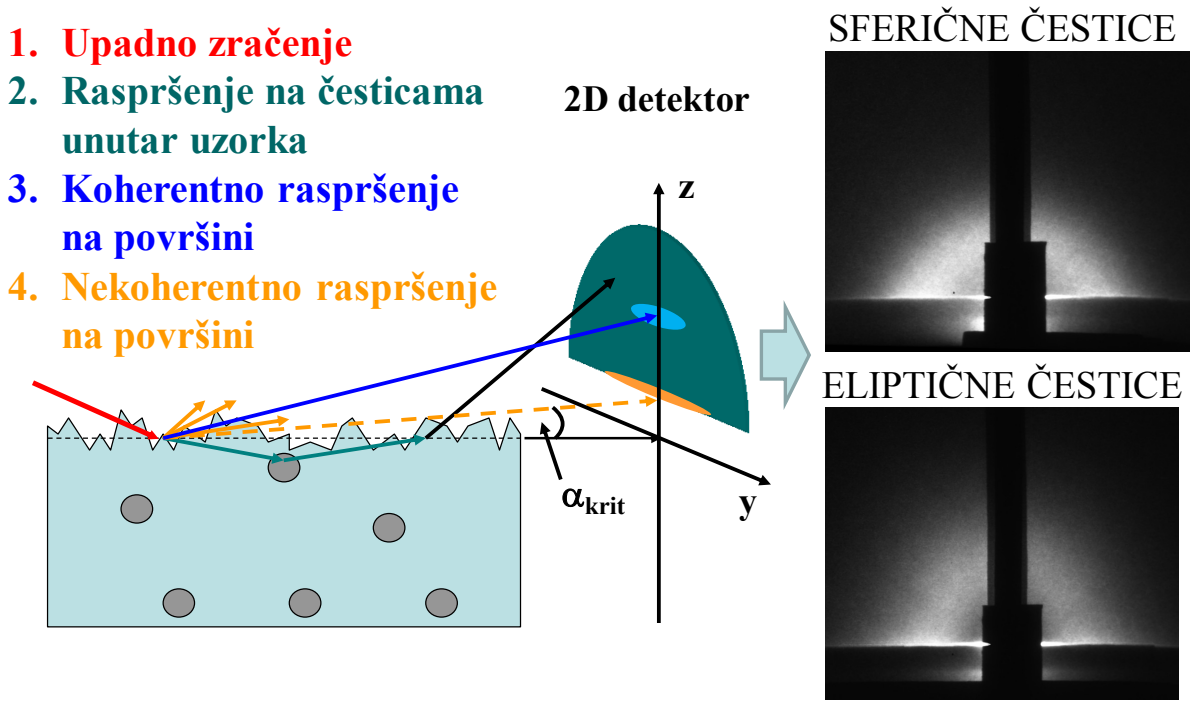
Teorija GISAXS metode

Princip GISAXS metode i primjer dvaju dvodimenzionalnih (2D) raspodjela intenziteta raspršenja na implantiranim nanočesticama prikazan je na slici 3.6. Upadno rendgensko zračenje valne duljine $\lambda = 0.154\,\mathrm{nm}$, valnog vektora $|\vec{k}_i| = 2\pi/\lambda$, prikazano je crvenom bojom.

Jedan dio upadnog zračenja refraktira se, dakle prodire u uzorak i raspršuje se na nanočesticama unutar uzorka (neraspršeni dio zračenja samo prođe kroz uzorak) te se nakon raspršenja prema površini refraktira van kroz površinu noseći informacije o strukturnim svojstvima nanočestica u uzorku. Raspršene zrake stvaraju sliku raspršenja koja se zajedno s ostalim doprinosima snima dvodimenzionalnim (2D) detektorom postavljenim okomito na smjer upadne zrake. Intenzitet zračenja raspršenog na nanočesticama prvenstveno ovisi o elektronskoj gustoći i strukturnim svojstvima nanočestica, ali za efikasnost GISAXS metode od presudne je važnosti postojanje razlike u elektronskoj gustoći matrice i nanočestica u njoj.

Drugi dio upadnog zračenja reflektira se na površini (koherentno raspršenje).

Treći se dio raspršuje na nepravilnostima površine (nekoherentno raspršenje) i na slici raspršenja daje tzv. Yoneda maksimum [69].



Slika 3.6: Crtež GISAXS raspršenja i primjeri 2D spektara za implantirane nanočestice. Preuzeto iz [73].

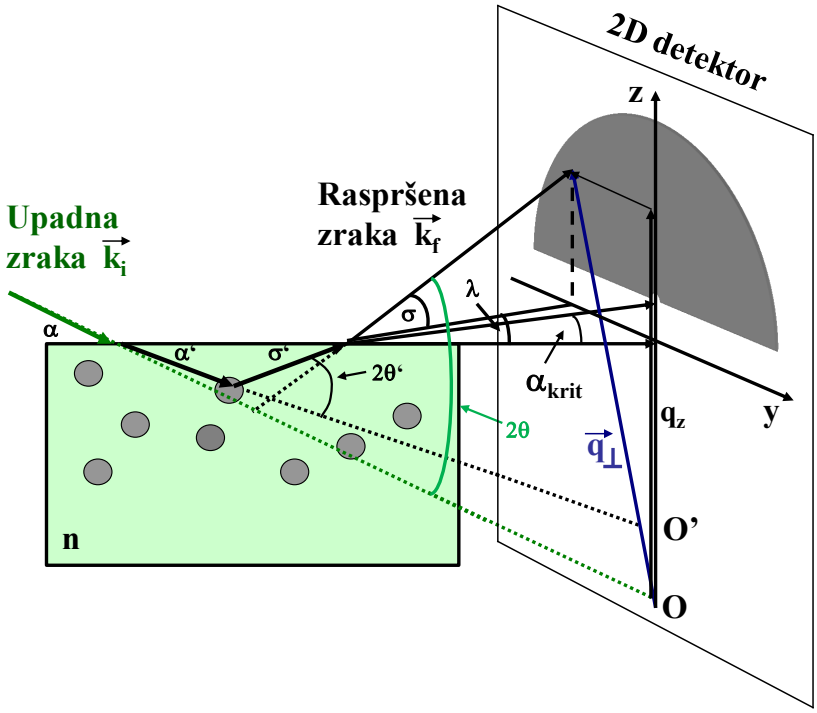
Udio svakog od navedenih triju doprinosa raspršenju ovisi o upadnom kutu, svojstvima površine i materijala te valnoj duljini upadnog zračenja. Najveći dio upadnog zračenja prodire kroz površinu u uzorak kad je kut upadnog zračenja veći od kritičnog i tada se raspršenje odvija uglavnom na nanočesticama.

Ako se upadna zraka nalazi na x-osi pravokutnog koordinatnog sustava, detektor se postavlja okomito na nju, u y-z ravninu (slika 3.6). Neraspršeni dio upadnog snopa, reflektirana zraka i Yoneda maksimum nalaze se u x-z ravnini koja se zove koherentna ili spekularna ravnina. Zračenje raspršeno na nanočesticama i nekoherentno zračenje s površine rasprostire se u svim smjerovima i naziva se difuzno zračenje.

Budući da koherentno raspršenje i neraspršeni dio ulaznog snopa imaju znatno veći intenzitet od difuznog zračenja, njihov se doprinos (i doprinos Yoneda maksimuma) umanjuje postavljanjem apsorbera u spekularnu ravninu ispred detektora (zatamnjeni središnji dio GISAXS spektra na slici 3.6 desno). Na taj se način sprječava brzo zasićenje i oštećivanje detektora te se povećava njegova osjetljivost na znatno slabije čestično (difuzno) raspršenje izvan spekularne ravnine.

Geometrija nastanka GISAXS spektra

Geometrijski prikaz raspršenja na nanočesticama i stvaranja GISAXS spektra dan je na slici 3.7.



Slika 3.7: Geometrijski prikaz nastanka GISAXS spektra. Iz [73].

Prolaskom kroz granicu dva medija s različitim indeksom loma, upadna i raspršena zraka lome se (refraktiraju), pri čemu je odnos upadnog kuta α i lomljenog kuta α' opisan Snellovim zakonom:

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\alpha'} = \frac{n}{n_0}, \tag{3.1}$$

gdje su n i n_0 indeksi loma konačnog, odnosno početnog medija, a kutovi su uzeti s obzirom na granicu (međuplohu) medija. Indeks loma za rendgenske zrake općenito je kompleksna veličina:

$$n = 1 - \delta - i\beta. \tag{3.2}$$

Pritom je δ parametar koji ovisi o gustoći materijala, dok β opisuje apsorpciju u materijalu. Na slici 3.7 prikazano je kako upadna zraka valnog vektora $\vec{k_i}$ pada pod kutom α na površinu matrice indeksa loma n, lomi se pod kutom α' i putuje kroz matricu dok se ne raspršiti na nanočestici nazad prema površini pod kutom σ', gdje se ponovno lomi i izlazi pod kutom σ i s valnim vektorom $\vec{k_f}$. Važno je uočiti i odračunati nekoliko efekata koji pritom utječu na spektar:

- Skaliranje valnog vektora zbog refrakcije jer se u eksperimentu na detektoru mjeri intenzitet kao funkcija kuta 2θ između ulazne $\vec{k}_i$ i izlazne $\vec{k}_f$ zrake koji se razlikuje od traženog kuta raspršenja $2\theta'$ na nanočesticama unutar matrice. Cilj je prikazati intenzitet raspršenja kao funkciju kuta $2\theta'$, tj. bez efekata refrakcije. Raspršenje je elastično, tako da je veza između valnog vektora i kuta dana relacijom:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta. \tag{3.3}$$

- Transmisija kroz površinu koja se opisuje Fresnelovim koeficijentom t, omjerom intenziteta refraktirane i upadne zrake. Za idealno glatku površinu vrijedi:

$$t = \left(\frac{2n_0 \sin\sigma'}{n_0 \sin\sigma' + n \sin\sigma} \right)^2, \tag{3.4}$$

gdje su σ' i σ kutovi koje ulazna i izlazna zraka zatvaraju s površinom (slika 3.7). Koeficijent transmisije je maksimalan upravo pri kritičnom kutu za taj materijal, a to je ujedno i minimalni kut pod kojim zraka može izaći iz uzorka. Kod realnih (hrapavih) površina koeficijent transmisije ovisi i o koeficijentu hrapavosti ζ [69]:

$$\begin{aligned} \widetilde{t} &= t \cdot e^{(k_0 - k_1)^2 \zeta^2 / 2}, \\ k_0 &= k'_f \sin\sigma', \\ k_1 &= k_f \sin\sigma. \end{aligned} \tag{3.5}$$

Na slici 3.8 prikazan je graf ovisnosti koeficijenta transmisije o upadnom kutu σ' za idealnu i realnu površinu (s koeficijentom hrapavosti $\zeta = 5\,\mathrm{nm}$).

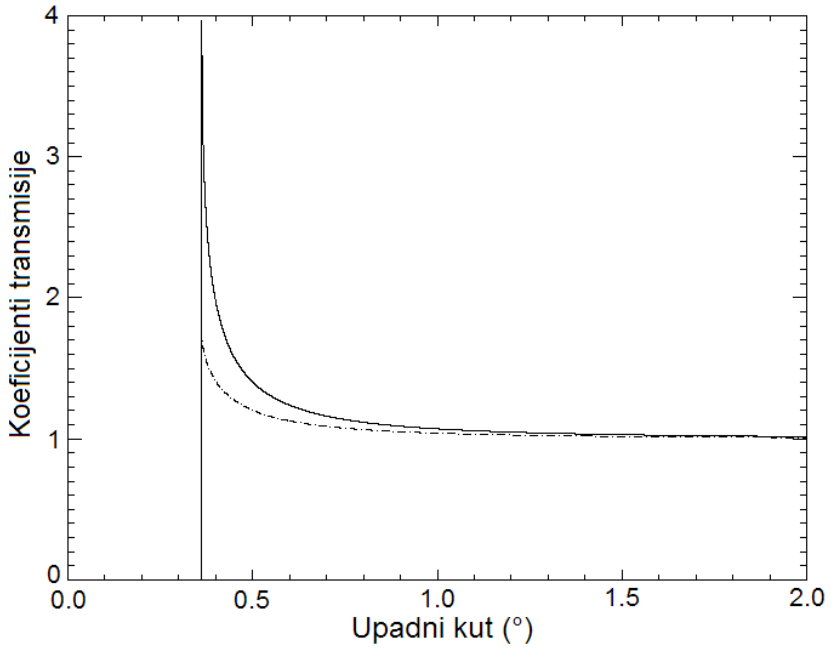
- Apsorpcija intenziteta unutar materijala: početni intenzitet I_0 refraktirane zrake smanjen je prolaskom kroz materijal do dubine D i natrag na vrijednost:

$$I = I_0 \int_0^D e^{-\mu z \left(\frac{1}{\sin\alpha'} + \frac{1}{\sin\sigma'} \right)} dz, \tag{3.6}$$

gdje je μ linearni koeficijent apsorpcije, koji je povezan s imaginarnim dijelom indeksa loma β izrazom:

$$\mu = \frac{4\pi\beta}{\lambda}, \tag{3.7}$$

pri čemu je λ je valna duljina upadnog zračenja.



Slika 3.8: Koeficijenti transmisije za idealnu (puna linija) i realnu (isprekidana linija) površinu ($\zeta = 5\,\mathrm{nm}$). Iz [73].

3.2.1 Analiza eksperimentalno dobivenih GISAXS spektara

Analiza snimljenih 2D GISAXS slika temelji se na izračunu raspodjele intenziteta u recipročnom prostoru za raspršenje rendgenskog zračenja na nanočesticama [74]. U tu svrhu koristi se Bornova aproksimacija izobličenih valova (*Distorted Wave Born Approximation* = DWBA) kojom se uzorak dijeli na dva dijela - nesmetani sustav (medij, matrica) i smetnju (nanočestice). U tom slučaju intenzitet difuzno raspršenog zračenja u danu točku $\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i$ dan je sljedećim izrazom:

$$I(\vec{Q}) = A \cdot |t_i t_f|^2 \cdot \left\langle \sum_{i,j} F_i(\vec{q}) e^{-\mathrm{i}(\vec{q}\cdot\vec{r}_i)} \cdot F_j^*(\vec{q}) e^{\mathrm{i}(\vec{q}^*\cdot\vec{r}_j)} \right\rangle, \tag{3.8}$$

gdje je A konstanta koja opisuje intenzitet upadnog snopa, razliku u elektronskoj gustoći nanočestica i matrice, efikasnost detektora i slične doprinose koji ne ovise o vektorima raspršenja, t_i i t_f su Fresnelovi koeficijenti za upadnu i izlaznu zraku opisani u prethodnom odjeljku (faktor $|t_i t_f|^2$ daje Yoneda maksimum u difuznom raspršenju kad su upadni i/ili izlazni kut jednaki kritičnom kutu totalne refleksije), $\vec{q}$ je valni vektor raspršenja na nanočesticama ispod površine korigiran za efekte refrakcije. Indeksi i i j označavaju nanočestice s vektorima položaja $\vec{r}_i$ i $\vec{r}_j$. Oblik nanočestice opisan je *form faktorom* $F(\vec{q})$ koji predstavlja Fourierov transformat oblika nanočestice. U ovom radu pretpostavljen je

sferoidalni oblik nanočestica opisan form faktorom [73]:

$$F(\vec{q}, R_L, R_V) = 4\pi R_L^2 R_V \frac{\sin\psi - \psi\cos\psi}{\psi^3}, \qquad \psi = \sqrt{R_L^2(q_x^2 + q_y^2) + R_V^2 q_z^2}. \tag{3.9}$$

R_L i R_V su, redom, lateralni i vertikalni polumjeri sferoida.

Zagrade $\langle\rangle$ u jednadžbi (3.8) označavaju usrednjavanje po odabranoj raspodjeli veličina nanočestica oko prosječne veličine, odnosno položaja nanočestica oko idealnog položaja. Pri tome se u ovom radu koristi razdvojna aproksimacija (*Decoupling Approximation* = DA) kojom se pretpostavlja da veličine nanočestica nisu statistički korelirane s položajima istih [75]. Tada se za jednadžbu (3.8) dobiva

$$I(\vec{Q}) = A \cdot |t_i t_f|^2 \cdot \left\{ \left[\left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle - |\langle F(\vec{q})\rangle|^2\right] \cdot G_I(\vec{q}) + |\langle F(\vec{q})\rangle|^2 \cdot G(\vec{q}) \right\}, \tag{3.10}$$

gdje je

$$G_I(\vec{q}) = \left\langle \sum_i e^{-\mathrm{i}\vec{r}_i\cdot(\vec{q}-\vec{q}^{\,*})} \right\rangle \tag{3.11}$$

funkcija jednaka broju obasjanih nanočestica ako zanemarimo efekte apsorpcije rendgenskog zračenja u uzorku (tj. ako zanemarimo imaginarni dio vektora raspršenja $\vec{q}$). Funkcija

$$G(\vec{q}) = \left\langle \sum_{i,j} e^{-\mathrm{i}(\vec{r}_i\cdot\vec{q}-\vec{r}_j\cdot\vec{q}^{\,*})} \right\rangle \tag{3.12}$$

jest 3D korelacijska funkcija položaja nanočestica. U izrazima (3.11) i (3.12) usrednjavanje se vrši samo po položajima.

Općenito, pretpostavlja se da nanočestice čine neuređenu trodimenzionalnu rešetku s usrednjenim vektorima baze $\vec{a}^{(1,2,3)}$. Svaka nanočestica označena je s tri indeksa $n_{1,2,3}$ i njezin je položaj dan s

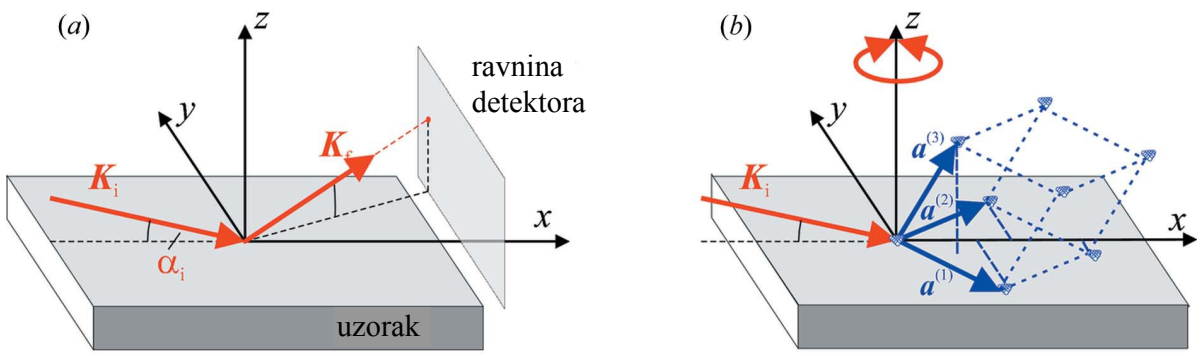
$$\vec{r}_{n_1,n_2,n_3} = n_1\vec{a}^{(1)} + n_2\vec{a}^{(2)} + n_3\vec{a}^{(3)} + \vec{D}^{(1)}_{n_1} + \vec{D}^{(2)}_{n_2} + \vec{D}^{(3)}_{n_3} \tag{3.13}$$

gdje su $\vec{D}^{(k)}_{n_k}$, $k = 1, 2, 3$ nasumični vektori pomaka koji opisuju odstupanje položaja nanočestice od idealnog s obzirom na ishodište i vektore baze $\vec{a}^{(1,2,3)}$. Ovisno o dosegu uređenja razlikuju se dva modela [74]:

$$\vec{D}^{(k)}_{n_k} = \begin{cases} \sum_{m=1}^{n_k} \vec{\delta}^{(k)}_m & \text{kratkodosežno uređenje,} \\ \vec{\delta}^{(k)}_{n_k} & \text{dugodosežno uređenje.} \end{cases} \tag{3.14}$$

$\vec{\delta}_m$ je nasumični vektor odstupanja od idealnog položaja nanočestice s indeksom m.

Geometrija korištena za opis i modeliranje GISAXS raspodjele intenziteta prikazana je na slici 3.9. Upadna rendgenska zraka leži u x-z ravnini i zatvara mali kut $\alpha_i \approx 0.2°$ s x-osi (u stvarnom eksperimentalnom postavu ravnina detektora okomita je na upadnu zraku, a ne na površinu uzorka kao na slici 3.9(a), ali je izobličenje slike koje pritom nastaje zanemarivo). Odabir vektora baze temelji se na procesu depozicije, gdje se pretpostavlja da su karakteristike difuzije i rasta iste u ravnini paralelnoj s podlogom, a razlikuju se u smjeru rasta, tj. okomito na podlogu. U takvoj geometriji (slika 3.9(b)) vektori $\vec{a}^{(1,2)}$ leže u ravnini paralelnoj s podlogom (x-y ravnina). Vektor $\vec{a}^{(3)}$ može imati proizvoljan smjer, s time da njegova z komponenta $a_z^{(3)}$ odgovara periodu višesloja.



Slika 3.9: Geometrija GISAXS eksperimenta: (a) orijentacija upadne i raspršene rendgenske zrake, (b) općenita orijentacija baznih vektora $\vec{a}^{(1,2,3)}$ nanočestične rešetke oko z-osi. Iz [74].

Utjecaj apsorpcije uključen je u 3D model kroz imaginarni dio kompleksnog vektora raspršenja $\vec{q}$, a u danoj geometriji samo z komponenta je kompleksna ($\mathrm{Im}(q_z) \neq 0$, $\mathrm{Im}(q_x) = \mathrm{Im}(q_y) = 0$). Također, radi pojednostavljenja formula zanemaruje se apsorpcija na udaljenostima reda veličine odstupanja $\vec{\delta}_m$ nanočestica od idealnog položaja.

Ukupni intenzitet iz jednadžbe (3.10) u opisanoj geometriji dan je s

$$I(\vec{Q}) = A \cdot |t_i t_f|^2 e^{-2\mathrm{Im}(q_z)N_3 a_z^{(3)}} \cdot \left\{ \left[\left\langle |F(\vec{q})|^2 \right\rangle - |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 \right] N_1 N_2 \frac{1 - e^{2\mathrm{Im}(q_z)N_3 a_z^{(3)}}}{1 - e^{2\mathrm{Im}(q_z)a_z^{(3)}}} + |\langle F(\vec{q}) \rangle|^2 \cdot G_{3D}(\vec{q}) \right\}. \quad (3.15)$$

$N_{1,2,3}$ je broj ozračenih nanočestica u smjeru pojedinog vektora baze $\vec{a}^{(1,2,3)}$.

U slučaju nanočestica stvorenih unutar višeslojnih filmova periodičnost slojeva 'nameće' dugodosežno uređenje u z-smjeru (okomito na podlogu). Stoga vertikalne komponente nasumičnih pomaka $D_z^{(1,2,3)}$ zadovoljavaju model dugodosežnog uređenja, a lateralne komponente $D_{\parallel}^{(1,2,3)}$ model kratkodosežnog uređenja (izraz (3.14)). Vektor položaja nano-

čestice s indeksima $n_{1,2,3}$ tada izgleda ovako:

$$\begin{aligned}\vec{r}_{n_1,n_2,n_3} &= n_1\vec{a}^{(1)} + n_2\vec{a}^{(2)} + n_3\vec{a}^{(3)} \\ &+ \sum_{m=1}^{n_1}\vec{\delta}^{(1)}_{\|m} + \sum_{m=1}^{n_2}\vec{\delta}^{(2)}_{\|m} + \sum_{m=1}^{n_3}\vec{\delta}^{(3)}_{\|m} \\ &+ \vec{\delta}^{(1)}_{z\,n_1} + \vec{\delta}^{(2)}_{z\,n_2} + \vec{\delta}^{(3)}_{z\,n_3}\end{aligned} \tag{3.16}$$

Korelacijska funkcija $G_{3D}(\vec{q})$ za ovaj model jednaka je umnošku triju jednodimenzionalnih korelacijskih funkcija:

$$G_{3D}(\vec{q}) = G^{(1)}_{1D}(\vec{q})G^{(2)}_{1D}(\vec{q})G^{(3)}_{1D}(\vec{q}), \tag{3.17}$$

gdje su $G^{(1,2)}_{1D}(\vec{q})$ dane s

$$G^{(k)}_{1D}(\vec{q}) = N_k + (\eta^{(k)}_z)^2 \cdot 2\mathrm{Re}\left\{\frac{\xi^{(k)}\eta^{(k)}_{\|}}{1-\xi^{(k)}\eta^{(k)}_{\|}}\left[N_k - \frac{(\xi^{(k)}\eta^{(k)}_{\|})^{N_k}-1}{\xi^{(k)}\eta^{(k)}_{\|}-1}\right]\right\}, \quad k=1,2, \tag{3.18}$$

a

$$G^{(3)}_{1D}(\vec{q}) = \Gamma + (\eta^{(3)}_z)^2 \cdot 2\mathrm{Re}\left\{\frac{\xi^{(3)}\eta^{(3)}_{\|}}{1-\xi^{(3)}\eta^{(3)}_{\|}}\left[\Gamma - \frac{(\xi^{(3)}\eta^{(3)}_{\|})^{N_3}-1}{\xi^{(3)}\eta^{(3)}_{\|}-1}\right]\right\}. \tag{3.19}$$

U gornjim formulama uvedene su oznake:

$$\xi^{(k)}(\vec{q}) = e^{-\mathrm{i}\vec{q}\cdot\vec{a}^{(k)}}, \quad \eta^{(k)}(\vec{q}) = \left\langle e^{-\mathrm{i}\vec{a}\cdot\vec{\delta}^{(k)}}\right\rangle, \quad \Gamma = \Gamma(q_z) = \frac{1-e^{2\mathrm{Im}(q_z)N_3a^{(3)}_z}}{1-e^{2\mathrm{Im}(q_z)a^{(3)}_z}}$$
$$k = 1,2,3. \tag{3.20}$$

Uz pretpostavku da su komponente nasumičnog vektora odstupanja $\delta^{(k)}_p$, $k=1,2,3$, $p = x,y,z$ statistički nezavisne sa srednjom vrijednošću nula i standardnom devijacijom $\sigma^{(k)}_p$, funkcija $\eta^{(k)}(\vec{q})$ može se pisati kao umnožak triju komponenata:

$$\begin{aligned}\eta^{(k)} = \eta^{(k)}_x\eta^{(k)}_y\eta^{(k)}_z, \qquad \eta^{(k)}_{\|} &= \eta^{(k)}_x\eta^{(k)}_y, \\ \eta^{(k)}_x &= e^{-(\sigma^{(k)}_x q_x)^2/2}, \\ \eta^{(k)}_y &= e^{-(\sigma^{(k)}_y q_y)^2/2}, \\ \eta^{(k)}_z &= e^{-(\sigma^{(k)}_z \mathrm{Re}\, q_z)^2/2}.\end{aligned} \tag{3.21}$$

Ovaj matematički model korišten je u analizi eksperimentalno dobivenih GISAXS rezultata.

3.3 Transmisijska elektronska mikroskopija

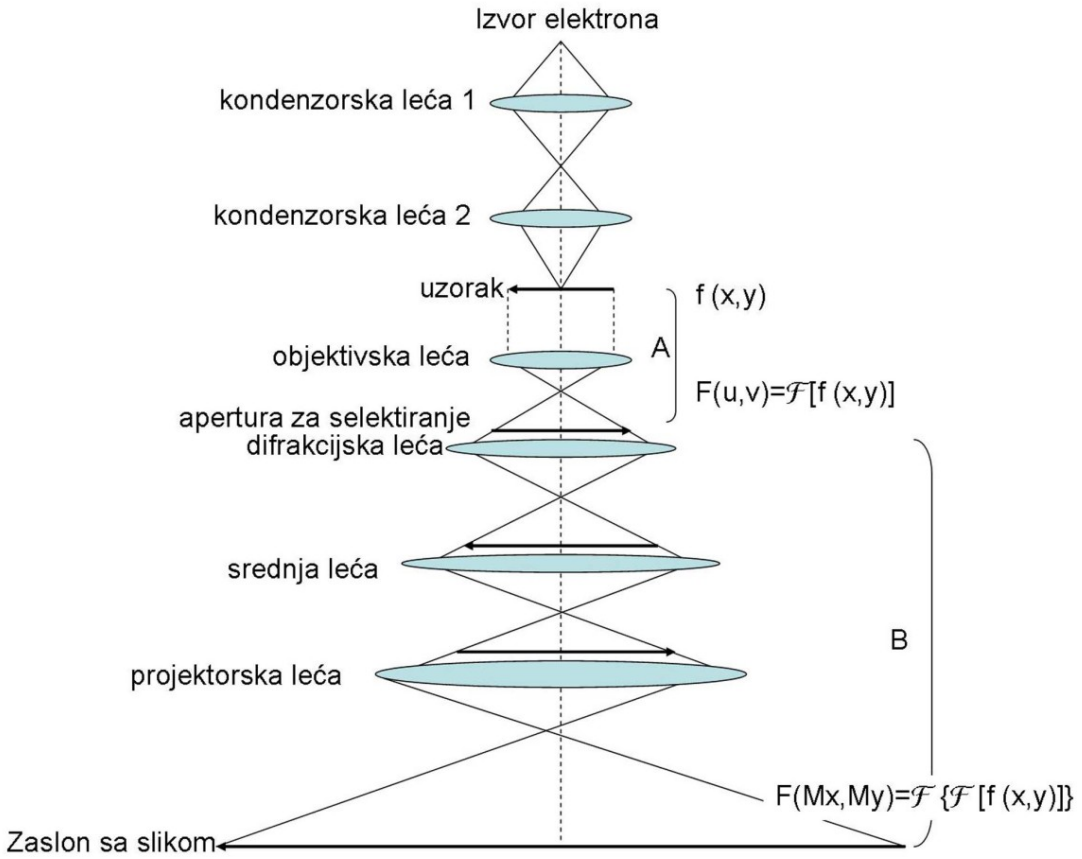
Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) vrlo je korisna i često korištena eksperimentalna tehnika za proučavanje strukture materijala na nanometarskim prostornim skalama. Osnovni princip TEM-a temelji se na obasjavanju vrlo tankog sloja uzorka snopom elektrona pri čemu dijelovi uzorka s većom elektronskom gustoćom jače apsorbiraju upadni snop. Transmitirani snop se korištenjem magnetskih leća pretvara u uvećanu sliku eletronske gustoće uzorka na zaslonu ili detektoru, slično kao kod projektora. Ova tehnika omogućava dobivanje informacija o strukturi, morfologiji i kristalografskim parametrima uzorka, a specijalno opremljeni mikroskopi mogu analizirati i mapirati i kemijski sastav uzorka. U ovoj disertaciji uzorci su snimljeni metodom svijetlog polja (BF - *Bright Field*) i visokorazlučivom elektronskom mikroskopijom (HRTEM - *High Resolution* TEM). Detaljan opis ove eksperimentalne tehnike može se naći u referenci [76], a u sljedećem odjeljku bit će opisan samo osnovni princip rada.

Transmisijska elektronska mikroskopija idealna je komparativna i komplementarna tehnika za strukturnu karakterizaciju eksperimentalnoj metodi GISAXS-a. Podatci dobiveni GISAXS metodom imaju izvrsnu statistiku s velikog dijela uzorka, ali zbog širine raspodjela veličina i položaja nanostruktura moguće je da različite strukture u recipročnom prostoru daju sličan spektar raspršenja. TEM obično isključuje mogućnost zabune u određivanju strukture, ali podatci su dobiveni s relativno malog dijela uzorka. Stoga usporedba TEM i GISAXS mjerenja omogućava sigurnu i potpunu strukturnu karakterizaciju.

3.3.1 Princip rada transmisijskog elektronskog mikroskopa

Princip rada TEM-a temelji se na obasjavanju tankog uzorka snopom visokoenergijskih elektrona i detektiranju elektronskog snopa transmitiranog kroz uzorak. Elektroni tijekom prolaska kroz uzorak međudjeluju s različitim strukturama i objektima u uzorku (jačina međudjelovanja ovisi o lokalnoj elektronskoj gustoći) te transmitirani snop nosi informaciju o njima. Projiciranje transmitiranog snopa pomoću sustava magnetskih leća omogućuje vizualizaciju strukture uzorka. Dovoljna transmisija kroz uzorak omogućava se stanjivanjem uzorka ($< 100\,\mathrm{nm}$) što zahtijeva specijalnu pripremu uzorka za snimanje TEM-om (brušenje, poliranje, ionski mlin...).

Slika 3.10 shematski prikazuje formiranje slike u TEM-u. Elektronski izvor proizvodi snop visokoenergijskih monokromatskih elektrona koji se zatim pomoću sustava kondenzorskih leća **1** i **2** fokusira u vrlo uzak snop. Prvom se lećom kontrolira minimalna širina



Slika 3.10: Shematski prikaz formiranja slike u transmisijskom elektronskom mikroskopu. Reproducirano iz [76].

snopa, a druga leća služi za fokusiranje i konvergenciju snopa. Nakon prolaska kroz kondenzor fokusirani elektronski snop pada na stanjeni uzorak i pri tome se dio snopa difraktira po Braggovom zakonu. Proces formiranja slike može se funkcionalno podijeliti u dvije faze: u fazi **A** nedifraktirana i sve difraktirane zrake fokusiraju se na stražnju žarišnu daljinu objektivske leće, gdje se pritom na zaslonu dobiva elektronska difrakcijska slika (SAED - *Selected Area Electron Diffraction*). Ovaj se proces matematički opisuje Fourierovom transformacijom. SAED tehnika omogućuje promatranje difrakcije na periodičkim strukturama u uzorku (kao što su atomi u kristalnoj rešetki). U fazi **B** elektronska difrakcijska slika formirana na stražnjoj žarišnoj daljini objektivske leće se inverzno Fourier transformira, a zatim se fokusira pomoću leće objektiva u sliku. Objektiv povećava kontrast i isključuje elektrone difraktirane pod prevelikim kutom. Dodatni objektivi i otvori za odabir područja dodatno uređuju izlazni snop. Srednja i projektorske leće povećavaju i projiciraju sliku na fosforni zaslon ili neki 2D detektor. Na fosfornom zaslonu upadni elektroni uzrokuju emisiju vidljive svjetlosti što omogućava korisniku da vidi sliku.

Pri tome tamniji dijelovi slike predstavljaju dijelove uzorka koji su slabije transmitirali elektrone, tj. dijelove veće debljine i/ili veće elektronske gustoće od okolnih područja.

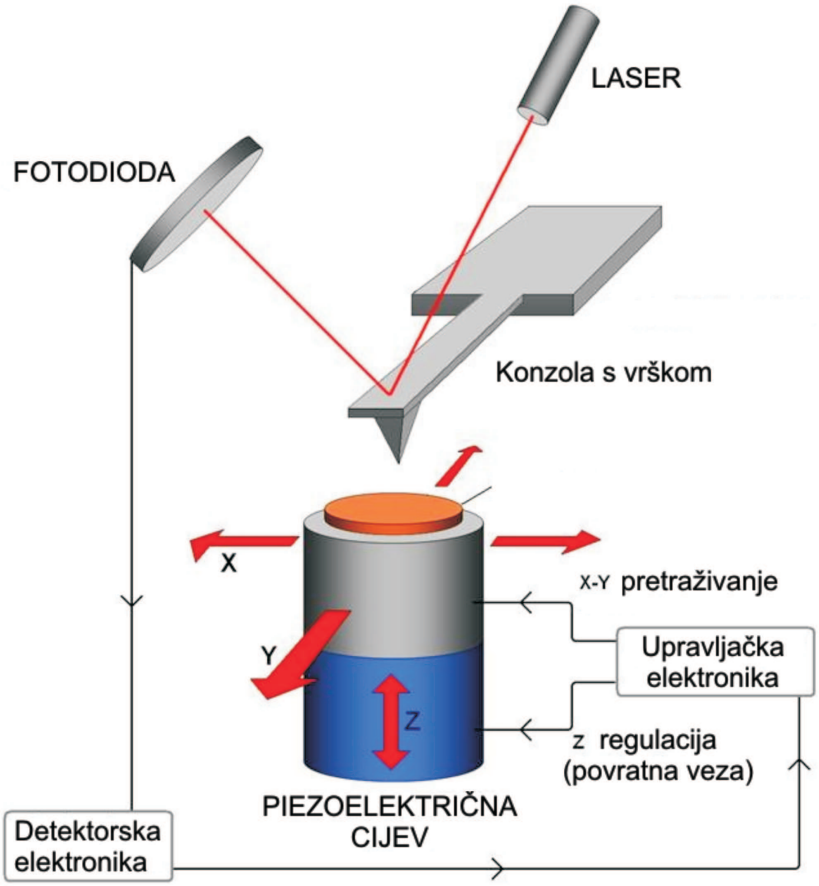
TEM slike u ovom radu snimljene su pretražnim transmisijskim mikroskopom (STEM) *Titan 80-300* (proizvođača *FEI*) koji se nalazi u HZDR (Helmholtz-Zentrum Dresden-Rossendorf) u Dresdenu. Korištena je energija snopa od 200 keV, a slike su snimljene *Fischione* ADF (*Annular Dark-Field*) detektorom. Standardni primjerci presjeka za TEM analizu dobiveni su rezanjem, brušenjem, poliranjem i konačno Ar ionskim mljevenjem. Prije same TEM analize svaki uzorak montiran je na dvostruko nagibni analitički nosač uzoraka i stavljen u *Model 1020 Plasma Cleaner* (proizvođača *Fischione*) radi uklanjanja organskih nečistoća.

3.4 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM - *Atomic Force Microscopy* ili SFM - *Scanning Force Microscopy*) jedna je od najvažnijih tehnika za vizualizaciju, mjerenje i manipuliranje materijalima na nanoskali. Podatci se prikupljaju "pipkanjem" površine mehaničkom mjernom sondom. Za vrlo fino pretraživanje (skeniranje) površine koriste se piezoelektrični elementi koji omogućuju nanometarski točne i precizne elektronički kontrolirane pomake. U nekim varijacijama, korištenjem vodljive sonde moguće je skenirati električni potencijal površine. Naprednije verzije uređaja mogu propuštati struju kroz vrh sonde te tako mjeriti električnu vodljivost i transportna svojstva slojeva ispod površine.

3.4.1 Princip rada mikroskopa atomskih sila

Osnovni dio mikroskopa atomskih sila (AFM) čini konzola s oštrim vrškom (sondom) na svojem kraju koja služi za pretraživanje (skeniranje) površine uzorka (slika 3.11). Konzola je tipično od silicija ili silicijevog nitrida s polumjerom zakrivljenosti vrška reda veličine nanometra. Kad se vršak približi površini uzorka, javljaju se sile koje uzrokuju savijanje konzole u skladu s Hooke-ovim zakonom. Ovisno o situaciji, sile koje se mjere AFM-om uključuju mehaničke kontaktne sile, van der Waalsove sile, kapilarne sile, kemijske veze, elektrostatske sile, magnetske sile (MFM), sile otapanja itd. Otklon konzole se u pravilu mjeri pomoću laserske zrake reflektirane s gornje površine konzole na pozicijski osjetljiv detektor koji se sastoji od dvije blisko postavljene fotodiode čiji se izlazni signal prikuplja pomoću diferencijalnog pojačala. Kutni pomak konzole rezultira time da jedna dioda prikuplja više svjetlosti od druge što će dati signal na izlazu diferencijalnog pojačala (jednak razlici signala s fotodioda normaliziranoj na njihov zbroj) koji je proporcionalan



Slika 3.11: Shema i princip rada mikroskopa atomskih sila.

otklonu konzole. Tako se mogu detektirati otkloni konzole manji od 10 nm, a ograničenje predstavlja termički šum. Ostale metode za detekciju otklona uključuju optičku interferometriju, kapacitivno očitavanje te piezootporne AFM konzole (s ugrađenim piezootpornim elementima za očitavanje otklona).

Prilikom pretraživanja vršak sonde ne održava se na konstantnoj visini jer bi to moglo uzrokovati sudar s površinom i oštećivanje, već se u većini slučajeva koristi mehanizam povratne veze (*feedback*) za namještanje razmaka između vrška i površine kako bi se sila među istima održala konstantnom. Tradicionalno se uzorak montira na piezoelektričnu cijev koja ga može pomicati u z smjeru radi održavanja konstantne sile, odnosno u x i y smjeru radi samog pretraživanja. Novija rješenja koriste dva ili tri piezoelektrična elementa, svaki za pomicanje duž jednog smjera, čime se isključuju neki efekti distorzije vidljivi s piezoelektričnom cijevi. Dobivena mapa područja $z = f(x, y)$ predstavlja topografiju uzorka.

Načini rada AFM-a

AFM može raditi na više načina, ovisno o cilju istraživanja. Općenito se načini rada mogu podijeliti na *statičke* (ili *kontaktne*) te na različite *dinamičke* (*beskontaktne* ili *"tapkajuće"*) načine kod kojih konzola vibrira.

U statičkom načinu rada konzola se povlači preko površine uzorka te se njene konture određuju izravno iz otklona konzole. Isti se signal koristi i u povratnoj vezi za održavanje konstantne sile između vrška i površine. Budući da je mjerenje statičkog signala podložno šumu i otklonu (*driftu*), koriste se fleksibilnije konzole kako bi se pojačao signal otklona. Međutim, privlačne sile blizu površine mogu biti poprilično jake i uzrokovati hvatanje vrška za površinu. Stoga se statički AFM gotovo uvijek koristi u kontaktu gdje je ukupna sila odbojna.

U beskontaktnom načinu rada vršak konzole ne dolazi u kontakt s površinom uzorka, već konzola oscilira na vlastitoj rezonantnoj frekvenciji (frekventna modulacija) ili malo iznad (amplitudna modulacija) pri čemu je amplituda osciliranja tipično u rasponu od nekoliko nanometara ($< 10\,\mathrm{nm}$) pa sve do nekoliko pikometara. Van der Waalsove sile (koje su najjače 1 do 10 nm iznad površine) ili bilo koje druge dugodosežne sile koje se protežu iznad površine djeluju tako da smanjuju rezonantnu frekvenciju konzole. To smanjenje u kombinaciji s povratnom vezom uzrokuje promjenu razmaka između vrška i površine kako bi se frekvencija odnosno amplituda vratile na početnu konstantnu vrijednost. Mjerenjem razmaka za svaku (x, y) točku omogućuje upravljačkom i analitičkom programu konstruiranje topografske slike površine uzorka.

U tapkajućem (*tapping*) načinu rada (koji se još naziva dinamički kontaktni, isprekidani ili AC način) konzola se tjera na osciliranje blizu rezonantne frekvencije pomoću malog piezoelektričnog elementa ugrađenog u nosaču AFM vrška, slično kao u beskontaktnom načinu rada. Međutim, kod tapkajućeg načina amplituda oscilacija je veća od 10 nm, tipično 100 do 200 nm. Tim se načinom mogu izbjeći problemi hvatanja vrška za površinu zbog stvaranja (vodenog) meniskusa prilikom mjerenja beskontaktnim načinom u atmosferskim uvjetima. Djelovanje sila (Van der Waalsove, dipol-dipol, elektrostatske itd.) na konzolu kad se njen vrh nađe blizu površine izazvat će smanjenje amplitude njenih oscilacija, to veće što je ona bliže površini. Povratna veza koristi elektronički servouređaj s piezoelektričnim aktuatorom za prilagodbu visine konzole iznad površine kako bi se amplituda oscilacija održavala na određenoj stalnoj vrijednosti dok konzola pretražuje uzorak. Prema tome, AFM slika u tapkajućem načinu dobivena je vizualizacijom sile koja djeluje tijekom isprekidanih kontakata vrška s površinom uzorka.

Mikroskopija atomskih sila na uzorcima u ovom radu obavljena je uređajem *FlexAFM*

proizvođača *Nanosurf* na Institutu za fiziku. Mjerenja su obavljena dinamičkim kontaktnim (ili tapkajućim - *tapping*) načinom rada u atmosferskim uvjetima. Korišteni su *AppNano* silicijski vršci (konzole) s nominalnom konstantom elastičnosti $20 - 95\,\mathrm{N/m}$ te nominalnom rezonantnom frekvencijom $145 - 230\,\mathrm{kHz}$. Izmjerene AFM slike obrađene su programom *WSxM* [77].

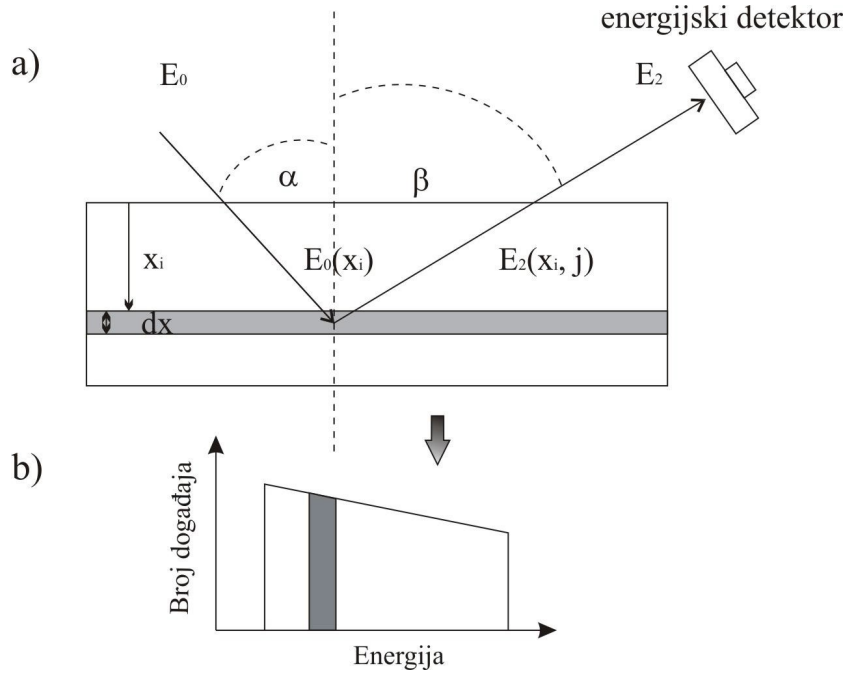
3.5 Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta

Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (engl. *Time of Flight Elastic Recoil Detection Analysis* – TOF-ERDA) jest metoda za određivanje dubinskih profila i koncentracija svih elemenata u meti (uzorku) pomoću ionskih snopova. Temelji se na ozračivanju uzorka snopom teških iona (Cl, I, Au,...) energije $\sim 1\,\mathrm{MeV}$ po nukleonu, te istovremenoj detekciji vremena proleta i energije iona izbijenih iz mete. Tako se ioni osim po energiji mogu odvajati i po masi jer uz istu energiju dvije različite mase imaju različite brzine, a time i vrijeme proleta između dvije vremenske stanice. Na temelju dobro poznatih gubitaka energije iona po jedinici duljine, te udarnih presjeka interakcije, mogu se u samo jednom mjerenju iz energijskih/vremenskih spektara dobiti dubinski profili elemenata u meti [78–80].

3.5.1 Princip TOF-ERDA metode

Na slici 3.12a prikazana je shema elastičnog izbijanja i detekcije iona. Projektili (upadni ioni) energije E_0 padaju na uzorak pod kutom α i elastično izbijaju ione vrste j, energije E_2, u kut detekcije β. Svaki atom u sloju uzorka debljine dx doprinosi izbroju izbijenih iona u određenom dijelu energijskog spektra (slika 3.12b). Za opis energijskog spektra treba uzeti u obzir gubitak energije iona kroz uzorak i udarni presjek za raspršenje na određenoj energiji u kut β. Energija iona-projektila na dubini x_i računa se na temelju poznatog gubitka energije kroz uzorak uslijed neelastičnog raspršenja na elektronima i elastičnog raspršenja na jezgri atoma mete:

$$E_0(x_i) = E_0 - \int_0^{x_i} \frac{1}{\cos\alpha} \left(\frac{E_0(x)}{dx}\right)_{in} dx, \tag{3.22}$$



Slika 3.12: (a) Shema elastičnog izbijanja i detekcije iona. (b) ERDA energijski spektar. Preuzeto iz [80].

gdje *in* označava da se radi o upadnom ionu. Broj izbijenih iona vrste j iz sloja debljine Δx na dubini x_i u prostorni kut $\Delta\Omega$ (koji detektor obuhvaća) na kutu β dan je izrazom:

$$\frac{dN_{ij}}{dx}\Delta x = Q(x_i)\Delta\Omega\frac{d\sigma(m_j, \overline{E}_0(x_i), \beta)}{d\Omega}\frac{\Delta x}{\cos\alpha}N_{ij}, \tag{3.23}$$

gdje je $Q(x_i)$ broj upadnih iona, n_{ij} atomska gustoća iona vrste j u meti. $\frac{d\sigma(m_j,\overline{E}_0(x_i),\beta)}{d\Omega}$ je udarni presjek za elastično izbijanje iona mase m_j uz srednju energiju projektila $\overline{E}_0(x_i)$ i opisan je Rutherfordovim izrazom:

$$\frac{d\sigma(m_j, \overline{E}_0(x_i), \beta)}{d\Omega} = \left[\frac{Z_{in}Z_j e^2}{8\pi\varepsilon_0\overline{E}_0(x_i)}\left(1+\frac{m_{in}}{m_j}\right)\right]^2\frac{1}{\cos^3(\pi-\alpha-\beta)}. \tag{3.24}$$

Z_{in} i Z_j su atomski brojevi upadnog odnosno iona u meti, ε_0 je dielektrična konstanta, a e elementarni naboj.

Kako za ulazne tako i za izlazne ione treba izračunati koliki je ukupan gubitak energije nakon što ion izađe iz mete. Energija s kojom će biti detektirani izbijeni ioni dana je izrazom:

$$E_2(x_i, j) = K_{\mathrm{ERDA}}E_0(x_i) - \int_0^{x_i}\frac{1}{\cos\beta}\left(\frac{dE_2(x)}{dx}\right)_{out}dx, \tag{3.25}$$

gdje *out* označava da se radi o izbijenim ionima, a K_{ERDA} je kinematički faktor za izbijeni

ion (omjer izlazne i ulazne energije):

$$K_{\mathrm{ERDA}} = \frac{E_2}{E_0} = \frac{4m_{in}m_j}{(m_{in}+m_j)^2}\cos^2(\alpha+\beta). \tag{3.26}$$

Doprinos ukupnom izbroju na energiji $E_2(x_i, j)$ od iona vrste j s dubine x_i tada je jednak:

$$\frac{dN_{ij}}{dE} = \frac{dN_{ij}}{dx}\left(\frac{dE_2}{dx}\right)^{-1}_{eff}, \tag{3.27}$$

gdje je efektivni član $\left(\frac{dE_2}{dx}\right)_{eff}$ sastavljen od ulaznog $\left(\frac{dE_0}{dx}\right)_{in}$ i izlaznog $\left(\frac{dE_2}{dx}\right)_{out}$ doprinosa. Da bi se dobio izgled energijskog spektra, treba izraz (3.27) sumirati po svim vrstama iona j i po svim slojevima i.

Za dobivanje dubinskih profila koriste se računalni programi čije se simulacije temelje na gore navedenim modelnim izračunima. Meta se u analitičkom postupku segmentira na tanke slojeve i unutar tih slojeva variraju se koncentracije pojedinih vrsta atoma tako da simulirani spektar što bolje odgovora eksperimentalnom. Rezultati simulacije su dubinski profili (ovisnost koncentracije o dubini) pojedinih elemenata u meti. Ovakav izračun energijskog spektra je dobar u slučaju kada se udarni presjek i zaustavna moć ne mijenjaju jako unutar sloja debljine Δx.

U ERDA spektroskopiji za određivanje energije iona najčešće se koriste silicijski poluvodički detektori (engl. *surface barrier detector* – SBD). Jedan od velikih nedostataka samostalne ERDA spektroskopije jest nemogućnost razlučivanja doprinosa u energijskom spektru koji dolaze od različitih iona s istim energijama. Zbog toga se uz energijski dodaje i detektor za mjerenje vremena proleta. Detektor za mjerenje vremena proleta sadrži dvije vremenske stanice koje se sastoje od višekanalnog pločastog detektora (engl. *microchannel plate* – MCP) i tanke ugljikove folije debljine $\sim 10\,\mathrm{nm}$. MCP detektor služi kao umnoživač elektrona koji nastaju u ugljikovoj foliji prilikom prolaska iona, a potrebni su za vremenski START i STOP signal. Detektor vremena proleta i ERDA spektroskopija zajedno čine TOF-ERDA spektroskopiju.

Vrijeme proleta iona mase m i energije E između dvije točke udaljene za L dobije se iz:

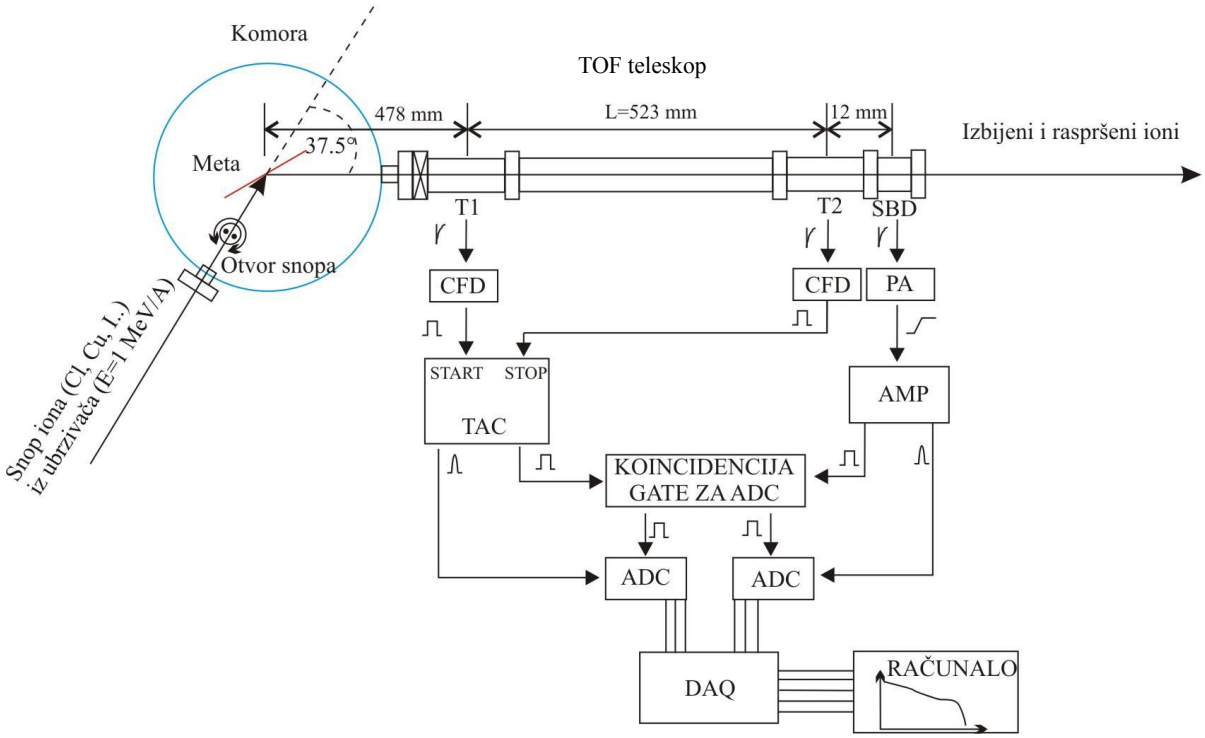
$$t = L\sqrt{\frac{E}{2m}}. \tag{3.28}$$

Iz izraza (3.28) očito je da vrijeme proleta, osim o energiji, ovisi i o masi detektiranih iona. Stoga, kombinacija mjerenja vremena proleta i energije iona (pomoću poluvodičkog SB detektora) omogućava odvajanje iona po energiji i po masi. Još jedna velika prednost upotrebe detektora vremena proleta njegovo je bolje energijsko razlučivanje na niskim

energijama i za atome teže od helija, u usporedbi s razlučivanjem poluvodičkog detektora.

3.5.2 TOF-ERDA spektrometar

Na slici 3.13 nalazi se shematski prikaz TOF-ERDA spektrometra instaliranog na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova. Spektrometar se sastoji od vakuumske komore (tipični tlak u komori je reda 10^{-7} mbar) i TOF teleskopa smještenog na 37.5° u odnosu na ulazni smjer snopa [80].



Slika 3.13: Shema TOF-ERDA spektrometra i pripadne detektorske elektronike. Iz [80].

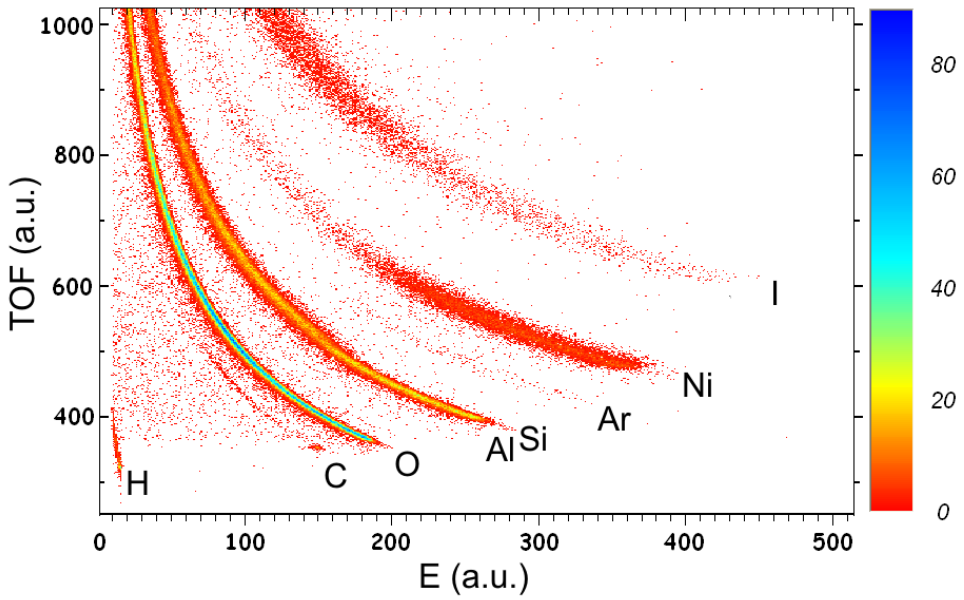
Najčešće korišteni projektili za TOF-ERDA spektroskopiju su ioni Cl, Cu, I i Au. Pomoću ubrzivača oni se ubrzaju na energije od ~ 1 MeV po nukleonu, a zatim sudaraju s metom. Posljedica sudara su izbijeni ioni koji ulaze u TOF teleskop gdje se detektiraju (mjeri se energija i vrijeme proleta iona). Detektor vremena proleta (TOF teleskop) sastoji se od dvije vremenske stanice T1 i T2, međusobno razmaknute za $L = 523$ mm, koje daju potrebne signale za mjerenje vremena proleta. Otvor folije zadnje vremenske stanice T2 (12 mm) definira prostorni kut TOF-ERDA detektora od 0.113 msr (milisteradijana). Na udaljenosti 12 mm od vremenske stanice T2 nalazi se SB detektor površine 300 mm^2 za mjerenje energije izbijenih iona.

U vakuumskoj komori nalazi se nosač mete učvršćen na motorizirani manipulator koji

omogućava pomicanje mete u x, y, z i θ smjeru radi postizanja optimalnih eksperimentalnih uvjeta. Na ulasku u komoru nalazi se pukotina pomoću koje se otvor snopa može kontinuirano mijenjati od 0 do 2.5 mm radi minimizacije geometrijskog doprinosa u energijskoj disperziji.

Na slici 3.13 shematski je prikazana korištena detektorska elektronika. Signali iz vremenskih stanica T1 i T2 vode se u diskriminator konstantnog udjela (engl. *constant fraction discriminator* – CFD). CFD pretvara analogni signal u digitalni kvadratni puls koji se koristi za okidanje vremenskih START i STOP ulaza u jedinici za mjerenje vremenske razlike između dva signala (engl. *time-to-amplitude converter* – TAC). Da bi se spriječio velik broj "lažnih" START signala od raznih raspršenja iz komore i kolimatora snopa, ispred stanice T1 postavljen je kružni kolimator od 6 mm. Signali iz SB detektora vode se u pretpojačalo (PA), a zatim u pojačalo (AMP) koje oblikuje puls za analogno-digitalni pretvarač (ADC). Koincidentni TAC i SBD signali vode se u ADC-ove. Sakupljanje i obrada podataka (DAQ) vrši se pomoću multi–parametarskog programa u Windows sučelju SPECTOR koji kontrolira računalnu karticu za procesiranje digitalnih signala.

Rezultat eksperimenta su dvodimenzionalne (2D) koincidentne mape kod kojih je na x-osi energija, a na y-osi vrijeme proleta (obje skale su u proizvoljnim jedinicama - kanalima). Jedan takav tipičan spektar nalazi se na slici 3.14 koja prikazuje 2D spektar višesloja Ni/Al_2O_3 ukupne debljine $\sim$ 120 nm deponiranog na taljenom kvarcu. Broj



Slika 3.14: 2D spektar višesloja Ni/Al_2O_3 ukupne debljine $\sim$ 120 nm na podlozi od taljenog kvarca, s vidljivim nečistoćama vodika, ugljika i implantiranog argona. Signal joda dolazi od korištenog snopa. Iz [45].

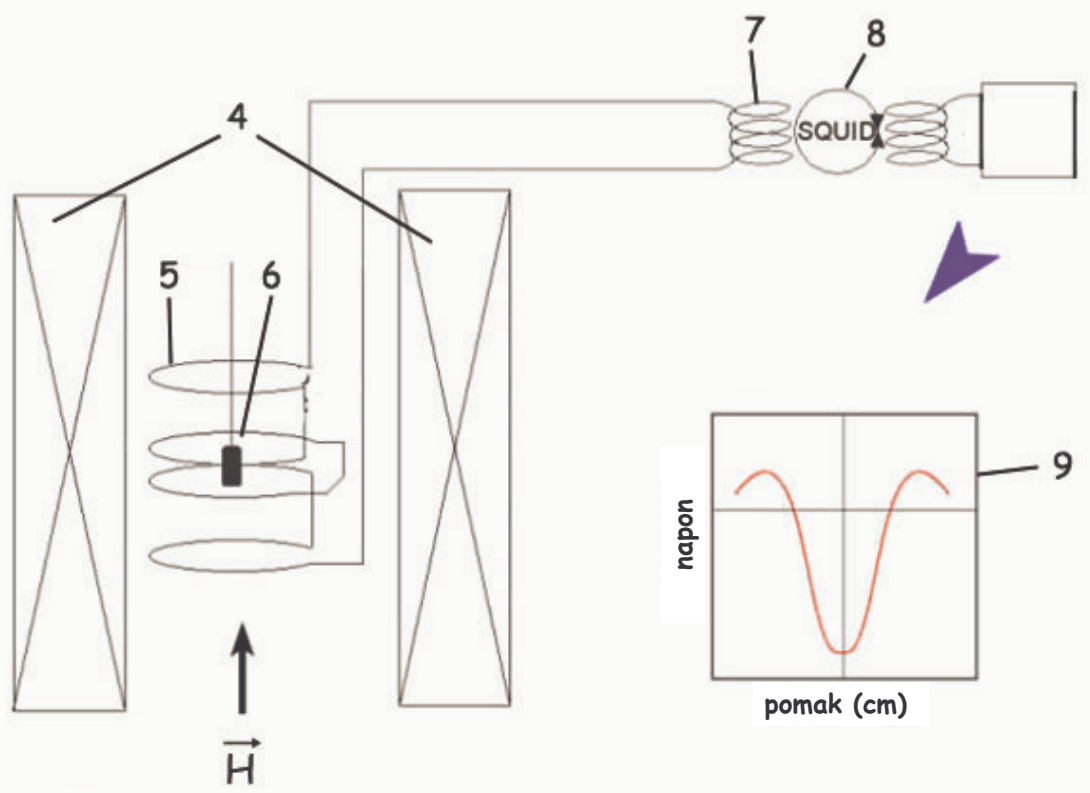
događaja u pojedinom kanalu označen je bojom, a svakoj boji pridružen je broj iz pripadne skale. Sa slike je vidljivo da su, osim po energiji, detektirani ioni razdvojeni i po masi. Ujedno se može odmah uočiti da deponirani sloj sadrži nečistoće vodika, ugljika i implantiranog argona. Kod obrade podataka svaki od elemenata može se posebno izdvojiti i analizirati pretvaranjem energijske skale u dubinsku, odnosno visine spektra u koncentraciju elemenata, što je opisano u odjeljku 3.5.1.

3.6 SQUID magnetometar i magnetska mjerenja

3.6.1 SQUID magnetometar

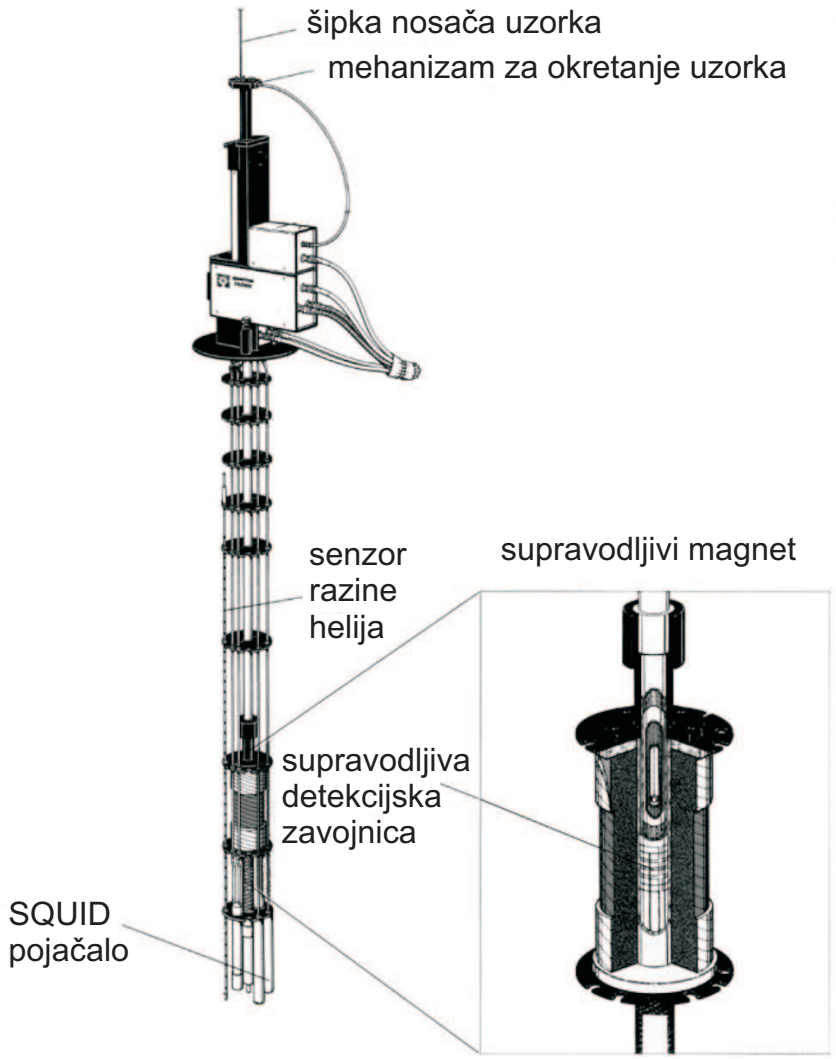
SQUID magnetometar (prema *Superconducting QUantum Interference Device*) vrlo je osjetljiv uređaj za mjerenje iznosa i smjera ekstremno malih magnetskih polja. Rad uređaja temelji se na Josephsonovom efektu, tj. fenomenu protjecanja supravodljive struje kroz tanki sloj izolatora između dvaju supravodiča (tzv. Josephsonov spoj). Efekt je prvi teorijski objasnio britanski fizičar Brian David Josephson kao tuneliranje Cooperovih parova za što je 1973. godine primio Nobelovu nagradu.

SQUID magnetometar koristi tzv. AC SQUID petlju koja se sastoji od supravodljivog prstena u koji je ubačen tanki sloj izolatora u funkciji Josephsonovog spoja. Zbog prisustva tog sloja stvara se fazna razlika između valnih funkcija Cooperovih parova pa nastaje struja proporcionalna $sin(\phi/\phi_0)$, gdje je ϕ magnetski tok kroz petlju, a ϕ_0 elementarni tok (kvant toka) magnetskog polja. Važno je naglasiti da se SQUID magnetometrom ne mjeri magnetski moment uzorka neposredno unutar SQUID petlje, već posredno u sklopu SQUID pojačala (slika 3.15). Uzorak se pomiče u 32 koraka na putu od 4 cm kroz detekcijsku zavojnicu, koja se sastoji od dva bliska namotaja u sredini te dva udaljena i suprotno namotana na krajevima radi smanjenja ujecaja šuma, čime se inducira električna struja i napon kroz istu. Taj se napon preko transformatora prevodi u drugi strujni krug koji sadrži SQUID petlju i koji je također supravodljiv kako ne bi došlo do gubitka signala. Squid pojačalo, dakle, pri svakom pomaku uzorka kao izlaznu komponentu daje napon. U konačnici se magnetski moment uzorka pri zadanoj temperaturi i primijenjenom magnetskom polju dobiva posredno iz ovisnosti induciranog napona o pomaku uzorka.



Slika 3.15: Shematski prikaz detekcijske zavojnice (5) smještene u sredini supravodljivog magneta (4). Pomicanjem uzorka (6) kroz istu, inducira se napon koji se prevodi u drugi strujni krug u kojemu je smještena SQUID petlja (8). Izlazna komponenta dana je u vidu ovisnosti napona o pomaku uzorka (9).

Sva magnetska mjerenja obavljena su na MPMS-5 SQUID magnetometru tvrtke *Quantum Design* u Fizičkom zavodu PMF-a. Spomenuti uređaj omogućuje vrlo precizno mjerenje statičkog (DC) magnetskog momenta uzorka, s osjetljivošću 10^{-7} emu $= 10^{-10}$ Am^2, u ovisnosti o temperaturi i primijenjenom magnetskom polju. Crtež SQUID uređaja s presjekom supravodljivog magneta dan je na slici 3.16. Maksimalno primijenjeno magnetsko polje koje se može postići unutar supravodljivog magneta iznosi ± 5.5 T, a temperaturu je moguće kontrolirati u rasponu od 1.8 do 400 K (korištenjem dodatnog grijača i do 800 K). Regulacija temperature uzorka ostvaruje se strujanjem pare helija odgovarajuće temperature i protoka. Tekući helij ulazi kroz kapilaru na dnu u prostor za hlađenje, isparava te zagrijan grijačima do određene temperature struji preko uzorka prema gore. Temperature ispod 4.2 K (temperatura ukapljivanja helija pri standardnim uvjetima) postižu se dodatnim ispumpavanjem helija iz prostora za hlađenje jer mu se time snižava vrelište.



Slika 3.16: Crtež SQUID uređaja s presjekom supravodljivog magneta.

3.6.2 Postupak mjerenja

Temperaturna ovisnost magnetizacije nanočestica Ni mjerena je standardno na dva načina u vidu ZFC (*Zero-Field Cooled*) i FC (*Field Cooled*) krivulja. Prilikom ZFC mjerenja uzorak se prvotno ohladi na 5 K bez primijenjenog polja, a zatim se primijeni određeno magnetsko polje i mjeri ovisnost magnetizacije o temperaturi u porastu. Hlađenjem uzorka na 5 K u određenom magnetskom polju te mjerenjem njegove magnetizacije prilikom porasta temperature dobiva se FC krivulja. U ovome su radu ZFC i FC mjerenja obavljena na tri različita primijenjena polja (0.001 T, 0.01 T, 0.1 T) u rasponu temperatura $5-300$ K.

Ovisnost magnetizacije M o magnetskom polju H mjeri se postupnom promjenom magnetskog polja $5\,\mathrm{T} \longrightarrow 0\,\mathrm{T} \longrightarrow -5\,\mathrm{T} \longrightarrow 0\,\mathrm{T} \longrightarrow 5\,\mathrm{T}$ pri nekoliko različitih fiksnih

temperatura u rasponu od 5 do 300 K. Na taj se način može utvrditi pojava histereze koja ukazuje na ireverzibilno ponašanje proučavanog nanočestičnog sustava.

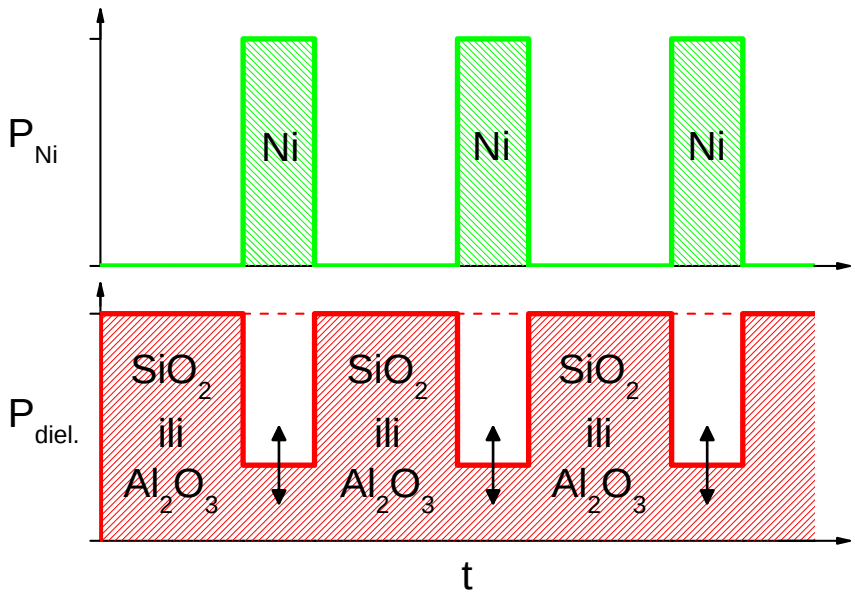
Za potrebe magnetskih mjerenja uzorci (tanki filmovi na podlozi od silicija) su odrezani na dimenzije $\approx 5 \times 5\,\mathrm{mm}^2$ i montirani u plastičnu slamku koja je gornjim krajem pričvršćena na metalnu šipku povezanu s mehanizmom za pomicanje šipke (slika 3.16). Pri tome treba paziti da slamka bude dovoljno dugačka kako bi uzorak bio što dalje od rubova slamke i da rubovi slamke ne bi ulazili u područje detekcijske zavojnice (pomicanje homogene slamke tada neće uzrokovati dodatni signal u zavojnici).

Poglavlje 4

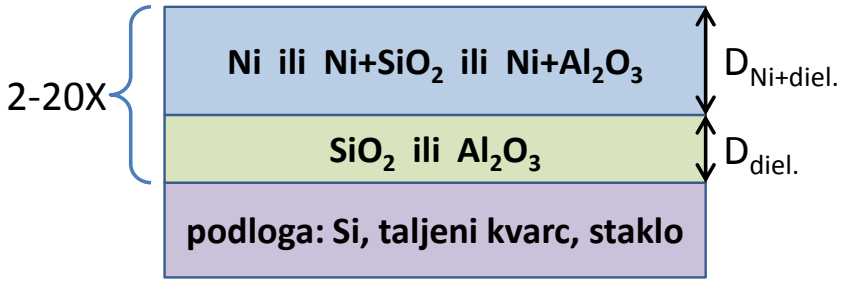
Rezultati i rasprava

4.1 Uzorci

Uzorci su pripravljeni jednostavnom metodom naizmjenične magnetronske depozicije dvaju različitih slojeva: sloja čiste dielektrične matrice SiO_2 ili Al_2O_3 i sloja koji sadrži nikal, čisti ili miješani (kodeponirani) s matricom. Na slici 4.1 shematski je prikazan tijek postupka depozicije, čime se formira višesloj sastavljen od dvoslojeva predočenih na slici 4.2. Deponirano je više serija uzoraka u kojima je variran jedan od parametara depozicije: vrsta matrice, debljina slojeva, temperatura podloge, udio matrice u niklenim slojevima i broj dvoslojeva. U tablici 4.1 navedene su karakteristike i oznake serija te varirani parametri.



Slika 4.1: Shematski prikaz postupka depozicije.



Slika 4.2: Opća geometrija dvosloja.

Tablica 4.1: Deponirane serije uzoraka s karakteristikama i variranim parametrima.

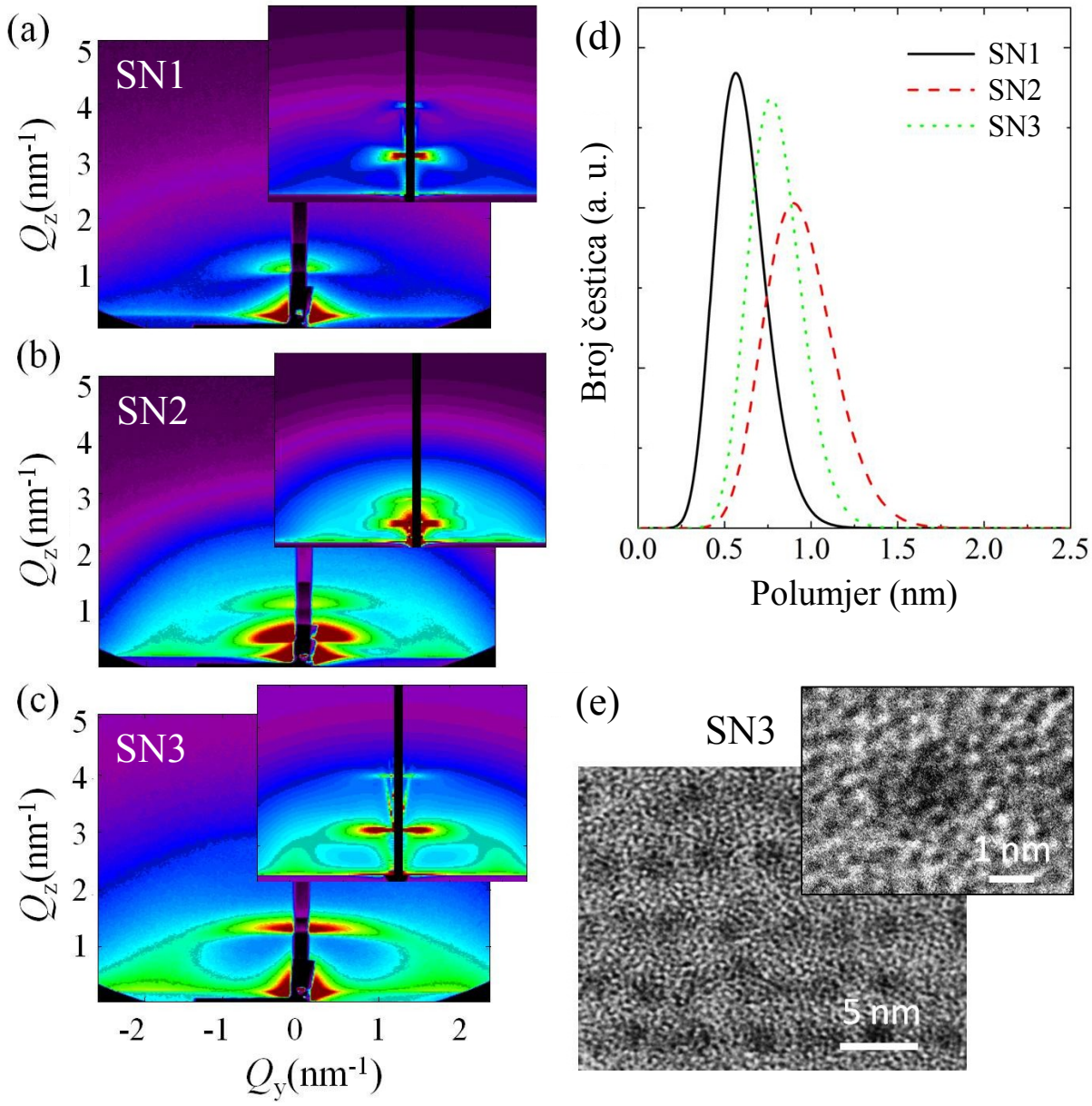
Oznaka serije	1. sloj	2. sloj	varirani parametar
SN1, SN2, SN3	SiO_2	Ni+SiO_2	debljina, temperatura
N1, N2, N3	Al_2O_3	čisti Ni	debljina Ni
MN3, MN7, MN8	Al_2O_3	čisti Ni	temperatura
MN4, MN9, MN10	Al_2O_3	Ni+Al_2O_3	temperatura
WN0, WN1, WN2, WN3	Al_2O_3	Ni+Al_2O_3	udio matrice u mix sloju
BN2, BN4, BN6, BN10	Al_2O_3	Ni+Al_2O_3	broj dvoslojeva

4.2 Nanočestice Ni unutar matrice SiO_2

4.2.1 Utjecaj debljine slojeva i temperature podloge

Kako bi se proučio utjecaj matrice SiO_2 i parametara depozicije na tip i kvalitetu uređenja rešetke nanočestica Ni te njihovu veličinu i unutarnju strukturu, izrađena su tri uzorka (označena s SN1, SN2 i SN3) na podlogama Si(100) [81]. Uzorci su pripravljeni naizmjeničnom depozicijom 20 slojeva SiO_2 i 20 slojeva Ni+SiO_2 (ukupno 20 dvoslojeva). Tlak radnog plina (Ar) držan je na konstantnoj vrijednosti od 0.4 Pa. Kao mete korišteni su čisti Ni (99.995 %) i čisti SiO_2 (99.995 %) na istosmjernom (22 W), odnosno radiofrekventnom (200 W) magnetronu. Podloge su rotirane brzinom 10 okr./min. Deponirani višeslojevi razlikuju se po temperaturi podloge tijekom depozicije i po debljini slojeva. Temperature i trajanje depozicija za sva tri uzorka navedeni su u tablici 4.2.

GISAXS slike uzoraka i odgovarajuće simulacije dobivene numeričkom analizom opisanom u odjeljku 3.2.1 prikazane su na slikama 4.3a, b i c. Na svim prikazima vidljive su horizontalne Braggove "linije" i lateralni maksimumi karakteristični za višeslojeve koji sadrže nanočestice. Za nanočestice je pretpostavljeno da su raspoređene u 2D heksagonsku rešetku unutar svakog sloja, a slojevi se slažu točno jedan iznad drugog (AAA). Naime, na GISAXS slikama nisu vidljivi lateralni maksimumi višeg reda, što znači vrlo slabu korelaciju u položajima nanočestica između dva susjedna sloja, te je radi jednostav-



Slika 4.3: (a)–(c) GISAXS slike uzoraka SN1–SN3. Umetci prikazuju odgovarajuće simulacije. Parametri simulacija dani su u tablici 4.2. (d) Raspodjele veličina nanočestica Ni. (e) TEM slika poprečnog presjeka filma SN3. U umetku je uvećani detalj nanočestice. Iz [81].

nosti pretpostavljeno slaganje u jednostavnu 3D heksagonsku rešetku uz znatan stupanj neuređenosti σ_{VL}. Strukturni parametri dobiveni analizom dani su također u tablici 4.2.

Raspodjele veličine (preciznije, vertikalnog polumjera R_{V}) nanočestica Ni dane su na slici 4.3d. Sa slike je vidljivo da prosječna veličina (promjer) nanočestica iznosi približno 1, 1.6 i 1.4 nm redom za uzorke SN1, SN2 i SN3. Uz pretpostavku da je gustoća nikla 8.9 g/cm^3, dobiva se da prosječna nanočestica sadrži 50, 183 i 123 atoma redom za uzorke

Tablica 4.2: Uvjeti depozicije i parametri nanočestičnih rešetki u filmovima SN1, SN2 i SN3 dobiveni matematičkom prilagodbom modela na GISAXS slike. T_s je temperatura podloge, $t_{\mathrm{SiO_2}}$ i $t_{\mathrm{Ni+SiO_2}}$ su trajanja depozicije razdvojnih slojeva SiO_2 odnosno miješanih slojeva Ni+SiO_2, a $D_{\mathrm{SiO_2}}$ i $D_{\mathrm{Ni+SiO_2}}$ su nominalne debljine istih. Vektori baze modelne nanočestične rešetke dani su sa: $\vec{a}_1 = (a_0/2, a_0\sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{a}_2 = (-a_0/2, a_0\sqrt{3}/2, 0)$, $\vec{a}_3 = (0, 0, c_0)$. σ_{LL}, σ_{LV}, σ_{VL} i σ_{VV} su parametri neuređenosti. Polumjeri nanočestica paralelno i okomito na površinu filma označeni su s R_L i R_V, a σ_R je njihova standardna devijacija. V je prosječni volumen jedne nanočestice, a σ_V standardna devijacija volumena. c je izračunata koncentracija nanočestica. Iz [81].

Uzorak	SN1	SN2	SN3
T_s	RT	RT	400°C
$t_{\mathrm{SiO_2}}$(s)	55	110	55
$t_{\mathrm{Ni+SiO_2}}$(s)	16	40	16
$D_{\mathrm{SiO_2}}$(nm)	3.8	7.2	3.4
$D_{\mathrm{Ni+SiO_2}}$(nm)	1.1	2.6	0.9
a_0(nm)	2.3	2.7	2.6
c_0(nm)	4.9	10.0	4.3
σ_{LL}(nm)	1.3	1.1	1.1
σ_{LV}(nm)	1.0	1.1	0.8
σ_{VL}(nm)	1.6	2.7	1.4
σ_{VV}(nm)	0.6	1.1	0.6
R_L(nm)	0.45	0.75	0.65
R_V(nm)	0.65	0.85	0.76
σ_R(nm)	0.16	0.17	0.14
V(nm^3)	0.55	2.00	1.35
σ_V(nm^3)	0.41	0.84	0.75
c(NČ/cm^3)	4.5×10^{19}	1.6×10^{19}	4.0×10^{19}

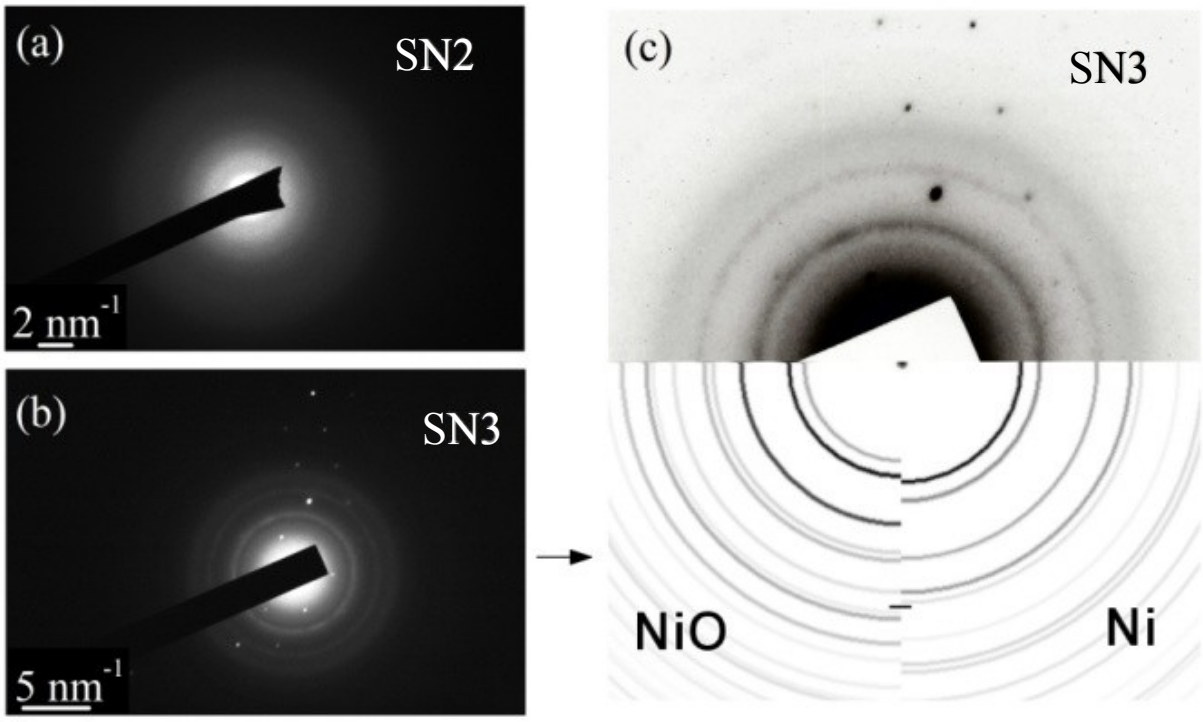
SN1, SN2 i SN3. Raspodjele su relativno široke ($\sigma_{\mathrm{R}}/R \sim 20 - 30\%$), što dodatno potvrđuje znatan stupanj neuređenosti nanočestičnih rešetki (u smislu neujednačenosti veličine nanočestica) unutar matrice SiO_2 u usporedbi s matricom Al_2O_3 koja će biti analizirana u nastavku.

Na slici 4.3e prikazana je tipična TEM slika poprečnog presjeka filma SN3. Vidljive su gotovo sferične i jasno odvojene nanočestice Ni, čije su veličine i razmaci u dobrom slaganju s GISAXS rezultatima.

Atomski sastav filmova izmjeren je RBS metodom (engl. *Rutherford backscattering*), koja je slična ERDA metodi uz razliku da se umjesto iona izbijenih iz mete promatraju laki ioni iz snopa raspršeni unazad. Analizom je utvrđen ukupna površinska gustoća atoma Ni u filmovima i dobivene su vrijednosti $53 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$, $110 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ i $51 \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ redom za uzorke SN1, SN2 i SN3. Koristeći rezultate GISAXS analize (volumen i raspored nanočestica, te prosječan broj atoma po nanočestici) dobivaju se nešto manje vrijednosti

za broj atoma Ni po jedinici površine uzorka: 22×10^{15} cm^{-2}, 59×10^{15} cm^{-2} i 42×10^{15} cm^{-2} redom za uzorke SN1, SN2 i SN3. Spomenuta razlika vjerojatno dolazi od atoma koji nisu ugrađeni u nanočestice, nego su raspoređeni između njih u materijalu matrice (takvi atomi nisu obuhvaćeni GISAXS analizom). Za najdeblji film SN2 određen je atomski omjer matrice i iznosi Si : O = 1 : 2.03, što je praktički jednako idealnom stehiometrijskom omjeru SiO_2.

Proučen je utjecaj temperature podloge na unutrašnju strukturu filmova. Na slici 4.4 prikazani su SAED (engl. *Selected Area Electron Diffraction*) spektri uzoraka SN2 i SN3 dobiveni transmisijskim elektronskim mikroskopom (vidjeti odjeljak 3.3.1). Za film SN2



Slika 4.4: (a), (b) SAED spektri filmova SN2 i SN3. (c) Utvrđivanje kristalne faze Ni za film SN3. Položaji karakterističnih vrhova za FCC Ni i NiO naznačeni su u donjem dijelu slike. Iz [81].

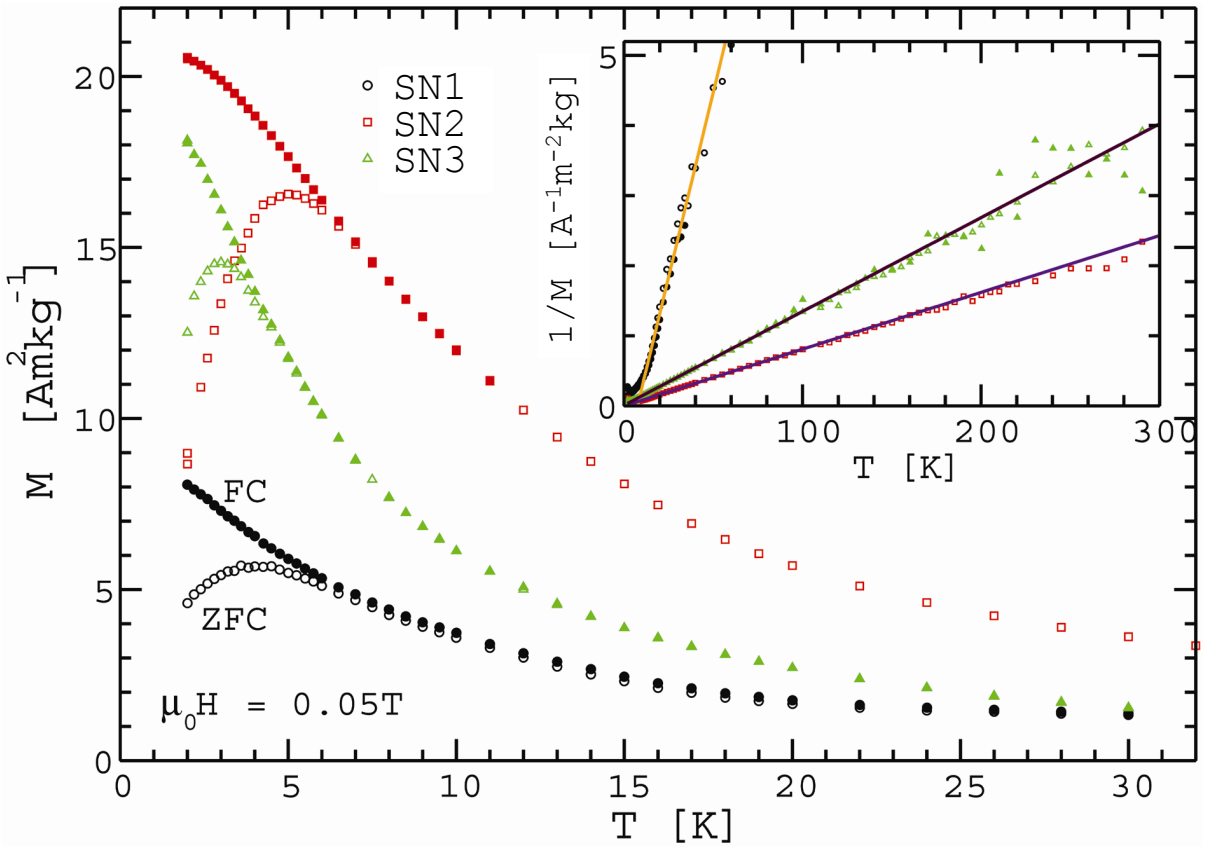
deponiran pri sobnoj temperaturi ne pojavljuju se nikakvi difrakcijski prstenovi (slika 4.4a), dok su za film SN3 deponiran pri 400°C jasno vidljivi prstenovi karakteristični za kristalni FCC Ni (slike 4.4b i c). Prstenovi kristalnog NiO (nikal(II)-oksida) nisu uočeni. HRTEM analiza pokazuje da pojedine veće nanočestice Ni u filmu SN3 imaju kristalnu unutrašnju strukturu, dok matrica i nanočestice u filmu SN2 izgledaju potpuno amorfni. Kako je film SN1 deponiran pri sobnoj temperaturi kao i film SN2, očekivano je da imaju istu amorfnu internu strukturu nanočestica Ni.

Usporedbom rezultata GISAXS simulacija za filmove SN1 i SN2 u tablici 4.3 koji se razlikuju po debljini međuslojeva, može se uočiti da je vertikalni razmak nanočestica c_0 dvostruko veći kod SN2 u odnosu na SN1, što je očekivano zbog dvostruko duljeg trajanja depozicije, tj. dvostruko veće debljine razdvojnih slojeva SiO_2. Lateralni razmaci a_0 vrlo malo se mijenjaju, ali lateralni R_L i vertikalni R_V polumjeri (tj. volumen V) nanočestica rastu s povećanjem nominalne debljine miješanog sloja Ni+SiO_2. To vodi na zaključak da jezgre nanočestica Ni nastaju u početnom stadiju depozicije trenutnog miješanog sloja, a zatim, kako sloj raste, s njime narastaju i čestice oko jezgara u lateralnom i vertikalnom smjeru. Također, važno je primijetiti da su vrijednosti parametara σ_{VL} i σ_{VV}, koji opisuju vertikalna odstupanja nanočestičnih položaja od idealnih, gotovo dvostruko veće za deblji film SN2. To potvrđuje ranije spomenutu činjenicu (odjeljak 2.1) da matrica SiO_2 pokazuje znatno slabiji efekt zaglađivanja (ima veću površinsku hrapavost) od matrice Al_2O_3, kao i da formacija heksagonske nanočestične rešetke unutar matrice SiO_2 rezultira znatno većim neredom u usporedbi s BCT rešetkom formiranom unutar matrice Al_2O_3 [44, 45].

Utjecaj temperature podloge može se razmotriti usporedbom vrijednosti parametara za uzorke SN1 i SN3 u tablici 4.3. Vidljivo je da se parametri nanočestične rešetke vrlo malo razlikuju ovisno o temperaturi podloge. Značajnije razlike su svakako veći volumen nanočestica te njihova kristalna FCC unutrašnja struktura (slika 4.4) za film deponiran pri 400°C, što se može objasniti povećanom difuzijom atoma Ni pri višoj temperaturi podloge.

Magnetska svojstva deponiranih filmova proučavana su mjerenjem ovisnosti magnetizacije o temperaturi, $M(T)$, i o magnetskom polju, $M(H)$, u rasponima $2\,\mathrm{K} < T < 300\,\mathrm{K}$, odnosno $-5\,\mathrm{T} < \mu_0 H < 5\,\mathrm{T}$ [81]. Na slici 4.5 prikazana je temperaturna ovisnost magnetizacije izmjerena u magnetskom polju $\mu_0 H = 0.05\,\mathrm{T}$. Eksperimentalni podatci iznad 10 K daju vrlo dobru prilagodbu na Curiejev zakon $M = c/T$ (umetak na slici 4.5), što ukazuje na superparamagnetsko ponašanje magnetskih momenata nanočestica. Budući da je veličina nanočestica Ni u uzorcima SN1, SN2 i SN3 ($\sim 1\,\mathrm{nm}$) znatno manja od od kritične vrijednosti za jednodomenske čestice ($\sim 20 - 100\,\mathrm{nm}$) [82], ispod Curiejeve temperature svaka se nanočestica sastoji od jedne uniformno magnetizirane domene opisane jedinstvenim vektorom magnetskog momenta. Konstanta c dobivena matematičkom prilagodbom na mjerenja u magnetskom polju od 0.05 T iznosi $0.231 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K}$, $3.74 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K}$ i $1.80 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K}$ redom za filmove SN1, SN2 i SN3.

Curiejeva konstanta C normirana na magnetsko polje 0.05 T iznosi $4.62 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K/T}$, $74.8 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K/T}$ i $36.06 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am^2K/T}$ redom za SN1, SN2 i SN3. Iz RBS podataka i GISAXS analize (tablica 4.2) moguće je procijeniti broj nanočestica u svakom uzorku:



Slika 4.5: Temperaturna ovisnost magnetizacije nakon hlađenja bez polja – ZFC (prazni simboli) i nakon hlađenja u polju – FC (puni simboli) izmjerena u polju 0.05 T za uzorke SN1, SN2 i SN3. Umetak prikazuje recipročnu magnetizaciju u ovisnosti o temperaturi. Pune linije predstavljaju prilagodbu na Curiejev zakon. Iz [81].

1.67×10^{14}, 0.925×10^{14} i 1.66×10^{14} redom za SN1, SN2 i SN3. Tada se korištenjem izraza $\mu = \sqrt{3k_{\mathrm{B}}C/N}$ može izračunati prosječni magnetski moment nanočestica u svakom uzorku te se dobiva 36.5, 197 i 102.3 Bohrovih magnetona redom za SN1, SN2 i SN3.

Razdvajanje krivulja $M(T)$ izmjerenih tijekom grijanja nakon hlađenja bez vanjskog magnetskog polja (engl. *zero field cooled* – ZFC) i nakon hlađenja u vanjskom polju (engl. *field cooled* – FC) karakteristično je za sustave magnetskih nanočestica i posljedica je blokiranja magnetskih momenata čestica zbog postojanja energijskih barijera u energiji anizotropije (odjeljak 2.2). ZFC i FC krivulje počinju se razdvajati ispod *temperature ireverzibilnosti*, T_{ir}, a ZFC krivulja postiže svoj maksimum pri temperaturi T_{max}. Spomenute temperature očitane su iz grafa te iznose $T_{\mathrm{max}} = 4.1\,\mathrm{K}$ i $T_{\mathrm{ir}} = 6.5\,\mathrm{K}$ za SN1; $T_{\mathrm{max}} = 5.0\,\mathrm{K}$ i $T_{\mathrm{ir}} = 7.0\,\mathrm{K}$ za SN2; te $T_{\mathrm{max}} = 3.0\,\mathrm{K}$ i $T_{\mathrm{ir}} = 4.8\,\mathrm{K}$ za SN3. Za skup potpuno uniformnih čestica $T_{\mathrm{max}} = T_{\mathrm{ir}} \equiv T_{\mathrm{B}}$, gdje je T_{B} temperatura blokiranja svake čestice. Značajna relativna razlika između T_{max} i T_{ir} potvrđuje postojanje raspodjele veličina

magnetskih nanočestica, što je dobiveno i strukturnom analizom.

Koristeći Arrheniusov zakon aktivacije (izraz (2.6)) moguće je izračunati visinu energijske barijere U koja sprječava promjenu orijentacije magnetskih momenata čestica. Pri temperaturi blokiranja T_{B} vrijeme relaksacije τ postaje usporedivo s trajanjem mjerenja jedne točke što je približno 60 s u korištenom postupku. Tako se za visinu energijske barijere dobiva jednostavna relacija:

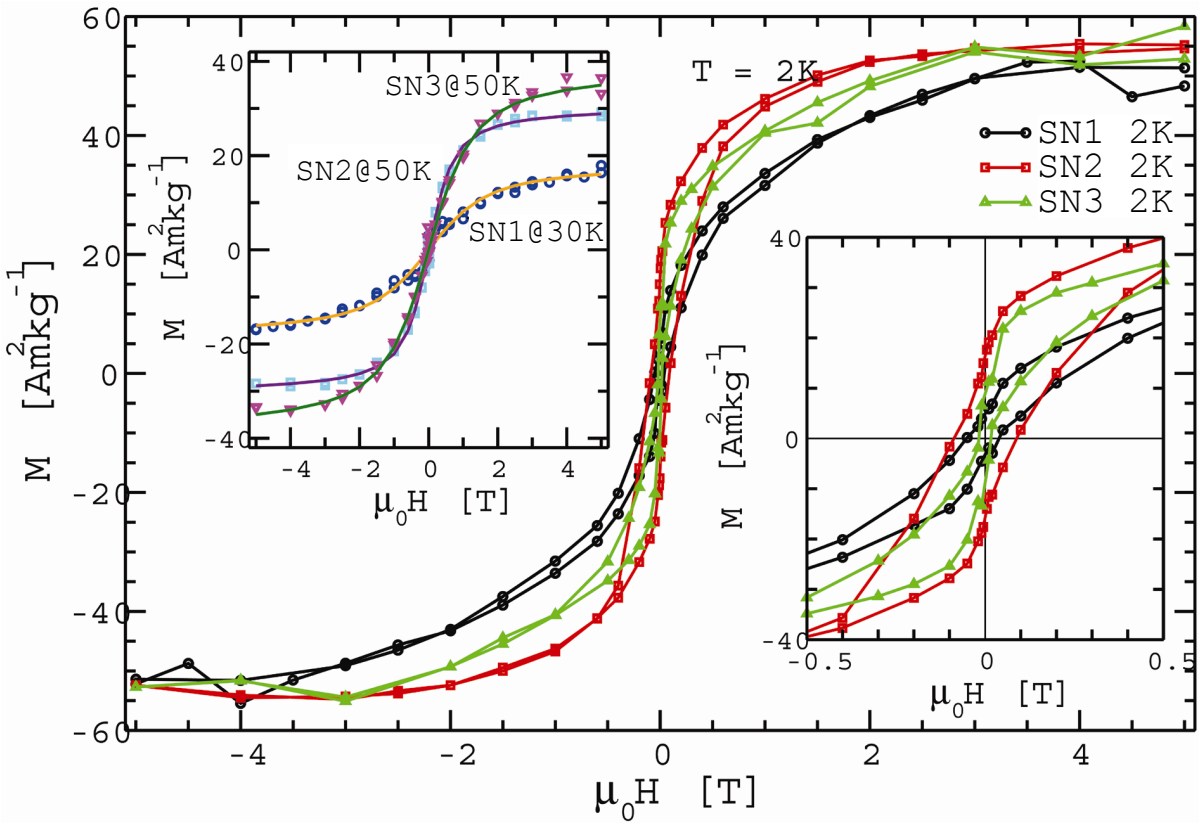
$$U = 27 k_{\mathrm{B}} T_{\max}. \tag{4.1}$$

Izračunata visina energijske barijere *većine* čestica (odatle $T_{\max}$ umjesto T_{B}) iznosi 1.53×10^{-21} J, 1.86×10^{-21} J i 1.12×10^{-21} J, redom za SN1, SN2 i SN3. Efektivna gustoća energije anizotropije $K = U/V$ je 2.77×10^{6} J/m^3 za SN1, 0.93×10^{6} J/m^3 za SN2 te 0.83×10^{6} J/m^3 za SN3. Te su vrijednosti nekoliko desetaka puta veće od vrijednosti za masivni nikal ($\sim 4 \times 10^{4}$ J/m^3, iz [83]), što ukazuje na prevladavajući doprinos površinske anizotropije i anizotropije oblika, zbog vrlo malih dimenzija čestica te velikog udjela površinskih atoma u njima.

Izotermna magnetizacija u ovisnosti o magnetskom polju $M(H)$ izmjerena je pri različitim temperaturama od 2 K do 300 K (slika 4.6). Pojava histereze na temperaturama ispod T_{ir} potječe od blokiranja magnetskih momentata nanočestica (desni umetak na slici 4.6). Oblik $M(H)$ krivulja može se opisati Langevinovom funkcijom $L(x)$ uz dodatak linearnog dijamagnetskog doprinosa podloge:

$$M(H) = M_s L(\frac{\mu H}{k_{\mathrm{B}} T}) + \chi_d H, \tag{4.2}$$

gdje je M_s magnetizacija zasićenja, a χ_d dijamagnetska susceptibilnost. Matematičkom prilagodbom gornjeg izraza na eksperimentalne podatke dobivene su sljedeće vrijednosti za magnetske momente čestica μ: $(80 \pm 10)\mu_{\mathrm{B}}$ za SN1, $(300 \pm 30)\mu_{\mathrm{B}}$ za SN2 i $(130 \pm 20)\mu_{\mathrm{B}}$ za SN3. Magnetizacija zasićenja M_s također je određena za svaku temperaturu mjerenja $M(H)$ i vrijednosti se kreću u rasponu $0.5 - 1.0 \times 10^{-7}$ Am^2 za SN1, $1.0 - 1.6 \times 10^{-7}$ Am^2 za SN2 i $0.9 - 1.2 \times 10^{-7}$ Am^2 za SN3. To daje 0.4 ± 0.1, 0.41 ± 0.08 te 0.45 ± 0.05 Bohrovih magnetona po atomu Ni redom u uzorcima SN1, SN2 i SN3. Dobivene vrijednosti nešto su manje od magnetskog momenta atoma Ni u masivnom niklu ($0.58\mu_{\mathrm{B}}$), što je očekivano za nanočestice manje od 1 nm u kojima velik udio površinskih atoma ne doprinosi ukupnoj magnetizaciji. Množenjem s prosječnim brojem atoma Ni u nanočestici slijedi da je njen srednji magnetski moment $49\mu_{\mathrm{B}}$, $162\mu_{\mathrm{B}}$ te $67\mu_{\mathrm{B}}$ redom za SN1, SN2 i SN3. Umnožak magnetizacije zasićenja M_s i ukupnog volumena čestica daje za magnetske momente istih: $30\mu_{\mathrm{B}}$, $93\mu_{\mathrm{B}}$ i $51\mu_{\mathrm{B}}$. Iz dijamagnetskog člana izračunata je



Slika 4.6: Petlje magnetske histereze izmjerene pri temperaturi od 2 K za sva tri uzorka. U lijevom umetku su mjerenja pri višim temperaturama, a linije predstavljaju prilagodbe na Langevinovu funkciju. Desni umetak prikazuje uvećani detalj petlji oko malih polja. Iz [81].

molarna dijamagnetska susceptibilnost Si pločice na koju je višesloj deponiran: $-2.5 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$, $-2.3 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$ i $-2.6 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$ redom za SN1, SN2 i SN3.

Magnetski momenti nanočestica razlikuju se ovisno o metodi računanja, ali dosljedno imaju iste međusobne omjere između uzoraka SN1, SN2 i SN3. Razlike mogu potjecati od eksperimentalnih grešaka zbog mnogo međukoraka i aproksimacija, ali također i od specifičnosti metoda. U Curiejevoj konstanti sve magnetske čestice doprinose prosječnom linearnom odzivu, dok je zakrivljenost $M(H)$ krivulje određena prvenstveno najvećim česticama, stoga se iz prilagodbe na Langevinovu funkciju dobivaju najveći magnetski momenti. Momenti izračunati iz magnetizacije zasićenja također se slažu s ostalim rezultatima, iako je to veličina sa znatnom nepouzdanošću. Spomenute razlike potvrđuju da se radi o relativno širokoj raspodjeli veličina magnetskih momenata, odnosno čestica, što u gornjim izračunima nije uzeto u obzir.

Sažeti rezultati magnetskih mjerenja uzoraka SN1, SN2 i SN3 sabrani su u tablici 4.3.

Tablica 4.3: Magnetska svojstva filmova (Ni+SiO_2)/SiO_2. C je Curiejeva konstanta normirana na magnetsko polje, μ srednji magnetski moment superspinova, $T_{\max}$ temperatura maksimuma ZFC krivulje, T_{ir} temperatura razdvajanja FC i ZFC krivulja, U visina energijske barijere u energiji anizotropije, K gustoća energije anizotropije, a μ_s ukupni magnetski moment u zasićenju. Iz [81].

Uzorak	SN1	SN2	SN3
$C(10^{-7}\,\mathrm{Am^2K/T})$	4.6	74.8	36.1
$\mu(\mu_{\mathrm{B}})$	36.5	197	102.3
$T_{\max}(\mathrm{K})$	4.1	5.0	3.0
$T_{\mathrm{ir}}(\mathrm{K})$	6.5	7.0	4.8
$U(10^{-21}\,\mathrm{J})$	1.53	1.86	1.12
$K(10^6\,\mathrm{J/m^3})$	2.77	0.93	0.83
$\mu_s(10^{-7}\,\mathrm{Am^2})$	0.5–1.0	1.0–1.6	0.9–1.2

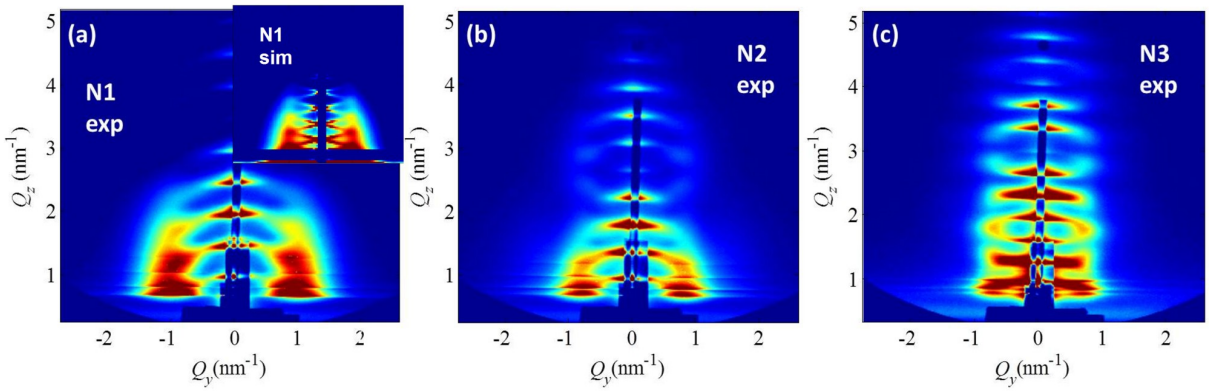
4.3 Nanočestice Ni unutar matrice Al_2O_3

4.3.1 Utjecaj debljine sloja Ni

Tanki filmovi sastavljeni od 20 naizmjeničnih slojeva Al_2O_3 i Ni (10 dvoslojeva) pripravljeni su magnetronskim rasprašenjem na podlogama od Si(111) i taljenog kvarca. Depozicije su napravljene pri sobnoj temperaturi (RT) pri tlaku radnog plina (Ar) od 0.4 Pa. Čisti Ni (99.995 %) i Al_2O_3 (99.995 %) korišteni su kao mete u istosmjernom (50 W), odnosno radiofrekventnom (300 W) magnetronu. Podloge su smještene na nosač koji je rotirao brzinom 10 okr./min. Trajanje depozicije svakog sloja Al_2O_3 bilo je 300 s, što odgovara nominalnoj debljini od 10 nm. Brzina depozicije Ni bila je ista za sve filmove (2.5 nm/min).

Pripravljene su tri grupe višeslojnih filmova označene s N1, N2 i N3, koje se razlikuju po trajanju depozicije nikla, redom 30, 60 i 120 s, tj. po nominalnoj debljini sloja Ni. Nominalna debljina sloja Ni ispitivanih uzoraka N1, N2 i N3 iznosila je redom 1.25, 2.5 i 5.0 nm. Rezultati strukturnih mjerenja višeslojnih filmova deponiranih na dvama različitim podlogama izgledaju praktički identično (dakle, može se zanemariti utjecaj podloge), pa će biti prezentirani samo rezultati za podlogu Si(111).

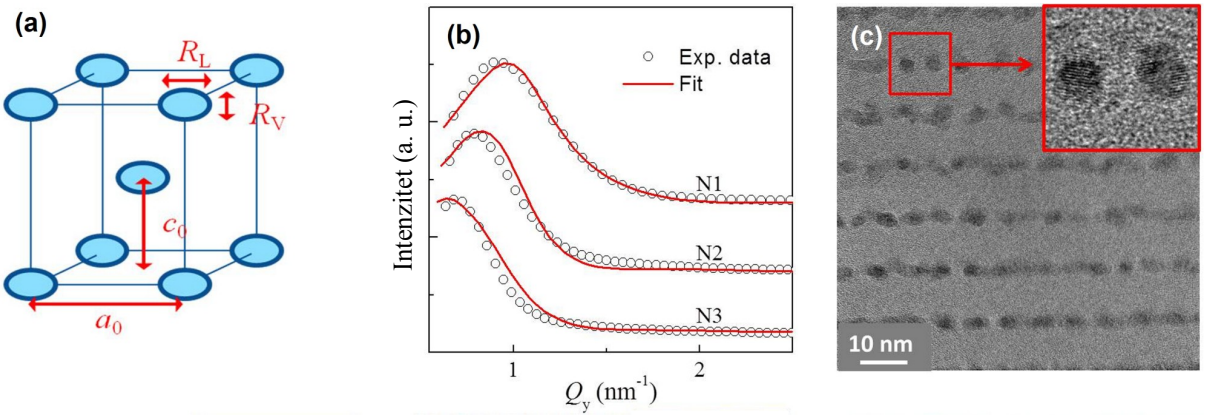
Strukturna mjerenja filmova obavljena GISAXS metodom dala su 2D slike intenziteta prikazane na slici 4.7. Sve raspodjele intenziteta pokazuju formiranje 3D uređene mreže nanočestica Ni. Takav pravilan raspored nanočestica Ni uzrokuje karakteristične intenzivne Braggove "točke" (*spots*) na GISAXS slikama. Horizontalne Braggove "linije" (*sheets*) centrirane oko $Q_y = 0$ osi potječu od višeslojne strukture filmova, dok lateralni maksimumi, koji se pojavljuju simetrično oko $Q_y = 0$ osi, ukazuju na vertikalnu i lateralnu



Slika 4.7: Izmjerene GISAXS slike uzoraka N1, N2 i N3. Umetak prikazuje simuliranu 2D sliku uzorka N1. Iz [45].

periodičnost nanočestičnog rasporeda. Mnoštvo Braggovih "točaka" i "linija" koje se pojavljuju preko cijele površine izmjerenih slika ukazuje na vrlo dobru pravilnost vertikalnog uređenja.

Radi dobivanja kvantitativnih podataka o kvaliteti uređenja napravljena je numerička analiza izmjerenih GISAXS slika korištenjem posebnog modelnog opisa raspodjele GISAXS intenziteta raspršenog s uređene nanočestične rešetke danog u odjeljku 3.2.1. Taj model omogućuje precizno određivanje svih strukturnih parametara formiranih nanočestičnih rešetki Ni: (i) tipa uređenja, (ii) prosječne razmake među nanočesticama u smjerovima paralelno i okomito na površinu višesloja, (iii) prosječnu veličinu nanočestica i raspodjelu veličine i (iv) parametre nereda koji opisuju odmak nanočestica od položaja unutar idealne 3D rešetke. U skladu s niže prikazanim TEM i AFM mjerenjima, pretpostavljeno je uređenje nanočestica u 3D prostorno centriranu tetragonalnu rešetku (BCT - *Body Centered Tetragonal*) opisanu baznim vektorima $\vec{a}_{1,2,3}$, uz stanovit stupanj neuređenosti unutar domena nasumično zarotiranih oko okomice na površinu. Pretpostavljeni oblik nanočestica je sferoid s lateralnim i vertikalnim polumjerima R_L i R_V. Shema rasporeda i veličine nanočestica dana je na slici 4.8a. Parametar c_0 precizno je određen iz udaljenosti uskih horizontalnih Braggovih "linija" paralelnih Q_y osi, dok je parametar a_0 također dobro određen iz međusobne udaljenosti lateralnih maksimuma. Slika 4.8b prikazuje 1D horizontalne profile intenziteta za $Q_z \approx 0.9\,\mathrm{nm}^{-1}$ s odgovarajućim fitovima za sva tri uzorka. Primjer simulacije čitave GISAXS slike za uzorak N1 dan je u umetku na slici 4.7a. Važno je naglasiti da kod filmova s najdebljim slojem Ni značajan doprinos raspodjeli GISAXS intenziteta dolazi od granica između slojeva Ni i Al_2O_3 [67]. Takav doprinos najveći je blizu spekularne ravnine ($Q_y = 0$) te nije uzet u obzir tijekom modeliranja GISAXS rezultata. Kako bi se izbjegao neželjeni utjecaj zbog doprinosa granične hrapavosti,



Slika 4.8: (a) Pretpostavljena modelna rešetka nanočestica Ni BCT oblika. (b) 1D horizontalni profili intenziteta za $Q_z \approx 0.9\,\mathrm{nm}^{-1}$ s odgovarajućim matematičkim prilagodbama. (c) HRTEM slika presjeka uzorka N1. Umetak prikazuje uvećani detalj s vidljivom kristalnom strukturom pojedinačnih nanočestica. Iz [45].

matematička prilagodba provedena je koristeći intenzitet s područja na GISAXS slikama gdje je taj doprinos malen ($|Q_y| \geq 0.5\,\mathrm{nm}^{-1}$, slika 4.8b). Strukturni parametri dobiveni opisanim modeliranjem dani su u tablici 4.4. Detaljnija rasprava izračunatih parametara

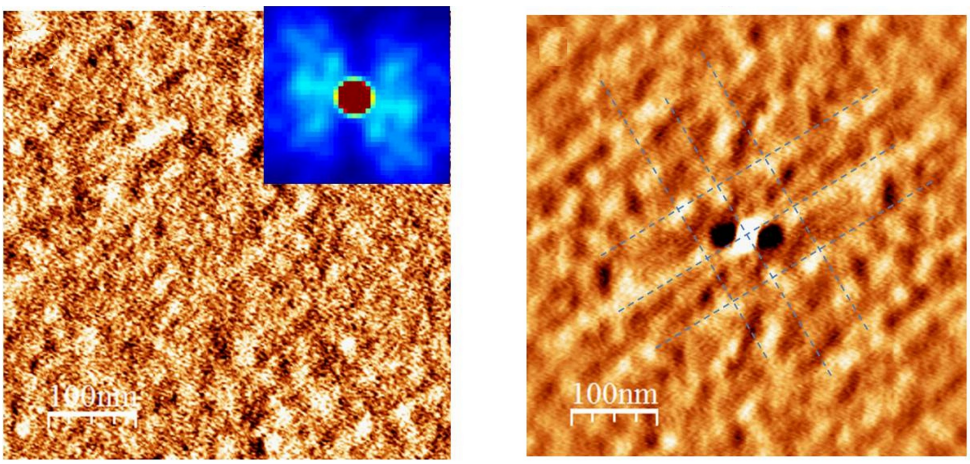
Tablica 4.4: Parametri nanočestičnih rešetki u filmovima N1, N2 i N3 dobiveni matematičkom prilagodbom modela na GISAXS slike. Vektori baze modelne BCT rešetke dani su sa: $\vec{a}_1 = (a_0, 0, 0)$, $\vec{a}_2 = (0, a_0, 0)$, $\vec{a}_3 = (a_0/2, a_0/2, c_0)$. σ_{LL}, σ_{LV}, σ_{VL} i σ_{VV} su parametri neuređenosti. Polumjeri nanočestica paralelno i okomito na površinu filma označeni su s R_L i R_V, a σ_R je njihova standardna devijacija (dobivena iz širine raspodjele polumjera korištene u prilagodbi). V i σ_V su izračunati volumen nanočestica i njegova standardna devijacija. c je izračunata koncentracija nanočestica, a R_{WAXS} je polumjer nanočestica određen iz GIWAXS rezultata. Iz [45].

Uzorak	N1	N2	N3
Nom. debljina sloja Ni (nm)	1.25	2.5	5.0
a_0(nm)	5.4±0.2	5.4±0.2	5.4±0.2
c_0(nm)	11.3±0.1	12.8±0.1	15.5±0.1
σ_{LL}(nm)	1.7±0.1	1.8±0.1	1.9±0.1
σ_{LV}(nm)	0.20±0.05	0.25±0.05	0.27±0.05
σ_{VL}(nm)	1.8±0.1	1.8±0.1	1.9±0.1
σ_{VV}(nm)	0.09±0.05	0.10±0.05	0.18±0.05
R_L(nm)	2.0±0.2	2.7±0.2	2.7±0.3
R_V(nm)	1.5±0.2	1.9±0.2	3.5±0.4
σ_R(nm)	0.2±0.1	0.4±0.1	0.5±0.1
$V \pm \sigma_V$(nm^3)	25±6	60±20	110±40
c(NČ/cm^3)	3.0×10^{18}	2.7×10^{18}	2.2×10^{18}
R_{WAXS}(nm)	1.8±0.3	2.0±0.3	2.2±0.3

dana je niže u tekstu.

Visokorezolucijska TEM (HRTEM) slika presjeka uzorka N1 prikazana na slici 4.8c pokazuje nanočestice Ni smještene unutar slojeva s periodom od približno 11 nm, što je u izvrsnom slaganju s parametrom c_0 koji je dobiven GISAXS modeliranjem (u tablici 4.4). Formirane nanočestice imaju gotovo sferičan oblik što je vidljivo na umetku slike 4.8c i imaju potpuno kristalnu unutrašnju strukturu. Ipak, treba naglasiti da TEM mjerenja daju samo lokalnu sliku strukture te je za općenitiji zaključak potrebno pogledati rezultate difrakcijskih (GIWAXS) mjerenja. Veličina nanočestica Ni očitana s HRTEM slike iznosi (3.2 ± 0.2) nm, što je također u izvrsnom slaganju s GISAXS rezultatima.

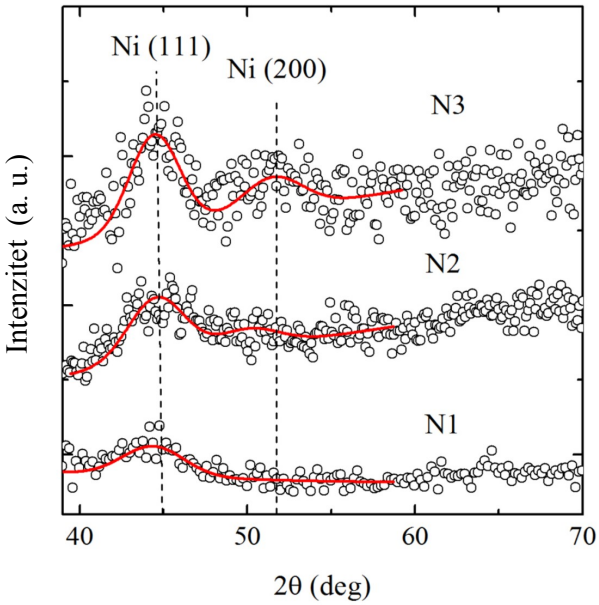
AFM fazna slika površine uzorka N3, dana na slici 4.9 lijevo, otkriva postojanje određene lateralne periodičnosti u detaljima površinske morfologije, što se još bolje može uočiti kod Fourierovog transformata (FT) slike (prikazanog u umetku slike 4.9 lijevo) te kod odgovarajuće autokorelacijske funkcije koja opisuje ovisnost vrijednosti neke veličine (faznog pomaka u ovom slučaju) na danoj poziciji o vrijednosti iste veličine na drugoj poziciji (slika 4.9 desno). Izmjereno uređenje ima oblik izobličene 2D kvadratne rešetke, što



Slika 4.9: AFM slika površine uzorka N3 (lijevo). Umetak prikazuje Fourierov transformat, a desna slika autokorelacijsku funkciju lijeve AFM slike. Iz [45].

podupire korištenje BCT rešetke kao modela u GISAXS simulacijama. Analizom topografije nekoliko AFM slika amplitude (visine) istog uzorka utvrđena je srednja kvadratična vrijednost (RMS) površinske hrapavosti od (0.21 ± 0.02) nm. Važno je naglasiti da su udaljenosti među uzvisinama vidljivima na AFM slikama veće od istih dobivenih iz GISAXS i HRTEM mjerenja. Pretpostavlja se da je to posljedica stvaranja superrešetke na površini višesloja, naime, isti je efekt uočen i na površini nanočestičnih rešetki Ge formiranih unutar matrica Al_2O_3, SiO_2 te $3Al_2O_3{\cdot}2SiO_2$ [44].

Kristalna struktura filmova istražena je GIWAXS mjerenjima. Rezultati su prikazani na slici 4.10. Svi difrakcijski signali pokazuju široki vrh oko $2\theta = 44.5°$, što je karakteristični difrakcijski vrh Ni(111). Ta Braggova refleksija postaje izraženija s porastom



Slika 4.10: Kristalna struktura uzoraka N1, N2 i N3 izmjerena GIWAXS metodom. Iz [45].

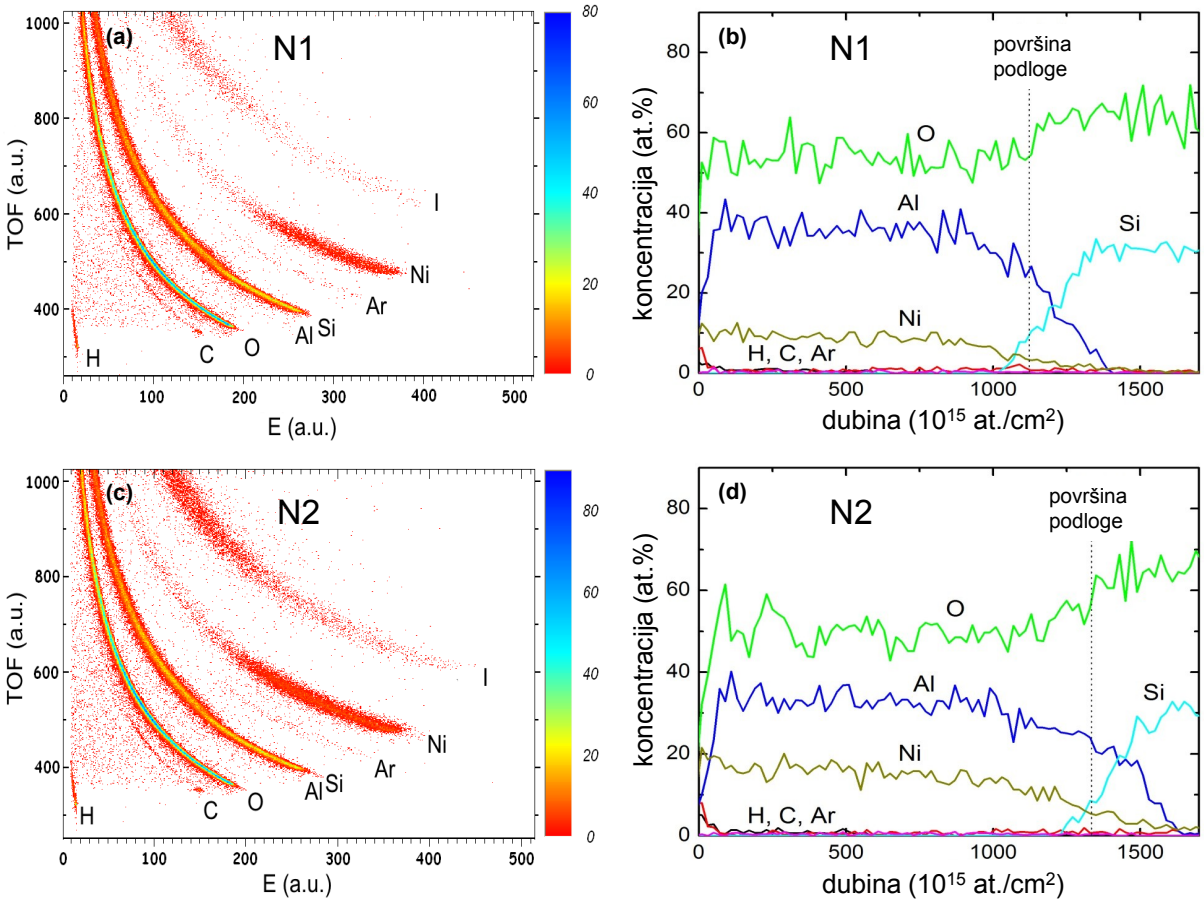
udjela nikla u filmovima, tj. najjača je za uzorak N3. Kod istog višesloja uočava se i široki vrh oko $2\theta = 51.9°$, karakterističan za difrakcijski maksimum Ni(200). Dva spomenuta vrha određuju FCC tip unutrašnje strukture nanočestica Ni što je u skladu s rezultatima dobivenima Fourierovom transformacijom HRTEM slika. Veličina kristala Ni procijenjena je iz širine vrhova korištenjem Scherrerove formule:

$$d = 2R_{\mathrm{WAXS}} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}, \tag{4.3}$$

gdje je $d = 2R_{\mathrm{WAXS}}$ srednja veličina uređenih kristalnih domena, K bezdimenzionalni faktor oblika s vrijednošću ≤ 1, λ valna duljina rendgenskog zračenja, β širina vrha na polovici visine difrakcijske linije (FWHM), a θ Braggov kut na kojem se vrh pojavljuje. Pomoću Scherrerove formule izračunati su polumjeri R_{WAXS} kristalita od (1.8 ± 0.3), (2.0 ± 0.3) i (2.2 ± 0.3) nm redom za uzorke N1, N2 i N3. Za uzorak N1 dobivena veličina kristalnih zrna Ni gotovo je jednaka vrijednostima veličine nanočestica dobivenim iz GISAXS i TEM mjerenja. Međutim, za druga dva filma veličine kristalita su manje od veličina nanočestica Ni iz GISAXS analize. Budući da GISAXS tehnika nije osjetljiva na kristalnu strukturu čestica, već samo na razliku u elektronskoj gustoći, moguće je da se izdužene nanočestice Ni u višeslojevima N2 i N3 zapravo sastoje od više kristalnih zrna. Valja također na-

pomenuti da je nepouzdanost GIWAXS mjerenja dosta velika te da Scherrerova formula zapravo daje donju granicu veličine kristalnih zrna; za pouzdanije određivanje kristalne strukture nanočestica Ni potrebna su preciznija mjerenja i analiza. GIWAXS mjerenja ponovljena su na istim uzorcima nakon približno 6 mjeseci te su dobiveni isti rezultati, što ukazuje na stabilnost kristalne rešetke FCC Ni, bez naknadne oksidacije.

TOF-ERDA mjerenja izvedena su kako bi se odredio atomski sastav i dubinska koncentracija svih elemenata u višeslojevima. Rezultati za uzorke N1 i N2 na podlozi od taljenog kvarca prikazani su na slici 4.11. Dvodimenzionalni prikazi (vrijeme proleta nas-



Slika 4.11: Atomski sastav višeslojeva: TOF-ERDA spektar i dubinski profili elemenata u (a) i (b) za uzorak N1, odnosno (c) i (d) za uzorak N2. Podloga je taljeni kvarc (SiO_2). Upadni ioni joda, raspršeni s filma u prednje kutove, označeni su slovom I. Iz [45].

pram energije) neobrađenih podataka u proizvoljnim jedinicama dani su na lijevoj strani; rekonstruirani dubinski profili elemenata prikazani su desno. U višeslojevima su pronađene približno konstantne koncentracije O, Al i Ni. Slojevitost, koja je jasno vidljiva u TEM mjerenjima, ne uočava se u dubinskim profilima zbog ograničene dubinske razlučivosti TOF-ERDA metode ($10 - 20$ nm, ovisno o dubini). Također, zbog ograničene

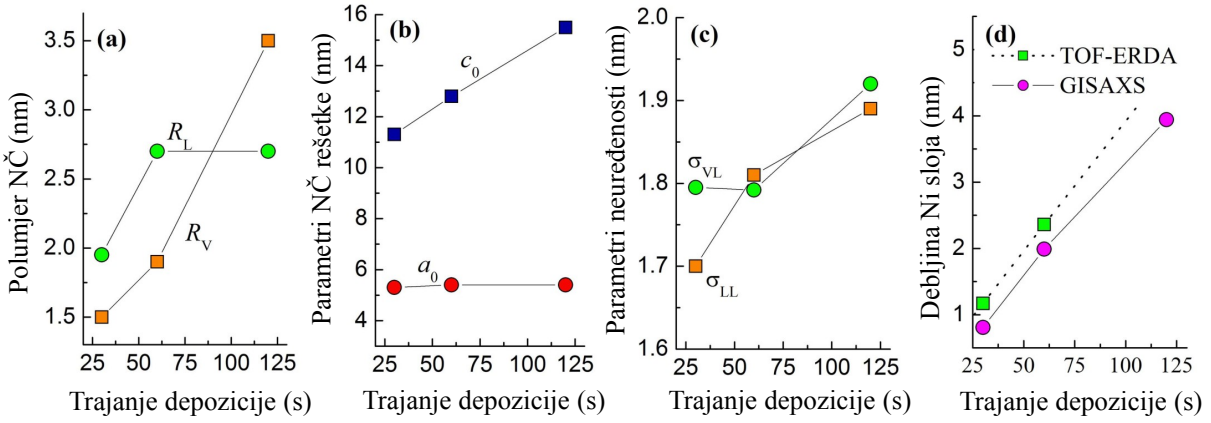
masene razlučivosti TOF-ERDA spektrometra za masene brojeve 27 i 28, bilo je otežano razdvojiti signal Al od signala Si na granici između višesloja i podloge; stoga se ne može razabrati oštro razgraničenje tih dvaju elemenata. Ipak, ukupna debljina višesloja može se dobro procijeniti promatranjem signala Ni i O: izražen porast koncentracije O popraćen istodobnim smanjenjem koncentracije Ni pomaže pri određivanju granice između višesloja i podloge.

Atomski udio elemenata određen iz dubinskih profila iznosi $(54 \pm 3)\,\%$, $(36 \pm 2)\,\%$ i $(8.9 \pm 0.4)\,\%$ redom za O, Al i Ni u uzorku N1; u uzorku N2 udjeli su $(50 \pm 3)\,\%$, $(33 \pm 2)\,\%$ i $(16 \pm 1)\,\%$ redom za O, Al i Ni. Određen je broj Ni atoma od $(107 \pm 7) \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ u uzorku N1, dok je dvostruko više atoma, tj. $(220 \pm 10) \times 10^{15}\,\mathrm{cm}^{-2}$ pronađeno u uzorku N2. To je i očekivano zbog dva puta kraćeg trajanja depozicije Ni kod uzorka N1 u usporedbi s N2. Nominalna (ekvivalentna) debljina sloja Ni (pretpostavljajući homogeni sloj bez formiranja nanočestica) procijenjena je na $(1.2 \pm 0.2)\,\mathrm{nm}$ i $(2.4 \pm 0.3)\,\mathrm{nm}$ redom za uzorke N1 i N2 (uz gustoću Ni $8.9\,\mathrm{g/cm}^3$).

Izračunat je atomski omjer matrice Al_2O_3 te iznosi Al : O = 1 : 1.51, odnosno 1 : 1.52, redom za uzorke N1 i N2, što je gotovo jednako idealnom stehiometrijskom omjeru 1 : 1.5. Također je pronađeno i malo onečišćenje s H, C i Ar u promatranim uzorcima. Uzorak N3 nije bio izmjeren TOF-ERDA metodom jer su svi parametri depozicije, osim trajanja depozicije Ni, bili identični kao za N1 i N2. Rezultati debljine višesloja dobiveni GISAXS metodom sasvim su u skladu s očekivanom količinom atoma Ni u uzorku N3.

Na temelju gornjih rezultata raspravit će se utjecaj debljine sloja Ni (broja atoma Ni u sloju) na veličinu nanočestica Ni, parametre nanočestične rešetke te kvalitetu uređenja. Budući da su svi parametri depozicije, osim trajanja depozicije sloja Ni, održavani konstantnima tijekom depozicija, opravdano je pretpostaviti da je broj deponiranih atoma Ni (debljina sloja Ni) proporcionalan trajanju depozicije Ni.

Parametri dobiveni numeričkom analizom GISAXS mjerenja (dani u tablici 4.4) prikazani su grafički u ovisnosti o trajanju depozicije na slici 4.12. Iz grafa sa slike 4.12a slijedi da lateralni polumjer R_L isprva raste s nominalnom debljinom sloja Ni, a zatim stagnira na 2.7 nm. Vertikalni polumjer pokazuje značajan porast s trajanjem depozicije Ni, što je i očekivano zbog porasta debljine sloja Ni. Periodičnost višesloja c_0 prikazana grafički na slici 4.12b raste gotovo linearno s trajanjem depozicije Ni, opet u skladu s očekivanjima. Međutim, prosječna udaljenost između centara nanočestica unutar sloja a_0 ostaje gotovo nepromijenjena te iznosi $(5.4 \pm 0.1)\,\mathrm{nm}$ što je dva puta veće od asimptotskog lateralnog polumjera. Ova činjenica pokazuje da je lateralni razmak centara nanočestica neovisan o debljini sloja Ni; određen je ostalim parametrima depozicije (koji su održavani



Slika 4.12: Karakteristike veličine i rasporeda nanočestica Ni. Ovisnost o trajanju depozicije: (a) vertikalnog i lateralnog polumjera nanočestica (R_V i R_L), (b) parametara nanočestične rešetke (a_0 i c_0), (c) parametara neuređenosti unutar sloja i među slojevima (σ_{LL} i σ_{VL}) te (d) debljine sloja Ni određene iz GISAXS i TOF-ERDA rezultata. Iz [45].

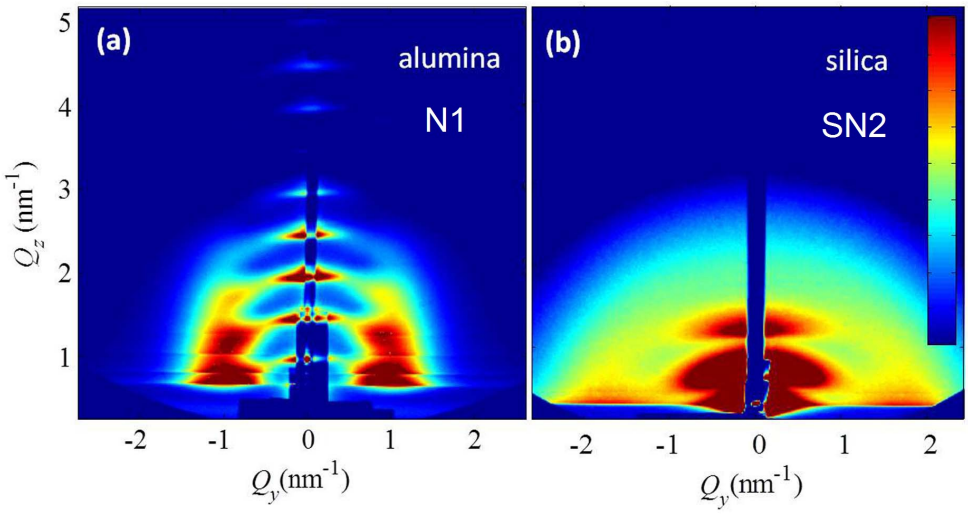
konstantnima). Jezgre nanočestica Ni nastaju u početnom stadiju depozicije sloja Ni, dok je debljina sloja Ni još mala. Kako sloj raste, s njime rastu i čestice oko jezgara u lateralnom i vertikalnom smjeru sve dok lateralna veličina nanočestica ne postane slična razmaku nanočestičnih jezgara. Tada lateralna veličina nanočestica stagnira: toliko su blizu da se gotovo dodiruju u lateralnom smjeru, ali GISAXS mjerenja jasno pokazuju da se radi o zasebnim, razdvojenim česticama. Nakon toga nanočestice rastu samo u vertikalnom smjeru.

Lateralna odstupanja položaja nanočestica σ_{LL} i σ_{VL} prikazana su na slici 4.12c. Odstupanje σ_{LL} koje se odnosi na bazne vektore $\vec{a}_1$ i $\vec{a}_2$ raste s trajanjem depozicije, što ukazuje na porast neuređenosti rasporeda nanočestica unutar slojeva. Međutim, razlike među tim odstupanjima su vrlo male, štoviše svi rezultati su unutar pogreške određivanja parametra. Parametar σ_{VL} opisuje lateralnu neuređenost vezanu uz vertikalni raspored nanočestica (nanočestice u različitim slojevima). Taj je parametar najveći za uzorak N3, ali ponovno su sve vrijednosti vrlo slične i očituju vrlo dobro vertikalno uređenje u svim višeslojevima. Preostala dva parametra neuređenosti, σ_{LV} i σ_{VV}, odnose se na vertikalna (okomita na površinu višesloja) odstupanja nanočestičnih položaja. Ta su odstupanja vrlo mala (tablica 4.4) što je očekivano jer su formirane nanočestice smještene unutar slojeva Ni čiji položaj određuje periodičnost višesloja.

Konačno, ekvivalentna debljina sloja Ni (proporcionalna broju atoma Ni) određena pomoću TOF-ERDA metode uspoređena je s ekvivalentnom debljinom sloja (brojem atoma Ni unutar sloja nanočestica Ni) izračunatom koristeći parametre iz GISAXS analize. Rezultati usporedbe su na slici 4.12d. Iako oba skupa točaka pokazuju sličan trend porasta,

vrijednosti izračunate iz GISAXS podataka nešto su manje od istih dobivenih pomoću TOF-ERDA metode. Mogući razlog za to leži u činjenici da mala količina atoma Ni ipak nije ugrađena u nanočestice, već je raspoređena između nanočestica u matrici.

3D uređenje unutar matrice Al_2O_3 znatno je pravilnije od uređenja unutar matrice SiO_2 (prethodni 4.2.1 odjeljak). To se može kvalitativno uočiti na slici 4.13, na kojoj su prikazane izmjerene GISAXS slike uzoraka N1 i SN2 (višesloj (Ni+SiO_2)/SiO_2 iz prethodnog 4.2.1 odjeljka). Uređenje nanočestica unutar Al_2O_3 uzrokuje pojavu Braggovih



Slika 4.13: Usporedba GISAXS slika nanočestica Ni formiranih unutar matrice (a) Al_2O_3 i (b) SiO_2. Preuzeto iz [45].

maksimuma višeg reda koji ukazuju na korelaciju u nanočestičnim položajima unutar različitih slojeva. Takvi maksimumi nisu vidljivi kod filmova s matricom SiO_2, kod kojih korelacija postoji samo unutar svakog sloja nanočestica zasebno. Razlozi za uočeno različito uređenje su manja površinska hrapavost i posljedična sklonost zaglađujućem rastu matrice Al_2O_3 u usporedbi s matricom SiO_2, kao i veća stabilnost te pravilnije uređenje nanočestične BCT rešetke unutar Al_2O_3 u odnosu na FCC rešetku unutar SiO_2 (odjeljak 2.1 i ref. [44]).

Rezultati izneseni u ovom odjeljku objavljeni su u [45].

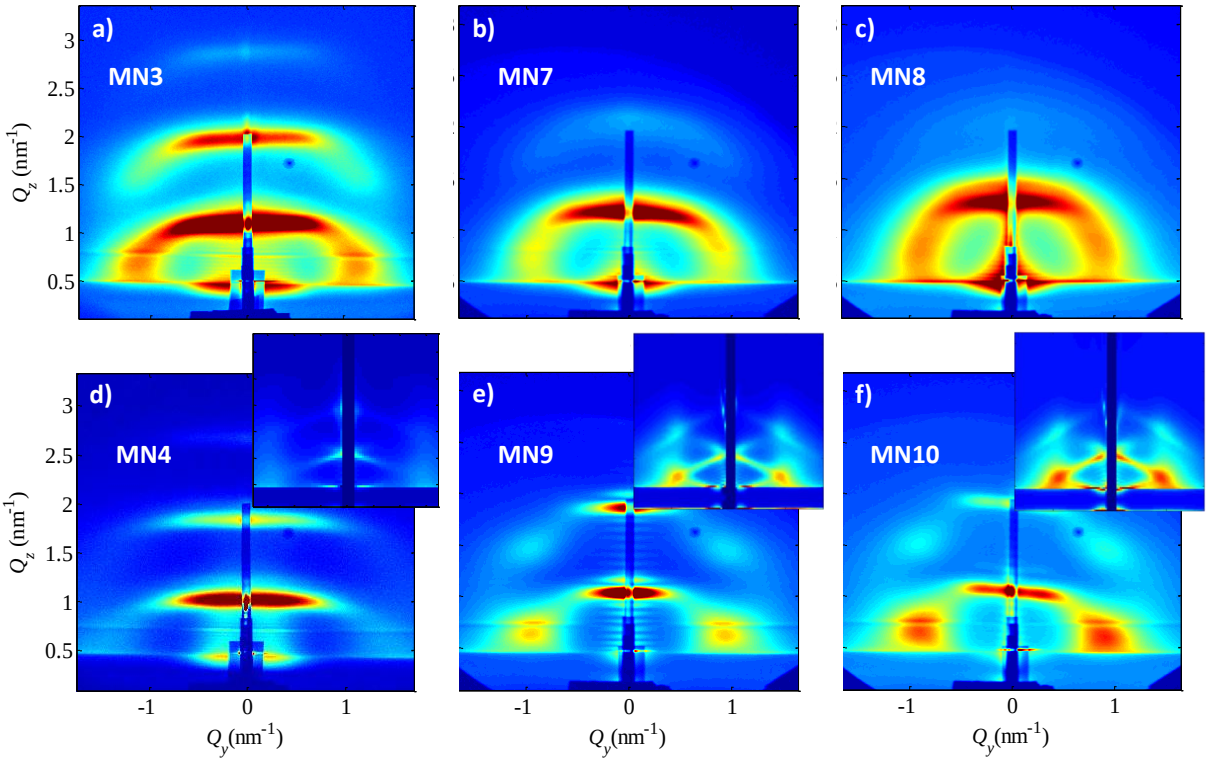
4.3.2 Utjecaj temperature podloge

Kako bi se proučio utjecaj temperature podloge na formiranje rešetke nanočestica Ni unutar matrice Al_2O_3, pripravljene su serije uzoraka kojima je promijenjeni parametar bila upravo temperatura podloge. Ostali parametri držani su konstantnima: tlak radnog plina (Ar) 0.47 Pa, snaga DC magnetrona 50 W (Ni) i RF magnetrona 300 W (Al_2O_3), te

rotacija podloge 10 okr./min.

Izrađene su dvije serije uzoraka s ciljem dobivanja što uređenije rešetke nanočestica. Uzorci označeni s MN3, MN7 i MN8 su višeslojevi deponirani redom pri sobnoj temperaturi, 300°C i 500°C, i sastavljeni su od 20 naizmjeničnih slojeva čistog Al_2O_3 i čistog Ni (10 dvoslojeva) s trajanjem depozicije Al_2O_3 150 s, odnosno Ni 30 s. Uzorci označeni s MN4, MN9 i MN10 također se razlikuju po temperaturi depozicije (redom sobna, 300°C i 500°C), ali umjesto slojeva čistog Ni imaju miješane slojeve Ni+Al_2O_3 (molarni omjer Al_2O_3 : Ni $\approx$ 1 : 2.5) s istim trajanjem depozicije od 30 s. Budući da su snaga i trajanje depozicije Ni bili nepromijenjeni kod svih uzoraka, ukupna količina nikla u svakome od njih je približno jednaka.

Struktura filmova proučena je GISAXS metodom kojom su dobivene mape intenziteta prikazane na slici 4.14. Već i samom kvalitativnom analizom može se uočiti da serija



Slika 4.14: Izmjerene GISAXS slike uzoraka MN3, MN7 i MN8, te MN4, MN9 i MN10. Umetci prikazuju simulirane 2D slike uzoraka MN4, MN9 i MN10.

uzoraka s miješanim međuslojevima Ni+Al_2O_3 (MN4, MN9 i MN10) ima znatno pravilnije uređenje nanočestica i užu raspodjelu njihovih veličina. Naime, na GISAXS mapama tih uzoraka 4.14d, e i f jasno su vidljive lateralne Braggove "točke" koje ukazuju na jaku korelaciju u položajima formiranih nanočestica Ni unutar sloja i među susjednim sloje-

vima. Štoviše, kod uzoraka MN9 i MN10 zamjetne su i Braggove "točke" višeg reda (na $Q_z \approx 1.5\,\mathrm{nm}^{-1}$), što potvrđuje korelaciju u položajima nanočestica koja se proteže dalje od susjednih slojeva.

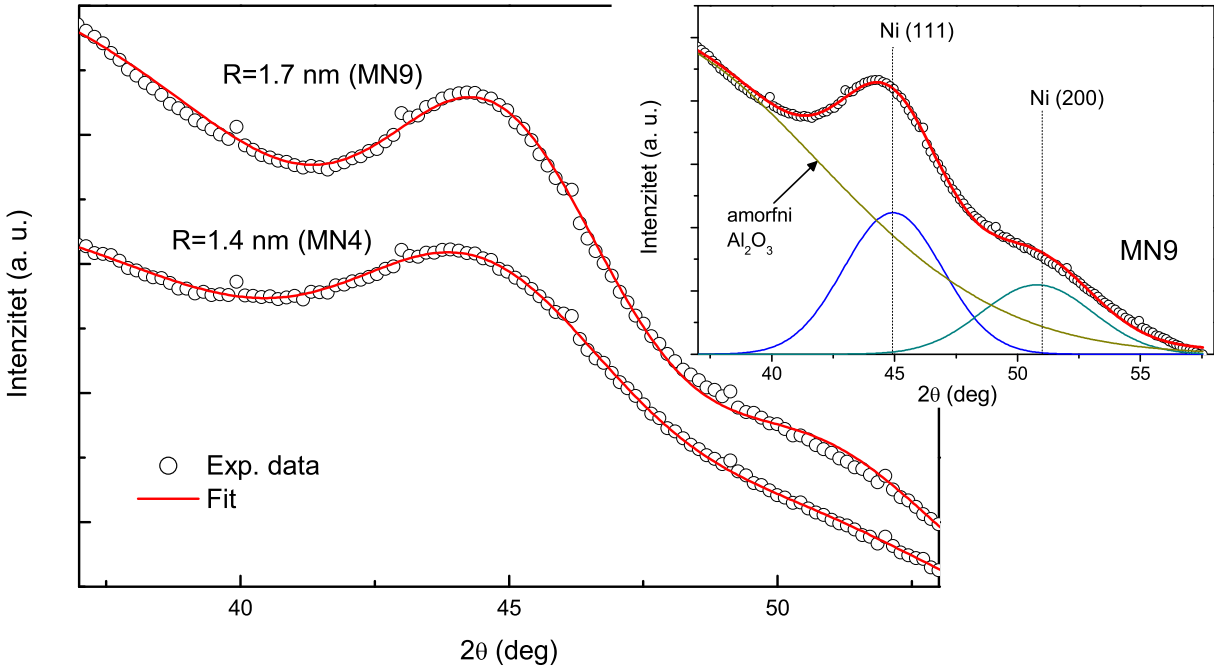
Budući da je već sama kvalitativna analiza GISAXS mapa ukazala na znatno bolje uređenje nanočestica unutar višeslojeva s miješanim međuslojevima Ni+Al_2O_3 (slike 4.14d, e i f), daljnja numerička analiza ograničit će se samo na uzorke MN4, MN9 i MN10.

Numeričkom analizom izmjerenih GISAXS slika uzoraka MN4, MN9 i MN10 dobiveni su strukturni parametri rešetke nanočestica koji su navedeni u tablici 4.5. Kao modelna nanočestična rešetka korištena je BCT rešetka, koja je karakteristična za samoorganizaciju unutar matrice Al_2O_3 (odjeljak 2.1). Simulirane slike generirane su korištenjem parametara matematičke prilagodbe iz tablice i prikazane su u umetcima odgovarajućih izmjerenih GISAXS mapa intenziteta (slike 4.14d, e i f). Simulirane slike za filmove MN9 i MN10 pokazuju izvrsno slaganje s eksperimentalnim GISAXS mapama, dok je za film MN4 slaganje nešto lošije, što ukazuje na značajniji doprinos refleksije na granicama slojeva. Naime, zbog niže (sobne) temperature podloge i posljedično slabije difuzije, granice miješanih slojeva Ni+Al_2O_3 i čistih slojeva Al_2O_3 su izraženije, te daju znatan doprinos raspršenju.

Tablica 4.5: Uvjeti depozicije i strukturni parametri nanočestičnih rešetki u filmovima MN4, MN9 i MN10 dobiveni matematičkom prilagodbom modela na GISAXS slike. T_s je temperatura podloge. Ostale oznake definirane su u opisu tablice 4.4.

Uzorak	MN4	MN9	MN10
T_s	RT	300°C	500°C
a_0(nm)	4.0	5.9	6.3
c_0(nm)	6.7	6.8	6.7
σ_{LL}(nm)	1.3	1.8	1.9
σ_{LV}(nm)	0.11	0.08	0.08
σ_{VL}(nm)	1.7	1.3	1.4
σ_{VV}(nm)	0.34	0.52	0.35
R_L(nm)	1.0	1.7	1.8
R_V(nm)	1.3	1.7	1.8
σ_R(nm)	0.19	0.17	0.20
$V \pm \sigma_V$(nm^3)	6±2	20±4	24±6
c(NČ/cm^3)	9.3×10^{18}	4.2×10^{18}	3.8×10^{18}
R_{WAXS}(nm)	1.4±0.2	1.7±0.2	–

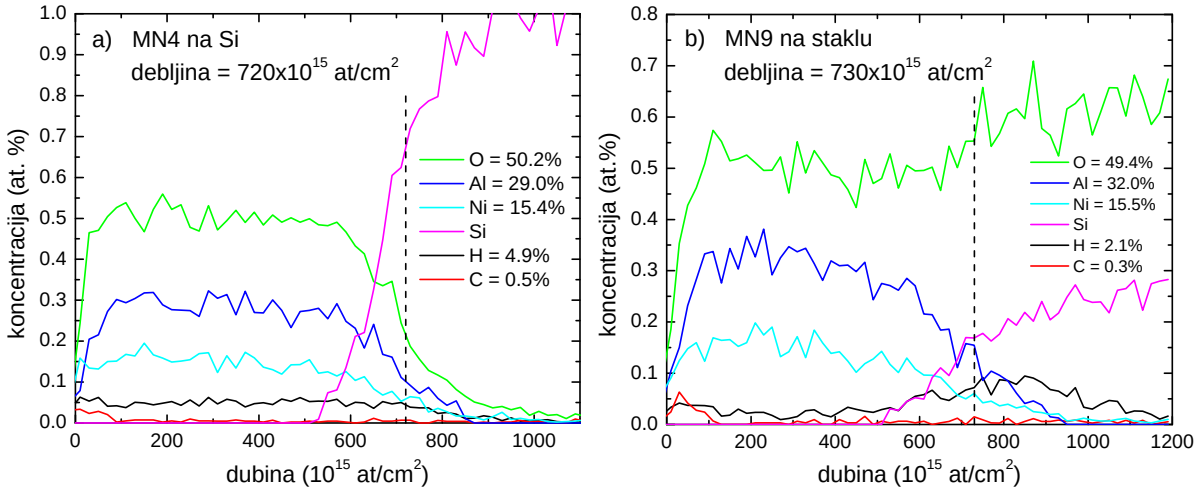
GIWAXS mjerenjima ispitana je kristalna struktura filmova. Rezultati za uzorke MN4 i MN9 prikazani su na slici 4.15. Matematička prilagodba na eksperimentalne podatke obavljena je dekonvolucijom (umetak na slici 4.15), čime se dobivaju karakteristični difrakcijski vrh FCC Ni(111) na $2\theta \approx 44.5°$ te vrh Ni(200) na $2\theta \approx 51.9°$. Važno je naglasiti



Slika 4.15: Kristalna struktura uzoraka MN4 i MN9 izmjerena GIWAXS metodom. U umetku je primjer dekonvolucije za uzorak MN9.

da su spomenuti vrhovi vidljivi i kod uzorka MN4, dakle depozicijom već pri sobnoj temperaturi moguće je dobiti kristalnu unutrašnju strukturu nanočestica. Iz širine vrhova procijenjen je polumjer kristalita Ni korištenjem Scherrerove formule (4.3) i izračunate su vrijednosti (1.4 ± 0.2) nm za MN4 i (1.7 ± 0.2) nm za MN9. Za uzorak MN9 dobivena veličina kristalita izvrsno se slaže s GISAXS rezultatima, dok je za uzorak MN4 ta vrijednost neznatno veća, no treba imati na umu nešto veću nepouzdanost GISAXS rezultata u posljednjem slučaju (lošija prilagodba, slika 4.14d).

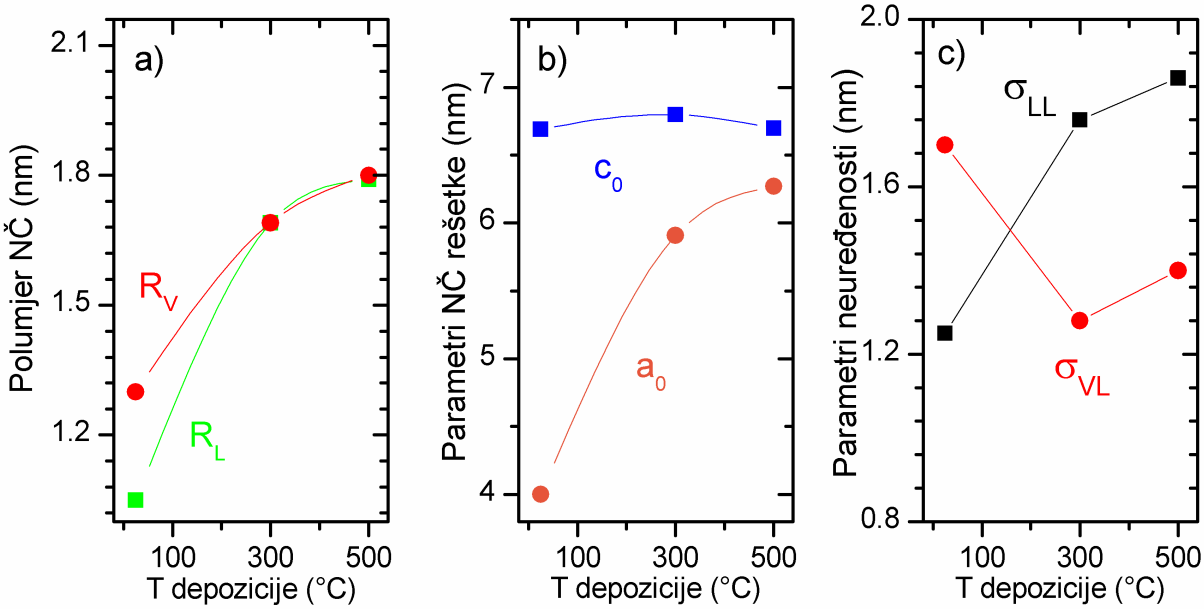
Radi određivanja atomskog sastava i dubinske koncentracije elemenata izvedena su TOF-ERDA mjerenja na uzorcima MN4 i MN9. Rezultati su dani na slici 4.16. Atomski udio elemenata određen iz dubinskih profila iznosi (50 ± 3) %, (29 ± 2) % i (15.4 ± 0.5) % redom za O, Al i Ni u filmu MN4, a u filmu MN9 ti udjeli su (49 ± 3) %, (32 ± 2) % i (15.5 ± 0.9) % redom za O, Al i Ni. Množenjem udjela Ni s ukupnom debljinom filma (na slici 4.16) dobiva se broj atoma Ni po jedinici površine: $(111 \pm 4) \times 10^{15}$ at./cm^2 u filmu MN4 odnosno $(113 \pm 7) \times 10^{15}$ at./cm^2 u filmu MN9. Praktički jednaka količina atoma Ni



Slika 4.16: TOF-ERDA dubinski profili filmova a) MN4 na podlozi Si i b) MN9 na podlozi od stakla.

sasvim je očekivana jer su uvjeti depozicije nikla (snaga i trajanje) bili isti kod oba uzorka. Izračunati su i atomski omjeri matrice Al_2O_3 te su dobivene vrijednosti $Al : O = 1 : 1.72$ i $1 : 1.53$ redom za filmove MN4 i MN9. Nešto veći udio kisika u filmu MN4 vjerojatno je posljedica višeg rezidualnog tlaka u komori prije same depozicije (lošiji početni vakuum). Kako su svi parametri depozicije osim temperature bili identični za uzorak MN10, isti nije bio izmjeren TOF-ERDA metodom da bi se izbjegla suvišna mjerenja. Ukupna debljina višesloja MN10 dobivena GISAXS metodom sasvim je u skladu s očekivanom (jednakom) količinom atoma Ni u MN10.

Parametri iz tablice 4.5 dobiveni numeričkom analizom prikazani su grafički u ovisnosti o temperaturi depozicije na slici 4.17. Iz grafa na slici 4.17a vidljivo je da vertikalni i lateralni polumjer nanočestica rastu s temperaturom depozicije, što je očekivano jer viša temperatura pospješuje difuziju atoma i rast nanočestica. Također se može primijetiti da pri povišenim temperaturama depozicije lateralni i vertikalni polumjer postaju jednaki, tj. nanočestice poprimaju sferičan oblik. Na slici 4.17b uočava se da period višesloja c_0, koji je definiran programiranim trajanjem depozicije, očekivano ne ovisi o temperaturi, dok razmaci nanočestica u ravnini a_0 rastu s temperaturom depozicije. To se objašnjava činjenicom da brža difuzija atoma pri povišenoj temperaturi omogućava formiranje udaljenijih jezgara nanočestica u početnom stadiju depozicije miješanog sloja Ni+Al_2O_3. Ovisnost parametara neuređenosti σ o temperaturi depozicije dana je na slici 4.17c. Lateralna odstupanja σ_{LL} pokazuju sličan porast s temperaturom depozicije kao lateralni polumjer R_L i lateralni razmaci a_0 nanočestica. S druge strane, parametar σ_{VL}, koji opisuje neuređenost vezanu uz vertikalni raspored nanočestica u različitim slojevima, primjetno se

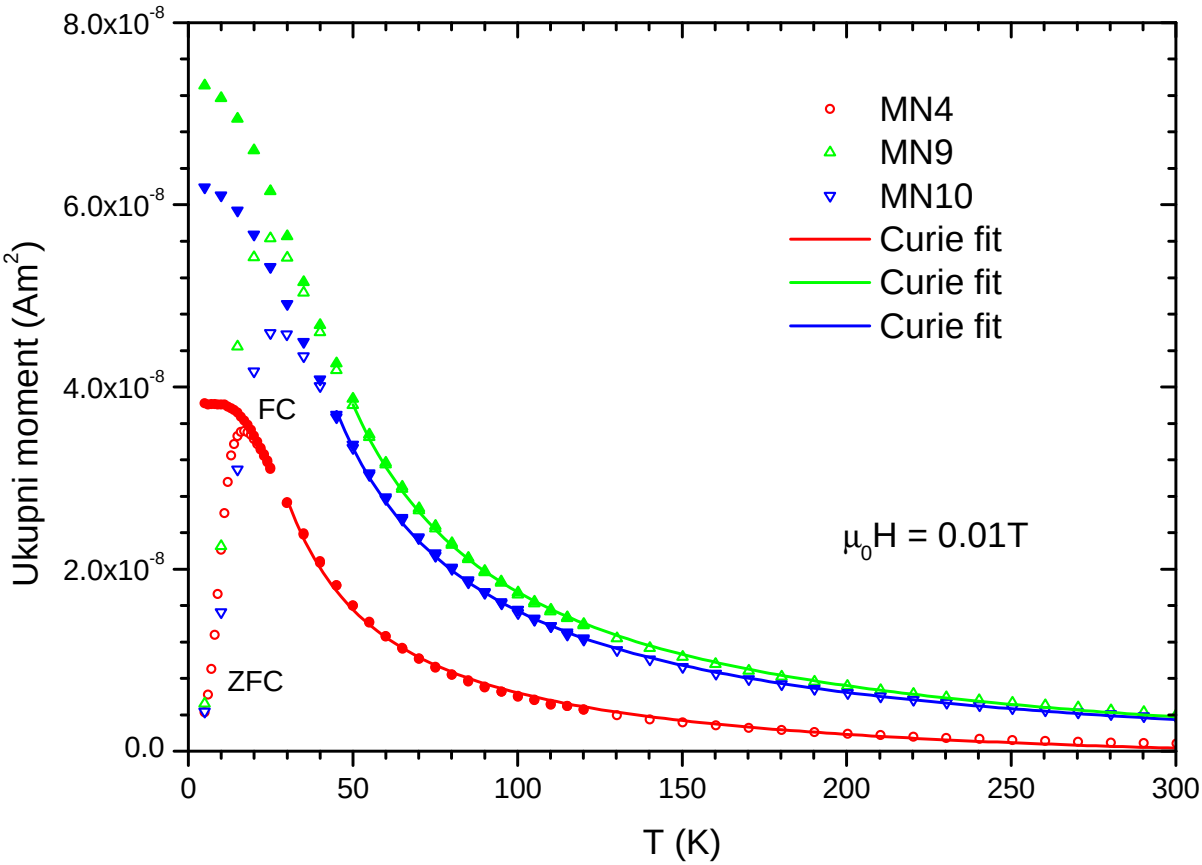


Slika 4.17: Ovisnost strukturnih parametara o temperaturi depozicije: (a) vertikalnog i lateralnog polumjera nanočestica (R_V i R_L), (b) parametara nanočestične rešetke (a_0 i c_0), (c) parametara neuređenosti unutar sloja i među slojevima (σ_{LL} i σ_{VL}).

smanjuje pri povišenim temperaturama depozicije. Dakle, iako povišena temperatura depozicije ne utječe na kvalitetu uređenja unutar sloja, ipak pospješuje samoorganizaciju u vertikalnom smjeru, što zorno potvrđuju jasno vidljive Braggove "točke" na slikama 4.14e i f.

Radi uvida u magnetska svojstva filmova MN4, MN9 i MN10, izmjerene su ovisnosti magnetizacije o temperaturi, $M(T)$, i o magnetskom polju, $M(H)$, u rasponu $5\,\mathrm{K} < T < 300\,\mathrm{K}$, odnosno $-0.8\,\mathrm{T} < H < 0.8\,\mathrm{T}$. ZFC i FC krivulje temperaturne ovisnosti magnetizacije za spomenute uzorke prikazane su na slici 4.18. Dane krivulje tipične su za sustav superparamagnetskih čestica: ispod karakteristične temperature ireverzibilnosti T_{ir} dolazi do razdvajanja ZFC i FC krivulja kao posljedice blokiranja magnetskih momenata nanočestica. Te temperature su $(22 \pm 1)\,\mathrm{K}$, $(35 \pm 5)\,\mathrm{K}$ i $(40 \pm 5)\,\mathrm{K}$ redom za uzorke MN4, MN9 i MN10. ZFC krivulje imaju maksimum na temperaturi T_{max} koja odgovara temperaturi blokiranja *većine* superspinova, a iznosi redom $(17 \pm 1)\,\mathrm{K}$, $(25 \pm 5)\,\mathrm{K}$ i $(25 \pm 5)\,\mathrm{K}$ za uzorke MN4, MN9 i MN10. Relativno mala temperaturna razlika između T_{max} i T_{ir} ukazuje na usku raspodjelu iznosa magnetskih momenata što je u skladu s uskom raspodjelom nanočestica po veličini dobivenom iz GISAXS analize (tablica 4.5).

Pomoću relacije (4.1) izračunate su visine energijskih barijera U većine čestica: $(6.3 \pm 0.4) \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$, $(9 \pm 2) \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$ i $(9 \pm 2) \times 10^{-21}\,\mathrm{J}$; kao i gustoće energije magnetske anizotropije K: $1.11 \times 10^6\,\mathrm{J/m^3}$, $0.4 \times 10^6\,\mathrm{J/m^3}$, $0.37 \times 10^6\,\mathrm{J/m^3}$, redom za filmove MN4,

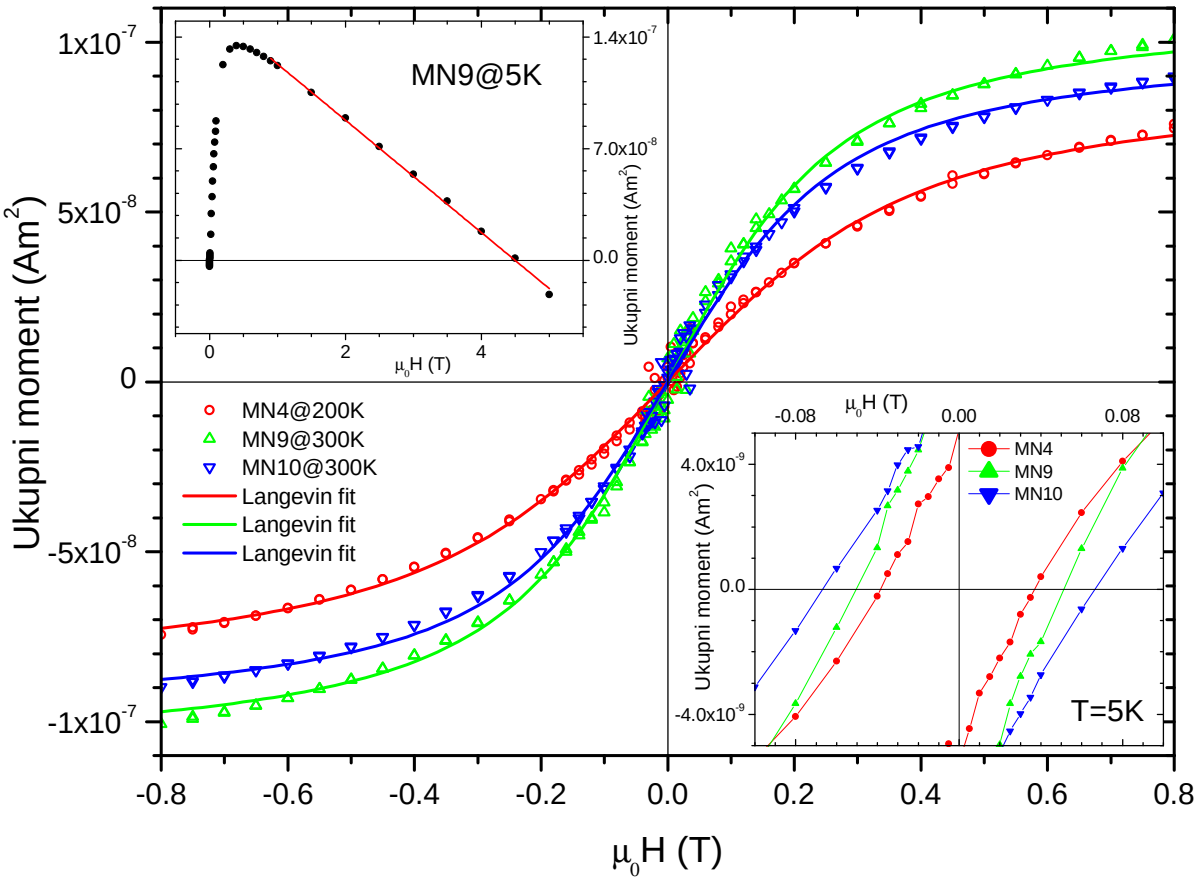


Slika 4.18: Temperaturna ovisnost magnetizacije (ZFC i FC) izmjerena u polju 0.01 T za uzorke MN4, MN9 i MN10. Pune linije predstavljaju matematičku prilagodbu na Curiejev zakon.

MN9 i MN10. Dobivene vrijednosti K su nekoliko desetaka puta veće od vrijednosti za masivni nikal ($\sim 4 \times 10^4$ J/m^3), ali su (za MN9 i MN10) nešto manje od vrijednosti K za uzorke SN1, SN2 i SN3 u tablici 4.2. To je očekivano jer su nanočestice u filmovima MN9 i MN10 veće i gotovo sferične, pa je doprinos površinske anizotropije i anizotropije oblika manji.

$M(T)$ krivulje iznad T_{ir} izvrsno se slažu s Curiejevim zakonom ($\propto c/T$ ovisnost), što je potvrda superparamagnetskog ponašanja skupa nanočestica. Curiejeva konstanta C dobivena matematičkom prilagodbom na izmjerene podatke te normirana na primijenjeno magnetsko polje $\mu_0 H = 0.01$ T iznosi 9.13×10^{-5} Am^{2}K/T, 20.58×10^{-5} Am^{2}K/T i 17.91×10^{-5} Am^{2}K/T redom za MN4, MN9 i MN10. Iz podataka dobivenih GISAXS analizom (tablica 4.5) i približne površine uzoraka ($\sim 5 \times 5\,\mathrm{mm}^2$) dobiva se okvirni ukupni broj nanočestica u svakom uzorku: $N = 1.56 \times 10^{13}$, 0.72×10^{13} i 0.64×10^{13} redom za MN4, MN9 i MN10. Prosječni magnetski moment nanočestica može se procijeniti pomoću izraza $\mu = \sqrt{3k_{\mathrm{B}}C/N}$ i iznosi $1680\,\mu_{\mathrm{B}}$, $3720\,\mu_{\mathrm{B}}$ i $2990\,\mu_{\mathrm{B}}$ redom za MN4, MN9 i MN10.

Izotermna magnetizacija u ovisnosti o magnetskom polju ($-0.8\,\mathrm{T} < H < 0.8\,\mathrm{T}$) izmjerena je pri nekoliko temperatura između 5 K i 300 K (slika 4.19). $M(H)$ krivulje pokazuju svojstva karakteristična za superparamagnetske sustave. Izraženi S-oblik krivu-



Slika 4.19: Ukupni magnetski moment u ovisnosti o magnetskom polju za uzorke MN4, MN9 i MN10 pri višim temperaturama. Pune linije označavaju matematičku prilagodbu na Langevinovu funkciju. Lijevi umetak prikazuje primjer mjerenja magnetizacije do 5 T s linearnom prilagodbom radi određivanja dijamagnetskog doprinosa podloge. Desni umetak prikazuje uvećani detalj petlji histereze oko malih polja pri $T = 5\,\mathrm{K}$.

lja potvrđuje velike magnetske momente, a magnetska histereza na temperaturama ispod T_{ir} rezultat je ireverzibilnosti zbog blokiranja magnetskih momenata (desni umetak na slici 4.19). Matematička prilagodba Langevinove funkcije (izraz (4.2)) na eksperimentalne podatke daje dobro slaganje (pune linije na slici 4.19) te su za magnetske momente čestica dobivene sljedeće vrijednosti: $(1920 \pm 60)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za MN4, $(4200 \pm 100)\,\mu_{\mathrm{B}}$ MN9 i $(4200 \pm 100)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za MN10. Magnetizacija zasićenja ovisno o temperaturi mjerenja kreće se u rasponu $0.9 - 1.2 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$, $1.1 - 1.5 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$ i $1.0 - 1.4 \times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$, što daje 0.41 ± 0.06, 0.51 ± 0.07 i 0.47 ± 0.07 Bohrovih magnetona po atomu Ni, redom u uzorcima MN4, MN9 i MN10. Ti su iznosi ponovno nešto manji od vrijednosti za masivni

nikal ($0.58\,\mu_B$), što je očekivano za nanočestice zbog povećanog udjela površinskih atoma čiji neuređeni spinovi ne doprinose ukupnoj magnetizaciji. Množenjem s prosječnim brojem atoma po čestici dobiva se da je njen magnetski moment $720\,\mu_B$, $1960\,\mu_B$ i $2030\,\mu_B$, dok množenjem magnetizacije zasićenja s ukupnim volumenom čestica slijede vrijednosti: $1010\,\mu_B$, $2030\,\mu_B$ i $1990\,\mu_B$ redom za MN4, MN9 i MN10. Kao što je već ranije napomenuto (odjeljak 4.2.1), razlike u vrijednostima momenata mogu potjecati od grešaka zbog korištenih aproksimacija (npr. dimenzije uzoraka su samo približne), te od specifičnosti metoda (npr. matematička prilagodba na Langevinovu funkciju daje momente najvećih čestica).

Dijamagnetski član iz izraza (4.2) dobiven je linearnom prilagodbom na mjerenja od 1 do 5 T (lijevi umetak na slici 4.19) i preračunat u molarnu susceptibilnost daje sljedeće iznose: $-3.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$, $-3.4 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$ i $-2.9 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am^2/(mol\,T)}$ redom za uzorke MN4, MN9 i MN10, što je u skladu s dijamagnetskom susceptibilnošću podloge Si (uzevši u obzir približne dimenzije pločice).

U tablici 4.6 sabrani su rezultati magnetskih mjerenja uzoraka MN4, MN9 i MN10.

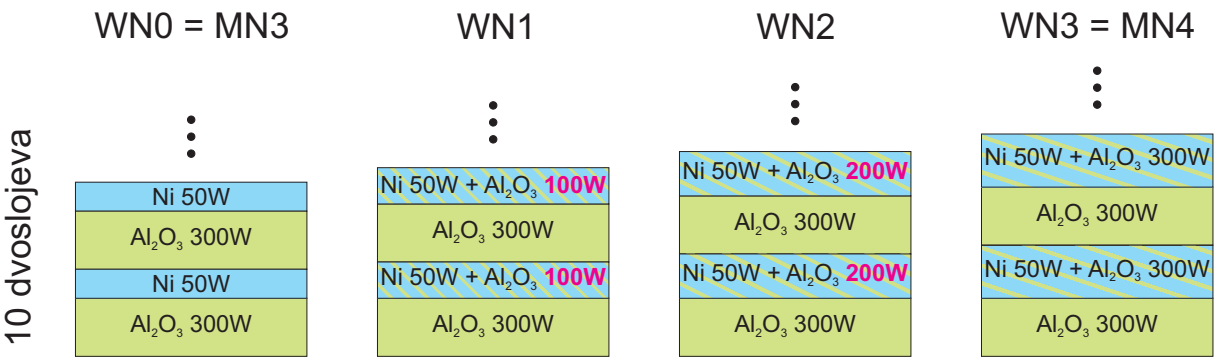
Tablica 4.6: Magnetska svojstva filmova MN4, MN9 i MN10. Oznake su definirane u opisu tablice 4.3.

Uzorak	MN4	MN9	MN10
$C(10^{-5}\,\mathrm{Am^2K/T})$	9.13	20.58	17.91
$\mu(\mu_B)$	1680	3720	2990
$T_{max}(\mathrm{K})$	17	25	25
$T_{ir}(\mathrm{K})$	22	35	40
$U(10^{-21}\,\mathrm{J})$	6.3	9	9
$K(10^6\,\mathrm{J/m^3})$	1.11	0.4	0.37
$\mu_s(10^{-7}\,\mathrm{Am^2})$	0.9–1.2	1.1–1.5	1.0–1.4

4.3.3 Utjecaj udjela Al_2O_3 u miješanom sloju

U prethodnom 4.3.2 odjeljku pokazano je da prisutnost matrice Al_2O_3 u miješanim međuslojevima Ni+Al_2O_3 ima značajan utjecaj na samoorganizaciju nanočestica i kvalitetu uređenja nanočestične rešetke. Stoga, da bi se proučio utjecaj udjela matrice Al_2O_3 u miješanim međuslojevima, pripravljeni su dodatni uzorci u kojima je promijenjena snaga (a time i brzina) depozicije Al_2O_3, ali samo u miješanim slojevima. Depozicija serije uzoraka označenih s WN0–WN3[1] shematski je prikazana na slici 4.20. Ostali parametri depozi-

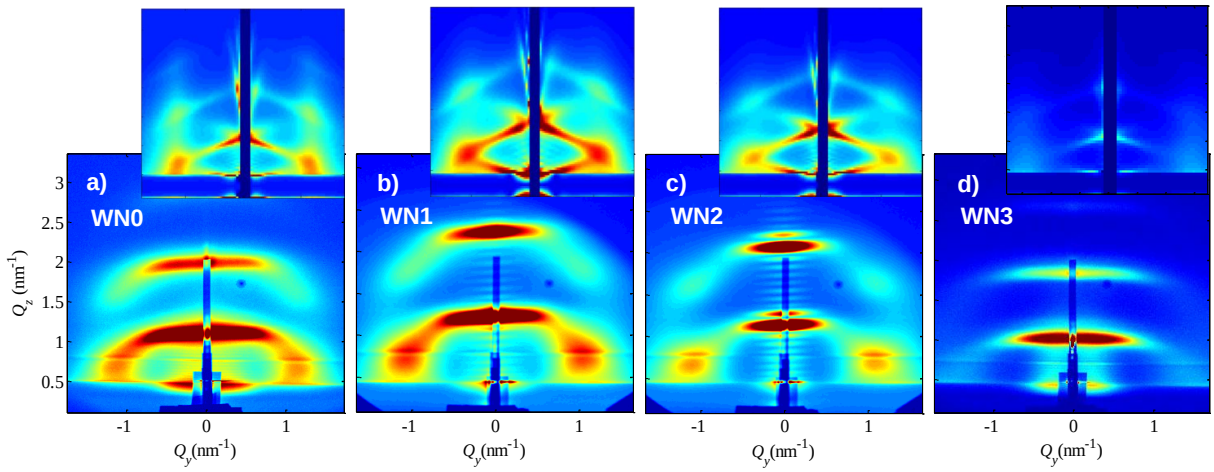
[1]Uzorci WN0 i WN3 zapravo su jednaki uzorcima MN3 i MN4 iz prethodnog odjeljka, ali je radi označavanja serije ovdje upotrijebljena nova notacija.



Slika 4.20: Shematski prikaz depozicije serije uzoraka s različitim udjelom matrice Al_2O_3 u miješanom sloju.

cije nisu mijenjani: sobna temperatura podloge, tlak radnog plina (Ar) 0.47 Pa, snaga DC magnetrona 50 W (Ni), te rotacija podloge 10 okr./min. Trajanje depozicije svakog razdvojnog sloja Al_2O_3 za svaki uzorak iznosilo je 150 s (nominalna debljina 4 nm), a svakog čistog sloja Ni odnosno miješanog sloja Ni+Al_2O_3 po 30 s. Očekivana ukupna količina nikla u svakom uzorku približno je jednaka jer su snaga i trajanje depozicije Ni bili nepromijenjeni kod svih uzoraka.

GISAXS mjerenjima dobivene su mape intenziteta na slici 4.21. Numeričkom anali-



Slika 4.21: Izmjerene GISAXS slike filmova WN0–WN3. Umetci prikazuju simulirane 2D slike.

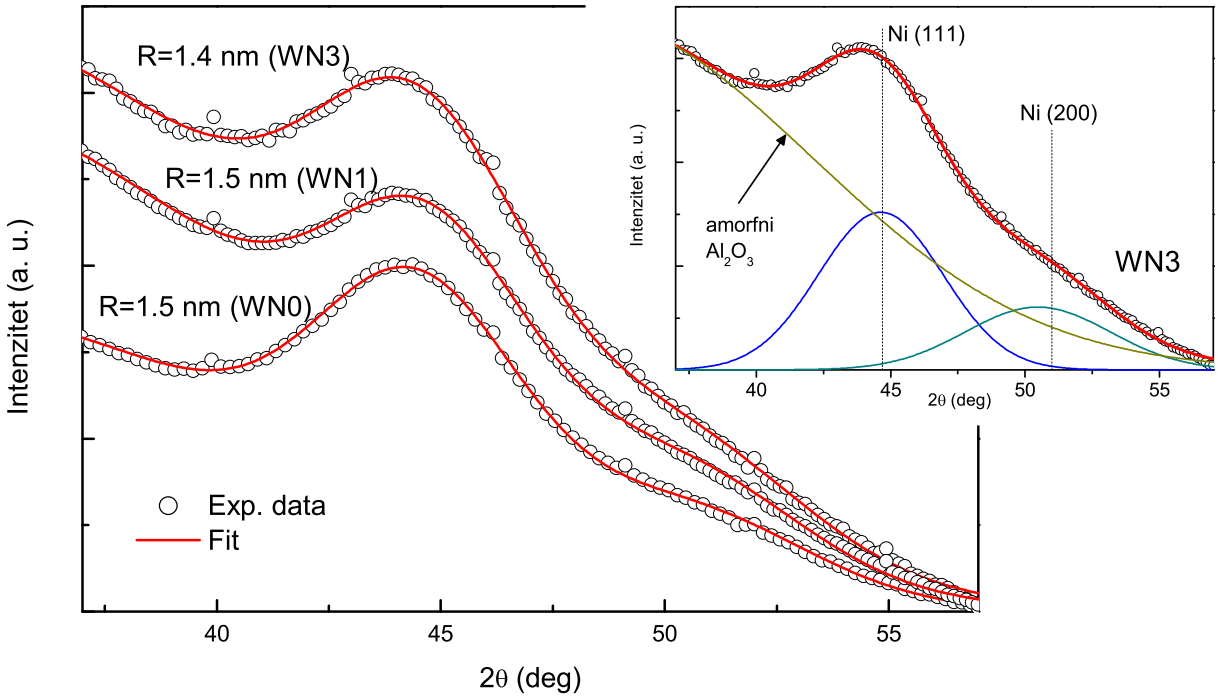
zom, pri čemu je korištena modelna BCT rešetka, određeni su parametri veličine i raspoređa nanočestica te su navedeni u tablici 4.7. Pomoću izračunatih parametara simulirane su slike intenziteta koje su prikazane u umetcima na slici 4.21. Vidljivo je vrlo dobro slaganje simuliranih i eksperimentalnih mapa intenziteta. Kvalitativnom analizom uočavaju se lateralni maksimumi kod svih uzoraka, koji ukazuju na lateralnu korelaciju položaja nanočestica. Kod uzoraka WN1 i WN2 primjećuju se i jasno vidljive Braggove "točke"

Tablica 4.7: Uvjeti depozicije i parametri nanočestičnih rešetki u filmovima WN0–WN3 dobiveni matematičkom prilagodbom modela na GISAXS slike. $P_{Al_2O_3}$ je snaga magnetrona Al_2O_3 tijekom depozicije miješanog sloja. Ostale oznake definirane su u opisu tablice 4.4.

Uzorak	WN0	WN1	WN2	WN3
$P_{Al_2O_3}$(W)	0	100	200	300
a_0(nm)	5.1	5.0	4.7	4.0
c_0(nm)	6.4	5.4	6.0	6.7
σ_{LL}(nm)	1.3	1.6	1.7	1.2
σ_{LV}(nm)	0.10	0.01	0.04	0.11
σ_{VL}(nm)	1.6	1.1	1.1	1.8
σ_{VV}(nm)	0.26	0.30	0.42	0.34
R_L(nm)	1.6	1.8	1.6	1.0
R_V(nm)	1.3	1.2	1.4	1.4
σ_R(nm)	0.15	0.14	0.14	0.12
$V \pm \sigma_V$(nm^3)	14±3	16±3	15±3	6±1
c(NČ/cm^3)	6.0×10^{18}	7.4×10^{18}	7.5×10^{18}	9.3×10^{18}
R_{WAXS}	1.5±0.2	1.5±0.2	–	1.4±0.2

koje ukazuju na vrlo dobru korelaciju u položajima nanočestica koja se proteže i dalje od susjednih slojeva.

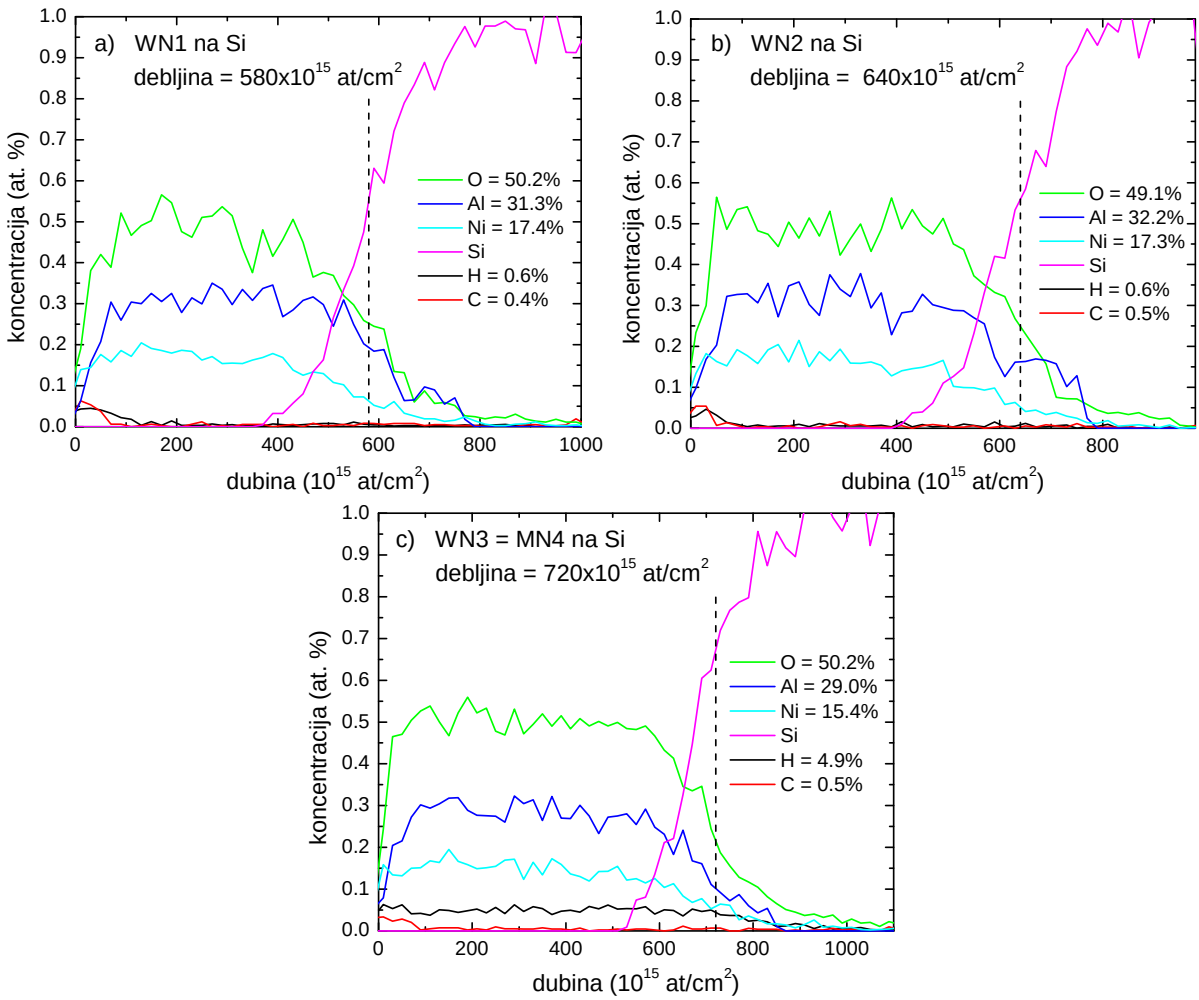
GIWAXS mjerenja filmova WN0, WN1 i WN3 dana su na slici 4.22. Dekonvolucijom



Slika 4.22: Kristalna struktura uzoraka WN0, WN1 i WN3 izmjerena GIWAXS metodom. U umetku je primjer dekonvolucije za uzorak WN3.

su dobiveni karakteristični vrhovi FCC Ni(111) i Ni(200) na $2\theta \approx 44.5°$ odnosno $2\theta \approx 51.9°$, za sva tri izmjerena uzorka. Dakle, već pri sobnoj temperaturi depozicije formirane nanočestice imaju FCC kristalnu unutrašnju strukturu. Korištenjem Scherrerove formule (4.3) procijenjeni su polumjeri kristalita redom (1.5 ± 0.2) nm, (1.5 ± 0.2) nm i (1.4 ± 0.2) nm u filmovima WN0, WN1 i WN3. Izračunate vrijednosti za WN0 i WN1 slažu se s rezultatima GISAXS analize (tablica 4.7). Neznatna razlika kod uzorka WM3 = MN4 vjerojatno dolazi od već spomenute veće greške u GISAXS analizi za taj uzorak (prethodni 4.3.2 odjeljak).

Atomski sastav i dubinske koncentracije elemenata određene su TOF-ERDA mjerenjima čiji su rezultati za uzorke WN1, WN2 i WN3 dani na slici 4.23. Atomski udjeli

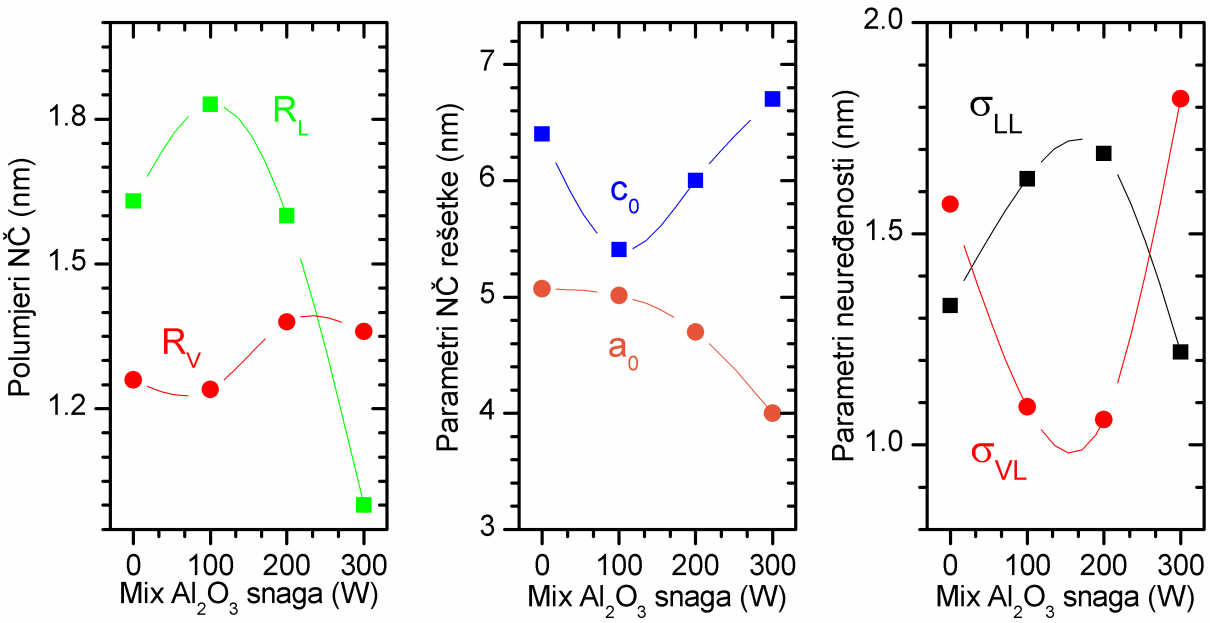


Slika 4.23: TOF-ERDA dubinski profili filmova a) WN1, b) WN2 i c) WN3.

elemenata određeni iz dubinskih profila iznose (50 ± 3) %, (31 ± 2) % i (17.4 ± 0.9) % redom za O, Al i Ni u filmu WN1, zatim (49 ± 3) %, (32 ± 2) % i (17.3 ± 0.9) % redom za O, Al i Ni

u filmu WN2, a u filmu WN3 ti udjeli su (50 ± 3) %, (29 ± 2) % i (15.4 ± 0.5) % redom za O, Al i Ni. Za ukupan broj atoma Ni po jedinici površine dobiva se $(101\pm5)\times10^{15}$ at./cm^2 u filmu WN1, $(111\pm6)\times10^{15}$ at./cm^2 u filmu WN2 te $(111\pm4)\times10^{15}$ at./cm^2 u filmu WN3. Vrlo sličan broj atoma Ni u svim uzorcima u skladu je s činjenicom da su uvjeti depozicije nikla (snaga i trajanje) držani konstantnima. Izračunati atomski omjeri matrice Al_2O_3 iznose Al : O = 1 : 1.60, 1 : 1.53 i 1 : 1.73 redom za filmove WN1, WN2 i WN3. Nešto veći udio kisika u filmovima vjerojatno je posljedica višeg rezidualnog tlaka u komori prije same depozicije (lošiji početni vakuum).

Parametri iz GISAXS analize (tablica 4.7) prikazani su grafički na slici 4.24 u ovisnosti o snazi magnetronskog izboja pri depoziciji Al_2O_3 u miješanom sloju. Graf 4.24a poka-

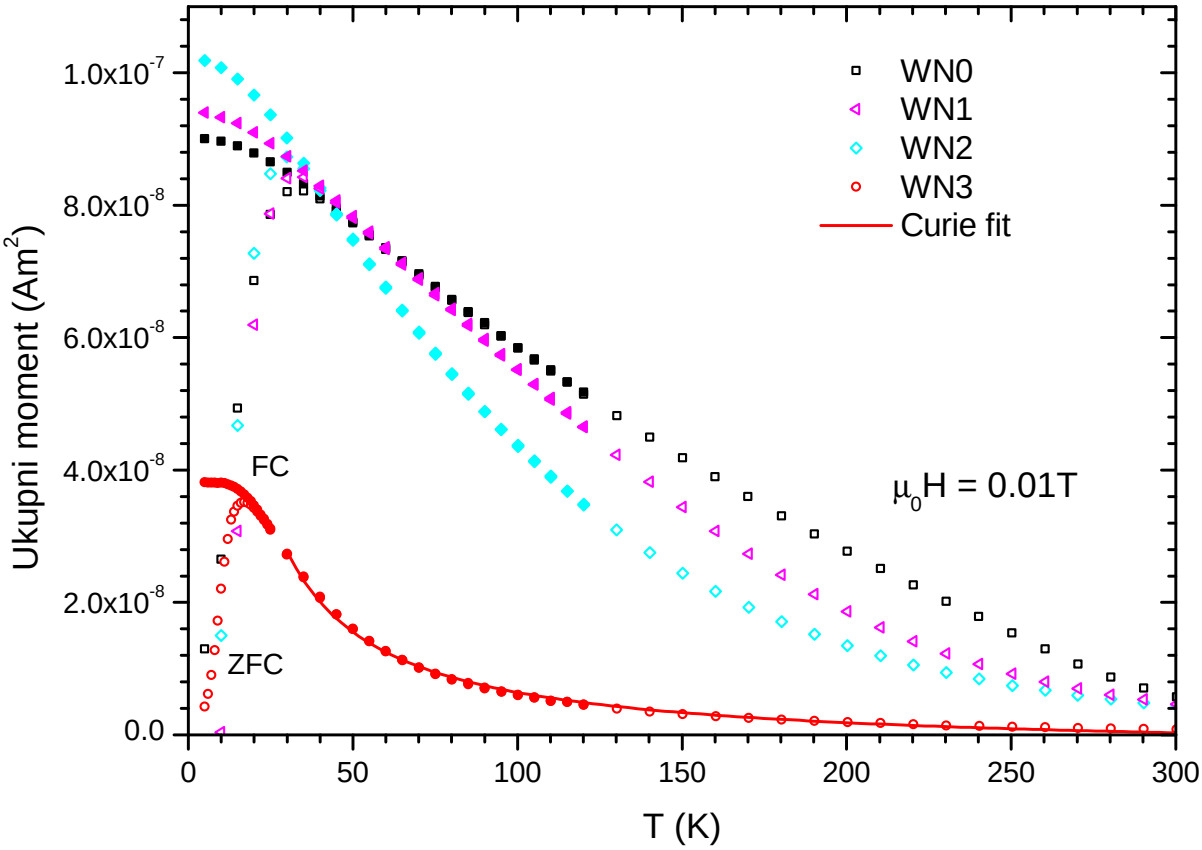


Slika 4.24: Ovisnost o snazi raspršenja (udjelu) Al_2O_3 u miješanom sloju: (a) vertikalnog i lateralnog polumjera nanočestica (R_V i R_L), (b) parametara nanočestične rešetke (a_0 i c_0), (c) parametara neuređenosti unutar sloja i među slojevima (σ_{LL} i σ_{VL}).

zuje da lateralni polumjer R_L značajno ovisi o udjelu matrice u miješanom sloju, dok se vertikalni polumjer R_V samo neznatno mijenja. Prisutnost matrice tijekom rasta sloja Ni očito znatno mijenja difuzijska svojstva u ravnini paralelnoj s podlogom, ali slabo utječe na difuziju i rast nanočestica u smjeru rasta filma. S porastom udjela matrice mijenja se i oblik nanočestica od spljoštenog ($R_L > R_V$) prema izduženom ($R_L < R_V$): znatniji udio matrice otežava difuziju paralelno podlozi. To donekle potvrđuje i smanjenje lateralnog razmaka nanočestica a_0 (graf 4.24b) jer slabija difuzija uzrokuje formiranje međusobno bližih jezgri nukleacije nanočestica u početnom stadiju depozicije miješanog sloja. Da

udio matrice utječe sasvim različito na vertikalnu i lateralnu samoorganizaciju nanočestica, potvrđuje i sasvim suprotno ponašanje parametara neuređenosti σ_{LL} i σ_{VL} na grafu 4.24c. Prisutnost matrice popravlja kvalitetu samoorganizacije u vertikalnom smjeru, odnosno kvari je unutar ravnine, ali samo do stanovitog udjela; za veće udjele potrebno je povisiti temperaturu depozicije da bi se pojačala difuzija i popravila kvaliteta uređenja nanočestične rešetke (vidjeti prethodni 4.3.2 odjeljak).

ZFC i FC krivulje ovisnosti magnetizacije o temperaturi, $M(T)$, izmjerene su u rasponu $5\,\mathrm{K} < T < 300\,\mathrm{K}$ u polju 0.01 T i prikazane na slici 4.25. Karakteristično razdvajanje ZFC



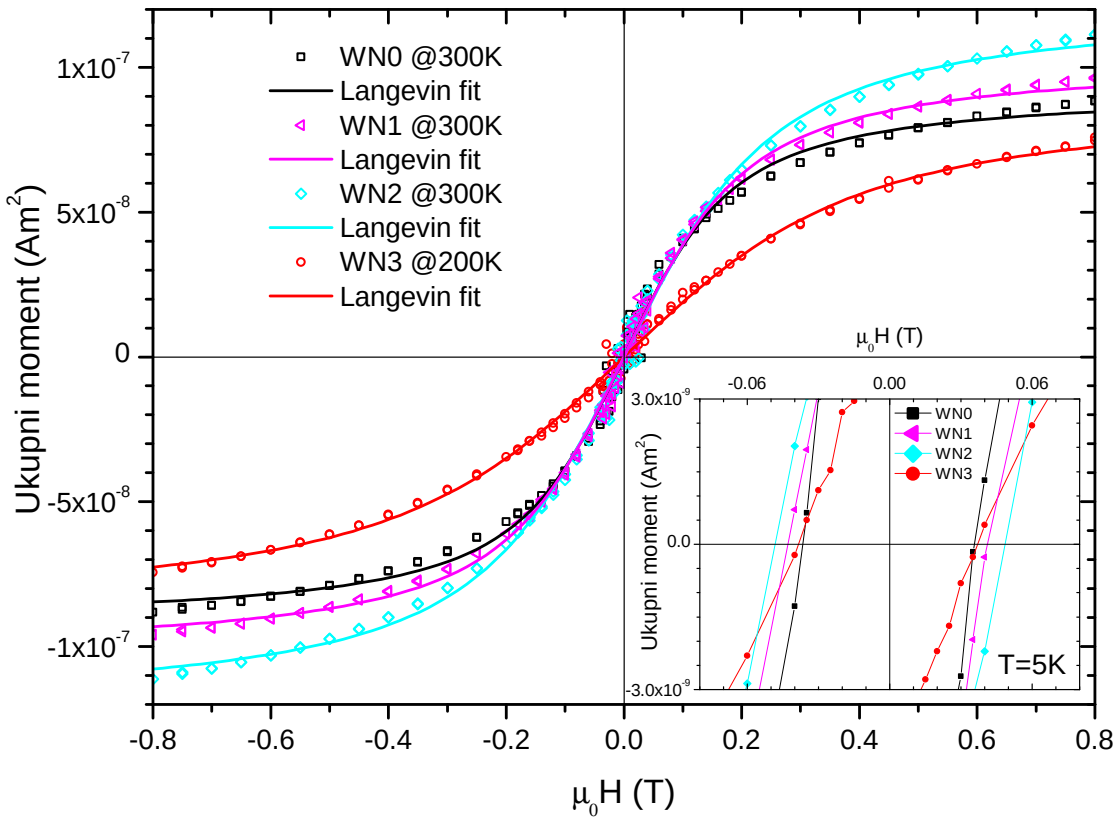
Slika 4.25: Temperaturna ovisnost magnetizacije (ZFC i FC) izmjerena u polju 0.01 T za uzorke WN0–WN3. Puna linija predstavlja prilagodbu na Curiejev zakon.

i FC krivulja uočava se ispod $T_{\mathrm{ir}} = (45 \pm 5)\,\mathrm{K}$, $(40 \pm 5)\,\mathrm{K}$, $(40 \pm 5)\,\mathrm{K}$ i $(22 \pm 1)\,\mathrm{K}$, redom za uzorke WN0, WN1, WN2 i WN3. Maksimum ZFC krivulja javlja se pri temperaturi blokiranja većine superspinova $T_{\mathrm{max}} = (35 \pm 5)\,\mathrm{K}$, $(35 \pm 5)\,\mathrm{K}$, $(30 \pm 5)\,\mathrm{K}$ i $(17 \pm 1)\,\mathrm{K}$, redom za uzorke WN0–WN3. Relativno mala razlika između T_{ir} i T_{max} (posebno kod uzorka WN1) povezana je s uskom raspodjelom iznosa magnetskih momenata, što je u skladu s rezultatima GISAXS analize (tablica 4.7).

Visine energijskih barijera U većine čestica izračunate pomoću relacije (4.1) iznose $(13 \pm 2) \times 10^{-21}$ J, $(13 \pm 2) \times 10^{-21}$ J, $(11 \pm 2) \times 10^{-21}$ J i $(6.3 \pm 0.4) \times 10^{-21}$ J; a za gustoće energije magnetske anizotropije K dobiva se: 0.9×10^6 J/m^3, 0.7×10^6 J/m^3, 0.8×10^6 J/m^3 i 1.11×10^6 J/m^3, redom za filmove WN0–WN3. Izračunate vrijednosti K ponovno ukazuju na značajan doprinos površinske anizotropije i anizotropije oblika ukupnoj energiji anizotropije jer su za red veličine veće od vrijednosti K za masivni nikal ($\sim 4 \times 10^4$ J/m^3).

Osim za $M(T)$ krivulju uzorka WN3 (MN4 iz prethodnog odjeljka), za $M(T)$ krivulje uzoraka WN0, WN1 i WN2 nije bilo moguće napraviti zadovoljavajuću matematičku prilagodbu niti na Curiejev zakon niti na Curie-Weissov zakon. Moguće je da se u spomenutim uzorcima pojavljuje interakcija među nanočesticama koja uzrokuje magnetski odziv različit od superparamagnetskog, ali za utvrđivanje magnetskog uređenja potrebno je obaviti daljnja opsežnija i detaljnija mjerenja [31].

Mjerenja izotermne magnetizacije u ovisnosti o magnetskom polju (-0.8 T $< H <$ 0.8 T) pri temperaturi 300 K (odnosno 200 K za WN3) prikazana su na slici 4.26. Osim



Slika 4.26: Ukupni magnetski moment u ovisnosti o magnetskom polju za uzorke WN0–WN3 pri višim temperaturama. Pune linije označavaju prilagodbu na Langevinovu funkciju. Umetak prikazuje uvećani detalj petlji histereze oko malih polja pri $T = 5$ K.

izraženog S-oblika, $M(H)$ krivulje pokazuju i histerezu pri temperaturi 5 K (umetak na slici 4.26), što je posljedica blokiranja magnetskih momenata ispod T_{ir}. Matematičkom prilagodbom Langevinove funkcije (4.2) na eksperimentalne podatke (pune linije na slici 4.26) dobivaju se sljedeće vrijednosti za magnetske momente čestica: $(6200 \pm 200)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za WN0, $(5500 \pm 100)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za WN1, $(4500 \pm 100)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za WN2 i $(1920 \pm 60)\,\mu_{\mathrm{B}}$ za WN3. Ovisno o temperaturi mjerenja, magnetizacija zasićenja kreće se u rasponu $(0.9-1.4)\times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$, $(1.0-1.5)\times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$, $(1.2-1.8)\times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$ i $(0.9-1.2)\times 10^{-7}\,\mathrm{Am}^2$, što daje 0.46 ± 0.07, 0.5 ± 0.1, 0.6 ± 0.1 i 0.41 ± 0.06 Bohrovih magnetona po atomu Ni redom u uzorcima WN0–WN3. Dobiveni iznosi za WM1 i WM2 prilično su blizu vrijednosti za masivni nikal ($0.58\,\mu_{\mathrm{B}}$), što bi značilo da, slično kao kod masivnog nikla, samo vrlo mali dio atoma Ni ne doprinosi ukupnoj magnetizaciji. Množenjem s prosječnim brojem atoma Ni po čestici može se izračunati njen prosječni magnetski moment: $1300\,\mu_{\mathrm{B}}$, $1360\,\mu_{\mathrm{B}}$, $1430\,\mu_{\mathrm{B}}$ i $720\,\mu_{\mathrm{B}}$; a množenjem magnetizacije zasićenja s ukupnim volumenom čestica dobivaju se vrijednosti: $1680\,\mu_{\mathrm{B}}$, $2340\,\mu_{\mathrm{B}}$, $2460\,\mu_{\mathrm{B}}$ i $1010\,\mu_{\mathrm{B}}$, sve redom za WN0–WN3. Razlike u iznosima momenta po čestici dobivenih različitim metodama mogu se pripisati dijelom greškama zbog aproksimacija, a dijelom specifičnosti metoda (odjeljak 4.2.1). Važno je naglasiti da rezultate prilagodbe uzoraka WN0, WN1 i WN2 na Langevinovu funkciju treba uzeti s rezervom jer ista vrijedi za paramagnetski sustav neovisnih momenata, što nije utvrđeno za spomenute uzorke.

Linearnom prilagodbom $M(H)$ krivulja u području 1 do 5 T dobiven je dijamagnetski član iz izraza (4.2), koji preračunat u molarnu susceptibilnost daje sljedeće vrijednosti: $-3.5 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am}^2/(\mathrm{mol\,T})$, $-4.6 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am}^2/(\mathrm{mol\,T})$, $-4.8 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am}^2/(\mathrm{mol\,T})$ i $-3.9 \times 10^{-5}\,\mathrm{Am}^2/(\mathrm{mol\,T})$, redom za uzorke WN0–WN3 (uz napomenu da su vrijednosti za molarnu susceptibilnost izračunate koristeći samo približne dimenzije uzoraka $5 \times 5 \times 0.5\,\mathrm{mm}^3$).

Rezultati magnetskih mjerenja uzoraka WN0–WN3 sažeti su u tablici 4.8.

Tablica 4.8: Magnetska svojstva filmova WN0–WN3. Oznake su definirane u opisu tablice 4.3.

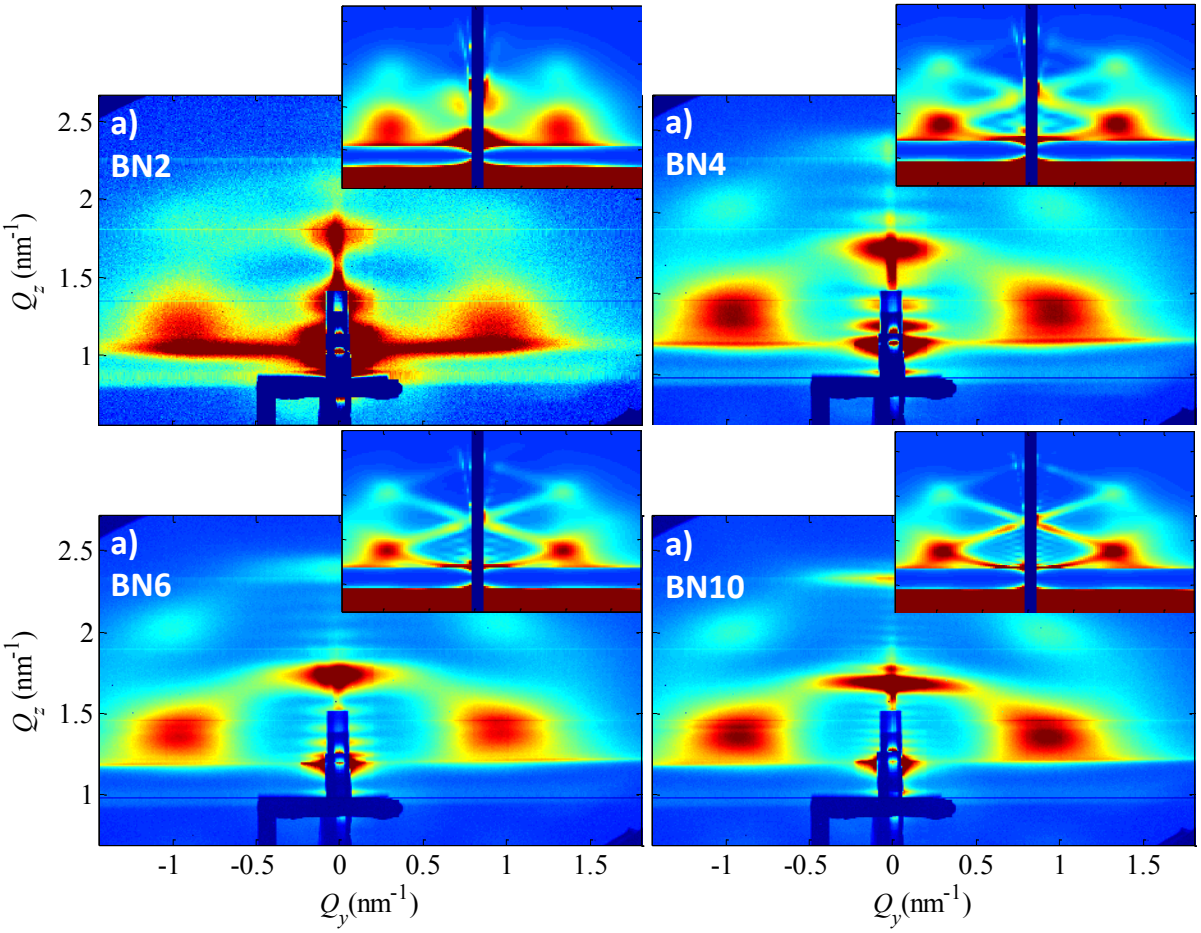
Uzorak	WN0	WN1	WN2	WN3
$C(10^{-5}\,\mathrm{Am^2K/T})$	-	-	-	9.13
$\mu(\mu_{\mathrm{B}})$	(1680)*	(2340)*	(2460)*	1680
$T_{\mathrm{max}}(\mathrm{K})$	35	35	30	17
$T_{\mathrm{ir}}(\mathrm{K})$	45	40	40	22
$U(10^{-21}\,\mathrm{J})$	13	13	11	6.3
$K(10^6\,\mathrm{J/m^3})$	0.9	0.7	0.8	1.11
$\mu_s(10^{-7}\,\mathrm{Am^2})$	0.9–1.4	1.0–1.5	1.2–1.8	0.9–1.2

*izračunato iz magnetizacije zasićenja.

4.3.4 Utjecaj broja slojeva

Konačno, kako bi se dobio bolji uvid u tijek samoorganizacije nanočestica Ni u 3D rešetku, pripravljena je serija uzoraka koji se razlikuju samo po broju deponiranih dvoslojeva i to 2, 4, 6 i 10 dvoslojeva, te su spomenuti uzorci redom označeni s BN2, BN4, BN6 i BN10. Ostali uvjeti depozicije odabrani su po uzoru na uvjete filma s ponajboljim uređenjem MN9 (odjeljak 4.3.2): temperatura depozicije 300°C, tlak radnog plina (Ar) 0.47 Pa, rotacija podloge 10 okr./min, snaga DC magnetrona 50 W (Ni) i RF magnetrona 300 W (Al_2O_3). Svaki dvosloj sastoji se od razdvojnog sloja čistog Al_2O_3 deponiranog u trajanju od 150 s (nom. debljina 3.5 nm) i miješanog sloja Ni+Al_2O_3 deponiranog 30 s (nom. debljina 2.5 nm).

GISAXS metodom izmjerene su mape intenziteta prikazane na slici 4.27. Dobro razdvojeni lateralni Braggovi maksimumi uočavaju se već kod filma BN2 sa samo dva dvosloja



Slika 4.27: Izmjerene GISAXS slike filmova BN2, BN4, BN6 i BN10. Umetci prikazuju simulirane 2D slike.

(slika 4.27a), što znači da se već unutar prva dva sloja formiraju mreže jednoliko odvojenih i dobro definiranih nanočestica Ni. Kod filmova s većim brojem slojeva, BN4, BN6 i BN10 (slike 4.27b, c i d), Braggovi maksimumi prelaze u Braggove "točke", a jasno su vidljive i Braggove "točke" višeg reda (na $Q_z \approx 2\,\mathrm{nm}^{-1}$) koje ukazuju na dobru korelaciju u položajima nanočestica među susjednim, ali i daljim slojevima. Eksperimentalne raspodjele intenziteta analizirane su numerički, čime su dobiveni strukturni parametri rešetke nanočestica navedeni u tablici 4.9. Korištenjem parametara iz tablice simulirane su slike

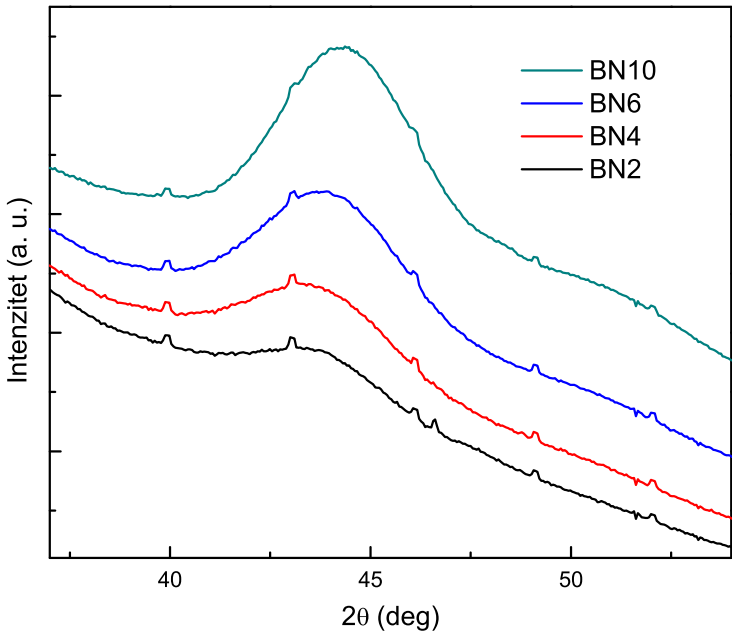
Tablica 4.9: Parametri nanočestičnih rešetki u filmovima BN2, BN4, BN6 i BN10 dobiveni matematičkom prilagodbom modela na GISAXS slike. Oznake su definirane u opisu tablice 4.4.

Uzorak	BN2	BN4	BN6	BN10
Broj dvoslojeva	2	4	6	10
a_0(nm)	5.6	5.9	6.0	6.2
c_0(nm)	5.7	5.6	5.7	5.7
σ_{LL}(nm)	2.0	1.7	1.6	1.7
σ_{LV}(nm)	0.01	0.01	0.01	0.01
σ_{VL}(nm)	1.1	0.9	1.0	0.9
σ_{VV}(nm)	0.10	0.08	0.12	0.08
R_L(nm)	1.8	1.6	1.5	1.6
R_V(nm)	1.6	1.6	1.6	1.7
σ_R(nm)	0.14	0.06	0.06	0.12
$V \pm \sigma_V$(nm^3)	22±4	17±1	15±1	18±3
c(NČ/cm^3)	5.5×10^{18}	5.0×10^{18}	4.9×10^{18}	4.6×10^{18}

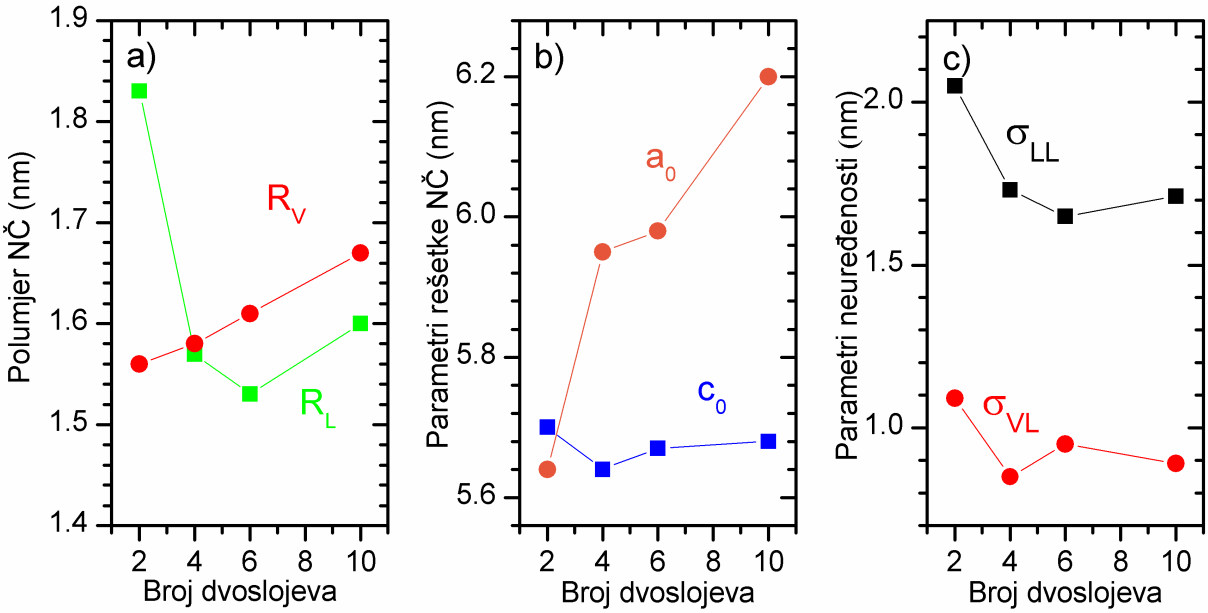
raspršenja i prikazane u umetcima slika 4.27a, b, c i d. Na svim slikama može se primijetiti vrlo dobro slaganje simuliranih i eksperimentalnih GISAXS mapa.

Kristalna struktura nanočestica istražena je GIWAXS mjerenjima koja su dana na slici 4.28. Dekonvolucijom se dobivaju vrhovi na $2\theta \approx 44.5°$ i $2\theta \approx 51.9°$ karakteristični za refleksiju Ni(111) odnosno Ni(200). To potvrđuje FCC tip unutrašnje kristalne strukture nanočestica. Spomenuti vrhovi rastu u intenzitetu s porastom broja slojeva što je sasvim očekivano zbog povećanja količine nikla u filmovima. Korištenjem Scherrerove formule (4.3) procijenjen je polumjer nanočestica (1.6 ± 0.1) nm, što se vrlo dobro slaže s rezultatima GISAXS analize.

Parametri iz tablice 4.9 prikazani su grafički na slici 4.29 u ovisnosti o broju dvoslojeva. Na grafu 4.29a vidljive su relativno male varijacije lateralnog R_L i vertikalnog R_V polumjera nanočestica pri čemu se može primijetiti da se već u filmu s četiri dvosloja formiraju praktički sferične nanočestice i imaju tendenciju blagog porasta s brojem slojeva, što se može obrazložiti produljenom difuzijom pri 300°C zbog duljeg trajanja depozicije. Nešto veći lateralni polumjer kod filma BN2 može se objasniti povećanom neuređenošću prvog



Slika 4.28: GIWAXS spektri uzoraka BN2, BN4, BN6 i BN10. Jednoliko razmaknuti mali vrhovi su artefakti detektora.



Slika 4.29: Ovisnost o broju dvoslojeva u filmu: (a) vertikalnog i lateralnog polumjera nanočestica (R_V i R_L), (b) parametara nanočestične rešetke (a_0 i c_0), (c) parametara neuređenosti unutar sloja i među slojevima (σ_{LL} i σ_{VL}).

sloja nanočestica i njihovim možebitnim srastanjem (pogledati sliku 2.3a). Graf 4.29b pokazuje da je period višesloja c_0 praktički konstantan kao što se i očekuje za programirani proces depozicije. Lateralni razmaci a_0 rastu s brojem dvoslojeva: to je posljedica

postupne transformacije rasporeda nanočestica u ravnini od početne izobličene heksagonske prema kvadratnoj 2D rešetki koja čini bazu stabilnog 3D BCT uređenja nanočestica unutar matrice Al_2O_3. Mehanizam spomenute transformacije objašnjen je u odjeljku 2.1 i potvrđen tamo navedenim referencama. Oba parametra neuređenosti σ_{LL} i σ_{VL} pokazuju slično ponašanje (slika 4.29c): smanje se već nakon prva dva dvosloja i zatim se vrlo malo mijenjaju. To ukazuje na stabilizaciju BCT rešetke već nakon 4–6 slojeva, što je dobiveno i Monte Carlo simulacijama (slika 2.3 i ref. [42]).

Poglavlje 5

Zaključak

Postizanje samoorganizacije niklenih nanočestica unutar dielektrične matrice jednostavnom metodom naizmjenične magnetronske depozicije dvaju različitih slojeva najvažniji je rezultat ovoga rada. Kombinacijom utjecaja difuzije i površinske morfologije mehanizam samoorganiziranog rasta nanočestica rezultira jednolikom veličinom nanočestica i njihovim pravilnim rasporedom u 2D/3D rešetku. Makroskopski parametri procesa depozicije uvelike određuju svojstva deponiranog filma. Provedeno je opsežno istraživanje utjecaja pojedinih parametara depozicije na oblik, unutrašnju strukturu i raspodjelu veličine nanočestica, te tip i stupanj uređenja istih u nanočestičnu rešetku. U tu svrhu deponirano je više serija različitih višeslojnih tankih filmova, u kojima se variranjem jednog parametra depozicije nastojalo utvrditi njegov utjecaj na strukturna i funkcionalna svojstva formirane nanočestične rešetke. Radi stjecanja cjelovite slike o strukturnim svojstvima dobivenih nanočestičnih rešetki provedena su detaljna strukturna mjerenja korištenjem više metoda (GISAXS, GIWAXS, TEM, SAED, AFM, TOF-ERDA, RBS), a radi uvida u funkcionalna svojstva i moguću primjenu dobivenih nanomaterijala na odabranim uzorcima obavljena su i magnetska mjerenja.

Dvije vrste dielektrične matrice korištene su u ovom istraživanju: SiO_2 i Al_2O_3. Nanočestice Ni formirane unutar matrice SiO_2 stvaraju 2D mreže paralelne podlozi bez značajnijih korelacija u položajima nanočestica među susjednim mrežama. To je u skladu s ranije utvrđenom činjenicom da matrica SiO_2 ima veću površinsku hrapavost od matrice Al_2O_3 [42, 44], zbog čega formirana nanočestična rešetka unutar SiO_2 ima znatno veći stupanj neuređenosti [45]. Nanočestice formirane već pri sobnoj temperaturi vrlo su malih dimenzija (ispod 1 nm) i imaju amorfnu unutrašnju strukturu. Tek pri povišenoj temperaturi podloge (400°C) zbog pojačane difuzije dolazi do kristalizacije unutrašnjosti nanočestica u FCC rešetku, ali s dimenzijama i dalje ispod nanometra i uz relativno široku raspodjelu veličina. Magnetska mjerenja ukazuju na superparamagnetsko ponašanje

sustava magnetskih momenata nanočestica, uz relativno široku raspodjelu iznosa magnetskih momenata, što je u skladu sa strukturom materijala. Izračunate gustoće energije magnetske anizotropije znatno su veće od vrijednosti za masivni nikal što potvrđuje da se radi o vrlo malim nanočesticama kod kojih prevladava doprinos od površinske anizotropije i anizotropije oblika.

Unutar matrice Al_2O_3 nanočestice Ni formiraju 3D rešetke znatno većeg stupnja uređenosti, s jasnom korelacijom položaja nanočestica među susjednim slojevima, što potvrđuje otprije poznat efekt zaglađivanja matrice Al_2O_3. Nanočestice nastaju već pri sobnoj temperaturi podloge, imaju uređenu FCC unutrašnju strukturu i relativno užu raspodjelu veličina nego unutar matrice SiO_2. Povećanje količine nikla u sloju rezultira većim nanočesticama, ali pritom njihove lateralne udaljenosti ostaju iste. To je znak da centri nukleacije nanočestica nastaju početnom stadiju depozicije svakog sloja Ni, zatim rastu dok se lateralno sasvim ne približe jedna drugoj, a nakon toga rastu samo u vertikalnom smjeru.

Povišena temperatura podloge pospješuje difuziju atoma i rast nanočestica. Dobivaju se znatno veće i lateralno udaljenije nanočestice, pravilnog sferičnog oblika i uske raspodjele veličina. Iako se pri povišenoj temperaturi podloge lateralna neuređenost rešetke ne smanjuje, značajno se popravljaju vertikalne korelacije položaja nanočestica koje se protežu i dalje od susjednih slojeva. Sve to zorno potvrđuju Braggove "točke" u eksperimentalnim GISAXS mapama intenziteta. Najpravilnije uređenje postignuto je depozicijom pri temperaturi podloge od 300°C. Magnetska mjerenja pokazuju tipično superparamagnetsko ponašanje sustava magnetskih čestica s uskom raspodelom iznosa magnetskih momenata. Primjetno je znatno smanjenje gustoće energije magnetske anizotropije kod filmova deponiranih pri povišenoj temperaturi podloge, što je povezano sa smanjenjem doprinosa površinske anizotropije i anizotropije oblika kako čestice bivaju veće i sferičnog oblika.

Kodepozicija matrice Al_2O_3 tijekom depozicije sloja Ni ima značajan utjecaj na samoorganizirani rast i uređenje nanočestične rešetke. Pokazano je da udio matrice u miješanom sloju znatno utječe na difuzijska svojstva u lateralnom smjeru (paralelno podlozi). S porastom udjela matrice Al_2O_3 smanjuje se samo lateralni polumjer, pri čemu se oblik nanočestica mijenja od spljoštenog k izduženom, a smanjuje se i njihova lateralna udaljenost. To je znak da prisutnost matrice otežava difuziju paralelno podlozi. Iz istog razloga smanjuje se stupanj uređenja nanočestične rešetke u lateralnom smjeru, ali se popravlja u smjeru rasta filma. Ipak, za veće udjele dielektrične komponente korisno je povisiti temperaturu podloge kako bi se pojačala difuzija i popravila kvaliteta uređenja. Za uzorak s najvećim udjelom matrice magnetska mjerenja potvrđuju superparamagnetsko ponašanje

karakteristično za sustav izoliranih magnetskih čestica. Nasuprot tome, kod uzoraka s manjim udjelom matrice magnetski odziv znatno odstupa od superparamagnetskog i u tijeku su detaljnija i opsežnija mjerenja kako bi se utvrdio tip magnetskog uređenja.

Radi uvida u tijek samoorganizacije nanočestica Ni u 3D rešetku istražen je utjecaj broja slojeva na parametre rešetke. Potvrđeno je da se početna neuređenost svojstvena prvom sloju nanočestica naglo smanjuje s brojem slojeva, pri čemu dolazi do transformacije od znatno izobličene 2D heksagonske rešetke u prvom sloju prema kvadratnoj rešetki u sljedećim slojevima (koja čini bazu BCT tipa uređenja karakterističnog za nanočestice unutar matrice Al_2O_3). Pravilnost i stacionarnost uređenja postiže se već nakon 4–6 slojeva što je u skladu s rezultatima Monte Carlo simulacija iz literature [41, 42].

Prikazani rezultati omogućavaju nastavak istraživanja u smjeru daljnjeg poboljšanja uniformnosti nanočestica i samoorganizacije duljeg dosega, zatim proučavanja i identificiranja magnetskih interakcija u nanočestičnim sustavima koji pokazuju odziv različit od superparamagnetskog, te priprave novih magnetskih i optoelektroničkih nanomaterijala interesantnih za potencijalnu primjenu u tehnologiji (pohrana podataka, senzori, fotovoltaici...).

Literatura

[1] R. P. Feynman, "There's Plenty of Room at the Bottom", *Engineering and Science*, **23**:5 (1960) 22-36, `http://resolver.caltech.edu/CaltechES:23.5.1960Bottom`

[2] S. Özkar, "Enhancement of catalytic activity by increasing surface area in heterogeneous catalysis." *Appl. Surf. Sci.* **256** (2009) 1272–1277.

[3] A. P. Alivisatos, "Semiconductor Clusters, Nanocrystals and Quantum Dots." *Science* **271** (1996) 933–937.

[4] M. A. Garcia, "Surface plasmons in metallic nanoparticles: fundamentals and applications." *J. Phys. D Appl. Phys.* **44** (2011) 283001.

[5] J. A. Scholl, A. L. Koh and J. A. Dionne, "Quantum plasmon resonances of individual metallic nanoparticles." *Nature* **483** (2012) 421–427.

[6] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, L. Folks and A. Moser, "Monodisperse FePt Nanoparticles and Ferromagnetic FePt Nanocrystal Superlattices." *Science* **287** (2000) 1989–1992.

[7] J. M. Slaughter, R. W. Dave, M. DeHerrera, M. Durlam, B. N. Engel, J. Janesky, N. D. Rizzo and S. Tehrani, "Fundamentals of MRAM Technology." *J. Supercond.* **15** (2002) 19–25.

[8] Y. A. Koksharov, *Magnetism of Nanoparticles: Effects of Size, Shape and Interactions*, In: S. P. Gubin (ed.), *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim (2009), pp. 197-254.

[9] V. N. Nikiforov and E. Yu. Filinova, *Biomedical Applications of Magnetic Nanoparticles*, In: S. P. Gubin (ed.), *Magnetic Nanoparticles*, Wiley-VCH, Weinheim (2009), pp. 393-456.

[10] H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazono, "Base-Metal Electrode-Multilayer Ceramic Capacitors: Past, Present and Future Perspectives." *Jpn. J. Appl. Phys.* **42** (2003) 1.

[11] S. Sanjabi, A. Faramarzi, M. H. Momen and Z. H. Barber, "Modeling of the Heterogeneous Formation of Ni Catalyst Particles for Carbon Nanotube Growth." *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 8652–8659.

[12] S. P. Gubin, Y. A. Koksharov, G. B. Khomutov and G. Y. Yurkov, "Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties." *Russ. Chem. Rev.* **74** (2005) 489–520.

[13] V. Mody, R. Siwale, A. Singh and H. Mody, "Introduction to metallic nanoparticles." *J. Pharm. Bioall. Sci.* **2** (2010) 282.

[14] A.-H. Lu, W. Schmidt, N. Matoussevitch, H. Bönnemann, B. Spliethoff, B. Tesche, E. Bill, W. Kiefer and F. Schüth, "Nanoengineering of a magnetically separable hydrogenation catalyst." *Angew. Chem. Int. Edit.* **43** (2004) 4303–4306.

[15] S. Sanjabi, A. Faramarzi, M. Hamdam Momen and Z. H. Barber, "Thermodynamics approach of the formation of Ni catalyst particles for carbon nanotubes growth." *J. Phys. Chem. Solids* **69** (2008) 1940–1944.

[16] Z. Han, F. Qiu, R. Eisenberg, P. L. Holland and T. D. Krauss, "Robust photogeneration of H_2 in water using semiconductor nanocrystals and a nickel catalyst." *Science* **338** (2012) 1321–1324.

[17] M. Ahamed, "Toxic response of nickel nanoparticles in human lung epithelial A549 cells." *Toxicol. In Vitro* **25** (2011) 930–936.

[18] J. Zhao, X. Shi, V. Castranova and M. Ding, "Occupational toxicology of nickel and nickel compounds." *J. Environ. Pathol. Toxicol. Oncol.* **28** (2009) 177–208.

[19] H. Bi, S. Li, Y. Zhang and Y. Du, "Ferromagnetic-like behavior of ultrafine NiO nanocrystallites." *J. Magn. Magn. Mater.* **277** (2004) 363–367.

[20] O. Cíntora-González, C. Estournes, M. Richard-Plouet and J. L. Guille, "Nickel nano-particles in silica gel monoliths: control of the size and magnetic properties." *Mater. Sci. Eng. C* **15** (2001) 179–182.

[21] W.-N. Wang, Y. Itoh, I. W. Lenggoro and K. Okuyama, "Nickel and nickel oxide nanoparticles prepared from nickel nitrate hexahydrate by a low pressure spray pyrolysis." *Mater. Sci. Eng. B* **111** (2004) 69–76.

[22] S. Doppiu, V. Langlais, J. Sort, S. Surinach, M. D. Baró, Y. Zhang, G. Hadjipanayis and J. Nogués, "Controlled Reduction of NiO Using Reactive Ball Milling under Hydrogen Atmosphere Leading to Ni-NiO Nanocomposites." *Chem. Mater.* **16** (2004) 5664–5669.

[23] S. K. Sharma, J. M. Vargas, M. Knobel, K. R. Pirota, C. T. Meneses, S. Kumar, C. G. Lee, P. G. Pagliuso and C. Rettori, "Synthesis and tuning the exchange bias in Ni–NiO nanoparticulate systems." *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 09D725.

[24] Y. Z. Zhou, J. S. Chen, B. K. Tay, J. F. Hu, G. M. Chow, T. Liu and P. Yang, "Ni–NiO core-shell nanoclusters with cubic shape by nanocluster beam deposition." *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 043111.

[25] M. Shviro and D. Zitoun, "Nickel nanocrystals: fast synthesis of cubes, pyramids and tetrapods." *RSC Adv.* **3** (2013) 1380–1387.

[26] Y. Hou, H. Kondoh, T. Ohta and S. Gao, "Size-controlled synthesis of nickel nanoparticles." *Appl. Surf. Sci.* **241** (2005) 218–222.

[27] Y. Pauleau, S. Kukielka, W. Gulbinski, L. Ortega and S. N. Dub, "Structure and physical properties of nickel films deposited by microwave plasma-assisted cathodic sputtering." *J. Phys. D Appl. Phys.* **39** (2006) 2803–2808.

[28] A. M. López-Beltrán and A. Mendoza-Galván, "The oxidation kinetics of nickel thin films studied by spectroscopic ellipsometry." *Thin Solid Films* **503** (2006) 40–44.

[29] N. Radić, P. Dubček, S. Bernstorff, I. Đerđ and A. M. Tonejc, "Structural study of nanocrystalline nickel thin films." *J. Appl. Crystallogr.* **40** (2007) s377–s382.

[30] B. G. Priyadarshini, S. Aich and M. Chakraborty, "Structural and morphological investigations on DC-magnetron-sputtered nickel films deposited on Si(100)." *J. Mater. Sci.* **46** (2011) 2860–2873.

[31] S. Bedanta and W. Kleemann, "Supermagnetism." *J. Phys. D Appl. Phys.* **42** (2009) 013001.

[32] S. D'Addato, L. Gragnaniello, S. Valeri, A. Rota, A. di Bona, F. Spizzo, T. Panozaqi and S. F. Schifano, "Morphology and magnetic properties of size-selected Ni nanoparticle films." *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 104318.

[33] D.-X. Chen, O. Pascu, A. Roig and A. Sanchez, "Size analysis and magnetic structure of nickel nanoparticles." *J. Magn. Magn. Mater.* **322** (2010) 3834–3840.

[34] J. Gong, L. L. Wang, Y. Liu, J. H. Yang and Z. G. Zong, "Structural and magnetic properties of hcp and fcc Ni nanoparticles." *J. Alloy. Compd.* **457** (2008) 6–9.

[35] P. Zhang, F. Zuo, F. K. Urban III, A. Khabari, P. Griffiths and A. Hosseini-Tehrani, "Irreversible magnetization in nickel nanoparticles." *J. Magn. Magn. Mater.* **225** (2001) 337–345.

[36] V. Bonanni, S. Bonetti, T. Pakizeh, Z. Pirzadeh, J. Chen, J. Nogués, P. Vavassori, R. Hillenbrand, J. Akerman and A. Dmitriev, "Designer Magnetoplasmonics with Nickel Nanoferromagnets." *Nano Lett.* **11** (2011) 5333–5338.

[37] K. R. Podolak, J. A. Smith and S. B. Wagner, "Manganese doping influence on the plasmon energy of nickel films." *Surf. Sci.* **606** (2012) 996–998.

[38] V. L. Krutyanskiy, I. A. Kolmychek, E. A. Gan'shina, T. V. Murzina, P. Evans, R. Pollard, A. A. Stashkevich, G. A. Wurtz and A. V. Zayats, "Plasmonic enhancement of nonlinear magneto-optical response in nickel nanorod metamaterials." *Phys. Rev. B* **87** (2013) 035116.

[39] J. S. Moya, T. Rodriguez-Suarez, S. Lopez-Esteban, C. Pecharromán, R. Torrecillas, L. A. Díaz and M. Nygren, "Diamond-like Hardening of Alumina/Ni Nanocomposites." *Adv. Eng. Mater.* **9** (2007) 898–901.

[40] J. I. Gittleman, B. Abeles and S. Bozowski, "Superparamagnetism and relaxation effects in granular Ni-SiO_2 and Ni-Al_2O_3 films." *Phys. Rev. B* **9** (1974) 3891–3897.

[41] M. Buljan, U. V. Desnica, M. Ivanda, N. Radić, P. Dubček, G. Dražić, K. Salamon, S. Bernstorff and V. Holý, "Formation of three-dimensional quantum-dot superlattices in amorphous systems: Experiments and Monte Carlo simulations." *Phys. Rev. B* **79** (2009) 035310.

[42] M. Buljan, J. Grenzer, A. Keller, N. Radić, V. Valeš, S. Bernstorff, T. Cornelius, H. T. Metzger and V. Holý, "Growth of spatially ordered Ge nanoclusters in an amorphous matrix on rippled substrates." *Phys. Rev. B* **82** (2010) 125316.

[43] M. Buljan, N. Radić, I. Bogdanović-Radović, Z. Siketić, K. Salamon, M. Jerčinović, M. Ivanda, G. Dražić and S. Bernstorff, "Influence of annealing conditions on the structural and photoluminescence properties of Ge quantum dot lattices in a continuous Ge+Al_2O_3 film." *Phys. Status Solidi A* **210** (2013) 1516–1521.

[44] M. Buljan, M. Jerčinović, Z. Siketić, I. Bogdanović-Radović, I. Delač Marion, M. Kralj, M. Ivanda, A. Turković, G. Dražić, S. Bernstorff and N. Radić, "Tuning the growth properties of Ge quantum dot lattices in amorphous oxides by matrix type." *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013) 1490–1500.

[45] M. Jerčinović, N. Radić, M. Buljan, J. Grenzer, I. Delač-Marion, M. Kralj, I. Bogdanović-Radović, R. Hübner, P. Dubček, K. Salamon and S. Bernstorff, "Self-assembled growth of Ni nanoparticles in amorphous alumina matrix." *J. Nanopart. Res.* **16** (2014) 2296.

[46] Z. Zhang and M. G. Lagally, "Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth." *Science* **276** (1997) 377–383.

[47] F. Ratto, A. Locatelli, S. Fontana, S. Kharrazi, S. Ashtaputre, S. K. Kulkarni, S. Heun and F. Rosei, "Diffusion Dynamics during the Nucleation and Growth of Ge/Si Nanostructures on Si(111)." *Phys. Rev. Lett.* **96** (2006) 096103.

[48] M. Fanfoni and M. Tomellini, "Film growth viewed as stochastic dot processes." *J. Phys. Condens. Mat.* **17** (2005) R571.

[49] A. Karmous, I. Berbezier and A. Ronda, "Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2." *Phys. Rev. B* **73** (2006) 075323.

[50] I. Berbezier, A. Karmous, P. D. Szkutnik, A. Ronda, A. Sgarlata, A. Balzarotti, P. Castrucci, M. Scarselli and M. De Crescenzi, "Formation and ordering of Ge nanocrystals on SiO_2 using FIB nanolithography." *Mat. Sci. Semicon. Proc.* **9** (2006) 812–816.

[51] J. Stangl, V. Holý and G. Bauer, "Structural properties of self-organized semiconductor nanostructures." *Rev. Mod. Phys.* **76** (2004) 725–783.

[52] C. Teichert, M. G. Lagally, L. J. Peticolas, J. C. Bean and J. Tersoff, "Stress-induced self-organization of nanoscale structures in SiGe/Si multilayer films." *Phys. Rev. B* **53** (1996) 16334–16337.

[53] J. Tersoff, C. Teichert and M. G. Lagally, "Self-Organization in Growth of Quantum Dot Superlattices." *Phys. Rev. Lett.* **76** (1996) 1675–1678.

[54] G. Springholz, V. Holy, M. Pinczolits and G. Bauer, "Self-Organized Growth of Three-Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and a Tunable Lattice Constant." *Science* **282** (1998) 734–737.

[55] P. Weiss, "L'hypothese du champ moléculaire et la propriété ferromagnétique." *J. Phys. Theor. Appl.* **6** (1907) 661–690.

[56] C. Kittel, "Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles." *Phys. Rev.* **70** (1946) 965–971.

[57] N. Novosel, *Magnetska svojstva odabranih nanočestica i njihov utjecaj na supravodljivost magnezijeva diborida*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2012.

[58] L. Néel, "Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites." *Ann. Géophys.* **5** (1949) 99–136.

[59] W. F. Brown, "Thermal Fluctuations of a Single-Domain Particle." *Phys. Rev.* **130** (1963) 1677–1686.

[60] J. A. Thornton and A. S. Penfold, *Cylindrical Magnetron Sputtering*, In: J. L. Vossen and W. Kern (eds.), *Thin Film Processes*, Academic Press, New York (1978).

[61] J. A. Thornton, "Diagnostic methods for sputtering plasmas." *J. Vac. Sci. Technol.* **15** (1978) 188–192.

[62] T. Car, *Pripravljanje magnetronskom depozicijom te neka svojstva amorfnih slitina na bazi volframa*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 1997.

[63] *Argon Sputtering Yields at 0° for* $100 \leq E \leq 100000\,eV$, National Physical Laboratory, Teddington, UK (2012), `http://resource.npl.co.uk/docs/science_technology/nanotechnology/sputter_yield_values/arsputtergroups.pdf`

[64] C. He, S. W. Rosencrance, Z. Postawa, C. Xu, R. Chatterjee, D. E. Riederer, B. J. Garrison and N. Winograd, "Angular, energy and population distributions of neutral atoms desorbed by keV ion beam bombardment of Ni{001}." *Nucl. Instrum. Meth. B* **100** (1995) 209–212.

[65] J. Winter, A. Hecimovic, T. de los Arcos, M. Böke and V. S. der Gathen, "Instabilities in high-power impulse magnetron plasmas: from stochasticity to periodicity." *J. Phys. D Appl. Phys.* **46** (2013) 084007.

[66] M. Buljan, O. Roshchupkina, A. Šantić, V. Holý, C. Baehtz, A. Mücklich, L. Horák, V. Valeš, N. Radić, S. Bernstorff and J. Grenzer, "Growth of a three-dimensional anisotropic lattice of Ge quantum dots in an amorphous alumina matrix." *J. Appl. Crystallogr.* **46** (2013) 709–715.

[67] U. Pietsch, V. Holý and T. Baumbach, *High-Resolution X-Ray Scattering: From Thin Films to Lateral Nanostructures*, 2nd edn. Springer-Verlag, New York (2004).

[68] R. Lazzari, "IsGISAXS: a program for grazing-incidence small-angle X-ray scattering analysis of supported islands." *J. Appl. Crystallogr.* **35** (2002) 406–421.

[69] S. K. Sinha, E. B. Sirota, S. Garoff and H. B. Stanley, "X-ray and neutron scattering from rough surfaces." *Phys. Rev. B* **38** (1988) 2297–2311.

[70] M. Buljan, K. Salamon, P. Dubcek, S. Bernstorff, I. D. Desnica-Frankovic, O. Milat and U. V. Desnica, "Analysis of 2D GISAXS patterns obtained on semiconductor nanocrystals." *Vacuum* **71** (2003) 65–70.

[71] *Austrian SAXS beamline at Elettra*, Elettra Sincrotrone, Trieste, Italy (2014), `http://www.elettra.trieste.it/elettra-beamlines/saxs.html`

[72] K. Salamon, *Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009.

[73] M. Buljan, *Svojstva poluvodičkih nanočestica u amorfnoj SiO_2 matrici*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.

[74] M. Buljan, N. Radić, S. Bernstorff, G. Dražić, I. Bogdanović-Radović and V. Holý, "Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: application to the study of quantum dot lattices." *Acta Crystallogr. A* **68** (2012) 124–138.

[75] A. Guinier, *X-ray Diffraction in Crystals. Imperfect Crystals and Amorphous Bodies*, Dover Publications, New York (1963).

[76] P. R. Buseck, *Minerals and Reactions at the Atomic Scale: Transmission Electron Microscopy*, vol. 27 of *Reviews in Mineralogy*, Mineralogical Society of America (1994).

[77] I. Horcas, R. Fernández, J. M. Gómez-Rodríguez, J. Colchero, J. Gómez-Herrero and A. M. Baro, "WSXM: A software for scanning probe microscopy and a tool for nanotechnology." *Rev. Sci. Instrum.* **78** (2007) 013705.

[78] H. J. Whitlow, G. Possnert and C. S. Petersson, "Quantitative mass and energy dispersive elastic recoil spectrometry: Resolution and efficiency considerations." *Nucl. Instrum. Meth. B* **27** (1987) 448–457.

[79] T. M. Stanescu, J. D. Meyer, H. Baumann and K. Bethge, "Time-of-flight spectrometry for materials analysis." *Nucl. Instrum. Meth. B* **50** (1990) 167–171.

[80] Z. Siketić, *Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta*, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2010.

[81] M. Buljan, D. Pajić, J. Sancho-Parramon, M. Jerčinović, V. Holy, I. Bogdanović-Radović, G. Dražić, V. Valeš, J. Endres, S. Bernstorff, K. Zadro, O. Gamulin and N. Radić, "Ultra small Ni nanoparticles in amorphous SiO_2 matrix: structural, optical and magnetic properties", u pripremi.

[82] C. Kittel, "Physical Theory of Ferromagnetic Domains." *Rev. Mod. Phys.* **21** (1949) 541–583.

[83] M. B. Stearns, In: H. P. J. Wijn (ed.), *3d, 4d and 5d Elements, Alloys and Compounds*, Landolt-Börnstein, New Series, Group III, Vol. 19, Pt. a, Springer, Berlin (1986), p. 34.

Životopis

Marko Jerčinović rođen je 1982. godine u Brežicama u Sloveniji. Osnovnu školu završio je u Samoboru, a V. gimnaziju u Zagrebu. 2007. godine diplomirao je inženjerski smjer fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu s diplomskim radom *Utjecaj nanodefekata na kritične struje i polja supravodiča* MgB_2 pod vodstvom prof. dr. sc. Emila Babića. Iste godine zaposlen je kao znanstveni novak u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu gdje je radio na znanstvenom projektu *Novi amorfni i nanostrukturirani tankoslojni materijali* (glavni istraživač dr. sc. Nikola Radić). 2008. godine upisao je poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij fizike, smjer fizika kondenzirane materije, na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Autor je i suautor 11 znanstvenih radova te je sudjelovao na 13 znanstvenih skupova i 3 znanstvene radionice. U akademskoj godini 2008./09. sudjelovao je u izvođenju nastave (vježbe iz kolegija *Odabrana poglavlja fizike čvrstog stanja*) na Fizičkom odsjeku PMF-a. Aktivno je sudjelovao na nekoliko događanja s ciljem popularizacije znanosti (Otvoreni dani IRB-a, Noć istraživača).

Oženjen je i otac troje djece.

Popis radova

Znanstveni radovi u CC časopisima

1. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Buljan, Maja; Grenzer, Jörg; Delač-Marion, Ida; Kralj, Marko; Bogdanović-Radović, Ivančica; Hübner, René; Dubček, Pavo; Salamon, Krešimir; Bernstorff, Sigrid. *Self-assembled growth of Ni nanoparticles in amorphous alumina matrix*, Journal of nanoparticle research **16** (2014), 2296 (10 pp.).

2. Buljan, Maja; **Jerčinović, Marko**; Siketić, Zdravko; Bogdanović-Radović, Ivančica; Delač Marion, Ida; Kralj, Marko; Ivanda, Mile; Turković, Aleksandra; Dražić, Goran; Bernstorff, Sigrid; Radić, Nikola. *Tuning the growth properties of Ge quantum dot lattices in amorphous oxides by matrix type*, Journal of applied crystallography **46** (2013), 5; 1490-1500.

3. Buljan, Maja; Radić, Nikola; Bogdanović- Radović, Ivančica; Siketić, Zdravko; Salamon, Krešimir; **Jerčinović, Marko**; Ivanda, Mile; Dražić, Goran; Bernstorff, Sigrid. *Influence of annealing conditions on the structural and photoluminescence properties of Ge quantum dot lattices in a continuous Ge+Al_2O_3 film*, Physica status solidi A: Applications and materials science **210** (2013), 1-6.

4. Buljan, Maja; Radić, Nikola; Ivanda, Mile; Bogdanović-Radović, Ivančica; Karlušić, Marko; Grenzer, Joerg; Prucnal, Slawomir; Dražić, Goran; Pletikapić, Galja; Svetličić, Vesna; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff Sigrid; Holy Vaclav. *Ge quantum dot lattices in Al2O3 multilayers*, Journal of nanoparticle research **15** (2013), 1485 (13 pp.).

5. Car, Tihomir; Ivkov, Jovica; **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola. *The relaxation processes in the Al-(Nb, Mo, Ta, W) binary amorphous thin films*, Vacuum **98** (2013), S.I.; 75-80.

6. Salamon, Krešimir; Milat, Ognjen; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *Structure and morphology of magnetron sputtered W films studied by x-ray methods*, Journal of physics D: Applied physics **46** (2013), 095304 (10 pp.).

7. Xu, X.; Kim, J. H.; Zhang, Y.; **Jerčinović, Marko**; Babić, Emil. *Critical current density performance of malic acid doped magnesium diboride wires at different operating temperatures*, International Journal of Modern Physics B **23** (2009), 17; 3497-3502.

8. Kim, J. H.; Dou, S. X.; Oh, Sangjun; **Jerčinović, Marko**; Babić, Emil; Nakane, T.; Kumakura, H. *Correlation between doping induced disorder and superconducting properties in carbohydrate doped MgB_2*, Journal of Applied Physics **104** (2008), 6; 063911 (5 pp.).

9. Shcherbakova, Olga V.; Pan, A. V.; Wang, J. L.; Shcherbakov, A. V.; Dou, Shi Xue; Babić, Emil; **Jerčinović, Marko**; Husnjak, Ozren. *Sugar as an optimal carbon source for the enhanced performance of MgB_2 superconductors at high magnetic fields*, Superconductor Science and Technology **21** (2008), 1; 015005 (7 pp.).

Znanstveni radovi u drugim časopisima

1. Babić, Emil; **Jerčinović, Marko**; Kim, J.H.; Dou, X. *Vortex pinning in CNT-doped MgB_2 superconductor*, Journal of optoelectronics and advanced materials-Symposia **1** (2009), 3; 455-458.

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Radić, Nikola; Salamon, Krešimir; Dubček, Pavo; Milat, Ognjen; **Jerčinović, Marko**; Dražić, Goran; Bernstorff, Sigrid. *Nanoscale multilayers as optical elements for X-ray photolitography*, MIPRO 2011 - 34th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - Proceedings; Ivanda, Mile (ur.); Zagreb: MIPRO Croatian Society, 2011., 27-30.

Sažetci u zbornicima skupova

1. **Jerčinović, Marko**; Buljan, Maja; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid; Dražić, Goran; Pajić, Damir; Zadro, Krešo. *Self-organization of nickel nanoparticles in dielectric matrices*, 19th International Vacuum Congress: Abstract book, Paris, France, 2013., pp. 2208-2209 (poster, međunarodna recenzija).

2. Car, Tihomir; Ivkov, Jovica; Radić, Nikola; **Jerčinović, Marko**. *Model of relaxation and crystallization kinetics of amorphous Al-(Mo, W) thin films under isochronal heating*, 19th International Vacuum Congress: Abstract book, Paris, 2013., p. 2252 (poster, međunarodna recenzija).

3. Milat, Ognjen; Salamon, Krešimir; Kovačević, Zorana; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola. *Morphology and Structure of Sputtered W Thin Films*, 19th International Vacuum Congress: Abstract book, Paris, France, 2013., pp. 2565-2566 (poster, međunarodna recenzija).

4. **Jerčinović, Marko**; Buljan, Maja; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid; Dražić, Goran; Pajić, Damir; Zadro, Krešo. *Self-organization of nickel nanoparticles in dielectric matrices*, 20th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technologies: Programme and book of abstracts; Mozetič, Miran; Vesel, Alenka (ur.); Ljubljana, Slovenia: Slovenian Society for Vacuum Technique, 2013., p. 33 (poster, međunarodna recenzija).

5. Car, Tihomir; Ivkov, Jovica; Radić, Nikola; **Jerčinović, Marko**. *Model of relaxation kinetics of amorphous Al-(Mo, W) thin films under isochronal heating*, 20th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technologies: Programme and book of abstracts; Mozetič, Miran; Vesel, Alenka (ur.); Ljubljana, Slovenia: Slovenian Society for Vacuum Technique, 2013., p. 30 (poster, međunarodna recenzija).

6. **Jerčinović, Marko**; Kušević, Ivica; Babić, Emil; Kim, J.H. *J_c-B-T surface and irreversibility field in CNT doped MgB_2 tapes and wires*, 11th European Conference on Applied Superconductivity, 2013., p. 335 (poster, međunarodna recenzija).

7. **Jerčinović, Marko**; Car, Tihomir; Radić, Nikola; Ivkov, Jovica. *Relaxation-crystallization processes in Al-TE binary amorphous thin films*, 14th Joint Vacuum Conference (JVC 14) and 12th European Vacuum Conference (EVC 12) and 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society (AMDVG 11) and 9th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting (CROSLOVM 19): Programme and book of abstracts; Radić, Nikola; Milošević, Slobodan (ur.); Zagreb: Croatian Vacuum Society, 2012., p. 69 (poster, međunarodna recenzija).

8. Buljan, Maja; Radić, Nikola; Ivanda, Mile; Bogdanović-Radović, Ivančica; Karlušić, Marko; Dražić, G.; Pletikapić, Galja; Svetličić, Vesna; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid; Holý, V. *Ge Quantum Dots in Alumina Multilayers: Self-Assembly for Advanced Properties*, 14th Joint Vacuum Conference (JVC 14) and 12th European Vacuum Conference (EVC 12) and 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society (AMDVG 11) and 9th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting (CROSLOVM 19): Programme and book of abstracts; Radić, Nikola; Milošević, Slobodan (ur.); Zagreb: Croatian Vacuum Society, 2012., p. 52 (predavanje, međunarodna recenzija).

9. Car, Tihomir; **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Ivkov, Jovica. *Connection between activation energy of crystallization and elastic energy of the Al-TE amorphous alloys*, 14th Joint Vacuum Conference (JVC 14) and 12th European Vacuum Conference (EVC 12) and 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society (AMDVG 11) and 9th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting (CROSLOVM 19): Programme and book of abstracts; Radić, Nikola; Milošević, Slobodan (ur.); Zagreb: Croatian Vacuum Society, 2012., p. 128 (poster, međunarodna recenzija).

10. Salamon, Krešimir; Milat, Ognjen; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *X-ray study of structure and morphology of magnetron*

sputtered W thin films, 14th Joint Vacuum Conference (JVC 14) and 12th European Vacuum Conference (EVC 12) and 11th Annual Meeting of the German Vacuum Society (AMDVG 11) and 9th Croatian-Slovenian Vacuum Meeting (CROSLOVM 19): Programme and book of abstracts; Radić, Nikola; Milošević, Slobodan (ur.); Zagreb: Croatian Vacuum Society, 2012., p. 67 (poster, međunarodna recenzija).

11. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Buljan, Maja; Dubček, Pavo; Ristić, Mira; Sancho Parramon, Jordi; Salamon, Krešimir; Bernstorff, Sigrid; Holý, Václav. *Niklene nanočestice formirane metodom magnetronskog rasprašenja*, Knjiga sažetaka: Sedmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, 13.-16. listopada 2011., Primošten; Gajović, Andreja; Tokić, Vedrana; Zorić, Maja; Maruščak, Tomislav (ur.); Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2011., p. 145 (poster, domaća recenzija).

12. Radić, Nikola; Buljan, Maja; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Bogdanović-Radović, Ivančica; Sancho Parramon, Jordi; Ivkov, Jovica; Bernstorff, Sigrid. *Struktura, optičke i električne osobine dopiranih ZnO tankih filmova pripravljenih magnetronskim rasprašenjem*, Knjiga sažetaka: Sedmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, 13.-16. listopada 2011., Primošten; Gajović, Andreja; Tokić, Vedrana; Zorić, Maja; Maruščak, Tomislav (ur.); Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2011., p. 131 (poster, domaća recenzija).

13. Salamon, Krešimir; Milat, Ognjen; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *Istraživanje W/C višeslojnih rentgenskih zrcala pomoću metoda raspršenja rentgenskog zračenja u mali kut*, Knjiga sažetaka: Sedmi znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva, 13.-16. listopada 2011., Primošten; Gajović, Andreja; Tokić, Vedrana; Zorić, Maja; Maruščak, Tomislav (ur.); Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2011., p. 147 (poster, domaća recenzija).

14. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Buljan, Maja; Dubček, Pavo; Ristić, Mira; Sancho-Parramon, Jordi; Salamon, Krešimir; Bernstorff, Sigrid; Holý, Václav. *Nickel nanoparticles formed by magnetron sputtering*, 18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique: Programme and Book of Abstracts; Mozetič, Miran; Vesel, Alenka (ur.); Ljubljana: Slovenian Society for Vaccum Technique, 2011., p. 14 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija).

15. Radić, Nikola; Dubček, Pavo; Salamon, Krešimir; Dražić, Goran; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *Lateral continuity of ultrathin tungsten layers*, 18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique: Programme and Book of Abstracts; Mozetič, Miran; Vesel, Alenka (ur.); Ljubljana: Slovenian Society for Vaccum Technique, 2011., p. 39 (poster, međunarodna recenzija).

16. Salamon, Krešimir; Milat, Ognjen; Radić, Nikola; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *Characterization of W/C multilayer mirrors by small angle x-ray scattering techniques*, 18th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique: Programme and Book of Abstracts; Mozetič, Miran; Vesel, Alenka (ur.); Ljubljana: Slovenian Society for Vaccum Technique, 2011., p. 17 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija).

17. Radić, Nikola; Dubček, Pavo; Maksimović, Aleksandar; Salamon, Krešimir; **Jerčinović, Marko**; Dražić, Goran; Bernstorff, Sigrid. *A growth of C/W multilayers - experiment and modelling*, 15th International Conference on Thin Films (ICTF-15): CD Book of Abstracts; Kyoto, Japan, 2011., O-S2-08 (pozvano predavanje, međunarodna recenzija).

18. Radić, Nikola; Salamon, Krešimir; Dubček, Pavo; Dražić, Goran; **Jerčinović, Marko**; Bernstorff, Sigrid. *Lateral continuity of ultrathin tungsten layers for X-ray mirrors*, E-MRS 2011 Spring Meeting: USB Book of Abstracts; Nice, France, 2011., (poster, međunarodna recenzija).

19. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Stubičar, Mirko; Demoli, Nazif; Milat, Ognjen. *Analysis of thin films buckling patterns*, Programme and book of abstracts: 13th Joint Vacuum Conference: JVC 13: June 20-24, 2010: Hotel Patria, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovak Republic; Veselý, Marian; Vincze, Andrej; Vávra, Ivo (ur.); Brno: Tribun EU, 2010., p. 154 (poster, međunarodna recenzija).

20. Radić, Nikola; **Jerčinović, Marko**; Salamon, Krešimir; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid. *W/C multilayer growth - experiment and modelling*, Programme and book of abstracts: 13th Joint Vacuum Conference: JVC 13: June 20-24, 2010: Hotel Patria, Štrbské Pleso, High Tatras, Slovak Republic; Veselý, Marian; Vincze, Andrej; Vávra, Ivo (ur.); Brno: Tribun EU, 2010., p. 140 (poster, međunarodna recenzija).

21. Radić, Nikola; **Jerčinović, Marko**; Salamon, Krešimir; Dubček, Pavo; Ivanda, Mile; Bernstorff, Sigrid. *C/W nanolaminates - alternating various C & W phases*, EMRS 2010 Spring Meeting, Symposium L: Carbon- or nitrogen-containing nanostructured composite films; Braic, Mariana; Tessier, Pierre-Yves; Tamulevicius, Sigitas (ur.); Strasbourg: European Science Foundation, 2010. (pozvano predavanje, međunarodna recenzija).

22. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Stubičar, Mirko; Zorc, Hrvoje. *Calculation of Internal Stress from Thin Film Buckling Pattern*, 16th International Scientific Meeting on Vacuum Science and Technique: Book of Abstracts; Kovač, Janez; Mozetič, Miran (ur.); Ljubljana: Društvo za vakuumsko tehniko Slovenije, 2009., p. 20 (poster, međunarodna recenzija).

23. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Stubičar, Mirko; Zorc, Hrvoje. *Određivanje naprezanja u tankom filmu metodom promatranja ispupčenja*, Zbornik sažetaka 6. znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva; Buljan, Hrvoje; Horvatić, Davor (ur.); Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2009., p. 148 (poster, domaća recenzija).

24. Babić, Emil; **Jerčinović, Marko**; Kim, J.H.; Dou, S.X. *Vortex pinning in CNT-doped MgB_2 superconductor*, Condensed Matter Physics Conference of Balkan Countries; Mugla: Mugla University, 2008., p. 81 (poster, međunarodna recenzija).

25. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Siketić, Zdravko; Grötszchel, Rainer. *Interakcija magnetrona u kodepozicijskom režimu*, 15. Međunarodni sastanak Vakuumska

znanost i tehnika, ZBORNIK SAŽETAKA; Radić, Nikola; Capan, Ivana (ur.); Zagreb: Hrvatsko vakuumsko društvo, 2008., pp. 10-11 (poster, međunarodna recenzija).

26. **Jerčinović, Marko**; Radić, Nikola; Siketić, Zdravko; Grötszchel, Rainer. *Chemical composition of alloys prepared by magnetron sputtering*, JVC-12/EVC-10/AMDVG-7 Programme and Book of Abstracts; Bohatka, Sandor (ur.); Balatonalmadi: Roland Eötvös Physical Society, 2008., p. 48 (poster, međunarodna recenzija).

27. **Jerčinović, Marko**; Siketić, Zdravko; Grötzschel, Rainer; Radić, Nikola. *Interaction of Magnetrons in a Codeposition Mode*, Proceedings of ICTF14 & RSD2008; De Gryse, Roger; Depla, Diederik; Poelman, D.; Mahieu, S.; Leroy, W.P.; Poelman, H. (ur.); Ghent: University of Ghent, 2008., p. 331 (poster, međunarodna recenzija).

28. Radić, Nikola; Dubček, Pavo; **Jerčinović, Marko**; Ristić, Mira; Musić, Svetozar; Tonejc, Antun; Bernstorff, Sigrid. *Surface Layer Morphology of Tungsten-Carbon Thin Films*, Proceedings of ICTF14 & RSD2008; De Gryse, Roger; Depla, Diederik; Poelman, D.; Mahieu, S.; Leroy, W.P.; Poelman, H. (ur.); Ghent: University of Ghent, 2008., p. 299 (poster, međunarodna recenzija).

29. **Jerčinović, Marko**; Babić, Emil. *Pojačanje zapinjanja magnetskih vrtloga u supravodiču MgB_2 dopiranom ugljikovim nanocjevčicama*, Knjiga sažetaka 5. znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva; Hrvatsko fizikalno društvo; Zagreb: Hrvatsko fizikalno društvo, 2007., p. 108 (poster, domaća recenzija).