Sinteza i morfološka analiza potencijalnog mezoporoznog metamaterijala

Lukić, Tomislav

Undergraduate thesis / Završni rad

2018

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Split, Faculty of Chemistry and Technology / Sveučilište u Splitu, Kemijsko-tehnološki fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:167:608479

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of chemistry and technology - University of Split

zir.nsk.hr

UNIVERSITY OF SPLIT

dabar

DIGITALNI AKADEMSKI ARHIVI I REPOZITORIJI

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SINTEZA I MORFOLOŠKA ANALIZA POTENCIJALNOG MEZOPOROZNOG METAMATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

TOMISLAV LUKIĆ

Matični broj: 865

Split, srpanj 2018.

SVEUČILIŠTE U SPLITU

KEMIJSKO-TEHNOLOŠKI FAKULTET

SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ KEMIJSKE TEHNOLOGIJE

SMJER KEMIJSKO INŽENJERSTVO

SINTEZA I MORFOLOŠKA ANALIZA POTENCIJALNOG MEZOPOROZNOG METAMATERIJALA

ZAVRŠNI RAD

TOMISLAV LUKIĆ

Matični broj: 865

Split, srpanj 2018.

UNIVERSITY OF SPLIT

FACULTY OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY

UNIVERSITY UNDERGRADUATE STUDY OF CHEMICAL TECHNOLOGY

STUDY ORIENTATION: CHEMICAL ENGINEERING

SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF A POTENTAL MESOPOROUS METAMATERIAL

BACHELOR THESIS

TOMISLAV LUKIĆ

Parent number: 865

Split, July 2018.

TEMELJNA DOKUMENTACIJSKA KARTICA

ZAVRŠNI RAD

Sveučilište u Splitu

Kemijsko-tehnološki fakultet u Splitu

Sveučilišni preddiplomski studij kemijske tehnologije

Smjer: Kemijsko inženjerstvo

Znanstveno područje: Tehničke znanosti

Znanstveno polje: Kemijsko inženjerstvo

Tema rada "Sinteza i morfološka analiza potencijalnog mezoporoznog metamaterijala" je prihvaćena na 21. sjednici Fakultetskog vijeća Kemijsko-tehnološkog fakulteta

Mentor: Dr.sc. Magdy Lučić Lavčević, izvanredni profesor

SINTEZA I MORFOLOŠKA ANALIZA POTENCIJALNOG MEZOPOROZNOG METAMATERIJALA

Tomislav Lukić, 865

Sažetak: Područje metamaterijala obrađeno je klasifikacijom i opisom, koji je opširniji za najzastupljenije primjere. Također su prikazane osnovne teorijske činjenice, koje objašnjavaju pojave u njima. Dan je poseban osvrt na porozne metamaterijale, koji su često i nanostrukturirani. Mogućnost preparacije i karakterizacije takvih materijala ilustrirana je na primjeru odabranog filma cinkovog oksida, u eksperimentalnom dijelu rada. Obrađen je uzorak mezoporoznog ZnO filma dobiven,depozicijom na posebno prepariranim podlogama, putem hidrotermalne sinteze uz SDS surfaktant. SEM i GIXD analiza uzoraka pokazala je da je film uniforman, s površinom koja ukazuje na poroznost i s jako izraženom kristalografskom teksturom. GISAXS metodom analize određeno je da objekti raspršenja čine uređen sustav mezopora te je procijenjena udaljenost između njih. Predložen je model kojim se može predstaviti ovakva mezoporozna morfologija filmova, koja ih klasificira kao potencijalne metamaterijale ili njihove komponente.

Ključne riječi: Metamaterijali, ZnO, filmovi, mezoporoznost, GISAXS

Rad sadrži: 36 stranica, 11 slika, 32 reference

Jezik izvornika: hrvatski

Sastav povjerenstva za obranu:

1. Dr.sc. Dražan Jozić, izvanredni profesor
2. Dr.sc. Matko Erceg, izvanredni profesor
3. Dr.sc. Magdy Lučić Lavčević, izvanredni profesor

Datum obrane: 16.07.2018.

Rad je u tiskanom i elektroničkom (pdf format) obliku pohranjen u Knjižnici Kemijsko-tehnološkog fakulteta Split, Ruđera Boškovića 33

BASIC DOCUMENTATION CARD

BACHELOR THESIS

University of Split

Faculty of Chemistry and Technology Split

University undergraduate study of Chemical technology

Study orientation: Chemical engineering

Scientific area: Applied sciences

Scietific field: Chemical engineering

Thesis subject "Synthesis and morphological analysis of a potential mesoporous metamaterial" was approved by Faculty Council of Faculty of Chemistry and Technology, session no. 21.

Mentor: Magdy Lučić Lavčević – PhD, associate professor

SYNTHESIS AND MORPHOLOGICAL ANALYSIS OF A POTENTIAL MESOPOROUS METAMATERIAL

Tomislav Lukić, 865

Abstract: The area of the metamaterials is presented by classification and description, which is more extensive for the most commonly used examples. Basic theoretical facts are also given, which explain their specific phenomena. Particular attention is paid to porous metal materials, which are often nanostructured. The ability to prepare and characterize such materials is illustrated by the example of a selected zinc oxide film, in the experimental part of the work. Sample of microporous ZnO film was obtained by deposition on the specially prepared substrate, via hydrothermal synthesis with the SDS surfactant. SEM and GIXD sample analyzes have shown that the film is uniform, with a surface that indicates porosity and with a very pronounced crystallographic texture. The GISAXS analysis method determined that the scattering objects make a well-ordered mesoporous system. Periodic distance between pores was estimated. A model has been proposed to present such mesoporous morphology of films, which classifies them as potential metamaterials, or their components.

Keywords: Metamaterials, ZnO, films, mesoporosity, GISAXS

Thesis contains: 36 pages, 11 images, 32 references

Original in: Croatian

Defence committee:

1. Dražan Jozić – PhD, associate professor
2. Matko Erceg – PhD, associate professor
3. Magdy Lučić Lavčević – PhD, associate professor

Defence date : 16.07.2018.

Printed and electronic (pdf format) versions of thesis are deposed in: Library of Faculty of Chemistry and Technology Split, Ruđera Boškovića 33

Završni rad je izrađen na Zavodu za fiziku, Kemijsko-tehnološkog fakulteta u Splitu pod mentorstvom izv.prof.dr.sc. Magdy Lučić Lavčević, u razdoblju od ožujka do rujna 2017. godine.

Ovim putem želim se zahvaliti svojoj mentorici izv.prof.dr.sc Magdy Lučić Lavčević čije mi je znanje i iskustvo uvelike pomoglo pri izradi ovog rada. Također se želim zahvaliti svim profesorima Kemijsko-tehnološkog fakulteta na uloženom trudu tokom godina studiranja.

Posebne zahvale želim uputiti svojoj obitelji i prijateljima bez čije podrške moje studiranje i izrada ovog rada ne bi bili mogući.

ZADATAK ZAVRŠNOG RADA

- Klasificirati metamaterijale.
- Objasniti teorijske osnove i načela njihove funkcionalnosti s naglaskom na elektromagnetskim metamaterijalima.
- Opisati najpopularnije primjere.
- Ispitati mogućnosti priprave i analize morfologije potencijalnog metamaterijala dobivenog kemijskom depozicijom iz vodene otopine, u obliku mezoporoznog ZnO filma.
- Koristiti rezultate karakterizacije pretražnim elektronskim mikroskopom te raspršenjem i difrakcijom rentgenskih zraka sinhrotronskog izvora pri malom kutu upada.

.

SAŽETAK

Područje metamaterijala obrađeno je klasifikacijom i opisom, koji je opširniji za najzastupljenije primjere. Također su prikazane osnovne teorijske činjenice, koje objašnjavaju pojave u njima. Dan je poseban osvrt na porozne metamaterijale, koji su često i nanostrukturirani. Mogućnost preparacije i karakterizacije takvih materijala ilustrirana je na primjeru odabranog filma cinkovog oksida, u eksperimentalnom dijelu rada. Obrađen je uzorak mezoporoznog ZnO filma dobiven,depozicijom na posebno prepariranim podlogama, putem hidrotermalne sinteze uz SDS surfaktant. SEM i GIXD analiza uzoraka pokazala je da je film uniforman, s površinom koja ukazuje na poroznost i s jako izraženom kristalografskom teksturom. GISAXS metodom analize određeno je da objekti raspršenja čine uređen sustav mezopora te je procijenjena udaljenost između njih. Predložen je model kojim se može predstaviti ovakva mezoporozna morfologija filmova, koja ih klasificira kao potencijalne metamaterijale ili njihove komponente.

Ključne riječi: Metamaterijali, ZnO, filmovi, mezoporoznost, GISAXS

SUMMARY

The area of the metamaterials is presented by classification and description, which is more extensive for the most commonly used examples. Basic theoretical facts are also given, which explain their specific phenomena. Particular attention is paid to porous metal materials, which are often nanostructured. The ability to prepare and characterize such materials is illustrated by the example of a selected zinc oxide film, in the experimental part of the work. Sample of microporous ZnO film was obtained by deposition on the specially prepared substrate, via hydrothermal synthesis with the SDS surfactant. SEM and GIXD sample analyzes have shown that the film is uniform, with a surface that indicates porosity and with a very pronounced crystallographic texture. The GISAXS analysis method determined that the scattering objects make a well-ordered mesoporous system. Periodic distance between pores was estimated. A model has been proposed to present such mesoporous morphology of films, which classifies them as potential metamaterials, or their components.

Keywords: Metamaterials, ZnO, films, mesoporosity, GISAXS

Sadržaj

UVOD 1

1. OPĆI DIO 4

1.1. Definicija i podjela metamaterijala 5

1.2. Elektromagnetski metamaterijali 6

1.2.1. Fotonički metamaterijali 9

1.2.2. Plazmonički metamaterijali 10

1.2.3. Metamaterijali zabranjenog pojasa 11

1.2.4. Bi-izotropni, bianizotropni / kiralni metamaterijali 11

1.2.5. Podesivi metamaterijali 12

1.3. Fononički metamaterijali 12

1.4. Akustični metamaterijali 13

1.4.1. Akustični kristali 13

1.4.2. Akustične superleće 14

1.4.3. Akustično maskiranje 14

1.5. Mehanički metamaterijali 15

1.5.1. Strukturni metamaterijali 15

1.5.2. Auksetični metamaterijali 16

1.5.3. Meta-fluidi 17

1.6. Metamaterijali u kvantnom svijetu 17

1.7. Termodinamički metamaterijali 17

1.8. Mezoporozni ZnO kao potencijalni metamaterijal 18

1.8.1. Porozni metamaterijali 18

1.8.2. ZnO i njegove nanostrukture 18

1.8.3. Sinteza i analiza nanostrukturiranih poroznih ZnO filmova 19

2. MATERIJALI I METODE 24

2.1. Priprava mezoporoznih ZnO filmova 25

2.2. Karakterizacija morfologije mezoporoznog ZnO filma 25

3. REZULTATI I RASPRAVA 27

3.1. Uvid u morfologiju dobiven SEM i GIXD mjerenjima 28

3.2. Uvid u morfologiju dobiven GISAXS mjerenjima 30

4. ZAKLJUČCI 32

5. LITERATURA 34

UVOD

U posljednjem desetljeću pojavio se velik interes za razvoj materijala koji mogu kontrolirati tok elektromagnetskih valova na dosad nezabilježen način. Inteligentna primjena znanstvenih saznanja i zakonitosti omogućila nam je stvaranje umjetnih materijala s odzivima koji nisu zabilježeni pri upotrebi prirodnih i ranije poznatih, klasičnih materijala.

Sami strukturni elementi izrađeni su od konvencionalnih materijala. Prema tome, metamaterijali predstavljaju novu razinu strukturne organizacije tvari pa otuda dolazi i predmetak „meta“.

Strukturni elementi ili uklopine predstavljaju jedinične ćelije u većim 1D, 2D i 3D nizovima. Mogućnosti kombiniranja različitih oblika takvih uklopina, kao što su kugle, elipse, spirale, savijene žice, pa čak i različitih malih elektroničkih komponenata su beskonačne, pa je samim time i broj mogućih svojstava tako dobivenih umjetnih materijala beskonačan. [1]

Istraživanja materijala koji mogu manipulirati elektromagnetskim valovima započela su krajem 19. stoljeća. Neke od najranijih struktura koje se mogu smatrati metamaterijalima proučavao je Jagadish Chandra Bose koji je 1898. godine istraživao kiralne supstance. [2]

Začetnikom područja metamaterijala smatra se Victor Veselago koji je prvi teorijski opisao materijale s negativnim indeksom refrakcije 1967. godine. U svome radu pokazao je kako fazna brzina može biti suprotna u odnosu na smjer Poyntingovog vektora (koji se definira kao snaga elektromagnetskog polja po jedinici površine). Njegova hipoteza je bila da se negativan indeks loma može postići kad materijal ima negativne vrijednosti električne permitivnosti i magnetske permeabilnosti. Tu hipotezu potvrdio je David Smith, kad je 33 godine kasnije sintetizirao kompozitni materijal, koji je pokazivao negativni indeks loma. Dodatno je i John Pendry pokazao kako planarna leća, koju je predložio Veselago, pokazuje uvelike bolju rezoluciju.

U nastavku ovog rada područje metamaterijala obrađeno je klasifikacijom i opisom koji je opširniji za – u primjeni – najzastupljenije, atraktivne elektromagnetske metamaterijale. Također su prikazane osnovne teorijske činjenice, koje objašnjavaju pojave u njima. Poseban je osvrt dan na porozne metamaterijale, koji su često i nanostrukturirani. Mogućnost preparacije i karakterizacije takvih metamaterijala ilustrirana je na primjeru odabranog filma cinkovog oksida, u eksperimentalnom dijelu rada. Brojni materijali s nanostrukturama cinkovog oksida pokazuju neobična svojstva. U ovom radu prepariran je film cinkovog oksida s uređenim sustavom pora nanometarske veličine i analizirana je njegova morfologija, koja ga klasificira kao potencijalni metamaterijal, ili komponentu

metamaterijala. Kod primjene metamaterijala, važno je poznavanje korelacija između parametara njegove morfologije i njegovih funkcionalnih svojstava. Zbog toga je krucijalno važna precizna karakterizacija morfologije. Kako bi dobili informacije o porama odabranog uzorka filma cinkovog oksida odabrana je metoda raspršenja rendgenskih zraka pri malom kutu upada i raspršenja .

Pri iznošenju teorijskih aspekata, na kojima se zasniva funkcionalnost metamaterijala, fokus je na elektromagnetskim metamaterijalima, iako je koncept metamaterijala uspješno primijenjen i na druga područja.

1. OPĆI DIO

1.1. Definicija i podjela metamaterijala

Kako predstavljaju relativno novo područje istraživanja, metamaterijale opisuje više definicija i specifikacija. U nastavku su navedene neke od njih.

Prema R.S.Kshetrimayumu, metamaterijali su umjetni materijali kreirani s ciljem postizanja svojstava koje ne pronalazimo u prirodi. [3]

Znanstvenici sa sveučilišta Guangdong tvrde kako su metamaterijali kompozitni materijali čija svojstva određuju njihovi sastavni strukturni materijali, posebice jedinične ćelije („uklopine“) tih materijala. Prema njihovim definicijama metamaterijal je skup umjetnih strukturnih elemenata, dizajniranih s ciljem postizanja korisnih i neobičnih fizikalnih svojstava. [4]

Za razliku od klasičnih materijala, fizička svojstva metamaterijala nisu ovisna o kemijskim i fizičkim svojstvima konstituenata, već o specifičnoj unutarnjoj strukturi metamaterijala. Te, umjetne, strukture djeluju kao atomi i molekule u klasičnim materijalima; zbog specifičnih interakcija tih struktura s elektromagnetskim valovima, metamaterijali pokazuju fascinantna fizička svojstva, koja dosad nisu zabilježena kod prirodnih ili kemijski sintetiziranih materijala. [5]

Specifična svojstva metamaterijala javljaju se kao rezultat neuobičajenog kolektivnog ponašanja velikog broja individualnih strukturnih elemenata i njihovog sinergističkog djelovanja. Seukupna svojstva metamaterijala mogu se uvelike razlikovati od svojstava samih strukturnih elemenata, što se postiže odgovarajućim dizajnom i njihovim međusobnim vezama i djelovanjem. [6]

Bez obzira na velik broj opisa i definicija, svi stručnjaci se slažu da metamaterijali pokazuju svojstva koja ne pokazuje niti jedan prirodni materijal.

Načelno, koncept metamaterijala može se primijeniti na bilo koji val u bilo kojoj skali. Njihova jedinstvena svojstva privlače pažnju istraživača iz različitih područja.

Uobičajeno ih je klasificirati prema tim područjima odnosno prema pojavama na koje djeluju. Tako, pored elektromagnetizma, možemo uključiti termodinamiku, klasičnu i kvantnu mehaniku. Ovdje koristimo najčešću podjelu prema pojavama, prema kojoj razlikujemo elektromagnetske, fononičke, akustične, mehaničke i termodinamičke metamaterijale te, posebice, metamaterijale u kvantnom svijetu.

1.2. Elektromagnetski metamaterijali

Elektromagnetski metamaterijali djeluju na elektromagnetske valove koji padaju na njihove strukturne elemente, dimenzija manjih od valne duljine.

Ukratko iznosimo teorijske aspekte, [5] na kojima se zasniva funkcionalnost ovih materijala. Iako se odnose na elektromagnetske metamaterijale, koncept koji donose uspješno se prenosi i na druga područja.

U elektromagnetizmu, električna permitivnost (ε) i magnetska permeabilnost (μ) su dva temeljna parametra koji karakteriziraju elektromagnetska svojstva sredstva-materijala. Permitivnost i permeabilnost opisuju međudjelovanje električnog odnosno magnetskog polja i materijala, koje, pak, ovisi o sposobnosti polarizacije materijala. Četiri su moguće kombinacije ovih parametara u materijalu. Kombinaciju s oba pozitivna parametra ima većina dielektričnih materijala. Metali, feroelektrični materijali i dopirani poluvodiči mogu pokazivati negativnu permitivnost na određenim frekvencijama (ispod frekvencije plazme). Negativnu permeabilnost pokazat će neki feroelektrici, ali će magnetski odziv brzo izblijediti iznad područja mikrovalova. Najzanimljivija je, naravno, kombinacija s oba negativna parametra. U prirodi ne postoje takvi materijali.

Razmatramo li ravni elektromagnetski val koji se širi izotropnim, homogenim sredstvom, električno i magnetsko polje ($\vec{E}$ i $\vec{H}$) mogu se opisati sljedećim relacijama:

$$\vec{E}(\omega,\vec{k}) = \overrightarrow{E_0}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t) \quad (1)$$

i

$$\vec{H}(\omega,\vec{k}) = \overrightarrow{H_0}\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r} - i\omega t). \quad (2)$$

Pritom je ω kružna frekvencija, a $\vec{k}$ je valni vektor, a $\overrightarrow{E_0}$ i $\overrightarrow{H_0}$ su amplitude polja. Ako nema slobodnih naboja (ρ) i struja (j), Maxwellove jednadžbe dane su sljedećim izrazima:

$$\nabla\cdot\vec{B} = 0, \nabla\times\vec{E} = -\frac{\partial\vec{B}}{\partial t} \quad (3)$$

i

$$\nabla\cdot\vec{D} = \rho, \nabla\times\vec{H} = \vec{j} + \frac{\partial\vec{D}}{\partial t} \quad . \quad (4)$$

Uz konstitutivne relacije:

$$\vec{D} = \varepsilon\vec{E} = \varepsilon_0\varepsilon_r\vec{E}$$
$$\vec{B} = \mu\vec{H} = \mu_0\mu_r\vec{H} \quad , \quad (5)$$

dobivamo:

$$\vec{k} \times \vec{E} = \mu\omega\vec{H}$$
$$\vec{k} \times \vec{H} = -\varepsilon\omega\vec{E} \quad . \tag{6}$$

U gornjim jednadžbama $\vec{D}$ ($\overrightarrow{B}$) je električna (magnetska) indukcija, ε_0(μ_0) je permitivnost (permeabilnost) vakuuma, a ε_r (μ_r) je relativna permitivnost (permeabilnost) sredstva u kojem se širi elektromagnetski val. Iz jednadžbe (3) vidi se da su $\overrightarrow{k}$, $\vec{E}$ i $\vec{H}$ međusobno okomiti vektori i to prema pravilu desne ruke, ako se val širi u sredstvu sa ε>0 i μ>0. Suprotno tome, $\overrightarrow{k}$, $\vec{E}$ i $\vec{H}$ su međusobno okomiti vektori prema pravilu lijeve ruke za sredstvo sa ε<0 i μ<0. U potonjem sredstvu Poyntingov vektor, definiran relacijom:

$$\vec{S} = \vec{E} \times \vec{H} \quad , \tag{7}$$

suprotan je valnom vektoru $\vec{k}$. Može se pokazati da indeks loma (n) dan formulom

$$n = \pm\sqrt{\sqrt{|\varepsilon_r|} \cdot |\mu_r|} \quad , \tag{8}$$

mora u takvom sredstvu biti negativan, kako bi se zadovoljila kauzalnost. Zbog navedenih svojstava, materijali kojima je istovremeno negativna permeabilnost i permitivnost imaju naziv LHM (prema engl.: *left handed materials*), ili NIM (prema engl.: *negative index materials*). Materijali s pozitivnim indeksom loma imaju, prema tome, oznaku PIM (*positive index materials*).

Materijali s negativnim indeksom loma pokazivali bi velik broj pojava, koje intuitivno smatramo nemogućim, o čemu je raspravljao i Veselago. Međutim, materijali koji imaju negativni indeks loma ne postoje u prirodi. Zbog toga je Veselagov teorijski rad na takvim materijalima dugo bio neiskorišten. Pendryevim prijedlogom o korištenju umjetnih materijala proširuje se raspoloživi raspon njihovih svojstava otvora potpuno novo istraživačko područje metamaterijala.

U teoriji klasičnog elektromagnetizma, svojstva materijala obično dobro opisuje Drude-Lorentzov model, koji se može izvesti iz jednadžbe za osciliranje električnih (ili fiktivnih magnetskih) naboja, koji osciliraju pod utjecajem vanjskog električnog vala. Zbog simetrije elektromagnetskih valova, ovisnosti permitivnosti i permeabilnosti o frekvenciji slijede vrlo slične formule:

$$\varepsilon_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,e}^2}{\omega^2 - \omega_{0,e}^2 + i\gamma_e\omega} \quad (9)$$

$$\mu_r(\omega) = 1 - \frac{\omega_{p,m}^2}{\omega^2 - \omega_{0,m}^2 + i\gamma_m\omega} \quad . \quad (10)$$

Ovdje je ω_p frekvencija plazme, ω_o je rezonantna frekvencija, a γ je faktor prigušenja povezan s gubicima u materijalu. Indeksi *e* i *m* označavaju električni i magnetski odziv materijala.

Pomoću gornjih jednadžbi možemo karakterizirati svojstva materijala u širokom frekvencijskom području, od mikrovalova do optičkih valova. Za plemenite metale, ω_{pe} je u području vidljivih ili ultraljubičastih frekvencija, a vrijednost ω_{oe} je nula u aproksimaciji slobodnih elektrona. To znači da je permitivnost metala uvijek negativna ispod frekvencije plazme. S druge strane, prirodni materijali, koji pokazuju magnetski odziv s negativnom permeabilnošću, daleko su rjeđi. To je osobito naglašeno za područja iznad gigaherca, za koja magnetski odziv većine materijala počinje slabiti. Magnetski materijali pri visokim frekvencijama su rijetki jer magnetska polarizacija potječe ili od orbitalnih struja ili od nesparenih orbitalnih spinova, a u oba slučaja nastaje pri niskim frekvencijama. U optičkom području vrijedi $\mu = 1$ za sve prirodno postojeće materijale.

Metamaterijali se sastoje od periodički ili nasumično raspodijeljenih strukturiranih elemenata, čija su veličina i razmak mnogo manji od valne duljine elektromagnetskih valova. Stoga, elektromagnetski valovi ne mogu „osjetiti“ mikroskopske detalje svake pojedine strukture. Ono što je važno jest usrednjeni – kolektivni - odgovor čitavog sustava. Drugim riječima, takav sustav nehomogenih objekata može se predstaviti ekvivalentnim homogenim materijalom, s efektivnom relativnom permitivnošću (ε_{ef}) i permeabilnošću (μ_{ef}) na makroskopskoj razini. Najatraktivniji aspekt metamaterijala je to što se ove veličine mogu kontrolirati, korištenjem pogodno dizajniranih struktura.

U ovom radu elektromagnetski metamaterijali dijele se u nekoliko podskupina. To su:

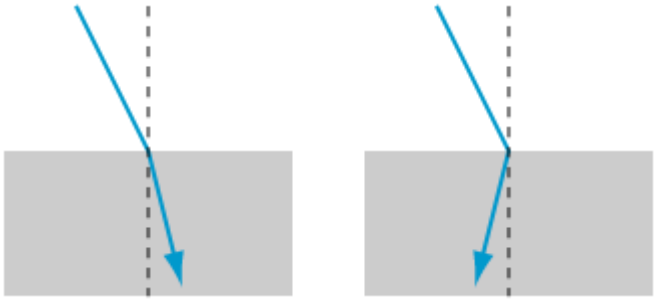
- Fotonički metamaterijali
- Plazmonički metamaterijali
- Metamaterijali zabranjenog pojasa
- Bi-izotropni, bianizotropni / kiralni metamaterijali
- Podesivi metamaterijali

1.2.1. Fotonički metamaterijali

1987. godine predložena je ideja fotoničkih (optičkih) kristala (autora E. Yablonovitcha i S. Johna), kako bi se opisalo širenje optičkih valova u periodičnim strukturama, analogno širenju elektrona kroz realni kristal. Ako, primjerice, fotoni prolaze prozirnim materijalom u kojem postoje periodično raspoređene rupe, može doći do njihova raspršenja (slično Braggovom raspršenju fotona na periodičnoj kristalnoj rešetki), ukoliko je valna duljina fotona reda veličine rupe. Tako fotoni određenih valnih duljina ne prolaze kroz materijal za razliku od ostalih, koji nesmetano prolaze – postoji procjep za određene valne duljine. Da bi se napravio fotonički materijal, koji bi imao procjep u, naprimjer, vidljivom području valova, trebalo je napraviti rupice razmaknute oko stotinjak nanometara. Takvim se materijalima može modulirati indeks loma.

Fotonički (optički) metamaterijali imaju periodičnu strukturu s periodom manjim od valne duljine optičkog spektra na koji utječu (područje vidljive svjetlosti). [7]. To su nanostrukturirani materijali, sastavljeni od najmanje dva različita materijala - najčešće metala i dielektrika.

Trenutačno najatraktivniju skupinu ovih metamaterijala čine oni s kojima se može postići negativan indeks loma. Lom svjetlosti u materijalu s pozitivnim i negativnim indeksom loma dan je na slici 1.1.



Slika 1.1. Lom svjetlosti kod konvencionalnih materijala (lijevo) i lom kod NIM (desno)

Ako svjetlost upada iz materijala s pozitivnim na materijal s negativnim indeksom loma, lomljene zrake su na istoj strani kao i upadne, zbog načela uzročnosti i očuvanja valnog vektora.

Prema Snellovom zakonu

$$\frac{\sin\theta_i}{\sin\theta_r} = \frac{n_r}{n_i} \tag{11}$$

kut loma je doista negativan kad su indeksi loma dvaju materijala suprotnih predznaka.

Indeks loma definiran je izrazom (8). Dogovoreno je da može imati negativan predznak samo u slučaju da su oba parametra, permitivnost i permeabilnost, negativni. Svi poznati prozirni materijali imaju oba parametra pozitivna te je samim time i njihov indeks loma pozitivan. Različitim oblicima i dimenzijama nanostrukturiranih uklopina moguće je dizajnirati materijale s negativnim vrijednostima permitivnosti i permeabilnosti.

Daljnjim razvojem ove skupine metamaterijala povećavat će se i broj mogućnosti za njihovu primjenu. Potencijalne primjene uključuju „superleće“ koje bi mogle zaobići difrakcijski limit, „plašt nevidljivosti“, optičku nanolitografiju te mnoge druge primjene.

1.2.2. Plazmonički metamaterijali

Plazmonički metamaterijali su skupina metamaterijala koja koristi površinske plazmone[1] kako bi postigli optička svojstva koja ne nalazimo u prirodi. Plazmoni nastaju interakcijom svjetlosti i materijala izrađenog od metala i dielektrika. U posebnim uvjetima, upadna svjetlost spaja se sa površinskim plazmonima i nastaju površinski plazmon-polaritoni (SPP prema engl. *surface plasmon polariton*)[2]. [8]

Svojstva ovih materijala proizlaze iz jedinstvenih struktura kompozita metala i dielektrika u kojima su udaljenosti između strukturnih jedinica kraće od valne duljine upadne svjetlosti. Svjetlost koja pada na ovakav metamaterijal transformira se u SPP, s manjom valnom duljinom manjom od valne duljine upadne svjetlosti. [9]

Potencijalne primjene uključuju mikroskopiju pri kojoj su izbjegnute smetnje uslijed difrakcije, biološke i kemijske senzore, optičko računalstvo te mnoge druge.

[1] Površinski plazmoni su kolektivne oscilacije delokaliziranih elektrona koje nastaju na granici površine između metala i dielektrika.
[2] SPP su samoodrživi elektromagnetski valovi, u infracrvenom i vidljivom spektru, koji putuju na granici metal/dielektrik. Uključuju gibanje naboja u metalu (plazmoni) i elektromagnetske valove u dielektriku (polaritoni).

1.2.3. Metamaterijali zabranjenog pojasa

Elektromagnetski metamaterijali zabranjenog pojasa (*EBM – prema engl.: electromagnetic bandgap metamaterials*) kontroliraju širenje svjetlosti fotoničkim kristalima ili LHM materijalima. Obe klase mogu kontrolirati smjer u kojem se svjetlost širi i mogu biti dizajnirani sa zabranjenim pojasom na željenim frekvencijama. [10]

Tako fotonički kristali imaju periodične uklopine, koje sprječavaju propagaciju svjetlosti zbog destruktivne interferencije valova svjetlosti unutar kristala. [11]

Primjene EBM uključuju dalekovode i različite tipove antena pa je cilj sintetizirati periodične dielektrične materijale visoke kvalitete i malih gubitaka energije.

1.2.4. Bi-izotropni, bianizotropni / kiralni metamaterijali

Bi-izotropni materijali su oni materijali koji postižu neobična optička svojstva na način da zakreću polarizaciju svjetlosnih valova prilikom loma ili širenja svjetlosti. Zakretajuće djelovanje bi-izotropnih materijala je uglavnom uzrokovano kiralnošću medija u kojem električno i magnetsko polje elektromagnetskog vala međusobno djeluju na neobičan način.

Pojam „kiralno“ koristi se za opisivanje tvari i materijala koji se ne mogu preklopiti sa svojom zrcalnom slikom. Pojam potječe od grčke riječi za ruku jer su ljudske ruke savršen primjer kiralnih objekata. Desna ruka ne može se preklopiti preko lijeve, i obrnuto, bez obzira kako ih orijentirali. Prema tome, predmet je akiralan ako ima os simetrije. Kiralna molekula i njena zrcalna slika nazivaju se enantiomeri. Sa elektromagnetskog stajališta, kiralni materijali zadovoljavaju slijedeće konstitutivne jednadžbe:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E} + i\kappa\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}\mu\vec{H}$$
$$\overrightarrow{B} = \mu_0 \mu_r \vec{H} - i\kappa\sqrt{\varepsilon_0 \mu_0}\vec{E} \quad (12)$$

gdje κ predstavlja bezdimenzijski kiralni parametar vrijednosti nejednakoj nuli. Za razliku od normalnih izotropnih materijala, električna (magnetska) indukcija ovisi i o električnoj i o magnetskoj komponenti elektromagnetskog polja. Nadalje se može pokazati da je, za kružnu polariziranu svjetlost koja se širi kiralnim medijem, indeks loma dan jednadžbom:

$$n_{L/D} = \sqrt{\varepsilon_r \mu_r} \pm \kappa \quad (13)$$

To znači da će jedna kružna polarizacija imati nižu vrijednost fazne brzine. Ako je kiralno parametar κ dovoljno velik fazna brzina, a time i indeks loma, imat će negativnu vrijednost. Na temelju ovih istraživanja, istraživači su predložili kiralne materijale kao alternativni put za postizanje negativnog indeksa loma. [12]

Ovaj pristup ne zahtijeva da istovremeno oba parametra, permitivnost i permeabilnost, budu negativna što bi uvelike moglo olakšati sintezu materijala.

1.2.5. Podesivi metamaterijali

Podesivi metamaterijali su skupina metamaterijala kojima prilagodbom strukture, odnosno promjenom rasporeda strukturnih elemenata, možemo kontrolirati kakav će odziv imati metamaterijal prilikom interakcije s upadnim elektromagnetskim valom. Podešavanjem rasporeda strukturnih elemenata pojedinog metamaterijala možemo odrediti da li će se upadni elektromagnetski val odašiljati, reflektirati ili apsorbirati.

Kristalna rešetka podesivog metamaterijala je prilagodljiva te je na taj način omogućena prenamjena određenog metamaterijala, ili uređaja koji koristi metamaterijale, za vrijeme njegove uporabe. [13]

1.3. Fononički metamaterijali

Ideja fononičkih kristala pojavila se prije dvije dekade i neke važne karakteristike, poput akustičke vrpčaste strukture i negativnog loma, su od tada potaknule istraživanja akustičnih materijala i naprava.

Klasični valovi, uključujuću elastične (akustične) valove i elektromagnetske (optičke i mikrovalove) opisuju se konvencionalnim valnim funkcijama, koje opisuju njihovo širenje. Opisali smo koncept djelovanja fotoničkih kristala - periodičkih struktura, koji je zasnovan na analogiji s gibanjem elektrona u kristalu. Nastavljajući se na ovu ideju, smišljen je i koncept fononičkih kristala s elastičnim valovima koji se šire u periodičnim strukturama, moduliranim periodičnim modulima elastičnosti i (masenim) gustoćama. Takva periodična struktura s modulom elastičnosti i gustoćom, moduliranima na skali usporedivom s valnom duljinom akustičnog vala, ima brojne zanimljive karakteristike, poput procjepa koji ne propušta određene frekvencije [14], ili sposobnost da smanji brzinu zvuka (pojave analogne pojavama pri gibanju elektrona

u realnim kristalima). Nadalje, ako se dizajniraju strukture s dimenzijama puno manjim od valne duljine, fononički materijali mogu pokazati i neočekivane pojave poput negativnog loma, negativnog modula elastičnosti i negativne gustoće. Neki od umjetno strukturiranih fononičkih materijala s takvim svojstvima svrstavaju se u akustične metamaterijale, a s druge strane postoji tendencija da se tretiraju kao zasebna skupina metamaterijala. Ovdje je odabran drugi pristup.

Fononički kristali mogu se podijeliti na akustične fononičke kristale, sa fluidnom matricom i elastične fononičke kristale, sa čvrstom elastičnom matricom.

1.4. Akustični metamaterijali

Akustični metamaterijali su materijali dizajnirani s ciljem kontroliranja, usmjeravanja i manipuliranja zvučnih valova u plinovima, kapljevinama i krutinama. Kontrola raznih oblika zvučnih valova postiže se modifikacijom volumnog modula elastičnosti (modul kompresibilnosti, B), gustoće i kiralnosti materijala. [15]

Kod akustičnih metamaterijala, modul kompresibilnosti i gustoća su parametri koji definiraju njihov indeks refrakcije kao što su to permitivnost i permeabilnost kod elektromagnetskih metamaterijala. Iz te analogije bi se dalo zaključiti da bi se negativni indeks loma akustičnih valova mogao postići negativnim modulom elastičnosti i negativnom gustoćom. [12] U određenim frekvencijskim pojasevima, navedeni parametri mogu postati negativni što rezultira negativnim indeksom loma.

1.4.1. Akustični kristali

2000. godine Liu i suradnici započeli su istraživanje akustičnih metamaterijala upotrebom zvučnih kristala. Navedeni kristali pokazuju spektralne praznine dva reda veličine manje od valne duljine zvuka. Te spektralne praznine sprječavaju širenje valova zvuka pri određenim frekvencijama. Frekvencija može biti podešena do željenih parametara modifikacijom veličina i geometrije metamaterijala. [16]

Sintetizirani materijal sastojao se od jezgre izrađene od olovne kugle visoke gustoće, promjera 1cm, obložene slojem gumenog silikona debljine 2,5mm. Tako izrađene kugle posložene su u kubičnu kristalnu rešetku dimenzija 8x8x8 i međusobno povezane smolom. Širenje valova je mjereno kao funkcija frekvencije u rasponu između 250 i 1.600 Hz kroz četveroslojni zvučni kristal. Ploča debljine 2cm apsorbirala je zvuk

za koji bi, upotrebom klasičnih materijala, bio potreban puno deblji materijal. Pad amplitude primijećen je na frekvencijama od 400 Hz i 1.100 Hz. [16]

Amplitude valova na površini uspoređivane su s amplitudama valova u središtu metamaterijala. Oscilacije obloženih kugli apsorbirale su energiju zvuka stvarajući frekvencijsku prazninu. Energija zvuka apsorbira se eksponencijalno s povećanjem debljine materijala. [16]

Potencijalne primjene ovog materijala uključuju odbijanje seizmičkih valova te funkcionalnije ultrazvučne uređaje.

1.4.2. Akustične superleće

U svibnju 2009. Shu Zhang i suradnici predstavili su dizajn i rezultate ispitivanja ultrazvučne leće za fokusiranje valova frekvencije 60 kHz pod vodom. Leća je izrađena od elemenata manjih od valne duljine ultrazvučnih valova pa je stoga kompaktnija od fononskih leća koje rade na istom frekvencijskom rasponu. Tako konstruirana leća može fokusirati ultrazvučne valove na pola valne duljine. [17]

Akustične tehnike snimanja visoke rezolucije glavni su alati za nedestruktivne medicinske pretrage. Naime, prostorna rezolucija konvencionalnih metoda snimanja je ograničena valnim duljinama upadnih valova ultrazvuka. [18]

Leća se sastoji od mreže šupljina ispunjenih tekućinom, koje se nazivaju Helmholtzovi rezonatori, koje osciliraju pri određenim zvučnim frekvencijama. Određenim rasporedom Helmholtzovih šupljina u leći postignut je negativan modul elastičnosti u području ultrazvuka. [18]

1.4.3. Akustično maskiranje

Akustični „plašt“ je hipotetski uređaj koji bi učinio predmete nepropusnima za zvučne valove. Ideja je da odbija ili savija zvučne valove koji su u kontaktu s određenim predmetom.

Teorijski matematički modeli za takav materijal postoje već nekoliko godina, ali u praksi ga je za sada nemoguće sintetizirati jer zahtijeva sintezu kompozitnog metamaterijala koji bi se sastojao od mehaničkih i akustičnih metamaterijala. Komponente bi trebale djelovati simbiotski.

Kada bi takav materijal bio uspješno sintetiziran i komercijaliziran, znanstvenici vjeruju kako bi imao velik broj različitih primjena. Od njega bi se mogli graditi zidovi koji bi pružali građevinama savršenu zvučnu izolaciju kao i poboljšanu akustiku u koncertnim dvoranama i kazalištima. Materijal bi također mogao imati i primjenu u skrivanju vojnih podmornica kako ih se ne bi moglo detektirati sonarima ili pak za izgradnju potpuno nečujnih brodova te mnoge druge. [19] [20]

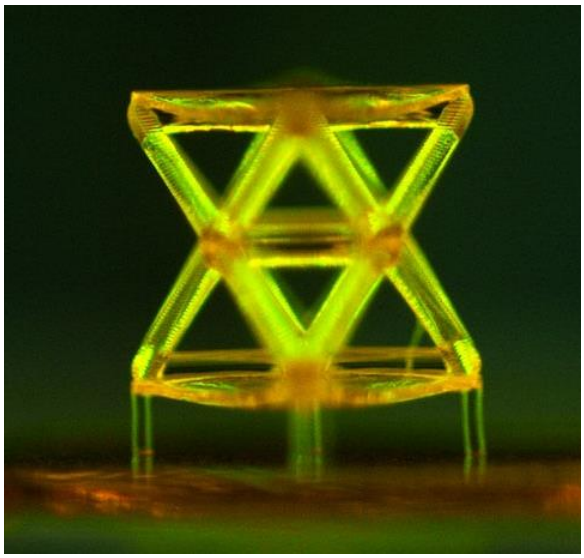
1.5. Mehanički metamaterijali

Mehanički metamaterijali su umjetno dobiveni materijali čija mehanička svojstva na specifičan način definira njihova struktura, mikrostruktura i morfologija, a ne njihov sastav.

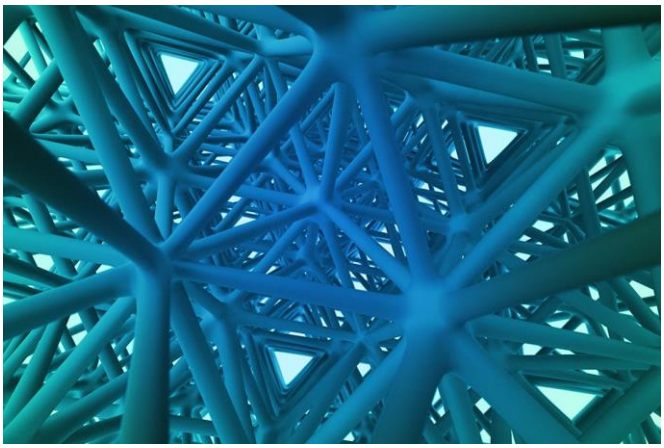
1.5.1. Strukturni metamaterijali

Strukturni metamaterijali pokazuju svojstva kao što su velika čvrstoća i vrlo mala gustoća (mala masa u vrlo velikom volumenu). Korištenjem projekcijske mikro-stereolitografiije moguće je izraditi mikrorešetke najčešće trokutastog oblika, tj. gotovo identičnog obliku potpornih greda visećih mostova. Jedan od takvih materijala prikazan je na slikama 1.2 i 1.3.

Uspješno je konstruiran materijal četiri puta čvršći od aerogela, ali iste gustoće. Takav materijal može izdržati opterećenje 160.000 puta veće od vlastite mase. [21]



Slika 1.2. Mikroskopski prikaz jedinične ćelije gore navedenog materijala

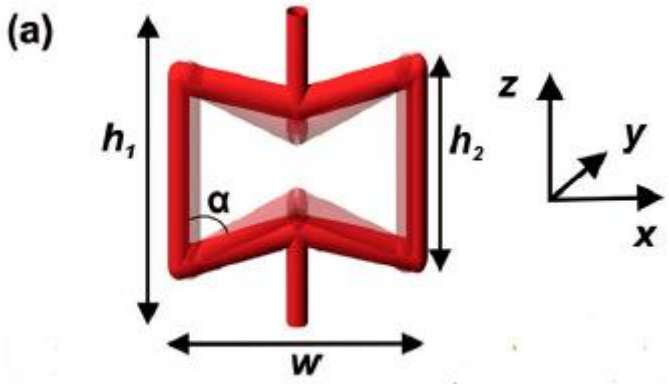


Slika 1.3. Mikroskopski prikaz niza jediničnih ćelija

1.5.2. Auksetični metamaterijali

Auksetični metamaterijali su skupina metamaterijala koji imaju negativan Poissonov koeficijent[3] što znači da prilikom vlačnog naprezanja povećavaju svoj poprečni presjek, a prilikom tlačenja ga smanjuju. Takvi materijali uglavnom su karakterizirani vrlo malom gustoćom i specifičnom anizotropnom mikrostrukturom. [22] [23]

Dizajn svih do sada konstruiranih auksetičnih metamaterijala bazira se na nekoliko motiva. Jedan od takvih motiva su jedinične ćelije u obliku leptir-mašne prikazan na slici 1.4. [12]



Slika 1.4. Motiv leptir-mašne

Primjenom sile u smjeru z-osi, prikazani oblik komprimira se u smjeru z- i x-osi. Predznak i veličina Poissonovog omjera može se kontrolirati modifikacijom kuta α. [12]

[3] Poissonov koeficijent je omjer poprečne i uzdužne deformacije prilikom vlačnog naprezanja.

1.5.3. Meta-fluidi

Meta-fluidi su umjetno sintetizirane trodimenzionalne strukture koje, unatoč tome što su čvrste tvari, ponašaju se kao fluidi. Dakle, imaju točno određen modul kompresibilnosti (B) ali gotovo nepostojeći (infinitezimalno mali) modul smičnosti (G) što znači da ih je teško stlačiti, ali vrlo lako deformirati. [24]

1.6. Metamaterijali u kvantnom svijetu

Koncept metamaterijala može se primijeniti na bilo koji val u bilo kojoj skali, uključujući valove materije, koji opisuju valove čestica, kao što su elektroni i neutroni, u kvantnoj mehanici.

Postoje teorijska istraživanja primjene koncepata metamaterijala na valove materije. Cheianov i suradnici [25] su pokazali da se negativni lom i fokusiranje elektrona može postići u grafenu, jednoslojnom grafitu. Iz fizike čvrstog stanja znamo da elektroni u valentnoj (vodljivoj) vrpci imaju grupnu brzinu suprotnu (usporednu) valnom vektoru. To osigurava vezu s optičkim negativnim lomom, koji zahtijeva suprotne predznake grupne i fazne brzine svjetlosti. Ispitujući p-n spoj u grafenu, Cheianov je pokazao da točkasti izvor struje elektrona u području n-tipa emitira elektrone na sučelje, gdje se negativno lome u području p-tipa i fokusiraju. Ovo je analogno s ponašanjem svjetlosti koja je usmjerena na područje materijala s negativnim indeksom loma.

Drugi primjer je dizajniranje plašta nevidljivosti za valove materije, korištenjem vremenski invarijatnih koordinatnih transformacija Schrodingerove jednadžbe. [26]

1.7. Termodinamički metamaterijali

Kao što je već prethodno navedeno, najupečatljiviji aspekt metamaterijala je promjena predznaka efektivnih parametara metamaterijala izrađenih od nekoliko različitih konvencionalnih materijala. Međutim, kada je u pitanju koeficijent termičke ekspanzije materijala, situacija se uvelike mijenja. Svaki kompozit izrađen od nekog materijala A i zračnih praznina (koje predstavljaju materijal B) unutar njega, imat će isti koeficijent termičke ekspanzije kao i materijala A. Međutim, Roderik Lakes predložio je sintezu metamaterijala sastavljenog od dva različita materijala (A i B) i zračnih

praznina, što može dovesti do toga da vrijednost koeficijenta termičke ekspanzije bude negativna, +∞, -∞ ili nula. Osnovna ideja za konstrukciju takvog materijala je sinteza trodimenzionalne kristalne rešetke izrađene od kompozitnih mikro- i nanožica. Oba materijala imala bi pozitivan koeficijent termičke ekspanzije te bi se pod utjecajem temperature te mikro- i/ili nanožice mogle savijati i širiti. Prikladnim dizajnom rešetke moguće je širenje strukturnih elemenata prevesti u rotaciju što bi, umjesto širenja, dovelo do skupljanja materijala. [27]

1.8. Mezoporozni ZnO kao potencijalni metamaterijal

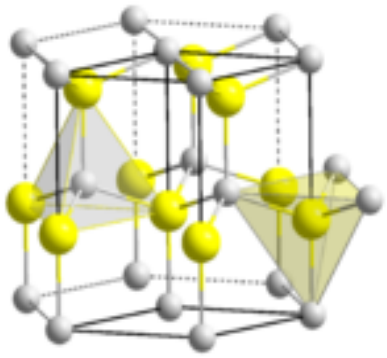
1.8.1. Porozni metamaterijali

Razvoju metamaterijala doprinosi i napredak u proizvodnji nanostrukturiranih materijala („bottom-up“ metodama i samoorganizacijom) te mikro- i nanokompozitnih materijala s jedinstvenim optičkim svojstvima. Među kompozitima, pored uobičajenih kombinacija metala i dielektrika, neka specijalna svojstva su (kao optičke komponente) pokazali i novorazvijeni porozni poluvodički materijali, koji se mogu smatrati specijalnim slučajem kompozitnih materijala. Primjena se zasniva, primjerice, na optičkim pojavama koje se pojavljuju kad se materijalom širi svjetlost valne duljine, koja je puno veća od neke karakteristične dimenzije poroznog poluvodiča. Ukoliko je porozni materijal nanostrukturiran, prema veličini pora svrstava se u na mikroporozne (0,2 nm do 2 nm), mezoporozne (5 nm do 50 nm) i makroporozne (>50nm).

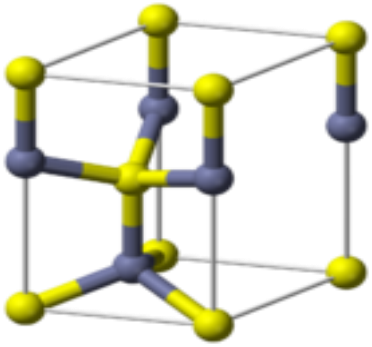
1.8.2. ZnO i njegove nanostrukture

ZnO je anorganski spoj II-IV skupine poluvodiča (Zn pripada drugoj, a O šestoj skupini periodnog sustava elemenata) s 55 % ionskih veza uslijed velikih razlika u elektronegativnosti između cinka i kisika. Kristalizira u tri forme: heksagonskoj (vurcit), kubičnoj sfaleritskoj i (rijetko) u kubičnoj (poput strukture kamene soli). Na sobnoj temperaturi najstabilnija je struktura vurcita prikazana na slici 1.5 i zbog toga je i najčešća. Heksagonalna struktura vurcita ima dva parametra rešetke: a = 0,324 nm i c = 0,5207 nm. Jedinična ćelija je na slici 1.6. Struktura se sastoji od dvije prožimajuće gusto pakirane heksagonalne podrešetke kisikovih iona koje su razmještene po 0,375 duž trostruke c-osi u odnosu na Zn ione. Svaka podrešetka ima četiri O^{2-} iona po

jediničnoj ćeliji. Svaki Zn^{2+} ion je tetraedarski okružen sa četiri O^{2-} iona na rubovima tetraedra i obrnuto. Drugim riječima Zn^{2+} zauzima tetraedarske strane u gusto pakiranoj heksagonalnoj rešetki kisikovih aniona.



Slika 1.5. Struktura vurcita



Slika 1.6. Jedinična ćelija vurcita

Ovakva struktura se može jednostavno objasniti kao niz naizmjenično poslaganih ravnih tetraedarski koordiniranih iona cinka odnosno kisika duž c-osi, zbog čega ZnO ima polarnu površinu. Na taj način ioni formiraju pozitivno naelektriziranu Zn ravninu (0001) i negativno naelektriziranu O ravninu $(000\bar{1})$ što dovodi do pojave spontane polarizacije duž c-osi i konačnog dipolnog momenta. Tetraedarska koordinacija u ZnO vodi do nedostatka u inverziji simetrije pa ZnO pokazuje piezoelektricitet i piroelektricitet. Zahvaljujući svojoj strukturi ZnO pokazuje i dielektrična, akustičko-optička i fotoelektrokemijska svojstva. Zbog izvrsnih poluvodičkih svojstava, ima mnoge primjene u elektronici i optoelektronici.

1.8.3. Sinteza i analiza nanostrukturiranih poroznih ZnO filmova

Zahvaljujući opisanoj kristalografskoj polarnosti i brzim smjerovima rasta, ZnO se formira u niz nanostruktura sa različitom morfologijom upravo zahvaljujući kristalografskom polaritetu i brzim smjerovima rasta. Nanostrukture ZnO (u obliku žica, cjevčica, štapova, cvjetova, pahulja, zvijezda, pojaseva, heksagonalnih prizmi), koje imaju barem jednu dimenziju na nanometarskoj skali (od jednog do stotinjak nanomatara), privlače pozornost zbog svojih jedinstvenih svojstava i raznih mogućnosti

primjene, na primjer u fotoelektričnim i fotoelektrokemijskim napravama te fotokatalitičkim i senzorskim sustavima. U ovom radu koristimo ZnO u obliku tankog nanostrukturiranog filma. Nanostrukturirani ZnO film je sustav složen od strukturnih jedinica, koje mogu biti nasumično raspoređene, periodično uređene ili hijerarhijski organizirane ZnO nanostrukture i / ili pore na mikro- i nano-skali.

Za sintezu nanostrukturiranih ZnO materijala koriste se razne fizikalne i kemijske metode. Od fizikalnih, za preparaciju tankih filmova, izdvajamo evaporaciju i kondenzaciju na hladnoj podlozi i magnetronsko raspršivanje, a od kemijskih sol-gel, elektrokemijske i hidrotermalne metode. [28] [29]

Metoda dobivanja određuje morfologiju, a time i svojstva filma. Popularnu hidrotermalnu metodu sinteze karakteriziraju prednosti poput jednostavnosti i niske cijene postupka. Ova metoda ne zagađuje okoliš, zbog niske radne temperature i reakcije u vodenoj otopini, u zatvorenom spremniku. Jedina mana je što se morfologija filma nastalog reakcijom u vodenoj otopini često ne može detaljno kontrolirati. Međutim, rast različitih ZnO nanostruktura iz vodenih otopina, osim o izboru prekursora, ovisi i o različitim dodacima. Tako se problem kontrole morfologije, između ostalog, može riješiti dodatkom surfaktanata koji, modificirajući hidrofobna i hidrofilna svojstva, modificiraju površinu nanostruktura u nastajanju. Kontrola morfologije se također može postići i upotrebom prikladnih podloga na kojima film u otopini raste. Posebice se to odnosi na kontrolu orijentacije strukturnih elemenata filma.

U ovom radu je, s ciljem dobivanja uređenog mezoporoznog ZnO filma, korištena kombinacija fizikalne i kemijske metode. Fizikalnom metodom su, naime, izrađene posebne podloge za rast filma. Radi se o vodljivim staklima na koje je metodom evaporacije i kondenzacije (potpomognutom elektronskim snopom) nanijet sloj ZnO nanočestica. Tako, klicane podloge uronjene su prikladnu otopinu za rast nanostruktura konačne morfologije. Dakle, kombinacijom rasta na posebno dizajniranoj podlozi i morfoloških varijacija organskim molekulama mogu se postići željene karakteristike morfologije ZnO filma.

Kako bi se kontrolirala uspješnost sinteze, potrebno je izvršiti preciznu karakterizaciju morfologije filma na nanometarskoj i atomskoj skali. Ta je karakterizacija važna i zbog njihove potencijalne primjene, jer morfološke karakteristike „diktiraju“ funkcionalna svojstva materijala. Da bi se napravila potpuna

karakterizacija, obično je potrebno kombinirati nekoliko, međusobno komplementarnih, analitičkih metoda.

Za analizu opće, površinske morfologije najviše se koristi pretražna elektronska mikroskopija i mikroskopija atomskim silama, a za ispitivanje strukture transmisijska elektronska mikroskopija i nezamjenjiva difrakcija rendgenskih zraka.

Ako se difrakcija na tankim filmova mjeri na standardan način, tj. u transmisijskoj geometriji, signal od filma može biti prigušen signalom od podloge na koju je film nanesen. Jedan od načina da se izbjegne miješanje signala podloge i signala filma je korištenje metode pri kojoj rentgenske zrake upadaju na uzorak pri malom kutu. Zato se takva metoda zove GIXD metodom (prema engl.: *grazing-incidence X-ray diffraction*). Upadni kut zračenja je tek malo veći od kritičnog kuta totalne refleksije. Tako se poveća put zračenja kroz uzorak, a dio uzorka obasjan rentgenskim zrakama može se kontrolirati kutom upada.

Postoji više standardnih tehnika za direktno određivanje poroznosti materijala: (1) saturacija ili imbibicija[4], (2) uzgon, (3) plinska ekspanzija (He-porozimetrija), (4) plinska adsorpcija (BET[5]) i (5) porozimetrija živom. Kod svi ovih pet metoda mjeri se samo efektivna poroznost uzorka. Drugačiji uvid u poroznost materijala je u dosegu današnjih rendtenskih analitičkih metoda. Tako se raspršenjem rendgenskih zraka pri malom kutu raspršenja (SAXS – prema engl. *small angle X-ray scattering*) načelno može izmjeriti specifična unutarnja površina te prosječna veličina i raspodjela po veličini čestica ili pora nanometarskih dimenzija. Tehnika je neinvazivna i brza, a istražuju se fluktuacije elektronske gustoće na ljestvicama od jednog do nekoliko stotina nanometara, što omogućava procjenu dimenzija raspršujućih objekata, neovisno o njihovoj strukturi.

Međutim, za mjerenje raspršenja na filmovima potrebno je prilagoditii geometriju, tako da raspršeni signal dolazi samo od filma (kao i u spomenutoj analizi difrakcijom rentgenskih zraka). Pri takvoj analizi, rendgenske zrake kreću se samo filmom, a ne prodiru u podlogu. To se može postići raspršenjem rendgenskih zraka pri malom kutu upada i raspršenja (GISAXS –prema engl.: *grazing incidence small angle X-ray scattering*). GISAXS metodom analizira se raspršenje rendgenskih zraka na

[4] Imbibicija (lat. imbibitio – usisavanje, upijanje, vlaženje, namakanje) je posebna vrsta difuzije kada se voda apsorbira u krute materije – koloide, izazivajući veliki porast volumena.

[5] Brunauer-Emmett-Teller teorija objašnjava fizikalnu adsorpciju molekula plina na krutu površinu i služi kao temelj za važne analitičke metode određivanja specifične površine materijala.

objektima nanometarskih dimenzija (pora ili čestica), a može dati informacije o dubinskom profilu elektronske gustoće materijala i o površinskim heterogenostima. Tipična primjena GISAXS metode je, pored određivanja veličine, i karakterizacija samoorganizacije čestica ili pora u tankim filmovima na nano-razini. Stoga je ova metoda prikladna upravo za analizu materijala, koji je prezentiran u eksperimentalnom dijelu ovog rada, a u kojem je sustav periodično uređenih vrlo finih pora nanometarske dimenzije. GISAXS metodu su prvi put predstavili Levine i Cohen [30] proučavajući kvašenje zlata prilikom depozicije na staklenu površinu. Tehnika se kasnije razvijala za proučavanje metalnih aglomerata na površinama i između slojeva. Pojavom nanoznanosti metoda je primjenjena i za karakterizaciju kvantnih točaka na poluvodičkim površinama te za in-situ karakterizaciju metalnih naslaga na oksidnim površinama. Ubrzo su uslijedila i proučavanja sustava meke tvari poput ultratankih polimernih filmova, polimernih mješavina, filmova blok-kopolimera i drugih samoorganiziranih nanostrukuriranih tankih filmova koji su postali neophodni za razvoj nanoznanosti i tehnologije. GISAXS metoda zanimljiva su i za područje biologije, u istraživanjima proteina, peptida ili virusi na raznim površinama ili u lipidnim slojevima. Za GIXD i GISAXS mjerenja na tankim filmovima potreban je monokromatski snop rentgenskih zraka visokog sjaja i intenziteta. Kako rentgenska cijev nije zadovoljavala u potpunosti naže potrebe, koristili smo sinkrotronski izvori rentgenskog zračenja.

Elektroni se u elektronskom sinkrotronu gibaju veoma velikom brzinom pri čemu su, posredstvom elektromagneta, ograničeni na kružnu stazu. Podvrgnuti gibanju s velikom centripetalnom akceleracijom, elektroni zrače energiju. Jakost zračenog elektromagnetskog polja je razmjerna, i po smjeru paralelna, drugoj derivaciji vektora koji određuje položaj promatrača prema naboju u gibanju. Jedan od parametara sinkrotronskog zračenja je kritična valna duljina, λ_c. Kritična valna duljina ovisi o polumjeru zakrivljenosti elektronske staze, R, i energiji elektrona, E ($\lambda_c = 0{,}559\ R/E^3$; mjerna jedinica za polumjer zakrivljenosti elektronske staze m, za energiju elektrona GeV, a za kritičnu valnu duljinu nm).

Sinkrotronsko zračenje ima sljedeća svojstva:

- veoma veliki intenzitet
- visoki stupanj kolimacije

- zračenje se emitira u pulsevima (zbog ovisnosti prividnog položaja elektrona o vremenu) dugim nekoliko desetina nanosekundi s frekvencijom reda veličine megaherca.

2. MATERIJALI I METODE

2.1. Priprava mezoporoznih ZnO filmova

Za analizu je korišten ZnO film, dobiven rastom u vodenoj otopini s prekursorima na prethodno pripravljenim podlogama, s vrlo tankim slojem ZnO monokristalnih čestica s preferiranim kristalografskim usmjerenjem. Otopina je pripremljena miješanjem 0,01M otopine cinkovog sulfata heptahidrata i amonijevog klorida kao kompleksirajućeg reagensa. Molarni omjer ($R = [NH_4^+]/[Zn^{2+}]$) podešen je na odabranu vrijednost u rasponu između 20 i 30, a pH vrijednost podešena je između 9 i 11, dodavanjem 5M otopine natrijevog hidroksida. Potom su, kao aditiv, dodane organske molekule. Korištene su SDS (prema engl. *sodium dodecyl sulfate*) molekule, s molarnim omjerom, R_S, u rasponu od 0,25 do 0,35. Podloge su bile uronjene boce s otopinama s prekursorima i zagrijavane u peći, kako bi započela heterogena nukleacija i rast ZnO filma na površini. U daljnjem izlaganju, dani su rezultati morfološke analize za jedan ZnO film iz serije uzoraka dobivenih navedenim tipom preparacije

2.2. Karakterizacija morfologije mezoporoznog ZnO filma

Uvid u opću morfologiju prepariranog filma napravljen je pomoću pretražnog elektronskog mikroskopa FESEM Jeol 7000F.

Daljnja analiza morfologije odnosila se na značajke kristalne strukture ZnO filma, a zasnovana je na GIXD mjerenjima. Mjerenja su izvršena korištenjem sinkrotronskog izvora rentgenskog zračenja (na eksperimentalnoj stanici SAXS sinkrotrona Elettra u Italiji), koji daje izvrsno kolimiran snop izuzetnog intenziteta. Valna duljina rentgenskih zraka iznosila je 0,1554 nm, a dimenzije snopa rentgenskih zraka bile su 4 mm x 0,150 mm (horizontalno x vertikalno). Mjerenja su izvršena pri malom kutu upada, dakle, u refleksijskoj geometriji simultano s GISAXS mjerenjima. Kritični kut za ZnO određen je eksperimentalno.

Difrakcijska mjerenja zabilježena su jednodimenzionalnim (1D) položajnim detektorom, koji je obuhvatio kutni raspon (2θ) od 25° do 50°. Identificiranje kristalne faze uzorka izvedeno je usporedbom mjerenih intenziteta difrakcije s podacima (JCPD kartica broj 01-075-9187) za standardne polikristalne praškaste uzorke cinkovog oksida.

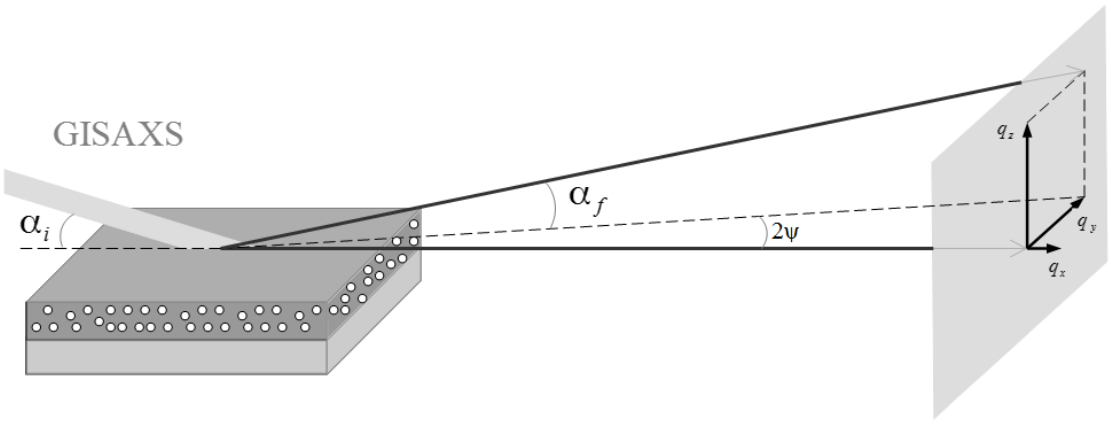
GISAXS krivulja (ovisnosti raspršenih intenziteta o kutu raspršenja) snimana je dvodimenzionalnim detektorom (CCD – prema engl.*carge coupled detector*). 2D GISAXS mape omogućuju određivanje karakteristika objekata raspršenja duž dva

smjera. Smjerovi, horizontalni (paralelan s ravninom uzorka i vertikalni (okomit na ravninu uzorka), predstavljeni su valnim vektorima $\mathbf{q_y}$ i $\mathbf{q_z}$. Moduli ovih vektora određeni su valnom duljinom rentgenskih zraka, kutom upada rentgenskih zraka na uzorak (α_i), kutom izlaza retgenskih zraka (α_f) te kutom raspršenja zraka u ravnini uzorka 2ψ):

$$q_y = 2\pi\lambda^{-1}\cos\alpha_f \sin\psi \quad (14)$$

i

$$q_z = 2\pi\lambda^{-1}(\sin\alpha_i + \sin\alpha_f) \quad (15)$$



Slika 2.1. Postav za GISAXS mjerenja

α_i je upadni kut rentgenskih zraka, α_f je njihov izlazni kut raspršenja u ravnini refleksije (vertikalnoj ravnini), 2ψ je kut raspršenja u horizontalnoj ravnini.

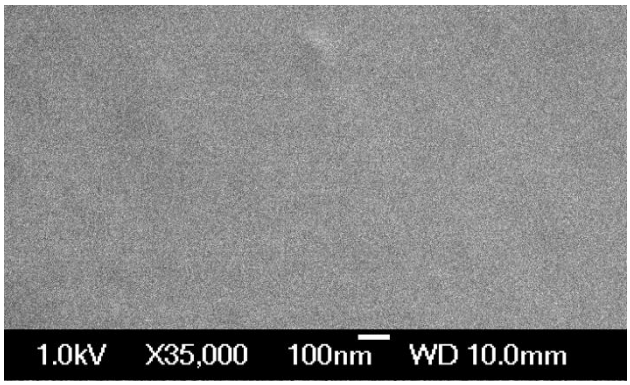
Analiza mjerenja ne može se interpretirati u direktnom prostoru, već pomoću valnih vektora raspršenja – u tzv. **Q –** prostoru.

Podaci dobiveni pomoću korištenih (1DPSD i 2DCCD) detektora pokazuju ovisnost intenziteta o broju kanala detektora (od 1 do 1024). Uz pomoć standardnih uzoraka, tj. uzorka p-Br benzojeve kiseline i uzorka štakorovog repa dobili smo ljestvicu za velike i male kuteve odnosno za difrakciju i raspršenje. To nam je omogućilo da odredimo vezu između kanala i kuteva, odnosno valnih vektora.

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Uvid u morfologiju dobiven SEM i GIXD mjerenjima

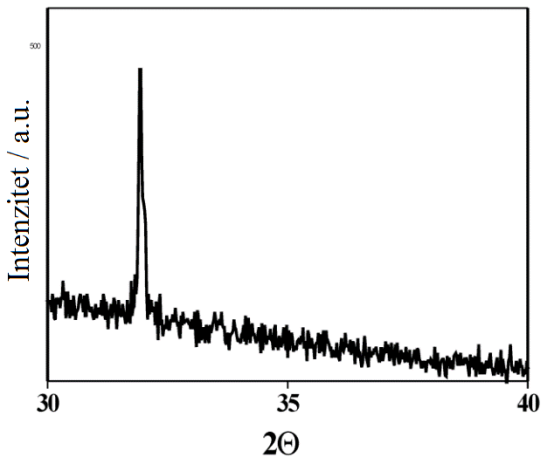
Opća morfologija uzorka analiziranog pretražnim elektronskim mikroskopom dana je na slici 3.1.



Slika 3.1. SEM snimka uzorka ZnO filma

Nanoskopska snimka prikazuje površinu uniformnog ZnO filma nanesenog na podlogu, ali ne omogućava kvantitativnu procjenu njegove poroznosti.

Pomoću GIXD krivulje, prikazane na slici 3.2. ispitana je kristalografska struktura uzorka.



Slika 3.2. GIXD krivulja uzorka; 2Θ je difrakcijski kut

GIXD krivulja pokazuje ovisnost intenziteta o kutu difrakcije za uzorak. Samo je jedna difrakcijska linija, koja odgovara kristalitima heksagonalne strukture, tipa vurcita, i to kristalografskoj ravnini (100). Dominantni doprinos ove linije govori o specifičnoj kristalografskoj orijentaciji uzorka, u kojemu su monokristalne domene ZnO orijentirane tako da im je c-os uglavnom paralelna s površinom filma.

Difrakcijska slika ukazuje na heksagonalnu vurcitnu strukturu, visoku kristaliničnost i čistoću ZnO filma.

Prosječna veličina monokristalnih domena (kristalita) može se izračunati iz širine profila difrakcijskih linija, koristeći Debye-Scherrerovu jednadžbu:

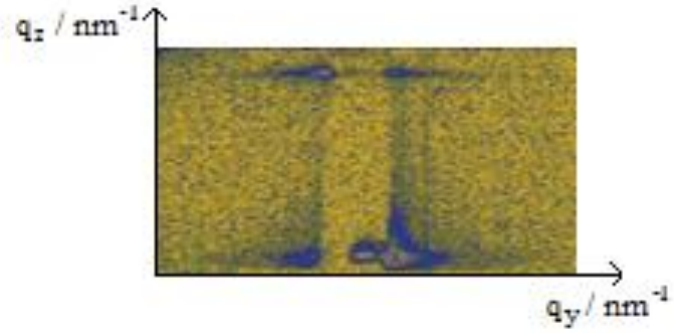
$$L = \frac{K\,\lambda}{\Delta \cos\theta} \tag{16}$$

U njoj je K Scherrerova konstantna, koja ovisi o obliku i raspodjeli po veličini kristala ($K \approx 1$), λ je valna duljina rentgenskog zračenja ($\lambda = 0{,}1554$ nm), θ je Braggov kut (pola difrakcijskog), a Δ je širina linije, izražena u radijanima te izmjerena na visini, na kojoj je vrijednost intenziteta jednaka polovici najveće. Kod izračuna veličine, u obzir je uzeto i instrumentalno širenje linija.

Procijenjeno je da je prosječna veličina kristalita oko 40 nm. Specifična tekstura ukazuje na to da se dominatna preferirana orijentacija kristalita formira pri nukleaciji i ovisi o orijentaciji ZnO čestica u predsloju na kojem je film rastao.

3.2. Uvid u morfologiju dobiven GISAXS mjerenjima

SEM analiza ukazuje na vjerojatnu poroznost uzorka. 2D GISAXS mape raspršenih intenziteta uzorka prikazane su na slici 3.3.



Slika 3.3. 2D GISAXS mapa intenziteta raspršenih na uzorku

Maksimum raspršenih intenziteta je u smjeru refleksijske ravnine, koja je okomita na površinu uzorka. Ovaj intenzitet reduciran je aluminijskom folijom postavljenom ispred detektora. Prisutnost interferencijskog maksimuma pokazuje postojanje periodično raspoređenih nanoheterogenosti u gustoći elektrona. Periodična udaljenost između njih (d) može se izračunati prema relaciji [31] :

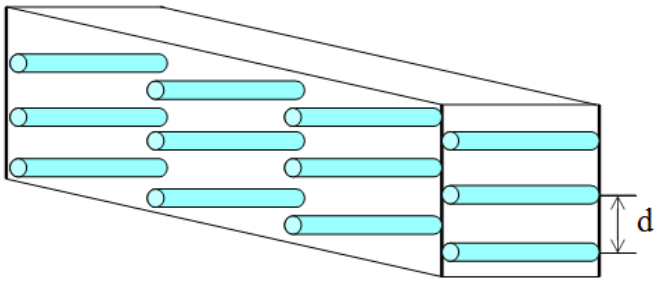
$$d = \frac{2\pi}{\Delta q} \tag{17}$$

pri čemu Δq mjeri međusobni odnos maksimuma u prostoru valnih vektora.

Na slici 3.3. dan je isječak GISAXS mape intenziteta. Vertikalna os prikazuje područje valnog vektora q_y od 0,75 nm^{-1}. Stoga d iznosi približno 10 nm.

Prema rezultatima GIXD mjerenja, prosječna dimenzija kristalita u uzorku iznosi oko 40 nm. Načelno se ZnO čestice mogu sastojati od jednog ili više kristalita pa ovaj rezultat, uzimajući u obzir i SEM analizu uzoraka, pokazuje da objekti koji raspršuju zračenje nisu nanočestice, već nanopore.

Odgovarajuća moguća (najjednostavnija) morfologija prikazana je na slici 3.4 modelom valjkastih pora.



Slika 3.4. Model morfologije mezoporoznog ZnO filma; d je periodična udaljenost između pora.

Valjkaste pore iz ovog modela imaju promjere baza manje od 10 nm. Međutim, bez dodatnih analiza, ne znamo dovoljno o njihovoj duljini. Stoga smo ih, zasad, svrstali u mezopore.

Formiranje uređenog sustava pora dešava se tijekom procesa rasta filma s izraženom preferiranom kristalografskom orijentacijom, uslijed sinergije utjecaja podloge filma i molekula SDS surfaktanta. Dodatnim mjerenjima trebalo bi detaljnije ispitati morfologiju pora. Najvjerojatnije se radi o crvolikim oblicima, koji nastaju slojevitim slaganjem ZnO struktura s kristalitima približno iste prostorne orijentacije.

4. ZAKLJUČCI

- Analiziran je uzorak mezoporoznog ZnO filma, dobivenog putem hidrotermalne sinteze, uz korištenje posebno dizajnirane podloge za rast filma i SDS surfaktanta.
- SEM i GIXD analiza uzorka pokazala je da je film uniforman, s površinom koja ukazuje na poroznost i s jako izraženom teksturom – orijentacija c-osi je paralelna s površinom filma.
- GISAXS metodom mjerenja i analize određeno je da objekti raspršenja čine uređen sustav te je procijenjena periodična udaljenost između njih. S obzirom na rezultate SEM i GIXD mjerenja, zaključeno je da se radi o nanoporama. Predložen je jednostavni model kojim se može predstaviti ova morfologija s orijentiranim, uređenim sustavom mezopora, u kojem karakteristična periodična udaljenost među porama iznosi 10 nm – zanimljiva za koncept metamaterijala.
- Prema gore navedenom, zaključujemo da se radi ZnO filmu s inoviranom morfologijom ciljanog dizajna, koja ga klasificira kao potencijalni metamaterijal, ili neku od komponenti metamaterijala.
- Također su utvrđene eksperimentalne metode i analize, kojima se mogu odrediti morfološki parametri vezani uz uređenu mezoporoznost ovakvih filmova, a koji su krucijalni za njihovu eventualnu uporabu.

5. LITERATURA

[1] »Nanostructured Metamaterials - Excahnge between experts in electromagnetics and material science,« European Commission, Brussels, 2010.

[2] D. T. Emerson, »The work of Jagadish Chandra Bose: 100 years of mm-wave research,« *IEEE Transactions on Microwave Theory and Techniques,* svez. 45, br. 12, pp. 2267-2273, 1997.

[3] R. Kshetrimayum, »A brief intro to metamaterials,« *IEEE Potentials,* svez. 23, br. 5, pp. 44-46, 2004.

[4] R. Liu, C. Ji, Z. Zhao i T. Zhou, »Metamaterials: Reshape and Rethink,« *Engineering,* svez. 1, br. 2, pp. 179-184, Lipanj 2015.

[5] Y. Liu i X. Zhang, »Metamaterials: a new frontier of science and technology,« *Chem. Soc. Rev. ,* svez. 40, pp. 2494-2507, 2011.

[6] E. G. Karpov, »Structural metamaterials with Saint-Venant edge effect reversal,« *Act. Mat. ,* svez. 123, pp. 245-254, 2017.

[7] »Rp Photonics Encyclopedia,« [Mrežno]. Available: https://www.rp-photonics.com/photonic_metamaterials.html.

[8] D. H.-P. H. K.-T. Y. e. a. S.Zeng, »Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications,« *Chemical Society Reviews ,* svez. 43, br. 10, pp. 3426-3452, 2014.

[9] »Wikipedia,« [Mrežno]. Available: https://en.wikipedia.org/wiki/Plasmonic_metamaterial.

[10] N. Engheta i R. W. Ziolkowski, Metamaterials: Physics and Engineering Explorations, Wiley & Sons, 2006.

[11] W. Chappell, »Metamaterials,« 2005. [Mrežno]. Available: https://engineering.purdue.edu/IDEAS/Metamaterials.html.

[12] M. Kadić, T. Bückmann, R. Schittny i M. Wegener, »Metamaterials beyond electromagnetism,« *Rep. Prog. Phys.*, svez. 76, 2013.

[13] M. Lapine, »SPIE Newsroom,« [Mrežno]. Available: http://spie.org/newsroom/1827-tunable-metamaterials-the-key-step-to-practical-application?ArticleID=x37694#B5.

[14] T. Gorishnyy, M. Maldovan, C. Ullal i E. Thomas, »Sound Ideas,« *Physics World ,* 2005.

[15] S. Guenneau, A. Movchan, G. Pétursson i S. A. Ramakrishna, »Acoustic metamaterials for sound focusing and confinement,« *New Journal Of Physics,* svez. 9, br. 11, pp. 1367-2630.

[16] Z. Liu, X. Zhang, Y. Mao, Y. Y. Zhu, Z. Yang, C. T. Chan i P. Sheng, »Locally Resonant Sonic Materials,« *Science,* svez. 289, br. 5485, pp. 1734-1736, 2000.

[17] S. Zhang, L. Yin i N. Fang, »Metamaterial brings sound into focus,« *Phys. Rev. Lett.*, svez. 102, 2009.

[18] S. Zhang, L. Yin i N. Fang, »Focusing Ultrasound with Acoustic Metamaterial Network,« *Phys. Rev. Lett.,* svez. 102, br. 19, 2009.

[19] S. Zhang, C. Xia i N. Fang, »Broadband Acoustic Cloak for Ultrasound Waves,« *Phys. Rev. Lett.*, svez. 106, br. 2, 2010.

[20] B. Nelson, »Defense Update,« 22 Siječanj 2011. [Mrežno]. Available: http://defense-update.com/index.php20110119_stealth_submarine.html.

[21] X. Zheng, H. Lee, T. H. Weisgraber, M. Shusteff, J. DeOtte, E. B. Duoss i J. D. Kuntz, »Ultralight, ultrastiff mechanical metamaterials,« *Science,* svez. 344, br. 6190, pp. 1373-1377, 2014.

[22] B. Xu, F. Arias, S. T. Brittain, X.-M. Zhao, B. Grzybowsky, S. Torquato i G. M. Whitesides, »Making Negative Poisson's Ratio Microstructures By Soft-Litography,« *Adv. Mat.*, svez. 11, br. 14, pp. 1186-1189, 1999.

[23] G. E. Stavroulakis, »Auxetic behavior: appearance and engineering applications,« *Phys. stat. sol.*, svez. 242, br. 3, pp. 710-720, 2005.

[24] »Phys.org,« 8 Svibanj 2012. [Mrežno]. Available: https://phys.org/news/2012-05-metafluids-german-material-class.html.

[25] V. Cheianov, V. Falko i B. Altshuler, *Science,* svez. 315, br. 1252, 2007.

[26] S. Zhang, D. Genov, C. Sun i X. Zhang, *Phys. Rev. Lett*, svez. 100, br. 123002, 2008.

[27] T. Koschny, C. M. Soukoulis i M. Wegener, »Metamaterials in microwaves, optics, mechanics, thermodynamics, and transport,« *J. Opt.*, svez. 084005, br. 19, 2017.

[28] J. J. Chen, Y. Gao, F. Zeng, D. M. Li i F. Pan, *Appl. Surf. Sci.*, svez. 318, br. 223, 2004.

[29] S. Peulon i D. Lincot, *Adv. Mater.,* svez. 166, br. 8, 1996.

[30] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung i J. P. Georgopoulos, *Appl. Crystallogr.* , svez. 528, br. 22, 1989.

[31] L. B. L. e. al., *Phys. Rev. Lett.,* svez. 785, br. 84, 2000.

[32] S.Zeng, D.Baillargeat, H.-P. Ho i K.-T. Yong, »Nanomaterials enhanced surface plasmon resonance for biological and chemical sensing applications,« *Chem. Soc. Rev.* , svez. 43, br. 10, pp. 3426-3452, 2014.