

POLÜMEERMATERJALIDE INSTITUUT  
POLÜMEERIDE TEHNOLOOGIA ÕPPETOOL

**Kulla nanoosakeste korrapärane organiseerimine  
polüstüreen-polümetüülmetakrülaad kopolümeeris**

**Bakalaureusetöö**

**Karl Arthur Strandberg**

Juhendaja: Mihkel Koel  
Analüütilise keemia õppetool, juhtivateadur

Materjalitehnoloogia õppekava KAOB02/09

**Tallinn 2014**

Deklareerin, et käesolev bakalaureusetöö, mis on minu iseseisva töö tulemus, on esitatud Tallinna Tehnikaülikooli bakalaureusekraadi taotlemiseks ja et selle alusel ei ole varem taotletud akadeemilist kraadi.

Kõik töö koostamisel kasutatud teiste autorite tööd, olulised seisukohad, kirjandusallikatest ja mujalt pärinevad andmed on viidatud või (avaldamata tööde korral) toodud autorlus välja põhitekstis.

.....

Karl Arthur Strandberg

# **BAKALAUREUSETÖÖ ÜLESANNE**

## **Lõpetaja andmed:**

Ees- ja perekonnanimi: Karl Arthur Strandberg

Üliõpilaskood 112193KAOB

## **Bakalaureusetöö teema:**

Kulla nanoosakeste korrapärane organiseerimine polüstüreen-polümetüülmetakrülaad kopolümeeril

(eesti keeles)

Organization of gold nanoparticles via polystyrene-polymethylmethacrylate copolymer templates

(inglise keeles)

## **Juhendaja:**

Ees- ja perekonnanimi: Mihkel Koel

Töökoht: Matemaatika-loodusteaduskond: Keemiainstituut: Analüütilise keemia õppetool  
(TTÜ instituut/õppetool või asutus)

Ametikoht: Juhtivteadur

## **Kaasuhendaja:**

Ees- ja perekonnanimi: Thomas Maurer

Töökoht: Nanotehnoloogia ja Optilise Instrumentariumi Instituut, Troyes' Tehnikaülikool, Prantsusmaa

Ametikoht: Teadur

## **Töö eesmärk ja ülesanded:**

Töö eesmärk oli organiseerida kulla nanoosakesed indium tinaoksiid või silikoon substraadile polüstüreen-polümetüülmetakrülaad plokk-kopolümeeri abil.

## **METAANDMED**

Töö pealkiri (eesti keeles): Kulla nanoosakeste korrapärane organiseerimine polüstüreen-polümetüülmetakrülaad kopolümeeril

Töö pealkiri (inglise keeles): Effect of electrospinning conditions on morphology of PVDF fibers

Autor: Karl Arthur Strandberg

Juhendaja(d): Mihkel Koel, Professor Thomas Maurer

Kaitsmise kuupäev: 13.06.2014

Töö keel: est / eng / rus: Eesti keel

Asutus (eesti keeles): Tallinna Tehnikaülikool

Asutus (inglise keeles): Tallinn University of Technology

Teaduskond (eesti keeles): Keemia- ja Materjalitehnoloogia teaduskond

Teaduskond (inglise keeles): Faculty of Chemical and Materials Technology

Instituut (eesti keeles): Polümeermaterjalide instituut

Instituut (inglise keeles): Department of Polymer Materials

Õppetool (eesti keeles): Polümeeride tehnoloogia õppetool

Õppetool (inglise keeles): Chair of Polymer Technology

Õigused: juhul kui ligipääs on piiratud, siis sellekohane märkus

# SISUKORD

Eessõna.....	7
OSA I: SISSEJUHATUS .....	8
1.1 Nanokuld .....	9
1.1.1 Lokaliseeritud pinnaplasmonid (LSPR).....	9
1.1.2 Nanokullalahus .....	11
1.2 Plokk-kopolümeerid .....	12
2. LABORITEHNIKA: .....	14
2.1 Vurr-katja.....	14
2.2 Kuivsöövitus- Reaktiivne Ioonsöövitus (RIE) .....	14
2.3 <i>Lift-off</i> meetod atsetoonis .....	15
2.4 Skaneeriv Elektron Mikroskoop (SEM) .....	15
2.5 Aatomjõumikroskoop (AFM).....	15
OSA III: EKSPERIMENTAALNE OSA:.....	17
Tiolaat polüstireeni ja polümetüülmetakrülaat plokk-kopolümeeri kasutades nanokulla organiseerimine domeenidesse.....	17
Sissejuhatus: .....	17
3. Materjalid .....	17
3.2 Kopolümeerlahuste valmistamine .....	18
3.3 NANOKULLA LAHUSE VALMISTAMINE (10 nm osakesed) .....	19
3.4 NANOKULLA LAHUSE VALMISTAMINE (2 nm osakesed) .....	19
3.5 SUBSTRAADI PUHASTAMINE .....	21
3.6 VURR-KATMINE (ing k. spin-coating).....	21
3.7 Ahjus karastamine (ing. k. annealing) .....	21
OSA IV: Funktsionaliseeritud polümetüülmetakrülaat domeenide kasutamine kulla nanoosakeste korrapärase paiknemise saavutamiseks.....	22
4. Sissejuhatus .....	22

4.1	Näidiste valmistamine .....	22
4.2	Kuivsöövitustöötlus (RIE).....	22
4.3	Nanokullalahuse pealekandmine .....	23
a)	Nanokulla lahuse tilk kantakse näidise peale.....	23
4.4	Viiakse läbi atsetoonis lift-off .....	25
OSA V: Tulemused ja järeldused.....		26
5.	Polüstüreen domeenide projekt .....	26
5.1	Polümetüülmetakrülaad domeenide projekt .....	28
	.....	28
6.	Kokkuvõte .....	32
7.	Tunnustus ja tänud .....	32
8.	Viited.....	33

## Eessõna

Oma bakalaureusetöös kirjeldas autor oma isiklikku kogemust, olles osalenud Erasmus programmis vahetusüliõpilasena Prantsusmaal, Troyes-nimelises linnas Troyes Tehnikaülikoolis. 21-nädalase projekti vältel 2013. aasta märtsist juulini ülalmainitud ülikooli nanotehnoloogia ja optilise instrumentatsiooni laboris(LNIO), mis on Troyes Tehnikaülikoolis 1994. aastal asutatud osakond, mis on suunatud nano-optiliste lahenduse arendamiseks. Autori eesmärgiks saavutada kuldnanoosakeste organiseerumine plokk kopolümeeris, tiolaatpolüstüreeni ja funktsionaliseeritud polümetüülmetakrülaadi domeenide toel. Selle projekti raames kasutas autor erinevat laborivarustust ja seeläbi sai hindamatu kogemuse tänu LNIO pakutud võimalustele ja Erasmus programmile.

## OSA I: SISSEJUHATUS

Selle töö eesmärgiks oli autoril saavutada substraadil polüstüreen(PS)-polümetüülmetakrülaadi kopolümeeri(PMMA) maski abil kulla nanoosakeste organiseerimine polümeeri mikrofaasi silindrilistesse domeenidesse. Selline protsess annab parema kontrolli kulla nanoosakeste jagunemise üle, mille tulemusena saadakse teravam ja paindlikum lokaliseeritud pinnaplasmonresonants(edaspidi LSPR). Dokument jaguneb kaheks põhimõttelt erinevasse ossa : teoreetiline ja praktiline.

Autori eksperimentaalne töökäik oli järgmine:

1. Kõigepealt valmistada erineva viskoossusega PS/PMMA plokk-kopolümeeri lahused propüleenglükoolmetüülesteratsetaadis (PGMEA).
2. Seejärel kanda(vurr-katmine) substraadile nii kopolümeeri kui ka nanokulla lahused kas ükshaaval või kokkusegatuna substraadile, mille tulemusena lahusti aurustus (eemaldus), mille tulemusena saadi nanoskaalas film (kiht) substraadile
3. Pärast näidise ettevalmistamist tuli substraati spetsiaalses ahjus kuumutada üle  $T_g$ (klaasisiirdetemperatuuri), et kopolümeeri mikrofaasis tekiks silindrilised domeenid. Seetõttu jagas autor töö kaheks projektiks, millest:
  - I. Polüstüreeni domeenide teke PMMA maatriksis
  - II. PMMA domeenide teke PS maatriksis.
4. Selleks, et veenduda domeenide tekkes, kasutas autor aatomjõumikroskoopi (AFM), mille lahutusvõime on piisav, et näha domeene ning teha vahet nende kujul
5. PMMA söövitamiseks kasutati kuivisöövitusmeetodit  $O_2$  plasmas. Ülejäänud polümeermaski eemaldamiseks kasutati atsetoonis *lift-off* protsessi. Peale seda jäi substraadile vaid nanokuld.
6. Näidiste uurimine Skaneeriva Elektron Mikroskoobiga (SEM). Selles etapis sai alles teada, kuidas katse õnnestunud oli- ehk kas saavutati nanokulla korrapärane organiseerimine.



## 1.1 Nanokuld

Nõudlus üha väiksemate seadete järgi on viimasel ajal fookuseeritud just nanoskaalas “ise-organiseeruvate” süsteemide tootmisele ja karakteriseerimisele. Nanoosakesed esindavad väga huvitavat materjalide klassi, mille omadused jäävad üksikute aatomite ja suuremate aatomikogude vahele. Esiteks, süsteemi dimensioone vähendades avatakse uued energiatasandid- see on ülimalt oluline pooljuhtidele. Metalliliste nanoosakeste puhul ei ole see niivõrd energiatasanditega seotud, aga see, et osake on väiksem kui elektroni enda vaba teekond- see viitab elektronhajumise suurenemisele ja seega mõjutab nii elektrilisi kui ka optilisi omadusi. Veel enam, selliste osakeste mõõtmete vähendamine vähendab osakese võimet hoida endaga elektrilaengut, mis võib viib huvitava käitumiseni elektrijuhtimise koha pealt. [24].

Võime kontrollida metalliliste nanoosakeste paiknemist polümeermaatriksis on kasutatav mitmetes rakendustes, näiteks orgaanilistes päikesepatareides, kus on saavutatud ligi kaks korda tõhusam valguse neeldumine plasmoonse hajumise tagajärjel[24]. Sellistes multikomponentsetes süsteemides sõltub eadme jõudlus osakeste täpsest asukohast. Teine näide struktureeritud nanoosakeste olulisusest hõlmab plasmonite ühendumist. Selliste süsteemide optilised omadused sõltuvad naaberosakestevahelisest kaugusest ja nende kehade sümmeetriast. See avab ukse ka võimalikule negatiivse refraktsioon indeksiga materjalidele teisisõni metamaterjalidele. Peamine nanokulla kasutusvaldkond on aga nanosensorid, kus lokaalne pinnaplasmonresonants teeb nad veelgi täpsemaks ja tundlikumaks neid ümbritsevale keskkonnale.

### 1.1.1 Lokaliseeritud pinnaplasmonid (LSPR)

Metallid on teatavasti head elektrijuhid. Nende aatomid on üksteisele lähedale paiknenud, mistõttu saavad nad hästi elektrone edasi kanda. Üks siirdemetall, mille (L)SPR-i tõhusalt kasutatakse, on kuld- erakordselt stabiilne metall, mis on oksüdeerimisele väga vastupidav. [4]. Väärismetallid on tuntud just nende valgusega tugeva interaktsiooni tõttu ning nende esileküündivaks spektroskoopiliseks näitajaks on pinnaplasmonresonants. Kahe kulla nanoosakese lähedus põhjustab punanihke resonantsi lainepikkuse haripunkti. Kulla nanoosakese resonantssagedus sõltub suuresti tema suurusest, kujust ja nurgast kui ka osakeste dielektrilistest omadustest- kulla kolloidlahuse värvus muutub lahusti dielektrilise konstandi

muutudes. Antiikajast kasutusel olev rubiinklaas on samuti põhimõtteliselt klaas, mis sisaldab kulla nanoosakesi. [16]

Pinnaplasmonide resonants (SPR) on teatud metallide füüsikaline nähtus, kus langev valgus ergastab samal sagedusel võnkuvaid pinnaelektrone- sellest tekib unikaalne ja spetsiifiline resonantsmuster. Kui lihtsamalt rääkides, siis väga õhuke metallikiht suudab laservalgust absorbeerida ja oma pinnal elektronlaineid tekitada, mida nimetataksegi pinnaplasmoniteks. Selline nähtus esineb vaid teatud valguse langemisnurga all ja õhukesel metalli-dielektriku piirpinnal (vesi või õhk). "Lokaliseeritud" tähendab seda, et tegemist on nanomõõdus nähtusega ehk sensor, milles SPR-i kasutatakse on palju väiksem. [4]

Kulla elektronkonfiguratsioon on [Xe] 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6s<sup>1</sup>. Aufbau printsiibi järgi varieerub kulla konfiguratsioon, kui ta loovutab ühe elektroni oma 6s orbitaalist 5d orbitaalile, et viimane täita ja saavutada parem stabiilsus. Välimiste orbitaalide elektrone saab kergemini mõjutada, eriti kui orbitaal pole täidetud. Elektromagnetiline kiirgus (EMR) kannab endaga kaasas energiapunkte- footoneid. Mikrolaineahjude näitel näeme, et EMR kannab oma energiat edasi. Laine-osakese omapära kinnitab, et elektronidel on nii laine kui ka osakeste omadused. Kui otsese elektromagnetilise kiirguse sagedus ühtib pinnaelektronide omaga õhukesel elektritjuhtival metallil, levib selle sageduse võimendus pinda katvatele elektronorbitaalidele- niimoodi võib selgitada pinnaplasmonite teket. [4].

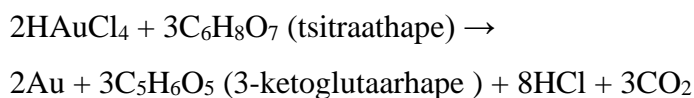
Viimase 15 aasta jooksul on LSPR-i uurimine loonud uusi perspektiive optiliste nanosensorite valmistamiseks [Hutter, Fendler. 2004.]. Tõsi, LSPR sensorid avavad meile tee palju väiksemate sensorite kasutamiseks, võrreldes SPR sensoritega [Karlsson, Stahlberg. 1995] sellepärast, et nad kaotavad vajaduse prisma ja täpse temperatuurikontrolli järele. Sellest hoolimata, nende kõrge hinna tõttu on neid veel raske tööstuslikul otstarbel toota. [10]

### 1.1.2 Nanokullalahus

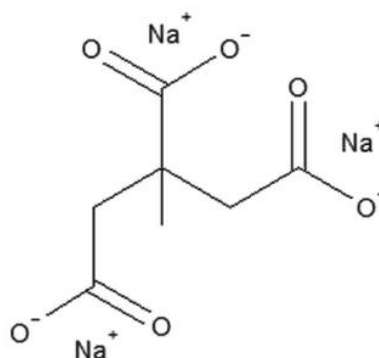
Lahuseid, kolloide ja suspensioone eristatakse dispergeeritud osakeste suuruse ja nende makroskoopiliste omaduste järgi. Kolloidlahuste dispergeeritud osakeste suurused varieeruvad 1nanomeetrist 1000 nanomeetrini. Selles vahemikus osakesed ei sadestu segust välja ning ilmneb Tyndall'i efekt, kuna valgust hajutavad osakesed on väiksemad kui valguse lainepikkus ning pikilained kanduvad paremini edasi ja lühilained peegelduvad hajumisel rohkem. [10]

Kulla kolloidlahust saab valmistada, kasutades Trinaatriumtsitraati, mis redutseerib metalliioonid ning stabiliseerib nanoosakesed. Tsitraatioonid kinnituvad metalli osakesele ja takistavad seda koaguleerumast. Tsitraatioonide ja nanoosakeste pinna vahele tekib vastastikune mõju ning nanoosakeste ümber tekib barjäär. Lahuses muutub trinaatriumtsitraat tsitraathappeks. See hoiab ära nanoosakeste üksteise külge kinnitumise ning nii ei teki suuremaid nanoosakeste puntraid. Naatriumkloriidi lisades saab häirida tsitraatioonide ja nanoosakeste vahelist sidet, mistõttu tekivad nanoosakeste puntrad. See muudab omakorda valguse interaktsiooni nanoosakeste pinnaga, mis põhjustab värvuse muutuse punasest siniseks. [25]

Vesinikkullatetrakloriidi ja tsitraathappe vahel kulgeb järgmine redoksreaktsioon:



Kullasoola( $\text{HAuCl}_4$ ) reaktsioon tsitraathappega annab 3-ketoglutaraadi. [25]



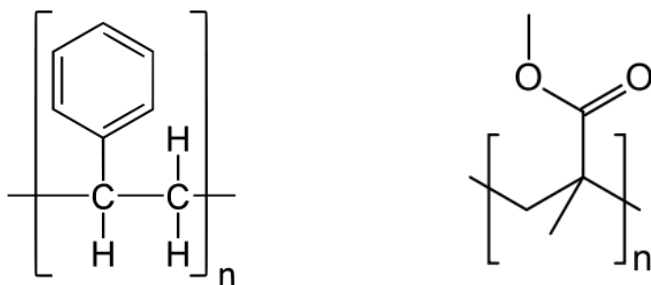
Joonis 1. Trinaatriumtsitraadi struktuurivalem (allikas: 25)

## 1.2 Plokk-kopolümeerid

Plokk kopolümeeride puhul on teada, et nad genereerivad nanoskaalas mikrodomeene läbi mikrofaasi eralduse, kui neid karastatakse üleminekutemperatuuridel. Kasutusele võeti polüstüreen(PS)-polümetüülmetakrülaad kopolümeer(PMMA), sest nende puhul on suur vastupidavuse erinevus kuiv-söövitusel, kus ainult akrüülpolümeeri saab selektiivselt söövitada RIEga. [5]

Plokk kopolümeer koosneb kahest erinevast polümeerahelast, mis on keemilise sidemega ühendatud. Kui polümeerid ühinevad, tekivad erinevad struktuurid sõltuvalt polümeeri A ja B sisalduse suhtest. Pilt 1 näitab tüüpilisi A-B diplokk kopolümeeri struktuure, mis ilmnevad mikrofaasis. Kui polümeeri A ahel on lühem kui B oma, siis A murdosa on väike ning polümeer A moodustab kerakujulised domeenid. Silindrilised domeenid tekivad siis, kui polümeer A ahel on pikem ning lamellstruktuuri, kui ahelapikkused on enam-vähem võrdsed. Silindrilise ja lamellstruktuuri vahepealne kolmedimensionaalne olek on samuti võimalik. Mida suurem molaarmass kopolümeeril on, seda suurem struktuur ka ilmneb. Seega, struktuuri ja suurusega on võimalik mängida, kontrollides molaarmassi ja sisaldust. Kuna polümeer A ja B on ühendatud keemilise sidemega, siis neid saab eraldada vaid molekulisiseselt. Selle tulemusena tekivad nanoskaalal mikrodomeenid[5].

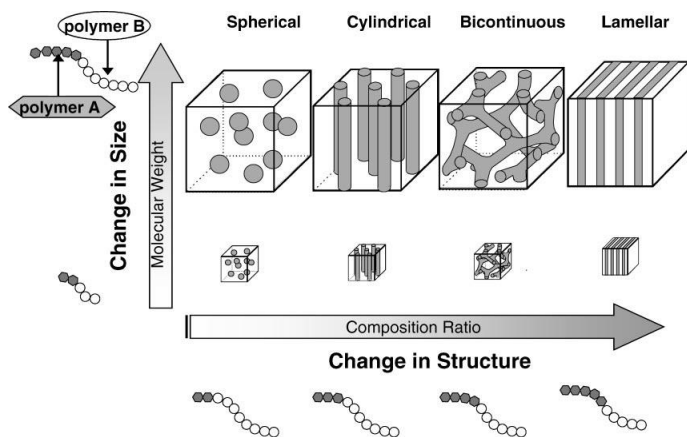
PS-PMMA kopolümeeril . Kuna polümeerid, mis sisaldavad rohkem süsinikku, on vastupidavamad kuiv-söövitusele  $CF_4$ -ga ning hapnikkussisaldavad molekulid vähem vastupidavamad. Teine mõjuv tegur, mis määrab siinkohal polümeeride kui ka lahusti valiku on nende lahustuvus proplüleen glükool metüül ester atsetaadis (PGMEA). Kolmas, mitte vähem tähtis argument on see, et PSil ja PMMAil on väga lähedane klaasisiirdetemperatuur, mis tähendab, et kuumutamisel nad pehmenevad ja sulavad samal ajal ja see on üheks eelduseks mikrofaasis toimuvaksdomeenide tekkeks. [5].



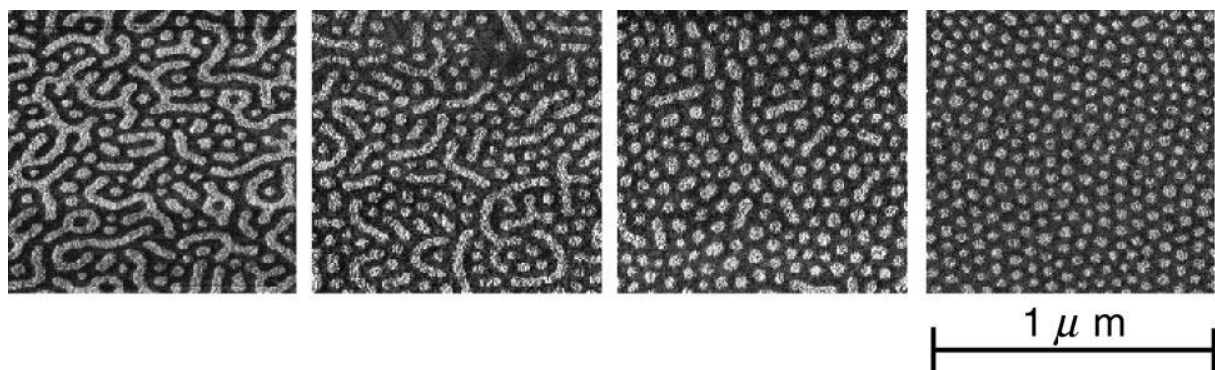
Joonis 2. Vasakul on polüstüreeni ja paremal polümetüülmetakrülaadi struktuurivalemid(allikas:

[http://en.wikipedia.org/wiki/Poly\(methyl\\_methacrylate\);](http://en.wikipedia.org/wiki/Poly(methyl_methacrylate);)

[http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene\)](http://en.wikipedia.org/wiki/Polystyrene)



Pilt 1. Tüüpilised A-B plokk kopolümeerid (allikas: [5])



Pilt 2. Mikrofaasis eraldatud PS-PMMA mustreid on uuritud faasimoodiga AFMis. PMMA sisaldus varieerub vastavalt vasakult 26.9%, 24.5%, 22.4% ja 20.7%. PS on piltidel tumedama värviga ja PMMA esineb piltidel valgemates toonides. (allikas: [5])

Plokk-kopolümeeride struktuur muutub vastavalt nende molaarmassile ning A ja B polümeeride massisuhtest. Kahe Jaapani päritolu teadlase, Koji Asakawa ja Toshiro Hiroka[5] uuringuil toodi erinevaid polümeeride kontsentratsioone kopolümeeris ning AFMi pildid näitavad, kuidas toimus mikrofaasis polümeeride eraldus. Autor lähtus asjaolust, et tahetud silindrikujulised polümeeri domeenid tekivad siis, tema sisaldus kopolümeeris on 20,7%-seda nii PMMA kui ka PS domeenide puhul.

## 2. LABORITEHNIKA:

### 2.1 Vurr-katja

Vurr-katjat (ing. keeles *spin-coater*) kasutatakse autor kopolümeerlahuste ja nanokullalahuste katmiseks substraadile. Seade koosneb kambrist, kus on näidisehoidik. Kambris tekib vaakum ning näidisehoidik sätitakse pöörlema ümber oma telje soovitud kiirusel ja soovitud ajaks. Tsentrifugaaljõudude tagajärjel valgub lahus substraadil ühtlaselt laiali ja lahusti aurustub. Kihi paksus näidise pinnal sõltub pöörlemiskiirusest - mida kiiremini näidis pöörleb, seda õhem kiht saadakse. Filmipaksus sõltub ka lahuse viskoossusest ning lahuse ja lahusti kontsentratsioonist.

### 2.2 Kuivsöövitus- Reaktiivne Ioonsöövitus (RIE)

Kuivsöövituse all mõistetakse mikrotehnoloogilist protsessi, mida kasutatakse materjali eemaldamiseks, kasutades selleks reaktiivseid ioone või gaasilises faasis söövitajaid. Kuivsöövituse protsess toimub plasmas ehk osaliselt ioniseeritud gaasis, mis koosneb võrdsest arvust positiivsetest ja negatiivsetest laetud osakestest ja määratlemata hulgast neutraalsetest molekulidest. Söövitatav pind on allutatud kõige rohkem ioonidele, millede voog mõjub pinna füüsikalisele mõjutamisele kõige intensiivsemalt, keemiline mõju sõltub nii ioonide kui ka radikaalide voo intensiivsusest. Söövitusprotsessi käigud on järgmised: Söövituskambrisse juhitud gaas lõhutakse plasmaga keemiliselt aktiivseteks osakesteks. Osakesed difundeeruvad plaadi pinnale ja adsorbeeruvad ja liiguvad plaadi pinnal ühest kohast teise (pinnaline difusioon) seni kuni nad reageerivad (pooljuhtmaterjali) fotoresisti kihiga. Reaktsiooni produktid eralduvad ja eemalduvad plaadi pinnalt ning need viiakse gaasijoaga kambrist välja. [14]. Reaktiivne Ioonsöövitus on pälvinud üsna palju tähelepanu ning seega arenenud kiiresti sellepärast, et söövitus viiakse läbi anisotroopselt ning RIE puhul on võrreldes ioonpommitusmeetodiga hea selektiivsus. RIE söövitusgaasidena kasutatakse peamiselt erinevaid klooriühendeid -  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{Cl}_2$ , kuid alternatiivina kasutatakse ka fluoriplasmat ( $\text{CH}_4$ ). [14]

### **2.3 Lift-off meetod atsetoonis**

Lift-off on lihtne söövitusmeetod, mida kasutatakse mikrotehnoloogias näidistel metalli nanomustrite valmistamiseks. Tööpõhimõte seisneb selles, et uuritav lahus kaetakse näidise pinnale, kus oli eelnevalt soovitava struktuuriga mall (meie juhul kopolümeeri mikrofaasi PMMA domeenid). Seejärel pannakse näidis ultrasoonikus olevasse keeduklaasi, kus on atsetoon sees. Peale lif-offi pestakse näidist destilleeritud veega.

### **2.4 Skaneeriv Elektron Mikroskoop (SEM)**

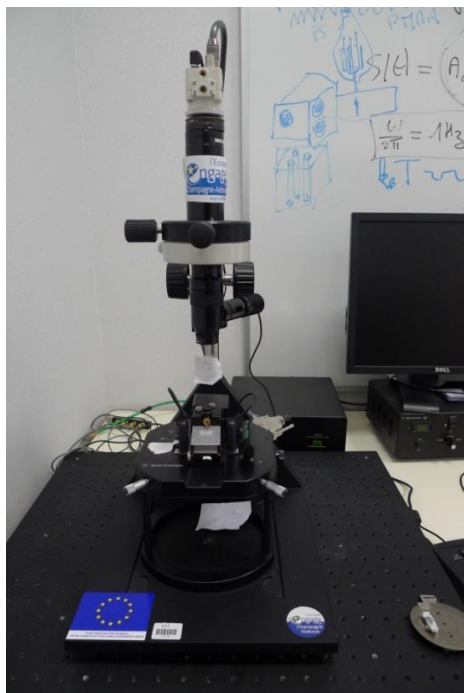
SEM on elektronmikroskoobi tüüp, mida kasutatakse objekti pinna uurimiseks mikro- ja nanoskaalas. SEM genereerib fokuseeritud kõrge energiaga elektronkiirega mitmeid signaale tahke näidise pinnalt. Need signaalid avaldavad informatsiooni näidise morfoloogia, keemilise koostise ja kristalliinse struktuuri kohta. Enamjuhtudel kogutakse andmed mingilt kindlaksmääratud alalt selle näidise pinnal ja genereeritakse kahedimensionaalne pilt, mis kuvab nende omaduste ruumilisi variatsioone. SEM võimaldab laias vahemikus suurendust, mis jääb 10 kuni 500 000 vahele ning sellega ületab ta valgusmikroskoopide suurenduse sadades kordades. [20]

Akselereeritud elektronid kannavad SEMis suurt hulka kineetilist energiat, mis hajutatakse laiali signaalidena, mis tekivad elektroni ja näidise vahelisest interaktsioonist, kui pealelangevad elektronid aeglustatakse näidises. Nende signaalide hulka kuuluvad sekundaarsed elektronid (toodavad SEM pilte), tagasipeeldetatud elektrone (BSE), difrakteeritud BSE'd, footonid, nähtav valgus ja soojus. Esimesed kaks loovad näidisest pildi. Sekundaarsed elektronid toovad välja pinnaehituse ja tagasipeegeldunud elektronid illustreerivad näidiste multifaasi kompositsiooni kontrasti. [20]

### **2.5 Aatomjõumikroskoop (AFM)**

Aatomjõumikroskoopiat kasutatakse näidise pinna omaduste uurimiseks, eelkõige ruumilised mõõtmised. AFMi suurendus ulatub kuni 100 000ni. Aatomjõumikroskoobil on imepisiike teravik, millega skaneeritakse näidise pinda. Tööpõhimõte seisneb selles, et teravikukandjale suunatakse laser, mis peegeldub fotodetektorile ning igakord kui teravikukandja paindub,

registreerib selle detektor ning selle peegeldunud laseri nurga muutuse järgi luuakse arvutisse topograafiline pilt. [20]



(a)



(b)

*Pilt 3 LNIOs kasutusel olev Agilent Technologies'i AFM aparaat(a) ja SEM aparaat Hitachi 3500N (b)*



## OSA III: EKSPERIMENTAALNE OSA:

Tiolaat polüstüreeni ja polümetüülmetakrülaat plokk-kopolümeeri kasutades nanokulla organiseerimine domeenidesse

### Sissejuhatus:

See projekt näeb ette nanokulla organiseerimist 20/80 polümeeride massisuhtega kopolümeerlahuses, mille valmistamisel ja kuumutamisel tekivad ideaalis mikrofaasis polüstüreeni(20%) domeenid PMMA(80%) maatriksil. PSi asemel kasutame hoopis natuke modifitseeritud polüstüreeni. Autor kasutas tiolaatühendiga(väävelvesinik-SH) funktsionaliseeritud PS-i(PS-SH), mille monomeeri lõpus on SH ühend (PS-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>SH), kuna tiolid suudavad kullaga sideme moodustada. Kõigepealt valmistas autor 1%, 2% ja 3%wt kopolümeerlahused, mis segati

### 3. Materjalid

#### 3.1.1 Kopolümeerlahuse jaoks kasutatavad materjalid:

- Erinevate polümeeride molaarmassidega kopolümeerlahused telliti Sigma-Aldrichist.

	Polüstüreendomeenid tekkeks valiti järgmised PMMA/PS kopolümeerid	
	PS molaarmass (g/mol)	PMMA molaarmass(g/mol)
T	27 500	154 000
M	13 000	96 000

Tabel 1. Kaks erinevate kontsentratsioonidega kopolümeerlahust T ja M

- Kopolümeeri lahustina kasutati 99,5%-list PGMEA-d (propüleenglükoolmetüülesteratsetaat).
- Tiolaat polüstüreeni homopolümeer (PS-CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>SH) ehk PS-SH

### 3.1.2 Nanokullalahuse süntees ja valmistamine:

- Vesinikkuldtetrakloriid ( $\text{HAuCl}_4$ ) tellitud Sigma-Aldrichist
- Trisoodiumtsitraat dihidraati ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )
- Tetrakis (hüdroksümetüül) fosfooniumkloriidi
- NaOH

### 3.1.3 Näidiste puhastamine ja *lift-off*

- Atsetoon
- Propanool
- Decon 90 pinnapuhasti<sup>7</sup>

## 3.2 Kopolümeerlahuste valmistamine

Kui me teame PSi ja PMMA kontsentratsioone, PGMEA tihedust ja lahuse viskoossust, saame kopolümeeri massi arvutada järgmiste valemitega:

- 1) Polümeeri mass =  $\frac{\text{VISKOSSUS} \cdot \text{LAHUSE MASS}}{1 - \text{VISKOSSUS}}$
- 2) Polüstireeni mass = 0,2x polümeeri mass
- 3) PMMA mass = 0,8x polümeeri mass

Keeduklaasi valmistati 3%-line kopolümeerlahused PGMEA-s.

Kopolümeeri viskoossus määrab ära kopolümeeri kihi paksuse substraadil. On oluline, et kopolümeeri kiht ei oleks liiga paks, vastasel juhul läheb nanokuld liiga sügavale kihi sisse ja sedapuhku ei ole võimalik enam uurida nende paiknemist SEM-iga. Kui kopolümeeri ja PS-SH mass oli teada, segas autor lahuse PGMEA-ga ja lasi ultrasonikus 20 minutit lahustuda.

### 3.3 NANOKULLA LAHUSE VALMISTAMINE (10 nm osakesed)

- 8,5g Vesinikkuldtrakloriidi ( $\text{HAuCl}_4$ ) Ja 30 mg trisoodiumtsitraat dihidraati ( $\text{HOC}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COONa})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) lisatakse 100ml destilleeritud veele. Lahust kuumutatakse mikrolaineahjus 7,5 minutit. Keeduklaase pesti eelnevalt väga hoolikalt ja kuivatati ära. Kuna kulla nanoosakesed on väga tundlikud saasteainetele, on väga oluline, et täielik aparaatide ja laboriinstrumentaariumi puhtus oleks tagatud, saamaks hea kvaliteediga lahus, kusjuures  $\text{HAuCl}_4$  oksüdeerub väga kiiresti. Seega, peab kulla kaalumise- ja vette lisamise protsessi läbi viima kiiresti, et aine oksüdeerima ei hakkaks. Hästi lahustunud 10nm nanokulla lahus peab olema erk punane nii nagu on näidatud joonisel

### 3.4 NANOKULLA LAHUSE VALMISTAMINE (2 nm osakesed)

Lahuse valmistamiseks kulub 45,5 ml vett, kuhu lisatakse kõigepealt 20 mg tahket naatriumhüdrosiidi. Seda segu peab pidevalt segama ultrasoonikus. Samal ajal segatakse 1 ml destilleeritud vett ja 12  $\mu\text{l}$  Tetrakist (hüdrosümetüül) fosfooniumkloriidi, 80%-line vesilahus lisatakse NaOH lahusele. Keeduklaas ümbritsetakse fooliumiga, sest 2nm- suuruste kullaosakeste teke peab toimuma pimedas. 10 minuti möödudes, lisatakse keeduklaasi 90mg vesinikkuldtrakloriidi ( $\text{HAuCl}_4$ ) ning keeduklaas suletakse uuesti. Lahus jäetakse 24 tunniks pimedasse segunema. Sarnaselt eelmisele lahusele, peab kõiki keeduklaase ja tarvitatavoid instrumente põhjalikult pesema ja kuivatama. Lahused on üpris sarnase värvusega.



Pilt 4. Autori valmistatud 10nm (vasakul) ja 2nm (paremal) nanokullalahused

A. Polümeer M3 3%-lise viskoossusega valmistatud 2nm- suuruste nanoosakestega. Näidist M, nagu näidatud Tabelis 1. 3%-lise viskoossusega kopolümeeri lahused valmistati, et kontrollida, kas tegu on ideaalse lahusega ja kas domeenid tekivad, nagu selgitatud punktis 1.2. Selle kopolümeeri lahust kasutame edaspidi M3 nime all.

2nm- suuruste nanoosakestega lahuseid valmistati kahes laaris just nagu näidatud Diagrammil 1. Esimeses oli nanokulla lahusesse lisatud ka vett. Teine laar valmistati aga ilma vee lisamiseta. Vesi ja lahustes kasutatav lahusti PGMEA on lahustumatud. Sedaviisi valmistatud esimene laar näidiseid valmistati, et uurida võimalikku kopolümeeri ja nanoosakeste interaktsiooni domeenide ääres.

B. Polümeer M3 3%-lise viskoossusega 10nm- suuruste kulla nanoosakestega 10nm nanoosakestega valmistatakse ainult üks komplekt näidiseid.

1ml, 3ml ja 5ml nanokulla lahused  
Lisatakse M3 kopolümeeri lahusesse  
nagu näidatud Diagrammil 2.

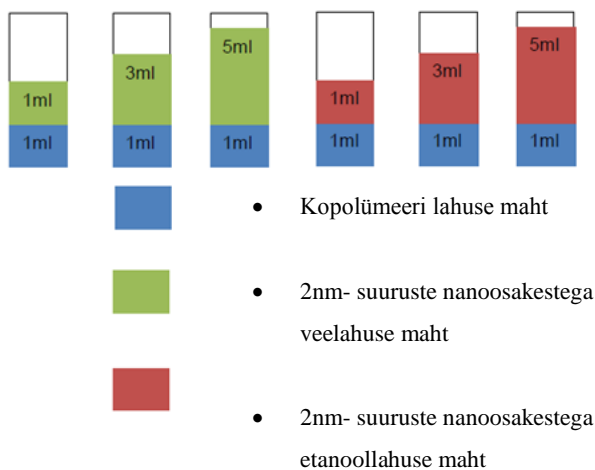


Diagramm 2. Skemaatiline diagramm M3 näidistest, mis valmistati 2nm suuruste kulla nanoosakestega

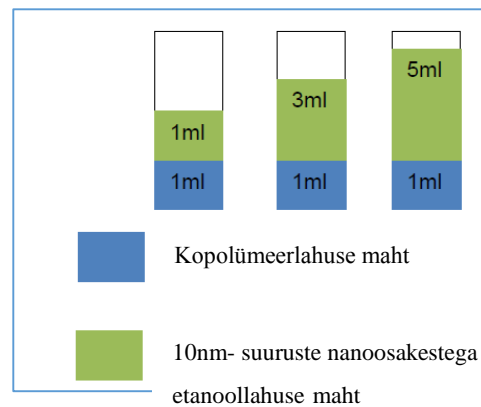


Diagramm 1. Skemaatiline diagramm M3 näidistest, mis valmistati 10nm suuruste kulla nanoosakestega

### 3.5 SUBSTRAADI PUHASTAMINE

Substraadina kasutati silikooni ja ITO-klaasi, millel on pinnal elektrit juhtiv kiht, mis laseb meil näidist SEM-iga uurida. Substraati esialgu puhastatakse pindaktiivse puhastaja decon 90-ga, atsetooni ja propanooliga ultrasonikus 45°C juures, pärast mida on substraat vurrkatmiseks valmis. Saasteainetest puhastamine on üks olulisemaid protsesse substraadi valmistamisel.

### 3.6 VURR-KATMINE (ing k. spin-coating)

Pärast substraadi puhastamist, spinnkaetakse see kopolümeeri ja nanokulla lahustega. Spinnkatja, (pildil 5). Lahusti aurustub substraatidelt ja lahus katab ühtlaselt terve näidise. Töö parameetrid on järgmised:

- Kiirus 4000 rpm
- Kiirendus 300 rpm/s
- Aeg 30s

Pärast spinnkatmist näidised kuivatatakse 10s jooksul 110 C° juures

### 3.7 Ahjus karastamine (ing. k. annealing)

Kui lahused on näidistele peale kaetud, kasutatakse spetsiaalset ahju, kus näidiseid kuumutatakse 200 C° juures N<sub>2</sub> inertgaasis vaakumis. Selles etapis moodustuvad kopolümeeris mikrofaasis kahe polümeeri eraldus domeenide kujul.



(a)



(b)

*Pilt 5. LNIO's kasutatavad vurr-katja (a) ja ahi (b). Autor sai seadmeid kasutada Troyes Tehnikaülikooli nanotehnoloogia laboris*

## OSA IV: Funktsionaliseeritud polümetüülmetakrülaad domeenide kasutamine kulla nanoosakeste korrapärase paiknemise saavutamiseks

### 4. Sissejuhatus

Selles projektis valmistati sarnaselt eelmisele samuti kopolümeerlahused Peale kuumutamist kuivsoõvitatakse PMMA domeenid O<sub>2</sub> plasmas. Seejärel funktsionaliseeritakse auke 3-aminopropüüldimetüületoksüsilaaniga, et suurendada nanokulla tõenäosust aukudesse siirdamiseks, sest kulla ja aminosilaani vahel tekib side. Nanokuld ladestati sedapuhku on kaks viisi, kuidas nanokulda näidistele ladestada.

- Näidised panna nanokulla lahusesse seisma
- Näidistele nanokulla lahust peale tilgutada ja oodata lahusti eemaldumist

Mõlemat meetodit rakendatakse, et saavutada nanokulla korrapärane paiknemine.

#### 4.1 Näidiste valmistamine

	PMMA DOMEENID	
	PMMA molaarmass (g/mol)	PS-i molaarmass (g/mol)
A	35 500	96 500
B	71 000	147 000
C	135 000	65 000

Tabel 2 Kopolümeeri kontsentratsioon PMMA domeenide tekkeks

Kopolümeerid A, B ja C lahustatakse PGMEA's. PMMA ja PS-i massiarvutusel kasutatud põhimõtted on samad, mis mainitud osas 3.2. Sama kehtib ka näidise puhastamise, vurrkatmise ja karastamise kohta, millest oli juttu punktides 3.4-3.9. Selles projektis ei segata nanokulla lahus kopolümeerlahusega, vaid kantakse ükshaaval substraadile.

#### 4.2 Kuivsoõvitustöötlus (RIE)

Selles projektis tekitatakse augud PS domeenidesse söövitamise teel. Just nagu mainitud peatükis 4.2. Polüstüreen toimib söövitava kattena ja PMMA söövitatakse ära. RIEks kasutatakse LNIOs aparati MU 400 PLASSYS. Parameetrid on järgmised:

- Keskkond on O<sub>2</sub> plasma

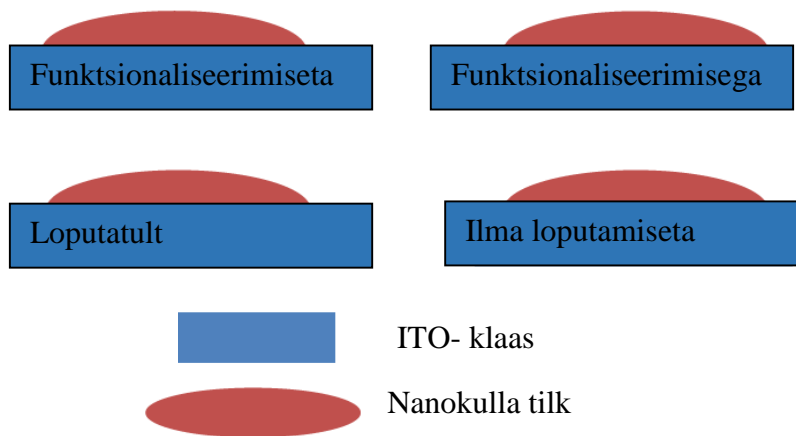
- esimesed 5 sekundit 150 vatiga
- järgneb 20-35 sekundiline 50 vati sessioon sõltuvalt kopolümeeri paksusest näidisel
- ning sellele järgneb 25 vatti 15 sekundiks.

### 4.3 Nanokullalahuse pealekandmine

a) Nanokulla lahuse tilk kantakse näidise peale.

Teine viis projektile lähenemiseks toimib samuti lahuse aurustumise meetodil näidiseltilgutatakse lahust näidisele ning jäetakse aurustuma. 3%-lise viskoossusega polümeeri A kasutatakse, et uurida sedaviisi nanokulla võimalikku korrapärast organiseerumist.

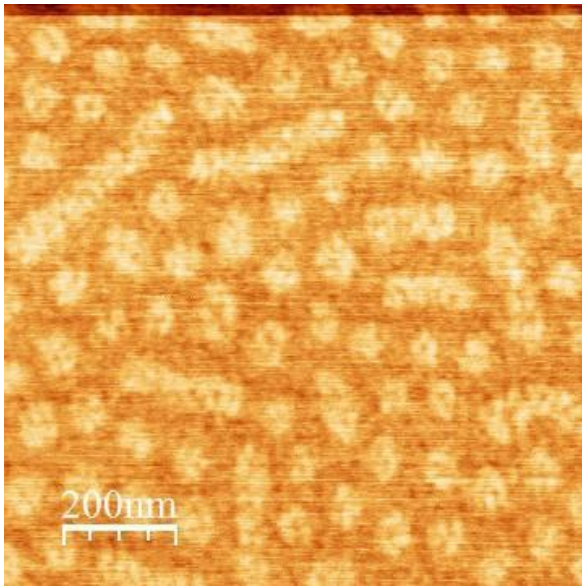
1) Esimesed 4 näidist valmistatakse ITO-klaasil.



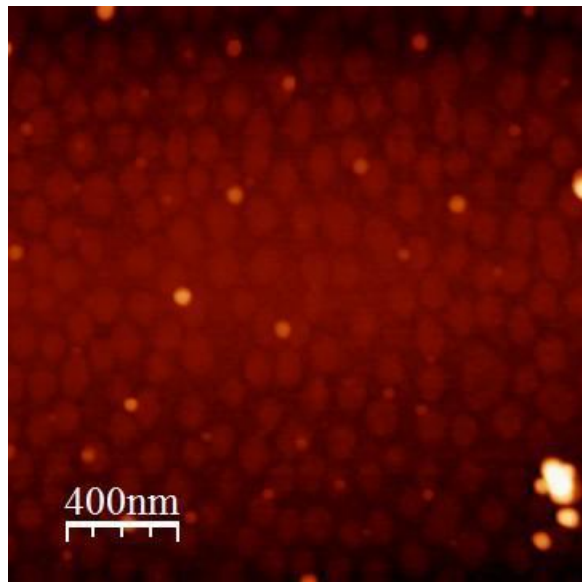
*Joonis 3. Skemaatiline diagramm neljast erinevast A3 nädisest. on ülemisel real märgitud, kas PS-maatriksis olevad domeenid on funktsionaliseeritult tehtud. Mõlemil näidisel viidi läbi ka atsetoon lift-off. Alumisel real on mõlemad näidised ilma funktsionaliseerimiseta ja erinevus seisneb vaid selles, kas neid loputati või mitte. Loputamise all peetakse silmas näidise pesemist peale nanokulla auramist- lift-off'i ei tehtud.*

Näidiseid uuriti AFMil ja Pildil 6 on näha silikoonil näidist A3 enne söövitamist ja pildil 7 on ta peale söövitamist. Piltidelt võib näha, et domeenid on silindrilised.

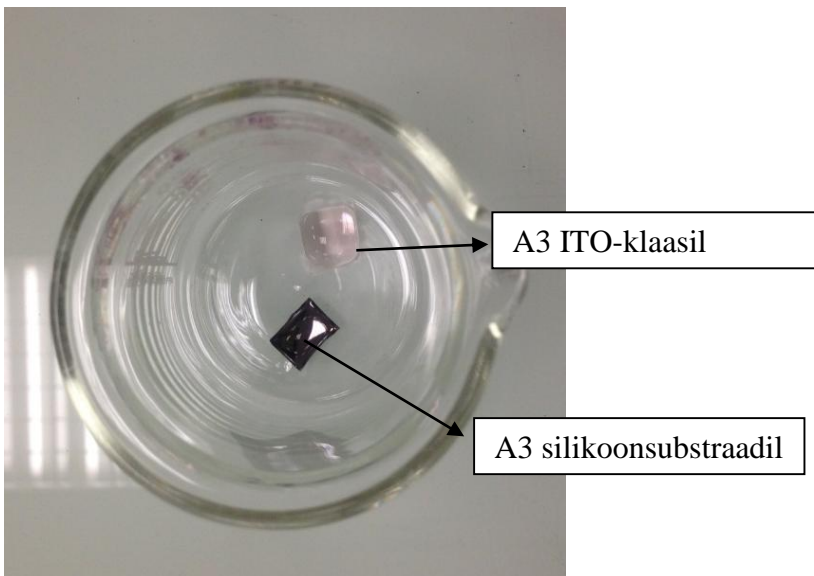
Polümeeri A domeenide diameetrid peaksid olema umbes 50nm. Seejärel lisatakse silikoon ja ITO näidised keeduklaasi ja neile tilgutatakse peale nanokulla lahust nagu näidatud pildil 29.



*Pilt 6. Faasipilt näidisest A3 enne söövitamist*



*Pilt 7. Faasipilt näidisest A3 peale söövitamist.*



*Pilt 8. ITO ja SI näidis nanokulla lahuse tilgaga*



b) Näidiseid hoitakse 10 nm nanokulla lahuses.

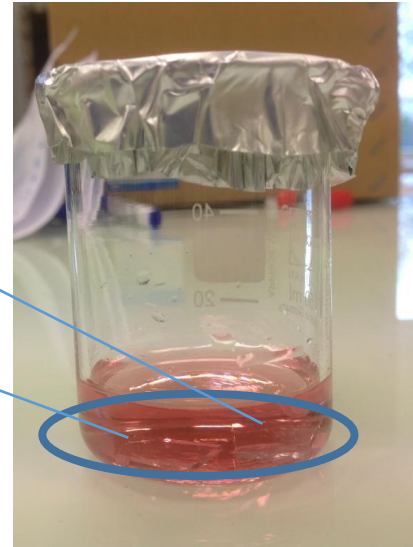
Näidised A3, B3 ja C3 valmistatakse

Peale näidiste funktsionaliseerimist sisestatakse need üheks 12ks tunniks 10nm nanokulla lahusesse keeduklaasi nagu näidatud pildil 16.

Peale 12 tundi, uuritakse nanokulla paiknemist SEMiga.

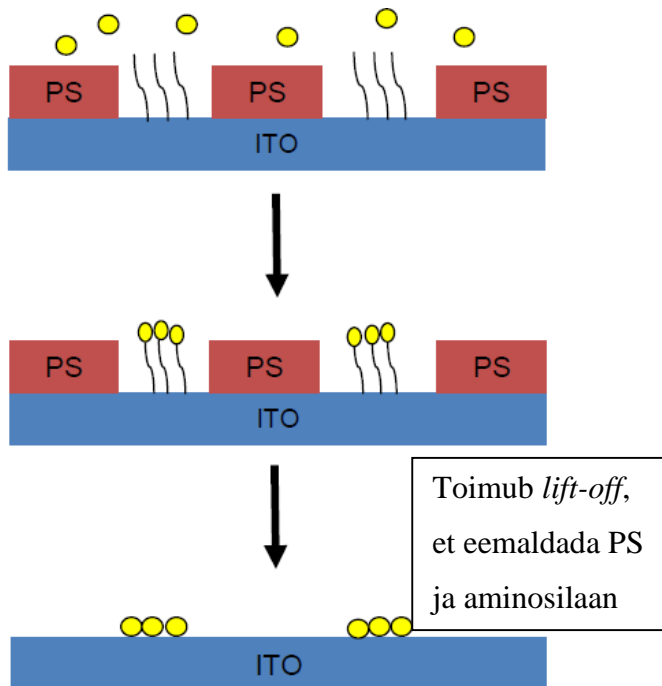
A3 ITO näidisel

B3 ITO näidisel



#### 4.4 Viiakse läbi atsetoonis lift-off

3-aminopropüüldimetüületoksüsilaani (APS) ladestamine, millele järgneb aminosilaaniga funktsionaliseeritud nanokulla lahuse ladestamine



Pilt 14. Skemaatiline diagramm aukude funktsionaliseerimise ja lift-off protsessist.

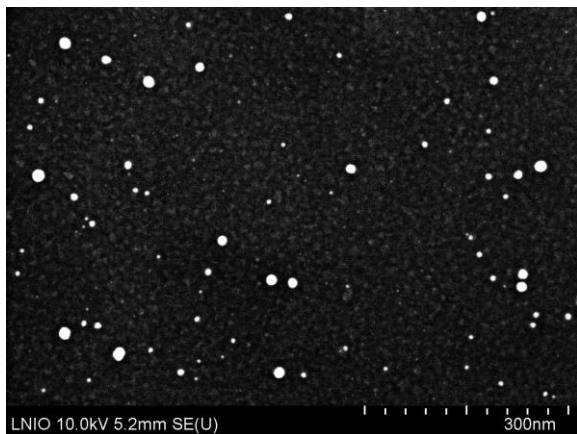
Pilt 9. ITO- klaasid, mis on asetatud nanokulla lahusesse, et kulla nanoosakesed ladestuksid näidisele.



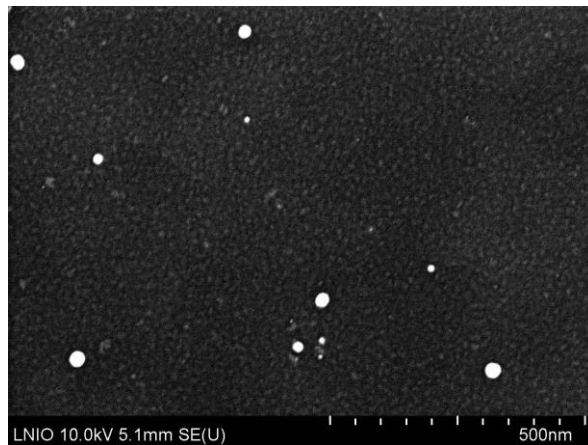
Pilt 15. RIE varustus LNIOs, MU 400 PLASSYS, mida kasutatakse domeenide söövitamiseks.

## OSA V: Tulemused ja järeldused

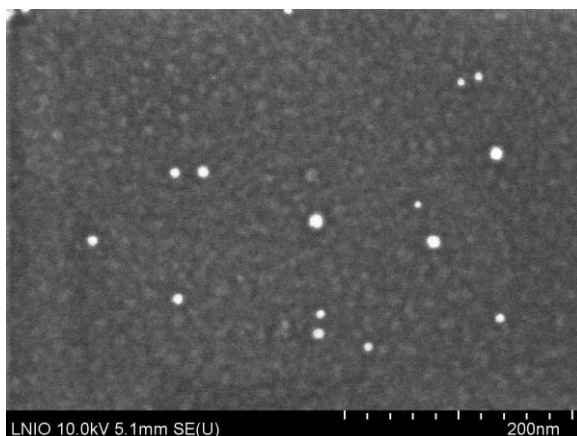
### 5. Polüstüreen domeenide projekt



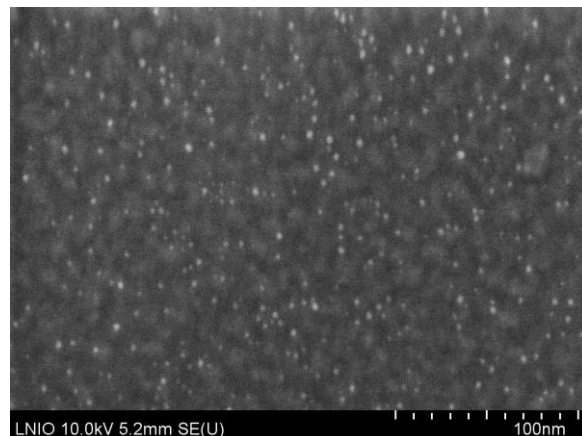
*Pilt 8. SEMiga tehtud pilt M3st 3 milliliitriga 2nm nanokulla ilma veeta valmistatud lahuses.*



*Pilt 9. SEMiga tehtud pilt M3st 5 milliliitriga 2nm nanokulla ilma veeta valmistatud lahuses.*



*Pilt 10. SEMiga tehtud pilt M3st 5 milliliitriga 2nm nanokulla veega valmistatud lahuses.*



*Pilt 11. SEMiga tehtud pilt M3st 3 milliliitriga 2nm nanokulla veega valmistatud lahuses.*

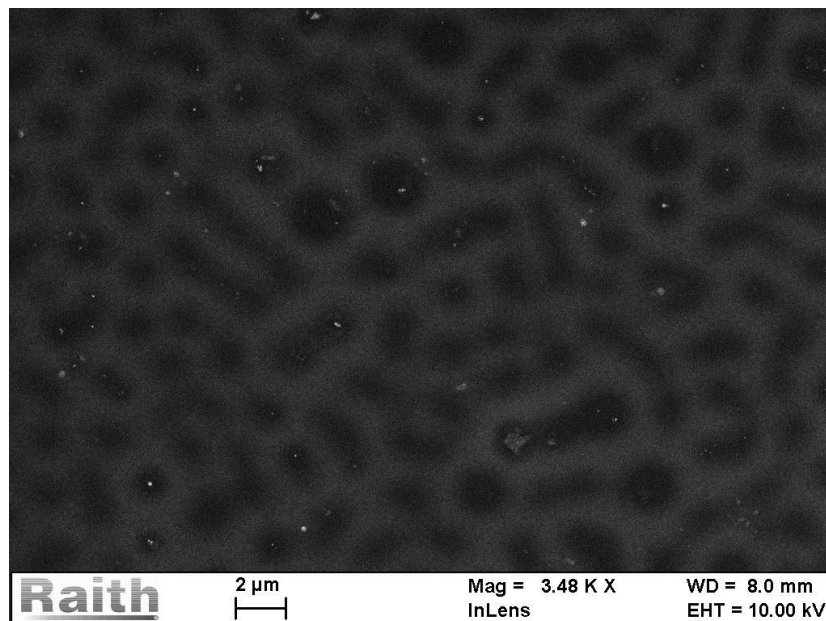
## ILMA VEETA VALMISTATUD M3 3 ML 2NM

Valged täpid, mida me näeme pildidel 8 ja 9, on PS-domeenid. On näha, et domeenides on ka mõned kulla nanoosakesed. Vaatamata sellele on domeenid liiga väikesed ja ei ole silindrilise kujuga. Ilma silindriliste domeenideta ei ole osakeste korrapärane ise-organiseerumine võimalik. Veel enam, on toimunud mõningane nanokulla põimumine. Võib väita, et need näidised ei ole ideaalsed ning neid tuleks veel täiustada.

Sarnaselt eelmistele tulemustele, pildil 10 on kulla nanoosakesed jällegi liitunud. Pildil 11 aga näeme kullaosakesi PS domeenides. Kuigi, need domeenid ei ole silindrilise kujuga. Et saada oodatud tulemus, peaksid olema domeenid täidetud kulla nanoosakestega suuremal näidise alal. Need tulemused ei näita erilisi interaktsioone nanokulla ja kopolümeeri domeenide vahel. Kuigi vesi ja lahusti (PGMEA) on lahustumatud, võivad osakesed ikkagi domeenides olla. Selle põhjuseks võib olla väike kulla nanoosakeste maht lahuses. Need kaks M3 nanokulla veega ja ilma veeta lahuste näidiste komplekti on ideaalsusest kaugel. Kopolümeerlahuse kvaliteeti tuleb kontrollida ja lahused uuesti valmistada ning seega tagada õige 80:20 PS ja PMMA suhe, et tekiks silindrilised domeenid.

1%-lise viskoossusega polümeer M 10nm- suuruste kuld nanoosakestega

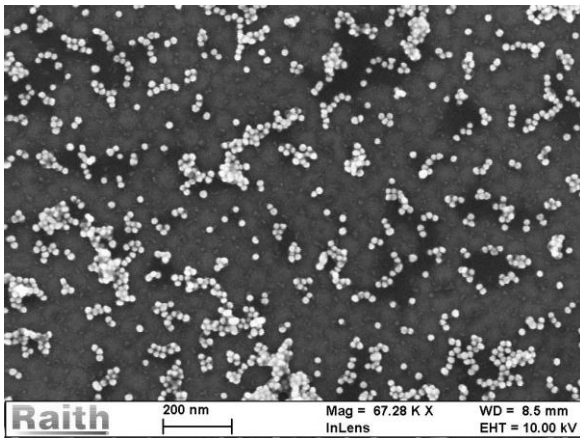
Kuna 3%-line kopolümeeri lahus võis olla liiga paks, siis valmistati 1%-line lahus. Need lahused märgistatakse tähisega M1.



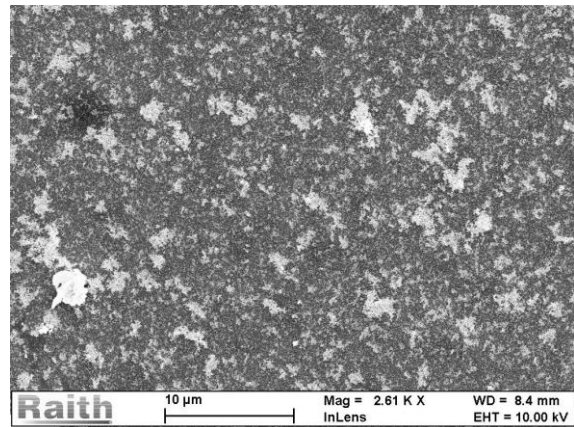
Pilt 13. SEMiga tehtud pilt M1st 5 milliliitriga 10nm nanokulla valmistatud lahuses.

## 5.1 Polümetüülmetakrülaad domeenide projekt

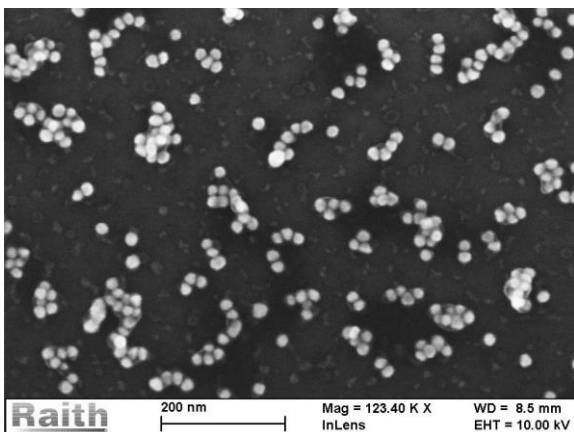
Pildilt 13 võib näha, et nanokuld on tõesti domeenidesse läinud. Tulemused oleksid veelgi paremad, kui nanoosakesed paigutuksid veel rohkematesse domeenidesse, kusjuures on domeenid oodatust pisut suuremad. Kahjuks said polümeeri M varud said otsa ja seda projekti ei saanud lõpuni viia, kuna autori aeg välisõppel oli limiteeritud, kuid tehtud katsete põhjal saab väita, et selle meetodiga on võimalik saavutada nanokulla korrapärane organiseerimine. Autor õppis selle projekti jooksul seda, kui oluline on arvesse võtta näidise valmistamise põhitõdesid ja järgida ettenähtud samme hoolega, tagamaks proovi hea kvaliteet. Selle projekti jooksul õppis autor tundma ka erinevaid instrumente ja aparate näiteks nagu SEM ja AFM.



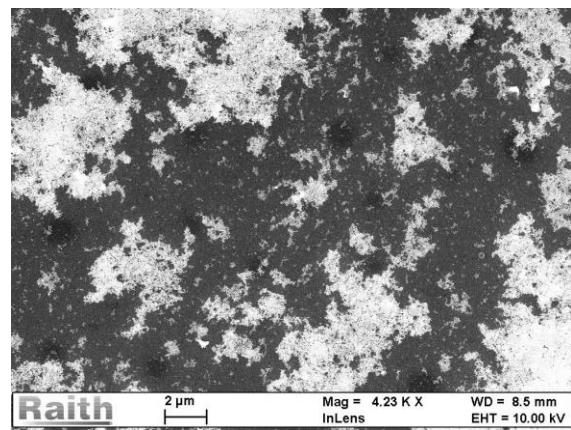
Pilt 17. SEMi pilt A3 näidisest funktsionaliseeritud 10 nm nanokullaga



Pilt 19.. SEMi pilt B3 näidisest funktsionaliseeritud 10 nm nanokullaga



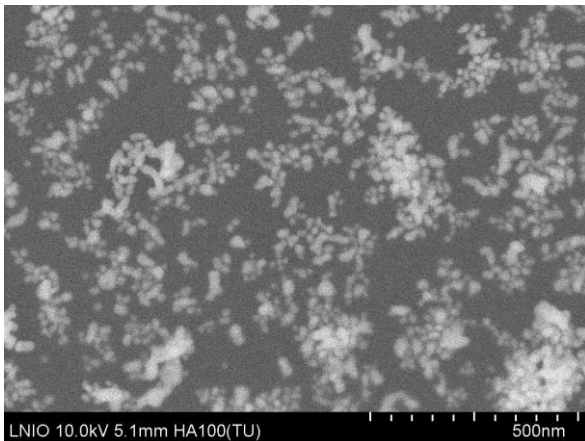
Pilt 18. Suurendatud SEMi pilt A3 näidisest funktsionaliseeritud 10 nm nanokullaga



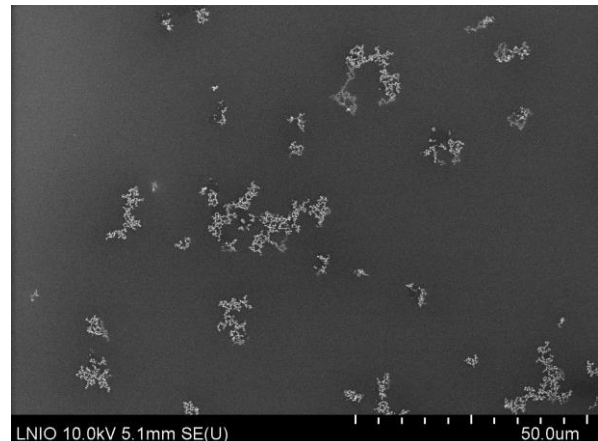
Pilt 20. SEMi pilt C3 näidisest funktsionaliseeritud 10 nm nanokullaga

Piltidelt 17 ja 18 näeme, et nanokuld on sisenenud domeenidesse, kuid domeenid ei ole silindrilise kujuga. See tuleneb kopolümeerlahuse halvast kvaliteedist ehk tuli vale massisuhtega lahus. Samas aga piltidel 19 ja 20 näeme, et liiga palju kulla nanoosakesi on näidise peal laiali, kuigi domeenid on silindrilised. Edaspidi valmistati ainult A3 näidiseid, sellepärast, et ainult A3-1 oli nanokuld sisenenud domeenidesse.

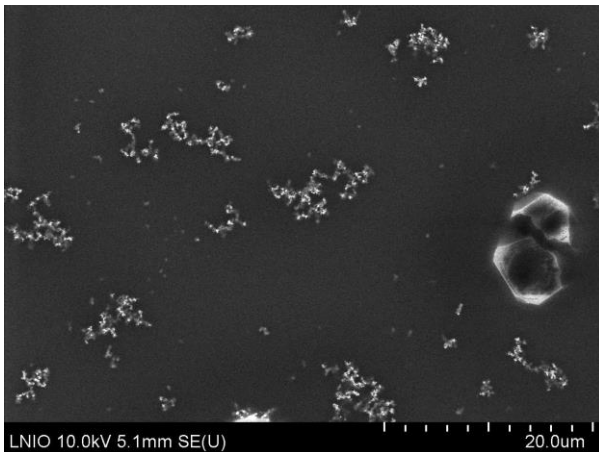
Kõigil neljal pildil 22-26 on näha sarnasusi, milleks on korraliku nanokulla organiseerimise puudus. Piltidel 22 ja 23 olevatele näidistele ei tehtud *lift-off*'i. Seega peaksid domeenid olema nähtavad, kuid miskipärast see ei ole nii. Tegemist on sama A3 lahusega, mida me kasutasime peatükis 6.3.1 (1). Võib öelda, et funktsionaliseeritud, on pinna küljes rohkem kulla nanoosakesi. Loputatult on pinnal vähem nanoosakesi. Tulemused ei ole märgatavalt paremad, seega peab edasi katsetama. Just nagu peatükis 6.3.1 tehtud järeldustes, jätkame me ka edaspidi AFM-i kontrolliga enne ja pärast söövitamist, et silindriliste domeenide kohalolekus kindel olla.



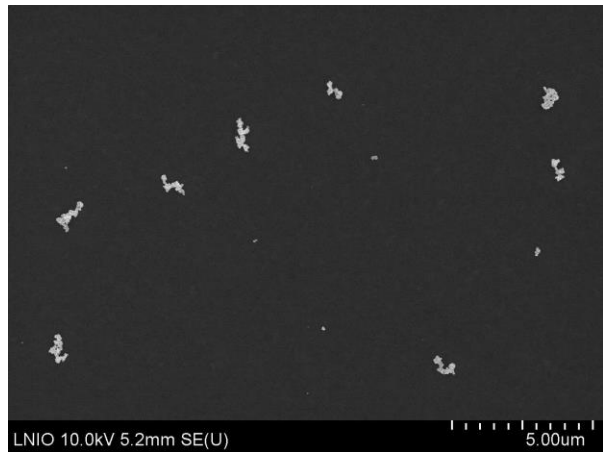
Pilt 23. SEMi pilt A3st söövitatud funktsionaliseeritud peale lift-off'i.



Pilt 25. SEMi pilt A3st söövitatud ilma funktsionaliseerimata loputamata

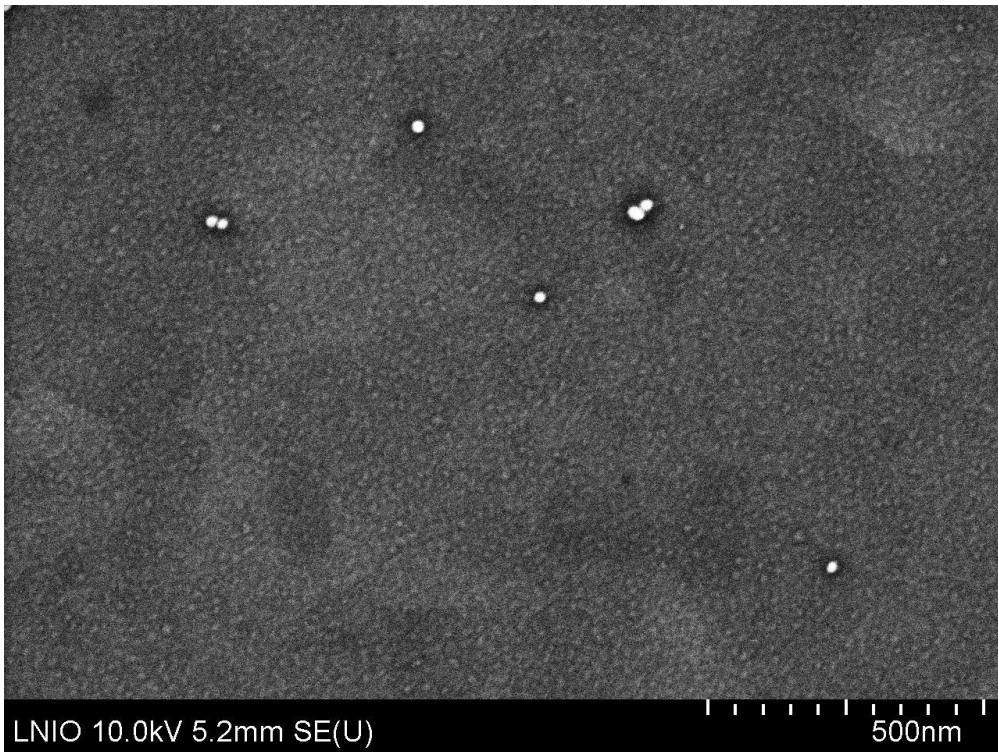


Pilt 24. SEMi pilt A3st söövitatud ilma funktsionaliseerimata peale lift-off'i.

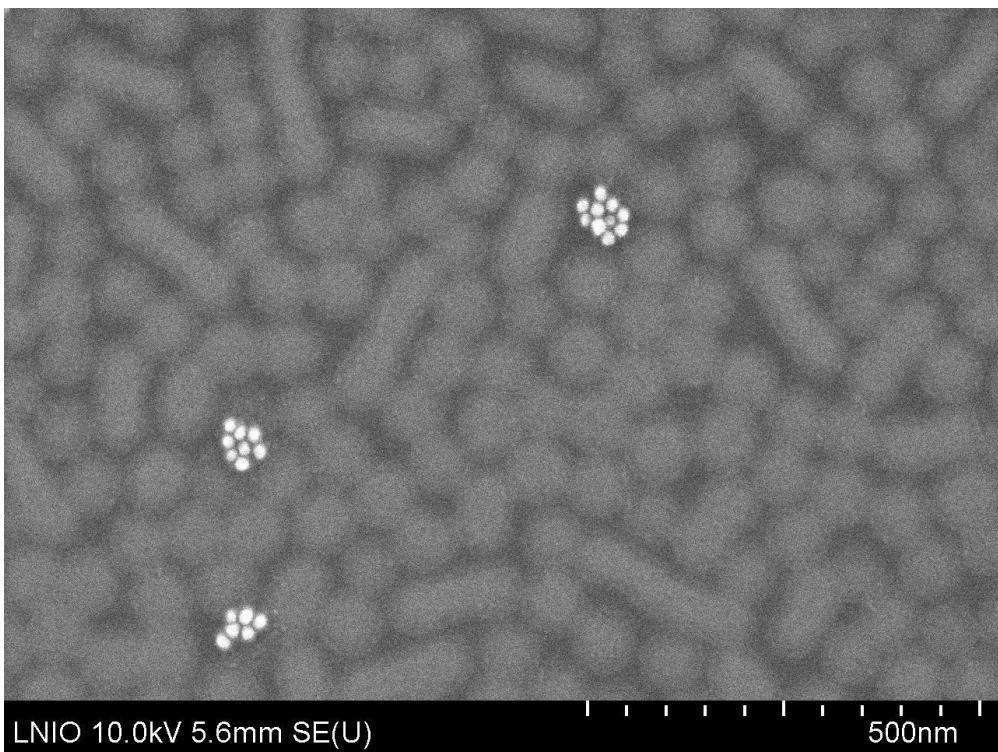


Pilt 26. SEMi pilt A3st söövitatud ilma funktsionaliseerimata loputatult

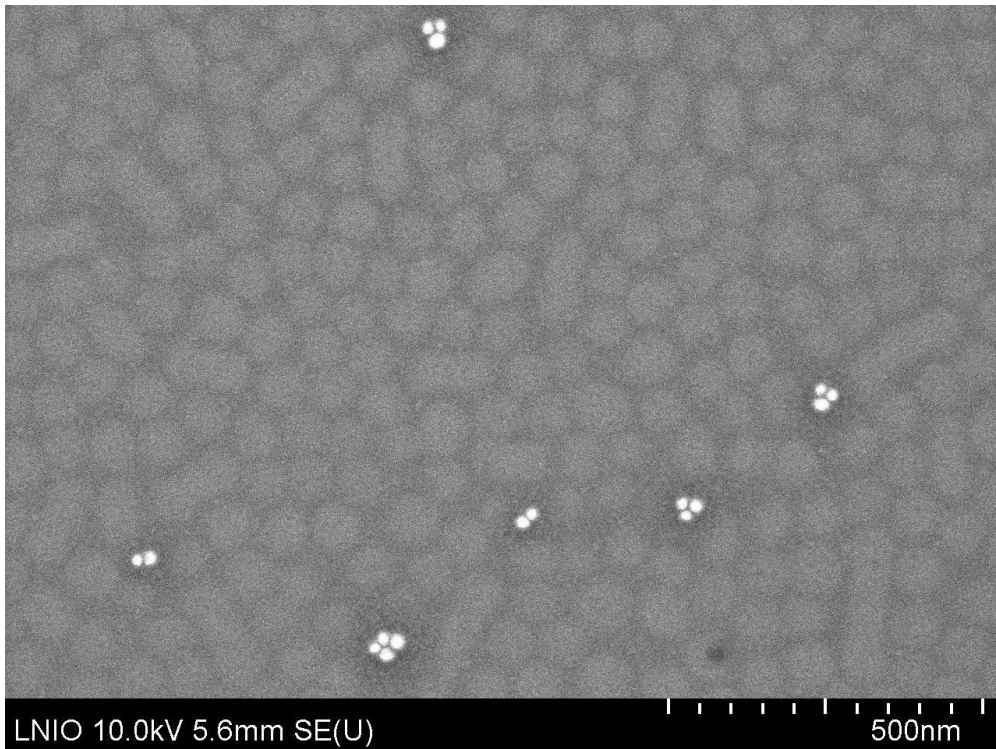




*Pilt 30. SEMi pilt A3-st ITO klaasil enne lift-offi*



*Pilt 31. SEMi pilt B3st silikoosubstraadil enne lift-offi*



*Pilt 32. SEMi pilt A3st silikoon substraadil enne lift-offi*

Domeene pole ITO-klaasil nii hästi näha, kui silikoonsubstraadil, nagu kujutatud pildidel 30,31 ja 32. Silikoonil on domeenid näha väga selgelt ning on silindrilise kujuga. Nanokuld on ainult domeenides ja tulemus on lähedane meie oodatud tulemustele. Kulla nanoosakeste kogus võiks olla suurem, et need oleksid veel rohkemates domeenides. Viimased kolm SEMi pilti ka võtavad kokku selle töö parimad tulemused. Parimad tulemused saime lõpuks ikkagi 3%lise kopolümeerlahuse viskoossusega, reaktiivse ioonsöövitamise teel söövitatud PMMA domeenid ning kõige lõpuks nende funktsionaliseerimine aminosilaaniga. Tõenäoliselt toimus aminosilaaniga funktsionaliseeritud PMMA domeenide ja nanokulla vahel side. Et miks rohkemates domeenides nanokulda ei olnud, võib seletada asjaoluga, et võis olla, et autor valmistas liiga lahjad nanokullalahused ehk siis kulla kontsentratsioon oleks võinud olla suurem. Võib öelda, et selline nanokulla organiseerimine on tõhus ning tasub ka hilisematel uuringutel edasi arendada.

## 6. Kokkuvõte

- PS/PMMA viskoossus ei tohiks ületada 3%, sest kiht läheb substraadil liiga paksuks ja SEMiga ei pruugi nanokulda domeenides näha, sest nad on liiga sügaval.
- Polümeeride kontsentratsioonil oli mõju domeenide funktsionaliseerimisele või nanokulla ligipääsetavusele
- Lift-offil ei olnud positiivseid tulemusi. Oleks pidanud võib-olla mingeid parameetreid muutma, näidiseid näiteks vähem atsetoonis söövitama.
- Kõige paremini jagunesid kulla nanoosakesed kopolümeeris, kui näidiseid hoiti nanokulla lahuses või tilgutati lahust peale, et lahusti aurustuks ja nanokuld ladestuks.
- Aminosilaaniga funktsionaliseeritud PMMA lõi kullaga parema sideme kui seda tegi tiooliga funktsionaliseeritud polüstüreen.
- PMMA kuivisöövitus õnnestus, sest on näha, et domeenid on

Töös püstitatud eesmärk saavutati rahuldaval tasemel- autor valmistas õige kontsentratsiooniga kopolümeerlahused nii, et kuumutamisel üle  $T_g$  saadi mikrofaasis domeenide teke, mida uuriti edukalt aatomjõumikroskoobil (AFM). Edukaks võib ka lugeda tiolaatpolüstüreeni kasutamist, sest tulemused näitavad, et kuld tõesti paiknes selektiivselt vaid domeenidesse, kuid samas mitte piisavalt, ja moodustas tiooliga keemilise sideme. Ka nanokulla süntees õnnestus ning suudeti vältida suurte nanokullapuntrate teket. Antud tulemusega võib rahule jääda, kuna nanokuld paiknes ainult domeenides seega suudeti võtta mõningane kontroll nanokulla üle kopolümeeri nanostruktuurides.

## 7. Tunnustus ja tänud

Autor tahab avaldada tänu:

- Lõputööjuhendajale Mihke Koelile
- Troyes Tehnikaülikoolile ja sealses nanotehnoloogia laboris töötavatele inseneridele ja doktorantidele, kelle abil viidi läbi laborikatsed.
- Rahvusvaheliste suhete osakonna töötajatele, tänu kellele õnnestus autoril vahetusõppes käia.
- Nanotehnoloogia labori juhendajale Thomas Maurerile



## 8. Viited

- [1] Kneipp J, Kneipp H, Wittig B, Kneipp K. 2010. "Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology, and Medicine* 6 lk 214-226
- [2] Vo-Dinh T. 2005. "Optical nanosensors for detecting proteins and biomarkers in individual living cells", *Methods Mol Biol*, 7 (3)
- [3] Dahlin, B. 2009 "High-Resolution microspectroscopy of plasmonic nanostructures for miniaturized biosensing", *Analytical Chemistry*,
- [4] Emmerich G. 2012. "Surface Plasmon Resonance: Technology Overview and Practical Applications"
- [5] Asakawa K, Hiraoka T. 2002. "Nanopatterning with Microdomains of Block Copolymers using Reactive-Ion Etching Selectivity" *ASA* 8 (2)
- [6] Cappella, B; Dietler, G. 1999. "Surface Science Reports",
- [7] Goldstein, G. I.; Newbury, D. E.; Echlin, P.; Joy, D. C.; Fiori, C.; Lifshin, E. 1981. "Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis", New York: Plenum Press,
- [8] Hosokawa, M.; Nogi, K.; Naito, M.; Yokoyama, T. 2007. "Nanoparticle Technology Handbook", Elsevier B. V, Amsterdam, The Netherlands
- [9] Hornyak, G. L.; Moore, J. J.; Tibbals, H. F.; Dutta, J. 2009. „Fundamentals of Nanotechnology“, CRC Press, Boca Raton, Florida
- [10] Lamarre, S. S.; Sarrazin, A.; Proust, J.; Yockell-Lelievre, H.; Plain, J.; Ritcey, A. M.; Maurer, T. 2012 „Optical properties of Au colloids self-organized into rings via copolymer templates“, Springer Science+Business Media Dordrecht
- [11] Thurn-Albrecht T, Steiner R, Rouchey J, Stafford C. M, Huang E, Bal M, Tuominen, Hawker M, Russell T. P. 2012 „Advanced Materials“
- [12] C. T. Black, K. W. Guarini, K. R. Milkove, S. M. Baker, T. P. Russell and M. T. Tuominen. 2001 "Applied physics"
- [13] Brandrup J. 1999 . "Polymer Handbook" John Willey and Sons, New York 5

- [14] Mellikov, E. 2013. „Materjalide mikro- ja nanotehnoloogiad“ [loengukonspekt]
- [15] Aslan K, Lakowicz JR, Geddes CD. 2004. „Nanogold-plasmon-resonance-based glucose sensing” Anal biochem
- [16] Michal M. Georgia T. 2008. „The Fates of Excited States of Organic Dyes on Gold Nanoparticles“
- [17] Hutter E, Fendler JH (2004) Exploitation of localized surface plasmon resonance. *Advanced Materials* **16**, 1685-706.
- [18] Karlsson R, Stahlberg R (1995) „Surface-plasmon resonance detection and multispot sensing for direct monitoring of interactions involving low-molecular-weight analytes and for determination of low affinities. *Analytical Biochemistry*“ **228**, 274-80.
- [19] Kneipp J. Kneipp H. Burghardt W. Kneipp K. 2009 „Novel optical nanosensors for probing and imaging live cells“
- [20] Kallavus U. 2007. „Materjalide uurimismeetodid I“ [loengukonspekt]
- [21] Goldstein J. 2003 „Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis“ Kluwer Academic/Plenum Publishers
- [22] Egerton R. F. *Physical principles of electron microscopy : an introduction to TEM, SEM, and AEM*. 2005. Springer
- [23] Samuel S. Lamarre, Cynthia Lemay, Charles Labrecque, Anna M. Ritcey *Controlled 2D Organization of Gold Nanoparticles in Block Copolymer Monolayers*. 2011. Langmuir
- [24] Chung, B.; Park, S.; Chang, T. *HPLC Fractionation and Surface Micellization Behavior of Polystyrene-*b*-poly(methyl methacrylate)*. *Macromolecules*. 2005, **38** (14), 6122–6127.
- [25] Amir Tabrizi1, Fatma Ayhan, Hakan Ayhan. *Gold Nanoparticle Synthesis and Characterisation*. 2009. *Hacettepe J. Biol. & Chem.* **37** (3)

## 9. Summary

The aim of this study was to achieve self-organization of gold nanoparticles (AuNPs) onto a glass substrate via polystyrene(PS)-polymethylmethacrylate(PMMA) block copolymer templates. The copolymer solutions were prepared with PGMEA(propylglycolmethyletheracetate) in different variations of viscosity, molar masses and composition. Then the gold nanoparticles were synthesized with the colloidal solution of gold salt ( $\text{HAuCl}_4$ ) and the reducing agent trisodiumcitrate, also in 2 different sizes of AuNPs. These solutions were spin coated on the wafers- indium tin oxide (ITO) glass and silica after which the wafers were annealed to the glass transition temperature to achieve the microphase separation of the copolymer. Then the wafers were characterized with AFM to approve the cylindrical domains. Reactive Ion Etching was used to etch the PMMA domains because PS is much more resistant to etching  $\text{O}_2$  plasma. Therefore PMMA was selectively etched. Polymers were as well functionalized with aminosilane and thiol that's functional groups were acting as a connection between the AuNPs and the surface of the wafer. Lift- off process in acetone was led through to lift the copolymer templates off and therefore have the gold nanoparticles organized on the wafer in bundles or single particles. This part was unsuccessful due to unknown reasons. The characteristics of the substrates was studied with SEM. Effects of the viscosity of copolymer, the molar mass, the size of AuNPs, the choice of the polymer domains(PMMA or PS) and functionalization a was studied. Firstly, the results show that the functionalization of either the polymers or the AuNPs is crucial in order to have the nanoparticles organized. As a result, the functionalization of PMMA with aminosilane seemed to be more effective than the thiol functionalized PS. Moreover, the molar masses of the two polymers in the copolymer affected the functionalization. Secondly, too thick layer of the copolymer on the surface of the wafer might disrupt the experiment because the gold nanoparticles could get to deep inside the copolymer so it won't be possible to study with the SEM. Furthermore, it is extremely important to always keep the substrates away from contamination and to do the rinsing process properly.

Eesti keeles:

Selle töö eesmärk oli saavutada kulla nanoosakeste organiseerumine klaassubstraadil polüstüreen-polümetüülmetakrülaad kopolümeeri nanostruktuuride abil. Valmistati kopolümeerilahused PGMEA's(propüülglükoolmetüülesteratsetaat) erinevate molaarmasside, viskoossuste ja sisaldustega. Siis sünteesiti kulla nanoosakesed kullasoolalahuse ja redutseeriva toimeaine trinaatriumtsitraadiga, samuti ka erinevas mõõdus nanoosakesi. Need lahused kanti vurrkatjaga näidistele- indium tina oksiid klaas ja silikoon, peale mida kuumutati substraate klaasisiirdetemperatuurini, et saavutada kopolümeeris mikrofaasi eraldumine. Siis karakteriseeriti näidiseid AFMiga, et kindel olla silindriliste domeenide tekkes. Reaktiivset ioonsöövitust kasutati PMMA domeenide söövitamiseks, sest PS on palju vastupidavam kuivsoövitusele O<sub>2</sub> plasmas. Seega PMMA söövitati selektiivselt. Polümeere ka funktsionaliseeriti aminosilaani ja tioliga, mille funktsionaalsed rühmad löid ühenduse nanokulla ja näidise pinna vahel. Lift-off operatsioon viidi läbi atsetoonis, et söövitada ka järelejäänud kopolümeerimass ning et nanokuld oleks näidise pinnal organiseeritult. See katseline osa ebaõnnestus teadmata põhjustel. Näidiste karakteriseerimiseks kasutati SEMi. Uuriti, millist mõju avaldavad polümeeri viskoossus, molaarmass, nanoosakeste suurus ja domeeni polümeeri valik. Esmalt näitavad tulemused, et väga oluline on polümeerid või siis nanoosakesed funktsionaliseerida, et kulla nanoosakesed organiseeruks korrapäraselt. Tuli välja, et aminosilaaniga PMMA funktsionaliseerimine oli tõhusam kui tioliga modifitseeritud PS. Veelenam, polümeeride kontsentratsiooni muutus mõjutas funktsionaliseerimist. Teiskes, liiga paks kopolümeeri kiht näidise pinnal võib segada tema uurimist SEMiga, sest kulla nanoosakesed lähevad liiga sügavale näidise sisse ja siis pole nanoosakesi enam näha. Veel on oluline, et substraadid oleks alati puhtad ja saasteainetest eemalhoitud ning, et näidiste puhastusprotsess oleks põhjalik.