

# 3D mreže germanijevih kvantnih struktura i nanošupljina u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrici

---

Tkalčević, Marija

Doctoral thesis / Disertacija

2022

*Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj:* **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:487711>

*Rights / Prava:* [In copyright](#)/[Zaštićeno autorskim pravom.](#)

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-28**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)





Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Marija Tkalčević

**3D mreže germanijevih kvantnih struktura i  
nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici: svojstva i  
primjene**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2022



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Marija Tkalčević

**3D networks of germanium quantum dots  
and nanovoids in alumina matrix:  
structural properties and applications**

DOCTORAL THESIS

Zagreb, 2022



Sveučilište u Zagrebu

Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

Marija Tkalčević

**3D mreže germanijevih kvantnih struktura i  
nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici: svojstva i  
primjene**

DOKTORSKI RAD

Mentori:

Dr. sc. Maja Mičetić

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Zagreb, 2022



University of Zagreb

Faculty of Chemical Engineering and Technology

Marija Tkalčević

**3D networks of germanium quantum dots  
and nanovoids in alumina matrix:  
structural properties and applications**

DOCTORAL THESIS

Supervisors:

Maja Mičetić, Ph.D.

Prof. Stanislav Kurajica, Ph.D.

Zagreb, 2022

## Bibliografski podaci

UDK:	539.216:621.383.51(043.3)
Znanstveno područje	tehničke znanosti
Znanstveno polje	kemijsko inženjerstvo
Znanstvena grana	kemijsko inženjerstvo u razvoju materijala
Institucija	Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za tanke filmove
Voditelji rada	dr.sc.Maja Mičetić prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
Broj stranica	115
Broj slika	64
Broj tablica	13
Broj priloga	0
Broj literaturnih referenci	124
Datum obrane	6. rujna 2022.
Sastav povjerenstva za obranu	prof. dr. sc. Jelena Macan doc. dr.sc. Vilko Mandić dr. sc. Krešimir Salamon

Rad je pohranjen u: knjižnici Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, Marulićev trg 20; Nacionalnoj i sveučilišnoj biblioteci u Zagrebu, Hrvatske bratske zajednice bb; Biblioteci Sveučilišta u Rijeci, Dolac 1; Biblioteci Sveučilišta u Splitu, Livanjska 5 i Biblioteci Sveučilišta u Osijeku, Trg sv. Trojstva 3.

Tema rada prihvaćena je na 248. sjednici Fakultetskog vijeća Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije u Zagrebu, održanoj dana 20. rujna 2021., te odobrena na 5. sjednici Senata Sveučilišta u Zagrebu održanoj dana 25. siječnja 2022.

## Informacije o mentoru

**Ime i prezime:** dr. sc. Maja Mičetić

Dr. sc. Maja Mičetić je znanstvena savjetnica na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, voditeljica Laboratorija za tanke filmove u Zavodu za fiziku materijala. Doktorirala je 2008. na sintezi i strukturnoj karakterizaciji poluvodičkih nanokristala na Sveučilištu u Zagrebu. Provela je godinu dana na Karlovom sveučilištu u Pragu radeći na karakterizaciji nanomaterijala metodama baziranim na rendgenskim zrakama. Primarni fokus njezinih istraživanja jesu materijali sa samouređenim nanostrukturama u amorfnim dielektričnim matricama te njihova strukturna karakterizacija metodom raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutem uz mali upadni kut (engl. Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS).

Do 2019. godine znanstvene je radove objavljivala kao Maja Buljan, a lista njenih publikacija dostupna je na: <https://bib.irb.hr/lista-radova?autor=242416>

1. M. Tkalčević, M. Gotić, L. Basioli, M. Lihter, G. Dražić, S. Bernstorff, T. Vuletić, M. Mičetić, Deposition of thin alumina films containing 3D ordered network of nanopores on porous substrates, *Materials* 13 (2020) 2883–2894.
2. M. Tkalčević, L. Basioli, K. Salamon, I. Šarić, J. S. Parramon, M. Bubaš, I. Bogdanović-Radović, S. Bernstorff, Z. Fogarassy, K. Balázs, M. Petravić, M. Mičetić, Ge quantum dot lattices in alumina prepared by nitrogen assisted deposition: Structure and photoelectric conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 218 (2020) 1–10.
3. V. Despoja, L. Basioli, J. S. Parramon, M. Mičetić, Optical absorption in array of Ge/Al-shell nanoparticles in an alumina matrix. *Sci. Rep.* 10.1 (2020), 1–12.
4. L. Basioli, K. Salamon, M. Tkalčević, I. Mekterović, S. Bernstorff, M. Mičetić, Application of GISAXS in the investigation of three-dimensional lattices of nanostructures, *Crystals* 9 (2019) 479–483.
5. N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. S. Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Mičetić, Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC matrices, *Nanotechnology* 30 (2019) 1–8.
6. M. Buljan (Mičetić), M. Karlušić, N. Nekić, M. Jerčinović, I. Bogdanović-Radović, S. Bernstorff, N. Radić, I. Mekterović, GISAXS analysis of ion beam modified films and surfaces, *Comput. Phys. Commun.* 212 (2017) 69–81.



## Informacije o mentoru

**Ime i prezime:** prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Prof. dr. sc. Stanislav Kurajica je redovni profesor u trajnom zvanju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Doktorirao je 1998. godine na kristalizaciji faza u sustavima dobivenim sol-gel metodom. Djeluje u područje znanosti i inženjerstva materijala, posebice nanomaterijala, tehničke keramike i katalizatora. Autor je dva sveučilišna udžbenika Uvod u nanotehnologiju i Rendgenska difrakcija na prahu. Bio je dekan Fakulteta kemijskog inženjerstva i tehnologije i predsjednik Hrvatskog društva za keramičke materijale. Nagrađen je Državnom nagradom za znanost za područje tehničkih znanosti i nagradom „Fran Bošnjaković“ Sveučilišta u Zagrebu.

Lista publikacija dostupna je na:

<https://www.bib.irb.hr/pretraga?operators=and|stanislav%20kurajica|text|profile>

1. S. Kurajica, J. Šipušić, M. Zupancic, I. Brautović, M. Albrecht, ZnO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass ceramics: Influence of composition on crystal phases, crystallite size and appearance, *J. Non. Cryst. Solids*. 553 (2021) 1–8.
2. V. Mandić, A. Bafti, L. Pavić, I. Panžić, S. Kurajica, J.S. Pavelić, Z. Shi, K. Mužina, I. K. Ivković, Humidity sensing ceria thin-films, *Nanomaterials*. 12 (2022) 1–21.
3. S. Kurajica, V. Mandić, I. Panžić, M. Gaboardi, K. Mužina, A. Lozančić, J. Šipušić, I. K. Munda, L. Višić, S. L. Blagojević, L. Gigli, J. R. Plaisier, In-operando diffraction and spectroscopic evaluation of pure, Zr-, and Ce-doped vanadium dioxide thermochromic films derived via glycolate synthesis, *Nanomaterials*. 10 (2020) 1–20.
4. K. Mužina, M. Tkalčević, F. Brleković, I. K. Munda, V. Mandić, J. Šipušić, S. Kurajica, Sol-gel synthesis and characterization of lithium and cerium codoped perovskite, *J. Mater. Appl.* 9 (2020) 17–24.
5. S. Kurajica, A brief review on the use of chelation agents in sol-gel synthesis with emphasis on  $\beta$ -diketones and  $\beta$ -ketoesters, *Chem. Biochem. Eng. Q.* 33 (2019) 295–301.
6. S. Kurajica, V. Mandić, V. Tomašić, M. Duplančić, G. Matijašić, K. Mužina, Catalytic activity and related properties of sol-gel-derived manganese-doped gahnite, *J. Nanoparticle Res.* 20 (2018) 1–12.

*Ovaj rad izrađen je na Institutu Ruđer Bošković u Zavodu za Fiziku materijala u Laboratoriju za tanke filmove. Rezultati, predstavljeni u ovom radu, rezultat su truda i rada više ljudi. Zahvaljujem svima koji su na bilo koji način pridonijeli izradi ovog doktorskog rada.*

*Ponajviše zahvaljujem svojoj mentorici dr.sc. Maji Mičetić koja mi je omogućila izradu ovog doktorskog rada te pomogla s obradom i interpretacijom eksperimentalnih podataka. Također zahvaljujem prof. dr. sc. Stanislavu Kurajici na ulozenom trudu i stručnim savjetima.*

*Zahvaljujem svim suradnicima koji su proveli dodatna mjerenja: HRTEM (Goran Dražić, Institut Jožef Stefan, Odsek za elektronsko keramiko, Ljubljana, Slovenija), XPS (Iva Šarić, Sveučilište u Rijeci, Odjel za fiziku, Rijeka), SE (Jordi Sancho Parramon i Matej Bubaš, Institut Ruđer Bošković, Zavod za fiziku materijala, Laboratorij za optiku i optičke tanke slojeve) te Sigrid Bernstorff na omogućenoj prilici provedbe GISAXS mjerenja na sinkrotronu Elettra u Trstu.*

*Zahvaljujem članovima komisije na posvećenom vremenu te konstruktivnim savjetima.*

Sveučilište u Zagrebu  
Doktorska disertacija  
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije

3D mreže germanijevih kvantnih struktura i nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici: svojstva i primjene

MARIJA TKALČEVIĆ  
Institut Ruđer Bošković

Metodom magnetronskog rasprašenja dobiveni su tanki filmovi koji sadrže 3D mreže uređenih germanijevih kvantnih točaka, kvantnih žica i nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Za analizu pripremljenih tankih filmova korištene su metode raspršenja rendgenskih zraka pri malom kutu uz mali upadni kut (GISAXS), transmisijska elektronska mikroskopija, rendgenska fotoelektronska spektroskopija itd.

Provedeno je detaljno istraživanje kako promjena uvjeta depozicije utječe na proces samouređenja. Dodatak dušika u radni plin prilikom depozicije može smanjiti oksidaciju germanija u uzorcima tako što se stabilizira međupovršina Ge/ $\text{GeO}_2$ . Pokazalo se da porast koncentracije dušika povećava vjerojatnost generacije višestrukih ekscitona čime bi se mogla povećati efikasnost fotonaponskih ćelija. Svojstva nanostrukturiranih tankih filmova s germanijevim nanostrukturama optimirana su primarno za upotrebu u fotonaponskim ćelijama, ali ovakvi tanki filmovi primjenjivi su i za druge optoelektrične uređaje kao što su fotodetektor.

Iz uzoraka koji su pripremljeni kao germanijeve kvantne žice u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici može se dobiti, uz specifične uvjete grijanja, uređena mreža nanošupljina, kao posljedica izlaska germanija iz  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice. Radijus pora ovako dobivenih membrana je između 0,5 nm i 2 nm. Ovakvi tanki filmovi uspješno su pripremljeni na različitim podlogama, uključujući i standardne membrane. Kontroliranom depozicijom ovakvih tankih filmova moguće je reducirati veličinu pora do željenog radijusa ovisno o željenoj namjeni.

**Ključne riječi:** fotonaponske ćelije, germanijeve kvantne točke, kvantno zatočenje, GISAXS, samouređenje, tanki filmovi

University of Zagreb  
Doctoral thesis  
Faculty of Chemical Engineering and Technology

3D networks of germanium quantum dots and nanovoids in alumina matrix: structural properties and applications

MARIJA TKALČEVIĆ  
Ruđer Bošković Institute

Magnetron sputtering deposition was used for the fabrication of 3D ordered networks of germanium quantum dots, quantum wires, and nanopores in the alumina matrix. Some methods used for the characterization of thin films are grazing incidence small-angle X-ray scattering (GISAXS), transmission electron microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, etc.

It was investigated how deposition conditions can affect the self-assembly process. The addition of nitrogen to working gas could potentially be used to stabilize the Ge/GeO<sub>2</sub> interface and therefore reduce the germanium oxidation in the alumina matrix. Furthermore, nitrogen addition has dramatically increased the probability of multiple exciton generation in thin films containing germanium quantum dots and germanium quantum wires. These thin films containing germanium nanostructures could be used for photovoltaic applications or similar devices such as photodetectors.

For specific annealing conditions, germanium evaporates from the sample with Ge quantum wires leaving 3D ordered network of nanovoids in an alumina matrix. The pore radius in these nanovoids is between 0,5 nm and 2 nm. These thin films can be fabricated on different substrates, including porous ones. This method allows for a reduction in pore size depending on desired applications.

**Keywords:** germanium quantum dots, GISAXS, photovoltaic cells, quantum confinement, self-assembly, thin film

# Sadržaj

1. UVOD.....	1
2. OPĆI DIO.....	4
2.1. Elektronska struktura poluvodiča.....	5
2.2. Efekt kvantnog zatočenja .....	6
2.3. Režimi kvantnog zatočenja.....	9
2.3.1. Jako kvantno zatočenje .....	9
2.3.2. Slabo kvantno zatočenje.....	10
2.4. Germanij.....	10
2.5. Proces oksidacije germanija .....	12
2.6. Porozna alumina.....	13
2.7. Princip rada fotonaponske ćelije.....	15
2.7.1. Dopiranje poluvodiča .....	15
2.7.2. Princip rada <i>pn</i> spoja .....	16
2.7.3. Fotostruja .....	17
2.8. Karakterizacija fotonaponskih ćelija.....	19
2.9. Shockley–Queisserova granica .....	22
2.10. Generacija višestrukih ekscitona .....	24
2.11. Spektralni odaziv i kvantna efikasnost .....	26
2.12. Optička svojstva tankih filmova.....	27
2.13. Samouređenje germanija u nanostrukturama .....	28
2.13.1. Germanijeve kvantne točke u $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	29
2.13.2. 3D mreže germanijevih kvantnih žica u $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	31
2.14. Teorija tehnika pripreve i karakterizacije tankih filmova .....	34
2.14.1. Metoda pripreve tankih filmova magnetronskim rasprašenjem .....	34
2.14.2. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutem uz mali upadni kut (GISAXS).....	38
2.14.3. Spektroskopska elipsometrija .....	44
2.14.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS).....	48
2.14.5. Elektronska mikroskopija .....	49
2.14.6. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA) .....	50
2.14.7. Strujno-naponska karakterizacija .....	51
3. EKSPERIMENTALNI DIO .....	53
3.1. Tehnike karakterizacije uzoraka .....	54
3.2. Priprava uzoraka .....	55

3.2.1. Priprava uzoraka s germanijevim kvantnim točkama .....	56
3.2.2. Priprava uzoraka s germanijevim kvantnim žicama .....	57
3.2.3. Priprava uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ .....	57
3.2.4. Priprava uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ deponiranih preko poroznih podloga .....	58
3.2.5. Termička obrada uzoraka .....	60
3.2.6. Kontakti za $I$ - $V$ mjerenja .....	61
4. REZULTATI I RASPRAVA .....	63
4.1. Germanijeve kvantne točke u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici .....	64
4.1.1. Strukturna karakterizacija .....	64
4.1.2. Oksidacija germanija .....	70
4.1.3. Optička karakterizacija uzoraka .....	72
4.1.4. Strujno-naponska karakterizacija .....	73
4.2. Kvantne žice germanija u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici za fotoelektričnu primjenu .....	77
4.2.1. Strukturna karakterizacija .....	77
4.2.2. Oksidacija germanija u kvantnim žicama .....	80
4.2.3. Optička karakterizacija .....	82
4.2.4. Strujno naponska karakterizacija .....	83
4.3. 3D mreža nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ : strukturna i optička svojstva .....	87
4.3.1. Strukturna analiza .....	88
4.3.2. Struktura 3D mreže nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici .....	90
4.3.3. Optička svojstva .....	93
4.4. Depozicija tankih filmova preko poroznih podloga .....	97
4.4.1. Strukturna svojstva tankih filmova s uređenom mrežom nanošupljina .....	97
4.4.2. Svojstva prekrivanja poroznog substrata tankim nanoporoznim filmom .....	99
5. ZAKLJUČAK .....	102
6. POPIS LITERATURE .....	105

## 1. UVOD

Nanomaterijali su materijali kojima je barem jedna od dimenzija manja od 100 nm. Od makromaterijala (engl. *bulk materials*) se primarno razlikuju većim udjelom površinskih atoma i različitom elektronskom strukturom. Atomi na površini imaju nezasićene kemijske veze zbog čega su reaktivniji i potrebno ih je pasivizirati kako bi se povećala njihova stabilnost. U ovom doktorskom radu stabilizacija germanijevih nanostrukture postignuta je njihovom implementacijom (ugradnjom) u dielektričnu matricu. Nanostrukturirani tanki filmovi intenzivno se istražuju zadnjih nekoliko desetljeća [1–4]. Posebno su zanimljive nanostrukture na bazi germanija zbog velikog Bohrova radijusa ekscitona (udaljenost između para elektron-šupljina u ekscitonu) [5,6] što rezultira s većom osjetljivošću poluvodičkog procijepa o veličini nanočestice. U usporedbi sa silicijem, germanij ima manji energetski procjep, veću mobilnost nositelja naboja te veći Bohrov radijus ekscitona [7].

Kvantne točke zbog efekta kvantnog zatočenja pokazuju direktnu ovisnost energetskog procijepa materijala o radijusu kvantne točke. Taj efekt postaje dominantan kada se radijus nanočestice približi Bohrovu radijusu ekscitona za pojedini materijal. Što je Bohrov radijus veći, lakše je manipulirati svojstvima materijala. Najčešće korištene metode pripreme tankih filmova s germanijevim kvantnim točkama jesu pulsna laserska depozicija [8], ionska implementacija [9] te magnetronsko rasprašenje [10]. Unazad zadnjih desetak godina intenzivno se istražuje mogućnost primjene kvantnih točaka za foto-električnu pretvorbu energije u fotonaponskim ćelijama [11].

U prethodnim istraživanjima proučavan je utjecaj dodavanja ljuske oko kvantne točke na energetski procjep i električna svojstva materijala [12,13]. Pokazalo se da je moguće smanjiti oksidaciju germanija primjenom ljuske materijala koji ima veću sklonost oksidaciji od germanija. Primjena ljuske od metala poput aluminijske može značajno povećati apsorpciju i vodljivost materijala s germanijevim kvantnim točkama [13,14]. Svojstva nanostrukturiranih tankih filmova u okviru ove disertacije primarno su optimirana za upotrebu u fotonaponskim ćelijama, ali ovakvi tanki filmovi primjenjivi su i za druge opto-električne uređaje kao što su fotodetektor ili fotonaponski staklenici. Fotonaponski staklenici razlikuju se od klasičnih staklenika jer sadrže i fotonaponske ćelije koje apsorbiraju samo određene valne duljine dok se ostale propuštaju i time omogućavaju normalan rast biljaka (engl. *Wavelength-Selective Photovoltaic Systems*).

Germanij za razliku od silicija nema termodinamički stabilan oksid što ograničava njegovu primjenu u elektroničkim uređajima [15,16]. Osim oksidacije, prisutnost nezasićenih veza (engl. *dangling bonds*) na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub> može značajno ograničiti pokretljivost nositelja naboja zbog povećanog broja defektnih stanja koji mogu djelovati kao rekombinacijski centri (mjesto na kojima dolazi do rekombinacije fotopobuđenih elektrona i šupljina). Točan mehanizam oksidacije germanija na međupovršini GeO<sub>2</sub>/Ge nije potpuno razjašnjen, ali se pretpostavlja da dolazi do sljedeće reakcije:



$\text{GeO}_2 + \text{Ge} \rightarrow 2 \text{GeO} \uparrow$  [17–19]. Prema predloženom modelu ravnotežna koncentracija vakancija kisika mnogo je veća na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub> od koncentracije vakancija kisika prisutnih u masi GeO<sub>2</sub>. Zbog neravnotežnog stanja, vakancije difundiraju prema GeO<sub>2</sub> koji se nalazi na površini što dalje promovira desorpciju GeO [20]. Budući da je ovaj problem od velike važnosti, jedan od ciljeva disertacije je istražiti utjecaj dodatka dušika u radni plin prilikom depozicije uzoraka metodom magnetronskog rasprašenja na stupanj oksidacije germanija u oksidnoj matrici.

U prvom dijelu disertacije istraživane su dvije vrste nanomaterijala na bazi germanija: kvantne točke i kvantne žice. Velika prednost materijala s germanijevim kvantnim žicama u odnosu na tanke filmove s kvantnim točkama jest bolja vodljivost koja je posljedica prisutnosti kontinuirane mreže germanija kroz cijeli uzorak. U drugom dijelu disertacije istraživani su uvjeti za dobivanje nanoporoznih tankih filmova termičkom obradom uzoraka s germanijevim kvantnim žicama. Nakon izlaska germanija dobiva se uređena mreža nanopora u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ovakve nanoporozne membrane mogle bi imati različite primjene, npr. nanofiltracija [21–23], kemijski senzori [24–28], pročišćavanje otpadnih voda [29], antirefleksijski slojevi [30] itd.

## 2. OPĆI DIO

## 2.1. Elektronska struktura poluvodiča

Kod poluvodičkih materijala na temperaturi apsolutne nule svi bi elektroni u vanjskim ljuskama bili vezani za svoje matične atome. Porastom temperature dio elektrona dobiva dovoljno energije da prijeđe u vodljivu vrpcu. Nakon prelaska elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu, u valentnoj vrpici zaostaje pozitivno nabijena šupljina koja se slobodno kreće unutar valentne vrpce, ali u suprotnom smjeru od onoga kojim se giba elektron u vodljivoj vrpici. Zbog suprotnih naboja javlja se privlačna sila između elektrona i šupljine. Ova kvazičestica naziva se ekscitonom. Energija vezanja ekscitona dana je izrazom:

$$E_{ex} = -\frac{-13,6 \frac{\mu}{m_e}}{\left(\frac{\varepsilon}{\varepsilon_0}\right)^2 n^2} \quad (1)$$

Gdje je:

$\mu$  – reducirana efektivna masa para elektron-šupljina

$\varepsilon/\varepsilon_0$  – relativna dielektrična konstanta materijala

$n$  – kvantni broj

$m_e$  – efektivna masa elektrona

Udaljenost između elektrona i šupljine naziva se Bohrov radijus ekscitona (engl. *exciton Bohr radius*).

Bohrov radijus ekscitona ( $a_0$ ) ovisi o efektivnoj masi elektrona i šupljine:

$$a_0 = \frac{\hbar \varepsilon}{e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (2)$$

Gdje je:

$m_e^*$  – efektivna masa elektrona

$m_h^*$  – efektivna masa šupljina

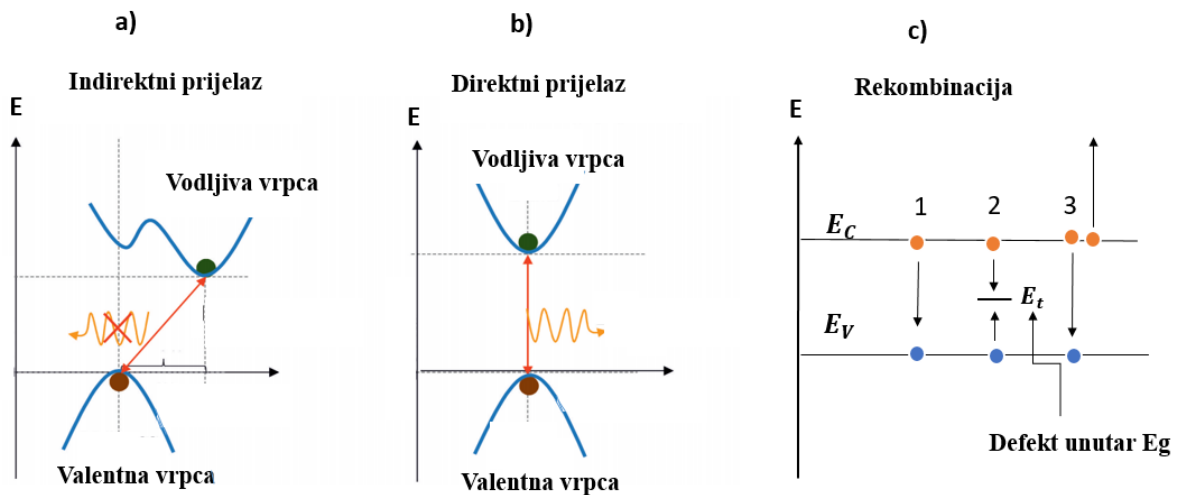
$\varepsilon$  – dielektrična konstanta materijala

$\hbar$  – reducirana Plankova konstanta

$e$  – naboj elektrona

Ovisno o vrsti prijelaza elektrona, zabranjena zona može se klasificirati kao direktna ili indirektna. Ako se minimum vodljive vrpce u recipročnom k-prostoru nalazi direktno iznad maksimuma valentne vrpce govorimo o poluvodiču s direktnim prijelazom. Ako su vrijednosti k-vektora različite, odnosno

minimum vodljive vrpce nije iznad maksimuma valentne vrpce tada govorimo o poluvodiču s indirektnom prijelazom. Ovo je shematski prikazano na **Slici 2.1**. Recipročni prostor definiran je recipročnom rešetkom koja predstavlja Fourierovu transformaciju rešetke u realnom prostoru (direktna rešetka) [31]. Rekombinacija šupljine s vrha valentne vrpce i elektrona s dna vodljive vrpce uglavnom je popraćena emisijom fotona. Defekti koji se javljaju unutar poluvodiča mogu uzrokovati pojavu dodatnih energetskih stanja unutar zabranjene zone (engl. *trap states*) koja onda mogu djelovati kao rekombinacijski centri. Takva rekombinacija naziva se Shockley-Read-Hallova rekombinacija. Augerova rekombinacija je proces u kojem se elektron i šupljina rekombiniraju pri čemu se višak oslobođene energije predaje drugom elektrону ili šupljini. Budući da se radi o procesu u koji su uključene tri čestice dinamika je drugačija nego kod klasične rekombinacije elektrona i šupljina.



Slika 2.1. a) grafički prikaz prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpću za indirektni prijelaz; b) direktan prijelaz; c) dinamika prijelaza elektrona. Rekombinacija elektron-šupljina (1); rekombinacija elektron-šupljina preko defekata unutar zabranjene zone (2); Augerova rekombinacija (3) [32].

## 2.2. Efekt kvantnog zatočenja

Kod makromaterijala elektronska struktura ne ovisi o radijusu materijala i vrijedi pretpostavka beskonačnog periodičnog potencijala. Kada je promjer materijala dovoljno malen, kao što je slučaj kod nanostrukturiranih materijala, ta aproksimacija prestaje vrijediti te se javlja ovisnost elektronske strukture o veličini materijala.

Do efekta kvantnog zatočenja dolazi u trenutku kada se promjer materijala toliko smanji da se počne približavati de Broglievoj valnoj duljini elektrona. De Broglieva valna duljina dana je jednadžbom:

$$\lambda = \frac{h}{m v} \quad (3)$$

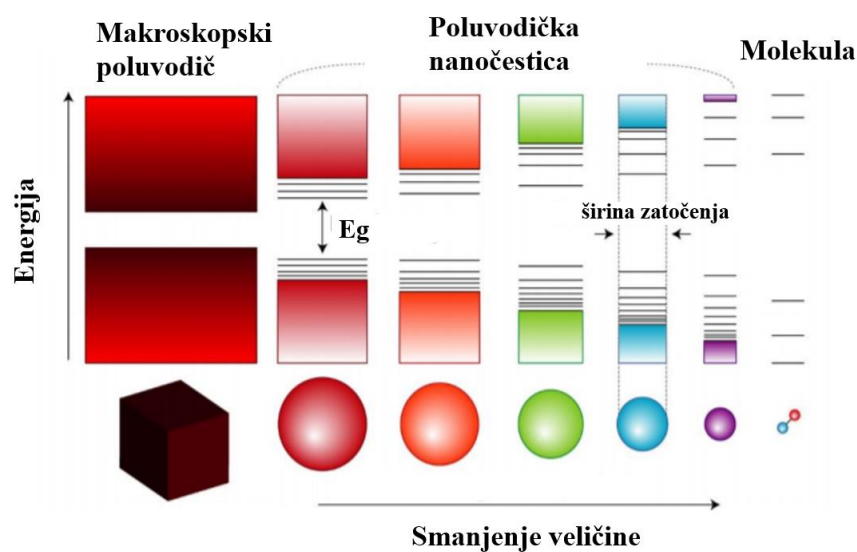
Gdje je:

$h$  – Planckova konstanta,

$m$  – masa čestice,

$v$  – brzina čestice.

Kada je radijus nanočestice manji od Bohrova radijusa ekscitona, prestaje vrijediti aproksimacija gibanja elektrona u beskonačno dugom periodičnom potencijalu te se primjenjuje aproksimacija elektrona u beskonačno dubokoj potencijalnoj jami [33]. Gustoća stanja iz kontinuirane prelazi u kvantiziranu što je prikazano na **Slici 2.2**. Ekscitoni nastaju zbog jake Coulombove interakcije između elektrona koji su pobuđeni u vodljivu vrpcu i šupljina koje se nalaze u valentnoj vrpci. Kada je radijus čestice poluvodiča značajno veći od Bohrova radijusa ekscitona, eksciton se može slobodno kretati kroz poluvodič. Kada je radijus poluvodiča približno jednak Bohrovom radijusu ekscitona, eksciton se više ne može slobodno kretati kroz nanočesticu te govorimo o prostornom zatočenju ekscitona [32].



Slika 2.2. Ovisnost energije zabranjene zone o radijusu materijala. Smanjenjem radijusa poluvodiča raste energetska procjep materijala [34].

Gustoća elektronskih stanja (engl. *density of states*, DOS) u ovisnosti o dimenzionalnosti sustava prikazana je na **Slici 2.3**. Mogu se razlikovati tri vrste nanomaterijala ovisno o dimenzionalnosti sustava: 0D (kvantne točke), 1D (kvantna jama) i 2D (kvantne žice) nanomaterijali.

Za 3D makromaterijal DOS funkcija ima oblik:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} E^{3/2} \propto E^{1/2} \quad (4)$$

Za 2D materijal DOS funkcija ima oblik:

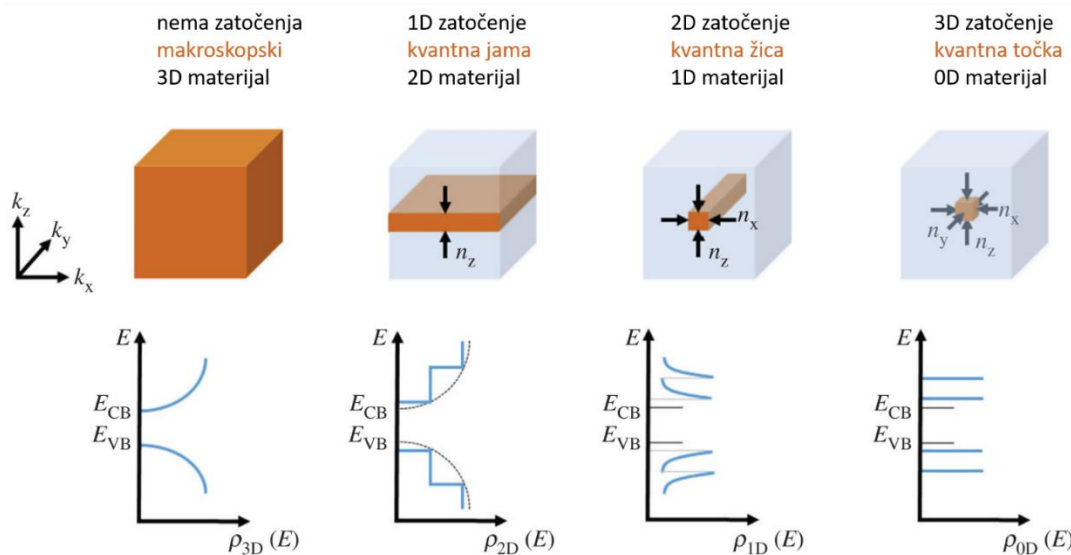
$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (\varepsilon_i < E) \propto \sum_{\varepsilon_i < E} (1) \quad (5)$$

Za 1D materijal DOS funkcija ima oblik:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{1/2} \propto \sum_{\varepsilon_i < E} (E - \varepsilon_i)^{-1/2} \quad (6)$$

Za 0D materijal (kvantna točka) DOS ima oblik:

$$\frac{dN}{dE} \propto \frac{d}{dE} \sum_{\varepsilon_i < E} \theta(E - \varepsilon_i)^{1/2} \propto \sum_{\varepsilon_i < E} \delta(E - \varepsilon_i) \quad (7)$$



Slika 2.3. Shematski prikaz gustoće stanja za makroskopski kristal, kvantnu jamu, kvantnu žicu i kvantnu točku. Minimalna energija u vodljivoj vrpci označena je sa  $E_{CB}$ , a maksimalna energija u valentnoj vrpci s  $E_{VB}$  [32].

### 2.3. Režimi kvantnog zatočenja

Energetski nivoi u kvantnim točkama ovise o izraženosti efekta kvantnog zatočenja te Coulombovim interakcijama između elektrona i šupljina. Ovisno o veličini čestice u odnosu na Bohrov radijus ekscitona, te visini energetske barijere matrice u kojoj se nanočestice nalaze razlikujemo jako i slabo izraženo kvantno zatočenje. Što je viša energetska barijera matrice i što je radijus nanočestice manji u odnosu na Bohrov radijus ekscitona, efekti zatočenja su jače izraženi. Teorija kvantnog zatočenja pretpostavlja da postoji jasna granica između nanočestice i okolne matrice što uzrokuje veliku promjenu potencijalne energije za zatočene elektrone i šupljine. Kada ova granica nije jasno definirana tada sama veličina nanočestice prestaje biti definirajući parametar za određivanje snage kvantnog zatočenja [35].

#### 2.3.1. Jako kvantno zatočenje

Kada je radijus nanočestice manji od Bohrova radijusa ekscitona ostvaruje se jako kvantno zatočenje (engl. *strong quantum confinement*). U ovom režimu Coulombove interakcije između elektrona i šupljina mogu se zanemariti zbog čega se elektroni i šupljine u nanočestici tretiraju kao neovisne čestice. Energetski pomak direktno ovisi o veličini nanočestice:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 \mu R^2} \quad (8)$$

Gdje je masa ekscitona zamijenjena reduciranom masom ekscitona prema jednadžbi:

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \quad (9)$$

Model čestice u kutiji (potencijalnoj jami) opisuje kretanje kvantne čestice unutar kutije s beskonačno visokim zidovima gdje su ti zidovi “neprobojni“ pri čemu valna funkcija koja opisuje kvantnu česticu iščezava na rubovima zidova. Primjenom aproksimacije čestice u kutiji dobiva se izraz za energiju zabranjene zone kvantne točke:

$$E_g(D) = E_g(\infty) + \frac{\pi^2 \hbar^2}{2 R^2} \left[ \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right] - \frac{1,8 e^2}{\varepsilon R} \quad (10)$$

Gdje je:

$E_g(\infty)$  – energija zabranjene zone makroskopskog materijala,

$R$  – radijus kvantne točke,

$m_e^*$  – efektivna masa elektrona,

$m_h^*$  – efektivna masa šupljine,

$\varepsilon$  – dielektrična konstanta materijala.

### 2.3.2. Slabo kvantno zatočenje

Kada je radijus kvantnih točaka usporediv, ali ipak veći od Bohrova radijusa ekscitona dolazi do efekta slabog kvantnog zatočenja (engl. *weak quantum confinement*). Interakcije između elektrona i šupljina u ovom se slučaju ne mogu se zanemariti. Energetski pomak može se odrediti prema jednadžbi:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2 M R^2} \quad (11)$$

Gdje je  $M$  masa ekscitona određena jednadžbom  $M = m_e^* + m_h^*$ . U slučaju slabog kvantnog zatočenja kada se Coulombove interakcije ne mogu zanemariti može doći do smanjenja energije zabranjene zone sa smanjenjem radijusa nanočestice [36].

Željeni režim kvantnog zatočenja moguće je postići kontrolom veličine kvantnih točaka, njihove međusobne udaljenosti te izborom matrice. U okviru ove disertacije kao matrica je korišten  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kod kojega dolazi do jakog kvantnog zatočenja zbog čega je lakše mijenjati energetski procjep materijala.

## 2.4. Germanij

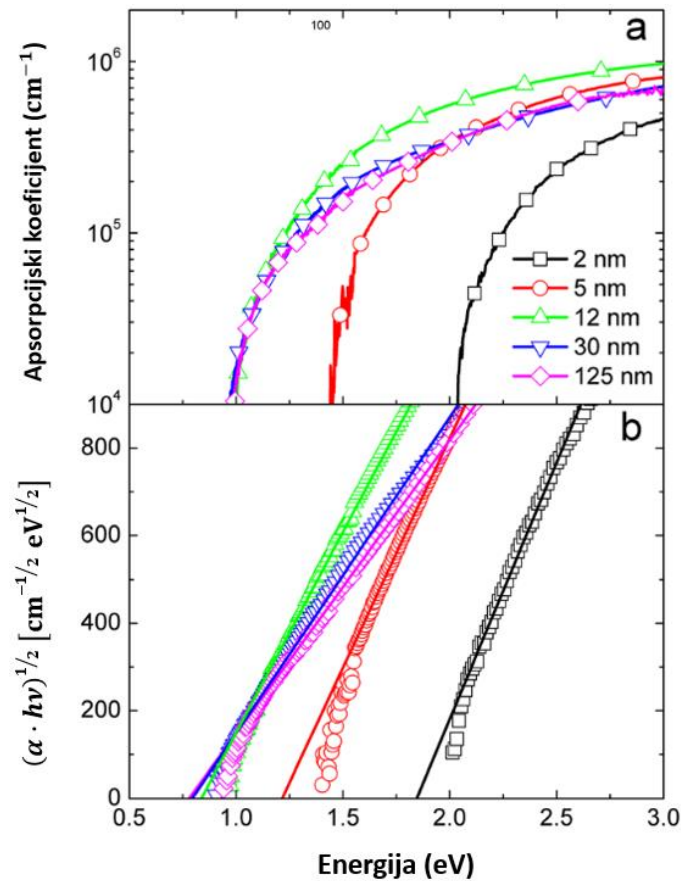
Najvažniji poluvodički materijal današnjice i sastavni dio skoro svih elektroničkih uređaja i sklopova je silicij. Radi se o drugom najzastupljenijem kemijskom elementu na Zemlji iza kisika, a u prirodi se nalazi u formi silicijevog dioksida ( $\text{SiO}_2$ ) i raznih silikata. Germanij se nalazi u istoj skupini periodnog sustava elemenata kao i silicij te je siliciju sličan strukturom i nekim svojstvima.



Silicij i germanij spadaju u skupinu metaloida ili polumetala. Postojanje germanija previdio je 1869. godine Demitri Mendeleev te ga nazvao eka-silicij. Godine 1886. njemački kemičar Clemens Winkler uspio je izolirati germanij iz minerala argirodita ( $\text{Ag}_8\text{GeS}_6$ ). Danas se germanij pretežno upotrebljava za izradu fotodioda, demodulatorskih dioda u radijskoj i televizijskoj tehnici, gama-spektrometriji i detektorima zračenja. Zbog sposobnosti propuštanja infracrvenoga zračenja koristi se za izradu leća u spektrometriji. U.S. Geological Survey procjenjuje je da se 30 % germanija koristi za optiku i detektore, 20 % za optička vlakna u komunikacijskoj tehnologiji, 35 % se koristi za katalizu reakcije polimerizacije PVC-a te 15 % za elektroničke uređaje, uključujući i primjenu u fotonaponskim sustavima [37].

Germanij ima manji energetska procjep od silicija ( $E_{g_{Ge}} \sim 0,67$  eV) te značajno veću mobilnost nositelja naboja u usporedbi sa silicijem. Bohrov radijus ekscitona za germanij iznosi  $\sim 24$  nm, a Bohrov radijus ekscitona silicija iznosi samo  $\sim 5$  nm. Ovo omogućuje lakšu manipulaciju energetskim procijepom germanija u odnosu na silicij. Veliki apsorpcijski koeficijent germanija čini germanijeve nanostrukture zanimljivim za primjenu u fotonaponskim ćelijama i optoelektroničkim uređajima.

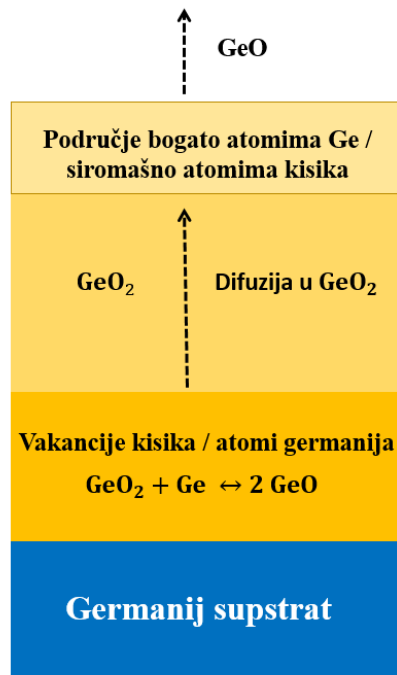
Korištenjem metode magnetronskog rasprašenja Cosentino i sur. deponirali su tanke filmove germanija unutar  $\text{SiO}_2$  matrice [38]. Dodatno je deponiran tanki film germanija debljine 125 nm koji se ponaša kao makroskopski germanij. Na **Slici 2.4.** prikazani su apsorpcijski koeficijenti a) te Taucovi grafički prikazi b) za tanke filmove germanija unutar  $\text{SiO}_2$  matrice. Iz konstruiranih Taucovih grafičkih prikaza vidljiv je pomak prema većim energijama sa smanjenjem debljine sloja germanija što je posljedica efekta kvantnog zatočenja.



Slika 2.4. a) Apsorpcijski koeficijent za tanke filmove germanija u SiO<sub>2</sub> matrici; b) Taucov grafički prikaz za tanke filmove germanija u SiO<sub>2</sub> matrici s procijenjenim energijama zabranjene zone za različite debljine tankog filma germanija [38].

## 2.5. Proces oksidacije germanija

Oksidacija germanija predstavlja problem za primjenu germanija u elektroničkim uređajima. Zbog desorpcije (engl. *desorption*) GeO s međupovršine Ge/GeO<sub>2</sub> narušava se stabilnost međupovršine što djeluje nepovoljno na električna svojstva materijala [17,39]. Sama kinetika oksidacije germanija nije u potpunosti razjašnjena te postoji nekoliko modela. Za razliku od SiO<sub>2</sub> koji sprečava daljnju oksidaciju silicija, GeO<sub>2</sub> je termički nestabilan te reagira s germanijem iz supstrata pri čemu dolazi do reakcije  $\text{GeO}_2 + \text{Ge} \leftrightarrow 2 \text{GeO}$ . Wang i sur. proučavali su kinetiku desorpcije GeO sa supstrata germanija [19]. Oni su pretpostavili da na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub> dolazi do generacije atoma germanija ili vakancija kisika, koje onda difundiraju prema površini gdje se nalazi GeO<sub>2</sub>. Na površini GeO<sub>2</sub> generira se višak atoma germanija (ili manjak atoma kisika) zbog čega dolazi do desorpcije GeO. Ovaj proces shematski je prikazan na **Slici 2.5**.



Slika 2.5. Shematski prikaz mehanizma desorpcije GeO s međupovršine Ge/GeO<sub>2</sub>. Atomi germanija te vakancije kisika difundiraju prema površini GeO<sub>2</sub> zbog čega dolazi do desorpcije GeO [19].

Da Silva i sur. pokazali su u svojem radu da sniženi tlak kisika i povišena temperatura promoviraju desorpciju GeO [40]. U disertaciji je ispitivana postojanost uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrici dobivena desorpcijom germanija iz 3D mreža germanijevih kvantnih žica unutar Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrice, o uvjetima depozicije. Iz ranijih istraživanja (rezultati nisu prikazani u disertaciji) poznata je optimalna temperatura i vrijeme termičke obrade.

## 2.6. Porozna alumina

Silicijske fotonaponske ćelije imaju velik indeks loma ( $n=3,4$ ) zbog čega se više od 40 % ulaznog svjetla reflektira s površine. Stoga je nužna primjena antirefleksijskih slojeva kako bi se smanjila refleksija i time povećala efikasnost fotonaponskih ćelija. Indeks loma antirefleksijskog sloja trebao bi biti približno jednak drugom korijenu indeksa loma supstrata što u slučaju stakla iznosi oko 1,2 odnosno oko 1,85 u slučaju silicija [41].

Sagar i Rao istraživali su mogućnost primjene metalnih oksida dobivenih metodom magnetronskog rasprašenja (ZnO, MgO i Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) kao antirefleksijskih slojeva (engl. *antireflection coating*, ARC) za povećanje efikasnosti fotonaponskih ćelija. Primjenom navedenih antirefleksijskih slojeva uspješno je povećana vrijednost struje kratkog spoja [30]. Dobrzański i sur. pokazali su da tanki sloj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> može djelovati kao antirefleksijski, ali i kao pasivacijski sloj. U rasponu valnih duljina od 400 nm do 800 nm sloj Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reducirao je refleksiju na svega 1 % čime je efikasnost fotonaponske ćelije povećana za 5,28 % [42]. Pasivacijski sloj uglavnom predstavlja tanki film koji se nanosi na površinu drugog materijala te ima ulogu zaštitnog sloja za taj material. Kod fotonaponskih ćelija pasivacijski sloj ima dodatnu ulogu u smanjenju rekombinacije fotogeneriranih elektrona i šupljina [43].

Materijali na bazi alumine (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) imaju mnogo primjena budući da je alumina kemijski i termički stabilna, posjeduje dobra mehanička svojstva [44,45], optički je transparentna i biokompatibilna. Prvi radovi o izradi anodnog aluminijskog oksida (engl. *anodic aluminum oxide*, AAO) procesom anodizacije aluminijske folije u sulfatnoj kiselini potječu iz 1950-ih [46]. Metoda anodizacije omogućava relativno dobru kontrolu veličine pora i debljine membrane kroz kontrolu anodizacijskog potencijala, vrste i koncentracije elektrolita te vremena anodizacije. Još jedna često korištena metoda dobivanja poroznih anorganskih membrana je sol-gel metoda. Općenito se razlikuju dva pristupa sol-gel sintezi koja se opisuju u literaturi. Prvi pristup temelji se na koloidnoj kemiji u vodenom mediju, a drugi na upotrebi metalo-organskih prekursora u organskom otapalu [22].

Primjenom sol-gel metode dobivaju se membrane čija je debljina uglavnom veća od 2 mikrometra. Ove dvije metode najčešće su korištene metode dobivanja poroznog aluminijskog oksida. Obje metode daju široku raspodjelu veličina pora što predstavlja problem za praktičnu primjenu, posebno kod filtracije plinova. Membrane s malim porama mogu biti poželjne za određenu primjenu. Na primjer, za separaciju vodika radijus pora bi trebao biti između 0,3 nm i 0,4 nm [47,48] dok bi za separaciju CO<sub>2</sub> radijus pora bi trebao biti između 0,3 nm i 1,3 nm [49]. U Tablici 2.1. uspoređene su veličine pora dobivene sol-gel metodom te procesom anodizacije.

Tablica 2.1. Veličine pora i debljina sloja alumine.

Metoda	Radijus pora / nm	Debljina membrane / $\mu\text{m}$	Ref.
anodizacija	30 – 60	21,6 – 35,5	[50]
anodizacija	43 – 100	nedefinirano	[51]
anodizacija	34	1,5 – 3,6	[52]
anodizacija	30 – 350	50	[53]
sol-gel	8 – 15	13,3 – 36,4	[54]
sol-gel	3,4 – 8,7	nedefinirano	[55]
sol-gel	2,7 – 3,0	1,8 – 3	[22]
sol-gel	1,8	4	[56]
sol-gel	1	nedefinirano	[57]

## 2.7. Princip rada fotonaponske ćelije

U ovom poglavlju ukratko je opisan princip rada fotonaponske ćelije, proces separacije nositelja naboja te prednosti i nedostaci silicijskih fotonaponskih ćelija. Opisani su procesi koji uzrokuju najviše gubitaka prilikom pretvorbe sunčeve energije u električnu energiju te različite izvedbe fotonaponskih ćelija kojima se ovi gubici pokušavaju minimalizirati.

### 2.7.1. Dopiranje poluvodiča

Kod poluvodiča razlikujemo intrinzične i ekstrinzične poluvodiče. Poluvodiči koji nemaju defekata ni primjesa jesu intrinzični poluvodiči. Dopiranje je postupak kontroliranog uvođenja malih količina nečistoća u poluvodič kako bi se povećao broj nositelja naboja. Ovakvi dopirani poluvodiči nazivaju se ekstrinzičnim poluvodičima.

Dopiranje u daljnjem tekstu opisano je na primjeru silicija. Ako jedan atom silicija zamijenimo peterovalentnim atomom doći će do formiranja kovalentne veze s četiri susjedna atoma silicija dok je peti elektron slabo vezan za matični atom što ga čini lako pokretljivim i značajno povećava vodljivost poluvodiča. Tipični donori u kristalima silicija i germanija su fosfor, arsen i antimon. Energetska razina donora je 0,04 – 0,05 eV ispod vodljive vrpce. Zamjenom atoma silicija s nekim trovalentnim atomom dolazi do formiranja tri kovalentne veze dok jedna veza ostaje neostvarena zbog manjka elektrona. Zbog dodavanja akceptorskih atoma dolazi do povećanja gustoće šupljina u valentnoj vrpci. Šupljine su u ovakvom sustavu većinski nositelji naboja zbog čega se ovakvi poluvodiči nazivaju poluvodiči *p*-tipa. Akceptorska stanja se nalaze 0,05 – 0,06 eV iznad valentne vrpce. Fermijev nivo je najviši

energijski nivo u materijalu koji može biti popunjen elektronima pri temperaturi apsolutne nule. Fermijeva energija je maksimalna elektrokemijska energija koju elektron može imati pri 0 K. Kod intrinzičnih poluvodiča Fermijev nivo se nalazi na polovici energijskog procjepa, kod  $p$ -tipa bliže valentnoj vrpici, a kod  $n$ -tipa bliže vodljivoj vrpici. Nakon što se uspostavi kontakt između  $p$ -tipa poluvodiča i  $n$ -tipa poluvodiča dolazi do uspostavljanja ravnotežnog stanja tako da se izjednače Fermijevi nivoi [58].

### 2.7.2. Princip rada $pn$ spoja

Fotonaponska ćelija je dioda nastala spajanjem  $p$ -tipa i  $n$ -tipa poluvodičkog materijala. Zbog razlike u elektrokemijskom potencijalu elektrona u  $n$ -tipu i  $p$ -tipu poluvodiča, elektroni putuju prema  $p$ -tipu poluvodiča dok šupljine putuju prema  $n$ -tipu poluvodiča. Nakon difuzije elektrona, na  $n$ -strani poluvodiča zaostaju pozitivno nabijeni ioni donora. Istovremeno zbog difuzije šupljina, na  $p$ -strani poluvodiča zaostaju negativno nabijeni ioni akceptora.

U ravnoteži, na granici dva tipa poluvodiča formira se tzv. osiromašeni sloj (engl. *depletion layer*) u kojem nema većinskih nositelja naboja. Formira se električno polje (elektrostatski potencijal, engl. *in-built potential*) koje se suprotstavlja daljnjem prelasku većinskih nosioca naboja te dolazi do izjednačavanja Fermijevih nivoa  $n$ -tipa i  $p$ -tipa poluvodiča.

Kada se na  $p$ -tip poluvodiča spoji pozitivan prenapon, a na  $n$ -tip negativan prenapon tada će pozitivan pol privlačiti elektrone, a negativan pol šupljine što pogoduje procesu difuzije jer dolazi do smanjenja potencijalne barijere. Ovakav način spajanja naziva se propusnom polarizacijom. Strujno naponska karakteristika  $pn$  spoja se u ovom slučaju može opisati Shockleyevom jednačbom:

$$I_D = I_0 \left( e^{\frac{q V_d}{k_B T}} - 1 \right) \quad (12)$$

Gdje je:

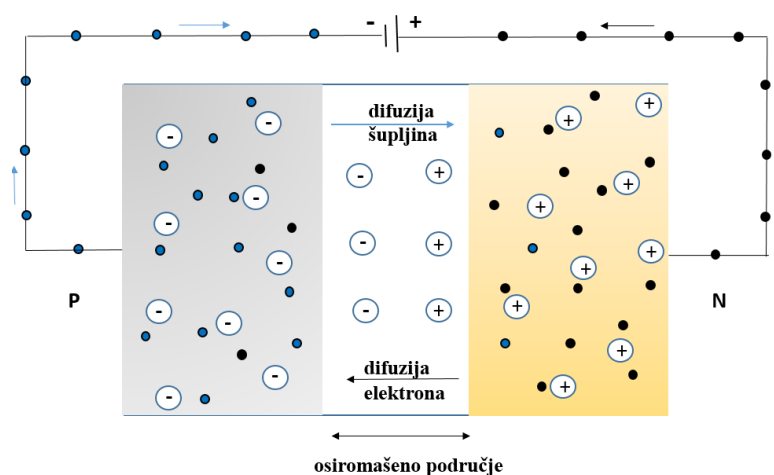
$I_D$  – struja diode u propusnom smjeru,

$V_d$  – napon narinut na diodu,

$k_B$  – Boltzmannova konstanta,

$I_0$  – reverzna struja zasićenja.

Kod nepropusne polarizacije visina potencijalne barijere se dodatno povećava jer negativan pol privlači manjinske nositelje naboja s  $n$ -tipa poluvodiča (šupljine) prema  $p$ -tipu poluvodiča. Slično tome, manjinski nositelji naboja s  $p$ -tipa poluvodiča (elektroni) se usmjeravaju prema  $n$ -tipu poluvodiča. Zbroj struja manjinskih nositelja rezultira driftnom strujom koja je usmjerena od  $n$ -tipa poluvodiča prema  $p$ -tipu poluvodiča. Na **Slici 2.6.** shematski je prikazan princip rada  $pn$  spoja [58].



Slika 2.6. Shematski princip rada  $pn$  spoja (nepropusna polarizacija). Kada se u kontakt dovedu  $p$ -tip i  $n$ -tip poluvodiča dolazi do difuzije elektrona i šupljina zbog koncentracijskog gradijenta. Nastaje električno polje koje se suprotstavlja daljnjoj difuziji većinskih nositelja naboja [59].

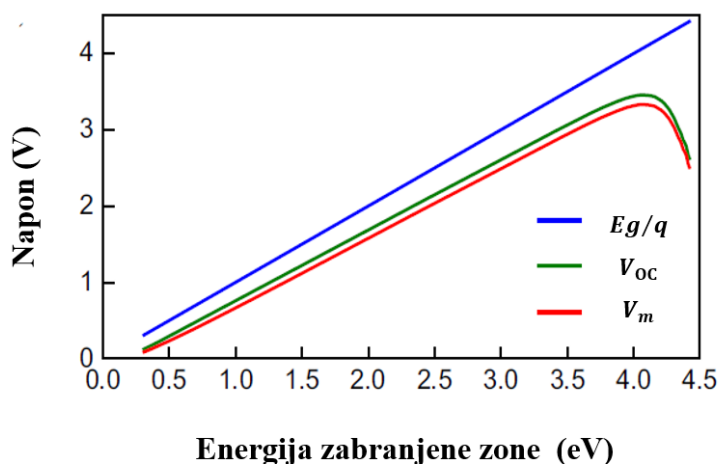
### 2.7.3. Fotostruja

Kao što je ranije objašnjeno u ravnotežnim uvjetima stvara se ugrađeni potencijal na granici  $pn$  spoja koji predstavlja barijeru za prijelaz većinskih nositelja naboja preko granice  $pn$  spoja. Prilikom uspostave ravnotežnog stanja dolazi do izjednačavanja Fermijevih nivoa u  $p$ -tipu i  $n$ -tipu poluvodiča zbog čega je potencijal mjeran na vanjskim kontaktima nula. Iako manjinski nositelji naboja prelaze preko osiromašenog područja, tok elektrona jednak toku šupljina zbog čega je ukupna struja koja prolazi kroz poluvodič jednaka nula.

Pri osvjetljavanju takve diode sa svjetlošću energije veće od energetskog procjepa aktivnog materijala dolazi do generacije novih parova elektron-šupljina. U  $pn$  spoju razvija se tzv. fotonapon koji reducira ugrađeni potencijal barijere (fotogenerirani elektroni u barijeri su povučeni prema  $n$ -tipu poluvodiča kako bi se kompenzirao pozitivan ionski naboj u zoni osiromašenja).

Taj fotonapon uzrokuje 'razdvajanje' Fermijevih nivoa  $n$ -tipa i  $p$ -tipa poluvodiča. Ovo se na vanjskim kontaktima mjeri kao napon otvorenog kruga.

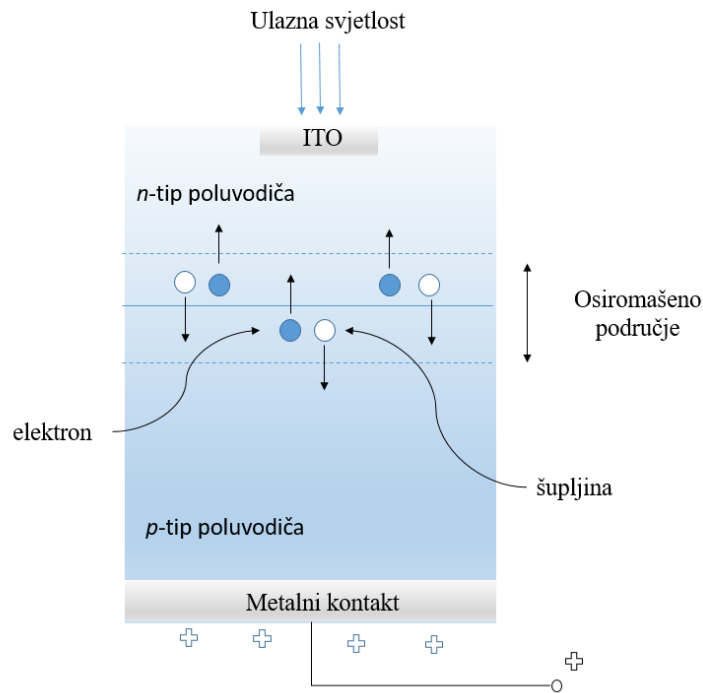
Ovisnost napona o energetsom procjepu aktivnog materijala prikazana je na **Slici 2.7**. Plavom bojom označen je potencijal zabranjene zone (engl. *band gap potential*), zelenom bojom označen je napon otvorenog kruga (engl. *open circuit voltage*) dok je crvenom bojom označen napon pri maksimalnoj snazi (engl. *maximum power point voltage*). Vrijednost napona otvorenog kruga uglavnom iznosi 50 – 75 % energije zabranjene zone poluvodiča [60].



Slika 2.7. Ovisnost napona u fotonaponskoj ćeliji o energetsom procjepu aktivnog materijala [60].

Fotonaponska ćelija je napravljena tako da se, kada se osvijetli, na njezinim krajevima javlja elektromotorna sila (napon). Ako su kontakti ćelije spojeni s vanjskim trošilom, struja teče kroz vanjski strujni krug. Ovo je shematski prikazano na **Slici 2.8**.





Slika 2.8. Shematski prikaz fotonaponske ćelije. Kao gornji kontakt uglavnom se koristi indijev kositrov oksid (engl. *indium thin oxide*, ITO) [59].

## 2.8. Karakterizacija fotonaponskih ćelija

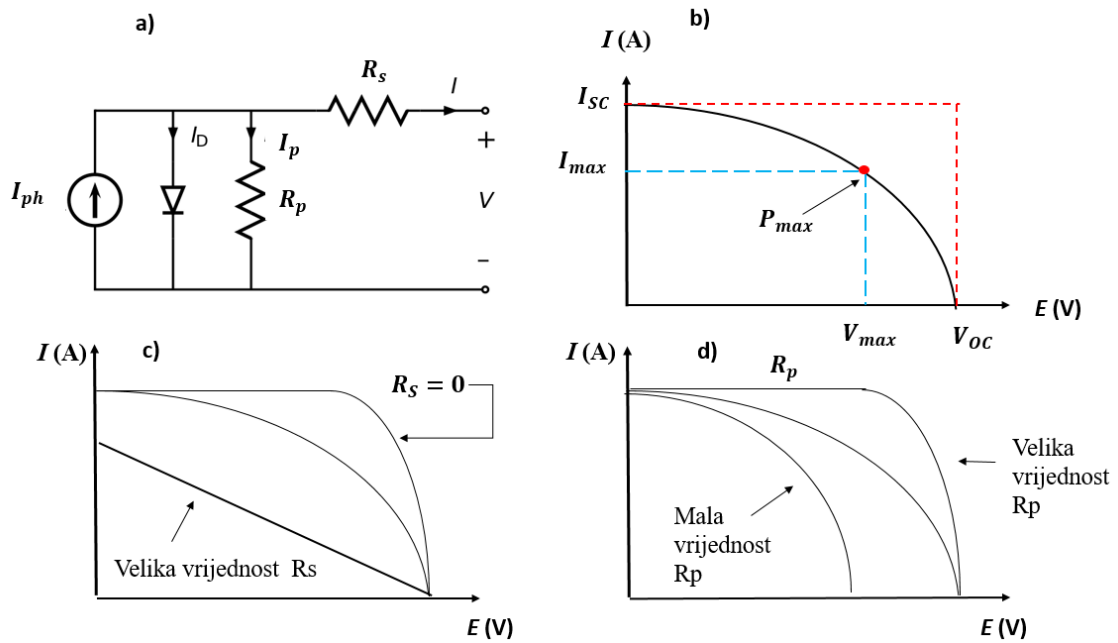
Smatra se da je razvoj fotonaponskih ćelija započeo godine 1839. kada je francuski fizičar Alexander Becquerel primijetio da se prilikom izlaganja svjetlosti na krajevima elektroda u otopini elektrolita generira napon. Prve praktične fotonaponske ćelije razvijene su 1954. u Bell laboratoriju što je bilo omogućeno otkrićem Czochralskijevog procesa za proizvodnju monokristalnog silicija visoke čistoće. Visoka cijena prvih fotonaponskih ćelija (više od 100 \$ po watu) nije bila prepreka za daljnji razvoj fotonaponskih ćelija budući da su prve fotonaponske ćelije razvijene za primjenu u istraživanju svemira. Za usporedbu, danas je cijena silicijskih fotonaponskih ćelija između 2 \$ i 4 \$ po watu. Većina znanstvenih istraživanja ide u smjeru povećanja efikasnosti fotonaponskih ćelija, ali cijena proizvodnje i dalje predstavlja presudan faktor za komercijalnu upotrebu. Fotonaponske ćelije visoke efikasnosti kao što su npr. višeslojne ili one na bazi GaAs imaju još uvijek previsoku cijenu proizvodnje zbog čega se ne koriste za komercijalnu primjenu, unatoč visokim efikasnostima koje su zabilježene.

Efikasnost fotonaponske ćelije moguće je procijeniti iz sljedećih parametara [61]:

- Napon otvorenog kruga ( $V_{oc}$ ) je fotogenerirani napon mjereno u uvjetima otvorenog kruga ( $I=0$ ).
- Struja kratkog spoja ( $I_{sc}$ ) je fotostruja mjerena u uvjetima kratkog spoja ( $E=0$ ).
- Struja pri maksimalnoj snazi ( $I_m$ ) je najveća vrijednost struje koju fotonaponska ćelija može proizvesti pri maksimalnoj snazi. Struja pri maksimalnoj snazi uvijek je manja od struje kratkog spoja.
- Napon pri maksimalnoj snazi ( $V_m$ ) je najveći napon kojeg fotonaponska ćelija može proizvesti pri maksimalnoj snazi. Napon pri maksimalnoj snazi uvijek je manji od napona otvorenog kruga.
- Faktor ispunje (FF) predstavlja omjer umnoška napona i struje pri maksimalnoj snazi te umnoška napona otvorenog kruga i struje kratkog spoja:

$$FF = \frac{V_m \cdot I_m}{I_{sc} \cdot V_{oc}} \quad (13)$$

Ekvivalentni strujni krug fotonaponske ćelije prikazan je na **Slici 2.9. a)**. Zbog neidealnosti javljaju se različiti otpori unutar ćelije koji smanjuju njezinu efikasnost. Razlikujemo serijski i paralelni otpor. Serijski otpor predstavlja sumu otpora gibanju naboja unutar  $pn$  spoja te otpore na kontaktima koji smanjuju fotogeneriranu struju. Paralelni otpor predstavlja sumu svih efekata koji smanjuju struju ćelije (lokalni defekti u blizini  $pn$  spoja koji predstavljaju alternativni put za fotogenerirane nosioce naboja). Cilj je konstruirati fotonaponsku ćeliju s velikim paralelnim otporom i minimalnim serijskim otporom [62]. U najjednostavnijem slučaju paralelni otpor ( $R_p$ ) i serijski otpor ( $R_s$ ) mogu se odrediti iz nagiba  $I-V$  krivulje blizu vrijednost napona otvorenog kruga ( $V_{oc}$ ) i struje kratkog spoja ( $I_{sc}$ ). Serijski otpor predstavlja recipročnu vrijednost nagiba tangente  $I-V$  krivulje pri naponu otvorenog kruga ( $I=0$ ). Paralelni otpor definiran je kao recipročna vrijednost nagiba tangente  $I-V$  krivulje u uvjetima struje kratkog spoja ( $E=0$ ). Ovo je prikazano na **Slici 2.9 b)**. Kako serijski i paralelni otpor utječu na oblik  $I-V$  krivulje prikazano je na c) i d). Kod realnih fotonaponskih ćelija serijska otpor iznosi oko  $0,0025 \Omega m^2$ , a paralelni otpor oko  $0,25 \Omega m^2$  [63].



Slika 2.9. a) Ekvivalentni strujni krug fotonaponske ćelije; b) analiza parametara fotonaponske ćelije iz  $I$ - $V$  mjerenja; c) utjecaj serijskog otpora ( $R_s$ ) na oblik  $I$ - $V$  krivulje; d) utjecaj paralelnog otpora ( $R_p$ ) na oblik  $I$ - $V$  krivulje [64].

Općeniti izraz za izlaznu struju fotonaponske ćelije:

$$I = I_{ph} - I_D - I_p \quad (14)$$

Gdje je:

$I$  – struja koja prolazi kroz fotonaponsku ćeliju;

$I_{ph}$  – fotogenerirana struja,

$I_D$  – struja diode;

$I_p$  – struja koja prolazi kroz paralelni otpor.

Primjeni li se Schockelyeva jednadžba za model jedne diode dobiva se iterativni izraz gdje se parametri ekvivalentnog strujnog kruga prilagođavaju dok se ne dobije ponašanje koje odgovara eksperimentalno izmjerenim podacima [65].

$$I = I_{ph} - I_0 \left( e^{\frac{V+IR_S}{N_S n V_T}} - 1 \right) - \frac{V + IR_S}{R_p} \quad (15)$$

Gdje je:

$I_0$  – reverzna struja zasićenja diode,

$R_S$  – serijski otpor,

$R_p$  – paralelni otpor,

$N_S$  – broj fotonaponskih ćelija spojenih u seriju,

$n$  – faktor idealnosti diode ,

$V_T$  – termonapon.

Termonapon (engl. *thermal voltage*) se javlja na spoju dva različita materijala koji se nalaze na različitim temperaturama pri čemu se između njih se javlja razlika električnog potencijala.

Termonapon definiran je izrazom:  $V_T = \frac{k_B T}{q}$  gdje  $k_B$  označava Boltzmannovu konstantu, dok  $q$  označava naboj elektrona.

## 2.9. Shockley–Queisserova granica

Spektar sunčeva zračenja sastoji se od fotona različitih energija (0,4 – 4 eV). Tri su fundamentalna razloga koji umanjuju efikasnost pretvorbe sunčeve u električnu energiju. Prvi problem predstavlja apsorpcija fotona energije koja je manja od energetske procjepa aktivnog materijala. Ovakvi se fotoni ne apsorbiraju nego samo prolaze kroz aktivni materijal. Drugi problem predstavlja apsorpcija visokoenergetskih fotona gdje se višak kinetičke energije elektrona ne može iskoristiti nego se gubi u obliku topline. Treći problem predstavlja ponovna rekombinacija generiranih parova elektrona i šupljina.

William Shockley i Hans-Joachim Queisser definirali su 1961. godine maksimalnu učinkovitost pretvorbe sunčeve energije u električnu energiju u ovisnosti o energetske procjepu materijala [66]. Shockley-Queisserova granica (engl. *Shockley–Queisser limit*, SQ) za fotonaponske ćelije od monokristalnog silicija iznosi 33 %.

Primjena nanostrukturiranih materijala kao aktivnog sloja u fotonaponskim ćelijama mogla bi omogućiti nadilaženje SQ granice [33,67,68]. Nekoliko je pristupa za povećanje efikasnosti fotonaponskih ćelija:

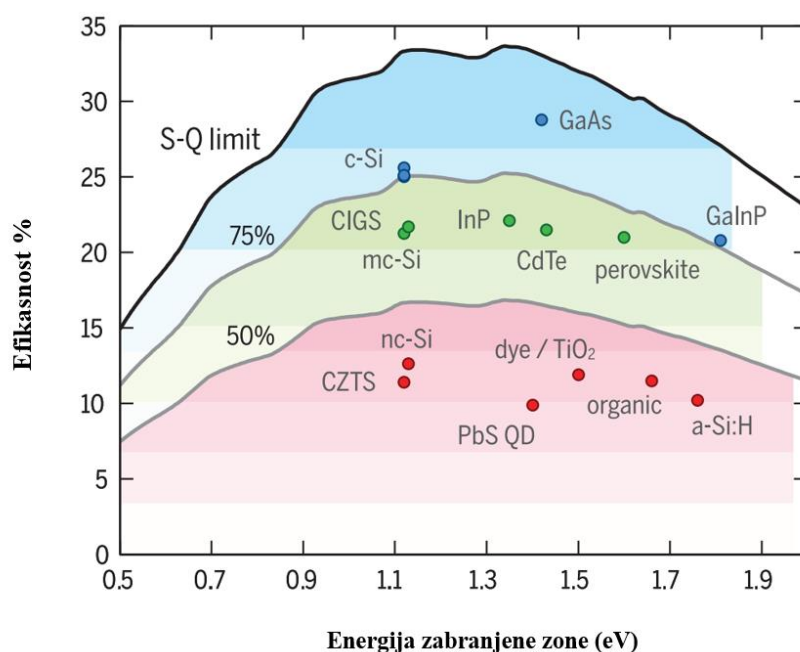
1. Primjena više materijala s različitim vrijednostima  $E_g$ 
  - Višeslojne fotonaponske ćelije  
(engl. *multijunction solar cells*)
2. Modifikacija energije fotona prije apsorpcije
  - Smanjenje energije visokoenergetskih fotona cijepanjem na više fotona  
(engl. *photon energy down conversion*)
  - Kombinacija više niskoenergetskih fotona u foton veće energije  
(engl. *photon energy up-conversion*)
3. Redukcija gubitaka nastalih termalizacijom
  - Usporavanje hlađenja “vrućih elektrona” te njihova ekstrakcija  
(engl. *hot carrier extraction solar cell*)
  - Generacija višestrukih ekscitona / proces udarne ionizacije  
(engl. *multiple exciton generation / impact ionization solar cell*)

Najjednostavniji način povećanja apsorpcije u fotonaponskim ćelijama jest primjena više aktivnih slojeva kod kojih svaki sloj apsorbira u različitom dijelu spektra. Na ovaj način pokriva se široko spektralno područje što maksimira proces apsorpcije. Na **Slici 2.10.** prikazana je ovisnost efikasnosti pojedinih izvedbi fotonaponske ćelije o energetskom procjepu aktivnog materijala. Oznake korištene na grafičkom prikazu na Slici 2.10: hidrogenirani amorfn silicij (a-Si: H), bakar indij galij selenid (engl. *copper indium gallium selenide*, CIGS), bakar cink olovo sulfid (engl. *copper zinc tin sulfide*, CZTS), kristalni silicij (c-Si), mikrokristalni silicij (mc-Si), nanokristalni silicij (nc-Si).

Procijenjeno je da bi fotonaponske ćelije, s trenutnom cijenom trebale postizati efikasnosti od oko 50 % kako bi bile cjenovno konkurentne s fosilnim gorivima. Svaki dodatni sloj, iako povećava efikasnost fotonaponske ćelije, značajno poskupljuje njezinu cijenu budući da je sam proces proizvodnje višeslojnih ćelija kompleksan.

Termalizacija podrazumijeva proces gubitka kinetičke energije pobuđenog elektrona kroz interakcije s kristalnom rešetkom čime dolazi do zagrijavanja ćelije. Elektroni nakon pobude visokoenergetskim fotonima imaju višak kinetičke energije te se nazivaju “vrućim elektronima” (engl. *hot electrons*).

U posljednje vrijeme zahvaljujući napretku tehnologije intenzivno se istražuju načini smanjenja gubitaka uzrokovanih termalizacijom. Smanjenjem difuzijskog puta kojeg elektroni trebaju prijeći prije dolaska do elektrode moguće je prikupiti elektrone na elektrodama prije procesa relaksacije. Drugi način podrazumijeva iskorištavanje kinetičke energije elektrona tako da se taj višak energije upotrijebi za pobudu dodatnog para elektron-šupljina. Na kraju imamo dva para ekscitona generiranih nakon apsorpcije jednog visokoenergetskog fotona. Ovaj fenomen naziva se generacija višestrukih ekscitona (nanostrukturirani materijali) odnosno proces udarne ionizacije (makroskopski materijali) [69]. Fenomen generacije višestrukih ekscitona opisan je detaljnije u poglavlju 2.10. Velika prednost ovog pristupa je što se primjenjuje samo jedan dodatni sloj apsorbera pa cijena fotonaponske ćelije ne raste značajno.



Slika 2.10. Ovisnost efikasnosti pojedinih izvedbi fotonaponske ćelije o energetsom procjepu aktivnog materijala. Rekordne efikasnosti za različite izvedbe fotonaponskih ćelija označene su uz pripadajuće vrijednosti energije zabranjene zone [70].

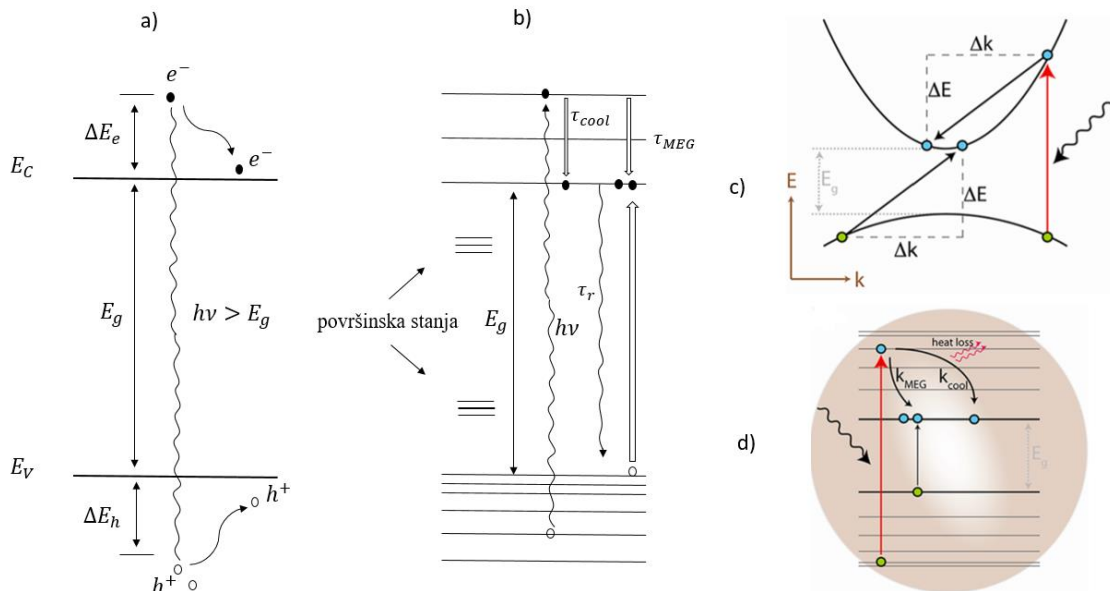
## 2.10. Generacija višestrukih ekscitona

Nakon apsorpcije fotona pobuđeni elektroni mogu se relaksirati uz rubove vrpce ili se višak kinetičke energije može iskoristiti za pobudu dodatnih parova elektrona i šupljina. Kolodinski i sur. pokazali su 1993. godine da primjenom UV svjetla, zbog procesa udarne ionizacije, dolazi do generacije dva para

elektrona i šupljina apsorbiranjem jednog fotona svjetlosti [71]. Kod nanostukturiranih materijala povećana je vjerojatnost generacije višestrukih ekscitona u odnosu na makroskopske materijale [72,73]. Ovo proizlazi iz nekoliko razloga. Zbog malog volumena u kojem se nalaze, elektroni i šupljine prisiljeni su ostati u interakciji koja je mnogo jača od interakcije elektrona i šupljina kod makroskopskih materijala. S obzirom na mali volumen u kojem se elektron nalazi, a koji je ograničen Bohrovim radijusom ekscitona za taj materijal, može se uzeti da je položaj elektrona poznat. Prema Heisenbergovom principu neodređenosti ako je poznat položaj elektrona tada njegov moment količine gibanja postaje neodređen. Iz ovog razloga elektroni u kvantnim točkama ne moraju nužno zadovoljiti moment količine gibanja prilikom pobude i relaksacije, nego samo zakon očuvanja energije. Energija potrebna za početak procesa generacije višestrukih ekscitona značajno je manja kod nanostrukturiranih materijala u odnosu na makroskopske materijale. Minimalna ekscitacijska energija potrebna za početak reakcije generacije višestrukih ekscitona (engl. *threshold energy*) za npr. makroskopski silicij iznosi 3,4 eV te se nalazi u UV dijelu spektra. Ova energija četverostruko veća od energije zabranjene zone silicija, dok je kod silicijevih kvantnih točaka ta vrijednost bliža dvostrukoj vrijednosti energije zabranjene zone. Optimalni energetske procjep materijala, ako je cilj povećati vjerojatnost fenomena generacije višestrukih ekscitona, iznosi oko 0,8 eV ( $\sim 1550$  nm) [68,74]. Iako postoje mnogi radovi koji teorijski predviđaju značajno povećanje efikasnosti implementacijom fenomena generacije višestrukih ekscitona, malo je dokaza koji to potvrđuju u realnim sustavima. Jedan od osnovnih problema predstavlja brzo odvajanje novopobuđenih elektrona i šupljina na elektrodama prije njihove rekombinacije. Drugi procesi, kao što je Augerova rekombinacija, u direktnoj su kompeticiji s procesom generacije višestrukih ekscitona.

Na **Slici 2.11.** a) prikazani su energetske nivoe u makroskopskom materijalu. Valentna i vodljiva vrpca odvojene su energetskim procjepom. Ako je energija upadnog fotona svjetlosti veća od energetskog procjeka materijala elektron prelazi iz valentne u vodljivu vrpcu. Višak energije gubi se kroz proces relaksacije pri čemu se elektron spušta do dna vodljive vrpce, a šupljina putuje prema vrhu valentne vrpce. Na **Slici 2.11** b) su prikazani su diskretni energetske nivoe u kvantnoj točki. Površinska stanja i defekti prisutni na granicama faza mogu imati energetske nivoe unutar zabranjene zone materijala zbog čega često djeluju kao rekombinacijski centri. Na **Slici 2.11.** c) prikazan je proces pobude i relaksacije elektrona u makroskopskom materijalu. Elektron prilikom ovih procesa mora nužno zadovoljiti zakon očuvanja energije i zakon očuvanja momenta. Promjena u energiji elektrona označena je s  $\Delta E$ , a promjena momenta količine gibanja s  $\Delta k$ . Kod kvantnih točaka zakon očuvanja momenta ne mora nužno biti očuvan što proizlazi iz Heisenbergova principa neodređenosti. Relaksacija zakona očuvanja momenta povećava vjerojatnost reakcije generacije višestrukih ekscitona. Proces relaksacije u direktnoj je kompeticiji s procesom generacije višestrukih ekscitona

kao što je vidljivo na **Slici 2.11 d)**. Nositelji naboja koji nakon pobude imaju višak kinetičke energije nazivaju se „vrući“ (engl. *hot carriers*) te prolaze jedan od dva međusobno kompetitivna procesa: (1) generacija novog para elektrona i šupljina ( $k_{MEG}$ ) ili (2) relaksacija odnosno „hlađenje“ ( $k_{cool}$ ).



Slika 2.11. Dinamika nositelja naboja prilikom pobude i relaksacije u makroskopskom poluvodiču i kvantnim točkama a) makroskopski poluvodič; b) kvantna točka; c) shematski prikaz procesa udarne ionizacije kod makroskopskih poluvodiča; d) generacija višestrukih ekscitona u kvantnoj točki [75].

## 2.11. Spektralni odaziv i kvantna efikasnost

Apsorpcijom fotona u poluvodiču dolazi do pobude elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. U valentnoj vrpki zaostaje šupljina koju može popuniti susjedni elektron ili elektron s višeg energetskeg nivoa. Na ovaj način šupljina prividno putuje po materijalu pa govorimo o kretanju šupljina u valentnoj vrpki. Iako je mobilnost šupljina manja od mobilnosti elektrona, važna je za učinkovito funkcioniranje fotonaponske ćelije. Zbog Coulombovih privlačnih sila elektron i šupljina nakon pobude elektrona ostaju vezani, no primjenom vanjskog napona dolazi do njihova razdvajanja. Fotostruja predstavlja razliku između struje izmjerene na svjetlu i struje izmjerene u mraku. Struja je kod poluvodičkih materijala višestruko veća kada se poluvodič osvijetli zbog generacije novih parova ekscitona nastalih apsorpcijom fotona.



Spektralni odaziv (engl. *Spectral Response*, *SR*) za određenu valnu duljinu definira se kao omjer fotostruje ( $I_{ph}$ ) koju generiraju upadni fotoni određene valne duljine i snage upadnog monokromatskog svjetla [76]. Spektralni odaziv daje informaciju koliko se struje u amperima dobije po jedinici snage upadnog svjetla valne duljine  $\lambda$ .

$$SR(\lambda) = \frac{I_{ph}(\lambda)}{P(\lambda)} = \frac{[A]}{[W]} \quad (16)$$

Spektralni odaziv naziva se i kvantna efikasnost (engl. *Quantum Efficiency*, *QE*) ili efikasnost konverzije ulaznih fotona u elektrone (engl. *Incident Photon to Current Conversion Efficiency*, *IPCE*). Kvantna efikasnosti predstavlja omjer broja elektrona generiranih u fotonaponskoj ćeliji i broja ulaznih fotona određene valne duljine. Ovisnost između kvantne efikasnosti i spektralnog odaziva dana je izrazom [77]:

$$EQE(\lambda) = SR(\lambda) \cdot \frac{\text{energija fotona}}{\text{naboj elektrona}} = SR(\lambda) \cdot \frac{hc}{\lambda q} \quad (17)$$

Gdje je:

$\lambda$  – valna duljina upadne svjetlosti

$c$  – brzina svjetlosti,

$q$  – naboj elektrona.

Kvantna efikasnost i spektralni odaziv odražavaju karakteristike pojedinih slojeva fotonaponske ćelije. Najveći gubitci u silicijevim fotonaponskim ćelijama uzrokovani su refleksijom u UV i IR dijelu spektra, dok su gubitci u vidljivom dijelu spektra zanemarivi. Gubitci u UV dijelu spektra uglavnom su posljedica prisutnosti antirefleksijskih slojeva koji apsorbiraju u ovom dijelu spektra.

## 2.12. Optička svojstva tankih filmova

Odgovor sustava na pobudu elektromagnetskim zračenjem opisuje se dielektričnom funkcijom ( $\epsilon$ ). Dielektrična funkcija materijala kompleksna je veličina koja se prikazuje kao zbroj realnog dijela ( $\epsilon_1$ ) i imaginarnog dijela ( $\epsilon_2$ ) dielektrične funkcije. Kompleksni indeks loma ( $\tilde{n}$ ) opisuje svjetlost koja putuje kroz materijal, tako da joj realni dio određuje brzinu i kut loma na prijelazu ( $n$ ), a imaginarni dio apsorpciju u materijalu ( $k$ ).

$$\epsilon = \epsilon_1(\lambda) + i \epsilon_2(\lambda), \quad (18)$$

$$\tilde{n} = n(\lambda) + i k(\lambda), \quad (19)$$

$$(n + ik)^2 = \varepsilon_1 + i \varepsilon_2 \quad (20)$$

$$n = \sqrt{\frac{\varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \quad (21)$$

$$k = \sqrt{\frac{-\varepsilon_1 \sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2}}{2}} \quad (22)$$

Materijali s niskim indeksom loma su oni kod kojih vrijedi  $n < 1,3$ . Ovakvi materijali koriste se kao antirefleksijski slojevi u fotonaponskim ćelijama [78]. Jedan od načina dobivanja materijala s manjim indeksom loma jest uvođenje poroznosti u materijal. Khardani i sur. pokazali su eksperimentalno i teorijski kako uvođenje poroznosti u silicij smanjuje indeks loma [79]. Chen i sur. pokazali su da je isto moguće postići uvođenjem poroznosti u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  [80].

### 2.13. Samouređenje germanija u nanostrukturama

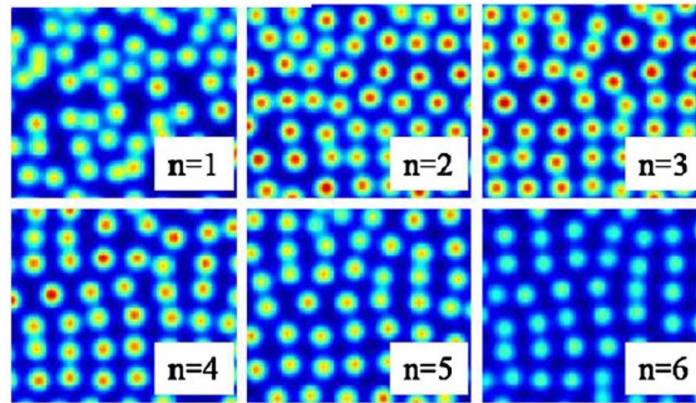
U ovoj cjelini dan je opis procesa samouređenog rasta germanijevih kvantnih struktura u dva tipa materijala koji se istražuju u disertaciji. Oba materijala nastaju procesom magnetronskog rasprašenja pri čemu se kao mete koriste germanij (Ge) i alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Sam proces magnetronskog rasprašenja detaljno je opisan u cjelini 2.14. Ovisno o uvjetima depozicije nastaju tanki filmovi koji sadrže samouređene 3D mreže germanijevih kvantnih točaka ili germanijevih kvantnih žica unutar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice.

### 2.13.1. Germanijeve kvantne točke u $\text{Al}_2\text{O}_3$

Germanijeve kvantne točke u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nastaju procesom samouređenog rasta tijekom naizmjenične depozicije Ge i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slojeva. Uglavnom se deponira 20 dvosloja (Ge /  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Proces samouređenja rezultat je kombiniranog djelovanja dva mehanizma [10,81]

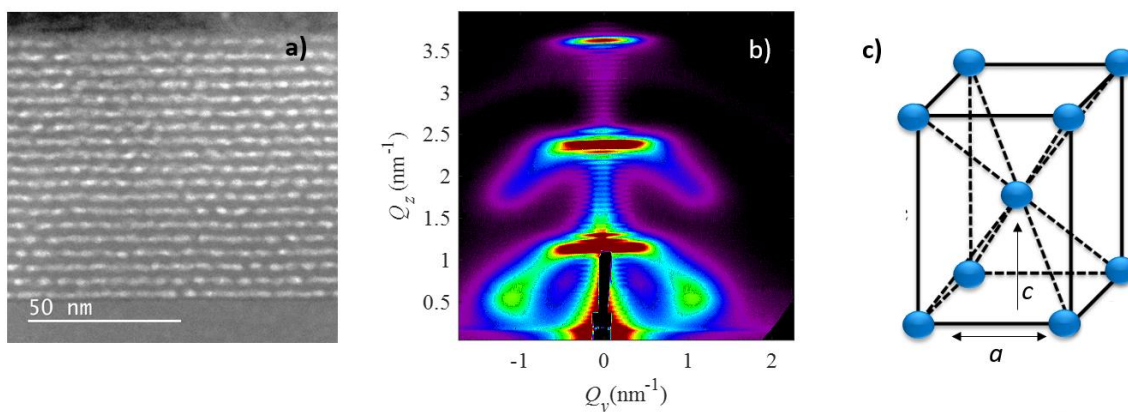
- difuzijom uvjetovana i ograničena nukleacija
- povećana vjerojatnost nukleacije u udubinama prethodnog sloja.

Prostorna korelacija kvantnih točaka unutar sloja omogućena je prvenstveno difuzijom atoma germanija po površini supstrata tijekom procesa depozicije te njihovom nukleacijom u kvantne točke. Ovaj mehanizam opisuje se kao difuzijom potpomognuta nukleacija. Na ovaj način postiže se minimalizacija površinske energije. Kada dosegnu kritičnu veličinu nukleusi postaju stabilni. Kada su nukleusi stabilni, individualni atomi germanija nastavljaju difundirati po površini supstrata zbog čega dolazi do daljnjeg rasta nukleusa, to jest kvantnih točaka. Slijedi depozicija  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koja se deponira uniformno odnosno prati topografiju prethodno deponiranog sloja germanija. Kada je depozicija jednog dvosloja završena iznad formiranih kvantnih točaka postoji izbočina na površini, a između njih su udubljenja. Kod depozicije sljedećeg sloja novi nukleacijski centri formiraju se u udubljenjima prethodnog sloja gdje je minimalan površinski potencijal. Pomoću Monte-Carlo simulacija pokazano je da ovaj mehanizam poboljšava korelaciju kvantnih točaka unutar sloja zbog čega se sa svakim sljedećim deponiranim slojem povećava pravilnost i uređenje kvantnih točaka u 3D rešetku [10,81]. Mehanizam predefiniране nukleacije u udubljenjima prethodnog sloja odgovoran je za uređenje kvantnih točaka između slojeva (u smjeru rasta slojeva). Alumina ima svojstvo da “zaglađuje” površinu zbog čega samo morfologija prethodno deponiranog sloja utječe na uređenje kvantnih točaka u sloju koji se u tom trenutku deponira [82]. Ovaj proces samouređenja kvantnih točaka vidljiv je iz Monte Carlo simulacija na **Slici 2.12**. U amorfnoj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici kvantne točke tvore 3D mreže u kojima se kvantne točke nalaze na položajima koji odgovaraju prostorno centriranoj tetragonskoj prizmi. Osim u amorfnoj  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici, samouređene kvantne točke dobivene su i u drugim matricama kao što su  $\text{SiO}_2$  [83], SiC te  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [84].



Slika 2.12. Monte Carlo simulacija procesa samouređenog rasta germanijevih kvantnih točaka u prostorno centriranu tetragonsku prizmu u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Vidljivo je povećanje uređenja unutar sloja s povećanjem broja slojeva,  $n$  [81].

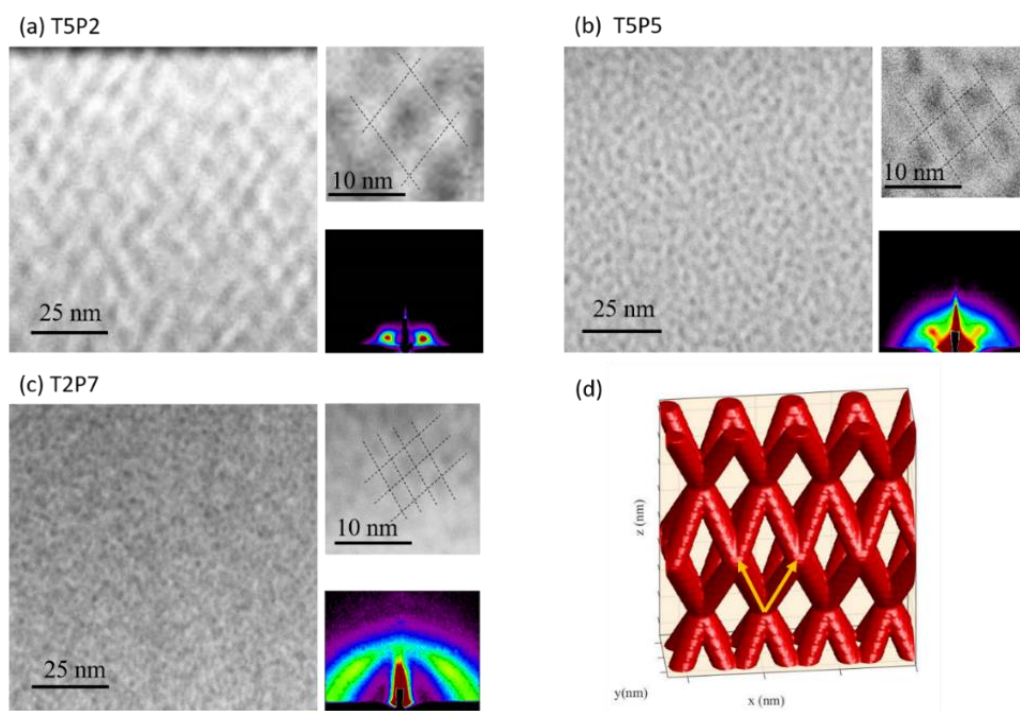
Postizanje homogenog tankog filma važno je za praktičnu primjenu jer se svojstva nanostrukturiranih materijala jako mijenjaju s malom promjenom u veličini kvantnih točaka te njihovim prostornim rasporedom. Proces samouređenja u dobro kontroliranim uvjetima, kao što je slučaj kod depozicije metodom magnetronskog rasprašenja, omogućava dobivanje homogenih uzoraka čija su svojstva dobro definirana. Samouređenje je moguće postići samo za određeni izbor debljina slojeva germanija i alumine te za odgovarajuće temperature depozicije. Primjer TEM mikrografija i odgovarajućih GISAXS mapa uzoraka s germanijevim kvantnim točkama prikazan je na **Slici 2.13**. Više o strukturalnoj analizi materijala tehnikom GISAXS može se naći u poglavlju 2.14. GISAXS mapa (slika b)) pokazuje jasno izražene maksimume intenziteta koji su posljedica pravilnog uređenja germanijevih kvantnih točaka u 3D mrežu prikazanu na panelu c).



Slika 2.13. a) TEM mikrografija presjeka tankog filma s germanijevim kvantnim točkama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici; b) GISAXS mapa istog uzorka; c) shematski prikaz modela 3D mreže korištenog za GISAXS analizu [85].

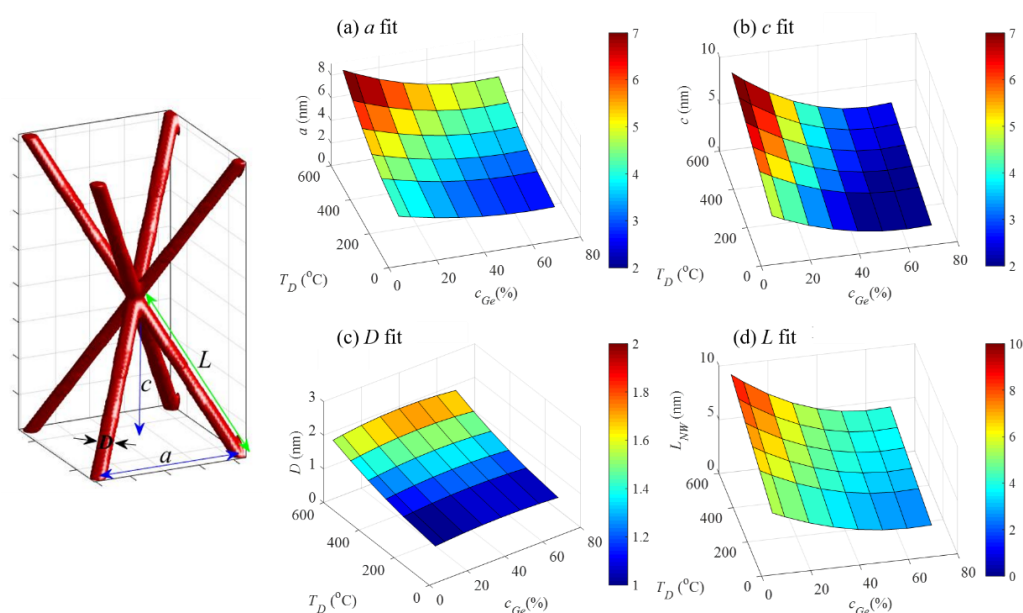
### 2.13.2. 3D mreže germanijevih kvantnih žica u $\text{Al}_2\text{O}_3$

Germanijeve kvantne žice rastu kao 3D mreža pri čemu se čvorišta mreže nalaze na položajima koji odgovaraju prostorno centriranoj tetragonskoj prizmi. One nastaju kontinuiranom depozicijom germanija i alumine. Iz svakog čvorišta izlazi 8 krakova kvantnih žica. Ova struktura čini osnovni gradivni element 3D mreže kvantnih žica koji se ponavlja kroz cijeli tanki film. Na **Slici 2.14.** na primjeru tri uzorka moguće je vidjeti kako parametri depozicije utječu na geometrijska svojstva uzoraka s kvantnih žicama. Prvo slovo u imenu uzorka odnosi se na temperaturu depozicije ( $T$ ), a drugo slovo na snagu mete germanija ( $P$ ). Indeksi variraju od 1 do 6 pokazujući porast temperature odnosno snage rasprašenja meta. Iz TEM mikrografija vidljivo je da uređenost sustava pada s porastom koncentracije germanija. Strukturni parametri mreže germanijevih kvantnih žica kao što su vodoravna ( $a$ ) i okomita udaljenosti čvorišta ( $c$ ), radijus ( $R$ ), promjer ( $D$ ), duljina pojedine kvantne žice ( $L$ ) te odstupanje parametara od idealne strukture ( $\sigma$ ) ovise jako o parametrima priprave materijala. Kvantne žice međusobno su povezane te se pod duljinom kvantne žice podrazumijeva udaljenost između dva čvorišta.



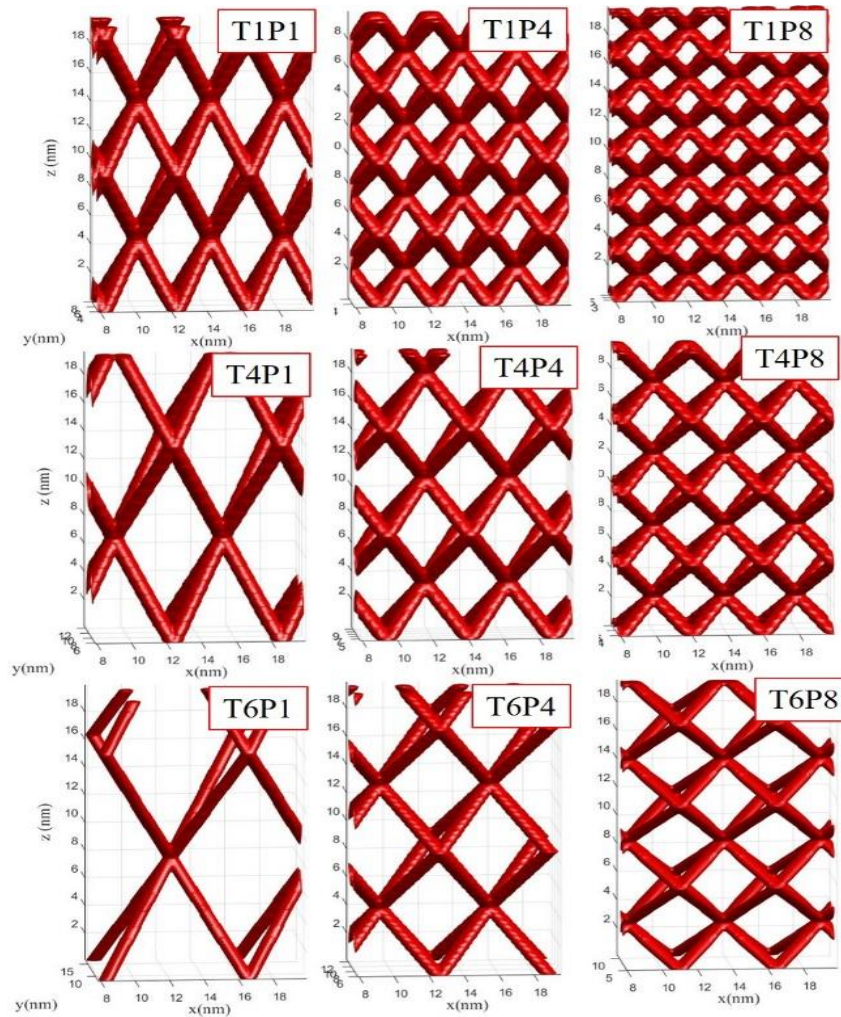
Na **Slici 2.15.** prikazana je ovisnost geometrijskih parametara kvantnih žica o uvjetima depozicije (temperatura depozicije, snaga rasprašenja mete germanija). Iz prikazanih grafičkih prikaza može se zaključiti:

- Porastom temperature depozicije raste udaljenost između čvorišta unutar sloja (parametar  $a$ ) te okomita udaljenost između čvorišta (parametar  $c$ ).
- Najveće vrijednosti  $a$  i  $c$  ostvaruju se za najmanje koncentracije germanija i najviše temperature depozicije.
- Promjer (parametar  $D$ ) i duljina kvantnih žica (parametar  $L$ ) rastu se porastom temperature depozicije.
- Duljina kvantnih žica raste s porastom snage rasprašenja mete germanija.
- Pri najvišoj korištenoj temperaturi i uz najmanju snagu rasprašenja mete germanija dobivaju se kvantne žice najmanjeg promjera.



Slika 2.15. Ovisnost strukturnih parametara 3D mreže germanijevih kvantnih žica o uvjetima depozicije a) vodoravna udaljenost čvorova  $a$ ; b) okomita udaljenost čvorova  $c$ ; c) promjer kvantne žice  $D$  d) duljina kvantne žice  $L$  (udaljenost između čvorišta) [86].

Simulacije idealnih 3D mreža germanijevih kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici prikazane su na **Slici 2.16**. Simulacije su izrađene korištenjem podataka dobivenih GISAXS analizom. Gustoća kvantnih žica raste s porastom snage mete (parametar  $P$ ), a smanjuje se porastom temperature (parametar  $T$ ). Iz simulacija je vidljivo da kvantne žice manjeg promjera nastaju depozicijom na povišenoj temperaturi.



Slika 2.16. Utjecaj parametara depozicije na geometrijska svojstva 3D mreža germanijevih kvantnih žica [86].

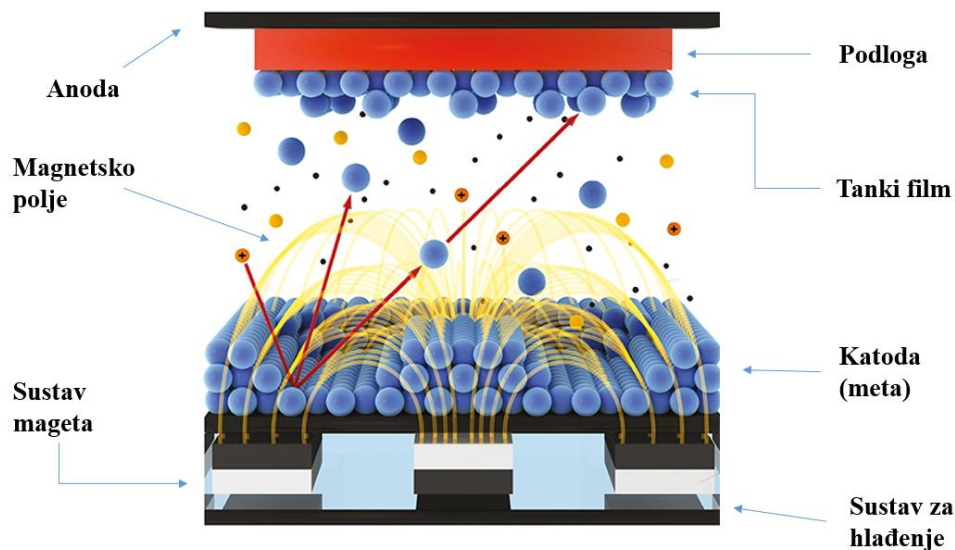
## 2.14. Teorija tehnika priprave i karakterizacije tankih filmova

### 2.14.1. Metoda priprave tankih filmova magnetronskim rasprašenjem

Magnetronsko rasprašenje (engl. *magnetron sputtering*, MS) je proces fizičkog nanošenja iz pare (engl. *physical vapor deposition*, PVD). Rasprašenje se definira općenito kao svaki proces u kojem se ionizirani atomi ubrzavaju prema površini mete s ciljem da se izbací atom s površine mete. Danas se tehnike rasprašenja široko primjenjuju za pripravu različitih industrijski važnih tankih filmova [87]. Za izradu tankih filmova u ovoj disertaciji korišten je uređaj za magnetronsko rasprašenje CMS – 18 tvrtke Kurt J. Lesker.

Prvi magnetron izradio je američki fizičar Alber Wallace Hull 1913. godine. Sredinom 1930-ih Berkhardt and Reineke patentirali su primjenu toplinskog isparavanja kao metode ionizacije atoma u plazmi pri niskom tlaku. Magnetsko polje bilo je paralelno s poljem između anode i katode [88]. Na **Slici 2.17.** shematski je prikazan rad uređaja za magnetronsko rasprašenje. Kao radni plin u svim depozicijama korišten je argon. Radni plin se ionizira uspostavom električnog izboja između katode i anode stvarajući plazmu sastavljenu od iona, elektrona i atoma. Pozitivno nabijeni ioni iz plazme ubrzavaju se električnim poljem prema negativno nabijenoj meti s kojom se sudaraju te uzrokuju transfer kinetičke energije i izbacivanje atoma s mete u okolinu. Izbačeni atomi se talože na podlozi te dolazi do rasta tankog filma. Kako bi se poboljšao proces rasprašenja, koristi se magnetron koji pomoću jakog magnetskog polja zadržava nabijene čestice plazme u blizini površine mete. Magnetsko polje i katodna ploha imaju takvu konfiguraciju da se stvara elektronska stupica koja zadržava plazmu u blizini materijala mete. Ovako se produljuje putanja i povećava vjerojatnost daljnje ionizacije atoma plina. Magnetronsko rasprašenje može raditi u DC (engl. *direct current*) načinu rada (depozicija metala i poluvodiča) ili RF (engl. *radio frequency*) načinu rada (depozicija izolatora).



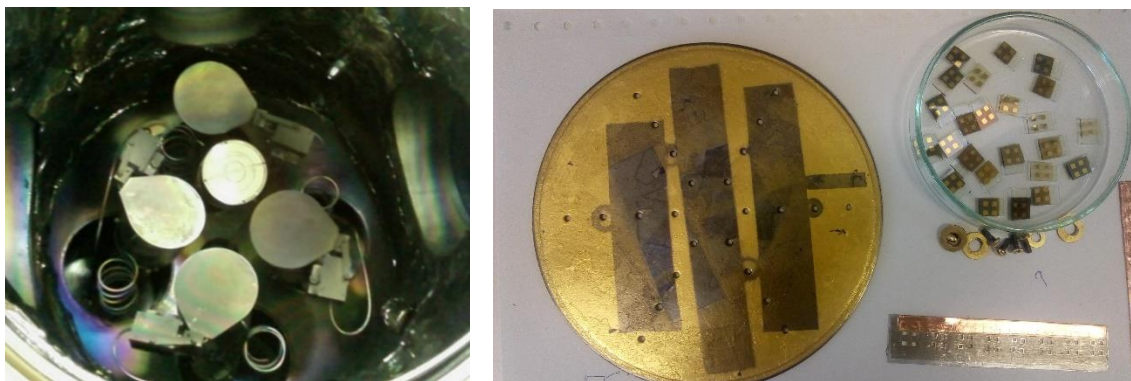


Slika 2.17. Shematski prikaz procesa magnetronskog rasprašenja. Pozitivno nabijeni ioni iz plazme ubrzavaju se električnim poljem prema negativno nabijenoj meti, sudaraju se s metom te uzrokuju transfer kinetičke energije i izbacivanje atoma mete u okolinu [89].

Efikasnost rasprašenja opisuje se veličinom koja se zove iscrpak rasprašenja (engl. *sputtering yield*) i definirana je kao broj rasprašenih atoma mete po upadnom ionu određene kinetičke energije. Iscrpak rasprašenja ovisi o energiji i masi upadnog iona, masi atoma mete, kutu upada te energijama vezanja na površini mete. Na **Slici 2.18.** a) prikazana je komora uređaja za magnetronsko rasprašenje te fotografija pripremljenih uzoraka.

Parametri kojima se kontrolira depozicija tankih filmova:

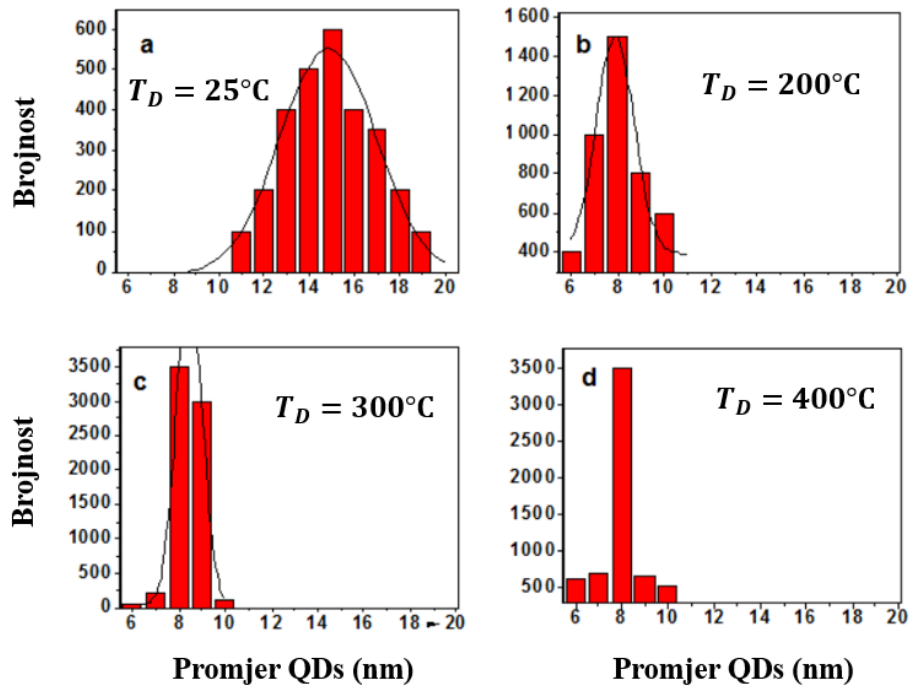
- Tlak radnog plina (0,40 – 0,67 Pa)
- Snaga na meti magnetrona (10 – 300 W)
- Temperatura supstrata (20 – 500 °C)



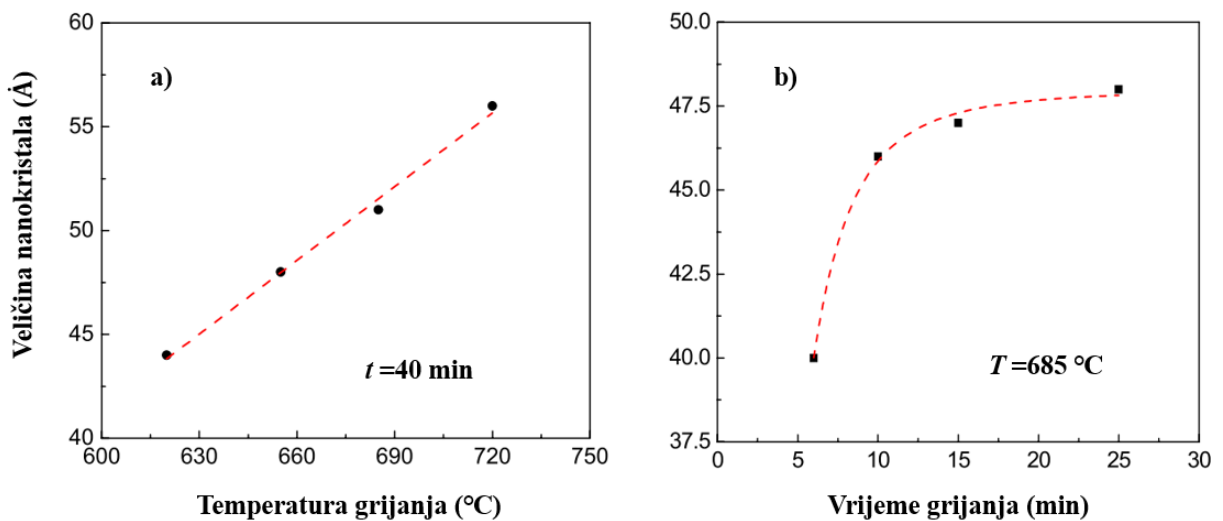
Slika 2.18. a) komora uređaja za magnetronsko rasprašenje; b) pripremljeni uzorci nakon depozicije.

Grijanje podloge uglavnom poboljšava proces samouređenja te vjerojatnost dobivanja uređenih nanostrukture budući da povišena temperatura podloge promovira proces difuzije atoma po podlozi. Zbog povišene temperature smanjen je koeficijent lijepljenja atoma na podlogu (engl. *sticking coefficient*) zbog čega se smanjuje ukupna brzina depozicije. U slučaju visokog tlaka kada je koncentracija iona radnog plina visoka, povećan je broj sudara iona radnog plina s rasprašenim česticama koje onda zbog učestalijih sudara imaju manju energiju. Visoki tlak u komori za depoziciju uzrokuje pojačanu povratnu difuziju rasprašenih čestica što smanjuje brzinu depozicije. Pri niskom tlaku slobodni put rasprašenih čestica je dulji te je koeficijent lijepljenja manji. Iz ovog razloga nužno je pronaći optimalne uvjete tlaka za svaki sustav [90].

Samavati i sur. pripremili su kvantne točke germanija metodom magnetronskog rasprašenja. Temperatura depozicije varirala je od 25 – 400 °C dok su ostali parametri držani konstantnima. Depozicija pri povišenoj temperaturi rezultira užom distribucijom veličina kvantnih točaka te njihovim manjim promjerom što je prikazano na **Slici 2.19** [91]. Zhang i sur. pripremili su nanokristale germanija u SiO<sub>2</sub> matrici metodom magnetronskog rasprašenja te su pokazali da porastom temperature i vremena termičke obrade raste veličina nanokristala germanija [92]. Ovo je prikazano na **Slici 2.20**.



Slika 2.19. Širina distribucije veličina kvantnih točaka (QDs) pripremljenih pri različitim temperaturama [91].



Slika 2.20. Utjecaj temperature termičke obrade a) i vremena termičke obrade b) na veličinu nanokristala [92].

## 2.14.2. Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutem uz mali upadni kut (GISAXS)

Raspršenje rendgenskih zraka pod malim kutem uz mali upadni kut (GISAXS) je nedestruktivna metoda analize strukture materijala. Ova se tehnika intenzivno razvijala zadnjih 30-ak godina, a prvi eksperiment opisali su Levine i sur. 1989. godine [93]. Metoda se zasniva na principu totalne refleksije rendgenskih zraka. Ako je kut upadne zrake na ravnu površinu uzorka jednak kritičnom kutu pri kojem dolazi do totalne refleksije upadnog zračenja, tada upadno zračenje prodire vrlo plitko kroz površinu uzorka (oko 10 nanometara, ovisno o materijalu) nakon čega zraka dalje prolazi praktički paralelno s površinom uzorka.

Povećanjem upadnog kuta povećava se dubina prodiranja upadnog zračenja u uzorak te se na ovaj način može selektirati efektivna debljina površinskog sloja koja se strukturno i morfološki istražuje [94–97]. Iako GISAXS omogućava izvrsnu statistiku tijekom mjerenja, u nekim slučajevima interpretacija spektara nije jednoznačna jer mjereni signal treba prevesti iz recipročnog u realni prostor. U realnom prostoru zbog gubitka fazne informacije i kompleksnosti modela, različiti morfološko-strukturni modeli mogu na jednako kvalitetan način opisati mjerenje.

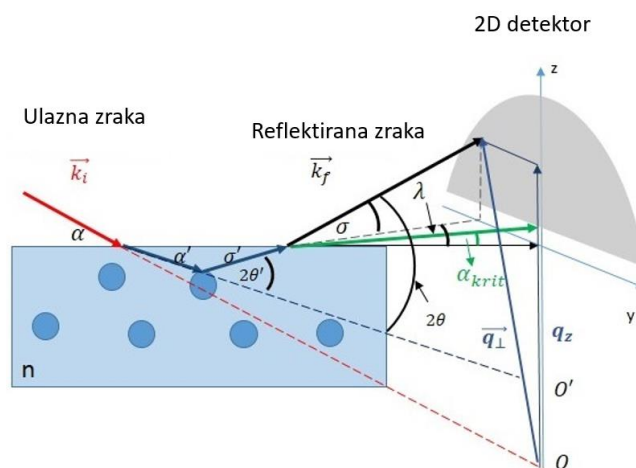
Kao odlična komplementarna metoda koristi se transmisijska elektronska mikroskopija koja daje podatke u realnom prostoru. Korištenje elektronske mikroskopije uglavnom isključuje mogućnost krive interpretacije strukture, ali se podaci prikupljaju s malog dijela uzorka. Budući da je priprava uzoraka za transmisijsku elektronsku mikroskopiju dugotrajna, uglavnom se radi samo nekoliko slika po uzorku (za izabrani mali broj uzoraka). U istraživanjima provedenim tijekom izrade ove disertacije površina uzorka obasjana rendgenskim zrakama sadržava  $\sim 10^{12}$  kvantnih točaka. Za samu analizu GISAXS slika potrebno je koristiti odgovarajući model za koji se simulira izgled GISAXS slike u recipročnom prostoru te se uspoređuje s eksperimentalno dobivenom GISAXS slikom [98].

Osnovna razlika GISAXS metode u odnosu na tradicionalnu metodu mjerenja raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutem (engl. *Small Angle X-ray Scattering*, SAXS) je provedba mjerenja pri jako malom upadnom kutu (engl. *grazing incidence*). Mjerenjem pri ovako malim kutovima (manjim od 1 stupanj) utjecaj podloge je reduciran kako bi se minimalizirao signal podloge u odnosu na signal tankog filma. Mjerenja se provode pri malom kutu budući da je informacija u recipročnom prostoru (kutni položaj korelacijskog maksimuma) obrnuto proporcionalna korelacijskoj duljini. Kod klasične difrakcije razmak između atomskih ravninama je reda veličine jedan angstrom što daje difrakcijske maksimume u kutnom rasponu većem od deset stupnjeva. No, korelacijske duljine kod ansambla nanočestica su reda veličine deset nanometara ili više te je informacija o korelaciji sadržana u kutevima reda veličine oko jedan stupanj.

Mjerenje difuznog raspršenja pri malom upadnom kutu zahtijeva visoku kvalitetu upadnog snopa: visoku kolimaciju (mala kutna divergencija snopa) i monokromatsku zraku visokog intenziteta. Za usporedbu, tipično rendgensko zračenje koje se koristi za rendgensku difrakciju (radni uvjeti rendgenske cijevi 60 kV i 50 mA) daje oko  $10^8$  fotona po sekundi, dok sinkrotronsko zračenje daje više od  $10^{11}$  fotona po sekundi.

### 2.14.2.1. Teorija GISAXS metode

Geometrija GISAXS eksperimenta prikazana je na **Slici 2.21**. Monokromatska rendgenska zraka s valnim vektorom  $K_i$  usmjerena je na površinu pri jako malom upadnom kutu  $\alpha$  u odnosu na površinu. Valni vektor zrake nakon raspršenja na uzorku označen je s  $k_f$ . U valnom području rendgenskih zraka do totalne refleksije ne dolazi prilikom izlaska rendgenske zrake iz uzorka nego prilikom njena ulaska u uzorak (indeks loma materijala manji je od 1 u valnom području rendgenskih zraka). Iz ovog razloga važno je mjeriti pri kutovima većim od kritičnog kuta kako bi dobili signal raspršenja s nanostrukture ispod površine (nanostrukture na površini uzorka mjere se s upadnim kutom čak i manjim od kritičnog kuta).



Slika 2.21. Geometrija GISAXS eksperimenta. Raspršenje rendgenske zrake na nanočesticama unutar uzorka [99].

Kritični kut ( $\alpha_c$ ) za određeni materijal i valnu duljinu upadnog zračenja može se izračunati iz kompleksnog indeksa loma rendgenske zrake. Parametar  $\delta$  ovisi o gustoći materijala, a parametar  $\beta$  opisuje apsorpciju u materijalu [96].

$$n = 1 - \delta + i\beta \quad (23)$$

$$\delta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_1 \quad (24)$$

$$\beta = \frac{n_a r_e \lambda^2}{2\pi} f_2 \quad (25)$$

$$n_a = \frac{\rho N_A}{M} \quad (26)$$

$$\alpha_c = \sqrt{2\delta} \quad (27)$$

Gdje je:

$f_1, f_2$  – atomski faktor raspršenja,

$r_e$  – klasični radijus elektrona ( $2,8179403 \cdot 10^{-15}$  m),

$\lambda$  – valna duljina rendgenske zrake,

$\rho$  – gustoća materijala ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ),

$N_A$  – Avogadrova konstanta ( $6,02214129 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),

$M$  – molarna masa ( $\text{g}/\text{mol}$ ).

Dio upadnog zračenja lomi se i raspršuje na nanočesticama unutar uzorka nakon čega dolazi do detektora noseći informacije o strukturnim karakteristikama nanočestica u uzorku. Intenzitet raspršenog zračenja ovisi o prostornoj varijaciji elektronske gustoće odnosno o razlici elektronske gustoće između nanočestice i okolne matrice, a raspodjela tog intenziteta u recipročnom prostoru je određena morfologijom i prostornom raspodjelom nanočestica u uzorku.

Drugi dio upadnog zračenja se dijelom reflektira sa površine, a dijelom se difuzno raspršuje na površinskoj hrapavosti što rezultira Yonedinim maksimumom koji se javlja na izlaznom kutu koji odgovara kritičnom kutu (maksimum intenziteta difuzno raspršenog zračenja).

#### 2.14.2.2. Analiza GISAXS spektra

Intenzitet raspršenog zračenja na nehomogenostima (npr. nanočesticama u uzorku) u površinskom sloju materijala može se opisati korištenjem Bornove aproksimacije deformiranih valova [98] (engl. *Distorted Wave Born Approximation*) prema jednadžbi:

$$I(\mathbf{Q}) = A |t_i t_f|^2 \left\langle \sum_{i,j} F_i(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{q}^* \cdot \mathbf{r}_i)} \cdot F_j^*(\mathbf{q}) e^{-i(\mathbf{q}^* \cdot \mathbf{r}_j)} \right\rangle \quad (28)$$

Gdje je:

$F_i, F_j$  – faktor oblika nanočestica  $i$  i  $j$

$A$  – konstanta koja uključuje intenzitet ulazne zrake, razliku u elektronskoj gustoći između nanočestice i matrice, efikasnost detektora itd.

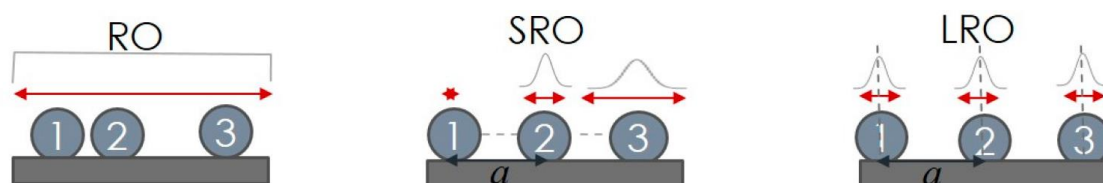
$t_i, t_f$  – Fresnelovi koeficijenti transmisije za upadnu i izlaznu zraku

$\mathbf{q}^*$  – valni vektor raspršenja na nanočesticama ispod površine

$\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j$  – pozicije nanočestica  $i$  i  $j$

Faktor oblika predstavlja apsolutni kvadrat Fourierovog transformata funkcije oblika čestice, a amplitude reflektiranog i transmitiranog električnog polja opisane su Fresnelovim jednadžbama. Valni vektor potrebno je korigirati zbog loma rendgenske zrake na granici dva materijala. Prostorna korelacija između čestica u sustavu može se opisati uređenjem kratkog dosega (engl. *short-range order*, SRO) ili dugog dosega (engl. *long-range order*, LRO). Ako ne postoje nikakve pravilnosti u uređenju primjenjuje se model nasumičnog uređenja (engl. *random order*, RO) [97]. Prilikom analize uzoraka s kvantnim točkama korištena je kombinacija modela dugog i kratkog dosega, ovisno o smjeru u prostoru, a prilikom GISAXS analize uzoraka s kvantnim žicama korišten je model uređenja kratkog dosega.

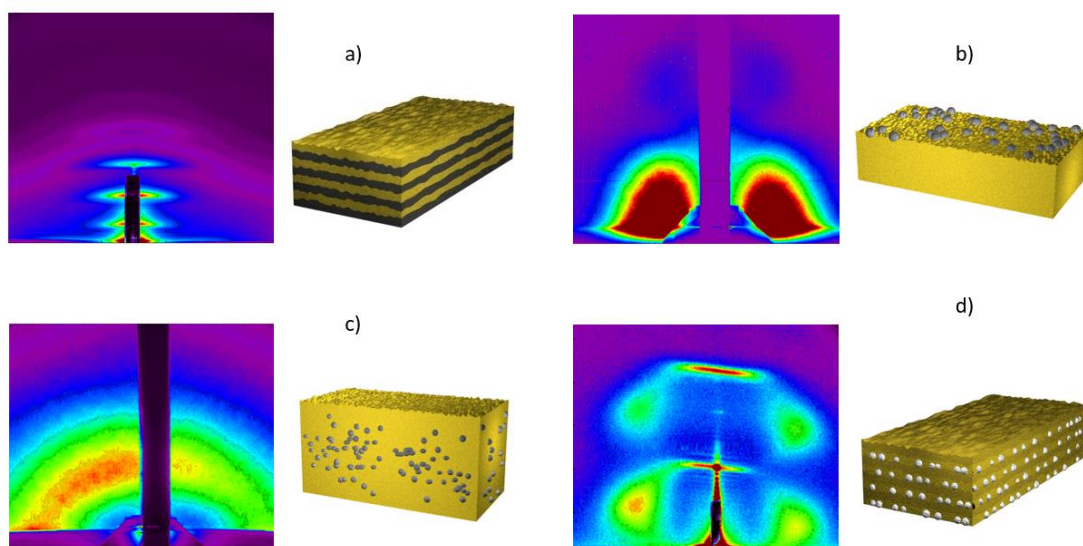
Kod uređenja dugog doseg a vektori položaja fluktuiraju oko idealnih položaja u rešetci, a kod uređenja kratkog doseg a postoje samo predefimirane udaljenosti susjednih objekata. Kod nasumičnog uređenja ne postoji korelacija u položajima promatranih objekata. Ova tri tipa uređenja shematski su prikazana na **Slici 2.22.** gdje je položaj prvog nano objekta fiksiran te označen brojem 1. Mogući položaji drugog objekta imaju normalnu distribuciju karakteriziranu parametrom širine  $\sigma$  oko idealnog položaja (udaljenost  $a$  od položaja označenog brojem 1) u oba slučaja. Distribucija mogućih položaja trećeg objekta, kao i svakog sljedećeg, u LRO uređenju široka je  $\sigma$ , dok kod SRO uređenja širina te distribucije iznosi  $2\sigma$  za položaj označen sa brojem 3, te se za svaki sljedeći položaj povećava za  $\sigma$  [97].



Slika 2.22. Shematski prikaz različitih modela za opis uređenja nano objekata u jednoj dimenziji. Objekti su označeni brojevima 1 – 3, a crvene strelice i odgovarajuće distribucije ilustriraju vjerojatnost položaja [97].

Primjeri GISAXS slika za različite morfologije tankih filmova prikazani su na **Slici 2.23.** Na primjeru a) prikazan je uzorak s višeslojnom mikrostrukturom (engl. *multilayer*) kod kojeg nisu prisutne nanočestice. Budući da u uzorku nisu prisutne nanočestice na GISAXS slikama nisu vidljivi Braggovi difrakcijski maksimumi (pikovi) nego samo Braggovi crtasti maksimumi koji odražavaju periodičnu strukturu uzorka. Primjer GISAXS slike uzorka kod kojeg su nanočestice prisutne na površini uzorka vidljiv je na b). Formirane nanočestice pokazuju kratkodosežnu korelaciju u ravnini površine što rezultira s dva simetrična i široka maksimumima samo u kutnom smjeru paralelno s površinom. Na primjeru c) prikazan je uzorak u kojem su se formirale nanočestice kroz cijeli volumen uzorka. Vjerojatnost prostorne korelacije nanočestica ista je u svim smjerovima. Ovakva struktura vidljiva je kao prstenasti maksimum u GISAXS spektru. Na primjeru d) prikazan je uzorak u kojemu postoji okomita i vodoravna korelacija između nanočestica tako da tvore uređenu strukturu. Na GISAXS slici vidljiva su 4 Braggova difrakcijska maksimuma koja potječu od prostorne uređenosti nanočestica i Braggovi slojevi od postojanja periodičke strukture uzorka.

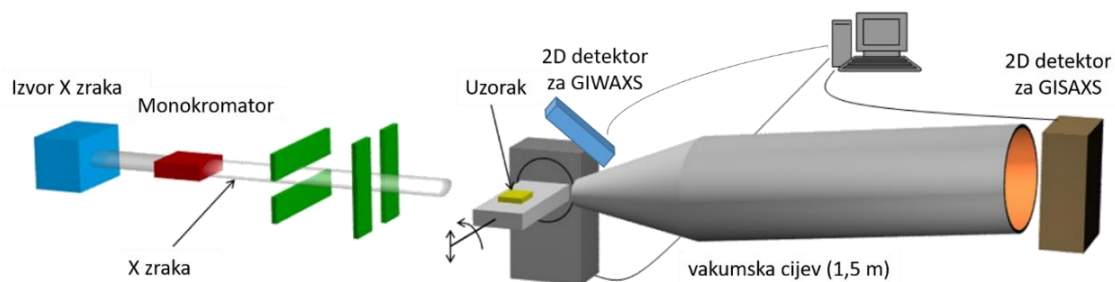




Slika 2.23. GISAXS slike za uzorke različite morfologije i uređenja nanočestica a) višeslojna struktura; b) nanočestice nasumično formirane na površini uzorka; c) nanočestice nasumično formirane unutar uzorka; d) prostorno korelirane nanočestice (unutar sloja i između slojeva) [11,81,98].

#### 2.14.2.3. Eksperimentalni postav mjerenja

Na **Slici 2.24.** shematski je prikazan eksperimentalni postav za GISAXS mjerenja na sinkrotronu Elettra u Trstu. Energija zračenja je kristalnim monokromatorom postavljena na 8 keV. Zraka nakon prolaska kroz monokromator prolazi kroz dvije okomite pukotine čija je uloga oblikovanje snopa radi postizanja željene kolimacije. Zraka dolazi do uzorka te se dio zrake reflektira, dio se apsorbira, a dio prolazi kroz uzorak te daje korisnu informaciju o raspršenju mjerenom 2D detektorom. GISAXS mjerenja se provode u vakuumu kako bi se minimizirao šum koji bi nastao zbog raspršenja rendgenske zrake na molekulama zraka.



Slika 2.24. Shematski prikaz eksperimentalnog postava za GISAXS mjerenja na sinkrotronu Elettra u Trstu [100].

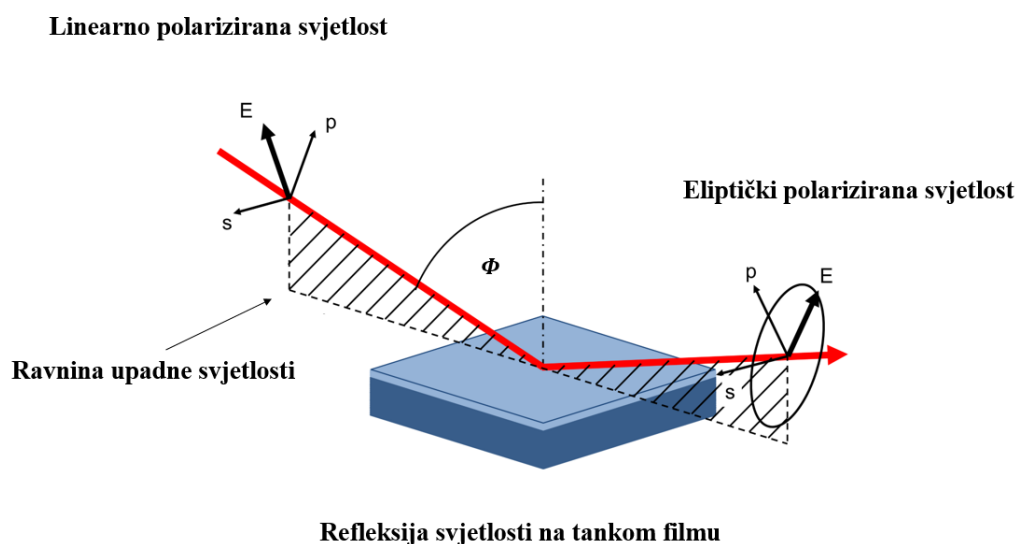
Usporedno sa GISAXS mjerenjem provodi se mjerenje raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom uz široki izlazni kut (engl. *Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering*, GIWAXS). Tom metodom dobiva se uvid u kristalnu strukturu materijala (udaljenosti među atomima). Metoda je pogodna za mjerenje tankih filmova budući da je površinski osjetljiva. Dvodimenzionalni detektor postavlja se na dovoljnoj udaljenosti da se mogu razlučiti mali kutovi raspršenja. Ispred detektora postavlja se aluminijski atenuator koji blokira najintenzivnije zračenje u zrcalnoj ravnini (ravnina koju definiraju smjer upadnog zračenja i reflektiranog zračenja). Atenuator štiti detektor od mogućih oštećenja te sprečava prebrzo zasićenje detektora kako bi se omogućilo dulje mjerenje što osigurava bolju statistiku. Za GISAXS se koristi ravni dvodimenzionalni detektor, *Pilatus3 1M*, dimenzija  $169 \times 179 \text{ mm}^2$ , odnosno  $981 \times 1043$  piksela. Za GIWAXS mjerenja korišten je *Pilatus 10k* detektor, dimenzija  $84 \times 34 \text{ mm}^2$  odnosno  $487 \times 195$  piksela. Nosač uzorka ima mogućnost rotacije oko osi okomite na ravninu u kojoj se nalazi upadni snop i zrcalna ravnina. Na ovaj način moguće je mijenjati upadni kut rendgenskog zračenja te kontrolirati dubinu prodiranja rendgenske zrake.

### 2.14.3. Spektroskopska elipsometrija

Spektroskopska elipsometrija je mjerna tehnika koja mjeri promjenu polarizacije svjetlosti nakon refleksije s površine uzorka. Mjerenje promjene polarizacije upadnog snopa svjetlosti omogućava određivanje optičkih konstanti, poput indeksa loma ( $n$ ) i koeficijenta ekstinkcije ( $k$ ) ili realnog i imaginarnog dijela dielektrične funkcije ( $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ ). Elipsometrijskim mjerenjima moguće je također odrediti debljinu tankog filma. Nakon mjerenja konstruira se model iz kojeg se mogu predvidjeti određena svojstva materijala. Izmjereni se podaci prilagođavaju na određeni model dok se ne postigne odgovarajuće slaganje između modela i izmjerenih podataka.

### 2.14.3.1. Polarizacija svjetlosti

Elektromagnetski val sastoji se od promjenljivog električnog polja ( $\vec{E}$ ) i magnetskog polja ( $\vec{H}$ ). Električno polje titra u ravnini koja je okomita na ravninu u kojoj titra magnetsko polje, pri čemu su obje ravnine okomite na smjer širenja vala. Svaki atom tijela emitira linearno polarizirano svjetlo u određenom smjeru, ali smjerovi elektromagnetskih valova koji dolaze od tih atoma nisu korelirani zbog čega se kao rezultat dobiva nepolarizirano svjetlo koje titra u svim mogućim ravninama okomitim na smjer širenja vala. Polarizirana svjetlost definira se kao ona vrsta svjetlosti kod koje elektromagnetski valovi titraju samo u jednoj ravnini. Nepolariziranu svjetlost može se prevesti u linearno polariziranu svjetlost uz pomoć linearnog polarizatora koji propušta električno polje koje titra samo duž određenog pravca. Rezultat polarizacije može biti linearno, eliptično ili kružno polarizirana svjetlost [101,102]. Refleksija svjetlosti s tankog filma prikazana je na **Slici 2.25**.

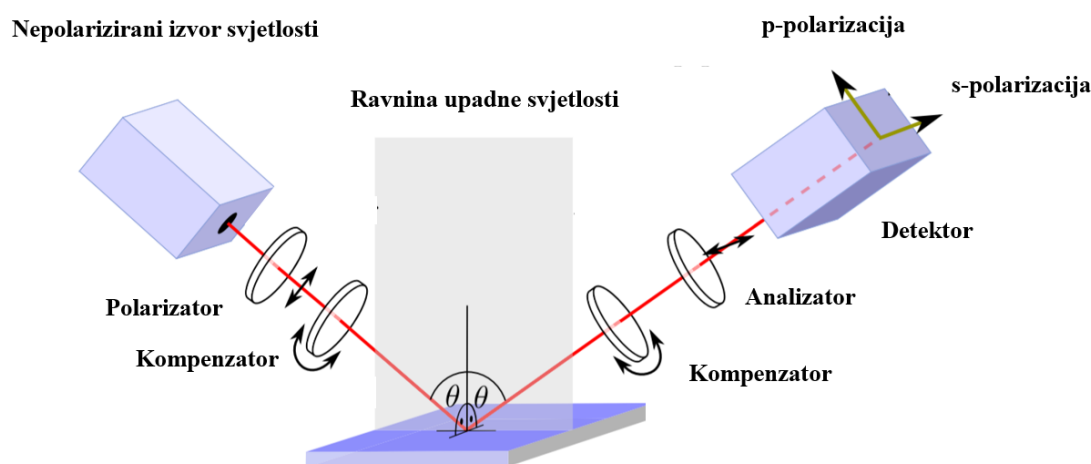


Slika 2.25. Refleksija linearno polarizirane svjetlosti na tankom filmu [101].

### 2.14.3.2. Princip rada elipsometra

Linearno polarizirana monokromatska svjetlost usmjerava se na uzorak i reflektira se od tankog filma. Prilikom refleksije svjetlost se eliptički polarizira.

Na elipsometru se direktno mjere komponente reflektirane svjetlosti nakon čega se primjenom odgovarajućih modela određuje kompleksni indeks loma i kompleksna dielektrična konstanta materijala u ovisnosti o valnoj duljini. Shema rada elipsometra prikazana je na **Slici 2.26**.



Slika 2.26. Shema elipsometra [101].

Faza i amplituda reflektiranog svjetla ovise o svojstvima mjenog uzorka kao što su debljina, hrapavost površine, apsorpcijski koeficijent i indeks loma. Električno polje ulaznog snopa može se podijeliti u dvije linearno-polarizirane komponente, pri čemu *p* i *s* komponente svakog snopa mogu imati različite faze i različite amplitude. Ako je svjetlost polarizirana okomito na ravninu kojom prolazi tada se radi o s-polariziranoj svjetlosti. Ako je svjetlost polarizirana paralelno s ravninom kroz koju prolazi tada govorimo o p-polariziranoj svjetlosti [101]. Primjenom Fresnelovih jednadžbi (29 – 30) mogu se odrediti koeficijenti refleksije i transmisije koji se razlikuju za s-polariziranu i p-polariziranu svjetlost [101,103]

$$r_s = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} \quad (29)$$

$$r_p = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} \quad (30)$$

Gdje je:

$r_s, r_p$  – koeficijenti refleksije s- i p-polarizirane svjetlosti

$n_1, n_2$  – indeksi loma atmosfere i filma

$\theta_i, \theta_t$  – kutovi upadne i refraktirane svjetlosti u filmu

### 2.14.3.3. Teorija efektivnog medija

Većina kompozitnih svojstava materijala može se opisati teorijom efektivnog medija. Kroz koncept teorije efektivnog medija razvijene su jednačbe za izračunavanje indeksa loma nanokompozita. Za dvokomponentne sustave koristi se Lorenz-Lorenzova jednačba:

$$\frac{n_c^2 - 1}{n_c^2 + 2} = \phi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + (1 - \phi_1) \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \quad (31)$$

Gdje je:

$n_c$  – efektivni indeks loma kompozita

$n_1$  – indeks loma komponente 1

$n_2$  – indeks loma komponente 2

$\phi_1$  – volumni udio komponente 1

Iz ove se jednačbe može zaključiti da bi se vrijednost indeksa loma kompozita trebala nalaziti između vrijednosti indeksa loma pojedinih komponenti. Pomoću ove jednačbe, ako je poznat indeks loma nanokompozita te pojedinih komponenti, moguće je odrediti volumni udio komponenti (npr. poroznost).

#### 2.14.4. Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (XPS)

Rendgenska fotoelektronska spektroskopija (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) je analitička tehnika koja se koristi za proučavanje elementarne strukture i kemijskih stanja materijala, a posebno je korisna za analizu tankih filmova. Metoda se temelji na međudjelovanju rendgenskih zraka s atomima na površini uzoraka, pri čemu rendgenske zrake uzrokuju emisiju fotoelektrona s površine. Energija elektrona u određenom atomskom stanju pokazuje male promjene ovisno o kemijskom okruženju u kojem se atom nalazi i vezanju atoma koji emitira fotoelektron što se naziva kemijskim pomakom. Na osnovu kemijskog pomaka moguće je odrediti oksidacijsko stanje i kemijsko okruženje atoma u materijalu. Kinetička energija fotoelektrona se može odrediti iz zakona očuvanja energije:

$$E_k = h\nu - E_v - \phi \quad (32)$$

Gdje je:

$h\nu$  – energija fotona

$\phi$  – izlazni rad elektrona

$E_v$  – energija vezanja

Prilikom mjerenja, uzorak i spektrometar su u električnom kontaktu zbog čega se njihovi Fermijeve nivoi izjednačuju. Izlazni rad materijala u ovom se slučaju može zamijeniti izlaznim radom spektrometra. Na osnovu ovih aproksimacija može se odrediti energija vezanja.

Rendgensko zračenje uzrokuje fotoemisiju na udaljenosti nekoliko mikrometara od površine, ali samo elektroni koji su udaljeni nekoliko nanometara od površine izlaze iz materijala bez gubitka energije. Zato se metoda koristi uglavnom za analizu površinskog sloja materijala, iako je moguće provesti dubinsku analizu. Energija vezanja elektrona određena je prvenstveno elektrostatskom interakcijom elektrona i jezgre. Osim fotoemisijskih linija, u XPS spektru se mogu pojaviti i dodatni vrhovi koji nastaju kao posljedica popunjavanja nastale šupljine na unutrašnjim orbitalama atoma ili složenijih procesa do kojih dolazi pri fotoemisiji kao što su Augerove linije. Augerove linije nastaju kada elektron iz više orbitale popunjava šupljinu na unutrašnjoj orbitali, pri čemu se višak energije predaju drugom (Augerovom) elektronu koji izlazi iz materijala [104].

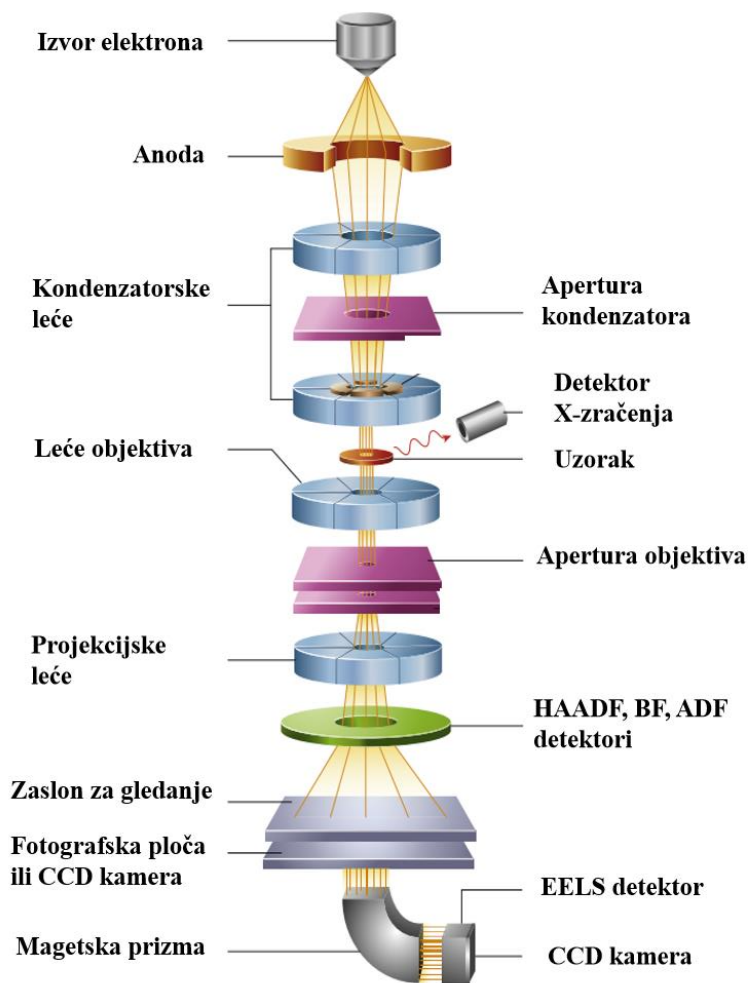
#### 2.14.5. Elektronska mikroskopija

Kod pretražnog elektronskog mikroskopa (engl. *Scanning Electron Microscope*, SEM) zraka elektrona fokusirana je na jedno mjesto te se njenim pomicanjem skenira uzorak. Signal se registrira na detektoru za svaku pojedinu točku. Detektor je sinkroniziran s lokacijom zrake na površini uzorka. Energije elektrona koje se koriste su između 1 eV i 30 eV. Svjetlina piksela slike ovisi o jačini signala kojeg računalo primi od detektora. Što je broj detektiranih elektrona veći, slika je svjetlija i jasnija.

Kod transmisijskog elektronskog mikroskopa elektroni (engl. *Transmission electron microscope*, TEM) koji su transmitirani kroz uzorak fokusiraju se lećama i prikupljaju paralelnim detektorom. Na ovaj se način formira slika promatranog uzorka. Energija elektrona kod transmisijskog elektronskoga mikroskopa je u rasponu od 80 keV do 300 keV. Velika energija elektrona nužna je kako bi se osiguralo da elektroni imaju dovoljno energije da prođu kroz uzorak. Dijelovi uzorka koji imaju veću elektronsku gustoću apsorbiraju veći dio elektronskog snopa, dok dijelovi uzorka s manjom elektronskom gustoćom apsorbiraju manji dio elektronskog snopa. Tamnija područja slike predstavljaju dijelove uzorka koji su propustili manji broj elektrona u odnosu na svoju okolinu (veća debljina uzorka ili veća elektronska gustoća) [105].

##### 2.14.5.1. Princip rada transmisijskog elektronskog mikroskopa

Pretražni transmisijski elektronski mikroskop (engl. *Scanning Transmission Electron Microscope*, STEM) u odnosu na TEM dodatno je opremljen detektorima za rad u tamnom polju (engl. *dark field*, DF) i svijetlom polju (engl. *bright field*, BF). Postavljanjem aperture objektiva tako da propusti samo transmitirane elektrone dobiva se slika svijetlog polja. Kada je apertura smještena tako da propusti samo difraktirane elektrone dobiva se slika tamnog polja. U STEM-u razlikujemo elektrone raspršene pod malim kutem (*low angle annular dark field*, LAADF), elektrone raspršene pri srednjem kutu (*medium angle dark field image*, MAADF) te elektrone raspršene pri velikim kutovima odnosno (širokokutno prstenasto tamno polje, engl. *high angle annular dark field*, HAADF). Shematski prikaz rada TEM-a dan je na **Slici 2.27**. Više o principu rada TEM-a može se pronaći u [105].



Slika 2.27. Shematski prikaz rada TEM-a [105].

#### 2.14.6. Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena proleta (TOF-ERDA)

Spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena preleta (engl. *Time-of-Flight Elastic Recoil Detection Analysis*, TOF-ERDA) je metoda kojom je moguće odrediti elementarni sastav uzorka. Metoda koristi snopove teških iona velike energije za dobivanje dubinskih profila koncentracije kemijskih elemenata u uzorku. Metoda se temelji na izbijanju iona iz mete pomoću ubrzanih iona te detekciji njihove energije i vremena preleta između dvije vremenske stanice. Ioni se osim po energiji mogu odvajati i po masi (za istu energiju dvije različite mase imaju različite brzine). Na ovaj način moguće je analizirati više elemenata u uzorku u samo jednom mjerenju. Vrijeme preleta iona mase  $m$  i energije  $E$  između dvije točke udaljene za  $L$  definirano je jednadžbom (48). Koliko će energije ion izgubiti prilikom prolaska kroz metu ovisi o broju raspršenja na elektronima i jezgrama.



$$t = L \sqrt{\frac{m}{2E}} \quad (33)$$

Gdje je:

$t$  – vrijeme preleta

$m$  – masa iona,

$E$  – energija iona,

$L$  – udaljenost dvije vremenske stanice.

Ionska zraka dolazi do uzorka uz mali upadni kut te se povratno raspršeni ioni emitiraju s površine nakon čega se detektiraju. Kinetička energija povratno raspršenog atoma može se odrediti iz jednadžbe:

$$E_r = k_r E_0 \quad (34)$$

$$k_r = \frac{4 M_p M_r}{(M_p M_r)^2} (\cos \phi)^2 \quad (35)$$

Gdje je:

$E_0$  – ulazna energija zrake,

$M_p$  – masa ulaznog iona,

$M_r$  – masa povratno raspršenog atoma

Više o principu rada TOF-ERDA mjerenja može se pronaći u [106].

#### 2.14.7. Strujno-naponska karakterizacija

Radna funkcija metala predstavlja termodinamički rad potreban za prelazak elektrona iz metala u vakuum, a elektronski afinitet poluvodiča definira se kao energija koju je potrebno uložiti da bi elektron iz vakuumske razine prešao u vodljivu vrpku poluvodiča [107].

Kada je radna funkcija metala ( $\phi_m$ ) veća od elektronskog afiniteta poluvodiča ( $\chi_s$ ) formira se Schottkyeva barijera. Ako je radna funkcija metala manja od elektronskog afiniteta poluvodiča formira

se Ohmski kontakt. Ovakvo predviđanje ponašanja metala u kontaktu s poluvodičem temelji se na Schottky-Mott-ovom pravilu, ali u praksi je teško primjenjivo zbog efekta proboja Fermijevog nivoa (engl. *Fermi level pinning*). Za mjerenja je potrebno izabrati metal s kojim se formira vanjski kontakt takav da se izbjegne formiranje Schottkyeve barijere.

Kod uzoraka s kvantnim točkama dominantni mehanizam prijenosa naboja jest preskakanje nositelja naboja s jedne na drugu kvantnu točku (engl. *hopping*). Pri niskim naponima struja kod uzoraka s kvantnim žicama određena je Ohmovim zakonom. Na višim naponima kada injektiranje nosioca naboja iz kontakata postaje dominantan mehanizam transporta, vodljivost se može opisati modelom transporta nabijenim prostorom (engl. *Space-Charge-Limited Conduction, SCLC*). Detaljno istraživanje mehanizma vodljivosti kvantnih žica te eksperimentalni opis mjerenja nalazi se u [108].

### 3. EKSPERIMENTALNI DIO

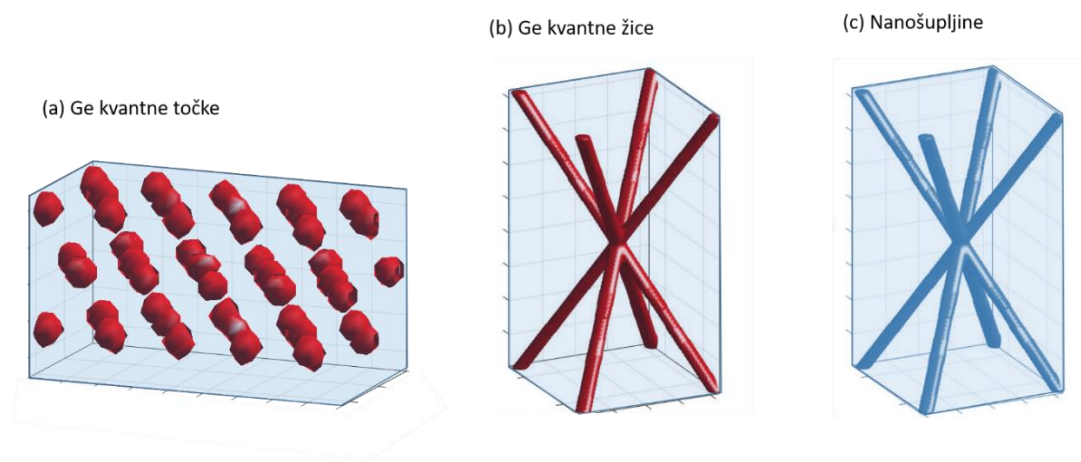
### 3.1. Tehnike karakterizacije uzoraka

- Mjerenja raspršenja rendgenskog zračenja pri malom kutu uz mali upadni kut (GISAXS) provedena su na sinkrotronu Elettra u Trstu na SAXS-liniji energije 8 keV uz detektor Pilatus3 1M. Ovom metodom određena je mikrostruktura uzoraka (raspored, veličina i oblik kvantnih točaka, kvantnih žica i nanošupljina).
- Usporedno sa GISAXS mjerenjem provodi se mjerenje raspršenja rendgenskih zraka pod malim kutom uz široki izlazni kut (GIWAXS). Mjerenja su provedena na sinkrotronu Elettra u Trstu na SAXS-liniji energije 8 keV uz detektor *Pilatus 10k* detektor. Ova metoda daje uvid u kristalnu strukturu materijala (udaljenosti među atomima).
- Za strujno-naponsku karakterizaciju te za mjerenje spektralnog odaziva korišten je WL-QE (engl. *White Light Quantum Efficiency System*) tvrtke Sciencetech. Mjerno područje bilo je između 320 nm i 1100 nm. Mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za tanke filmove.
- Za provođenje transmisijske elektronske mikroskopije uzoraka kvantnih točaka u alumini korišten je mikroskop JEOL 2010 F (Nanolab Technologies, Milpitas CA, USA) u režimu rada transmisije i širokutnog prstenastog tamnog polja (engl. *high angle annular dark field*, HAADF). Uzorci su istovremeno karakterizirani uz primjenu energijski razlučujuće rendgenske spektroskopije (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS) Mjerenja su provedena u Institute of Technical Physics and Materials Science, Centre for Energy Research u Budimpešti. Uzorci su pripremljeni postupkom obrade snopom iona (engl. *ion beam milling*).
- Za provođenje transmisijske elektronske mikroskopije uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina korišten je elektronski mikroskop Talos TEM u režimu rada transmisije i širokutnog prstenastog tamnog polja (ThermoFisher Scientific, Hillsboro, Oregon, SAD). Mjerenja su provedena u Institutu Jožef Stefan u Ljubljani.
- Za provođenje pretražne elektronske mikroskopije korišten je elektronski s izvorom elektrona korištenjem polja (engl. *field emission gun*, FEG SEM) JEOL JSM-700F tvrtke JEOL Ltd (Tokyo, Japan). Mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala.
- Mjerenja spektroskopske elipsometrije (SE) provedena su na V-VASE elipsometru (J.A. Woollam) u rasponu od 0,5 do 5 eV uz ulazni kut 70°. Mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za optiku i optičke tanke slojeve. Primjenom ove metode određene su optičke konstante kao što je indeks loma te koeficijent ekstinkcije.

- Za mjerenja rendgenske fotoelektronske spektroskopije korišten je XPS uređaj tvrtke SPECS (Berlin). Mjerenja su provedena u Sveučilištu u Rijeci u Odjelu za fiziku. Primjenom ove metode određeno je oksidacijsko stanje i kemijsko okruženje atoma u materijalu.
- Za određivanje elementarnog sastava pripremljenih materijala korištena je spektroskopija elastično izbijenih iona mjerenjem vremena preleta (TOF-ERDA). Mjerenja su provedena na Institutu Ruđer Bošković u Laboratoriju za interakcije ionskih snopova.

### 3.2. Priprava uzoraka

U okviru ovog poglavlja prikazani su uvjeti priprave tri tipa materijala koji se istražuju u disertaciji: (i) germanijeve kvantne točke, (ii) germanijeve kvantne žice i (iii) mreža nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Shematski prikaz ovih materijala vidljiv je na **Slici 3.1**. Sve podloge su prije depozicije očišćene u ultrazvučnoj kupelji korištenjem acetona, etanola i izopropanola nakon čega su isprane deioniziranom vodom te osušene u struji dušika.



Slika 3.1. Istraživani materijali: 3D uređene mreže a) germanijevih kvantnih točaka; b) kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici pripremljenih magnetronskim rasprašenjem uz prisustvo dušika; c) mreže nanošupljina dobivene termičkom obradom uzoraka s germanijevim kvantnim žicama.

### 3.2.1. Priprava uzoraka s germanijevim kvantnim točkama

Uzorci s uređenom 3D mrežom kvantnih žica germanija u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici dobivaju se naizmjeničnom depozicijom meta germanija (99,999 %) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,999 %). Deponirano je naizmjenično 20 slojeva germanijevih kvantnih točaka u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici odvojenih slojem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Radni plin (argon) prije upuštanja u depozicijsku komoru miješao se s dušikom u različitim omjerima, ali uz konstantni ukupni tlak (0,47 Pa). Snage alumine i germanija bile su konstante za sve depozicije te su iznosile 300 W za aluminu i 15 W za germanij. Dušik je dodavan u radni plin kako bi se vidjelo na koji način utječe na proces samouređenja germanijevih kvantnih točaka te ima li dodatak dušika utjecaj na oksidaciju germanijevih kvantnih točaka u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Uvjeti depozicije za sve uzorke prikazani su u Tablici 3.1. Atomski postotak germanija i dušika u uzorcima određen je iz TOF-ERDA mjerenja. Protok dušika izražen kao sccm (engl. *standard cubic centimeters per minute*,  $\text{cm}^3/\text{min}$ ).

Nakon depozicije uzorci su zagrijavani u visokom vakuumu ( $10^{-6}$  Pa) na temperaturi od 700 °C u vremenu od 45 minuta. Tri serije uzoraka razlikovale su se prema i) koncentraciji dušika  $\text{L}_1\text{N}_{1-3}\text{T}_2$  (u daljnjem tekstu N1 – N3); ii) temperaturi depozicije  $\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_{1-3}$  (u daljnjem tekstu T1 – T3); iii) vremenu depozicije mete germanija  $\text{L}_{1-3}\text{N}_2\text{T}_2$  (L1 – L3). Imena uzoraka kombinacija su tri slova (L, N i T) gdje L u imenu uzorka označava debljinu sloja germanija, N predstavlja udio dušika u radnom plinu, a T predstavlja temperaturu depozicije.

Tablica 3.1. Parametri depozicije:  $T$  – temperatura depozicije,  $F_N$  – protok  $\text{N}_2$ ,  $t(\text{Ge} / \text{Al}_2\text{O}_3)$  – vrijeme depozicije pojedinog sloja, % Ge – atomski postotak germanija u uzorku dobiven TOF-ERDA mjerenjima, % N – atomski postotak dušika u uzorku dobiven TOF-ERDA mjerenjima.

	$F_N / \text{sccm}$	$T / ^\circ\text{C}$	$t(\text{Ge} / \text{Al}_2\text{O}_3) / \text{s}$	% Ge	% N
<b><math>\text{L}_1\text{N}_1\text{T}_2</math></b>	0	400	45/100	$11,7 \pm 0,7$	$0,7 \pm 0,09$
<b><math>\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_2</math></b>	2	400	45/100	$12,7 \pm 0,8$	$2,1 \pm 0,2$
<b><math>\text{L}_1\text{N}_3\text{T}_2</math></b>	5	400	45/100	$12,8 \pm 0,8$	$6,0 \pm 0,4$
<b><math>\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_1</math></b>	2	300	45/100	$12,1 \pm 0,8$	$2,6 \pm 0,2$
<b><math>\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_3</math></b>	2	500	45/100	$13,8 \pm 0,9$	$2,0 \pm 0,2$
<b><math>\text{L}_2\text{N}_2\text{T}_2</math></b>	2	400	65/100	$16 \pm 1$	$2,9 \pm 0,2$
<b><math>\text{L}_3\text{N}_2\text{T}_2</math></b>	2	400	85/100	$20 \pm 1$	$2,9 \pm 0,2$

### 3.2.2. Priprava uzoraka s germanijevim kvantnim žicama

Uzorci s uređenom 3D mrežom kvantnih žica germanija u matrici  $\text{Al}_2\text{O}_3$  dobivaju se istovremenom depozicijom meta germanija (99,999 %) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,999 %). Vrijeme depozicije iznosilo je 40 minuta. Radni plin (argon) prije upuštanja u depozicijsku komoru miješao se s dušikom u različitim omjerima, ali uz konstantni ukupni tlak (0,47 Pa). Svi uzorci deponirani su pri 500 °C. Snage alumine i germanija bile su konstante za sve depozicije te su iznosile 130 W za aluminu i 10 W za germanij. Cilj je bio pripremiti uzorke sličnih geometrijskih svojstava s različitim udjelima dušika. U Tablici 3.2. prikazani su parametri depozicije za sve uzorke.

Tablica 3.2. Parametri depozicije za uzorke s germanijevim kvantnim žicama, pri čemu je protok dušika označen s  $F_N$ , a snaga mete s  $P$ . Svi uzorci deponirani su pri 500 °C.

	$P(\text{Al}_2\text{O}_3) / \text{W}$	$P(\text{Ge}) / \text{W}$	$F_N / \text{sccm}$
<b>N1</b>	130	10	0
<b>N2</b>	130	10	1
<b>N3</b>	130	10	2

### 3.2.3. Priprava uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$

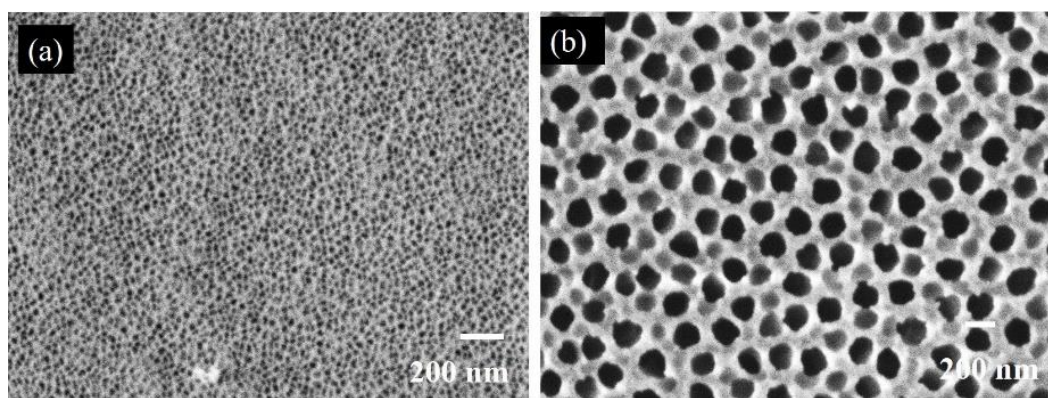
Uzorci s uređenom mrežom nanošupljina dobivaju se termičkom obradom uzoraka s germanijevim kvantnim žicama. Vrijeme depozicije iznosilo je 40 minuta za sve uzorke, a ukupni tlak argona bio je konstantan i iznosio je ~0,47 Pa. Uzorci su deponirani u temperaturnom rasponu od sobne temperature do 600 °C. Snaga mete germanija varirana je u rasponu od 2,5 W do 30 W. Snaga mete alumine bila je konstantna za sve depozicije te je iznosila 140 W (P2 – P8), uz iznimku za seriju uzoraka P1 gdje je snaga mete alumine iznosila 200 W. Uvjeti depozicije za sve uzorke prikazani su u Tablici 3.3. Naknadna termička obrada uzoraka provedena je u niskom vakuumu (~ $10^0$  Pa) pri temperaturi od 630 °C u vremenu od 4 minute kako bi se promovirao proces oksidacije germanija te desorpcije GeO.

Tablica 3.3. Uvjeti depozicije za sve uzorke. U drugom redu u prikazane su koncentracije germanija u atomskom postotku koji je određen iz TOF-ERDA mjerenja. Serija uzoraka P1 označena je s \* te je snaga mete alumine za ovu seriju iznosila 200 W.

	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>	<b>P4</b>	<b>P5</b>	<b>P6</b>	<b>P7</b>	<b>P8</b>	
<b>P (Ge) / W</b>	<b>2,5*</b>	<b>2,5</b>	<b>5</b>	<b>10</b>	<b>15</b>	<b>20</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>T / °C</b>
<b>T1</b>	T1P1	T1P2	T1P3	T1P4	T1P5	T1P6	T1P7	T1P8	<b>25</b>
<b>T2</b>	T2P1	T2P2	T2P3	T2P4	T2P5	T2P6	T2P7	T2P8	<b>200</b>
<b>T3</b>	T3P1	T3P2	T3P3	T3P4	T3P5	T3P6	T3P7	T3P8	<b>300</b>
<b>T4</b>	T4P1	T4P2	T4P3	T4P4	T4P5	T4P6	T4P7	T4P8	<b>400</b>
<b>T5</b>	T5P1	T5P2	T5P3	T5P4	T5P5	T5P6	T5P7	T5P8	<b>500</b>
<b>T6</b>	T6P1	T6P2	T6P3	T6P4	T6P5	T6P6	T6P7	T6P8	<b>600</b>
<b>C<sub>Ge</sub> (%)</b>	<b>7</b>	<b>12</b>	<b>17</b>	<b>27</b>	<b>37</b>	<b>48</b>	<b>57</b>	<b>67</b>	

#### 3.2.4. Priprava uzoraka s uređenom mrežom nanošupljina u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> deponiranih preko poroznih podloga

Uzorci su istovremeno deponirani na tri podloge: silicij, kvarcno staklo te porozni aluminijev oksid (Whatman® Anodisc Inorganic Membrane). Porozni aluminijev oksid ima dvije strane s različitim veličinama pora. Radijus pora prednje strane membrane (strana 1) iznosi između 20 nm i 40 nm, a radijus pora stražnje strane (strana 2) iznosi ~200 nm što je vidljivo na **Slici 3.2**.



Slika 3.2. SEM mikrografije poroznog aluminijeva oksida a) prednja strana s porama radijusa 20 – 40 nm; b) stražnja strana s porama radijusa ~200 nm.



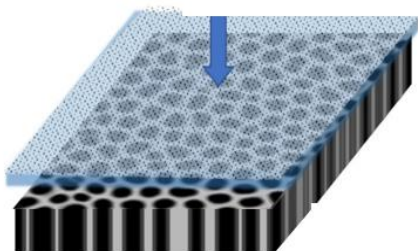
Tlak argona iznosio je  $\sim 0,47$  Pa za sve filmove, a temperatura depozicije iznosila je  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sve uzorke. Cilj ovog dijela istraživanja jest ispitati mogućnost dobivanja tankih nanoporoznih membrana. Uzorci su deponirani bez dodatka dušika u radni plin budući da dodatak dušika nema značajnijeg utjecaja na strukturalna svojstva germanijevih kvantnih žica. Parametri depozicije za sve uzorke prikazani su u **Tablici 3.4**. Snaga mete germanija varirana je između  $3 - 13$  W dok je snaga alumine držana konstantom te je iznosila  $140$  W. Deponirane su dvije serije uzoraka. Prva serija razlikuje se prema snazi mete germanija (P1 – P3), dok se druga serija razlikuje prema vremenu depozicije (D1 – D3) to jest ukupnoj debljini deponiranog sloja (oznaka L korištena je za debljinu germanija u sloju). Ime svakog uzorka sastoji se od dva slova gdje prvo slovo označava snagu mete germanija, a drugo slovo vrijeme trajanja depozicije. Indeksi za svaki parameter variraju od 1 do 3.

Tablica 3.4. Uvjeti depozicije uzoraka:  $t_D$  – vrijeme depozicije,  $P$  (Ge) – snaga mete germanija. Snaga mete  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bila je  $140$  W dok je temperatura depozicije iznosila  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  za sve uzorke.

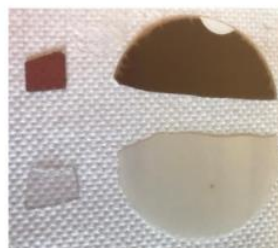
uzorak	$t_D / \text{min}$	$P$ (Ge) / W
<b>P1D1</b>	30	3
<b>P1D2</b>	60	3
<b>P1D3</b>	120	3
<b>P2D1</b>	30	6
<b>P3D1</b>	30	13

Na **Slici 3.3 a)** shematski je prikazan tanki film s uređenom mrežom nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici deponiran preko komercijalno dostupne membrane sa značajno većim promjerom pora u odnosu na pore u tankim filmovima. Fotografije uzoraka na kvarcu i na poroznoj membrani prije i nakon termičke obrade prikazane su na b). Promjena boje do koje dolazi nakon termičke obrade posljedica je izlaska germanija iz uzoraka.

a) Tanki film nakon grijanja



b)



Prije termičke obrade

Nakon termičke obrade

### Whatman® Anodisc Inorganic Membrane

Slika 3.3. a) Shema strukture tankog filma na poroznoj podlozi; b) fotografije uzoraka na kvarcu prije i nakon termičke obrade.

#### 3.2.5. Termička obrada uzoraka

Nakon depozicije uzorci su grijani u peći Demitery Easy proizvođača Elektrosanitarij, Hrvatska koja je spojena s vakuumskom pumpom HiCube Eco tvrtke Pfeiffer. Uređaji korišteni za grijanje uzoraka prikazani su na **Slici 3.4**. Indeks 'as' u daljnjem tekstu označava da se radi o uzorku prije termičke obrade, a indeks 'an' da se radi o uzorku nakon termičke obrade.

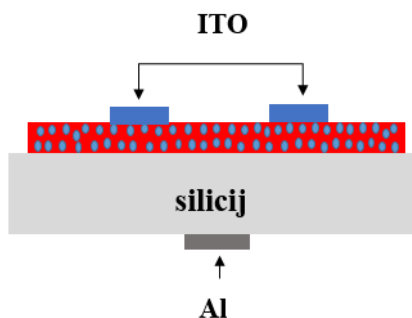


Slika 3.4. Fotografija uređaja korištenih za grijanje uzoraka.

### 3.2.6. Kontakti za *I-V* mjerenja

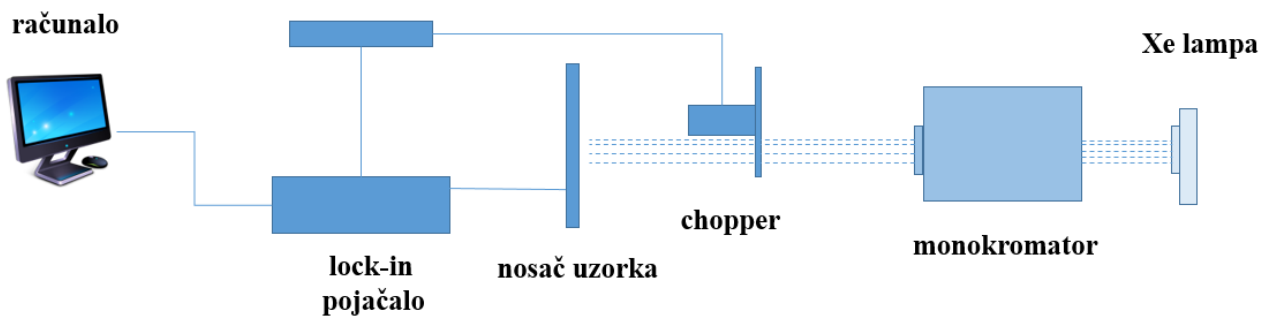
Nakon depozicije uzorci za električna mjerenja izrezani su na manje dijelove veličine  $1 \times 1 \text{ cm}^2$  nakon čega su na njih deponirani kontakti prosječne debljine 100 nm. Kontakti su deponirani korištenjem sustava za magnetronsko rasprašenje. Kao gornji kontakt korišten je indijev kositrov oksid koji je optički transparentan zbog čega ne utječe na apsorpciju svjetlosti u materijalu. Kao donji kontakt korišten je aluminij.

Prilikom depozicije korištene su dvije različite maske. Za mjerenja uzoraka s kvantnim točkama korištena je maska s 4 kvadratna kontakta ukupne površine oko  $9 \text{ mm}^2$ . Kod mjerenja uzoraka s kvantnim žicama korištena je maska s dva pravokutnika čija ukupna površina iznosi  $9 \text{ mm}^2$ . Donji (Al) kontakt kod svih mjerenja bio je kružnog oblika te površine oko  $30 \text{ mm}^2$ . Shematski prikaz uzoraka za električna mjerenja prikazan je na **Slici 3.5**.

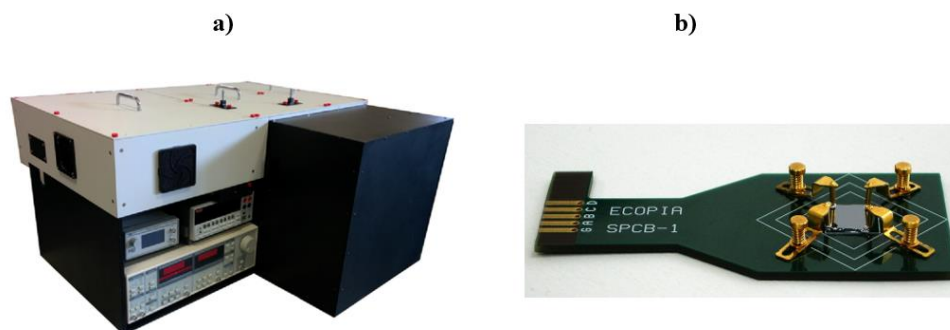


Slika 3.5. Shematski prikaz uzorka za *I-V* mjerenje.

Za mjerenje spektralnog odaziva i kvantne efikasnosti korišten je uređaj WL – QE (engl. *White Light Quantum Efficiency System*) tvrtke Sciencetech. Mjerenje spektralnog odaziva provedeno je u rasponu od 320 nm do 1100 nm. Shema uređaja prikazana je na **Slici 3.6**. “Lock-in“ pojačalo povezano je s „chopperom“ koji periodički generira upadni snop monokromatskog svjetla određene frekvencije. Za provedbu *I-V* mjerenja korišten je nosač za uzorke s 4 zlatna pina (Spring Clip Bord SPCB-1, tvrtke Bridge Technology). Pinovi su korišteni za spajanje s gornjim i donjim kontaktom uzorka direktno ili pomoću tanke žice od platine koja je srebrnom pastom bila pričvršćena na ITO i Al kontakte. Fotografije uređaja WL-QE tvrtke Sciencetech i nosača za uzorke prikazani su na **Slici 3.7**.



Slika 3.6. Shema uređaja za mjerenje kvantne efikasnosti.



Slika 3.7. a) WL – QE tvrtke Sciencetech; b) nosač za uzorke za provedbu električnih mjerenja.

## 4. REZULTATI I RASPRAVA

U daljnjem tekstu je detaljno opisana struktura materijala koji se istražuju u disertaciji: (i) germanijeve kvantne točke, (ii) germanijeve kvantne žice i (iii) nanošupljine u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Istražena su osnovna optička i električna svojstva odnosno mogućnost za primjenu u fotonaponskim ćelijama (germanijeve kvantne točke i germanijeve kvantne žice) te nanomembranama (3D mreže nanošupljina).

#### 4.1. Germanijeve kvantne točke u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici

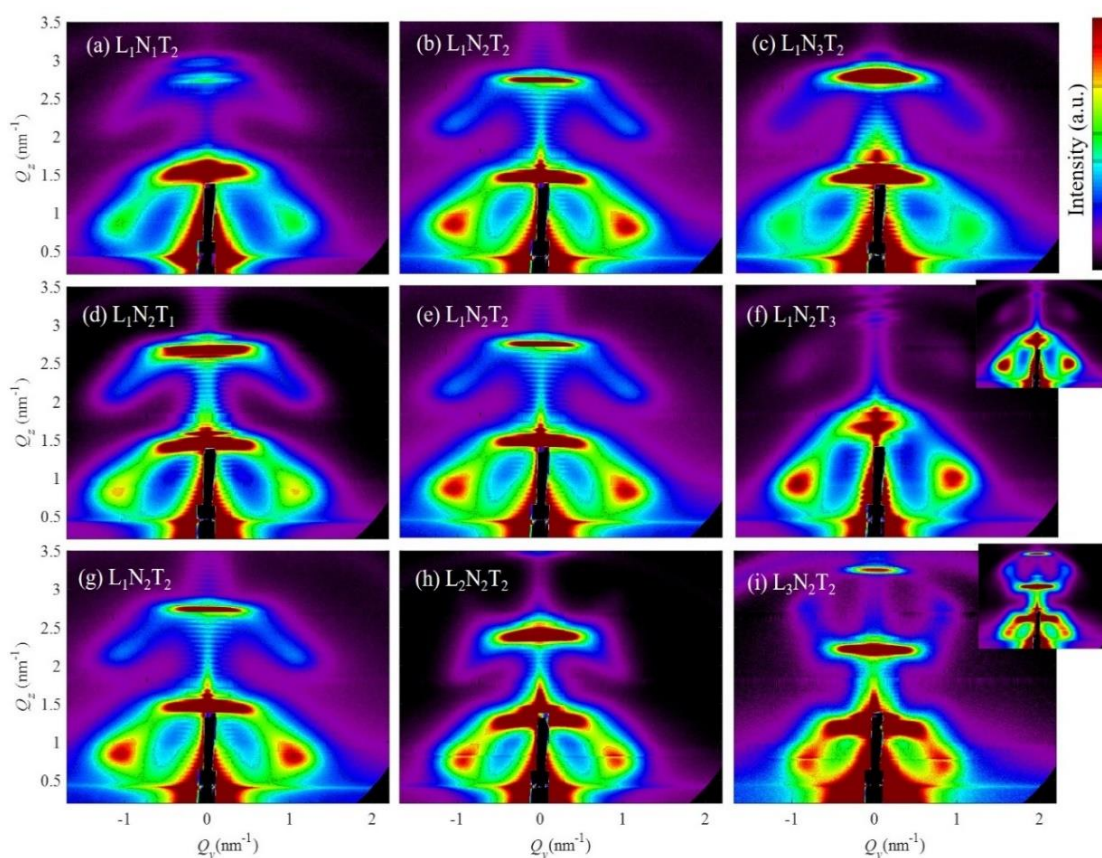
U svrhu istraživanja strukturnih i optičkih svojstava germanijevih kvantnih točaka u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici pripremljene su 3 serije uzoraka koje se razlikuju po a) količini dušika dodanog u radni plin prilikom depozicije, b) temperaturi podloge prilikom depozicije i c) udjelu germanija u materijalu, koristeći uvjete depozicije navedene u Tablici 3.1. Cilj istraživanja je pokazati utjecaj svakog od parametara na strukturna, optička i električna svojstva materijala. Posebna pažnja usmjerena je na fotoelektrična svojstva u svrhu potencijalne primjene materijala u fotonaponskim ćelijama.

##### 4.1.1. Strukturna karakterizacija

Iz ranijih istraživanja poznato je da se germanijeve kvantne točke u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici uređuju tako da se kvantne točke nalaze na položajima koji odgovaraju prostorno centriranoj tetragonskoj prizmi [10,81,109]. Proces samouređenja kvantnih točaka unutar dielektrične matrice opisuje se modelima difuzijski potpomognute nukleacije te predefimirane nukleacije u udubinama prethodnog sloja. Oba procesa su detaljno opisana u poglavlju 2.13.

GISAXS slike svih uzoraka prikazane su na **Slici 4.1**. Na isječcima iznad slika f) te i) prikazane su GISAXS slike istih uzoraka nakon termičke obrade. Iz GISAXS slika vidi se da termičkom obradom ne dolazi do promjene unutarnje strukture uzoraka. Rezultati numeričke analize GISAXS slika prikazani su u Tablici 4.1. Vodoravni razmak između kvantnih točaka unutar sloja označen je s  $a$ , dok je okomiti razmak između kvantnih točaka označen s  $c$  (Slika 3.13 c). Devijacije u položaju kvantnih točaka označene sa  $\sigma_{1,2}^{xy}$ ,  $\sigma_3^{xy}$  i  $\sigma_{1-3}^z$ . Na temelju GISAXS analize vidljivo je da s porastom udjela dušika u uzorcima Braggovi difrakcijski maksimumi postaju uži te većeg intenziteta (N2). Daljnjim porastom koncentracije dušika u uzorcima (N3) dolazi do pada intenziteta Braggovih difrakcijskih maksimuma što ukazuje na smanjenje pravilnosti uređenja kvantnih točaka u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Iz ovoga se može zaključiti da dušik dodan u manjim koncentracijama povećava uređenje sustava, dok za koncentracije veće od kritične koncentracije zapravo ometa proces samouređenja. Bočni radijus ( $R_L$ )

kvantnih točaka smanjuje se porastom koncentracije dušika. U drugoj seriji uzoraka s porastom temperature depozicije Braggovi difrakcijski maksimumi pomiču se prema gore u  $Q_z$  smjeru dok se međusobno približavaju u  $Q_y$  ravnini. Udaljenost kvantnih točaka unutar sloja raste dok se njihova udaljenost u smjeru okomito na podlogu smanjuje. S porastom koncentracije germanija u tankim filmovima u trećoj seriji dolazi do formiranja većih kvantnih točaka. Istovremeno raste i bočni i okomiti radijus kvantnih točaka. Udaljenost kvantnih točaka unutar sloja povećava se od 5,2 nm do 6,2 nm, a bočni radijus raste od 1,5 nm do 3,1 nm. Kod uzorka  $L_3N_2T_2$  nastaje gotovo kontinuirani sloj germanija budući da se kvantne točke počinju dodirivati. Ovo značajno reducira efekt kvantnog zatočenja što smanjuje kvantnu efikasnost.

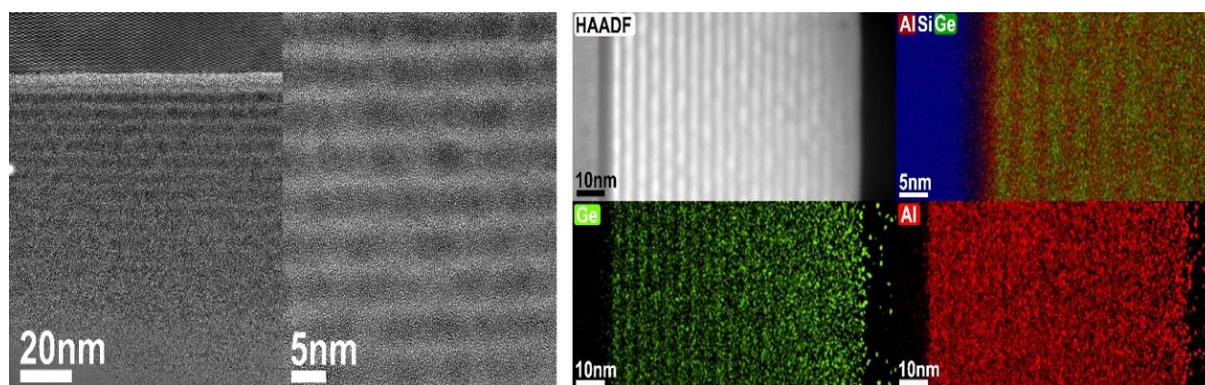


Slika 4.1. GISAXS slike uzoraka nakon depozicije: a) – c) porast udjela dušika u uzorcima (N1 – N3); d) – f) porast temperature depozicije (T1 – T3); g) – e) porast debljine (L1 – L3). Na isječcima iznad slika f) te i) prikazane su GISAXS slike istih uzoraka nakon termičke obrade.

Tablica 4.1. Parametri kristalne rešetke s germanijevim kvantnim točkama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  određeni numeričkom analizom GISAXS mjerenja,  $a$  – udaljenost kvantnih točaka unutar sloja,  $c$  – udaljenost kvantnih točaka u okomitom smjeru,  $R_L$  – bočni radijus kvantne točke,  $R_V$  – radijus kvantne točke u okomitom smjeru,  $\sigma_{1,2}^{xy}$ ,  $\sigma_3^{xy}$  i  $\sigma_{1-3}^z$  – devijacije u položaju kvantnih točaka. Vrijednosti parametara prikazanih u tablici iskazane su u nanometrima.

	$a$	$c$	$\sigma_{1,2}^{xy}$	$\sigma_3^{xy}$	$\sigma_{1-3}^z$	$R_L$	$R_V$	$\sigma_R$
$\text{L}_1\text{N}_1\text{T}_2$	5,3	4,2	1,5	0,9	0,5	1,4	0,9	0,4
$\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_2$	5,2	4,1	1,5	0,7	0,1	1,5	0,9	0,4
$\text{L}_1\text{N}_3\text{T}_2$	5,2	4,1	1,6	0,8	0,3	1,1	0,9	0,3
$\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_1$	5,3	4,5	1,5	0,9	0,4	1,2	0,8	0,3
$\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_3$	6,0	3,4	1,6	0,8	0,4	2,1	1,7	0,4
$\text{L}_2\text{N}_2\text{T}_2$	6,1	4,2	1,5	0,9	0,7	2,0	1,6	0,4
$\text{L}_3\text{N}_2\text{T}_2$	6,2	4,3	1,6	0,9	0,8	3,1	1,7	0,5

Na **Slici 4.2.** prikazana je TEM mikrografija uzorka  $\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_3$ . Vidljivo je da su kvantne točke izdužene u bočnom smjeru (paralelno podlozi) pa se može razlikovati okomiti ( $R_V$ ) i vodoravni ( $R_L$ ) radijus kvantne točke. Prosječni bočni promjer kvantnih točaka iznosi oko 4 nm, a prosječni promjer kvantnih točaka u okomitom smjeru iznosi oko 3 nm. Iz TEM mikrografija jasno je vidljiva višeslojna struktura tankih filmova. Distribucija elemenata u uzorku određena EDS mapiranjem prikazana je na **Slici 4.2.** desno. Iz EDS elementarnih mapa jasno je vidljiva višeslojna struktura dobivena naizmjeničnom depozicijom meta germanija i alumine.



Slika 4.2. TEM mikrografije tankog filma  $\text{L}_1\text{N}_2\text{T}_3$  film. Lijevo: TEM mikrografije uzorka pod različitim povećanjima; desno: TEM mikrografija zajedno s EDS elementarnom mapom.



Rezultati GIWAXS mjerenja prikazani su na **Slici 4.3**. Difraktogrami uzoraka prije termičke obrade prikazani su na a) – c). Vidljiva su dva široka maksimuma centrirana na  $\sim 27^\circ$  i  $\sim 48^\circ$  koji su posljedica amorfne strukture germanija u kvantnim točkama. Intenzitet pika na  $\sim 48^\circ$  reduciran je porastom udjela dušika u uzorku što potvrđuje da se porastom koncentracije dušika smanjuje uređenje sustava. Difraktogrami uzoraka nakon termičke obrade d) – f) podudaraju se sa spektrima kristalnog germanija (isprekidana linija na grafičkom prikazu) iz čega se može zaključiti da dolazi do kristalizacije germanija u kvantnim točkama termičkom obradom.

Termička obrada provedena je u visokom vakuumu pri temperaturi od  $700^\circ\text{C}$  u vremenu 45 minuta. Nakon termičke obrade uzroci su hlađeni u visokom vakuumu dodatnih 45 minuta kao što je opisano u eksperimentalnom dijelu. Mali pomak u poziciji pikova vjerojatno je posljedica stresa prisutnog u kvantnim točkama zbog čega je konstanta kristalne rešetke nešto manja nego za makroskopski germanij. Veličina formiranih kristalita procijenjena je korištenjem Scherrerove metode. Iako metoda ne daje precizne rezultate veličine kristalita uzimamo da je trend promjene veličine pouzdan.

$$L = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (36)$$

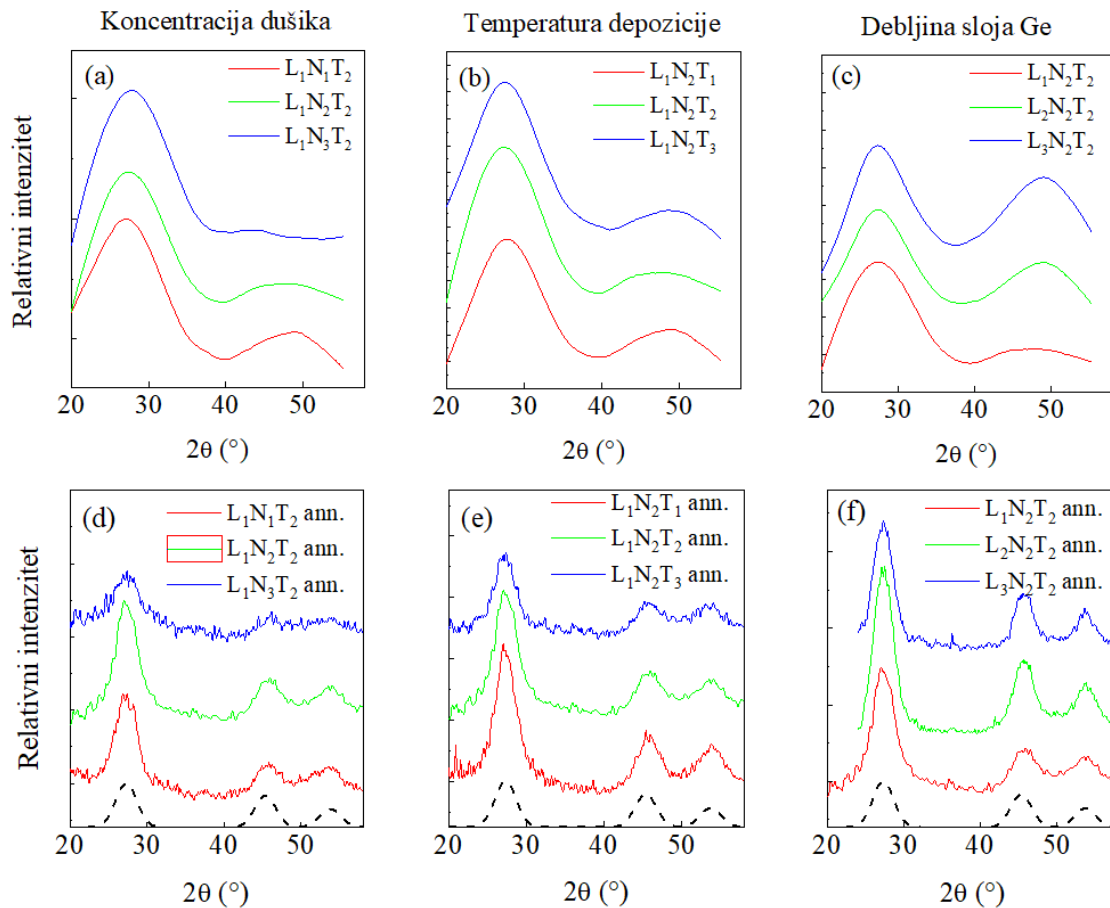
Gdje je:

$k$  – Scherrerova konstanta (0,94),

$\lambda$  – valna duljina rendgenske zrake ( $1,5406 \text{ \AA}$ ),

$\beta$  – širina Braggovog digrakcijskog maksimuma na polovici visine,

$\theta$  – Braggov difrakcijski kut.



Slika 4.3. XRD difraktogrami uzoraka prije termičke obrade a) – c) te uzoraka nakon termičke obrade d) – f). Simulirane krivulje kristalnog germanija prikazane su isprekidanom linijom.

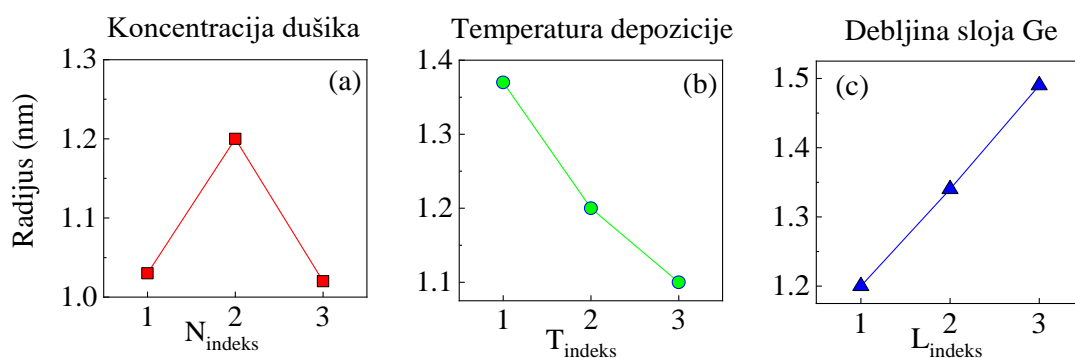
Korištenjem gore navedene formule određene su veličine kristalita. Zbog preglednosti rezultata i mogućnosti usporedbe s GISAXS rezultatima u daljem tekstu korišten je izraz radijus kristalita (pretpostavljeno je da je radijus jednak polovini veličine kristalita). Iz GISAXS mjerenja određen je ukupni radijus kvantnih točaka, a iz GIWAX mjerenja određena je veličina kristalita germanija. Vrijednosti radijusa kristalita i radijusa kvantnih točaka, zajedno s pripadajućim vrijednostima energetskog procjepa prikazane su u Tablici 4.2. Vrijednosti energetskog procjepa određene su iz grafičkog prikaza koji se nalazi u Ref. [110]. Radijus kristalita germanija u nekim slučajevima je manji od radijusa germanijevih kvantnih točaka dobivenih iz analize GISAXS slika. Razlika vjerojatno potječe zbog činjenice da je moguće da se formira više manjih kristala unutar jedne kvantne točke te mogućnosti postojanja germanijevog oksida na granici s matricom koji GISAXS metoda vidi kao dio kvantne točke.

Može se zaključiti da porast količine dušika u uzorku i povišena temperatura depozicije pogoduju nastanku više centara kristalizacije unutar kvantne točke, što je i opaženo. Slični rezultati zabilježeni su u literaturi [111,112].

Tablica 4.2. Ovisnost energetskog procjepa o radijusu kvantne točke (QD) te radijusu kristalita (cryst).

	$R_{QD}$ (nm)	$E_{G\ QD}$ (eV)	$R_{cryst}$ (nm)	$E_{G\ cryst}$ (eV)
$L_1N_1T_2$	1,2	2,0	1,05	2,3
$L_1N_2T_2$	1,3	1,9	1,2	2,0
$L_1N_3T_2$	1,1	2,3	1,1	2,3
$L_1N_2T_1$	1,4	1,8	1,4	1,8
$L_1N_2T_3$	2,0	1,3	1,1	2,3
$L_2N_2T_2$	1,9	1,4	1,4	1,8
$L_3N_2T_2$	2,5	1,2	1,5	1,7

Grafički prikaz ovisnosti radijusa kristalita o uvjetima depozicije prikazan je na **Slici 4.4**. Radijus kristalita germanija prvo raste s porastom udjela dušika u uzorku, ali s daljnjim porastom koncentracije dušika radijus kristalita ponovno se smanjuje a), porastom temperature depozicije radijus kristalita se smanjuje b), a s porastom koncentracije germanija radijus kristalita raste c).

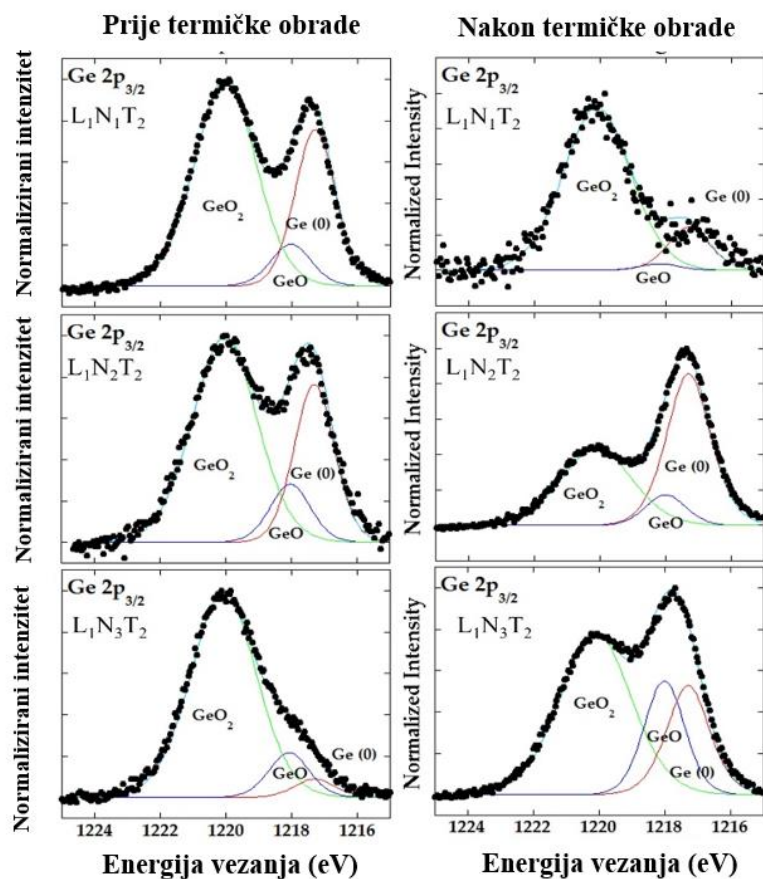


Slika 4.4. Radijus kristalita procijenjen korištenjem Scherrerove metode u ovisnosti o depozicijskim parametrima.

#### 4.1.2. Oksidacija germanija

Oksidacijsko stanje germanija određeno je iz XPS mjerenja. Promatran je kemijski pomak oko Ge 2p te O 1s nivoa jezgre. Reprezentativni spektri uzoraka pripremljenih s različitim udjelom dušika prikazani su na **Slici 4.5**. Prije XPS analize površina uzoraka kratko je bombardirana  $\text{Ar}^+$  ionima kako bi se uklonio površinski oksidni sloj debljine  $\sim 2$  nm. U površinskom sloju tankog filma uz metalni germanij prisutni su različiti oksidi germanija ( $\text{GeO}_x$ ,  $1 < x < 2$ ) od kojih je najzastupljeniji  $\text{GeO}_2$ . Položaj maksimuma je određen iz prilagodbe eksperimentalnih rezultata na model imajući u vidu kemijske veze (spojeve) koje se mogu očekivati uz odgovarajuće kemijske pomake poznate iz literature. Procijenjena preciznost mjerenja je unutar 1 %.

Uzorci N1 i N2 prije termičke obrade imaju sličan odnos metalnog Ge (0) i oksida germanija ( $\text{GeO}_2$ ). Uzorak N3 pokazuje značajno veći udio oksida što je vjerojatno posljedica nastajanja manjih kvantnih točaka koje su onda podložnije oksidaciji. Iz XPS mjerenja može se zaključiti da prisutnost dušika tijekom depozicije nema značajan utjecaj na stvaranje germanijevog oksida odnosno da ne sprječava daljnju oksidaciju germanija. Utjecaj dodatka dušika u radni plin prilikom depozicije vidljiv je tek kod uzoraka nakon termičke obrade. Kod uzorka N1 udio  $\text{GeO}_2$  raste sa 61 % na 81 % dok se kod uzorka N3 udio  $\text{GeO}_2$  smanjuje sa 84 % na 55 %. Sva XPS mjerenja odnose se na površinski sloj uzoraka (oko 10 nm od same površine) te nije provedena dubinska analiza. U Tablici 4.3. prikazani su numerički rezultati XPS analize.



Slika 4.5. XPS mjerenja uzoraka  $L_1N_1T_2$ ,  $L_1N_2T_2$  i  $L_1N_3T_2$  prije termičke obrade (lijevo) i nakon termičke obrade (desno). Mjerenja se odnose na površinski sloj tankog filma.

Tablica 4.3. Udio oksida germanija za uzorke s različitim koncentracijama dušika.

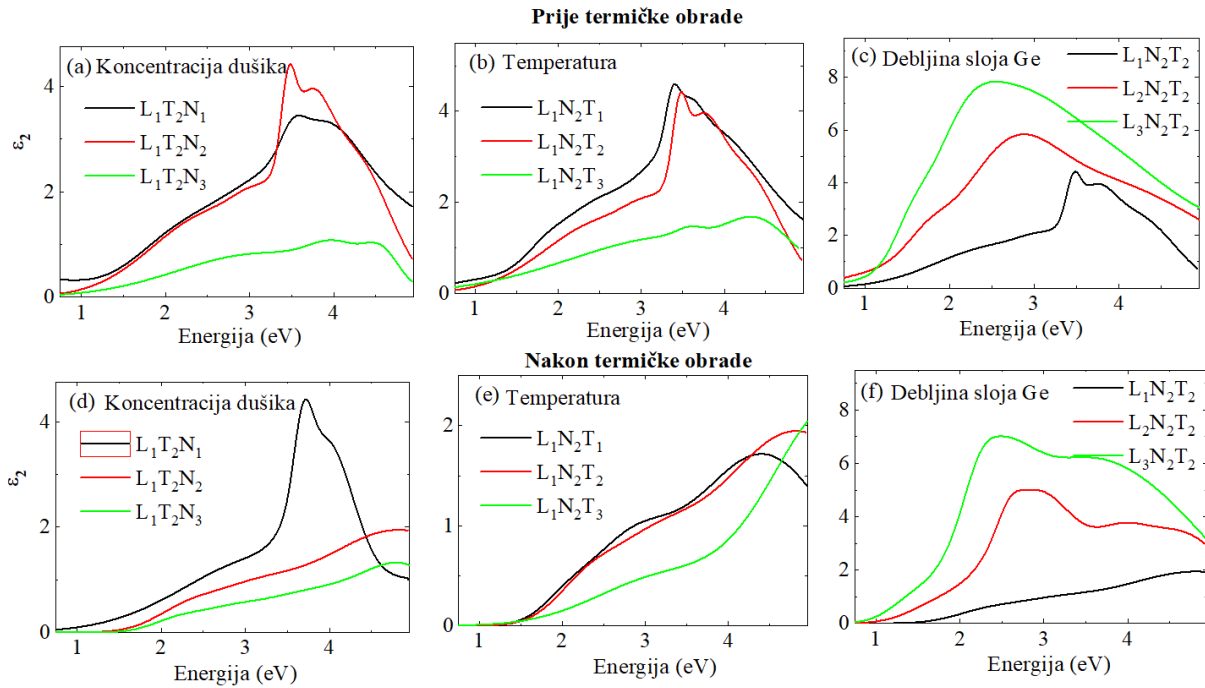
	Ge (0) (%)	GeO (%)	GeO <sub>2</sub> (%)
$L_1T_2N_1_{as}$	31	8	61
$L_1T_2N_1_{an}$	16	2	82
$L_1T_2N_2_{as}$	29	11	60
$L_1T_2N_2_{an}$	30	32	38
$L_1T_2N_3_{as}$	5	11	84
$L_1T_2N_3_{an}$	23	22	55

#### 4.1.3. Optička karakterizacija uzoraka

Optička karakterizacija tankih filmova provedena je prvenstveno elipsometrijskim mjerenjima. Ovisnost imaginarnog dijela dielektrične funkcije o energiji fotona prikazana je na **Slici 4.6**. Najveća promjena u optičkim svojstvima uzoraka vidljiva je za uzorke koji se razlikuju prema udjelu dušika (N1 – N3). Kod uzoraka N1 i N2 vidljiv je oštar dvostruki pik s maksimumom na oko 3,5 eV i 3,8 eV. Ovi pikovi superponirani su na široki pik koji se proteže kroz čitav spektar. Uzorak N3 pokazuje manji intenzitet i nema izraženih oštrih pikova kao kod uzoraka N1 i N2. Nakon termičke obrade ovi oštri pikovi nestaju za uzorke deponirane uz dodatak dušika u radni plin. Može se zaključiti da je prisutnost oštrih pikova vjerojatno posljedica nekog oblika  $\text{GeO}_x$  koji se formira oko kvantne točke u obliku strukture jezgra/ljuska. Prema literaturi čisti  $\text{GeO}_2$  ne bi trebao imati pikove u ovom energetskom području [113], zbog čega je vjerojatnije da se radi specifičnom oksidu koji se formira na međupovršini Ge/ $\text{GeO}_2$ . Utjecaj prisutnosti ljuske na optičku apsorpciju istraživao je prethodno u našem laboratoriju te se pokazalo da nastanak ljuske oko kvantne točke može značajno pomaknuti apsorpciju [12,114].

Uzorci deponirani pri različitim temperaturama (T1 – T3) pokazuju slično ponašanje. Uzorak deponiran na 500 °C pokazuje slabiji intenzitet bez oštrih pikova, slično kao uzorak N3, ali GISAXS slika uzorka jasno pokazuje drugi red difrakcijskih maksimuma za razliku od uzorka N3. Na grafičkom prikazu ovisnosti imaginarnog dijela dielektrične funkcije o energiji fotona vidljiv je pomak prema višim energijama sa smanjenjem radijusa kristalita germanija. Energetska pozicija pikova blizu je teorijske vrijednosti uz mali dodatni pomak prema većim energijama [115,116]. Ovo je u skladu s teorijom kvantnog zatočenja prema kojoj nanočestice manjeg radijusa imaju energetski procjep koji je pomaknut prema višim energijama. Nakon termičke obrade kod uzoraka T1 i T2 nestaju oštri dvostruki pikovi s maksimumom na oko 3,5 eV i 3,8 eV. Položaji maksimuma pikova pomiču se prema manjim energijama s porastom veličine kvantne točke.

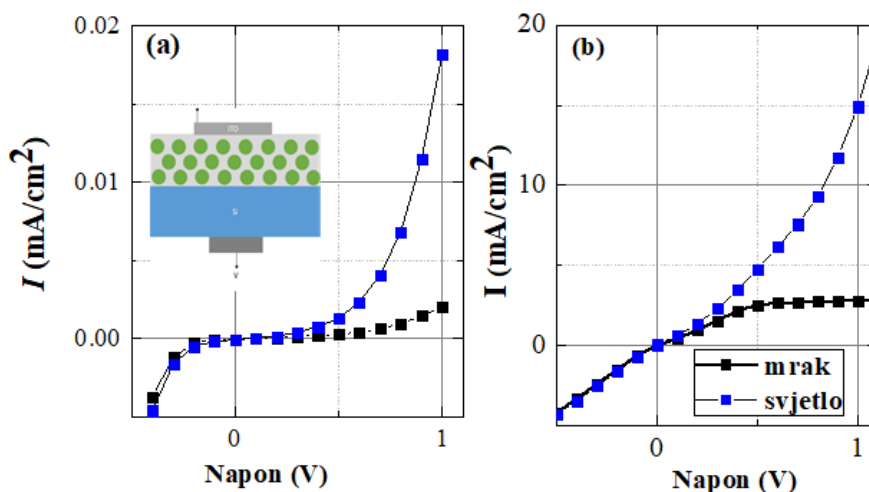
U trećoj seriji uzoraka (L1 – L3) intenzitet pikova raste s porastom koncentracije germanija. Položaj pikova pomiče se prema manjim energijama s porastom radijusa kvantnih točaka. Ovo je u skladu s teorijom kvantnog zatočenja prema kojoj nanočestice manjeg radijusa imaju veći energetski procjep. Termičkom obradom nestaje oštar dvostruki pik kod uzorka L1 što je vjerojatno posljedica prisutnosti germanij oksida u obliku ljuske prije termičke obrade kao što je prethodno objašnjeno.



Slika 4.6. Ovisnost imaginarnog dijela dielektrične funkcije o energiji fotona. Uzorci prije termičke obrade a) – c) te uzorci nakon termičke obrade d) – f).

#### 4.1.4. Strujno-naponska karakterizacija

Primjer karakteristične  $I$ - $V$  krivulje uzorka  $L_1N_2T_2$  prikazan je na **Slici 4.7**. Fotostruja uzorka nakon termičke obrade veća je gotovo 200 puta u odnosu na fotostruju istih uzoraka prije termičke obrade zbog čega su rezultati mjerenja kvantne efikasnosti prikazani samo za uzorke nakon termičke obrade. Osnovni razlog zbog kojeg dolazi do povećanja vrijednosti fotostruje jest kristalizacija germanija u kvantnim točkama. Grijanjem vjerojatno dolazi do redukcije broja defekata prisutnih na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub> [117]. Na temelju XPS mjerenja može se zaključiti da smanjenje udjela oksida nakon termičke obrade uglavnom povećava vrijednost fotostruje što je vjerojatno posljedica smanjene količine defekata koji su inače prisutni na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub>.

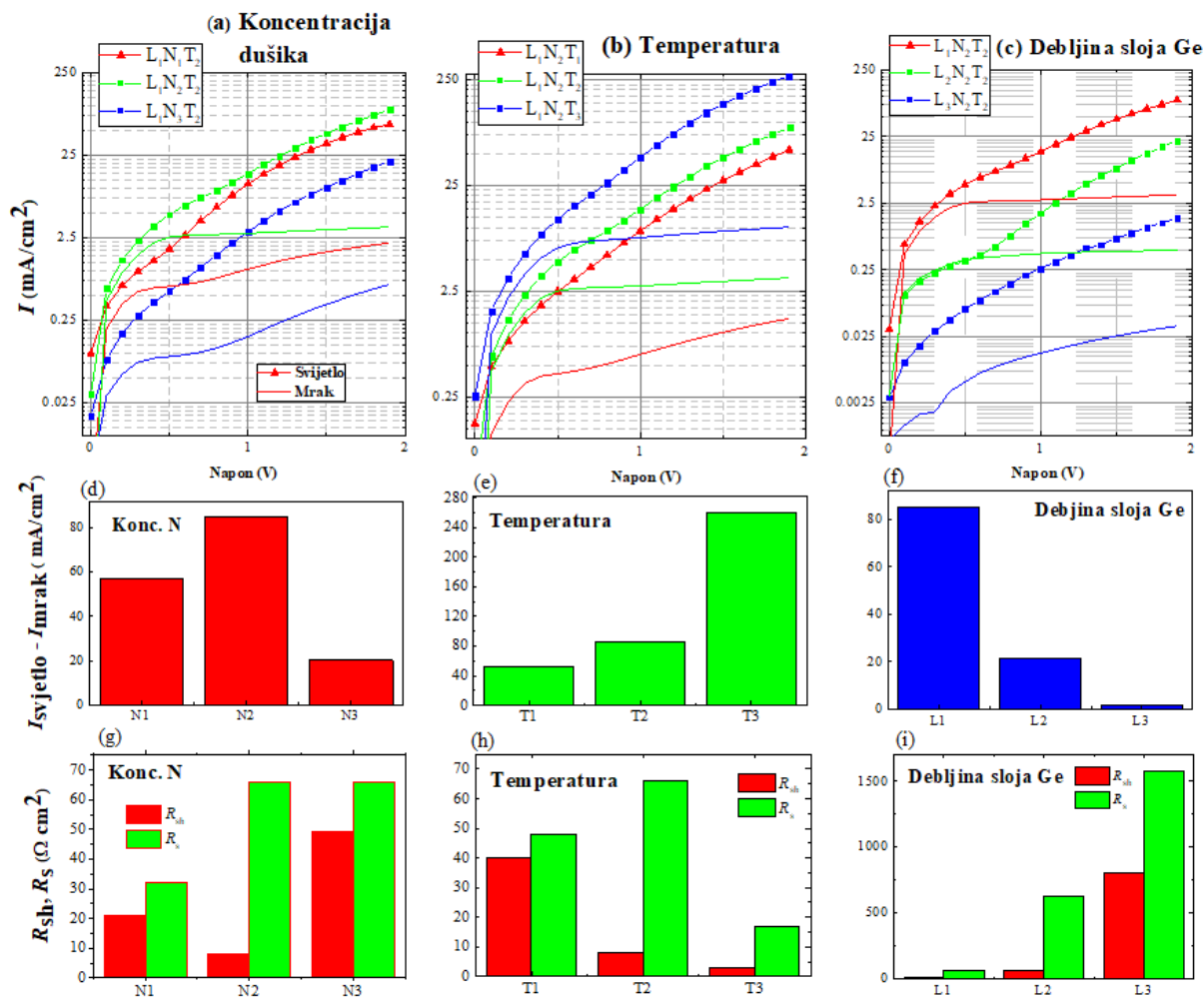


Slika 4.7. Karakteristične  $I$ - $V$  krivulje uzoraka prije termičke obrade a) i nakon termičke obrade b) za uzorak  $L_1N_2T_2$ .

Ovisnost struje o primijenjenom naponu za sve uzorke prikazana je na **Slici 4.8.** a) – c). Mjerenja su provedena prvo u mraku te kasnije na svjetlu. Iznos fotostruje određen je pri proizvoljno određenom naponu od 1,8 V iz razlike vrijednosti struje na svjetlu i u mraku što je grafički prizvano na d) – f). U prvoj seriji uzoraka (N1 – N3) najveću vrijednost fotostruje ima uzorak sa srednjom koncentracijom dušika. Ovaj uzorak također pokazuje najveći intenzitet u apsorpcijskom spektru. U drugoj seriji uzoraka (T1 – T3) najveću vrijednost fotostruje ima uzorak deponiran na povišenoj temperaturi (T3). U trećoj seriji uzoraka (L1 – L3) vidljivo je da vrijednost fotostruje pada s porastom debljine uzoraka. Ovo je vjerojatno posljedica porasta otpora u tankim filmovima s porastom debljine samog filma, ali i smanjenja udaljenosti između kvantnih točaka koje se za najveću koncentraciju germanija počinju dodirivati.

Ne postoji direktna korelacija između intenziteta u apsorpcijskom spektru i vrijednosti fotostruje. Vrijednost fotostruje uvelike ovisi o količini defekata prisutnih na granicama faza jer isti ometaju kretanje nositelja naboja prema elektrodama. Kako bi se detaljnije istražio utjecaj otpora na vrijednost fotostruje isti su izračunati iz  $I$ - $V$  krivulja primjenom SPICE analize [118,119]. Budući da filmovi nisu pripremljeni u konfiguraciji fotonaponske ćelije, vrijednosti struje kratkog spoja i napona otvorenog kruga približno su jednake nuli. Rezultati izračunatih otpora prikazani su na **Slici 4.8.** g) – i). Vidljivo je da vrijednost paralelnog otpora raste s porastom koncentracije dušika u uzorcima što je vjerojatno posljedica smanjenja koncentracije defekata prisutnih na međupovršini Ge/GeO<sub>2</sub> [117,120]. Serijski i paralelni otpor rastu s porastom debljine tankih filmova. Najmanju vrijednost serijskog otpora imaju uzorci L1 i T3 kod kojih je izmjerena najveća vrijednost fotostruje.

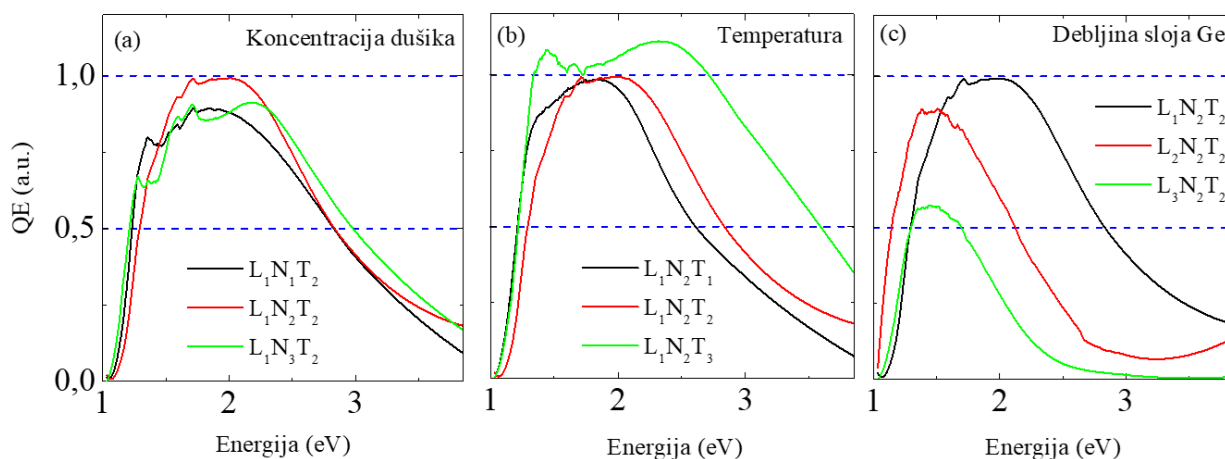




Slika 4.8. a) – c)  $I$ - $V$  krivulje grijanih uzoraka između 0 V i 2 V; d) – f) fotostruja određena na naponu 1,8 V; g) – i) serijski i paralelni otpori izračunati iz  $I$ - $V$  krivulja.

Može se zaključiti da viša temperatura depozicije (500 °C) omogućava dobivanje većih vrijednosti fotostruje dok porast koncentracije germanija smanjuje vrijednost fotostruje. Ovo je dalje detaljnije istraženo mjerenjima kvantne efikasnosti (QE) što je prikazano na **Slici 4.9**. Najveću vrijednost kvantne efikasnosti u prvoj seriji (N1 – N3) pokazuje uzorak sa srednjom koncentracijom dušika što je u skladu s  $I$ - $V$  mjerenjima (najveća fotostruja). Pozicija pika u grafičkom prikazu ovisnosti kvantne efikasnosti o valnoj duljini primijenjenog svjetla odgovara prethodno određenim vrijednostima energetskog procjepa za uzorke N2 i N3. Za uzorak N1 maksimum pika u grafičkom prikazu kvantne efikasnosti ne poklapa se s prethodno izračunatom vrijednosti energetskog procjepa što je vjerojatno posljedica prisutnosti veće količine  $\text{GeO}_2$  u uzorku.

Ovisnost vrijednosti kvantne efikasnosti za uzorke u drugoj seriji (T1 – T3) prikazana je na **Slici 4.9** b). Položaj maksimuma pikova u grafičkom prikazu pomiče se prema manjim energijama s porastom radijusa kvantne točke što je u skladu s optičkim mjerenjima. Za uzorak deponiran pri 500 °C vrijednost kvantne efikasnosti prelazi 100 %. Maximum ovog pika nalazi se na oko 2,5 eV što odgovara dvostrukoj vrijednosti energije zabranjene zone za ovaj uzorak. Na temelju ovoga pretpostavljeno je da doista dolazi do generacije višestrukih ekscitona što uzrokuje vrijednost kvantne efikasnosti veću od 1. Saeed i sur. zabilježili su generaciju višestrukih ekscitona za nanokristale germanija (radijus ~5 nm) u dielektričnoj SiO<sub>2</sub> matrici. Oni su izmjerili da na energijama ~2,8 puta većim od energije zabranjene zone dolazi do generacije višestrukih ekscitona što uzrokuje kvantnu efikasnost od 190 % [5]. Na **Slici 4.9** c) vidljivo je da porastom veličine kvantnih točaka dolazi do pomaka apsorpcijskog maksimuma prema manjim energijama.



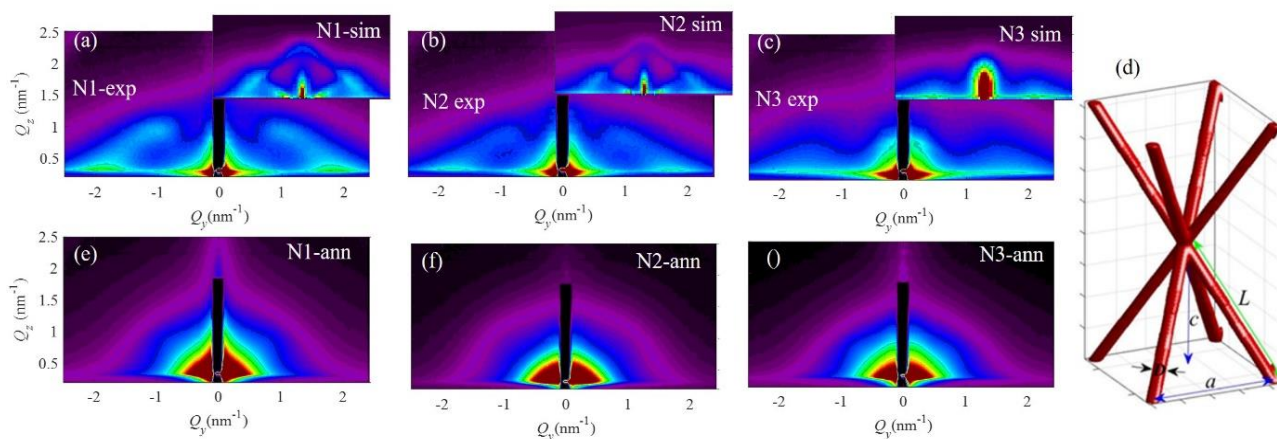
Slika 4.9. Kvantna efikasnost uzoraka nakon grijanja. Uzorak deponiran na 500 °C pokazuje vrijednost kvantne efikasnosti veću od 1.

## 4.2. Kvatne žice germanija u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici za fotoelektričnu primjenu

U svrhu istraživanja svojstava 3D mreža germanijevih kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici, te njihove usporedbe sa svojstvima germanijevih kvantnih točaka u istoj matrici, pripremljena je serija uzoraka s germanijevim kvantnim žicama koji se razlikuju po količini dušika dodanog u radni plin prilikom depozicije (parametri u Tablici 3.2).

### 4.2.1. Strukturna karakterizacija

GISAXS slike uzoraka s kvantnim žicama prije termičke obrade prikazane su na **Slici 4.10.** a) – c), a nakon termičke obrade e) – g). Braggovi difrakcijski maksimumi kod uzoraka prije termičke obrade centrirani su na  $(Q_y, Q_z) = (1, 1) \text{ nm}^{-1}$ . Difrakcijski maksimum je najintenzivniji za uzorak N1, slabijeg je intenziteta kod uzorka N2, dok za uzorak N3 nije vidljiv. Može se zaključiti da kod depozicije uzoraka s kvantnim žicama, jednako kao i kod depozicije uzoraka s kvantnim točkama, veća količina dušika ometa proces samouređenja.



Slika 4.10. GISAXS slike uzoraka s germanijevim kvantnim žicama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici prije termičke obrade a) – c) i s germanijevim kvantnim točkama nakon termičke obrade e) – f).

Prilikom analize GISAXS slika korištena je pretpostavka da se čvorišta mreže kvantnih žica nalaze na položajima koji odgovaraju prostorno centriranoj tetragonskoj prizmi te da je u sustavu prisutno uređenje kratkog dosega (SRO). Rezultati numeričke analize GISAXS slika prikazani su u Tablici 4.4. Radijus formiranih kvantnih žica iznosi oko 0,5 nm. Udaljenost između čvorišta unutar sloja (parametar  $a$ ) iznosi oko 4 nm dok razmak između čvorišta u okomitom smjeru (parametar  $c$ ) iznosi oko 3,5 nm te raste s porastom koncentracije dušika u uzorcima. Porastom koncentracije dušika u uzorcima raste devijacija parametara od idealnih ( $\sigma_{1,2^{xy}}$ ,  $\sigma_{3^{xy}}$ ,  $\sigma_{1-3^z}$ ).

Na GISAXS slikama uzoraka nakon termičke obrade nisu vidljivi Braggovi difrakcijski maksimumi što upućuje da nastale kvantne točke nisu prostorno korelirane zbog čega nije moguće precizno odrediti strukturne parametre numeričkom analizom. Termičkom obradom ne dolazi do promjene koncentracije germanija i kisika u uzorcima, što je potvrđeno iz TOF-ERDA mjerenja prikazanih u Tablici 4.5. Može se zaključiti da se atomi germanija samo razmještaju zbog povećanog procesa difuzije tijekom termičke obrade što uzrokuje promjenu strukture uzoraka koja je vidljiva iz GISAXS mjerenja odnosno iz kvantnih žica dolazi do nastanka individualnih kvantnih točaka.

Tablica 4.4. Strukturni parametri 3D mreže germanijevih kvantnih žica određeni GISAXS analizom:  $a$  – udaljenost kvantnih točaka u smjeru paralelnom površini sloja,  $c$  – udaljenost kvantnih točaka u okomitom smjeru,  $R_L$  – bočni radijus kvantne žice,  $R_V$  – radijus kvantne žice u okomitom smjeru,  $\sigma_{1,2^{x,y}}$ ,  $\sigma_{1,2^{x,y}}$ ,  $\sigma_{3^{x,y}}$ ,  $\sigma_{3^z}$  – devijacije u položaju kvantnih točaka,  $d$  – debljina tankog filma. Sve vrijednosti parametara u tablici su u nanometrima.

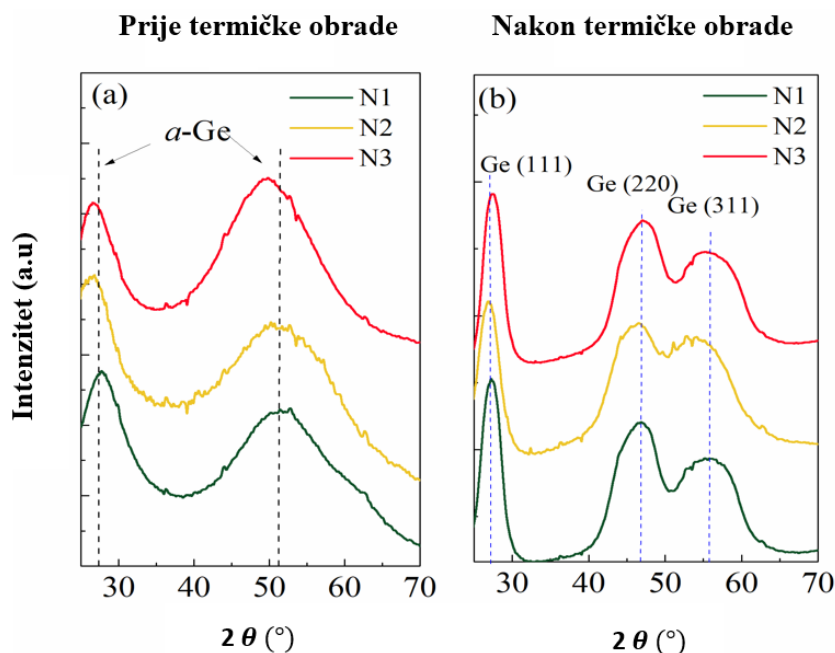
	$a$	$c$	$\sigma_{1,2^{x,y}}$	$\sigma_{1,2^{x,y}}$	$\sigma_{3^{x,y}}$	$\sigma_{3^z}$	$R_L$	$R_V$	$\sigma_R$	$d$
<b>N1</b>	4,1	3,6	1,3	0,68	0,67	0,1	0,54	1,37	17	50,8
<b>N2</b>	4,3	3,7	1,4	1,2	0,97	0,56	0,57	1,45	13	53,8
<b>N3</b>	3,9	3,9	1,5	1,2	---	---	0,52	1,35	17	58,1

Tablica 4.5. Rezultati TOF-ERDA mjerenja s odgovarajućim atomskim postotkom elemenata u uzorcima s germanijevim kvantnim žicama u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

	N% as	Ge % as	O% as	Al% as	N% an	Ge % an	O% an	Al% an
<b>N1</b>	0,6±0,1	55±3	28±1	8,7±0,8	0,4±0,2	58±4	23±2	13±1
<b>N2</b>	2,4±0,3	54±3	30±2	8,6±0,7	1,5±0,2	44±2	34±2	11±0,8
<b>N3</b>	3,6±0,4	47±2	34±2	10,1±0,8	3,8±0,4	44 ±2	32±2	14,8±1

Kristalizacija germanija u kvantnim žicama potvrđena je GIWAXS mjerenjima prikazanim na **Slici 4.11**. Uzorci su grijani u visokom vakuumu ( $\sim 10^{-6}$  Pa) pri 600 °C u vremenu od 40 minuta, nakon čega su hlađeni u visokom vakuumu dodatnih 40 minuta. Kristalizacija germanija kod uzoraka s germanijevim kvantnim točkama postiže se grijanjem na temperaturi 700 °C ili većoj.

Prije termičke obrade na difraktogramima su vidljivi široki pikovi amornog germanija. Nakon termičke obrade na difraktogramima su vidljivi difrakcijski maksimumi koji odgovaraju kristalnom germaniju (111), (220) te (311). Korištenjem Scherrerove metode određene su veličine kristalita, te je radi preglednosti rezultata i mogućnosti usporedbe s GISAXS rezultatima u daljem tekstu korišten radijus kristalita (pretpostavljeno je da je radijus jednak polovini veličine kristalita). Radijus kristalita germanija procijenjen je da iznosi  $\sim 1,2 \pm 0,2$  nm. Za usporedbu, kod germanijevih kvantnih točaka nakon termičke obrade na 700 °C u vremenu 45 minuta veličina kristalita varirala je od 1,05 nm za uzorak N<sub>1</sub>T<sub>2</sub>L<sub>1</sub> do 1,5 nm za uzorak N<sub>2</sub>T<sub>2</sub>L<sub>3</sub>.



Slika 4.11. a) Difraktogrami uzoraka s germanijevim kvantnim žicama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  prije termičke obrade; b) nakon termičke obrade.

#### 4.2.2. Oksidacija germanija u kvantnim žicama

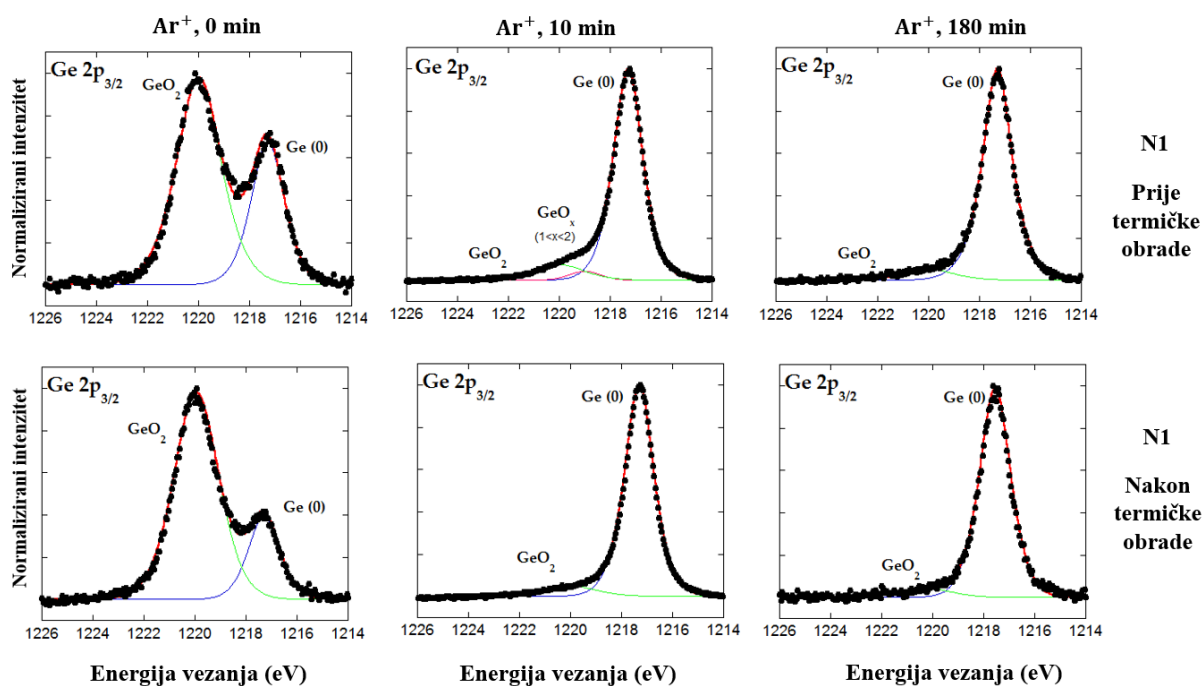
Oksidacijsko stanje germanija u uzorcima s germanijevim kvantnim žicama određeno je XPS mjerenjima. Prvo mjerenje provedeno je na površini uzorka, drugo mjerenje nakon 10 minuta bombardiranja primjenom  $\text{Ar}^+$  iona te treće mjerenje nakon bombardiranja  $\text{Ar}^+$  ionima u trajanju od 180 minuta. Rezultati XPS analize za uzorak N1 prikazani su na **Slici 4.12** te za uzorak N3 na **Slici 4.13**. Iz XPS mjerenja može se zaključiti da koncentracija dušika u uzorcima nema velik utjecaj na oksidaciju germanija. Uzorci su dominantno oksidirani uz samu površinu dok je dublje ispod površine dominantan utjecaj metalnog germanija (Ge-Ge veze). U Tablici 4.6 prikazani su rezultati XPS analize za uzorke N1 i N3. Smanjenje koncentracije  $\text{GeO}_2$  vidljivo je s porastom udjela dušika u površinskom sloju. Unutar uzorka koncentracija  $\text{GeO}_2$  raste s porastom udjela dušika. S rezultatima XPS analize uzoraka s germanijevim kvantnim žicama su uspoređeni rezultati XPS analize uzoraka s germanijevim kvantnim točkama. Vidljivo je da su uzorci s germanijevim kvantnim žicama mnogo manje oksidirani u odnosu na uzorke s germanijevim kvantnim točkama. Na primjer kod uzorka s germanijevim kvantnim točkama ( $\text{N}_3\text{T}_2\text{L}_2$ ) udio  $\text{GeO}_2$  u površinskom sloju tankog filma nakon termičke obrade smanjio se sa 84,09 % na 55,11 % (Tablica 4.3).

Kod uzorka s kvantnim žicama, uzorak N1 nakon 10 minuta bombardiranja s  $\text{Ar}^+$  ima svega 10 %  $\text{GeO}_2$  nakon termičke obrade. Ovo je vjerojatno posljedica manjeg omjera površine prema volumenu koji je prisutan kod kvantnih žica u odnosu na kvantne točke.

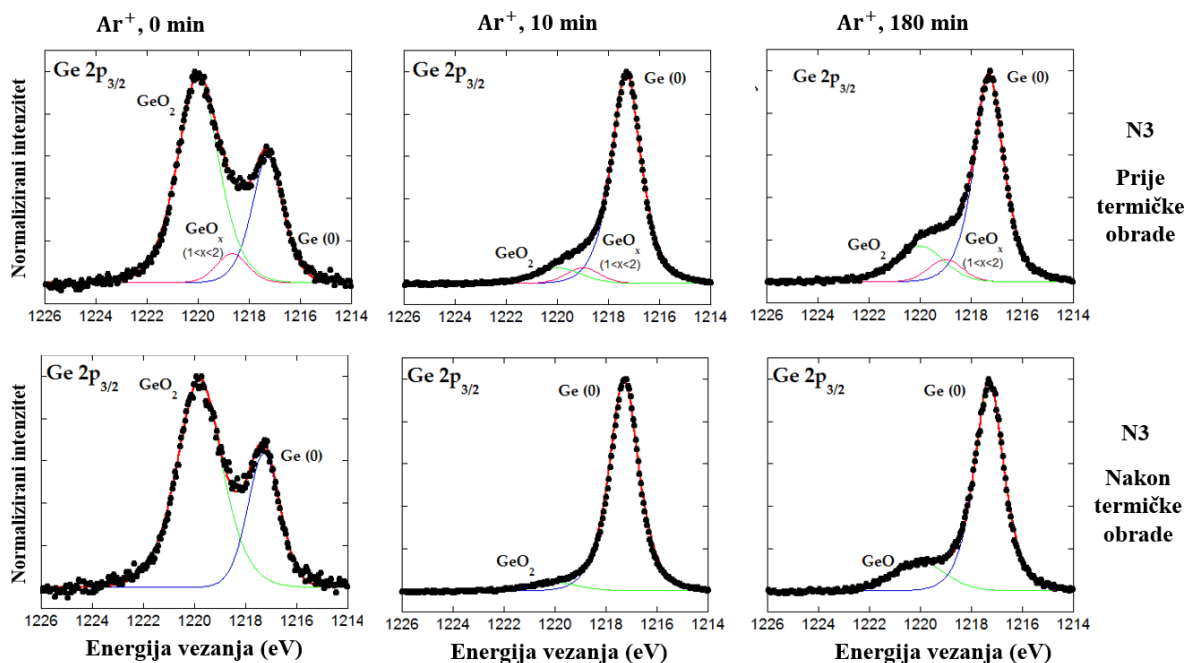
Tablica 4.6. Postotak oksidacije germanija u uzorcima s germanijevim kvantnim žicama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Simbolom \* su označeni uzorci nakon 10 minuta bombardiranja  $\text{Ar}^+$  ionima čije su vrijednosti uspoređivane s vrijednostima dobivenim za uzorke s germanijevim kvantnim točkama.

	N1_as	N3_as	N1_as	N3_as	N1_as	N3_as
površina	22	29	0	7	78	64
10 min*	93	84	0	7	7	9
180 min	92	76	0	8	8	16
	Ge (0) %	Ge (0) %	$\text{GeO}_x$ %	$\text{GeO}_x$ %	$\text{GeO}_2$ %	$\text{GeO}_2$ %

	N1_an	N3_an	N1_an	N3_an	N1_an	N3_an
površina	34	31	0	0	66	69
10 min*	86	95	4	0	10	5
180 min	87	77	3	4	10	19
	Ge (0) %	Ge (0) %	$\text{GeO}_x$ %	$\text{GeO}_x$ %	$\text{GeO}_2$ %	$\text{GeO}_2$ %



Slika 4.12. XPS analiza uzorka N1 prije i nakon termičke obrade.

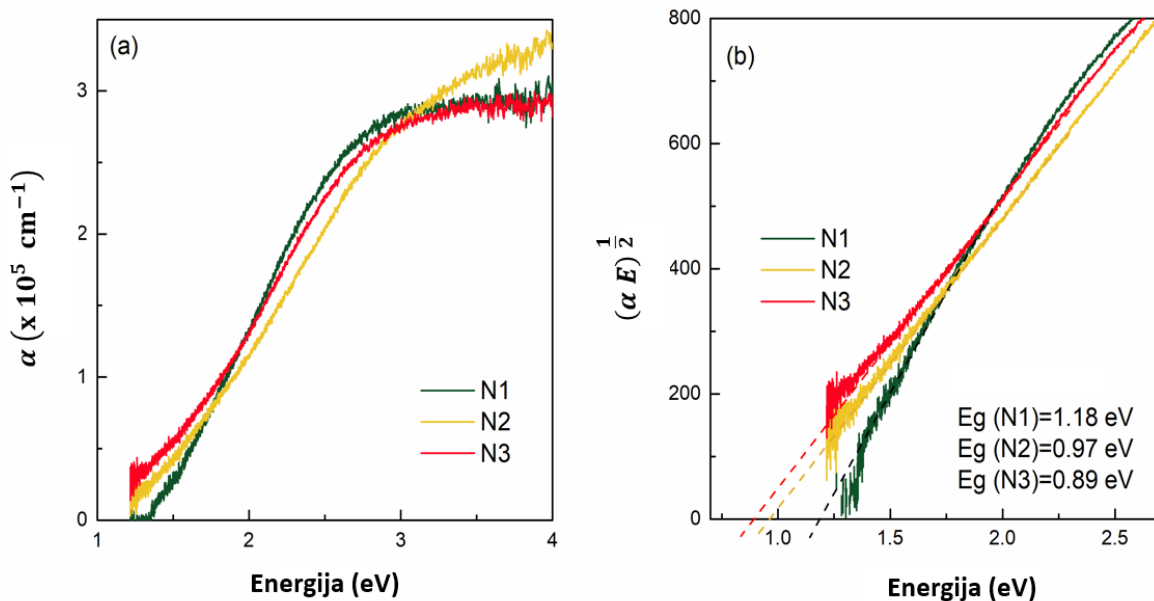


Slika 4.13. XPS analiza uzoraka N3 prije i nakon termičke obrade.

#### 4.2.3. Optička karakterizacija

Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta o energiji fotona za uzorke prije termičke obrade prikazana je na **Slici 4.14 a)**. Razmatrana su optička svojstva kvantnih žica prije termičke obrade budući da nakon termičke obrade nastaju kvantne točke. Ovo je poznato iz GISAXS i TOF-ERDA analize. Vidljivo je da svi uzorci imaju slična optička svojstva te je iz ovih mjerenja određen energetski procjep korištenjem Taucove metode što je prikazano na **Slici 4.14 b)**. Iz grafičkih prikaza je vidljivo da se vrijednost energetskog procjepa mijenja s promjenom udjela dušika u uzorcima. Najveći energetski procjep ima uzorak N1 (1,18 eV), a najmanji energetski procjep uzorak N3 (0,89 eV).

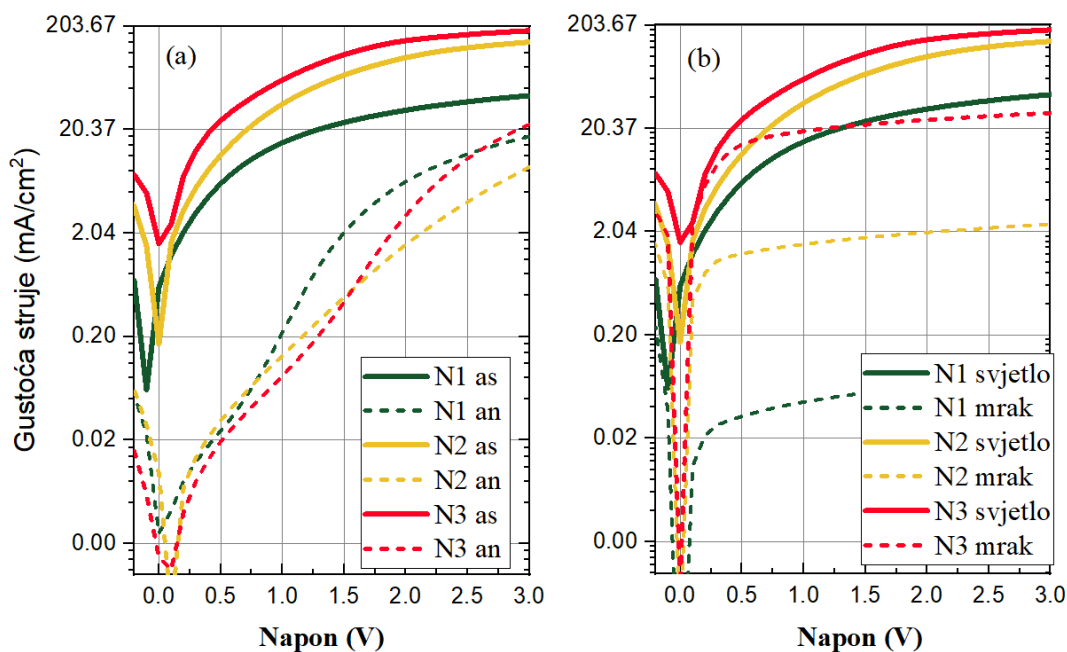




Slika 4.14. a) Ovisnost apsorpcijskog koeficijenta o energiji fotona; b) Taucov grafički prikaz ( $(\alpha E)^{1/2}$  vs. energija fotona) iz kojeg je određena vrijednost energetske procijepa.

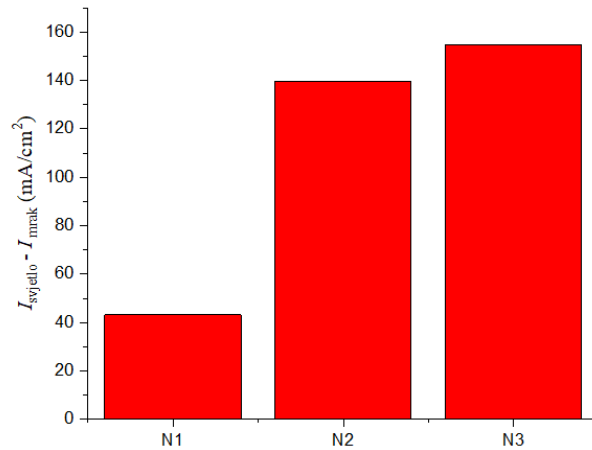
#### 4.2.4. Strujno naponska karakterizacija

Vrijednosti struje za uzorke prije i nakon termičke obrade prikazane su na **Slici 4.15 a)**. Termičkom obradom uzoraka smanjuje se vrijednost struje kod svih uzoraka što je vjerojatno posljedica strukturnih promjena do kojih dolazi termičkom obradom. Iz GISAXS i TOF-ERDA mjerenja zaključeno je da termičkom obradom dolazi do difuzije germanija gdje se iz kvantnih žica formiraju kvantne točke čime se gubi kontinuiranost mreže germanija kroz uzorak što uzrokuje smanjenje vodljivosti. Na **Slici 4.15 b)** prikazana je usporedba vrijednosti struje na svjetlu i u mraku kod uzoraka prije termičke obrade.

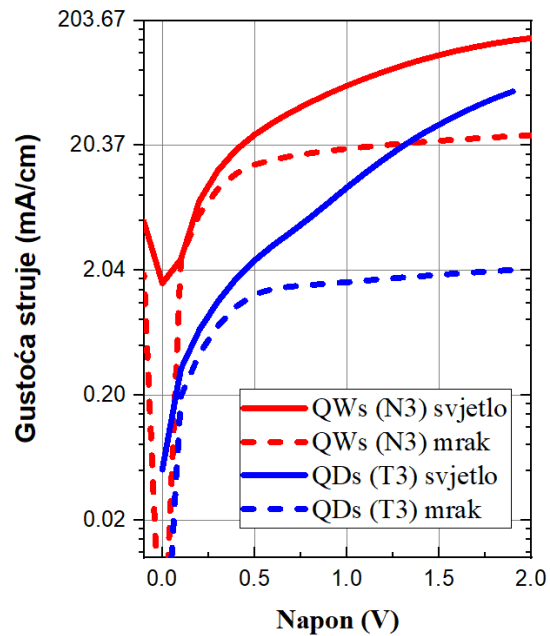


Slika 4.15. a)  $I$ - $V$  krivulje uzoraka prije (pune linije) i nakon termičke obrade (isprekidane linije) uz osvjetljenje; b)  $I$ - $V$  krivulje uzoraka prije termičke obrade u mraku te na svjetlu.

Usporedba vrijednosti fotostruje u ovisnosti o udjelu dušika u uzorcima s kvantnim žicama prikazana je na **Slici 4.16**. Trend jasno pokazuje povećanje vrijednosti fotostruje s porastom udjela dušika.  $I$ - $V$  mjerenja uzoraka s kvantnim žicama (prije termičke obrade) uspoređena su s vrijednostima dobivenim za uzorke s kvantnim točkama (nakon termičke obrade) što je prikazano na **Slici 4.17**. Mjerenja pokazuju da je fotostruja značajno veća kod uzoraka s germanijevim kvantnim žicama. Međusobna povezanost germanija u kvantnim žicama osigurava bolju vodljivost s obzirom na to da je prijenos elektrona brži (prijenos naboja nabijenim prostorom pri većim naponima, odnosno Ohmsko ponašanje pri nižim naponima) nego kod uzoraka s kvantnim točkama gdje je osnovni mehanizam vodljivosti preskakanje elektrona s jedne na drugu kvantnu točku.  $I$ - $V$  mjerenja uzoraka s kvantnim točkama prije termičke obrade nisu uspoređivana s  $I$ - $V$  mjerenjima uzoraka s kvantnim žicama budući da je vrijednost struje kod uzoraka s kvantnim točkama prije termičke obrade višestruko manja (Slika 4.7).

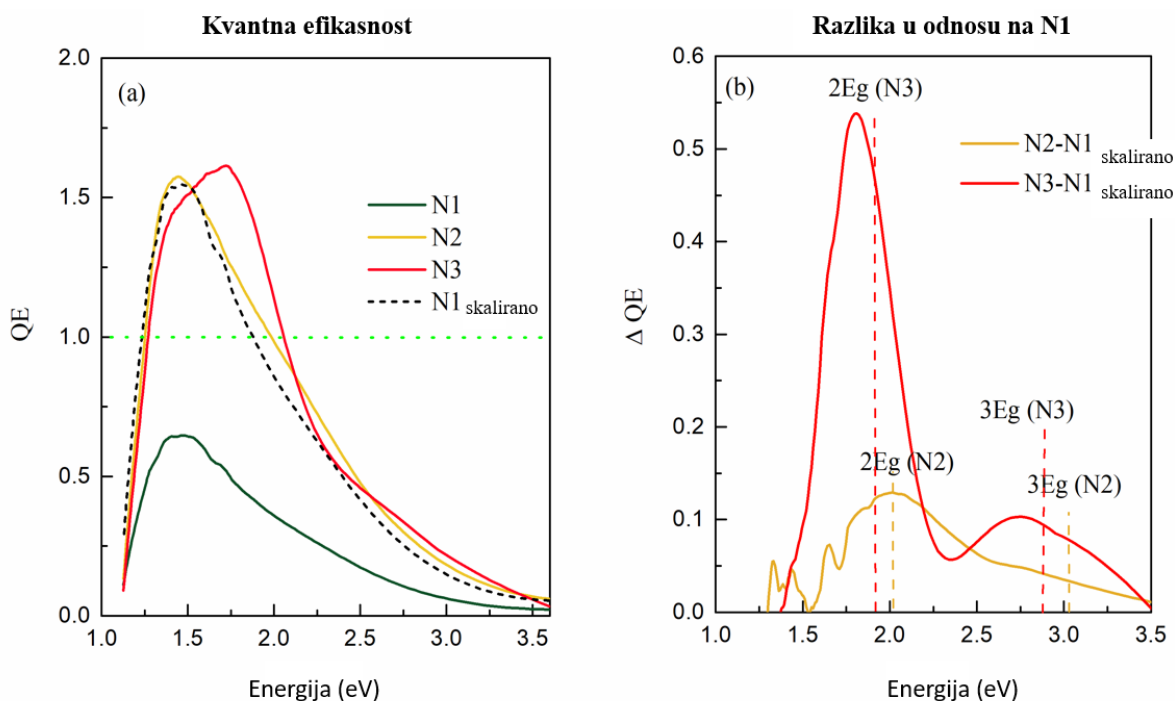


Slika 4.16. Ovisnost vrijednosti fotostruje o udjelu dušika u uzorcima.



Slika 4.17. Usporedba vrijednosti struje na svjetlu i u mraku za uzorak s kvantnim žicama (N3), označen plavom bojom i uzorak s kvantnim točkama (T3), označen crvenom bojom. Simbol QW označava uzorak s kvantnim žicama, a QDs označava uzorak s kvantnim točkama.

Mjerenja kvantne efikasnosti za uzorke prije termičke obrade prikazana su na **Slici 4.18 a)**. Kvantna efikasnost uzoraka N2 i N3 veća je od 100 % što znači da apsorpcijom jednog fotona dolazi do generacije više od jednog para elektron-šupljina. Opaženi efekt generacije višestrukih ekscitona je vrlo zanimljiv za primjenu u fotonaponskim uređajima i detektorima te je stoga detaljnije istražen. Kako bi istražili zašto kvantna efikasnost prelazi 100 % za uzorke N2 i N3, krivulja uzorka N1 koji je deponiran bez prisustva dušika skalirana je u odnosu na krivulju N2 ( $N1_{\text{skalirano}}$ ) te je dalje promatran samo oblik krivulje i položaji maksimuma pika. Kako bi se lakše uočili doprinosi zbog dodatka dušika, od vrijednosti kvantne efikasnosti za uzorke N2 i N3 oduzeta je normalizirana vrijednost kvantne efikasnosti za uzorak N1 što je prikazano na **Slici 4.18 b)**. Može se zaključiti da dodatni doprinos kvantnoj efikasnosti doista dolazi od dodatka dušika budući da je to jedini parametar koji je variran.



Slika 4.18 a) Ovisnost kvantne efikasnosti o energiji fotona za uzorke s germanijevim kvantnim žicama u  $Al_2O_3$  matrici; b) od krivulja uzoraka N2 i N3 oduzeta je normalizirana vrijednost krivulje N1 kako bi se istražio utjecaj dodatka dušika u radni plin prilikom depozicije.

Maksimumi na krivuljama kvantne efikasnosti oba uzorka (N2, N3) nalaze se na položajima koji odgovaraju približno dvostrukoj odnosno trostrukoj vrijednosti energetskog procijepa materijala. Ovo je snažna indikacija da doista dolazi do generacije višestrukih ekscitona. Bartnik i sur. predložili su da je povećanje efikasnosti generacije višestrukih ekscitona kod PbSe nanoštapića u odnosu na PbSe kvantne točke posljedica jače Coulombove interakcije između elektrona i šupljina [121]. Padilha i sur. pokazali su na primjeru PbSe nanoštapića i kvantnih točaka da je process Augerove rekombinacije sporiji kod 1D sustava u odnosu na 0D sustave. Sporiji process Augerove rekombinacije osigurava više vremena da dođe do fenomena generacije višestrukih ekscitona budući da su ova dva procesa u direktnoj kompeticiji [122].

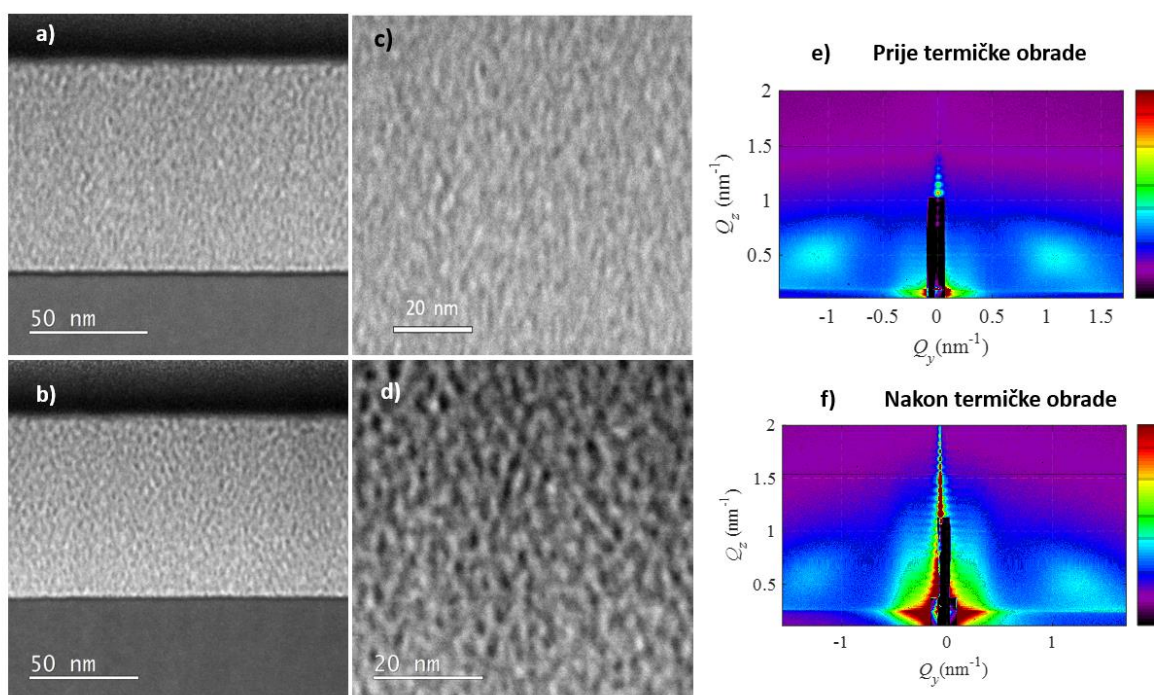
Može se zaključiti da 3D mreže kvantnih žica germanija pokazuju jači efekt generacije višestrukih ekscitona od materijala s germanijevim kvantnim točkama. Efekt generacije višestrukih ekscitona vidljiv je prije termičke obrade za uzorke s germanijevim kvantnim žicama, dok je isti bio opažen tek nakon termičke obrade kod uzoraka s germanijevim kvantnih točaka. S druge strane, kvantne točke germanija pokazuju jači efekt kvantnog zatočenja, pa se energetski procijep može mijenjati u širem rasponu energija, ovisno o željenoj namjeni.

#### 4.3. 3D mreža nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ : strukturna i optička svojstva

U okviru ove cjeline ispitivana je postojanost 3D mreža nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  koje nastaju posebnim postupkom termičke obrade uzoraka koji sadrže kvantne žice. Mogućnost kontrole geometrijskih svojstava 3D mreža germanijevih kvantnih žica promjenom temperature depozicije te udjela germanija u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici opisana je detaljno u cjelini 2.13. Iz ranijih istraživanja (rezultati nisu prikazani u disertaciji) poznata je optimalna temperatura (610 – 630 °C) i vrijeme termičke obrade (4 – 5 minuta) za dobivanje porozne strukture. Dulje vrijeme grijanja djeluje nepovoljno na stabilnost porozne strukture uzoraka s većom koncentracijom germanija. Uzorci ostaju stabilni prilikom grijanja do 680 °C, a najniža temperatura pri kojoj se postiže potpuni izlazak germanija iznosi 610 °C.

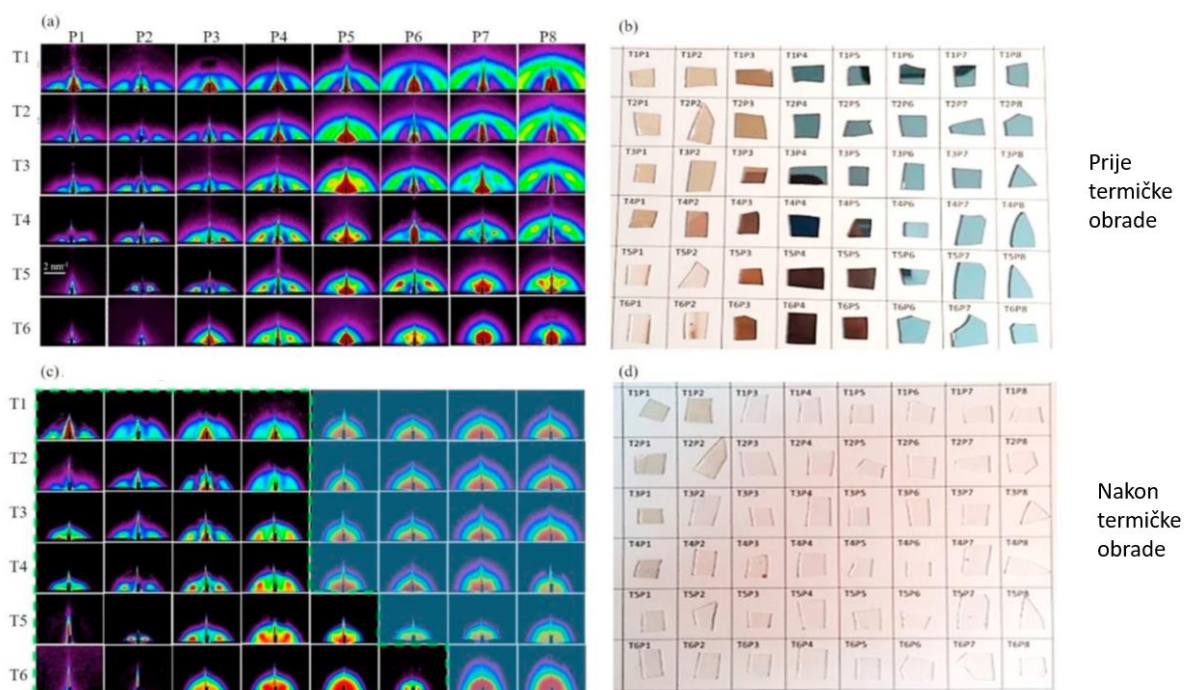
#### 4.3.1. Strukturna analiza

Tipična mikrostruktura uzorka T3P3 prikazana je na **Slici 4.19**. Mikrografije uzoraka prije termičke obrade prikazane su na a) i c), a mikrografije uzorka nakon termičke obrade prikazane su na b) i d). Na TEM mikrografijama tamna i svijetla područja su inverzna kada uspoređujemo mikrografije uzoraka prije i nakon termičke obrade. Ovo je posljedica promjene elektronske gustoće nakon izlaska germanija iz uzorka. GISAXS slike uzoraka vidljive su na e) i f). Na GISAXS slikama uzoraka prije i nakon termičke obrade vidljivi su definirani bočni Braggovi difrakcijski maksimumi što potvrđuje da se 3D struktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice ne mijenja s izlaskom germanija iz uzorka. Termičkom obradom uzoraka u niskom vakuumu pri temperaturi od  $630\text{ }^\circ\text{C}$  u vremenu 4 minute ne dolazi do promjene mikrostrukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nego samo do desorpcije germanija. Izlazak germanija iz uzorka potvrđen je optičkim mjerenjima (nakon izlaska germanija uzorci postaju transparentni) te TOF-ERDA mjerenjima.



Slika 4.19. TEM mikrografije uzoraka prije termičke obrade prikazane su na a) i c), a mikrografije uzorka nakon termičke obrade prikazane su na b) i d). GISAXS slike uzorka T3P3 prije i nakon termičke obrade e) – f).

GISAXS slike svih uzoraka s germanijevim kvantnim žicama prije i nakon termičke obrade prikazane su na **Slici 4.20** a) i c), a fotografije istih uzoraka na kvarcu vidljive su na b) i d). Karakteristična smeđa boja uzoraka prikazanih na fotografijama (b i d) dolazi od germanija. Intenzitet smeđe boje ovisi o koncentraciji germanija unutar tankog filma. Na fotografijama je vidljivo da je većina uzoraka postala transparentna nakon termičke obrade što potvrđuje desorpciju germanija iz uzoraka. Dio uzoraka deponiran s manjom koncentracijom germanija (P1) nije u potpunosti transparentan nakon grijanja. Ovo je vjerojatno posljedica činjenice da germanij pri ovako malim koncentracijama ima veću tendenciju stvaranja razdvojenih kvantnih točaka nego kontinuirane mreže kvantnih žica. Ako ne dođe do stvaranja kontinuirane mreže kroz cijeli uzorak, germanij ne može izaći iz uzorka grijanjem jer je difuzija GeO onemogućena.



Slika 4.20 a) GISAXS slike uzoraka prije termičke obrade; b) fotografije uzoraka na kvarcu prije termičke obrade; c) GISAXS slike uzoraka nakon termičke obrade; d) fotografije uzoraka na kvarcu nakon termičke obrade.

Većina GISAXS slika uzoraka nakon termičke obrade izgleda gotovo identično kao GISAXS slike uzoraka prije termičke obrade, što ukazuje na ista strukturno-morfološka svojstva nano-objekata tankog filma prije i nakon termičke obrade, odnosno kod većine uzoraka struktura alumine se ne mijenja izlaskom germanija iz uzoraka.

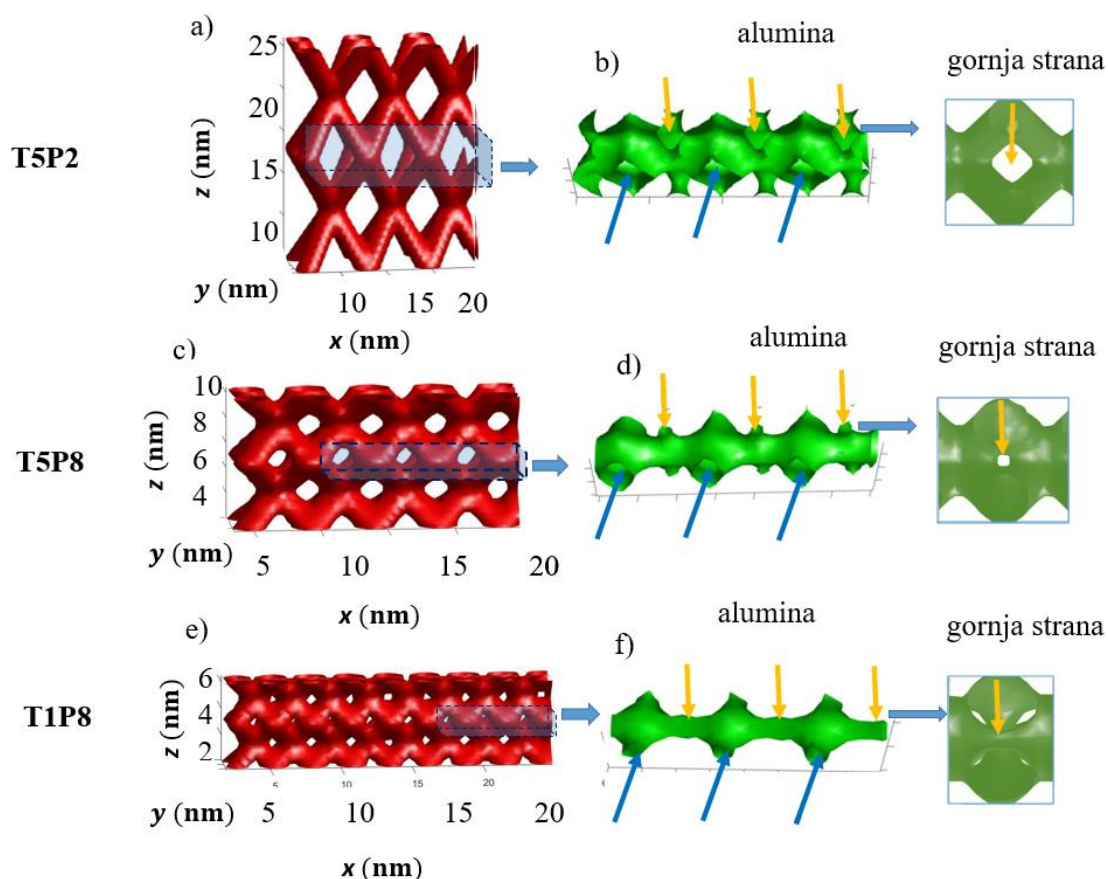
Budući da je germanij izašao iz materijala tijekom termičke obrade, nano-objekti koji se vide u GISAXS slikama jesu 3D mreže nanošupljina s istim geometrijskim svojstvima kao germanijeve kvantne žice koje su u uzorcima prisutne prije termičke obrade. Zelenim okvirom na **Slici 4.20 c)** označeni su uzorci kod kojih se struktura  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice nije promijenila termičkom obradom. Kod uzoraka izvan zelenog okvira nakon izlaska germanija dolazi do kolabiranja strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Uređena mreža nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici ostala je stabilna nakon izlaska germanija samo za dio filmova deponiranih s manjom snagom germanija (P1 – P4) pri svim temperaturama, dok je za koncentracije P5 i P6 struktura ostala sačuvana samo kod uzoraka deponiranih na 600 °C. Superstruktura je uništena kod svih uzoraka gdje je prilikom depozicije korištena meta veće snage ili je temperatura depozicije bila preniska (svi filmovi za snage P7 i P8, uzorci P5 – P8 deponirani između 25 – 400 °C). Može se zaključiti da povišena temperatura depozicije dovodi do stvaranja stabilnije strukture. Kod tri uzorka nisu vidljivi Braggovi difrakcijski maksimumi u GISAXS slikama nakon depozicije (T5P1, T6P1 i T6P2) što upućuje da nije došlo do rasta uređene mreže kvantnih žica. Fotografije istih uzoraka pokazuju da su isti gotovo transparentni izuzev nekoliko manjih tamnijih područja. Može se zaključiti da je temperatura depozicije bila previsoka za ovako niske koncentracije germanija.

#### 4.3.2. Struktura 3D mreže nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici

Kako bi razumjeli zašto kod nekih uzoraka dolazi do kolabiranja strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice nakon izlaska germanija detaljno su analizirana geometrijska svojstva tri uzorka koji se razlikuju po geometrijskim svojstvima mreže germanijevih kvantnih žica u njima: T5P2, T1P8 i T5P8. Uzorak T5P2 izabran je kao primjer uzorka kod kojeg se struktura ne mijenja termičkom obradom, a uzorak T1P8 izabran je kao primjer uzorka kod kojeg dolazi do kolabiranja strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  termičkom obradom. Kod uzorka T5P8 termičkom obradom dolazi do kolapsa strukture, ali se na GISAXS slikama vide ostatci uređene strukture. Simulacije ovih uzoraka prikazane su na **Slici 4.21**. Crvene simulacije predstavljaju kvantne žice germanija, a zelene simulacije strukturu alumine nakon izlaska germanija. Kod svih simulacija pretpostavljena je idealizirana struktura kvantnih žica s čvorištima na položajima koji odgovaraju prostorno centriranoj tetragonskoj prizmi. Simulacije su dobivene korištenjem podataka iz GISAXS analize. Utjecaj parametara depozicije na strukturalna svojstva uzoraka objašnjen je u poglavlju 2.13. Mjesta gdje se spajaju susjedne ćelije u strukturi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice (zvat ćemo ih kanali spajanja) označene su žutim i plavim strelicama na zelenim simulacijama.

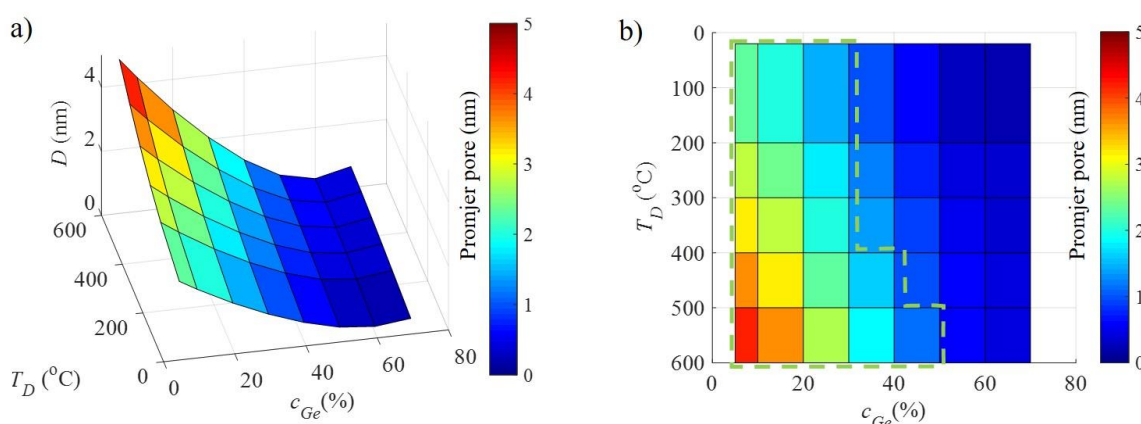


Kanali prema susjednoj ćeliji u smjeru paralelno s podlogom prikazani su plavim strelicama, a kanali u okomitom smjeru (okomiti kanali) označeni su žutim strelicama. Ovi kanali spajanja u strukturi predstavljaju mjesta na kojima se  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrica jedne jedinične ćelije veže s susjednom jediničnom ćelijom. Geometrija ovih kanala ovisi o koncentraciji germanija u uzorku odnosno o geometrijskim svojstvima mreže germanijevih kvantnih žica. Promjer okomitih kanala pokazao se kao najvažniji parametar koji određuje stabilnost strukture nakon termičke obrade te je on prikazan s većim povećanjem uz svaku simulaciju (gledano odozgo). S porastom koncentracije germanija promjer ovog kanala se smanjuje (najveći je za uzorak T5P2, reduciran je kod uzorka T5P8, a kod uzorka T1P8 kanal nije vidljiv), što je u skladu s GISAXS mjerenjima prikazanima na Slici 4.20. U svrhu točnog određivanja kritične veličine kanala napravljena je detaljna analiza ovisnosti geometrije kanala o uvjetima depozicije.



Slika 4.21. Model strukture mreže germanijevih kvantnih žica prikazan je crvenom bojom, a model  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice koja okružuje nanošupljine prikazan je zelenom bojom. Strelice označavaju mjesta (kanale) na kojima se alumina jedne jedinične ćelije spaja s susjednima u smjeru paralelno podlozi (plave strelice) i u smjeru okomito na podlogu (žute strelice).

Na **Slici 4.22** prikazana je ovisnost promjera okomitih kanala na najužem dijelu kao funkcija parametara depozicije. Na Slici 4.22 a) prikazan je površinski prikaz (engl. *surface plot*) ovisnosti promjera kanala o temperaturi depozicije i koncentraciji germanija, a na Slici 4.22 b) je projekcija tog prikaza na  $T_D - c_{Ge}$  ravninu. Cilj je usporediti promjere kanala u njihovom najužem dijelu, s uvjetima depozicije pri kojima je dobivena stabilna rešetka alumine. Ti uvjeti depozicije označeni su na Slici 4.22 b) zelenom isprekidanom linijom. Iz prikazanog grafa slijedi da je kritična veličina kanala u alumini  $\sim 1$  nm. Ako je promjer kanala u alumini manji od 1 nm, tada dolazi do urušavanja njene strukture tijekom procesa grijanja u svrhu izbacivanja germanija.






Slika. 4.22 a) 3D površinski prikaz ovisnosti promjera okomitih kanala o uvjetima depozicije; projekcija površinskog prikaza s panela a) na  $T_D - c_{Ge}$  ravninu u svrhu prikaza uvjeta depozicije u kojima se stvara stabilna struktura alumina matrice. Prave vrijednosti određene GISAXS analizom nalaze u čvorovima mreže, a boje unutar pravokutnika su samo 'vodič za oko'.

U Tablici 4.7. prikazani su mogući slučajevi do kojih može doći termičkom obradom uzoraka s germanijevim kvantnim žicama. Razlikujemo tri slučaja: i) germanij nakon termičke obrade zaostaje u uzorku budući da nije došlo do stvaranja uređene mreže kvantnih žica nego se formiraju individualne kvantne točke (siva ispunja); ii) nastanak nanošupljina u  $Al_2O_3$  matrici nakon izlaska germanija iz tankog filma (zeleno ispunja); iii) nakon termičke obrade dolazi do kolabiranja strukture  $Al_2O_3$  budući da je koncentracija germanija u uzorku iznad 40 % (crvena ispunja). Volumen formiranih nanošupljina sličan je volumenu germanija u  $Al_2O_3$  matrici prije termičke obrade.

Tablica 4.7. Ovisnost strukturnih svojstava uzoraka s 3D mrežom nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici o depozicijskim parametrima. Legenda je prikazana u isječku tablice.

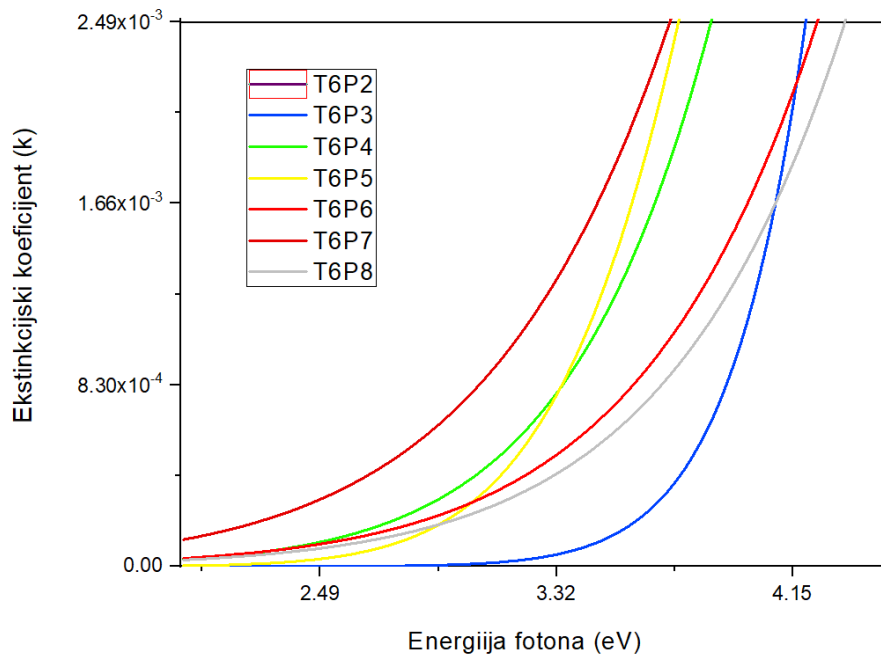
	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8
T1	T1P1	T1P2	T1P3	T1P4	T1P5	T1P6	T1P7	T1P8
T2	T2P1	T2P2	T2P3	T2P4	T2P5	T2P6	T2P7	T2P8
T3	T3P1	T3P2	T3P3	T3P4	T3P5	T3P6	T3P7	T3P8
T4	T4P1	T4P2	T4P3	T4P4	T4P5	T4P6	T4P7	T4P8
T5	T5P1	T5P2	T5P3	T5P4	T5P5	T5P6	T5P7	T5P8
T6	T6P1	T6P2	T6P3	T6P4	T6P5	T6P6	T6P7	T6P8

	3D mreža nanošupljina u $\text{Al}_2\text{O}_3$
	Ge zaostao u strukturi uzorka
	3D struktura $\text{Al}_2\text{O}_3$ uništena nakon izlaska Ge
	Neuspjela depozicija

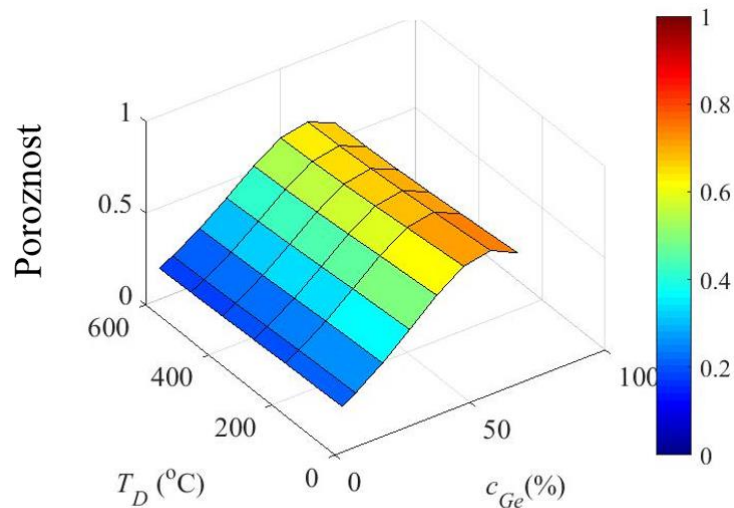
#### 4.3.3. Optička svojstva

Optička svojstva uzoraka nakon termičke obrade određena su elipsometrijskim mjerenjima (ekstinkcijski koeficijent, indeks loma). Na **Slici 4.23** prikazana je ovisnost ekstinkcijskog koeficijenta o energiji fotona za uzorke prije termičke obrade na primjeru uzoraka deponiranih pri 600 °C. Vidljivo je da do apsorpcije dolazi u UV području što je u skladu s literaturnim navodima za energetski procjep porozne alumine. Apsorpcija ovisi o uvjetima pripreve uzoraka odnosno o strukturnim svojstvima pripremljenih materijala. Da bi detaljnije istražili ovu ovisnost, izračunata je poroznost materijala iz strukturnih parametara 3D mreža.



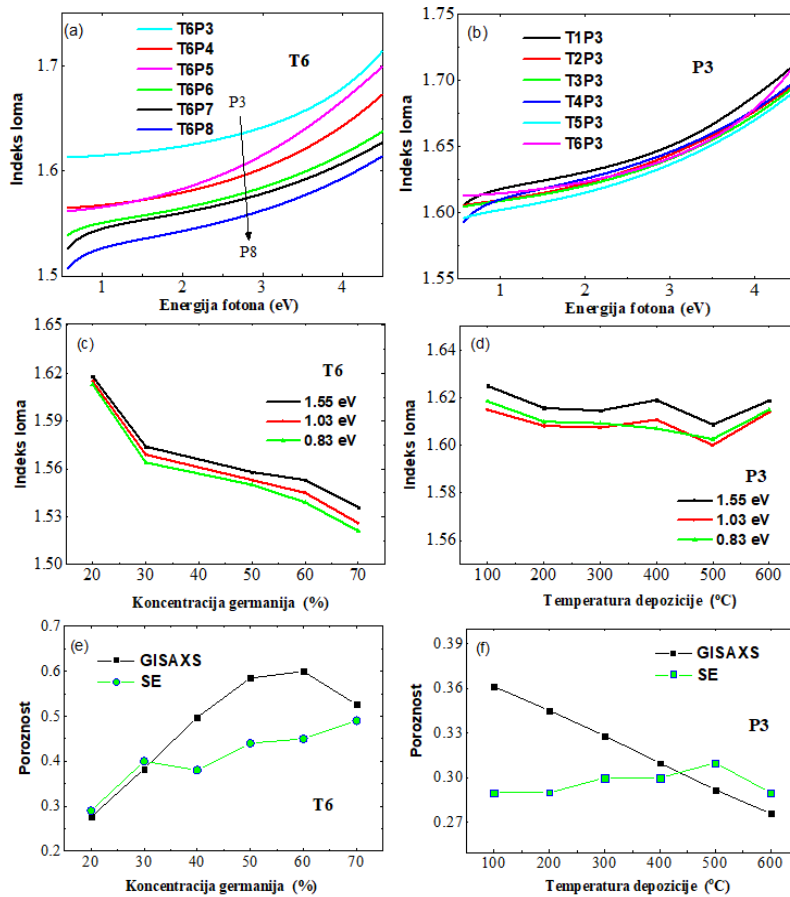
Slika 4.23. Ovisnost ekstinkcijskog koeficijenta o energiji fotona za seriju uzoraka deponiranu pri 600 °C nakon termičke obrade u niskom vakuumu u vremenu od 4 minute pri temperaturi od 630 °C.

Na **Slici 4.24.** prikazana je ovisnost poroznosti uzoraka nakon termičke obrade o depozicijskim parametrima. Iz grafičkog prikaza je vidljivo da se poroznost mijenja uglavnom s promjenom koncentracije germanija, dok je promjena poroznosti uzrokovana promjenom temperature prilikom depozicije minimalna. Ponašanje je logično budući da uzorci s istom koncentracijom imaju isti volumen germanija koji je direktno povezan s volumenom pora koje nastaju nakon njegovog izlaska. Iako je utjecaj promjene temperature na poroznost uzoraka zanemariv, promjenom temperature mijenjaju se geometrijski parametri 3D mreže kvantnih žica u Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Porastom temperature depozicije kvantne žice postaju izduženije (parametar  $L$ ) te rjeđe (raste udaljenost između čvorišta unutar sloja te između slojeva). Ovo je vidljivo na grafičkim prikazima na **Slici 2.17.** i **Slici 2.18.**



Slika 4.24. Ovisnost poroznosti kod uzoraka nakon termičke obrade o uvjetima depozicije uzoraka s germanijevim kvantnim žicama (koncentracija germanija  $c_{Ge}$ , temperatura depozicije  $T_D$ ).

Budući da poroznost materijala utječe na njegova optička svojstva, ispitana je ovisnost indeksa loma o koncentraciji germanija koji je, kako je pokazano, direktno povezan s poroznosti. Ovisnost indeksa loma o energiji fotona za različite koncentracije germanija prikazana je na **Slici 4.25 a)**. Vidljivo je da vrijednost indeksa loma pada s porastom koncentracije germanija. Temperatura depozicije ima mali utjecaj na promjenu indeksa loma što je vidljivo na b). Ovisnost indeksa loma o energiji fotona za uzorke deponirane na 600 °C prikazana je na c) odnosno za uzorke deponirane uz konstantnu snagu germanija (P3) prikazana je na d). Promatrane su samo vrijednosti pri energijama 0,83 eV, 1,03 eV te 1,55 eV. Poroznost materijala izračunata je iz prikazanih elipsometrijskih mjerenja, te na temelju GISAXS mjerenja. Poroznost uzoraka iz GISAXS mjerenja izračunata je tako da je od ukupnog volumena ćelije oduzet volumen koji zauzimaju kvantne žice što je prikazano na Slici 4.22 e) dok je poroznost izračunata na temelju elipsometrijskih mjerenja prikazana na Slici 4.22 f).



Slika 4.25. a) – b) ovisnost indeksa loma o energiji fotona za uzorke nakon termičke obrade o koncentraciji germanija i temperaturi depozicije; c) – d) ovisnost indeksa loma o koncentraciji germanija i temperaturi depozicije; e) – f) ovisnost poroznosti o koncentraciji germanija i temperaturi depozicije.

Odnos između poroznosti i indeksa loma materijala [123] dan je jednačicom:

$$V_f = 1 - \frac{n_f^2 - 1}{n_f^2 + 2} \cdot \frac{n_s^2 + 2}{n_s^2 - 1} \quad (37)$$

Gdje je:

$n_f$  – indeks loma poroznog filma,

$n_s$  – indeks loma supstrata,

$V_f$  – volumni udio pora u uzorku.

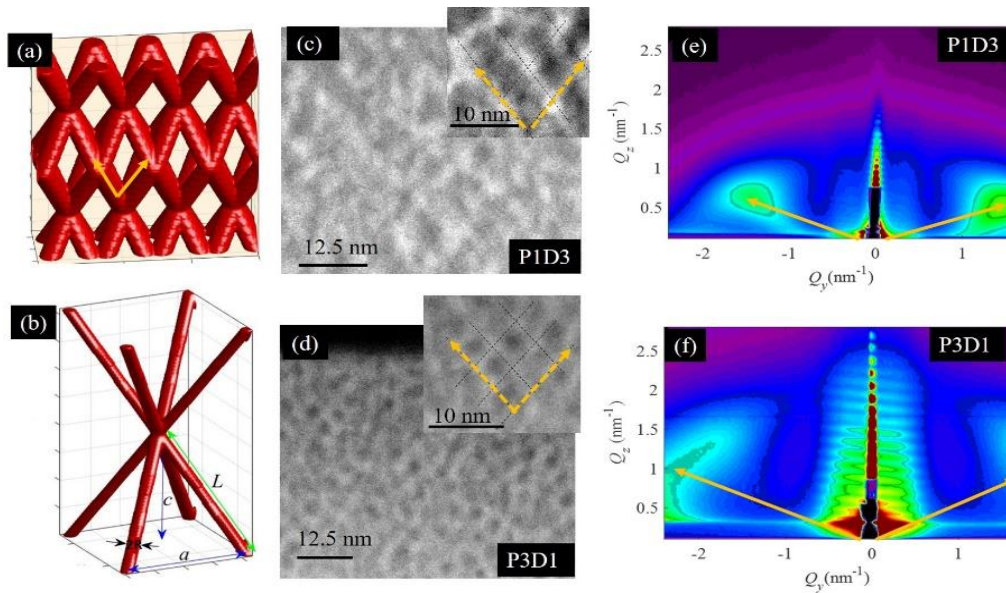
Rezultati dobiveni GISAXS analizom pokazuju isti trend kao podaci dobiveni iz elipsometrijskih mjerenja iako postoje određena odstupanja u samoj vrijednosti poroznosti. Odstupanja su posljedica idealiziranog modela oblika pora koji je pretpostavljen prilikom GISAXS analize. Dobiveni rezultati pokazuju da je moguće proizvoljno mijenjati indeks loma materijala u relativno širokom rasponu promjenom poroznosti tankih filmova. Ovakvi tanki filmovi mogli bi se potencijalno primjenjivati u raznim optičkim uređajima.

#### 4.4. Depozicija tankih filmova preko poroznih podloga

Cilj dolje opisanog istraživanja je ispitati mogućnost pripreme tankih membrana korištenjem poroznih tankih filmova. U tu svrhu su deponirani tanki filmovi s germanijevim kvantnim žicama preko komercijalnih poroznih podloga promjera pora između 40 nm i 200 nm. S ciljem istraživanja dinamike prekrivanja poroznih podloga deponirane su dvije serije uzoraka koji se razlikuju prema snazi mete germanija i vremenu depozicije kako bi se utvrdio utjecaj debljine filma na sposobnost prekrivanja poroznih podloga.

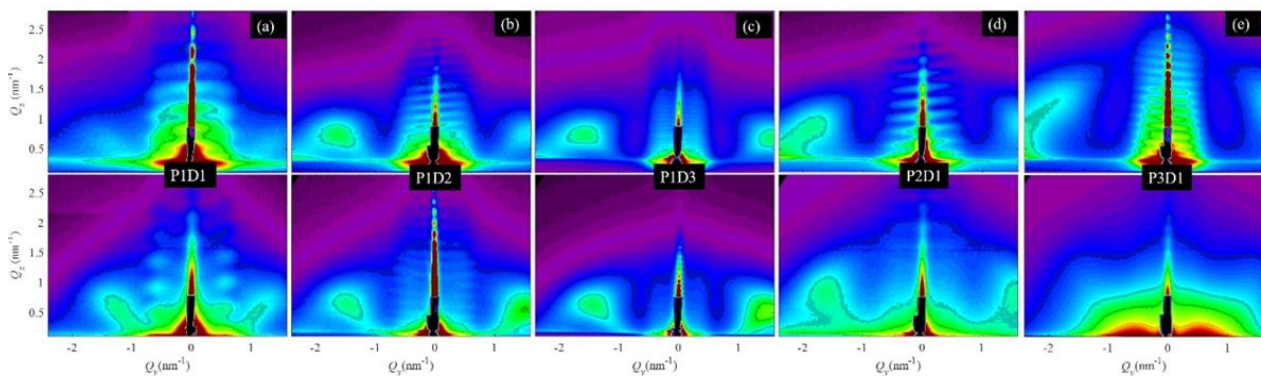
##### 4.4.1. Strukturna svojstva tankih filmova s uređenom mrežom nanošupljina

3D model germanijevih kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici prikazan je na **Slici 4.26** a) dok su superstrukturni parametri određivani GISAXS analizom ( $a, c, i L$ ) prikazani pod b). TEM mikrografije uzoraka P1D3 i P3D1 vidljive su na c) i d) te pripadajuće GISAXS slike na e) i f). Uži difrakcijski maksimumi jačeg intenziteta na GISAXS slikama ukazuju na bolje uređenje.



Slika 4.26. a) 3D model kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; b) superstrukturni parametri 3D mreža kvantnih žica određivani GISAXS analizom su ( $a$ ,  $c$ , i  $L$ ); c) – d) TEM mikrografije uzoraka P1D3 i P3D1; e) – f) GISAXS slike uzoraka P1D3 i P3D1.

GISAXS slike svih uzoraka prije termičke obrade (gornji red) i nakon termičke obrade (donji red) prikazane su na **Slici 4.27**. Kod uzoraka s većom koncentracijom germanija Braggovi difrakcijski maksimumi su izduženi što ukazuje na smanjenje prostornog uređenja kvantnih žica. Struktura uzoraka nije se značajno promijenila termičkom obradom. Izuzetak je uzorak P3D1 kod kojega nakon termičke obrade u GISAXS spektru više nisu vidljivi Braggovi difrakcijski maksimumi, što ukazuje na kolabiranje strukture s 3D mrežom nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Ovo je u skladu s dosadašnjim rezultatima budući da je uzorak P3D1 najsličniji uzorku P5T3 kod kojega isto dolazi do kolabiranja strukture.



Slika 4.27. GISAXS slike uzoraka prije termičke obrade (gornji red) i nakon termičke obrade (donji red).



Rezultati GISAXS analize prikazani su u Tablici 4.8. Radijus nanopora ( $R$ ) konstantan je za sve uzorke i iznosi oko 0,6 nm što je poznato iz prethodnog istraživanja ovisnosti radijusa o depozicijskim parametrima. Na udaljenost između dva susjedna čvorišta 3D mreže (parametar  $L$  prikazan na Slici 4.27. b)) moguće je utjecati promjenom snage mete (P1 – P3). Ovaj razmak između čvorišta u daljnjem tekstu opisuje se kao duljina nanopore. Parametar  $L$  smanjuje se porastom snage mete germanija od 4,7 nm (P1D1) do 3,1 nm (P3D1). Vrijednost okomitog razmaka između slojeva (parameter  $c$ ) smanjuje se porastom snage mete od 4,2 nm (P1D1) do 2,4 nm (P3D1). Dulje vrijeme depozicije (D1 – D3) utječe na kvalitetu uređenja što je na GISAXS slikama vidljivo kao sužavanje Braggovih pikova.

Tablica 4.8. Strukturni parametri uzoraka određeni GISAXS analizom. Vrijednosti parametara u tablici prikazane su u nm. Debljina tankih filmova određena je iz GISAXS mjerenja.

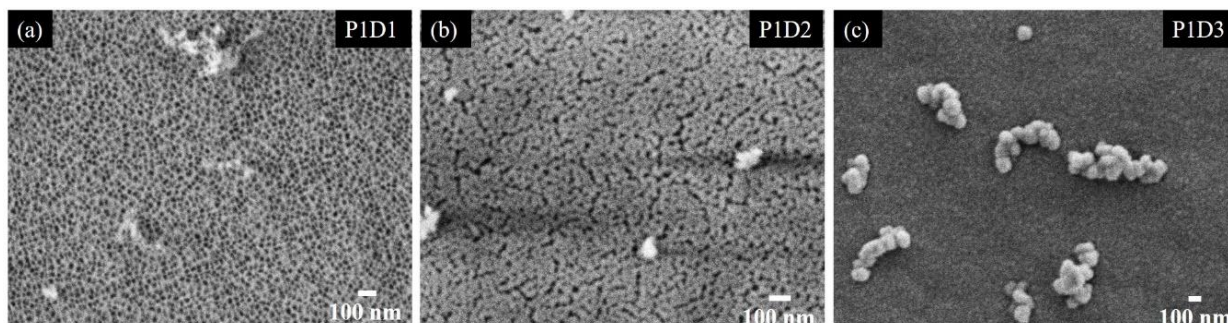
	$a$	$c$	$R$	$L$	debljina filma
<b>P1D1</b>	2,9	4,2	0,6	4,7	20
<b>P1D2</b>	3,1	4,0	0,6	4,7	40
<b>P1D3</b>	3,4	4,1	0,6	4,7	80
<b>P2D1</b>	3,0	3,3	0,6	3,9	26
<b>P3D1</b>	2,8	2,4	0,6	3,1	42

#### 4.4.2. Svojstva prekrivanja poroznog substrata tankim nanoporoznim filmom

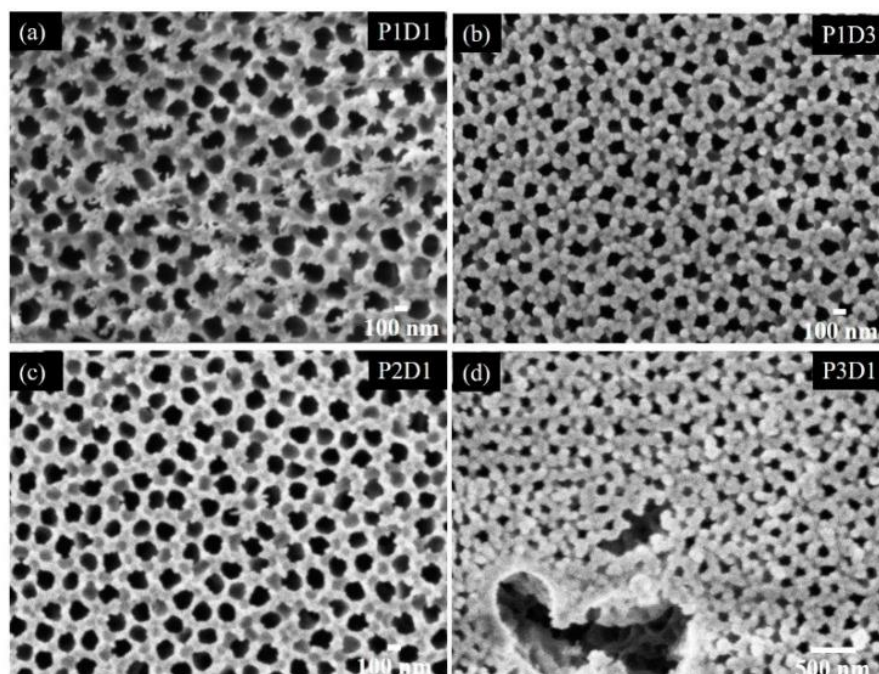
Gore opisani tanki filmovi s uređenom mrežom nanošupljina u  $Al_2O_3$  matrici deponirani su preko poroznih podloga od aluminijskoga oksida s znatno većim porama. Te podloge sastoje se od pora okomitih na površinu koje s jedne strane membrane (nazvana prednja strana) imaju manji promjer pora (~ 40 nm), a s druge strane (nazvane stražnja strana) pore većeg promjera (~ 200 nm). Debljina ovih poroznih podloga je oko 0,6  $\mu m$  i one se standardno koriste u filtraciji. Shema željene strukture prikazana je na Slici 3.6 u opisu pripreme uzoraka.

Na **Slici 4.28.** prikazane su SEM mikrografije tankih filmova različite debljine (P1D1 – P1D3) deponiranih preko prednje strane poroznog aluminijskoga oksida. Vidljiva je razlika u sposobnosti prekrivanja porozne podloge s porastom vremena depozicije uzoraka (vrijeme depozicije proporcionalno je debljini uzorka). Potpuno prekrivanje prednje strane poroznog aluminijskoga oksida ostvareno je za film P1D3 koji ima najveću debljinu. Utvrđeno je da je minimalna debljina filma koju je potrebno ostvariti za potpuno prekrivanje porozne podloge približno jednaka bočnom radijusu pora membrane koju želimo prekriti tankim filmom. Prekrivanje stražnje strane poroznog aluminijskoga

oksida (promjer pora  $\sim 200$  nm) prikazano je na **Slici 4.29**. Utjecaj vremena depozicije na prekrivanje pora (D1 – D3) prikazan je na a) – b), a utjecaj koncentracije germanija na prekrivanje pora (P1 – P3) prikazan je na a), c) i d). Na SEM mikrografijama je vidljivo značajno smanjenje promjera pora s porastom debljine deponiranog filma. Iako kod nijedne depozicije nije postignuto potpuno prekrivanje pora, očigledno je da deblji film rezultira većim smanjenjem početnog promjera pora porozne podloge. Pore membrane su djelomično vidljive ispod defekta filma za uzorak P3D1.

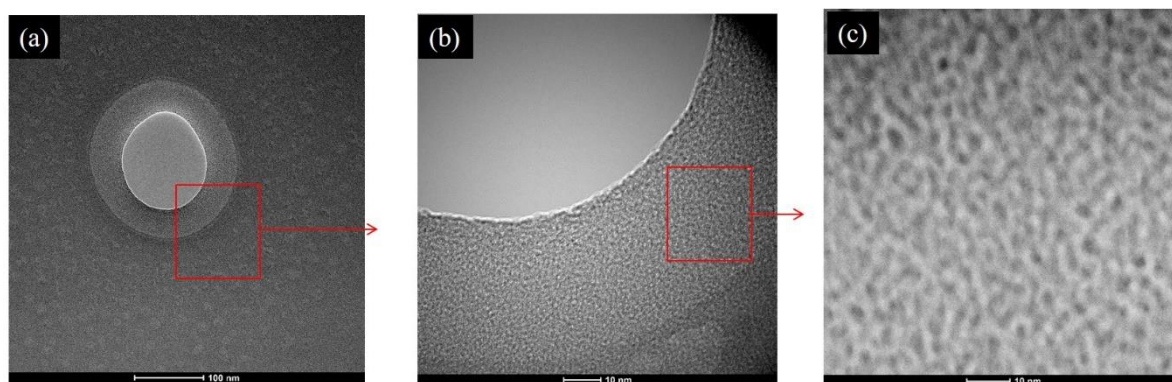


Slika 4.28. SEM mikrografije uzoraka deponiranih preko prednje strane porozne podloge  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Debljina tankog filma raste s lijeva na desno.



Slika 4.29. SEM mikrografije tankih filmova deponiranih preko stražnje strane poroznog supstrata. Kod uzorka s najvišom koncentracijom germanija (P3D1) počinju se javljati defekti u filmu.

U svrhu istraživanja dinamike prekrivanja pore kreirana je jedna pora promjera  $\sim 220$  nm u  $\text{SiN}_x$  supstratu kombinacijom fotolitografije i bušenja korištenjem fokusiranog ionskog snopa. Postupak pripreme pore u  $\text{SiN}_x$  supstratu je detaljno objašnjen u Ref. [124]. Rezultati prekrivanja pore tankim filmom P3D1 prikazani su na TEM mikrografijama na **Slici 4.30**. Neprekriveni dio pore na TEM mikrografijama vidljiv je kao svijetlo sivo područje, a  $\text{SiN}_x$  supstrat vidljiv je kao tamno sivo područje. Vidljivo je da je tanki film P3D1 debljine 42 nm reducirao veličinu pore s  $\sim 220$  nm do  $\sim 120$  nm. Linearnom ekstrapolacijom moguće je približno procijeniti debljinu tankog filma koja je potrebna za redukciju veličine pora supstrata do željene veličine.



Slika 4.30. TEM mikrografije djelomičnog prekrivanja pore u  $\text{SiN}_x$  supstratu tankim filmom P3D1.

Gore prezentirano istraživanje prekrivanja velikih pora  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane s nanoporoznim tankim filmom pokazalo je da je moguće napraviti tanke nanoporozne membrane s veličinama pora od oko 1 nm. Osim toga pokazano je da je moguće kontrolirano smanjiti veličinu postojećih pora komercijalno dostupne alumina membrane depozicijom tankog filma određene debljine. Veličina pore supstrata može se reducirati do željene veličine koja ovisi o namjeni. Tako su pore prvobitne veličine 200 nm reducirane na veličinu od oko  $\sim 120$  nm nakon depozicije tankog filma P3D1 debljine 40 nm.

## 5. ZAKLJUČAK

U disertaciji su istraživani nanostrukturirani tanki filmovi dobiveni metodom magnetronskog rasprašenja. Svojstva tankih filmova opisana u disertaciji primarno su istraživana za upotrebu u fotonaponskim ćelijama, ali ovakvi tanki filmovi primjenjivi su i za druge optoelektrične uređaje. Uzorci s germanijevim kvantnim točkama dobiveni su procesom samouređenja u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Dušik dodan u manjim koncentracijama vrlo slabo utječe na veličinu, oblik i raspored kvantnih točaka. Točnije, malo povećava uređenje sustava, dok za veće koncentracije zapravo ometa proces samouređenja. Efekt dodatka dušika puno je veći na električna svojstva pripremljenih materijala nego na struktura. Promjena depozicijskih uvjeta omogućava kontrolu radijusa kvantnih točaka te njihove međusobne udaljenosti. S porastom temperature podloge raste bočni radijus kvantnih točaka. Debljina tankog filma smanjuje se porastom temperature depozicije. Vrijednost paralelnog otpora raste s porastom koncentracije dušika što je vjerojatno posljedica smanjenja koncentracije defekata prisutnih na međupovršini  $\text{Ge}/\text{GeO}_2$ . Za uzorak deponiran pri povišenoj temperaturi ( $500\text{ }^\circ\text{C}$ ) kvantna efikasnost prelazi 100 % što je vjerojatno posljedica fenomena generacije višestrukih ekscitona.

Geometrijski parametri 3D mreže kvantnih žica germanija mogu se kontrolirati kroz promjenu parametara depozicije (temperatura podloge prilikom depozicije, snaga mete germanija). Pokazano je da dodatak dušika u radni plin prilikom depozicije utječe na struktura i električna svojstva uzoraka. Okomita separacija između čvorišta kvantnih žica raste s porastom udjela dušika te malo raste debljina tankog filma. Energetski procjep uzoraka smanjuje se s porastom udjela dušika u uzorcima. Vodljivost tankih filmova s germanijevim kvantnim žicama očekivano je veća od vodljivost filmova s germanijevim kvantnim točkama budući da germanij tvori kontinuiranu mrežu kroz uzorak što olakšava prijenos nositelja naboja do elektroda. Efekt generacije višestrukih ekscitona veći je za uzorke s kvantnim žicama u odnosu na uzorke s kvantnim točkama što je vjerojatno posljedica usporenog procesa Augerove rekombinacije i veće interakcije između elektrona i šupljina. Kod uzoraka s kvantnim žicama efekt generacije višestrukih ekscitona vidljiv je odmah nakon depozicije (bez dodatne termičke obrade koja je neophodna kod uzoraka s kvantnim točkama).

Termičkom obradom uzoraka s 3D mrežom germanijevih kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici pripremljeni su uzorci s uređenom 3D mrežom nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Geometrijska svojstva nastalih nanošupljina jednaka su geometrijskim svojstvima germanijevih kvantnih žica koje su bile prisutne u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici prije termičke obrade. Provedena je detaljna analiza ovisnosti strukturnih parametara 3D mreže germanijevih kvantnih žica u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici o uvjetima depozicije kako bi se pronašli uvjeti za dobivanje stabilne, uređene mreže nanošupljina u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Koncentracija germanija predstavlja limitirajući čimbenik za dobivanje prostorno uređene mreže nanopora u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Kada je postotak germanija u uzorku veći od 40 % dolazi do kolabiranja strukture  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrice. Prosječan

promjer pora ovako dobivene mreže nanošupljina iznosi približno 1 nm. Nanoporozne membrane pripremljene su iz tankih filmova s germanijevim kvantnim žicama u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici deponiranim preko komercijalnih membrana s višestruko većim porama. Ovim postupkom moguće je reducirati veličinu pora različitih membrana do željene veličine, ovisno o namjeni.

## 6. POPIS LITERATURE

- [1] C. Summonte, M. Allegrezza, M. Bellettato, F. Liscio, M. Canino, A. Desalvo, J. López Vidrier, S. Hernández, L. López Conesa, S. Estradé, F. Peiró, B. Garrido, P. Löper, M. Schnabel, S. Janz, R. Guerra, S. Ossicini, Silicon nanocrystals in carbide matrix, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 128 (2014) 138–149.
- [2] S. Gutsch, J. Laube, A. M. Hartel, D. Hiller, N. Zakharov, P. Werner, M. Zacharias, Charge transport in Si nanocrystal/SiO<sub>2</sub> superlattices, *J. Appl. Phys.* 113 (2013) 1–10.
- [3] C. C. Lin, H. C. Chen, Y. L. Tsai, H. V. Han, H. S. Shih, Y. A. Chang, H. C. Kuo, P. Yu, Highly efficient CdS-quantum-dot-sensitized GaAs solar cells, *Opt. Express.* 20 (2012) 319–326.
- [4] F. Hetsch, X. Xu, H. Wang, S. V. Kershaw, A. L. Rogach, Semiconductor nanocrystal quantum dots as solar cell components and photosensitizers: Material, charge transfer, and separation aspects of some device topologies, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1879–1887.
- [5] S. Saeed, C. De Weerd, P. Stallinga, F. C. Spoor, A. J. Houtepen, L. D. A. Siebbeles, T. Gregorkiewicz, Carrier multiplication in germanium nanocrystals, *Light Sci. Appl.* 4 (2015) 1–6.
- [6] M. Gordi, H. Ramezani, M. K. Moravvej Farshi, Multiple exciton generation in Si and Ge nanocrystals: an ab initio comparative study, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 6374–6379.
- [7] A. Terrasi, S. Cosentino, I. Crupi, S. Mirabella, *Nanotechnology and Photovoltaic: Light energy harvesting with group IV nanostructures*, Jenny Stanford Publishing, New York, 2015, str. 317–348.
- [8] É. B. Kaganovich, É. G. Manoïlov, E. V. Begun, Photoluminescence of germanium quantum dots formed by pulsed laser ablation, *Semiconductors* 41 (2007) 172–175.
- [9] W. T. Xu, H. L. Tu, D. L. Liu, R. Teng, Q. H. Xiao, Q. Chang, Self-assembled SiGe quantum dots embedded in Ge matrix by Si ion implantation and subsequent annealing, *J. Nanoparticle Res.* 14 (2012) 1–6.
- [10] M. Buljan, U. V. Desnica, M. Ivanda, N. Radić, P. Dubček, G. Dražić, K. Salamon, S. Bernstorff, V. Holý, Formation of three-dimensional quantum-dot superlattices in amorphous systems: experiments and Monte Carlo simulations, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 1–11.
- [11] M. C. Beard, J. M. Luther, A. J. Nozik, Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1282–1288.
- [12] N. Nekić, J. S. Parramon, I. Bogdanović Radović, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Ivanda, M. Buljan, Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: Tuning the optical absorption by the core and shell size, *Nanophotonics* 6 (2017) 1055–1062.
- [13] L. Basioli, J. S. Parramon, V. Despoja, S. Fazinić, I. Bogdanović Radović, I. Božičević Mihalić, K. Salamon, N. Nekić, M. Ivanda, G. Dražić, S. Bernstorff, G. Aquilanti, M. Mičetić, Ge quantum dots coated with metal shells (Al, Ta, and Ti) embedded in alumina thin films for solar energy conversion, *ACS Appl. Nano Mater.* 3 (2020) 8640–8650.
- [14] V. Despoja, L. Basioli, J. S. Parramon, M. Mičetić, Optical absorption in array of Ge/Al-shell nanoparticles in an alumina matrix, *Sci. Rep.* 10 (2020) 1–12.



- [15] S. Baldovino, A. Molle, M. Fanciulli, Influence of the oxidizing species on the Ge dangling bonds at the (100) Ge/GeO<sub>2</sub> interface, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 2008–2011.
- [16] F. S. Minaye Hashemi, S. Thombare, A. F. I. Morral, M. L. Brongersma, P. C. McIntyre, Effects of surface oxide formation on germanium nanowire band-edge photoluminescence, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013) 1–4.
- [17] K. Kita, S. Suzuki, H. Nomura, T. Takahashi, T. Nishimura, A. Toriumi, Direct evidence of GeO volatilization from GeO<sub>2</sub>/Ge and impact of its suppression on GeO<sub>2</sub>/Ge metal-insulator-semiconductor characteristics, *Jpn. J. Appl. Phys.* 47 (2008) 2349–2353.
- [18] G. Copetti, G. V. Soares, C. Radtke, Stabilization of the GeO<sub>2</sub>/Ge interface by nitrogen incorporation in a one-step NO thermal oxynitridation, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 8 (2016) 27339–27345.
- [19] S. K. Wang, K. Kita, C. H. Lee, T. Tabata, T. Nishimura, K. Nagashio, A. Toriumi, Desorption kinetics of GeO from GeO<sub>2</sub>/Ge structure, *J. Appl. Phys.* 108 (2010) 1–8.
- [20] X. Wang, T. Nishimura, T. Yajima, A. Toriumi, Thermal oxidation kinetics of germanium, *Appl. Phys. Lett.* 111 (2017) 1–5.
- [21] H. U. Osmanbeyoglu, T. B. Hur, H. K. Kim, Thin alumina nanoporous membranes for similar size biomolecule separation, *J. Memb. Sci.* 343 (2009) 1–6.
- [22] X. Chen, W. Zhang, Y. Lin, Y. Cai, M. Qiu, Y. Fan, Preparation of high-flux  $\gamma$ -alumina nanofiltration membranes by using a modified sol-gel method, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (2015) 195–203.
- [23] S. Alami Younssi, A. Larbot, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, X. Chen, W. Zhang, Y. Lin, Y. Cai, M. Qiu, Y. Fan, Gamma alumina nanofiltration membrane: application to the rejection of metallic cations, *Microporous Mesoporous Mater.* 214 (1994) 195–203.
- [24] A. Yamaguchi, K. Hotta, N. Teramae, Optical waveguide sensor based on a porous anodic alumina/aluminum multilayer film, *Anal. Chem.* 81 (2009) 105–111.
- [25] L. Juhász, J. Mizsei, A simple humidity sensor with thin film porous alumina and integrated heating, *Procedia Eng.* 5 (2010) 701–704.
- [26] A. Sciuto, M. C. Mazzillo, S. Di Franco, G. Mannino, P. Badala, L. Renna, C. Caruso, G. Korotcenkov, B. K. Cho, Z. H. Zargar, T. Islam, S. Kladsomboon, T. Kerdcharoen, P. Kuang, K. Constant, A. Yamaguchi, K. Hotta, N. Teramae, S. Shaik, A. K. Tiwari, S. A. Ramakrishna, Alcohol sensor based on gold-coated nanoporous anodic alumina membrane, *Anal. Chim. Acta.* 81 (2019) 105–111.
- [27] Z. Jin, F. Meng, J. Liu, M. Li, L. Kong, J. Liu, A novel porous anodic alumina based capacitive sensor towards trace detection of PCBs, *Sensors Actuators, B Chem.* 157 (2011) 641–646.
- [28] C. Huang, W. Xie, M. Yang, J. Dai, B. Zhang, Optical fiber Fabry-Perot humidity sensor based on porous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, *IEEE Photonics Technol. Lett.* 27 (2015) 2127–2130.
- [29] K. O. S. Silva, C. A. Paskocimas, F. R. Oliveira, J. H. O. Nascimento, A. Zille, Development of porous alumina membranes for treatment of textile effluent, *Desalin. Water Treat.* 57 (2016) 2640–2648.

- [30] R. Sagar, A. Rao, Increasing the silicon solar cell efficiency with transition metal oxide nano-thin films as anti-reflection coatings, *Mater. Res. Express.* 7 (2020) 1–10.
- [31] M. Grundmann, *Physics of semiconductors: An introduction including nanophysics and applications*, Vol. 11. Springer, Berlin, 2010, str. 57–62.
- [32] T. Edvinsson, Optical quantum confinement and photocatalytic properties in two-, one- and zero-dimensional nanostructures, *R. Soc. Open Sci.* 5 (2018) 1–17.
- [33] O. E. Semonin, J. M. Luther, M. C. Beard, Quantum dots for next-generation photovoltaics, *Mater. Today.* 15 (2012) 508–515.
- [34] L. Manna, Lead halide perovskite nanocrystals, PhD Thesis, L'Università degli Studi di Genova (2019)
- [35] S. Cosentino, A. M. Mio, E. G. Barbagiovanni, R. Raciti, R. Bahariqushchi, M. Miritello, G. Nicotra, A. Aydinli, C. Spinella, A. Terrasi, S. Mirabella, The role of the interface in germanium quantum dots: when not only size matters for quantum confinement effects, *Nanoscale* 7 (2015) 11401–11408.
- [36] A. I. Onyia, H. I. Ikeri, A. N. Nwobodo, Theoretical study of the quantum confinement effects on quantum dots using particle in a box model, *J. Ovonic Res.* 14 (2018) 49–54.
- [37] R. Höll, M. Kling, E. Schroll, Metallogenesis of germanium - A review, *Ore Geol. Rev.* 30 (2007) 145–180.
- [38] S. Cosentino, M. Miritello, I. Crupi, G. Nicotra, F. Simone, C. Spinella, A. Terrasi, S. Mirabella, Room temperature efficient light detection by amorphous Ge quantum wells, *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 1–7.
- [39] C. H. Lee, T. Tabata, T. Nishimura, K. Nagashio, K. Kita, A. Toriumi, Ge/GeO<sub>2</sub> interface control with high-pressure oxidation for improving electrical characteristics, *Appl. Phys. Express.* 2 (2009) 1–4.
- [40] S. R. M. Da Silva, G. K. Rolim, G. V. Soares, I. J. R. Baumvol, C. Krug, L. Miotti, F. L. Freire, M. E. H. Da Costa, C. Radtke, Oxygen transport and GeO<sub>2</sub> stability during thermal oxidation of Ge, *Appl. Phys. Lett.* 100 (2012) 2010–2014.
- [41] A. J. Gatesman, J. Waldman, M. Ji, C. Musante, S. Yngvesson, An anti-reflection coating for silicon optics at terahertz frequencies, *IEEE Microw. Guid. Wave Lett.* 10 (2000) 264–266.
- [42] L. A. Dobrzański, M. Szindler, A. Drygała, M. M. Szindler, Silicon solar cells with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> antireflection coating, *Cent. Eur. J. Phys.* 12 (2014) 666–670.
- [43] R. S. Bonilla, B. Hoex, P. Hamer, P. R. Wilshaw, Dielectric surface passivation for silicon solar cells: review, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 214 (2017) 1–30.
- [44] S. R. C. Pinto, A. G. Rolo, M. J. M. Gomes, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, J. Grenzer, A. Mücklich, D. J. Barber, S. Bernstorff, M. Buljan, Formation of void lattice after annealing of Ge quantum dot lattice in alumina matrix, *Appl. Phys. Lett.* 97 (2010) 1–13.
- [45] S. Hoda, I. Zeqiri, B. Baruti, M. Sadiku, M. Kelmendi, A. Hoda, Priprava aluminij-oksidge ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) keramike visoke čistoće za oblikovanje ekstrudiranjem, *Kem. Ind.* 63 (2014) 397–404.
- [46] A. J. Dekker, H. M. A. Urquhart, On the capacity of porous aluminum oxide layers, *Can. J. Res.* 28b (1950) 541–550.

- [47] J. Dong, Y. S. Lin, M. Kanezashi, Z. Tang, Microporous inorganic membranes for high temperature hydrogen purification, *J. Appl. Phys.* 104 (2008) 1–18.
- [48] M. V. Sofianos, D. A. Sheppard, E. Ianni, T. D. Humphries, M. R. Rowles, S. Liu, C. E. Buckley, Novel synthesis of porous aluminium and its application in hydrogen storage, *J. Alloys Compd.* 702 (2017) 309–317.
- [49] D. Korelskiy, M. Grahn, P. Ye, M. Zhou, J. Hedlund, A study of CO<sub>2</sub>/CO separation by sub-micron b-oriented MFI membranes, *RSC Adv.* 6 (2016) 65475–65482.
- [50] Z. Zhou, Z. Li, L. Li, Preparation and characterization of nanoporous alumina membrane made by two-step anodization, *Key Eng. Mater.* 396–398 (2009) 599–602.
- [51] M. Elyaagoubi, Y. Najih, M. Khadiri, A. Outzourhitb, Mustapha Mabrouki, Evolution of the pore size distribution in nanoporous alumina membranes with anodization voltage in oxalic acid, *J. Mater. Sci. Eng. B.* 5 (2015) 248–253.
- [52] M. A. Mir, M. A. Shah, P. A. Ganai, Nanoporous anodic alumina (NAA) prepared in different electrolytes with different pore sizes for humidity sensing, *J. Solid State Electrochem.* 24 (2020) 1679–1686.
- [53] H. Asoh, T. Masuda, S. Ono, Nanoporous  $\alpha$ -alumina membranes with pore diameters tunable over wide range of 30–350 nm, *ECS Trans.* 69 (2015) 225–233.
- [54] M. Pandey, K. Tyagi, P. Mishra, D. Saha, K. Sengupta, S. S. Islam, Nanoporous morphology of alumina films prepared by sol-gel dip coating method on alumina substrate, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 64 (2012) 282–288.
- [55] J. Schaep, C. Vandecasteele, B. Peeters, J. Luyten, C. Dotremont, D. Roels, Characteristics and retention properties of a mesoporous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> membrane for nanofiltration, *J. Memb. Sci.* 163 (1999) 229–237.
- [56] S. Akbarnezhad, S. M. Mousavi, R. Sarhaddi, Sol-gel synthesis of alumina-titania ceramic membrane: Preparation and characterization, *Indian J. Sci. Technol.* 3 (2010) 1048–1051.
- [57] A. Larbot, S. Alami-Younssi, M. Persin, J. Sarrazin, L. Cot, Preparation of a  $\gamma$ -alumina nanofiltration membrane, *J. Memb. Sci.* 97 (1994) 167–173.
- [58] B. J. Baliga, *Fundamentals of power semiconductor devices*, Springer Science & Business Media, Berlin, 2010, str. 28–85
- [59] N. Guerra, M. Guevara, C. Palacios, F. Crupi, Operation and physics of photovoltaic solar cells: an overview, *I+D Tecnológico.* 14 (2018) 84–95.
- [60] S. Rühle, Tabulated values of the Shockley-Queisser limit for single junction solar cells, *Sol. Energy.* 130 (2016) 139–147.
- [61] I. Martil, G. Gonzalez Diaz, Determination of the dark and illuminated characteristic parameters of a solar cell from *I-V* characteristics, *Eur. J. Phys.* 13 (1992) 193–197.
- [62] C. M. Proctor, T. Q. Nguyen, Effect of leakage current and shunt resistance on the light intensity dependence of organic solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 106 (2015) 1–5.
- [63] M. Diantoro, T. Suprayogi, A. Hidayat, A. Taufiq, A. Fuad, R. Suryana, Shockley's equation fit analyses for solar cell parameters from *I-V* curves, *Int. J. Photoenergy.* 2018 (2018) 1–7.

- [64] J. Cubas, S. Pindado, C. De Manuel, Explicit expressions for solar panel equivalent circuit parameters based on analytical formulation and the Lambert W-function, *Energies* 7 (2014)
- [65] J. Su, Y. Zhang, C. Zhang, T. Gu, M. Yang, Parameter extraction of photovoltaic single-diode model using integrated current-voltage error criterion, *J. Renew. Sustain. Energy*. 12 (2020) 1–12.
- [66] W. Shockley, H. J. Queisser, Detailed balance limit of efficiency of *p-n* junction solar cells, *J. Appl. Phys.* 32 (1961) 510–519.
- [67] A. Morales Acevedo, *Solar cells: Research and application perspectives*, Books on Demand, Hamburg, 2013, str. 1–26.
- [68] M. C. Hanna, A. J. Nozik, Solar conversion efficiency of photovoltaic and photoelectrolysis cells with carrier multiplication absorbers, *J. Appl. Phys.* 100 (2006) 1–8.
- [69] Y. J. Lee, B. S. Kim, S. M. Ifitiquar, C. Park, J. Yi, Silicon solar cells: Past, present and the future, *J. Korean Phys. Soc.* 65 (2014) 355–361.
- [70] A. Polman, M. Knight, E. C. Garnett, B. Ehrler, W. C. Sinke, Photovoltaic materials: present efficiencies and future challenges, *Science* 352 (2016) 1–11.
- [71] S. Kolodinski, J. H. Werner, T. Wittchen, H. J. Queisser, Quantum efficiencies exceeding unity due to impact ionization in silicon solar cells, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 2405–2407.
- [72] H. Goodwin, T. C. Jellicoe, N. L. K. Davis, M. L. Böhm, Multiple exciton generation in quantum dot-based solar cells, *Nanophotonics* 7 (2018) 111–126.
- [73] M. C. Beard, Multiple exciton generation in semiconductor quantum dots, *J. Phys. Chem. Lett.* 2 (2011) 1282–1288.
- [74] Y. Zhang, G. Wu, F. Liu, C. Ding, Z. Zou, Q. Shen, Photoexcited carrier dynamics in colloidal quantum dot solar cells: Insights into individual quantum dots, quantum dot solid films and devices, *Chem. Soc. Rev.* 49 (2020) 49–84.
- [75] M. C. Beard, J. M. Luther, O. E. Semonin, A. J. Nozik, Third generation photovoltaics based on multiple exciton generation in quantum confined semiconductors, *Acc. Chem. Res.* 46 (2013) 1252–1260.
- [76] F. Yang, S. R. Forrest, Photocurrent generation in nanostructured organic solar cells, *ACS Nano*. 2 (2008) 1022–1032.
- [77] D. J. Wehenkel, K. H. Hendriks, M. M. Wienk, R. A. J. Janssen, The effect of bias light on the spectral responsivity of organic solar cells, *Org. Electron.* 13 (2012) 3284–3290.
- [78] C. Li, J. Q. Xi, M. F. Schubert, E. F. Schubert, M. Chen, S. Y. Lin, W. Liu, J. A. Smart, S. H. Lee, J. Choi, H. Choi, B. Min, A. Chen, Q. Yuan, K. Zhu, J. A. del Río, W. M. Abdulridha, M. O. Dawood, F. Patel, M. A. Baig, T. Laoui, K. Harada, K. Munakata, M. Itoh, T. Yatagai, Y. Honda, S. Umegaki, M. Shaban, H. Hamdy, F. Shahin, S. W. Ryu, R. Georgiev, B. Georgieva, M. Vasileva, P. Ivanov, T. Babeva, P. Innocenzi, L. Malfatti, Mesoporous thin films: Properties and applications, *Rev. Mex. Fis.* 42 (2016) 4198–4216.
- [79] M. Khardani, M. Bouaïcha, B. Bessaïs, Bruggeman effective medium approach for modelling optical properties of porous silicon: Comparison with experiment, *Phys. Status Solidi C* 4 (2007) 1986–1990.

- [80] J. Chen, B. Wang, Y. Yang, Y. Shi, G. Xu, P. Cui, Porous anodic alumina with low refractive index for broadband graded-index antireflection coatings, *Appl. Opt.* 51 (2012) 6839–6843.
- [81] M. Buljan, S. R. C. Pinto, A. G. Rolo, J. Martín Sánchez, M. J. M. Gomes, J. Grenzer, A. Mücklich, S. Bernstorff, V. Holý, Self-assembling of Ge quantum dots in an alumina matrix, *Phys. Rev. B.* 82 (2010) 1–7.
- [82] M. Buljan, M. Jerčinović, Z. Siketić, I. Bogdanović-Radović, I. Delač Marion, M. Kralj, M. Ivanda, A. Turković, G. Dražić, S. Bernstorff, N. Radić, Tuning the growth properties of Ge quantum dot lattices in amorphous oxides by matrix type, *J. Appl. Crystallogr.* 46 (2013) 1490–1500.
- [83] S. R. C. Pinto, M. Buljan, A. Chahboun, M. A. Roldan, S. Bernstorff, M. Varela, S. J. Pennycook, N. P. Barradas, E. Alves, S. I. Molina, M. M. D. Ramos, M. J. M. Gomes, Tuning the properties of Ge-quantum dots superlattices in amorphous silica matrix through deposition conditions, *J. Appl. Phys.* 111 (2012) 1–7.
- [84] N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. S. Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, M. Mičetić, Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  and  $\text{SiC}$  matrices, *Nanotechnology.* 30 (2019) 1–7.
- [85] M. Tkalčević, L. Basioli, K. Salamon, I. Šarić, J. S. Parramon, M. Bubaš, I. Bogdanović Radović, S. Bernstorff, Z. Fogarassy, K. Balázs, M. Petravić, M. Mičetić, Ge quantum dot lattices in alumina prepared by nitrogen assisted deposition: Structure and photoelectric conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 218 (2020) 1–10.
- [86] L. Basioli, M. Tkalčević, I. Bogdanović-Radović, G. Dražić, P. Nadazdy, P. Siffalovic, K. Salamon, M. Mičetić, 3D networks of Ge quantum wires in amorphous alumina matrix, *Nanomaterials* 10 (2020) 1–11.
- [87] P. J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: A review of recent developments and applications, *Vacuum.* 56 (2000) 159–172.
- [88] J. E. Brittain, The magnetron and the beginnings of the microwave age, *Phys. Today.* 38 (1985) 60–67.
- [89] M. Qadir, Y. Li, C. Wen, Ion-substituted calcium phosphate coatings by physical vapor deposition magnetron sputtering for biomedical applications: A review, *Acta Biomater.* 89 (2019) 14–32.
- [90] A. Samavati, M. K. Mustafa, Z. Othaman, S. K. Ghoshal, Ge nanoislands grown by radio frequency magnetron sputtering: comprehensive investigation of surface morphology and optical properties, *J. Nanomater.* 2015 (2015) 1–20.
- [91] A. Samavati, Z. Othaman, S. K. Ghoshal, M. R. Dousti, M. R. Abdul Kadir, Substrate temperature dependent surface morphology and photoluminescence of germanium quantum dots grown by radio frequency magnetron sputtering, *Int. J. Mol. Sci.* 13 (2012) 12880–12889.
- [92] B. Zhang, S. Shrestha, S.J. Huang, P. Aliberti, M.A. Green, G. Conibeer, Structural studies of multilayered Ge nanocrystals embedded in  $\text{SiO}_2$  matrix fabricated using magnetron sputtering, *Energy Procedia.* 2 (2010) 243–250.
- [93] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, Grazing incidence small angle X-ray scattering: new tool for studying thin film growth, *J. Appl. Crystallogr.* 22 (1989) 528–532.

- [94] M. Buljan, K. Salamon, P. Dubcek, S. Bernstorff, I. D. Desnica Franković, O. Milat, U. V. Desnica, Analysis of 2D GISAXS patterns obtained on semiconductor nanocrystals, *Vacuum*. 71 (2003) 65–70.
- [95] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Probing surface and interface morphology with grazing incidence small angle X-ray scattering, *Surf. Sci. Rep.* 64 (2009) 255–380.
- [96] M. Buljan, N. Radić, S. Bernstorff, G. Draić, I. Bogdanović Radović, V. Hol, Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: Application to the study of quantum dot lattices, *Acta Crystallogr. Sect. A* 68 (2012) 124–138.
- [97] L. Basioli, K. Salamon, M. Tkalčević, I. Mekterović, S. Bernstorff, M. Mičetić, Application of GISAXS in the investigation of three-dimensional lattices of nanostructures, *Crystals* 9 (2019) 1–13.
- [98] M. Buljan, M. Karlušić, N. Nekić, M. Jerčinović, I. Bogdanović Radović, S. Bernstorff, N. Radić, I. Mekterović, GISAXS analysis of ion beam modified films and surfaces, *Comput. Phys. Commun.* 212 (2017) 69–81.
- [99] M. Jerčinović, N. Radić, M. Buljan, J. Grenzer, I. Delač-Marion, M. Kralj, I. Bogdanović Radović, R. Hübner, P. Dubček, K. Salamon, S. Bernstorff, Self-assembled growth of Ni nanoparticles in amorphous alumina matrix, *J. Nanoparticle Res.* 16 (2014) 1–10.
- [100] K. Salamon, Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva, doktorska disertacija, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno–matematički fakultet (2009)
- [101] M. Losurdo, M. Bergmair, G. Bruno, D. Cattelan, C. Cobet, A. De Martino, K. Fleischer, Z. Dohčević Mitrović, N. Esser, M. Galliet, R. Gajić, D. Hemzal, K. Hingerl, R. Ossikovski, O. Saxl, Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives, *J. Nanoparticle Res.* 11 (2009) 1521–1554.
- [102] K. Vedam, Spectroscopic ellipsometry: A historical overview, *Thin Solid Films* 313–314 (1998) 1–9.
- [103] G. Lérondel, R. Romestain, Fresnel coefficients of a rough interface, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 2740–2742
- [104] M. P. Seah, The quantitative analysis of surfaces by XPS: A review, *Surf. Interface Anal.* 2 (1980) 222–239.
- [105] B. J. Inkson, Scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) for materials characterization, *Materials characterization using nondestructive evaluation (NDE) methods*, Woodhead Publishing, Sawston, 2016, str. 17–43.
- [106] K. Yasuda, Time-of-flight ERDA for depth profiling of light elements, *Quantum Beam Sci.* 4 (2020) 1-15.
- [107] K. Gelderman, L. Lee, S.W. Donne, Flat-band potential of a semiconductor: Using the Mott – Schottky equation, *J. Chem. Educ.* 84 (2007) 685–688.
- [108] N. Ray, N. Gupta, M. Adhikary, N. Nekić, L. Basioli, G. Dražić, S. Bernstorff, M. Mičetić, Influence of structure on electronic charge transport in 3D Ge nanowire networks in an alumina matrix, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–9.

- [109] M. Buljan, N. Radić, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, K. Salamon, M. Jerčinović, M. Ivanda, G. Dražić, S. Bernstorff, Influence of annealing conditions on the structural and photoluminescence properties of Ge quantum dot lattices in a continuous Ge + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film, *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 210 (2013) 1516–1521.
- [110] Y. M. Niquet, G. Allan, C. Delerue, M. Lannoo, Quantum confinement in germanium nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 1182–1184.
- [111] M. Wen, C. Q. Hu, Q. N. Meng, Z. D. Zhao, Y.D. Su, W. T. Zheng, Effects of nitrogen flow rate on the preferred orientation and phase transition for niobium nitride films grown by direct current reactive magnetron sputtering, *J. Phys. D. Appl. Phys.* 42 (2008) 1–8.
- [112] G. Lu, L. Yu, H. Ju, B. Zuo, J. Xu, Influence of nitrogen content on the thermal diffusivity of TiN films prepared by magnetron sputtering, *Surf. Eng.* 36 (2020) 192–198.
- [113] T. N. Nunley, N. S. Fernando, N. Samarasingha, J. M. Moya, C. M. Nelson, A. A. Medina, S. Zollner, Optical constants of germanium and thermally grown germanium dioxide from 0.5 to 6.6 eV via a multisample ellipsometry investigation, *J. Vac. Sci. Technol. B.* 34 (2016) 1–10.
- [114] M. Buljan, N. Radić, J. S. Paramon, V. Janički, J. Grenzer, I. Bogdanović Radović, Z. Siketić, M. Ivanda, A. Utrobičić, R. Hübner, R. Weidauer, V. Valeš, J. Endres, T. Car, M. Jerčinović, J. Roško, S. Bernstorff, V. Holy, Production of three-dimensional quantum dot lattice of Ge/Si core-shell quantum dots and Si/Ge layers in an alumina glass matrix, *Nanotechnology* 26 (2015) 1–10.
- [115] M. Buljan, N. Radić, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, M. Karlušić, J. Grenzer, S. Prucnal, G. Dražić, G. Pletikapić, V. Svetličić, M. Jerčinović, S. Bernstorff, V. Holý, Ge quantum dot lattices in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers, *J. Nanoparticle Res.* 15 (2013) 1–13.
- [116] E. G. Barbagioanni, D. J. Lockwood, P. J. Simpson, L. V. Goncharova, Quantum confinement in Si and Ge nanostructures: Theory and experiment, *Appl. Phys. Rev.* 1 (2014) 1–8.
- [117] Q. Cai, H. Zhou, F. Lu, Enhanced infrared response of Si base *p-n* diode with self-assembled Ge quantum dots by thermal annealing, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 3376–3379.
- [118] A. Gontean, S. Lica, S. Bularka, R. Szabo, D. Lascu, A novel high accuracy PV cell model including self heating and parameter variation, *Energies* 11 (2018) 1–21.
- [119] M. N. I. Sarkar, Effect of various model parameters on solar photovoltaic cell simulation: a SPICE analysis, *Renewables Wind. Water, Sol.* 3 (2016) 1–21.
- [120] B. Filippone, C. Donaldson, M. Shayesteh, D. O’Connell, K. Huet, I. T. Tresonne, F. Crupi, R. Duffy, Electrical characterization of the influence of the annealing energy density on carrier lifetimes in germanium, *ECS J. Solid State Sci. Technol.* 5 (2016) P3013–P3017.
- [121] A. C. Bartnik, A. L. Efros, W. K. Koh, C. B. Murray, F. W. Wise, Electronic states and optical properties of PbSe nanorods and nanowires, *Phys. Rev. B* 82 (2010) 1–16.
- [122] L. A. Padilha, J. T. Stewart, R. L. Sandberg, W. K. Bae, W. K. Koh, J. M. Pietryga, V. I. Klimov, Aspect ratio dependence of auger recombination and carrier multiplication in PbSe nanorods, *Nano Lett.* 13 (2013) 1092–1099.
- [123] A. Vincent, S. Babu, E. Brinley, A. Karakoti, S. Deshpande, S. Seal, Role of catalyst on refractive index tunability of porous silica antireflective coatings by sol-gel technique, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 8291–8298.

- [124] F. Chen, H. Amekura, Y. Jia, Photonic structures based on thin films produced by ion beams, Ion irradiation of dielectrics for photonic applications, Springer series in optical sciences, Vol. 231, Springer, Singapore, 2020, str. 45–60



## Životopis

Marija Tkalčević [REDACTED] Osnovnu školu i opću gimnaziju pohađala je u Samoboru. Godine 2018. diplomirala je na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Diplomski rad “Sol-gel sinteza kodopiranog perovskita” izradila je pod mentorstvom prof. dr. sc. Stanislava Kurajice. Iste godine zaposlena je na Institutu Ruđer Bošković na Zavodu za fiziku materijala u Laboratoriju za tanke filmove na projektu *Unaprijeđenje solarnih ćelija i modula kroz istraživanje i razvoj*, a od 2019. godine do sada je zaposlena kao doktorandica na projektu *3D mreže kompleksnih Ge-baziranih nanostrukture u staklima: svojstva i primjene*, financiranog od strane Hrvatske zaklade za znanost. Poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij Kemijsko inženjerstvo i primijenjena kemija upisuje u listopadu 2018. godine, na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilišta u Zagrebu. Objavila je osam znanstvenih radova, od kojih je na četiri prvi autor.

### Popis objavljenih radova

- M. Tkalčević, D. Borščak, I. Periša, I. Bogdanović-Radović, I. Šarić, M. Petravić, S. Bernstorff, M. Mičetić, Multiple exciton generation in 3D-ordered networks of Ge quantum wires in alumina matrix, *Materials* 15 (2022), 1–12.
- M. Tkalčević, J. Sancho-Parramon, L. Basioli, M. Bubaš, G. Dražić, P. Nadazdy, P. Siffalovica, M. Mičetić, 3D networks of nanopores in alumina: Structural and optical properties, *Microporous Mesoporous Mater.* 325 (2021) 1–8.
- M. Tkalčević, M. Gotić, L. Basioli, M. Lihter, G. Dražić, S. Bernstorff, T. Vuletić, M. Mičetić, Deposition of thin alumina films containing 3D ordered network of nanopores on porous substrates, *Materials*, 13 (2020) 1–11
- M. Tkalčević, L. Basioli, K. Salamon, I. Šarić, J.S. Parramon, M. Bubaš, I. Bogdanović-Radović, S. Bernstorff, Z. Fogarassy, K. Balázs, M. Petravić, M. Mičetić, Ge quantum dot lattices in alumina prepared by nitrogen assisted deposition: Structure and photoelectric conversion efficiency, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 218 (2020) 1–10.
- L. Basioli, M. Tkalčević, I. Bogdanović-Radović, G. Dražić, P. Nadazdy, P. Siffalovic, K. Salamon, M. Mičetić, 3D networks of Ge quantum wires in amorphous alumina matrix, *Nanomaterials.* 10 (2020) 1–11.
- K. Mužina, M. Tkalčević, F. Brleković, I.K. Munda, V. Mandić, J. Šipušić, S. Kurajica, Sol-gel Synthesis and Characterization of Lithium and Cerium Codoped Perovskite, *J. Mater. Appl.* 9 (2020) 17–24.
- L. Basioli, K. Salamon, M. Tkalčević, I. Mekterović, S. Bernstorff, M. Mičetić, Application of GISAXS in the investigation of three-dimensional lattices of nanostructures, *Crystals.* 9 (2019) 1–13.
- S. Kurajica, V. Mandić, M. Tkalčević, K. Mužina, I. K. Munda, Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije, *Kem. Ind.* 68 (2019) 415–426.