

# Istraživanje solarnih ćelija baziranih na samouređenim Ge kvantnim točkama u staklu

---

**Basioli, Lovro**

**Master's thesis / Diplomski rad**

**2016**

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

*Permanent link / Trajna poveznica:* <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:230826>

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

*Download date / Datum preuzimanja:* **2024-07-23**



*Repository / Repozitorij:*

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

Lovro Basioli

ISTRAŽIVANJE SOLARNIH ČELIJA BAZIRANIH  
NA SAMOUREĐENIM Ge KVANTNIM TOČKAMA  
U STAKLU

Diplomski rad

Zagreb, 2016.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU  
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET  
FIZIČKI ODSJEK

SMJER: ISTRAŽIVAČKI SMJER

**Lovro Basioli**

Diplomski rad

**Istraživanje solarnih ćelija baziranih  
na samouređenim Ge kvantnim  
točkama u staklu**

Voditelj diplomskog rada: Maja Buljan

Ocjena diplomskog rada: \_\_\_\_\_

Povjerenstvo: 1. \_\_\_\_\_

2. \_\_\_\_\_

3. \_\_\_\_\_

Datum polaganja: \_\_\_\_\_

Zagreb, 2016.

Ovaj diplomski rad rađen je u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković. Zahvaljujem se cijeloj grupi na pomoći u laboratoriju i pri analizi. Posebne zahvale idu mentorici dr. Maji Buljan i mag. Nikolini Nekić koje su sa mnom podijelile ured te nebrojeno savjeta i komentara. Zahvaljujem se roditeljima koji su mi osigurali financijske i ostale uvjete da uspješno završim fakultet i naravno mojoj Nikolini na bezuvjetnoj podršci radi koje sam ipak položio sve ispite koje mi se nije dalo i dogurao do diplome.

## Sažetak

Nanotehnologija je jedan od glavnih nosača tehnološkog napretka današnjice. Jedan od aspekata je i razvoj materijala s nanočesticama koji je zanimljiv radi mogućnosti podešavanja raznih svojstava mijenjanjem veličine. Naime, kod dovoljno malih dimenzija prestaje vrijediti aproksimacija gibanja elektrona u beskonačno dugačkom periodičkom potencijalu pa svojstva materijala počinju ovisiti o dimenzijama. To jest, ako možemo kontrolirati dimenzije i raspodjelu nanočestica, možemo kontrolirati i svojstva materijala. Za izradu solarnih ćelija mogu se koristiti poluvodičke nanočestice, a optička se svojstva takvih materijala mogu optimizirati za bolje prikupljanje energije iz sunčevog spektra i to bez visokih cijena materijala i proizvodnje. U ovom radu proučavane su jezgra-ljuska nanočestice s jezgrom od germanija, a ljuskom od raznih metala. Koristeći razne metode karakterizacije materijala te mjerenja optičkih svojstava pokazalo se kako odabir metala i njegovog udjela u materijalu utječe na optička svojstva. Konačno, izrađene su solarne ćelije od korištenih uzoraka te su se usporedile njihove efikasnosti.

# Investigation of solar cells based on self-assembled Ge quantum dots in glasses

## **Abstract**

Nanotechnology is one of the main reasons for fast technological advancement of today. One of the aspects is development of materials with nanoparticles that is interesting because of the possibility of optimizing different properties by changing their size. Apparently, at sizes small enough, the approximation of infinitely long periodic potential stops working so the properties start depending on sizes. Thus, if we can control the size and distribution of nanoparticles, we can control properties of the material. Solar cells can be designed using semi-conductor nanoparticles so optical properties can be optimized for better absorption of sunlight without high prices of materials and production. In this work, core-shell nanoparticles with germanium core and metal shell are studied. Using different methods for characterisation of materials and measuring optical properties, it is shown how the choice of metal and its amount in the material determines optical properties. Finally, solar cells have been designed from researched samples and their efficiencies have been compared.

# Sadržaj

<b>1</b>	<b>Uvod</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Svojstva poluvodičkih nanočestica</b>	<b>3</b>
2.1	Efekt kvantnog zatočenja . . . . .	3
2.2	Prostorni razmještaj nanočestica . . . . .	4
2.3	Oblik nanočestica . . . . .	6
2.4	Optička svojstva . . . . .	6
<b>3</b>	<b>Eksperimentalne metode za pripremu i ispitivanja svojstava nanočestica</b>	<b>8</b>
3.1	Metoda magnetronskog rasprašenja . . . . .	9
3.2	Raspršenje X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut . . . . .	11
3.3	Ramanova spektroskopija . . . . .	15
3.4	Elipsometrija . . . . .	16
3.5	Ostale tehnike . . . . .	17
<b>4</b>	<b>Rezultati</b>	<b>18</b>
4.1	Pregled korištenih uzoraka . . . . .	18
4.2	Uređenje nanočestica u pravilne 3D strukture - nanočestične superrešetke	19
4.3	Kemijski sastav uzoraka . . . . .	21
4.4	Određivanje parametara superrešetke . . . . .	25
4.5	Optička svojstva . . . . .	27
<b>5</b>	<b>Solarna ćelija</b>	<b>31</b>
5.1	Svjetlosno pobuđena struja . . . . .	31
5.2	Fotonaponski efekt i I-V krivulja . . . . .	32
5.3	Mjerenje parametara solarne ćelije . . . . .	34
<b>6</b>	<b>Zaključak</b>	<b>38</b>

# 1 Uvod

Nanočestice se danas intenzivno istražuju, a zanimljive su radi ovisnosti raznih fizikalnih svojstava o veličini. Njihova se elektronska i optička svojstva mogu kontrolirati zahvaljujući kvantnom zatočenju [1,2]. Nadalje, veličina nanočestica je kompatibilna s današnjim potrebama tehnologije. Materijali od poluvodičkih nanočestica, kao što su istraživane germanijeve nanočestice, često pokazuju svojstva luminiscencije, elektroluminiscencije te brojna druga svojstva koja se ne opažaju u ostalim materijalima istog poluvodiča [4, 5]. Poluvodičke nanočestice su posebno zanimljive jer se efekt kvantnog zatočenja pojavljuje već za relativno velike čestice u odnosu na izolatore i metale. Stoga se poluvodičke nanočestice veličine nekoliko nanometara nazivaju i kvantnim točkama.

Posebno su zanimljive Ge nanočestice, koje pokazuju vrlo jako kvantno zatočenje, te su vrlo primjenjive u izradi fotonaponskih ćelija, svjetlosnih emitera i detektora. Prethodna istraživanja pokazala su efikasnu pripremu Ge nanočestica u raznim staklenim matricama metodom magnetronskog rasprašenja, međutim glavni nedostaci ovog načina pripreme je pojava germanijevog oksida koji uzrokuje ili značajnu redukciju emitiranog intenziteta ili emisiju povezanu s defekima u plavo-zelenom području.

Cilj ovog rada je isražiti utjecaj dodavanja vrlo tankog sloja metala oko Ge kvantne točke na osnovna optička i električna svojstva materijala, te njihovu primjenjivost za izradu solarnih ćelija. Dodavanjem metala očekuje se smanjivanje pojave germanijevog oksida, zatim utjecaj na električna i optička svojstva materijala.

Korištena metoda pripreme materijala s nanočesticama, depozicija magnetronskim rasprašenjem, pokazala se izvrsnom u svrhu dobivanja pravilnog uređenja nanočestica. Točnije, nanočestice se pravilno uređuju u nanočestične rešetke slično atomima u kristalu, naravno uz nešto višu neuređenost.

Pri izradi fotovoltaičnih uređaja, kao što su solarne ćelije, iznimno je važno poznavati kompleksni indeks loma materijala. Zahtjeva se da apsorpcija bude što veća, ali osim toga i da se fotoni apsorbiraju na način koji omogućuje dobivanje električne struje. Dodavanjem metala u materijale za solarne ćelije mora se biti jako oprezan da se dovoljno fotona ipak apsorbira u poluvodiču pobuđenjem elektrona u vodljivu vrpcu. S druge strane, poželjno je da koeficijent refleksije bude što manji jer se na takav način povećava korisnost pretvorbe energije. Iz imaginarnog indeksa loma trivijalno se može izračunati apsorpcija, a iz cijele kompleksne vrijednosti koeficijent refleksije. Sve dosad navedeno opisano je u drugom poglavlju.

U trećem je poglavlju opisana metoda pripreme uzoraka za istraživanje, kao i razne metode mjerenja. Koristile su se razne metode karakterizacije u svrhu određivanja raznih svojstava nanočestica u materijalima. Tako su se određivali raspodjela nanočestica unutar materijala, radijus jezgre, radijus ljuske, pojava kristalizacije i kemijske veze unutar nanočestica. Također su se mjerila i dielektrična svojstva korištenih



uzoraka za relevantnu domenu sunčevog spektra.

U četvrtom su poglavlju prikazani rezultati navedenih mjerenja. Pomoću metode ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) mjerili su se atomski udjeli pojedinih elemenata u materijalima. Mikroskopom se prikazala struktura nanočestica, a rigorozna analiza se vršila na spektru u inverznom prostoru dobivenom metodom GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*). Ramanovom spektroskopijom su se tražile *Ge-Ge* veze ne bi li se zaključilo koliko je germanija reagiralo s metalom, a koliko ga je u kojem uzorku preostalo. S druge strane, veze germanijevog oksida su se tražile metodom XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) da se ispita čuva li metalna ljuska germanij od kisika. Metodom elipsometrije su se provjeravala dielektrična svojstva koja su ključna za mogućnost optimiziranja materijala za fotovoltaične uređaje.

Konačno, za peto poglavlje je ostavljen cijeli dio rada izravno vezan za operaciju solarne ćelije. U njemu je kratko objašnjeno kako ćelije općenito funkcioniraju te koji su parametri važni i o čemu ovise. Opisan je korišteni simulator sunčeve svjetlosti te način mjerenja parametara solarne ćelije. Na kraju su dani rezultati koji pokazuju da efikasnost solarne ćelije uvelike ovisi o količini i vrsti metala te da je precizna ovisnost presložena da bi se u ovom radu mogla prepoznati.

U zaključku su ponovno navedeni bitniji rezultati te ponovno navedeno što se sve preporuča detaljnije istraživati.

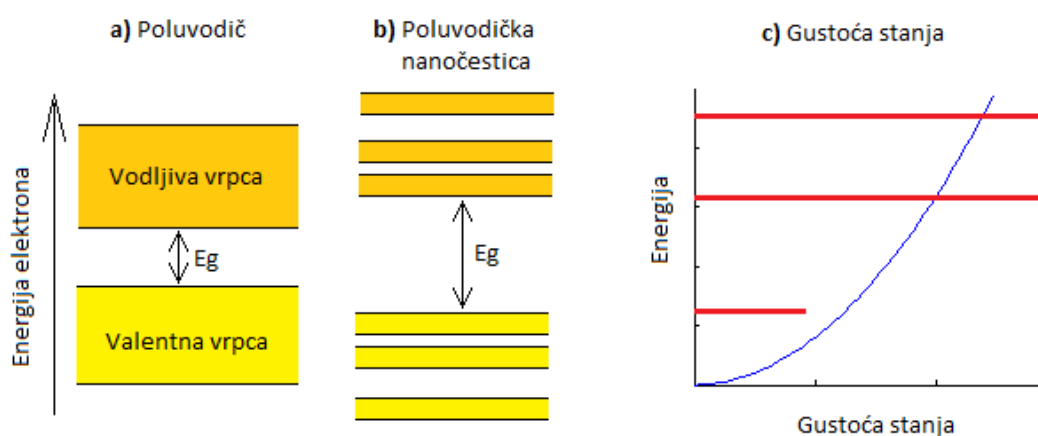
## 2 Svojstva poluvodičkih nanočestica

Fizikalna svojstva materijala od poluvodičkih nanočestica mogu se uvelike razlikovati od svojstava većih dijelova istog poluvodiča. Razlog takvom ponašanju je efekt kvantnog zatočenja unutar vrlo malih dimenzija nanočestica, a uvelike je izraženije za poluvodiče nego za metale ili izolatore. U ovom radu su se proučavali uzorci s uređenim jezgra-ljuska oblikom nanočestica. Uz svojstva samih nanočestica, njihov prostorni razmještaj također uvelike utječe na fizička svojstva materijala. Stoga se nanočestice moraju ugrađivati u adekvatne matrice, a jedna od njih je amorfna alumina  $Al_2O_3$ .

Za primjenu ovakvih materijala u izradi solarnih ćelija ključno je poznavati njihova optička svojstva. Naime, efikasnost pretvorbe energije uvelike ovisi o apsorpciji u materijalu. Nadalje, velika refleksija uzrokuje gubitke osim ako se ćelije premažu skupim materijalima pa se to želi izbjeći. Stoga se traže takvi materijali za koje je koeficijent refleksije na granici sa zrakom dovoljno malen da se može tolerirati.

### 2.1 Efekt kvantnog zatočenja

Smanjivanjem veličine poluvodiča do dimenzija nanočestica možemo mu mijenjati elektronsku strukturu. Na dovoljno malim dimenzijama prestaje vrijediti aproksimacija gibanja elektrona u beskonačno dugom periodičnom potencijalu. Međutim, kad elektron ostane zatočen u nanočestici, možemo aproksimirati da se on nalazi u beskonačno dubokoj potencijalnoj jami. Gustoća stanja prestaje biti kontinuirana vrpčasta te postaje kvantizirana [3]. Posljedica ovoga je promjena energije procijepa  $E_G$  kao što je prikazano na **slici 2.1**. Kvantnim zatočenjem mijenjaju se i neka



Slika 2.1: Shematski prikaz energijskih nivoa i gustoća stanja u poluvodiču i u poluvodičkoj nanočestici. **a)** energijski nivoi u poluvodiču, **b)** energijski nivoi u nanočestici istog poluvodiča djelomično se diskretiziraju, a energija procijepa  $E_g$  se poveća. **c)** gustoća stanja energije kretanja za poluvodič (plavo) i za poluvodičku nanočesticu (crveno).

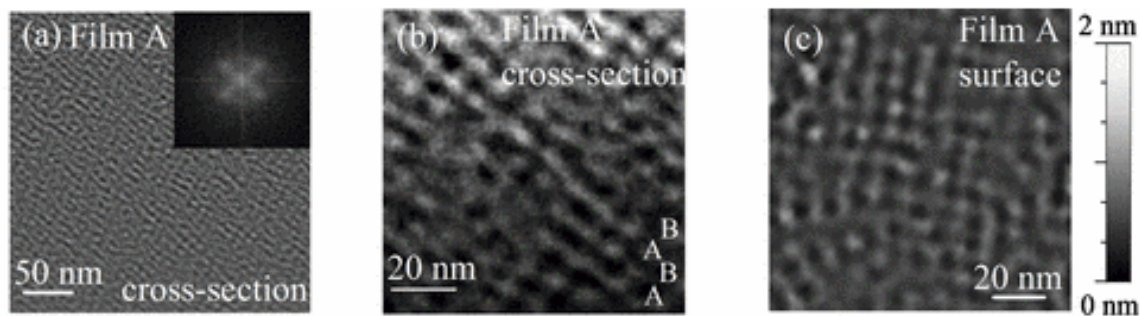
druga svojstva pa npr. promjenom veličine nanočestica  $CdS$ , kojemu se  $E_G$  mijenja od  $2.5eV$  do  $4.5eV$ , mijenja se i talište u rasponu od  $400^\circ C$  do  $1600^\circ C$ , a radijativno vrijeme života nekih optičkih pobuđenja se mijenja i do 4 reda veličine [1]. Jačina efekta kvantnog zatočenja ovisi o odnosu veličina nanočestice i Bohrovog radijusa ekscitona. Radijus ekscitona je znatno veći u poluvodičima nego u metalima ili izolatorima pa je efekt kvantnog zatočenja najizraženiji upravo u poluvodičima. U germaniju je relativno velik ( $24.3nm$ ) pa je taj poluvodič odabran za ovaj diplomski rad.

## 2.2 Prostorni razmještaj nanočestica

Razna fizička svojstva materijala uvelike ovise i o prostornom razmještaju nanočestica, a najviše o prostornoj gustoći i homogenosti razmještaja [8–10]. Velika koncentracija nanočestica omogućava izradu uređaja vrlo malih dimenzija i velike efikasnosti pa se ovakvi materijali mogu koristiti za izradu relativno jeftinih solarnih ćelija. Homogenost razmještaja je bitna radi bolje određenosti i stabilnosti svojstava. Od posebnog su interesa nanočestice pravilno raspoređene u prostoru, odnosno nanočestične superrešetke, te imaju velik potencijal za pripremu novih materijala. Slično atomima u kristalima, pravilno uređenje nanočestica može uzrokovati pojavu dodatnih elektronskih vrpca.

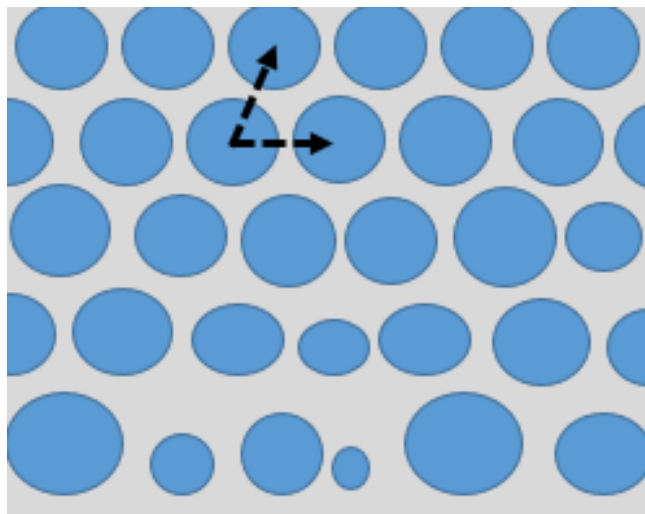
Od raznih metoda proučavala se spontana priprema nanočestičnih superrešetaka kod depozicije tankih slojeva materijala različitog sastava. Inače se najčešće koriste kristalni materijali pa se na površini između dva deponirana tanka sloja kristala različitih konstanti rešetke javljaju sile napetosti koje uzrokuju pripremu nanočestica na određenim pozicijama [9, 11], a svaki sljedeći sloj ima sve pravilniju rešetku. Naknadno se otkrilo da se ovo može ostvariti i s amorfnim materijalima kao što su stakla [10].

Posebno interesantno je samouređenje koje se javlja u amorfnim strukturama, kao što je slučaj s kvantnim točkama u amorfnim  $Al_2O_3$  i  $SiO_2$  matricama [12, 13]. Takvi materijali pripremaju se metodom magnetronskog rasprašenja pri kojem nanočestice nastaju tijekom same depozicije i u posebnim uvjetima se pravilno uređuju u 3D rešetke. U takvim sustavima mehanizmi samouređenja bazirani na poljima napetosti koji se javljaju u kristalnim sustavima su potpuno neefikasni. Međutim, pokazano je da u takvim sustavima površinska morfologija utječe na nukleacijske pozicije nanočestica u sloju koji raste, te se na taj način stvara korelacija položaja nanočestica u raznim slojevima, kao što se vidi na **slici 2.2**. Pri pažljivo odabranim parametrima depozicije, čestice se sve bolje uređuju s depozicijom više slojeva [14]. Taj oblik samouređenja, te priprema materijala metodom magnetronskog rasprašenja su tema istraživanja ovog rada. U daljem tekstu će se stoga pretpostavljati da se priprema uzoraka radi tom metodom.



Slika 2.2: **Primjer samouredene strukture germanijevih nanočestica u alumini iz [15].** **a)** Slika presjeka okomitog na podlogu koja se nalazi ispod slike. Na umetku se vidi Fourierov transformat; **b)** Slika istog presjeka većeg uvećanja na kojoj se uočuju pravilnosti u strukturi; **c)** Slika sloja istog uzorka na kojoj se također vide pravilnosti u strukturi.

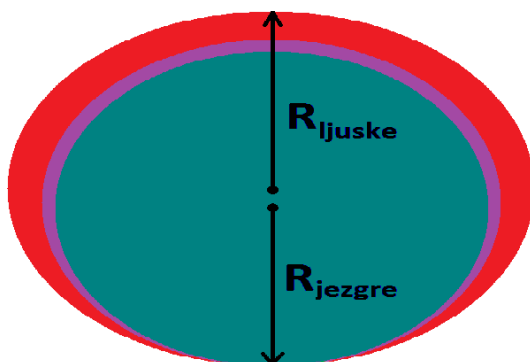
Važna posljedica pravilnog geometrijskog rasta je i homogenizacija veličina nanočestica što je iznimno važno za praktičnu primjenu. Naime, položaj nukleacijskog centra nanočestice nalaziti će se iznad praznine u prethodnom sloju. Što su nanočestice prethodnog sloja pravilnije raspoređene, to će nukleacijski centri bolje raspodijeliti volumene među sobom, odnosno količinu materijala [16]. Stoga, što je pravilnija struktura, to je i homogenija veličina nanočestica, kao što je prikazano na **slici 2.3**.



Slika 2.3: **Spontana homogenizacija raspodjele i veličine nanočestica.** Prvi sloj (najdonji) ima veće nepravilnosti, a svaki sljedeći je sve uredeniji. U realnim materijalima za visoku razinu uređenja je potrebno više od pet slojeva, a i prikaz nepravilnosti u donjim slojevima je pretjeran. Stoga se ova slika treba shvatiti kao karikatura. Također su prikazani i primitivni vektori superrešetke u gornjim slojevima gdje ona postoji. Siva boja predstavlja matricu u kojoj se nanočestice nalaze.

### 2.3 Oblik nanočestica

Oblik nanočestice ovisi o više parametara depozicije, tako da se mogu pripremiti nanočestice raznih oblika: od spljoštenog do izduženog. Na oblik se naknadno može utjecati zagrijavanjem materijala na povišenu temperaturu koja uzrokuje pre-raspodjelu atoma. Kako bi se iskoristile prednosti različitih materijala, oni se mogu kombinirati u uređenu strukturu jezgra-ljuska nanočestice. Konkretno, u ovom se radu istražuju nanočestice s germanijevom jezgrom i ljuskama bogatim metalom. S obzirom da su se materijali izgrađivali samouređenjem tijekom magnetronskog rasprašenja višestrukih slojeva  $Al_2O_3/Ge/metal$ , centar Ge jezgre pomaknut je prema dolje u odnosu na ljusku (slika 2.4.).



Slika 2.4: **Jezgra-ljuska elipsoidna nanočestica dobivena depozicijom.** Jezgra i ljuska nisu koncentrične, a postoji i sloj u kojem se materijali miješaju (označen ljubičastom bojom). Debljina tog sloja može varirati od jednog atoma do toga da zamijeni čitavu jezgru.

### 2.4 Optička svojstva

Jedan od najvećih izazova pri izradi jeftinih, a efikasnih solarnih ćelija je postizanje visoke apsorpcije u radnom dijelu ćelije. Jedan od većih problema u proizvodnji je što se ne iskorištava cijeli dio spetkra, a to se pokušava riješiti prilagodbom energijskog procijepa. On ne smije biti prevelik jer materijal tada ne može apsorbirati fotone, a ne smije biti ni premalen jer se tada gubi puno energije. Naime, kada se apsorbira foton energije veće od energije procijepa, pobuđeni elektron dobije energiju za prijelaz u vodljivu vrpcu i dodatnu kinetičku energiju. Ta se kinetička energija ne može iskoristiti pa se smatra izgubljenom.

Nadalje, konvencionalne, silicijske, ćelije na tržištu imaju velik koeficijent refleksije (30%) pa se moraju premazivati skupim materijalima. Svjetlost koja se od njih reflektira destruktivno interferira sa svjetlošću koja se transmitira u premaz, ali se reflektira od radnu solarnu ćeliju. Na takav se način postiže da nema reflektirane energije već sva ostaje u ćeliji. Moderne tehnologije izrade solarnih ćelija traže načine da se ovaj efekt postigne jeftinijim materijalima ili da se ukloni potreba za premazom, a

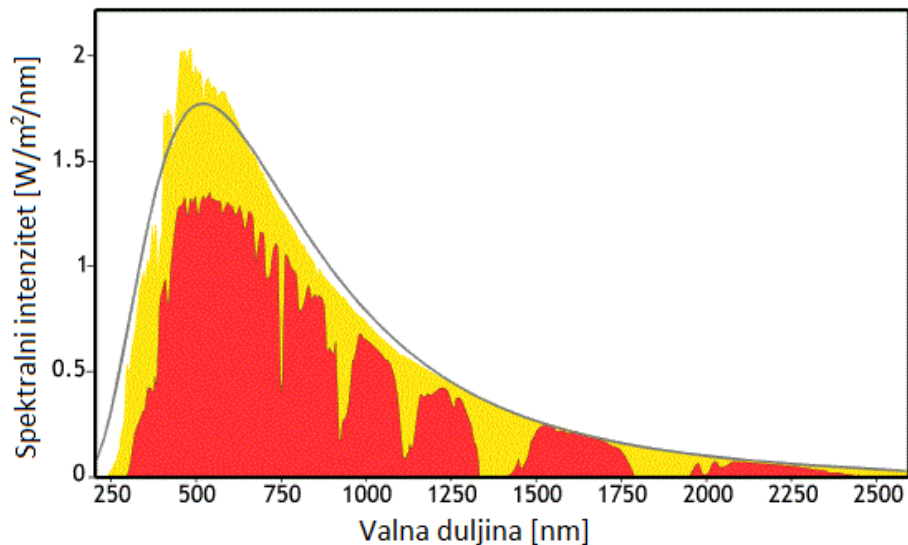
za to je potrebno znati optička svojstva radnog sloja. Također je bitno da koeficijent transmisije nije velik jer bi u tom slučaju fotoni lako prolazili kroz tanke filmove i ne bi se apsorbirali.

Koeficijent refleksije svjetlosti na prijelazu iz jednog medija u drugi dan je izrazom:

$$R = \left( \frac{n_0 - n}{n_0 + n} \right)^2 \quad (2.1)$$

Gdje je  $n_0$  apsolutna vrijednost indeksa loma medija iz kojeg svjetlost dolazi (najčešće zrak  $n_0 \approx 1$ ), a  $n$  indeksa loma medija u koji svjetlost ulazi (solarna ćelija). Očito je, ako se želi minimizirati refleksija, da indeks loma ćelije mora biti što manji, ali s druge strane, za imaginarni indeks loma, pošto o njemu ovisi linearno koeficijent apsorpcije, poželjno je da bude što veći. To je zato što se želi postići da solarne ćelije budu što tanje čime im pada cijena. Dakle traži se materijal sa što većim imaginarnim dijelom indeksa loma, a što manjim realnim.

Na **slici 2.5** prikazan je sunčev spektar. Iz njega se može zaključiti da su optička svojstva solarnih ćelija najbitnija za valne duljine između 300 i 900nm, tj. između 4.1 i 1.4eV. Najvažnije se područje nalazi na oko 500nm, tj. 2.5eV gdje je sunčevo zračenje najveće snage.



Slika 2.5: **Sunčev spektar**. Crvena boja predstavlja zračenje koje dolazi do površine zemlje, žuta predstavlja zračenje na vrhu atmosfere, a linija predstavlja zračenje crnog tijela na 5778K.

### 3 Eksperimentalne metode za pripremu i ispitivanja svojstva nanočestica

Materijali s kvantnim točkama poluvodiča su se do sad pokazali iznimno korisnim u razne svrhe. Ponajviše zato što se mijenjanjem svojstva nanočestica može optimizirati ponašanje materijala pa se za razne svrhe može dobiti točno željena kombinacija svojstva materijala. Kao što je već rečeno, na svojstva utječu veličina, oblik i sastav nanočestica, kao i statistička raspodjela istih te uređenje i gustoća nanočestica sa svojim statističkim raspodjelama.

Geometrijska svojstva pojedinih poluvodičkih nanočestica mijenjaju energetska strukturu materijala. Točnije, iako smanjivanje dimenzija germanija na mikrometerskim i većim skalama ne utječe na energetski procijep između valentne i vodljive vrpce, na nanoskalama se javlja efekt kvantnog zatočenja koji posljedično povećava energetski procijep. Za solarne ćelije to znači da se mogu optimizirati novi materijali za apsorpciju pojedinog dijela Sunčevog spektra.

Moderni zahtjevi za novim materijalima uključuju visoku razinu uređenja nanočestica u tzv. superrešetke radi stabilnih svojstva materijala, kao i kolektivnih efekata. Metoda rasprašenja iz magnetronskog izvora čestica uz kontrolirano rasprašenje više tankih slojeva (debljina usporedivih s veličinama nanočestica) pokazala se izuzetno uspješnom u postizanju nanočestičnog uređenja [22]. Depozicija je ponekad praćena dodatnim zagrijavanjem na  $500^{\circ}\text{C}$  radi provjere može li se tako utjecati na strukturu ili superstrukturu nanočestica.

Zbog gore navedenih zahtjeva vrlo je važno poznavati strukturalna svojstva istraživanih materijala. To uključuje veličinu i oblik nanočestica, njihov geometrijski raspored te njihove raspodjele. U tu svrhu korištene su metode GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) i TEM (Transmisijaska elektronska mikroskopija). Zahtijeva se također homogenost i stabilnost kemijskog sastava koji mogu biti kompromitirani u procesu depozicije materijala, kao i nakon depozicije. Osim vanjskih parametara strukture i rasporeda nanočestica iznimno je važno znati i njihovu unutarnju strukturu kao i točan kemijski sastav. U tu svrhu primijenjene su tehnike ERDA (*Elastic Recoil Detection Analysis*) koja određuje atomske udjele elemenata, Ramanova spektroskopija koja odlično razlučuje unutarnju strukturu germanija te XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structure*) koji otkriva prisutnost germanijevog oksida.

Nadalje, od iznimne je važnosti poznavati i optička svojstva uzoraka. Elipsometrijom su određivani realni i imaginarni indeks loma koji direktno određuju koeficijente refleksije i apsorpcije. Oni, dakako, ovise o valnoj duljini upadnih fotona, a ispitano je područje najjačeg zračenja sa Sunca.

Dakle, korištene su sljedeće tehnike mjerenja:

1. Raspršenje X-zračenja pod malim kutem uz mali upadni kut (GISAXS - *Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*)
  - prosječna veličina i udaljenost među nanočesticama te njihova statistička odstupanja
2. Ramanova spektroskopija
  - zastupljenost kemijskih veza *Ge-Ge* i pojava kristalizacije
3. Elipsometrija
  - kompleksni indeks loma i koeficijent apsorpcije
4. ERDA - *Elastic Recoil Detection Analysis*
  - udio elemenata u materijalu
5. Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM)
  - uređenje nanočestica u superrešetke
6. XANES - X-ray Absorption Near Edge Structure
  - zastupljenost germanijevog oksida

U poglavlju 3.1 opisana je metoda magnetronskog rasprašenja kojom su se uzorci pripremali. GISAXS i Ramanova spektroskopija su detaljno objašnjene u poglavljima 3.2 i 3.3, a elipsometrija je opisana u poglavlju 3.4. Konačno, sve ostale metode su korištene kao zamjenske pa su i sažetije objašnjene u poglavlju 3.5.

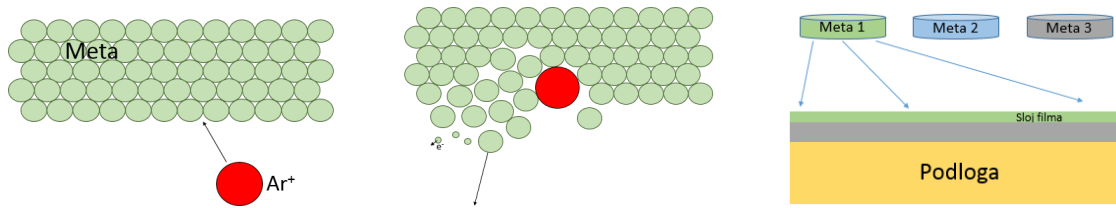
### **3.1 Metoda magnetronskog rasprašenja**

Magnetronsko rasprašenje relativno je jednostavna tehnika za depoziciju tankih filmova. Ona omogućuje istovremeno deponiranje nekoliko potpuno različitih materijala kao što su metali i poluvodiči, a omogućena je i depozicija izolatora. Depozicija se može izvesti na sobnoj ili povišenim temperaturama, što joj daje prednosti u odnosu na neke druge tehnike. Metoda se zasniva na rasprašivanju atoma iz mete u okolni prostor, a time i na adekvatno izabranu podlogu, a naizmjeničnim rasprašivanjem triju različitih meta pripremali su se višeslojni filmovi. Unutar slojeva nekad se očekuje formiranje nanočestica, a naknadnim grijanjem se mogu mijenjati razna svojstva. U proces rasprašenja uključene su 4 karike:

- (a) Projektil - Argonovi kationi
- (b) Mete - materijal koji se deponira (*Ge*, metali,  $Al_2O_3$ )
- (c) Podloga - staklo debljine nekoliko milimetara



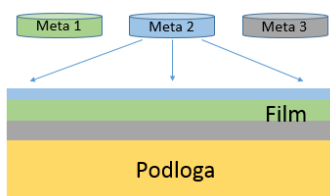
(d) Film - materijal s mete deponiran na podlogu debljine nekoliko desetina nanometara  $\times$  20 višeslojeva



(a) Argonov ion pripremljen pomoću visokog napona nalijeće velikom brzinom na negativno nabijenu metu.

(b) Sudara se s metom te joj izbija atome. Izbijaju se i sekundarni  $e^-$ , ali oni se zadržavaju u blizini mete pomoću magnetskog polja.

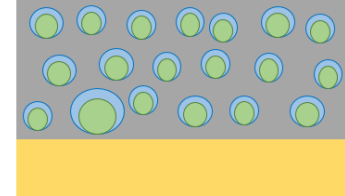
(c) Dio izbačenih atoma deponira se na podlogu te izgrađuje film. Debljina slojeva ovisi o snazi i vremenu depozicije.



(d) Kroz depoziciju mijenjaju se mete da bi se dobilo više različitih slojeva. U ovom radu prvi sloj je uvijek matrica  $Al_2O_3$  te 20 trosloja  $Ge/metal/Al_2O_3$ .



(e) Ukoliko atomi nemaju uvjete za difuziju, odnosno difuzija zahtijeva silu veću od one koja minimizira površinsku energiju, slojevi ostaju monotoni.



(f) Ukoliko se uvjeti za difuziju ostvare, u slojevima se formiraju nanočestice germanija i metalne ljuske općenito neuniformne veličine i rasporeda.

Slika 3.1: Shema rada sustava za depoziciju pomoću raspršenja iz magnetronskog izvora čestica

Shema rada magnetrona dana je na **slici 3.1**. Projektil se priprema visokim naponom primjenjenim na argonov plin čime se stvara plazma. Elektroni se kontroliraju pomoću magnetskog polja, a pozitivno nabijeni kationi koriste se, pomoću električnog polja, kao projektil. U komori za depoziciju unaprijed je pripremljen visoki vakum ( $10^{-6} - 10^{-5} Pa$ ) da čestice mogu nesmetano prolaziti, a i da se ne stvaraju nečistoće na uzorku. Na mete je primjenjen negativan napon ( $-300V$ ) da privuku  $Ar^+$  koji velikom brzinom udara na podlogu. Pri sudaru, izbijaju se atomi mete od kojih dio završi na podlozi te se tako dobiva film. Osim atoma, iz mete se izbijaju i sekundarni elektroni koji se zadržavaju u blizini mete pomoću već spomenutog magnetskog polja. Time se osigurava pojačana ionizacija i stvaranje plazme u neposrednoj blizini mete čime se poboljšava efikasnost cijelog procesa. S obzirom da korišteni uređaj ima 4 ležišta za mete, mogla se raditi depozicija s različitim materijalima, a koristile su se 3 mete (Germanij, metal,  $Al_2O_3$ ). Metalna meta se mijenjala za pojedine uzorke ( $Al, Ta, Ti$ ), a promijenom vremena i snage depozicije kontrolirala

se debljina slojeva. Za svaki se uzorak deponiralo 20 istih trosloja, a temperatura depozicije bila je  $300^{\circ}\text{C}$  radi bolje difuzije deponiranog materijala čime se pospješilo stvaranje nanočestica. Koristio se sustav "Multisource magnetron sputtering KJLC CMS 18" prikazan na slici 3.2, a argon je bio pod tlakom  $0.5\text{Pa}$ .



(a) Slika cjelokupnog uređaja.



(b) Slika komore u kojoj se događa rasprašenje. U sredini se vide 4 kućišta za mete; 3 pokrivena, a 1 otkriveno. Za vrijeme depozicije prikazani se poklopci mogu otvarati i zatvarati po potrebi. Kroz jedan od otvora sa strane unosi se podloga na koju se deponira.

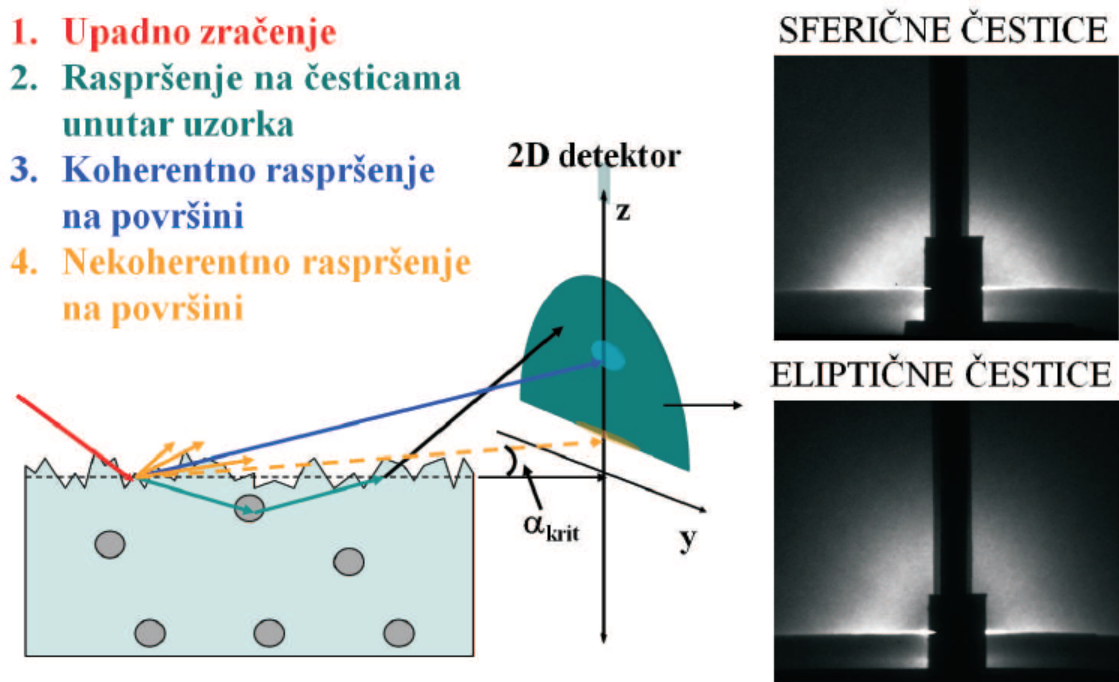
Slika 3.2: Uređaj korišten za magnetronsko rasprašenje.

Valja opet napomenuti da za nastanak uređene strukture nanočestica treba zadovoljiti vrlo posebne uvjete. Uređenost superrešetke uvelike ovisi o debljini  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slojeva, veličini nanočestica, a i temperaturi depozicije. Cilj ovog rada je proizvesti i ispitati nanočestice koje su uređene u što pravilniju superrešetku, a time i što uniformnije po veličinama. Debljina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  slojeva i temperatura depozicije su za sve korištene uzorke iste (kao što je već spomenuto) jer je u dosadašnjem radu grupe već istražena ovisnost svojstava nanočestica o ovim parametrima i odabrane su optimalne vrijednosti. U svaki je uzorak deponirana jednaka količina germanija, ali različite količine metala pa se na takav način mijenjala veličina nanočestica.

### 3.2 Raspršenje X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut

Raspršenje X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut, odnosno GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) služi za ispitivanje strukturnih svojstava površine nekog materijala [17, 18]. Koristi se intenzivno pri proučavanju tankih filmova i nanočestičnih materijala gdje klasična SAXS (*Small Angle X-ray Scattering*) metoda nije dostatna jer podloga na kojoj se materijal nalazi stvara prevelik šum.

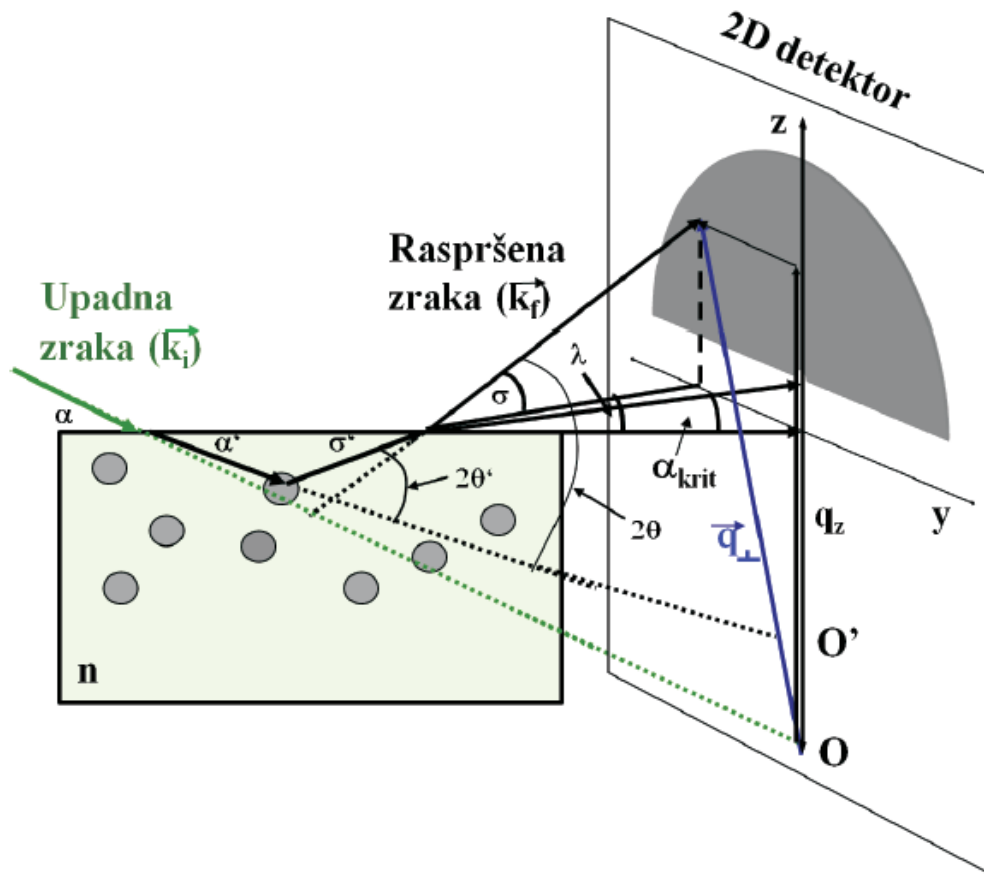
GISAXS metoda izbjegne ovaj problem, a omogućuje određivanje velikog broja svojstava: oblik nanočestica, prosječna veličina, raspodjela po veličini, prosječna udaljenost među nanočesticama, volumni udio nanočestica unutar uzorka, hrapavost površine, oblik i veličina otoka na površini te dubinsku raspodjelu tih svojstava u tankom površinskom sloju s dubinskim razlučivanjem od nekoliko desetaka nanometara. Metoda je jako površinski osjetljiva zahvaljujući potpunom odbijanju X-zraka uz kritični upadni kut. Stoga, malim podešavanjem upadnog kuta mogu se određivati površinska svojstva. Nadalje, velika prednost ove metode je statistički usrednjeno mjerenje, za razliku od direktnih mjerenja u realnom prostoru. Tako se pri mjerenju nanostrukture koristi informacija s  $10^{12}$  čestica. Međutim, reproduciranje sastava uzorka iz GISAXS slika nije trivijalno, a o tome će biti riječi kasnije.



Slika 3.3: GISAXS raspršenje. s desne strane prikazana su dva primjera 2D spektra za materijal s nanočesticama bez strukturnog uređenja.

Princip metode GISAXS i primjer dvaju dvodimenzionalni spektara raspršenja na neuređenim nanočesticama prikazan je na **slici 3.3** [10, 18, 19]. Crvenom je bojom označeno upadno X-zračenje. Kao što se vidi na slici, svjetlost se dijeli na više dijelova s obzirom na procese kroz kroje prođe (refrakcija, refleksija, raspršenje). Mjere se dva dijela svjetlosti. Dio označen zelenom bojom koji se refraktira na površini, potom unutar materijala rasprši na nanočestici, te se opet refraktira na izlazu iz materijala te dolazi na detektor. Tada se dobiva 2D slika pomoću koje se može odrediti željena svojstva. Dio označen žutom bojom koji se nekoherentno rasprši na površini uzrokuje 2 efekta. Jedan je pojava šuma koji se u analizi lako otkloni, a drugi je pojava Yoneda maksimuma [19]. Dio koji nije poželjan na detektoru je koherentno raspršena svjetlost na površini (označeno plavom bojom). Ona je najvećeg intenzi-

teta pa bi zasitila detektor i onemogućila mjerenje. Stoga se postavlja apsorber duž osi na koju taj dio svjetlosti pada. No, sva tražena informacija je sadržana u ostatku slike pa potreba za apsorberom ne ugrožava vrijednost metode.



Slika 3.4: Geometrija GISAXS raspršenja.

Geometrija formiranja GISAXS spektra dana je na slici 3.4. Upadna zraka dolazi do površine materijala indeksa loma

$$n = n_r + in_i. \quad (3.1)$$

gdje realni dio  $n_r$  ovisi o gustoći, a imaginarni  $n_i$  opisuje apsorpciju u sredstvu. Odnos kutova između upadne zrake i površine,  $\alpha$ , te između refraktirane zrake i površine,  $\alpha'$ , dan je Snellovim zakonom:

$$\frac{\cos(\alpha)}{\cos(\alpha')} = \frac{n}{n_0} \quad (3.2)$$

gdje se indeksi loma odnose na materijal iz kojeg zraka upada ( $n_0$ ) i u koji se zraka transmitira ( $n$ ). Potom zraka putuje kroz sredstvo dok se ne rasprši na nanočestici nazad prema površini pod kutom  $\sigma'$ , gdje se ponovno lomi i izlazi pod kutom  $\sigma$  s valnim vektorom  $\vec{k}_f$ . Važno je uočiti i odračunati nekoliko efekata koji pritom utječu na spektar:

- Skaliranje valnog vektora zbog refrakcije jer se u eksperimentu na detektoru mjeri intenzitet kao funkcija kuta  $2\theta$  između ulazne  $\vec{k}_i$  i izlazne  $\vec{k}_f$  zrake koji se

razlikuje od traženog kuta raspršenja  $2\theta'$  na nanočesticama unutar sredstva. Cilj je prikazati intenzitet raspršenja kao funkciju kuta  $2\theta'$ , tj. bez efekata refrakcije. Raspršenje je elastično, tako da je veza između valnog vektora i kuta dana relacijom:

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta. \quad (3.3)$$

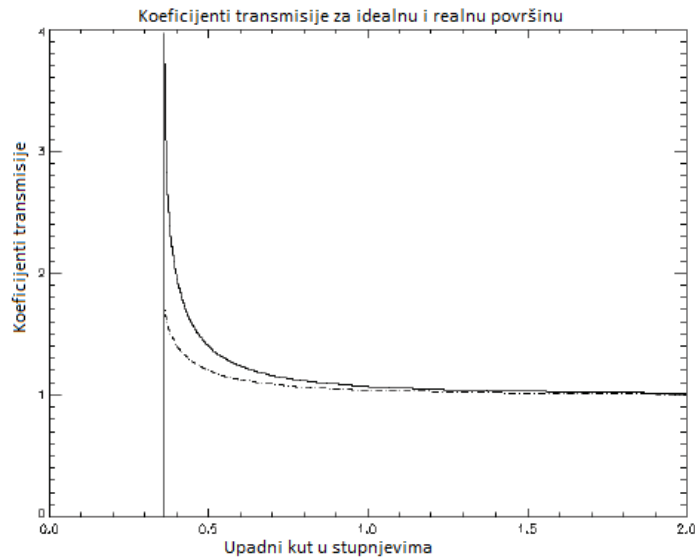
- Transmisija kroz površinu koja se opisuje Fresnelovim koeficijentom  $T_F$ , tj. omjerom intenziteta upadne i refraktirane zrake. Za idealno glatku površinu vrijedi:

$$T_F = \left( \frac{2n \sin \sigma'}{n_0 \sin \sigma + n \sin \sigma'} \right)^2, \quad (3.4)$$

Koeficijent transmisije je maksimalan upravo pri kritičnom kutu za određeni materijal, a to je ujedno i minimalni kut pod kojim zraka može izaći iz uzorka. Kod realnih (hrapavih) površina koeficijent transmisije ovisi i o koeficijentu hrapavosti  $\zeta$  [19]:

$$\begin{aligned} \tilde{T}_F &= T_F \cdot e^{(k_0 - k_1)^2 \zeta^2 / 2}, \\ k_0 &= k'_f \sin \sigma', \quad k_1 = k_f \sin \sigma. \end{aligned} \quad (3.5)$$

Na **slici 3.5** prikazan je graf ovisnosti koeficijenta transmisije o upadnom kutu  $\sigma'$  za idealnu i realnu površinu (s koeficijentom hrapavosti  $\zeta = 5nm$ ).



Slika 3.5: Koeficijenti transmisije za idealnu (puna linija) i realnu (isprekidana linija) površinu za hrapavost  $\zeta = 5nm$ . Ovdje se koeficijent definira kao omjer ulazne naspram izlazne zrake pa se kreće između 1 i  $\infty$ .

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

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



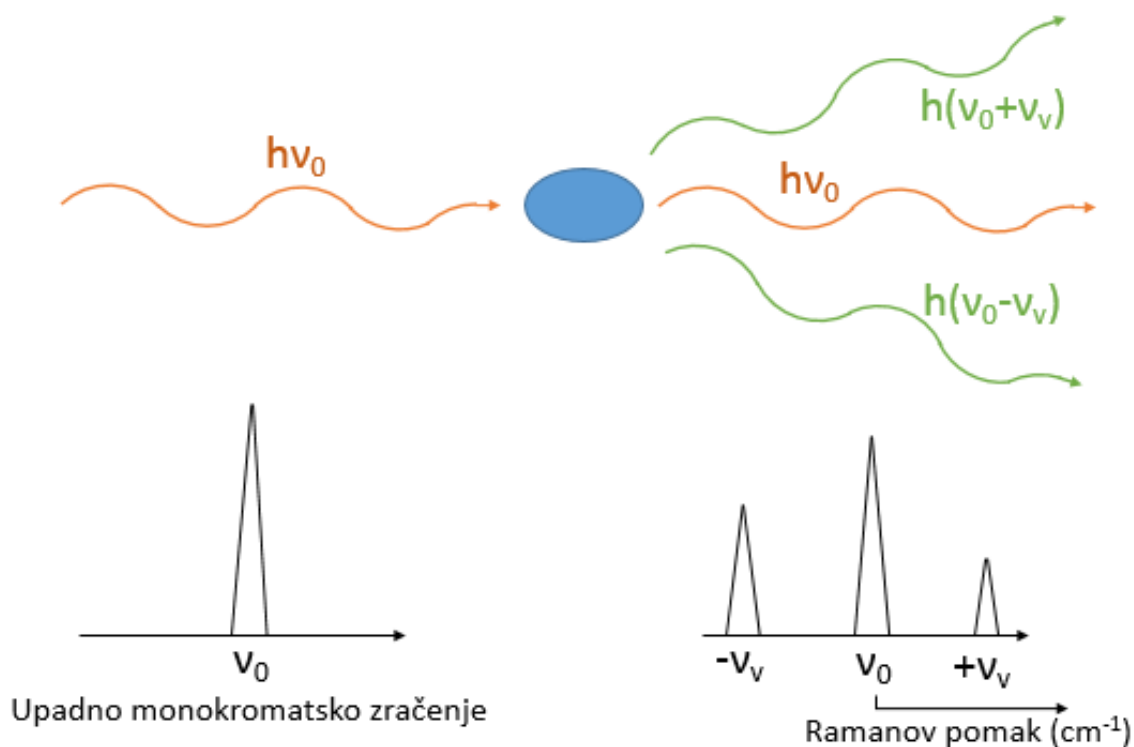
gdje  $\mu$  je linearni koeficijent apsorpcije, koji je povezan s imaginarnim dijelom indeksa loma  $n_i$  izrazom:

$$\mu = \frac{4\pi n_i}{\lambda} \quad (3.7)$$

gdje je  $\lambda$  valna duljina upadnog zračenja.

### 3.3 Ramanova spektroskopija

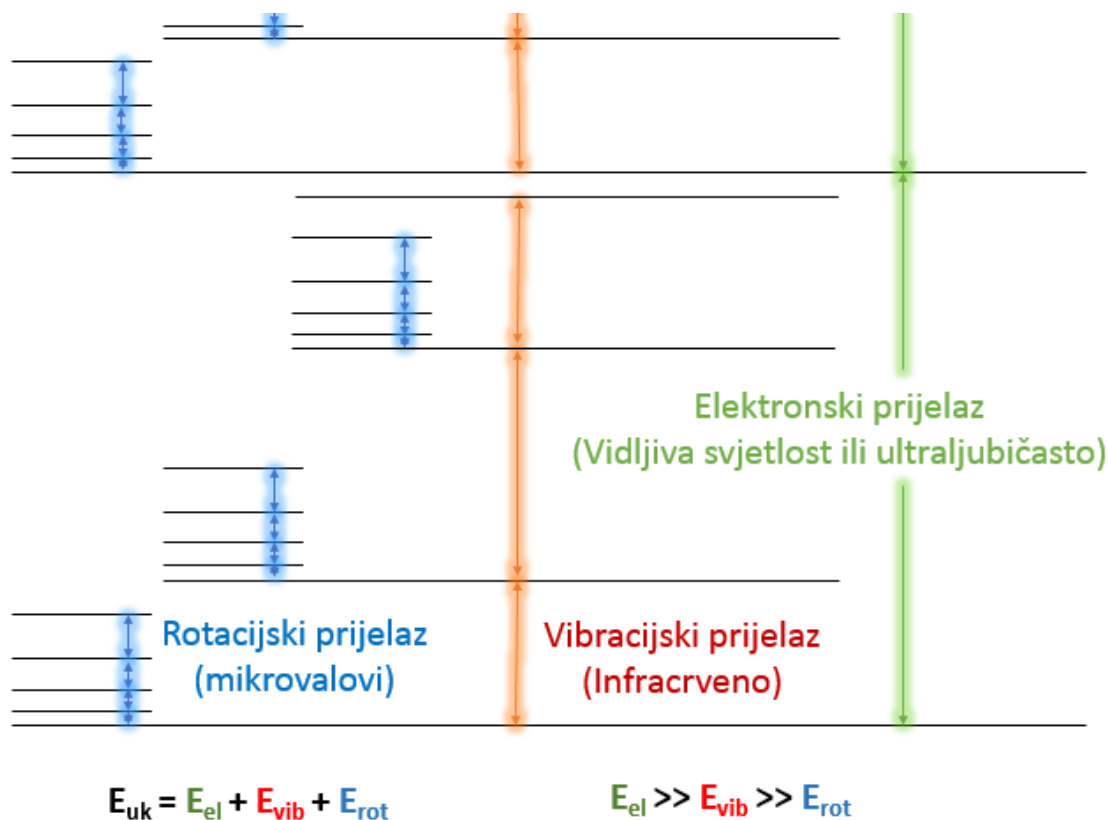
Ramanova je spektroskopija bazirana na promjeni frekvencije upadne monokromatske svjetlosti frekvencije  $\nu_0$  zbog neelastičnog raspršenja na molekulama [20]. Metoda je nedestruktivna, a služi za ispitivanje kemijskih i strukturnih svojstava materijala. Raspršena svjetlost nema fiksiranu frekvenciju kao upadna već spektar s pomaknutim frekvencijama koji se naziva Ramanov spektar. Spektri su karakteristični za svaku kemijsku vezu što se onda ovom metodom i određuje. Na slici 3.6 može se vidjeti shematski prikaz Ramanovog raspršenja.



Slika 3.6: **Raspršenje fotona na molekuli.** Ono može biti elastično (Rayleigh) ili neelastično (Ramanovo). Neelastično raspršenje sadrži informaciju o molekuli, a spektar raspršenih fotona zove se Ramanov spektar.

Upadni se foton može raspršiti elastično i neelastično. Elastično, odnosno Rayleighovo, raspršenje nije korisno jer ne sadrži informacije o kemijskom sastavu materijala. Ramanovo raspršenje mjeri neelastično raspršene fotone jer pomak u frekvenciji odgovara promjeni energetske stanja molekule. Stoga se u Ramanovom spektru mogu prepoznati karakteristični pomaci za razne molekule. U prvoj aproksimaciji, ti se pomaci mogu pripisati promjeni jednog od 3 glavna doprinosa stanju molekule:

elektronsko, vibracijsko ili rotacijsko stanje. Shema je dana na **slici 3.7**. Ramanova spektroskopija se prvenstveno temelji na vibracijskim prijelazima koji su veći od rotacijskih, a manji od elektronskih. Korišten je uobičajen prikaz preko valnih brojeva umjesto frekvencija, a za vibracijske prijelaze oni se nalaze između  $10^2$  i  $10^4 \text{ cm}^{-1}$ .



Slika 3.7: Shematski prikaz energetskih nivoa i mogućih prijelaza u molekulama.

Slično efektu zatočenja elektrona, nanokristali (nanočestice unutar kojih postoji kristalno uređenje) uzrokuju i zatočenje fonona. Stoga organizacija materijala u nanokristale malo mijenja položaj i širinu nekih vrhova u ramanovom spektru [21]. Pomoću ovog efekta, uz poznavanje svojstava materijala od kojih je nanokristal građen, moguće je odrediti veličinu nanočestica.

### 3.4 Elipsometrija

Elipsometrija je metoda za mjerenje dielektričnih svojstava tankih filmova. Pomoću nje može se odrediti kompleksna dielektrična konstanta. Mjeri se promjena polarizacije pri refleksiji ili transmisiji, a ona ovisi o dielektričnoj konstanti. Ova se metoda može koristiti kao univerzalna, beskontaktna, nedestruktivna metoda za određivanje optičkih konstanti (realni i imaginarni dio dielektrične konstante ili indeksa loma) tankih filmova. Na ovakav se način mogu mjeriti svojstva filmova manjih dimenzija od valne duljine upadne svjetlosti čak do debljine jednog atomskog sloja [26].

Spomenuta promjena u polarizaciji za svaku valnu duljinu prikazuje se pomoću dva parametra: Omjerom upadne i reflektirane amplitude ( $\psi$ ) te promjenom faze

( $\Delta$ ). Oba su se parametra mjerila spektroskopskim elipsometrom pri refleksiji te se modelirala dielektrična konstanta. Analiza se vršila smatrajući svaki višesloj kao jedan homogeni film s debljinom jednakom ukupnom debljinom međusloja, a efektivne optičke konstante su modelirane koristeći fleksibilan višestruki oscilatorski model Gausijanskog oblika [27].

### 3.5 Ostale tehnike

*Elastic Recoil Detection Analysis* (ERDA) koristi ionsko zračenje za mjerenje koncentracije elemenata u tankim filmovima. Ionska zraka visoke energije usmjerava se u uzorak gdje se događa elastično međudjelovanje s jezgrom. Energija iona varira od 2 do  $200\text{MeV}$ , a ovisi o uzorku koji se proučava jer mora biti dovoljno velika da izbaci atome iz uzorka. Coulombova sila jezgre preusmjerava ione, a onda se iz mjerenih izlaznih iona može odrediti atomski sastav uzorka. Ova metoda, za razliku od Ramanove spektroskopije, ne daje nikakvu informaciju o kemijskim vezama već samo o udjelima raznih elemenata.

Transmisijska elektronska mikroskopija (TEM) je metoda koja pomoću elektronskog snopa određuje strukturu materijala na vrlo malenim skalama. Ovisno o mikroskopu skale mogu varirati, a za potrebe ovog rada analizirala se nanometarska skala. Elektronskim se snopom obasja uzorak na kojem elektronski gušći dijelovi apsorbiraju veći dio snopa. Stoga se iz transmitiranog zračenja može odrediti nanočestična struktura pa je ova metoda korištena kao dopuna GISAXS analizi.

*X-ray absorption near edge structure* (XANES) je spektroskopska metoda koja koristi prijelaze između elektronskih stanja u atomima. Mijenjanjem frekvencije upadnih X-zraka mjeri se spektar apsorpcije materijala. Ovom se metodom mogu fino razlučivati energetska stanja bliskih energija. Stoga, ako se zna na kojem se atomu vrši mjerenje i kolika je energija njegovih prijelaza, te kako se te energije mijenjaju u prisutnosti drugih atoma u susjedstvu, može se odrediti koji su prvi susjedi mjerenog atoma ili u kakvoj se molekuli nalazi. Na ovakav se način provjeravalo koliko je germanija u nanočesticama oksidiralo.



## 4 Rezultati

Prvo će biti pobrojani svi korišteni uzorci pripremljeni magnetronskim rasprašenjem, a potom rezultati mjerenja dobiveni gore objašnjenim metodama. GISAXS metodom se pokazalo gdje su se formirale nanočestice, a gdje ne, te gdje su se uredile u super-rešetku, a gdje ne. Prikazana je i mikroskopska slika jednog uzorka kao primjer, a te su slike služile da olakšaju traženje stvarnih parametara pri prilagodbi modela GISAXS raspršenja kojim su se mjerili parametri rešetki. Atomijski sastav materijala mjerio se pomoću metode ERDA, a kemijske veze *Ge-Ge* tražile su se Ramanovom spektroskopijom.

### 4.1 Pregled korištenih uzoraka

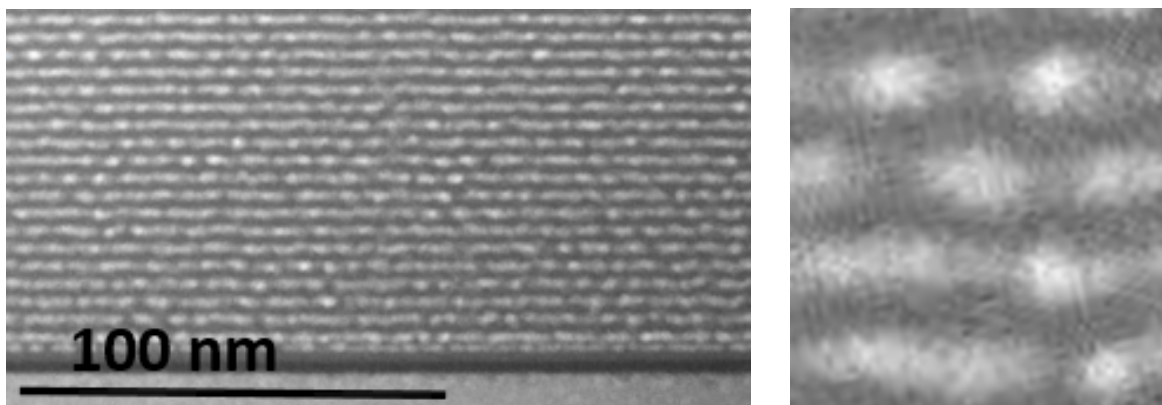
Deponiralo se 12 različitih uzoraka, po 4 za svaki metal. Od toga po jedan tzv. kontrolni uzorak bez germanija za provjeru ne gradi li sam metal nanočestice, a po 3 s različitim omjerima metala i germanija. U **tablici 4.1.** prikazani su svi uzorci te su im nadjenuti nazivi. Svaki od uzoraka napravljen je 2 puta da se jedan može

Oznaka uzorka	Snaga depozicije Ge [W]	Vrijeme depozicije Ge [s]	Snaga depozicije metala [W]	Vrijeme depozicije metala [s]
Al0		0	25	40
Al1	10	45	25	20
Al2	10	45	25	40
Al3	10	45	25	60
Ta0		0	50	10
Ta1	15	45	5	20
Ta2	15	45	50	10
Ta3	15	45	50	20
Ti0		0	35	20
Ti1	15	45	35	10
Ti2	15	45	35	20
Ti3	15	45	35	40

Tablica 4.1: **Lista korištenih uzoraka.** Brojem 0 označeni su uzorci bez germanija, a rastući omjer metala naspram germanija označen je brojevima 1, 2 i 3. U svakom uzorku svaki sloj  $Al_2O_3$  matrice imao je istu depoziciju; 100s na 300W.

grijati nakon depozicije. Tako da se koristilo još 12 uzoraka po svemu istih, osim što su proveli 45 minuta na  $500^\circ C$ . Da se izbjegne zabuna, valja napomenuti da je svih 24 uzoraka deponirano na temperaturi  $300^\circ C$ , ali njih 12 je naknadno grijano na  $500^\circ C$ . Na **slici 4.1** prikazana su dva primjera TEM slika uzoraka, a može se vidjeti

periodičnost visokog stupnja u smjeru okomitom na slojeve. To je posljedica toga što su svih 20 višeslojeva naparivani jednakom snagom jednako vremena. Periodičnost u smjeru paralelnom na slojeve ne može se dobro vidjeti ovom metodom jer elektroni često prolaze kroz više nanočestica unutar svakog sloja.



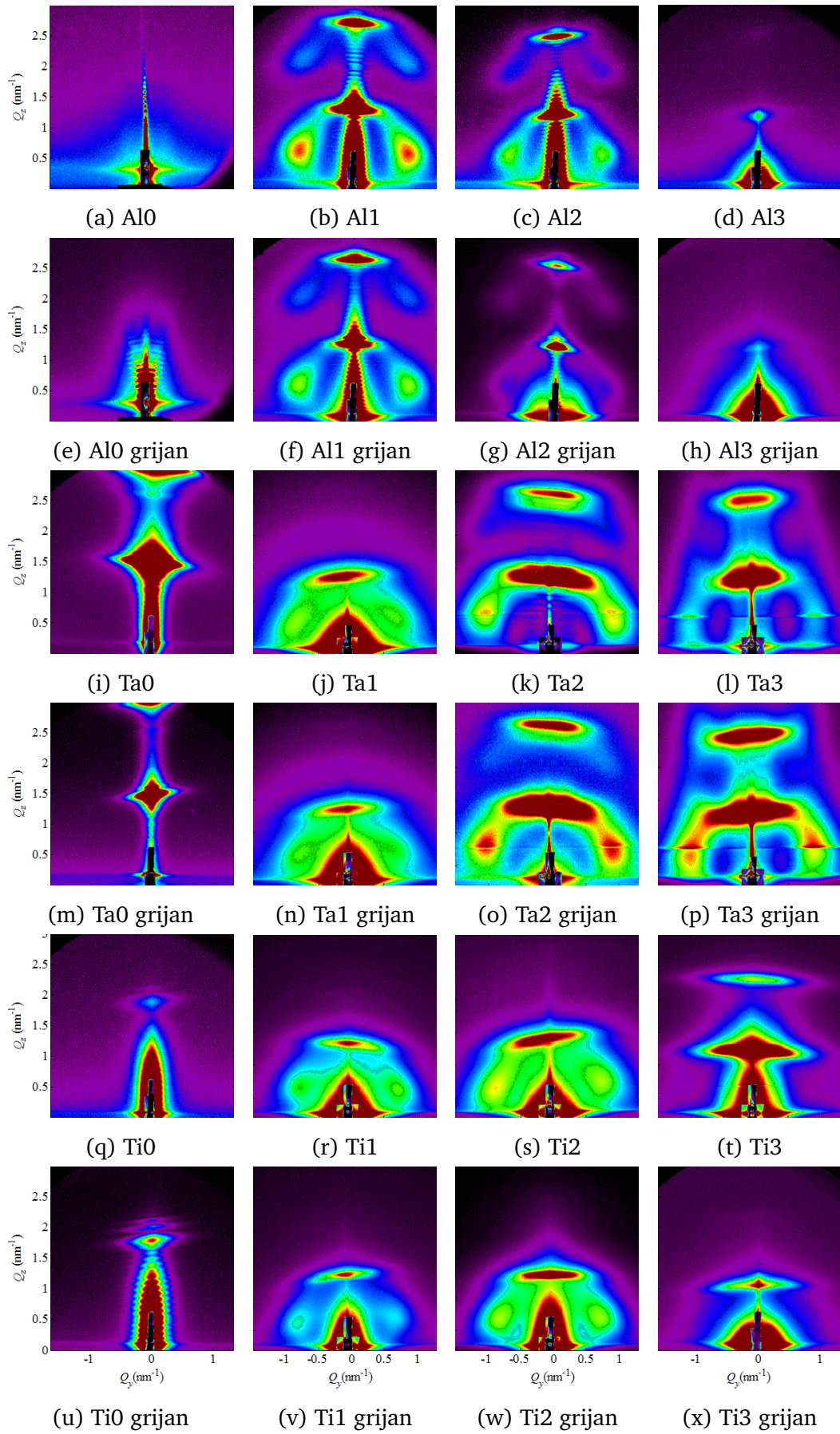
Slika 4.1: Slika transmisivne elektronske mikroskopije uzorka  $Al_1$ . Dolje se vidi amorfna staklena podloga, a u samom se uzorku mogu lijepo vidjeti višeslojevi. Na desnoj slici je prikazan uvećan dio lijeve slike odabran tamo gdje se najbolje vide nanočestice.

#### 4.2 Uređenje nanočestica u pravilne 3D strukture - nanočestične superrešetke

Tijekom rasta tankih višeslojeva mogu se formirati nanočestice ukoliko se za to ostvare uvjeti. Naime, pri depoziciji germanija javlja se sila koja minimizira površinsku energiju. Odnosno, postoji težnja da se tanki sloj oblikuje u okrugle čestice. Međutim, otpor difuziji atoma radi kao protusila pa se čestice ne uspiju uvijek formirati. U uzorcima u kojima se nanočestice pojave uvjet ravnoteže sila definira skalu veličine tih čestica, a ona je nanometarska, pa se čestice i zovu nanočestice.

Tako u prvom sloju postoje nepravilnosti u veličini, udaljenosti i geometrijskoj raspodjeli nanočestica. Međutim, radi već objašnjenih mehanizama, svaki sloj postaje pravilniji radi nanočestica u prethodnom sloju. Konkretnije, za slučaj  $Al_2O_3$  matrice, prvi sloj ima raspored nepravilne 2D heksagonske rešetke, a neuređenost se smanjuje iz sloja u sloj te samo uređenje prelazi u 2D kvadratnu rešetku unutar sloja [15]. Odabrana je izgradnja 20 višeslojeva jer se tako najbolje vidi razlika u uređivanju nanočestica kod različitih uzoraka. Za previše slojeva bi se u svim uzorcima s nanočesticama pojavila visoka uređenost, dok se za premalo ne bi pojavila nigdje. Iako GISAXS metoda proučava samo nekoliko slojeva, ona ima jako dobru statistiku jer računa s  $\approx 10^{12}$  nanočestica.

Sve izmjerene GISAXS slike prikazane su na slici 4.2. Ove su slike u inverznom prostoru, odnosno osi su  $Q_y$  i  $Q_z$ . U sredini donjeg dijela svake slike vidi se crni



Slika 4.2: GISAXS slike istraživanih uzoraka.

pravokutnik, tj. na detektor ne upadaju fotoni s  $Q_y \approx 0$  i malenim  $Q_z$ . To je zato što su to fotoni koji se koherentno rasprše na površini vrlo visokog intenziteta, a za korištene tehnike ispitivanja nisu od interesa. Stoga im je postavljen apsorber da ne zasićuju detektor. Pri dnu svake slike vidi se i linija pojačanog intenziteta paralelna s osi  $Q_y$  koja odgovara Yoneda maksimumu. Kao što je već rečeno, GISAXS slika je grubo rečeno umnožak form faktora i strukturnog faktora, a još na **slici 3.2** bila je prikazana slika nanočestičnog materijala bez strukture. Dakle, doprinos sferičnog ili eliptičnog oblika nanočestice slici je polukrug ili poluelipsa u donjem dijelu slike. Taj se doprinos množi s doprinosom strukture za koji se očekuju vrhovi koji se najbolje vide na slici **4.2.b**. Najveći su vrhovi za  $Q_y = 0$  pri vrhu, na sredini i pri dnu slike, a oni govore o periodičnosti u smjeru okomitom na slojeve. Što su ti vrhovi bliže, to su višeslojevi deblji. Vide se još četiri vrha za  $Q_y \neq 0$  koji su za potrebe ovog rada najvažnija mjerena informacija, a oni govore o periodičnosti u svim smjerovima. Što su lijevi i desni vrh bliže, to su nanočestice u svakom pojedinom sloju dalje, a vertikalna udaljenost opet daje debljinu slojeva. Na nekim se slikama ovi vrhovi ne vide što znači da nema superrešetke već su nanočestice nepravilno posložene (npr. **slika 4.2.h**) ili nepostoje (npr. **slika 4.2.i**). Na pojedinim se slikama vidi signal samo u donjoj polovici slike (npr. **slika 4.2.j**), a to je rezultat uređenja strukture s velikim odstupanjem. U poglavlju 4.4 biti će dati rezultati prilagodbe modela na ove slike čime će ove razlike biti jasnije. Na slikama od kontrolnih uzoraka aluminijske ne vide se ni višeslojevi (nema periodičnosti u smjeru okomitom na njih), što može biti uzrokovano vrlo sličnim indeksima loma za korištene materijale:

$$\frac{\delta_{Al_2O_3}(E_{\nu, GISAXS} = 8keV, \rho = 3\frac{g}{cm^3})}{\delta_{Al}(E_{\nu, GISAXS} = 8keV, \rho = 2.7\frac{g}{cm^3})} = 1.126 \quad (4.1)$$

Također, moguće je da slojeva stvarno nema, odnosno da je aluminij oksidirao. Tada bi periodičnost i dalje postojala u gustoći kisika naspram aluminijske, ali ne bi bilo površine naglog prijelaza pa GISAXS slika ne bi ništa prikazala.

### 4.3 Kemijski sastav uzoraka

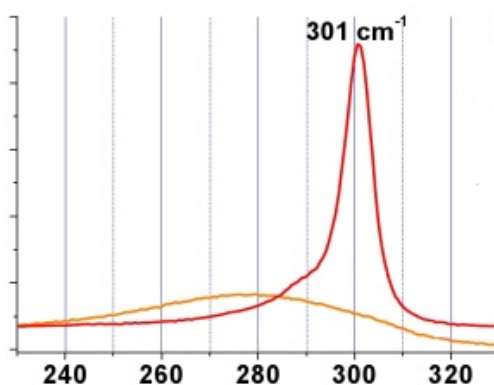
Pri rasprašenju različitih meta mogu se kontrolirati snaga i vrijeme, ali to ne znači da je kontrola kemijskog sastava trivijalna. Naime, za vrijeme same depozicije događaju se kemijske reakcije, a najviše na prijelazima jezgra-ljuska i ljuska-matrica. Također, ukoliko se uzorci naknadno griju moguće je da se potaknu dodatne reakcije.

Trima metodama mjerenja provjeravao se konačni kemijski sastav uzoraka, ERDA-om, Ramanovom spektroskopijom i XANES-om. ERDA daje atomski udio pojedinih elemenata, ali ne govori ništa o kemijskim vezama. Rezultati su prikazani u **tablici 4.2**. Ova tablica daje dobar uvid u sastav uzoraka koji će biti ključan za analizu daljnjih rezultata.

Uzorak	Postotak germanija	Postotak metala	Postotak aluminija	Postotak kisika
Al1	8	3	35	53
Al2	8.5	6	33	50
Al3	7	13	31	47
Ta1	11	1.7	37	50
Ta2	10	8	34	46
Ta3	9.5	15	32	43
Ti1	11	3	32	54
Ti2	10.5	6	30	51
Ti3	10	11	29	49

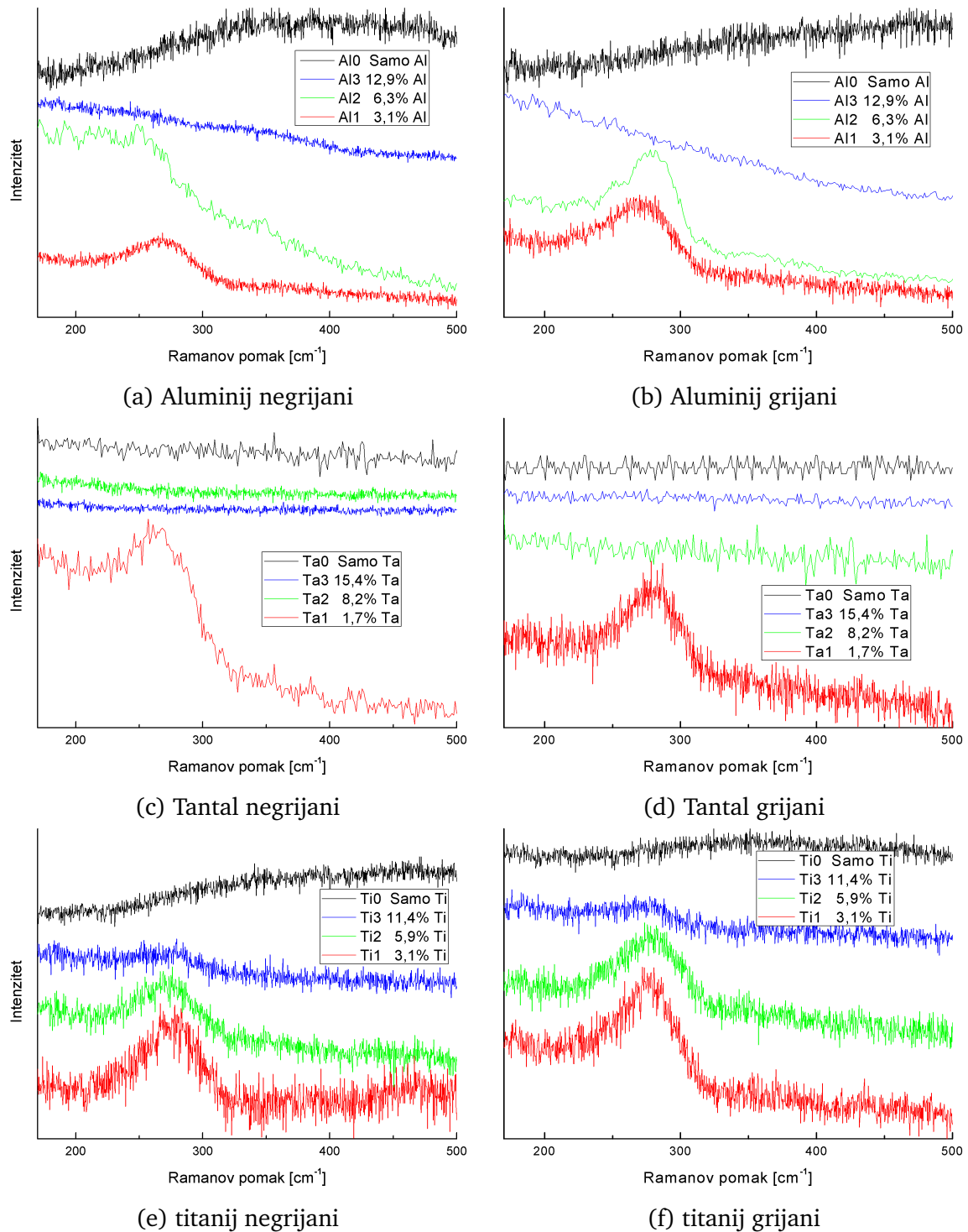
Tablica 4.2: **Rezultati ERDA-e.** Eksperimentalno odstupanje za svaki uzorak iznosi oko 2%. Za uzorke s ljuskom od aluminija dobivena je jedna vrijednost za ukupni udio aluminija, odnosno zbroj udijela čistog aluminija (ljuska, drugi stupac) i aluminija u alumini (matrica, treći stupac). Pretpostavljeno je da je omjer aluminija i kisika u  $Al_2O_3$  2:3 pa je tako dobiven treći stupac, a drugi je razlika između mjerene vrijednosti i trećeg stupca. Svi udjeli su atomski.

Ramanovom spektroskopijom provjeravala se zastupljenost germanija koji nije reagirao s drugim materijalima. Naime, Ramanov spektar ovisi o kemijskim vezama među atomima, a na **slici 4.3** vidi se primjer spektra za  $Ge-Ge$  vezu. Dakle, očekuje se vrh negdje između 270 i 300  $cm^{-1}$ .



Slika 4.3: **Ramanov spektar** iz [23]. Crvena linija predstavlja uzorak s kristaliziranim čistim germanijem, a narančasta amorfni germanij. Vrh crvenog spektra je viši zbog pravilnosti uređenja, tj. skoro su sve veze između atoma na istim udaljenostima, dok se u narančastom spektru vidi nepravilnost u atomskim udaljenostima, tj. energijama vibracijskih pobuđenja. Nadalje, vrh amornog spektra je pomaknut u lijevo, a to je posljedica manje kompaktnosti amornog uređenja. Točnije, osim što se atomski razmaci amornog materijala više razlikuju, oni su velikom većinom i veći od onih u kristalu. Dakle, njihove su veze manje energije.





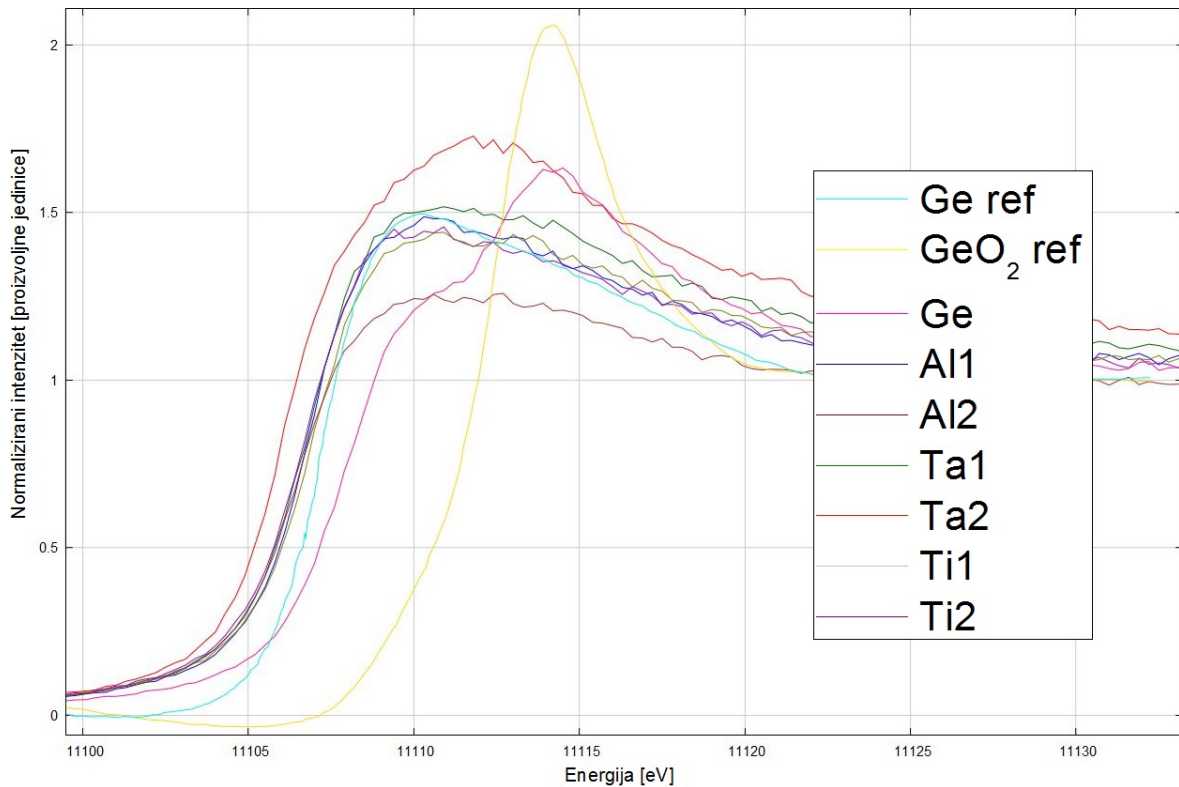
Slika 4.4: Ramanovi spektri.

Na slici 4.4 prikazana su mjerenja deponiranih uzoraka. Crnom bojom označeni su spektri uzoraka bez germanija, a traže se samo germanijeve veze. Stoga se nikakvi vrhovi ne očekuju pa se mjerenje tu slaže s očekivanjem. Crvenom su bojom označeni uzorci s najmanje metala u seriji. Na svima njima se vide *Ge-Ge* vrhovi jer nije bilo dovoljno metala da reagira s cijelim germanijem. Zelenom su bojom označeni uzorci sa srednjom količinom metala u svojoj seriji, a vidi se da je za tantal to dovoljno da *Ge-Ge* vrh nestane. Dakle ovo indicira da se u uzorku *Ta2* cijeli germanij pomiješao

s tantalom pa je jezgra od germanija nestala, a njenu ulogu je preuzeo međusloj pomiješanih germanija i tantala (**odlomak 2.2.**). Ovdje se zanemarila mogućnost oksidacije germanija, a nakon analize XANES mjerenja biti će jasno i zašto. Kod ostalih se uzoraka sa srednjom količinom metala i dalje vide *Ge-Ge* vrhovi. Plavom su bojom označeni uzorci s najviše metala u seriji, a to je dovoljno i za aluminij da reagira s cjelokupnim germanijem. U uzorcima s titanijem se i dalje malo nazire vrh, ali s uvelike smanjenim intenzitetom. Valja napomenuti da su neka mjerenja mjerena za više točaka (npr. grijani *Ta1*), a neka za manje (npr. negrijani *Ta1*) te da nema neke pravilnosti za taj odabir. To je posljedica tehničkih problema radi kojih su se mjerenja radila na dva različita uređaja. Naime, mjerenja su rađena u više navrata, a na prvom, boljem, uređaju nastupio je kvar, pa se skale ( $cm^{-1}$ ) i broj točaka mjerenja malo razlikuju, ali sva obuhvaćaju bitni interval gdje se vide *Ge-Ge* veze. Ta dva uređaja imaju različite preciznosti i omjere signal/šum pa su spektri množeni različitim faktorima da se mogu uspoređivati na istim slikama. Stoga se ne želi uspoređivati širine *Ge* vrhova jer razlike mogu biti posljedice utjecaja instrumenta, već se samo određuje postoji li uopće čisti germanij te je li kristalizirao. Izuzetak je titanij jer su svi njegovi uzorci mjereni na istom uređaju, pa je imalo smisla komentirati intenzitet.

Može se primjetiti da su germaniji u svim uzorcima amorfni. Naime, položaj i širina vrhova, gdje postoje, to impliciraju (jedino nije sigurno za uzorke s najviše titanija jer je omjer signal/šum premalen). Ovime se pokazalo da grijanje na  $500^{\circ}C$  nije dovoljno za kristalizaciju germanija.

Metodom XANES tražio se germanijev oksid. Na **slici 4.5** mogu se vidjeti tipični spektri za čisti *Ge* i čisti *GeO<sub>2</sub>* (svjetlo plavo i žuto) s kojima su se uspoređivali mjereni spektri (sve ostale linije). Naime, ukupni spektar je superpozicija svih tipičnih vrhova, a statistička težina pojedinog člana govori o udjelu germanija, odnosno germanijevog oksida. Promotrimo prvo ružičastu liniju koja predstavlja spektar uzorka *Ge*. To je uzorak koji je dodan ovom mjerenju kao kontrolni, a deponiran je kao i ostali uzorci, ali bez metala. Na ovom se spektru vidi usporediva prisutnost *Ge* (sličnost svjetlo plavoj liniji) i *GeO<sub>2</sub>* (sličnost žutoj liniji) što znači da je velik udio germanija u ovom uzorku oksidirao. Promatrajući sve ostale spektre (osim *Ta2*) može se vidjeti da uvelike dominira *Ge* vrh, a vrh za *GeO<sub>2</sub>* ima jako slab utjecaj. Ako se za sad zanemari *Ta2*, može se vidjeti da najveće vrijednosti intenziteta za energiju vrha *GeO<sub>2</sub>* imaju uzorci s manje metala (*Ta1*, *Ti1* pa *Al1*). Ovo potvrđuje tezu koja je i bila prvotna motivacija za ovaj rad, a to je da metalne ljuske štite germanij od oksidacije u velikoj mjeri, a i primjećuje se očekivana ovisnost o količini metala. S druge strane, spektar uzorka *Ta2* ima drugačije ponašanje. On očigledno nije superpozicija ova dva referentna spektra već ima neki poseban vrh na energiji između ove dvije. Razlog tomu se vidio Ramanavom spektroskopijom, a to je da se cijeli germanij pomiješao s tantalom.

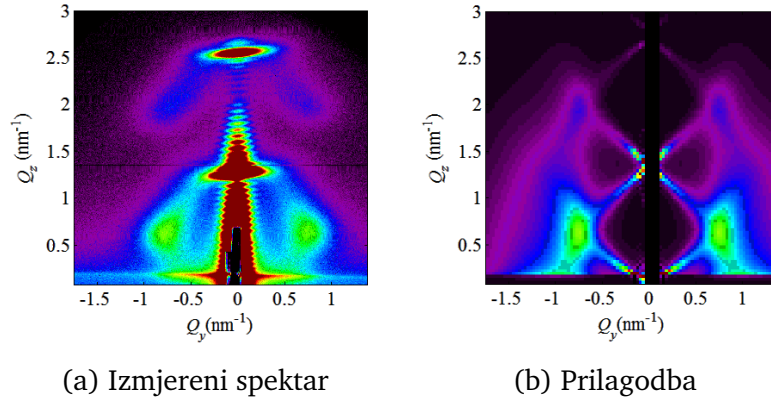


Slika 4.5: **XANES spektri.** Svjetlo plavom i žutom bojom prikazani su referentni spektri posuđeni iz [25]. Prvi pokazuje kakav spektar ima čisti germanij dok drugi pokazuje spektar germanijevog oksida. Dodano je također i mjerenje uzorka s germanijevim nanočesticama, ali bez ljuske (ružičasto, *Ge*).

#### 4.4 *Određivanje parametara superrešetke*

U **poglavlju 3.2** opisana je GISAXS metoda mjerenja te su prikazane relacije za izračunavanje spektra. Izmjerene slike su se reproducirale pomoću njih, a koristeći postojeći algoritam detaljno objašnjen u [18] (*core-shell* model). Primjer prilagodbe uzorka *Al2* prikazan je na **slici 4.6**, a dobiveni su parametri prikazani u **tablici 4.3**. Promatrajući iznose radijusa nanočestica u raznim uzorcima može se primjetiti da grijanje uzoraka ne utječe na ova svojstva. Točnije, barem unutar eksperimentalne greške koja je manja od  $0,1\text{nm}$ , veličina i oblik nanočestica ostaju nepromijenjeni grijanjem na  $500^{\circ}\text{C}$ . U svakom paru uzoraka s istim metalom vidi se pravilnost volumena ljuske u odnosu na količinu metala. S druge strane, konstante superrešetke mijenjaju se grijanjem uzoraka. Vide se promjene u prosječnim udaljenostima za neke uzorke, ali one su manje od eksperimentalnih odstupanja pa se moraju zanemariti. Puno je zanimljivija dobivena informacija da se grijanjem uzoraka smanjuje nepravilnost superrešetke. Zaključuje se da se pod velikom temperaturom nanočestice mogu kretati unutar matrice te se korelirano preraspodjeliti u pravilniju strukturu. Bilo bi korisno u budućem istraživanju ispitati kako ovaj efekt ovisi o temperaturi grijanja (uz opasku da prevelike temperature mogu uništiti nanočestičnu strukturu), a kako ovisi o vremenu grijanja.





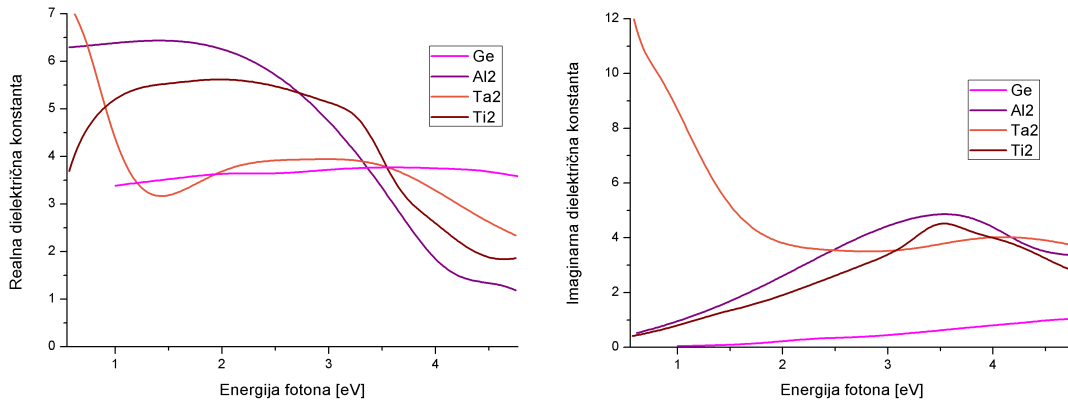
Slika 4.6: **Primjer prilagodbe na spektar.** Intenziteti za vrijednosti  $Q_y \approx 0$  se ne pokušavaju reproducirati jer ne sadržavaju informaciju o nanočesticama. Ono što se želi pronaći su parametri koji oblikuju 4 vrha sa strane; njihove položaje, intenzitet i oštrinu.

Uzorak	Radijus jezgre $R_c[nm]$		Radijus ljuske $R_s[nm]$		Horizontalna udaljenost $a[nm]$		Vertikalna udaljenost $c[nm]$	
	$\bar{R}_c$	$\sigma_{R_c}$	$\bar{R}_s$	$\sigma_{R_s}$	$\bar{a}$	$\sigma_a$	$\bar{c}$	$\sigma_c$
Al1	1,6	0,2	1,9	0,2	6,6	1,9	4,0	1,3
	1,6	0,2	1,9	0,2	6,6	1,9	4,0	1,1
Al2	1,6	0,3	2,0	0,3	7,7	2,3	4,5	1,5
	1,6	0,3	2,0	0,3	7,9	2,1	4,5	1,5
Ta1	1,3	0,3	1,5	0,3	7,3	2,2	5,4	1,3
	1,3	0,3	1,5	0,3	7,3	1,9	5,4	1,2
Ta2	1,6	0,3	1,9	0,3	4,8	1,9	4,4	1,3
	1,6	0,3	1,9	0,3	5,0	1,7	4,3	1,1
Ti1	1,4	0,3	1,5	0,3	8,2	2,4	5,6	1,3
	1,4	0,3	1,5	0,3	8,1	2,2	5,6	1,1
Ti2	1,3	0,3	1,5	0,3	7,3	1,9	5,3	1,2
	1,3	0,3	1,5	0,3	7,5	1,8	5,2	1,1

Tablica 4.3: **Parametri dobiveni prilagodbom modela na 2D GISAXS slike.** Na kontrolnim se uzorcima nisu formirale nanočestice pa nisu navedeni u tablici. Nije se radila ni prilagodba za uzorke s najviše metala jer se pokazalo da nemaju dobra strukturalna svojstva pa nisu zanimljivi. Za svaki parametar svakog uzorka navedene su četiri vrijednosti. U gornjem se redu nalaze rezultati za negrijani uzorak, a u donjem za grijani. Nadalje, u lijevom se stupcu nalazi prosječna vrijednost, a u desnom odstupanje uzrokovano nepravilnostima u superrešetki. Eksperimentalno odstupanje za svaki parametar iznosi između 2 i 4%.

## 4.5 Optička svojstva

U poglavlju 3.5 opisana je metoda elipsometrije koja se koristila za određivanje kompleksnog indeksa loma, pa time i koeficijenta apsorpcije. Na slici 4.6 prikazane su dobivene realna i imaginarna dielektrična konstanta uzoraka sa srednjom količinom metala. Također je dodano mjerenje jednog uzorka samo s germanijevim nanočesticama, bez ljuske.

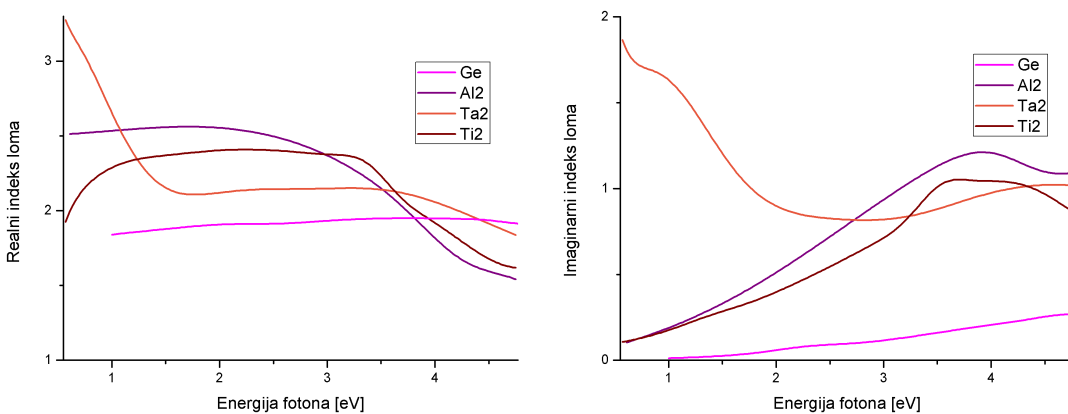


Slika 4.7: Elipsometrija na uzorcima sa srednjom količinom metala. Na lijevoj su slici prikazani rezultati za realni dio dielektrične konstante, a na desnoj za imaginarni.

Poznavajući kompleksnu dielektričnu konstantu lako je izračunati kompleksni indeks loma prema sljedećim formulama:

$$n_r = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_i^2 + \epsilon_r^2} + \epsilon_r}{2}} \quad (4.2)$$

$$n_i = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_i^2 + \epsilon_r^2} - \epsilon_r}{2}} \quad (4.3)$$

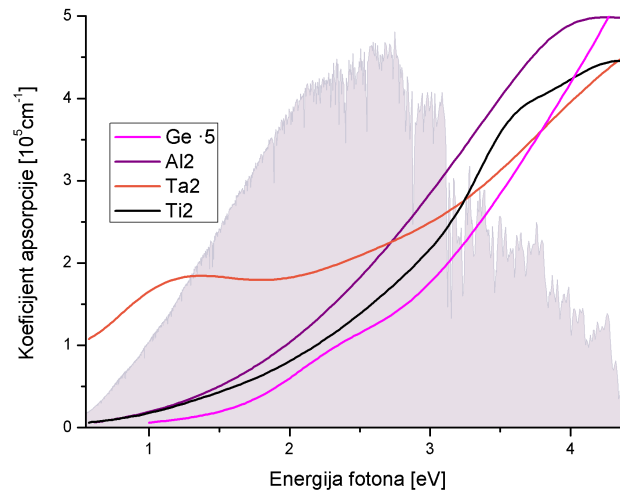


Slika 4.8: Indeks loma uzoraka sa srednjom količinom metala. Na lijevoj su slici prikazani rezultati za realni dio, a na desnoj za imaginarni.

Na **slici 4.7** prikazani su izračunati indeksi loma koristeći dielektričnu konstantu dobivenu elipsometrijom. Nadalje, iz imaginarnog se dijela indeksa loma može izračunati koeficijent apsorpcije po sljedećoj formuli:

$$\alpha = \frac{4\pi n_i}{\lambda} \quad (4.4)$$

Rezultat je dan na **slici 4.8** Na slici je također vidljiv sunčev spektar posuđen sa [28].



**Slika 4.9: Koeficijent apsorpcije uzoraka sa srednjom količinom metala.** Da se bolje vidi germanijev vrh na energiji bliskoj energiji maksimalnog sunčevog zračenja, spektar uzorka samo s germanijem pomnožen je s 5.

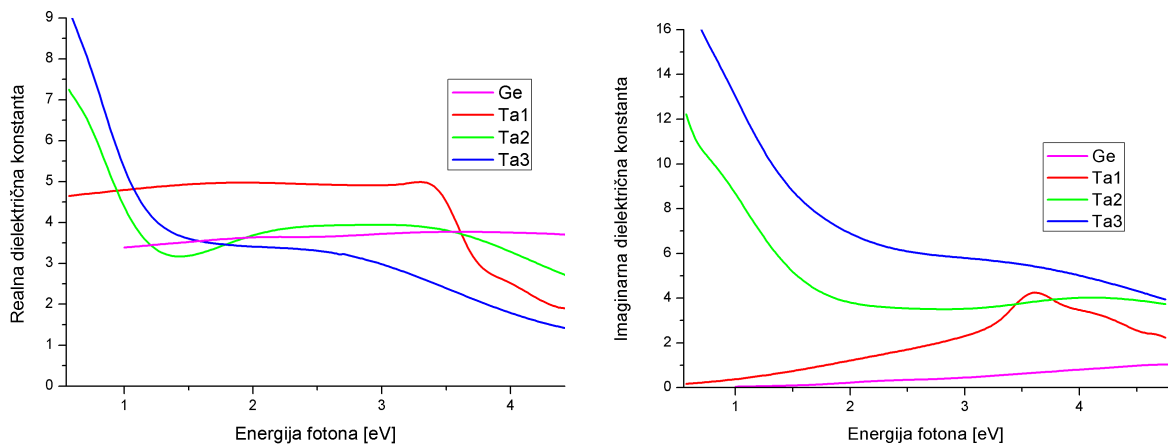
Najzanimljivije od svih izračunatih svojstava je koeficijent apsorpcije. Očekivano, on je uglavnom to veći što je energija fotona veća. Naime, fotoni koji imaju energiju jednaku energiji procijepa, ili neznatno veću, mogu pobuditi samo elektrone koji se nalaze na rubu valentne ljuske. S druge strane, fotoni koji imaju veću energiju mogu pobuditi i elektrone manje energije te se zato povećava gustoća potencijalnih elektrona za interakciju, a samim time i vjerojatnost pobuđenja. Također valja primjetiti da uzorci s metalnim ljuskama imaju puno veću apsorpciju u cijelom mjerenom spektru (cijeli vidljivi spektar te dio infracrvenog i dio ultraljubičastog) od uzorka bez ljuske. To je zato što metali imaju veliku apsorpciju pa sama njihova prisutnost podiže apsorpciju materijala u cijelosti. To nije interesantno za primjenu u fotovoltaičima jer se fotoni apsorbirani u metalima nemogu iskoristiti.

Ono što je zanimljivije su položaji vrhova u spektru. Za uzorak bez metala (ružičasto) može se vidjeti da se on nalazi blizu vrha u spektru sunčeve svjetlosti radi čega i je zanimljiv u svrhu izrade ćelija. Dodavanjem metalne ljuske položaj ovih vrhova se mijenja lijevo ili desno. Od ovdje mjerenih uzoraka, jedino *Ta2* ima vrh pojačane apsorpcije u infracrvenom spektru što je tipično za metale. Ovakav rezultat je očekivan jer je Ramanova spektroskopija pokazala da se u tom uzorku cijeli germanij pomiješao s tantalom. S druge strane, uzorci s aluminijem i titanijem imaju pojačanu apsorpciju u ultraljubičastom području što je vrlo vjerojatno posljedica povećanog

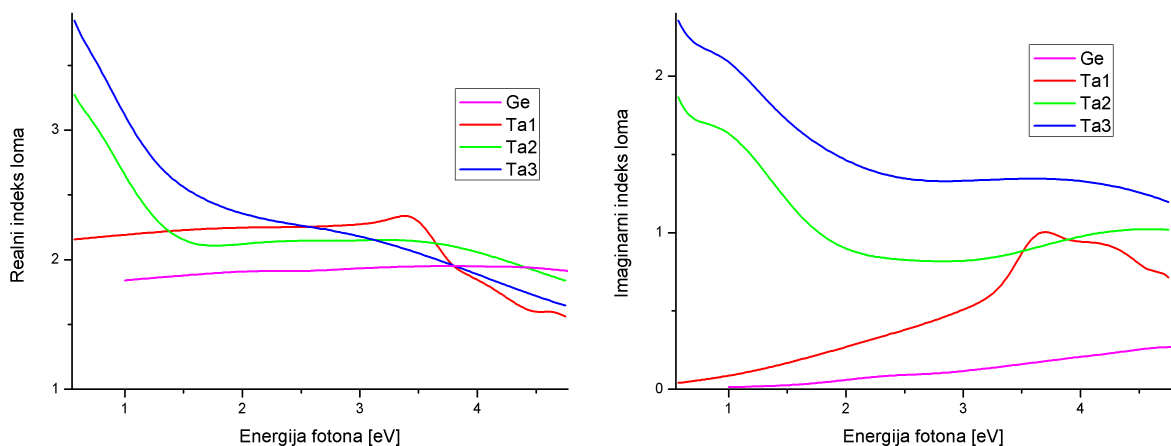
energetskog procijepa radi kvantnog zatočenja. Ovakvom mogućnošću namještanja položaja vrha pojačane apsorpcije mogu se ostvariti moćne primjene. Tako se npr. mogu konstruirati razni senzori, a ono što je trenutno zanimljivo je dizajniranje visokoefikasnih solarnih ćelija. Pri izradi tandem solarnih ćelija ključno je imati dijelove koji apsorberaju različite dijelove spektra, a kontrolom ovih vrhova to se može optimizirati. Također, vjerojatno neće proći puno vremena do kad budemo lijepili solarne ćelije u obliku naljepnica na fasade ili prozore, a tad je bitno moći kontrolirati boju.

Nadalje, na **slici 4.7** može se vidjeti da u relevantnom energetskom području dodavanje metalne ljuske povećava indeks loma materijala. Time se podiže i koeficijent refleksije, a posljedično i cijena proizvodnje konačne ćelije radi spomenutih premaza u uvodu ovog poglavlja ili se smanjuje efikasnost ako se odluči ne premazivati. Međutim, dodavanjem tantala koeficijent refleksije i dalje ostaje na oko 13% što je puno bolje od tipičnih komercijalnih vrijednosti od 30%.

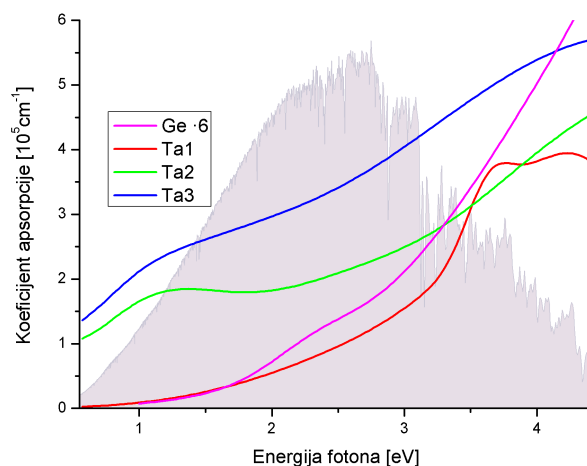
Dalje su se mjerili i ostali uzorci s tantalom, a rezultati su, istim slijedom, prikazani na **slikama 4.10-4.12**.



Slika 4.10: Elipsometrija na tantalovim uzorcima.



Slika 4.11: Indeks loma tantalovih uzoraka.



Slika 4.12: **Apsorpcija tantalovih uzoraka.** Ovdje je spektar uzorka s čistim germanijem pomnožen sa 6.

Ova usporedba koeficijenata apsorpcije također ide u prilog gornjem objašnjenju o pomicanju vrhova pojačane apsorpcije. Naime, za uzorak s najmanje tantala gdje je jedino opstao čisti germanij, vidi se efekt kvantnog zatočenja. Položaj ovog vrha nije fiksiran, već ga se može kontrolirati veličinom nanočestica. S druge strane, u uzorcima u kojima nema više čistog germanija, vidi se metalni vrh. Ovdje se čini da je taj vrh fiksiran što je očekivano jer su mješavine  $Ge+Ta$  u oba uzorka trebale formirati istu strukturu, a jedina razlika bi bila u količini metala za koji su kvantni efekti manje izraženi na nanoskali. Preciznije, u oba uzorka se nalazi jednaka količina  $Ge$  koji se zasitio tantalom pa bez obzira na količinu tantala nanočestice ostaju približno iste i u jednakim strukturama (**slika 4.2 (k),(l),(o),(p)**). Različita količina metala se vidi jedino u drugom efektu, a to je da veća količina tantala znači općenito veća apsorpcija za sve valne duljine (osim eventualno na položajima vrhova).

## 5 Solarna ćelija

Solarna ćelija je uređaj koji izravno konvertira sunčevu svjetlost u struju. Fotoni koji upadaju na ćeliju generiraju i struju i napon pa se dobije električna snaga. Ovaj proces zahtjeva materijal u kojem fotoni zadane energije pobuđuju elektrone u viša energetska stanja. Također, tako pobuđeni elektroni moraju moći iz solarne ćelije preći u vanjski strujni krug da se energija može iskoristiti. Razni materijali mogu ovo zadovoljiti, ali se u praksi najčešće koriste poluvodički materijali u obliku p-n spoja.

Prvi proces je apsorpcija upadnih fotona čime se dobiju parovi elektron ( $e^-$ ) - šupljina ( $h^+$ ). Da bi se ovo zadovoljilo, energija fotona mora biti veća od energetskog procijepa što čini odabir materijala najvažnijim aspektom pri razvijanju ćelija. Tako dobiveni parovi bi postojali onoliko vremena koliko je vrijeme života manjinskog nosioca naboja. Tj. u dopiranom poluvodiču radi viška većinskih nosioca naboja, njihovo vrijeme života ne igra ulogu. Takva se rekombinacija može spriječiti spajanjem poluvodiča u p-n spoj čime se prostorno razdvajaju  $e^-$  i  $h^+$ . Tada  $e^-$  na rubu n-tip poluvodiča ulaze u vanjski strujni krug, a  $h^+$  na rubu p-tip poluvodiča primaju  $e^-$  iz kruga. Valja napomenuti da je riječ o dvije vrste parova. U primjenjivim p-n spojevima velika većina parova je pobuđena toplinom, što uvelike ovisi o temperaturi. Tek manjina parova pobuđenih fotoelektričnim efektom su svjetlosno pobuđeni nosioci naboja.

### 5.1 Svjetlosno pobuđena struja

Svjetlosno pobuđena struja dana je sljedećim izrazom [29]:

$$J_L = q \int_0^W G(x)CP(x)dx, \quad (5.1)$$

gdje je  $q$  naboj nosioca naboja,  $W$  debljina aktivnog sloja solarne ćelije,  $G(x)$  stopa generiranja parova, a  $CP(x)$  vjerojatnost prikupljanja.

Stopa generiranja parova pada ekponencijalno s debljinom sloja, a ovisi o koeficijentu apsopcije  $\alpha$ . Može se dobiti počevši od broja preživjelih fotona valne duljine  $\lambda$  na debljini  $x$ :

$$N(x) = N_0 e^{-\alpha(\lambda)x}. \quad (5.2)$$

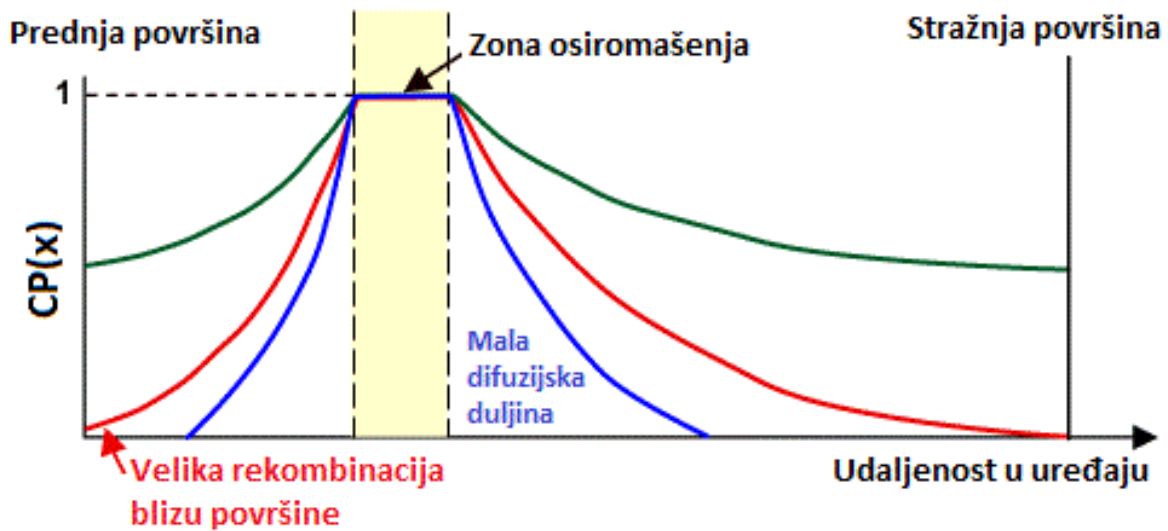
Tada je stopa generiranja derivacija ovog izraza po  $x$ , integrirana po svim valnim duljinama koje pobuđuju parove, u jedinici vremena:

$$G(x) = \int \alpha(\lambda)H_0(\lambda)e^{-\alpha(\lambda)x}d\lambda, \quad (5.3)$$

gdje je  $H_0$  broj upadnih fotona po jedinici duljine (valne) po jedinici vremena. Minus se izgubio jer se traži stopa generiranja parova, a ne apsopcije fotona. Pošto koeficijent apsopcije uglavnom raste za veće energije fotona, fotoni više energije (plavi,

ljubičasti, UV) biti će apsorbirani bliže upadnoj površini, a oni nižih energija (crveni, IR) većim će dijelom prolaziti dublje.

U idealnoj solarnoj ćeliji vjerojatnost prikupljanja blizu spoja n-tip i p-tip poluvodiča, u zoni osiromašenja, je 1. To je zato što je tamo najjače električno polje koje razdvaja sve generirane  $e^-$  i  $h^+$  prije nego li se uspiju rekombinirati. Udaljavanjem od zone osiromašenja, vjerojatnost prikupljanja se smanjuje kao što je prikazano na slici 5.1. Ovaj gradijent vjerojatnosti očito ovisi o difuzijskoj duljini. Također, radi defekata na površini materijala očekuje se pojačana rekombinacija parova generiranih blizu površina.



Slika 5.1: Vjerojatnost prikupljanja nosioca naboja [29]. Plava linija se odnosi na materijal s malom difuzijskom duljinom, a rekombinacije na površini u ovom materijalu nemaju ulogu jer nosioci naboja s površine svejedno nemogu preći na drugu stranu. Crvena i zelena linija se odnose na materijale s velikom difuzijskom duljinom pa im vjerojatnost i sporije opada. Međutim, materijal predstavljen crvenom bojom ima veliku rekombinaciju na površini.

## 5.2 Fotonaponski efekt i I-V krivulja

Samim prikupljanjem svjetlosno pobuđenih nosioca naboja ne može se dobiti energija. Električna snaga je umnožak struje i napona pa je potrebno da se uz struju generira i napon. Efekt kojim se to dobiva zove se fotonaponski efekt.

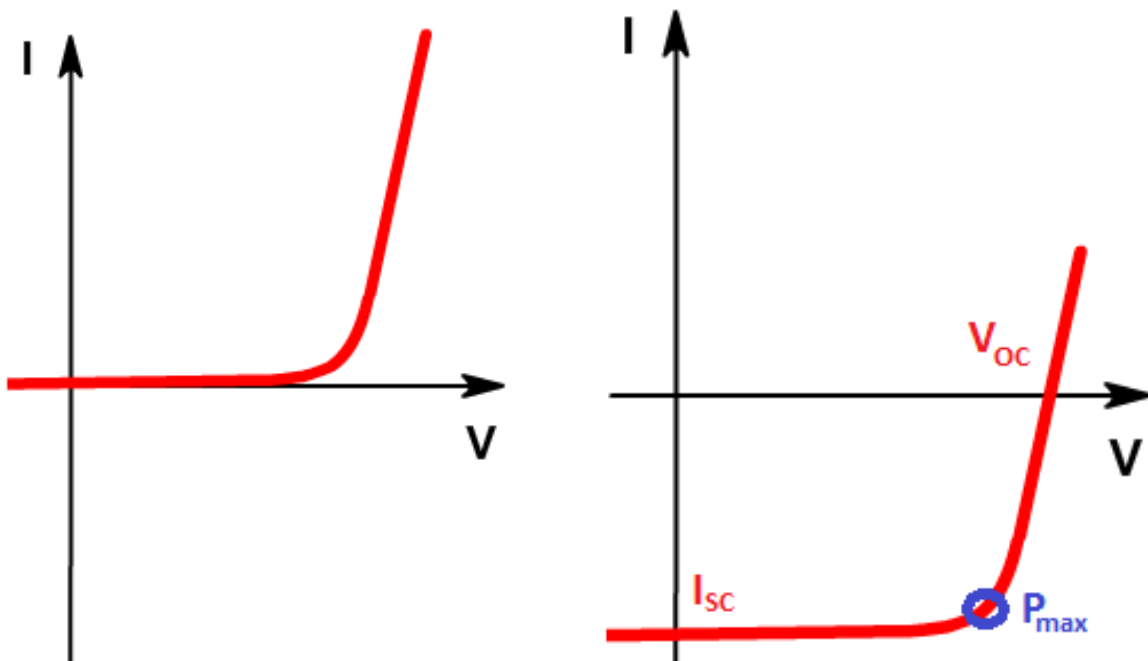
Ukoliko se prednja i stražnja površina p-n spoja povežu kratkim spojem ne dolazi do nagomilavanja naboja jer naboji napuštaju uređaj u obliku svjetlosno pobuđene struje, ali bez prijenosa energije ( $I_{SC}$ ). Međutim, ako nosioci ne mogu napustiti uređaj, oni se nagomilavaju;  $e^-$  na n-tip strani, a  $h^+$  na p-tip strani. Na ovakav se način stvara električno polje koje je u suprotnom smjeru od onog koje već postoji radi termalnih nosioca naboja te se time ukupno polje umanjuje. Tako je smanjena

barijera nosiocima naboja pa mogu lakše difuzijom prelaziti iz poluvodiča u kojem su većinski nosioci u poluvodič u kojem su manjinski. Dostignuta je nova ravnoteža u kojoj postoji napon na površinama ( $V_{OC}$ ). Ukoliko bi se solarna ćelija spojila u strujni krug, ista bi se situacija postigla ako se zada baš toliki napon na krajevima.

Mijenjajući zadani napon na površinama, može se mjeriti dobivena struja čime se dobije I-V krivulja ćelije. Ona je izuzetno bitna jer se u njoj treba identificirati točka u kojoj je izlazna snaga maksimalna. Pokazalo se da je ukupna struja iz solarne ćelije superpozicija I-V krivulje diode u mraku i svjetlosno pobuđene struje koja ne ovisi o naponu [30]:

$$I = I_0 \left[ \exp\left(\frac{qV}{nkT}\right) - 1 \right] - I_L, \quad (5.4)$$

gdje se definiralo da pozitivan napon znači da je potencijal veći na kontaktu od p-tip poluvodiča. Stoga je struja pozitivna ako teče s p-tip poluvodiča na n-tip kroz diodu, a kroz vanjski strujni krug s n-tipa na p-tip. Prvi dio izraza, krivulja diode u mraku, biti će uvijek istog predznaka kao i napon. S druge strane, svjetlosno pobuđena struja uvijek teče kroz vanjski krug s p-tip poluvodiča na n-tip pa je ispred nje minus. Na **slici 5.2** prikazane su I-V krivulje solarne ćelije u mraku i pod suncem.



**Slika 5.2: I-V krivulje solarnih ćelija.** Na lijevoj je strani krivulja diode u mraku, a na desnoj pod osvjetljenjem. Na desnoj su slici označeni napon otvorenog kruga  $V_{OC}$  i struja kratkog spoja  $I_{SC}$ . Također je označena točka za koju je umnožak struje i napona najveći što daje najveću snagu ( $P_{max}$ ).

Iako nema nekog fizikalnog značaja, radi jednostavnosti se za maksimalnu snagu koristi sljedeći izraz:

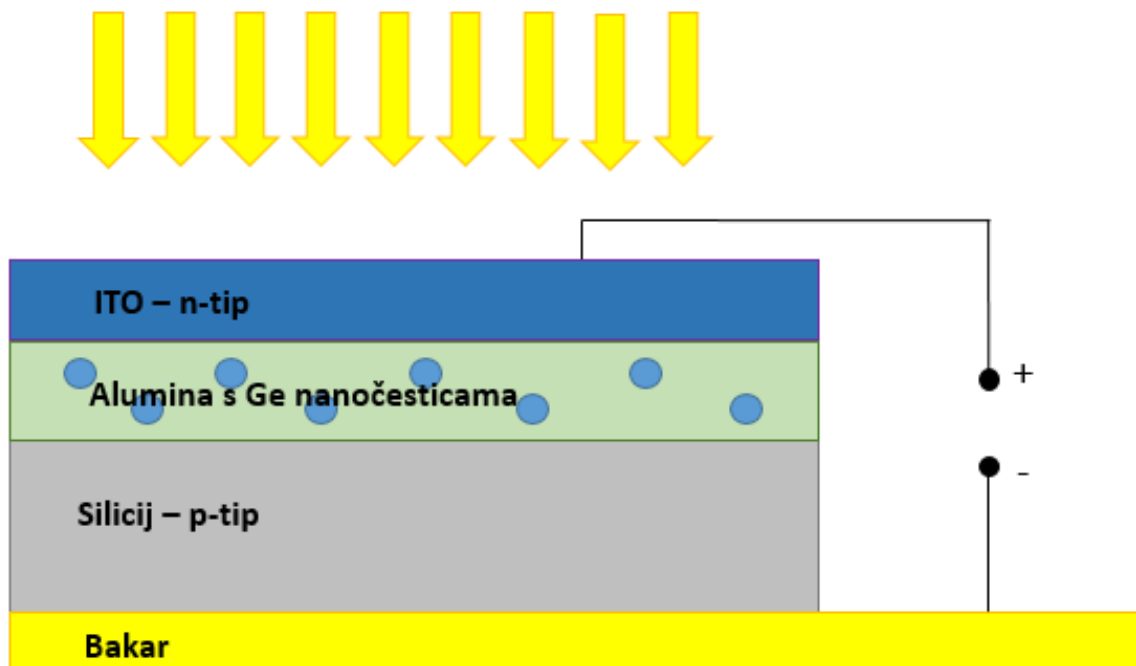
$$P_{max} = I_{SC} \cdot V_{OC} \cdot FF \quad (5.5)$$



gdje je  $FF$  "fill factor". On ovisi o obliku krivulje, a u realnim materijalima na sobnim temperaturama se kreće između 50% i 90%.

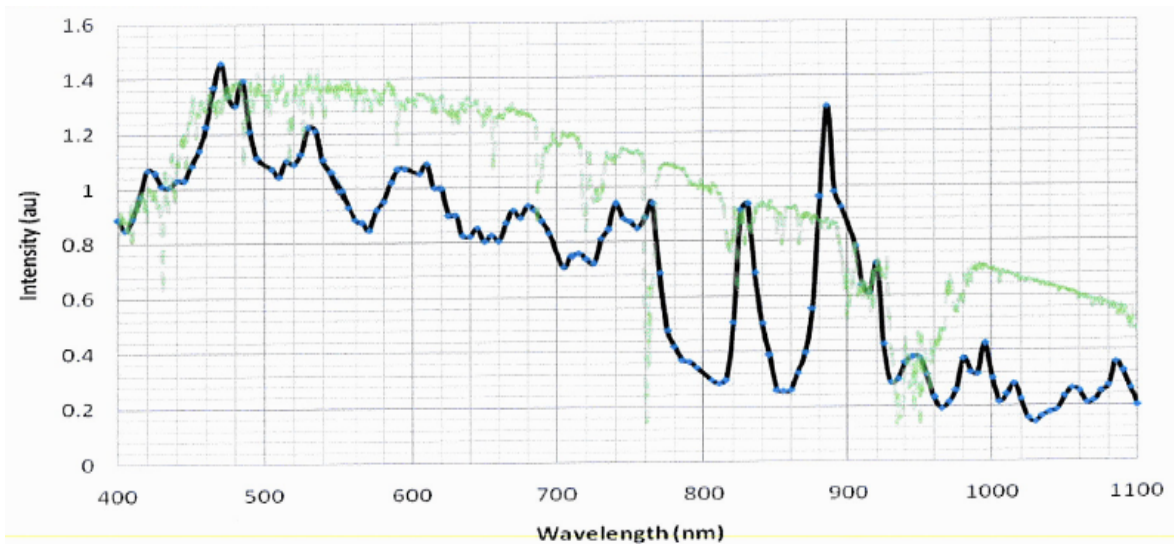
### 5.3 Mjerenje parametara solarne ćelije

U svrhu mjerenja parametara solarnih ćelija deponirali su se isti uzorci istom metodom, ali na podlozi od p-dopiranog silicija. Nakon depozicije aktivnog sloja deponirao se i tanki sloj indij-kositrovog oksida (ITO). Taj spoj ima optička svojstva poluvodiča s velikim energetske procijepom ( $4,2 eV$ ) što ga čini transparentnim za veliku većinu sunčeve svjetlosti (70 - 85%) [31]. Elektronska svojstva svode na jako dopiran n-tip poluvodiča. S druge strane, ima nisku otpornost ( $7,5 \cdot 10^{-4} \Omega cm$ ) pa može poslužiti kao kontakt za mjerenje. Takav se uzorak zalijepio na čvrstu podlogu pomoću bakrene trake koja je samoljepljiva s obje strane. Ako je traka dovoljno velika, može se koristiti kao drugi kontakt za mjerenje, kao što je prikazano na slici 5.3.



Slika 5.3: **Shema električnih mjerenja uzoraka.** Žute strelice predstavljaju simuliranu sunčevu svjetlost kojom su se obasjavali uzorci. Fotoni uglavnom prolaze kroz ITO, a apsorbiraju se u germaniju gdje se stvaraju  $e^-h^+$  parovi. Elektroni se tada kreću u prostor s većim potencijalom, tj. n-tip poluvodiča, odnosno ITO. Šupljine pak idu prema nižem potencijalu, p-tip siliciju u podlozi.

Koristio se solarni simulator "Sciencetech 201 Series Arc Lamp System" koji proizvodi UV-VIS-IR svjetlost visokog intenziteta. Njen spektar grupno prati spektar sunca na površini zemlje, a razlika se može vidjeti na slici 5.4.



Slika 5.4: Usporedba sunčeve i simulirane svjetlosti. Zelena linija predstavlja sunčev spektar, a crna spektar simulatora.

Mjerali su se  $V_{OC}$  i  $I_{SC}$ . Rezultati su dani u **tablici 5.1** skupa s njihovim umnoškom koji je prezentiran radi okvirne usporedbe među uzorcima (osjenčano plavo). Svi su uzorci mjereni pod svjetlošću iste snage, a iako se nezna *fill factor*, može se vidjeti da se iskoristivosti razlikuju i nekoliko redova veličine.

		0	1	2	3
Al	$I_{SC}[nA]$	$220 \pm 20$	$3,5 \pm 0,5$	$2,6 \pm 0,4$	$740 \pm 60$
	$V_{OC}[mV]$	$54 \pm 6$	$35 \pm 4$	$26 \pm 3$	$130 \pm 10$
	[nW]	$12 \pm 2$	$0,12 \pm 0,02$	$0,07 \pm 0,01$	$100 \pm 10$
Ta	$I_{SC}[nA]$	$69 \pm 9$	$230 \pm 20$	$330 \pm 20$	$73 \pm 7$
	$V_{OC}[mV]$	$68 \pm 10$	$250 \pm 10$	$110 \pm 10$	$24 \pm 1$
	[nW]	$4,7 \pm 0,9$	$58 \pm 6$	$36 \pm 4$	$1,8 \pm 0,2$
Ti	$I_{SC}[nA]$	$100 \pm 10$	$760 \pm 60$	$3300 \pm 100$	$210 \pm 20$
	$V_{OC}[mV]$	$190 \pm 20$	$150 \pm 20$	$190 \pm 10$	$96 \pm 7$
	[nW]	$19 \pm 3$	$110 \pm 20$	$630 \pm 40$	$20 \pm 2$

Tablica 5.1: Mjerenja parametara solarne ćelije. Na primjer prva vrijednost gore lijevo (220) pokazuje kolika je struja kratkog spoja ( $I_{SC}$ ) u nanoamperima za uzorak Al0.

Prvo valja primjetiti da uzorci bez germanija (oznaka 0) pokazuju konačne vrijednosti što nije očekivano. Štoviše, u nekim slučajevima uzorci bez germanija daju i veću izlaznu snagu i to dva reda veličine (npr. Al0 i Al1). Moguće je objašnjenje da se  $e^-h^+$  parovi stvaraju na silicijskom dijelu ćelije i generiraju struju. Dobivena količina parova bi bila nekoliko redova veličine manja od onih u nanočesticama prvenstveno radi toga što se većina fotona već upije u radnom sloju (dio bi stvorio

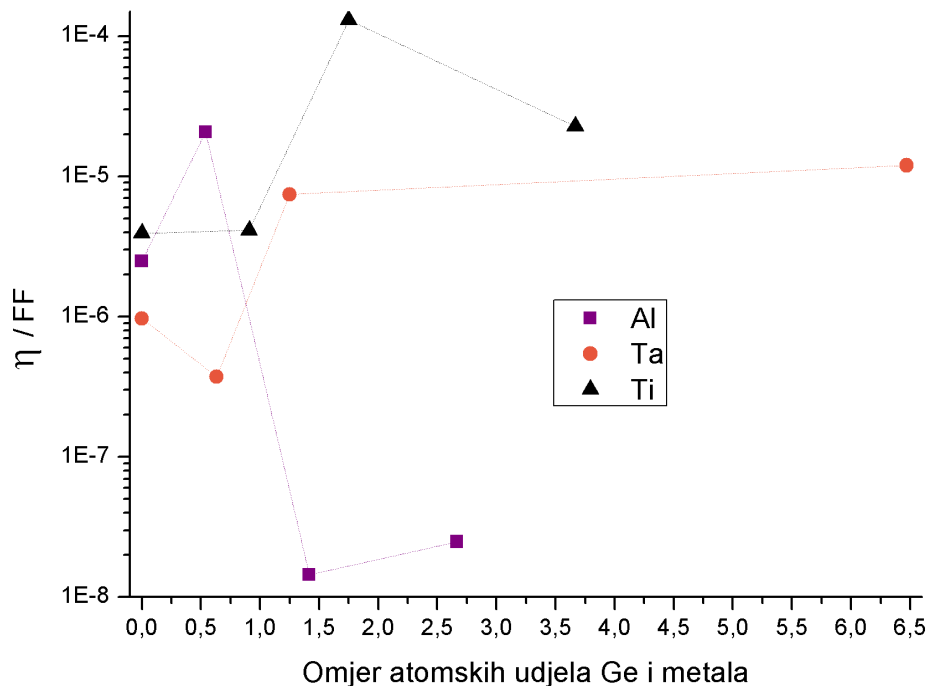
parove nosioca naboja ako nanočestica ima, a dio bi se apsorbirao u obliku topline u metalu ili staklu). Međutim, ovo se kompenzira većom vodljivošću uzrokovanom većom vjerojatnošću tuneliranja između slojeva metala u uzorcima bez nanočestica. Naime, u takvim uzorcima su formirana 20 dvosloja  $Al_2O_3$  i metala, pa se tuneliranje svodi na 20 prijelaza sa metalne ravnine na metalnu ravninu. U ovakvim uvjetima puno je veći raspon smjerova brzina u kojem se elektron može kretati, nego što bi bio da mora pogoditi nanočesticu. Zato je efekt stvaranja parova nosioca naboja na silicijskoj podlozi zanemariv za uzorke s nanočesticama, ali nije za uzorke bez nanočestica.

Korisnost pretvorbe energije zračenja sunca u električnu jedan je od najključnijih parametara ćelija. Konvencionalne ćelije se kreću oko 30%, a ni najskuplji prototipi ne prelaze 50%. Za vrijeme izrade ovog rada oborio se rekord ekifasnosti za solarne ćelije na principu kvantnih točaka i iznosi 10,6% [32].

Trivijalno je zaključiti da se korisnost može izračunati iz izraza:

$$\eta = \frac{I_{SC} \cdot O_{OC} \cdot FF}{I_{upadno} \cdot A_{uzorka}} \quad (5.6)$$

Gdje je upadni intezitet  $I_{upadno} = (1000 \pm 10) \frac{W}{m^2}$  jer je simulator optimiziran za tu snagu jer upravo ona odgovara prosječnim uvjetima na geografskim širinama Europe. Površina  $A_{uzorka}$  je trivijalna jer su uzorci kvadrati stranica 2,2mm. Na slici 5.5 prikazana je ovisnost ove korisnosti o postotcima metala u pojedinom materijalu dobivenim metodom ERDA, a već prikazanih u tablici 4.2.



Slika 5.5: Ovisnost korisnosti pojedinih uzoraka o atomskom postotku metala, do na fill factor. Ovi su rezultati nekoliko redova veličine manji od konvencionalnih ćelija, kao i najbolje dobivenih ćelija na pricipu kvantnih točaka.

Razloga za ovako malu korisnost u odnosu na ostale rezultate je više. Prvo, sama konstrukcija solarne ćelije nije optimizirana i cilj je bio usporediti kako promjena parametara strukture utječe na svojstva ćelija. Osim toga, debljina sloja sa nanočesticama je vrlo mala, a mogućnost pojave defekata u tom tankom sloju je relativno velika. Prisustvo defekta može vrlo lako dovesti do kratkog spoja između gornje elektrode i *Si* dijela ćelije što potpuno mijenja režim rada. Moguće je i da depozicija *Ge* povećava koncentraciju defekata pa da su zbog toga ćelije lošijih svojstava. Puno je parametara koje treba precizno kontrolirati prilikom izrade ćelija što izlazi iz razine ovog rada, a otvara puno mogućnosti za daljnja istraživanja.

## 6 Zaključak

U radu su prikazani rezultati ispitivanja raznih materijala s nanočesticama u obliku jezgra-ljuska strukture. Koristio se germanij za jezgru, metal za ljusku, a matrica je bila od alumine  $Al_2O_3$ . Ispitivani su uzorci s raznim metalima i variranom njihovom količinom, a proučavala su im se razna svojstva. Tako se odredila geometrija superrešetke, odnosno veličina jezgre i ljuske nanočestice te njihove udaljenosti u matrici. Kako one imaju veće nepravilnosti od kristalnih rešetki, nisu određene samo prosječne vrijednosti već i statističko odstupanje spomenutih parametara. Ispitivala su se i kemijska svojstva nanočestica pa je tako pokazano da o količini i vrsti metala uvelike ovisi koliko će germanija izreagirati s ljuskom, koliko će ga oksidirati, a koliko će ga ostati u čistom stanju. Tako je pokazano da dodavanje metalne ljuske štiti germanij od oksidacije, ali s druge strane uzrokuje miješanje germanija i metala. Vrijedilo bi ovaj efekt istražiti na većoj količini uzoraka te pronaći funkcionalnu ovisnost prisutnosti kemijskih veza o debljini i vrsti metalnih ljuski. Određivao se kompleksni indeks loma uzoraka koji je izuzetno bitan za fotovoltaične primjene. Tako je primjećeno da se vrh pojačane apsorpcije može kretati po skali energije upadnog fotona primjenjivanjem različitih metala u ljusci te mijenjanjem njihove količine. Čak se može, koristeći samo jednu vrstu metala u različitim količinama, namještati vrh pojačane apsorpcije na manje i na veće energije. U daljnjem radu se može napraviti puno uzoraka čime će se moći bolje ispitati ova pojava. Konačno, od uzoraka su napravljene solarne ćelije te su testirane njihove efikasnosti. Pokazano je da se one razlikuju i do nekoliko redova veličine radi čega je potrebno veoma fino podešavanje parametara materijala ne bi li se napravila ćelija s optimalnom efikasnošću. Kad se u budućem radu naprave veće količine uzoraka, a i poboljšaju uvjeti za depoziciju i čuvanje uzoraka s manje defekata, može se tražiti kako ove efikasnosti ovise o ostalim mjerenim svojstvima.

## Literatura

- [1] Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots // Science 271(1996), str. 933-937.
- [2] Konchenko, A.; Nakayama, I.; Matsuda, I.; Hasegava, S.; Nakamura, Y.; Ichikawa, M. Quantum confinement observed in Ge nanodots on an oxidized Si surface // Phys Rev B 73(2006): 113311.
- [3] Bostedt, C. et al. Strong quantum-confinement effects in the conduction band of germanium nanocrystals // Appl Phys Lett 84(2004), str. 4056-4058
- [4] Maeda, Y. Visible photoluminescence from nanocrystallite Ge embedded in a glassy  $SiO_2$  matrix: Evidence in support of the quantum-confinement mechanism. // Phys Rev B 51(1995):, str. 1658-1670
- [5] Ray, S. K. Luminescence characteristics of Ge nanocrystals embedded in  $SiO_2$  matrix // Opt Mater 27(2005), str. 2152-2155.
- [6] Mélinon, P.; Begin-Colin, S.; Duvail, J. L.; Gauffre, F.; Herlin Boime, N. et al. Engineered inorganic core/shell nanoparticles // Physics Reports, Elsevier 543(2014), str.163 - 197.
- [7] Radmilovic, V.; Ophus, C.; Marquis, E.; Rossell, M. D.; Tolley, A.; Gautam, A.; Asta, M.; Dahmen, U. Highly monodisperse core-shell particles created by solid-state reactions // Nature Materials 10(2011), str. 710-715.
- [8] Tersoff, J.; Teichert, C.; Lagally, M. G. Self-Organisation in Growth of Quantum dot Superlattices // Phys Rev Lett 76(1996), str. 1675-1678.
- [9] Springholz, G. Three-dimensional stacking of self-assembled quantum dots in multilayer structures // C R Physique 6(2005), str. 89-103.
- [10] Buljan, M. Svojstva poluvodičkih nanočestica u amorfnoj  $SiO_2$  matrici. Doktorski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 2008.
- [11] Springholz, G.; Holy, V.; Bauer, G. Self-Organized Growth of Three Dimensional Quantum-Dot Crystals with fcc-Like Stacking and Tunable Lattice Constant // Science 282(1998), str. 734-737
- [12] Buljan, M.; Desnica, U. V.; Ivanda, M.; Radić, N.; Dupček, P.; Dražić, G.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Holý, V. Formation of three-dimensional quantum-dot superlattices in amorphous systems: Experiments and Monte Carlo simulations // Phys. Rev. B 79(2009), 035310

- [13] Buljan, M.; Jerčinović, M.; Siketić, Z.; Bogdanović-Radović, I.; Delač Marion, I.; Kralj, M.; Ivanda, M.; Turković, A.; Dražić, G.; Bernstorff S.; Radić, N. Tuning the growth properties of Ge quantum dot lattices in amorphous oxides by matrix type // *J. Appl. Cryst.* 46(2013), str. 1490–1500
- [14] Buljan, M.; Desnica, U. V.; Dražić, G.; Ivanda, M.; Radić, N.; Dubček, P.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Holý, V. The influence of deposition temperature on the correlation of Ge quantum dot positions in amorphous silica matrix // *Nanotechnology* 20(2009), 085612
- [15] Buljan, M.; Pitno, S. R. C.; Matín-Sánchez, J.; Gomes, M. J. M.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Bernstorff, S.; Holý, V. Self-assembling of Ge quantum dots in an alumina matrix // *Phys. Rev. B* 82(2010), 235407
- [16] Fanfoni, M.; Tomellini, M. Film growth viewed as stochastic dot processes // *J. Phys. C* 17(2005), str. R571-R605
- [17] Tate, M. P. et al. Simulation and Interpretation of 2D Diffraction Patterns from Self-Assembled Nanostructured Films at Arbitrary Angles of Incidence: from Grazing Incidence (above the critical angle) to Transmission Perpendicular to the substrate // *J. Phys. Chem. B* 110(2006), str. 9882-9892.
- [18] Buljan, M.; Radić, N.; Bernstorff, S.; Dražić, G.; Bogdanović-Radović, I.; Holý, V. Grazing-incidence small-angle X-ray scattering: application to the study of quantum dot lattices // *Acta Crystallographica A* 68(2012), str. 124-138.
- [19] Sinha, S. K.; Sirota, E. B.; Garoff, S.; Stanley, H. B. X-ray and neutron scattering from rough surfaces // *Phys Rev B* 38(1988), str. 2297-2311.
- [20] Szymanski, H. A. Raman Spectroscopy Theory and Practice. New York : Plenum Press, 1967.
- [21] Fujii, M.; Hayashi, S.; Yamamoto, K. Growth of Ge Microcrystals in  $SiO_2$  Thin Film Matrices: A Raman and Electron Microscopic Study // *Jpn. J. Appl. Phys.* 30(1991), str. 687-694.
- [22] Brust, M. Nanocrystals come to order // *Nature Mater* 4(2005), str.364-365.
- [23] Gorokhov, E.; Astankova, K.; Komonov A.  $GeO_2$  Films with Ge-Nanoclusters in Layered Compositions: Structural Modifications with Laser Pulses // *In-Tech*(2012), DOI: 10.5772/53481.
- [24] Solution Scattering from Biological Macromolecules (2010), EMBL Hamburg, <http://www.embl-hamburg.de/biosaxs/courses/embo2010/slides/waxs-makowski.pdf>, 20.6.2016.

- [25] Zschintzsch, M.; Sahle, C. J.; von Borany, J.; Sternemann, C.; Mücklich, A.; Nyrow, A.; Schwamberger, A.; Tolan, M. *Ge-Si-O* phase separation and *Ge* nanocrystal growth in *Ge:SiO<sub>x</sub>/SiO<sub>2</sub>* multilayers—a new dc magnetron approach // *Nanotechnology* 22(2011), 485303
- [26] Sestak, M. N.; Yan, L.; Eypert, C. Spectroscopic Ellipsometry Characterization of Thin Film Photovoltaic Materials and Devices, Horiba Scientific, <http://www.horiba.com/fileadmin/uploads/Scientific/Documents/TFilm/PVSC39.pdf>, 29.6.2016.
- [27] Sancho-Parramon, J.; Janicki, V.; Zorc, H. Tuning the effective dielectric function of thin film metal-dielectric composites by controlling the deposition temperature *Journal of Nanophotonics* 5(2011): 051805-1 - 051805-8
- [28] Renewable Resource Data Center, National Renewable Energy Laboratory, <http://rredc.nrel.gov/solar/spectra/am1.5/ASTMG173/ASTMG173.html>, 11.7.2016.
- [29] Solar Cell operation (2013), Photovoltaic Education Network, <http://www.pveducation.org/pvcdrom/solar-cell-structure/>, 14.3.2016.
- [30] Lindholm, F. A.; Fossum, J. G.; Burgess E. L. Application of the Superposition Principle to Solar-Cell Analysis // *IEEE Transactions on electron devices* 26(1979), str. 165–171.
- [31] Farhan, M. S.; Zalnezhad, E.; Bushroa, A. R.; Sarhan, A. A. D. Electrical and optical properties of indium-tin oxide (ITO) films by ion-assisted deposition (IAD) at room temperature // *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 14(2013), str. 1465-1569.
- [32] Lan, X.; Voznyy, O.; García de Arquer, F. P.; Liu, M.; Xu, J.; Proppe, A. H.; Walters, G.; Fan, F.; Tan, H.; Liu, M.; Yang, Z.; Hoogland, S.; Sargent, E. H. 10.6% Certified Colloidal Quantum Dot Solar Cells via Solvent-Polarity-Engineered Halide Passivation // *Nano Lett.* 16(2016), str. 4630–4634