

Dobivanje trodimenzionalne rešetke Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala u matrici amorfne alumine metodom magnetronskog rasprašenja

Josip Augustin Janeš
Fizički odsjek, PMF

25. siječnja 2016.

Sažetak

Kristali nanometarskih dimenzija sa specifičnom unutrašnjom strukturom posebno su zanimljivi jer omogućavaju manipulaciju efektima kvantnog zatočenja i dobivanje specifičnih svojstava materijala. Posebno su zanimljivi Ge/Si jezgra/ljuska nanokristali jer kombinacija svojstava Ge i Si u takvoj strukturi rezultira pojavom niza specifičnih optičkih svojstava posebno primjenjivih u fotonaponskim ćelijama. U radu je ukratko opisana uloga jezgra/ljuska struktura u uređajima koji pretvaraju svjetlosnu u električnu energiju. Zatim je opisano dobivanje tankih filmova s trodimenzionalnom rešetkom Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala postupkom magnetronskog rasprašenja. Uređenje i veličina nanočestica analizirani su obradom već gotovih mjerenja dobivenih metodom rasprašenja X zračenja pod malim kutom u mali upadni kut (GISAXS) te analizom vremena preleta elemenata izbačenih iz materijala elastičnim sudarima s ionima (ToF-ERDA), a njihova unutrašnja (kristalna) struktura metodom Ramanove spektroskopije. Pokazano je da se odabirom parametara depozicije može sustavno utjecati na unutrašnju strukturu nanokristala te parametre rešetke u koju se uređuju, što otvara put ciljanom dizajniranju jezgra/ljuska nanokristala za fotonaponske primjene.

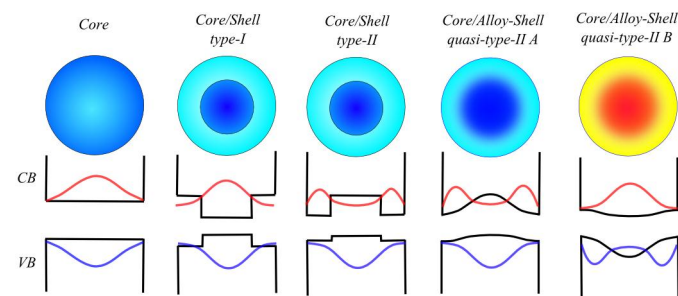
1 Uvod

Kristalne strukture nanometarskih dimenzija privukle su pažnju zbog specifičnih svojstava koja ih razlikuju od većih kristala istoga materijala. Posebno zanimljiva optička svojstva javljaju se kod poluvodičkih nanokristala. Kontrolirajući veličinu poluvodičkog nanokristala, može se ugadati energetski procjep između elektronske valentne i vodljive vrpce. Time više nismo ograničeni na širinu procjeka definiranu materijalom, kao što je to slučaj kod većih kristala. Budući da širina procjeka određuje vjerojatnost apsorpcije u određenom dijelu elektromagnetskog spektra, mogućnost ugadanja procjeka otvara nove smjere u izgradnji efikasnih sustava koji pretvaraju sunčevu u električnu energiju. Osim toga, dimenzije takvih sustava, kao i utrošak materijala, mogu biti bitno smanjeni zbog nanometarskih dimenzija komponenti koje apsorbiraju svjetlost.

Osjetljivost veličine procjeka poluvodičkog nanokristala o njegovoj veličini posljedica je pojave poznate kao kvantno zatočenje. Osnovna ideja ovog efekta jest da su nosioci naboja zatočeni unutar nanokristala koji efektivno predstavlja beskonačno duboku potencijalnu jamu. Gibanje elektrona postaje ograničeno, slično elektronima u atomima, te se energetska stanja iz kontinuiranih mjenjaju u diskretne (poput atomskih diskretnih stanja). Poput elektrona u beskonačnoj potencijalnoj jami, veličina nanokristala obrnuto je proporcionalna energiji elektronskih stanja. Smanjenjem veličine nanokristala, povećava se energetski procjep između valentne i vodljive vrpce.

Princip na kojem rade poluvodički fotonaponski sustavi jest razdvajanje elektrona i šupljina nastalih apsorpcijom svjetlosti. Efikasnost procesa smanjuje rekombina-

cija elektrona i šupljina. Zbog zatočenja elektron-šupljina parova (eksitona) u nanometarskim dimenzijama proces rekombinacije može igrati značajnu ulogu. Pokazano je da se proces rekombinacije može potisnuti jezgra-ljuska strukturom nanokristala (Slika 1), u kojoj jedan materijal čini jezgru, a drugi ljusku. Ugađajući odnos procjeka jezgre i procjeka ljuske, može se postići zatočenje elektrona u jezgri (ljusci) te šupljine u ljusci (jezgri) (tip II na Slici 1). Ovakvim prostornim odvajanjem elektrona i šupljina smanjuje se vjerojatnost rekombinacije.



Slika 1: Shematski crtež jezgra (core) i jezgra/ljuska (core/shell) struktura. Ispod su elektronske strukture (crna linija) s elektronskim (crvena) i šupljskim (plava) valnim funkcijama.

Preuzeto s: http://schulich.technion.ac.il/Efrat_Lifshitz.htm

Od posebnog su interesa Ge(Si)/Si(Ge) jezgra/ljuska strukture zbog kompatibilnosti s već razvijenim tehnikama obrade i primjene tih materijala u poluvodičkoj industriji. No, unatoč tome, primjeri sinteze takvih struktura nisu brojni. Za sferne Ge/Si i Si/Ge jezgra/ljuska nanokristale teorijskim je razmatranjima pokazano nekoliko zanimljivih

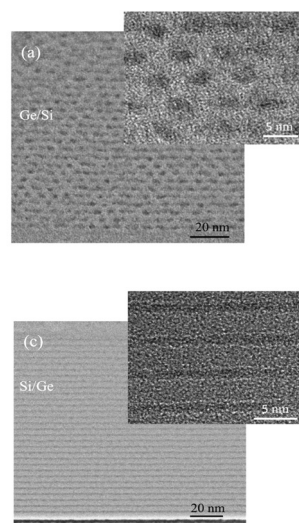
svojstava [2, 3]. Predviđeno je zatočenje elektrona u Ge te šupljina u Si (tip II, vidjeti Sliku 1), smanjujući vjerojatnost rekombinacije. Procjep između elektronskih vrpca ovisio bi o omjeru debljine jezgre i ljuske. Za Ge/Si strukture procjep bi se smanjivao s povećanjem udjela jezgre, dok za Si/Ge strukture rastao. Ovakva su svojstva zasad samo teorijski predviđena, dok eksperimentalne potvrde nema te je njihovo eksperimentalno opažanje jedan od ciljeva budućih ispitivanja koja nadilaze ovaj rad. Kada bi takva svojstva bila opažena i potvrđena, mjenjanjem omjera udjela jezgre i ljuske u nanokristalu, ugađali bismo spektralni položaj apsorpcijskog vrha. Dodatno, intenzitet apsorpcije je povećan zbog većeg prijelaznog dipolnog momenta jezgra/ljuska struktura u odnosu na homogene nanokristale. Jezgra/ljuska struktura dakle, potencijalno, povećava efikasnost smanjenjem vjerojatnosti rekombinacije te povećanjem intenziteta apsorpcije, uz mogućnost ugađanja položaja apsorpcijskog vrha. Eksperimenti s jezgra/ljuska nanokristalima drugih materijala daju naslutiti ovakva svojstva i za Ge/Si nanokristale.

U laboratoriju za tanke filmove na Institutu Ruđer Bošković metodom magnetronskog rasprašenja već su uspješno dobiveni Ge te Ge/Si jezgra/ljuska nanokristali u matrici amornog Al_2O_3 [4]. Dobiveni nanokristali sferoidnog su oblika te se možemo pozivati na teorijska predviđanja za sferne jezgra/ljuska nanokristale [2, 3]. Pokazano je da se nanokristali prostorno raspoređuju u pravilne rešetke (Slika 2 a). Fizikalna pozadina samouredivanja nanokristala u amornjnoj matrici filmova produciranih magnetronskim rasprašenjem detaljno je opisana i eksperimentalno potvrđena u [1] i [5]. Ovdje ćemo izložiti samo osnovne principe na primjeru formiranja rešetke germanijevih nanokristala. Pri depoziciji Ge na površinu Al_2O_3 , procesima površinske difuzije stvaraju se amorfne nakupine Ge atoma. Te su nakupine donekle korelirane. Općenito, nanostrukture oblikovane samouredjenjem deponiranog materijala mogu imati amorfnu ili kristalnu strukturu. Stoga ćemo nadalje amorfne nanostrukture nazivati nanočesticama, dok ćemo kristalizirane nanostrukture nazivati nanokristalima. Na mjestima nastalih Ge nanočestica stvaraju se izbočenja površine, dok se u prostoru između njih oblikuju udubljenja. Depozicijom slijedećeg $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}$ sloja preko nastalih Ge nanočestica, Ge atomi novog sloja difundiraju u udubine. Ovim su procesom položaji formiranih nanočestica korelirani s položajima u prethodnim slojevima, rezultirajući uređenom strukturom. Istovremeno, s brojem slojeva raste i koreliranost položaja nanočestica u istom sloju. Formirane prostorno uređene nanočestice obično su amorfne te je potrebno dodatno zagrijavanje kako bi se kristalizirale.

Jedna od bitnih posljedica pravilnog prostornog razmještaja nanočestica jest homogenost njihovih veličina. Veza između homogenosti veličina dobivenih nanočestica i njihovog pravilnog prostornog razmještaja posljedica je fizikalnih mehanizama njihovog uređenja. Kao što je već spomenuto, nanočestična svojstva bitno ovise o veličini nanočestice te nam homogenost veličina nanočestica osigurava i dobru definiranost optičkih i elektronskih svojstava materijala. Kod fotonaponskih ćelija, poželjno je pouzdano znati da određeni sloj apsorbira točno određeni dio

spektra, što nam osigurava kontrola i ujednačenost veličine nanočestica. Kombinirajući slojeve s nanokristalima različitih veličina, odnosno energija apsorpcijskog vrha, povećava se efikasnost ćelije.

$\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ slijedom depozicija dobiveni su prostorno uređeni Ge/Si jezgra/ljuska nanokristali. Proces je sličan prethodno opisanom za dobivanje Ge nanokristala, uz dodatna depozicija silicija. Depozicijom silicija preko formiranih Ge nanočestica na površini Al_2O_3 , silicij preferira prekrivanje Ge nanočestica [4]. Time je dobivena jezgra/ljuska struktura. Pokazano je da deponiranjem silicija na aluminu neće doći do formiranja nanočestica, već se silicij deponira u slojevima [4]. Posljedično, nisu dobiveni Si/Ge jezgra/ljuska nanokristali, već Si/Ge slojevi (Slika 2 c)). Stoga smo se odlučili za detaljnije proučavanje pripreme Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala, čiji su rezultati izloženi u ovom radu.



Slika 2: Bright-field TEM slike (transmisijska elektronska mikroskopija) dobivenih (a) Ge/Si pravilno raspoređenih nanokristala (c) Si-Ge slojeva
Preuzeto iz: [4]

Imajući u vidu integraciju dobivenog uzorka kao funkcionalnog apsorpcijskog sloja fotonaponske ćelije, bitno je dizajnirati sustav koji omogućuje efikasno izvlačenje fotostorenih nosioca naboja s nanokristala. Pretpostavka je da će se fotostoreni nosioci naboja gibati kroz izolatorski sloj alumine tuneliranjem preko susjednih nanokristala. Stoga je poželjna što manja udaljenost susjednih nanokristala kako bi vjerojatnost tuneliranja postala nezamarnom [6, 7]. Uređivanje nanokristala u rešetke omogućuje nam da ugađanjem parametra rešetke zadovoljimo taj uvjet te nam osigurava da će uvjet biti zadovoljen za svaka dva susjedna nanokristala, ukoliko je uređenje blisko idealnom. U [4] je pokazano da se nanokristali uređuju u volumno centriranu tetragonalnu (BCT) rešetku. BCT rešetka definirana je u Kartezijem koordinatnom sustavu s vektorima baze $a_1=[a,0,0]$, $a_2=[0,a,0]$ i $a_3=[a/2,a/2,c]$, gdje je a udaljenost nanokristala u istom sloju, a c period višesloja. Najmanja udaljenost između dva susjedna nanokristala jest polovica prostorne dijagonale jedinične ćelije, $d = \sqrt{2a^2 + (2c)^2}/2$. Stoga, određivanjem ove uda-

ljenosti, preko parametara rešetke, možemo procijeniti vjerojatnost tuneliranja i odvođenja fotostvorenih nosioca naboja s nanokristala. Integracija dobivenog sustava u fotočeliju te provjera njene funkcionalnost nadilaze ovaj rad te se namjeravaju izvršiti u budućnosti.

2 Materijali i metode

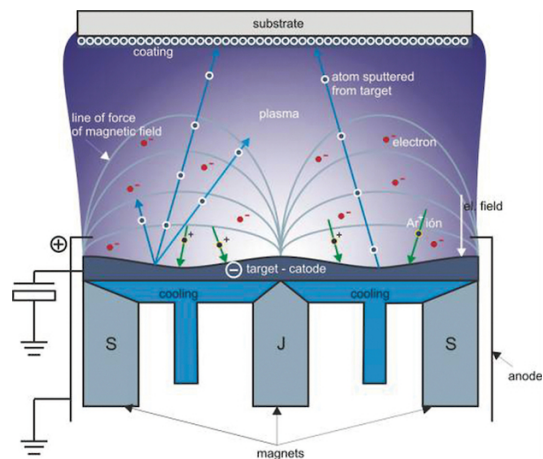
Uzorci su pripremljeni magnetronskim rasprašenjem. Tehnika magnetronskog rasprašenja te konkretan postupak pripreme uzoraka uskoro će biti detaljnije opisani. Za određivanje strukture dobivenih uzoraka, uzete su GISAXS (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering) mape uzoraka te uspoređene sa simulacijama mapa temeljenim na određenim teorijskim pretpostavkama. GISAXS je napravljen na sinkrotronu Elettra u Trstu, koristeći fotonsku energiju od 8 keV-a i dvodimenzionalni detektor. Za ispitivanje prisutnih kemijskih veza (Ge-Ge, Si-Si, Si-Ge) te praćenje kristalizacije nanočestica prilikom grijanja, upotrijebili smo Ramanovu spektroskopiju. Za Ramanova su mjerenja korišteni Ar ionski laser s linijom pobude na 514.5 nm te DILOR Z-24 trostruki monokromator. Prilikom analize uzorka koristili smo i podatke o postocima materijala u pojedinom uzorku, dobivene TOFERDA (time-of-flight elastic recoil detection analysis) mjerenjima. TOFERDA mjerenja napravljena su na 6MV tandem Van de Graaff akceleratoru na Institutu Ruđer Bošković. Pri mjerenjima su korišteni 25 MeV $^{127}I^{6+}$ ioni.



Slika 3: Unutrašnjost vakuumske komore magnetronskog rasprašivača KJLC CMS 18. Vidljiva su četiri magnetrona od kojih je jedan otklopljen (detaljnije u tekstu). Slikano u laboratoriju za tanke filmove Instituta Ruđer Bošković.

Ekperimentalni postupak pripreve Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala magnetronskim rasprašenjem

Uređaj za magnetronsko rasprašenje ukratko se može opisati na slijedeći način. U vakuumske komori su smješteni; podloga na koju deponiramo željeni materijal, materijal koji deponiramo te izvor čestica kojima, gađajući metu, s nje skidamo (rasprašujemo) materijal, koji se potom deponira na podlogu (Slika 4). Izvor čestica je plin ioniziran i ubrzan prema meti sustavom magnetna i elektoda. Tehnološka izvedba sustava magnetna i elektrode na kojima se nalazi meta naziva se magnetron (Slika 3). Općenito, u komori za depoziciju nalazi se proizvoljan broj magnetrona i podloga.



Slika 4: Shema komore za magnetronsko rasprašenje. Materijal (target) koji se raspršuje nalazi se na katodi te sustavu magnetna. Nakon ionizacije plina u komori, pozitivni ioni plina se ubrzavaju prema katodi te udaraju u materijal, izbacujući ga u okolni prostor. Čestice materijala dolaze do podloge (substrate) te se na njoj deponiraju.

Proces započinje postizanjem visokog vakuma u komori za depoziciju. Visoki vakum umanjuje vjerojatnost depozicije neželjenih nečistoća na podlogu. Zatim se u komoru upušta plin - u našem postupku argon. Argon se ionizira primjenom visokog napona. Ioni argona se ubrzavaju na metu električnim poljima te udarom u metu raspršuju čestice mete u okolni prostor. Rasprašeni atomi i molekule mete su električno neutralni, stoga električna i magnetska polja ne djeluju bitno na njih. Nastali atomi imaju dovoljno energije da stignu do podloge na kojoj se deponiraju. Držać na kojem se nalazi podloga se rotira, osiguravajući jednoliku depoziciju duž cijele podloge. Osim rasprašenih atoma mete, kao rezultat sudara raspršuju se i elektroni mete. Oni se magnetskim poljima zadržavaju u blizini mete (Slika 4). Sudarima s argonovim atomima, zadržani elektroni povećavaju vjerojatnost ionizacije argona u blizini mete, povećavajući time efikasnost cijelog procesa. Također, njihovim zadržavanjem se umanjuje moguće oštećenje deponirane podloge nastalo udarima elektrona u nju.

Kontroliranje sastva i debljine deponiranih slojeva vrši se odabirom materijala meta, te kontrolom brzine i vremena depozicije. Na svaki magnetron postavlja se jedna meta te se na različite magnetrone mogu postaviti isti ili različiti materijali, ovisno o željenom sastavu deponiranog sloja ili višesloja. Prilikom rasprašivanja i deponiranja materijala s jednog magnetrona, ostali magnetroni su zatvoreni poklopcem (Slika 3), spriječavajući istovremeno rasprašivanje s više meta te omogućavajući kontrolu sastava i strukture deponiranog sloja. Odabirom vremena depozicije pojedinog materijala kontroliramo debljinu pojedinog sloja. Odabirom brzine depozicije kontroliramo molarni omjer deponiranih atoma ukoliko se koristi više od jedne mete. Brzinu depozicije pojedine mete kontroliramo pomoću napona (snage) na meti, odnosno magnetronu na kojem se meta nalazi.

Osim navedenih parametara moguće je kontrolirati i temperaturu podloge na koju se deponiraju rasprašeni

atomi. Povišenjem temperature podloge povećava se difuzija i kemijsko povezivanje deponiranih atoma te se pospešuje oblikovanje amorfnih nanočestica deponiranog materijala već pri samoj depoziciji. Povišenjem temperature podloge se također povećava i vjerojatnost otkidanja već deponiranih atoma, što rezultira smanjenom brzinom depozicije. Izraženost ovih procesa i osjetljivost na temperaturu, naravno, ovisi o vrsti materijala koji se deponira.

Depozicije su vršene Multisource magnetron sputtering KJLC CMS 18 sustavom.

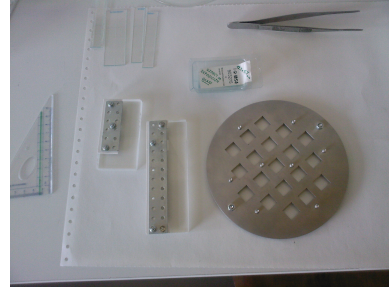
Priprava prostorno uređenih Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala

Pripravili smo šest različitih uzoraka na Si(100) podlozi. Svi su uzorci pripremljeni $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ slijedom depozicija, koji je ponovljen 20 puta te prekriven posljednjim Al_2O_3 slojem. Uzorci se razlikuju po vremenima depozicije pojedinog materijala (Tablica 1). Vremena smo birali s ciljem proučavanja mogućnosti kontrole strukture oblikovanih nanokristala. Uzorcima S1-S3 postupno smo povećavali vrijeme depozicije Si, dok su vremena depozicije Ge i Al_2O_3 držana konstantnima. Uzorcima G1 i G2 mijenjali smo vrijeme depozicije Ge, dok su vremena depozicije Si i Al_2O_3 držana konstantnima. Uzorak A1 ima znatno manje vrijeme depozicije Al_2O_3 od ostalih uzoraka, uz usporediva vremena depozicije Ge i Si. Osim vremena depozicije pojedinog materijala, svi su parametri depozicije bili jednaki za sve uzorke kako bismo isključili njihov utjecaj na moguća različita svojstva uzoraka. Si, odnosno Ge su deponirani pri 50W, odnosno 10W DC izvora struje. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ je deponiran pomoću RF izvora pri 300W. Temperatura depozicije svih uzoraka je 300°C pri tlaku argona od 0.47 Pa. Primjećeno je da pri višim temperaturama depozicije nastaje deblji prijelazni sloj između jezgre i ljuske sastavljen od Ge-Si veza. Zbog što uspješnijeg razdvajanja fotostvorenih nosioca naboja, poželjno je da taj sloj bude što tanji, rezultirajući oštrom granicom između jezgre i ljuske. S druge strane, pri dobivanju rešetki Ge nanočestica pokazano je da je uređenje najizraženije pri depoziciji na 500°C [1], zbog veće difuzivnosti atoma. Stoga je napravljen kompromis i odabrana je temperatura depozicije od 300°C .

uzorak	S1	S2	S3	G1	G2	A1
$t_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ (s)	100	100	100	100	100	25
t_{Ge} (s)	55	55	55	75	115	55
t_{Si} (s)	30	60	90	60	60	60

Tablica 1: Vremena depozicije materijala za pojedine uzorke. Vremena su dana u sekundama. Napomena da su ovo vremena depozicije u jednom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ge}/\text{Si}$ slijedu, koji je ponovljen 20 puta.

Postavljajući podloge u komoru za depoziciju prethodi njena priprema. Svaka je podloga prvo narezana iz standardne Si(100) ploče na dimenzije 1cm x 1cm, koje odgovaraju okviru držača na kojeg se podloge stavljaju (Slika 5).



Slika 5: Pribor za rezanje podloga. Držač za podloge (okrugli disk) s okvirima za podloge dimenzija 1cmx1cm.

Nakon toga podloge su pažljivo oprane specijalnom otopinom sapuna, acetonom te ključajućim izopropanolom uz ultrazvučni tretman kako bi se odstanile neželjene nečistoće. Cijeli postupak odvija se u besprašnom prostoru, što je vrlo važno jer svaka nečistoća uzrokuje probleme u funkcionalnosti ćelija. Postupak čišćenja završava sušenjem podloga dušikovim pištoljem. Čiste podloge stavljene su u držač. Držač ima veći broj mjesta za podloge (Slika 5), što nam omogućuje istovremenu depoziciju na nekoliko podloga, odnosno dobivanje većeg broja uzoraka jednakih uvjeta depozicije. Držač je zatim stavljen u vakuumsku komoru magnetronskog rasprašivača te proces depozicije može započeti. Cijeli je proces depozicije računalno kontroliran te se parametri depozicije i kontrola procesa zadaju u računalnom programu programiranom od proizvođača uređaja. Nakon završetka depozicije držač s deponiranim uzorcima je izvađen iz komore rasprašivača te su uzorci skinuti s njega. Pjedinu uzorci su zatim grijani na različite temperature kako bismo kasnije ispitali kako grijanje utječe na svojstva uzorka. Uzorci su grijani u vakuumu, pri tlaku 1×10^{-6} mbar, na temperature $300-900^\circ\text{C}$. Nakon završetka jedne depozicije, započinju pripreme za slijedeću. Pumpama se ponovno postiže visoki vakuum, u komoru se stavljaju nove podloge, računalno se zadaju novi parametri depozicije te se obavljaju sve potrebne pripreme. Postizanje visokog vakuuma traje nekoliko sati te se, ako ne dođe do neočekivanih problema, dnevno stigne izvršiti jedna depozicija.

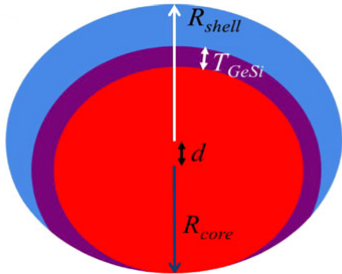
2.1 Analiza GISAXS mapa

Metode analize GISAXS mjerenja koje slijede temeljene su na metodama, pretpostavkama i rezultatima dobivenim u [1] i [4]. Osnovna ideja analize GISAXS mapa jest napraviti što vjerniju simulaciju dobivenih mapa. Iz podudaranja izmjerene i simulirane mape zaključujemo o valjanosti teorijskih pretpostavki korištenih u dobivanju simulacije. Za simulacije smo koristili već napisani MATLAB kod. Detaljan opis teorijskih pretpostavki korištenih pri pisanju koda nalazi se u [1]. Ovdje ćemo izložiti osnovne pretpostavke:

- mjerenom uzorku, nanočestice su prostorno raspoređene u rešetku, uz malo odstupanje u položajima od idealne rešetke (parakristalni model)
- vertikalni položaji nanočestica nisu nasumični
- položaji nanočestica nisu korelirani sa veličinama nanočestica

- veličine različitih nanočestica nisu korelirane
- oblik nanočestice je sferoid homogene strukture (nije uzeta u obzir jezgra/ljuska struktura)

Uz navedene pretpostavke dobiva se izraz za difuzno raspršeni intenzitet u točku q recipročnog prostora, koji generira simulirane GISAXS mape. Općenito, difrakcijska mapa ovisi o strukturi nanočestica (form-faktor) i o njihovom prostornom rasporedu (strukturni-faktor). U [4] je pokazano odlično slaganje izmjerenih i simuliranih mapa uz pretpostavku jezgra/ljuska strukture s pomakom centra jezgre u odnosu na centar ljuske (Slika 6). Budući da su materijali isti, a postupak pripreme uzoraka vrlo sličan kao u [4], pretpostavljamo da je struktura nanočestica u našim uzorcima također jezgra/ljuska s pomaknutim centrima. No, za simuliranje mapa u ovom radu pretpostavljena je homogena struktura nanočestica, zbog jednostavnijeg postupka dobivanja slaganja simulacije s izmjerenom mapom te osjetno brže kompjuterske obrade koda. Pretpostavljamo da pretpostavka homogene strukture neće bitno utjecati na određivanje parametara rešetke jer položaji maksimuma intenziteta na mapi ovise o periodičnostima rešetke. Mijenjanjem vrijednosti parametara rešetke u kodu, određujemo položaj maksimuma intenziteta na simuliranoj mapi. Parametre rešetke ugađamo dok ne postignemo zadovoljavajuće poklapanje položaja maksimuma simulirane i izmjerene mape. Kada je poklapanje zadovoljavajuće, pripadne parametre uzimamo kao parametre rešetke. Kao što je već spomenuto, pretpostavljeno je uređenje nanočestica u BCT rešetku. Udaljenost nanočestica u istom sloju, paralelnom podlozi, određena je parametrom a , dok je period višesloja određen parametrom c .



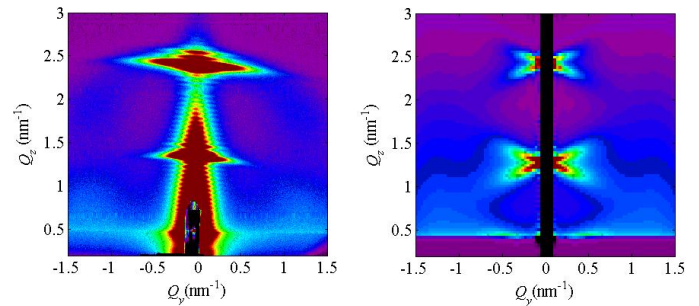
Slika 6: Model unutrašnje strukture samouređene nanočestice; sferoidna jezgra/ljuska struktura s pomaknutim centrom ljuske u odnosu na jezgru. Preuzeto iz [4].

Dobivene parametre rešetke a i c koristimo pri procjenjivanju dimenzija jezgra/ljuska strukture nanočestica. Pretpostavljamo model sferoidne jezgra/ljuska strukture s pomaknutim centrom ljuske u odnosu na jezgru (Slika 6). Također, uzimamo u obzir postojanje miješanog Ge-Si sloja. Uvodimo parametre: radijus Ge jezgre R_{core} , debljina mješanog sloja T_{GeSi} , debljina Si ljuske T_{Si} te ukupni radijus nanočestice R_{shell} . Pomak centara jezgre i ljuske dan je $d = R_{shell} - R_{core}$. Vrijednosti navedenih parametara povezane su s udjelom germanija i silicija u nanočestici. Poznavajući parametre rešetke znamo volumen jedinične ćelije. Budući da jednoj jediničnoj ćeliji

pripada jedna nanočestica, iz omjera volumena ćelije i dimenzija nanočestice te poznate gustoće materijala, može se odrediti brojčani omjer atoma Ge, Si i Al_2O_3 u ćeliji. Pod pretpostavkom da je uzorak homogen, dobiveni udio atoma odnosi se na cijeli uzorak. Napisan je MATLAB kod koji iz unesenih parametara rešetke a i c , parametara R_{core} , T_{GeSi} , T_{Si} i R_{shell} te poznatog atomskog sastava materijala dobivenog TOFERDOM računa veličine jezgre i ljuske u Ge/Si nanokristalima. Kod pretpostavlja da su svi deponirani atomi Ge i Si sadržani u nanočesticama. Dodajmo da zbog slične elektronske gustoće germanija i silicija, unutrašnju strukturu nanočestice nije moguće kvalitetno opaziti transmisijskim elektronskim mikroskopom (TEM). TEM mjerenjima mogu se opaziti ukupna veličina i oblik nanočestica što nam omogućuje da smanjimo broj slobodnih parametara u gornjem postupku. No, u ovom radu TEM mjerenja nisu izvršena, niti korištena.

3 Rezultati i rasprava

Izmjerene GISAXS mape pokazuju prisutnost pravilnog uređenja unutar uzoraka. Izmjerena GISAXS mapa uzorka S2 prikazana je na Slici 7 (lijevo). Vidljiva su četiri maksimuma intenziteta. Dobro uočljivi crveni intenziteti po sredini mape, posljedica su periodičnosti slojeva paralelnih podlozi. Svjetlo plavi intenziteti u donjim kutovima mape posljedica su periodičnog uređenja nanočestica unutar pojedinog sloja. Na istoj slici 7 (desno) prikazana je dobivena simulacija mape, uz prethodno navedene pretpostavke. Postignuto je zadovoljavajuće poklapanje položaja četiri maksimuma, iz kojih određujemo parametre rešetke. Ostatak mape je vidno različit. Jedan od izvora razlike jest pretpostavka homogene strukture nanočestica. Zbog različite elektronske gustoće, germanij i silicij različito difraktiraju X-zrake, stoga se difrakcijska mapa jezgra/ljuska strukture razlikuje od mape homogene strukture. Središnji dio izmjerene mape, uz vertikalnu os simetrije, sadrži namba nebitne doprinose, koje nismo uključili u simulaciji, što je također izvor razlike. Na Slici 8 prikazane su izmjerene GISAX mape uzoraka G2, S1 te A1 na kojima se može uočiti promjena udaljenosti maksimuma intenziteta s promjenom uvjeta depozicije.



Slika 7: GISAXS mape za uzorak S2. Izmjerena GISAXS mapa (lijevo). Simulirana GISAXS mapa (desno).

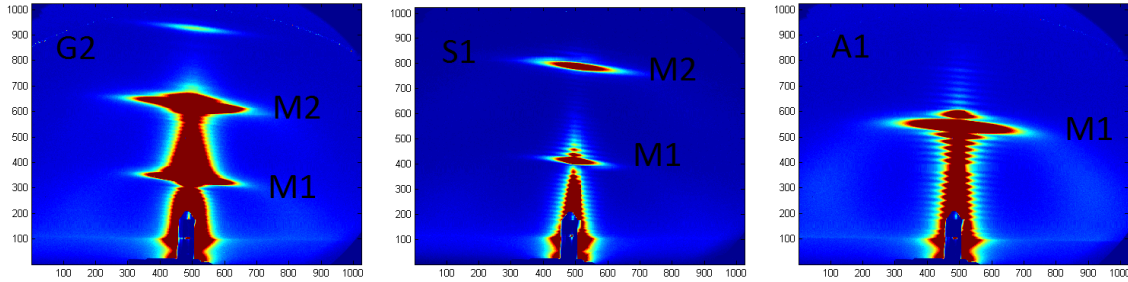
Parametri rešetke te parametri nanočestične strukture dobiveni analizom GISAXS mapa prikazani su u Tablici

2. Na seriji uzoraka G1 i G2, kojima smo povećavali vrijeme depozicije germanija, vidljivo je povećanje radijusa germanijeve jezgre R_{core} . Na seriji uzoraka S1-S3, na kojima smo povećavali vrijeme depozicije silicija, vidljivo je povećanje debljine sloja silicijeve ljuske T_{Si} . Posebno zanimljiv rezultat, s obzirom na planiranu integraciju sloja u fotonaponsku ćeliju, jest vidno smanjenje parametara rešetke uzorka A1, postignuto smanjenjem vremena depozicije Al_2O_3 . Izračunata udaljenost najbližih susjeda iznosi 0.5 nm, što otvara mogućnost tuneliranja nosioca naboja s jedne čestice na drugu. Zanimljiva je i usporedba dobivenih parametara uzorka A1 i S2. Uzorci su imali jednaka vremena depozicije Ge i Si, dok je A1 imao znatno kraće vrijeme depozicije Al_2O_3 . Vidljivo je da količina deponirane Al_2O_3 ne utječe bitno na dimenzije i struk-

turu nanočestica, već samo na udaljenost među njima, odnosno parametre rešetke. Ovakav rezultat nam potvrđuje da parametre rešetke i parametre nanočestične strukture možemo, u velikoj mjeri, nezavisno kontrolirati.

uzorak	S1	S2	S3	G1	G2	A1
a (nm)	3.9	3.55	3.77	4.47	4.76	3.35
c (nm)	4.55	5.24	5.54	5.2	5.85	3.45
R_{shell} (nm)	1.68	1.8	2.01	2.2	2.49	1.82
R_{core} (nm)	1.25	1.2	1.24	1.6	1.95	1.11
T_{Si} (nm)	0.02	0.18	0.37	0.2	0.13	0,295
T_{GeSi} (nm)	0.41	0.41	0.4	0.4	0.41	0.41

Tablica 2: Parametri rešetke a i c , te parametri unutrašnje strukture nanočestica.



Slika 8: Izmjerene GISAXS mape za uzorke G2, S1 te A1. Vidljivo je mijenjanje vertikalne udaljenosti između dva maksimuma (označenih s M1 i M2) povezane s periodičnošću slojeva u smjeru okomitom na podlogu. Na mapi uzorka A1, udaljenost se povećala dovoljno da gornji maksimum (M2) nije vidljiv. Veća udaljenost povezana je s manjim parametrom rešetke c (usporedi s Tablicom 2).

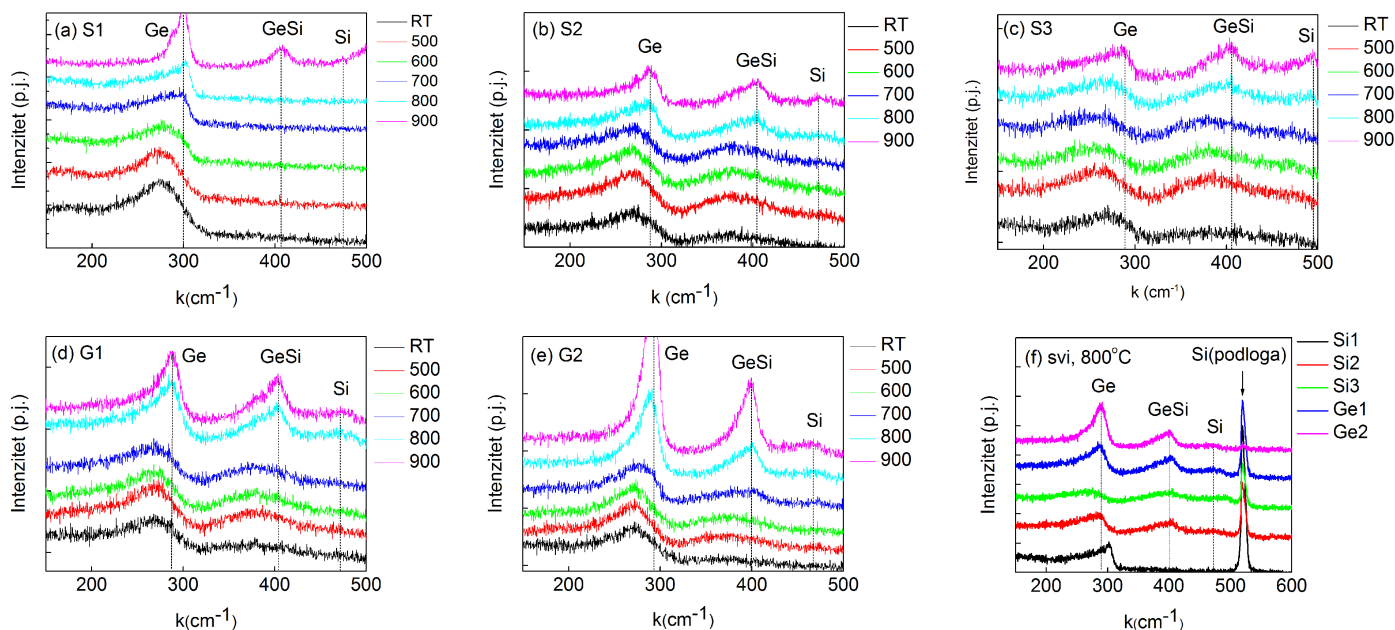
Mjerenja Ramanove spektroskopije uzoraka prikazana su na Slici 9. Mjerenja su izvršena na uzorcima grijanim na različite temperature nakon depozicije. Iscrtkanim su linijama označeni približni položaji Ge, GeSi te Si Ramanovih pikova pri najvišoj temperaturi grijanja, kako bi se bolje uočio pomak pika s grijanjem. Na slikama (a)-(e) nije prikazan spektar iznad 500 cm^{-1} zbog intenzivnog pika oko 520 cm^{-1} (pogledaj(f)), koji dolazi od silicijevih veza u podlozi. Zbog njegovog intenziteta slabo se uočava manji Si pik, koji dolazi od silicijevih veza u nanočesticama, pomaknut prema nižim energijama ($470\text{-}480\text{ cm}^{-1}$) zbog efekta fononskog zatočenja [1, 4]. Stoga smo na slikama (a)-(e) odrezali spektar iznad 500 cm^{-1} . Također, odrezali smo spektar ispod 150 cm^{-1} jer ne sadrži nama zanimljive informacije. Na svim je spektrima vidljivo da se zagrijavanjem pikovi sužuju i pomiču prema višim energijama. Ovakvo ponašanje posljedica je kvantnog zatočenja fonona u nanočesticama [1, 4]. U amorfne nanočesticama fononska lokalizacija izrazita zbog neuređenosti sustava. Zbog lokalizacije raste neodređenost fononskog impulsa te ova neodređenost rezultira širokim pikovima. Zbog oblika disperzijske relacije optičke fononske grane, rastom neodređenosti Ramanov pik se pomiče prema nižim energijama. Grijanjem se amorfne nanočestice kristaliziraju te se fononi postupno delokaliziraju smajuci istovremeno impulsnu neodređenost. Posljedično, Ramanov pik se sužava i pomiče prema višim energijama, bliže fo-

nonskim energijama idealnog beskonačnog kristala u kojima je delokalizacija potpuna.

Osim efekta fononskog kvantnog zatočenja, iz Ramanovih spektara možemo zaključiti o udjelima Ge-Ge, Ge-Si te Si-Si veza u uzorku. Podsjećamo, uzorcima S1-S3 povećavano je vrijeme depozicije silicija. Sukladno tome, kod ovih se uzoraka mijenja odnos intenziteta Ge i GeSi Ramanovog pika; kod S1 Ge pik je vidljivo veći od GeSi pika, kod S2 intenzitet pikova se ujednačava, dok je za S3 GeSi pik jači od Ge pika. Ovakvo ponašanje je očekivano, budući se povećavanjem vremena depozicije silicija povećava njegov udio u nanočesticama, pa tako i udio silicija vezanog s germanijem (mješani sloj), istovremeno smanjujući broj Ge-Ge veza. Si pik je na spektrima S1 i S2 osjetno manjeg intenziteta od Ge i GeSi pika, dok na je na spektru uzorka S3 usporediv s njima. Ovakav odnos je očekivan. Broj silicijevih atoma u ljusci osjetno je manji od broja germanijevih atoma u jezgri (što zaključujemo po dimenzijama jezgre i ljuske Tablica 2), stoga je očekivano da je broj Si-Si veza znatno manji od broja Ge-Ge veza te se takav odnos prenosi i na intenzitete pripadnih Ramanovih pikova. Takav je odnos vidljiv na svim spektrima, osim na spektru S3 uzorka kod kojeg je deponirano najviše silicija. Analiza intenziteta Ramanovih pikova, dakle, podupire dimenzije unutrašnje nanočestične strukture dobivene analizom GISAXS mape. Iz spektara uzoraka G1 i G2 vidljivo je da je povećanje vremena depozicije germanija povećalo intenzi-

tet Ge i GeSi pika, no povećalo je odnos intenziteta u korist Ge pika. Ovaj odnos ukazuje da većina deponiranog germanija čini jezgru, dok se manji dio veže sa silicijem i čini

mješani sloj. Na slici (f) su radi lakše usporedbe prikazani spektri svih uzoraka, grijanih na $800C^{\circ}$.



Slika 9: Ramanovi spektri uzoraka (a)S1, (b)S2, (c)S3, (d)G1, (e)G2 grijanih na raznim temperaturama (legenda). (f) Usporedba spektara navedenih uzoraka (legenda) grijanih na $800^{\circ}C$. Iscrtkanim linijama su označeni približni položaji Ge, GeSi i Si Ramanovog pika pri najvišoj temperaturi grijanja. RT-room temperature (sobna temperatura); negrijani uzorci. (p.j.)- proizvoljne jedinice.

4 Zaključak

GISAXS i Raman mjerenja u skladu su s očekivanjima temeljenim na odabranim parametrima pripreme uzoraka. Pokazali smo da se ugađanjem vremena depozicije pojedinih materijala može, u određenoj mjeri, kontrolirati unutrašnja struktura nanokristala, kao i parametri prostorne rešetke u koju se uređuju. Rezultati nas upućuju na interval vrijednosti parametara depozicije pogodan za dizajniranje aktivnog sloja fotonaponske ćelije. Konkretno, mjerenja nas upućuju da bi vremena depozicije Al_2O_3 trebala biti bliska ili manja vremenu odabranom za pripremu

uzorka A1, kako bismo povećali vjerojatnost tuneliranja. Kao što smo spomenuli u uvodu, o unutrašnjoj strukturi nanokristala ovise njihova optička i elektronska svojstva. Unutrašnja struktura pak, pokazali smo, ovisi o vremenu depozicije germanija i silicija. Stoga, zahvaljujući samoorganizaciji materijala u nanokristalne rešetke, postupkom jednostavnim poput mijenjanja vremena depozicije pojedinih materijala, možemo dobiti uzorke raznovrsnih svojstava. Dodatno ispitivanje i optimizacija uzoraka, kao i integracija u fotonaponsku ćeliju te ispitivanje njenih svojstava slijede u skoroj budućnosti. .

Literatura

- [1] Maja Buljan *Svojstva poluvodičkih nanočestica u amorfnoj SiO_2 matrici*. Doktorska disertacija (2008)
- [2] Masoud Bezi Javan *Ge-Si and Si-Ge core-shell nanocrystals: Theoretical study*. Thin Solid Films 589 (2015) 120–124
- [3] E. L. de Oliveira, E. L. Albuquerque, J. S. de Sousa, G. A. Farias, and F. M. Peeters *Configuration-Interaction Excitonic Absorption in Small Si/Ge and Ge/Si Core/Shell Nanocrystals*. J. Phys. Chem. C (2012), 116, 4399–4407
- [4] M Buljan, N Radić, J Sancho-Paramon, V Janicki, 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 and 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) 065602 (9pp)

- [5] M. Buljan et al. *Formation of three-dimensional quantum-dot superlattices in amorphous systems: Experiments and Monte Carlo simulations* Phys. Rev. B 79, 035310 (2009)
- [6] Dong Yu, Congjun Wang, Brian L. Wehrenberg, and Philippe Guyot-Sionnest, Phys. Rev. Lett 92, 216802-1 (2004)
- [7] D.V. Talapin, C.B. Murray *PbSe nanocrystal solids for n- and p-channel thin film field-effect transistors* Science 310 (2005) 86–89.
- [8] N. Nekić, J. Sancho-Paramon, J. Grenzer, I. Bogdanović-Radović, M. Ivanda, M. Jerčinović, S. Bernstorff , M. Buljan. *Quantum dot lattices of Ge/Si core/shell quantum dots in alumina glass matrix for application in solar cells* (u pripremi)