

Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije

Meljanac, Daniel

Doctoral thesis / Disertacija

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://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:217:597337>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-24**



Repository / Repozitorij:

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





Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Daniel Meljanac

**DEFEKTI I NANOSTRUKTURE U
METALNIM OKSIDIMA POGODNIM ZA
ORGANSKE SOLARNE ĆELIJE**

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2016.



Sveučilište u Zagrebu

PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Daniel Meljanac

**DEFEKTI I NANOSTRUKTURE U
METALNIM OKSIDIMA POGODNIM ZA
ORGANSKE SOLARNE ĆELIJE**

DOKTORSKI RAD

Mentor:
dr. sc. Davor Gracin

Zagreb, 2016.



University of Zagreb
FACULTY OF SCIENCE
DEPARTMENT OF PHYSICS

Daniel Meljanac

**DEFECTS AND NANOSTRUCTURES IN
METAL OXIDES SUITABLE FOR ORGANIC
SOLAR CELLS**

DOCTORAL THESIS

Supervisor:
dr. sc. Davor Gracin

Zagreb, 2016.

Defekti i nanostrukture u metalnim oksidima pogodnim za organske solarne ćelije

DANIEL MELJANAC
Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Da bi tanki film metalnog oksida ušao u upotrebu kao prozirni i vodljivi sloj za solarne ćelije, način njegovog formiranja mora garantirati vrhunske performanse ostvarene na jednostavan način i sa perspektivom jednostavnog povećavanja proizvodne skale. Hipoteza rada je da se ovo može postići preciznim podešavanjem procesa formiranja i jednostavnim postupcima naknadne obrade.

Posebnost organskih solarnih ćelija je mala difuziona dužina fotogeneriranih nosilaca naboja (kratko vrijeme života) i dominantan udio ekscitonske generacije. Zbog toga je nužan preduvjet zadovoljavajuće efikasnosti velika površina ćelije, veliki optički procijep, te posljedično mogućnost relativno jednostavnog podešavanja izlaznog rada dekoriranjem površine metalnim česticama. Da bi se to postiglo, u radu je naglasak dan na nanostrukture koje definiraju morfologiju površine, te na defekte koji određuju procese rekombinacije i transporta nosilaca naboja. Posebna pažnja je posvećena slojevima ZnO i SnO₂. Struktura im je bila varirana uvjetima rasta a ispitivana je mogućnost naknadne obrade filmova termičkim tretmanom u reaktivnoj atmosferi.

U prvom koraku se određivala korelacija nanostrukturnih i optičkih svojstava sa parametrima depozicije. Istraživane su tri tehnike depozicije: pulsna laserska depozicija (PLD), magnetronsko rasprašenje (MS), i kemijska depozicija iz plinovite faze (CVD). Dobivenim filmovima je određivana struktura na nivou kristalne rešetke i na nanometarskoj skali, korištenjem raspršenja rendgenskih zraka za vrlo male upadne kuteve i male kuteve raspršenja (Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering), te velike kutove raspršenja (GIWAXS). U analizi raspršenih rendgenskih zraka su osim standardnih metoda uvedena određena poboljšanja u prilagodbi spektara dobivenih GISAXS tehnikom koja dozvoljavaju ocijenu distribucije čestica po veličini. Osim korelacije s uvjetima rasta, provedeni eksperimenti su potvrdili usku povezanost optičkih svojstava i strukture, a posebno korelaciju između luminiscentnih svojstava i točkastih defekata.

Depozicija filmova PLD tehnikom dozvoljava istraživanje rasta filmova u različitim atmosferama, nezavisno od procesa emisije čestica. Da bi se istražio utjecaj reaktivne atmosfere kisika na svojstva tankih slojeva ZnO dopiranih Al, uzorci su deponirani u vakuumu i u atmosferi kisika. Mijenjajući tlak plina između 10 i 70 Pa, te povećavajući reaktivnost kisika uvođenjem pobuđenih čestica iz RF plazme kisika, dobiveni su razni strukturni oblici. Strukturna analiza je pokazala da povećanje tlaka kisika rezultira povećanjem hrapavosti površine uzorka, smanjenjem njegove gustoće i promjenom raspodjele veličina nanošupljina u volumenu. Pokazano je da se dodavanjem aktivnih čestica kisika (atomarni kisik, O, i pobuđene molekule kisika, O₂*) može manipulirati koncentracijom i vrstom točkastih defekata u filmu i na njegovoj površini. Ovaj rezultat otvara cijelo polje novih mogućnosti formiranja slojeva uz reaktivnu atmosferu i kod drugih tehnika (npr. kod magnetronske depozicije).

Na uzorcima ZnO:Al tankih filmova dobivenim DC magnetronskim rasprašenjem istraživan je utjecaj grijanja u vodikovoj atmosferi na strukturna i optička svojstva. Nakon depozicije, uzorci su zagrijavani tijekom jednog sata u vodikovoj atmosferi na temperaturama od 200, 300 i 400 °C. Strukturna ispitivanja su pokazala da ovakvim tretmanom dolazi do smanjenja naprezanja u materijalu, da se volumen kristalne rešetke smanjuje i da veličina kristala raste. Mjerenjem optičkih svojstava, pokazano je da se grijanjem povećava optički procijep i anuliraju defekti vezani za intersticijske atome.

Ovakav termički tretman smanjuje broj točkastih defekata i može promijeniti vodljivost sloja za gotovo 9 redova veličine. Povećanje vodljivosti je posljedica povećanja mobilnosti i koncentracije slobodnih nosilaca naboja zbog smanjenja broja defekata i aktivacije dopanada koji djeluju kao plitki donori. Pri tome su najvjerojatniji proces difuzije intersticijskih atoma, uz anihilaciju vakancija i pasivizacija defekata na granicama zrna.

Uzorci SnO_2 filmova su pripremljeni CVD tehnikom uz variranje temperature podloge na koju se nanosila otopina SnCl_4 sprejanjem pri atmosferskom tlaku. Pokazano je da relativno male promjene u temperaturi podloge od $590\text{ }^\circ\text{C}$ na $610\text{ }^\circ\text{C}$ imaju za posljedicu značajne promjene u orijentaciji kristala filma u odnosu na podlogu, koja utječe na električna i optička svojstva pa tako i na efikasnost solarne ćelije koja se deponira na njima. Također je pokazano da nivo dopiranja sloja fluorom, osim na transportna svojstva zbog povećanja slobodnih nosilaca naboja, utječe i na veličinu i orijentaciju kristala u filmu.

Ključne riječi: nanokristalinični tanki film ZnO , SnO_2 , TCO, Magnetronsko rasprašenje, Pulsna laserska depozicija, GISAXS

Mentor: dr. sc. Davor Gracin, Institut Ruđer Bošković

Povjerenstvo za obranu:

1. prof. dr. sc. Krešo Zadro, Prirodoslovno-matematički fakultet
2. dr. sc. Davor Gracin, Institut Ruđer Bošković
3. doc. dr. sc. Vito Despoja, Prirodoslovno-matematički fakultet

Rad prihvaćen: 2016.

Defects and nanostructures in metal oxides suitable for organic solar cells

DANIEL MELJANAC
Ruder Bošković Institute, Zagreb

In order to use a metal oxide thin film as a transparent conductive layer for solar cells, the method of formation has to guarantee high performance, realized in a simple way and with a perspective of simply increasing the production scale. The hypothesis of this Thesis is that this can be done by fine-tuning the process of formation and simple postdeposition treatment.

Emphasis is given to nanostructures that define the morphology of the surface, which determines the active surface of the cell and the fraction of the diffuse component of the input light, and on the defects that determine the processes of recombination and transport of the charge carriers. Special attention was given to the layers of ZnO and SnO₂. Their structure was varied with growth conditions and the possibility of postdeposition treatment of films by heat treatment in reactive atmosphere.

In the first step, the correlation of nanostructural and optical properties with the deposition parameters was determined. Three deposition techniques have been investigated: pulsed laser deposition, PLD, magnetron sputtering, MS, and chemical vapor deposition, CVD. For the obtained films, structure on the the crystal lattice scale and on the nanometer scale was determined, using Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering, GISAXS and Grazing Incidence Wide Angle Scattering, GIWAXS. In the analysis of X-ray scattering, in addition to standard methods, some improvements in fitting of the spectra obtained by GISAXS technique was introduced, that allows an estimation of the distribution of particles sizes. In addition to the correlation with the growth conditions, conducted experiments confirmed the close connection between optical and structural properties, especially the correlation between luminescent properties and point defects. It was shown that, introducing the RF excitation in the oxygen atmosphere during PLD deposition can reduce the number of point defects in the ZnO:Al films considerably.

The deposition of films by the PLD technique allows the study of the growth of films in different atmospheres, independently of the process of particle emissions. To investigate the influence of the reactive oxygen atmosphere on the properties of the ZnO thin films doped with Al, the samples were deposited in vacuum and in an oxygen atmosphere. By changing the gas pressure between 10 and 70 Pa, and increasing the reactivity of oxygen by introducing excited particles from the oxygen plasma, various structural forms were obtained. Structural analysis has shown that an increase in oxygen pressure results in an increase of surface roughness of the sample, by reducing its density, and by changing the size distribution of nanovoids in the volume. It was shown that by adding active species of oxygen, one can manipulate with the concentration and the type of point defects in the film and on its surface. This result opens up new possibilities of forming layers in reactive atmosphere in other techniques as well (eg. magnetron deposition). In particular, with the RF discharge and pressure lower than 70Pa, the total concentration of defects is significantly decreased.

On ZnO:Al thin films, obtained by DC magnetron sputtering, the effect of thermal treatment in a hydrogen atmosphere on the structural and optical properties was examined. After deposition, the samples were heated for one hour in a hydrogen atmosphere at temperatures of 200, 300 and 400 °C. Structural investigation demonstrated that heat treatment reduces the stress in the material, the volume of the crystal lattice decreases and the crystal size grows. By measuring the optical properties, it was shown that heating increases the optical gap and nullify defects related to interstitial atoms.

This kind of heat treatment reduces the number of point defects and may change the conductivity of the layer for almost 9 orders of magnitude. The increase in conductivity is a result of increased mobility and concentration of free charge carriers due to the reduced number of defects and the activation of the dopands that act as shallow donors. In doing so, the most probable process is diffusion of interstitial atoms with the annihilation of vacancies and the passivation of defects at the grain boundaries.

Samples of SnO₂ films were prepared by atmospheric pressure CVD technique, by spraying SnCl₄ solution on glass substrate heated on various temperatures. It has been shown that relatively small changes in the substrate temperature from 590 °C to 610 °C result in significant changes in the crystal orientation that affects the electrical and optical properties and thus the efficiency of solar cells, which are deposited on them. Furthermore, it was shown that the level of doping with fluorine, in addition to the lowering of resistivity due to the increase of free charge carriers, influences the size and orientation of the crystals in the film.

Keywords: nanocrystalline ZnO thin films, SnO₂, TCO, Magnetron sputtering, Pulsed laser deposition, GISAXS

Supervisor: dr.sc. Davor Gracin, Ruđer Bošković Institute

Thesis Committee:

1. prof. dr. sc. Krešo Zadro, Prirodoslovno-matematički fakultet
2. dr. sc. Davor Gracin, Institut Ruđer Bošković
3. doc. dr. sc. Vito Despoja, Prirodoslovno-matematički fakultet

Thesis accepted: 2016.

Informacije o mentoru

Ime i Prezime: dr. sc. Davor Gracin, Znanstveni savjetnik

Zaposlenje: Viši znanstveni suradnik, Institut Ruđer Bošković

Voditelj recentnih projekata:

2015-2016 Nanostrukture titanijevog dioksida za fotonaponsku ćeliju, profesionalni razvoj mladih istraživača (**250 kEura**)

2010-2013 Nano-structural materials for thin film solar cells, UKF Grant Agreeeme no. 68/10 (<http://pv-group.irb.hr/ukf-nmtfsc/doku.php>), partneri Institut Ruđer Bošković, University of Boulder Colorado, Solarne Ćelije Split, Institut Jozef Stefan Ljubljana, Institut Končar Zagreb (**150 kEuro**)(D.Gracin, nosilac projekta)

2007-2014 Tanki filmovi silicijskih legura na prelazu iz amorfne u uređenu strukturu (MZOŠ. 098-0982886-2894, D.Gracin glavni istraživač , **51 cc rad**, 2 doktorata, 3 diplomska)

2007-2010 Porijeklo strukturnih defekata I njihov utjecaj na makroskopska svojstva solarnog silicijskog stakla (Nacionalna zaklada za znanost, visoko obrazovanje i tehnološki razvoj Republike Hrvatske , D.Gracin, nosilac projekta **160 kEuro**)

2004-2008 EU FW6 "LPMAS" ("Low Price Microcrystalline Amorphous Solar Cell") (3 EU countries + Macedonia+Croatia; Croatian partners: Ruđer Bošković Institute, Institute for Physics, Solar Cells Split; 5 mil Euro, **100 kEuro** IRB part; D.Gracin coordinator for Balkan Countries involved in project)

2004-2006 HITRA, «Složeni fotonaponski modul», partneri: Institut Ruđer Bošković, Institut za fiziku, Solarne Ćelije Split (**150 kEuro**)(D.Gracin , nosilac projekta) (tehnološki, STIRP projekt)

Značajniji radovi:

1. Gracin, Davor; Štrukil, Vjekoslav; Friščić, Tomislav; Halasz, Ivan; Užarević, Krunoslav.

Laboratory real-time and in situ monitoring of mechanochemical milling reactions using Raman spectroscopy, Angewandte Chemie. International edition. 53 (2014) , 24; 6193-6197

2. Gracin, Davor; Siketić, Zdravko; Juraić, Krunoslav; Čeh, Miran.

Analysis of amorphous-nanocrystalline silicon thin films by time-of-flight elastic recoil detection analysis and high-resolution electron microscopy, Applied Surface Science. 275 (2013) ; 19-22

3. Gracin, Davor; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav; Čeh, Miran; Remes, Zdenek; Poruba, Aleš; Vanecek, Milan.

Spectral response of amorphous-nanocrystalline silicon thin films, Journal of Non-Crystalline Solids.354 (2008), 19-25; 2286-2290

4. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Devilee, Cecli; Muffler, Hans Joachim; Soppe, Wim, J.; Bernstorff, Sigrid.

The structural ordering of thin silicon films at the amorphous to nano-crystalline phase transition by GISAXS and Raman spectroscopy, *Renewable Energy*. 33 (2008) , 2; 326-330

5. Gracin, Davor; Bernstorff, Sigrid; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav.
Study of amorphous nanocrystalline thin silicon films by grazing-incidence small-angle X-ray scattering., *Journal of Applied Crystallography*. 40 (2007), S1; 373-376

6. Gracin, Davor; Bernstorff, Sigrid; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Juraić, Krunoslav.
The influence of substrate morphology on growth of thin silicon films by GISAXS, *Thin Solid Films*. 515 (2007) , 14; 5615-5619

7. Gracin, Davor; Juraić, Krunoslav; Dubček, Pavo; Gajović, Andreja; Bernstorff, Sigrid.
The Nano-structural Properties of Hydrogenated a-Si and Si-C Thin Films Alloys by GISAXS and Vibrational Spectroscopy, *Applied Surface Science*. 252 (2006); 5598-5601

8. Gracin, Davor; Bogdanović, Ivančica; Borjanović, Vesna; Jakšić, Milko; Pastuović, Željko; Dutta, J. M.; Vlahović, Branislav; Nemanič, R. J.
Quantitative Analysis of a-Si_{1-x}C_x:H Thin Films by Vibrational Spectroscopy and Nuclear Methods, *Vacuum*. 61 (2001), 2-4; 303-308

9. Gracin, Davor; Desnica, Uroš; Ivanda, Mile.
Microstructural properties of DC magnetron sputtered a-Si:H by IR spectroscopy, *Journal of Non-Crystalline Solids*. 149 (1992), 3; 257-263

Zahvale

Zahvaljujem svima koji su na bilo koji način doprinijeli izradi ovog Doktorskog rada. U prvom redu, zahvaljujem mentor dr. Davoru Gracinu koji mi je nakon završenog diplomskog studija omogućio rad na Institutu Ruđer Bošković i upis poslijediplomskog studija. Njegovi komentari, ispravci i sugestije uvelike su doprinijeli kvaliteti ovog rada. Također, zahvaljujem kolegi dr. Krunoslavu Juraću na njegovim savjetima.

Zahvaljujem se svim suradnicima sa Instituta za fiziku, dr. Nikši Krstuloviću na pulsnoj laserskoj depoziciji, dr. Hrvoju Skenderoviću na mjeranjima fotoluminiscencije, dr. Krešimiru Salamonu na GIXRD mjeranjima, te dr. Ivi Šrut Rakić na AFM mjeranjima, te Zlatku Kregaru. Također, zahvaljujem dr. Zdravku Siketiću iz Zavoda za eksperimentalnu fiziku na TOF-ERDA mjeranjima, dr. Sigrid Bernstorff za pomoć u GISAXS mjeranjima na Sinkrotronu Elettra u Trstu i kolegi iz Zavoda za fiziku materijala dr. Milivoju Plodincu na SEM slikama. Zahvaljujem se i dr. Igoru Đerđu na XRD mjeranjima, te dr. Vilku Mandiću na mjeranjima temperaturne ovisnosti otpora ZnO-a.

Uzorci ZnO:Al dobiveni magnetronskim rasprašenjem pripremljeni su u grupi pod vodstvom dr. Davora Gracina u Zavodu za fiziku materijala, uzorci ZnO:Al dobiveni pulsnom laserskom depozicijom pripremljeni su na Institutu za fiziku, kod dr. Nikše Krstulovića, dok su SnO₂:F dobiveni APCVD metodom u Tvornici solarnih ćelija, Split, također pod vodstvom dr. Gracina.

Kolegama iz zavoda dr. Andreji Gajović, Milivoju Plodincu i Marku Jerčinoviću zahvaljujem na uvijek korisnim, konstruktivnim i motivirajućim razgovorima, te veselim druženjima.

Veliko hvala mojim roditeljima, Neli i Stjepku, te sestri Kristini koji su mi uvijek pružali podršku.

Sadržaj

1	Uvod.....	1
2	Svojstva SnO ₂ i ZnO	6
2.1	Kristalna struktura.....	6
2.2	Optička svojstva.....	7
2.3	Defekti i luminiscencija u ZnO	8
2.4	Električna svojstva	11
3	Eksperimentalne metode	12
3.1	Kemijska depozicija iz plinovite faze pri atmosferskom tlaku (APCVD)	12
3.1.1	Priprema uzoraka	12
3.2	Pulsna laserska depozicija	12
3.2.1	Priprema uzoraka	15
3.3	Rasprašenje iz magnetronskog izvora čestica.....	16
3.3.1	Priprema uzoraka	18
3.4	Raspršenje rendgenskih zraka uz mali upadni kut	20
3.4.1	Uvod.....	20
3.4.2	GIXRD i reflektancija.....	24
3.4.3	GISAXS i GIWAXS.....	24
3.4.4	Eksperimentalni postav	25
3.4.5	Refleksijska geometrija raspršenja	27
3.4.6	Analiza eksperimentalno dobivenih GISAXS spektara.....	31
3.5	Mikroskopija atomskih sila.....	34
3.6	Fotoluminiscencija	36
3.7	Transmisija u vidljivom dijelu spektra	38
4	Rezultati i diskusija	40
4.1	Uzorci	40
4.2	Tanki filmovi SnO ₂	40
4.2.1	Zaključak.....	58

4.3	Tanki filmovi ZnO dobiveni PLD potpomognutom RF pobuđenom plazmom atmosfere kisika.....	59
4.3.1	Strukturna mjerenja	59
4.3.2	Morfologija površine ZnO	66
4.3.3	Fotoluminiscencija PLD uzoraka ZnO	68
4.3.4	Zaključak.....	71
4.4	ZnO:Al tanki filmovi pripremljeni magnetronskim rasprašenjem	71
5	Zaključci	84
	Dodatak A:.....	86
	Analiza proširenja difrakcijskih linija	86
	Literatura.....	90
	Životopis	96
	Popis radova.....	96

1 Uvod

Da bi cijena električne energije proizvedena solarnim ćelijama bila kompetitivna onoj iz konvencionalnih izvora, tehnologija njihove izrade mora biti poboljšana povećanjem efikasnosti pretvorbe i/ili sniženjem cijene proizvodnje. Jedna od mogućnosti je upotreba jeftinih organskih materijala i nanostrukture. U organskim solarnim ćelijama fotoni generiraju ekscitone koji putuju kroz sloj i disociraju na dodirnoj površini sa drugim materijalom. Efikasnost ovakvih ćelija je relativno mala, no recentne studije pokazuju mogućnost znatnog poboljšanja [1][2][3]. Dva su osnovna tipa organskih solarnih ćelija. Jedne koriste polimere u obliku tankih slojeva i imaju strukturu analognu tankoslojnim anorganskim ćelijama. Druga vrsta ima složeniju strukturu. Sastoji se od prozirnog vodljivog sloja na koji su nanese nanočestice metalnih oksida, prekrivene tankim slojem fotoaktivne boje (engl. *dye*). Fotogeneracija se odvija primarno u molekulama boje. Elektroni se emitiraju iz boje u nanočestice metalnog oksida, nastavljaju put preko vodljive prozirne elektrode i kroz vanjski krug, stražnje elektrode i elektrolita se vraćaju u sloj boje. U obje vrste organskih ćelija metalni oksidi se koriste prvenstveno kao prozirne vodljive elektrode (TCO, engl. *Transparent Conductive Oxide*). Debljina aktivnog sloja ćelije je redovito znatno manja od debljine TCO sloja pa njegova morfologija ujedno određuje morfologiju cijele ćelije. U polimernim ćelijama, TCO ujedno vrši funkciju razdvajanja fotogeneriranih ekscitona. U dye ćelijama TCO vrši ulogu elektrode a na nanostrukturama drugog (ili istog) metalnog oksida se razdvajaju ekscitoni. Najčešće upotrebljavani materijali za TCO su indij-kositreni oksid (ITO) i fluorom dopirani kositreni oksid (FTO), a za nosioce boje titan dioksid. U novije vrijeme se kao izgledna zamjena za ove materijale, uz očekivano povećanje efikasnosti ćelije i sniženje cijene istražuje aluminijem dopiran cink oksid, ZnO, (AZO) kojem će se u ovom radu posvetiti najveća pažnja.

Poluvodiči prozirnih vodljivih oksida, poput SnO_2 , In_2O_3 i ZnO , koriste se u optoelektroničkim uređajima za ravne ekrane, plinske senzore, kao prednji omski kontakt u fotovoltaičkim uređajima i dr. Oni imaju široku primjenu radi prikladnih energijskih procijepa, koji su u rasponu od 2.8 - 4.2 eV, pa propuštaju vidljivo i reflektiraju infracrveno zračenje, pokazuju n-tip vodljivosti, a u obliku tankih filmova izvrsno prijanjanaju za podloge [4][5][6][7]. Čisti SnO_2 ima veliki otpor (izolator ili intrinzični poluvodič), pa mu se

zbog povećanja vodljivosti dodaje fluor koji zamjenjuje anion kisika u SnO_2 strukturi dajući jedan slobodni elektron po molekuli. Za slučaj kad se koristi kao prozirni vodljivi sloj u tankoslojnoj solarnoj ćeliji, poželjno je da tanki sloj kositrenog oksida ima i određene morfološke karakteristike.

Naime, kod ovakvih solarnih ćelija staklo prekriveno TCO slojem služi kao podloga na koju se nanosi cijela ćelija, a u radnom režimu ćelije kroz njega prolazi svjetlo u aktivni dio ćelije. Zbog toga TCO kao prednja elektroda, osim visoke propusnosti za vidljivi dio spektra i malog otpora, mora imati i umjereno hrapavu površinu kako bi se postigla veća aktivna površina, te određeni stupanj raspršenja svjetlosti. Kositreni oksid se često koristi kao TCO materijal, a kemijska depozicija pri atmosferskom tlaku (engl. *Atmospheric Pressure Chemical Vapor Deposition*, APCVD) je uobičajena tehnika njegovog nanošenja u industrijskoj proizvodnji solarnih ćelija. APCVD metoda je jednostavna, lagano reproducibilna i daje filmove koji imaju dobra optička i električna svojstva [8].

Postupak izrade tankih filmova u velikoj mjeri određuje njihovo strukturno i kemijsko uređenje pa tako i njihova električna, mehanička, optička i druga svojstva, odnosno konkretnu funkcionalnost. Zbog toga je pri izradi tankih filmova važno odrediti korelaciju između uvjeta depozicije i strukturnih svojstava, posebno onih na nanometarskoj i atomskoj skali.

Cink oksid (ZnO) je materijal koji u novije vrijeme privlači veliku pažnju jer je pogodan za razne primjene, zbog činjenice da ima veliki energijski procijep (3,37 eV), energija vezanja ekscitona je relativno visoka (60 meV), ima veliku pokretljivost nosioca, te je sinteza jednostavna i materijal nije toksičan. Intrinzična vodljivost može biti velika zbog intrinzičnih defekata, poput Zn ili O vakancija (V_{Zn} , V_{O}) ili intersticijskih atoma (Zn_i , O_i) koji imaju ulogu donora ili akceptora. Daljnja poboljšanja se mogu postići dopiranjem s Al, Mg, i dr., koji osiguravaju elektrone u vodljivoj vrpici. Općenito, za pokretljivost je važno više mehanizama raspršenja: na ioniziranim defektima, na neutralnim centrima (točkasti defekti i njihovi kompleksi), zbog termičkih vibracija (akustički i optički fononi), na strukturnim defektima (vakancije, dislokacije) i na granicama zrna. Za ZnO se smatra da je dominantan mehanizam raspršenje na granicama zrna [9] što se objašnjava visokom gustoćom zamki lociranih na granici zrna koja je za AZO (aluminijem dopiran ZnO), reda veličine $3 \times 10^{13} \text{ cm}^{-2}$, što je red veličine veće od one u ITO slojevima. Ove činjenice ukazuju da bi povećanje pokretljivosti trebalo tražiti u kristalnoj strukturi sa što većim zrnima i sa što manje defekata.

Jedan od efikasnih načina za uklanjanje defekata je termički tretman u odgovarajućoj atmosferi [10].

Kombinacija visoke vodljivosti i prozirnosti za vidljivu svjetlost čine ZnO mogućim kandidatom za prednju elektrodu u tankoslojnim solarnim ćelijama. Dodatna prednost za ovu primjenu proizlazi iz mogućnosti da se ZnO sastavi u raznovrsnim nanostrukturnim oblicima s velikom aktivnom površinom u odnosu na nominalni presjek. Zbog ove činjenice i zbog prikladnog energijskog procijepa, ovaj materijal, osim kao TCO, može služiti i kao aktivni dio solarne ćelije (kao nosioc boje). Drugim riječima, ZnO može imati i aktivnu ulogu u razdvajanju ekscitona u organskim solarnim ćelijama. Posebice, ZnO bi mogao zamijeniti TiO_2 u takvim ćelijama, budući da je njegova elektronska pokretljivost veća za red veličine te zbog većeg koeficijenta elektronske difuzije [11]. Luminiscencija u UV, plavom, zelenom, žutom i crvenom, čini ZnO zanimljivim za razne primjene u optičkim uređajima i optoelektronici [12],[13],[14],[15]. Kada ZnO ima veliki omjer površine prema volumenu na nanometarskoj skali, njegovi površinski defekti igraju važnu ulogu u svojstvima, iz kojih obično proizlaze zanimljivi fenomeni [16].

Prozirni vodljiv sloj, TCO, treba zadovoljiti nekoliko zahtjeva. Prvo treba biti proziran za vidljivi dio spektra, dakle imati veliki optički procijep. S druge strane, treba imati veliku vodljivost, dakle dovoljan broj slobodnih nosilaca naboja uz dovoljno veliku pokretljivost. Dugo godina se u tu svrhu koristio indij-kositar oksid (ITO), zbog malog specifičnog električnog otpora. No, ovaj materijal je nepodesan za masovnu upotrebu zbog visoke cijene indija pa se nastoji naći alternativni materijali. Kao prva zamjena pojavio se kositretni oksid dopiran antimonom ili fluorom (FTO). Tanki film FTO se koristi za primjenu u organskim solarnim ćelijama s fotoaktivnom bojom i silicijskim tankoslojnim solarnim ćelijama zbog visoke termalne stabilnosti i kemijske izdržljivosti. U novije vrijeme koristi se i cink oksid (ZnO), kojem je prednosti niska cijena, velika zastupljenost u prirodi, netoksičnost i mogućnost jednostavnog nanašanja na velike površine [17]. Optimizacija ovog materijala u funkciji TCO ide u smjeru povećanja prozirnosti i vodljivosti.

Za optička svojstva TCO materijala je karakteristično postojanje širokog intervala valnih duljina s vrlo malom apsorpcijom, tj. velikom transmisijom. Ovaj interval je definiran s dvije granice koje su dijelom vezane za koncentraciju slobodnih nosioca naboja [18]. Jedna je u bliskom UV području i određena je efektivnim optičkim procijepom, E_G . Za energije fotona veće od te granice, apsorpcija naglo raste. Ova granica može biti pomaknuta prema manjim

valnim duljinama (plavi pomak) zbog Burstein–Moss efekta [19][20]. Plavi pomak je povezan s povećanjem koncentracije nosilaca na dnu vodljive zone koja blokira prijelaze iz najviših stanja valentne u najniža stanja vodljive zone. U AZO je izmjeren pomak od 0.5 eV, sa 3.38 na 3.88 eV [21] uz nešto veće koncentracije Al. Druga granica je u bliskom infra-crvenom (NIR) području nakon koje dolazi do refleksije, odnosno apsorpcije vezane za slobodne elektrone u vodljivoj vrpici. Maksimum frekvencija oscilacija plazme ovih elektrona se pomiče prema manjim valnim duljinama (većim frekvencijama) s porastom njihove koncentracije. Zbog toga se granica u bliskom infracrvenom području, na kojoj apsorpcija slobodnih elektrona postaje značajnija, pomiče također prema manjim valnim duljinama (većim frekvencijama) s povećanjem koncentracije elektrona. Ovaj pomak je veći nego pomak u UV području pa je ukupni efekt smanjenje područja velike transmisije. Drugim riječima, prozirnost i vodljivost su međusobno ovisne. Za solarne ćelije je važno da TCO bude proziran u što većem području pa je češće važnije da je TCO proziran, odnosno da je koncentracija nosilaca upravo tolika da osigurava zadovoljavajuću vodljivost. Ovo pokazuje da je za razvoj kvalitetnijeg ZnO u funkciji TCO posebno važna pokretljivost naboja budući da je vodljivost produkt koncentracije slobodnih nosilaca naboja i pokretljivosti.

U pogledu upotrebe ZnO kao nosioca fotoaktivne boje, razne kemijske depozicije iz jednostavnih prekursora i jednostavne procedure pružaju široke mogućnosti u formiranju nanočestica različitih veličina i oblika. Zbog toga kombiniranje tankog filma ZnO ili SnO:F (FTO) sa nanostrukturnim ZnO izgleda obećavajući pravac razvoja za povećanje efikasnosti organskih ćelija i smanjenje troškova proizvodnje. Prvi pozitivni rezultati u tom smjeru, tj. korištenje ZnO nanostrukture su već demonstrirani [22][23]. Korištene su dugačke nanopore [24], kolumnarne nanostrukture (nemaju međupovršine koje djeluju kao zamke za naboje koje sprečavaju transport elektrona), a u nanovretenastim strukturama je opažen dva reda veličine brži transport naboja u odnosu na mezoporozne strukture [25].

Ovakva vrsta ćelija koja ima strukturu TCO/nanočestice s dye molekulama/elektrolit/zadnja elektroda pruža mogućnost prirodne ekstenzije prema proširenju aktivnog organskog sloja nanočesticama anorganskih materijala.

Glede formiranja TCO sloja, za velike površine se smatra povoljnom metoda magnetronskog rasprašenja [26] i “spin coating” [27]. Može se deponirati na razne načine, koristeći kemijske i fizikalne metode. Iako su rast i svojstva ZnO nanostrukture opsežno istraživani, još uvijek postoje brojna neodgovorena pitanja koja se odnose na vezu između

detalja uvjeta izrade i optičkih svojstva [28]. Između ostalih metoda, pulsna laserska depozicija (PLD, engl. *Pulsed Laser Deposition*) od nedavno privlači veliku pažnju zbog mogućnosti očuvanja stehiometrije mete, te zbog relativno jednostavne postave za višekomponentne i višeslojne strukture. Depozicija se može raditi u vakuumskoj komori ili u reaktivnoj ili inertnoj atmosferi, neovisno o procesu rasprašenja (engl. *sputtering*). U tipičnoj PLD depoziciji, korištenoj i u ovom istraživanju, repeticija laserskog pulsa je nekoliko Hz, a udaljenost između mete i podloge nekoliko cm. Budući da je brzina emitiranih čestica iz laserskog oblaka (*laser plume*) iznad 10^6 cm/s, sve čestice dođu do podloge i kondenziraju prije idućeg laserskog udara i film ne raste kontinuirano. Zbog toga atmosfera između mete i podloge ima veliki utjecaj na rast filma tijekom svakog pulsa i između pulseva. Za slučaj kada je srednji slobodni put manji od udaljenosti između izvora i podloge, što se može dogoditi u uvjetima višeg tlaka, dolazi do povećane vjerojatnosti sudara čestica sa atomima plina. U ovakvim sudarima se gubi početna energija čestica i mijenja smjer gibanja od izvora prema podlozi. To ima za posljedicu smanjeni dotok energije iz izvora prema podlozi i smanjeni broj čestica koje dolaze u jedinici vremena. Ukupni efekt je sporiji rast filma uz manju homogenost, te utjecaj na kristalnu strukturu uz nastanak defekata.

U ovom radu će se proučiti strukturne osobine jednoslojnih i fluorom (F-) dopiranih dvoslojnih SnO_2 filmova nanešenih APCVD metodom na staklenu podlogu, te će se korelirati površinska hrapavost i električna vodljivost sa parametrima depozicije. Istražit će se mogućnost modifikacije strukture tankih filmova ZnO dobivenih koristeći dvije tehnike depozicije, magnetronsko rasprašenje i pulsnu lasersku depoziciju, i njihovih luminiscentnih svojstava. Za PLD uzorke to se postiglo mijenjanjem atmosfere u depozicijskoj komori dodavanjem neutralnog kisika (0, 10, 30 i 70 Pa) i koristeći radio frekventnu (RF, *Radio frequency*) plazmu pod istim tlakom plina. Nanostrukturne promjene su analizirane koristeći rendgensko raspršenje pri malim upadnim kutevima (GISAXS i GIWAXS).

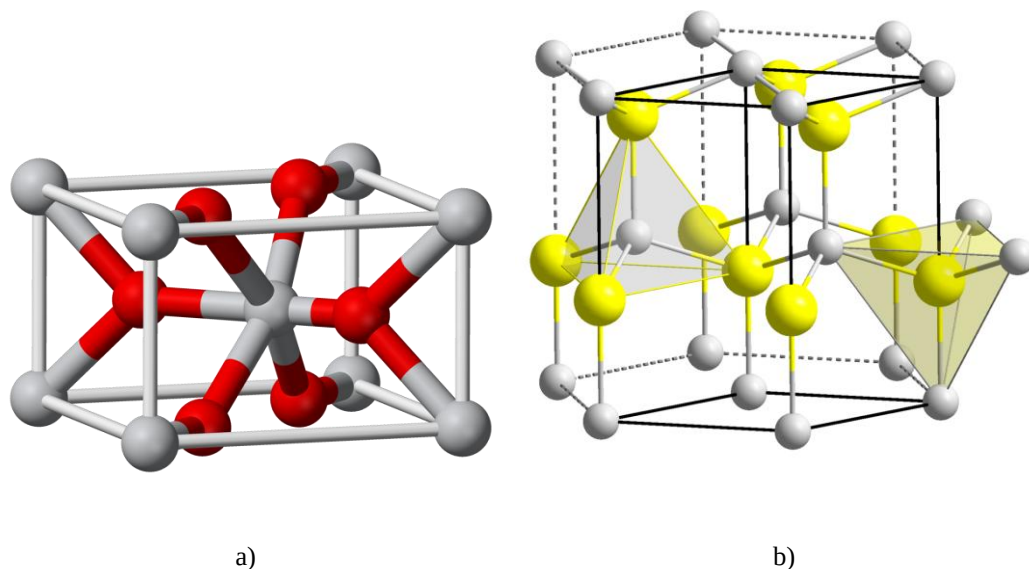
2 Svojstva SnO₂ i ZnO

2.1 Kristalna struktura

Kositreni oksid (SnO₂) je poluvodič koji kristalizira u rutil strukturi, Slika 2.1 a). Može ga se opisati sa tetragonskom kristalnom rešetkom koja pripada prostornoj grupi D_{4h}^{14} ($P4_2/mnm$), u kojoj su atomi kositra u središtu gotovo pravilnog kisikovog oktaedra. Primitivna jedinična ćelija se sastoji od 6 atoma, a parametri rešetke su $a = 4.74 \text{ \AA}$ i $c = 3.188 \text{ \AA}$. Stehiometrijski oblik SnO₂ djeluje kao izolator, ali se obično pojavljuje u ne stehiometrijskom obliku, koji sadrži visoku prisutnost manjka kisika (kositrene intersticije i kisikove vakancije). Ovi defekti su odgovorni za njegovo ponašanje kao n -tip poluvodiča sa direktnim energijskim procijepom širine 3.6 eV.

Na sobnoj temperaturi i normalnom atmosferskom tlaku, ZnO kristalizira u wurtzite (tip B4) strukturi, kao što je prikazano na Slici 2.1 b). To je heksagonska rešetka, koja pripada prostornoj grupi $P6_3mc$, a odlikuje se sa dvije međusobno povezane podrešetke od Zn^{2+} i O^{2-} , tako da je svaki Zn ion okružen tetraedrom od O iona, i obrnuto. Ova tetraedralna koordinacija uzrokuje polarnu simetriju uzduž heksagonske osi. Ova polarnost odgovorna je za niz svojstava ZnO-a, uključujući njegov piezoelektricitet i spontanu polarizaciju, te je također ključni čimbenik u rastu kristala, jetkanju i stvaranju defekata. Četiri najčešća završetka ploha (*face termination*) od wurtzite ZnO su polarni Zn prekinut (0001) i O prekinute (000 $\bar{1}$) plohe (u smjeru c -os), te nepolarne (11 $\bar{2}$ 0) (a -os) i (10 $\bar{1}$ 0) plohe koje obje sadrže jednak broj Zn i O atoma. Polarne plohe su poznate da posjeduju različita kemijska i fizikalna svojstva, a O-prekinuta ploha posjeduje malo drugačiju elektronsku strukturu od ostale tri plohe.

Osim što uzrokuje inherentni polaritet u ZnO kristalu, tetraedralna koordinacija ovog spoja je također česti pokazatelj sp^3 kovalentnog vezanja. Međutim, Zn-O veza također posjeduje vrlo jak ionski karakter, a time se ZnO nalazi na granici između da ga se svrstava kao kovalentni i ionski spoj. Parametri rešetke heksagonske jedinične ćelije su $a = 3.2495 \text{ \AA}$ i $c = 5.2069 \text{ \AA}$, a gustoća je 5.605 g cm^{-3} [29].



Slika 2.1: a) Rutil struktura SnO₂, Sn atom sive boje, O crvene boje [30]; b) Heksagonska wurtzitna struktura ZnO, Zn atom sive boje, O žute boje [31].

2.2 Optička svojstva

Optička svojstva poluvodiča ovise o intrinzičnim kao i o ekstrinzičnim defektima u kristalnoj strukturi. Nedopirani tanki filmovi SnO₂ imaju direktni energijski procijep, obično veći od 3,6 eV. Dodavanjem dopanada donora (npr. F), energija potrebna za prijelaz elektrona iz vrha valentne u prvo slobodno nezauzeto stanje vodljive vrpce se povećava zbog popunjavanja vodljive vrpce slobodnim elektronima. Taj efekt poznat je kao Burnstein-Moss efekt, i odgovoran je za proširenje energijskog procijepa s porastom koncentracije nosilaca.

Nedopirani i dopirani kositreteni oksidi vrlo su prozirni na vidljivu svjetlost, valne duljine u rasponu od 400 – 800 nm. Visoka prozirnost može se objasniti malom koncentracijom stanja unutar energijskog procijepa, koja su obično odgovorna za apsorpciju fotona energija ispod vrijednosti energijskog procijepa.

Istraživanja optičkih svojstava ZnO imaju dugu povijest koja je započela 1960-ih [32], a nedavno je postao vrlo atraktivan među materijalima širokog energijskog procijepa zbog svog direktnog širokog energijskog procijepa (3,37 eV) s velikom energijom vezanja ekscitona (60 meV) na sobnoj temperaturi. Učinkovita radijativna rekombinacija učinila je ZnO obećavajućim za njegovu primjenu u optoelektronici. Optička svojstva ZnO, različitih strukturnih formi a posebno nanostruktura opsežno su istraživana tehnikama luminiscencije

na niskim i sobnim temperaturama. Na karakterističnom fotoluminiscencijskom (PL) spektru ZnO ističe se ultra-ljubičasta (UV) emisijska vrpca, koja se obično pripisuje rekombinaciji slobodnih ekscitona u blizini ruba vrpce ZnO. Eksciton je par pobuđenog elektrona i šupljine koji su međusobno vezani Coulombskim privlačenjem. Postoje dvije klase ekscitona. Ekscitoni mogu biti slobodni i kretati se kroz kristal ili mogu biti vezani za neutralne ili nabijene donore i akceptore. Široko emisijsko područje u vidljivom dijelu (420 nm – 750 nm) pripisuje se defektima dubokih nivoa u ZnO. Postoji puno različitih defekata u kristalnoj strukturi ZnO koji utječu na optička i električna svojstva ZnO, koji su opisani u idućem poglavlju.

2.3 Defekti i luminiscencija u ZnO

Za svaki luminiscentni (svjetleći) materijal, vrlo je važno istražiti porijeklo luminiscentnih centara i to je ključna tema u optoelektronici. Električna i optička svojstva poluvodičkog materijala mogu se kontrolirati i mijenjati kontrolirajući količinu i prirodu defekata u njemu. Defekti se mogu uvesti tijekom procesa rasta ili tretmanima (naknadnom obradom) poslije rasta poput grijanja ili ionske implantacije. Vrlo je bitno razumjeti ponašanje tih defekata u ZnO. I ekstrinzična i intrinzična luminiscentna svojstva ZnO na temelju ekstrinzičnih i intrinzičnih defekata su u raspravi od 1960-ih.

Posebice je porijeklo intrinzične luminiscencije u ZnO još uvijek kontroverzno zbog nedovoljnog poznavanja prirode točkastih defekata. U poluvodičima razlikujemo plitke i duboke defekte, s obzirom na lokaciju energijskih nivoa unutar energijskog procijepa. Plitki nivoi (energijski nivoi plitkih defekata) imaju energije blizu rubova vrpce (vodljive ili valentne), i obično su uzrokovani nečistoćama, tj. dopandima. Duboki nivoi (en. nivoi dubokih defekata) obično su uzrokovani strukturnim defektima koji služe kao rekombinacijski centri elektrona i šupljina. ZnO ima donorske i akceptorske energijske nivoe ispod vodljive i iznad valentne vrpce koji su odgovorni za emisije u blizini ruba vrpce. ZnO također ima i duboke energijske nivoe u energijskom procijepu s različitim energijama i ovi duboki nivoi su odgovorni za emisije u cijelom vidljivom području 400-750 nm. Zbog mogućnosti raznovrsne primjene, defekti koji su vezani za duboke nivoe izazivaju veliki interes te se predlažu različiti modeli popraćeni živom diskusijom [29][33][34][35].

Postoje tri uobičajene vrste defekata, kao što su linijski defekti, točkasti defekti i složeni (*complex*) defekti. Linijski defekti pripadaju redovima atoma, kao što su dislokacije,

dok točkasti defekti pripadaju izoliranim atomima u lokaliziranom području, a sastav od više od jednog točkastog defekta čini složene defekte. Postoje intrinzični i ekstrinzični točkasti defekti i oba doprinose luminiscentnim svojstvima ZnO. Ako su strani atomi, kao što su nečistoće, uključeni u defekte, tada se ti defekti nazivaju ekstrinzični točkasti defekti. Ako se defekti sastoje samo od domaćinskih (*host*) atoma, tada se ti defekti nazivaju intrinzični. Intrinzične optičke rekombinacije odvijaju se između elektrona u vodljivoj vrpici i šupljina u valentnoj vrpici. Područje (vrpca) emisije dubokog nivoa (*deep level emission*, DLE) u ZnO prethodno se pripisivalo različitim intrinzičnim defektima u kristalnoj strukturi ZnO, kao što su kisikove vakancije (V_O), intersticije kisika (O_i), cinkove vakancije (V_{Zn}), cinkove intersticije (Zn_i) i kisik anti-site (O_{Zn}) i cink anti-site (Zn_O). Ekstrinzični defekti kao što su substitucije Cu i Li također su predloženi da su uključeni u emisiji dubokih nivoa [33].

Defekti vakancije nastaju kada domaćinski atom C nedostaje u kristalu i to se označava sa V_C . U ZnO, vakancije kisika (V_O) i cinkove vakancije (V_{Zn}) su dva najčešća defekta. Jednostruko ionizirane kisikove vakancije u ZnO su odgovorne za zelenu emisiju u ZnO. Kisikova vakancija ima nižu energiju formiranja od intersticije cinka i dominira u uvjetima rasta bogatim cinkom. Crvena luminiscencija od ZnO pripisuje se dvostruko ioniziranim kisikovim vakancijama. Porijeklo zelene emisije u ZnO je najkontroverznije i mnoge hipoteze su predložene za ovu emisiju. Cinkove vakancije su temeljito istražene i predložene od mnogih znanstvenika kao izvor zelene emisije, koja se pojavljuje na 2,4-2,6 eV ispod vodljive vrpce u ZnO. Mnogi istraživači su također predložili kisikove vakancije kao izvor zelene emisije u ZnO. Postoje također literaturni podatci da su kisikove intersticije i ekstrinzični duboki nivoi poput Cu izvori zelene emisije u ZnO. Nedavno se istraživalo kako je više od jednog dubokog nivoa uključeno u zelenu emisiju u ZnO. Utvrđeno je da i V_O i V_{Zn} oboje doprinose zelenoj emisiji. Plava emisija u ZnO se najčešće pripisuje cinkovim vakancijama.

Intersticijski defekti nastaju kada atom viška D zauzima intersticijsko mjesto između normalnih mjesta u kristalnoj strukturi, a označava se sa D_i . U ZnO, intersticije kisika (O_i) i intersticije cinka (Zn_i) su dva najčešća defekta. Cinkovi intersticijski defekti obično se nalaze na 0,22 eV ispod vodljive vrpce i igraju važnu ulogu u emisijama u vidljivom dijelu spektra ZnO-a. Rekombinacijom između Zn_i i različitih defekata u dubokim nivoima (kao što su kisikove i cinkove vakancije, kisikove intersticije) proizvode zelene, crvene i plave emisije u ZnO. Kisikovi intersticijski defekti obično se nalaze na 2,28 eV ispod vodljive vrpce i odgovorni su za narančasto-crvena emisije u ZnO. Žuta emisija u ZnO također je pripisana

intersticijama kisika. Nedavno je žuta emisija opažena u ZnO nanoštapićima (*nanorods*) koji su rasli na niskoj temperaturi kemijskim rastom iz vodene otopine (*aqueous chemical growth method*) i pripisana je O_i i Li nečistoćama koji su nastali za vrijeme rasta materijala. Žuta emisija u ZnO nanoštapićima koji su rasli kemijski također je pripisana prisutnosti Zn(OH)₂ koji je pričvršćen na površinu nanoštapića.

Anti-site defekti nastaju kad atomi zauzimaju krivi položaj u rešetci, tj. ako atom A zamijeni atom B, i označava se sas A_B. U ZnO, anti-site defekti kisika i cinka nastaju kada cink zauzima položaj kisika ili kisik zauzima položaj cinka u rešetci. Ti defekti se mogu uvesti u ZnO zračenjem ili ionskom implantacijom. Prijelazi na 1,52 eV i 1,77 eV iznad valentne vrpce pripisuju se O_{Zn} vezanim uz duboke nivoe.

Neke nakupine defekata (*clusters*) su također prisutne u ZnO, a nastaju kombinacijom više od jednog točkastog defekta. Klasteri defekata također mogu nastati kombinacijom točkastog i ekstrinzičnog defekta poput V_OZn_i klastera, koji je nastao od kisikove vakancije i cinkove intersticije i izvijesteno je da se nalazi na 2,16 eV ispod vodljive vrpce [35].

Ekstrinzični defekti također igraju važnu ulogu u luminiscenciji ZnO-a. Ultraljubičaste (UV) emisije u ZnO na 3,35 eV najčešće su povezane s ekscitonima vezanim za ekstrinzične defekte, kao što su Li i Na akceptori u ZnO. Emisija na 2,85 eV može biti zbog nečistoća bakra u ZnO. Žuta emisija na 2,2 eV zabilježena je u Li dopiranom ZnO tankom filmu i defektima vezanim uz Li, a oni se nalaze na 2,4 eV ispod vodljive vrpce. Mn, Cu, Li, Fe, te OH česti su ekstrinzični defekti u ZnO i ti defekti su uključeni u luminiscenciju od ZnO. Defekti s različitim energijama proizvode istu boju, primjerice ZnO:Cu i ZnO:Co imaju različite energije, ali oboje emitiraju zelenu boju. Vodik također ima zanimljivu ulogu u luminiscenciji od ZnO. To nije defekt dubokog nivoa i leži na 0,03-0,05 eV ispod vodljive vrpce. Vodik je uvijek pozitivan u ZnO i igra važnu ulogu kao donor. te ima nisku energiju ionizacije, više pojedinosti o tome može se naći u [33]. Luminiscentni defekti i njihovi mogući prijelazi u ZnO ukazuju da ZnO ima potencijal za luminiscenciju u cijelom vidljivom području, tj. ima potencijal da se koristi u proizvodnji i razvoju dioda koje emitiraju bijelo svjetlo. Činjenica da je luminiscencija na određenoj valnoj duljini povezana sa vrstom točkastih defekata se može iskoristiti kao element procijene kvalitete uzoraka na atomskom nivou i poslužiti za praćenje efekata pojedinih procesa u formiranju željenih svojstava sloja.

2.4 Električna svojstva

Kositreni oksid je u svom čistom obliku n-tip poluvodiča, širokog energijskog procijepa. Njegova električna vodljivost proizlazi iz postojanja točkastih defekata (urođenih ili stranih atoma) koji djeluju kao donori ili akceptori. U slučaju tankih filmova SnO₂, električna vodljivost jako ovisi o načinu pripreme filmova i naknadnim termičkim tretmanom.

Električno ponašanje nedopiranih ZnO nanostruktura je n-tipa, te se smatra da je to zbog urođenih (*native*) defekata poput kisikovih vakancija i cinkovih intersticija. Pokretljivost elektrona u nedopiranim ZnO nanostrukturama nije konstantna, a ovisi o postupku rasta i približno iznosi $120\text{--}440\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$ na sobnoj temperaturi [33].

Dopiranjem je zabilježena najviša koncentracija nosilaca približno $\sim 10^{20}\text{ cm}^{-3}$ za elektrone i $\sim 10^{19}\text{ cm}^{-3}$ za šupljine. Međutim, tako visoke razine vodljivosti u p-tipu ZnO nisu stabilne ili reproducibilne. Dopiranje utječe na pokretljivost (mobilnost) nosilaca u ZnO, te dopirani ZnO ima manju pokretljivost u odnosu na nedopirani ZnO. To je zbog raspršenja nosilaca na ioniziranim nečistoćama, neioniziranim nečistoćama, zbog raspršenja na polarnim optičkim fononima i akustičkim fononima [33]. Na sobnoj temperaturi pokretljivost elektrona je $200\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$, a pokretljivost šupljina je $5\text{--}50\text{ cm}^2\text{ V}^{-1}\text{ s}^{-1}$. Efektivna masa elektrona je $0.24m_0$, a efektivna masa šupljina je $0.59m_0$, te zbog ove razlike u efektivnoj masi, šupljine imaju puno manju pokretljivost u odnosu na elektrone.

3 Eksperimentalne metode

3.1 Kemijska depozicija iz plinovite faze pri atmosferskom tlaku (APCVD)

Kemijska depozicija iz plinovite faze (*Chemical Vapour Deposition*, CVD) je kemijska metoda u kojoj se atomi početnog materijala u obliku pare prenose do podloge na kojoj se stvara tanki sloj, uz odvijanje kemijskih reakcija. Kemijska depozicija iz plinovite faze pri atmosferskom tlaku (*Atmospheric Pressure Chemical Vapour Deposition*, APCVD) je uobičajena tehnika depozicije korištena u industrijskoj proizvodnji solarnih ćelija. APCVD metoda je jednostavna, lako ju je reproducirati i daje filmove koji imaju dobra optička i električna svojstva. Prednost ove metode je velika brzina depozicije.

3.1.1 Priprema uzoraka

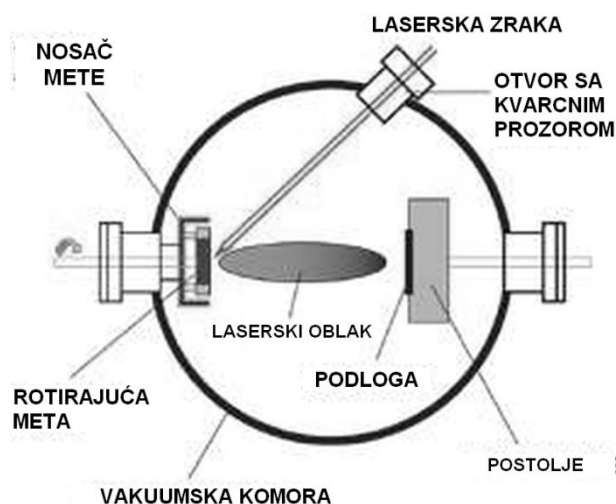
Jednoslojni i fluorom dopirani dvoslojni SnO_2 filmovi nanoseni su na staklenu podlogu APCVD metodom, koristeći kositar tetraklorid (SnCl_4) kao SnO_2 prekursor. Vodena otopina se u obliku sitnih kapljica nanosila na staklenu površinu ugrišanu na 590 i 610 °C u trajanju od 45 i 90 sekundi. Reakcija u kojoj nastaje kristal SnO_2 se odvija na temperaturi iznad 300°C. Budući da se površina stakla tokom sprejanja hladi (brže nego što se grije), potrebno je prekinuti proceduru sprejanja kada se površina stakla ohladi (kada temperatura padne) ispod 350°C dok se staklo ponovo ugrije. Za deblje filmove se procedura ponavlja više puta.

3.2 Pulsna laserska depozicija

Tehnika pulsne laserske depozicije (PLD) koristi se za depoziciju visoko kvalitetnih filmova materijala već više od jednog desetljeća. To je metoda fizikalne depozicije materijala (engl. *Physical Vapor Deposition*, PVD) – opisuje niz tehnika vakuumske depozicije koje se koriste za depoziciju tankih filmova kondenzacijom para željenog materijala na podlogu. PLD koristi laserske impulse velike snage (obično $\sim 10^8 \text{ W/cm}^2$) za taljenje, isparavanje i ioniziranje materijala s površine mete. Ovaj događaj "ablacije" stvara prolazni, vrlo svijetao oblak plazme (*plasma plume*) koji se širi velikom brzinom od površine mete. Odstranjeni materijal sakuplja se na odgovarajuće postavljenu podlogu na kojoj se kondenzira i raste tanki film.

Primjene tehnike su u rasponu od proizvodnje supravodljivih i izolacijskih sklopova, do poboljšane biokompatibilnost za medicinsku primjenu. Usprkos ovako raširenoj uporabi, temeljni procesi koji se događaju tijekom prijenosa materijala iz mete na podlogu nisu u potpunosti shvaćeni i stoga su oni fokus velikog istraživanja.

U principu je PLD jako jednostavna tehnika, koja koristi pulseve laserske energije kako bi se odstranio materijal s površine mete, kako je prikazano shematski na Slici 3.1. Isparavani materijal, koji sadrži neutralne atome, ione, elektrone, itd., poznat kao laserski proizvedeni oblak plazme, širi se velikom brzinom i udaljava od površine mete (brzine obično $\sim 10^6$ cm/s u vakuumu). Rast filma događa se na podlozi na kojoj se nešto materijala oblaka rekondenzira. U praksi, međutim, situacija nije tako jednostavna, s velikim brojem varijabli koje utječu na svojstva filma, kao što su energija laserskog snopa po jedinici površine (laser fluence), tlak plina u komori i temperature podloge. Ove varijable omogućuju da se donekle manipulira filmskim svojstvima, tako da odgovaraju pojedinačnim zahtjevima primjene. Međutim, optimizacija može zahtijevati znatnu količinu vremena i truda. Zaista, mnoga rana istraživanja PLD koncentrirala su se na empirijsku optimizaciju uvjeta depozicije za pojedine materijale i primjene, bez pokušaja razumijevanja procesa koji su prisutni prilikom transporta materijala od mete prema podlozi.



Slika 3.1 Shematski prikaz pulsne laserske depozicije [36].

Utvrđeno je kako tehnika PLD ima značajne prednosti u odnosu na druge metode depozicije tankih filmova, uključujući: 1. Sposobnost stehiometrijskog prijenosa materijala iz mete na podlogu, odnosno točan kemijski sastav složenog materijala može se reproducirati u deponiranom filmu. 2. Relativno visoka brzina depozicije, obično ~ 100 Å/min, može se postići s umjerenom laserskom snagom, a debljina filma se jednostavno kontrolira u realnom

vremenu uključivanjem i isključivanjem lasera. 3. Činjenica da se laser koristi kao vanjski izvor energije rezultira iznimno čistim procesom bez utjecaja elektroda. Stoga se depozicija može događati u inernim, kao i u reaktivnim plinovima. 4. Korištenje rotirajuće podloge (carousel), na kojoj je smješten niz materijala mete, omogućuje depoziciju višeslojnih filmova bez potrebe prekidanja vakuuma.

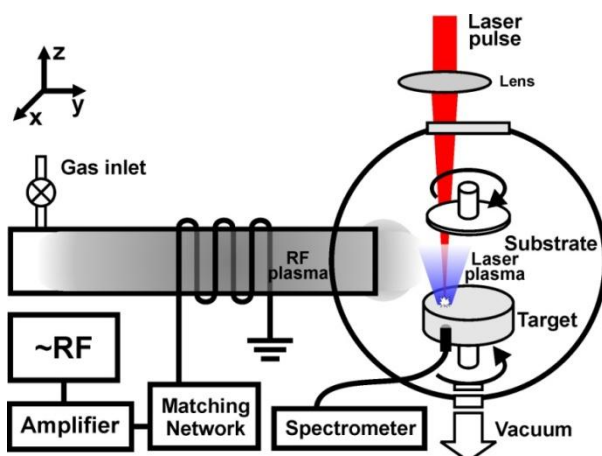
Usprkos ovim značajnim prednostima, industrijska primjena PLD je spora i do sada je većina primjene ograničena na istraživačko okruženje. Postoje u osnovi tri glavna razloga za to: 1. Plazmeni oblak koji nastaje tijekom procesa laserske ablacije vrlo je usmjeren prema naprijed (*forward directed*), zbog toga je debljina materijala prikupljenog na podlozi vrlo nejednolika a sastav se može mijenjati duž filma. Površina deponiranog materijala je također vrlo mala, obično $\sim 1\text{cm}^2$, u odnosu na površinu potrebnu za mnoge industrijske primjene, koje zahtijevaju pokrivenost površine od $\sim (7,5 \times 7,5) \text{cm}^2$. Ablacijom odstranjeni materijal sadrži makroskopske kapljice (*globules*) rastaljenog materijala, do $\sim$ promjera $10 \mu\text{m}$. Dolazak tih čestica na podlogu je očito štetan za svojstva filma koji se deponira. 3. Temeljni procesi, koji se javljaju unutar laserski proizvedene plazme, nisu u potpunosti shvaćeni; stoga depozicija novih materijala obično uključuje razdoblje empirijske optimizacije parametara depozicije.

Prva dva problema u velikoj mjeri su riješeni. Filmovi jednolike debljine i sastava mogu se proizvesti prelaskom laserske točke duž površine mete i/ili pomicanjem podloge tijekom depozicije. Linijski fokusirane (Line-fokus) laserske točke također su korištene za dobivanje velike pokrivenosti površine. Čestični materijal se u početku uklanjao iz oblaka pomoću mehaničkog filtra brzine, iako se u zadnje vrijeme koriste bolje razrađene tehnike, koje uključuju sudare između dva plazmena oblaka ili depoziciju van osi, za uspješan rast filma bez čestica. Treći problem će biti riješen razvojem računalnih simulacija koje će opisivati PLD, te će unaprijediti naše razumijevanje temeljne fizike i kemije koji su uključeni u proces depozicije. Međutim, potrebna je velika količina eksperimentalnih podataka, dobivenih pod dobro kontroliranim i definiranim uvjetima, kako bi se omogućila provjera takvih modela.

PLD proces može se u grubo podijeliti na dva dijela, tj. na stvaranje i širenje plazme, nakon čega slijedi rast filma na podlogu. Vremenski razvoj gustoća, temperatura i brzina unutar laserski proizvedenih plazmi mogu se odrediti samo pomoću brze dijagnostike ($\sim$ ns vremenskoj skali), s obzirom na visoku svjetlinu i prolaznu narav oblaka.

3.2.1 Priprema uzoraka

Eksperimentalni postav se sastoji od dva dijela: posuda za radio-frekventno induktivno spregnutu plazmu (RF-ICP, *radio-frequency inductively coupled plasma*) i komora za PLD, koje su međusobno povezane kako je prikazano na Slici 3.2, [37]. Depozicija tankih filmova ZnO:Al PLD-om je rađena na Institutu za fiziku.



Slika 3.2 Eksperimentalni postav za depoziciju tankih filmova [37].

Posuda za izboj (*discharge vessel*) bila je ravna cijev sa vanjskim promjerom od 4 cm, izrađena od borosilikatnog stakla. Cijev je spojena na PLD komoru, koja je evakuirana koristeći rotacionu pumpu, brzine ispumpavanja $35 \text{ m}^3 \text{ h}^{-1}$ i baznim tlakom $< 1 \text{ Pa}$. Ukupni tlak kisika u sustavu mjereno je sa Baratron vakuumetrom. Plazma se formirala unutar zavojnice sa 8 zavoja, ukupne duljine 1 cm, povezane kroz mrežu za usklađivanje (*matching network*) sa RF pojačalom (RIZ SW Amplifier). Pojačalo se napajalo oscilacijama iz generatora frekvencija (Hameg HM8131-2), pri frekvenciji od 13.56 MHz. Snaga izboja se mogla podešavati do 300 W. Prolazna (*forward*) i reflektirana komponente snage praćene su na pojačalu i optimizirane na mreži za usklađivanje. Zavojnica je postavljena na udaljenost 5 cm od ruba staklene cijevi (ili 3 cm od PLD komore).

PLD je provedena pomoću Nd: YAG lasera, koji radi na 1064 nm i frekvencije od 5 Hz. Trajanje laserskog impulsa bilo je 4 ns, dok je izlazna energija bila 300 mJ, dajući gustoću energije od 15 J/cm^2 nakon fokusiranja na površinu mete. Udaljenost između mete i podloge bila je 3 cm. Površina mete bila je paralelna podlozi i nagnuta za 45° u odnosu na udarni (*impinging*) laserski impuls (normala površine mete bila je nagnuta za 45° u $x - z$ ravnini, dok je laserski impuls prolazio u $-z$ smjeru, kao što je prikazano na Slici 3.2). Držać mete, kao i podloga, su oba držani na lebdećem (*floating*) potencijalu i na sobnoj temperaturi

tokom depozicije, te su okretani kako bi se izbjeglo bušenje mete, te povećala homogenost deponiranih filmova. Meta je bila ZnO sa dodatkom od 3% Al. Svaki film je deponiran koristeći 2000 laserskih impulsa, bilo u vakuumu ili u atmosferi kisika i kisikove RF plazme od 10, 30, odnosno 70 Pa na kvarcnom staklu i silicijskoj podlozi.

Kada se RF plazma uključi tijekom PLD, optički najintenzivniji dio plazme je unutar zavojnice. Međutim, plazma se širi u y smjeru (i eksponencijalno opada u intenzitetu sa udaljenosti od zavojnice), te na taj način dovodi atome kisika u prostor između mete i podloge.

3.3 Rasprašenje iz magnetronskog izvora čestica

Magnetronsko rasprašenje (MS, engl. *Magnetron Sputtering*) je proces fizikalne depozicije para materijala (PVD, *Physical Vapor Deposition*) u kojem se stvara plazma, te se pozitivno nabijeni ioni iz plazme ubrzavaju električnim poljem prema negativno nabijenoj elektrodi, tj. "meti". Postupak se temelji na rasprašenju materijala, a uključuje izbacivanje atoma iz željenog materijala (mete), te kondenzaciju izbačenih atoma na podlogu, u uvjetima visokog vakuuma. Ova tehnika omogućuje depoziciju tankih filmova TCO (cink oksid, indij kositar oksid, kositreli oksid) na niskim temperaturama s dobrim optičkim i elektronskim svojstvima. Posebna prednost je primjena na velike površine.

Za razliku od naparavanja (engl. *thermal evaporation*) metu nije potrebno grijati, što znači da je depozicija rasprašenjem termodinamički neravnotežan proces, a to predstavlja važnu prednost ove tehnike. Time je omogućena istovremena depozicija različitih materijala čiju smjesu nije moguće dobiti u ravnotežnim procesima. Također, naizmjeničnom depozicijom moguće je pripremiti višeslojne i nanostrukturirane tanke filmove.

Kao radni plin za rasprašenje se koristi plemeniti plin (najčešće Ar), čiji se atomi upuštaju u vakuumsku komoru pri tlaku od 0.1 do nekoliko Pa, te se ioniziraju uspostavom električnog izboja između katode i anode stvarajući plazmu sastavljenu od iona, elektrona i atoma. Takav tinjajući izboj (engl. *glow discharge*) emitira karakterističnu svjetlost. U plazmi izboja stupanj ionizacije od nekoliko posto određuju uglavnom visokoenergijski sekundarni elektroni izbačeni s katode [38]. Ioni plina, ubrzani električnim poljem prema meti (katodi), sudaraju se s metom, te uzrokuju transfer kinetičke energije i izbacivanje atoma mete u okolni

prostor. Atom mete bit će rasprašen ako je prijenos energije u komponenti okomitoj na plohu veći od površinske energije vezanja. Vrijednosti praga rasprašenja tipično su u rasponu 10 – 100 eV. Takvi rasprašeni atomi električki su neutralni, te putuju kroz prostor do podloge. Na podlozi se kondenziraju u obliku tankog filma i/ili nanostruktura, ovisno o materijalima mete i podloge, te o parametrima depozicije. Elektroni oslobođeni prilikom ionizacije, ubrzani su prema anodi i sudarajući se pritom s atomima plina, stvaraju nove ione i elektrone te tako održavaju izboj.

Efikasnost rasprašenja se opsiuje veličinom koja se zove iscrpak rasprašenja (*sputtering yield*) i definirana je kao broj rasprašenih atoma mete po upadnom ionu određene kinetičke energije. Iscrpak rasprašenja ovisi o energiji i masi upadnog iona, masi atoma mete, kutu upada, energijama vezanja na površini mete, ali je gotovo neovisan o temperaturi. Na višim energijama efikasnost rasprašenja opada, što je posljedica veće dubine prodiranja iona u metu i manje disipacije energije u površinskim slojevima.

Kako bi se poboljšao proces rasprašenja, koristi se magnetron koji pomoću jakog magnetskog polja zadržava nabijene čestice plazme u blizini površine mete. Magnetron je diodni izvor čestica u kojem magnetsko polje i katodna ploha imaju takvu konfiguraciju da se elektronska driftna struja zatvara u samu sebe, što efektivno čini elektronsku stupicu koja zadržava plazmu u blizini materijala mete. Elektroni se tako pod utjecajem polja zakreću u spiralnu putanju duž linija magnetskog toka u blizini mete (katode), umjesto da se ubrzavaju prema anodi. Na taj način im se produljuje putanja i povećava vjerojatnost daljnje ionizacije atoma plina, što omogućava smanjenje gustoće atoma duž putanje elektrona, tj. smanjenje tlaka radnog plina argona u procesu. Zadržavanje plazme u blizini mete također je prednost, jer se time sprečava erozija i oštećivanje deponiranog filma na podlozi. Sve to pridonosi stvaranju stabilne plazme s velikom gustoćom iona. Više iona znači više rasprašenih atoma, tj. veću efikasnost procesa rasprašenja. Većom brzinom depozicije minimizira se ugrađivanje nečistoća u rastući tanki film, a iz istog razloga, prije upuštanja plemenitog plina, potrebno je ispumpati komoru za depoziciju do visokog vakuuma (do rezidualnog tlaka $\sim 10^{-6} - 10^{-7}$ Pa).

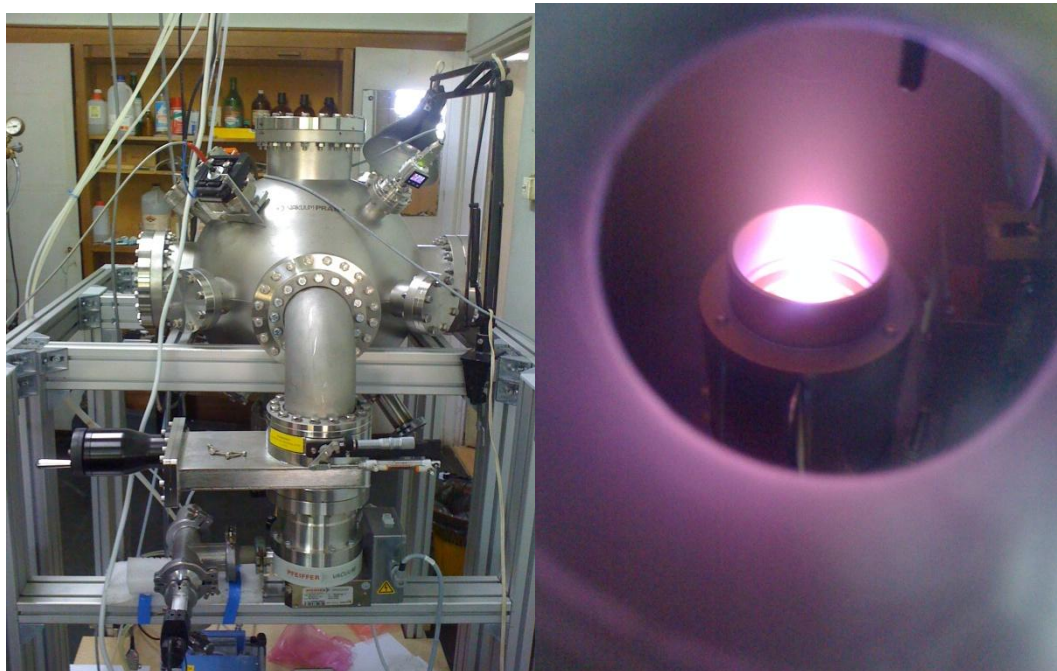
Podošavanjem parametara depozicije, kao što su brzina i trajanje depozicije, temperatura, vrsta i rotacija podloge, tlak radnog plina i dr., kontroliraju se sastav, debljina i morfologija deponiranih slojeva, tj. određuju se svojstva tankih filmova. Izborom meta određuju se elementi koji će se deponirati na podlogu. Brzina depozicije regulira se

električnom snagom dovedenom na magnetron i tlakom radnog plina. Debljina deponiranog sloja kontrolira se trajanjem depozicije, uz konstantnu brzinu depozicije.

Grijanjem podloge, omogućuje se stvaranje uređenih struktura tijekom samog procesa depozicije, zbog pojačane površinske difuzije deponiranih atoma. Povišena temperatura podloge utječe i na kemijsko vezanje deponiranih atoma, ali smanjuje koeficijent uhvata istih na podlogu jer povećava vjerojatnost otkidanja već deponiranih atoma. Time se smanjenje brzina depozicije. Tip podloge (kristalna, amorfna, nanostrukturirana) može utjecati na morfologiju tankog filma, a time i na raspored formiranih nanočestica, dok izostanak rotacije podloge može uzrokovati anizotropiju kristalne strukture. S porastom tlaka radnog plina u komori za depoziciju raste i gustoća ionske struje, a time raste i brzina depozicije, ako tlak nije previsok. S druge strane, povećanje tlaka dovodi do jače povratne difuzije raspršenih čestica na katodu i svuda uokolo, što je nepoželjan efekt koji smanjuje brzinu depozicije. Zato je potrebno optimizirati tlak u sustavu. Eksperimenti pokazuju da je optimalan tlak za održavanje magnetronskog izboja u rasponu od 0.1 – 1 Pa [38].

3.3.1 Priprema uzoraka

Pripravljanje uzoraka proučavanih u ovom radu obavljeno je magnetronskim izvorom Torus 2” proizvođača Kurt J. Lesker u ultra-visokovakuumskoj komori na Institutu Ruđer Bošković. Fotografija komore s magnetronom dana je na Slici 3.3 a). Prije početka depozicije komora je ispumpana pomoću turbo-molekularne pumpe povezane membranskom pumpom do visokog vakuuma u rasponu 10^{-4} – 10^{-5} Pa. Kao radni plin korišten je argon pri tlaku 0.9 – 1.5 Pa, pri kojem se postiže najveća brzina depozicije uz istovremenu stabilnost magnetronskog izboja. Kao podloga za depoziciju korišteno je kvarcno staklo. Plazma koja se razvija tokom rada magnetrona (Slika 3.3 b) je kontrolirana emisijskom spektroskopijom korištenjem spektrometra Ocean optics HR4000 (Slika 3.4b) vezanog za sistem optičkim vlaknom (Slika 3.4a). Karakterističan spektar plazme argona je prikazan na Slici 3.5. Na slici su označene neke od karakterističnih linija. Prisustvo vodika ukazuje na tragove nečistoća u komori i/ili nečistoća u radnom plinu i katodnom materijalu. Analizom omjera intenziteta linija u ovisnosti o tlaku radnog plina i gustoći struje katode procijenjivani su procesi u plazmi.



a)

b)

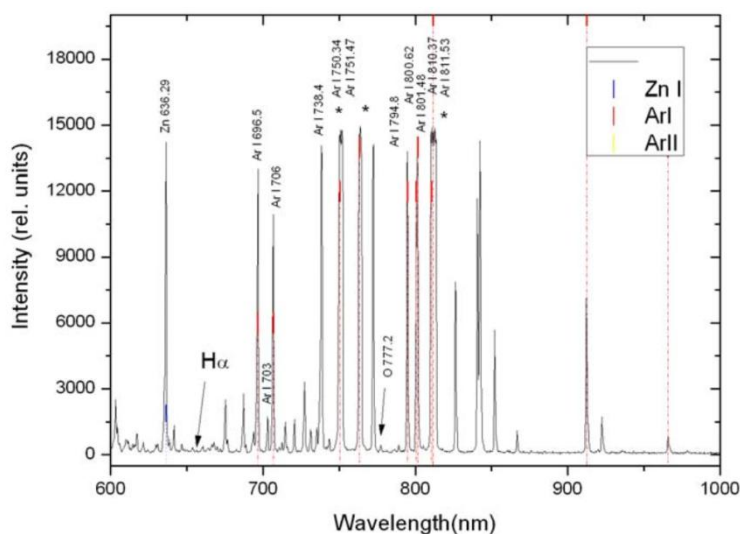
Slika 3.3 a) Fotografija vakuumske komore s magnetronskim izvorom (izvor se nalazi na dnu komore); b) magnetronski izvor u radu.



a)

b)

Slika 3.4 a) Detalj priključka optičkog sistema na radnu komoru; b) spektrometar HR 4000 s priključenim optičkim vlaknom i spojen na računalo.



Slika 3.5 Spektar magnetronske plazme Ar na ZnO katodi s atribucijama karakterističnih linija. (Linije označene zvjezdicom su u saturaciji).

3.4 Raspršenje rendgenskih zraka uz mali upadni kut

3.4.1 Uvod

Postupak izrade tankih filmova diktira raspodjelu atoma i materijala u sloju, o kojem u konačnici ovise njihova električna, magnetska, optička ili reaktivna svojstva. Drugim riječima njihova konkretna funkcionalnost je ovisna o mikro- ili nano- strukturno-morfološkim karakteristikama slojeva kao što su sastav, kristalno ili amorfno stanje, kristalografska orijentacija, te prostorne fluktuacije gustoće, u što se ubraja veličina kristalita i njihova prostorna korelacija, te hrapavost površine i granica slojeva.

Zbog toga je pri izradi tankih slojeva vrlo važna njihova karakterizacija na nanometarskim i atomskim skalama. Obično je potrebna kombinacija nekoliko analitičkih metoda da se napravi cjelokupna strukturna karakterizacija, a tehnike mjerenja difrakcije i raspršenja rendgenskog zračenja komplementarne su s mikroskopijskim tehnikama. U ovom radu je težište stavljeno na određivanje strukturnih osobina na temelju mjerenja difrakcije i raspršenja rendgenskog zračenja. Ističu se tri važne karakteristike rendgenskog zračenja [39]. Naime, valna duljina rendgenskog zračenja je reda veličine razmaka među atomima, pa su ovakve tehnike odgovarajuće strukturne probe na nivou atomarnog uređenja. Eksperimentalne metode koje koriste rendgensko zračenje su nedestruktivne (osim za biomaterijale), tj.

ostavljaju istraživani uzorak nepromjenjen što omogućuje daljnja istraživanja. Također, rendgensko zračenje kao proba je nelokalna, što znači da se dobivaju strukturne i morfološke informacije statistički usrednjene preko makroskopski velikog uzorka. Dodatna im je prednost relativno jednostavna teorija koja stoji iza interpretacije mjerenih spektara. Naime, elastični proces raspršenja rendgenskog zračenja na elementarnim centrima raspršenja, elektronima u atomu, može se promatrati u okviru klasične elektromagnetske teorije, a višestruka raspršenja se mogu često zanemariti (za razliku od elektronskog raspršenja) [39][40]. Tada se spektri mogu opisati u okviru jednostavne kinematičke teorije [39], gdje su amplitude raspršenih valova proporcionalne Fourierovom transformatu elektronske gustoće. Kao rezultat dobivamo oštre *difrakcijske* ili *Braggove maksimume* kao posljedicu periodičke raspodjele elektronske gustoće (kristalna struktura) karakteristične za difrakcijske tehnike. Svako neperiodičko odstupanje daje *difuzno raspršenje* u blizini Braggovih maksimuma i oko upadnog snopa (SAXS tehnike)[40]. Prema tome se mogu podijeliti eksperimentalne tehnike na dvije grupe: difrakcijske tehnike koje promatraju difrakciju rendgenskog zračenja i tehnike mjerenja difuznog raspršenja.

Razne difrakcijske tehnike (XRD, *X-ray Diffraction*) se koriste još od početka dvadesetog stoljeća za određivanje kristalne strukture materijala, a SAXS (*Small-angle X-ray scattering*) [41] je tradicionalna i dobro razvijena eksperimentalna metoda za istraživanje fluktuacija gustoće na ljestvicama od nanometra do nekoliko stotina nanometara. Ti eksperimenti se obično provode u tzv. transmisijskoj geometriji, tj. tako da se uzorak stavi u upadni snop a raspršenje ili difrakcija se mjeri iza uzorka, blizu primarnog snopa kod SAXS-a [41] ili pri većim kutovima kod XRD-a [39]. XRD se često provodi i u refleksijskoj geometriji kod tzv. $\theta - 2\theta$ ili Bragg – Bretano tipa eksperimenta. No, takvi uobičajeni načini mjerenja imaju veliki nedostatak kod uzoraka s tankim površinskim slojevima: slaba površinska osjetljivost. Ovakav način mjerenja nije uvijek pogodan za tanke i nehomogene uzorke u kojima se površina uzorka razlikuje od njegovog volumena. Naime, kod $\theta - 2\theta$ refleksijske geometrije se ulazni kut mijenja zajedno sa izlaznim, pa rendgensko zračenje prodire do različitih udaljenosti od površine uzorka. Zbog toga se za tanke uzorke pojavljuje sve značajniji doprinos podloge, a za nehomogene uzorke se dobivaju informacije o različitim dijelovima uzorka unutar istog spektra. Naime, u transmisijskoj geometriji snop mora proći kroz cijeli uzorak, a kod $\theta - 2\theta$ refleksijske geometrije difrakcijske linije se opažaju na relativno velikim kutovima na kojima upadno zračenje prodire značajno dublje u uzorak nego

što je debljina tankog površinskog sloja. Zbog toga je doprinos površinskih struktura ukupnom mjerenom raspršenju slabašan ili zanemariv.

U novije vrijeme se, usporedo s brzim razvojem tehnika rasta tankih filmova, te sinkrotronskih izvora zračenja, brzo razvija i površinski osjetljivo raspršenje rendgenskog zračenja – i eksperimentalno i teorijski [40]. Površinska osjetljivost se postiže eksperimentalno tako da upadni snop pada na površinu uzorka pod vrlo malim upadnim kutovima, i taj se kut drži konstantnim tokom mjerenja raspršenja [42]. Time se produžuje put upadnog rendgenskog zračenja u površinskom sloju, a zbog konačne dubine prodiranja, zračenje ne dopire do dubljih dijelova uzorka tako da raspršenju sada doprinosi samo površinski sloj. Štoviše, debljina površinskog sloja koja će doprinositi mjerenom raspršenju može se kontrolirati finim namještanjem upadnog kuta. Na taj način se može ispitivati uzorak po dubini. Obično se istovremeno mjeri raspršenje pod malim kutem da bi se odredile nehomogenosti elektronske gustoće u materijalu (GISAXS) i raspršenje pod velikim kutem (GIWAXS), da bi se istovremeno promatrala kristalna struktura. Dakle, eksperimentalnom modifikacijom tradicionalnih XRD i SAXS tehnika u tzv. *grazing incidence* (GI) geometriju pored gore spomenutih karakteristika dobivamo i važnu površinsku osjetljivost, odnosno dubinsku selektivnost. Difrakcija u GI geometriji (GIXRD) je odavno poznata, a SAXS u GI geometriji (GISAXS) kao eksperiment je prvi put objavljen 1989. [42], gdje se je proučavao rast nanootoka zlata na površini stakla. Pored GIXRD-a i GISAXS-a, kod rendgenske analize tankih filmova važna tehnika je tzv. *reflektancija* (XRR, *X-ray Reflectivity*). Reflektancija mjeri spekularno reflektirano zračenje s površine, u simetričnoj $\theta - 2\theta$ geometriji, pri čemu je θ mali (do nekoliko stupnjeva). Pomoću XRR mogu se odrediti indeksi loma (elektronska gustoća), te debljine i hrapavosti površinskih slojeva, a kao tehnika se po karakteru može staviti negdje između difrakcijskih i tehnika koje mjere difuzno raspršenje, tj. u širu grupu metoda mjerenja raspršenja.

Eksperimenti difrakcije i raspršenja u GI geometriji zahtjevaju dobro oblikovani snop. Modernim optičkim elementima može se dobiti relativno uski, paralelni i monokromatizirani snop kojim se može onda istraživati recipročni prostor s visokom razlučivošću, ali uz cijenu gubitka intenziteta. I bez optičkih elemenata velik je problem intenziteta kod GI rendgenskih tehnika. Naime, kod malih upadnih kutova većina upadnog intenziteta je izgubljena. Npr. kod upadnog kuta od 0.1° i dimenzije uzorka od $1 \times 1 \text{ cm}^2$, te uz debljinu upadnog snopa od 0.2 mm, samo otprilike 10% upadnog snopa će pasti na površinu; ostatak prelazi

ispod ili iznad uzorka. Taj problem donekle rješavaju sinkrotronski izvori zračenja, gdje je snop kompaktan, kolimiran i vrlo intenzivan (tri reda veličine intenzivniji u usporedbi s laboratorijskim izvorom).

Drugi veliki problem ili nedostatak, općenito prisutan kod tehnika raspršenja rendgenskog zračenja, je kvantitativna analiza mjerenih spektara. Eksperimentalni podatci su dobiveni u recipročnom prostoru i moraju se interpretirati pomoću odgovarajućih modela i simulacija iterativnim prilagođavanjem strukturno-morfoloških parametara slojeva kako bi se dobilo najbolje slaganje eksperimenta i modela. Supostojanje više tipova struktura – npr. nanočestice različitih veličina i oblika – daje raspršenje koje je (ne)koherentna superpozicija više različitih, u recipročnom prostoru relativno široko rasprostranjenih, doprinosa raspršenja koje je teško razdvojiti i analizirati. Dodatno, kod GI geometrije kinematička teorija kao što je Bornova aproksimacija nije više dobra. Klasične SAXS jednadžbe [41] se moraju modificirati uzimajući u obzir postojanje površine i mali upadni kut. Modifikacije koje uključuju refleksiju i refrakciju zračenja na površini, te kompleksnost momenta zračenja ispod površine su dobro opisane u teorijskom okviru *Bornove aproksimacije deformiranih valova* (DWBA, *distorted-wave Born approximation*) [43] koja proizlazi iz kvantno-mehaničkog računa smetnje.

Kod difrakcije u GI geometriji ne mogu se više zanemariti višestruka raspršenja pa je strogi dinamički račun prikladniji za opis eksperimenta. No, takav pristup daje vrlo komplicirane i nepraktične jednadžbe, primjenjive samo kod nekih jednostavnih slučajeva. U praksi se koriste izrazi koji proizlaze iz tzv. polu-kinematičkog opisa koji je baziran na već spomenutoj DWBA metodi koja ovdje dodatno uključuje i mogućnost da se difraktirani val još jednom difraktira u kristalu (višestruko raspršenje) [40]. U ovom radu se neće koristiti ti modeli već će se GIXRD spektri promatrati samo na nivou registriranja pojedinih faza, te određivanja veličina kristalita pomoću Scherrerove jednadžbe [39].

Refleksija rendgenskog zračenja s općenitih slojevitih uzoraka ima sličan problem kompleksnosti dobivenih jednadžbi. U praksi se obično promatra refleksija s homogenih i idealno ravnih slojeva (ili više njih) u okviru potpune dinamičke teorije, a svako odstupanje od toga, npr. hrapavost ili heterogenost slojeva, promatra se preko računa smetnje.

3.4.2 GIXRD i reflektancija

Difrakcija u spekularnoj ravnini se odnosi na slučaj kada se ravnina raspršenja i spekularna ravnina poklapaju. Tada je $\theta_f = 0^\circ$, tj. $\mathbf{k}_i$, $\mathbf{k}_f$ i normala na površinu uzorka (os z) leže u istoj ravnini. Kod tako postavljene geometrije promatra se samo ravninu x - z cijelog recipročnog prostora. Kod eksperimenta difrakcija rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu (GIXRD, *Grazing Incidence X-ray Diffraction*), upadno zračenje pada pod nekim malim kutem na površinu uzorka, a detektor opaža raspršenje ili difrakcijske maksimume u određenom rasponu izlaznih kutova $\Delta\alpha_f$. Tehnikom GIXRD se dobivaju informacije o kristalnoj strukturi i faznom sastavu tankih površinskih slojeva.

Kod uobičajene difrakcije, upadni i izlazni kut se mijenjaju zavisno, tako da je izlazni kut jednak upadnom kutu (tzv. θ - 2θ geometrija). U tom slučaju vektor $\mathbf{q}$ prelazi po osi z (tzv. *spekularni trag*, $\mathbf{q} = (0,0,q_z)$), a difrakcija dolazi od onih ravnina koje su orijentirane paralelno s površinom. No u tom slučaju, nedostatak je da pri povećanju upadnog i izlaznog kuta θ difrakciji doprinose, pored površinskog sloja, i dublji dijelovi.

XRD tehnikama se mjeri intenzitet u području koje sadrži više točaka recipročne rešetke kristala i koje se u pravilu nalaze na velikim izlaznim kutovima ($2\theta > 10^\circ$). Istraživanjem raspodjele difuznog raspršenja oko ishodišta recipročnog prostora ($2\theta < 5^\circ$), tehnikama raspršenja u mali kut pri malom upadnom kutu, GISAXS, dobivamo informacije o korelacijskim duljinama 10 ili 100 puta većim od međuatomskih razmaka.

Intenzitet laboratorijskih rentgenskih izvora je relativno slab pa se mora, s namjerom dobivanja jačeg intenziteta, pokvariti razlučivost u horizontalnom smjeru tako da se koriste široko otvorene pukotine duž smjera q_y . Time se dobiva eksperiment raspršenja u spekularnoj ravnini koji je i najčešća eksperimentalna geometrija u uobičajenim laboratorijskim uvjetima.

Poseban slučaj traga u recipročnom prostoru u spekularnoj ravnini je duž osi q_z , uz $q_x = 0$. Izdvajanjem spekularnih reflektansa iz niza GISAXS spektara za različiti upadni kut α_i dobiva se spektar reflektancije ($\theta - 2\theta$ tip eksperimenta). Za razliku od GISAXS spektara, iza spektara reflektancije stoji relativno jednostavna teorija pa se gotovo uvijek hrapavost (ali bez korelacijskih svojstava), te gustoće i debljine slojeva, eksperimentalno određuju pomoću reflektancije (XRR).

3.4.3 GISAXS i GIWAXS

Potreba za proučavanjem strukture i morfologije površinskih slojeva različitih materijala (tankih deponiranih slojeva, višeslojeva, nanostruktura, površinskih otoka i sl.) dovela je do razvoja nedestruktivne eksperimentalne metode raspršenja rendgenskog zračenja pod malim kutom uz vrlo mali upadni kut - GISAXS (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering*) [40][44]. Primjena ove svestrane metode omogućuje određivanje podataka o obliku i prosječnoj veličini nanočestica, raspodjeli veličine, prosječnoj udaljenosti i volumnom udjelu nanočestica unutar uzorka, zatim o hrapavosti površine, obliku i veličini otoka na površini, te napokon dubinsku raspodjelu tih svojstava u tankom površinskom sloju s dubinskim razlučivanjem od nekoliko desetaka nanometara [40][44]. Prednost GISAXS metode u odnosu na klasičnu SAXS jest uvelike smanjen utjecaj podloge i njen udio u raspršenju, čime se znatno povećava omjer signal - šum. Dodatne prednosti su velika površinska osjetljivost, te dobivanje statistički usrednjene informacije s velikog dijela površinskog sloja uzorka (npr. kod ispitivanja nanočestica dobiva se usrednjena informacija s oko 10^{12} čestica). Metoda se zasniva na principu potpunog odbijanja (totalne refleksije) rendgenskih zraka: ako je kut upadne zrake jednak kritičnom kutu, onda refraktirana (lomljena) zraka prolazi kroz uzorak paralelno površini. Povećanjem upadnog kuta povećava se i dubina prodiranja upadnog zračenja u uzorak, te se na taj način mogu dobiti podatci o strukturi i morfologiji uzorka do željene dubine (npr. moguće je ispitivati hrapavost međuploha ili strukturu čestica formiranih unutar uzorka).

Za razliku od GISAXS metode koja daje informaciju o morfologiji na površini i ispod nje, ista geometrija vrlo malog upadnog kuta koristi se za dobivanje informacija o atomskom i faznom sastavu istraživanih uzoraka. To se postiže prikupljanjem raspršenog zračenja na znatno većim kutovima raspršenja (tj. za znatno veće vektore raspršenja), što je tipično za standardnu rendgensku difrakciju. Takav se postupak naziva raspršenje rendgenskih zraka pod velikim kutom uz vrlo mali upadni kut - GIWAXS (*Grazing Incidence Wide Angle X-ray Scattering*). Kao i kod GISAXS-a, upadni kut može se varirati, čime se mijenja dubina prodiranja rendgenske zrake, te ispituje struktura uzorka na različitim dubinama ispod površine. GISAXS i GIWAXS podatci mogu se prikupljati istovremeno pomoću dva detektora na različitim udaljenostima od uzorka pružajući morfološke informacije na nanoskali i strukturne informacije na atomskoj skali. Takvo istovremeno prikupljanje, bez pomicanja uzorka, osigurava da se sve izvedene veličine zaista odnose na isto područje uzorka.

3.4.4 Eksperimentalni postav

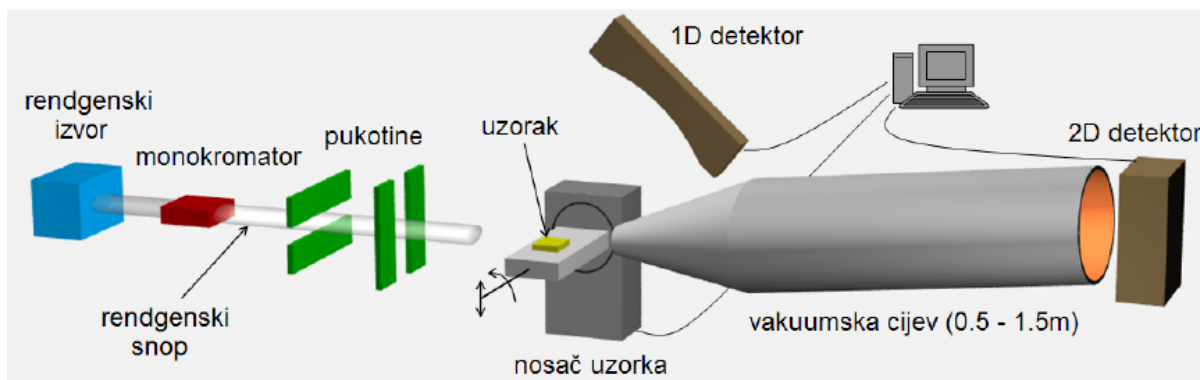
Mjerenje difuznog raspršenja pri malom upadnom kutu zahtijeva visoku kvalitetu upadnog snopa na površini uzorka: visoku kolimaciju, tj. minimalnu divergenciju, monokromatizaciju i intenzitet. Stoga se kao izvor rendgenskog zračenja u GISAXS metodi koristi sinkrotronski izvor (*wiggler* uređaj) kojeg karakterizira visoka sjajnost (engl. *brilliance*). Sjajnost je parametar koji opisuje sinkrotronski izvor, a definiran je kao broj emitiranih fotona u sekundi normaliziran na 0.1% energijske širine, prostornu divergenciju i površinu izvora. Za sinkrotronski izvor sjajnost je oko 6 redova veličine veća nego za laboratorijski izvor rendgenskih zraka. Osim visoke sjajnosti, sinkrotronski izvori imaju i druga poželjna svojstva: koherentnost, pulsnu vremensku strukturiranost, definiranu polarizaciju snopa i široko frekventno područje zračenja. GISAXS i GIWAXS mjerenja prikazana u ovom radu obavljena su na austrijskoj SAXS liniji na sinkrotronu Elettra u Trstu, Italija. Mjerenja reflektancije i GIXRD rađeni su na Institutu za fiziku.

Struktura deponiranih ZnO filmova se određivala tehnikama GIXRD, XRR i GISAXS. Prva dva eksperimenta koristila su isti difraktometar, opremljen Co rendgenskom cijevi i višeslojni W/C za monokromatizaciju zrake (Institut za fiziku), dok je GISAXS izveden na SAXS liniji na sinkrotronu Elettra u Trstu, Italija. U svim eksperimentima koristila se geometrija malog upadnog kuta (*grazing incidence*) kako bi se poboljšao doprinos zračenja i difrakcije relativno tankih filmova ZnO. GIXRD se za sve uzorke izvodio pod fiksnim malim upadnim kutem od $\alpha_i = 0.35^\circ$, malo iznad kritičnog kuta za totalnu refleksiju α_{crit} za ZnO i Co K α zračenje. Pod ovim kutem, dubina prodiranja rendgenskih zraka okomitih na površinu tankog filma pokriva debljinu filma od približno 100 nm. Difrakcijski spektar prikupljen je sa zakrivljenim detektorom osjetljivim na položaj (RADICON) u rasponu kuteva $2\theta = 30 - 85^\circ$. XRR spektar prikupljen je određivanjem intenziteta spekularne refleksije od površine tankog filma kao funkcije upadnog kuta α_i . Linearni detektor (Hecus PSD-50M), postavljen 500 mm od uzorka, omogućio je korak razlučivanja od 0.003° i raspon kuteva $2\theta = 0 - 4^\circ$. Aluminijski attenuator koristio se ispred detektora kako bi se izbjeglo njegovo oštećenje ili zasićenje, što je omogućilo dinamičku skalu od šest redova veličine. Mjerenja reflektancije koristila su se kako bi se odredila debljina, gustoća i hrapavost tankih filmova ZnO.

GISAXS eksperiment proveden je koristeći 8 keV ($\lambda = 0.154$ nm) rendgensko zračenje [45, 46]. Veličina zrake bila je $2 \text{ mm} \times 200 \text{ }\mu\text{m}$, a udaljenost uzorka do detektora $L = 1980$ mm. 2D GISAXS spektri snimljeni su koristeći dvodimenzionalni Pilatus 1M detektor ($981 \times$

1043 niz piksela, $172 \times 172 \mu\text{m}^2$ veličina piksela) za mali upadni kut u rasponu blizu kritičnog kuta za totalnu refleksiju karakterističnu za ZnO ($\alpha_c \sim 0.33^\circ$, $\alpha_c + 0.02^\circ$, $\alpha_c + 0.05^\circ$). Odgovarajuća dubina prodiranja je u rasponu od 10 – 20 nanometara za α_c do 120 nm za $\alpha_c + 0.05^\circ$. Kalibrant od srebrovog behanata ($\text{AgC}_{22}\text{H}_{43}\text{O}_2$) koristio se za određivanje udaljenosti uzorka od detektora, točan položaj zrake i horizontalne i vertikalne kuteve nagiba detektora.

Za GIWAXS mjerenja korišten je jednodimenzionalni pozicijski osjetljiv plinski detektor. Nagib uzorka u odnosu na upadnu zraku reguliran je vrlo preciznom rotacijom nosača uzorka za željeni kut. Kako bi se smanjio šum zbog raspršenja na zraku, izlazne rendgenske zrake s uzorka propuštane su prema detektoru kroz vakuumsku cijev širokog promjera. Shematski prikaz eksperimentalnog postava prikazan je na Slici 3.6.



Slika 3.6: Shematski prikaz eksperimentalnog postava za mjerenje raspršenja i difrakcije rendgenskog zračenja pri malom upadnom kutu [47].

3.4.5 Refleksijska geometrija raspršenja

Definirajmo prvo neke veličine za opis eksperimenta raspršenja ili difrakcije rendgenskog zračenja. $\mathbf{k}_i$ (*upadni valni vektor*) označava valni vektor upadnog monokromatiziranog snopa, $\mathbf{k}_f$ (*izlazni valni vektor*) označava valni vektor raspršenog ili difraktiranog zračenja koje se mjeri detektorom. Valni vektori $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ pokazuju smjerove širenja valova u realnom prostoru i mogu se uklopiti u recipročni prostor. Kod elastičnog raspršenja oba vektora su jednakog iznosa, $|\mathbf{k}_i| = |\mathbf{k}_f| = k_0 = 2\pi/\lambda$, gdje je λ valna duljina zračenja. Za danu valnu duljinu, proces raspršenja $\mathbf{k}_i \rightarrow \mathbf{k}_f$ je karakteriziran *vektorom raspršenja* (ili *valnim vektorom prijenosa*):

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i; |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta, \quad (3.1)$$

gdje je 2θ kut između vektora $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$, tzv. *kut raspršenja*. Vektor $\mathbf{q}$ pretražuje recipročni prostor jer raspodjela intenziteta raspršenja u prostorne smjerove predstavlja sliku dijela recipročnog prostora koji ovisi, kako će se kasnije pokazati, o iznosu i smjeru vektora $\mathbf{q}$, tj. o smjeru upadnog i raspršenog zračenja, te o lateralnoj orijentaciji uzorka. Valni vektori $\mathbf{k}_i$ i $\mathbf{k}_f$ imaju dimenziju recipročni metar, a za rentgensko zračenje je prikladnije koristiti recipročni nanometar [nm^{-1}] ili recipročni Angstrom [$\text{\AA}^{-1}$].

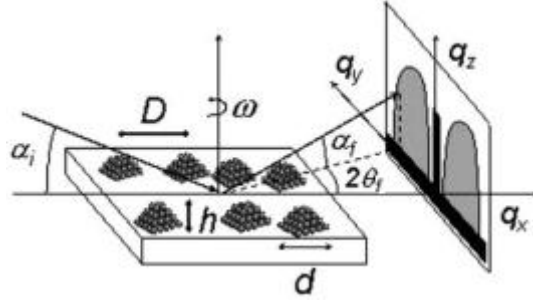
U tipičnom eksperimentu raspršenja rendgenskog zračenja u refleksijskoj geometriji, za tanke filmove, gdje su strukture od interesa pri samoj površini, upadni snop pada na površinu uzorka pod nekim malim kutem. Na taj način se u pravilu obasja cijela površina uzorka. Reflektirano zračenje koje se detektira može se podijeliti na tri dijela, ovisno o kojem eksperimentu se radi:

1. spekularno reflektirano,
2. difuzno raspršenje oko spekularnog refleksa, tj. u okolini čvora (0,0,0) recipročne rešetke, i
3. Braggovi difrakcijski maksimumi.

Ovisno o tipu raspršenja koje se promatra u eksperimentu, dobivaju se različite informacije o uzorku. Informacija o veličini kristalita i debljinama slojeva se nalazi u okolišu ishodišta recipročnog prostora, na to manjim kutovima raspršenja što su veličine u direktnom prostoru veće. Analogno, što su manji razmaci kristalnih ravnina, to je informacija o njima na većim kutovima raspršenja.

Kod refleksije rendgenskog zračenja s uzoraka je potrebno uvesti još neke veličine koje će se kasnije koristiti. Uzorak se postavlja u Kartezijev koordinatni sustav tako da se ravnina x - y poklapa s površinom uzorka, tj. os z je paralelna s normalom na površinu. Zračenje pada na površinu uzorka u ravnini x - z (*upadna* ili *spekularna ravnina*) pod kutem α_i (*upadni kut*) prema osi x , a detektor mjeri intenzitet raspršenog zračenja pod kutem α_f (*izlazni kut*) u odnosu na površinu uzorka, te pod kutem θ_f (*lateralni/ravninski kut*) u odnosu na spekularnu ravninu. Slika 3.7 prikazuje shematski geometriju GISAXS mjerenja, za koja je upadni kut α_i općenito mali i konstantan, blizu kutu totalne refleksije α_c . Uska i dobro kolimirana upadna rentgenska zraka usmjerena pod malim kutem α_i prema površini

raspršuje se na nanometarski velikim heterogenostima elektronske gustoće. GISAXS intenzitet proporcionalan je umnošku *faktora oblika* (form factor) $F(\mathbf{q})$ i *strukturnog faktora* $S(\mathbf{q})$. $F(\mathbf{q})$ i $S(\mathbf{q})$ su Fourierovi transformati oblika čestice, odnosno međučestične korelacijske funkcije.

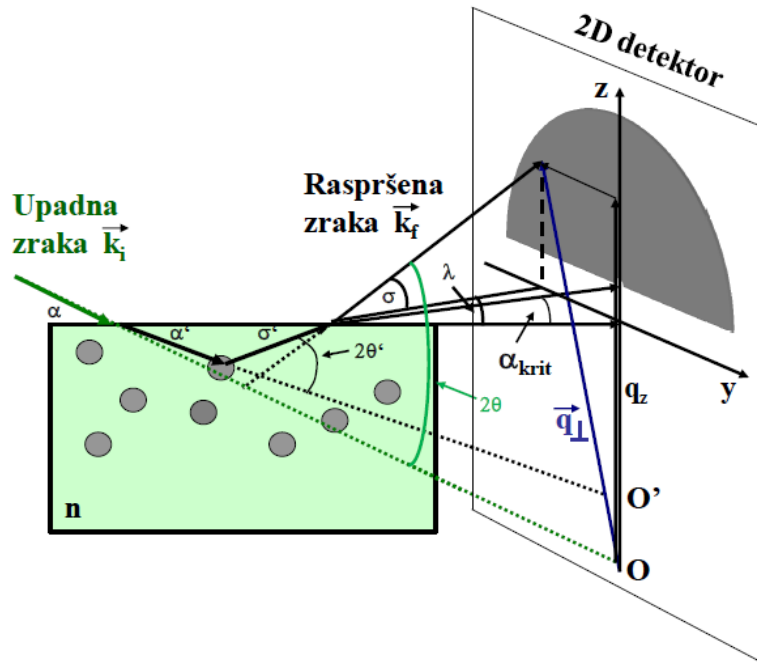


Slika 3.7: Upadna rentgenska zraka obasjava površinu uzorka pod malim kutem, α_i . Signal se prikuplja pod malim kutovima (2θ , α_f) na detektoru. Uzorak se može rotirati oko osi okomite na površinu. Attenuator štiti dvodimenzionalni detektor od direktnih i reflektiranih zraka.

Raspršena zraka, valnog vektora $\mathbf{k}_f$, zatvara kut raspršenja 2θ s obzirom na upadni valni vektor. Pronalazi se u smjeru definiranom pukotinama, i zatvara kut α_f s obzirom na površinu uzorka i kut $2\theta_f$ u ravnini uzorka s obzirom na propuštenu zraku. Valni vektor prijenosa često je rastavljen na dvije komponente, $\mathbf{q}_{\parallel}$ i $\mathbf{q}_{\perp}$, paralelno sa, odnosno okomito na površinu. Apsolutna vrijednost $\mathbf{q}_{\perp}$ je funkcija od α_i i α_f : $|\mathbf{q}_{\perp}| = q_z = k_0[\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)]$. Kutne koordinate povezane su sa valnim vektorom prijenosa prema:

$$\begin{aligned} q_x &= k_0[\cos(2\theta_f)\cos(\alpha_f) - \cos(\alpha_i)], \\ q_y &= k_0[\sin(2\theta_f)\cos(\alpha_f)], \\ q_z &= k_0[\sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i)]. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Za male kuteve je valni vektor prijenosa također mali, u pravilu između 0 i 1 nm⁻¹, dakle istražuju se velike dimenzije u realnom prostoru. Budući da je upadni kut mali, nužno je uzeti u obzir učinke loma na površini. Geometrijski prikaz raspršenja na nanočesticama i stvaranja GISAXS spektra dan je na Slici 3.8.



Slika 3.8: Geometrijski prikaz nastanka GISAXS spektra [48].

Prolaskom kroz granicu dva medija s različitim indeksom loma, upadna i raspršena zraka lome se (refraktiraju), pri čemu je odnos upadnog kuta α i lomljenog kuta α' opisan Snellovim zakonom:

$$\frac{\cos \alpha}{\cos \alpha'} = \frac{n}{n_0}, \quad (3.3)$$

gdje su n i n_0 indeksi loma konačnog, odnosno početnog medija, a kutovi su uzeti s obzirom na granicu (međuplohu) medija. Indeks loma za rendgenske zrake općenito je kompleksna veličina:

$$n = 1 - \delta - i\beta. \quad (3.4)$$

Pritom je δ parametar koji ovisi o gustoći materijala, dok β opisuje apsorpciju u materijalu. Indeks loma, n , materijala za rendgensko zračenje je manji od jedinice, pa se prolazna zraka lomi prema površini. Kada je α_i manji od kritične vrijednosti α_c , zraka se potpuno reflektira. Kada je α_i veći od kritičnog kuta za potpunu vanjsku refleksiju, prolazna zraka se širi ispod površine. Tipični red veličine kritičnog kuta je $\alpha_c \simeq 0.1^\circ$ do 0.5° . Budući

da su okomite komponente upadnih i izlaznih valnih vektora izmjenjene nakon prolaska preko površine, na dubinu raspršenja jako utječe lom kada su α_i i α_f blizu α_c . Kada je $\alpha_i \ll \alpha_c$ i $\alpha_f \ll \alpha_c$, dubina raspršenja je reda nekoliko nanometara. Naglo se povećava na stotine nanometara kada α_i i α_f postanu veći od α_c . Na taj način, upadni i izlazni kutevi omogućuju nam kontroliranje doprinosa dubine danom mjerenju.

Intenzitet mjeren tehnikama raspršenja rendgenskog zračenja ovisi o kutnim koordinatama α_i , α_f i $2\theta_f$. To nam omogućuje prikazivanje raspodjele intenziteta u recipročnom prostoru prema jednadžbi (3.2). Najvažnija osobina, budući da je međudjelovanje jakog rendgenskog zračenja sa materijom slabo, je da kinematička aproksimacija jednostrukog raspršenja, tzv. Bornova aproksimacija (BA), ili njena primjena na geometriju malog upadnog kuta, DWBA, vrijede u većini slučajeva, osim za savršene kristale u blizini Braggovog raspršenja.

GISAXS je poseban slučaj GIXS-a, u kojem su svi kutevi mali, tj. manji od nekoliko stupnjeva. Intenzitet se mjeri blizu ishodišta recipročnog prostora, dakle $q_{y,z}$ su malog raspona od nekoliko nm^{-1} . Ako su prisutne nehomogenosti elektronske gustoće nanometarske veličine na površini, kao što su otoci, hrapavost ili promjene elektronskog kontrasta, one raspršuju upadne, reflektirane i prolazne zrake na način koji ovisi o njihovoj morfologiji i topografiji. Atenuator (*beam-stop*) u obliku slova T apsorbira izravnu i reflektiranu zraku prije nego udare u detektor. Zbog efekata loma i refleksije maksimum intenziteta van spekularnog difuznog raspršenja, zvanog Yoneda maksimum, nalazi se na kritičnom kutu za totalnu vanjsku refleksiju, α_c .

Budući da koherentno raspršenje i neraspršeni dio ulaznog snopa imaju znatno veći intenzitet od difuznog zračenja, njihov se doprinos (i doprinos Yoneda maksimuma) umanjuje postavljanjem apsorbera u spekularnu ravninu ispred detektora (zatamnjeni središnji dio GISAXS spektra na Slici 3.9 desno). Na taj se način sprječava brzo zasićenje i oštećivanje detektora, te se povećava njegova osjetljivost na znatno slabije čestično (difuzno) raspršenje izvan spekularne ravnine.

3.4.6 Analiza eksperimentalno dobivenih GISAXS spektara

Analiza snimljenih 2D GISAXS slika temelji se na izračunu raspodjele intenziteta u recipročnom prostoru za raspršenje rendgenskog zračenja na hrapavosti površine, ali i s nanočesticama na ili ispod površine [49]. U tu svrhu koristi se DWBA, kojom se uzorak dijeli na dva dijela: nesmetani sustav (homogeni uzorak s idealno ravnom površinom) i smetnju (nehomogenosti – hrapavost, nanočestice). Intenzitet raspršenog zračenja na nehomogenostima u površinskom sloju materijala dan je izrazom:

$$I(\mathbf{q}) = A \cdot |t(\mathbf{k}_i) t(\mathbf{k}_f)|^2 \left\langle \left| \sum_j F_j(\mathbf{q}) e^{-i\mathbf{q}\mathbf{R}_j} \right|^2 \right\rangle, \quad (3.5)$$

gdje je A konstanta koja opisuje različite doprinose koji ne ovise o vektorima raspršenja (intenzitet upadnog snopa, razliku u elektronskoj gustoći). $t(\mathbf{k}_i)$ i $t(\mathbf{k}_f)$ su Fresnelovi koeficijenti za upadnu i izlaznu zraku (faktor $|t(\mathbf{k}_i) t(\mathbf{k}_f)|^2$ daje Yoneda maksimum u difuznom raspršenju kad su upadni i/ili izlazni kut jednaki kritičnom kutu totalne refleksije), a $\mathbf{q}$ je valni vektor raspršenja na nanočesticama ispod površine korigiran za efekte refrakcije. Oblik nanočestice opisan je *form faktorom* $F_j(\mathbf{q})$ koji predstavlja Fourierov transformat oblika nanočestice. Sumira se po svim oblicima i veličinama čestica. Zgrade $\langle \rangle$ u jednadžbi (3,5) označavaju usrednjavanje po odabranoj raspodjeli veličina nanočestica oko prosječne veličine, odnosno položaja nanočestica oko idealnog položaja.

U najjednostavnijem slučaju, čestice se promatraju kao nezavisne i monodisperzne. To znači da su čestice istog oblika i veličine, te dovoljno daleko jedna od druge tako da daju nezavisne doprinose raspršenom intenzitetu.

Form faktor se u nekim specijalnim slučajevima simetričnih čestica može izraziti analitički, kao npr. za čestice sfernog ili elipsoidnog oblika. U ovom radu pretpostavljen je sferoidalni oblik nanočestica, opisan form faktorom [44]:

$$F(q) = 4\pi R^3 \frac{\sin(qR) - qR \cos(qR)}{(qR)^3}, \quad (3.6)$$

gdje je R polumjer čestica, a q apsolutna vrijednost valnog vektora raspršenja.

Guinierova aproksimacija

Prema Guinierovoj aproksimaciji [50], koja vrijedi za vrlo male q vrijednosti, bez obzira na oblik čestice, središnji dio form faktora je dan sa izrazom:

$$I(q) = (\Delta n)^2 e^{-\frac{q^2 R_G^2}{3}}, \quad (3.7)$$

gdje je Δn razlika u elektronskoj gustoći čestica i okolnog medija, a R_G je Guinierov radijus (radijus giracije) i jedini je slobodni parameter. Guinierov radijus definiran je kao korijen iz srednje kvadratne udaljenosti od centra gustoće (gravitacije) koja raspršuje, gdje ulogu "mase" igraju elektroni. Guinierova aproksimacija je dobivena iz izraza za intenzitet raspršenja, koji je aproksimiran za male kuteve eksponencijalnim izrazom, pa vrijedi uz uvjet $q \cdot R_G \leq 1$. Može ga se povezati s dimenzijama različitih oblika čestica, npr. za sferu koja se najčešće koristi kao modelna čestica pri analizi spektara raspršenja. Ovom aproksimacijom dobiva se gruba procjena srednje veličine čestica.

Polidisperzna aproksimacija

Najčešće sve čestice u uzorku nisu identične veličine, već postoji neka raspodjela veličine čestica. Usrednjavanje po veličini se provodi integracijom konkretnog form faktora čestice preko broja čestica veličine $N(D)$.

Raspršeni intenzitet kao funkcija upadnog i izlaznog valnog vektora dan je formulom:

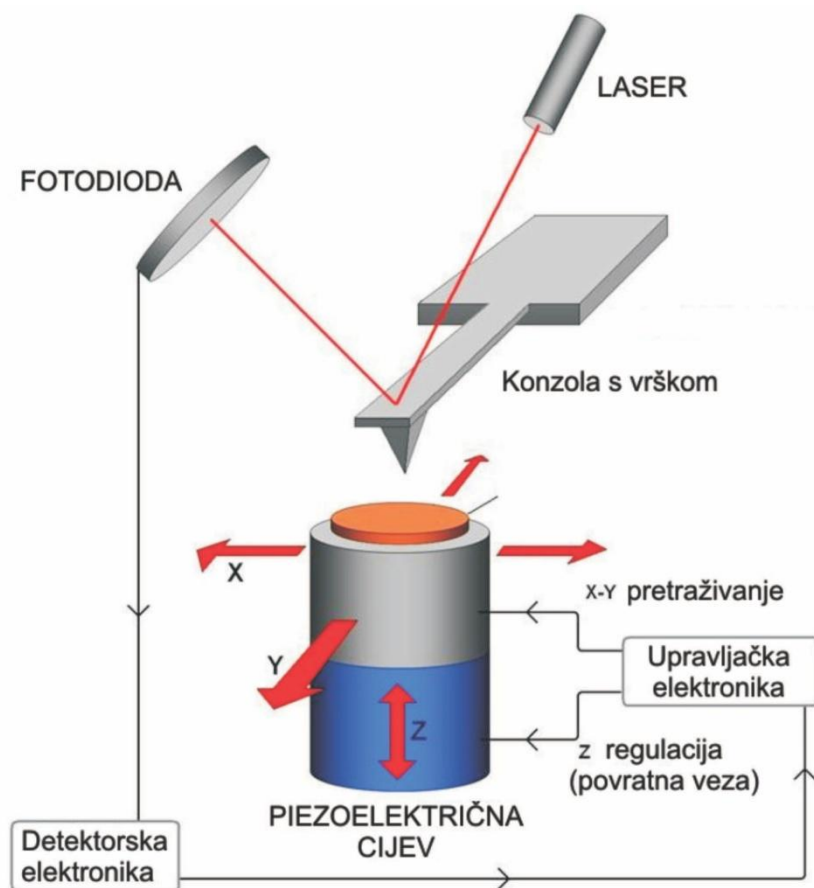
$$I(q) = C |t(\mathbf{k}_i) t(\mathbf{k}_f)|^2 \int F(q, D) N(D) dD, \quad (3.8)$$

gdje je $F(q, D)$ form faktor za dani oblik čestica, a $N(D)$ je raspodjela veličine čestica. Integracija ide preko cijele raspodjele veličine. Za raspodjelu veličine najčešće se koristi normalna ili log-normalna raspodjela.

3.5 Mikroskopija atomskih sila

Mikroskopija atomskih sila (AFM, *Atomic Force Microscopy*) je skenirajuća mikroskopija, koja mjeri lokalna svojstva na nanoskali, pogodna za proučavanje morfologije površine tankih filmova. Informacije se prikupljaju "pipkanjem" površine mehaničkom mjernom sondom. Za vrlo fino pretraživanje (skeniranje) površine koriste se piezoelektrični elementi koji omogućuju nanometarski točne i precizne pomake. AFM metoda je lokalna, nerazarajuća i primjenljiva kod krajnje različitih uvjeta. Važno je naglasiti da nikakva prethodna priprema uzoraka nije potrebna i moguća su ispitivanja u ambijentalnom ili čak u tekućem okruženju.

Osnovni dio mikroskopa čini konzola s oštrim vrškom (sondom) na svojem kraju koja služi za pretraživanje (skeniranje) površine uzorka (Slika 3.9). AFM mjeri interakcije atomskih sila na maloj udaljenosti (0.1 do 10 nm) između šiljka senzora mikroskopa i površine uzorka. Senzor se sastoji od poluge sa šiljkom (tipično od silicija ili silicijevog nitrida s polumjerom zakrivljenosti vrška reda veličine nanometra) i opruge. Kad se vršak približi površini uzorka, javljaju se sile koje uzrokuju savijanje konzole. Otklon opruge mjeri se optičkom detekcijom (laser i dioda). Sile koje se mjere AFM-om uključuju mehaničke kontaktne sile, van der Waalsove sile, kapilarne sile, kemijske veze, elektrostatske sile, magnetske sile, itd. U kontaktnom režimu mjere se sile $10^{-6} - 10^{-10}$ N, a u nekontaktnom režimu mjere se van der Waalsove sile. Korištenjem AFM metode može se dobiti 3D topografska slika površine.



Slika 3.9 Shema i princip rada mikroskopa atomskih sila [51].

Prilikom pretraživanja, vršak sonde mijenja visinu kako bi se izbjegao sudar s površinom i oštećivanje, a sila između vrška i površine se održava konstantnom. Za namještanje razmaka između vrška i površine koristi se mehanizam povratne veze (*feedback*). Uzorak se postavlja na piezoelektričnu cijev koja ga može pomakati u z smjeru radi održavanja konstantne sile, odnosno u x i y smjeru radi samog pretraživanja. AFM obično radi na tri načina, koji su podijeljeni prema načinu na koji se giba vršak, a koristimo ih ovisno o cilju istraživanja. Prema tome, koristimo kontaktni (statički) način, te “tapkajući” i beskontaktni (dinamički) način rada, kod kojih konzola vibrira.

U kontaktnom načinu rada vršak se povlači preko površine uzorka, te se njene konture određuju izravno iz otklona konzole, koristeći povratnu vezu za održavanje konstantne sile između vrška i površine. Budući da privlačne sile blizu površine mogu biti vrlo jake i uzrokovati hvatanje vrška za površinu, kontaktni način rada AFM-a gotovo uvijek se koristi na mjestima gdje je ukupna sila odbojna.

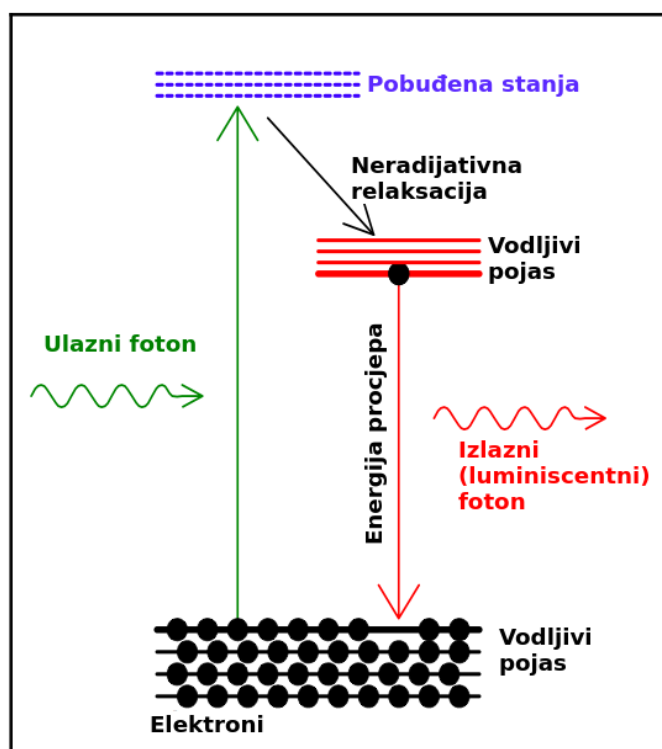
U beskontaktnom načinu rada vršak konzole ne dolazi u kontakt s površinom uzorka, već konzola oscilira na vlastitoj rezonantnoj frekvenciji, a tipična amplituda osciliranja je u rasponu od nekoliko nanometara (<10 nm), pa sve do nekoliko pikometara. Sile koje djeluju iznad površine, smanjuju rezonantnu frekvenciju konzole. To smanjenje uzrokuje promjenu razmaka između vrška i površine kako bi se frekvencija, odnosno amplituda vratile na početnu konstantnu vrijednost. Mjerenjem razmaka za svaku točku, omogućuje se konstruiranje topografske slike površine uzorka.

U tapkajućem (*tapping*) načinu rada mogu se izbjeći problemi hvatanja vrška za površinu prilikom mjerenja beskontaktnim načinom u atmosferskim uvjetima. U ovom načinu rada konzola se tjera na osciliranje blizu rezonantne frekvencije pomoću malog piezoelektričnog elementa ugrađenog u nosaču vrška AFM-a, slično kao u beskontaktnom načinu rada. Međutim, kod tapkajućeg načina amplituda oscilacija je veća od 10 nm, tipično 100 do 200 nm. Djelovanje sila (Van der Waalsove, dipol-dipol, elektrostatske itd.) na konzolu, kad se njen vrh nađe blizu površine, izazvat će smanjenje amplitude njenih oscilacija, to veće što je ona bliže površini. AFM slika u tapkajućem načinu dobiva se vizualizacijom sile koja djeluje tijekom isprekidanih kontakata vrška s površinom uzorka.

3.6 Fotoluminiscencija

Fotoluminiscencija (engl. *Photoluminescence*, PL) je emisija svjetlosti iz bilo kojeg oblika materije nakon apsorpcije fotona (elektromagnetskog zračenja). To je jedna od mnogih oblika luminiscencije (emisije svjetlosti), koja započinje foto-pobudom (pobudom fotona), stoga prefiks foto-. Foto-pobuda uzrokuje prijelaz u više elektronsko stanje, nakon čega dolazi do različitih procesa relaksacije i povratka na niži energijski nivo, u kojem se zrače fotoni druge energije. Vremenska razdoblja između apsorpcije i emisije mogu se razlikovati: u rasponu od kratkog femtosekundnog režima za emisiju u kojoj sudjeluje plazma slobodnih nosioca u anorganskim poluvodičima do milisekundi za fosforescentne procese u molekularnim sustavima; i pod posebnim okolnostima kašnjenje emisije može se protezati i do nekoliko minuta ili sati.

PL spektroskopija je bezkontaktna i nedestruktivna metoda za istraživanje elektronske strukture materijala. Spektar i intenzitet emitirane fotoluminiscencije nam govori o mnogim važnim svojstvima materijala, uključujući: energijski procijep, otkriva defekte i nečistoće, te rekombinacijske mehanizme. Energija emitiranog fotona pri radijativnom procesu odgovara razlici u energiji između pobuđenih stanja i nižih energijskih nivoa, te je specifična za svaki materijal posebno (Slika 3.10).



Slika 3.10 Shematski prikaz procesa pri PL.

Postoje tri vrste fotoluminiscencije. Rezonantno zračenje je proces u kojem apsorbirani i emitirani foton imaju jednaku energiju i on se na vremenskoj skali događa relativno brzo $\sim ns$. Taj proces nas ne zanima jer se ne mogu razlikovati ulazi i izlazni fotoni, te je zbog toga i stavljen filtar na ulazu u spektrometar koji filtrira sve takve doprinose.

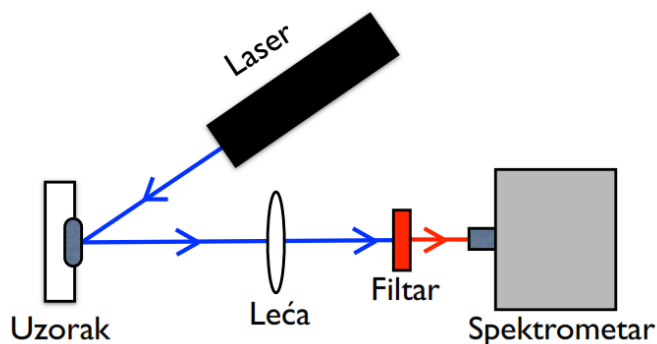
Pri fluorescenciji emitirani foton ima manju energiju nego apsorbirani foton jer se dio energije izgubi u nekim drugim neradijativnim procesima. Vremenska skala tih procesa je $10^{-8} - 10^{-4}s$. Treći proces je fosforoscencija koja je u principu slična fluorescenciji, ali su vremenske skale na kojima se događa red veličina manje $10^{-4} - 10^{-2}s$.

PL je kao tehnika posebno pogodna za istraživanje elektronske strukture poluvodiča. Pri relaksaciji elektrona u poluvodičima emitirani foton će sigurno imati energiju procijepa koji je vrlo važan parametar. Drugi značajan doprinos PL u istraživanju poluvodiča je istraživanje

defekata, jer osim što će emitirani fotoni imati energiju procijepa, također će se dogodati rekombinacija i emisija fotona i na defektima. Preko te energije fotona može se identificirati vrsta defekta.

Na Slici 3.11 prikazana je shema eksperimentalnog postava za mjerenja PL. Laser valne duljine 263 nm (2.6 eV) pobuđuje uzorak, čije se luminiscencijsko zračenje fokusira pomoću leće i filtrira prije nego uđe u spektrometar.

Mjerenja fotoluminiscencije izvedena su sa četvrtim harmonikom pulsnog Nd:YLF lasera sa brzinom ponavljanja 1 kHz i 100 ns trajanjem pulsa. Laserska zraka na četvrtom harmoniku, 263 nm i prosječne snage 10 mW, fokusirana je na uzorak što je rezultiralo točkom promjera 100 μm koja je snimljena (preslikana) na ulaznu pukotinu spektrografa (Shamrock 303i). Nakon disperzije na 150 zareza/mm rešetci, PL spektri su snimljeni termoelektrički hlađenom CCD kamerom (Andor iDus). Svaki PL spektar uzet je sa vremenom ekspozicije od 1s i uprosječen preko 10 ekspozicija. Mjerenja su obavljena na Institutu za fiziku.



Slika 3.11 Shematski prikaz eksperimentalnog postava za PL [52].

3.7 Transmisija u vidljivom dijelu spektra

Eksperimentalni postav za mjerenje faktora transmisije prikazan je na Slici 3.12.



Slika 3.12 Eksperimentalni postav za mjerenje faktora transmisije. Naznačeni su osnovni dijelovi: spektrometar, nosač uzorka i izvor svjetla.

Kao izvor svjetla korištena je Xe svjetiljka snage 150W. Za detektiranje transmitiranog intenziteta svjetla korišten je spektrometar Ocean Optics HR4000. Leće za fokusiranje snopa na uzorak, odnosno za sakupljanje transmitiranog zračenja povezane su optičkim vlaknima sa izvorom svjetla odnosno spektrometrom. Transmitirano zračenje je detektirano u području valnih duljina od 300 nm do 1000 nm.

4 Rezultati i diskusija

4.1 Uzorci

U ovom radu prikazani su rezultati istraživanja tankih filmova ZnO i SnO₂ dobivenih koristeći tri tehnike depozicije. Detalji pripreme uzoraka opisani su u poglavlju 3. Tanki filmovi ZnO deponirani su PLD tehnikom, te magnetronskim rasprašenjem (MS), dok su slojevi SnO₂ dobiveni APCVD metodom. U obje tehnike depozicije ZnO-a, meta je bila ZnO sa dodatkom od 3% Al. Kod PLD depozicije svaki film je deponiran koristeći 2000 laserskih impulsa, bilo u vakuumu ili u atmosferi kisika i kisikove RF plazme na 10, 30 i 70 Pa. Podloge su bile kvarcno staklo (SiO₂) i silicij.

Pripremljene su dvije grupe SnO₂ uzoraka. Prva grupa pripremljena je u jednom koraku i sadrži čisti kositretni oksid. Druga grupa uzoraka se sastoji od dva sloja od kojih je prvi sloj pripremljen depozicijom na staklenu podlogu na isti način kao i prva grupa, dok je drugi (gornji) sloj formiran iz otopine koja sadrži fluorove atome.

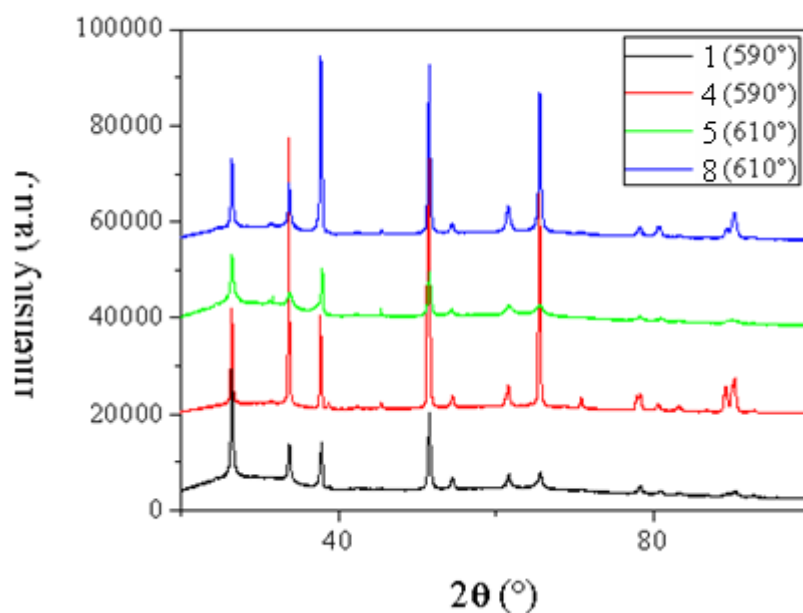
4.2 Tanki filmovi SnO₂

Kao što je opisano u poglavlju 1, tanki film SnO₂ kao TCO koristi se u fotonaponskim uređajima za solarne ćelije zbog pogodnog energijskog procijepa od 2,8 – 4,2 eV, koji propušta vidljivo i reflektira infracrveno zračenje, te pokazuje n-tip vodljivosti i dobro prijanjanje uz podlogu [4][5]. Budući da je čisti SnO₂ izolator ili intrinzični poluvodič, potrebno mu je smanjiti specifični otpor kako bi se koristio kao vodljivi sloj. To se može postići dopiranjem fluorom koji zamjenjuje anion kisika u SnO₂ strukturi koji daje 1 slobodan elektron po molekuli, te na taj način povećava električnu vodljivost materijala. Također, kako bi se koristio kao prozirna elektroda u solarnim ćelijama mora imati hrapavu površinu kako bi omogućio određeni stupanj raspršenja svjetlosti [53], te veliku optičku transmisiju i mali električni otpor. Uobičajeno se amorfne silicijske solarne ćelije nanose na staklo prekriveno TCO slojem kao prednjom elektrodom. U tu svrhu jednoslojni i dvoslojni fluorom dopirani tanki filmovi SnO₂ deponirani su na staklenu podlogu kako bi se korelirala površinska

hrapavost i električna vodljivost sa parametrima depozicije. Koristeći tehnike depozicije iz plinovite faze, najbolji rezultati vezani za optičku transmisiju ($> 90\%$), električnu vodljivost ($0.1 \Omega \text{ cm}$) i kristaliničnost dobiveni su za temperature podloge u rasponu od $500 - 550^\circ\text{C}$ [54].

SnO_2 filmovi debljina od $0.7 - 2.9 \mu\text{m}$, specifičnih otpora između 20 i $100 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ i prozirnosti u vidljivom dijelu elektromagnetskog spektra blizu 90% nanoseni su na staklenu podlogu APCVD metodom, kako je opisano u poglavlju 3.1, koristeći SnCl_4 kao SnO_2 precursor. Vodena otopina nanosila se sprejem na staklo grijano do 590 i 610°C u trajanju od 45 , 65 , 90 i 130 s (Tablica 1). Nakon depozicije, uzorci su anilirani pri početnim temperaturama u trajanju od 10 min. Pripremljene su dvije grupe uzoraka. Proces pripreme prve grupe (uzorci br. 1, 2, 5 i 6) odvijao se u jednom koraku i napravljeni uzorci bili su intrinzični. Druga grupa (uzorci br. 3, 4, 7 i 8) pripremljena je depozicijom prvog sloja na staklenu podlogu na isti način kao i prva grupa, dok je drugi (gornji) sloj, formiran iz otopine koja sadrži fluorove atome u obliku freona (CFC) nanesen na već formirani prvi sloj. Tijekom procesa sprejanja temperature depozicije pale su za nekih $50 - 70^\circ\text{C}$, ovisno o početnoj temperaturi.

Za ispitivanje strukturnih svojstava filmova koristile su se tehnike XRD, GISAXS i GIWAXS, te AFM za ispitivanje morfologije površine i određivanje hrapavosti površine. Površinski otpor i specifični otpor mjereni su sa dvije metalne trake na površini filma. Sastav filma procenjen je iz mjerenja Rutherfordovog raspršenja unazad (*Rutherford Backscattering*, RBS) u akceleratoru protona na IRB-u.

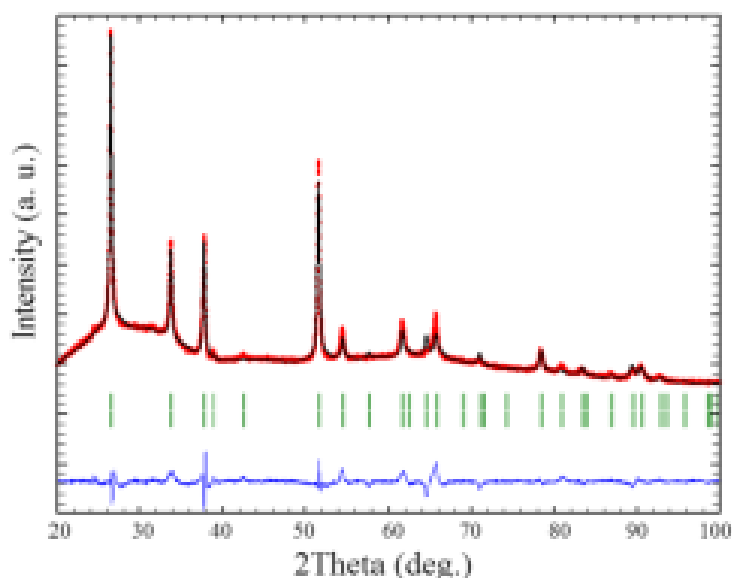


Slika 4.1: XRD spektri za četiri uzorka SnO_2 .

XRD mjerenje (Slika 4.1) provedeno je u refleksijskom modu D4 Endeavor Bruker AXS difraktometrom, koristeći $\text{CuK}\alpha$ zračenje. Difrakcijski intenzitet zabilježen je u kutnom rasponu od $10^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$, sa širinom koraka 0.017° za analizu proširenja difrakcijskih linija. Za određivanje instrumentalnog proširenja linija korišten je LaB_6 standard snimljen pod istim uvjetima kao i SnO_2 uzorak. Strukturni parametri SnO_2 filmova utočnjavani su Rietveld-ovom metodom, koristeći računalni program FULLPROF [55]. U prvom koraku utvrđen je skalirajući faktor (*scale factor*), nulta točka (*zero point*) detektora, koeficijenti pozadine i parametri jedinične ćelije. Zatim su utočnjavani parametri Gaussove poluširine U i parametri Lorentzove poluširine Y . Ovi parametri definiraju difrakcijsku profilnu funkciju, za koju je odabrana modificirana Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt funkcija [56], sa Lorentzianom za veličinu kristalita i Gaussianom za mikronaprezanje. Ostali parametri V , W i X držani su na instrumentalnim vrijednostima određenim kristalnim standardom uzorka LaB_6 . Povećanje parametara U i Y od njihovih instrumentalnih vrijednosti interpretira se kao prosječno mikronaprezanje rešetke i prosječna veličina kristalita [57].

Kristalna struktura (tetragonalna), utočnjavana je u prostornoj grupi kasiterita (*cassiterite*), $P4_2/M\ N\ M$. Analiza proširenja linija, iz koje se određuju veličina kristalita i mikronaprezanje rešetke, opisana je u Dodatku A. Rezultat Rietveldovog utočnjavanja

prikazan je na Slici 4.2 4.2. Izračunati strukturni parametri, zajedno sa uvjetima depozicije dani su u Tablici 1.



Slika 4.2. Dobiveni Rietveldov prikaz za SnO_2 . Prikazani su mjereni (crvena), izračunati (crna) intenziteti i njihova razlika (plava). Izračunate Braggove pozicije su označene vertikalnim crticama.

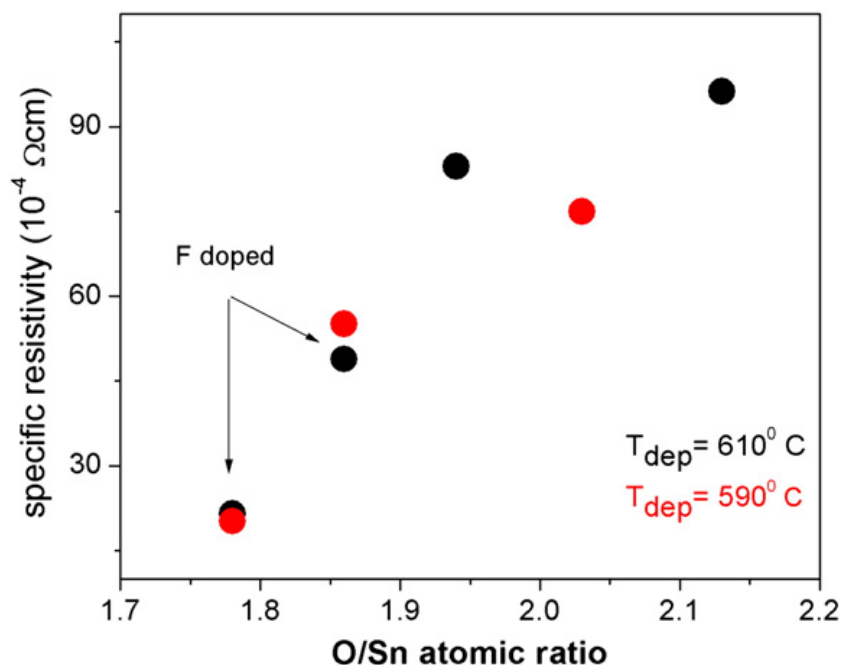
Tablica 1. Parametri depozicije analiziranih SnO_2 tankih filmova.

Uzorak broj	1	2	3	4	5	6	7	8
Temperatura depozicije ($^{\circ}\text{C}$)	590	590	590	590	610	610	610	610
Nedopirani/F-dopirani	nedop.	nedop.	F-dop.	F-dop.	nedop.	nedop.	F-dop.	F-dop.
Vrsta sloja	Jedno	Jedno	Dvosloj	Dvosloj	Jedno	Jedno	Dvosloj	Dvosloj
Vrijeme depozicije (s)	45	65	65 + 65	45 + 45	45	65	65 + 65	45 + 45
O/Sn omjer atoma		2.08	1.78	1.86	2.13	1.97	1.78	1.86
Specifični otpor ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$)	90	75	20	55	100	80	20	50
Otpor po kvadratu, $R_{\square} (\Omega/\square)$	120	80	7	24	130	80	10	30

Koristeći prethodno opisanu APCVD metodu, pripremljeno je i analizirano osam SnO_2 uzoraka, podijeljenih u dvije grupe prema uvjetima depozicije (Tablica 1). Četiri uzorka (1, 2, 5 i 6) su jednoslojni tanki filmovi SnO_2 , dok su ostala četiri uzorka sastavljena od dva sloja iste debljine. Unutarnji sloj vezan je za staklenu podlogu i formiran je pod istim uvjetima kao i jednoslojni filmovi, dok je vanjski (gornji) sloj nanesen na već formirani unutarnji sloj, dodavanjem fluorovog prekursora u otopinu reakcijske mješavine. Temperature prije

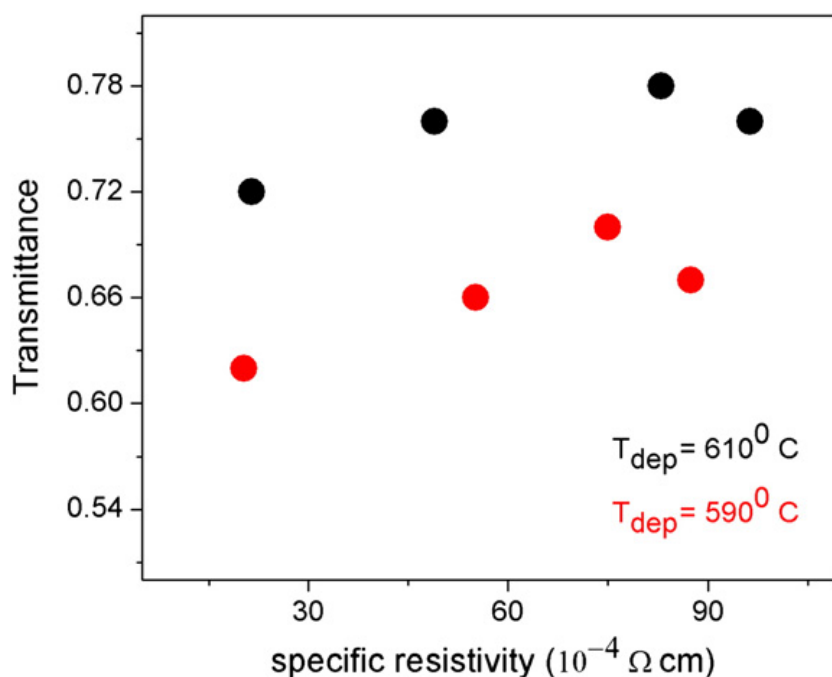
depozicije i tijekom postdepozicijskog aniliranja bile su 590 i 610 °C, dok se vrijeme depozicije mijenjalo između 45 i 130 s. Sloj koji sadrži F atome formiran je s namjerom povećanja električne vodljivosti TCO filmova. S obzirom na orbitalnu konfiguraciju F i O atoma: $2s^22p^5$ za F i $2s^22p^4$ za O, fluorov atom daje jedan slobodni elektron/molekuli kada F zamijeni O. To rezultira povećanjem koncentracije vodljivih elektrona, odnosno većom vodljivošću.

Slika 4.3 prikazuje rezultate dobivene mjerenjem specifičnog otpora kao funkciju stehiometrije procjenjene iz mjerenja RBS-a. Za nedopirane filmove, omjer O/Sn je blizu 2 i specifični otpor je na vijednostima očekivanim za nedopirani SnO_2 , tj. blizu $10^{-2} \Omega \text{ cm}$. Za F-dopirane filmove (označene strelicama na Sl. 4.3) specifični otpor je u rasponu između $20 \cdot 10^{-4}$ i $55 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, što je nekoliko puta manje i proporcionalno devijaciji od stehiometrije. Ova činjenica je u skladu sa pretpostavkom o zamijeni kisikovih atoma sa fluorovim i učinkovitom dopiranjem slojeva. Slični rezultati su dobiveni i u slučaju F-dopiranih tankih filmova SnO_2 nanesenih metodom sprej pirolize (*spray pyrolysis*). U tom slučaju, F-dopiranih tankih filmova SnO_2 pokazuju čak i manji specifični otpor, između $3 \cdot 10^{-4}$ i $6 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [58]. Mali specifični otpor također je pronađen i u slučaju depozicije sa DC reaktivnim magnetronskim rasprašenjem, gdje doseže $70 \cdot 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ [59]. Gotovo linearna ovisnost specifičnog otpora sa odstupanjem od stehiometrije za nedopirane uzorke implicira da su slobodni nosioci naboja povezani sa vakancijama kisika. Također, specifični otpor ne pokazuje nikakvu ovisnost o temperaturi depozicije ili debljini (sve točke padaju na skoro istu krivulju), što ukazuje na to da nema značajnih promjena u pokretljivosti nosilaca povezanih sa strukturnim razlikama između uzoraka.



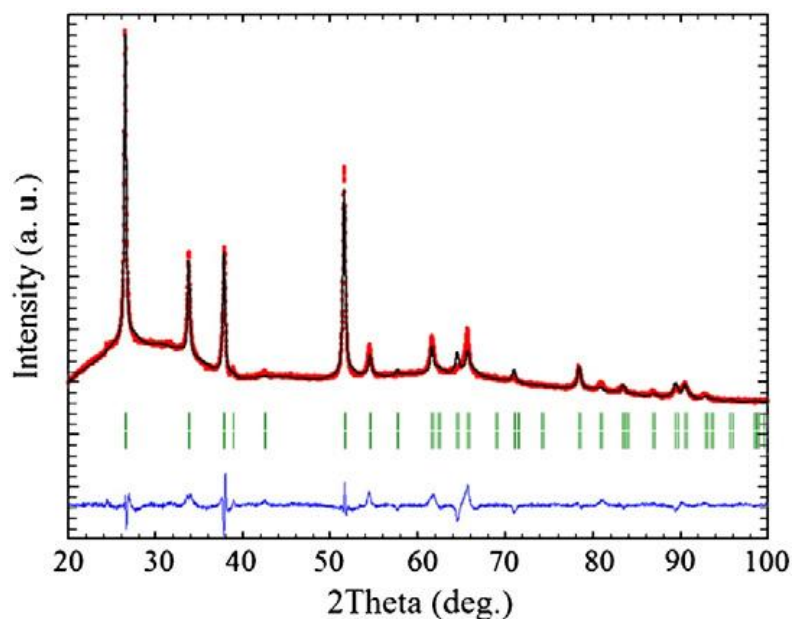
Slika 4.3: Specifični otpor u ovisnosti o omjeru O/Sn atoma za dvije grupe uzoraka nanosenih na dvije temperature. Četiri uzorka, dopirana sa F, označena su sa strelicama [60].

Rezultati mjerenja optičke transmisije (*transmittance*) u području valnih duljina između 400 i 900 nm, prikazani su na Slici 4.4. Optička transmisija je veća za manje vodljive uzorke, te za uzorke nanosene pri višim temperaturama, uz pretpostavku da strukturne promjene povezane sa višom temperaturom depozicije imaju veći utjecaj na optička nego na električna svojstva nanosenih filmova.



Slika 4.4: Transmisija između 400 i 900 nm za uzorke na podlozi od stakla u ovisnosti o specifičnom otporu za uzorke nanosene na staklo ugrijano na 610°C (crni simboli) i 590°C (crveni simboli).

Svi filmovi su analizirani Rietveldovim utočnjavanjem njihovih XRD slika. Izračunati strukturni parametri prikazani su u Tablici 2, dok je rezultat Rietveldovog utočnjavanja za uzorak 1 prikazan na Slici 4.5. Dobivene vrijednosti parametara rešetke za sve uzorke malo su veće od tabličnih vrijednosti za SnO_2 ($a = 4.7370$, $c = 3.1850$ Å, prema ICDD-PDF No. 01-072-1147), što je posljedica neizbježnog rezidualnog stresa prisutnog unutar ravnina tankog filma.



Slika 4.5: Rezultat Rietveldovog utočnjavanja za SnO_2 , uzorak 1. Označeni su izmjereni (crvena) i izračunati (crna) intenziteti, te njihova razlika (plava). Vertikalne crtice označuju izračunate Braggove pozicije SnO_2 .

Općenito, za tanke filmove, rezidualni stres postoji jer je film vezan za podlogu (zbog specifičnog prijenosa energije u podlogu i u rastuće filmove). Veličina stresa ovisi o uvjetima depozicije, poput temperature podloge, vremena depozicije i debljine filma. Zbog toga se refleksi pomiču na niže kuteve 2θ , što znači da se promatrani parametri rešetke SnO_2 povećavaju. U slučaju fluorom dopiranog SnO_2 , vidljivo je da su parametri svih dvoslojnih F-dopiranih filmova veći od onih nedopiranih. Budući da je radijus iona fluorovog aniona (1.30 Å) malo manji od kisikovog (1.36 Å), u slučaju zamjene atoma očekivalo bi se vrlo malo, gotovo zanemarivo smanjenje konstante rešetke kasiterita. Međutim, nakon dopiranja fluorom, opaženo je malo povećanje parametara rešetke, što je suprotno od predviđenog ponašanja. Moguće objašnjenje za ovo moglo bi biti dodatno povećanje kompresivnog stresa pri formiranju dvoslojne konfiguracije, budući da su se formirale dvije granice (podloga/nedopirani film i nedopirani film/F-dopirani film), što povećava prijenos energije u podlogu i rastući film. U daljoj analizi parametara rešetke kao funkcije uvjeta depozicije istraživao se utjecaj temperature podloge i vremena depozicije. Dok temperatura podloge

pokazuje mali utjecaj na parametre rešetke, tj. viša temperatura depozicije daje malo veće vrijednosti konstanti rešetke, vrijeme depozicije ne pokazuje nikakav utjecaj na vrijednosti parametara rešetke. To se događa zato što viša temperatura podloge proizvodi veći prijenos energije u podlogu i rastući film, što vodi do većeg kompresivnog rezidualnog stresa i nešto većih parametara rešetke.

Tablica 2. Izračunati strukturni podaci analiziranih tankih filmova SnO₂.

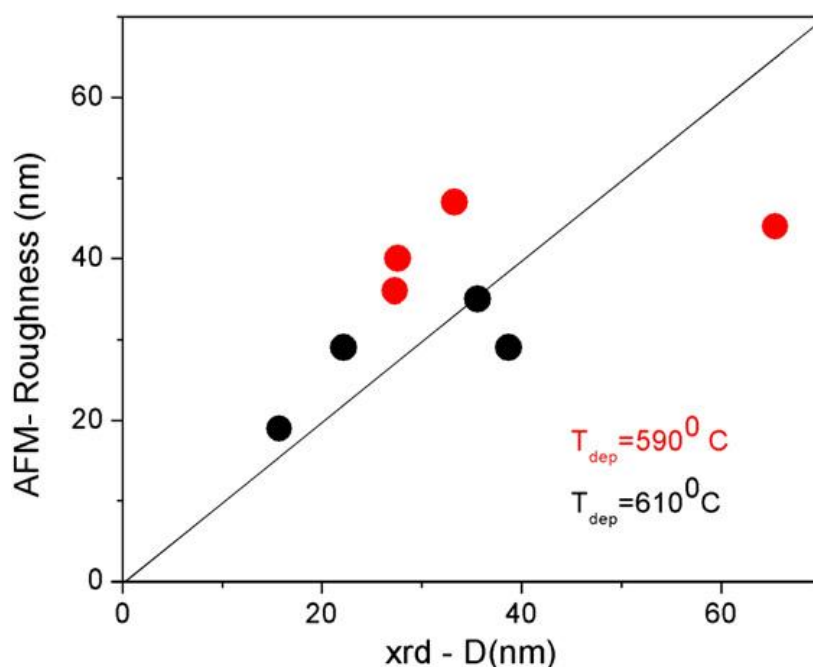
Uzorak	1	2	3	4	5	6	7	8
Parametri rešetke (Å)	$a = 4,756$	$a = 4,758$	$a = 4,759$	$a = 4,766$	$a = 4,748$	$a = 4,761$	$a = 4,766$	$a = 4,768$
	$c = 3,196$	$c = 3,198$	$c = 3,199$	$c = 3,202$	$c = 3,194$	$c = 3,201$	$c = 3,202$	$c = 3,202$
Volumen ćelije (Å ³)	72,29	72,41	72,47	72,75	72,00	72,56	72,74	72,81
Izotropna prosječna veličina kristalita $D(\text{nm})$	27.6	27.3	33.3	65.4	15.7	22.2	35.6	38.7
Prosječno maksimalno mikronaprezanje ($\times 10^{-4}$)	9,420	10,059	7,071	10,915	10,933	11,459	5,966	6,389

Izračunate prosječne veličine kristalita i prosječno mikronaprezanje prikazano je u Tablici 2. Analiza prosječnih veličina kristalita kao funkcije parametara depozicije dovela je do nekoliko zaključaka. Izračunate veličine kristalita nisu ovisne o smjeru (izotropno ponašanje), što znači da su kristaliti sfernog oblika. Fluorom dopirani, dvoslojni SnO₂ pokazuje veće veličine kristalita u usporedbi sa jednoslojnim, što je jače izraženo pri višim temperaturama podloge, gdje su veličine kristalita gotovo duplo veće. Kada se usporede filmovi pripremljeni sa istom strukturom slojeva i istim vremenom depozicije, vidimo na koji način temperatura podloge utječe na veličinu kristala. Filmovi nanese pri temperaturi 590 °C imaju veće kristalite od onih nanesenih pri 610 °C. Također, vrijeme depozicije nema utjecaja na veličinu kristalita, kao ni u slučaju parametara rešetke. Velika kristalna zrna u uzorku br. 4 (oko 65nm) puno su veća od onih u ostalim filmovima, što se može pripisati kompleksnom teksturom ovog uzorka (preferirana orijentacija).

Važan parametar u opisu struktura nanometarskih veličina je mikronaprezanje. On predstavlja mjeru koncentracije defekata prisutnih u materijalu, bilo da je to u obliku kisikovih vakancija, intersticijskih atoma ili raznih linijskih defekata poput dislokacije. Dobivene vrijednosti mikronaprežanja za tanke filmove SnO₂ leže u intervalu između 0,06 i 0,11%, što su tipične vrijednosti za tanke filmove [61]. Mikronaprezanje je općenito veće za jednoslojne filmove od onog u dvoslojnim filmovima. Čini se kako je to u suprotnosti sa činjenicom da F-dopirani sloj sadrži vakancije kisika ili druge točkaste defekte, koje bi

očigledno dale veće mikronaprezanje. Međutim, izgleda da se pri formiranju drugog sloja na već formirani SnO_2 sloj, dogodila neka vrsta anihilacije defekata, što je rezultiralo nižom koncentracijom defekata.

U analizi tankih filmova, također je važno pitanje preferirane orijentacije kristalnih zrna, u smjeru okomitom na površinu tankog filma. Tijekom analize bilo je očito da su eksperimentalno izmjereni intenziteti nekih jakih refleksa puno veći od intenziteta predviđenih njihovim modelom. Kako bi se uzele u obzir osobine teksture u Rietveldovoj analizi, primjenjena je March-Dollase korekcija, koja uzima u obzir smjer preferirane orijentacije [62]. Zanimljivo je da svi istraživani filmovi imaju više smjerova preferirane orijentacije, što se modeliralo u programu FULLPROF kao da su filmovi sastavljeni od više faza. U opisu profilne funkcije pretpostavilo se postojanje dvije ili više identičnih faza SnO_2 kasiterita, identičnih parametara proširenja, kao i strukturnih parametara, gdje svaka faza ima svoju preferiranu orijentaciju u određenom kristalografskom smjeru, dok se faktor skaliranja svake faze utočnjavao nezavisno. Na taj način se dobije ne samo smjer preferirane orijentacije, nego i udio faze. Iz Tablice 2 i analizom preferirane orijentacije kristala u tankim filmovima SnO_2 , još se mogu donijeti neki zaključci. Filmovi nanoseni na 590°C imaju većinu kristala s preferiranom orijentacijom u $[211]$ i $[200]$ smjeru, dok filmovi nanoseni na višoj temperaturi pokazuju preferirani rast u $[301]$ smjeru. Izgleda kako postdepozicijska temperatura ima jaki utjecaj na preferiranu orijentaciju kristala u SnO_2 tankim filmovima. Uz to, može se uočiti kako formiranje dvosloja prati teksturu jednosloja. Npr., jednoslojni uzorak br. 1 ima najveći udio kristala orijentiranih u $[211]$ smjeru, slično kao i odgovarajući dvoslojni uzorak br. 4. Isto se može zaključiti i za uzorke 5 i 8, kao i za 6 i 7. Također, može se zaključiti kako vrijeme depozicije nema nikakav utjecaj na preferiranu orijentaciju tankih filmova.

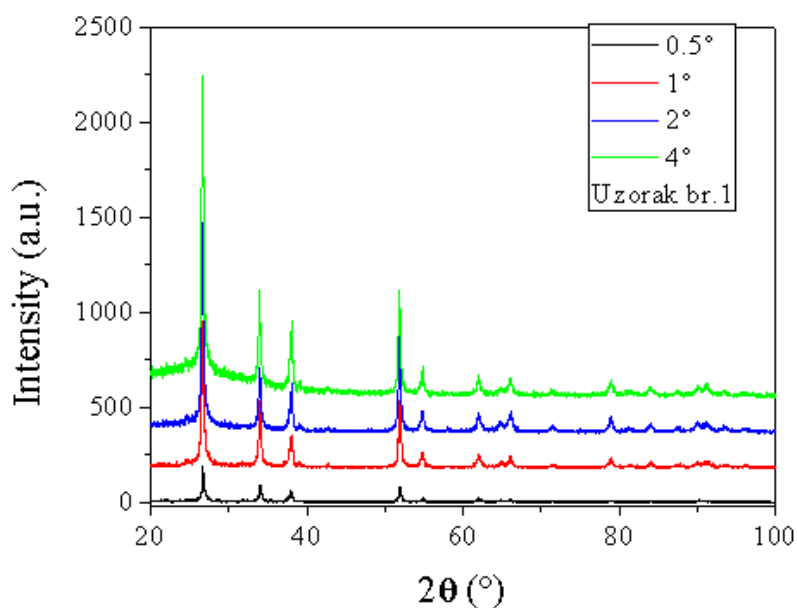


Slika 4.6: Površinska hrapavost nanosenih filmova u ovisnosti o prosječnoj veličini kristalita.

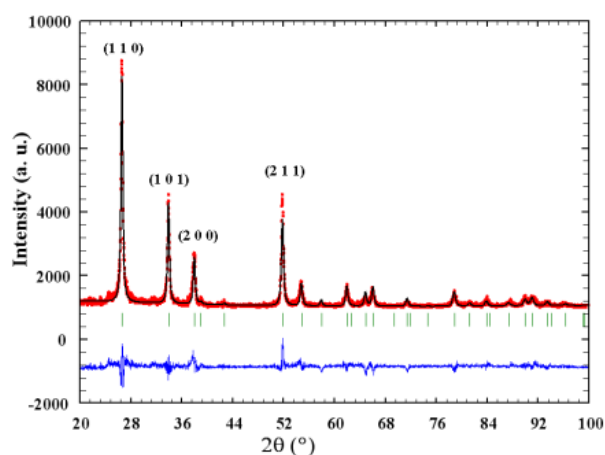
Iz AFM mjerenja izračunata je površinska hrapavost tankih filmova SnO_2 . Na Slici 4.6 prikazana je površinska hrapavost kao funkcija prosječne veličine kristalita izračunate iz XRD analize. Može se vidjeti kako veća kristalna zrna daju veću površinsku hrapavost, te niža temperatura nakon depozicije također vodi do veće hrapavosti.

GISAXS i GIWAXS eksperimenti izvedeni su na sinkrotronu Elettra, (Trst, Italija) na SAXS liniji, koristeći sinkrotronsko zračenje energije od 8 keV (valna duljina $\lambda = 0.154$ nm). Uzorci su namješteni na nosač uzorka koji se može rotirati uz računalnu kontrolu u koracima promjene kuta po 0.001° .

Spektri dobiveni GISAXS i GIWAXS eksperimentima, prikupljani su s dva različita detektora. Za snimanje GISAXS intenziteta korišten je dvodimenzionalni (2D) CCD detektor sa 1024×1024 piksela, pozicioniran okomito na upadnu rendgensku zraku, na udaljenosti 2m od nosača uzorka. Za bolju statistiku, GISAXS slike dobivene su usrednjavanjem 64 mjerenja raspršenja za isti upadni kut. Ispred srednjeg dijela CCD detektora postavljen je attenuator, kako bi se izbjeglo oštećenje zbog intenzivne direktne (spekularne) rendgenske zrake. GIWAXS spektri snimljeni su pomoću jedno-dimenzionalnog linearnog detektora koji može pokriti kutni (2θ) raspon od 20° do 100° . Na Slici 4.7. prikazan je GIWAXS spektar na koji je primjenjena ista procedura analize proširenja linija kao i za XRD spektar. Kod GIWAXS mjerenja je napravljena analiza kroz cijeli uzorak pa je upadni kut mijenjan u rasponu od 0.5° do 6° . Spektri su korigirani za pozadinski intenzitet i odziv detektora.



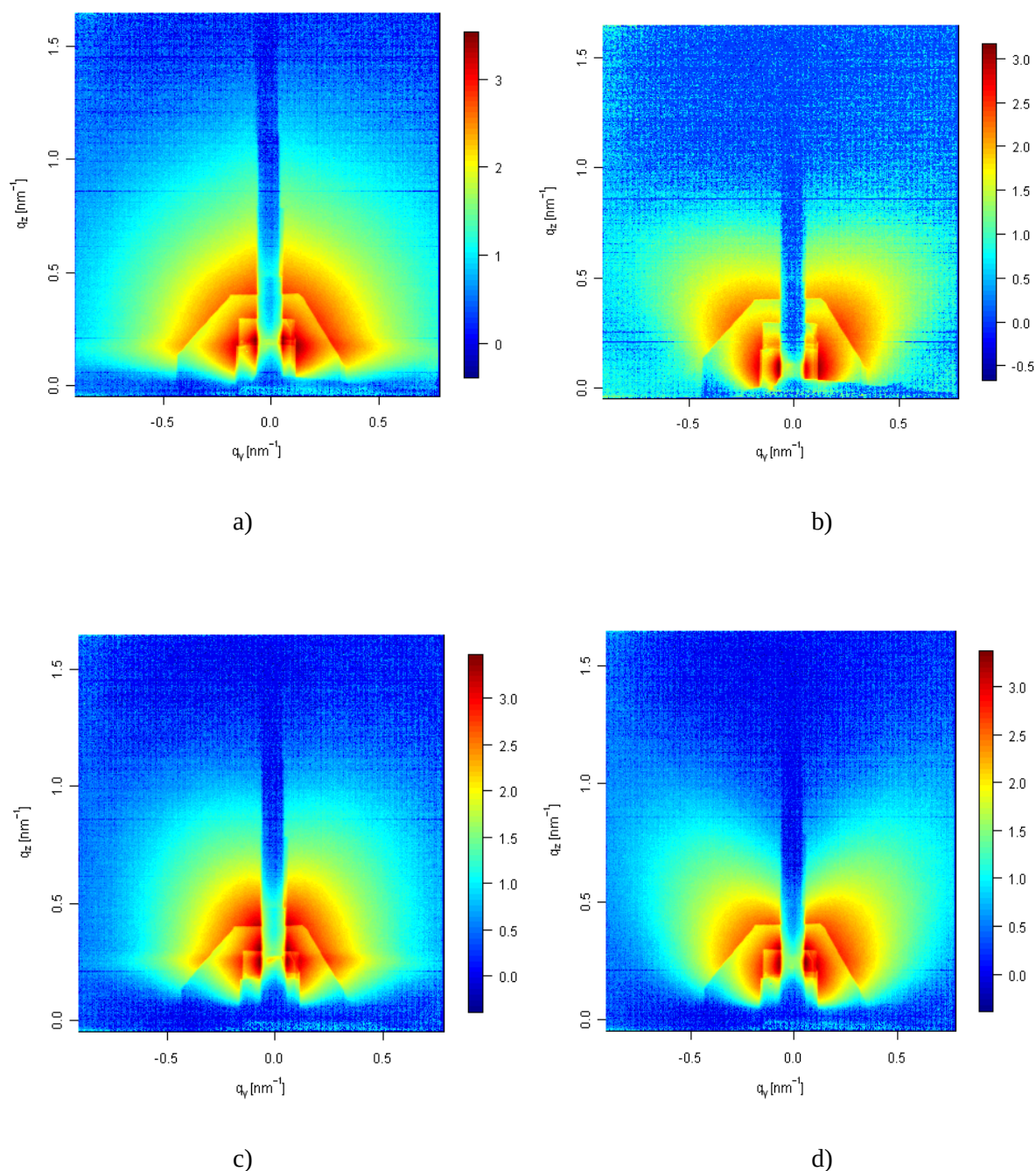
a)



b)

Slika 4.7. a) GIWAXS spektri za uzorak br.1 sniman pod 4 različita upadna kuta, tj. mijenjajući dubinu prodiranja upadne zrake; b) GIWAXS spektar za SnO₂ uzorak br.1, nakon Rietveld-ovog utočnjavanja. Prikazani su mjereni (crvena), izračunati (crna) intenzitet i njihova razlika (plava).

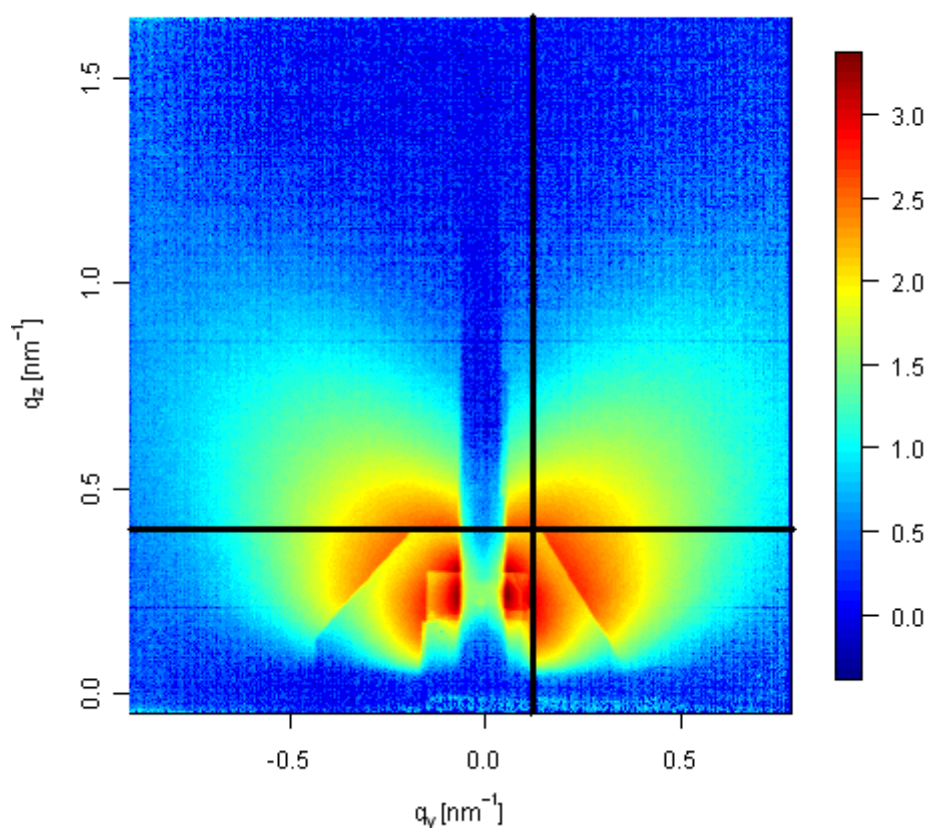
Kod GISAXS mjerenja su najzanimljiviji površina uzorka i dio neposredno ispod nje pa je upadni kut, α_i , odabran u rasponu od $0.13^\circ \leq \alpha_i \leq 0.50^\circ$, tj. jednak ili malo veći od kritičnog kuta za totalnu vanjsku refleksiju SnO₂ uzorka. Za određivanje veličina čestica, korištena je Guinierova aproksimacija (opisana u poglavlju 3.4.6).



Slika 4.8: 2D GISAXS spektri tankih filmova SnO_2 za uzorke a) br. 1; b) br. 4 ; c) br. 5; i d) br. 8 snimljene pod istim kutem. q_y i q_z su valni vektori raspršenja, paralelni i okomiti na površinu uzorka.

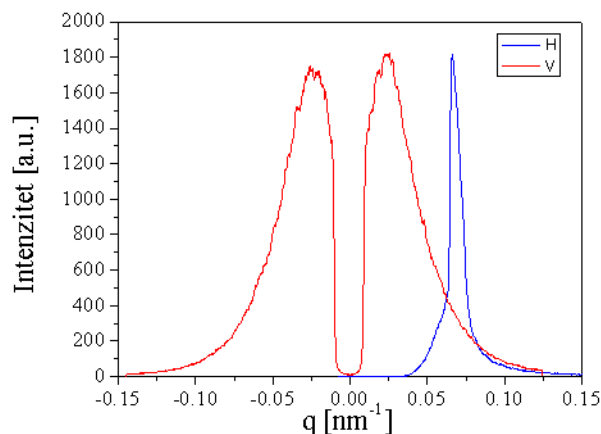
Izmjereni 2D GISAXS spektri prikazani su na Slici 4.8. Zatamnjeno područje u sredini spektra je zbog Al attenuatora postavljenog u spekularnoj ravnini. Budući da je raspršenje u spekularnoj ravnini uvijek najintenzivnije nužno je postaviti attenuator kako bi se zaštitio detektor od oštećenja ili zasićenja. Prije analize, potrebno je napraviti korekcije GISAXS spektra za pozadinski intenzitet i odziv detektora. q_z -os prikazuje raspršenje okomito na površinu, dok q_y -os odgovara smjeru paralelnom sa površinom uzorka. Na svakoj slici (Slika

4.8), s desne strane je prikazana skala intenziteta. Različite boje na skali predstavljaju red veličine intenziteta. Osim promjene u intenzitetu, o spektrima se može kvalitativno zaključiti i nešto o obliku čestica (npr. ako je intenzitet sferno simetričan, čestice su vjerojatno sfernog oblika), te o njihovom usmjerenju. Uzorci br. 1 i br. 5, Slika 4.8 a) i c), bi mogli imati čestice sfernog oblika jer je intenzitet okruglasti. Također, čini se da su orijentirane u svim smjerovima, jer nema izraženog smjera. Spektri uzoraka 4 i 8 (dvoslojni), Slika 4.8 b) i d), pokazuju neko usmjerenje, te izduženi oblik čestica.



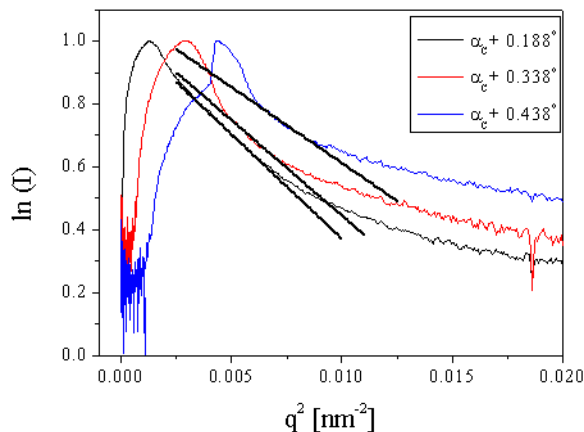
Slika 4.9. 2D GISAXS slika SnO_2 tankog filma, uzorak br. 8, pod kutem $\alpha_c + 0.188$. q_y i q_z su valni vektori raspršenja paralelni i okomiti na površinu uzorka. Ravne crne linije označuju mjesta s kojih su uzeti vertikalni i horizontalni presjeci za Guinierovu analizu.

Nakon provedenih korekcija i pridruživanja kuta svakom pikselu, iz 2D spektra se izvlače 1D vertikalni i horizontalni presjeci. Slika 4.9 prikazuje 2D GISAXS spektar SnO_2 uzorka (uzorak br. 8), na kojem su označena mjesta gdje su uzeti presjeci. Izvučeni 1D presjeci prikazani su na Slici 4.10, za uzorak br. 8.



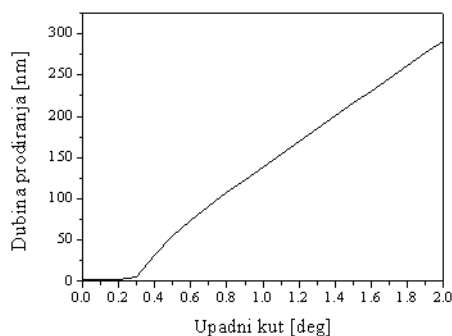
Slika 4.10: 1D spektri dobiveni horizontalnim i vertikalnim presjekom 2D spektra uzorka br. 8.

Tako dobiveni 1D spektri se mogu analizirati u okviru Guinierove aproksimacije (jedn. (3.7)), pomoću koje se računaju prosječne dimenzije čestica (Guinierov radijus). Guinierov radijus može se naći crtanjem Guinierovog prikaza, tj. iz nagiba linearnog dijela ovisnosti $\ln[I(q)]$ o q^2 (Slika 4.11). Na taj način dobije se procjena srednje veličine čestica koje raspršuju.



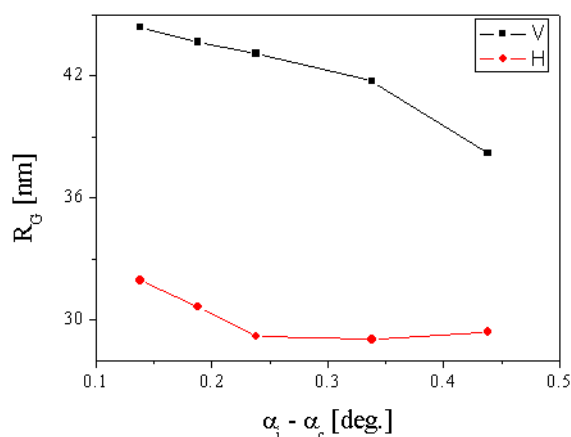
Slika 4.11: Guinierov prikaz vertikalnog presjeka za tri različita upadna kuta, uzorak br. 8. Vidi se promjena nagiba linearnog dijela, iz kojeg možemo procijeniti veličinu čestice.

Kod ispitivanja uzoraka po dubini, upadni kut je povećavan u koracima od 0.005° i 0.01° , što za upadne kuteve manje od 0.2° odgovara dubini prodiranja rendgenske zrake u uzorak od oko 2 nm, dok se za veće upadne kuteve povećava pa za kut od 0.5° dosegne oko 54 nm. Kutna ovisnost dubine prodiranja za SnO_2 , prosječne gustoće 6 gm/cm^3 prikazana je na Slici 4.12.



Slika 4.12: Kutna ovisnost dubine prodiranja za SnO_2 uz energiju zračenja 8 keV.

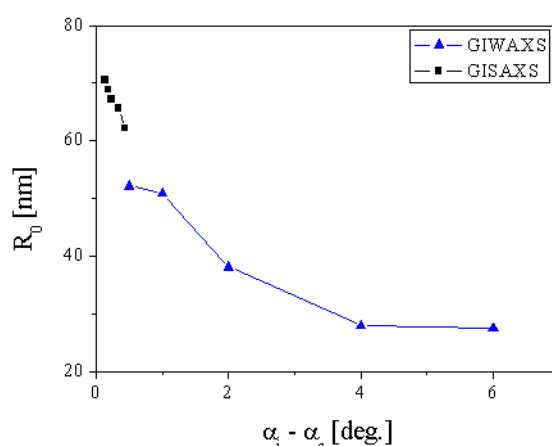
Rezultati Guinierove prilagodbe su prikazani na Slici 4.13, kao funkcija upadnog kuta, za dvoslojni uzorak grijan do 610°C (uzorak br. 8 u Tablici 3). Vrijednost pri kritičnom kutu odgovara raspršenju na površini uzorka, gdje su veličine čestica najveće. Povećanjem upadnog kuta većina raspršenja dolazi od ostatka uzorka ispod površine, gdje veličine čestica opadaju po dubini uzorka. Čestice su najmanje uz staklenu površinu i najvjerojatnije odgovaraju početnim centrima nukleacije. Dimenzije čestica veće su u smjeru okomitom na površinu uzorka nego u smjeru paralelnom sa površinom. Iz omjera veličina iz vertikalnog i horizontalnog presjeka, koji je oko 1.4, se može pretpostaviti da su čestice oblika dvostruke piramide, elipsoida ili spljoštene kugle. Ovakav izgled čestica odgovara tzv. kolumnarnom rastu.



Slika 4.13: Guinierov radijus kao funkcija upadnog kuta za horizontalne (H) i vertikalne (V) presjeke za uzorak br. 8.

Za jednak uzorak prikazane su usrednjene veličine čestica (dobivene iz horizontalnih i vertikalnih presjeka) iz GISAXS-a i veličine kristala dobivene iz GIWAXS-a kao funkcija

upadnog kuta (Slika 4.14). Očito je da veličine čestica (GISAXS) i kristala (GIWAXS) padaju na istu krivulju pa je razumno pretpostaviti da su “čestice” zapravo kristali (a ne nakupine kristala ili neke druge nehomogeosti u gustoći). Vidi se da se veličine čestica-kristala nastavljaju smanjivati po dubini uzorka, tj. manji kristali se nalaze bliže podlozi. GISAXS i GIWAXS metodom dobivamo vrijednosti veličina čestica, odnosno kristala u pojedinim slojevima, što omogućuje ocjenu homogenosti uzorka za razliku od XRD metode koja daje vrijednosti usrednjene po cijelom volumenu uzorka.



Slika 4.14: Usrednjene veličine čestica kao funkcija upadnog kuta, dobivene GISAXS i GIWAXS metodom za uzorak br. 8.

U Tablicama 3 i 4 prikazani su numerički rezultati za sve mjerene uzorke. Za uzorak br. 1 (jednoslojni SnO_2 , deponiran na 590 °C) i uzorak br. 5 (jednoslojni SnO_2 , deponiran na 610 °C) GIWAXS daje slične vrijednosti za sve kuteve, te je očito uzorak homogen po dubini.

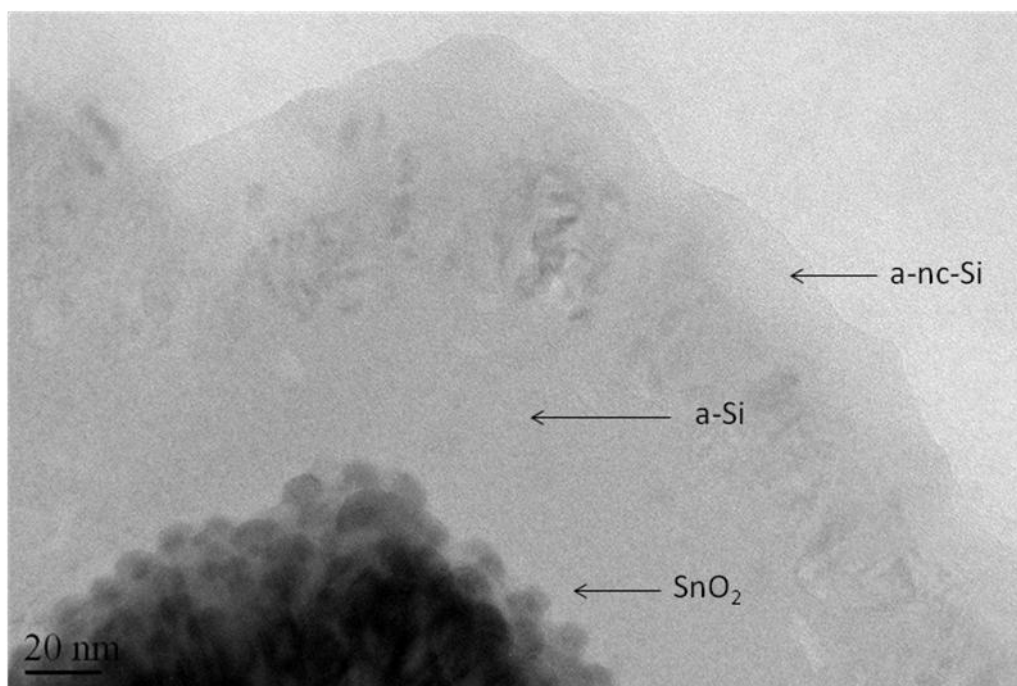
Tablica 3. Strukturni parametri SnO_2 tankih filmova izračunati iz analize GISAXS i GIWAXS spektara, te usporedba sa onima dobivenih iz XRD-a.

Broj uzorka	1	4	5	8
Izotropna srednja vrijednost kristala D (nm) (XRD, Θ -2 Θ geometrija)	27.6	65.4	15.7	38.7
Veličina čestica na površini (nm) (GISAXS)	61.2	73.6	61.6	70.6
Veličina čestica na dubini 588 nm (nm) (GIWAXS)	18.7	65.7	9.4	27,5
Srednje mikro-naprezanje $\epsilon(\times 10^4)$ (XRD)	9.4	10.9	10.9	6.4

Tablica 4. Veličine kristala u nm za uzorke 1, 4, 5 i 8, određene iz GIWAXS mjerenja uz različite upadne kuteve (za različite udaljenosti od površine uzorka).

Približna dubina prodiranja (nm)	Broj uzorka/ Upadni kut (°)	1	4	5	8
55	0.5	19.4	117.5	9.4	52.2
139	1	20.5	164.9	9.5	50.8
291	2	19.9	86.5	9.9	38.1
588	4	18.7	53.9	9.6	28.0
882	6	-	38.7	-	27.5

Svim uzorcima veličine kristala opadaju od površine prema podlozi sloja što je posebno izraženo za uzorke br. 4 i br. 8 (dvoslojni uzorci). Uzorci deponirani na višoj temperaturi (610°C), br. 5 i br. 8, imaju manje kristale nego oni deponirani na nižoj temperaturi (590°C). Izgleda da temperatura podloge na koju dolaze sitne kapljice djeluje posredno ili neposredno na niz procesa, na kemijske reakcije, isparavanje produkata, redistribuciju čestica, brzinu kristalizacije pa se njezin utjecaj teško može opisati jednostavnim modelom. Veličina čestica u GISAXS-u i veličina kristala u GIWAXS-u su za uzorak br. 8 podjednake što ukazuje da su za taj uzorak "čestice" i kristali isti objekti. Za ostale uzorke, "čestice" su znatno veće od kristala. Najvjerojatnije se radi o više kristala "sraslih" zajedno, na što ukazuje i Slika 4.15, snimljena transmisivskim elektronskim mikroskopom (TEM) uzorka br. 5. Na slici je presjek kroz solarnu ćeliju deponiranu na kositreni oksid koji ima strukturu kao uzorak br. 5. Tamni dijelovi odgovaraju SnO₂ sloju (TCO) a svjetliji dijelovi su Si. Radi se o tankoslojnoj solarnoj ćeliji proizvedenoj u tvornici Solarnih ćelija u Splitu. Na TCO sloj (SnO₂) nanosio se aktivni sloj solarne ćelije, koji se sastoji od amornog Si (a-Si) i amorfno-nanokristaliničnog Si (a-nc-Si). U dnu slike je mjerilo koje pokazuje da je "zrno" kositrenog oksida reda veličine stotinjak nm dok su pojedini manji dijelovi (vjerojatno pojedinačni kristali) znatno manji.



Slika 4.15: TEM mikrografija presjeka solarne ćelije deponirane na kositrenom oksidu koji odgovara uzorku br. 5.

Kristali u uzorcima dvoslojnog kositrenog oksida, dopiranih fluorom (br. 4 i br. 8), su veći u usporedbi sa jednoslojnim uzorcima. Ovo je vjerojatno posljedica činjenice da se u prvom sloju tek počinju formirati kristalići oko nukleacijskih centara nastalih na staklu, dok za drugi sloj već postoje kristalići na kojima počnu rasti veći kristali. Uzorci (br. 1 i br. 5) jednoslojnog kositrenog oksida pokazuju slične vrijednosti za sve kuteve (po dubini), tj. homogeni su po dubini uzorka. Također, iz tablice se vidi da je niža temperatura depozicije rezultirala većim kristalima (uzorak br. 4 pokazuje najveće kristale). Veća kristalna zrna imaju za posljedicu i veću površinsku hrapavost. Prema tome, niže temperature depozicije daju i veću hrapavost.

Dobivene vrijednosti parametara rešetke (Tablica 2), malo su veće od onih zapisanih u tablicama za SnO_2 kasiterit ($a = 4.7370$, $c = 3.1850$ Å, prema ICDD-PDF No. 01-072-1147), što je posljedica rezidualnog stresa koji je prisutan u ravninama tankog filma. Mikronaprezanje predstavlja mjeru koncentracije defekata prisutnih u materijalu, bilo u obliku vakancija kisika, intersticijskih atoma ili raznih linijskih defekata poput dislokacija. Dobivena vrijednost mikronaprezanja za SnO_2 tanki film varira od 0.06% do 0,11% i najmanja je za dvostruki sloj deponiran na višoj temperaturi (610 °C). Vrijednosti su tipične za tanke filmove, a vjerojatno su posljedica naprezanja do kojih dolazi tokom rasta filma, posebno prilikom dodira otopine i ugrijane površine te tokom kemijske reakcije. Ovi efekti su pojačani

zbog razlike u koeficijentima termičkog rastezanja između staklene podloge i filma kositrenog oksida.

4.2.1 Zaključak

Pripremljeni su jednoslojni i dvoslojni nedopirani i F-dopirani tanki filmovi SnO_2 , nanoseni na staklenu podlogu koristeći APCVD metodu. Strukturna svojstva izračunata su iz Rietveldovog utočnjavanja XRD slike. Pokazalo se da su uzorci kristalinični sa veličinom kristala od 9.4 do 164.9 nm (GIWAXS), ovisno o uvjetima pripreme. Uzorci deponirani na nižim temperaturama i uz prisustvo dopanda daju veće kristale. Procijenjena deformacija u slojevima je između 0.06 i 0.11 % što je karakteristična vrijednost za tanke filmove. Deformacije u slojevima su najvjerojatnije posljedica naprezanja do kojih dolazi tokom rasta filma, posebno prilikom dodira otopine i ugrijane površine, te tokom kemijske reakcije. Morfologija površine dobivena je iz AFM-a, dok je sastav filma dobiven iz RBS metode. Uz to, izmjeren je specifični otpor, te koreliran sa optičkom transmisijom. Dobivene vrijednosti parametara rešetke za sve uzorke su malo veći od tabličnih vrijednosti za SnO_2 , što je pripisano neizbježnom rezidualnom stresu prisutnom unutar ravnina filma. Dodatno povećanje parametara rešetke kod dvoslojnih F-dopiranih filmova povezano je sa dodatnim povećanjem rezidualnog stresa u dvoslojnim filmovima. Veličine kristalita nezavisne su od smjera (izotropno ponašanje). Fluorom dopirani dvoslojni SnO_2 imaju veće veličine kristalita u usporedbi sa jednoslojnim uzorcima. Niža temperatura poslije depozicije rezultirala je većim kristalitima. Također, svi filmovi imaju preferiranu orijentaciju u više smjerova, na što utječe temperatura poslije depozicije. Veća kristalna zrna daju veću površinsku hrapavost, dok je na povećanje hrapavosti također utjecala i niža temperatura poslije depozicije. Dvoslojni F-dopirani uzorci pokazuju veću električnu vodljivost u usporedbi s jednoslojnim uzorcima. Optička transmisija je veća za manje vodljive uzorke. Uz to, gotovo linearna ovisnost specifičnog otpora o odstupanja od stehiometrije ukazuje na doprinos kisikovih vakancija vodljivosti.

Također, strukturne osobine tankih slojeva SnO_2 analizirane su i tehnikama GISAXS i GIWAXS. Usporedbom rezultata dobivenih analizom GISAXS i GIWAXS spektara, te onih dobivenih sa XRD u Bragg-Brentano geometriji, pokazano je da su slojevi nehomogeni po dubini uzorka. Veličina kristala opada u smjeru od površine prema dubini uzorka. Također, naprezanje u materijalu se mijenja po dubini uzorka. Budući da dubina prodiranja rendgenskih zraka ovisi o upadnom kutu, njegovim mijenjanjem se dobivaju informacije iz različitih

dubina uzorka. Zbog toga za ispitivanje tanke filmove, analiza XRD spektara dobivenih standardnom geometrijom ($\theta-2\theta$ geometrija) ne daje precizne informacije o uzorku.

4.3 Tanki filmovi ZnO dobiveni PLD potpomognutom RF pobuđenom plazmom atmosfere kisika

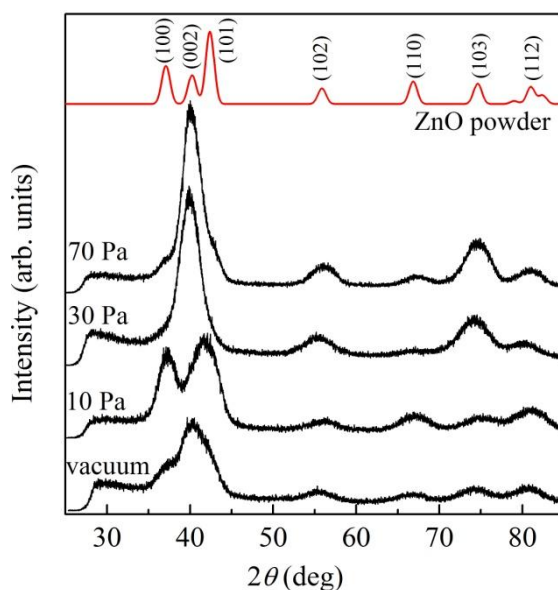
Kao što je opisano u Poglavlju 3.2, PLD se može raditi u vakuumu, ili u reaktivnoj ili inertnoj atmosferi. Tijekom depozicije, mogu se mijenjati mnogi parametri, poput valne duljine lasera, snage lasera, udaljenosti između mete i podloge, temperature i vrste podloge i dr [63][64][65][66][67][68][69]. Utjecaj tlaka kisika na strukturna i optička svojstva ZnO nanosenog PLD-om u neutralnoj atmosferi kisika na grijanoj podlozi, istraživalo je nekoliko autora [70][71]. Otkrili su kako depozicija u O₂ atmosferi rezultira promjenom omjera Zn/O, u korist kisika. Posljedica toga je promjena iz tlačnog u vlačno naprezanje (*compression to tensile stress*), smanjena koncentracija kisikovih vakancija, te povećanje veličine zrna, dok su veličine kristala ostale iste. Većina njihovih uzoraka nanescena je na povišenim temperaturama (između 400 i 700 °C), što je rezultiralo dobro uređenim uzorcima, male razine točkastih defekata. Općenito, visoka temperatura podloge daje uzorke s niskom razinom defekata.

U ovom istraživanju istražuje se mogućnost promjene strukture i luminiscentnih svojstava tankih filmova ZnO-a mijenjanjem reaktivnosti atmosfere kisika u komori za depoziciju, dodavanjem RF plazme na različitim tlakovima [72][73]. Geometrija eksperimenta je odabrana na način da samo aktivne kisikove čestice utječu na rast filma, kako je opisano u Poglavlju 3.2. Depozicija je rađena na sobnoj temperaturi, te se očekivalo da će zbog toga utjecaj reaktivne atmosfere biti jasniji. Promjene u nanostrukтури analizirane su pomoću GIXRD i GISAXS, dok su se strukture na površini promatrale AFM-om. Informacije o točkastim defektima dobivene su iz mjerenja luminiscencije.

4.3.1 Strukturna mjerenja

GIXRD

Slika 4.16 prikazuje GIXRD spektr ZnO tankih filmova, dobivenih depozicijom pod raznim tlakovima O_2 , te film deponiran pod vakuumom. Za usporedbu, simulirana difrakcija wurtzite ZnO praha je prikazana iznad eksperimentalnog spektra. Difrakcijski vrhovi su značajno prošireni zbog geometrije malog upadnog kuta i male veličine kristalita. Zbog toga se neki vrhovi, vrlo bliski u 2θ , preklapaju i teško ih je razlučiti. Usprkos tome, pozicije vrhova u eksperimentalnom spektru se dobro podudaraju sa ZnO prahom. Međutim, izmjenjeni omjeri intenziteta izmjerenih Braggovih vrhova ukazuju na preferiranu orijentaciju ZnO kristalita.



Slika 4.16 GIXRD spektr tankih filmova ZnO deponiranih pod vakuumom i pod raznim tlakovima O_2 . Iznad je prikazana simulacija difrakcije praha ZnO [37].

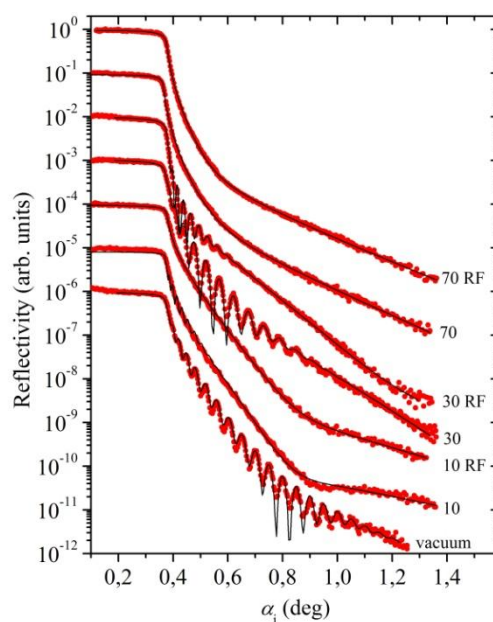
Određivanje vrste i stupnja teksture iz GIXRD nije jednostavno, budući da svaki difrakcijski vrh u geometriji malih upadnih kuteva odgovara različitoj orijentaciji reflektirajućih ravnina u odnosu na površinu uzorka. Kao što je prikazano na Slici 4.16 dominantni vrhovi u GIXRD spektru za filmove na 30 i 70 Pa su (002) i (103) refleksi, dok su (100) i (101) refleksi jedva razlučivi. To pokazuje da je c-os za većinu ZnO kristalita u tim filmovima poravnata unutar nekih $\pm 15^\circ$ od normale površine filma. Konkretno, kut između (103) ravnine i površine u (001) teksturi je $31,65^\circ$, koji je blizu (unutar $\sim 5^\circ$) Braggovom uvjetu za (103) refleksiju u geometriji malih upadnih kuteva. Stupanj (001) teksture je gruba procjena i može se točno odrediti samo s (001) pole figure mjerenjem. Os a je nasumično raspodijeljena u površini filma, budući da GIXRD ne pokazuje promjene s rotacijom uzoraka oko normale površine. Film deponiran pod uvjetima vakuuma pokazuje slabiju preferenciju prema (001) teksturi u usporedbi sa filmovima deponiranim pod 30 i 70 Pa O_2 . S druge strane,

omjeri intenziteta vrhova u GIXRD-u filma deponiranog pod 10 Pa O₂ RF pokazuje nasumično orijentirane ili samo slabo uređene ZnO kristalite. Za dani tlak kisika, GIXRD spektri za filmove deponirane u atmosferi kisika sa i bez RF plazme gotovo su identični.

Prosječne veličine ZnO kristalita, procjenjene koristeći Scherrer-ovu jednadžbu i širinu na pola maksimuma visine danog vrha u GIXRD-u, nakon korekcije za instrumentalno proširenje, te proširenja zbog geometrije pod malim upadnim kutem, bile su 20 +/- 5 nm za sve filmove.

XRR

Eksperimentalne XRR krivulje nacrtane su na Slici 4.17, zajedno s odgovarajućim simulacijama (pune linije), a odgovarajući uvjeti O₂ su označeni na slici. Prvo, osim za filmove deponirane pod 70 Pa, XRR krivulje su karakterizirane maksimumima i minimumima nastalim interferencijom reflektiranih rendgenskih zraka na graničnim plohama (*fringes*) koji pokazuju jednoliku debljinu deponiranih filmova (između 90-140 nm). Gustoće ZnO filmova, određene iz kritičnih kuteva [74], bile su ~3 – 6% manje od gustoće volumnog (*bulk*) ZnO. Ovaj nedostatak u gustoći može se pripisati prisutnosti bilo nanošupljina ili atomskim vakancijama u ZnO kristalima. Nadalje, uočeno je kako XRR krivulje za filmove deponirane sa istim tlakom O₂, sa i bez RF plazme u depozicijskoj komori, su kvalitativno slični, a ista sličnost je uočena i u GIXRD rezultatima. XRR podatci simulirani su koristeći Parratt-ovu rekursijsku relaciju [75]. Učinak hrapavosti uzet je u obzir smanjenjem Fresnel-ove amplitude refleksije na svakoj granici za faktor eksponencijalno ovisan o hrapavosti granica filma, σ [76]. Glavni parametri (debljina i površinska hrapavost filmova ZnO) dobiveni prilagodbom su prikazani u Tablici 1.

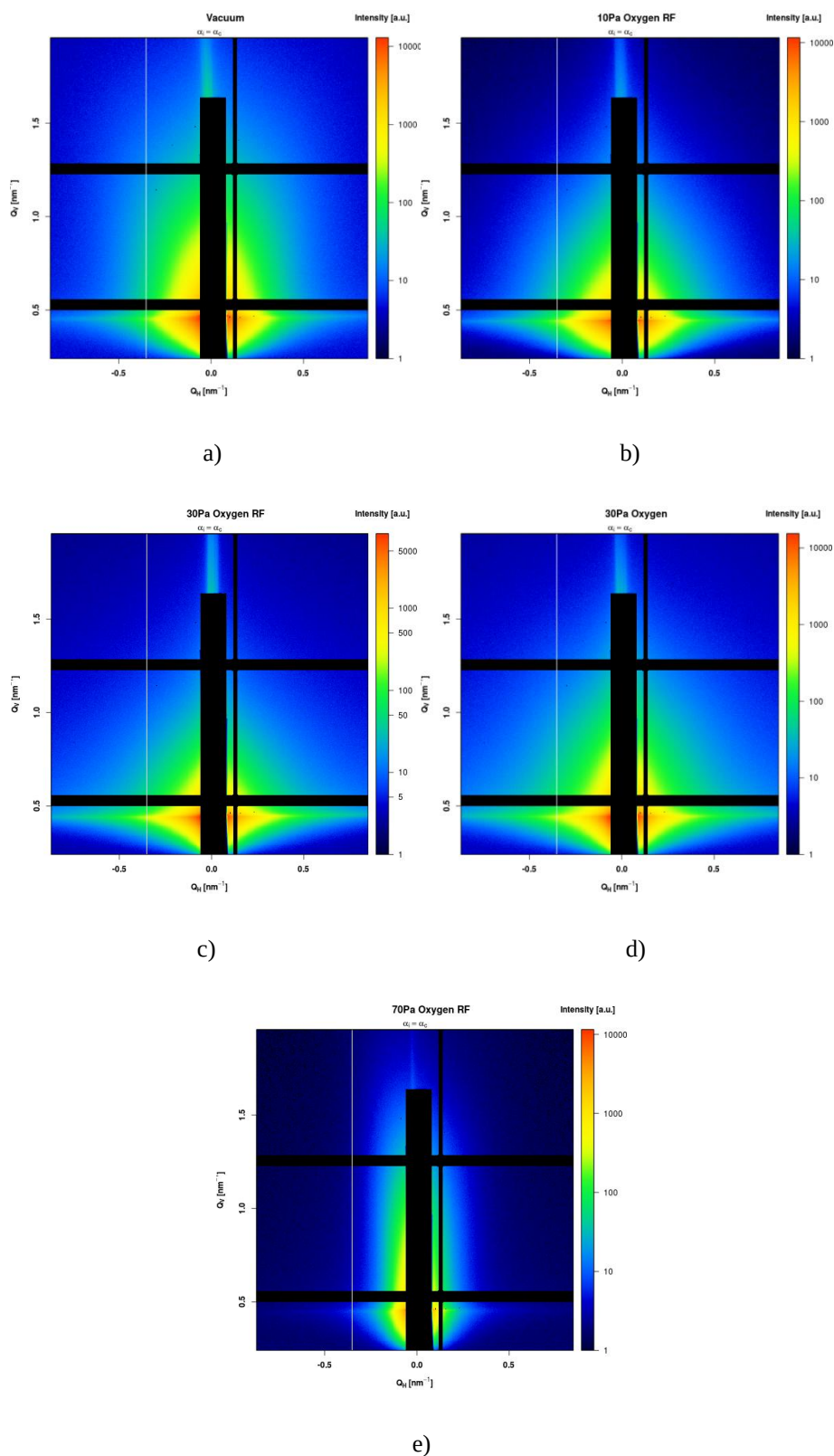


Slika 4.17 XRR spektar za sve proučavane tanke filmove ZnO deponirane pod različitim tlakovima kisikove atmosfere zajedno sa odgovarajućim prilagodbama. Spektri su vertikalno pomaknuti radi jasnoće.

Za dva filma deponirana pod 70 Pa, maksimumi i minimumi se ne vide, te se stoga debljina ne može odrediti na isti način kao za ostale filmove. Ovo je vjerojatno posljedica relativno velike hrapavosti površine dobivena iz prilagodbe, a može ukazivati i na nejednolikost u prosječnoj gustoći kroz uzorak. Iz Tablice 1 je očito da se hrapavost površine povećava s povećanjem tlaka kisika. Također se vidi da filmovi deponirani pod istim tlakom imaju različite debljine, a filmovi deponirani u atmosferi RF plazme su nešto deblji.

Tablica 1. Morfološki parametri ZnO filmova dobiveni prilagodbom XRR spektara koristeći Parratt-ov model. *Nije bilo moguće procijeniti debljinu zbog velike hrapavosti.

uzorak	debljina (nm)	hrapavost (nm)
vakuum	91	1.5
10 Pa	128	2.4
10 Pa RF	138	2.5
30 Pa	77	3.0
30 Pa RF	105	3.5
70 Pa	/*	7.5
70 Pa RF	/*	7.1



Slika 4.18 GISAXS slike za kritični kut tankih filmova ZnO dobivenih PLD-om, za razne tlakove kisika i RF pobuđenja; a) vakuum; b) 10 Pa/RF; c) 30 Pa/RF; d) 30 Pa; i e) 70 Pa/RF.

GISAXS

GISAXS spektri su prikazani na Slici 4.18 za uzorke deponirane u vakuumu, te pod različitim tlakovima kisika, sa ili bez RF pobuđenja, za upadni kut jednak kutu totalne refleksije, α_{crit} , za koji je dubina prodiranja u uzorak oko 10-20 nm. Na svakoj od slika su dani uvjeti depozicije. Na osi su vrijednosti komponente vektora Q paralelno površini uzorka, Q_y , odnosno okomito na površinu uzorka, Q_z . Intenzitet je prikazan bojama, te je skala dana na desnoj strani svake slike. Široka crna traka u sredini slike je zbog beam stop-a, dok su tanje crne trake mjesta gdje su spajani detektori ("mrtve zone detektora"). 2D GISAXS slike (Slika 4.18) pokazuju jako raspršenje u spekularnoj (zrcalnoj) ravnini ($Q_y = 0$), s dodatnim difuznim raspršenjem izvan zrcalne ravnine ($Q_y > 0$) od struktura površine uzorka (površinska hrapavost). Spektri kvalitativno slijede rezultate dobivene GIXRD-om. Teksture uzoraka deponiranih pri uvjetima vakuumu i 10 Pa su manje usmjerene, za razliku od ostalih uzoraka. Zbog toga raspodjela intenziteta za ove uzorke, Slika 4.18 a) i Slika 4.18 b), izgleda više zaobljena nego za ostale uzorke, posebice za uzorak pri 10 Pa. Uzorci deponirani pod većim tlakom kisika su više orijentirani i oblik raspodjele izgleda bolje definirano. Slika 4.18 c) i Slika 4.18 d) prikazuju kako uvođenje RF pobuđenja u plin kisika dodatno poboljšava orijentaciju. Na 70 Pa RF, promjene u obliku postale su znatne, kao što je prikazano na Slici 4.18 e).

Numerička analiza GISAXS podataka

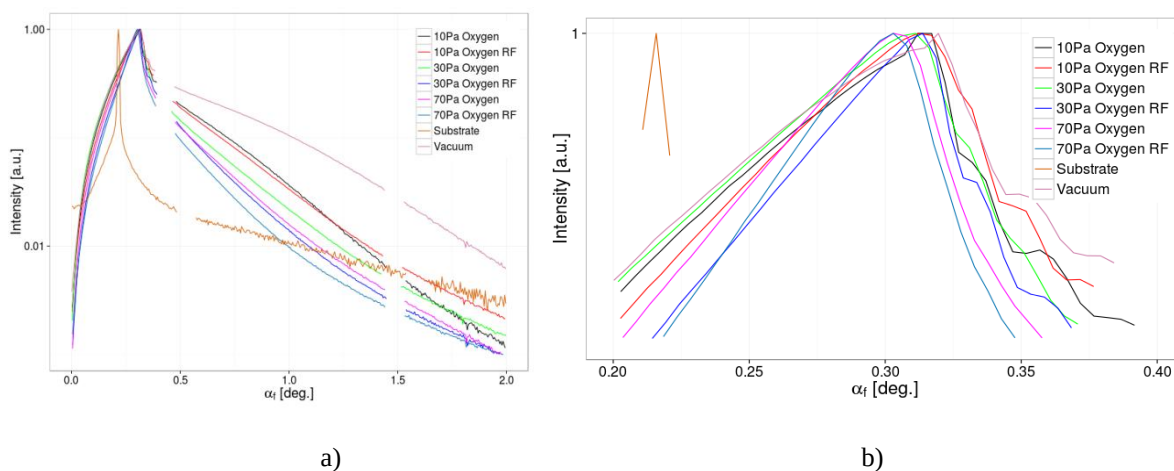
Postojanje intenzivnog GISAXS signala pretpostavlja prisutnost objekata nanometarske veličine u slojevima s elektronskom gustoćom različitom od ostatka uzorka. Analiza je provedena za kut 0,02 iznad kritičnog kuta, za koji je dubina prodiranja oko 50 nm ispod površine uzorka (procijenjena debljina filmova bila je između 80 i 150 nm), da bi se smanjio utjecaj hrapavosti površine na karakterizaciju sloja. Presjeci intenziteta u smjeru okomitom na površinu uzorka korišteni su za određivanje upadnog kuta prilagodbom maksimuma intenziteta na Gauss-ovu raspodjelu veličine čestica. Za kvantitativnu analizu, koristili smo 1D presjeke intenziteta (Slika 4.19) malo izvan spekularne ravnine ($\theta = 0.168^\circ$), kako bi

izbjegli područje detektora koje je prekriveno Al folijom (*beam stop*), te bočne presjeke (paralelne površini uzorka, $\alpha_f = \text{konst.}$) malo iznad pozicije Yoneda maksimuma ($\alpha_f > \alpha_i + \alpha_c$).

Model za prilagodbu intenziteta u blizini Yoneda maksimuma, unutar DWBA, može se opisati izrazom jedn. ((3.8) [49]. Za uzorak deponiran u vakuumu, prosječna vrijednost nanoobjekata bila je oko 1 nm, dok se dodatkom kisika u komoru rastućeg filma prosječna vrijednost malo povećala, do 1,71 nm za 70 Pa O₂/RF. Širina raspodjele veličina je najveća za 10 Pa, te se smanjila s porastom tlaka kisika. Rezultati prilagodbe prikazani su u Tablici 2. Veličine čestica mnogo su manje od veličine kristala (oko 20 nm) pa se mogu pripisati šupljinama.

Tablica 2. Prosječne veličine nanošupljina i širina raspodjele veličina nanošupljina.

Uzorak	Prosječna veličina (nm)	Širina (nm)
Vacuum	0.88	1.01
10PaO ₂	0.93	2.12
10PaO ₂ /RF	1.01	2.22
30 Pa O ₂	1.14	1.49
30 Pa O ₂ /RF	1.62	0.22
70PaO ₂	1.62	0.07
70 Pa O ₂ /RF	1.71	0.01



Slika 4.19 a) Kutna raspodjela intenziteta u vertikalnom smjeru za uzorke deponirane pod raznim uvjetima depozicije i podlogu; b) Uvećani dio oko Yoneda vrha.

Dobro definirani Yoneda maksimum može se vidjeti iz vertikalnih ($Q_y=0$) presjeka intenziteta (na Sl. 4.19). U povećanom dijelu intenziteta, oko maksimuma intenziteta (Slika 4.19 b), mogu se vidjeti interferencijski maksimumi i minimumi za uzorke deponirane pod tlakovima manjim od 70 Pa, koji odgovaraju onima viđenim u mjerenjima reflektancije prikazanim na Sl. 4.17. Promjene u poziciji Yoneda maksimuma, kao funkcija tlaka kisika,

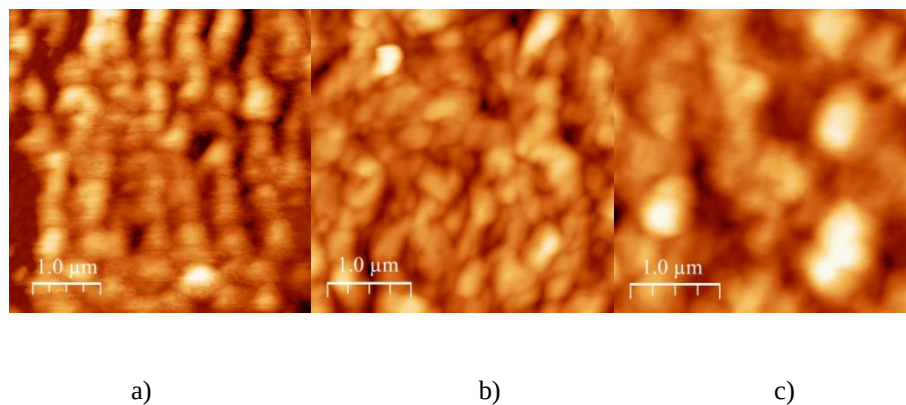
ukazuju na različite indekse loma i različite gustoće ispitanih filmova. Pomak prema manjim vrijednostima Q_z pretpostavlja materijal manje gustoće.

Gustoća uzoraka opada s tlakom kisika, kako se površinska hrapavost povećala. Prosječno smanjenje gustoće djelomično je posljedica površinske hrapavosti, a moguće je da je i djelomično zbog povećanja broja nanošupljina u uzorcima.

4.3.2 Morfologija površine ZnO

AFM

Snimanje AFM-om daje informacije o topologiji površine mjerenih uzoraka, kao i procjenu površinske hrapavosti. Slike 4.20 a)-c) prikazuju topografije snimljene AFM-om, koje odgovaraju uzorcima ZnO nanesenim na 10 Pa, 30 Pa i 30 Pa/RF. Snimljene površine nisu homogene i ravne, već pokazuju granularnu strukturu. Za svaku AFM sliku izračunata je površinska hrapavost, što je prikazano u Tablici 3. Površinska hrapavost uglavnom slijedi kretanje vrijednosti opaženih sa XRR-om (Tablica 1), gdje se hrapavost povećava sa tlakom kisika, te također i primjenom RF pobuđenja na istom tlaku. Međutim, postoji određeno odstupanje u vrijednostima površinske hrapavosti dobivenih sa AFM-om od onih mjerenih sa XRR-om, u kojem AFM daje oko 3 do 6 puta veće vrijednosti. Opaženo neslaganje vjerojatno ima više uzroka. Za razliku od XRR-a, koji daje prosjek na području mm, AFM je lokalna tehnika koja je osjetljiva na lokalne promjene unutar uzorka. Također, rezolucija je ograničena zbog zakrivljenosti šiljka i promjene šiljka mogu utjecati na izgled slike i promijeniti izmjerenu hrapavost. Iz tog razloga, podatci dobiveni AFM-om moraju se uzeti u obzir s oprezom i više se oslanjati na informacije prikupljene drugim tehnikama.



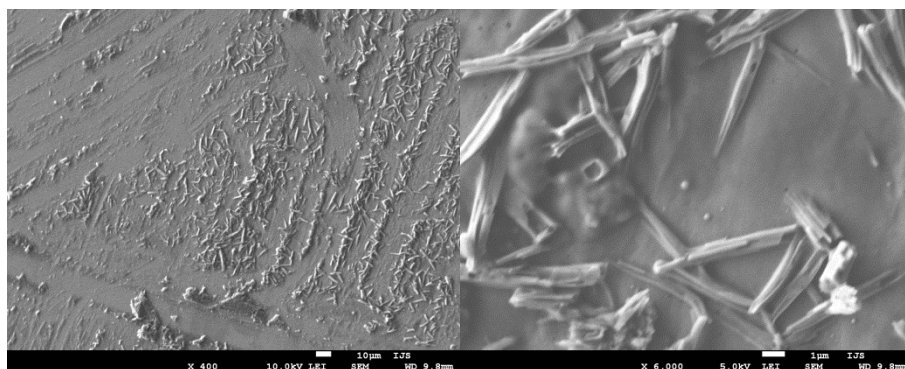
Slika 4.20: AFM topografija uzoraka deponiranih pod a) 10Pa O₂, b) 30 Pa O₂ i c) 30Pa O₂/RF.

Tablica 3. Površinska hrapavost dobivena iz AFM topografija.

Uzorak	Hrapavost (nm) AFM
vakuum	16.5
10 Pa	12.5
10 Pa/RF	15.8
30 Pa	15.4
30 Pa/RF	19
70 Pa	21.1
70 Pa/RF	21

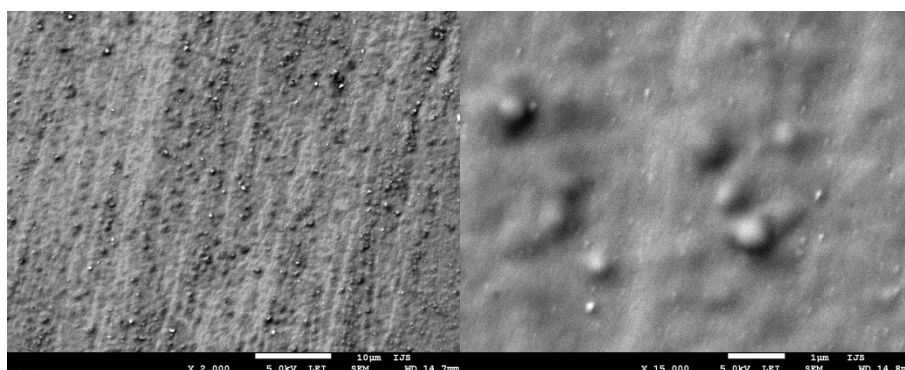
FE-SEM

Karakteristični FE-SEM mikrografovi površine filmova ZnO:Al prikazani su na Slici 4.21, za uzorke nanese pod 30 Pa/RF i 70 Pa/RF. Iz slika je vidljivo da iako su kristalne strukture vrlo slične, nanostrukture površine se dosta razlikuju. Uz manje tlakove, formiraju se valjkasti oblici dok su za više tlakove čestice na površini sferne. Uzorci nanese pod uvjetima vakuuma i pri nižim tlakovima sadrže nanostrukture cilindričnog oblika na površini, kao što se vidi na Sl. 4.21 a) i b), koje su šuplje pri nižim tlakovima, dok su na višim tlakovima popunjene. Također, duljina cilindra je veća na višim tlakovima i s RF pobuđenjem. Sličan učinak je već opažen za PLD tanke filmove ZnO-a nanese pod različitim tlakovima [69]. Na 70 Pa, cilindrični oblici pretvorili su se u sferične. Tako veliki objekti nisu vidljivi za GISAXS i XRR, budući da su ove strukture prevelike da bi se vidjele u GISAXS spektrima u aktualnom postavu.



a)

b)



c)

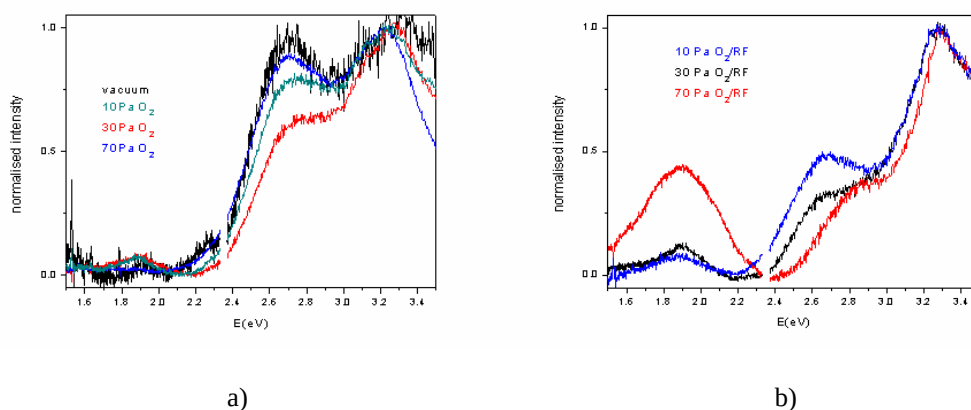
d)

Slika 4.21: FESEM mikrografovi uzoraka deponiranih pri 30 Pa O₂/RF (a, b) i 70 Pa O₂/RF (c, d) uz različita povećanja (označena na slici).

4.3.3 Fotoluminiscencija PLD uzoraka ZnO

Na Slici 4.22 su prikazani spektri luminiscencije tankih filmova ZnO, normalizirani na vrijednost maksimuma UV vrpce. Svi uzorci ZnO pokazuju 3 dobro definirane široke vrpce, oko 3,3 eV (UV), 2,7 eV (plava) i 1,9 eV (narančasto-crvena). Slika 4.22 prikazuje utjecaj tlaka kisika. Povećanje tlaka ima za posljedicu promjenu omjera vrpce (UV naprama vrpce defekta). Uzorci deponirani pod uvjetima vakuuma imaju podjednake intenzitete ova dva vrha. Za 10 i 70 Pa omjeri intenziteta ovih vrhova se malo promjene u korist UV vrha (vrhovi koji su posljedica defekata se smanjuju u usporedbi sa UV vrhom). Za 30 Pa razlika je značajna i UV vrh je postao gotovo dva puta veći. Crveno-narančasti vrh je slab za sve

tlakove kisika. To pokazuje da promjena tlaka kisika nema jednostavan utjecaj na rast filma, preko smanjenja energije atoma emitiranih iz oblaka plazme prema podlozi. Omjer plavog i UV vrha opada postupno sa tlakom, ali i sa RF pobuđenjem kisikove atmosfere, od 10 Pa/RF do 70 Pa/RF (Slika 4.22b). U isto vrijeme, crveno-narančasti vrh malo se povećao sa tlakom, dok je za 70 Pa/RF postao jako velik.



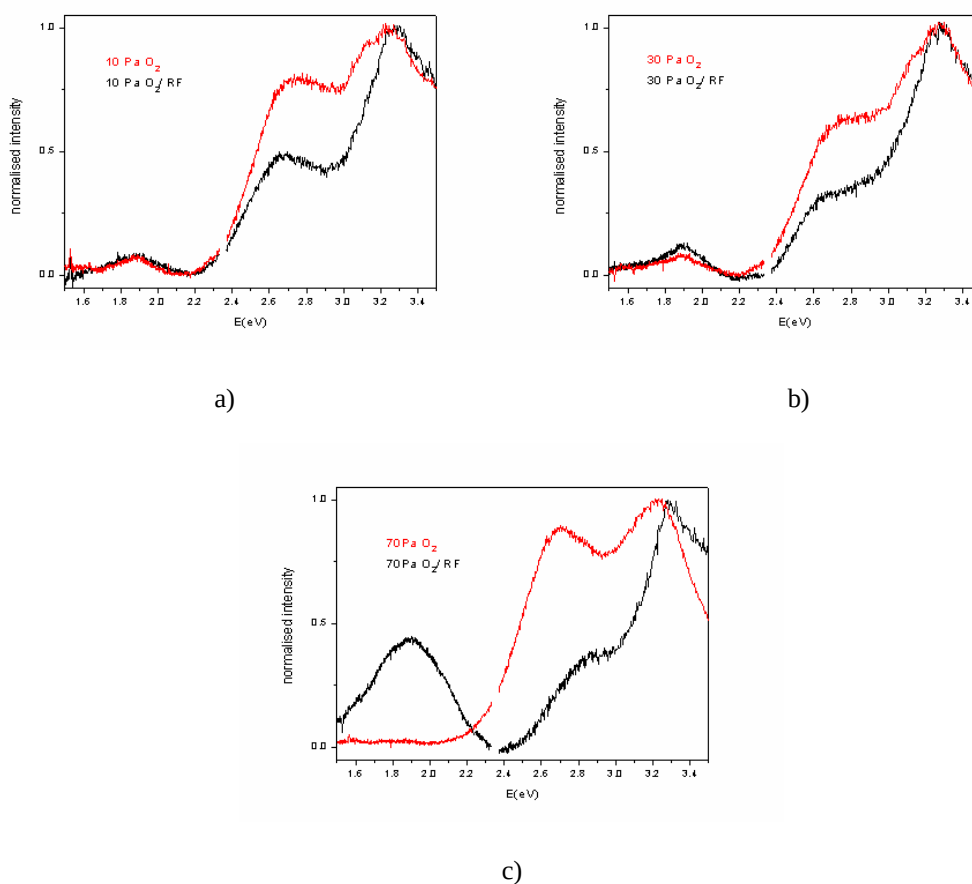
Slika 4.22 Normalizirani intenziteti luminiscencije tankih filmova ZnO za uzorke deponirane pod raznim tlakovima kisika u a) neutralnoj atmosferi; i b) sa RF pobuđenjem.

UV vrpca pripisana je prijelazima između vrpce (vodljive i valentne), dok su ostale povezane sa defektima. Mogući centri defekata u ZnO su (i) cinkove vakancije (V_{Zn}), (ii) cink na intersticijskim mjestima (Zn_i), (iii) kisik na intersticijskim mjestima (O_i), i (iv) vakancije kisika (V_O).

Nedavno je opaženo [77] povećanje luminiscentnog vrha u crvenom (1,89 eV) i u isto vrijeme smanjenje plavo-zelenog vrha (2,63 eV) smanjivanjem kristalne veličine praha ZnO mljevenjem, od 240 do 80 nm. Taj učinak je pripisan povećanju površine kristalića naspram volumenu koje pogoduje površinskim defektima. Istraživanjem elektronske paramagnetske rezonancije (EPR) pronađeno je da su dominantni površinski defekti povezani sa ioniziranim vakancijama kisika, V_O^+ , koji imaju ulogu dubokih donora. Dominantni defekt u volumenu trebale bi biti jednostruko ionizirane cinkove vakancije, V_{Zn}^- , koji imaju ulogu plitkih akceptora, što je u skladu sa teorijskim računom [78] koji je pripisao plavu luminiscenciju vakancijama Zn. Vrh oko 3 eV također je pripisan vakanciji Zn u nekim drugim eksperimentima [79]. U našem eksperimentu, oba vrha su prisutna, te su zbog viška kisika u atmosferi rastućeg filma takvi intrinzični defekti očekivani.

Luminiscencija u crvenom obično je prisutna u eksperimentima sa viškom kisika, te je većinom pripisana kisikovim intersticijama, O_i [80][81][82]. Zanimljivo je spomenuti da je taj vrh neočekivano slab za naše uzorke, osim za 70Pa O_2 /RF.

Ove pretpostavke su u skladu sa rezultatom prikazanim na Sl. 4.22 i 4.23. Porastom tlaka u uvjetima RF, povećava se hrapavost. To je povećalo odnos površine prema volumenu na uzorku, te se vrh pripisan površinskim defektima, vjerojatno O_i ili V_O^+ , povećao za uzorak na 30 Pa/RF i postao dominantan pri 70Pa/RF.



Slika 4.23 Normalizirani intenziteti luminiscencije za uzorke ZnO deponirane u neutralnoj i RF pobuđenoj kisikovoj atmosferi za razne tlakove; a) 10 Pa; b) 30 Pa; i c) 70 Pa.

Na Sl. 4.23 se očito vidi razlika u uzorcima deponiranim u neutralnoj kisikovoj atmosferi i u RF pobuđenoj kisikovoj atmosferi. RF uvodi dodatne aktivne kisike (O i O_2^*) što rezultira sa više defekata povezanih sa kisikom, stoga i većom crvenom luminiscencijom. U isto vrijeme plava luminiscencija se smanjuje, što ukazuje na manju gustoću Zn vakancija.

Kod uzoraka deponiranih u RF pobuđenoj atmosferi kisika luminiscencija povezana s prijelazima između vrpci je postala uža i bolje definirana, što ukazuje na poboljšanje kristalne strukture, što je u skladu sa smanjenjem gustoće volumnih defekata.

slici)

4.3.4 Zaključak

Tanki filmovi nanokristaliničnog ZnO deponirani su pulsnom laserskom depozicijom u RF pobuđenoj atmosferi kiska pod raznim tlakovima kisika. Analizom GISAXS, GIXRD, XRR podataka utvrđeno je da se površinska hrapavost filma povećava s povećanjem tlaka plina, a gustoća se smanjuje zbog nanošupljina. U isto vrijeme, kristalna struktura se poboljšava, vjerojatno zbog strukturne relaksacije. Taj učinak je pripisan snižavanju energije atoma koji grade filmove zbog povećanja broja sudara između mete i rastućeg filma. Čestice s preniskom energijom za površinske migracije ne pronalaze optimalno mjesto (minimalne energije) za glatki rast (homogeni sloj). Hrapava površina pretpostavlja veći odnos površine prema volumenu koji ide u prilog površinskim defektima, naspram onih u volumenu. Oba efekta se vide iz spektra luminiscencije. Povećanje tlaka tijekom depozicije ima za posljedicu sužavanje UV vrha uz smanjenje intenziteta plavog maksimuma i malo povećanje crvenog maksimuma. Dodavanje pobuđenih čestica kisika iz RF plazme tokom rasta filma dodatno poboljšava kristalnu strukturu i smanjuje broj defekata što je očito iz mjerenja GISAXS i luminiscencije. Taj učinak ovisi o ukupnom tlaku kisika, tj. o kemijskoj reaktivnosti i koncentraciji pobuđenih čestica.

4.4 ZnO:Al tanki filmovi pripremljeni magnetronskim rasprašenjem

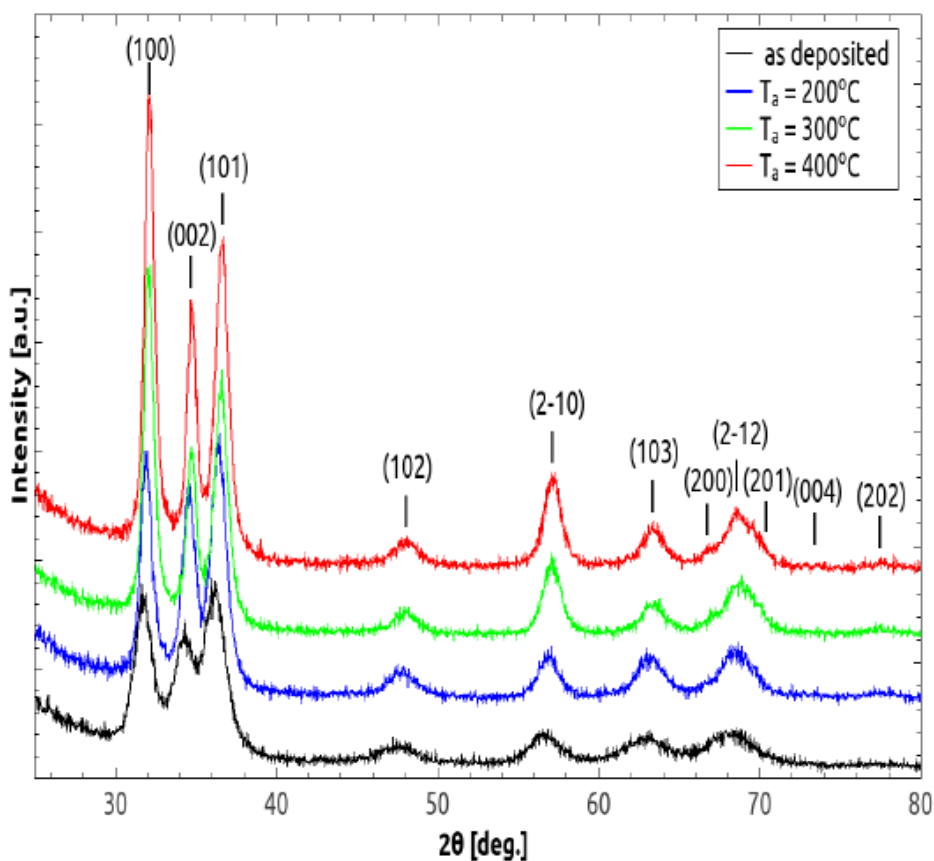
U ovom poglavlju prikazani su rezultati istraživanja utjecaja grijanja u vodikovoj atmosferi na strukturna i optička svojstva ZnO:Al tankih filmova. Serija uzoraka tankih filmova ZnO dopiranih sa aluminijem pripravljena je korištenjem DC magnetronskog rasprašenja (MS) na podlogu od kvarca. Procesi u plazmi tijekom depozicije uzorka praćeni su optičkom emisijskom spektroskopijom (OES). Na ovaj način je verificirana i čistoća plinova tokom depozicije. Depozicija se radila na sobnoj temperaturi, te se na taj način očekivao nastanak većeg broja defekata, budući da se formiranjem filmova na povišenim temperaturama dobivaju dobro uređeni uzorci s malim brojem defekata. Nakon depozicije uzorci su zagrijavani tijekom jednog sata u vodikovoj atmosferi, na temperaturama 200, 300 i 400 °C. Termički tretman nakon depozicije se provodio kako bi se ispitala mogućnost poboljšanja

svojstava filma. Očekivalo se smanjenje naprezanja u filmu, poboljšanje kristaliničnosti, povećanje optičke transmisije i vodljivosti [83]. Budući da se grijalo u atmosferi vodika, očekivala se i pozitivna uloga u poboljšanju električne vodljivosti zbog kemijskih efekata deponiranih filmova, u skladu sa literaturom [84]. Naime, pokazalo se da vodik uklanja negativno nabijene kisikove čestice na površini filma ZnO, što rezultira povećanjem pokretljivosti nosilaca [85]. Također, izgleda da vodik može djelovati kao plitki donor i pridonijeti povećanju koncentracije slobodnih nosilaca naboja. Za veliki otpor svježe nanosenih filmova odgovorni su defekti u zrnima i na njihovim granicama, koji usporavaju transport nosilaca. Osim toga, ukoliko atomi dopanda nisu na odgovarajućim mjestima u rešetci, tj. ne stoje umjesto Zn a okruženi su kisikovim atomima, ne djeluju kao donori (ne nastaju slobodni elektroni). Drugim riječima, termičkim tretmanom u vodikovoj atmosferi se očekuje smanjenje gustoće defekata u ZnO:Al filmu.

Struktura tankih filmova ZnO:Al istražena je pomoću GIWAXS-a. GIWAXS eksperiment je napravljen na MCX liniji sinkrotrona Elettra, koristeći 8 keV rendgensko zračenje uz konstantnu vrijednost upadnog kuta. Analizom dobivenih difraktograma, utočnjavanjem Rietveldom metodom (*Rietveld refinement*), proučeno je kako temperatura grijanja utječe na strukturu filmova (parametre rešetke, veličinu nanokristala, mikro-naprezanje). Ovisnost optičkih svojstava o temperaturi grijanja istražena je mjerenjem faktora transmisije u vidljivom dijelu spektra. O točkastim defektima u materijalu se zaključivalo na temelju mjerenja luminiscencije i temperaturne ovisnosti otpora.

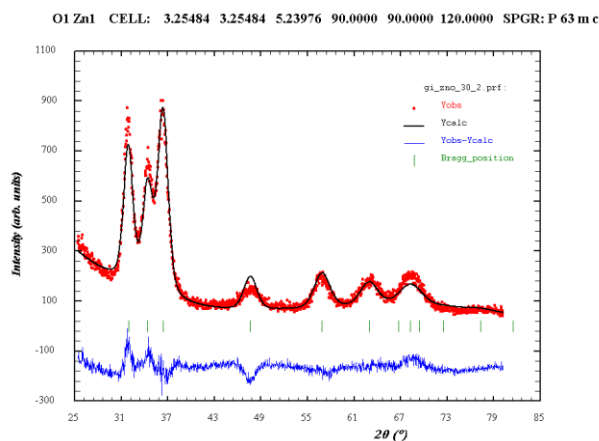
4.4.1 Strukturna mjerenja MS uzoraka ZnO

Na Slici 4.24 je prikazan primjer snimljenih GIWAXS difraktograma za jedan upravo napravljen uzorak ZnO (*as-prepared*), te za takve uzorke grijane na tri različite temperature: 200, 300 i 400 °C u trajanju od po 1 sat. Jasno se mogu uočiti pojedini difrakcijski maksimumi karakteristični za ZnO, podjednakih intenziteta što znači da se radi o nasumičnoj orijentaciji kristala. Za razliku od PLD uzoraka u kojima je bila izražena preferirana orijentacija, Braggovi maksimumi su prošireni prije svega zbog malih dimenzija nanokristala. Kako se temperatura grijanja povećavala, vrhovi su postajali uži.



Slika 4.24: GIWAXS spektri za MS uzorke ZnO grijane na tri različite temperature: 200, 300 i 400 °C.

Analiza GIWAXS spektara napravljena je utočnjavanjem parametara kristalne strukture pomoću Rietveldove metode (Slika 4.25). Dobiveni rezultati pokazuju kako se veličina kristala povećala nakon grijanja uzorka, od 9.7 nm za početni, upravo napravljen uzorak, do 17.2 nm za uzorak grijan na najvišoj temperaturi. Uz to, mikronaprezanje se smanjilo nakon termičke obrade uzorka ZnO. Također, smanjila se i veličina kristalne rešetke. Sve to ukazuje na poboljšanje kristalne strukture. Rezultati utočnjavanja prikazani su u Tablici 1.

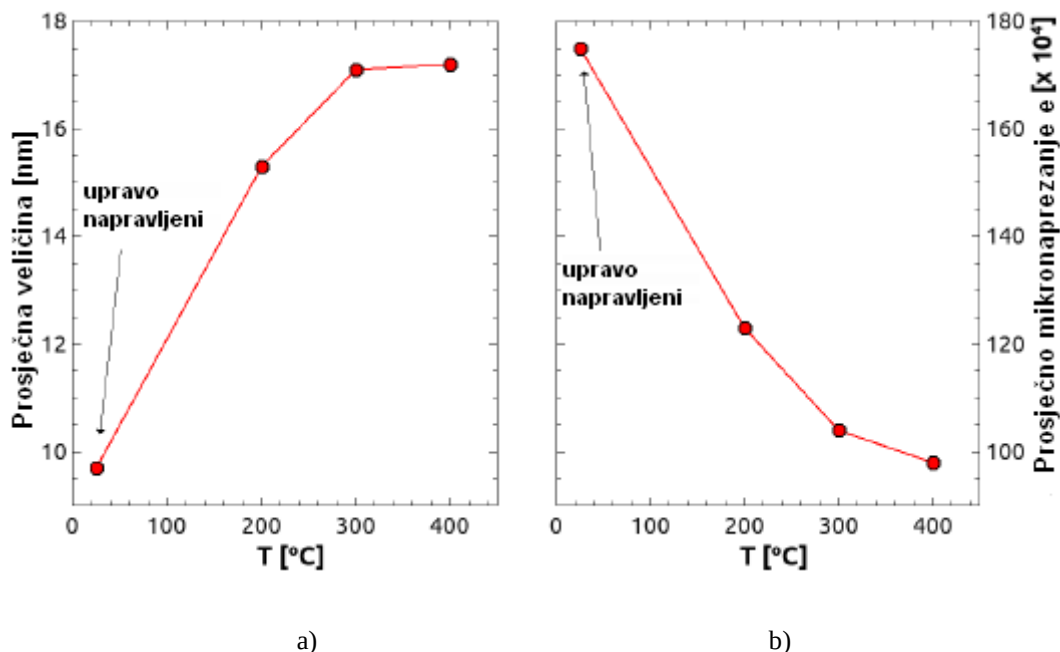


Slika 4.25: Primjer Rietveldovog utočnjavanja GIWAXS spectra uzorka ZnO.

Tablica 1. Rezultati utočnjavanja parametara kristalne rešetke, veličine kristala, te mikronaprezanja Rietveldovom metodom.

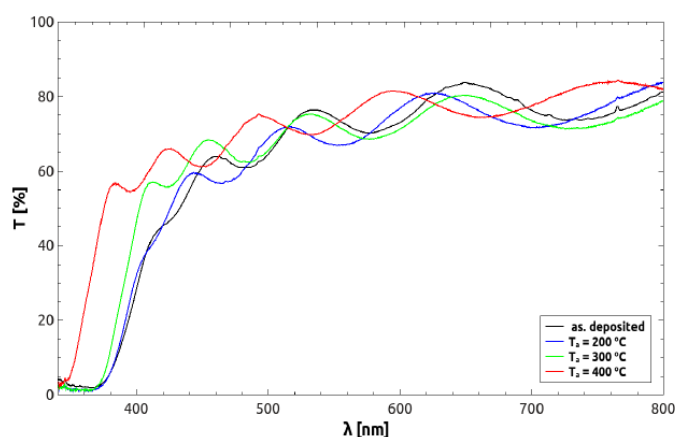
Uzorak T [°C]	a [Å]	c [Å]	d [nm]	e [$\times 10^4$]
svježe nanosen	3.255	5.240	9.7	175
200	3.254	5.215	15.3	123
300	3.250	5.207	17.1	104
400	3.250	5.201	17.2	98

Na Slici 4.26 su prikazani rezultati grafički, gdje se vidi ovisnost prosječne veličine kristala, odnosno mikronaprezanja, o temperaturi.



Slika 4.26: a) Promjena prosječne veličine kristala u tankom filmu ZnO u ovisnosti o temperaturi; b) Ovisnost mikronaprezanja u tankom filmu ZnO o temperaturi grijanja u vodikovoj atmosferi.

Promjene u strukturi očituju se i u promjeni optičkih svojstava. Ovisnost optičkih svojstava o temperaturi grijanja istražena je mjerenjem faktora transmisije u vidljivom dijelu spektra. Faktor transmisije za upravo napravljene AZO filmove, te one naknadno grijane u vodikovoj atmosferi je prikazan na Slici 4.27, u području valnih duljina od 300-800 nm. Vidljivo je kako se granica povećane apsorpcije (područje gdje transmisija naglo opada) pomiče prema manjim valnim duljinama, tj. prema većim energijama, kako se povećava temperatura grijanja uzoraka tankih filmova ZnO:Al.



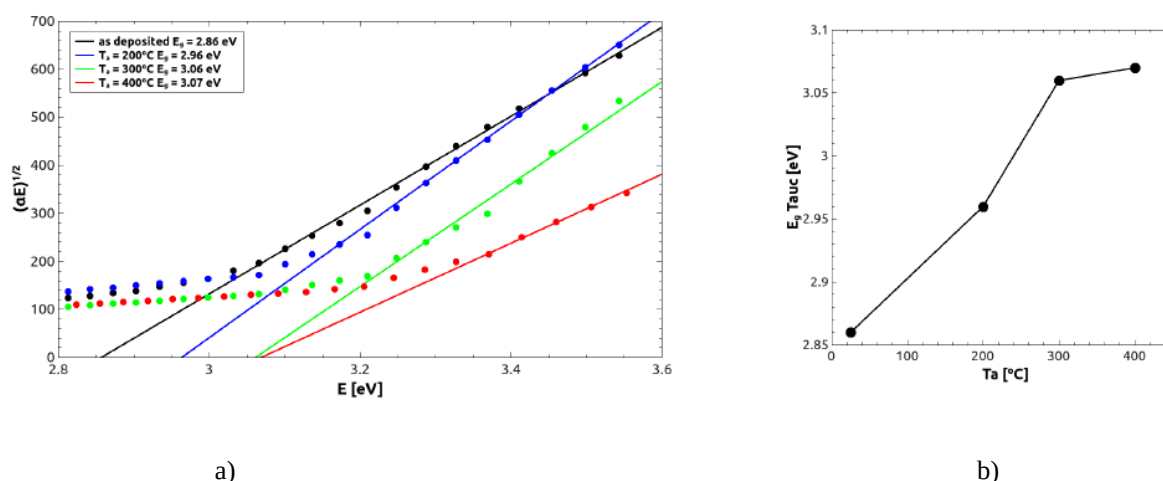
Slika 4.27: Mjerenje faktora transmisije tankih filmova ZnO, za tri različite temperature, u vidljivom dijelu spektra.

To znači da je došlo do povećanja područja transmisije, odnosno povećanja energijskog procijepa. Optički energijski procijep filmova se povećao od 2.86 eV do 3.07 eV

kako se temperatura grijanja povećala od sobne do 400°C. Ova pojava, pri kojoj se optički procijep proširuje s povećanjem koncentracije nosilaca zbog popunjavanja vodljive vrpce, se pripisuje Burstein-Moss efektu. Pomicanje optičkog procijepa prema većim energijama fotona je korisno za efikasnost solarne ćelije jer podrazumjeva propuštanje više svjetla kraćih valnih duljina kroz filmove, tzv. plavi pomak ruba apsorpcije u spektru transmisije. Iz mjerenja transmisije, kvantitativno se može odrediti vrijednost energijskog procijepa, E_g , crtanjem tzv. Taucovog grafa (Slika 4.28) i prilagodbom linearnog dijela eksperimentalnih podataka. Vrijednosti E_g tankih filmova mogu se odrediti iz ruba apsorpcije za direktne prijelaze korištenjem Tauc-ove relacije:

$$\sqrt{\alpha E} = A(E - E_g), \quad (4.1)$$

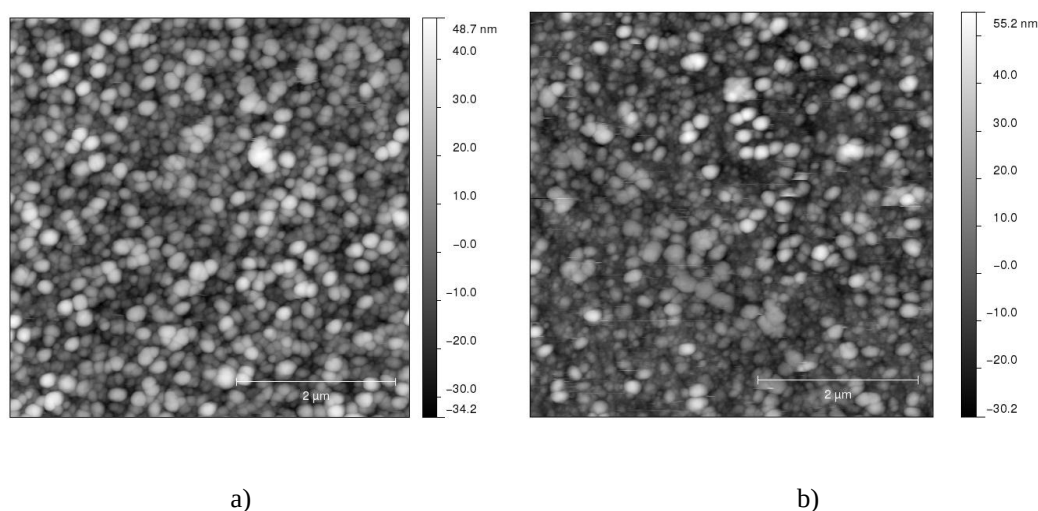
u kojoj je α koeficijent optičke apsorpcije, A je konstanta za direktni prijelaz, a E je energija ($h\nu$) upadnih fotona [86].



Slika 4.28: a) Tauc-ov graf, prilagodba linearnog dijela podataka koristeći izraz jedn. (4.1); b) Grafički prikaz promjene energijskog procijepa filmova ZnO u ovisnosti o temperature grijanja.

Morfologija površine magnetronski deponiranog tankog filma ZnO snimljena je AFM-om. Na Slici 4.29 su prikazane AFM slike upravo napravljenog uzorka, a), te uzorka grijanog u vodikovoj atmosferi, b). Obje površine pokazuju zrnatu strukturu s veličinom zrna oko 100 nm. Budući da su veličine kristala red veličine manje, radi se o polikristaliničnim zrnima. Za očekivati je da važnu ulogu u svojstvima ovakvog materijala imaju granice zrna. Uspoređujući slike a) i b), može se reći da termičkim tretmanom nije došlo do velikih promjena u morfologiji uzoraka. Također, hrapavost (*roughness*) uzoraka je relativno mala. Zbog toga bi organske solarne ćelije formirane na ovakvim uzorcima imale malu efikasnost.

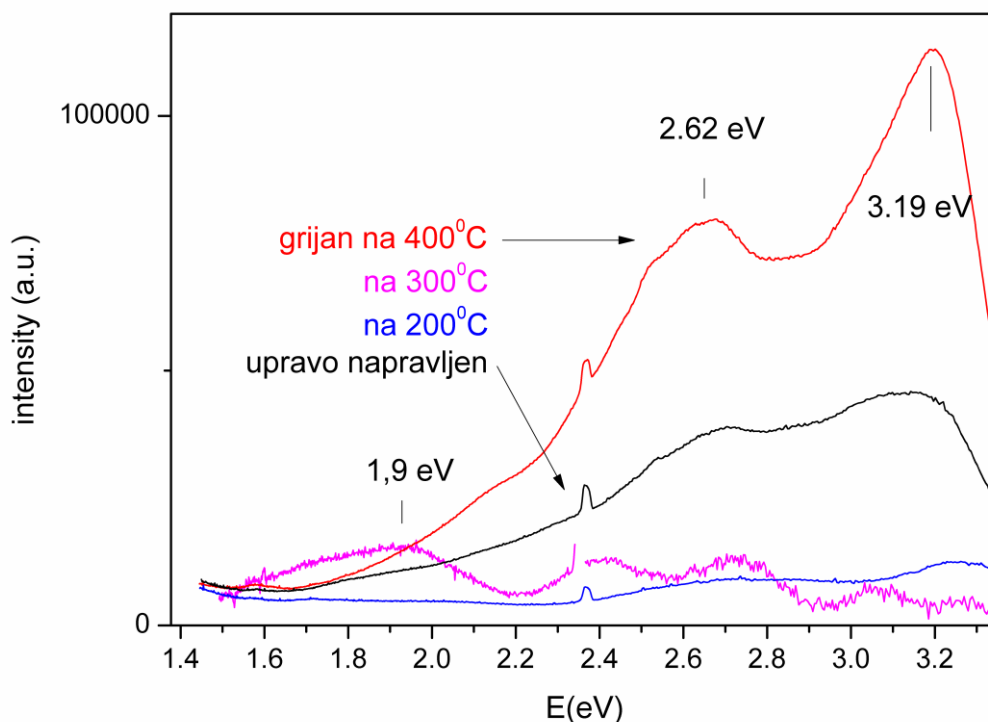
Naime, vrijeme života fotogeneriranih nosilaca naboja je kratko pa aktivni materijal mora biti tanak što zahtijeva veliki omjer nominalne prema stvarnoj površini, odnosno veliku hrapavost.



Slika 4.29: Morfologija površine magnetronski deponiranog tankog filma ZnO, snimljena AFM-om prije (a) i nakon grijanja na 400°C (b).

4.4.2 Fotoluminiscencija MS uzoraka ZnO

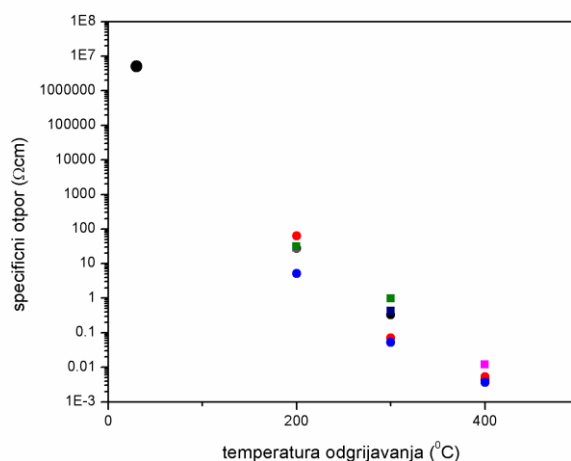
Utjecaj termičkog tretmana na dinamiku defekata u filmovima ZnO, dobivenim MS depozicijom na sobnoj temperaturi, se može dobro pratiti i mjerenjem fotoluminiscencije. Jedan od primjera je dan na Slici 4.30. Upravo napravljeni uzorak nema dobro definirane maksimume intenziteta fotoluminiscencije, a grijanjem na 200°C nestaje luminiscencija, što bi značilo da se defekti počinju gibati i razmještati unutar rešetke. Zatim se na višoj temperaturi, 300°C, opet pojavljuje luminiscencija. Na 400°C dobivamo dva dobro definirana vrha: UV (3,2 eV) i plavi (2,6 eV), koji se pripisuje cinkovim vakancijama, V_{Zn} . Vrh u crvenom području (1,9 eV) koji odgovara kisikovim intersticijskim atomima, O_i , je nestao. Budući da se grijalo u atmosferi vodika, vjerojatno su se površinski intersticijski atomi kisika vezali za vodik i nestali.



Slika 4.30: PL spektar ZnO:Al filmova nanosenih magnetronskom depozicijom, te naknadno grijani u vodikovoj atmosferi.

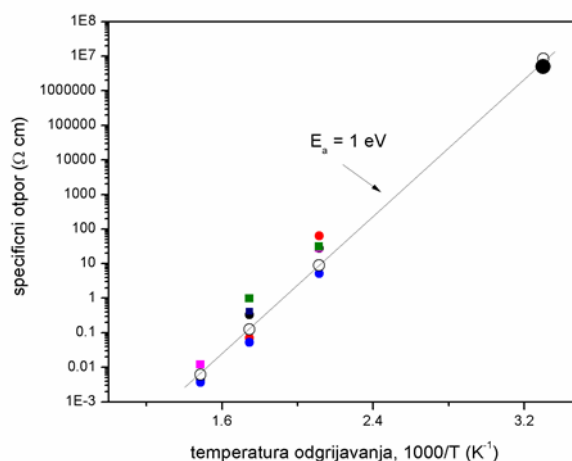
Uočljivo je kako je intenzitet PL, filmova grijanih u vodikovoj atmosferi na 400°C, jači od onih upravo nanosenih filmova. Smatra se da je jaki PL intenzitet filmova grijanih u vodikovoj atmosferi zbog uklanjanja defekata koji su imali ulogu neradijativnih rekombinacijskih centara na granicama zrna. Poznato je da u slučaju ZnO negativno nabijene čestice kisika koje su se apsorbirale na površini granica zrna smanjuju intenzitet maksimuma PL spajanjem sa fotogeneriranim šupljinama i mogu biti uklonjene na površini ZnO termičkim tretmanom u atmosferi vodika [87].

4.4.3 Utjecaj grijanja u vodik u vodljivost MS uzoraka ZnO:Al filmova



Slika 4.31: Specifični otpor tankih filmova ZnO kao funkcija temperature odgrijavanja.

Otpor se mjerio sa 2 trakasta kontakta čija dužina je bila jednaka međusobom razmaku. Na taj način je dobivena vrijednost tzv. “površinskog otpora“, $R_{\square}$ iz koje je izračunat specifični otpor množenjem ovih vrijednosti sa debljinom ZnO filmova. Otpor upravo napravljenih filmova je znatno veći od vrijednosti potrebnih za efikasnu solarnu ćeliju zbog relativno velikog broja defekata u materijalu koji su posljedica neravnotežnog rasta filmova ovom metodom. Da bi se ispitala mogućnost uklanjanja defekata, filmovi su grijani u atmosferi vodika u jednakim vremenima od jednog sata na konstantnim temperaturama (*isohronal annealing*). Nakon termičkog odgrijavanja, filmovima je izmjeren otpor. Karakteristični rezultati su prikazani na Slici 4.31 i Slici 4.32, za dvije serije uzorka kao funkcija temperature termičkog odgrijavanja. Uzorci obilježeni okruglim simbolima su bili debljine oko 350 nm i deponiran uz tlak u komori od 12 mbara, a uzorci označeni četvrtastim simbolima su bili debljina oko 700 nm i deponirani uz tlak od 9 mbara. Iz prikazanih grafova se vidi da je promjena otpora grijanjem eksponencijalna za obje serije i može se dobro opisati eksponencijalnom funkcijom koja opisuje termički aktivirane procese u kojima je potrebna energija reda veličine eV. Očito se radi o nekoliko paralelnih procesa koji rezultiraju povećanjem vodljivosti.



Slika 4.32: Specifični otpor ZnO filmova kao funkcija temperature odgrijavanja.

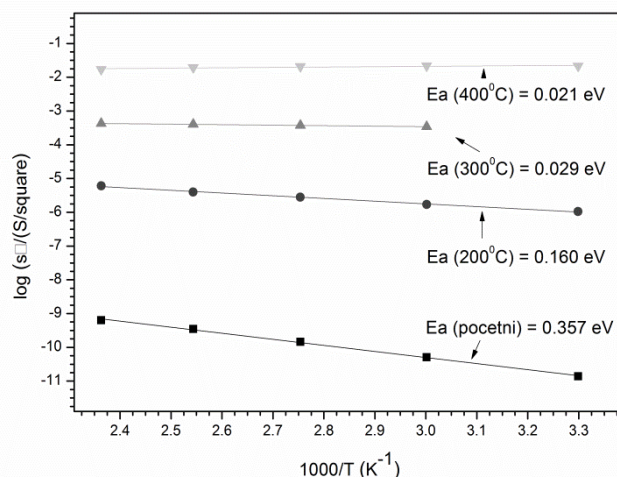
Najčešći efekti termičkog tretmana su aktivacija dopanada i eliminacija defekata kroz procese rekombinacije bliskih parova intersticijskih atoma i vakancija i slobodnu migraciju intersticijskih atoma i vakancija. Karakteristična energija barijere za migraciju tipičnih defekata u mono kristalu ZnO su za vakancije cinka, V_{Zn} , oko 1,4 eV, za vakancije kisika, V_O , u n-tipu materijala 2,4 eV, za cinkove intersticije, Zn_i , 0,5 eV, a za kisikove intersticije, O_i , oko 1 eV. Dakle, najmanju energiju zahtijeva gibanje intersticijskih atoma. Zbog toga je dosta vjerojatno da je dominantni proces koji se događa u našim uzorcima tokom termičkog napuštanja anihilacija vakancija sa atomima Al, O i Zn koji su u upravo napravljenim filmovima u intersticijskim položajima. Ovakva pretpostavka je u skladu i sa uočenim smanjenjem parametara jedinične ćelije do kojeg dolazi grijanjem (Tablica II). Defekt Zn_i se u luminiscenciji pripisuje zelenom maksimumu a u našim mjerenjima se intenzitet ovog maksimuma smanjuje grijanjem (v. Slika 4.30, poglavlje 4.4.2) što je potvrda ovakve atribucije. Također, odgrijavanjem nestaje maksimum na 1.9 eV koji je pripisan kisikovim intersticijskim atomima što je u skladu sa gore iznesenim pretpostavka o dominantnim procesima tokom odgrijavanja.

Vodljivost u poluvodičima se može opisati relacijom

$$\sigma = ne\mu, \quad (4.2)$$

u kojoj je n koncentracija elektrona (ZnO je n-tip poluvodiča), e naboj elektrona a μ pokretljivost. Povećanje vodljivosti od više redova veličine se moglo desiti povećanjem broja nosilaca naboja i/ili povećanjem pokretljivosti. Prvi efekt bi potvrđivao pretpostavku da do povećanja optičkog procijepa grijanjem, koje je opisano u poglavlju 4.4.1 (Slika 4.28), dolazi zbog Burstein-Moss efekta (povećanje optičkog procijepa zbog povećanja koncentracije slobodnih nosioca naboja) i najvjerojatnije je posljedica aktiviranja Al atoma kao plitkih donora gore spomenutim procesom difuzije intersticijskih atoma. Povećanje pokretljivosti nosilaca je vjerojatno posljedica uklanjanja točkastih defekata i pasivizacije površinskih defekata nanokristala od kojih je sastavljen materijal, a koje je opaženo mjerenjem luminiscencije (poglavlje 4.4.2.). Naime, intenzitet luminiscencije koji odgovara defektima se smanjuje u odnosu na onaj koji odgovara prijelazima valentna-vodljiva vrpca. Anihilacija vakancija sa intersticijskim atomima dobro objašnjava i činjenicu da se veličina kristalne rešetke i naprezanje smanjuju grijanjem (v. Tablica 1).

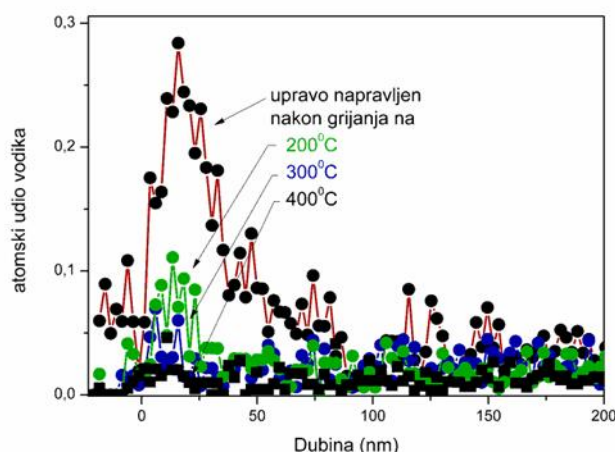
Da bi potvrdili pretpostavku o aktivaciji dopanda grijanjem, mjerena je temperaturna ovisnost otpora za deponirane uzorke. Karakterističan primjer ove ovisnosti za jednu seriju uzoraka je dan na Slici 4.33.



Slika 4.33: Ovisnost vodljivosti o temperaturi za jednu seriju uzoraka ZnO odgrijavanih u vodikovoj atmosferi na temperaturama 200, 300 i 400 °C.

Iz slike se vidi da aktivaciona energija za prelazak elektrona iz valentine u vodljivu vrpcu opada sa temperaturom odgrijevanja u vodikovoj atmosferi. Kod upravo napravljenih uzoraka, ta aktivaciona energija odgovara približno energijskom nivou Zn_i defekta (0.22 eV). Kod viših temperatura odgrijevanja je energija aktivacije bliža plitkim donorima Al (0.12 eV) i eventualno vodika (0.035 eV).

Ukoliko se očekuje da se vodik veže na rubne atome granica zrna, njegova koncentracija u sloju bi trebala biti veća za manji otpor odnosno biti veća za veću temperaturu odgrijavanja u atmosferi vodika. Da bi se ova pretpostavka provjerila, izmjerena je kompozicija sloja po dubini korištenjem TOF ERDA spektroskopije. Rezultat je bio da se ukupni omjeri i distribucija po dubini uzorka za O, Zn i Al nisu mijenjali u procesima odgrijavanja. Međutim, koncentracija vodika u uzorcima je bila drugačija, kako to pokazuje Slika 4.34. Vodik se mogao detektirati samo u površinskom sloju dubine nekoliko desetaka nm, a ima ga najviše u upravo napravljenim uzorcima. Drugim riječima, što je otpor bio manji, vodika u sloju je bilo manje. Tako da za naše uzorke ne možemo smatrati da je model pasivizacije površina nanokristala vodikom dominantan, već moguće samo jedan od mehanizama. Činjenica da je vodika najviše uz površinu ukazuje na to da ocjena utjecaja vodika na transport nosilaca naboja u volumenu uzorka na osnovi upotrebe površinskih tehnika (npr. XPS) ne mora biti korektna.



Slika 4.34: Raspodjela koncentracije atoma vodika po dubini uzorka ZnO grijanih na različitim temperaturama.

4.4.4. Zaključak

ZnO:Al pripremljen magnetronskim raspršenjem na sobnoj temperaturi imao je heksagonsku (wurtzite) kristalnu strukturu, bez preferirane orijentacije. Takav materijal je proziran u vidljivom dijelu sunčevog spektra sa širinom energijskog procijepa oko 3 eV, no otpor mu je prevelik za upotrebu u solarnim ćelijama. Nakon termičkog tretmana u vodikovoj atmosferi,

zagrijavanjem ZnO tankih filmova nakon depozicije, dolazi do promjena strukturnih svojstva, koja se očituju u relaksaciji strukture (smanjenje naprezanja u tankom filmu), te povećanju veličine nanokristala. Prosječna veličina nanokristala (iz GIWAXS-a) je bila 10-20nm. Također, dolazi i do promjena optičkih svojstava. Širina energijskog procijepa se povećava s temperaturom odgrijavanja, a intenzitet maksimuma luminiscencije koji odgovaraju defektima se smanjuje u odnosu na maksimum koji odgovara prijelazu valentna-vodljiva vrpca. Nadalje, specifični električni otpor uzoraka se smanjuje grijanjem od početnih vrijednosti reda veličine $10^7 \Omega\text{cm}$ na vrijednost $10^{-3} \Omega\text{cm}$. Opaženi efekti termičkog odgrijavanja su pripisani difuziji intersticijskih atoma koja rezultira anihilacijom vakancija, odnosno aktivacijom plitkih donora (Al atoma) te pasivizacijom defekata na granicama zrna.

5 Zaključci

Na tankim ZnO i SnO₂ filmovima istraživana je korelacija strukturnih i optičkih svojstava ovisno o uvjetima rasta. Korištene su pulsna laserska depozicija, magnetronsko rasprašenje i kemijska depozicija iz plinovite faze pri atmosferskom tlaku. Istraživane su i tehnike poslije depozicijskog tretmana zagrijavanjem u reaktivnoj atmosferi.

Tanki filmovi nanokristaliničnog ZnO deponirani su pulsnom laserskom depozicijom u RF pobuđenoj atmosferi kiska pod raznim tlakovima kisika. Na tim uzorcima istraživao se utjecaj atmosfere kisika, te kiskove RF plazme na svojstva ZnO filmova. Analizom GISAXS, GIXRD, XRR podataka utvrđeno je da se površinska hrapavost filma povećava sa povećanjem tlaka plina, a gustoća se smanjuje zbog formiranja nanošupljina. U isto vrijeme, kristalna struktura se poboljšava, vjerojatno zbog strukturne relaksacije. Taj učinak je pripisan snižavanju energije atoma koji grade filmove zbog povećanja broja sudara između mete i rastućeg filma. Čestice s preniskom energijom za površinske migracije ne pronalaze optimalno mjesto za glatki rast. Hrapava površina pretpostavlja veći odnos površine prema volumenu koji ide u prilog površinskim defektima, naspram onih u volumenu. Oba efekta se vide iz spektra luminiscencije. Povećanje tlaka tijekom depozicije ima za posljedicu sužavanje UV-vrha uz smanjenje intenziteta plavog vrha koji je pripisan defektu poveznom sa vakancijama Zn. Također, uočava se i malo povećanje crvenog vrha.

Dodavanje pobuđenih čestica kisika iz RF plazme dodatno poboljšava kristalnu strukturu i smanjuje broj defekata, što je očito iz mjerenja GISAXS i luminiscencije. Taj učinak ovisi o ukupnom tlaku kisika, tj. o prirodi i koncentraciji pobuđenih čestica što će se izmjeriti u budućim eksperimentima i omogućiti kvalitetnije modeliranje rasta.

Na uzorcima tankih filmova ZnO dobivenih magnetronskim rasprašenjem istraživao se utjecaj naknadnog termičkog tretmana u atmosferi vodika. Tanki filmovi ZnO:Al neposredno nakon pripreme magnetronskim rasprašenjem imali su heksagonsku (wurtzite) kristalnu strukturu bez preferirane orijentacije. Prosječna veličina nanokristala im je bila 10 nm. Optičkim mjerenjem utvrđeno je da su prozirni u vidljivom dijelu sunčevog spektra, širine energijskog procijepa oko 2.85 eV. Zagrijavanjem ZnO tankih filmova nakon depozicije dolazi do promjena strukturnih svojstava – struktura se relaksira, odnosno naprezanje se

smanjuje, ovisno o temperaturi termičkog tretmana. Volumen kristalne rešetke se smanjuje, a veličina kristala raste do 20 nm. Također, širina energijskog procijepa se povećava u ovisnosti o temperaturi. Za onu od 400 °C širina energijskog procijepa iznosi 3.07 eV što odgovara optimalnoj vrijednosti za većinu organskih materijala. Nadalje, ovakav termički tretman smanjuje broj točkastih defekata i može promijeniti vodljivost sloja za gotovo 9 redova veličine. Povećanje vodljivosti je posljedica povećanja mobilnosti i koncentracije slobodnih nosilaca naboja zbog smanjenja broja defekata i aktivacije dopanada koji djeluju kao plitki donori. Pri tome su najvjerojatniji proces difuzije intersticijskih atoma, uz anihilaciju vakancija i pasivizacija defekata na granicama zrna.

Za uzorke SnO₂ filmova pripravljene CVD tehnikom sprejanjem pri atmosferskom tlaku pokazano je da relativno male promjene u temperaturi podloge od 590 °C na 610 °C imaju za posljedicu značajne promjene u orijentaciji kristala filma u odnosu na podlogu. Ovo dalje utječe na električna i optička svojstva SnO₂, tj. TCO sloja, pa tako i na efikasnost solarne ćelije, čiji se aktivni dio deponira na TCO. Uzorci SnO₂ deponirani na većoj temperature imaju veću transmisiju što poboljšava efikasnost solarne ćelije. Također je pokazano da nivo dopiranja sloja fluorom, osim na transportna svojstva zbog povećanja slobodnih nosilaca naboja, utječe i na veličinu i orijentaciju kristala u filmu.

U slijedećem koraku se planira na optimiranim tankim filmovima SnO₂ i ZnO:Al formirati organske solarne ćelije. Proces formiranja ovakvih ćelija zahtijeva, osim podešavanja morfologije površine, električnih i optičkih svojstava i posebnu obradu površine na koju se vežu organske boje kojom se osigurava efikasno razdvajanje ekscitona na graničnoj plohi i kemijska stabilnost spoja, što predpostavlja drugačije mjerne tehnike od onih primjenjenih u ovom radu, te nadilazi njegove okvire. Budući da je broj organskih materijala koji pokazuju dobra svojstva fotonaponske pretvorbe velik (a kontinuirano se pojavljuju i novi spojevi), a za svaki od njih postoje posebni zahtjevi, u radu je napravljen napor u razumjevanju procesa koji dovode do određenih svojstava, korelaciji strukturnih sa optičkim i električnim osobinama te ovladavanju specifičnih metoda karakterizacije.

Dodatak A:

Analiza proširenja difrakcijskih linija

Dvije su glavne vrste proširenja: zbog veličine kristala (koherentnih domena) i proširenje zbog naprezanja urokovano nepravilnostima rešetke (dislokacije i razni točkasti defekti). Teorija je općenita i uspješno se primjenjuje na razne materijale. Međutim, dobiveni parametri trebaju pažljivu procjenu svoje fizikalne ispravnosti i vezu sa strukturalnim svojstvima materijala koji se proučava.

A. Uvod u Rietveld-ovu metodu

Rietveld-ovom metodom utočnjavamo parametre u modelima za strukturu i za druge efekte uzorka i instrumenta na difrakcijskom uzorku. Koristi se metoda najmanjih kvadrata sve dok se ne dobije najbolje slaganje između cijelog mjerenog difrakcijskog uzorka (uzetog kao cijelinu) i cijelog izračunatog uzorka[88].

Difrakcijski uzorak kristaliničnog materijala može se zamisliti kao skup pojedinačnih refleksnih profila, od kojih svaki ima visinu vrha, položaj vrha, širinu, repove koji trnu postepeno sa udaljenošću od pozicije vrha, i integrirane površine koja je proporcionalna Braggovom intenzitetu, I_K , gdje K označava Millerove indekse, h, k, l . I_K je proporcionalan kvadratu apsolutne vrijednosti strukturnog faktora, $|F_K|^2$. Osim u najjednostavnijim slučajevima, profili difrakcijskih uzoraka nisu svi razdvojeni, nego se djelomično preklapaju.

Ključna osobina Rietveldove metode je da se ne pokušava unaprijed dodijeliti izmjereni intenzitet određenim Braggovim refleksima niti razdvajati preklapljene reflekske. Prema tome, potreban je dobar početni model. Tipično, puno Braggovih refleksa doprinosi intenzitetu, y_i , izmjenom pri bilo kojoj proizvoljno odabranoj točki, i , u uzorku. Izračunati intenziteti y_{el} određuju se iz $|F_K|^2$ vrijednosti izračunatih iz strukturnog modela sumiranjem

izračunatih doprinosa od susjednih (tj. unutar određenog raspona) Braggovih refleksa plus pozadina:

$$y_{ci} = s \sum_K L_K |F_K|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_K) P_K A + y_{bi}, \quad (\text{A.1})$$

gdje je s faktor skaliranja (*scale factor*), K označava Millerove indekse, $h k l$, za Braggov refleks, L_K sadrži Lorentzovu polarizaciju i faktor multipliciteta (*multiplicity factors*), ϕ je profilna funkcija refleksije, P_K je funkcija preferirane orijentacije, A je apsorpcijski faktor, F_K je strukturni faktor za K -ti Braggov refleks, i y_{bi} je pozadinski intenzitet na i -tom koraku.

U parametre modela koji se mogu utočnjavati uključeni su položaji atoma, parametri za pozadinu, rešetku, instrumentalne geometrijsko-optičke značajke, uzroci proširenja linijskog profila uzorka kao što su veličine kristalita i mikronaprezanje (*microstrain*), itd. Također. mogu se istovremeno utočnjavati i višestruke faze. Komparativna analiza pojedinih cjelokupnih faktora skaliranja za faze nudi pouzdanu metodu za kvantitativnu analizu faza.

Analitičke funkcije profila refleksa koje se najčešće koriste su dvije različite pseudo-Voigt funkcije, Pearson VII finkcija, te Gaussian, Lorentzian, i izmjenjene Lorentzian funkcije. Od posebnog značaja su 'split-Pearson VII' funkcije pogodne za modeliranje asimetrije profila refleksa i Voigt funkcija.

B. Proširenje difrakcijskih linija.

Instrument i uzorak proširuju difrakcijske linije, te je opaženi (izmjereni) linijski profil konvolucija ta dva profila:

$$h(x) = \int g(x') f(x - x') dx', \quad (\text{A.2})$$

gdje je $x = (2\theta_i - 2\theta_K)$, x' je varijabla integracije u istoj x domeni, $g(x)$ je funkcija instrumentalnog profila, $f(x)$ je funkcija intrinzičnog difrakcijskog profila (proširenog uzorkom), i $h(x)$ je dobivena izmjerena funkcija profila. Kako bi dobili mikrostrukturne parametre uzorka, fizikalno (od uzorka) prošireni profil f mora se izvući iz promatranog profila h , odnosno ukloniti doprinos instrumenta. Mjerenje prikladnog standardnog uzorka,

koji pokazuje minimalno fizikalno proširenje, definirati će instrumentalni doprinos proširenju. Budući da se linije standardnog i proučavanog uzorka obično ne podudaraju, potrebno je modelirati karakteristične parametre oblika standardnog linijskog profila analitički kako bi se potrebni instrumentalni profil mogao sintetizirati na bilo kojem kutu koji nas zanima. Gaussianske, β_{gG} , i Lorentzianske, β_{gL} , komponente integralne širine standardnog uzorka se tada računaju na Braggovim pozicijama promatranog uzorka koristeći jednačbe [89]

$$\beta_G^2 = \frac{\pi}{4 \ln 2} (U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W), \quad (A.3)$$

$$\beta_L^2 = \frac{\pi}{2} \left(X \tan \theta + \frac{Y}{\cos \theta} \right). \quad (A.4)$$

gdje su U, V, W, X i Y parametri koji se utočnjavaju.

Kako bi se izračunale vrijednosti integralne širine profilne funkcije uzorka, $f(x)$, dobiveni parametri integralne širine, β_{gG} i β_{gL} , instrumentalne profilne funkcije, $g(x)$, tada se ubacuju u jednačbe:

$$\beta_{hL} = \beta_{gL} + \beta_{fL}, \quad (A.5)$$

$$\beta_{hG}^2 = \beta_{gG}^2 + \beta_{fG}^2, \quad (A.6)$$

gdje indeksi L i G označavaju Lorentzianske i Gaussianske dijelove profila, za f, g , i h profilne funkcije. Međutim, promatrani linijski profili rentgenske difrakcije ne mogu se dobro opisati sa jednostavnom Lorentzovom ili Gaussovom funkcijom. Iskustvo pokazuje da se Voigt funkcija, ili njena aproksimacija, pseudo-Voigt i Pearson-VII vrlo dobro slažu sa promatranim profilima vrhova, i u slučaju rentgenskog zračenja i u slučaju neutronske difrakcije. Voigt funkcija dobivena je konvolucijom Gaussianana i Lorentziana. Budući da je konvolucija dviju Voigt funkcija također Voigt funkcija, integralne širine se lako razdvajaju u skladu sa (A.5) i (A.6).

C. Analiza veličine-naprezanja

Nakon uklanjanja instrumentalnog proširenja iz promatranog linijskog profila, moguće je analizirati proširenje linije zbog svojstava uzorka. Proširenje zbog veličine opisuje sve moguće efekte koji bi se mogli staviti u zajedničku kategoriju "koherentna veličina domene", tj. veličinu domena jasno definirane koherentnom difrakcijom, kao što su deformacije, greške rasta, ili sličnim proširenim defektima rešetke. To je razlog zašto se veličine domena razlikuju od veličina čestica ili zrna, koje su izmjerene drugim, uglavnom optičkim metodama. Alternativno, član naprezanja uključuje doprinose od bilo kojeg prekida regularne rešetke, poput dislokacija i različitih točkastih defekata. Iz toga slijedi da su ova dva učinka međusobno isprepletena; dislokacije uzrokuju naprezanje, ali se također i rapoređuju u granicama između nekoherentne domene difrakcije. To je jedan od razloga zašto je svako tumačenje temeljne fizike proširenja teško [90].

Dobivene vrijednosti integralne širine profila uzorka $f(x)$ tada se pretvaraju u volumno uprosječenu veličinu domene $\langle D \rangle_V$ i maksimalno mikronaprezanje e_{hkl} za svaki hkl refleksi koristeći jednačbe:

$$\langle D \rangle_V = \frac{0.9 \lambda}{\beta_{fL} \cos \theta}, \quad (A.7)$$

$$e_{hkl} = \frac{1}{4} \beta_{fG} \operatorname{ctg} \theta. \quad (A.8)$$

Literatura

- [1] B. O'Regan, M. Grätzel, *Nature*, 353, 737–740 (1991).
- [2] J. M. Kroon, N. J. Bakker, H. J. P. Smit, P. Liska, K. R. Thampi, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, A. Hinsch, S. Hore, U. Würfel, R. Sastrawan, J. R. Durrant, E. Palomares, H. Pettersson, T. Gruszecki, J. Walter, K. Skupien, G. E. Tulloch, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, 15, 1–18 (2007).
- [3] A. Yella, H. W. Lee, H. N. Tsao, C. Yi, A. K. Chandiran, M. K. Nazeeruddin, E. W. G. Diau, C. Y. Yeh, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Science*, 334, 629–634 (2011).
- [4] C.Y. Kim, D.H. Riu, *Thin Solid Films* 519, 3081, (2011).
- [5] D. Gracin, K. Juraić, A. Gajović, P. Dubček, I. Djerdj, N. Tomašić, S. Krajinović, M. Milun, S. Bernstorff, *Vacuum* 82, 266, (2007).
- [6] I. Djerdj, G. Garnweitner, D. Arcon, M. Pregelj, Z. Jaglicic, M. Niederberger, *J. Mater. Chem.* 18, 5208, (2008).
- [7] I. Djerdj, Z. Jagličić, D. Arčon, M. Niederberger, *Nanoscale* 2, 1096, (2010).
- [8] J. Löffler, *Surfaces Interfaces and Devices*, Utrecht: PhD thesis Utrecht University, 2005.
- [9] K. Ellmer, R. Mientus, *Thin Solid Films* 516 (2008) 4620–4627.
- [10] M. P. Bole and D. S. Patil, *J. Phys. Chem. Solids* 70, 466–471, (2009).
- [11] K. Keis, C. Bauer, G. Boschloo, A. Hagfeldt, K. Westermarck, H. Rensmo, H. Siegbahn, *J. Photochem. Photobio. A*, 148, 57, (2002).
- [12] B. Weintraub, Z. Zhou, Y. Li, Y. Deng, *Nanoscale*, 2, 1573, (2010).
- [13] X.W. Sun, J.Z. Huang, J.X. Wang, Z. Xu, *Nano Letters*, 8, 1219, (2008).
- [14] C.S. Rout, C.N.R. Rao, *Nanotechnology*, 19, 285203, (2008).
- [15] J.M. Wu, Y.R. Chen, Y.H. Lin, *Nanoscale*, 3, 1053, (2011).

-
- [16] H. Lu, L. Liao, J. Li, D. Wang, H. He, Q. Fu, L. Xu, Y. Tian, J. Phys. Chem.B, 110 (46), 23211-4, (2006).
- [17] V. Bhosle, A. Tiwari, J. Narayan, Appl. Phys. Lett. 88 (2006) 032106-3.
- [18] B. Z. Dong, H. Hu, G.-J. Fang, X.-Z. Zhao, D.-Y. Zheng, Y.-P. Sun, J. Appl. Phys. 103 (2008) 073711-7.
- [19] E. Bunstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632–633.
- [20] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. London B 67 (1954) 775–782.
- [21] B.Z. Dong, G.J. Fang, J.F. Wang, W.J. Guan, X.Z. Zhao, J. Appl. Phys. 101 (2007) 033713-7.
- [22] Q. Zhang, C. S. Dandeneau, X. Zhou, and G. Cao, Adv. Mater. 21, 41, 4087–4108, (2009).
- [23] F. Xu and L. Sun, Energy Environ. Sci. 4, 818–841, (2011).
- [24] H. Chen, A.D. Pasquier, G. Saraf, J. Zhong, Y. Lu, Semicond. Sci. Technol. 23, 045004-6. (2008).
- [25] E. Galoppini, J. Rochford, H. Chen, G. Saraf, Y. Lu, A. Hagfeldt, and G. Boschloo, J. Phys. Chem. B 110, 16159–16161, (2006).
- [26] D. K. Hwang, M.-S. Oh, Y.-S. Choi, and S.-J. Park, Appl. Phys. Lett. 92, 161109, (2008).
- [27] V. Shelke, M. P. Bhole, and D. S. Patil, Mater. Chem. Phys. 141, 81–88, (2013).
- [28] A.B. Djurišić and Y.H. Leung, Small, 2 (8-9), 944-961, (2006).
- [29] C. Jagadish, S. J. Pearton, Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures, Elsevier Ltd., 2006.
- [30] <https://en.wikipedia.org/wiki/Rutile>.
- [31] https://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide.
- [32] D.G. Thomas, J. Phys. Chem. Solids 15, 86 (1960).
- [33] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Take, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, J. Appl. Phys. 98, 041301, (2005).
- [34] A. B. Djurišić, Y. H. Leung, "Optical Properties of ZnO Nanostructures," *SMALL*, vol. 2, no. 8-9, pp. 944-961, (2006).

- [35] A. Janotti, and C. G. Van de Walle, Phys. Rev. B 76, 165202 (2007).
- [36] <http://www.andor.com/learning-academy/pulsed-laser-deposition-an-introduction-to-pulsed-laser-deposition>.
- [37] D. Meljanac, N. Krstulović, K. Jurać, K. Salomon, H. Skenderović, Z. Siketić, S. Bernstorff, Z. Kregar, M. Plodinec, I. Šrut Rakić, D. Gracin, J. Vac. Sci. Technol. A (prihvaćen).
- [38] A. Thornton and A. S. Penfold, Cylindrical Magnetron Sputtering, In: J. L. Vossen and W. Kern (eds.), Thin Film Processes, Academic Press, New York (1978).
- [39] B. E. Warren, X-ray Diffraction, Addison-Wesley Publishing Company, 1969.
- [40] V. Holy, U. Pietsch i T. Baumbach, High Resolution X-Ray Scattering from Thin Films and Multilayers, vol. 149 of Springer Tracts in Modern Physics (Springer, Berlin, Heidelberg, 1999).
- [41] O. Glatter, O. Kratky, Small Angle X-ray Scattering, Academic Press, New York, 1982.
- [42] J. R. Levine, J. B. Cohen, Y. W. Chung, P. Georgopoulos, J. Appl. Cryst. 22 528 (1989).
- [43] V. Holy, T. Baumbach, Phys. Rev. B 49, 10668 (1994).
- [44] R. Lazzari, J. Appl. Crystallogr. 35, 406{421, (2002).
- [45] H. Amenitsch, S. Bernstorff and P. Laggnier, Rev. Sci. Instrum. 66, 1624-1626 (1995).
- [46] Austrian SAXS beamline at Elettra, Elettra Sincrotrone, Trieste, Italy (2014), <http://www.elettra.trieste.it/elettra-beamlines/saxs.html>.
- [47] K. Salamon, Raspršenje x-zračenja s površina pri malom upadnom kutu: istraživanje nanostrukture i morfologije površinskih tankih heterogenih slojeva, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2009.
- [48] M. Buljan, Svojstva poluvodičkih nanočestica u amorfnoj SiO₂ matrici, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
- [49] G. Renaud, R. Lazzari, F. Leroy, Surf. Sci. Rep. 64 (8), 255-380, (2009), <http://dx.doi.org/10.1016/j.surfrep.2009.07.002>.
- [50] A. Guinier, X-ray Diffraction in Crystals. Imperfect Crystals and Amorphous Bodies, Dover Publications, New York (1963).
- [51] M. Jerčinović, Samoorganizacija i karakterizacija niklenih nanočestica u dielektričnoj matrici, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet,

Sveučilište u Zagrebu, 2014.

- [52] R. Slunjski, Transportna svojstva poluvodičkih nanostruktura, doktorska disertacija, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
- [53] R.E.I. Schropp, M. Zeman, Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells: Modelling, Materials and Device Technology, Kluwer Academic Publishers, Norwell, 1998.
- [54] Y.P. Yadava, G. Denicolo, A.C. Arias, L.S. Roman, I.A. Hummelgen, Mater. Chem. Phys. 48, 263, (1997).
- [55] J. Rodriguez-Carvajal, FULLPROF — a Program for Rietveld Refinement, Laboratoire Leon Brillouin, CEA-Saclay, France, 2001.
- [56] P. Thompson, D.E. Cox, J.B. Hastings, J. Appl. Crystallogr. 20, 79, (1987).
- [57] I. Djerdj, A.M. Tonejc, J. Alloys Compd. 413, 159 (2006).
- [58] A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, S.N. Almari, P.S. Patil, C.H. Bhosale, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 92, 1439, (2008).
- [59] R. Mientus, K. Ellmer, Surf. Coat. Technol. 98, 1267, (1998).
- [60] I. Djerdj, D. Gracin, K. Juraić, D. Meljanac, I. Bogdanović Radović, G. Pletikapić. Surf. Coat. Technol. 211, 24-28 (2012).
- [61] B. Okolo, P. Lamparter, U. Welzel, T. Wagner, E.J. Mittemeijer, Thin Solid Films 474, 50, (2005).
- [62] W. Dollase, J. Appl. Crystallogr. 19, 267, (1986).
- [63] N. Krstulović, N. Čutić, and S. Milošević, Spectrochim. Acta B 63, 1233–1239 (2008).
- [64] N. Krstulović, I. Labazan, and S. Milošević, Phys. J. D 37, 209–215 (2006).
- [65] I. Labazan, N. Krstulović, and S. Milošević, Chem. Phys. Lett. 428, 13–17 (2006).
- [66] I. Labazan, N. Krstulović, and S. Milošević, J. Phys. D: Appl. Phys. 36, 2465–2470 (2003).
- [67] P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, Z. Kregar, and S. Bernstorff, Appl. Surf. Sci. 257, 5358–5361 (2011).
- [68] P. Dubček, B. Pivac, S. Milošević, N. Krstulović, Z. Kregar, and S. Bernstorff, ISRN

- Nanomaterials 2013, 1-13 (2013).
- [69] R. Kumar, G. Kumar, and A. Umar, J. Nanosci. Nanotechnol. 14, 1911-1930 (2014).
- [70] A. Aravind, M.K. Jayaraj, M. Kumar, and R. Chandra, Appl. Surf. Sci. 286, 54-60 (2013).
- [71] W. Zhaoyang, and H. Lizhong, Vacuum 83, 906-909 (2009).
- [72] J.-W. Park, M.-S. Oh, S.-J. Park, and Y.Yoo, J. Nanoelectron. Optoe. 9, 162-166 (2014).
- [73] S.-H. Huang, Y.-C. Chou, C.-M. Chou, and V.K.S. Hsiao, Appl. Surf. Sci. 266, 194-198 (2013).
- [74] K. Salamon, O. Milat, N. Radić, P. Dubček, M. Jerčinović and S. Bernstorff, J. Phys. D: Appl. Phys. 46, 095304 (2013).
- [75] L. G. Parratt, Phys. Rev. 95 359, (1954).
- [76] L. Nevot and P. Croce, Rev. Phys. Appl. 15 761, (1980).
- [77] H. Kaftelen, K. Ocakoglu, R. Thomann, S. Tu, S. Weber, and E. Erdem, Phys. Rev. B 86, 014113 (2012).
- [78] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu, H. B. Pan, Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B, 199, 286, (2003).
- [79] D. Zhao, C. Andreazza, P. Andreazza, J. Ma, Y. Liu, D. Shen, Chem. Phys. Lett, 399, 522. (2004).
- [80] X. Liu, X. Wu, H. Cao, R. P. H. Chang, J. Appl. Phys, 95, 3141, (2004).
- [81] R. B. M. Cross, M. M. De Souza, E. M. Sankara Narayanan, Nanotechnology, 16, 2188, (2005).
- [82] W. M. Kwok, Y. H. Leung, A. B. Djuriscic, W. K. Chan, D. L. Phillips, Appl. Phys. Lett. 87, 093108, (2005).
- [83] W.L. Dang , Y.Q. Fu, J.K. Luo, A.J. Flewitt, W.I. Milne, Superlattices Microstruct. 42, 89-93 (2007).
- [84] B.Y. Oh, M.C. Jeong, J.M. Myoung, Appl. Surf. Sci. 253, 7157 (2007).
- [85] S.J. Baik, J.H. Jang, C.H. Lee, W.Y. Cho, K.S. Lim, Appl. Phys. Lett., 70, 3516 (1997).
- [86] J. Tauc, R. Grigorovici, and A. Vancu, physica status solidi (b), 15(2), 627-637,

- (1966).
- [87] M.C. Jeong, B.Y. Oh, M.H. Ham, J.M. Myoung, Appl. Phys. Lett., 88, 202105 (2006).
- [88] R. Y. (Ed.), The Rietveld method, IUCr Monographs on Crystallography, 1995.
- [89] G. Caglioti, A. Paoletti, F.P. Ricci, Nucl. Instrum. Methods 35, 223228 (1958).
- [90] D. Balzar, Voigt-Function Model in Diffraction Line-Broadening Analysis, International Union of Crystallography Monographs on Crystallography No. 10, pp. 94-126 (Oxford University Press, New York, 1999).
- [91] N. H. Alvi, K. ul Hasan, O. Nur, and M. Willander, Nanoscale Research Letters. 6, 130 (2011).
- [92] J. Winter, A. Hecimovic, T. de los Arcos, M. Böke and V. S. der Gathen, J. Phys. D Appl. Phys. 46 (2013) 084007.
- [93] J.B. Yadav, R.B. Patil, R.K. Puri, V. Puri, Mater. Sci. Eng., B 139, 69, (2007).

Životopis

Daniel Meljanac rođen je 1982. godine u Osijeku. Osnovnu školu i X. gimnaziju završio je u Zagrebu. 2007. godine diplomirao je na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu s diplomskim radom pod vodstvom prof. dr. sc. Hrvoja Buljana. Zaposlen je kao znanstveni novak Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, od 2009. Iste godine upisao je poslijediplomski sveučilišni (doktorski) studij fizike, smjer fizika kondenzirane materije, na Prirodoslovnomatematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu. Sudjelovao je na europskim, domaćim, te bilateralnim projektima pod vodstvom dr.sc. Davora Gracina. Objavio je 9 znanstvenih radova, od kojih je na jednom prvi autor. Sudjelovao je na domaćim i međunarodnim znanstvenim konferencijama (12 sažetaka u zbornicima skupova).

Popis radova

Radovi u časopisima koje citira CC

1. Meljanac, Daniel; Krstulović, Nikša; Jurać, Krunoslav; Salomon, Krešimir; Skenderović, Hrvoje; Siketić, Zdravko; Bernstorff, Sigrid; Kregar, Zlatko; Plodinec, Milivoj; Šrut Rakić, Iva; Gracin, Davor
Influence of RF excitation during pulsed laser deposition in oxygen atmosphere on the structural properties and luminescence of nano-crystalline ZnO:Al thin films, J. Vac. Sci. Technol. A **34**, 021514 (2016)
2. Djerdj, Igor; Gracin, Davor; Jurać, Krunoslav; Meljanac, Daniel; Bogdanović Radović, Ivančica; Pletikapić, Galja. Structural analysis of monolayered and bilayered SnO₂ thin films. // Surface & coatings technology. 211 (2012); 24-28 (if=1.941).
3. Meljanac, Stjepan; Meljanac, Daniel; Samsarov, Andjelo; Stojić, Marko.

Kappa Snyder deformations of Minkowski spacetime, realizations, and Hopf algebra. // Physical Review D - Particles, Fields, Gravitation, and Cosmology. 83 (2011) , 6; 065009-1-065009-16 (if=4.558).

4. Juraić, Krunoslav; Gracin, Davor; Šantić, Branko; Meljanac, Daniel; Zorić, Nedeljko; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Bernstorff, Sigrid; Čeh, Miran.

GISAXS and WAXS analysis of amorphous-nanocrystalline silicon thin films. // Nuclear instruments & methods in physics research. Section B : Beam interactions with materials and atoms. 268 (2010) ; 259-262 (if=1.042).

5. Meljanac, Stjepan; Meljanac, Daniel; Samsarov Anđelo; Stojić, Marko.

Kappa-deformed Snyder space. // Modern physics letters A. 25 (2010) , 8; 579-590 (if=0.99).

6. Sancho-Parramon, Jordi; Janicki, Vesna; Dubček, Pavo; Karlušić, Marko; Gracin, Davor; Jakšić, Milko; Bernstorff, Sigrid; Meljanac, Daniel; Juraić, Krunoslav.

Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of field assisted film dissolution. // Optical materials. 32 (2010) , 4; 510-514 (if=1.678).

7. Bardek, Velimir; Meljanac, Stjepan; Meljanac, Daniel.

Solutions of coupled BPS equations for two-family Calogero and matrix models. // Physical Review D. 80 (2009) , 8; 085014-1-085014-7 (if=4.922).

8. Govindarajan, T.R.; Gupta, Kumar S.; Harikumar E.; Meljanac, Stjepan; Meljanac, Daniel.

Deformed oscillator algebras and QFT in κ -Minkowski spacetime. // Physical Review D - Particles, Fields, Gravitation, and Cosmology. 80 (2009) , 2; 025014-1-025014-11 (if=4.922).

9. Govindarajan, T.R.; Gupta, Kumar S.; Harikumar, E.; Meljanac, Stjepan; Meljanac, Daniel.

Twisted Statistics in kappa-Minkowski Spacetime. // Physical Review D - Particles, Fields, Gravitation, and Cosmology. 77 (2008) , 10; 105010-1-105010-6 (if=5.05).

.

Prilozi na konferencijama

1. D. Meljanac, K. Juraić, D. Gracin, N. Krstulović, K. Salamon, H. Skenderović, S. Bernstorff, Structural properties and luminescence of nano-crystalline ZnO:Al thin films deposited by PLD in RF

excited oxygen atmosphere, E-MRS Spring Meeting, Lille (2016) (poster)

2. Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Jurać, Krunoslav; Plodinec, Milivoj; Salamon, Krešimir; Bernstorff, Sigrid; Čeh, Miran.

Study of TiO nanostructures for thin film photovoltaics by small angle X-ray scattering // XXIV.

International Materials Research Congress : (predavanje)

3. . Jurać, Krunoslav; Gredicak, Matija; Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Skenderovic, Hrvoje; Omanovic, Dario; Bernstorff, Sigrid.

Study of nanostructured zinc oxide thin films for organic photovoltaics by GISAXS/GIWAXS // XXIV

International Materials Research Congress, Cancun, Mexico, 16-20.08.2015. (poster)

4. L.Pentecoste, D.Meljanac, M.A.Ammar, H.Bahman, A.-L.Thomann, D.Gracin

Modification of thin Si and ZnO Films by He ion bombardment, XXIV International Materials

Research Congress 2015, 15-20 August, Cancun, Mexico (poster)

5. Gracin, Davor; Tudić, Vladimir; Šantić, Ana; Jurać, Krunoslav; Gajović, Andreja; Meljanac, Daniel; Dubček, Pavo; Drašner, Antun; Bernstorff, Sigrid; Čeh, Miran.

THE INFLUENCE OF THERMAL ANNEALING ON THE STRUCTURAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF AMORPHOUS-NANO-CRYSTALLINE THIN Si FILMS, *16th International*

Conference on Thin Films - ICTF16 / Radić, Nikola ; Zorc, Hrvoje (ur.), Zagreb : Croatian Vacuum Society, 2014. 135-136 (poster).

6. Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Jurać, Krunoslav; Gajović, Andreja; Bernstorff, Sigrid; Dubček, Pavo; Drašner, Antun; Čeh, Miran.

Utjecaj termičkog tretmana na strukturna i optička svojstva amorfno-nano-kristaliničnog Si filma, *8.*

znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva: knjiga sažetaka / Miroslav Požek, Ticijana Ban, Ante Bilušić, Predrag Dominis Prester, Andreja Gajović, Krešimir Kumerički, Ivana Kurečić, Nenad Pavin, Vanja Radolić, Suzana Szilner, Eduard Tutiš (ur.), Zagreb : H, 2013. 37-37 (predavanje).

7. Jurać, Krunoslav; Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Drašner, Antun; Plaisier, Jasper Rikkert; Skenderović, Hrvoje.

Strukturna i optička svojstva ZnO:Al tankih filmova pripremljenih magentronskim rasprašenjem, *8.*

znanstveni sastanak Hrvatskog fizikalnog društva: knjiga sažetaka / Miroslav Požek, Ticijana Ban, Ante Bilušić, Predrag Dominis Prester, Andreja Gajović, Krešimir Kumerički, Ivana Kurečić, Nenad Pavin, Vanja Radolić, Suzana Szilner, Eduard Tutiš (ur.).

Zagreb : Hrvatsko fizikalno društvo, 2013. 112-112 (poster).

8. Djerdj, Igor; Gracin, Davor; Jurać, Krunoslav; Meljanac, Daniel; Balzar, Davor.
STRUCTURAL ANALYSIS OF INHOMOGENEOUS SnO_x THIN FILMS, Denver X-ray
conference Colorado Springs, SAD, 01.-05. 08. 2011, (predavanje).
9. Djerdj, Igor; Gracin, Davor; Jurać, Krunoslav; Meljanac, Daniel; Bogdanović-Radović, Ivančica;
Pletikapić, Galja.
Structural analysis of monolayered and bilayered SnO₂ thin films, EMRS-2011 Spring Meeting Nice,
Francuska, 9-13. 05. 2011 (predavanje).
10. Jurać, Krunoslav; Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Gajović, Andreja; Dubček, Pavo; Bernstorff,
Sigrid; Čeh, Miran.
GISAXS and WAXS analysis of amorphous-nanocrystalline silicon thin films, E-MRS 2009 Spring
Meeting, Mjesto i datum: Strasbourg, Francuska, 07-12. 06. 2009. (poster).
11. Bernstorff, Sigrid; Jurać, Krunoslav; Gracin, Davor; Meljanac, Daniel; Gajović, Andreja; Dubček,
Pavo; Čeh, Miran.
Analysis of silicon amorphous/nanocrystalline multi-layers by GISAXS and GIWAXS, SAS09 -
Programme, Abstracts and Posters. 2009. 274-274 (poster).
12. Sancho-Parramon, J.; Janicki, V.; Dubcek, P.; Karlusic, M.; Gracin, D.; Jaksic, M.; Bernstorff, S.;
Meljanac, D.; Juraic, K.
Optical and structural properties of silver nanoparticles in glass matrix formed by thermal annealing of
field-assisted film dissolution, (poster).
13. D. Gracin, A. Gajović, M.Čeh, K.Jurać, D. Meljanac, P. Dubček, S. Bernstorff.
Structural analysis of thin amorphous- nano-crystalline thin films by HRTEM, GISAXS and Structural
analysis of thin amorphous- nano-crystalline thin films by HRTEM, GISAXS and Raman
spectroscopy, *EUCMOS 2008 XXXIX European Congress on Molecular Spectroscopy Book of
Abstracts*.
Svetozar Musić, Mira Ristić, Stjepko Krehula : IRB, 2008. 153-153 (predavanje).