Hibridni spoj strukturiranoga silicija i organskoga poluvodiča za detekciju infracrvene svjetlosti

Đerek, Vedran

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:217:668139

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-18**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Vedran Đerek

HIBRIDNI SPOJ STRUKTURIRANOGA SILICIJA I ORGANSKOGA POLUVODIČA ZA DETEKCIJU INFRACRVENE SVJETLOSTI

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Mile Ivanda

Zagreb, 2016.

University of Zagreb
Faculty of science

Vedran Đerek

HYBRID JUNCTION OF STRUCTURED SILICON AND ORGANIC SEMICONDUCTOR FOR INFRARED LIGHT DETECTION

DOCTORAL THESIS

Supervisor: dr. sc. Mile Ivanda

Zagreb, 2016

Mentor: dr. sc. Mile Ivanda

Informacije o mentoru

Mile Ivanda rođen je u 24. kolovoza 1961. godine u Prisoju. Matematičko informatičku gimnaziju (MIOC) završio je u Zagrebu 1980. godine. Nakon odsluženja vojnog roka upisao je Prirodoslovno matematički fakultet u Zagrebu – smjer inženjerske fizike 1981. godine. Diplomirao je 1986. magistrirao 1990. i doktorirao 1992. godine u polju fizike na Prirodoslovno matematičkom fakultetu. Ženi se 1987. godine s Tamarom Kisovar, rođenom 1964. godine u Zagrebu, koja trenutno kao docentica radi na Sveučilištu u Zadru. Roditelji su jednog djeteta.

Od prosinca 1986. godine zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković (IRB). Krajem 1994. godine dobitnik je ugledne tromjesečne poslijedoktorske stipendije Europske Unije koju koristi na Sveučilištu u Würzburgu. Prestižnu nagradnu stipendiju Alexander von Humbolt dobiva 1995. godine te sljedeće dvije godine nastavlja svoj istraživački rad na Sveučilištu u Würzburgu u Saveznoj Republici Njemačkoj. Od 2000. do 2001. godine kontinuirano boravi i znanstveno istražuje na Sveučilištu u Trentu, Italija. Godine 2005. dobitnik je NATO nagradne stipendije te boravi 3 mjeseca na Institutu za primijenjenu fiziku Nello Carrara u Firenci, Italija. U lipnju 2006. godine izabran je na radno mjesto znanstvenog savjetnika na Institutu Ruđer Bošković, a danas je znanstveni savjetnik u trajnom zvanju na istom institutu.

Mile Ivanda aktivni je član Hrvatskog fizikalnog društva, Hrvatskog vakumskog društva, Hrvatskog astronomskog društva, Kluba hrvatskih Humboldtovaca i stručne udruge MIPRO. Obnašao je dužnosti blagajnika Hrvatskog fizikalnog društva i tajnika Kluba hrvatskih Humboldtovaca. Bio je zamjenik predsjednika Znanstvenog vijeća fizike IRB-a od 2006-2016. Voditelj je i suradnik na 18 znanstvenih projekata. Vodio je tehnologijski projekt Usavršavanje i razvoj LPCVD procesa u okviru kojeg je razvio CVD metodu za depoziciju tankih poluvodičkih i oksidnih tankih filmova. Voditelj je Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala IRB-a od 2011. godine u okviru kojeg je okupio desetak većinom mladih znanstvenika. Voditelj je 11 diplomskih odnosno magistarskih radova i 5 doktorskih disertacija. Svi mladi znanstvenici kojima je osigurao kvalitetna doktorska i poslijedoktorska istraživanja u inozemstvu vratili su se u matični laboratorij, kojeg su prepoznali kao kvalitetnije ljudsko i znanstveno radno okruženje od onog kojeg su imali u inozemstvu, u kojemu s novim međunarodno stečenim znanjima i iskustvima nastavljaju istraživanja na problematikama vezanim s razvojem visokih tehnologija.

Mile Ivanda sudjeluje u radu više od 20 međunarodnih programskih odbora znanstvenih konferencija. Pozvani je predavač na tridesetak međunarodnih konferencija i institucija. Voditelj je i organizator međunarodnih konferencija i škola: 2nd Adriatic School of Nanoscience, Dubrovnik 2012.; Training School on Raman Spectroscopy u okviru COST akcije MP1302 Nanospectroscopy, Zagreb 2015; 2nd MC meeting & 1st Annual conference of the COST action MP1401, Zadar, 2016. Član je dvaju uredničkih odbora znanstvenih časopisa te sudjeluje kao recenzent u većem broju inozemnih časopisa. Prema bazi podataka Google Scholar, objavio je 230 znanstvenih radova čija citiranost je 2610 puta, a Hirchev indeks im je h=27, a prema bazi Web of Science objavio je 136 radova čija citiranost je 1920 puta, a h=23.

Prije 6 godina, u okviru restrukturiranja Instituta Ruđer Bošković, pokrenuo je proces te napisao elaborat za osnivanje Instituta za nove funkcionalne materijale i nanotehnologiju. Ovaj prijedlog te voditeljstvo Mile Ivande podržalo je svojim potpisom 90 djelatnika IRB-a. Na osnovu ovog prijedloga, prije 5 godina pokrenuo je u suradnji sa Sveučilištem u Zagrebu i Institutom za Fiziku osnivanje Hrvatskog centra za napredne materijale i nanotehnologiju (C2AMN). Na mjesto Glavnog operativnog koordinatora ovog projekta imenovali su ga tadašnji ravnatelji Instituta Ruđer Bošković i Instituta za fiziku te rektor Zagrebačkog sveučilišta. Ovaj projekt u vrijednosti od 42 milijuna eura, s vrlo izraženom samoodrživom komponentom, financirao bi se u 85 postotnom iznosu iz sredstava strukturnih fondova Europske Unije. Na osnovu izrađene predstudije izvodljivosti, međunarodni recenzenti ocjenili su ovaj strukturni projekt najboljim u Republici Hrvatskoj. Godine 2013. Mile Ivanda pokreće projekt Centra izvrsnosti za nove funkcionalne materijale koji od strane međunarodnih recenzenata dobiva najbolje ocjene u Republici Hrvatskoj. Na osnovu tadašnjih političkih zahtjeva, ovaj Centar izvrsnosti se udružuje s naredna tri centra iz područja znanosti o materijalima u Znanstveni centar izvrsnosti za napredne materijale i senzore, CEMS – jedinstven u Republici Hrvatskoj po kvaliteti istraživača i koncentraciji znanstvene opreme. Mile Ivanda je u 2015. godini dobitnik i vrlo kompetitivnog projekta Hrvatske zaklade za znanost Hibridne silicijeve nanostrukture za senzore.

U prethodnom razdoblju od osam godina Mile Ivanda, želeći ostvariti utjecaj na znanstvenu kulturu i osvještenost što većeg broja ljudi u našoj domovini, održao je veći broj popularnih predavanja te sudjelovao na mnogim tribinama vezanih za razvoj visokih tehnologija, odnosno komercijalizaciji znanja i formiranju visokotehnološkog sektora s velikom dodanom vrijednosti prihoda u Republici Hrvatskoj.

Zahvale

Zahvaljujem mentoru dr.sc. Mili Ivandi na pruženom vodstvu, strpljenju i uvažavanju. Njegova lijepa riječ uvijek mi je bila poticaj, a njegovi stručni savjeti su bili od neizmjerne pomoći kada god je zatrebalo.

Zahvaljujem svim kolegama članovima Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala na pomoći u radu, podršci i svim lijepim trenucima. Hvala dr.sc. Marinu Kosoviću, dr.sc. Maji Balarin i dr.sc. Ozrenu Gamulinu, s kojima su naši teški početci u bili lakši.
Zahvaljujem kolegama s IRB-a - dr.sc. Maji Buljan na pristupu uređaju za mjerenje spektralnog odziva, dr.sc. Nikoli Radiću na pristupu uređaju za magnetronsko raspršivanje, dr.sc. Miri Ristić, akademiku Svetozaru Musiću i Marijanu Marciušu na savjetima i pomoći kod mjerenja pretražnim elektronskim mikroskopom. Zahvaljujem dr.sc. Predragu Laziću na savjetima, raspravama i izračunima električnog polja Robin Hood metodom.
Velika zahvala kolegama i prijateljima iz Linza – prof. Niyazi Serdar Sariciftciju, na neizmjernoj podršci, vodstvu i mudrim riječima i dr.sc. Ericu Danielu Głowackom na akademskoj i ljudskoj širini kakva se rijetko sreće.
Hvala dr.sc. Mateuszu Bednorzu i dr.sc. Gebhardu Mattu na radu na našoj zajedničkoj problematici, koji je prethodio mojem malom doprinosu.
Posebne zahvale prof. Anna Fontcuberta i Morral te Jeleni Vukajlović-Pleština s EPFL, Lausanne, na pristupu čistoj sobi, fotolitografiji i jetkanju reaktivnim ionima, na savjetima i raspravama, te na akademskoj suradnji na vrhunskoj razini. Najljepše zahvaljujem Jeleni, Roku i Ruđeru što su me primili u svoj dom. Zahvaljujem i Alexandri Elbakyan na pomoći s literaturom.

Hvala Jurici na pravoj prijateljskoj podršci, i što je uvijek pronašao vremena za razgovor.
Najljepša hvala mojim roditeljima Antonu i Mirjani i sestri Aniti, koji su me učinili osobom kakva jesam i na koje sam uvijek mogao računati.

Mojoj Barbari, koja je bila uz mene unatoč dugim izbivanjima, hvala najviše. Ovo je za tebe.

Barbari

Sažetak

Otkrićem osjetljivosti hibridnih silicij/organskih fotodioda u bliskom infracrvenom području dodan je još jedan pretendent u utrci za nasljednika tehnologije InGaAs detektora u bliskom infracrvenom području. No, unatoč potencijalnim prednostima hibridne silicijske tehnologije, slabi odziv ovih fotodioda nije dozvolio potencijalne primjene, ali je izazvao akademski interes i potaknuo nastavak istraživanja.

Tema ovoga rada je istraživanje mogućnosti poboljšanja odziva takvih fotodioda strukturiranjem silicijske podloge na nano i mikro skali prije nanošenja sloja organskog poluvodiča. Pretpostavka o mogućem poboljšanju svojstava strukturiranjem došla je iz tehnologije fotonaponskih ćelija, u kojima se strukturiranje površine koristi u svrhu zatočenja svjetlosti višestrukim refleksijama i povećanjem efektivne površine koja apsorbira svjetlost. U tu svrhu pripremljene su kemijskim metodama strukturirane površine silicija na nano i mikro skali, te hijerarhijski organizirane strukture. Na takvim podlogama deponirani su tanki slojevi organskog poluvodiča tirskog purpura metodom epitaksijalnog rasta u reaktoru s vrućim stjenkama. Na silicij i organski sloj nanešeni su ohmski aluminijski kontakti, čime je formirana fotodioda.

Odziv fotodiode testiran je laserskom svjetlošću u bliskom infracrvenom području. Za sve metode strukturiranja ostvareno je višestruko pojačanje fotostruje u odnosu na hibridne fotodiode pripremljene na ravnim podlogama u jednakim uvjetima kao i strukturirane fotodiode. Najveće pojačanje, od do dva reda veličine, opaženo je na podlogama čija je površina strukturiranima u silicijske mikropiramide anizotropnim jetkanjem (100) orijentirane pločice silicija. Mjerenjem spektralnog odziva izmjeren je odziv od 4-5 mA/W u uvjetima reverzne polarizacije od -1V na telekomunikacijskoj valnoj duljini od 1550 nm. Mjerenjima apsorptancije u vidljivom i infracrvenom spektralnom području isključeno je zatočenje svjetlosti kao uzrok pojačanja fotostruje, a mjerenjem efektivne površine isključeno je povećanje efektivne površine. Predložen je model djelovanja hetero-fotodiode koji pretpostavlja zapinjanje Fermijeve i LUMO razine organskog poluvodiča unutar procjepa silicija. Kao razlog pojačanja fotostruje predložen je model pojačanja električnog polja na oštrim vrhovima strukturiranih podloga.

Ključne riječi: silicij, nano-strukturiranje, mikro-strukturiranje, jetkanje, organski poluvodič, fotodioda, detektor infracrvene svjetlosti

Abstract

Discovery of the sensitivity of the hybrid silicon/organic photodiodes in the near-infrared spectral range in 2009 by G. Matt in Linz has sparked not only purely academic interest, since the photo-sensitivity came from the sub-bandgap region of the both members that formed the hybrid heterojunction, but also has provoked interest with particular applications in mind. The telecom industry, using the spectral range of 1,3-1,6 μm for the long-range fiber telecommunications, is one of the possible users of such photodiodes if they could surpass the incumbent InGaAs photodetector technology ideally in both price and performance. However, the first photodiodes even after the optimization of the organic layer have remained far outside of the responsivity range necessary for the use in telecommunications.

The topic of this thesis is the research of the possible improvement in responsivity of such photodiodes by structuring the silicon substrate on nano- and micro-scales prior to deposition of the thin organic layer. The assumption of improvement in photocurrent by the surface structuring came from research in the photovoltaics, where micro-structuring has been for a long time used for anti-reflection purposes, and as of recently nano and hierarchical structuring has successfully been used for light trapping and increase in cell effective surface area.

To test the hypothesis differently structured silicon substrates were prepared by simple and affordable chemical etching methods. Surfaces with nano, micro or hierarchical micro-nano surface structuring were prepared, on top of which thin layers of organic semiconductor tyrian purple was deposited by hot-wall epitaxy, a vacuum deposition method known for producing high-quality films or small-molecule organic semiconductors. Ohmic contacts based on thin vacuum-evaporated aluminum films were placed on both silicon and organic semiconductor, forming a back-illuminated photodiode.

Photoresponse of the diode was measured by *J-V* measurments under the excitation of near-inrfared laser light source. For all differently structured photodiodes large improvements in short-circut photocurrent in comparison to photodiodes prepared in the same conditions on planar substrates were observed. The highest improvement, up to two orders of magnitude, was measured for silicon micropyramid structured substrates, prepared by anisotropic etching of (100) oriented crystalline silicon substrates.

Measurements of the spectral responsivity showed that the best performing photodiodes had the responsivity in the range of 4-5 mA/W under the reverse polarization of -1 V, at the telecom-relevant wavelenth of 1550 nm.

Light trapping as a possible method for improvement of the increase in photocurrent was ruled out by a series of measurements of transmittance and reflectance of the structured heterojunctions in the visible and near-infrared spectral range. By comparison of the increase in effective surface area of the junction between planar and best performing micropyramid structured samples, increase in junction area was also ruled out as a possible mechanism of the increase in photocurrent.

Previously published models of the band-diagrams and mechanism of NIR sensitivity of the photodiodes of a type-II heterojunction with the Anderson rule-like band alignment have predicted the dependence of the onset of the photocurrent on the LUMO level of the organic semiconductor. However, the complete lack of such behavior has brought forward an improved model containing the assumption of both the Fermi level and the organic HOMO level pinning to the near-midgap levels in silicon, which would explain the lack of variation of the barrier width measured as the energy of the photons causing the onset of the photocurrent.

Electric-field assisted enhancement mechanism is proposed as a mechanism for increase of the photocurrent in the structured samples. It is demonstrated by numeric model that the increase in the electric field at the tip of the pyramid can be up to ten-fold in comparison to the electric field of an equipotential plane. Field-enhanced transport mechanisms such as the Fowler-Nordheim tunneling are strongly non-linearly dependent on the intensity of the electric field. If a mechanism of that type is responsible for the transport at the sharp points of the structured substrates, it would explain large improvements in the photocurrent.

Keywords: silicon, nano-structuring, micro-structuring, etching, organic semiconductor, photodiode, IR light detector

Sadržaj

1 Uvod **1**

1.1 Fotodetektorske tehnologije u infracrvenom području 2

1.1.1 Termalni fotodetektori 3

1.1.2 Fotonski fotodetektori 3

1.2 Hibridna fotodioda 6

2 Strukturiranje silicija kemijskim metodama **9**

2.1 Elektrokemijsko jetkanje silicija 11

2.1.1 Injekcija šupljina anodizacijom i nastanak poroznog silicija 13

2.1.2 Bezstrujno jetkanje i injekcija šupljina oksidantom iz tekuće faze . . . 18

2.1.3 Metalom potpomognuto elektrokemijsko jetkanje silicija 20

2.2 Kemijsko jetkanje silicija u lužnatim otopinama 22

2.3 Hijerarhijsko strukturiranje silicija 24

3 Sastavnice hibridnog heterospoja **27**

3.1 Silicij kao poluvodički materijal 28

3.2 Organski poluvodiči 30

3.2.1 $\pi-$konjugirani sustavi 30

3.2.2 Elektronski transport u organskim poluvodičima 33

3.2.3 Vodikovom vezom vezani organski poluvodiči 36

3.2.4 Primjene organskih poluvodiča 40

3.3 Hibridni heterospoj silicija i organskih poluvodiča 42

4 Izrada hibridnih dioda **45**

4.1 Priprema silicijskih podloga 45

4.1.1 Priprema i čišćenje supstrata 45

4.1.2 Priprema poroznog silicija anodizacijom 46
4.1.3 Priprema poroznog silicija bezstrujnim jetkanjem 47
4.1.4 Metalom potpomognuto elektrokemijsko jetkanje silicija 48
4.1.5 Kemijsko jetkanje silicija u lužnatim otopinama 49
4.1.6 Priprema hijerarhijskih struktura 49
4.2 Priprema sloja organskog poluvodiča 51
4.2.1 Tanki slojevi organskih poluvodiča nanošenjem vrtnjom iz otopine . . . 51
4.2.2 Epitaksijalni rast organskog sloja vakuumskom depozicijom u reaktoru s vrućim stijenkama 54
4.3 Formiranje ohmskih kontakata 56
4.3.1 Ohmski kontakt na p-tipu silicija 56
4.3.2 Ohmski kontakt na organskom poluvodiču 57

5 Metode karakterizacije **59**
5.1 Električna mjerenja 59
5.2 Spektralni odziv 59
5.2.1 Osvjetljenje telekomunikacijskim laserima 59
5.2.2 Osvjetljenje svjetlošću iz monokromatora 61
5.2.3 Mjerenje FTIR metodom 65
5.3 Mjerenje UV-VIS-NIR apsorpcije 65
5.4 Ramanova spektroskopija 66
5.5 Pretražna elektronska mikroskopija 66

6 Detekcija svjetlosti hibridnom fotodiodom **69**
6.1 Model hibridnog heterospoja p-Si/n-organski poluvodič 70
6.1.1 Dijagram vrpci 70
6.1.2 Električni transport 74
6.2 Foto-osjetljivost hibridnog heterospoja 74
6.2.1 Schottky-Mott-ov model 76
6.2.2 Bardeenov model 77
6.2.3 Parametar nagiba spoja S 78
6.2.4 Zapinjanje Fermijeve razine u heterospoju 79

7 Svojstva novih hibridnih fotodioda **85**

7.1 Svojstva planarnih fotodioda 85

7.1.1 Priprema nanošenjem iz otopine 85

7.1.2 Priprema vakuumskom depozicijom 88

7.2 Svojstva novih fotodioda temeljenih na strukturiranom siliciju 91

7.2.1 Priprema strukturiranih fotodioda 92

7.2.2 Morfologija površine strukturiranog silicija 92

7.2.3 Morfologija sloja tirskog purpura 94

7.2.4 Rezultati foto-električnih mjerenja 97

7.2.5 Linearnost i stabilnost fotodiode 103

7.2.6 Pojačanje fotostruje strukturiranjem 104

7.3 Model pojačanja fotostruje učincima koncentriranoga električnog polja 108

7.3.1 Eksperimentalne indikacije valjanosti modela 112

7.3.2 Optimizacija numeričkim modeliranjem 112

8 Zaključak **117**

Bibliografija **118**

Životopis **135**

Popis objavljenih radova **137**

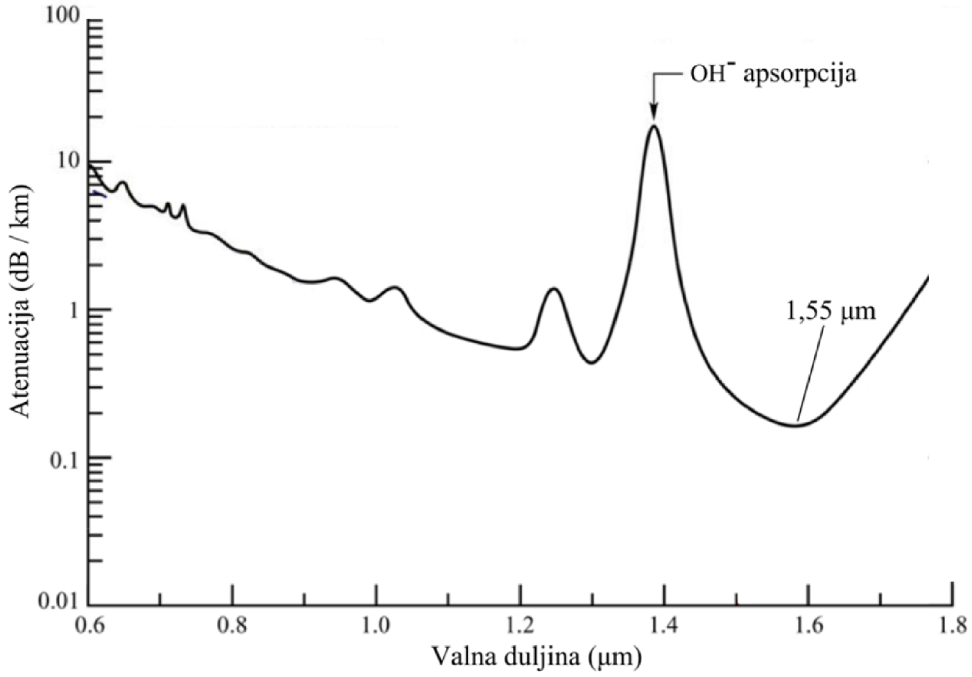
1. UVOD

Razvoj detektora svjetlosti osjetljivih u bliskom infracrvenom spektralnom području (780 - 3000 nm) [1] motiviran je primjenama u istraživanju [2, 3], obrani [4], strojnom vidu [5], medicinskoj dijagnostici [6], ekologiji [7] te primjenama u telekomunikacijama putem optičkih vlakana [8].

Optičke telekomunikacije predstavljaju najbrže rastuće tržište od svih spomenutih primjena, pa postoji i veliki interes industrije za poboljšanim detektorima svjetlosti na telekomunikacijskim valnim duljinama. Valne duljine koje se koriste kod telekomunikacija optičkim vlaknima od kvarcnoga stakla odabrane su u bliskom infracrvenom području oko 1,55 i 1,3 μm zbog lokalnih minimuma apsorpcije svjetlosti od oko 0,2 dB/km (Slika 1.1), što omogućava prijenos informacija na udaljenostima do 100 km bez korištenja optičkih pojačala.

Trenutno se kao detektori u telekomunikacijskoj tehnologiji najčešće koriste fotodiode temeljene na indij-galij-arsenidu, poluvodičkom materijalu s izravnim energijskim procjepom kojemu je moguće podešavati energiju procjepa, a time i spektralnu osjetljivost, u rasponu od 0,34 eV do 1,42 eV. Tipična InGaAs fotodioda koja se koristi u telekomunikacijama ima osjetljiva je u spektralnom rasponu od 900 nm do 1,7 μm, uz maksimalni odziv [1] do ~1 A/W. Tanki slojevi InGaAs nanose se epitaksijom molekulskim snopovima (MBE) ili metal-organskom kemijskom depozicijom iz plinske faze (MOCVD), tehnologijama čija je industrijska primjena znatno skuplja od silicijskog CMOS procesa, i koje zahtijevaju toksične materijale za depoziciju slojeva. Veliki nedostatak InGaAs fotodioda je nemogućnost njihove integracije sa silicijevim CMOS procesom, tj. nemogućnost izravne ugradnje InGaAs diode na silicijski čip zbog nesukladnosti konstanti kristalne rešetke silicija i InGaAs. To znači da su InGaAs fotodiode fizički odvojene od silicijskog čipa na kojemu se nalazi transimpedancijsko pojačalo i ostala elektronika za obradu signala, i s njim se spajaju tankim žicama. Također, radi više osjetljivosti, povećanja brzine prijenosa podataka te smanjenja kapacitivnih učinaka u fotodiodi, InGaAs fotodiode rade s negativnim prednaponom od nekoliko desetaka volta. Silicijski čipovi rade na

[1] eng. *responsivity*



Slika 1.1: Spektralna atenuacija svjetlosti u optičkim vlaknima (prilagođeno iz [9])

manjim naponima, pa je za InGaAs fotodiodu nužna dodatna elektronika za ostvarivanje prednapona. Ovi nedostaci predstavljaju značajno ograničenje InGaAs tehnologije jer povećavaju cijenu njezine primjene.

Moguće nove alternative InGaAs fotodiodama su silicijske fotodiode Schottky-evog tipa temeljene na unutarnjoj fotoemisiji [10, 11], detektori temeljeni na defektima potpomognutoj detekciji fotona energije manje od energije procjepa [12, 13], fotodiode temeljene na "crnom siliciju" [14–17], grafenu [18, 19], ugljikovim nanocjevčicama [20, 21], (di)halkogenidima prijelaznih metala [22] i kvantnim točkama [23]. No, niti jedna od spomenutih alternativnih tehnologija do sada se nije pokazala prikladnom zamjenom InGaAs fotodiodi, zbog poteškoća sa slabijim odzivom, nestabilnosti materijala pri sobnim uvjetima, male brzine odziva ili niske razine razvoja tehnologije potrebne za masovnu primjenu.

1.1 Fotodetektorske tehnologije u infracrvenom području

Uvriježena je podjela detektora infracrvene svjetlosti na dvije grupe - termalne detektore i fotonske detektore. Iako obje grupe detektiraju fotone infracrvene svjetlosti, termalni detektori svjetlost detektiraju neizravno mjerenjem promjena temperature, dok se kod fotonskih detektora mjeri struja koja je izravna posljedica fotoapsorpcije.

1.1.1 Termalni fotodetektori

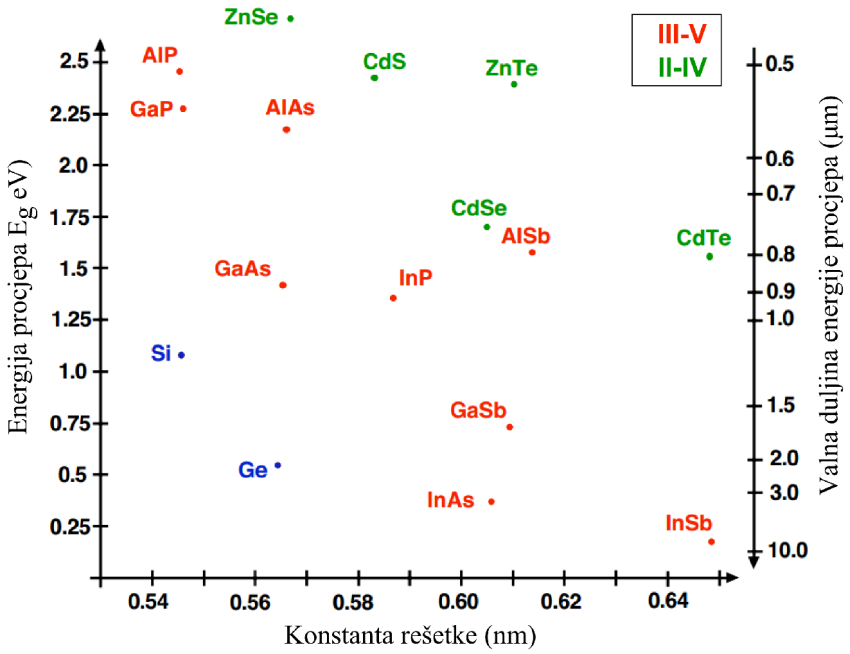
U termalnim detektorima infracrveno zračenje biva apsorbirano aktivnim detektorskim elementom čime mu se povećava temperatura. Viša temperatura rezultira promjenom neke fizikalne varijable koja se mjeri kao izlazni signal. Termalni detektori mogu raditi kao bolometri kojima se temperaturom mijenja električna vodljivost, kao piroelektrični detektori kod kojih promjena temperature inducira jako unutarnje električno polje u kristalu, kao termoelektrici kod kojih se između dijelova kristala različite temperature inducira napon, ili kao fotoakustički detektori kod kojih infracrvena svjetlost zagrijava plin u fotoakustičkoj ćeliji i uzrokuje njegovu ekspanziju koja se može mjeriti mikrofonom, kao u Golayevoj ćeliji . Termalni detektori imaju prednosti za mnoge primjene, među kojima su niska cijena i jednostavna upotreba. Nedostatak im je spor odaziv veličine reda milisekunde, pa se ne mogu koristiti u telekomunikacijama. Široko su prisutni kao širokopojasni uređaji za mjerenje snage svjetlosti, a zbog svog linearnog odziva često se koriste kao detektori pri kalibraciji svjetlosnih izvora. Koriste se i u infracrvenim spektrometrima, za termografiju, u medicini, za detekciju požara i za potrebe spašavanja.

1.1.2 Fotonski fotodetektori

Fotonski detektori detektiraju fotone nešto izravnijim procesom, interakcijom fotona s elektronima u poluvodičkim materijalima. Fotoni interagiraju s elektronima kristalne rešetke (intrinzični detektori), atomima primjesa (ekstrinzični detektori) ili slobodnim elektronima (fotoemisijski detektori). Interakcija svjetlosti s elektronima mijenja energijsku raspodjelu elektrona u materijalu, pa se svjetlošću pobuđeni naboji mogu mjeriti kao izlazni signal detektora.

Intrinzični fotodetektori

Kod intrinzičnih poluvodičkih fotodetektora fotoni predaju svoju energiju elektronima u valentnoj vrpci koji bivaju pobuđeni u vodljivu vrpcu. Elektroni u vodljivoj vrpci mogu biti razdvojeni od svojih šupljina ugrađenim električnim poljem diode što dovodi do fotostruje koja se može mjeriti. Mogući su i jednostavni fotovodljivi detektori, kojima se mijenja vodljivost poluvodiča zbog fotoinjektiranih naboja. Spektralni odziv intrinzičnih fotodetektora određen je energijom procjepa u poluvodiču, koja je određena svojstvima materijala. Za detekciju infracrvene svjetlosti koriste se poluvodiči s niskom energijom procjepa. Energija procjepa germanija je 0,67 eV, što ga čini osjetljivim na valne duljine manje od oko 1800 nm. Mnogi složeni poluvodiči



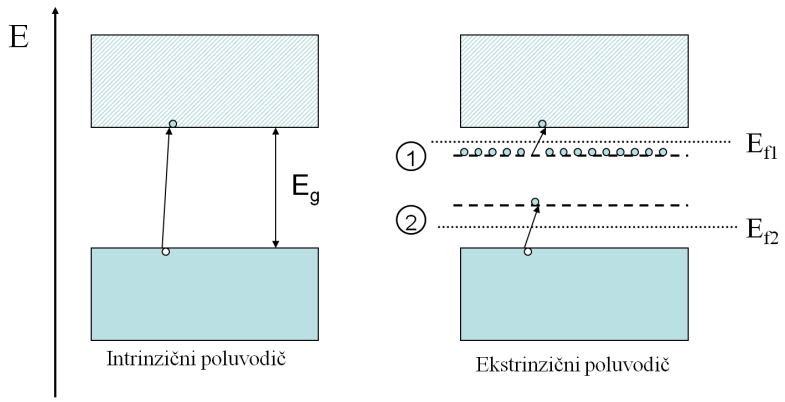
Slika 1.2: Usporedba energije procjepa i konstante rešetke nekih intrinzičnih fotovodljivih poluvodiča III-V i II-IV tipa. Izvor: MIT OpenCourseWare, C. G. Fonstad, 2/03

formirani od dva ili više elementa također imaju dovoljno nisku energiju procjepa za detekciju infracrvene svjetlosti (Slika 1.2). Kombinacijom elemenata iz 14. i 16. (IV-VI) skupine periodnog sustava pripremaju se binarni i ternarni poluvodiči olovo sulfid (PbS, 1-3,2μm), olovo selenid (PbSe, 1,52-2 μm) i olovo kositar telurid ($Pb_{1-x}Sn_xTe$, $0 \leq E_g \leq 0{,}3$ eV - ovisno o stehiometriji, osjetljiv na valne duljine veće od 4μm, sve do THz područja od oko 500 μm). Elementi 12. i 16. skupine (II-VI) čine ternarne poluvodiče živa-kadmij teluride[2] ($Hg_{1-x}Cd_xTe$), koji su osjetljivi u širokom području od 800 nm do 25 μm, a energiju procjepa im je također moguće podesiti promjenom stehiometrije (x). Kombinacija 13. i 15. skupine (III-V) čini binarne i ternarne poluvodiče InGaAs, InAs, InSb i InAsSb, koji se široko koriste zbog dobro razvijene tehnologije pripreme materijala i dopanata i moguće monolitne integracije s elektronikom. Nedostatak im je veliki nesklad u konstanti kristalne rešetke pri heteroepitaksijalnoj integraciji sa silicijem i drugim poluvodičima.

Ekstrinzični fotodetektori

Ekstrinzični fotodetektori temelje se na poluvodiču s atomima primjesa koji imaju energijska stanja unutar procjepa poluvodiča. Kod ekstrinzičnih poluvodiča fotoni mogu interagirati s nositeljima unutar procjepa i mogu ih pobuditi iz donorske razine u vodljivu vrpcu čime se injek-

[2] eng. *MCT - mercury cadmium telluride*



Slika 1.3: Usporedba intrinzičnog i ekstrinzičnog poluvodiča. 1 - pobuđenje iz donorske razine u vodljivu vrpcu, 2 - pobuđenje iz valentne vrpce u akceptorsku razinu.

tiraju elektroni u vodljivu vrpcu, ili iz valentne vrpce u akceptorsku razinu, čime se injektiraju šupljine u valentnu vrpcu (Slika 1.3). Primjeri su silicij dopiran indijem (3-5 μm), silicij dopiran galijem (3-20 μm), i germanij dopiran galijem (40-120 μm). Kod ovih detektora energije pobude nositelja su vrlo niske, pa su korisni za detekciju vrlo velikih valnih duljina, za vojne i astronomske primjene. Zbog niskih energija pobude koriste se ohlađeni na niske temperature (nekoliko Kelvina).

U ovu skupinu detektora pripadaju i detektorski materijali koji se temelje na fotoionizaciji primjesa i lokaliziranih zamki, kao što je slučaj kod apsorpcije iz sredine procjepa[3] putem u silicij implantiranih iona vodika, helija ili silicija, te detektori koji se temelje na apsorpciji površinskim stanjima putem lokaliziranih stanja na sučelju Si/SiO_2.

Unutarnja fotoemisija

U ovu skupinu pripadaju detektori koji se temelje na fotoemisiji slobodnih nositelja iz metala u vrpcu poluvodiča preko barijere na kontaktu između poluvodiča i metala. Obično se radi o detektorima Schottky-evog tipa, poput platina-silicida (PtSi/Si, 1-5μm), iridij-silicida (IrSi/Si, 2-10μm) i Ge_xSi_{1-x} (2-25μm). Pojavili su se sedamdesetih godina 20.stoljeća kao alternativna tehnologija u primjeni za infracrvenu fotografiju za vojne svrhe. Ovi detektori imaju vrlo niski odziv i relativno visoku tamnu struju zbog Schottky-eve prirode spoja, zbog čega također zahtijevaju rad na niskim temperaturama.

[3] eng. *mid-bandgap absorption (MBA)*

Kvantne jame

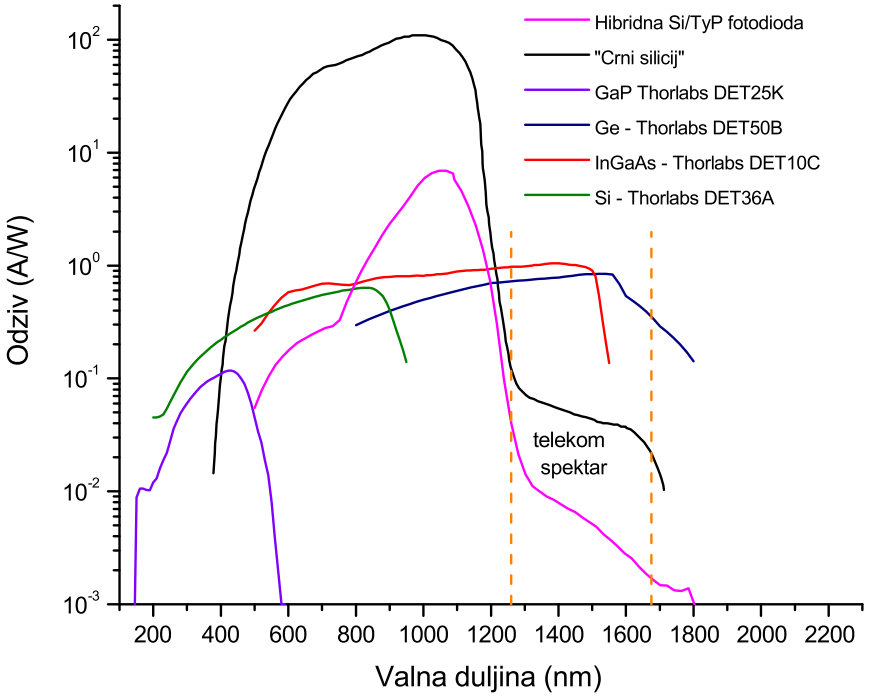
Kvantne jame su kvantni sustavi u kojima su elektron ili šupljina u poluvodiču zarobljeni u trodimenzionalnoj potencijalnoj jami prostornih dimenzija manjih od pripadne de Broglijeeve valne duljine. Pripremaju se epitaksijalnim rastom alternirajućih slojeva različitih materijala (GaAs/AlGaAs - spektralne osjetljivosti 8-20μm, te InAs/InGaSb i InAs/GaSb, spektralne osjetljivosti 8-16μm). Ovakvim detektorima jednostavno je podešavati raspon spektralne osjetljivosti, no nedostatak su im složenost i visoka cijena.

1.2 Hibridna fotodioda

Fotodioda temeljena na hibridnom heterospoju silicija i organskog poluvodiča pokazala se osjetljivom u bliskom infracrvenom području [24–26], što ju čini jednom od mogućih novih alternativnih tehnologija koje bi mogle u primjeni naslijediti InGaAs fotodiodu. Hibridna fotodioda ima značajne prednosti u usporedbi s InGaAs fotodiodom. Omogućava znatno širi spektralni raspon detekcije koji obuhvaća cijelo područje osjetljivosti silicija od bliskog ultraljubičastog do bliskog infracrvenog područja (~200-1200 nm [27]), kao i prošireno blisko infracrveno područje od 1200 nm do 3 μm, za razliku od InGaAs fotodiode koja je tipično osjetljiva samo u bliskom infracrvenom području u rasponu od 800-1800nm.

Tehnologija proizvodnje hibridne fotodiode kompatibilna je sa silicijevim CMOS procesom, jer mu dodaje samo jedan niskotemperaturni korak vakuumske termalne evaporacije organskog poluvodiča. Samim time, proizvodnja hibridne diode je cijenom usporediva s tipičnom silicijevom fotodiodom, koja je po komadu bar red veličine jeftinija od proizvodnje InGaAs fotodioda. U usporedbi s otrovnima i ne-ekološkim kemijskim prekursorima korištenima za depoziciju tankih slojeva InGaAs (elementarni indij, galij i arsen kod metode epitaksije molekulskim snopovima, te toksični metaloorganski spojevi indija i galija uz vrlo otrovan arsenov hidrid - arsin), organski poluvodiči korišteni u hibridnoj diodi nisu toksični, a neki od njih su i biološkog porijekla te su čak i jestivi. Kod hibridne fotodiode ne postoje konceptualne zapreke za upotrebu za velike brzine prijenosa podataka, a jedini značajan ograničavajući nedostatak je još uvijek nedovoljna osjetljivost u telekomunikacijom rasponu bliskog infracrvenog spektra, s odzivom značajno nižim od 100 mA/W.

Poboljšanjem odziva do granice tehnološke iskoristivosti od 100 mA/W hibridna fotodioda predstavljala bi ozbiljnu konkurenciju InGaAs fotodiodama i drugim konkurentskim tehnologi-



Slika 1.4: Usporedba krivulja spektralnog odziva fotodioda korištenih u fotodetektorima s hibridnom silicij/organskom fotodiodom

jama, što je i motivacija ovoga rada. Istraživačko iskustvo stečeno mikro- i nano-strukturiranjem silicija kemijskim metodama u okviru rada u Laboratoriju za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala Instituta Ruđer Bošković primijenjeno je u svrhu poboljšanja svojstava hibridne silicij-organske fotodiode. Do tada korišteni planarni supstrati površinski su strukturirani poroznim strukturama, silicijskim nanožicama, različitim silicijskim mikrostrukturama te hijerarhijskim strukturama u svrhu iskorištenja povećanja efektivne površine fotodiode te zatočenja svjetlosti višestrukim refleksijama za povećanje odziva hibridne fotodiode. Strukturirane fotodiode višestruko su nadmašile očekivano pojačanje fotostruje koje ne može biti posljedica samo zatočenja svjetlosti ili povećanja efektivne površine, pa je bilo potrebno razviti model koji objašnjava opaženo pojačanje [28, 29].

U prvom dijelu rada biti će opisane tehnike strukturiranja silicija kemijskim metodama. Posebna pozornost biti će posvećena pripremi strukturiranih površina za elektroničke primjene. Sve opisane tehnike mogu se koristiti u bilo kojem kemijskom laboratoriju opremljenim s digestorom, bez potrebe za korištenjem čiste sobe. U nastavku rada biti će dan teorijski model hibridnog heterospoja silicija i organskog poluvodiča i biti će predstavljena priprema uzoraka

hibridnih fotodioda. Na kraju će biti prikazani rezultati karakterizacije pripremljenih fotodioda, te će biti predstavljen mogući mehanizam opaženog pojačanja fotostruje strukturiranjem podloge hibridne diode.

U ovome radu korišteno je hrvatsko stručno nazivlje gdje je to bilo moguće [30]. U slučajevima gdje u hrvatskoj literaturi nije pronađen prikladan prijevod, ponuđen je pokušaj prijevoda u duhu hrvatskog jezika, uz navođenje engleskog izraza u bilješci na dnu stranice.

2. STRUKTURIRANJE SILICIJA KEMIJSKIM METODAMA

Dva temeljna načela kod strukturiranja - pripreme materijala s karakterističnim površinskim i/ili volumnim morfološkim strukturama - su pristup odozdo prema gore (”bottom-up”), kod kojega se veće strukture u materijalu izgrađuju aditivno od manjih elementarnih jedinica, te pristup odozgor prema dolje (”top-down”), kod kojega se strukturiranje odvija od većih dimenzija prema manjima, uklanjanjem dijelova početnog materijala kako bi se postiglo željeno strukturiranje. Strukturiranje silicija kemijskim metodama koje će biti prikazane u ovome poglavlju odgovara pristupu odozgor prema dolje - ”top-down”, jer se željene strukture na površini i u volumenu silicija pripremaju uklanjanjem materijala s ravne pločice silicija.

Silicij je najšire korišten poluvodič za elektroničke i optoelektroničke elemente, optičke i okolišne senzore i fotonaponske sunčeve ćelije. Primarno se koristi u obliku ploča mono ili polikristalnog silicija na kojima se temelji planarna silicijeva CMOS tehnologija. Napredna tehnologija procesiranja silicija i ekonomija razmjera omogućile su masovnu proizvodnju jeftinih elektroničkih elemenata temeljenih na siliciju. Iz tog razloga svaki napredak ili poboljšanje u radu elektroničkog elementa mjeri se njegovom usklađenošću s postojećim tehnologijama procesiranja silicija.

Temeljna svojstva volumnog monokristalnog silicija određena su njegovim svojstvima na atomskoj skali. No, strukturiranjem površine ili volumena silicija na skalama veličina većima od atomske moguće je u velikoj mjeri utjecati na njegova svojstva [13, 31]. Postoje dvije tipične skale dimenzija povezane s utjecajem na optička i elektronska svojstva silicija - nano skala, na kojoj do izražaja dolaze kvantni učinci vezani uz elektronsku strukturu i transportna svojstva, te fotonska skala, na kojoj su dimenzije dominantnih struktura usporedive s valnom duljinom svjetlosti koja pada na strukturirani silicij [32]. Strukturiranjem silicija na nano-skali moguće je utjecati na širinu procjepa silicija i efektivno ga pretvoriti iz poluvodiča s neizravnim procjepom u poluvodič s izravnim procjepom te tako omogućiti elektroluminiscentne silicijske optoelektroničke elemente, dok je strukturiranjem na fotoničkoj skali moguće modificirati efektivni indeks loma silicija i pripremiti silicijske fotoničke kristale i mikro-rezonatore, te os-

tvariti zatočenje svjetlosti u slučaju fotonaponskih ćelija i fotodetektora. Koristeći više koraka strukturiranja na različitim skalama veličine moguće je pripremiti hijerarhijske strukture [33], koje karakteriziraju barem dvije dominantne dimenzije strukturiranja, jedna od kojih je tipično na skali veličine nekoliko mikrometara kao kod silicijskih mikropiramida ili makroporoznog silicija, dok je druga na nano-skali, kao kod silicijskih nanožica ili poroznog silicija s porama promjera nekoliko nanometara.

Elementarni silicij kemijski je vrlo inertan zbog tankoga zaštitnog sloja oksida koji se u prisustvu kisika spontano formira na površini. Prirodni sloj silicijevog oksida pri sobnim uvjetima dostiže samo-ograničenu debljinu od oko 1-2 nm [34]. Površina silicija prekrivena zaštitnim oksidnim slojem je hidrofilne prirode. Prirodni oksid uspješno štiti silicij od napada kiselinama, a jedinu iznimku predstavlja fluorovodična kiselina i otopine sa fluoridnim ionima. Zaštitni silicijev oksid otapa se velikom brzinom (do 2 μm/min) [35, 36] u 48% fluorovodičnoj kiselini, koja lako otapa silicijev oksid. Površina silicija nakon tretmana fluorovodičnom kiselinom ostaje terminirana vodikom i izrazito je hidrofobna. Iako je otapanje silicija u vodenim otopinama fluorovodika termodinamički dozvoljeno putem nukleofilnog napada na površinski atom silicija u kristalu molekulom vode ili fluoridom, brzina otapanja silicija u fluorovodičnoj kiselini vrlo je spora - za 48% HF brzina otapanja je tek 0,03 nm/min. Uzrok stabilnosti silicija u fluorovodičnoj kiselini upravo je vodikom terminirana površina koja predstavlja barijeru za daljnje otapanje. Da bi došlo do jetkanja silicija u fluorovodičnoj kiselini potrebno je da termalizirana šupljina na vrhu valentne vrpce zauzme volumnu Si-Si vezu u blizini površine, ne bi li oslabila stražnju vezu u odnosu na površinu i time potpomogla nukleofilni napad fluoridom ili bifluoridom [37, 38]. Ovaj mehanizam zajednički je svim metodama strukturiranja silicija temeljenima na fluorovodičnoj kiselini, koje se razlikuju samo načinom dovođenja šupljine blizu površine silicija. Šupljine mogu biti injektiranje kemijski, oksidantima kao što su dušikov(IV) oksid i vanadijev(V) oksid, ili elektrokemijski - anodizacijom u elektrolitima koji sadrže fluorove ione.

Silicij se pri povišenim temperaturama anizotropno otapa u lužnatim medijima, što se također može iskoristiti za strukturiranje njegove površine [39–41]. Kod jetkanja lužinama alkalijskih metala dolazi do zagađenja površine silicija metalnim ionima, što može izazvati velike poteškoće kod korištenja strukturiranih materijala za elektroničke primjene jer metalni ioni alkalijskih metala pri visokim temperaturama koje se postižu tijekom procesiranja silicija vrlo lako i brzo difundiraju u volumen kristala gdje se ponašaju kao rekombinacijske zamke. Stoga je kod elektroničkih primjena poželjno izbjeći korištenje lužina alkalijskih metala, a u svakom

slučaju nakon korištenja nužno je obaviti temeljito čišćenje i ionsku dekontaminaciju uzoraka [42]. Organske lužine kao što su tetrametil amonijev hidroksid (TMAH) ili etilen diamin pirokatehol (EDP) služe kao alternativa anizotropnom jetkanju u lužinama alkalijskih metala [43–45]. Na taj način moguće je izbjeći kontaminaciju silicija metalnim ionima, no ove kemikalije su toksične, kancerogene i vrlo korozivne što ograničava njihovu upotrebu.

2.1 Elektrokemijsko jetkanje silicija

Elektrokemijsko jetkanje ili otapanje podrazumijeva razmjenu naboja između elektrolita i silicija. Elektrokemijsko jetkanje silicija odvija se anodnom reakcijom u kojoj atom silicija biva otrgnut s površine kristala uz pomoć šupljine dovedene u blizinu površine. Sumarno, elektrokemijska reakcija izravnog otapanja i oksidacije silicija može biti prikazana kao [46]:

$$Si + xh^+ - ye^- \rightarrow Si^{4+} \tag{2.1}$$

gdje x šupljina (h^+) iz valentne vrpce silicija sudjeluju zajedno s y injektiranih elektrona (e^-) iz elektrolita koji doprinose balansiranju naboja reakcije. U slučaju jetkanja silicija u elektrolitima koji sadrže HF sumarna reakcija u smislu konzumiranih naboja potrebnih za otapanje jednog atoma silicija može biti dvovalentna:

$$Si + 6F^- + 2H^+ + 2h^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + H_2 \tag{2.2}$$

ili četverovalentna [32]:

$$Si + 6F^- + 4h^+ \rightarrow SiF_6^{2-}. \tag{2.3}$$

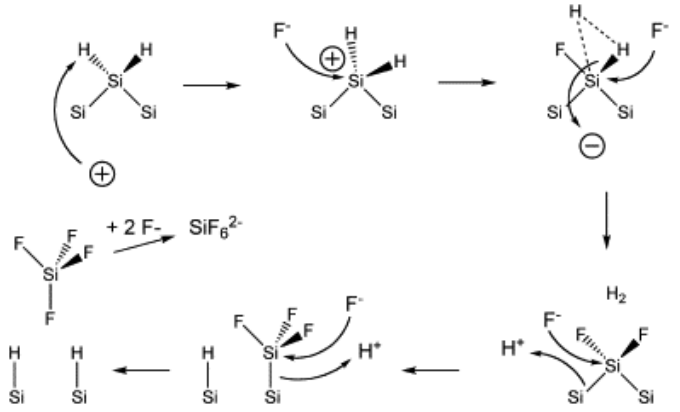
Dvovalentna elektrokemijska oksidacija silicija (jednadžba (2.2)) odgovorna je za nastanak poroznog silicija, i aktivna je pri nižim anodnim potencijalima pri kojima je odvijanje kemijske reakcije ograničeno dostavom šupljina na površinu kristala. Uz nastanak poroznog silicija karakterizira ju i nastanak mjehurića vodika na silicijskoj anodi. Reakciju je moguće prikazati u dvostupanjskom formalizmu u kojemu je prvi korak elektrokemijski uz konzumaciju dvije šupljine, a drugi kemijski:

$$Si + 2F^- + 2h^+ \rightarrow [SiF_2] \tag{2.4}$$

$$[SiF_2] + 4F^- + 2H^+ \rightarrow SiF_6^{2-} + H_2. \tag{2.5}$$

Shematski prikaz reakcije prikazan je na Slici 2.1. Vodikom terminirana površina silicija kemijski je pasivizirana - inertna je na napade fluoridnih iona sve dok u blizini površine silicija nema šupljina, jer je elektronegativnost vodika (2.2 po Paulijevoj skali) usporediva s elektronegativnošću silicija (1.9 po Paulijevoj skali), pa je inducirana polarizacija kemijske veze mala [48]. Reakcija započinje dovođenjem šupljine na površinu silicija, koja zajedno s fluoridnim ionom inicira nukleofilni napad na Si-H veze, i dolazi do formiranja Si-F veze na površini uz konzumaciju jedne šupljine. Zbog jakog polarizacijskog utjecaja vezanog atoma fluora (elektronegativnost od 4.0 po Paulijevoj skali), sljedeći fluorov ion može izvesti nukleofilni napad i vezati se na silicij uz generiranje molekule vodika i injekciju jednoga elektrona u silicijsku elektrodu, što je ekvivalentno injekciji šupljine iz silicija u elektrolit. Zbog ukupne polarizacije inducirane vezanim atomima fluora stražnje Si-Si kemijske veze bivaju oslabljene pa mogu lako biti napadnute fluorovodikom koji se veže na preostale dvije veze atoma silicija stvarajući SiF_4koji uz dodatna dva fluoridna iona tvori topljivi SiF_6^{2-} kompleks, ostavljajući površinu silicija terminiranu vodikom i pasiviziranu.

Ukoliko iz nekog razloga na površini silicijske elektrode lokalno dođe do manjka dostave šupljina, taj dio elektrode je efektivno pasiviziran prema jetkanju. Do osiromašenja silicija šupljinama može doći uslijed više faktora, od kojih su najznačajniji učinak kvantnog zatočenja i učinak sloja osiromašenja na kontaktu poluvodiča i elektrolita. Do kvantnoga zatočenja dolazi prilikom prostornog zatočenja šupljina u nanostrukturama silicija kada šupljine zbog lokalizacije prema načelu neodređenosti posjeduju veću neodređenost u energiji i stoga migriraju u volumni dio poluvodiča i delokaliziraju se, pa samim time nanostrukture silicija nastale jetkanjem ostaju osiromašene šupljinama i pasivizirane prema jetkanju. Sloj osiromašenja u



Slika 2.1: Shematski prikaz dvovalentne elektrokemijske reakcije otapanja silicija u fluoridnom elektrolitu (prilagođeno iz [47] i [48])

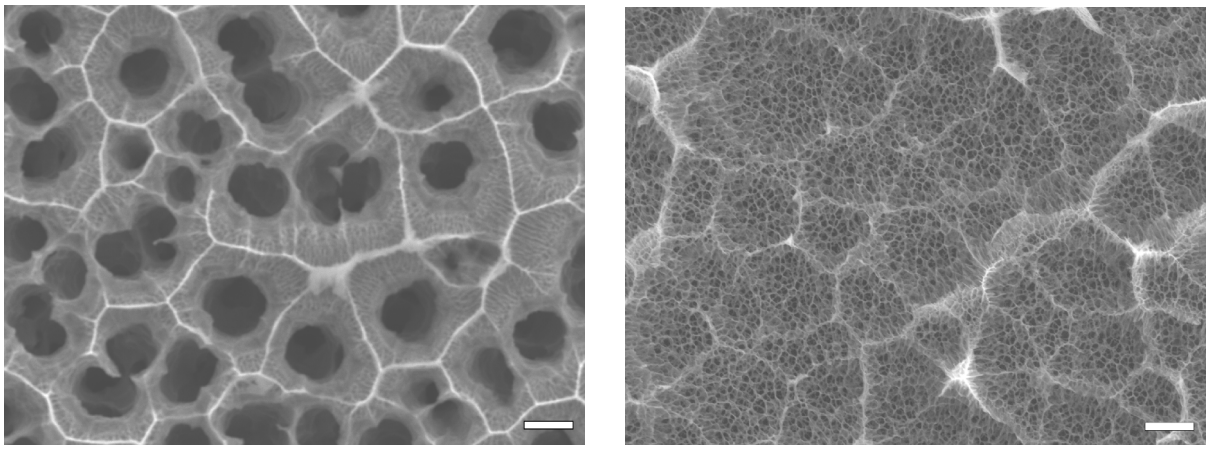
poluvodiču formira se pri kontaktu poluvodiča s metalom, elektrolitom ili drugim poluvodičem tijekom uspostavljanja termodinamičke ravnoteže pri uspostavljanju električnog kontakta i izjednačavanju Fermijevih nivoa ili Fermijevog nivoa i redukcijsko-oksidacijskih potencijala redoks para u elektrolitu [49, 50]. Kod anodizacije silicija na površini silicijske elektrode postoji sloj osiromašenja koji efektivno pasivizira stjenke pora tijekom jetkanja. Uz ova dva učinka na lokalnu pasivizaciju silicijske elektrode mogu utjecati i fizički faktori kao što su razlika između otpornosti elektrolita i silicija koja može uzrokovati nehomogeni tok struje, lokalna nehomogenost u sastavu elektrolita tijekom jetkanja dubokih struktura koja može uzrokovati pojačani rast oksida na površini silicija, različita kemijska reaktivnost kristalografskih ravnina silicija ili koncentracija električnog polja i struje na oštrim rubovima silicija tijekom jetkanja. Svi ovi učinci mogu se u manjoj ili većoj mjeri kontrolirati, pa je moguće utjecati i na njihov doprinos krajnjoj morfologiji silicijske anode nakon jetkanja.

Četverovalentna kemijska reakcija iz jednadžbe (2.3) aktivna je kada se dostava šupljina na silicijevu elektrodu odvija punom brzinom, tj. kada dostava šupljina nije kinetički ograničavajući faktor u kemijskoj reakciji. Pod ovim uvjetima ne dolazi do formiranja poroznog silicija - površina elektrode biva jednoliko jetkana, tj. elektropolirana.

2.1.1 Injekcija šupljina anodizacijom i nastanak poroznog silicija

Kontrolirano elektrokemijsko jetkanje silicija provodi se elektrokemijskom reakcijom u posebno dizajniranoj elektrokemijskoj ćeliji koja je otporna na korozivne utjecaje fluorovodične kiseline, uz upotrebu potenciostata ili laboratorijskog strujnog izvora za kontrolu reakcije (Slika 2.3a). Na ovaj način moguće je na pločicama kristalnog silicija pripremiti slojeve poroznog silicija - materijala koji nastaje selektivnim otapanjem silicija, nakon čega ostaje spužvasta šupljikava struktura čiji su zidovi dio početnog monokristala silicija koji su podvrgnuti blagom naprezanju [51–53]. Variranjem parametara pripreme, kao što su sastav, temperatura i koncentracija elektrolita, gustoća struje jetkanja, vrijeme jetkanja, dopiranje silicija i geometrija stražnjeg kontakta i protuelektrode, moguće je utjecati na geometriju i morfologiju strukturiranja poroznog silicija. Uz pažljivo odabrane parametre procesa moguće je reproducibilno pripremiti homogene slojeve poroznog materijala poroznosti do >80%, uz dominantni promjer pora od desetak nanometara do reda veličine mikrometra.

Strujno-naponska karakteristika elektrokemijskog sustava silicij - HF elektrolit slična je diodnoj karakteristici npr. Schottky-eve diode. Na negativnim potencijalima dolazi do razvijanja



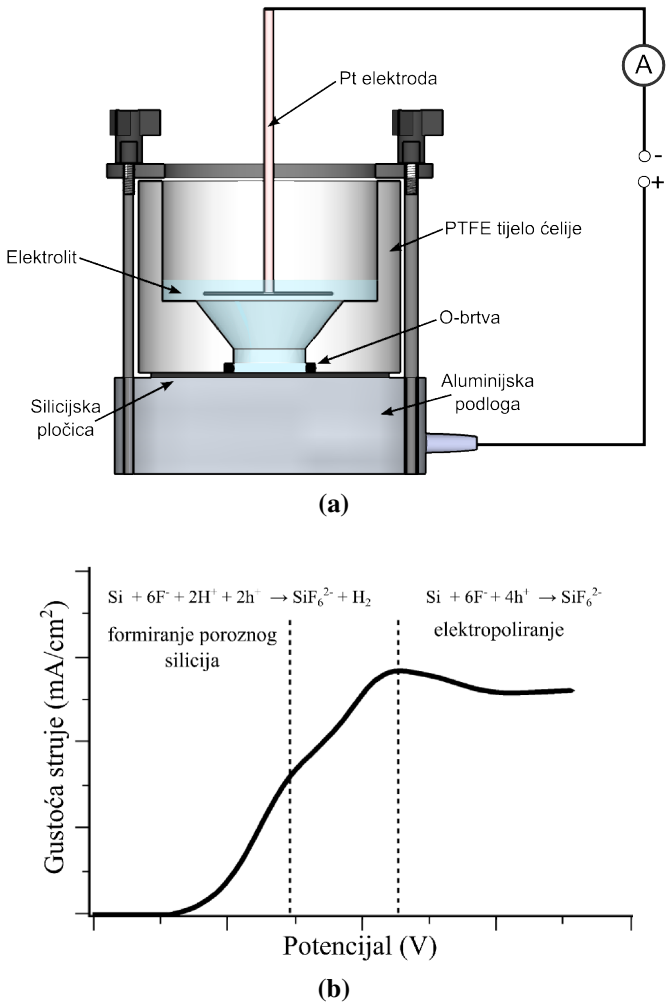
(a) makroporozni silicij **(b)** mezoporozni silicij

Slika 2.2: SEM mikrografi uzoraka **(a)** makroporoznog i **(b)** mezoporoznog silicija nastalog anodizacijom. Širina oznake skale na obje slike je 1 μm.

vodika, bez obzira na tip dopiranja podloge. Na pozitivnim potencijalima dolazi do jetkanja oksidacijom silicija, pa je silicijska elektroda anoda koja se spaja na pozitivan pol strujnog izvora. Po konvenciji smjer struje je definiran od pozitivnog prema negativnom polu izvora i suprotan je toku elektrona, pa kod anodizacije dolazi do injekcije elektrona iz elektrolita u silicij, što je ekvivalentno injekciji šupljina iz valentne vrpce silicija u elektrolit, kako je prikazano jednadžbama 2.2 i 2.3. Kao protuelektroda koristi se platinska mrežica koja je kemijski inertna u fluorovodičnoj kiselini.

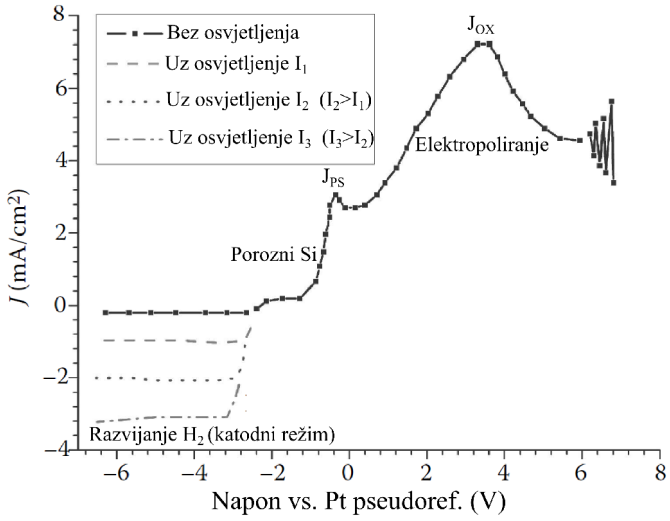
Dva režima jetkanja lako je uočiti na primjeru $J-V$ dijagrama sustava silicij - fluoridni elektrolit tijekom anodizacije (Slika 2.3b). Pri niskim nadpotencijalima aktivna je dvovalentna reakcija oksidacije silicija i dolazi do formiranja poroznog silicija. Pri višim potencijalima aktivira se četverovalentna reakcija i dolazi do elektropoliranja površine. Režimi jetkanja odvojeni su miješanim područjem u kojemu su aktivne obje reakcije. Vršna struja nakon koje je aktivna samo četverovalentna reakcija elektrokemijske oksidacije silicija i nakon koje dolazi do elektropoliranja naziva se i struja elektropoliranja J_{PS}.

Većinski tip nositelja naboja u siliciju zbog dopiranja elektron-donorima ili akceptorima znatno utječe na proces anodizacije. U p-dopiranom siliciju većinski nositelji su šupljine, i tijekom anodizacije se ostvaruje dostatna koncentracija šupljina na kontaktu s elektrolitom za oba tipa kemijskih reakcija oksidacije silicija i njegovog otapanja. Kod n-dopiranog silicija većinski nositelji su elektroni pa je koncentracija šupljina zanemariva u odnosu na koncentraciju elektrona - za tipične razine dopiranja razlika u koncentraciji može biti i veća od devet redova veličine. Stoga su zbog manjka šupljina u *n*-siliciju potisnute dvo- i četvero-valentne reakcije

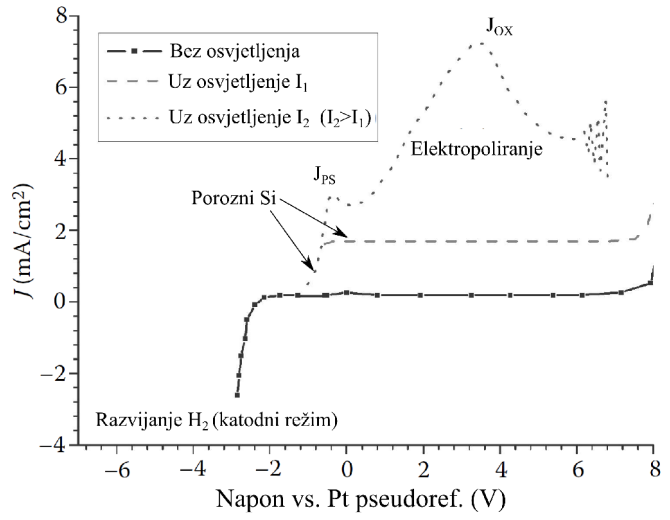


Slika 2.3: **(a)** Shematski prikaz sustava za anodizaciju i pripremu poroznog silicija **(b)** anodni dio $J-V$ krivulje sustava silicij-fluoridni elektrolit. Skale su proizvoljne. (prilagođeno iz [32])

oksidacije silicija. Da bi se na supstratu *n*-silicija anodizacijom pripremio porozni silicij nužno je dodatno injektirati šupljine u silicij, što se postiže osvjetljivanjem elektrode fotonima energije veće od energije procjepa silicija. Time se u siliciju generiraju parovi elektron-šupljina i lokalno se povećava koncentracija šupljina do razine dovoljne za aktivaciju reakcija elektrokemijske oksidacije silicija. Na Slici 2.4a prikazane su *J-V* krivulje u katodnom i anodnom režimu sustava *p*-silicij - HF elektrolit, na kojima je vidljivo da dodatna injekcija šupljina optičkim putem ne utječe na anodni dio krivulje gdje se odvijaju reakcije oksidacije silicija. Na Slici 2.4b prikazane su *J-V* krivulje katodnog i anodnog elektrokemijskog režima sustava *n*-silicij - HF elektrolit, na kojima je vidljivo kako se dvovalentna i četverovalentna reakcija oksidacije silicija aktiviraju pri različitim razinama osvjetljenja, koje odgovaraju manjoj ili višoj koncentraciji injektiranih šupljina u silicij. Bitno je napomenuti da *J-V* krivulje mogu varirati za različite razine dopiranja silicija, kao i za različite sastave elektrolita (npr. bezvodni elektroliti - mješavine HF ili



(a)



(b)

Slika 2.4: *J-V* krivulje u mraku i uz različite razine osvjetljenja za **(a)** p-dopiranu silicijsku anodu i **(b)** n-dopiranu silicijsku anodu u otopini fluorovodične kiseline (prilagođeno iz [46])

fluoridnih soli s organskim otapalima).

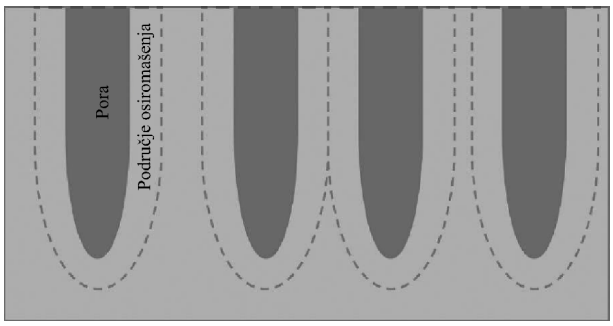
Prema IUPAC-u pore se mogu klasificirati kao mikropore (promjera < 2nm), mezopore (promjera 2-50 nm) i makropore (promjera većeg od 50 nm) [54]. Priprema poroznog silicija anodizacijom proces je čiji rezultati na netrivijalan način ovise o elektroničkim, kemijskim i fizikalnim parametrima sustava, stoga ne iznenađuje činjenica da iako je jasno koje kemijske reakcije su odgovorne za jetkanje silicija i koji fizikalni uvjeti su nužni da bi te reakcije bile moguće, još uvijek ne postoji opće prihvaćen model formiranja pora tijekom anodizacije u siliciju, a niti u drugim poluvodičima. No, neki opći trendovi se ipak mogu opisati - tako mikropore obično nastaju uz visoke koncentracije HF u elektrolitu (~30%), visoke gustoće struje (>50 mA/cm^2) i nisku razinu dopiranja (<10^{15}cm^{-3}). Mezopore nastaju u istim uvjetima na visoko

dopiranim podlogama (>10^{17}cm^{-3}). Makropore se tipično formiraju u uvjetima niskih koncentracija HF (<10%), malim gustoćama struje (<10 mA/cm^2) i na siliciju s niskom razinom dopiranja [46]. Za oba tipa dopiranja opažena je ovisnost reakcije o smjeru kristalne ravnine silicijske pločice - pore se tijekom anodizacije uglavnom šire duž <100> smjera monokristala.

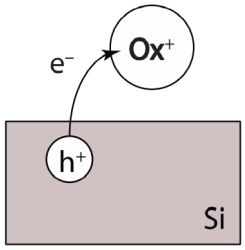
Neki od režima nastanka mogu biti objašnjeni pojavom sloja osiromašenja pri kontaktu silicija i elektrolita, slično kao u slučaju Schottky-evog kontakta silicija i metala ili p-n spoja u siliciju. Širina područja osiromašenja u siliciju dana je sa

$$d_{SCR} = \sqrt{\frac{2\varepsilon V}{eN}} \tag{2.6}$$

gdje je ε dielektrična konstanta silicija, V primijenjeni napon, e elementarni naboj i N gustoća dopiranja silicija. Na širini sloja osiromašenja temelji se Lehmannov model [55], kojim je minimalna udaljenost između susjednih pora, tj. debljina stjenke pora jednaka dvostrukoj širini područja osiromašenja. Sličan model može biti primijenjen na nano-skali, kada učinak kvantnog zatočenja uzrokuje osiromašenje nositelja u nanostrukturama silicija, tj. stijenkama između pora. Model koji je do sada pokazao najbolje slaganje s eksperimentima je Föllov model proboja struje (eng. "current burst model") [56], koji omogućava numeričko modeliranje morfologije pora. U ovome modelu tok struje je nehomogen i svako otapanje silicijeve elektrode je lokalna pojava koja se naziva probojem struje, i koja ovisi o svojoj lokalnoj okolini i ima vremensku ovisnost diktiranu svojstvima elektrokemijskog procesa. Ovaj model uključuje i Lehmannov model kao poseban slučaj. Ovaj model je najopćenitiji model formiranja pora u siliciju i iako je reproducirao neke opažene morfologije te točno predvidio neke koje do tada nisu opažene, on još uvijek ne pokriva cijeli fazni prostor nastanka pora anodizacijom silicija.



Slika 2.5: Ilustracija učinka širine područja osiromašenja na debljinu stjenke između pora. Minimalna udaljenost između dviju stjenki pora jednaka je dvostrukoj debljini sloja osiromašenja [46].



Slika 2.6: Shematski prikaz procesa injektiranja šupljine u silicij oksidantom. Elektron iz silicija biva predan oksidantu u otopini, što rezultira pojavom šupljine u valentnoj vrpci silicija [57].

2.1.2 Bezstrujno jetkanje i injekcija šupljina oksidantom iz tekuće faze

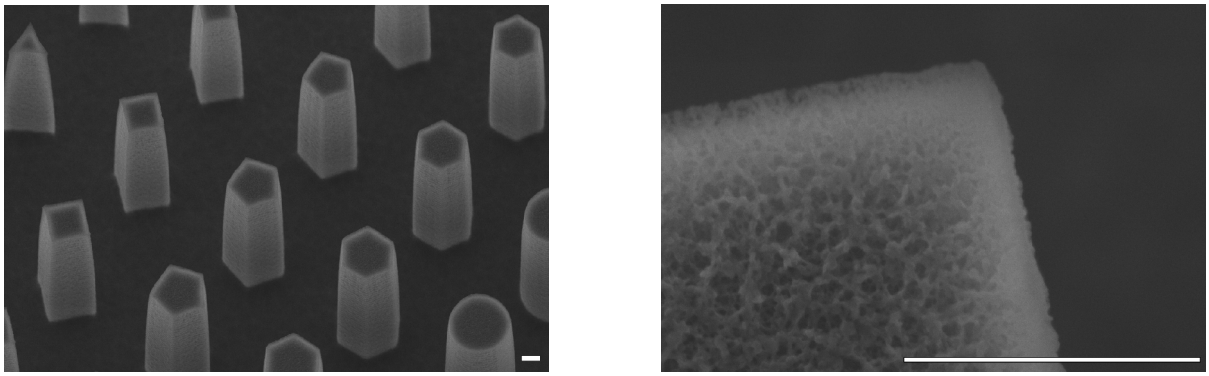
Bezstrujno jetkanje je postupak pripreme poroznog silicija u kojemu se šupljine ne injektiraju vanjskom strujom kako kod anodizacije. Još se naziva i "jetkanje u bojama" (eng. "stain etching) po žarkim bojama uzoraka koje se naočigled izmjenjuju tijekom jetkanja u otopini. Porijeklo obojanosti uzoraka je interferencija na tankom filmu vrlo poroznog silicija, čija debljina se mijenja tijekom jetkanja. Postupak pripreme uzoraka je jednostavan - u otopinu koja sadrži fluorove ione dodaje se mala količina oksidanta, nakon čega se u otopinu uranja uzorak silicija. Oksidant efektivno zamjenjuje strujni izvor kod anodizacije i mora biti takav da može učinkovito injektirati šupljine u valentnu vrpcu silicija, čime se omogućava aktivacija dvo i četverovalentnih reakcija izravnog otapanja silicija (jednadžbe (2.2) i (2.3)).

Neki od korištenih oksidanata su nitratna kiselina, koja u vodenim otopinama disocira u više koraka i čije nitratne i nitritne skupine djeluju kao oksidant (jednadžbe (2.7) i (2.8)), kao i neki metalni oksidi i metalni ioni (jednadžbe (2.9), (2.10), (2.11) i (2.12) [58]). Nitratna kiselina bila je prvi oksidant koji je korišten u svrhu pripreme poroznog silicija, no kod njene primjene velike poteškoće izaziva intenzivno razvijanje mjehurića plina na siliciju. U zadnjem koraku reakcije (jednadžba 2.8) oslobađa se plin dušikov(II) oksid, koji uz vodik generiran reakcijama otapanja vodika uzrokuje nehomogenost pripremljenih slojeva [38, 59]. Dekompozicija nitratne kiseline vrlo je delikatna reakcija koja jako ovisi o temperaturi i sastavu elektrolita, pa uzorci pripremljeni na ovaj način ne pokazuju dobru reproducibilnost.

$$HNO_3 + 2H^+ \rightarrow HNO_2 + H_2O + 2h^+ \tag{2.7}$$

$$HNO_2 + H^+ \rightarrow NO^+ + H_2O \rightarrow NO_{(g)} + H_2O + h^+ \tag{2.8}$$

$$VO_2^+ + H^+ \rightarrow VO^{2+} + OH^- + h^+ \tag{2.9}$$



(a) **(b)**

Slika 2.7: SEM mikrografi **(a)** tankog sloja poroznog silicija pripremljenog jetkanjem u otopini fluorovodične kiseline i nitratne kiseline različitih silicijskih struktura pripremljenih reaktivnim ionskim jetkanjem i **(b)** detalja s vrha jedne od struktura na kojoj se vidi poroznost sloja. Duljina skale je 1μm. Uzorci su pripremljeni u suradnji s LMSC/EPFL Lausanne.

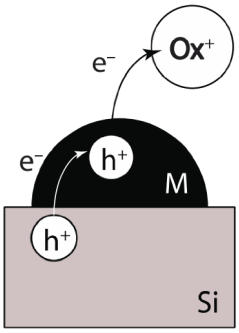
$$Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+} + h^{+} \tag{2.10}$$

$$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+} + h^{+} \tag{2.11}$$

$$MnO_4^{-} + 8H^{+} \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O + 5h^{+} \tag{2.12}$$

Nešto su bolja svojstva poroznog silicija pripremljenog uz pomoć metalnih iona i metalnih oksida kao oksidanata, ponajviše jer pri injekciji šupljina uz njihovu pomoć ne dolazi do dodatnog oslobađanja plinova. Također, ove reakcije se odvijaju u jednom koraku, pa su i moguće međuovisnosti o koncentraciji produkata i temperature svedene na minimum.

Ova metoda pripreme ima nekoliko prednosti u odnosu na anodizaciju - ponajprije zbog svoje jednostavnosti, jer je za pripremu poroznog silicija uz kemikalije dovoljna samo polipropilenska laboratorijska čaša, ali i zbog činjenice da na uzorak nije potrebno nanijeti ohmske kontakte prije jetkanja. Također, vrlo je lako jetkati male ili nepravilne komade silicija, kao i prah silicija. Postupak ostavlja sloj homogene debljine čak i na nepravilnim ili oštrim komadima silicija (Slika 2.7), dok kod anodizacije istih struktura porozni sloj nastaje kao funkcija toka struje kroz uzorak koji je određen i geometrijskim faktorima, što uzrokuje nehomogenu pokrivenost slojem poroznog silicija. Nedostaci bezstrujnog jetkanja su znatno slabija osjetljivost finalnog produkta na početne uvjete kemijske reakcije jer je reakcija samoograničavajuća, za razliku od anodizacije, gdje se morfologija poroznog silicija može u velikoj mjeri kontrolirati gustoćom struje anodizacije i sastavom elektrolita.

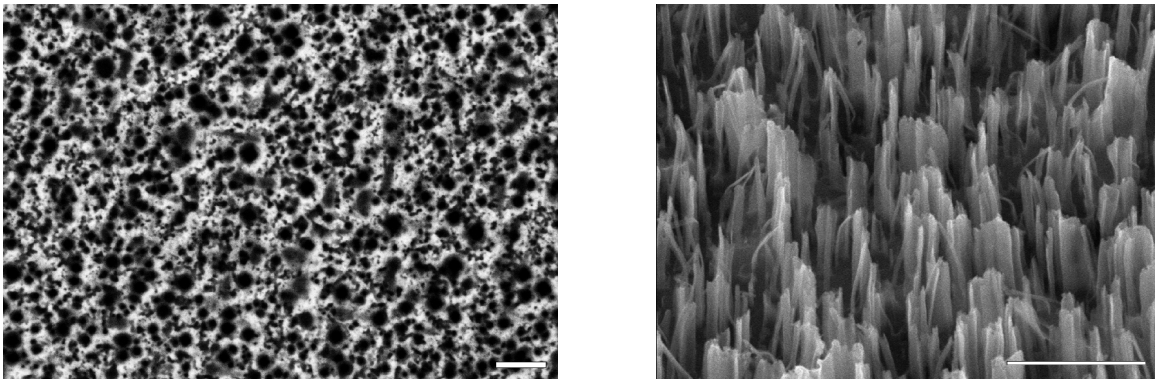


Slika 2.8: Shematski prikaz metalom potpomognutim procesom injektiranja šupljine u silicij oksidantom . Elektron iz silicija biva predan metalu na površini te oksidantu u otopini, što rezultira šupljinom u valentnoj vrpci silicija [57].

2.1.3 Metalom potpomognuto elektrokemijsko jetkanje silicija

Metalom potpomognuto elektrokemijsko jetkanje silicija (MACE) ili galvansko formiranje poroznog silicija bez vanjskih kontakata [60, 61] dijeli osnovni mehanizam jetkanja silicija dvo i četverovalentnim reakcijama oksidacije u HF elektrolitu s anodizacijom i jetkanjem u oksidantu. Kao i u prethodnoj metodi elektrolit sadrži fluorove ione i otopljeni oksidant. Razlika je u tome što kod MACE jetkanja metal u kontaktu s površinom silicija katalizira prijenos elektrona iz silicija oksidantu, pa se reakcije otapanja silicija odvijaju izravno ispod ili u neposrednoj blizini metala u kontaktu sa silicijem [62]. Metal može biti nanesen kemijskim ili fizikalnim putem. Kemijskim putem moguće je nanijeti nano i mikročestice metala na površinu silicija redukcijom iz metalnih soli. Jedna od često korištenih metoda je uranjanje silicija u otopinu fluorovodične kiseline ili amonijevog fluorida i srebrovog nitrata, čime dolazi do redukcije srebra iz nitrata i depozicije čestica srebra na površinu silicija. Geometrija i morfologija čestica srebra ovisi o koncentracijama srebrovog nitrata i fluoridnih iona, kao i vremenu inkubacije uzorka u otopini. Fizikalnim putem - raspršivanjem ili vakuumskim termalnim naparavanjem - moguće je nanijeti maskom ili litografijom definirane metalne strukture, kojima je moguće definirati dio uzorka koji će biti jetkan. Obično se deponiraju plemeniti metali koji su stabilni u otopini za jetkanje - najčešće srebro, zlato ili platina.

Tako pripremljeni uzorak uranja se u otopinu za jetkanje koja sadrži ione fluora i oksidant - u ovom slučaju u pravilu se koristi vodikov peroksid koji se reducira na metalnoj čestici. Ovisno o morfologiji metalnog sloja i sastavu otopine za jetkanje moguće je pripremiti porozni silicij (Slika 2.9a) ili silicijske nanožice (Slika 2.9b), jer do otapanja silicija dolazi direktno ispod dijela silicija koji je prekriven metalom i koji katalizira injekciju šupljina, ili u njegovoj neposrednoj blizini, na udaljenostima do kojih šupljina može difundirati prije rekombinacije.



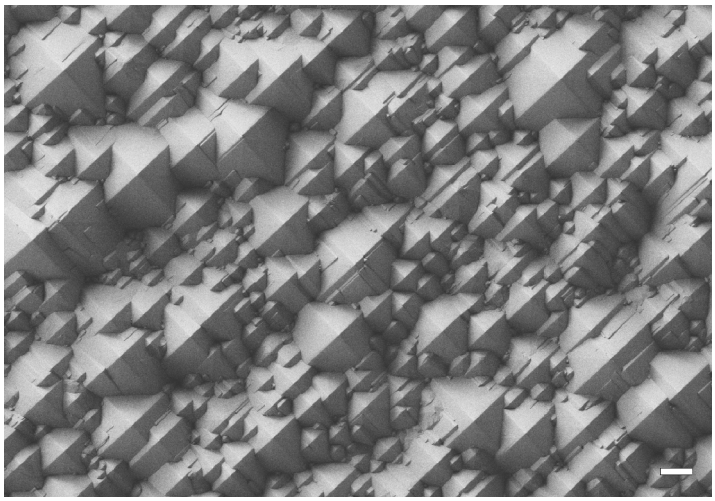
(a) porozni silicij **(b)** silicijske nanožice

Slika 2.9: SEM mikrografi različitih morfologija nanostrukturiranog silicija pripremljenog metalom potpomognutim elektrokemijskim jetkanjem. Duljina skale je 1μm.

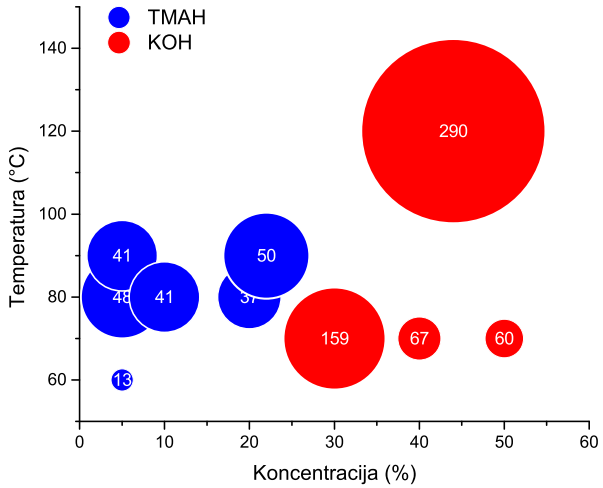
Kako je gustoća šupljina ispod i u okolini metalne čestice znatno veća od eventualnog procesa izravnog injektiranja šupljine iz oksidanta u silicij, do jetkanja ne dolazi na nepokrivenom dijelu silicija. Morfologija dobivenoga sloja u najvećoj mjeri ovisi o razini dopiranja silicija, i o sastavu i koncentraciji fluorovih iona i oksidanta u otopini za jetkanje.

Prednost ove metode jetkanja leži u jednostavnosti - samo je marginalno složenija od bezstrujnog jetkanja, dok istovremeno pruža mogućnost variranja morfologije ukoliko je moguće kontrolirati depoziciju metala na silicij kontroliranjem kemijske depozicije metala ili maskiranjem i naparavanjem, za razliku od prethodne metode kod koje je mogućnost kontroliranja morfologije silicija ograničena. Nedostatak je ograničena mogućnost kontrole tijekom samog procesa jetkanja, što je moguće kod anodizacije. Potencijalno važan nedostatak je kontaminacija silicija metalima, što može biti pogubno za elektroničke primjene. Na dnu pora ili nanožica u pravilu je nakon jetkanja moguće pronaći zaostale čestice metala koje su katalizirale jetkanje, koje se mogu ukloniti kemijskim putem, a ako će se uzorak koristiti za elektroničke primjene potrebno ga je dekontaminirati od metalnih iona RCA postupkom [42].

Silicij pripremljen MACE metodom, pogotovo uzorci nanožica silicija, pokazuju posebno veliku apsorpciju svjetlosti u vidljivom području u odnosu na polirani silicij zbog učinaka zatočenja svjetlosti višestrukim refleksijama na nanožicama silicija. Ovako pripremljeni uzorci imaju primjenu za povećanje apsorpcije svjetlosti i povećanje iskorištenja u fotonaponskim ćelijama temeljenima na siliciju.



Slika 2.10: SEM mikrograf uzorka silicijske pločice <100> kristalne orijentacije strukturiranog anizotropnim jetkanjem u vodenoj otopini KOH i 2-propanola. Duljina skale je 10μm..



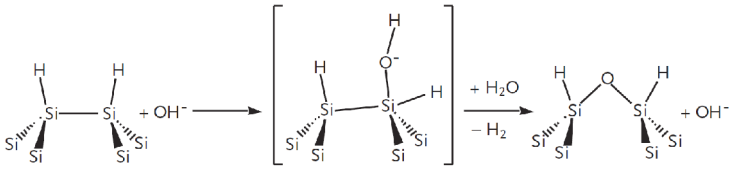
Slika 2.11: Anizotropija u brzini jetkanja kristalnih ravnina silicija u otopinama KOH i TMAH. Površina krugova predstavlja omjere brzina jetkanja <100> i <111> kristalnih ravnina. Prilagođeno iz http://www.webcitation.org/6jGzdF2Oe

2.2 Kemijsko jetkanje silicija u lužnatim otopinama

Prirodni silicijev dioksid na površini silicija raste prilikom izloženosti kisiku. Već 1-2 nm silicijeva oksida koja narastu tijekom kratkotrajne izloženosti sobnim uvjetima dovoljna su za zaštitu od dalje oksidacije. Oksid štiti silicij i u kiselinama, čak i u anodnim uvjetima - osim u fluorovodičnoj kiselini. No, u lužnatim uvjetima hidroksidni ioni brzo otapaju zaštitni oksid:

$$SiO_2 + 2OH^- \rightarrow SiO_2(OH)_2^{2-} \tag{2.13}$$

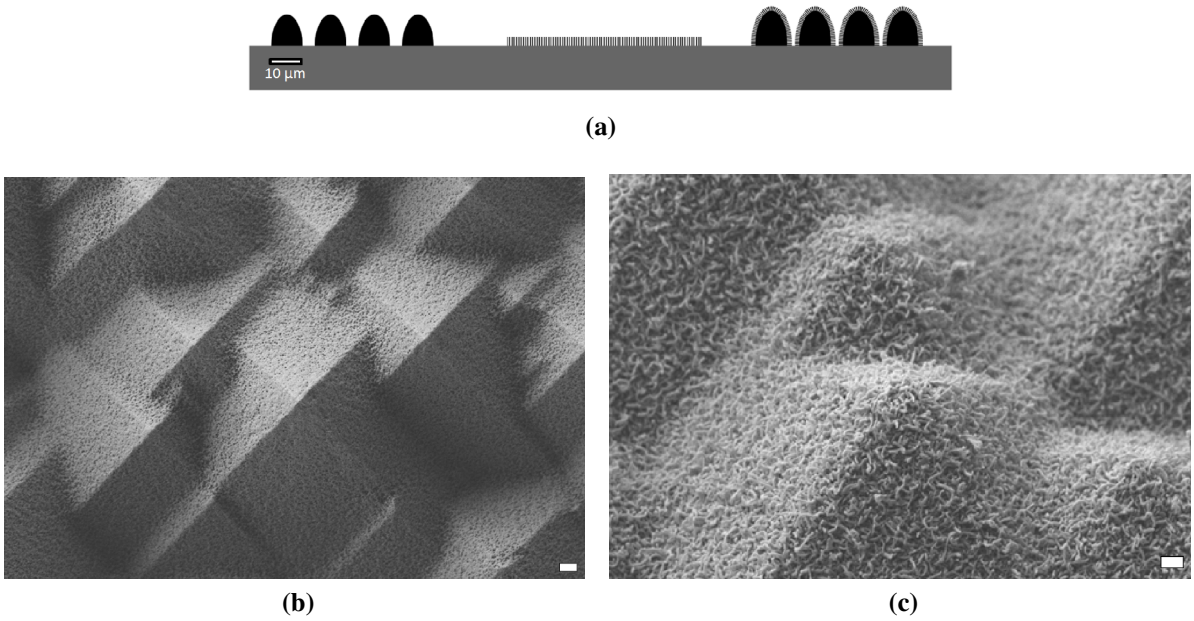
Vodikom terminirana površina također ne može zaštititi silicij od nukleofilnog napada OH^- skupinom. Reakcija teče kroz međukorak koji inducira prekid Si-Si veze i ugradnju kisika između silicijevih iona [32]:



(2.14)

Na taj način na površini stvoren oksid otapa se hidrolizom prema jednadžbi (2.13). Površina nanostrukturiranog silicija kao što je porozni silicij ili silicijske nanožice posebno je sklona otapanju u lužnatim otopinama, zbog prisutnog naprezanja u strukturama i velikog broja visećih veza, što olakšava prekidanje i oksidaciju Si-Si veze. Najlakši način uklanjanja sloja poroznog silicija za npr. gravimetrijsku analizu upravo je otapanje u lužinama, a lužnatim otopinama moguće je proširiti pore. Ovaj mehanizam otapanja silicija razlikuje se od dvo i četverovalentne elektrokemijske oksidacije silicija u otopinama HF upravo po tome što je isključivo kemijske prirode - u kemijskim reakcijama ne dolazi do izmjene naboja između silicija i elektrolita.

Jetkanje silicija u lužinama pokazuje osjetljivost na kristalnu orijentaciju silicija izloženoga lužini. Zbog razlike u rasporedu atoma na površini dolazi do visoke anizotropije u brzini kemijske reakcije za različite kristalne orijentacije (Slika 2.11). Kod jetkanja silicija u lužnatim otopinama jetkanje <100> ravnina je znatno brže od jetkanja <111> kristalnih ravnina, pa se jetkanjem <100> orijentiranih pločica silicija u lužnatoj otopini u određenim uvjetima može dobiti strukturiranje površine u obliku nasumičnih mikropiramida (Slika 2.10) s <111> kristalnom orijentacijom stranica. U slučaju jetkanja na višim temperaturama i pri višim koncentracijama lužina dolazi do brzog i homogenog otapanja površine, dok do formiranja mikropiramida dolazi kod nižih koncentracija lužina uz dodatak alkohola (obično 2-propanola) koji usporava jetkanje.



(a) **(b)** **(c)**

Slika 2.12: **(a)** Ilustracija mikro, nano i hijerarhijskog strukturiranja i primjeri hijerarhijski strukturiranog silicija: SEM mikrografi **(b)** silicijskih mezoporoznih mikropiramida i **(c)** silicijskih nanožica na silicijskim mikropiramidama. Veličina skale je 1 μm.

2.3 Hijerarhijsko strukturiranje silicija

Hijerarhijski odnos kod oblikovanja struktura podrazumijeva različite razine strukturiranja s karakterističnim prevladavajućim skalama duljine na kojima je materijal oblikovan (Slika 2.12a). Najizraženije svojstvo hijerarhijski oblikovanih struktura su dimenzije skala na kojima je materijal oblikovan. Da bi hijerarhijski oblikovana struktura bila dobro definirana, dimenzije skala oblikovanja trebale bi biti dovoljno različite da bi različite razine strukturiranja bile razlučive. Strukturirani silicij pripremljen metodama predstavljenima u ovome poglavlju odlikuje se karakterističnim dimenzijama skala na kojima dolazi do strukturiranja, pa je kombinacijom metoda koje daju strukturiranje na različitim skalama moguće lako pripremiti hijerarhijske strukture. Kod pristupa dizajnu odozgor prema dolje (”top-down”), koji odlikuje sve predstavljene metode strukturiranja, bitno je hijerarhijskom strukturiranju pristupiti u redoslijedu od većih skala strukturiranja prema manjima, jer bi se u suprotnom slučaju zbog reduktivnog principa ”top-down” strukturiranja izgubili fini detalji manjih skala strukturiranja.

Tipične skale strukturiranja silicija kemijskim metodama su mikro i nano skala. Mikrostrukturirani silicij uglavnom se koristi za zatočenje svjetlosti, kao završni sloj kod silicijevih fotonaponskih ćelija visoke iskoristivosti. Mikrometarsko strukturiranje ne utječe značajno na elektronička svojstva silicija, pogotovo ukoliko se posveti pažnja pasiviranju površinskih stanja

nastalih tijekom strukturiranja. Tako se silicijske mikropiramide koriste za zatočenje svjetlosti još od ranih faza istraživanja silicijskih fotonaponskih ćelija [39]. Strukturiranjem silicija na nano-skali dolazi do učinaka kvantnog zatočenja [63] i značajne modifikacije fizikalnih svojstava silicija. Velika efektivna površina nanostrukturiranog silicija obično je i izvor velike gustoće površinskih stanja koja se manifestiraju kao vrpca diskretnih stanja unutar energijskog procjepa i koja uzrokuju površinsku rekombinaciju i smanjuju učinkovitost fotonaponskih ćelija i senzora.

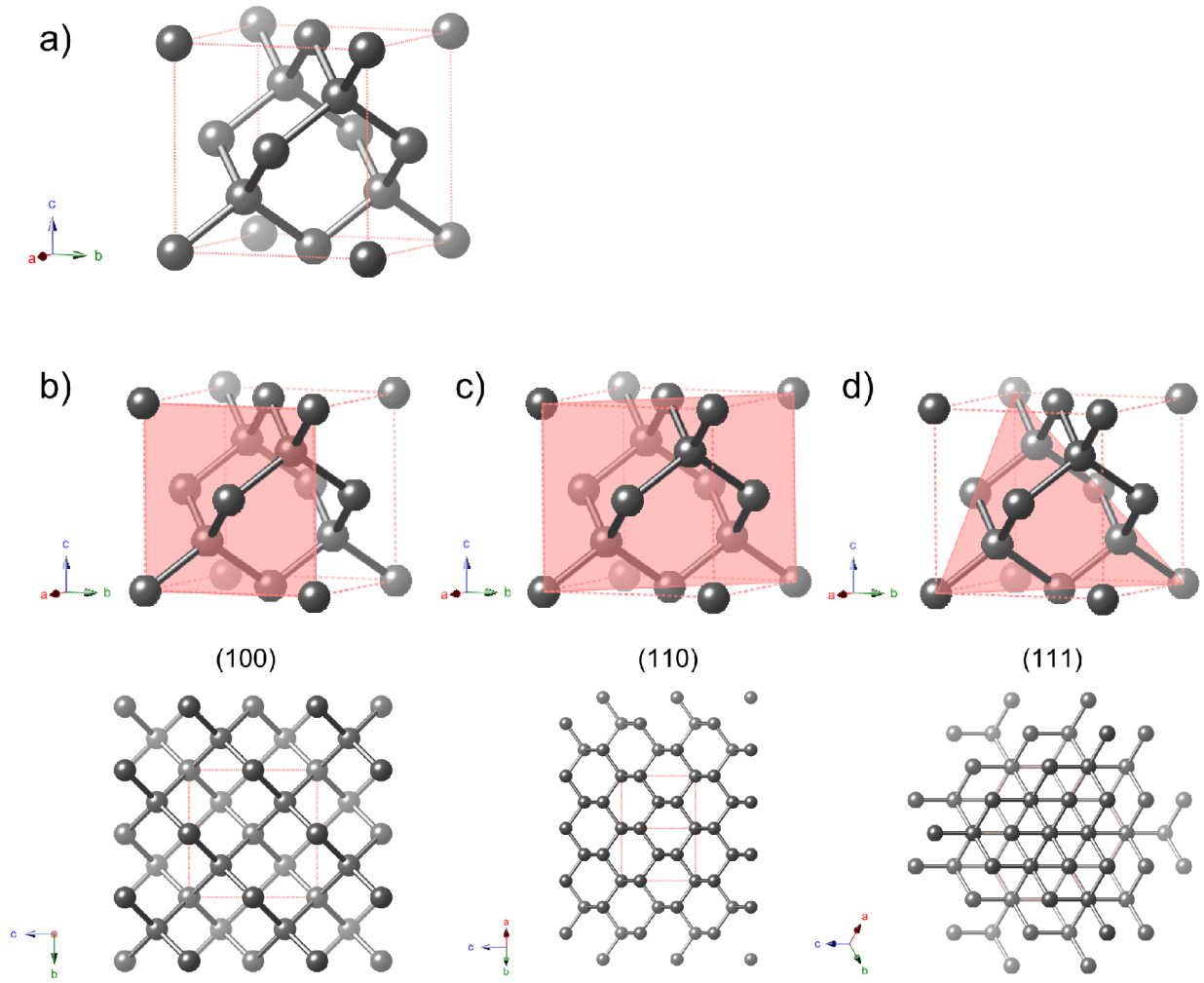
Korištenjem hijerarhijskog strukturiranja na mikro i nano skali moguće je istovremeno modificirati fotonička i elektronička svojstva silicija. Pri tome je nužno voditi računa o pozitivnim i negativnim učincima strukturiranja i pronaći optimalan način strukturiranja za željenu primjenu. Primjeri hijerarhijskih struktura - mezopora i nanožica na mikropiramidama silicija - prikazani su na Slici 2.12b i c.

3. SASTAVNICE HIBRIDNOG HETEROSPOJA

Temeljno svojstvo poluvodiča je veličina energijskog procjepa između valentne i vodljive vrpce kod kristalnih poluvodiča, odnosno između najviše popunjene molekulske orbitale (HOMO) i najniže nepopunjene molekulske orbitale (LUMO) kod molekulskih poluvodiča. Spoj dva poluvodiča različitog energijskog procjepa naziva se heterospoj. Spoj po nekom svojstvu sličnih materijala ali ipak različitog porijekla ili naravi naziva se hibridnim spojem, kao u slučaju spoja poluvodiča koji su u naravi protežni kristali anorganskih materijala kao što su silicij, germanij ili metalni oksidi, i poluvodiča temeljenim na organskim molekulama - polimerima i malim molekulama.

Energija procjepa silicija iznosi oko 1,12 eV na sobnoj temperaturi, dok je energijski procjep organskih poluvodiča u pravilu veći. Stoga je spoj između silicija i organskog poluvodiča upravo hibridni heterospoj. Kod spojeva u kojima je bar jedan član poluvodič u pravilu se opaža energijska barijera za nositelje naboja pri prelasku između poluvodiča i partnera u spoju, i shodno tome i ispravljačko diodno ponašanje u *I-V* krivulji. Prve primjere anorgansko-organskih hibridnih heterospojeva silicija i organskog poluvodiča predstavio je Forrest 1982 [64], kada je opaženo ispravljačko ponašanje spoja p-tipa silicija i tankog sloja organskog poluvodiča PTCDA (3,4,9,10perilentetrakarboksilni dianhidrid). Ubrzo su predloženi i prvi modeli koji opisuju prijenos naboja i dijagram energijskih vrpci u procjepu [65, 66] kod takvih hibridnih heterospojeva.

U ovome poglavlju ukratko ću predstaviti anorgansku i organske komponente istraživanog hibridnog spoja - silicij i organske poluvodiče.

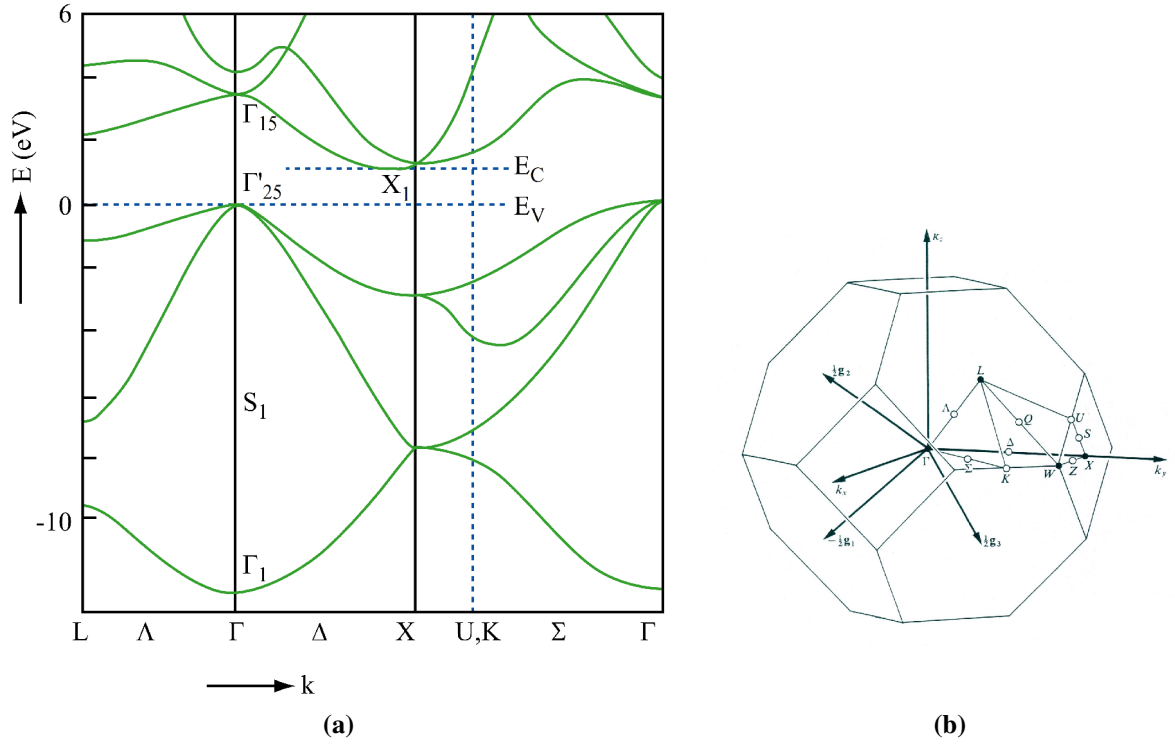


Slika 3.1: a) Jedinična ćelija dijamantne kristalne strukture silicija i prikaz kristalnih ravnina i orijentacija: b) (100) c) (110) i d) (111). Slika prenesena iz [68]

3.1 Silicij kao poluvodički materijal

Silicij je element atomskog broja 14. Kristalizira u dijamantnoj, plošno centriranoj kubičnoj kristalnoj rešetci (Slika 3.1), s konstantom rešetke od 0,543095 nm. Tvrd je i krt materijal, sivog metalnog sjaja. Njegova tvrdoća po Knoopu iznosi 950-1150 kg mm^{-2}, Youngov modul 130-190 GPa, modul smicanja 80 GPa i tlak slamanja pri kompresiji 120 MPa. Varijacije u mehaničkim svojstvima ovise o kristalnoj orijentaciji uzorka. Silicij ima nizak koeficijent toplinske ekspanzije ($2{,}33\times10^{-6}$ K^{-1}) i visoku toplinsku vodljivost (148 W $K^{-1}m^{-1}$). Temperatura tališta silicija je 1413^{o}C (1686 K). Atomska masa silicija je 28,0864 u ($4{,}6638\times10^{-23}$ g po atomu), dok je gustoća kristalnog silicija 2,328 g cm^{-3}, što odgovara broju od oko 5×10^{22}atoma po centimetru kubnom [67, 68].

Kristalni silicij najviše je korišten poluvodič i jedan od tehnološki najvažnijih materijala



Slika 3.2: **(a)** Struktura elektronskih vrpci kristalnog silicija. Izvor: MIT OpenCourseWare i **(b)** prikaz Brillouinove zone plošno centrirane kubične rešetke s označenim točkama visoke simetrije [49, 68]

uopće - ponajviše zbog stabilnog oksida kojega je vrlo lako i jeftino pripremiti na površini silicija, koji pasivizira i štiti njegovu površinu i koji se može koristiti kao izolator na vratima tranzistora. Silicij metalurške kvalitete (98% čistoće) dobiva se redukcijom ugljikom kvarcnoga pijeska pri visokim temperaturama (~1900 °C). Silicij elektronske čistoće (do razine 11N, odnosno 1 ppb udjela nečistoća) dobiva se pročišćavanjem kemijskim postupcima - Siemensovim procesom - i kristalizacijom procesima Czochralskog i zonskog taljenja [69]. Od velikog monokristala silicija režu se i poliraju tanke pločice koje se koriste u elektroničkoj industriji.

Električna otpornost intrinzičnog silicija bez primjesa na sobnoj temperaturi je $2{,}3 \cdot 10^5 \Omega$ cm, a koncentracija slobodnih naboja - elektrona i šupljina - je jednaka i iznosi $1{,}01 \times 10^{10}$ cm^{-3}. Dopiranjem silicija elementima III. grupe periodnog sustava (elektron-akceptori) dobiva se silicij u kojemu su većinski nositelji šupljine, dok se dopiranjem elementima V. grupe dobiva silicij s elektronima kao većinskim nositeljima. Komercijalno dostupni monokristalni silicij proizvodi se tipično s razinama dopiranja od 10^{13}-10^{20}atoma dopanata po cm^3. Kristalni silicij je poluvodič s energijom procjepa između valentne i vodljive vrpce od 1,12 eV na sobnoj temperaturi (Slika 3.2), što omogućava korištenje silicija kao detektora vidljive svjetlosti, te za fotonaponske primjene. Energijski procjep u siliciju je neizravan, što znači da je za prijelaz elektrona s vrha valentne na dno vodljive vrpce potrebna promjena njegove energije i impulsa. Mobilnost

elektrona pri sobnoj temperaturi je do 1400 $cm^2V^{-1}s^{-1}$, a šupljina do 450 $cm^2V^{-1}s^{-1}$.

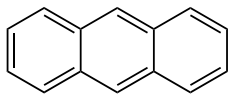
3.2 Organski poluvodiči

Organski materijali koji pokazuju poluvodička svojstva kao što su vodljivost između vodljivosti metala i izolatora, koja se povećava s porastom temperature; postojanje energijskog procjepa; električni transport elektronima i šupljinama i mogućnost utjecanja na transportna svojstva dopiranjem, nazivaju se organskim poluvodičima. Organski poluvodiči mogu se podijeliti u dvije grupe na temelju svoje molekulske mase - na konjugirane molekule molekulske mase manje od 1000 u (male molekule), i polimere moleulske mase veće od 1000 u (Slika 3.3). Polimeri su vrlo prikladni za uporabu jer lako formiraju tanke filmove velike površine, no slabo su topljivi u organskim otapalima i gube svoja dobra svojstva funkcionalizacijom. Prednost malih molekula je lakša kontrola transportnih svojstava promjenom pojedinih molekulskih parametara. Male molekule se obično deponiraju termalnim naparavanjem ili sublimacijom, dok se konjugirani polimeri mogu deponirati samo iz otopine, nanošenjem vrtnjom[1], nanošenjem oštricom[2] ili metodama štampanja. Neki materijali male molekulske težine mogu se narasti kao monokristali - prvi organski poluvodiči bili su upravo monokristali malih molekula, naftalena i antracena. U međuvremenu su razvijene napredne metode epitaksijalnog rasta tankih polikristalnih filmova malih molekula kao što je metoda epitaksijalnog rasta u reaktoru s vrućim zidovima[3] [70], i tako pripremljeni filmovi imaju superiorna transportna svojstva. Kontroliranje rasta uređenih tankih filmova organskih poluvodiča vakuumskom depozicijom ili metodama depozicije iz otopine je aktualna istraživačka tematika, i biti će ključna za mnoge primjene [71].

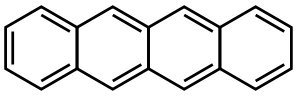
3.2.1 $\pi-$konjugirani sustavi

Kod tipičnih organskih materijala elektroni su lokalizirani - nema delokaliziranosti i pojave vrpci tipičnih za metale i kristale poluvodiča koje im omogućuju električni transport i daju poluvodička svojstva. Stoga se upravo plastični organski materijali najčešće koriste kao dobri električni izolatori. No, kod nekih organskih materijala opaženo je suprotno - sredinom 20. stoljeća istraživana je fotovodljivost kod molekulskog kristala antracena [72–78]. Već tada je bilo uočeno da je pojava fotovodljivosti, karakteristična za poluvodiče, povezana sa svojstvom

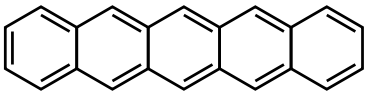
[1] eng. *spin coating*
[2] eng. *doctor blading*
[3] eng. *hot wall epitaxy, HWE*



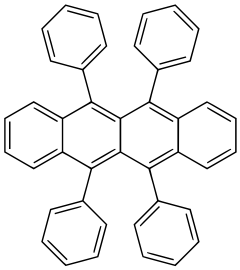
(a) antracen



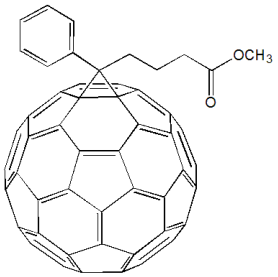
(b) tetracen



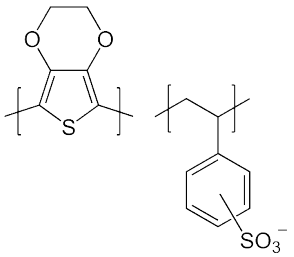
(c) pentacen



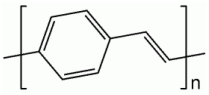
(d) rubren



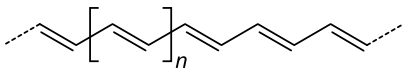
(e) [6,6]-fenil C_{61} metil ester maslačne kiseline (PCBM)



(f) poli (3,4-etilen dioksi tiofen) polistiren sulfonat (PEDOT:PSS)



(g) polifenilen vinilen (PPV)

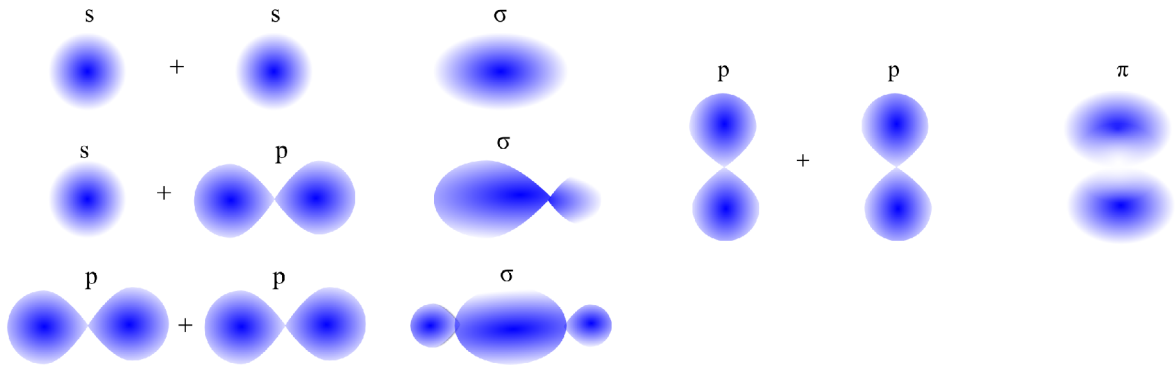


(h) trans-poliacetien

Slika 3.3: Strukturne formule nekih organskih poluvodiča - **(a)**-**(e)** malih molekula, **(f)**-**(h)** polimera.

konjugiranosti u molekuli. Konjugiranim sustavom u kemiji naziva se sustav susjednih dvostrukih veza s uravnoteženim unutarnjim parcijalnim valencijama [79], tj. sustav u kojemu se bez prekida izmjenjuju dvostruka i jednostruka C-C veza. Već je u kasnom 19. stoljeću prepoznata važnost konjugacije za svojstva molekula, posebno za stabilnost aromatskih molekula, što nije moglo biti objašnjeno u okvirima klasične elektrodinamike.

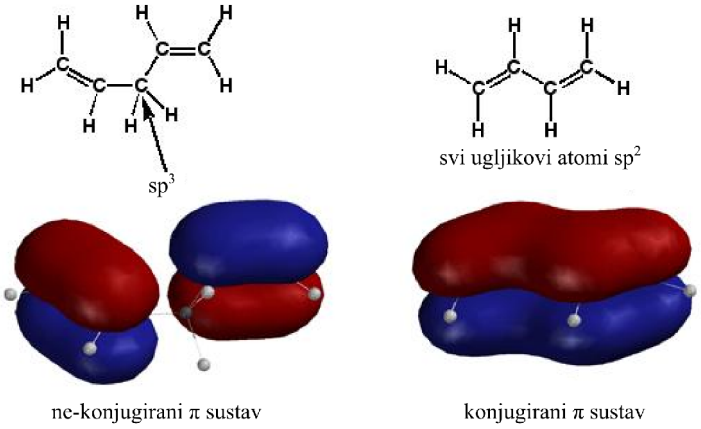
Prvi moderni opis kemijske veze bio je model kovalentne veze, u kojemu do kemijske veze dolazi interakcijom susjednih elektrona. Predložio ga je Lewis [80], dok su Heitler i London [81] dali prvi kvantno-mehanički opis kovalentne veze u molekuli vodika. Linus Pauling predložio je model kovalentne veze u kojemu do vezanja atoma dolazi hibridizacijom atomskih orbitala valentnih elektrona, pa tako jednostruku σ kovalentnu vezu tvore hibridizirane *s* i *p* orbitale, a dvostruku vezu kombinacija σ i π veze. Pi veze čine paralelno orijentirane *p* orbitale



Slika 3.4: Ilustracija σ i π veze. Kod σ veze gustoća vjerojatnosti je najveća između atoma, dok su kod π veze elektroni najgušći u ravnini okomitoj na ravninu veze.

koje se međusobno preklapaju i okomite su na ravninu σ veze (Slika 3.4). Paralelno s modelom kovalentne veze razvijan je i model molekulskih orbitala. Tako je Hückel je razvio metodu [82] za određivanje energije orbitala π-elektrona u sustavima konjugiranih ugljikovodika. Model molekulskih orbitala kasnije se razvio u Hartree-Fock metodu i DFT metode koje omogućavaju kvantne numeričke izračune velikih sustava. Oba modela kemijske veze su jednako valjana, no primjena jednoga ili drugoga ovisi o sustavu koji se promatra.

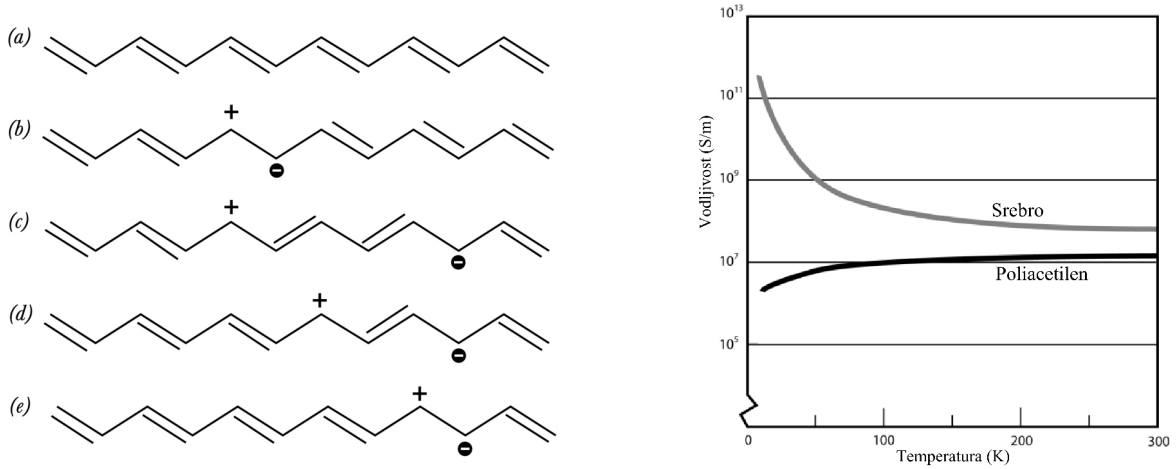
Kod konjugiranih molekula dvije susjedne π orbitale razdvojene su σ vezom, no između π orbitala dolazi do preklapanja, pa svi π elektroni konjugiranog sustava čine $\pi-$sustav u kojemu su elektroni delokalizirani unutar zajedničkog π oblaka (Slika 3.5). Na ovaj način u organski sustav uvodi se delokalizacija kao jedan od preduvjeta za transport elektrona. No, konjugirane organske molekule, čak ni kada su u kristalnom obliku, nisu dobri vodiči ni poluvodiči. Razlog tomu je potpuna popunjenost π-sustava elektronima koji su delokalizirani u najvišem popunjenom stanju molekule (HOMO), no transport unutar "vrpce" nije moguć jer su sva mjesta u faznom prostoru zauzeta. Protuvezne π^* orbitale ostat će prazne, i činit će najniže nepopunjeno stanje molekule (LUMO). Kod kristalnih poluvodiča je slična situacija - električni transport je moguć tek nakon pobude elektrona u vodljivu vrpcu, gdje mu je dostupno mnoštvo stanja, dok se istovremeno u valentnoj vrpci oslobađa jedno dodatno stanje, pa je moguć i transport šupljina. Transportni procjep kod organskih poluvodiča (HOMO-LUMO procjep) energijski je u vidljivom rasponu, u pravilu iznad 2 eV. Kod ovako velikih procjepa, za razliku od npr. silicija, naboji ne mogu biti termalno pobuđeni pa je nositelje nužno injektirati dopiranjem. U dopiranom organskom poluvodiču u HOMO orbitalama odvijati će se transport šupljinama, a u LUMO elektronima.



Slika 3.5: Usporedba ne-konjugiranog i konjugiranog π sustava. Kod nekonjugiranog sustava (lijevo) konjugacija je prekinuta na trećem ugljikovom atomu, kod kojega su veze sp^3hibridizirane. Kod konjugiranog sustava (desno) svi ugljikovi atomi ostvaruju σ veze sp^2 hibridiziranim orbitalama, dok međusobno preklapajuće p orbitale čine π-konjugirani sustav. Slika prilagođena iz [83].

3.2.2 Elektronski transport u organskim poluvodičima

Elektronička svojstva u organskim ili hibridnim anorgansko-organskim elektroničkim elementima ovisna su o transportu nositelja naboja u materijalima od kojih su elektronički elementi izrađeni, pa je razumijevanje transportnih svojstava nužno za razumijevanje cijelog sustava. U organskim poluvodičima, za razliku od monokristala silicija u kojemu su elektroni delokalizirani u cijelom volumenu kristala, nositelji naboja su u najboljem slučaju delokalizirani duž konjugiranog lanca polimera, konjugirane molekule ili segmenta polimera ili molekule. Čak je i kod molekulskih kristala malih konjugiranih molekula elektron delokaliziran samo unutar područja konjugacije u molekuli. No, za vodljivost u organskim materijalima nije dovoljno samo imati delokalizirani π-sustav - potrebno je u njemu "osloboditi mjesta" da bi se omogućio električni transport. Veliki π-sustavi mogu se naći kod konjugiranih polimera dugačkih lanaca. Jedan takav polimer je poliacetilen, koji je slab vodič u svom prirodnom stanju. No, 1977.g. Shirikawa, MacDiarmid i Heeger [84, 85] otkrili su da oksidacijom filmova poliacetilena klorom, bromom ili jodom vodljivost tog polimera poraste za devet redova veličine, na 10^5 S/m, za što 2000.g. dobivaju Nobelovu nagradu za kemiju za otkriće vodljivih polimera. Tretman konjugiranog polimera halogenim elementima nazvan je "dopiranjem", po analogiji s kristalnim poluvodičima. Dopiranjem halogeni element preuzima jedan π elektron od konjugiranog polimera. Halogeni element postaje protuion elektronu koji nedostaje u lancu - on se ponaša kao šupljina u kristalnom poluvodiču, a naziva se i radikalni kation. Dodani elektron ili šupljina na molekuli polariziraju molekulu i zbog slabih van der Waalsovih interakcija i male dielek-

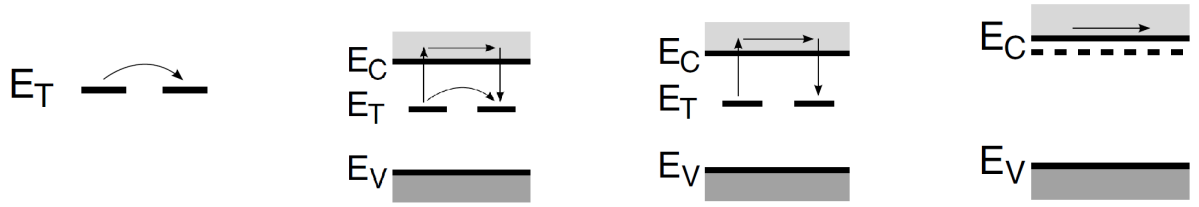


(a) **(b)**

Slika 3.6: **(a)** Radikalni kation - polaron - stvoren uklanjanjem jednog π-elektrona s petog ugljikovog atoma u molekuli undekaheksena (a→b). Migracija polarona prikazana je na c→e **(b)** temperaturna ovisnost vodljivosti metala srebra i organskog poluvodiča poliacetilena. Poliacetien pokazuje poluvodičima svojstven porast vodljivosti s temperaturom zbog termalne pobude nositelja.

trične permitivnosti i njoj bliske molekule, pa se i polarizacijski oblak kreće zajedno s nabojem na molekuli, uzrokujući dodatnu samolokalizaciju naboja. Nositelj naboja zajedno sa samoinduciranom polarizacijom u polarnom poluvodiču ili ionskom kristalu tako tvori kvazičesticu - polaron, a vodljivost u ogranskim poluvodičima ima polaronski karakter uz energiju vezanja polarona manju od 0,1 eV. Tanke polikristalne ili amorfne filmove sastavljene od malih molekula karakterizira nedostatak dugodosežne translacijske simetrije u trodimenzionalnoj rešetci, što rezultira nasumičnom distribucijom lokaliziranih gustoća stanja. Čak i kad su ove molekule složene u molekulski kristal, delokaliziranost nositelja je ograničena na konjugirani segment molekule, pa su nositelji lokalizirani na molekuli. Poseban slučaj predstavljaju tzv. molekulski metali - organske soli s prijenosom naboja, kod kojih postoji značajan preklop između susjednih molekulskih orbitala [86].

Da bi se opisala vodljivost materijala s izoliranim vodljivim segmentima uveden je koncept perkolacije ili preskoka naboja uz pretpostavku postojanja samo lokaliziranih stanja (Slika 3.7a). Ovaj model dobro je opisao neke od opaženih pojava kao što je temperaturna ovisnost mobilnosti nositelja kako ju je opisao Mott, koja rezultira oblikom ovisnosti $\sigma \propto \exp -(T_0/T)^{1/4}$. Postojanje lokaliziranih stanja uz delokalizirana stanja može se opisati Poole-Frenkelovim modelom (Slika 3.7c) koji pretpostavlja transport naboja preko vrpce delokalizacije uz dodatna duboka lokalizirana stanja. Da bi došlo do transporta, zarobljeni naboj najprije mora biti termalno pobuđen u vrpcu s delokaliziranim stanjima, tj direktni preskok između zamki nije moguć. Na



(a) preskok **(b)** hibridni model **(c)** Poole-Frenkelov model **(d)** kristalni transport

Slika 3.7: Modeli transporta u organskim poluvodičima: (a) vodljivost preskokom/perkolacijama sastoji se od preskoka nositelja između lokaliziranih stanja (b) hibridni model (preskok + Poole-Frenkel) (c) Poole-Frenkelov model - vodljivost podizanjem naboja u delokaliziranu vrpcu, gdje se može slobodno gibati dok ne bude ponovno zarobljen (d) model kristalne vodljivosti, gdje do transporta elektrona dolazi u vodljivoj vrpci. Prilagođeno iz [87]

Slici 3.7b prikazan je još jedan mogući, hibridni mehanizam transporta, u kojemu je uz vodljivost preko delokalizirane vrpce moguć i preskok između zamki. Preskok između zamki je moguć ako je gustoća zamki dovoljno velika da zamke budu dovoljno blizu za izravni preskok naboja. Kod ovoga modela paralelno su aktivna dva kanala vodljivosti, koji mogu biti aktivni pri različitim temperaturama. Ova pojava naziva se rub mobilnosti - u jako neuređenim sustavima transport je termalno aktiviran, i pri niskim temperaturama dominira mehanizam preskoka, dok pri visokim temperaturama dominira kristalni transport u vrpci. Tada vodljivost može biti dana Arrheniusovim oblikom:

$$\sigma \propto \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{3.1}$$

gdje je E_a energija aktivacije.

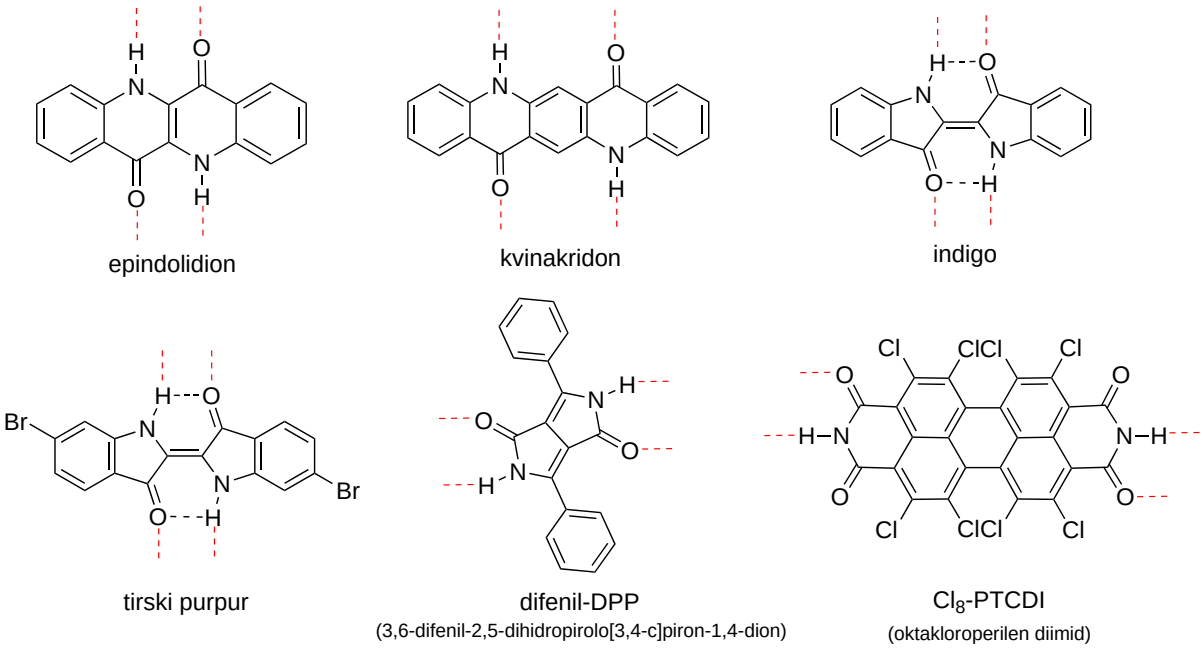
Od predloženih mehanizama vodljivosti ističu se dva ekstrema - mehanizam preskoka (perkolacije), i model vrpci. Kod vrlo niskih vodljivosti ili na niskim temperaturama mehanizam preskoka je prevladavajući i dobro opisuje sustav. Ako je sustav vodljiv - ako struja nije samo perturbacija nego je značajna odlika kao u elektroničkim elementima, pokazalo se da će teorija vrpci dobro opisivati ponašanje organskih elektroničkih materijala [87]. U ovom radu će stoga biti korišten model vrpci i kristalnog transporta, no uvijek ćemo imati na umu neuređenost sustava.

3.2.3 Vodikovom vezom vezani organski poluvodiči

Pi-konjugacija organskih molekula uvjetuje i njihovu planarnost u ravnini okomitoj na ravninu konjugacije, jer su preklapanje *p*-orbitala i delokalizacija najveći kada su *p* orbitale paralelne. Zbog planarnosti ove molekule se mogu učinkovito pakirati, a moguće je i preklapanje susjednih π orbitala, a time transport u smjeru okomitom na ravninu konjugacije. Preklop π-orbitala može značajno varirati kod amorfnih struktura, dok je kod molekulskih kristala određen kristalnim pakiranjem. Jedan poseban slučaj molekulskog uređenja je vezanje vodikovim vezama, koje su jače od van der Waalsovih veza u molekulskim kristalima.

Linus Pauling je prepoznao da u određenim slučajevima atom vodika može biti relativno jakom vezom privučen između dva atoma, na način da se može smatrati kako je ostvario vezu između njih [88]. Ova veza je vodikova veza, koju ostvaruje vodikov atom kada leži između dva izrazito elektronegativna atoma [89]. Vodikove veze odgovorne su za svojstva vode, a igraju važnu ulogu i u biomolekulama, pigmentima i organskim poluvodičima. Organski pigmenti već desetljećima su dobro poznati zbog svoje primjene u industriji boja. Zbog svoje izuzetne stabilnosti i otpornosti na vanjske utjecaje koriste se u npr. auto-lakovima i tintama za tintne pisače, kao suspendirane čestice reda veličine od desetak nanometara do nekoliko mikrometara. Organski pigmenti su slabo topljivi u organskim otapalima zbog jakih međumolekulskih interakcija, do kojih dolazi uslije međuigre jakog π-preklapanja i vodikovih veza. Jake međumolekulske veze rezultiraju visokim energijama rešetke, čemu pigmenti duguju i svoju termalnu stabilnost, kao i otpornost na utjecaj vlage, kisika i UV svjetlosti. Važni industrijski pigmenti diketopiropiroli (DPP), kvinakridoni, diimidi perilena (PDI), indigoidi i mnogi drugi, vežu se međumolekulskim vezama između vodika na amino-skupini (-NH) i karbonilnih skupina (C=O), slično kao proteini (Slika 3.8).

Vodikovom vezom vezani organski pigmenti do nedavno nisu privlačili pozornost kao potencijalni organski elektronički materijali [90]. Razlog tome je što vodikovom vezom vezani pigmenti sadrže karbonilne (C=O) ili amino (-NH) skupine koje su odgovorne za vodikovu vezu, ali istovremeno prekidaju lanac konjugacije u molekuli. Maksimizacija konjugiranog segmenta u molekuli smatrana je ključnom za dobra svojstva organskih elektroničkih materijala, pa je uključivanje funkcionalnih skupina kao što su amino ili karbonilna u pravilu izbjegavano pri izboru ili dizajnu materijala za organske poluvodiče. No, pokazano je da su u ovim materijalima mobilnosti elektrona i šupljina vrlo visoke, usporedive s u potpunosti konjugiranim organskim poluvodičima. Razlog ovome leži u prirodi transporta između molekula ili lanaca - dok je kod

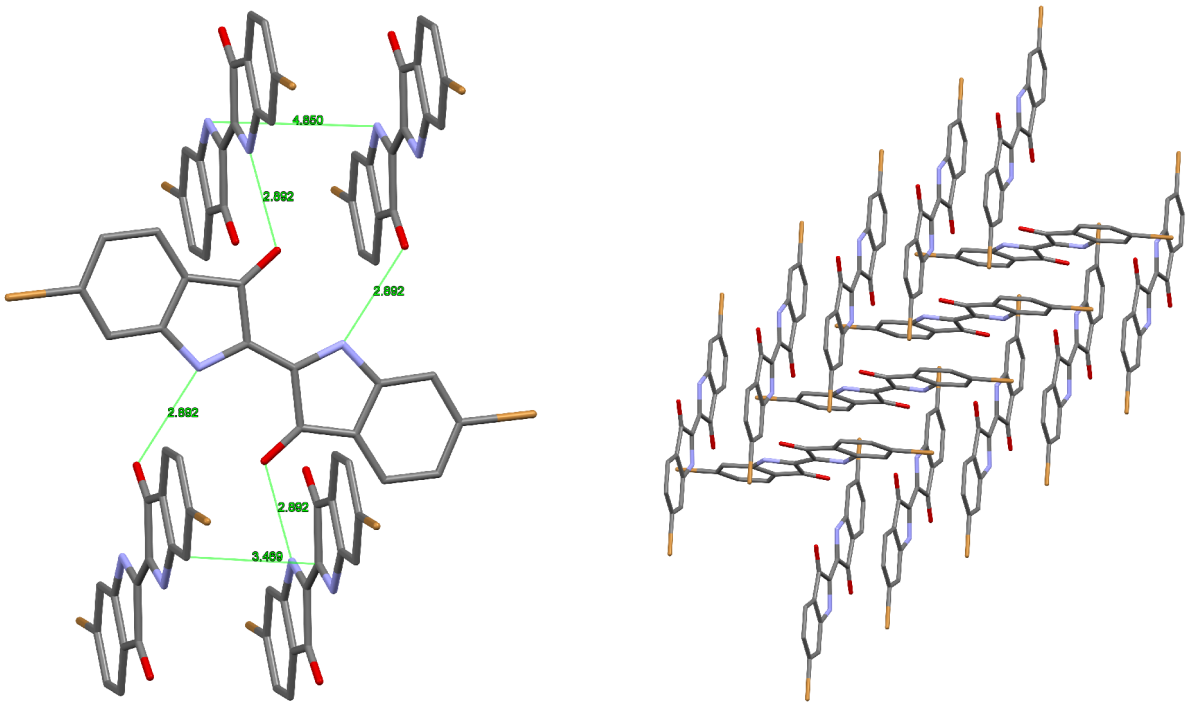


Slika 3.8: Molekulske strukture nekih organski poluvodiča - vodikovom vezom vezanih pigmenata. Crvene crtkane linije pokazuju mjesto na kojemu se formiraju vodikove veze sa susjednim molekulama.

klasičnih organskih poluvodiča transport između dva π-delokalizirana segmenta moguć samo preskokom, kod pigmenata zbog jakog uređenja uvedenog vezivanjem vodikovom vezom može doći do π-slaganja između susjednih molekula i preklapanja njihovih π-konjugiranih sustava. Iako je vodljivost π-slaganjem mnogostruko manja od one u konjugiranom sustavu, kao što je slučaj kod anizotropije vodljivosti u ravninama grafita i okomito na njih, kod organskih poluvodiča najslabija karika u vodljivosti je upravo prijenos naboja između molekula. Ako je preklop π-sustava dovoljno dobar, vodljivost π-slaganjem može biti i red veličine veća nego u potpuno konjugiranim sustavima gdje do prijenosa naboja između molekula dolazi izravnim preskokom.

Velika prednost pigmenata u odnosu na "klasične" organske poluvodiče kao što su tetracen ili pentacen je njihova izvanredna stabilnost. Zbog vodikove veze i π-preklapanja pigmenti tvore kristale koji pokazuju izuzetnu stabilnost kada su dio elektroničkih krugova u atmosferskim uvjetima, čak i pod vodom i u fiziološkim uvjetima [91, 92].

Primjeri vodikovom vezom vezanih organskih molekula koje pokazuju dobra poluvodička svojstva unatoč prekidu konjugacije u molekuli su indigo i njegov dibromirani derivat tirski purpur. Ovi materijali (Slika 3.8) su najstariji i najpoznatiji pigmenti prirodnog porijekla. Indigo nastaje prirodnim putem u nekim biljkama roda *indigofera*, dok je tirski purpur vađen iz morskih puževa - antički fenički grad Tir dio svoga bogatstva dugovao je upravo monopolu na proizvodnju i prodaju toga vrlo cijenjenog pigmenta, kojega su koristili samo pripadnici najvi-

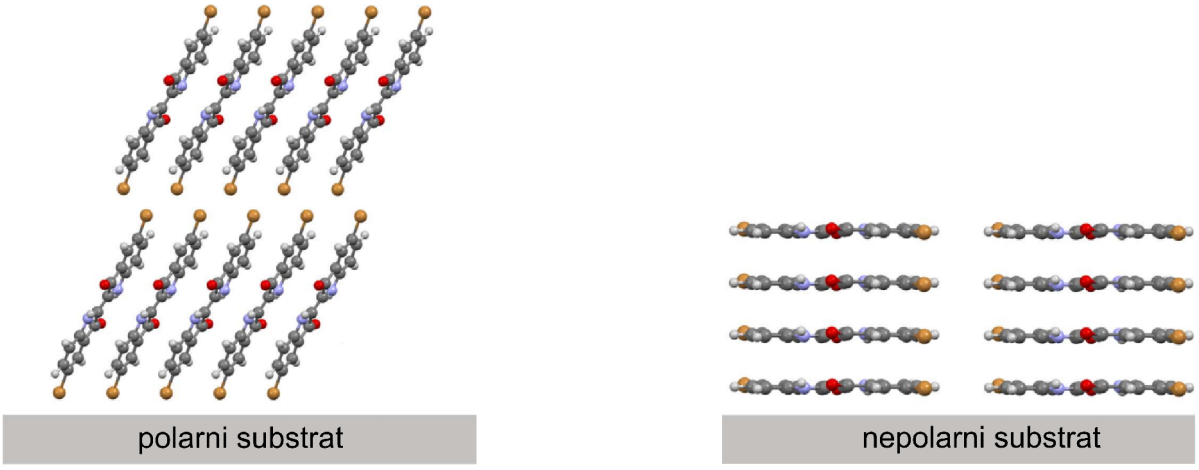


(a) **(b)**

Slika 3.9: Kristalna struktura tirskog purpura (6,6'-dibromoindigo) **(a)** jedinična ćelija i razmaci između vodikovih veza, ravnina i ekvivalentnih atoma u susjednim molekulama **(b)** proširena ćelija duž *b* osi - osi π- slaganja. Kristalografski podaci preuzeti iz [93] i obrađeni uz pomoć aplikacije CCDC Mercury.

ših društvenih slojeva. Sintetskim putem dobiven indigo i danas se koristi, a najviše je poznata njegova primjena za plavu boju *jeans* tkanine.

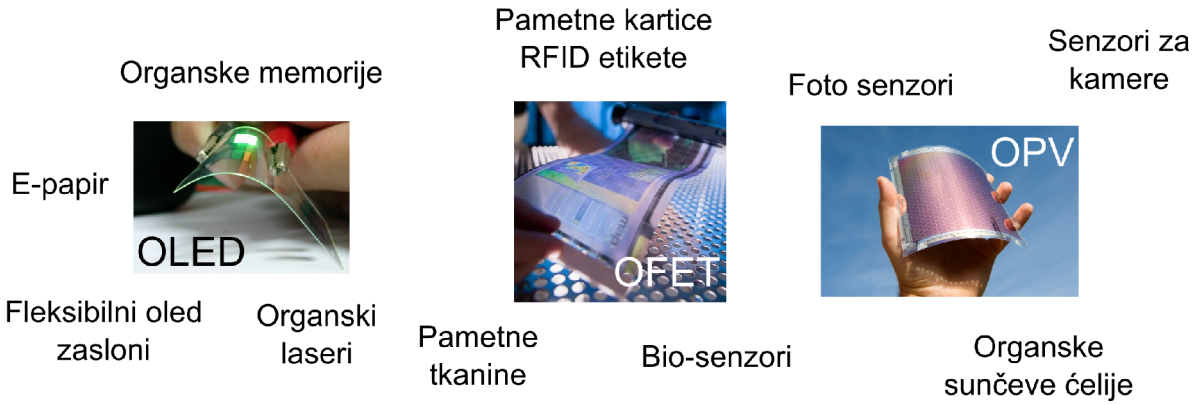
Mobilnost nositelja naboja kod indigoida korelirana je s njihovom kristalnom strukturom - kod većine indigoida molekule ostvaruju vodikove veze između nasuprotnih N-H$\cdots$O= funkcionalnih skupina uzduž jedne kristalografske osi. Uzduž okomite osi molekule interagiraju π-slaganjem. Slaganje indigoida je blisko i relativno kofacijalno, s međuravninskim razmakom od 3,5 Å, što je usporedivo sa razmacima grafenskih ravnina u grafitu od 3,35 Å. Razmak između ekvivalentnih položaja na susjednim molekulama iznosi 3,6 - 5 Å (Slika 3.9). Međumolekulske vodikove veze formiraju se duž kristalografske osi *c* na način da je svaka molekula indiga ili tirskog purpura vezana sa četiri susjedne molekule, dok istovremeno postoje interakcije $\pi - \pi$ slaganja duž osi *b* okomite na os vodikove veze. Stoga unatoč činjenici da indigoidi prema tradicionalnom shvaćanju imaju minimalnu $\pi-$konjugaciju, njihovo međumolekulsko π-slaganje je dovoljno da bi se ostvarile relativno visoke mobilnosti nositelja naboja, 0,01-0,4 $cm^2V^{-1}s^{-1}$. Stoga je kontroliranje kristalografske orijentacije indigoida tijekom rasta tankih filmova ključno za ostvarivanje visokih mobilnosti. Nedavno je pokazano da je pri rastu tirskog purpura tijekom vakuumske depozicije na temperaturama nižima od 150^oC prisutna površinski



(a) **(b)**

Slika 3.10: Površinski inducirana faza rasta tirskog purpura u dva ekstrema - na **(a)** polarnom i **(b)** nepolarnom supstratu. U praksi se ostvaruje kombinacija obje faze u različitim omjerima. Slika prilagođena iz [95].

inducirana faza koja ima različitu kristalnu strukturu od kristalne strukture volumnog tirskog purpura [94]. U ovisnosti o hrapavosti i polarnosti podloge molekule tirskog purpura se u prvih nekoliko slojeva slažu vertikalno pod kutom od ~65^o u odnosu na ravninu supstrata kod hidrofilnih supstrata polarnog karaktera, dok se na hidrofobnim nepolarnim supstratima molekule slažu kofacijalno sa supstratom - ležeći na površini. Uočen je veći udio ležeće površinske faze na hrapavijim i mekšim podlogama [95]. Utjecaj površinske faze na elektronska svojstva u spoju može biti velik, pogotovo u slučaju hibridnog spoja sa silicijem, čija površina ima izrazito hidrofobnu nepolarnu površinu ako je pasivizirana terminacijom vodikom, a vrlo hidrofilnu i polarnu u slučaju gole površine ili površine terminirane hidroksi skupinama ili tankim slojem silicijevog dioksida.

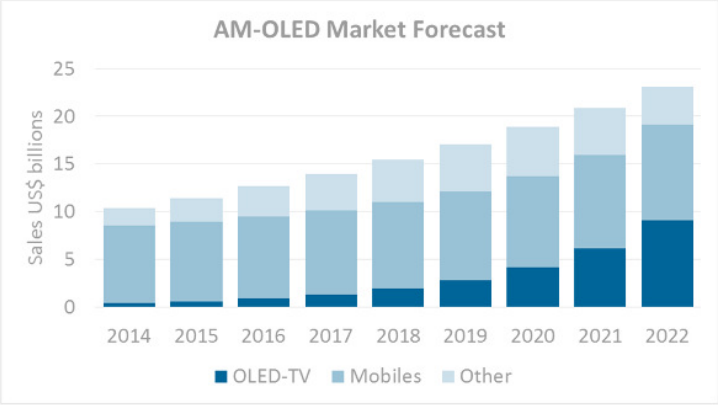


Slika 3.11: Neke primjene organskih poluvodiča, temeljene na organskim svjetlećim diodama (OLED), organskim tranzistorima s učinkom polja (OFET) i organskim fotovoltaicima (OPV). Izvor slika: U.S. Army RDECOM,meharris(Wikimedia), [96].

3.2.4 Primjene organskih poluvodiča

Od otkrića vodljivosti organskih materijala do prvih primjena nije prošlo puno vremena. Prve primjene fotovodljivosti organskih materijala bile su u fotoosjetljivim materijalima korištenima u laserskim fotokopirnim uređajima i pisačima [97], no pravu revoluciju organski poluvodiči doživjeli su kasnih osamdesetih godina prošlog stoljeća otkrićem elektroluminiscencije organskih dioda - OLED Tanga i Van Slykea [98]. Prvom OLED elektroničkom elementu prethodila su istraživanja učinkovite injekcije šupljina i elektrona u organski materijal, nakon čega je bilo moguće ostvariti radijativnu rekombinaciju eksitona u organskom poluvodiču. Organski poluvodiči imaju transportni procjep upravo u vidljivom području, pa je s vremenom ostvarena učinkovita emisija u sve tri elementarne boje, što je omogućilo široku industrijsku proizvodnju OLED zaslona. OLED tehnologija je najrazvijenija grana tehnologije organskih poluvodiča, a OLED zasloni bi po nekim predviđanjima zbog eksponencijalnog rasta njihovog tržišta uskoro trebali istisnuti LCD tehnologiju (Slika 3.12).

Suprotni proces emisiji svjetlosti je fotonaponski učinak. C. Tang je 1986.g. pripremio prvu dvoslojnu organsku fotonaponsku sunčevu ćeliju [99], dok je N.S. Sariciftci u suradnji s A. Heegerom [100] 1992.g. otkrio ultra brzo razdvajanje naboja na sučelju između organskog poluvodiča polimera i molekule fulerena, što je dovelo do razvoja organskih fotonaponskih ćelija s volumnim heterospojem [101]. Uvođenjem novih materijala i boljim razumijevanjem procesa koji se odvijaju u takvoj fotonaponskoj ćeliji postignute su iskoristivosti od 11,5% [102]. Organske fotonaponske ćelije imaju neke prednosti nad silicijskim fotonaponskim ćelijama - mogu biti fleksibilne i tanke, lakše su i jeftinije. Veliki nedostaci su im manja učinkovitost i



Slika 3.12: Predviđanja rasta tržišta AM-OLED zaslona do 2022. godine. OLED zasloni predstavljaju najistaknutiju tehnologiju temeljenu na organskim poluvodičima. Izvor: DisplaySearch | cintelliq

nestabilnost pri atmosferskim uvjetima, povišenim temperaturama i izloženosti UV svjetlosti - uvjetima u kojima sunčeve fotonaponske ćelije moraju funkcionirati godinama.

Tehnologija u dolasku je fleksibilna organska elektronika, koja ima veliki potencijal jer može iskoristiti prednosti organskih materijala - mogućnost pripreme na tankim, lakim i fleksibilnim supstratima i nisku cijenu. Organski tranzistori s učinkom polja (OFET) - osnovni građevni elementi za elektroničke sklopove - pripremljeni su na mnoštvu organskih poluvodičkih materijala, Zbog niske cijene organska elektronika mogla bi se koristiti u jednokratnim elektroničkim uređajima, kao npr. na ambalaži. Za jednokratnu upotrebu stabilnost nije odlučujući čimbenik, pa je ovo potencijalna niša za organsku elektroniku.

Organski poluvodiči temeljeni na vodikovom vezom vezanim pigmentima pokazali su se vrlo stabilnima pri radu u atmosferskim uvjetima, čak i u vodi. Zbog visoke stabilnosti ovi materijali imaju potencijalnu primjenu u fotokatalizi za konverziju sunčeve energije u kemijska goriva - svojevrsnoj umjetnoj fotosintezi. Nedavno je demonstrirana fotokatalitička redukcija vode u vodikov peroksid uz pomoć tankih filmova epindolidiona i kvinakridona, u širokom rasponu pH [103].

Još jedna važna prednost organskih poluvodiča je njihov izuzetno mali utjecaj na okoliš, zbog upotrebe vrlo male količine materijala, niskih temperatura depozicije i tehnika pripreme materijala s niskom potrošnjom energije. Također, budući da su organski poluvodiči ugljikovodični spojevi karakterizira ih niska toksičnost i laka razgradivost, pa možemo zaključiti da su u usporedbi s konkurentnim tehnologijama organski poluvodiči uistinu zelena tehnologija.

3.3 Hibridni heterospoj silicija i organskih poluvodiča

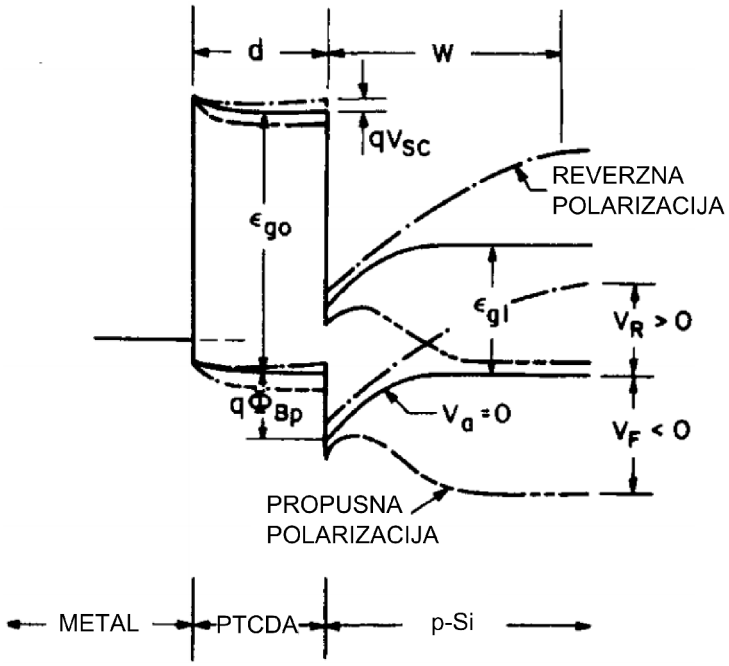
Prve hibridne diode temeljene na heterospoju silicija i organskog poluvodiča PTCDA[4] proučavao je Forrest 1981. Otkriće hibridne diode bilo je, kako često biva u znanosti, neočekivano - tanki organski sloj naparen je na silicij s idejom mjerenja kapaciteta i napona proboja organskog sloja, no umjesto kao dielektrik, PTCDA je pokazao poluvodička, diodna svojstva. Forrest je nastavio istraživanja sustava, o kojemu je objavljen velik broj publikacija [64–66] u kojima je predložen model rada hibridne diode. Hibridna dioda imala je zanimljivu primjenu u neinvazivnoj karakterizaciji supstrata, jer je standardnom *C-V* analizom dok je dioda reverzno polarizirana moguće odrediti koncentraciju slobodnih nositelja u podlozi. Nakon mjerenja moguće je lako ukloniti organski sloj otapalima i ponovno iskoristiti supstrat. So i Forrest istraživali su i fotodiodu temeljenu na *p*-siliciju i PTCDA, no nisu uočili osjetljivost na infracrvenu svjetlost [104]. Ovaj fotodetektor nije imao bolja svojstva od silicijskih fotodioda, pa nije pronašao primjenu.

U zadnjih nekoliko godina aktivno se istražuju hibridne fotonaponske ćelije temeljene na *n*-siliciju i vodljivom polimeru PEDOT:PSS, koji se na silicij nanosi iz otopine. Ove fotonaponske ćelije imaju maksimalnu iskoristivost od oko 12%, a njihova prednost u odnosu na silicijske fotonaponske ćelije je jeftinija priprema, jer se nanošenje vodljivog polimera odvija na niskim temperaturama, dok je za formiranje *p-n* spoja u siliciju nužan korak visokotemperaturne difuzije. Nedostatak ovih fotonaponskih ćelija je velika osjetljivost PEDOT:PSS-a na vlagu i kisik, što uzrokuje brzu degradaciju svojstava ćelije na zraku. Ovakve ćelije ne mogu raditi na zraku bez skupe enkapsulacije, što poništava njihovu prednost u odnosu na silicijske fotonaponske ćelije. Uz pretpostavku uspješnog rješavanja poteškoća sa stabilnosti vodljivog polimera, ove hibridne fotonaponske ćelije imaju potencijalnu svijetlu budućnost.

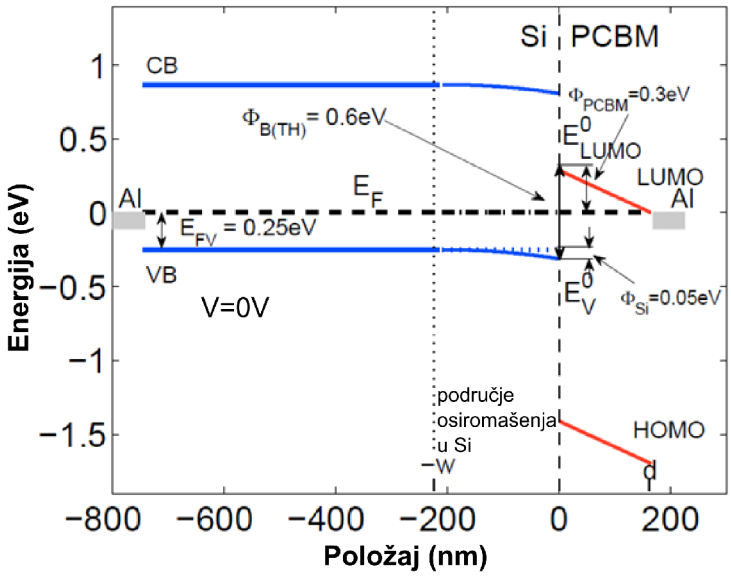
Potencijalno vrlo interesantna primjena tiče se teme ovoga rada - ukoliko se hibridnom fotodiodom uspješno proširi spektralna osjetljivost silicijske fotodiode na valne duljine u bliskom infracrvenom području, to bi predstavljalo idealnu nišu za primjenu hibridne anorgansko-organske hibridne tehnologije.

Za objašnjenje mehanizma rada i električnog transporta u hibridnim (foto)diodama nužno je poznavati točan model rasporeda energijskih vrpci u području heterospoja. Za prvi opis heterospoja korišten je Schottky-ev model spoja metal-poluvodič. Iako ovaj model nije mogao

[4] 3,4,9,10perilentetrakarboksi dianhidrid



(a) heterospoj *p*-silicija i organskog poluvodiča šupljinskog tipa u organsko-anorganskoj diodi u uvjetima kratkog spoja i u propusnoj i reverznoj polarizaciji. Preuzeto iz [105].



(b) heterospoj *p*-silicija i organskog poluvodiča elektronskog tipa, derivata fulerena PCBM, u diodi u uvjetima kratkog spoja. Slika prilagođena iz [106].

Slika 3.13: Dijagrami energijskih vrpci anorgansko-organskih sustava *p-p* i *p-n* tipa.

u potpunosti objasniti ponašanje hibridnog heterospoja [105], još uvijek se ponekad koristi u literaturi, pogotovo kada je organski sloj na poluvodiču vrlo tanak, poput samoorganiziranih monoslojeva. Takve diode zovu se i organskim slojem modificirane Schottky-eve diode, no takav opis nije prikladan za opis heterodioda s debljim organskim slojem na *p*-siliciju [106].

Za ispravniji opis heterospoja uveden je prikladniji model, u kojemu se heterospoj sastoji od intrinzičnog, nedopiranog organskog sloja i ekstrinzičnog anorganskog poluvodiča, u kojemu je transport pri niskim gustoćama struje određen termionskom emisijom preko potencijalne barijere, a pri visokim gustoćama struje ograničen područjem osiromašenja u organskom materijalu [65]. Barijera je, u slučaju *p*-silicija, definirana kao razlika energija između najviše popunjene orbitale u organskom materijalu (HOMO) i položaja valentne vrpce silicija na području spoja (Slika 3.13a).

Energijski dijagram prikazan na Slici 3.13a nije primjenjiv na slučaj heterospoja *p*-silicija i npr. fulerena, kod kojih se vodljiva stanja valentne vrpce ne preklapaju s vodljivim LUMO stanjima u fulerenu, već se među njima otvara izraženi energijski procjep. Dijagram energijskih stanja kod sustava *p*-Si/*n*-organski poluvodič fuleren prikazan je na Slici 3.13b.

Privlačno svojstvo hibridnog heterospoja silicija i organskog poluvodiča je u potencijalno velikom broju organskih poluvodiča s različitim položajima HOMO i LUMO vrpci, koji se mogu odabrati ciljano za određenu primjenu dok su položaji vrpci silicija konstantni. Međusobni položaji vrpci u kojima se odvija transport određivati će i svojstva heterospoja, pa se u principu odabirom organskog poluvodiča može utjecati na visinu potencijalne barijere u heterospoju. Da bi takvi modeli ispravno funkcionirali, sam heterospoj mora biti slobodan od defekata i zamki za nositelje, koje bi mogle uzrokovati pojavu zapinjanja Fermijevog nivoa u siliciju i/ili organskom poluvodiču, a organski sloj mora imati čim veću uređenost. Ako ovi uvjeti nisu zadovoljeni, jednostavni model heterospoja morat će biti prilagođen. U ponekim slučajevima postojanje površinskih defekata može biti oportuno za željenu primjenu, o čemu će biti više riječi u 5. poglavlju u kojemu će biti analiziran model rada hibridne silicij-organske fotodiode.

4. IZRADA HIBRIDNIH DIODA

Hibridni heterospoj sastoji se od anorganskog dijela - ravnih ili strukturiranih podloga silicija *p*-tipa, te od tankog sloja organskog poluvodiča koji se nanosi iz otopine ili vakuumskom depozicijom. Za elektroničke primjene nužno je biti siguran u narav električnih kontakata na svakom od slojeva. Nečistoće u procesu mogu značajno utjecati na svojstva spoja, pa se uzorci moraju pripremati u strogo kontroliranim uvjetima, uz posvećivanje dodatne pozornosti čistići i izbjegavanju izvora kontaminacije.

4.1 Priprema silicijskih podloga

Sve metode strukturiranja silicija vršene su u kemijskom digestoru opremljenom za rad s fluorovodičnom kiselinom. Kod izrade elektroničkih elemenata izrazito je važno izbjeći kontaminaciju uzoraka metalima, pa su u svim koracima korištene kemikalije poluvodičke razine čistoće[1]. Fluorovodična kiselina je bila "MOS semiconductor grade" stupnja čistoće (Honeywell 17928), dok su ostale kemikalije elektroničke razine čistoće dobavljene od "BASF Electronic Materials". Posebno je poželjno izbjeći stabilizatore vodikovog peroksida na bazi aluminija, i koristiti nestabilizirani vodikov peroksid ili onaj stabiliziran organskim spojevima. Voda korištena za razrjeđivanje kemikalija, pranje i ispiranje uzoraka bila je isključivo svježe pripremljena pročišćena deionizirana voda (DI) otpornosti 18,2 MΩcm.

4.1.1 Priprema i čišćenje supstrata

Strukturirani uzorci pripremljeni su na kvadratnim podlogama dimenzija 25 x 25 mm. Podloge su izrezane od jednostrano poliranih 500 μm debelih pločica silicija[2] promjera 10 cm, kristalne orijentacije (100), p-dopiranih borom i vodljivosti 5-10 Ωcm. Dobavljač i proizvođač podloga bio je TOPSIL. Izrezane kvadratne podloge su postavljene u nosače izrađene od kemijski otpor-

[1] eng. *semiconductor grade* ili *VLSI grade*
[2] eng. *wafers*

(a)

(b)

Slika 4.1: (a) Digestor opremljen za rad s fluorovodičnom kiselinom - uz jasno označen prostor za rad s opasnom fluorovodičnom kiselinom i obvezu uporabe zaštitne opreme, u digestoru se nalazi i tekući protuotrov za slučaj izravnog kontakta kože s fluorovodičnom kiselinom i **(b)** kemijska čaša s PTFE nosačem uzoraka i uzorcima u SC2 otopini.

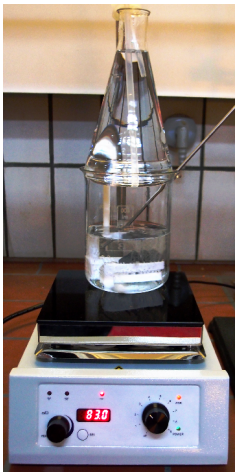
nog politetrafluoroetilena[3] i grubo su očišćene uranjanjem u kemijske čaše od borosilikatnog stakla, redom acetonom zagrijanim na 50^{o}C, etanolom i DI vodom na sobnoj temperaturi, u kupki ultrazvučne kade u trajanju od 15 minuta za svaku od tekućina. Nakon grubog čišćenja uzorci su bez vađenja iz nosača osušeni pod mlazom dušika. Nakon toga uklonjen je prirodni oksid uranjanjem nosača s uzorcima u 5% otopinu fluorovodične kiseline u trajanju od 5 minuta. Odmah nakon toga uzorci su kemijski očišćeni RCA postupkom [42] u kvarcnim kemijskim čašama da bi se izbjegla kontaminacija metalnim ionima iz borosilikatnog stakla. Uzorci se čiste neposredno prije upotrebe u sljedećim koracima, uz uklanjanje kemijskog oksida uranjanjem u 5% otopinu fluorovodične kiseline u trajanju od 5 minuta kao posljednji korak.

4.1.2 Priprema poroznog silicija anodizacijom

Makroporozni silicij pora promjera do 1 μm pripremljen je na očišćenim podlogama dimenzija 25x25 mm, na kojima je sa stražnje nepolirane strane cijelom površinom nanesen ohmski kontakt na način opisan u odjeljku 4.3.1. Podloge su učvršćene na dno PTFE ćelije za anodizaciju (Slika 2.3a) i anodizirane su u konfiguraciji dvije elektrode u trajanju od 5 minuta, u elektrolitu koji se sastojao od mješavine 48% fluorovodične kiseline i apsolutnog etanola u omjeru 1:1.

[3]PTFE, komercijalni zaštićeni naziv *Teflon*

(a)



(b)

Slika 4.2: **(a)** Bezstrujno jetkanje uzoraka silicija u otopini V_2O_5 u fluorovodičnoj kiselini i **(b)** anizotropno jetkanje <100> orijentiranog silicija u otopini KOH i 2-propanola.

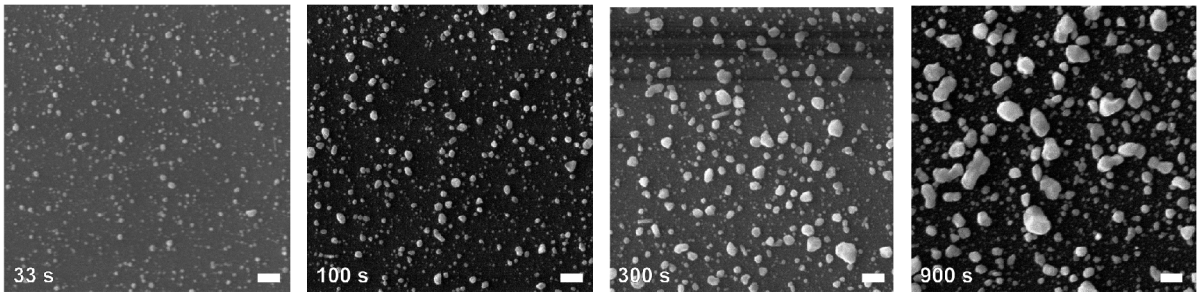
Anodizacija je provedena u galvanostatskim uvjetima, uz gustoću struje od 50 mA/cm^2. Protuelektroda je bila mrežica od platinske žice. Kao izvor konstantne struje korišten je Keithley 2401 Sourcemeter. Nakon anodizacije elektrolit je uklonjen polipropilenskom Pasteurovom pipetom, i ćelija je dva puta isprana etanolom.

Odmah nakon anodizacije pore su proširene kemijskim jetkanjem u otopini koja je sadržavala dimetilsulfoksid, etanol i 48% fluorovodičnu kiselinu u omjeru 4:1:1, u trajanju od 10 minuta. Dimetilsulfoksid (DMSO) je organsko otapalo koje je i blagi oksidant poroznog silicija [107], i pod čijim utjecajem na stijenkama pora nastaje suboksidni sloj, koji se odmah otapa u fluorovodičnoj kiselini koja se nalazi u otopini. Ovim postupkom blago se proširuju pore i uklanjaju se mikroporozne strukture - dolazi do svojevrsnog poliranja ili zaglađivanja površine poroznog silicija, čime se smanjuje koncentracija kristalnih defekata i površinskih zamki u makroporoznom siliciju.

Na kraju,uzorci su isprani pod tekućim etanolom i osušeni pod mlazom dušika.

4.1.3 Priprema poroznog silicija bezstrujnim jetkanjem

Za pripremu poroznog silicija bezstrujnim jetkanjem dovoljna je vrlo mala količina oksidanta. Kod korištenja nitratne kiseline kao oksidanta uzorci su pripremljeni u otopini koja se sastojala od 48% fluorovodične kiseline i 70% nitratne kiseline u volumnom omjeru 500:1. Oksidirajuća tvar nisu nitratni ioni, već jedna ili više reaktivnih N(III) vrsta koje nastaju u vodenom sustavu HNO_3/HF/Si/SiO_2, pa svježa otopina poprima svoju punu snagu jetkanja nakon nekoliko mi-



Slika 4.3: SEM mikrografi srebrnih čestica nastalih redukcijom na siliciju iz $AgNO_3$ u vodenoj otopini amonijeva fluorida, uz različita vremena rasta čestica srebra. Čestice su korištene za pripremu poroznog silicija metalom potpomognutim elektrokemijskim jetkanjem silicija. Veličina skale je 1 μm.

nuta inkubacije, kada se mjehurići plina počnu odvajati od uzorka silicija uronjenog u otopinu [108, 109]. Radi poboljšanja reproducibilnosti u otopinu je ubačen komadić silicija kao inicijator reakcije prije postavljanja podloge za jetkanje. Umjesto inicijatora u otopinu se može dodati mala količine natrijevog nitrita (0,05% težinske koncentracije), što eliminira period inicijacije zbog brzog razvijanja reaktivnih oksidativnih vrsta iz nitritnih iona.

Temperatura otopine kontrolirana je termostatskom kupkom podešenom na 20 ^oC, jer je proces osjetljiv na varijacije u temperaturi. Mnogo jednostavnija metoda jetkanja je korištenje alternativnog oksidanta poput vanadij(V)-oksida, V_2O_5. Mala količina praha V_2O_5 (0,05M) je otopljena u 48% otopini fluorovodične kiseline (Slika 4.2a). U ovoj otopini jetkanje silcija i formiranje poroznog silicija započinje odmah po uranjanju silicijske podloge u otopinu. Nekoliko minuta jetkanja rezultira homogenim filmom visoko luminiscentnog mezoporoznog silicija. Nakon jetkanja uzorci su isprani DI vodom i etanolom, te osušeni pod dušikom.

4.1.4 Metalom potpomognuto elektrokemijsko jetkanje silicija

Ovom metodom moguće je pripremiti nanožice silicija te jedan tip poroznog silicija koji je karakteriziran relativno plitkim konusnim porama.

Supstrati strukturirani nanožicama silicija pripremljeni su metodom jednog koraka, korištenjem otopine koja sadrži 2M HF i 20mM $AgNO_3$ kao izvora metalnih nanočestica. Supstrati se urone u otopinu u trajanju od 30 minuta. Nakon procesa supstrati su prekriveni debelim slojem srebra, koje je uklonjeno otopinom 31% vodikovog peroksida i 28% otopine amonijaka u volumnom omjeru 1:3. Burnom reakcijom otapa se svo srebro s površine, i na površini ostaje šuma nanožica silicija. Često se za otapanje srebra koristi nitratna kiselina, no u ovom slučaju postoji opasnost oksidacije delikatnih nanožica silicija nitratnom kiselinom, te je srebro uklonjeno alternativnom reakcijom u otopini amonijaka i vodikovog peroksida.

Porozni silicij s konusnim porama priprema se metodom dva koraka. U prvom koraku na površinu se deponiraju nanočestice srebra, uranjanjem supstrata u vodenu otopinu amonijeva fluorida i srebrovog nitrata u težinskim omjerima 2%:0,2%:97,8%. Variranjem trajanja depozicije moguće je deponirati manje ili veće čestice srebra, promjera od nekoliko nanometara do mikrometra. Čestice deponirane ovom metodom su ravnomjerno raspoređene po podlozi i stoje kao slobodne, ne-agregirane čestice (Slika 4.3). Ovako pripremljene podloge jetkaju se u otopini 31% vodikovog peroksida, 48% fluorovodične kiseline i vode u volumnom omjeru 1:3:16 u trajanju od 5 minuta. Na ovaj način pripremljeni silicij s konusnim porama nema visoku poroznost i ne zahtjeva posebnu pažnju pri otapanju srebra kao u slučaju nanožica, pa je preostalo srebro s uzorka uklonjeno uranjanjem u 35% nitratnu kiselinu, nakon čega je uzorak ispran DI vodom i od preostale metalne kontaminacije očišćen RCA SC-2 otopinom (6:1:1 H_2O: NH_4OH:H_2O_2 pri 70^oC [42]).

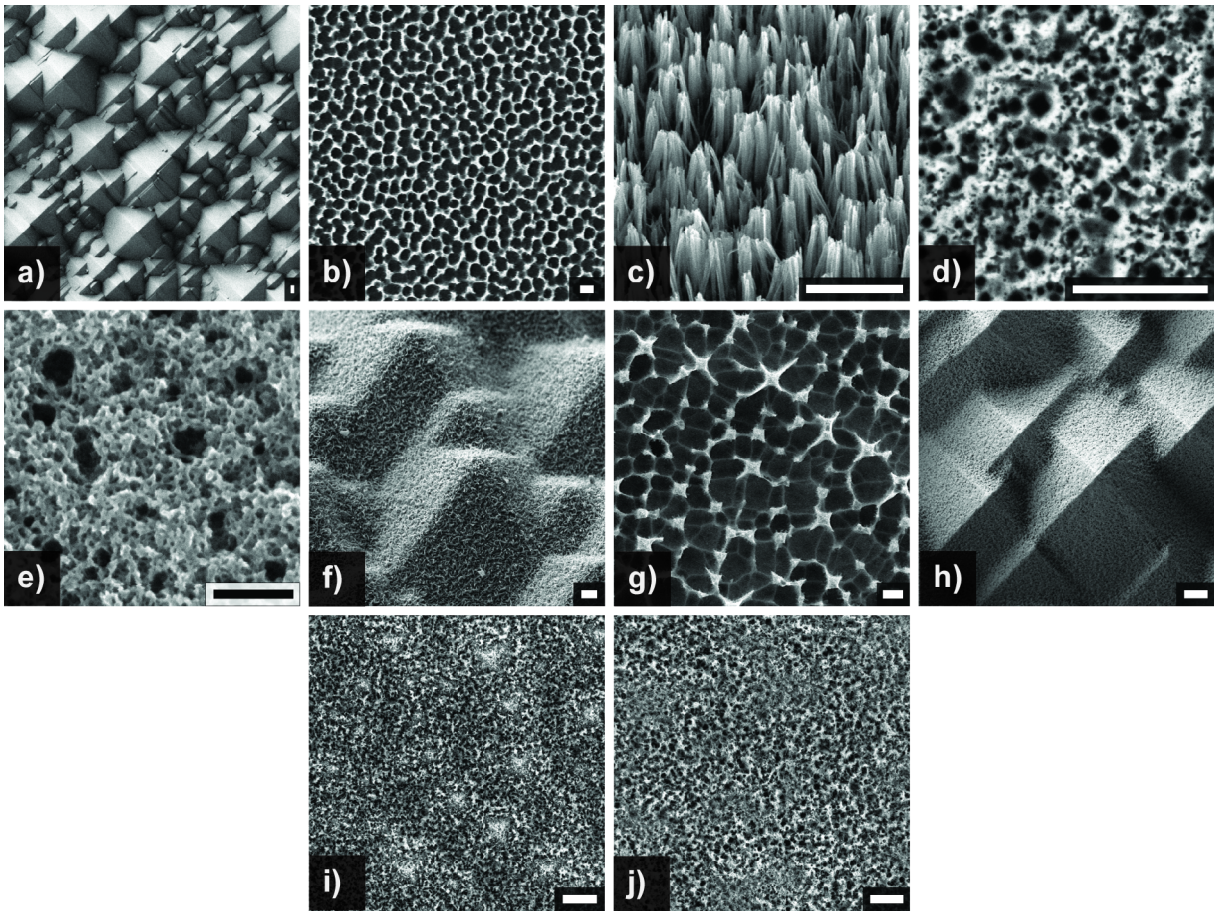
4.1.5 Kemijsko jetkanje silicija u lužnatim otopinama

Nasumične mikropiramide pripremljene su na (100) orijentiranim supstratima silicija anizotropnim jetkanjem u vodenoj otopini koja sadrži 2% KOH i 10% 2-propanola, u borosilikatnoj kemijskoj čaši koja je poklopljena tikvicom s cirkulirajućom hladnom vodom radi sprječavanja smanjenja koncentracije 2-propanola zbog isparavanja na povišenim temperaturama. Otopina je zagrijana na 83^oC na grijaćoj ploči uz konstantno miješanje magnetskom mješalicom postavljenom na 1000 rpm. Temperatura je održavana termostatom grijaće ploče s termometrom uronjenim u otopinu (Slika 4.1.5). Održavanje temperature, žustro miješanje, povratno hlađenje i kondenziranje 2-propanola, uklanjanje prirodnog oksida sa silicijske podloge uranjanjem u 5% otopinu fluorovodične kiseline netom prije anizotropnog jetkanja i vertikalno postavljanje uzoraka u nosaču u reakcijskoj posudi ključni su koraci za pripremu homogenih uzoraka s nasumično raspodijeljenim piramidama na <100> orijentiranim silicijskim podlogama.

Nakon 30 minuta jetkanja uzorci su izvađeni iz posude i temeljito isprani DI vodom, te očišćeni od kontaminacije metalnim ionima kalija čišćenjem RCA SC-2 postupkom.

4.1.6 Priprema hijerarhijskih struktura

Pripremljeno je više različitih vrsta hijerarhijski strukturiranih površina na način da su podloge strukturirane na većim skalama strukturiranja, nakon čega su nano-strukturirane. Sve hijerarhijske strukture pripremljene su na podlogama strukturiranim silicijskim mikropiramidama (odje-



Slika 4.4: SEM mikrografi strukturiranih površina silicija: **(a)** silicijske mikropiramide **(b)** makroporozni silicij **(c)** silicijske nanožice **(d)** porozni silicij s konusnim porama **(e)** porozni silicij pripremljen bezstrujnim jetkanjem. Hijerarhijske strukture pripremljene su na podlogama strukturiranim silicijskim mikropiramidama koje su naknadno strukturirane **(f)** silicijskim nanožicama, **(g)** makroporoznim silicijem, **(h)** mezoporoznim silicijem, **(i)** poroznim silicijem s konusnim porama i **(j)** kombinacijom makroporoznog silicija i poroznog silicija s konusnim porama. Veličina skale je 2 μm, osim na **(e)** gdje je 200 nm.

ljak 4.1.5) duljine baze od oko 10 μm. Piramidama strukturirane podloge su naknadno strukturirane metalom potpomognutim elektrokemijskim jetkanjem silicija (odjeljak 4.1.4) za pripremu hijerarhijskih struktura s mikropiramidama/nanostožastim poroznim silicijem i mikropiramidama/silicijskim nanožicama. Silicijeve mikropiramide tretirane su anodizacijom (odjeljak 4.1.2) da bi se dobile strukture mikropiramida/makroporozni silicij i mikropiramida/mezoporozni silicij, te kombinacijom silicijskih mikropiramida/makroporoznog silicija anodizacijom/poroznog silicija stožastih pora metalom potpomognutim elektrokemijskim jetkanjem silicija, kao primjer troslojne hijerarhijske strukture (Slika 4.4).

4.2 Priprema sloja organskog poluvodiča

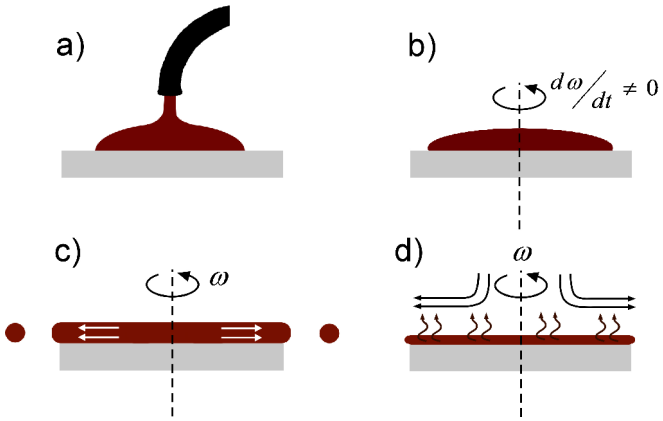
Organski slojevi mogu biti pripremljeni iz otopine ili metodama fizikalne vakuumske depozicije isparavanjem. Vakuumski deponirani slojevi u pravilu pokazuju bolja svojstva - veću uređenost i homogenost i odsutnost rupičastih defekata[4], no nanošenje tankih slojeva iz faze otopine je znatno brža i jednostavnija metoda, što ponekad može opravdati slabiju kvalitetu filmova. Vakuumskom depozicijom pripremljeni filmovi imaju superiorna transportna svojstva, te je kontroliranje rasta uređenih tankih filmova vakuumskom depozicijom ili metodama depozicije iz otopine aktualna istraživačka tematika [71].

4.2.1 Tanki slojevi organskih poluvodiča nanošenjem vrtnjom iz otopine

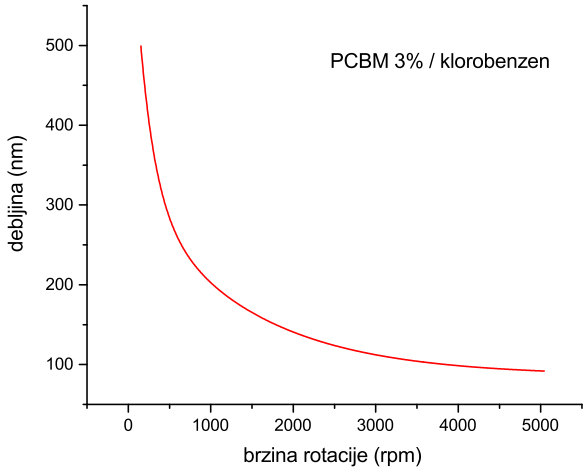
Za razliku od vodljivih polimera, male organske poluvodičke molekule i vodikovom vezom vezani pigmenti u pravilu su vrlo slabo topljivi u organskim otapalima i vodi, stoga ih nije lako deponirati izravno iz otopine. Organske molekule moguće je funkcionalizirati funkcionalnim skupinama i time im nekoliko puta povećati topljivost. Primjer je molekula koja je derivat fulerena - PCBM[5](Slika 3.3e), čija je topljivost u toluenu 15 mg/mL, dok je topljivost čiste C_{60} molekule 3 mg/mL [110, 111]. Pigmenti su još slabije topljivi od fulerena, no moguće je funkcionalizirati ih termo-labilnim funkcionalnim skupinama koje ih čine topljivim. Tako modificirane molekule moguće je deponirati u tanki film i potom zagrijavanjem ukloniti termolabilne funkcionalne skupine. Ovaj pristup korišten je za vodikom vezani pigment indigo i njegove derivate kao što je tirski purpur funkcionalizacijom terc-butoksi karbonilnom (t-BOC) zaštitnom termolabilnom skupinom, koja pri 200^oC napušta svoju molekulu i ostavlja ju u početnom obliku [112]. U ovome radu tanki slojevi iz otopine su nanošeni vrtnjom[6], no često se tanki slojevi formiraju nanošenjem oštricom[7] i nanošenjem uranjanjem[8].

Nanošenje vrtnjom je postupak za nanošenje tankih filmova iz otopine na ravne podloge. Mala količina otopine s materijalom koji se nanosi rasporedi se po supstratu u mirovanju ili tijekom spore rotacije. Nakon toga podloga se zarotira velikom kutnom brzinom da bi se materijal ravnomjerno raspodijelio po površini podloge. Nastavkom vrtnje višak tekućine nakuplja se na rubu uzorka te biva rotaciono odbačen. Tok tekućine na rotirajućem uzorku je određen

[4] eng. *pihnole defect*
[5] [6,6]-fenil C_{61} metil ester maslačne kiseline - eng. *[6,6]-phenyl-C61-butyric acid methyl ester*
[6] eng. *spin coating*
[7] eng. *doctor blading* ili *blade doctoring*
[8] eng. *dip coating*



(a) a) nanošenje materijala **b)** akceleracija podloge **c)** vrtnja konstantnom kutnom brzinom i stanjivanje **d)** vrtnja konstantnom brzinom i isparavanje otapala



(b) krivulja vrtnje za 3% PCBM u klorobenzenu

Slika 4.5: (a) Faze nanošenja tankog filma vrtnjom. Prenešeno iz [113]. **(b)** Tipična krivulja ovisnosti debljine sloja o kutnoj brzini rotacije supstrata.

međuigrom centrifugalnih i sila viskoznog trenja na način da se vremenom formira sve tanji sloj homogene debljine. Obično se koriste lako hlapljiva otapala koja ispare tijekom rotacije. Stoga, debljinu filma određuju brzina rotacije, viskoznost i koncentracija otopine i otapala. Za pripremu slojeva reproducibilne debljine za svaki sastav otopine potrebno je poznavati kalibracijsku krivulju debljine i rotacijske brzine.

Konačna debljina suhog filma dobivenog nanošenjem vrtnjom obrnuto je proporcionalna drugom korijenu iz kutne brzine vrtnje (Slika 4.5b):

$$h_f \propto \omega^{-1/2} \tag{4.1}$$

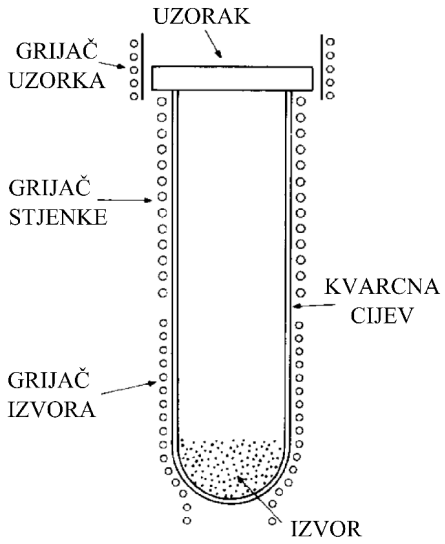
Stoga je, poznavajući uvjete pripreme za bar jedan tanki film moguće ekstrapolirati krivulju vrtnje za dani materijal, što daje dovoljno dobre rezultate za praktičnu primjenu [114]. Debljinu sloja uvijek je dobro provjeriti - često korištena metoda je kontaktna profilometrija na dijelu uzorka na kojemu je nanesen sloj uklonjen oštrim predmetom.

Kod nanošenja vrtnjom na rubu uzorka se često može pojaviti deblji rubni sloj, što može predstavljati poteškoću u daljnjoj obradi uzorka. Rubni sloj se može ukloniti mlazom otapala dok se podloga još vrti. Jedan od načina za uklanjanje rubnog sloja je nanošenje vrtnjom u više koraka, na način da se u prvom koraku uzorak zavrti brzinom koja daje željenu debljinu, da bi se tijekom zadnje trećine predviđenog vremena vrtnje podloga na kratko zavrtila višom brzinom, što uzrokuje brzo odbacivanje debelog rubnog sloja. Uz brzinu i vrijeme vrtnje, moderni uređaji za depoziciju vrtnjom [9] omogućavaju unošenje neograničenog broja koraka i podešavanje ubrzanja između koraka. Uređaji za nanošenje vrtnjom obično supstrat na rotacijskoj podlozi drže vakuumom. Iako se tehnika doima jednostavnom, uređaji moraju biti mehanički vrlo stabilni, jer i najmanja neuravnoteženost pri velikoj kutnoj brzini unosi nehomogenost u sloj.

Nanošenje vrtnjom često se koristi za depoziciju tankih filmova oksida sol-gel postupkom, za depoziciju organskih tankih slojeva, kao i za nanošenje fotorezista. Tanki slojevi PCBM na siliciju opisani u ovom radu nanošeni su iz otopine 3% težinske koncentracije u klorobenzenu, vrtnjom u dva koraka - 1500 rpm u trajanju od 40 sekundi, i 2000 rpm u trajanju od 20 sekundi, što je dalo filmove debljine 160 ± 10 nm. Depozicija vrtnjom je izvršena u inertnoj atmosferi dušika s manje od 1 ppm koncentracije kisika i vodene pare, da bi se spriječila difuzija kisika u tanki film PCBM-a. Debljina filmova mjerena je Bruker Dektak XT kontaktnim profilometrom na dijelu uzorka ogrebanom čeličnom iglom.

Najveća prednost metode nanošenja vrtnjom je lakoća i brzina pripreme, kao i reproducibilnost debljine sloja i homogenost uzoraka. Nedostatak je vrlo mala iskoristivost materijala - kod tipičnog procesa nanošenja vrtnjom samo 2-5% materijala završi na uzorku, dok ostatak završi na stijenkama uređaja za nanošenje vrtnjom i biva odbačeno kao otpad.

[9] eng. *spin coater*



Slika 4.6: Pojednostavljeni prikaz reaktora za epitaksijalnu depoziciju u reaktoru s vrućim stijenkama. Cijeli reaktor se nalazi u vakuumskoj komori. Izvor, stjenke i podloga se mogu neovisno grijati. Slika prilagođena iz [116].

4.2.2 Epitaksijalni rast organskog sloja vakuumskom depozicijom u reaktoru s vrućim stijenkama

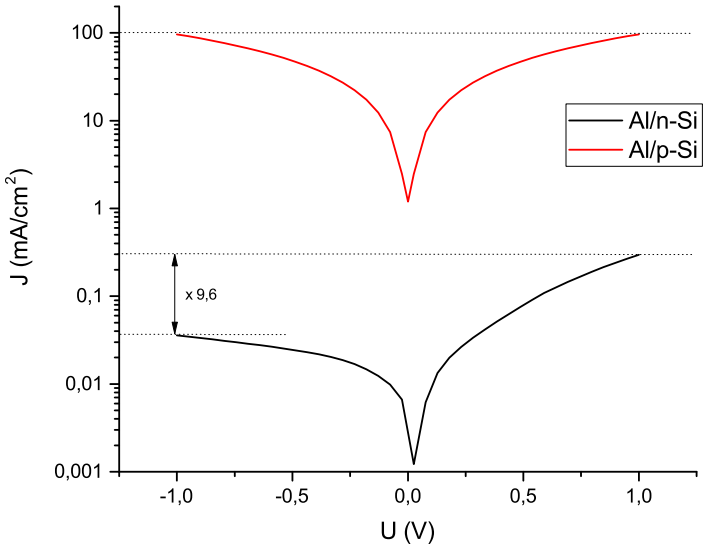
Organski poluvodiči korišteni za pripremu vakuumskom depozicijom su prije korištenja bar dva puta pročišćeni sublimacijom u temperaturnom gradijentu. Ovom metodom pročišćavanja postižu se vrlo visoke čistoće materijala [115]. Za optimalna transportna svojstva tankih filmova organskih poluvodiča građenih od malih molekula nužno je dobro kristalno uređenje u slojevima koje može osigurati optimalnu π-interakciju između molekula. Male molekule se uređuju u molekulske kristale vezane slabim Van der Waalsovim vezama i eventualno nešto jačim vodikovim vezama. Za ostvarivanje epitaksijalnog rasta i optimalne kristalne uređenosti važno je da tijekom depozicije molekula ima određenu slobodu doći u termodinamički optimalan položaj, što se može postići rastom u uvjetima bliskima termodinamičkoj ravnoteži. Molekulski kristali zbog slabih veza u pravilu sublimiraju, što omogućava laku depoziciju iz plinske faze.

Jedna od metoda depozicije iz plinske faze je epitaksijalni rast vakuumskom depozicijom u reaktoru s vrućim stijenkama (eng. *HWE - hot wall epitaxy*) [70]. Sustav se sastoji od visokovakuumske komore u kojoj je smješten reaktor za epitaksiju s vrućim stijenkama (Slika 4.6) - kvarcna ampula kojoj se temperatura donjeg dijela s materijalom, stijenki i nosača s uzorcima može neovisno kontrolirati grijačima i termočlancima. Kod HWE sustava unutrašnjost reaktora je polu-izolirana od ostatka vakuumske komore jer je nosač uzoraka od vrha kvarcne cijevi odmaknut nekoliko milimetara, što je mnogo manja udaljenost od srednjeg slobodnog puta mo-

lekula pri tlaku na kojemu se depozicija odvija. Kod depozicije materijal se u zoni izvora grije na željenu temperaturu iznad temperature sublimacije. Stijenke se drže na obično nešto nižoj temperaturi, ali ipak višoj od temperature sublimacije materijala, dok se podloge obično griju na temperaturu nešto nižu od temperature sublimacije. Na taj način se u reaktoru održava stabilna koncentracija sublimiranog materijala za depoziciju, čije molekule mogu kondenzirati na površinu grijanih podloga. Zbog relativno visoke temperature podloga, obično nekoliko stupnjeva ispod temperature sublimacije materijala, sustav je blizu termodinamičke ravnoteže pa se molekule mogu gotovo slobodno gibati po podlozi. Njihove interakcije su gotovo u potpunosti određene Van der Waalsovim i vodikovim međumolekulskim silama, što omogućuje formiranje velikih kristalnih domena i uređene strukture. Zbog polu-zatvorenosti sustava utrošak materijala po depoziciji je minimalan, što je od velike važnosti kod pripreme tankih filmova od slabo dostupnog i skupocjenog materijala.

Kod pripreme tankih slojeva za hibridnu fotodiodu HWE metodom naneseni su tanki filmovi fulerena C_{60} i vodikovom vezom vezanih pigmenata DiMe-PTCDI[10], indiga i tirskog purpura. Velika prednost HWE sustava je mogućnost zagrijavanja uzoraka u visokom vakuumu, što je korišteno kod pripreme hibridne fotodiode. Silicijske podloge su prije depozicije odgrijane na temperaturi od 600 ^{o}C, što je osiguralo desorpciju površinski vezanog vodika s vodikom terminirane površine silicija [117] nakon tretmana fluorovodičnom kiselinom, kao i eventualnih organskih nečistoća. Na ovaj način pripremljena površina silicija pokazala se posebno pogodnom za rast tankih organskih slojeva. Tanki slojevi nanošeni su tek nakon hlađenja podloge na temperature ispod 150 ^{o}C. Kod korištenog HWE sustava bilo je moguće na mjesto podloge s uzorcima postaviti senzor kvarc-kristalne mikrovage bez narušavanja vakuuma, što je omogućavalo praćenje brzine depozicije. Temperature depozicije prilagođene su za svaki materijal prema temperautri na kojoj je brzina depozicije bila optimalna, oko 0,5 Å/s. Za slojeve tirskog purpura to je bila temperatura od 230 ^{o}C, a tipična debljina deponiranih slojeva bila je 30-50 nm.

[10]N,N'-dimetilperilen-3,4,9,10-tetrakarboksilni diimid



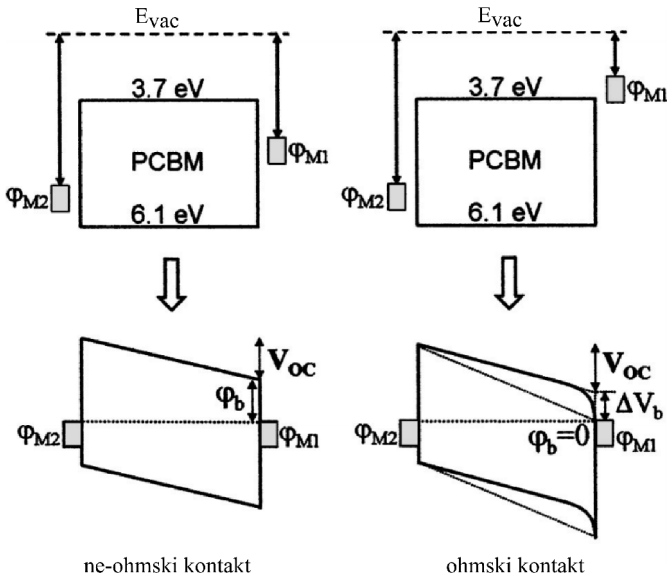
Slika 4.7: Usporedba *J-V* karakteristika para ohmskih Al/*p*-Si i ne-ohmskih Al/*n*-Si kontakata. Ohmski kontakt imaju simetričnu *J-V* krivulju u logaritamskoj skali, dok se kod ne-ohmskih vidi ispravljački omjer od 9,6 u rasponu od -1V do 1V. Više gustoće struje kod ohmskog spoja znače i manji kontaktni otpor.

4.3 Formiranje ohmskih kontakata

Ohmske kontakte karakterizira linearna *I-V* karakteristika u oba smjera toka struje uz niski kontaktni otpor, što omogućuje učinkovito ubacivanje i izvlačenje naboja iz poluvodiča. Dok Schottky-eve diode ovise o ispravljačkom, ne-ohmskom kontaktu između metala i poluvodiča, za funkcioniranje heterospojeva, kao i većine ostalih struktura nužni su ohmski kontakti.

4.3.1 Ohmski kontakt na p-tipu silicija

Za pripremu poroznog silicija anodizacijom, kao i za pripremu dioda, potrebno je na siliciju ostvariti metalni ohmski kontakt. Za ostvarivanje ohmskog kontakta potrebno je odabrati metal koji će u kontaktu sa silicijem tvoriti što nižu Schottky-evu barijeru. Po Schottky-Mott teoriji, visina barijere trebala bi biti određena razlikom radne funkcije metala i elektronskog afiniteta poluvodiča. No, zbog zapinjanja Fermijeve razine na sredinu energijskog procjepa uslijed nastanka površinskih stanja pri kemijskom kontaktu metala i poluvodiča ili zbog nečistoća ili defekata, Schottky-Mott-ovo pravilo u praksi ne određuje visinu kontaktne barijere. Ohmski kontakt s *p*-silicijem ostvaren je vakuumskim naparavanjem 100 nm debelog sloja 5N čistog aluminija na prethodno očišćenu i fluorovodičnom kiselinom tretiranu površinu silcija. Naparavanje je



Slika 4.8: Ilustracija formiranja ne-ohmskog i ohmskog kontakta na sučelju metala i organskog poluvodiča. Ohmski kontakt nastaje ako je radna funkcija metala manja od Fermijeve razine u OPV, što je uvijek ostvareno ako je radna funkcija metala manja od LUMO razine. U suprotnom slučaju formira se Schottky-eva barijera na sučelju.

izvršeno u vakuumskoj komori pri baznom tlaku od maksimalno $5{\cdot}10^{-6}$ mbar, Jouleovim zagrijavanjem volframske lađice s komadićima aluminijske žice. Tijekom naparavanja podloge silicija se rotiraju radi postizanja homogene debljine sloja. Debljina sloja aluminija praćena je kvarcnom kristalnom mikrovagom.

Nakon naparavanja aluminija podloge se termalno napuštaju u kvarcnoj cijevnoj peći u atmosferi dušika na temperaturi od 450^oC. Na ovaj način osigurava se difuzija aluminija u silicij. Aluminij kao član III grupe periodnog sustava djeluje kao *p*-dopant silicija. Difuzijom aluminija u silicij stvara se površinski sloj jako dopiranog silicija, a kako je debljina područja osiromašenja kod Schottky-evog sloja obrnuto proporcionalna razini dopiranja, dopiranje aluminjem djeluje na način da eventualnu Schottky-evu barijeru stanji do te razine da kroz nju naboji mogu lako tunelirati. Kod n-dopiranog silicija aluminij ne tvori ohmski kontakt, već kontakt ima Schottky-ev diodni karakter (Slika 4.7).

4.3.2 Ohmski kontakt na organskom poluvodiču

Poznato je da aluminij formira ohmski kontakt s organskim poluvodičima elektronskog tipa [118, 119], za razliku od zlata koje formira diodni kontakt. Za ostvarivanje ohmskog kontakta radna funkcija metala mora biti manja od radne funkcije organskog sloja, što odgovara položaju Fermijeve razine u poluvodiču. Kada metal ostvari blizak kontakt s poluvodičem, nakon ostvarivanja ravnoteže Fermijeve razine u oba materijala se izjednače. Ako je radna funkcija

metala viša od LUMO razine poluvodiča na sučelju materijala se formira barijera za elektrone. Ako je radna funkcija metala ispod LUMO razine poluvodiča (Slika 4.8), do poravnanja Fermijeve razine dolazi prelaskom elektrona iz metala u poluvodič, i formira se ohmski kontakt. Radna funkcija metala postaje zapeta u blizini LUMO razine poluvodiča, a akumulirani naboji na sučelju uzrokuju svijanje vrpci, koje vodi smanjenju električnog polja unutar poluvodiča.

Usporedbom karakteristika kontakta s metalima koji pouzdano tvore ohmski kontakt, kao što su srebro ili kombinacija litijeva fluorida i aluminija ustanovljeno je da aluminij sa svim korištenim organskim poluvodičima čini ohmski kontakt, pa je aluminij korišten za formiranje ohmskog kontakta na oba člana heterospoja [106].

5. METODE KARAKTERIZACIJE

5.1 Električna mjerenja

Električna transportna svojstva kontakata i pripremljenih dioda - *J-V* mjerenja u mraku i pri različitim osvjetljenjima, te vremenski ovisna mjerenja - mjerena su laboratorijskim instrumentima 2401 SMU (IRB, Zagreb) i 236 SMU (JKU, Linz) proizvođača Keithley - uređajima koji služe kao stabilni strujni (naponski) izvor, istovremeno mjereći napon (struju) na vanjskim kontaktima[1]. Uređaj je kontroliran računalom GPIB protokolom, programima napisanima u programskom paketu LabView. Kod mjerenja spektralnog odziva Keithley 2401 je korišten za podešavanje prednapona[2], dok je fotostruja mjerena digitalnim fazno-osjetljivim pojačalom Stanford SR800 upravljanim računalom.

5.2 Spektralni odziv

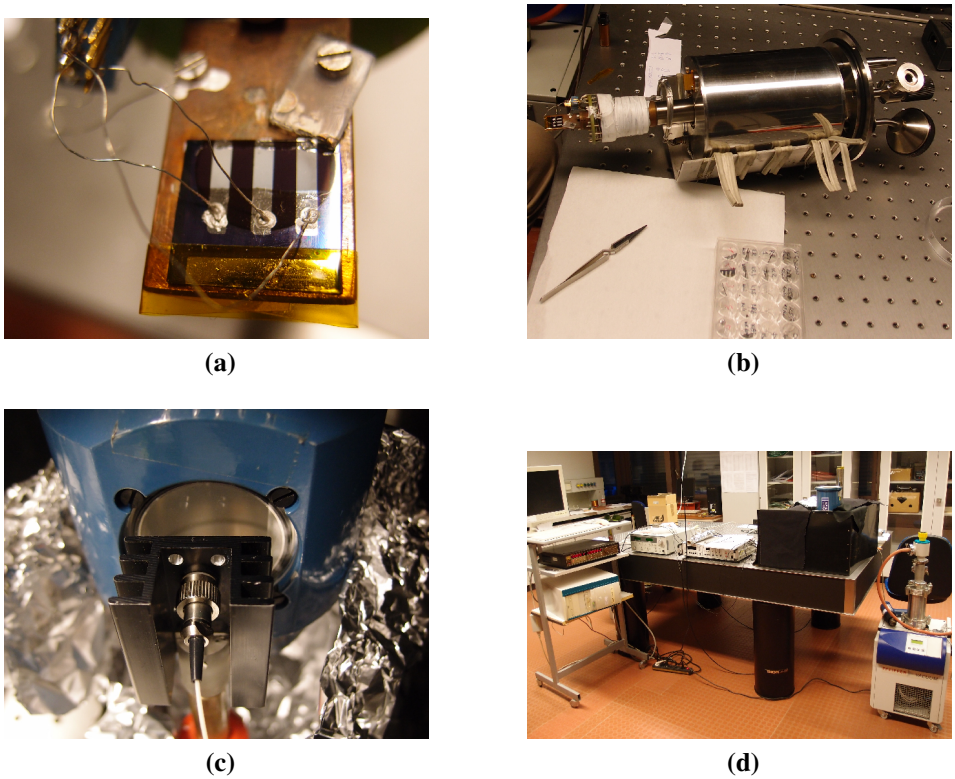
Spektralna osjetljivost hibridnih fotodioda karakterizirana je u vidljivom i infracrvenom području uz pomoć nekoliko komplementarnih metoda. Za svaku diodu izmjerena je fotostruja u uvjetima kratkog spoja tijekom infracrvenog osvjetljavanja, te *J-V* karakteristika u mraku i pod infracrvenim osvjetljenjem. Osvjetljenje je ostvareno različitim metodama, od kojih svaka ima svoje posebne prednosti.

5.2.1 Osvjetljenje telekomunikacijskim laserima

Odziv fotodiode koja pretendira na upotrebu u telekomunikacijama najprikladnije je karakterizirati upravo telekomunikacijskim izvorima svjetlosti - laserskim diodama.

Kao standardni izvor svjetlosti visoke snage kojim je bilo moguće brzo karakterizirati odziv u infracrvenom području, čak i kod dioda s vrlo slabim odzivom, korištena je temperaturno sta-

[1] eng. *source-measurement Unit (SMU)*
[2] eng. *bias*



(a) **(b)**

(c) **(d)**

Slika 5.1: **(a)** Hibridna fotodioda montirana na nosaču kriostata, električni kontakti su ostvareni srebrnom pastom, **(b)** montiranje fotodiode na nosač kriostata, **(c)** optičko vlakno kojim je dovedena laserska infracrvena svjetlost, na nosaču ispred prozora kriostata **(d)** mjerni postav s računalom, Keithley 236 instrumentom, kontrolorom laserske diode, kriostatom i vakuumskom pumpom. Kriostat je montiran na antivibracijskom optičkom stolu.

bilizirana laserska dioda OL4128N-300 proizvođača OKI Electronics Components (JKU, Linz) s internim mjerenjem izlazne snage, uparena s optičkim vlaknom, valne duljine 1480 nm i maksimalne izlazne optičke snage od 300 mW. Za pobudu laserske diode i temperaturnu kontrolu korišten je kontroler LDC-3744C proizvođača ILX Lightwave (JKU, Linz), koji je povratnom vezom održavao izlaznu snagu diode konstantnom i osiguravao stabilan rad termoelektričnog hladila diode. Izlazna snaga laserske svjetlosti kalibrirana je na kontroleru uz pomoć piroelektričnog detektora. Fotodiode su montirane na nosač kriostata s optičkim pristupom putem kvarcnih prozora, dok su kontakti fotodiode spojeni srebrnom pastom i izvedeni iz kriostata koaksijalnim konektorima. Tijekom mjerenja kriostat je bio evakuiran kombiniranom rotacijskom i turbomolekulskom pumpom HiCube 300 proizvođača Pfeiffer (JKU, Linz) do tlaka od $<5{\cdot}10^{-6}$ mbar da bi se izbjegli eventualni učinci vlage i oksidacije tijekom mjerenja. Kriostat je montiran na nosač podesiv po sve tri prostorne osi. Optički izlaz laserske fotodiode doveden je na optički prozor kriostata i usmjeren prema strani fotodiode suprotnoj od prednjih električnih kontakata. Položaj kriostata, a time i fotodiode u odnosu na optičko vlakno, podešen je na način da je intenzitet fotostruje za svaku fotodiodu maksimiziran pomacima po sve tri osi (Slika 5.1).

Laserska svjetlost na izlazu iz optičkog vlakna nije bila kolimirana, pa je radijancija laserske diode izmjerena uz pomoć infracrvenih detektorskih kartica i poznate izlazne snage fotodiode, i iznosila je 200 mW/cm^{2}pri izlaznoj snazi lasera od 100 mW.

Za mjerenja spektralne ovisnosti odziva korišten je i poluvodički laser s vanjskom rezonantnom šupljinom Tunics T100S-HP proizvođača Yenista Optics (IRB, Zagreb), valne duljine podesive u rasponu od 1500-1630 nm, s neprekinutom izlaznom snagom od 10 mW u cijelom spektralnom području. Iako ovaj izvor ne može dati cjelovitu sliku spektralnog odziva fotodioda u vidljivom i bliskom infracrvenom području, njegova relativno visoka snaga koncentrirana u vrlo usku spektralnu širinu linije (>100 MHz, odnosno manje od 1 pm pri 1550 nm), zajedno s mogućnošću vrlo preciznog podešavanja valne duljine, omogućuje brza i iznimno precizna mjerenja. Laser je kontroliran LabView programom, paralelno s Keithley 2401 instrumentom, pa je ovim postavom moguće mjeriti bilo koju kombinaciju električnih i optičkih mjerenja u telekomunikacijskom spektralnom rasponu. Iako znantno slabiji, ovaj izvor svjetlosti ima dovoljno snage za mjerljivu pobudu optimiziranih fotodioda, i njime je moguće brzo izmjeriti spektralni odziv u relativno uskom spektralnom području, no dovoljnom za procjenu visine barijere fotodiode. Ovim postavom mjerena je i linearnost i vremenska stabilnost fotodioda.

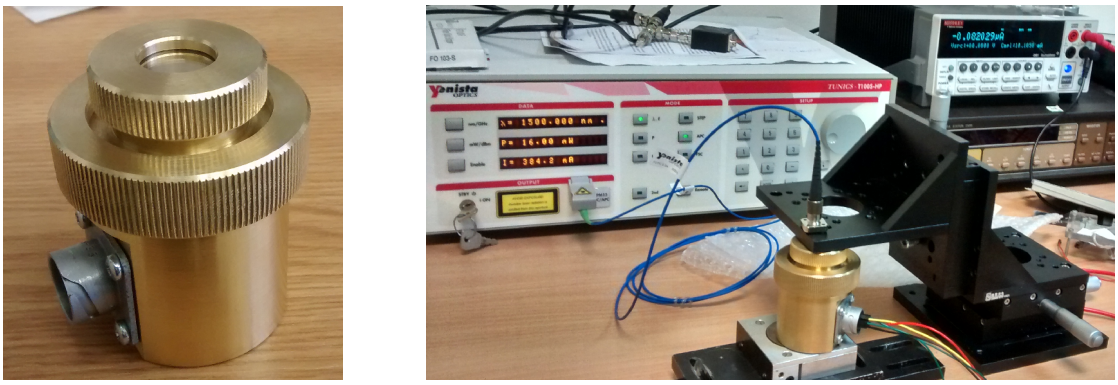
Da bi se izbjegao utjecaj atmosferske vlage i kisika na mjerenja, konstruirana je hermetički izolirana ćelija za električna mjerenja s optičkim prozorom od sintetičkog safira, proizvedena u radionici LAIR (IRB, Zagreb). Električni kontakti su ostvareni pozlaćenim iglicama s oprugama[3]. Optičko vlakno iz lasera tijekom mjerenja učvršćeno je na nosač koji se mikrometarskim vijcima može pomicati po sve tri prostorne osi (Slika 5.2). Na taj način je prije mjerenja optimizirana fotostruja za svaki uzorak.

5.2.2 Osvjetljenje svjetlošću iz monokromatora

Za mjerenje širokopojasnog spektralnog odziva u cijelom vidljivom i bliskom infracrvenom području korišten je uređaj za mjerenje spektralnog odziva i vanjske kvantne učinkovitosti PTS-2-QE proizvođača Sciencetech-Inc (IRB, Zagreb). Ovaj uređaj kao svjetlosni izvor koristi ksenonsku lučnu lampu snage 150W, čija se kolimirana svjetlost modulira mehaničkim modulatorom [4] i dovodi se na monokromator Czerny-Turner tipa, opremljenim trima izmjenjivim difrakcijskim rešetkama za rad u bliskom UV, vidljivom i bliskom infracrvenom području. Nakon difrakcij-

[3]eng. *pogo pin*
[4]eng. *chopper*

(a) **(b)**



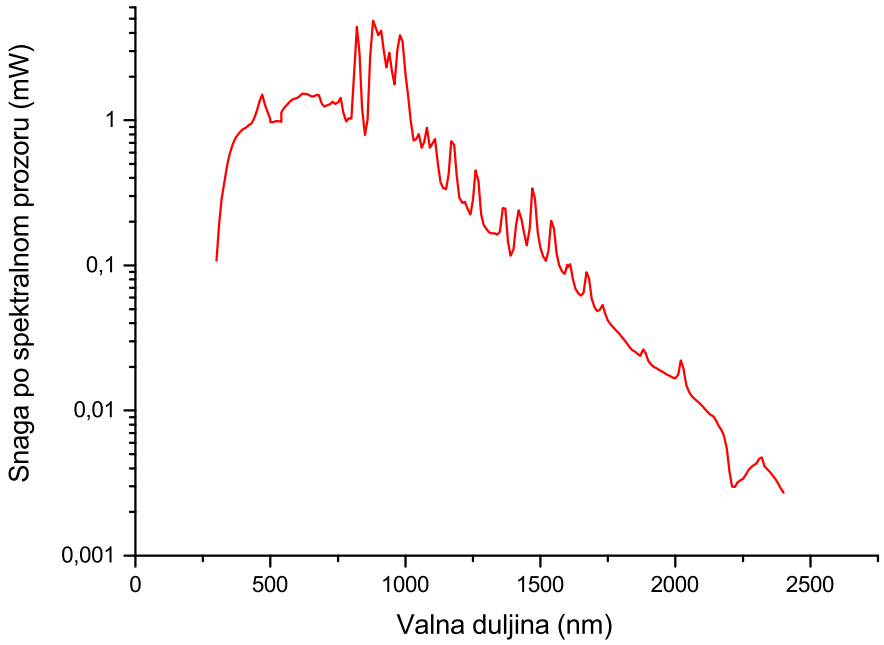
(c) **(d)**

Slika 5.2: **(a)**-**(c)** hermetički izolirana ćelija za električna mjerenja, **(d)** mjerni postav za mjerenje podesivim laserom.

skih rešetki svjetlost prolazi kroz pukotinu kojom se definira spektralna širina izlazne svjetlosti, te kroz filter za sortiranje redova svjetlosti difraktirane s rešetke[5]. Rezultat ovog procesa je svjetlost spektralne širine linije od 0,2-20 nm, koja se objektivom može fokusirati na uzorak - fotodiodu. Fotodioda se može držati na željenom konstantnom prednaponu naponskim izvorom Keithley 2401 instrumenta spojenim serijski s fotodiodom zajedno s preciznim otpornikom - strujnom probom. Pad napona na otporniku je proporcionalan fotostruji i kao i upadna svjetlost moduliran je frekvencijom mehaničkog optičkog modulatora. Modulirani napon mjeri se fazno osjetljivim pojačalom SR830 proizvođača Stanford Research (IRB, Zagreb), pa je izmjereni signal proporcionalan samo fotostruji, tj. pri mjerenju odziva ne mjeri se tamna struja.

Ukupna integrirana snaga svjetlosti na izlazu iz monokromatora je 135 mW u području od 300-2500 nm pri snazi lampe od 150 W, pa je snaga kvazi-monokromatske svjetlosti po jednom spektralnom koraku, čak i kod potpuno otvorenih pukotina manja od 10 μW u infracrvenom području gdje je snaga svjetlosti lampe znantno slabija nego u vidljivom području (Slika 5.3).

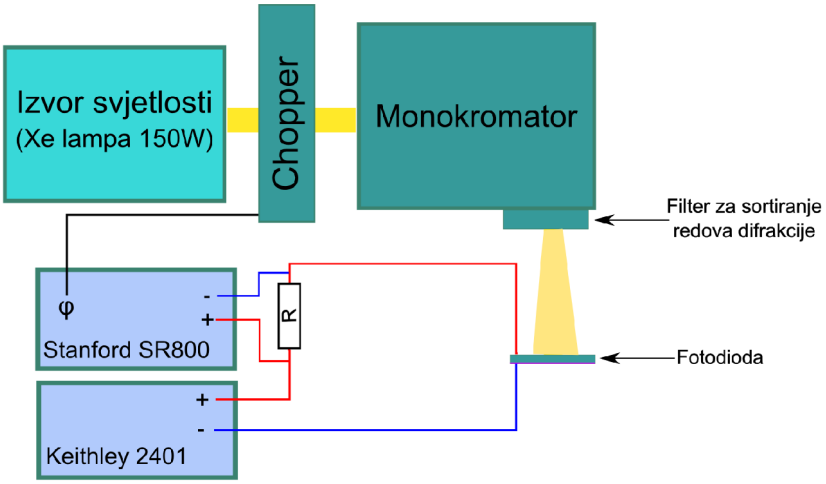
[5] eng. *order sorting filter*



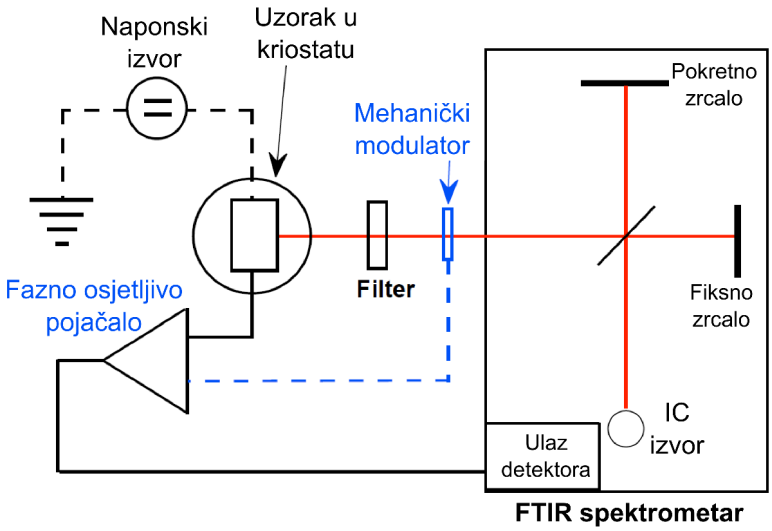
Slika 5.3: Spektralna raspodjela snage svjetlosti ksenonske lampe na izlasku iz monokromatora sustava PTS-2-QE, mjerena u prozorima širine 10 nm..

Spektar ksenonske lučne lampe je atomski spektar ksenona i nije kontinuiran kao u slučaju lampe sa žarnom niti, pa je prije mjerenja potrebno kalibrirati izvor. Kalibracija se izvodi širokopojasnim umjerenim piroelektričnim detektorom, kojim se može izmjeriti točna snaga svjetlosti u svakom spektralnom prozoru monokromatora. Nakon mjerenja spektralno ovisne fotostruje iz kalibracije može se izračunati odziv fotodiode, tj. struja po snazi upadne svjetlosti. Ovaj postupak pretpostavlja linearnost struje fotodiode s porastom snage svjetlosti, pa spektralni potpis ksenonske lampe ne bi smio biti prisutan u obrađenim mjerenjima, što nije uvijek bio slučaj.

Zbog vrlo male snage upadne svjetlosti u usporedbi s laserskim metodama mjerenja mjerenje odziva čak i optimiziranih fotodioda bilo je vrlo zahtjevno. Bila su potrebna duga vremena integracije kod mjerenja fazno osjetljivim pojačalom uz u potpunosti otvorene pukotine da bi se mogao izmjeriti puni spektralni odziv optimiziranih fotodioda. Iako najzahtjevnija, ova mjerenja su i najdragocjenija jer su pojasnila mehanizam generiranja fotostruje u heterospoju.



Slika 5.4: Shematski prikaz sustava za mjerenje spektralnog odziva fotodioda PTS-2-QE.



Slika 5.5: Postava FTIR spektrometra za mjerenje spektralno razlučene fotostruje fotodiode.

5.2.3 Mjerenje FTIR metodom

Neka mjerenja izvršena su modificiranim infracrvenim Fourierovim spektrometrom IFS66 proizvođača Bruker (JKU, Linz). Ovaj spektrometar je pogodan za modifikaciju jer posjeduje ulaz za vanjski detektor, čiju ulogu u modificiranom postavu igra fotodioda koju mjerimo. Poznavajući spektralnu karakteristiku širokopojasnog izvora svjetlosti moguće je dobiti spektralni odziv fotodiode. Uzorak je postavljen u kriostat kao kod osvjetljenja telekomunikacijskim laserima, na način da se fotodioda nalazi u fokusu spektrometra, gdje se može dovesti preciznom manipulacijom nosača kriostata po sve tri prostorne osi, maksimizirajući fotostruju s uzorka. Mehanički modulator se postavlja na putanju svjetlosti iz izvora prema uzorku, a struja s uzorka se mjeri fazno osjetljivim pojačalom SR830 DSP proizvođača Stranford Research (JKU, Linz) na ulazu s transimpedancijskim pojačalom. Izlaz iz pojačala je u obliku DC signala doveden na ulaz vanjskog detektora FTIR spektrometra. Kod ovoga mjerenja se koristi elektronika i softver FTIR spektrometra za analizu interferograma i prikaz i obradu spektra. Kao izvor svjetlosti u FTIR spektrometru korištena je volframska lampa koja emitira u bliskom infracrvenom području, uz kvarcni djelitelj zrake[6]. Spektar izvora izmjeren je piroelektričnim detektorom FTIR spektrometra, a cijeli sustav je kalibriran InGaAs fotodiodom FGA21-CAL proizvođača Thorlabs (JKU, Linz).

5.3 Mjerenje UV-VIS-NIR apsorpcije

Strukturiranje površine uzoraka može dovesti do povećane apsorpcije svjetlosti uslijed višestrukih refleksija na površini. Spektralna ovisnost apsorpcije svjetlosti u vidljivom i bliskom infracrvenom području mjerena je LAMBDA 1050 UV-VIS-NIR spektrometrom proizvođača Perkin Elmer (JKU, Linz) s dvostrukom zrakom, opremljenim integrirajućom sferom. Na pločicama ravnog i strukturiranog silicija izravno je mjerena transmisija svjetlosti. dok je refleksija mjerena uz pomoć integrirajuće sfere. Intenzitet apsorbirane svjetlosti je u tom slučaju jednak razlici intenziteta svjetlosti s izvora i reflektirane i transmitirane svjetlosti:

$$A = 1 - (T + R) \tag{5.1}$$

[6] eng. *beam splitter*

5.4 Ramanova spektroskopija

Ramanovom spektroskopijom proučavaju se vibracijski i rotacijski modovi u sustavu. Osnova metode je neelastično Ramanovo raspršenje monokromatske svjetlosti. Ulazna svjetlost interagira s molekulskim vibracijama, fononima ili drugim pobuđenjima u sustavu, što rezultira pomakom u energiji raspršenih fotona. Pomak u energiji opaža se spektrometrom i daje informacije o fononskim modovima u sustavu.

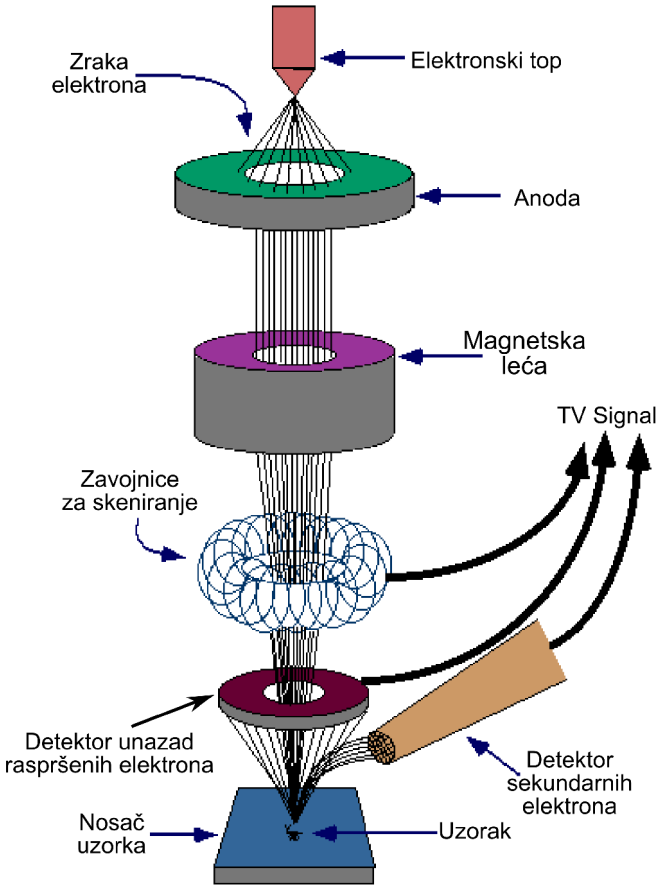
U tipičnom postavu za Ramanovu spektroskopiju uzorak se osvjetljava laserskom zrakom. Svjetlost raspršena s površine uzorka skuplja se lećom i propušta kroz monokromator. Valne duljine raspršene svjetlosti u spektralnoj blizini laserske linije koje potječu od elastičnog Rayleighovog raspršenja se filtriraju, dok se ostatak svjetlosti raspršuje na difrakcijskoj rešetci i šalje prema detektoru. Spontano Ramanovo raspršenje najčešće je vrlo slabo, pa je glavna poteškoća Ramanove spektroskopije odvajanje slabog signala neelastično raspršene svjetlosti od intenzivnog Rayleighovog raspršenja, što se najčešće postiže višestrukim stupnjevima disperzije svjetlosti u monokromatorima ili učinkovitim holografskim filterima. U modernim spektroskopima detektori su obično CCD kamere, koje omogućavaju brzo snimanje spektra.

Mjerenja su obavljena Ramanovim spektrometrom T64000 proizvođala Horiba Jobin-Yvon (IRB, Zagreb) sa Symphony-VIS CCD detektorom, u mikro-Raman načinu rada s jednostrukim korištenjem monokromatora. Uređaj se kontrolira računalom, i u navedenoj konfiguraciji ima spektralnu rezoluciju od 0,6 cm^{-1} po pikselu. Izvor laserskog zračenja bio je argonski plinski laser INNOVA 400 proizvođača Coherent (IRB, Zagreb). Laser zrači na valnoj duljini od $\lambda = 514,5$ nm, maksimalnom izlaznom snagom od 9 W. Svi spektri su snimljeni malom snagom laserskog snopa na uzorku (1 mW) da bi se izbjeglo zagrijavanje uzoraka [68].

Ramanovom spektroskopijom karakterizirana su svojstva nanokristalnih materijala [120], no u okviru ovoga rada zanimljivijim su se pokazali Ramanovi spektri organskih poluvodiča. Usporedbom Ramanovog spektra tankih filmova organskog poluvodiča na siliciju sa spektrom kristalića organskog poluvodiča mogu se opaziti razlike u intenzitetu vrpci, što može biti indikacija interakcije molekula s površinom.

5.5 Pretražna elektronska mikroskopija

Strukture pripremljene kemijskim strukturiranjem silicija, naneseni tanki slojevi organskih poluvodiča i kontakata karakterizirani su i pretražnom elektronskom mikroskopijom. Karakte-



Slika 5.6: Shematski prikaz dijelova pretražnog elektronskog mikroskopa.

ristične dimenzije promatranih struktura u pravilu su bile premale za opažanje optičkom mikroskopijom, pa je elektronska mikroskopija bila nezamjenjiv alat u karakterizaciji i kasnijoj optimizaciji struktura.

Osnovne komponente pretražnog elektronskog mikroskopa (SEM - eng. Scanning Electron Microscope) su elektronski top, sistem leća, zavojnice za skeniranje, detektor elektrona i monitor. Elektronska cijev sastoji se od elektronskog topa i dvije ili više leća. Elektronski top stvara stabilan izvor elektrona koji se ubrzavaju prema anodi pri radnom naponu od oko 1-30 kV. Leće za fokusiranje stvaraju točkasti snop čiji promjer određuje rezoluciju mikroskopa. Da bi se spriječila interakcija elektrona s molekulama iz okoline, cijeli sustav mora biti evakuiran. Tipične vrijednosti radnog vakuuma iznose približno 10^{-5} Pa. Snop se pomoću zavojnica za pretraživanje pomiče preko cijele površine uzorka. Elektroni koji se reflektiraju sa svake udarne točke uzorka skupljaju se i koriste za moduliranje osvjetljenja ekrana. Detektirani elektroni mogu biti elektroni izbijeni iz elektronskog omotača atoma unutar uzorka (sekundarni elektroni) ili raspršeni elektroni iz elektronskog snopa (unatrag raspršeni elektroni). Povećanje mikroskopa definira omjer iscrtane duljine na ekranu prema duljini za koju se snop pomaknuo

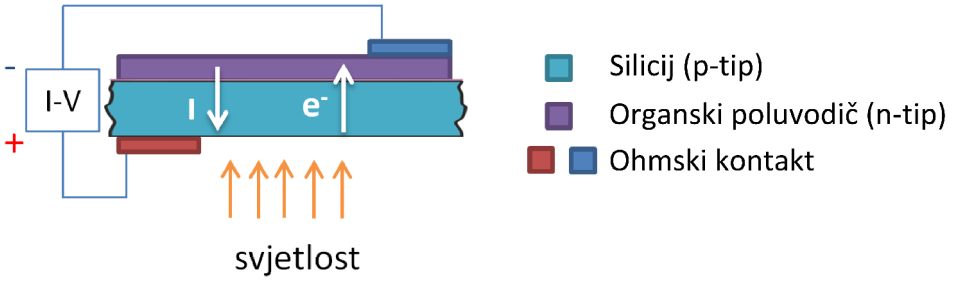
na uzorku. Energije elektrona variraju od nekoliko elektronvolta do kiloelektronvolta, a njihovo kolektivno ponašanje i intenzitet pod snažnim su utjecajem površinske topografije uzorka i njegovog kemijskog sastava. Standardni elektronski detektor u većini SEM uređaja radi na Everhart – Thornleyjevom principu koji može slabu struju elektrona povećati nekoliko milijuna puta. Elektroni ulaskom kroz rupicu koja je na pozitivnom naponu od približno 250 V i nalazi se s prednje strane detektora bivaju odvučeni od uzorka. Fluorescentni fosfor na kraju svjetlosne cijevi, unutar kolektora, konvertira energiju svakog upadnog elektrona u svjetlost koju dalje detektira fotomultiplikator.

Za mjerenja su korišteni uređaji JSM-7000F i T-300 proizvođača JEOL (IRB, Zagreb), 1540XB CrossBeam (JKU, Linz) te LEO 1550 i MERLIN (EPFL CMI, Lausanne) proizvođača Zeiss.

6. DETEKCIJA SVJETLOSTI HIBRIDNOM FOTODIODOM

Prijelaz elektrona pobudom fotona dovoljne energije moguć je između dozvoljenih kvantnih stanja. Kod poluvodiča dozvoljena stanja odvojena su zabranjenim pojasom - energijskim procjepom kod kristalnih poluvodiča i HOMO-LUMO razlikom energija kod molekula organskih poluvodiča. Kod kristalnih poluvodiča pobuđeni par elektron-šupljina (eksiton) slabo je vezan zbog velike dielektrične konstante kristalnih poluvodiča, koja zasjenjuje coulombsku interakciju eksitona. Takav eksiton ima energiju vezanja reda 10^{-2} eV, i naziva se Wannier-Mott eksiton. Ovakvi eksitoni se lako razdvajaju u slobodne naboje u poluvodiču termalnim pobudama već pri sobnoj temperaturi, i dalje se mogu slobodno gibati po kristalu i na makroskopskim udaljenostima. Kod materijala s malom dielektričnom konstantom kao što su molekulski kristali organskih poluvodiča ili polimeri, coulombske interakcije su jake i nisu zasjenjene pa eksiton može biti lokaliziran i na jednu molekulu. Takvi jako vezani eksitoni nazivaju se Frenkelovim eksitonima, i imaju energiju vezanja od 0,1-1 eV. U organskim materijalima duljina difuzije eksitona prije rekombinacije je reda veličine 10 nm, što predstavlja značajno ograničenje organskim poluvodiča s kojim je potrebno računati. Ovakvi eksitoni se mogu razdvojiti samo jakim električnim poljem kao što je električno polje na sučelju diode.

Dioda u području spoja, bio to p-n spoj, heterospoj ili Schottky-ev spoj, ima barijeru prema nositeljima naboja - područje ugrađenog električnog polja. Ako se u području ugrađenog električnog polja apsorpcijom fotona generira par elektron-šupljina, ugrađeno električno polje će ih razdvojiti i odvesti prema vanjskim kontaktima. Ako se ostvari električni kontakt između katode i anode takve diode, poteći će struja. Ovo je princip na kojemu funkcioniraju fotodetektori i fotonaponske sunčeve ćelije.



Slika 6.1: Prikaz hibridne fotodiode, sa smjerom struje i toka elektrona u slučaju fotostruje kratkog spoja.

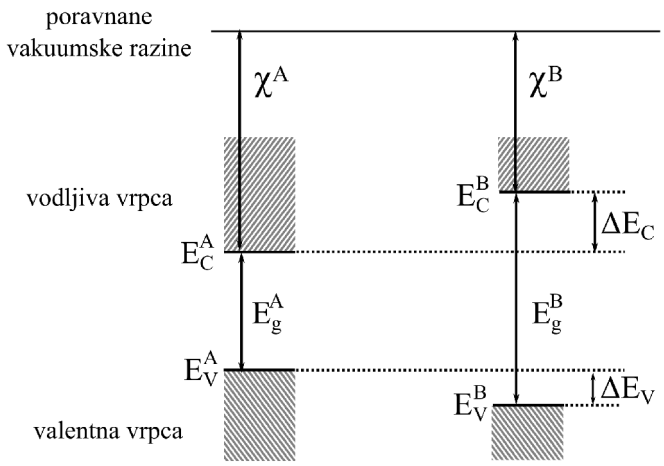
6.1 Model hibridnog heterospoja p-Si/n-organski poluvodič

Osjetljivost na infracrvenu svjetlost hibridne heterodiode temeljene na spoju *p*-silicija i organskog poluvodiča elektronskog tipa (Slika 6.1) bila je neočekivana [24], jer je opažena fotostruja potaknuta fotonima energije manje od energije procjepa silicija i organskog poluvodiča. Eksperimentalno je utvrđeno i da energija fotona kod koje dolazi do pojave fotostruje ne ovisi o izboru metala kojim se ostvaruje kontakt na organski poluvodič, što je isključilo kontakt metala i organskog poluvodiča kao porijeklo učinka. Bilo je jasno da do fotogeneracije i razdvajanja naboja pri osvjetljivanju infracrvenim svjetlom ne dolazi ni u siliciju, niti u organskom poluvodiču, pa je pretpostavljeno da se radi o učinku koji je lokaliziran na područje kontakta silicija i organskog poluvodiča. U mraku hibridna heterodioda pokazuje tipično diodno ponašanje, s anodom na *p*-siliciju i katodom na organskom poluvodiču. Kod osvjetljavanja vidljivom ili infracrvenom svjetlošću dolazi do pojave fotostruje u konfiguraciji kratkog spoja u nepropusnom smjeru.

6.1.1 Dijagram vrpci

Za opis hibridne diode potrebno je promotriti energijski dijagram vrpci u heterospoju. Prema Andersonovom pravilu, energijski dijagram heterospoja konstruira se na način da se vakuumske razine dva materijala u heterospoju izjednače, kao na Slici 6.2 [121, 122]. Diskontinuitet u rubovima vrpci bit će dan elektronskim afinitetima i energijama procjepa materijala heterospoja:

$$\Delta E_C = \chi^A - \chi^B \tag{6.1}$$



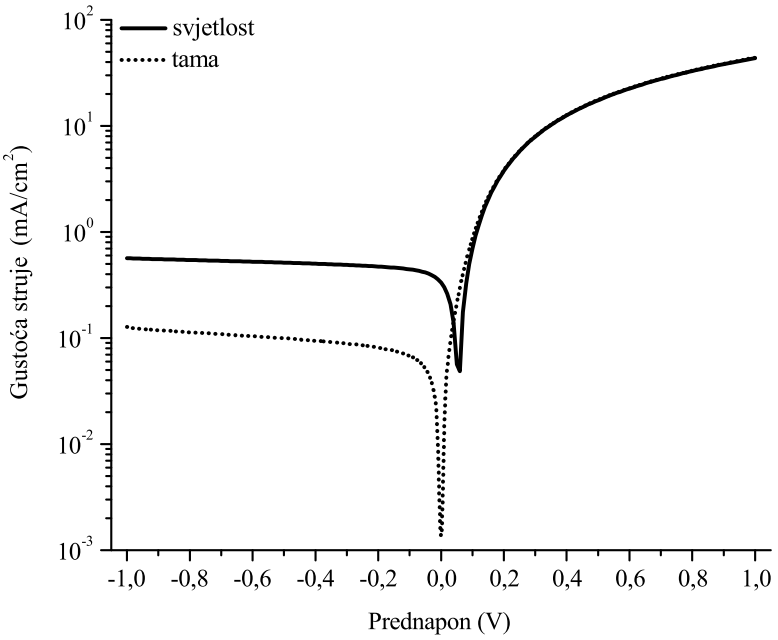
Slika 6.2: Andersonovo pravilo za poravnanje vrpci na heterospoju materijala A i B, temeljeno na poravnanju vakuumskih razina.

$$\Delta E_V = (\chi^A + E_g^A) - (\chi^B + E_g^B) = \Delta E_C - \Delta E_g \tag{6.2}$$

gdje je $\Delta E_g = E_g^A - E_g^B$. Elektronski afiniteti u fizici čvrstog stanja definirani su kao energija dobivena dovođenjem elektrona iz vakuuma u neposrednoj blizini poluvodiča na dno vodljive vrpce unutar poluvodiča, pa se elektronski afiniteti svode na vakuumske položaje dna vodljive vrpce ili LUMO razine. Stoga Andresonovo pravilo za hibridni heterospoj silicija i organskog poluvodiča glasi:

$$\Delta E_C = E_C - E_{LUMO} \tag{6.3}$$

Andersonovo pravilo daje energijske dijagrame vrpci u heterospoju u prvom redu aproksimacije. Kod spoja dva materijala dolazi do izjednačavanja Fermijevih razina, i posljedičnog svijanja vrpci u području kontakta, pa je za svaki poluvodič potrebno još riješiti Poissonovu jednadžbu i izračunati svijanje vrpci. U praksi, kod heterospoja površinski učinci kao što je formiranje površinskog dipola ili prijenos naboja pri formiranju kemijske veze u kontaktu sa silicijem značajno utječu na položaje vrpci u blizini spoja. Da bi se ustanovili pravi položaji vrpci i visine barijera u heterospoju, potrebno je izvesti niz studija - *C-V* mjerenja te fotoemisijske i inverzne fotoemisijske spektroskopije tijekom rasta slojeva organskog poluvodiča na siliciju. Mjerenja fotoemisije bit će nužna za razumijevanje potpune slike funkcioniranja heterospoja, i planirana su u bliskoj budućnosti. No, i bez poznavanja pravog stanja vrpci u području spoja

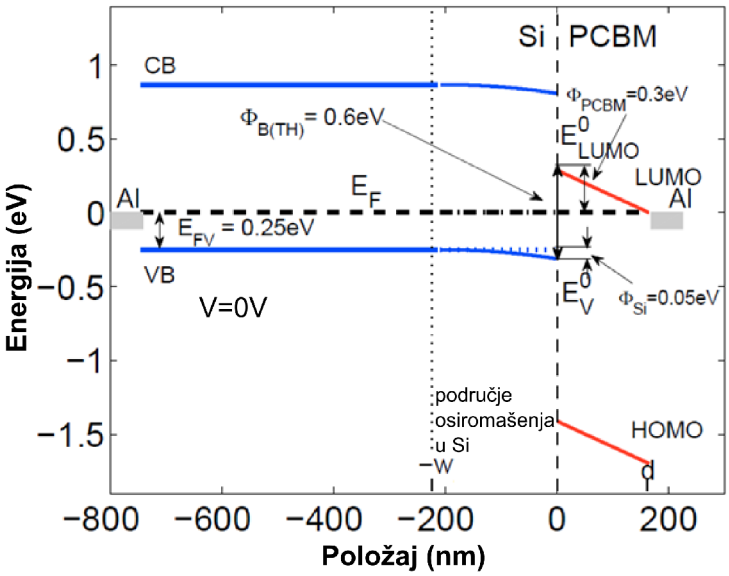


Slika 6.3: *J-V* karakteristika hibridne diode p-Si/tirski purpur u mraku i pri osvjetljenju infracrvenom svjetlošću.

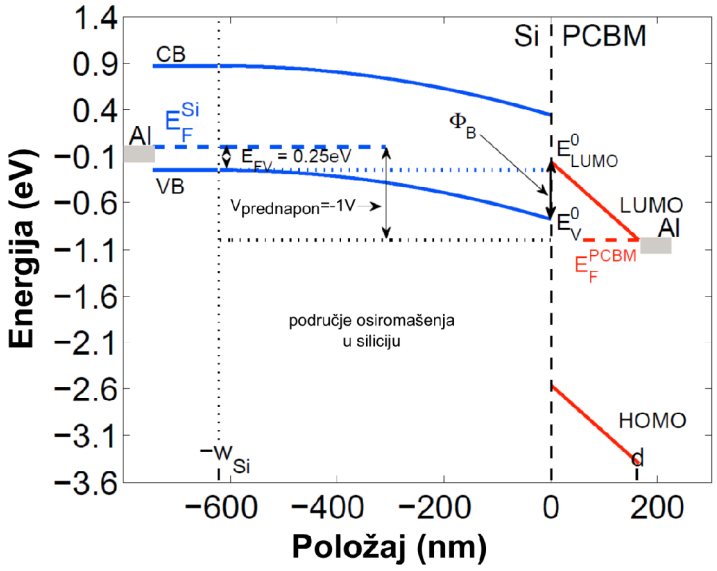
moguće je konstruirati dijagram vrpci koji je konzistentan s dosad izvršenim mjerenjima, i na osnovi njega predstaviti model mehanizma infracrvene osjetljivosti hibridne fotodiode.

Slika 6.3 pokazuje ispravljačko ponašanje heterospoja, što je izravna indikacija za postojanje barijere nositeljima naboja. Kako je stražnji kontakt aluminija na *p*-silicij termički napuštan i ohmski, a poznato je da aluminij formira ohmske kontakte s organskim poluvodičima n-tipa (odjeljak 4.3.2), barijera mora biti lokalizirana na sučelju *p*-silicija i organskog poluvodiča. Za hibridni heterospoj *p*-silicija i organskog poluvodiča n-tipa PCBM ranijim *C-V* mjerenjima određene su visine barijera i izračunato svijanje vrpci u siliciju (Bednorz, [106]), što je prikazano na Slici 6.4a za ravnotežne uvjete (kratki spoj) kada su Fermijeve razine u sustavu izjednačene, i za slučaj reverzne polarizacije (Slika 6.4b). Za određivanje položaja vrpci korištene su vrijednosti dobivene cikličkom voltametrijom [123]. Kod svih promatranih heterospojeva međusobni odnos vrpci je kao na slici - LUMO razina organskog poluvodiča ispod je energije valentne vrpce silicija, i HOMO razina organskog poluvodiča je energijski niža od razine valentne vrpce silicija. Ovaj tip heterospoja naziva se heterospoj tipa II ili pomaknut heterospoj[1].

[1] eng. *staggered heterojunction*



(a)



(b)

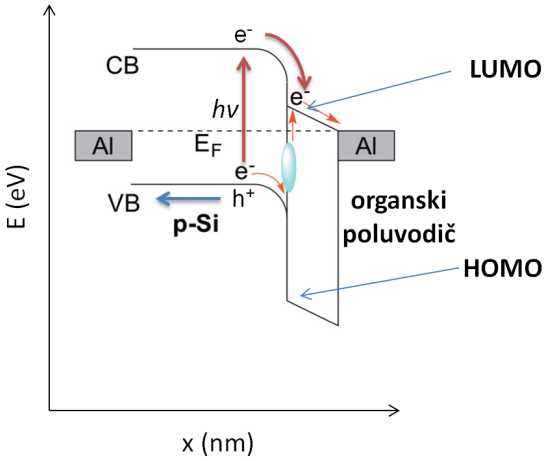
Slika 6.4: Položaji i svijanje vrpci heterospoja *p*-silicija i PCBM-a **(a)** u uvjetima kratkog spoja i **(b)** pod reverznom polarizacijom, dobiveni *C-V* mjerenjima i modeliranjem. Slika preuzeta iz [106].

6.1.2 Električni transport

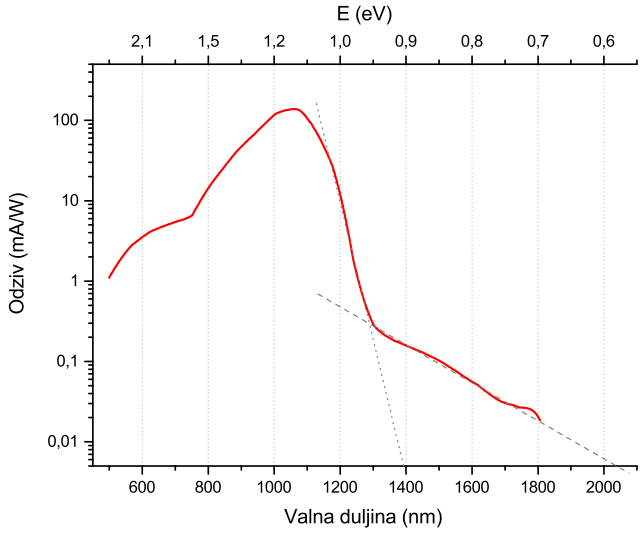
Relativni položaj vrpci prikazan na Slici 6.4 prema Bednorzu [106] daje odgovor na karakter toka struje kroz hibridnu fotodiodu. U propusnom smjeru, kada je na stražnji kontakt aluminij/*p*-silicij doveden pozitivan prednapon, elektroni bivaju injektirani s gornjeg kontakta aluminija u organski poluvodič. No, zbog barijere između LUMO razine organskog poluvodiča i vodljive vrpce silicija (CB) nije moguća izravna injekcija elektrona u silicij, pa struja prelazi organsko-anorgansko sučelje kao rekombinacijska struja između elektrona iz organskog poluvodiča i šupljina u *p*-siliciju. U reverznoj polarizaciji, kada je stražnji kontakt aluminij/*p*-silicij pod negativnim prednaponom, šupljine bivaju izvučene iz valentne vrpce silicija (VB) u aluminijski stražnji kontakt, no istovremeno nije moguća izravna injekcija šupljina u *p*-silicij iz HOMO razine organskog poluvodiča, jer je u organskim poluvodičima elektronskog tipa intrinzična koncentracija šupljina zanemariva, a uz to postoji i visoka barijera za injekciju šupljina iz gornjeg aluminijskog kontakta s organskim poluvodičem u HOMO razinu organskog poluvodiča. Stoga, u tami samo toplinski pobuđeni nositelji mogu sudjelovati u tamnoj, reverznoj struji pod reverznom polarizacijom. U idealnom slučaju, reverzna tamna struja bila bi generacijska struja - posljedica toplinskog pobuđenja elektrona iz valentne vrpce *p*-silicija u LUMO razinu organskog poluvodiča. Ovakav generacijsko-rekombinacijski model toka struje kroz diodu može biti modeliran Schockley-Read teorijom zamkama potpomognute rekombinacije nositelja [106, 124].

6.2 Foto-osjetljivost hibridnog heterospoja

Foto-osjetljivost hibridne heterodiode u vidljivom području je očekivana zbog svojstava silicija, jer fotoni vidljive svjetlosti imaju dovoljno energije za pobudu elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu silicija. Energija procjepa silicija je 1,12 eV, što odgovara energiji fotona od oko 1100 nm, pa fotoni unutar cijelog vidljivog područja (~400-700 nm) mogu pobuditi elektrone u siliciju u vodljivu vrpcu. No, tijekom mjerenja svjetlosnog odziva hibridnih dioda temeljenih na *p*-siliciju i iz otopine nanesenim molekulama C_{60} (G. Matt, 2008. [24]), uočena je vrlo slaba fotostruja prisutna i u tami, kratko vrijeme nakon isključivanja sunčevog simulatora. Slaba fotostruja bila je prisutna i nakon filtriranja svjetlosti sunčevog simulatora kristalom silicija, koji je proziran iznad oko 1200 nm, što je ukazalo na osjetljivost fotodiode na infracrvenu svjetlost.



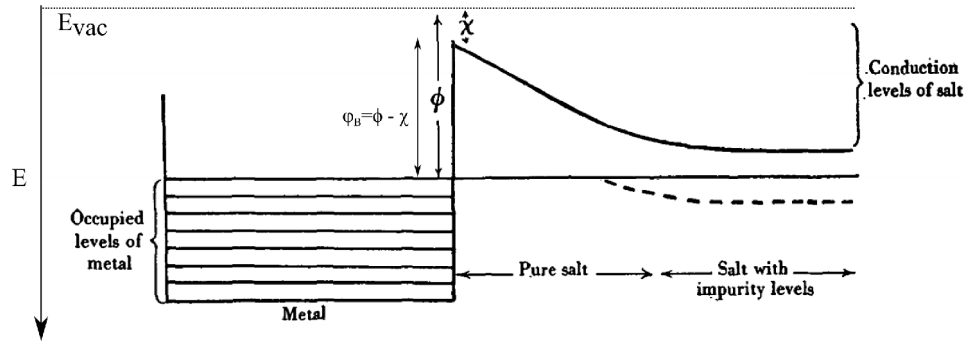
(a)



(b)

Slika 6.5: (a) Model dijagrama vrpci hibridnog heterospoja *p*-silicija i organskog poluvodiča elektronskog tipa u uvjetima ravnoteže i **(b)** spektralni odziv heterodiode temeljene na heterospoju *p*-silicija i tirskog purpura.

Imajući u vidu model dijagrama energijskih vrpci hibridnog heterospoja *p*-silicija i *n*-organskog poluvodiča (Slika 6.5a), i izmjereni spektralni odziv hibridne fotodiode sa Slike 6.5b, vidljivo je da se spektralna osjetljivost hibridne fotodiode sastoji od dva dijela. U proširenom vidljivom području do oko 1200 nm dolazi do apsorpcije fotona u siliciju i formiranja eksitona, koji se odmah termalnim pobudama raspada u slobodni elektron injektiran u vodljivu vrpcu, i šupljinu koja za njim ostaje u valentnoj vrpci. Elektron u vodljivoj vrpci slobodno, bez barijere i potaknut unutarnjim električnim poljem prisutnim na spoju silicija i organskog poluvodiča, može prijeći u LUMO vrpcu organskog poluvodiča i prema aluminijskom kontaktu, dok se šupljina u valentnoj vrpci može slobodno gibati prema aluminijskom kontaktu na siliciju. Ovaj proces odgovoran je za generiranje fotostruje sve do oko 1200 nm (Slika 6.5b).



Slika 6.6: Ilustracija Schottky-Mott pravila za visinu barijere na kontaktu metala i ionskog kristala soli. Preuzeto i prilagođeno iz *N.F.Mott (1938). Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 34, pp 568-572 [125].*

Fotostruja je prisutna i u području u kojemu silicij više ne apsorbira - od oko 1200 nm pa sve do oko 0,6 eV ili oko 2μm (Slika 6.5b). Prema modelu sa Slike 6.5a, ova fotostruja može biti pripisana procesu foto-pobude elektrona iz valentne vrpce silicija preko heterospoja izravno u LUMO razinu organskog poluvodiča, pa bi minimalna energija za koju dolazi do pojave fotostruje - energija barijere φ_B trebala odgovarati razlici energija LUMO razine organskog poluvodiča i valentne vrpce silicija:

$$\varphi_B = E_{LUMO} - E_{VB}. \tag{6.4}$$

6.2.1 Schottky-Mott-ov model

Pretpostavka da će visina barijere u hibridnom heterospoju ovisiti o razmaku vrpci slijedi iz Andersonova pravila (v. odjeljak 6.1.1), i slična je Schottky-Mott pravilu za visinu barijere pri kontaktu metala i poluvodiča. Oba pravila počivaju na načelu superpozicije elektrostatskog potencijala, primijenjenom na različite probleme. Kraći osvrt na teoriju kontakta metala i poluvodiča pokazat će se korisnim za postavljanje modela hibridnog heterospoja.

Schottky-Mott pravilo odnosi se na slučaj kontakta metala i poluvodiča, kada na području kontakta dolazi do formiranja Schottky-eve barijere. Kako je rad potreban da se jedan elektron prebaci između odmaknutih i izoliranih metala i poluvodiča jednak razlici radne funkcije metala i elektronskog afiniteta poluvodiča (Slika 6.6), prema Schottky-u i Mott-u upravo bi tolika trebala biti i visina barijere φ_B nakon što se uspostavi kontakt između metala i poluvodiča [125–127]:

$$\varphi_B = \phi_{metal} - \chi_{poluvodič}. \tag{6.5}$$

Prema Schottky-Mott teoriji prilikom kontakta metala i poluvodiča Fermijeve razine se poravnaju - dolazi do razmjene naboja između metala i poluvodiča kako bi se uspostavila ravnoteža kemijskih potencijala. Pri kontaktu n-tipa poluvodiča i metala čija je radna funkcija ispod Fermijeve razine poluvodiča dolazi do prijenosa elektrona iz poluvodiča u metal, što u poluvodiču ostavlja fiksne ionizirane atome dopanata - prostorni naboj. Tanki sloj uz površinu poluvodiča ostaje osiromašen elektronima, što znači da dolazi do svijanja vrpci prema gore sve dok se ne uspostavi ravnoteža. Na taj način bi po Schottky-Mott teoriji visina barijere na kontaktu metala i poluvodiča ovisila o vrsti metala i njegovoj radnoj funkciji.

Slično, kada bi vrijedila jednadžba 6.4, visina barijere, a time i spektralni odziv hibridne silicij-organske fotodiode, bili bi određeni energijom LUMO razine organskog poluvodiča.

6.2.2 Bardeenov model

Odmah nakon predstavljanja Schottky-Mott teorije ustanovljeno je da Schottky-Mott pravilo o visini barijere na kontaktu metala i poluvodiča u praksi ne stoji, i da je visina Schottky-eve barijere neovisna o vrsti i radnoj funkciji metala u kontaktu metal-poluvodič [128]. Ovu pojavu uzrokuje prisustvo određene gustoće stanja u energijskom procjepu poluvodiča, što je opisao Bardeen [129]. Po Bardeenu, da bi za postojeća površinska stanja vrijedio uvjet električne neutralnosti površine, ta stanja moraju bit napola popunjena, i ta površinska gustoća naboja pri kontaktu s metalom u metalu inducira zrcalni naboj, čime dolazi do formiranja dipola na sučelju. Formirani dipol u stanju je kompenzirati razliku između radne funkcije metala i elektronskog afiniteta poluvodiča i zasjeniti njegovu unutrašnjost od utjecaja metala, pa time i određuje visinu kontaktne barijere koja neće ovisiti o radnoj funkciji metala. Već relativno mala gustoća površinskih stanja od znatno manje od jednog stanja po površinskom atomu po eV dovoljna je da bi mogla kompenzirati razliku radne funkcije metala i elektronskog afiniteta poluvodiča i apsorbirati preneseni naboj kod uspostavljanja kontakta s metalom, bez pomicanja Fermijeve razine u poluvodiču.

U kristalnom poluvodiču bez stanja u procjepu Fermijeva razina na površini poluvodiča bila bi vrlo osjetljiva na redistribuciju naboja i pri prijenosu naboja bi se značajno pomicala unutar procjepa. Pojava fiksiranja Fermijeve razine gustoćom stanja u procjepu naziva se zapinjanje Fermijeve razine[2].

Bardeenovu teoriju kasnije je nadogradio Heine [130] pokazavši da pri bliskom kontaktu

[2]eng. *Fermi level pinning*

metala i poluvodiča dolazi do formiranja metalom inducirane gustoće stanja u procjepu[3]. Stanja u procjepu poluvodiča u Blochovom kristalu su zabranjena, i prema rubu kristala imaju eksponencijalno trnuće rješenje. U kontaktu s metalom, u kojemu na energijama procjepa u poluvodiču postoje dozvoljena stanja, energijska stanja iz metala se vežu na eksponencijalno trnuća rješenja valne jednadžbe - repove valnih funkcija - i prodiru u poluvodič, čineći dovoljnu gustoću stanja da bi došlo do zapinjanja Fermijeve razine (Slika 6.7b).

Fermijeva razina u pravilu konzistentno zapinje na istim energijama unutar procjepa za isti tip poluvodiča, najčešće u blizini razine neutralnosti naboja[4] - što je energijska razina na kojoj je zadovoljen uvjet neutralnosti naboja za sva stanja površine poluvodiča, i koja se nalazi oko sredine procjepa.

Pokazano je da visina Schottkyeve barijere pokazuje jaku ovisnost o kristalnoj orijentaciji površine poluvodiča [131], što nije bilo u potpunosti objašnjivo *MIGS* modelom. Kao kod svih dotadašnjih modela, ni *MIGS* model u obzir nije uzeo činjenicu da na sučelju metala i poluvodiča dolazi do jake interakcije i formiranja kemijskih veza i dipola na sučelju, kao ni nehomogenost barijere do koje nužno dolazi zbog jake ovisnosti visine barijere o međusobnoj kristalnoj orijentaciji dviju površina. Za korektno modeliranje barijere nužno bi bilo u obzir uzeti formiranje polariziranih kemijskih veza i površinskog dipola u području spoja metala i poluvodiča. Tek tada je numeričkim modeliranjem moguće reproducirati pojavu visine Schottky-eve barijere i zapinjanja Fermijeve razine, koja je posebno opažena kao svojstvo kod kontakta polikristalnih poluvodiča i/ili metala.

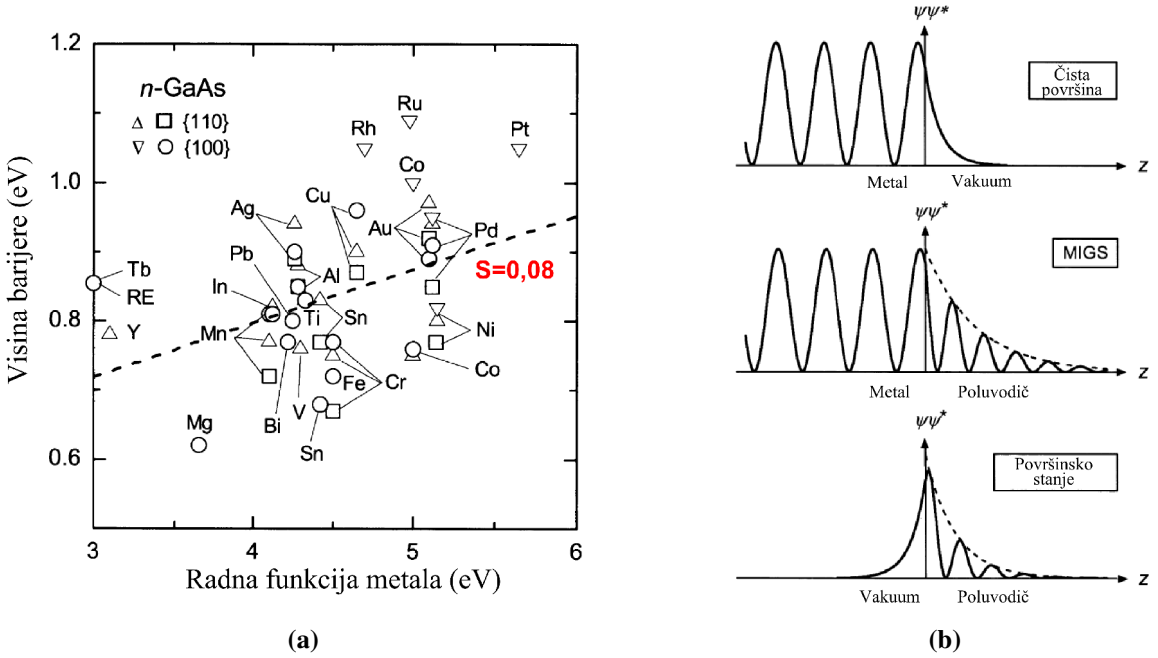
6.2.3 Parametar nagiba spoja *S*

Karakter spoja metal-poluvodič može se ocijeniti promatranjem parametra nagiba spoja[5] S, kao nagiba funkcije ovisnosti visine barijere φ_B o radnoj funkciji metala ϕ, $\varphi_B(\phi)$:

$$S = \frac{\partial \varphi_B}{\partial \phi}. \tag{6.6}$$

Parametar S može se eksperimentalno odrediti mjerenjem barijere pri kontaktu fiksnog poluvodiča s metalima različitih radnih funkcija. Nagib pravca povučenog između izmjerenih vrijednosti metodom najmanjih kvadrata u tom slučaju je vrijednost parametra S. U slučaju

[3] eng. *Metal Induced Gap States - MIGS*
[4] eng. *Charge Neutrality Level - CNL*
[5] eng. *interface slope parameter*



(a) **(b)**

Slika 6.7: **(a)** Ovisnost visine barijere o radnoj funkciji metala za n-GaAs. Parametar S je 0,08, što je indikacija zapinjanja Fermijeve razine i **(b)** valne funkcije na granici metala i vakuuma, metala i poluvodiča i vakuuma i poluvodiča. Slike prilagođene iz [128].

ponašanja spoja po Schottky-Mott modelu parametar S bi trebao biti jednak 1, a u slučaju da visina barijere ne ovisi o radnoj funkciji metala parametar S će biti jednak nuli, i tada možemo reći da je došlo do zapinjanja Fermijeve razine. Kao primjer na Slici 6.7a su prikazani rezultati mjerenja visine barijere pri kontaktu n-tipa galij-arsenida i različitih metala, u ovisnosti o radnoj funkciji metala. Nagib pravca dobiven prilagodbom kroz sve izmjerene točke daje vrijednost parametra S od 0,08, što pokazuje da n-GaAs ne pokazuje Schottky-Mott ovisnost pri ostvarivanju kontakta s metalima, i da je zbog postojanja stanja u procjepu došlo do zapinjanja Fermijeve razine.

6.2.4 Zapinjanje Fermijeve razine u heterospoju

U ranijim studijama proučavan je utjecaj organskih poluvodiča n-tipa s različitim energijama LUMO razine na spektralni odziv i energiju barijere φ_B hibridne fotodiode. Ustanovljeno je da spektralni odziv i visina barijere ne ovise značajno o energiji LUMO razine (Tablica 6.1).

Ovisnost izmjerene visine barijere φ_B o energiji LUMO razine za različite organske poluvodiče u heterospoju s p-silicijem prikazana je na Slici 6.8, zajedno s pravcem dobivenim linearnom regresijom metodom najmanjih kvadrata kroz prikazane točke. Izmjerena vrijednost parametra S je $(0{,}0 \pm 0{,}1)$, što znači da visina barijere uopće ne ovisi o LUMO razini za korištene

Tablica 6.1: Položaji LUMO razine u odnosu na položaj valentne vrpce silicija u odnosu na energiju vakuuma, u usporedbi s izmjerenim energijama barijere φ_B kao najmanjoj energiji fotona pri kojoj je opažena fotostruja [106].

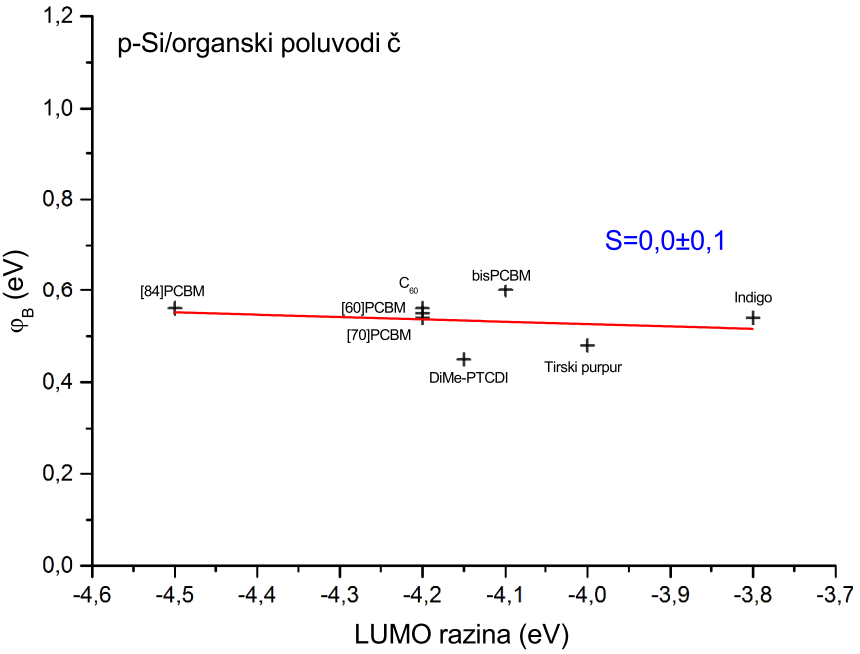
Organski poluvodič	E_{LUMO}	E_{LUMO}-E_{VB}	φ_B
C_{60}	-4,2	0,97	0,55±0,03
[60]PCBM	-4,2	0,97	0,56±0,03
[70]PCBM	-4,2	0,97	0,54±0,03
bisPCBM	-4,1	1,07	0,6±0,03
[84]PCBM	-4,5	0,67	0,56±0,03
DiMe-PTCDI	-4,15	1,02	0,45±0,03
Indigo	-3,8	1,37	0,54±0,03
Tirski purpur	-4,0	1,17	0,48±0,03

organske poluvodiče n-tipa, u rasponu od oko 1 eV u položaju LUMO razine.

Prema do sada korištenom modelu heterospoja (Bednorz, 2013 [106]) podjednaka visina barijere za sve korištene organske poluvodiče bila je objašnjena postojanjem površinskog dipolnog sloja unutar organskog poluvodiča. Ovaj model nije uzimao u obzir mogućnost zapinjanja Fermijeve razine oko sredine procjepa u siliciju [132], već je visina barijere bila određena dipolnim slojem unutar organskog poluvodiča, koji za svaki poluvodič uzrokuje točno toliko svijanje vrpci da bi visina barijere uvijek bila jednaka, dok je Fermijeva razina ostala slobodna. No, ovaj model ne objašnjava na koji način za svaku kombinaciju materijala površinski dipol bude upravo takav da kompenzira razliku u energiji LUMO razine i dovede barijeru na istu razinu.

Kako je eksperimentalno pokazano da ne postoji ovisnost visine barijere o energiji LUMO razine, tj. parametar S je nula - možemo pretpostaviti da je visina barijere određena površinskim stanjima silicija i stanjima koja nastaju interakcijom površine silicija s organskim poluvodičem tijekom rasta tankom filma, te da je Fermijeva razina zapela upravo na prosječnoj visini barijere - oko 0,5 eV iznad vrha valentne vrpce. Fotoelektronskom spektroskopijom rasta slojeva fulerena na siliciju opažen je prijenos naboja sa silicija na ugljik hibridizacijom atoma ugljika sa silicijem [133]. Također, DLTS mjerenjima slojeva fulerena na siliciju opaženo je postojanje energijskih stanja oko sredine procjepa silicija nakon depozicije slojeva C_{60} [134]. Poznato je da za svaki poluvodič postoji karakteristična energija na kojoj dolazi do zapinjanja Fermijeve razine. U defektima bogatom siliciju ta energija je upravo na 0,4-0,5 eV iznad vrha valentne vrpce [132] - blizu sredine energijskog procjepa, isto kao i energija površinskih visećih veza[6] na siliciju. Ako pretpostavimo da upravo na toj razini u blizini sredine procjepa silicija postoji određena gustoća stanja, tada ona kao kod Bardeenovog modela Schottkyeve barijere zasjenjuje unutrašnost silicija od utjecaja partnera u heterospoju. Pri kontaktu površinska gustoća naboja

[6] eng. *dangling bond*

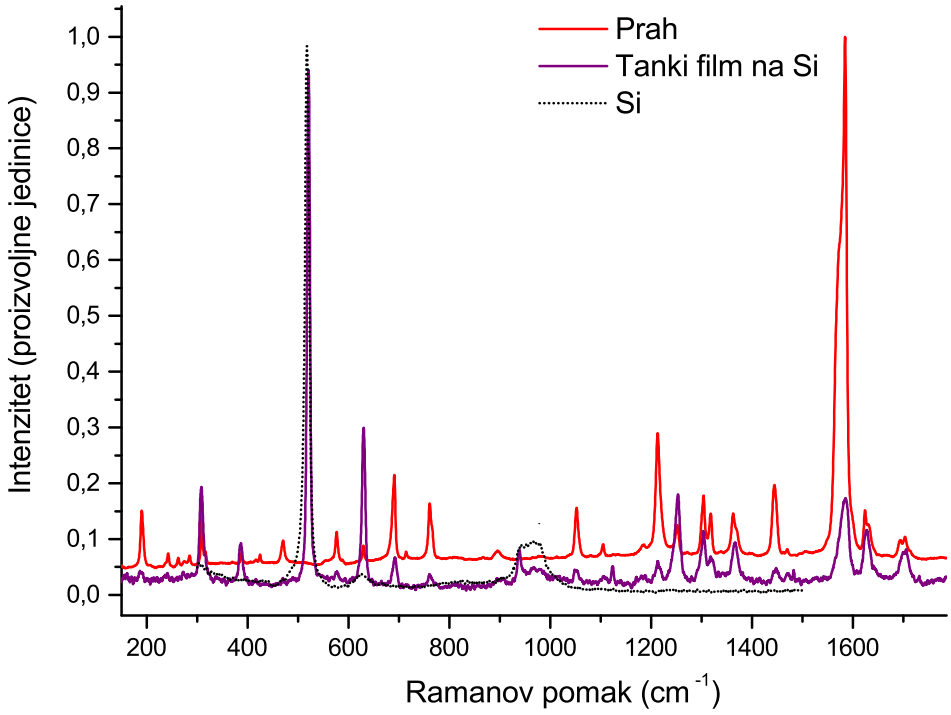


Slika 6.8: Ovisnost visine barijere o LUMO razini za heterospoj *p*-silicija i različitih organskih poluvodiča. Iščezavajuća vrijednost parametra *S* indikacija je zapinjanja Fermjeve razine u heterospoju.

na siliciju može s organskim poluvodičem uspostaviti kompleks prijenosa naboja[7] i inducirati površinski dipol. U slučaju promjene energije LUMO razine korištenjem različitog organskog poluvodiča neće doći do porasta barijere, nego će se samo formirati jači površinski dipol, pa će efektivno doći do zapinjanja LUMO razine na već zapetu Fermijevu razinu. Pojava zapinjanja Fermijeve razine na HOMO ili LUMO razinu organskog poluvodiča opažena je kod organsko/organskih heterospojeva [135], kao i kod spoja organskog poluvodiča i metala [136], ali i organsko-anorganskog heterospoja [137].

Interakcija sloja tirskog purpura s površinom silicija može se vidjeti i iz usporedbe Ramanovih spektara volumnog uzorka praha tirskog purpura i 40 nm tankog sloja tirskog purpura nanesenog na silicij vakuumskom sublimacijom HWE metodom. Iste vrpce vidljive su na oba spektra na Slici 6.9, no s promijenjenim relativnim intenzitetima pojedinih vrpci, što može biti indikator interakcije površine silicija i tirskog purpura pri kojoj nije opaženo formiranje novih kemijskih veza, no moguće je da su zbog interakcije s podlogom neki vibracijski modovi tirskog purpura potisnuti. Iako ova mjerenja ne potvrđuju postojanje energijskih stanja u procjepu, slažu se s predviđanjima postojanja dipolne interakcije između silicija i tirskog purpura na površini.

[7] eng. *charge transfer complex*

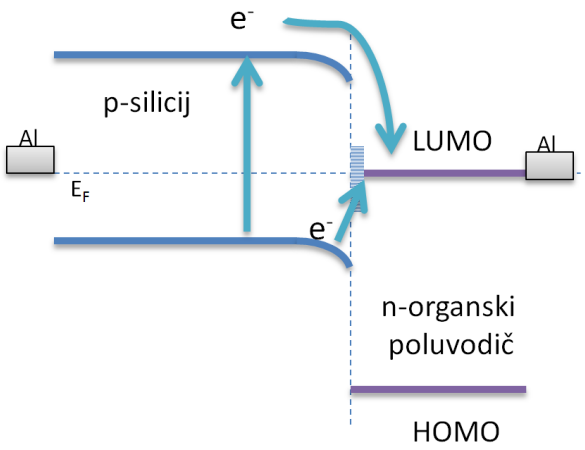


Slika 6.9: Usporedba ramanskih spektara tirskog purpura u obliku praha i u obliku tankoga filma na siliciju. Različiti omjeri intenziteta vrpci mogu biti indikator interakcije tirskog purpura sa površinom silicija.

Modifikacija modela hibridnog heterospoja

U ovome radu predlažem modifikaciju dosadašnjeg modela opisa hibridnog heterospoja *p*-silicija i organskog poluvodiča n-tipa, na način da zbog prisustva velike gustoće površinskih stanja nastalih tijekom pripreme podloga silicija i depozicije organskog poluvodiča, kao i zbog polikristalne prirode organskog poluvodiča, dolazi do zapinjanja Fermijeve razine, kao i LUMO razine organskog poluvodiča na istu razinu određenu svojstvima silicija (Slika 6.10). Fotoosjetljivost ovakvog heterospoja bila bi dvojaka - izravnom apsorpcijom u siliciju, koja je odgovorna za fotostruju pobuđenu fotonima veće energije od energije procjepa silicija, i fotostrujom potaknutom pobudom elektrona iz valentne vrpce silicija u LUMO vrpcu organskog poluvodiča. Ovakav model ne predviđa ovisnost visine barijere o energiji LUMO razine organskog poluvodiča jer je LUMO razina zbog površinskih stanja uvijek zapeta na razini energije površinskih stanja oko polovice energije procjepa u siliciju.

Iako je ovaj model vrlo grub i ne daje detalje strukture vrpci u spoju, on dobro reproducira visinu svih izmjerenih barijera, kao i činjenicu da visine barijera ne ovise o LUMO razini organskog poluvodiča. Mišljenja sam da je ovaj model dobra početna točka za izradu detaljni-



Slika 6.10: Predloženi model hibridnog heterospoja *p*-silicija i *n*-organskog poluvodiča, u kojemu su Fermijeva razina i LUMO razina zaključani gustoćom stanja oko polovice energijskog procjepa Silicija.

jih studija heterospoja. U nekim organsko/organskim heterospojevima postoje režimi u kojima heterospoj prelazi iz Schottky-Mott režima u režim zapinjanja Fermijeve razine [135], što je zanimljiv problem za buduća istraživanja, jer bi mogućnost podešavanja energije barijere modifikacijom organskog poluvodiča mogla biti vrlo značajna za moguće primjene.

7. SVOJSTVA NOVIH HIBRIDNIH FOTODIODA

Istraživanja hibridnih fotodioda osjetljivih u bliskom infracrvenom području koja su prethodila ovome radu [24–26, 106, 123, 138] bila su koncentrirana na optimizaciju sloja organskog poluvodiča u hibridnom heterospoju. Izvršene su mnoge iteracije da bi se ustanovila optimalna metoda nanošenja slojeva, debljina slojeva, metoda nanošenja kontakata, kao i da bi se među zbirkom dostupnih organskih poluvodiča pronašao onaj koji pokazuje najveću fotostruju i najbolju stabilnost. U ovome poglavlju prikazat ću prethodne rezultate na planarnim fotodiodama, nove rezultate na strukturiranim fotodiodama, te prikazati teorijski model opaženog pojačanja fotostruje na strukturiranim podlogama u usporedbi s planarnim diodama pripremljenima u jednakim uvjetima.

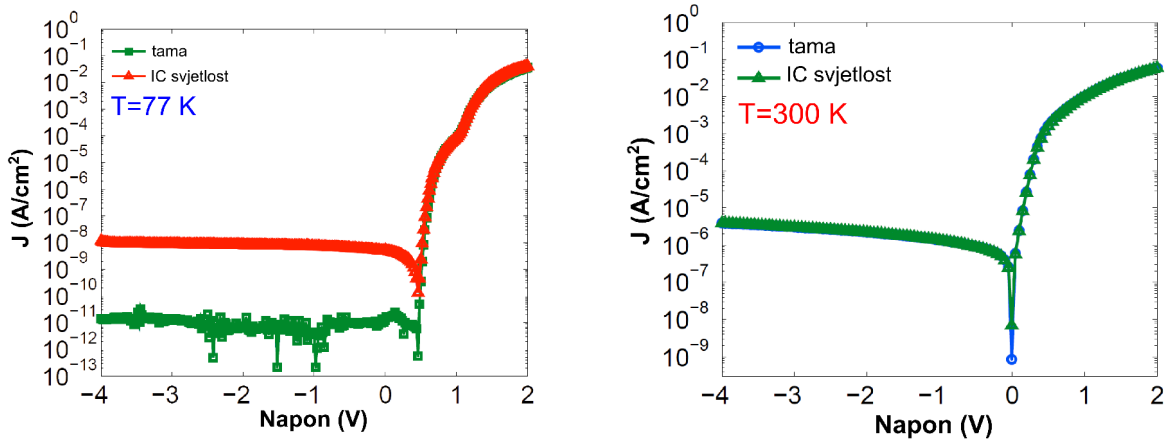
7.1 Svojstva planarnih fotodioda

Planarne fotodiode pripremane su na poliranim podlogama kristalnog silicija (100) kristalne orijentacije pripremljenima na način opisan u 4. poglavlju. Kod ranih fotodioda organski poluvodički sloj nanošen je rotacijom iz otopine[1]. Nanošenje organskog sloja metodama vakuumske depozicije značajno je poboljšalo svojstva fotodioda.

7.1.1 Priprema nanošenjem iz otopine

Prva korištena metoda za pripremu hibridnog heterospoja bilo je nanošenje iz otopine rotacijom, metodom koja se koristi za izradu organskih sunčevih fotonaponskih ćelija s volumnim heterospojem[2]. Metode pripreme fotodiode detaljno su dane u 4. poglavlju. Kao materijal za izradu organskog sloja elektronskog tipa poslužio je materijal koji služi kao elektron-donor u organskim fotonaponskim ćelijama, organskim tranzistorima i organskim svjetlećim diodama - metil-ester fenilom maslačne kiseline funkcionalizirana molekula fulerena - PCBM[3] (Slika

[1] eng. *spin coating*
[2] eng. *bulk heterojunction*
[3] eng. *phenyl-C61-butyric acid methyl ester*



(a) **(b)**

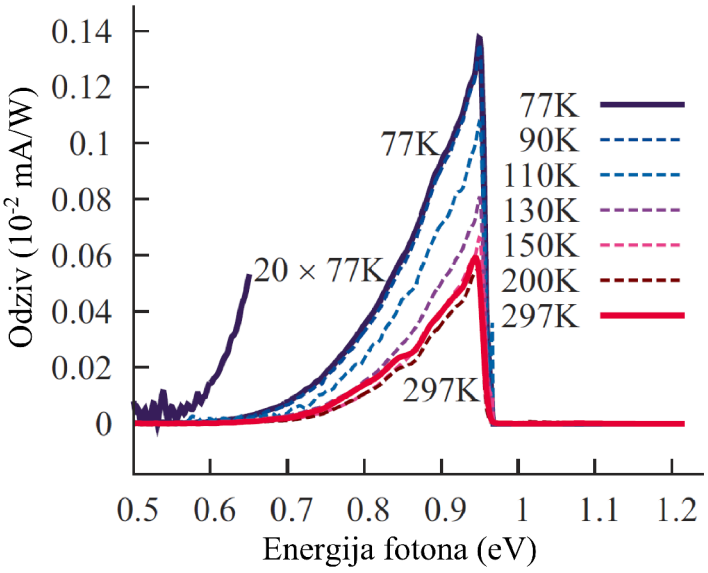
Slika 7.1: *J-V* karakteristike hibridne heterodiode *p*-silicija i iz otopine nanesenog PCBM-a, izmjerene na **(a)** temperaturi vrelišta tekućeg dušika i **(b)** sobnoj temperaturi, u tami i obasjana blisko-infracrvenom svjetlošću [106].

3.3e). Goli C_{60} fuleren nije dobro topljiv u organskim otapalima, kao niti u vodi, no dodana funkcionalna skupina PCBM-u omogućava dobru topljivost u organskim otapalima.

Organske fotonaponske ćelije na temelju volumnog heterospoja s aktivnim slojem koji sadrži mješavinu PCBM-a i elektron-akceptorske molekule vrlo su osjetljive na zrak i vlagu te pri sobnim uvjetima bez enkapsulacije već nakon nekoliko desetaka minuta gube svoju funkciju [139]. PCBM je stabilna molekula i nije osjetljiva na zrak niti na vlagu, no oksidacija ili promjene zbog vlažnosti utječu na ostale materijale u fotonaponskim ćelijama, a moguće i na kvalitetu tankog filma. Također, poznato je da aluminij pri izloženosti zraku brzo oksidira i formira tanki zaštitni oksid, no polagana oksidacija cijelog sloja tankog aluminijskog kontakta od rubova prema središtu, i posljedično smanjenje aktivne površine kontakta poznata je pojava [140]. Zbog svih tih razloga nanošenje sloja PCBM-a, aluminijskog kontakta i karakterizacija heterodiode provedeni su u inertnim uvjetima unutar izolacijske komore s kontroliranom atmosferom dušika s manje od 1 ppm kisika i vlage, da bi se spriječila eventualna degradacija slojeva.

PCBM je nanošen na očišćene ravne podloge silicija s prethodno nanesenim ohmskim stražnjim kontaktima, iz otopine 3% težinske koncentracije PCBM-a u klorobenzenu, nanošenjem vrtnjom u dva koraka (1500 rpm tijekom 40s, 2000 rpm tijekom 20s), što je rezultiralo slojem debljine od ≈160 nm. Na sloj PCBM-a termalnim vakuumskim naparavanjem nanesen je sloj aluminija debljine ≈100 nm. Debljina slojeva kontrolirana je kontaktnim profilometrom.

Odmah nakon pripreme diode su pohranjene u inertnoj atmosferi dušika, nakon čega su im



Slika 7.2: Spektralni odziv hibridne heterodiode p-Si/PCBM, snimljen FTIR metodom. Pobuda je lampa FTIR spektrometra filtrirana silicijskim i 0,95 eV niskopropusnim interferencijskim filterom [106].

sekvencijalno izmjerene *J-V* karakteristike. Treba napomenuti da se udio pripremljenih dioda koje su bile u kratkom spoju zbog rupičastih defekata tankog filma pripremljenog vrtnjom iz otopine kretao od 30-50%, što će se pokazati vrlo lošim u usporedbi s metodama vakuumske depozicije. Električna mjerenja izvršena su u kriostatu s optičkim pristupom pod visokim vakuumom, i pri različitim temperaturama. Slika 7.1 prikazuje *J-V* karakteristike pripremljene diode na sobnoj temperaturi (300 K) i pri temperaturi vrelišta tekućeg dušika (77 K), u tami i uz pobudu infracrvenom svjetlošću volframske lampe filtrirane kombinacijom silicijskog filtera i niskopropusnog interferencijskog filtera od 0,95 eV [26]. *J-V* karakteristike spoja pokazuju vrlo slabu fotostruju na sobnoj temperaturi, koja je gotovo ”zakopana” u šumu termalno generirane tamne struje. Tek hlađenjem na 77 K vidljiva je razlika između struje u tami i pri infracrvenom osvjetljenju.

Spektralni odziv pripremljenih fotodioda izmjeren je FTIR metodom (odjeljak5.2.3), u kojoj se dioda koristi kao vanjski detektor FTIR spektrometra, i prikazan je na Slici 7.2. Fotostruja se pojavljuje na oko 0,55 eV, i raste sa smanjenjem temperature. Na telekomunikacijskoj valnoj duljini od 1,55 μm odziv je iznosio oko 10^{-3} mA/W, na temperaturi od 300 K.

Hibridne fotodiode pripremljene nanošenjem organskog poluvodiča iz otopine predstavljaju prvi korak u razvoju ovakvih hibridnih fotodetektora, i njihova svojstva su znatno slabija od komercijalno dostupnih fotodetektora. Tako je odziv p-Si/PCBM fotodiode na telekomunikacijski relevantnim valnim duljinama koje odgovaraju energijama fotona od oko 0,8 eV reda veličine

10^{-4} mA/W pri sobnoj temperaturi, dok InGaAs fotodiode kakve se koriste za telekomunikacije imaju odziv do 1 A/W, dok je granična vrijednost odziva za praktičnu primjenu u telekomunikacijama 300 mA/W [11]. Bez obzira na slabi odziv, ove fotodiode izazvale su akademski interes zbog mogućeg proširenja spektralnog područja osjetljivosti silicijskih fotodioda.

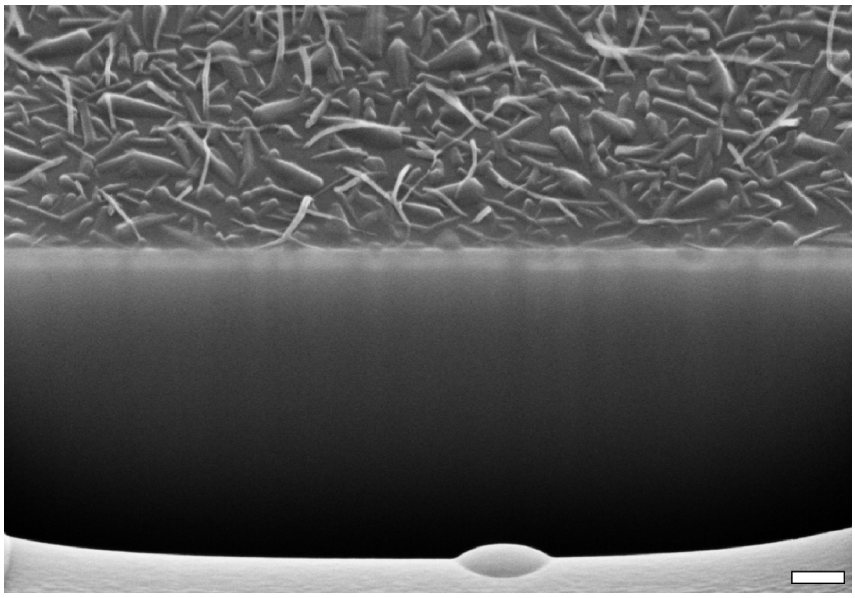
7.1.2 Priprema vakuumskom depozicijom

Značajno poboljšanje svojstava hibridnih fotodioda postignuto je rastom sloja organskog poluvodiča vakuumskom depozicijom u reaktoru za epitaksiju s vrućim stijenkama - HWE[4] (v. odjeljak 4.2.2) [138]. Vakuumska depozicija omogućila je nanošenje organskih poluvodiča - malih molekula, koji zbog slabe topljivost u vodi i organskim otapalima ne mogu biti naneseni metodama nanošenja iz otopine. Organski poluvodiči korišteni za pripremu slojeva vakuumskom depozicijom bili su fuleren C_{60}, DiMe-PTCDI, indigo i tirski purpur (v. odjeljak 3.2). Za razliku od fotodioda dobivenih nanošenjem iz otopine, vakuumskom depozicijom pripremljene fotodiode pokazale su jaču fotostruju, i bilo ih je moguće karakterizirati i na sobnoj temperaturi, te su razlike u fotostruji pri radu na niskim temperaturama u usporedbi s fotostrujom na sobnoj temperaturi bile znantno manje nego kod heterodioda pripremljenih iz otopine.

Kod nanošenja slojeva vakuumskom depozicijom HWE metodom najbolje diodne karakteristike i najveće fotostruje postignute su kada su silicijske podloge neposredno prije depozicije odgrijavane u visokom vakuumu ($\sim 10^{-7}$ mbar) na temperaturi od 600^oC. Temperaturni tretman vodikom terminiranog silicija na temperaturama višima od 550^oC osigurava desorpciju eventualnih zaostalih organskih nečistoća, koje pri visokim temperaturama sublimiraju s površine, ali i desorpciju vodika vezanog na površinu [117], pa površina silicija ostaje ogoljena i bogata visećim vezama.

Takve površine sklone su smanjenju površinske energije rekonstrukcijom, pa (100) površine silicija spontano rekonstruiraju s 2×1 periodičnosti, dok (111) površine zagrijane iznad 400^oC ireverzibilno rekonstruiraju sa 7×7 periodičnosti [141]. Takve površine, bogate visećim vezama i rekonstruirane, mogu biti i reaktivne i sklone hibridizaciji i kemijskom vezanju s naparenim organskim slojevima [134], što može rezultirati i prisutnošću velike gustoće stanja unutar procjepa [142–145]. Ova stanja mogla bi biti odgovorna za zapinjanje Fermijeve razine i LUMO razine organskog poluvodiča na površini, a time i za osjetljivost heterospoja na infracrvenu svjetlost.

[4] eng. *hot-wall epitaxy (HWE)*

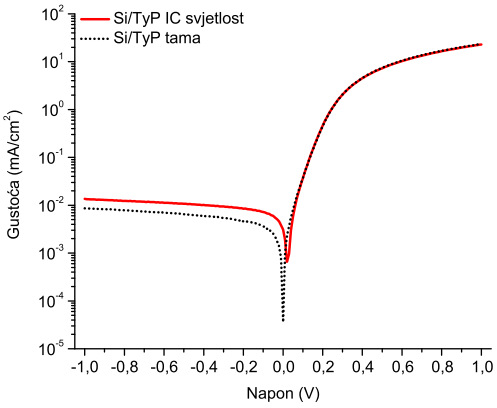


Slika 7.3: SEM mikrograf presjeka tankog sloja DiMe-PTCDI nanesenog na površinu silicija HWE metodom. Presjek je dobiven fokusiranom zrakom iona galija . Dimenzije skale su 200 nm. Slika prenesena iz [106].

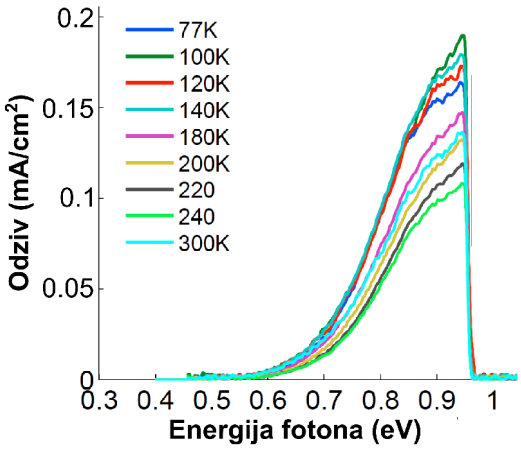
Kod epitaksijalnog rasta filmova korištenih organskih materijala u HWE reaktoru primijećen je Stranski-Krastanov rast [146, 147] polikristala organskih poluvodiča karakterističnih dimenzija oko 200 nm. Slika 7.3 prikazuje primjer filma DiMe-PTCDI u FIB presjeku, gdje se na granici silicija i organskog poluvodiča vidi homogeno narasli sloj, koji rastom dobiva polikristalni karakter. Ovo se može objasniti interakcijom podloge - silicija, i organskog poluvodiča, radi koje se formira prvih nekoliko slojeva molekula organskog poluvodiča, sve dok utjecaj podloge ne oslabi dovoljno da dominantne postanu Van der Waalsove i vodikove veze između molekula, koje tvore molekulske kristale.

Slika 7.4 prikazuje *J-V* karakteristiku planarne fotodiode temeljene na heterospoju *p*-silicija i tirskog purpura, snimljenu na sobnoj temperaturi, i spektralni odziv planarne fotodiode temeljene na heterospoju *p*-silicija i DiMe-PTCDI. *J-V* karakteristika sa Slike 7.4a pokazuje ispravljački omjer od $3 \cdot 10^3$ između -1V i 1V, uz ~80 puta jaču fotostruju na svjetlosti (laserska dioda λ=1,48 μm intenziteta 200 mW/cm^2) nego u tami, pri sobnoj temperaturi.

Korištenjem vakuumske depozicije za nanošenje organskog sloja omogućeno je korištenje širokog razreda molekula organskih poluvodiča koji nisu dobro topljivi u otapalima. Uz mogućnost probira optimalnijih materijala, pokazano je da tanki slojevi formirani vakuumskom depozicijom dobro prekrivaju podlogu, tj. imaju zatvorenu morfologiju bez rupičastih defekata. Oblik spektralnog odziva vrlo je sličan onom fotodiode p-Si/PCBM pripremljenom nanošenjem iz otopine, uz odziv na energiji fotona od 0,8 eV pri sobnoj temperaturi reda veličine 10^{-2} mA/W, što je dva reda veličine veći odziv od onoga izmjerenog na fotodiodama pripremljenima



(a)

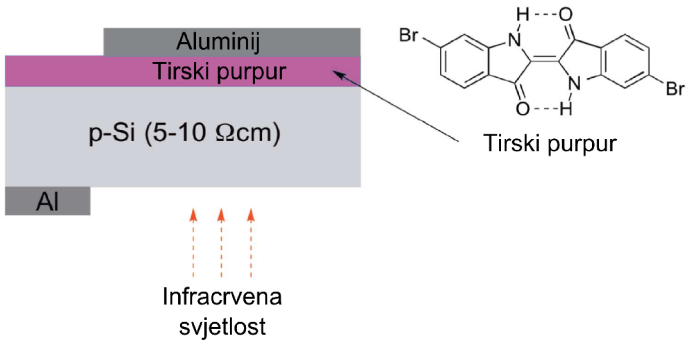


(b)

Slika 7.4: **(a)** *J-V* karakteristika planarne fotodiode Si/tirski purpur u tami i pri osvijetljenosti laserom valne duljine 1,48μ m i intenziteta 200 mW/cm^2 [28] i **(b)** temperaturno ovisan spektralni odziv planarne fotodiode Si/DiMe-PTCDI [106].

nanošenjem iz otopine, no još uvijek daleko ispod granice primjene u telekomunikacijama od 300 mA/W, ili InGaAs fotodioda koje imaju odziv od do 1 A/W.

Najbolji odziv kod planarnih dioda postignut je sa slojevima DiMe-PTCDI i tirskog purpura, no tirski purpur je pokazao bolju stabilnost na oksidaciju i vlagu [106], čime je postao materijal izbora za primjenu u strukturiranim hibridnim fotodiodama.



Slika 7.5: Shematski prikaz hibridne diode temeljene na heterospoju Al/p-Si/tirski purpur/Al, s prikazanom strukturnom formulom tirskog purpura (6,6'-dibromoindigo).

7.2 Svojstva novih fotodioda temeljenih na strukturiranom siliciju

Do sada su prikazani rezultati temeljeni na hibridnom heterospoju planarne pločice silicija i tankog sloja odabranih organskih poluvodiča, iz perspektive optimiziranja odziva pripremljene fotodiode na svjetlost u bliskom infracrvenom području. Poboljšanje svojstava fotodioda ostvareno je optimizacijom sloja organskog poluvodiča izborom optimalnog materijala i metode nanošenja sloja. Optimizacijom organskog sloja ostvareno je povećanje odziva fotodioda pri sobnoj temperaturi na energijama fotona od 0,8 eV relevantnima za primjenu u telekomunikacijama za dva reda veličine - od ~10^{-4} mA/W za fotodiode pripremljene nanošenjem iz otopine, do ~10^{-2} mA/W za fotodiode pripremljene sa slojevima vodikovom vezom vezanih molekula organskih pigmenata pripremljenih vakuumskom depozicijom. Iako je poboljšanje odziva od dva reda veličine uistinu značajno poboljšanje, čak su i najbolji izmjereni odzivi od 0,05 mA/W nekoliko tisuća puta slabiji od odziva koji se smatra graničnim za moguću primjenu u telekomunikacijama optičkim vlaknima [11], što bi bila najizglednija potencijalna primjena ovih fotodioda.

Iako vjerojatno još ima prostora za optimizaciju organskog sloja u hibridnoj heterodiodi, činjenica da je površina silicija kroz iteracije optimizacije organskog sloja bila jednaka ostavila je potencijalno velike mogućnosti optimizacije silicija u hibridnom heterospoju neistraženima, što je potaklo ideju moguće optimizacije silicija strukturiranjem njegove površine na nano i mikro skali. Pristup optimizaciji svojstava fotodioda strukturiranjem površine radi povećanja efektivne površine ili zatočenja svjetlosti već je uspješno korišten kod fotovoltaičkih sučevih ćelija [33, 39, 43, 148, 149]. Upravo na takvoj optimizaciji temeljene su hibridne heterodiode pripremljene na strukturiranim površinama silicija predstavljene u nastavku.

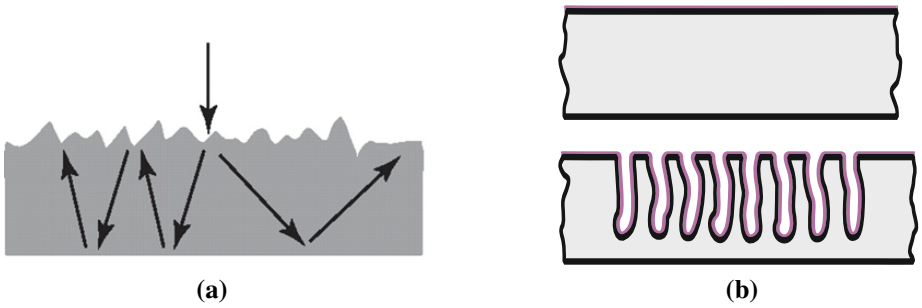
7.2.1 Priprema strukturiranih fotodioda

Kao organski poluvodič u hibridnim fotodiodama temeljenima na strukturiranom siliciju korišten je tirski purpur, koji je pokazao optimalni odziv i stabilnost pri izloženosti atmosferskim uvjetima kod primjene na planarnim fotodiodama. Heterospoj je pripremljen vakuumskom depozicijom HWE metodom 40 nm tirskog purpura na strukturirane, (100) orijentirane podloge dimenzija 15×15 mm borom dopiranog *p*-silicija otpornosti 5-10 Ωcm (Slika 7.5). Nosač uzoraka HWE reaktora mogao je istovremeno prihvatiti sedam uzoraka, pa su tijekom svake depozicije na strukturirane podloge pripremljene i bar dvije referentne planarne diode, pripremljene u jednakim uvjetima kao i strukturirane podloge. Podloge su strukturirane na način opisan u 4. poglavlju. Prije depozicije organskog sloja nanesen je stražnji aluminijski ohmski kontakt, a odmah nakon depozicije duž 5 mm širokog sloja uzorka kistom je nanesen ~ 10 μm debeli sloj poli(metil metakrilata) - PMMA - iz zasićene otopine u klorobenzenu, kao izolacijski sloj koji služi zaštiti kontakata. Nakon 10 minutnog sušenja na grijaćoj ploči zagrijanoj na 40^{o}C uzorci su prebačeni u komoru s inertnom atmosferom gdje su vakuumskom termalnom depozicijom napareni prednji aluminijski kontakti. Kontakti su definirani metalnom maskom s otvorima dimenzija 10×2 mm. Na svakoj podlozi maskom su definirana tri paralelna područja kontakta, koji su definirali po tri diode na jednog podlozi. Deponirani kontakti dijelom (~4 mm) se nalaze na izolacijskom sloju PMMA, a u preostaloj dužini prekrivaju tanki sloj tirskog purpura i definiraju površinu fotodiode. Kod tirskog purpura, kao i kod ostalih vodikovom vezom vezanih organskih poluvodiča, vodljivost je anizotropna i veća je u smjeru okomitom na slaganje molekula, tj okomito na površinu uzorka, dok je lateralna vodljivost znatno manja, pa kontakti uistinu definiraju površinu diode. Površina svih fotodioda definirana površinom aluminijskog kontakta s tirskim purpurom je izmjerena i kasnije korištena za izračun gustoće struje [28].

7.2.2 Morfologija površine strukturiranog silicija

Motivacija za pripremu hibridnih heterodioda na podlogama strukturiranog silicija slijedila je iz mogućeg povećanja fotostruje uslijed dva učinka - povećanja površine heterospoja zbog velike efektivne površine nanostrukturiranih podloga, i zatočenju svjetlosti višestrukim refleksijama na hrapavoj površini uzorka (Slika 7.6). Ove strategije uspješno su korištene za poboljšanje svojstava fotonaponskih ćelija i fotodetektora [17, 33, 149–152].

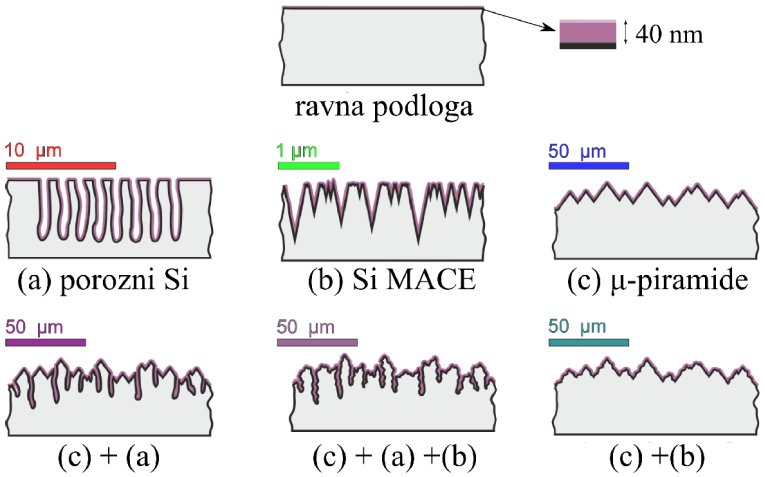
Za usporedbu svojstava fotodioda pripremljenih na strukturiranim i ravnim podlogama ko-



Slika 7.6: **(a)** Ilustracija zatočenja svjetlosti višestrukim refleksijama i **(b)** povećanja efektivne površine strukturiranjem površine.

rištene su tri temeljne metode strukturiranja ostvarene u jednom koraku - makro-pore poroznog silicija, nano-stožaste plitke pore pripremljene metalom potpomognutim kemijskim jetkanjem silicija (Si-MACE) i silicijske mikropiramide pripremljene anizotropnim jetkanjem (100) orijentiranog silicija. Pojedine metode strukturiranja detaljno su opisane u 2. i 4. poglavlju. Tri temeljne metode strukturiranja odabrane su jer predstavljaju različite metode pripreme i različite skale strukturiranja silicija. Silicijeve mikropiramide predstavljaju slučaj strukturiranja površine silicija na mikrometarskoj skali, uz vrlo glatke površine i vrlo oštre vrhove piramida, dok su strukture makroporoznog silicija nešto manje, uz veliku razvedenost površine i duboke pore. Plitke pore stožastog oblika pripremljene Si-MACE metodom predstavljaju nano-strukturirane površine velike razvedenosti površine sa strukturama različitih veličina. Sve korištene metode strukturiranja površine rezultiraju prostorno nasumično raspodjeljenim elementima površinskih struktura tipičnim za pojedinu metodu strukturiranja (npr. pore ili mikropiramide). Tipične dimenzije struktura za svaku metodu strukturiranja mogu se do određene mjere kontrolirati varianjem parametara pripreme.

Kombinacijom tri temeljne metode strukturiranja pripremljena su i tri tipa hijerarhijski strukturiranih površina - kombinacija mikropiramida i makroporoznog silicija, mikropiramida i Si-MACE jetkanih povšina, te mikropiramida/makro-poroznog silicija i Si-MACE jetkanih površina (Slika 7.7). SEM mikrografi strukturiranih podloga s nanesenim slojem tirskog purpura prikazani su na Slici 7.8. Pripremljene hijerarhijske strukture istovremeno posjeduju svojstva primjenjenih temeljnih metoda strukturiranja - hijerarhijska kombinacija mikropiramida i makroporoznog silicija istovremeno sadrži duboke pore i oštre vrhove piramida, dok kombinacija mikropiramida i Si-MACE jetkane površine pokazuje valovitu površinu na skali mikrometra kao posljedicu mikrostrukturiranja silicijskim mikropiramidana, ali i nanostrukturiranu površinu nastalu jetkanjem Si-MACE metodom. Uzastopnom primjenom sve tri medode struktu-



Slika 7.7: Shematski prikazi heterospojeva između ravne ili strukturirane podloge silicija i tankog sloja tirskog purpura. Gornji red prikazuje strukturiranje u jednom koraku, dok su u drugom redu prikazane hijerarhijske strukture.

riranja dolazi do djelomičnog preklapanja između mikro i nano skale strukturiranja, pa ove površine pokazuju najveću raznolikost površinskih struktura.

7.2.3 Morfologija sloja tirskog purpura

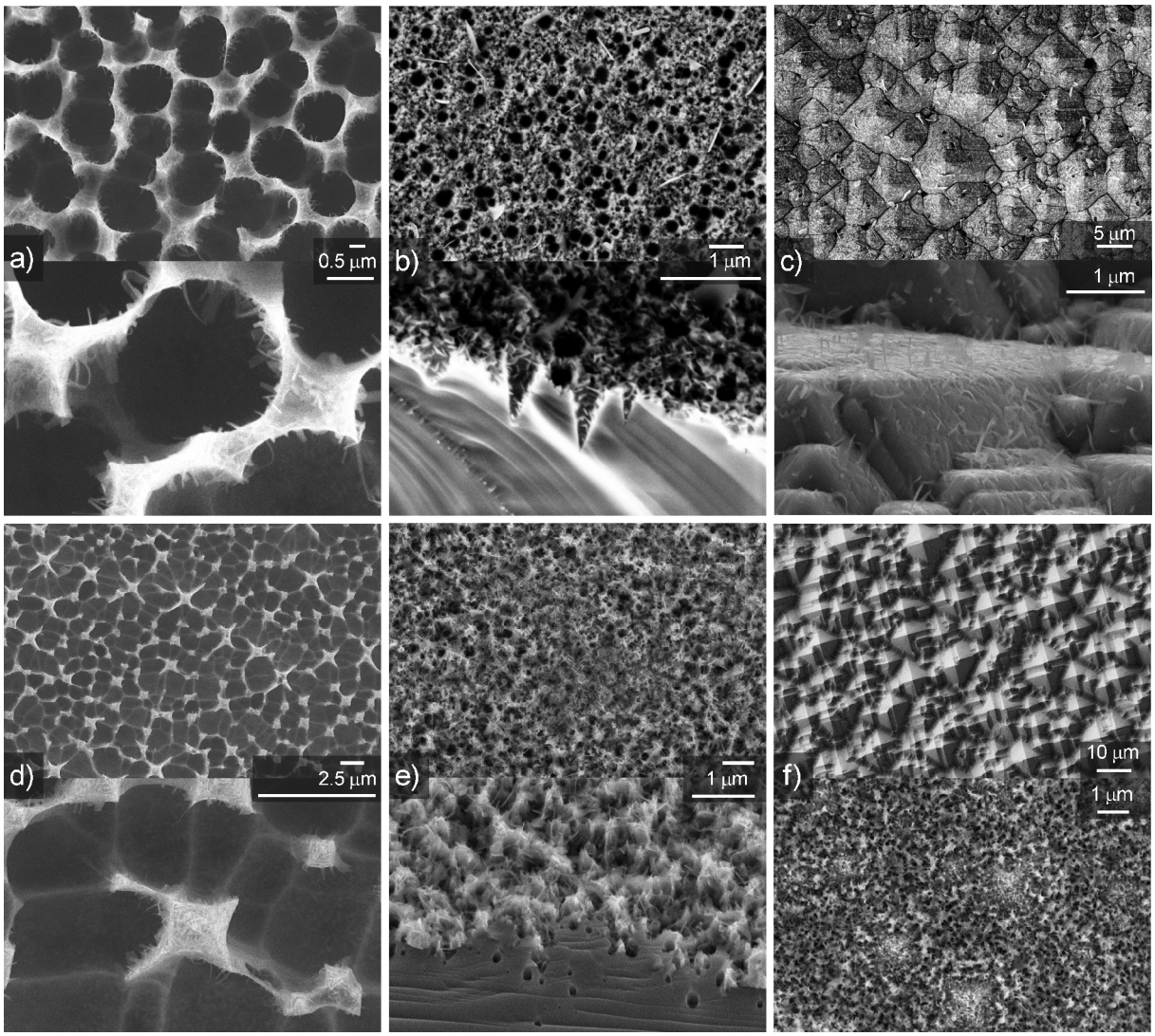
Tirski purpur je tijekom prethodnih istraživanja i optimizacije organskog sloja na planarnim hibridnim fotodiodama pokazao optimalan odziv i stabilnost pri izloženosti atmosferskim uvjetima. Rastom organskog poluvodiča u reaktoru za epitaksijalni rast s vrućim stijenkama (HWE) dobiveni su slojevi dobre homogenosti i zatvorenog prekrivanja na gotovo svim podlogama. Detaljni opis pripreme slojeva HWE metodom prikazan je u odjeljku 4.2.2. Debljina slojeva tirskog purpura bila je kontrolirana kvarcnom kristalnom mikrovagom, i odgovarala je ekvivalentnoj debljini od 40 nm na ravnoj podlozi.

Kod slojeva tirskoga purpura vidi se dobro prekrivanje podloge - na SEM mikrografima prikazanima na Slici 7.8 i Slici 7.9 mogu se vidjeti kristalići tirskog purpura dimenzija oko 200 nm koji prekrivaju podlogu i rastu paralelno s površinom, no vidljivi su i kristalići tirskog purpura orijentirani vertikalno na podlogu, što je posebno dobro vidljivo na Slici 7.8c. Vertikalno rastući kristalići tirskog purpura vidljivi su i na Slici 7.9a kao svjetli obrisi, dok su kristalići tirskog purpura paralelni s površinom tamniji. Visoki kontrast između vertikalno i paralelno s površinom orijentiranih kristalića na Slici 7.9a posljedica su korištenja InLens detektora elektronskog mikroskopa koji je osjetljiviji na lokalno nabijanje uzorka od klasičnog lateralnog detektora sekundarnih elektrona, pa kod kojega kontrast slike uz topografiju indirektno pokazuje i vodljivost

materijala na način da vodljiviji materijali izgledaju tamnije od onih slabije vodljivih [153, 154]. Kristalići tirskog purpura orijentirani vertikalno na površinu, u smjeru svoje slabije vodljive osi, jače se nabijaju elektronima u usporedbi s kristalićima položenima paralelno s površinom, koji elektrone iz snopa mogu brzo predati podlozi. Na slikama presjeka sloja tirskog purpura 7.9b i 7.9d nije jasno vidljiv prvi zatvoreni sloj organskog poluvodiča koji prekriva podlogu kao što je jasno vidljivo za materijal DiMe-PTCDI na Slici 7.3. Razlog tome može biti mala debljina sloja od 40 nm, koja nije jasno razlučiva na SEM snimkama, no postoji i mogućnost da je kod tirskog purpura rast kristalića Volmer–Weber tipa [147], s međusobno izoliranim kristalićima koji se tijekom rasta spajaju, za razliku od Stranski-Krastanov tipa rasta koji počinje homogenim slojem na kojemu kasnije rastu odvojeni kristalići. Na žalost, nije bilo moguće snimiti FIB-SEM snimke presjeka materijala na visokim povećanjima, što bi bez daljnjega razriješilo ovu dvojbu. Karakter vezanja vodikovom vezom kod oba materijala - tirskoga purpura i DiMe-PTCDI, zajedno s vrlo sličnim električnim karakteristikama pripremljenih planarnih fotodioda mogli bi biti indikatori sličnog mehanizma rasta tankoga filma.

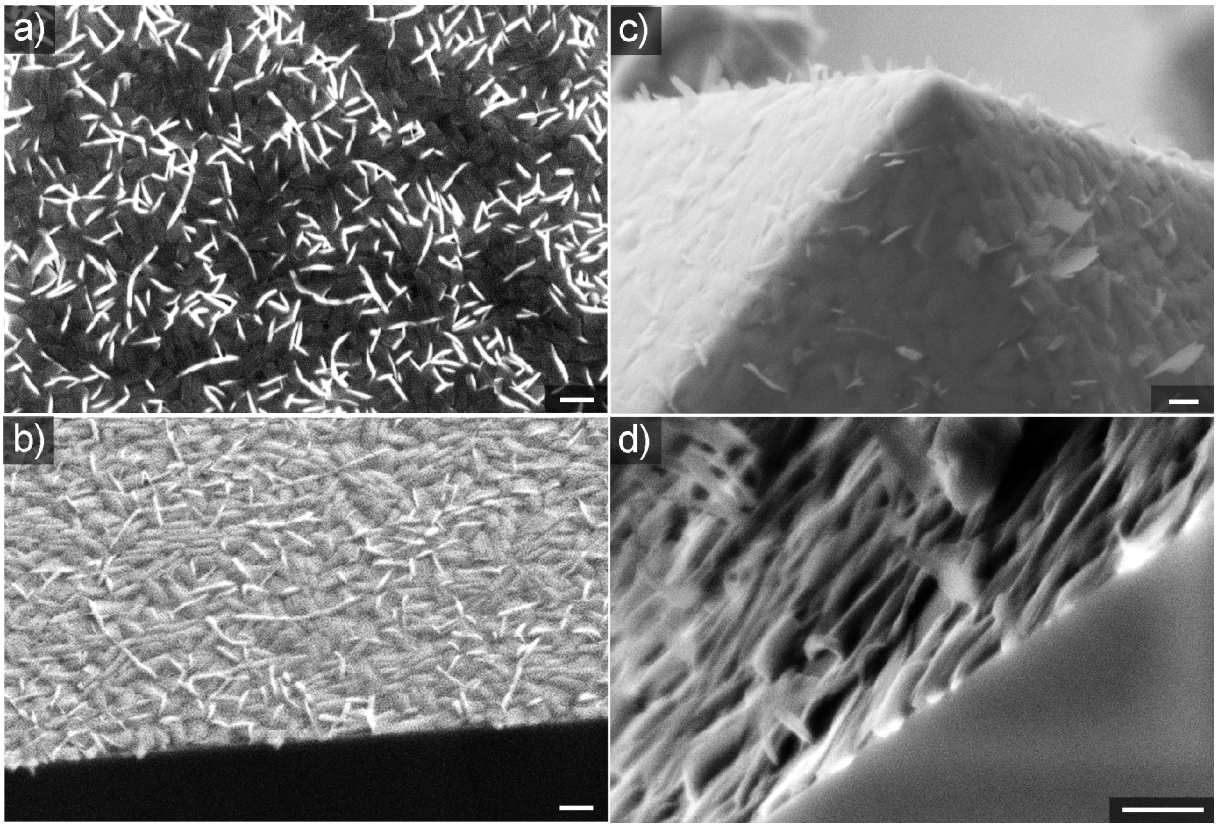
Na Slici 7.9 vidi se podjednako dobro prekrivanje ravnih slojeva kao i oštroga vrha mikropiramide. Bez obzira na karakter rasta kristalića tirskog purpura, bitno je primijetiti da kod oba materijala nisu opaženi rupičasti defekti u tankome sloju koji bi se manifestirali kao kratki spoj u fotodiodi, koji bi se mogli očekivali kod rasta kristalića Volmer-Weberovim tipom rasta. Udio uspješno pripremljenih dioda koje nisu bile u kratkom spoju bio je vrlo velik, što je indikacija dobre kvalitete prekrivanja slojem organskog poluvodiča. Od preko 130 izmjerenih fotodioda samo su dvije bile u kratkom spoju (<2%), što je značajno poboljšanje u odnosu na diode p-Si/PCBM ranije pripremane nanošenjem vrtnjom iz otopine. Na Slici 7.8 uočljiv je potencijalni problem moguće slabije prekrivenosti dubokih struktura tirskim purpurom, pogotovo kod makroporoznog silicija. Slojevi deponirani na silicijske mikropiramide izgledaju najkompaktnije i najkvalitetnije, što će biti vidljivo i iz *J-V* mjerenja fotodioda - iako fotodiode na strukturiranim podlogama na kojima bi se mogla očekivati slabija prekrivenost nisu bile u kratkom spoju, pokazale su redom slabije fotostruje u usporedbi s podlogama strukturiranima mikropiramidama na kojima je opažena najbolje prekrivenost, no u isto vrijeme na svim podlogama su izmjerene veće fotostruje nego na planarnim kontrolnim uzorcima.

Metoda pripreme i odabrani materijal organskog sloja - tirski purpur - optimizirani su prethodnim istraživanjima na planarnim fotodiodama. Slojevi koji su bili optimizirani za ravne podloge primjenjeni su uspješno na strukturiranim podlogama, a kasnijim električnim i foto-



Slika 7.8: SEM mikrografi različito nano- i mikro-strukturiranih površina silicija s HWE metodom nanesenim 40 nm debelim slojem tirskog purpura. **(a)** Makroporozni silicij **(b)** metalom potpomognuto kemijsko jetkanje silicija - inverzni nanostošci **(c)** silicijske mikropiramide. Hijerarhijske strukture nastale sukcesivnim strukturiranjem **(d)** silicijskim mikropiramidama i makroporoznim silicijem **(e)** silicijskim mikropiramidama i metalom potpomognutim kemijskim jetkanjem silicija **(f)** silicijskim mikropiramidama, metalom potpomognutim kemijskim jetkanjem silicija i makroporoznim silicijem.

električnim mjerenjima, kao i ispitivanjem morgologije slojeva pretražnom elektronskom mikroskopijom potvrđena je kvaliteta organskog sloja.



Slika 7.9: SEM mikrografi 30-40 nm debelih slojeva tirskog purpura na podlozi ravnog silicija **(a)** snimljeno odozgor i **(b)** u presjeku, i na podlozi strukturiranoj mikropiramidama **(c)** snimljeno odozgor i **(d)** u presjeku. Na svim podlogama vidljivo je formiranje zatvorenog početnog sloja, na kojemu rastu kristali tirskog purpura. Visoki kontrast između kristalića tirskog purpura složenih paralelno i okomito na ravnu površinu na slici **(a)** karakteristika je korištenja InLens detektora sekundarnih elektrona u pretražnoj elektronskoj mikroskopiji, što pokazuje udio kristalića koji su rasli okomito na površinu.Ostale slike snimljene su lateralnim detektorom sekundarnih elektrona. Veličina skale je 200 nm.

7.2.4 Rezultati foto-električnih mjerenja

Električna mjerenja izvršena su na svježe pripremljenim uzorcima uz minimalnu izloženost sobnoj atmosferi prije mjerenja. Uzorci su postavljeni na nosač kriostata na način da je stražnji kontakt s bakrenim nosačem - hladnim prstom kriostata, bio u električnom kontaktu ostvarenim nanošenjem kapljice srebrne vodljive paste. Nosač kriostata bio je bakreni blok širine 20 mm, sa šupljinom - prozorom dimenzija 8×15 mm. Uzorak je na nosač učvršćen elastičnim držačem i komadićem ljepljive kaptonske trake (Slika 5.1a). Električni kontakt je ostvaren tankim bakrenim vodičima prislonjenima na prednje kontakte na područja uzorka izoliranog tankim izolatorskim slojem PMMA, i učvršćenima kapljicom srebrne paste. Srebrna pasta osušena je sušenjem na zraku u trajanju od 30 minuta, nakon čega je nosač postavljen u kriostat, koji je evakuiran na tlak od oko ~ $5{\cdot}10^{-6}$ mbar kombiniranom rotacijskom i turbomolekulskom vakuumskom pumpom.

Tablica 7.1: Usporedba pojačanja foto-struje kratkoga spoja na strukturiranim podlogama u usporedbi s planarnim fotodiodama ($J_{SC}(str.)/J_{SC}(plan.)$), ispravljačkog omjera, napona otvorenog kruga i foto-struje kratkoga spoja za fotodiode pripremljene na različitim metodama strukturiranim podlogama i planarnim podlogama. Električna mjerenja vršena su u tami i pri obasjavanju uzoraka sa stražnje strane laserskom diodom koja je emitirala na valnoj duljini od 1480 nm, ozračenjem od 200 mW/cm^2. Vrijednosti u tablici su srednje vrijednosti i standardne devijacije za najmanje šest fotodioda za svaku metodu strukturiranja. Ispravljački omjer predstavlja omjer struja u propusnom (1V) i nepropusnom (-1V) smjeru u tami, V_{OC} je napon otvorenog kruga i J_{SC} gustoća struje kratkog spoja. Si μp je oznaka za silicijske mikropiramide, a makro-pSi za makroporozni silicij.

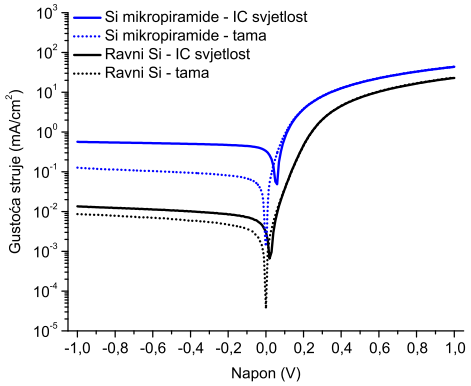
Metoda strukturiranja	$J_{SC}(str.)/J_{SC}(plan.)$	Isp. omjer	V_{OC}(mV)	J_{SC} (μA/cm^2)
Planarni uzorci	-	3500±300	40±20	20±15
Si μp	100±10	350±40	50±20	320±50
Si μp/Si MACE	16±3	130±30	50±20	420±60
Si μp/makro-pSi	12±2	45±8	30±20	340±50
makro-pSi	10±3	390±50	30±20	50±10
Si μp/makro-pSi/Si MACE	4.9±0.8	1800±200	50±30	140±40
Si MACE	4.6±0.8	680±70	10±5	20±10

Električna mjerenja vršena su u tami i pri obasjavanju uzoraka sa stražnje strane laserskom diodom koja je emitirala na valnoj duljini od 1480 nm, ozračenjem[5] od 200 mW/cm^2. Kriostat je bio opremljen kvarcnim prozorom koji je dopuštao nesmetano osvjetljavanje fotodiode sa stražnje strane. Podešavanjem položaja kriostata po tri prostorne osi bilo je moguće pronaći položaj maksimalne fotostruje za svaku fotodiodu, što je omogućilo jednake uvjete osvijetljenosti za sve uzorke.

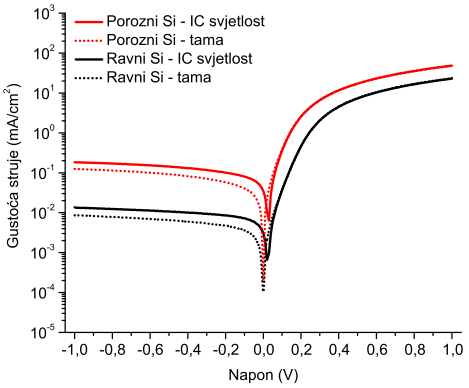
Usporedna *J-V* mjerenja strukturiranih i planarnih uzoraka, u tami i pri osvjetljenju, prikazana su na Slici 7.10. Fotodiode s planarnim sučeljem imale su relativno visoki ispravljački omjer (omjer struje između vodljivog i blokirajućeg smjera) reda veličine 10^3 u rasponu od -1V do 1V. Pod laserskim osvjetljenjem (λod 1480 nm, ozračenje od 200 mW/cm^2) pokazale su fotovoltaički učinak sa strujom kratkog spoja J_{SC} oko 20 μA/cm^2 i naponom otvorenog kruga V_{OC} oko 40 mV. Izmjerene su značajne varijacije u svojstvima planarnih dioda pripremljenih u različitim serijama, što je pripisano mogućim razlikama u svojstvima naparenog organskog sloja. Iako je vakuumska depozicija organskog sloja kontrolirana kvarcnom kristalnom mikrovagom, uz jednake parametre naparavanja nije bilo moguće postići apsolutnu reproducibilnost planarnih fotodioda. Razloga može biti više - od mogućih nedostataka u kontroli parametara naparavanja do degradacije dioda u vremenu između pripreme i mjerenja. Stoga se kao relevantni parametar mogu uzeti omjeri fotostruje kratkoga spoja strukturiranih i referentnih planarnih uzoraka iz iste serije, dok je za usporedbu ostalih parametara dioda između serija nužan oprez.

U Tablici 7.1 prikazana su prosječna pojačanja fotostruje kratkog spoja u odnosu na planarne

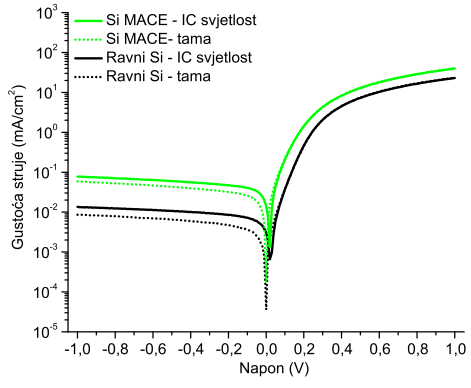
[5]iradijancija, eng. *irradiance*



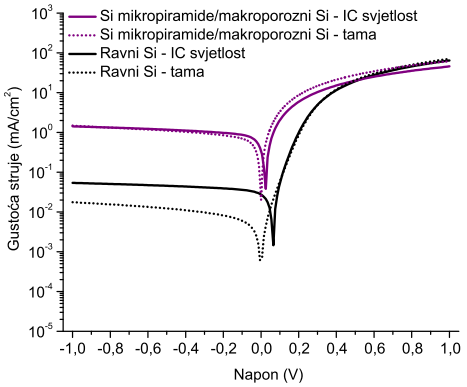
(a)



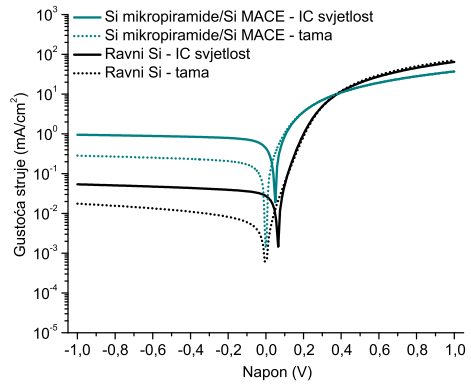
(b)



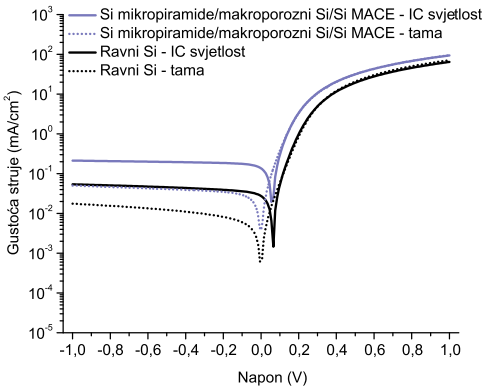
(c)



(d)



(e)



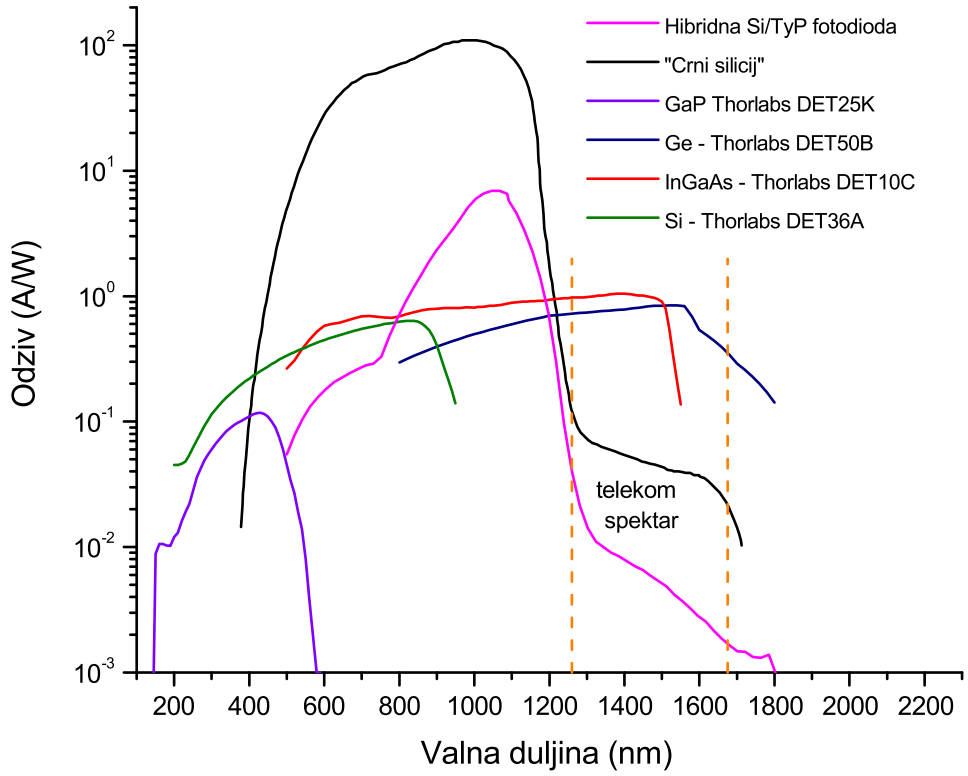
(f)

Slika 7.10: Usporedni prikaz *J-V* karakteristika hibridnih fotodioda temeljenih na heterospoju Si/tirski purpr pripremljenih na planarnim podlogama i podlogama strukturiranima **(a)** silicijskim mikropiramidama (plavom bojom), **(b)** makroporoznim silicijem (crvenom bojom), **(c)** Si MACE metodom (zelenom bojom), te na hijerarhijski strukturiranim površinama pripremljenima na silicijskim mikropiramidama dodatno strukturiranim **(d)** makroporoznim silicijem, **(e)** Si MACE strukturiranjem i **(f)** kombinacijom makroporoznog silicija i Si MACE strukturiranja. Crnom bojom prikazane su *J-V* krivulje za planarne fotodiode, do su za silicijske mikropiramide, makroporozni silicij i Si MACE metodu prikazane redom primarnim bojama plavom, crvenom i zelenom, dok su za hijererhijski strukturirane podloge prikazane bojama koje nastaju miješanjem boja koje odgovoraju strukturiranju na hijerarhijski strukturiranoj površini. Crtkano su prikazane krivulje snimljene u tami, a punom linijom pri osvjetljenju uzoraka sa stražnje strane laserskom diodom koja je emitirala na valnoj duljini od 1480 nm, ozračenjem od 200 mW/cm^2.

uzorke za različite metode strukturiranja podloga, kao i ispravljački omjeri, naponi otvorenoga kruga i fotostruje kratkoga spoja za sve metode strukturiranja. Suprotno očekivanjima opažena su izrazito velika pojačanja fotostruje - do dva reda veličine u usporedbi s planarnim uzorcima. Od svih metoda strukturiranja najveća povećanja struje izmjerena su za silicijske mikropiramide i hijerarhijske kombinacije mikropiramida s poroznim silicijem i strukturiranjem MACE metodom, uz pojačanja od 10 do 100 puta u odnosu na struju kratkoga spoja na planarnom uzorku pripremljenom i izmjerenom pod istim uvjetima. Najbolje diode pokazale su odziv od 1-5 mA/W u telekomunikacijski relevantnom spektralnom rasponu od 1,3-1,6 μm. Sve metode nano- i mikro-strukturiranja dovele su do značajnog povećanja fotostruje, s vrijednostima fotostruje kratkog spoja J_{SC} između 20 i 500 μA/cm^2 i s 10-30 mV višim naponima otvorenog kruga V_{OC} nego kod planarnih referentnih uzoraka. Pri 1 V propusne polarizacije postignute su maksimalne struje od oko 1 mA/cm^2. Strukturirani uzorci tipično su imali manji ispravljački omjer zbog viših struja u nepropusnom smjeru ($10^2 - 10^3$) [29].

Općeniti trendovi koji se mogu opaziti na Slici 7.10 i u Tablici 7.1 su pogoršavanje ispravljačkih svojstava diode sa strukturiranjem, i korelacija između napona otvorenog kruga i fotostruje kratkoga spoja kod strukturiranih fotodioda. Pogoršanje ispravljačkih svojstava diode strukturiranjem vjerojatno je uzrokovano velikom gustoćom površinskih defekata na strukturiranim podlogama koji se ponašaju kao rekombinacijski centri, ali i moguće postojanje dijelova strukturirane površine koji su slabije prekriveni tirskim purpurom. Iz tablice je uočljivo da najveće fotostruje redovito prati i slabiji ispravljački omjer, što je u skladu s predloženim modelom infracrvene osjetljivosti preko površinskih stanja u energijskom procjepu silicija. Tako bi fotostruja i gustoća defekata mogli biti u svojevrsnoj međuigri, jer bi previsoka gustoća defekata mogla degradirati svojstva fotodiode to te mjere da utječe na razdvajanje naboja u području heterospoja, a premala gustoća defekata bi djelovala kao usko grlo u transportu elektrona iz valentne vrpce silicija u LUMO razinu tirskoga purpura.

Kod fotodioda napon otvorenog kruga općenito je parametar koji je vezan s rekombinacijom razdvojenih nositelja na kontaktima i površini fotodiode. Iz Tablice 7.1 vidljivo je da napon otvorenog kruga prati visoke fotostruje, a posebno je uočljiv trend većega V_{OC} za fotodiode strukturane silicijskim mikropiramidama u usporedbi s ostalima metodama strukturiranja i s planarnim fotodiodama. Kod fotonaponskih ćelija gubitak napona otvorenog kruga, a time i učinkovitosti fotonaponske ćelije uzrokovan rekombinacijom na području kontakata i na površini poluvodiča izbjegava se pasivacijom površinskih stanja poput visećih veza na način da se



Slika 7.11: Usporedba krivulja spektralnog odziva fotodioda korištenih u fotodetektorima s hibridnom silicij/organskom fotodiodom

površinska stanja zasite kemijskim putem, nanošenjem sloja koji je pasivan prema transportu naboja. Na površinama strukturiranima silicijskim mikropiramidama pretražnom elektronskom mikroskopijom ustanovljeno je najbolje prekrivanje organskim slojem u usporedbi s ostalim metodama strukturiranja, pa je moguće da tirski purpur u optimalnoj mjeri pasivizira površinu silicija baš na silicijskim mikropiramidama.

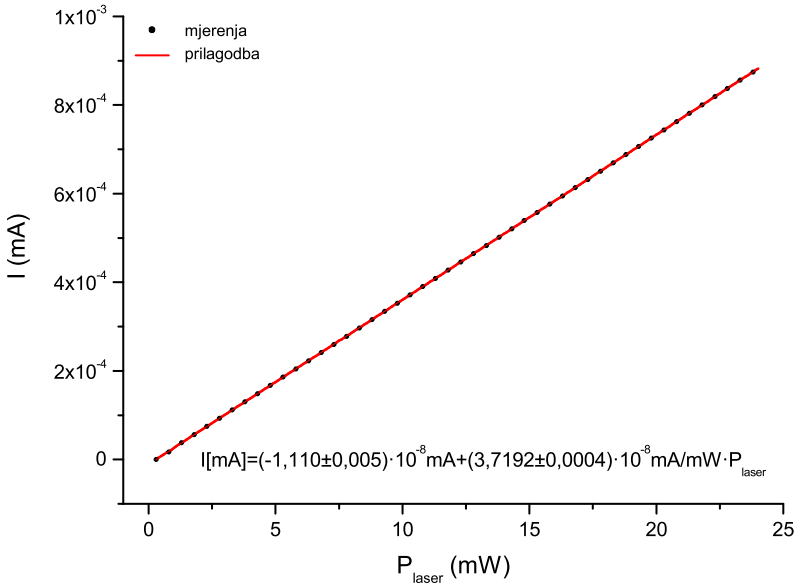
Ako na mehanizam funkcioniranja infracrvene osjetljivosti fotodiode utječe lokalno električno polje u području heterospoja, moguće je da se zbog učinka koncentracije električnog polja električni transport odvija preferencijalno na vrhovima mikropiramida, što je učinak koji će biti predstavljen u sljedećem podpoglavlju. Ovaj učinak mogao bi objasniti veće napone otvorenog kruga i na hijerarhijsk strukturiranim podlogama čije su bazno strukturiranje silicijske mikropiramide - tada bi svojstva fotodiode dominantno ovisila samo o transportu na vrhovima najviših piramida, pa bi učinci defekata prisutnih na ostatku površine mogli biti potisnuti.

Na Slici 7.11 spektralni odziv mikropiramidama strukturirane fotodiode s organskim slojem tirskog purpura na siliciju prikazan je u usporedbi s usporedivim detektorskim tehnologijama

(”crni silicij” [17], GaP, Ge, InGaAs i Si fotodiode). Spektralni odziv sugerira dva režima osjetljivosti - onaj u vidljivom području, gdje do apsorpcije i fotogeneracije dolazi u volumenu silicija, i onaj infracrveni, čije porijeklo je najvjerojatnije u području spoja silicija i organskog poluvodiča, prema modelu iz odjeljka 6.2. Iako je odziv najboljih pripremljenih hibridnih fotodioda još uvijek bar dva reda veličine slabiji od trenutno korištenih detektorskih tehnologija, prednost hibridne fotodiode leži u širokom spektralnom području osjetljivosti, koje obuhvaća vidljivo i blisko infracrveno područje. Izravno usporediva tehnologija, tzv. ”crni silicij”[6] [150] ima nešto uži no znatno jači spektralni odziv u bliskom infracrvenom području. Do sada demostrirani fotodetektori temeljeni na crnom siliciju nisu prikladni za telekomunikacijske primjene zbog loših elektroničkih svojstava fotodioda - fotodiode temeljene na crnom siliciju imaju loša diodana svojstva - pokazuju visoke tamne struje, vrlo niske napone otvorenog kruga i loša svojstva detekcije svjetlosti modulirane visokim frekvencijama kakve se koriste u telekomunikacijama [152]. Za sada je primjena crnog silicija ograničena na relativno spore fotodetektore korištene u CMOS kamerama s proširenom osjetljivošću u bliskom infracrvenom području do 1200 nm [17, 155].

Rezultati mjerenja jasno su pokazali da za sve tipove strukturiranja površine dolazi do značajnog pojačanja fotostruje potaknute infracrvenom svjetlošću. Najveće pojačanje pokazale su hibridne fotodiode pripremljene na podlogama silicija strukturiranog silicijskim mikropiramidama, dobivenim anizotropnim jetkanjem (100) orijentiranih pločica silicija. Strukturiranje u određenoj mjeri pogoršava općenito poželjna svojstva diode, kao što je ispravljački omjer, što je indikacija postojanja enrgijskih stanja na površini heterospoja koja uzrokuju rekombinaciju razdvojenih nositelja. Uz odabir optimalne pasivizacije površine, optimizaciju morfologije organskog sloja, dodatnu optimizaciju strukturiranja površine i enkapsulaciju fotodiode izgledna je mogućnost poboljšavanja elektrooptičkih svojstava hibridne fotodiode do razine na kojoj bi mogla biti upotrebljiva i u praktičnim primjenama.

[6] eng. *black silicon*



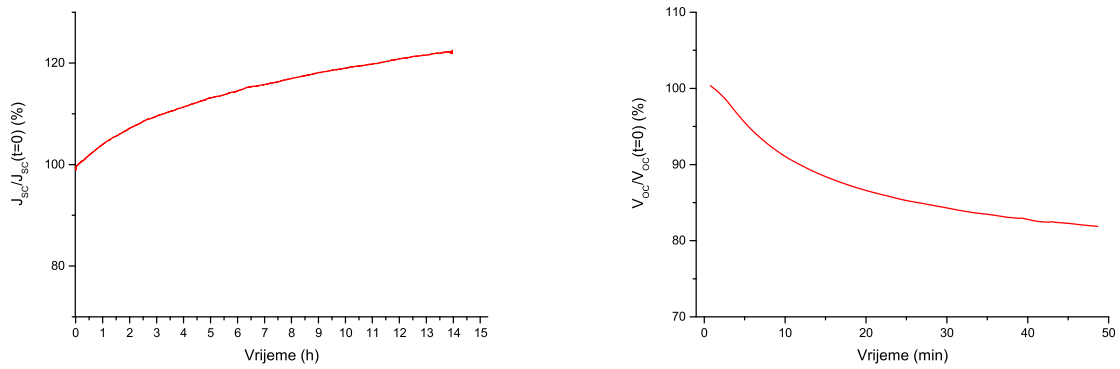
Slika 7.12: Izmjerena fotostruja kratkoga spoja fotodiode pripremljene na podlozi silicija strukturiranog mikropiramidama u ovisnosti o snazi osvjetljenja laserom valne duljine 1550 nm.

7.2.5 Linearnost i stabilnost fotodiode

Radi provjere linearnosti fotodiode izmjerena je ovisnost fotostruje kratkoga spoja fotodiode pripremljene na podlozi silicija strukturiranog mikropiramidama o intenzitetu infracrvene svjetlosti. Odmak od linearnosti mogao bi biti indikacija sporijeg mehanizma fotogeneracije struje, kao što bi mogla biti termalna generacija zbog grijanja uzorka i eventualnog postojanja parazitskog Seebeckovog učinka na kontaktima. U uvjetima kratkoga spoja fotodioda se pokazala potpuno linearnom (Slika 7.12).

Za mjerenja ugodivim laserom nije bilo moguće držati uzorak u visokom vakuumu tijekom mjerenja, pa je za izolaciju fotodioda od utjecaja atmosfere korištena posebno izrađena hermetički izolirana ćelija za safirnim optičkim prozorom (Slika 5.2a-c) . Uzorci su u ćeliju montirani unutar komore s kontroliranom atmosferom dušika[7], s udjelom manjim od 0,1 ppm kisika i vlage. Mjerenja su izvršena izvan komore s kontroliranom atmosferom. Kao potvrda stabilnosti fotodiode unutar ćelije izvršena su mjerenja struje kratkoga spoja i napona otvorenog kruga tijekom osvjetljenosti ugodivim laserom valne duljine 1550 nm koji je emitirao snagom od 10 mW. Tijekom 15 sati mjerenja izmjeren je porast struje kratkoga spoja za 20%, te se stabilnost struje kratkoga spoja pokazala dovoljnom za provođenje jednokratnih kratkotrajnih

[7] eng. *glovebox*, model UNILab proizvođača MBraun



(a) **(b)**

Slika 7.13: Mjerenja stabilnosti hibridne fotodiode temeljene na podlozi silicija strukturiranog mikropiramidama tijekom osvjetljenosti laserom valne duljine od 1550 nm i snage od 10 mW - **(a)** ovisnost struje kratkoga spoja o vremenu i **(b)** ovisnost napona otvorenog kruga o vremenu.

mjerenja na svježim uzorcima (Slika 7.13a). Mjerenjem napona kratkoga spoja ustanovljen je suprotan trend - napon kratkoga spoja je već tijekom jednoga sata izgubio 20% vrijednosti. Porast struje kratkoga spoja pratio je i porast tamne struje u reverznoj polarizaciji, što je pojava koja je uočena kod degradacije fotodiode u atmosferskim uvjetima, upravo kao i pad napona kratkoga spoja. Opažena nestabilnost fotodiode vjerojatno je posljedica nesavršene izolacije od atmosfere u ćeliji za mjerenje - poznato je da atmosferska vlaga i kisik mogu negativno utjecati na aluminijske kontakte, kao i na organske poluvodiče.

Za eventualnu praktičnu primjenu ovakve fotodiode vjerojatno će biti potrebna neka vrsta enkapsulacije, kao i optimizacija konfiguracije električnih kontakata.

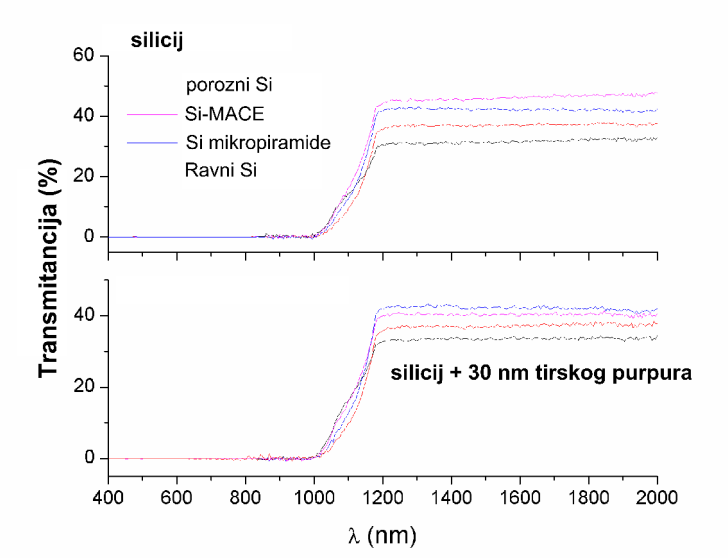
7.2.6 Pojačanje fotostruje strukturiranjem

Opažene razlike u fotostrujama djelomično su posljedica različite kvalitete prekrivanja silicija tirskim purpurom na različito strukturiranim podlogama. Dobar indikator kvalitete naparenog organskog sloja je napon otvorenog kruga, koji je manji u slučaju slabe prekrivenosti silicija organskim slojem, zbog jake rekombinacije na području metalnog kontakta aluminija i silicija na mjestima gdje silicij nije prekriven tirskim purpurom i gdje je došlo do djelomičnog kratkoga spoja između silicija i prednjeg kontakta. Najveći napon otvorenog spoja V_{OC} izmjeren je na površinama strukturiranima mikropiramidama, čemu je uzrok površina s ravnim plohama velikima u usporedbi s dimenzijama nanokristalića tirskog purpura u sloju - širina baze mikropiramide je 10-20 μm, a dimenzije nanokristalića tirskog purpura 200 nm. Dobra prekrivenost

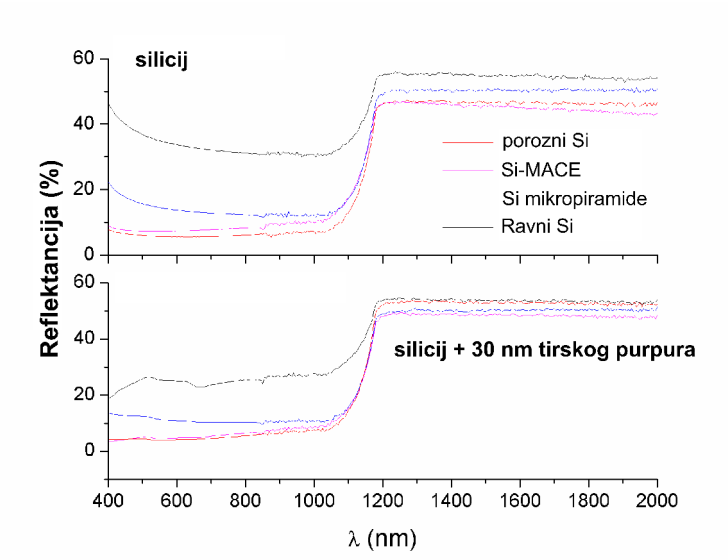
silicijskih mikropiramida slojem tirskog purpura vidljiva je na SEM snimkama na Slici 7.9 i Slici 7.8c. Slabije fotostruje i naponi otvorenog kruga opaženi su na ostalim površinama, uz najlošije rezultate na nanostrukturiranoj Si-MACE podlozi, na kojoj su dijelovi površine ostali nepokriveni tirskim purpurom. Ovaj argument stoji u usporedbi različito strukturiranih površina, no ravni nestrukturirani uzorci morali bi u tom slučaju imati superiorne napone otvorenog kruga u odnosu na bilo koju metodu strukturiranja, jer je pokrivenost na ravnim podlogama idealna. Očito sam postupak strukturiranja na neki za sada nepoznati način mijenja karakter površine i uzrokuje superiorne karakteristike fotodioda.

Kao pokušaj interpretacije pojačanja fotostruje na strukturiranim uzorcima izmjerena su optička svojstva podloga, s i bez organskog sloja. UV-VIS-NIR spektrometrom opremljenim s integracijskom sferom izmjereni su transmitancija i reflektancija ravnog uzorka i uzoraka strukturiranih različitim metodama. Pri upadu na uzorak dio svjetlosti biva transmitiran, dio reflektiran a dio apsorbiran, pa je apsorbancija uzoraka izračunata kao razlika upadne, transmitirane i reflektirane svjetlosti u rasponu od 200-2000 nm. Jedna od početnih pretpostavki za moguće pojačanje fotostruje je pojačana apsorpcija svjetlosti zbog učinaka zatočenja svjetlosti višestrukim refleksijama. Na Slici 7.14c vidljivo je da do zatočenja svjetlosti strukturiranjem uistinu dolazi u spektralnom području koje odgovara energijama fotona većima od energije energijskog procjepa u siliciju (do oko 1200 nm) - s i bez tirskog purpura, strukturiranje povećava apsorpciju u odnosu na ravni silicij do >90% za silicij, do >95% u slučaju silicija prekrivenog tankim slojem tirskog purpura. No, u bliskom infracrvenom području apsorbancija svih strukturiranih uzoraka osim makroporoznog silicija je 1-5% manja od ravnog silicija, što je u suprotnosti s opaženim jakim pojačanjima fotostruje kratkoga spoja. Uzorci strukturirani mikropiramidama, koji su pokazivali najveće pojačanje fotostruje kratkog spoja u odnosu na ravni silicij pokazuju najslabiju apsorpciju u infracrvenom području, što je jaka indikacija da do pojačanja fotostruje ne dolazi zbog učinaka zatočenja svjetlosti. Iz ovih mjerenja možemo sigurno zaključiti da do pojačanja fotostruje ne dolazi zbog zatočenja svjetlosti.

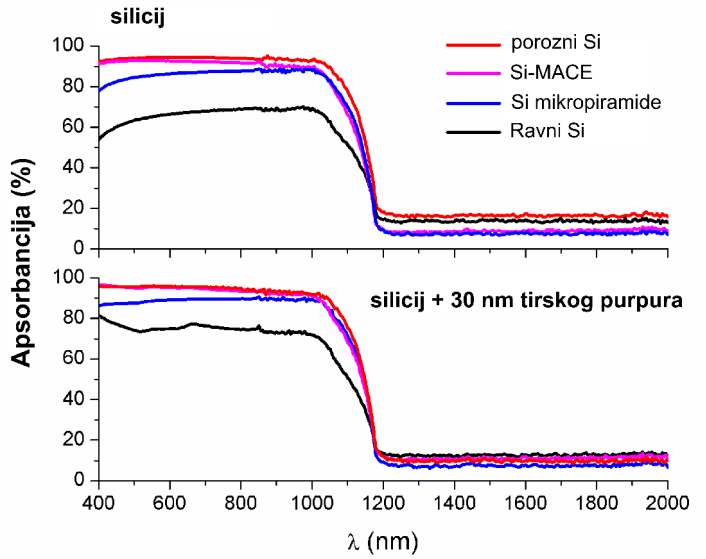
Druga moguća interpretacija povećanja fotostruje je povećanje površine kontakta između silicija i organskog poluvodiča u odnosu na ravni silicija. Za površine poroznog silicija i nanostrukturiranog MACE silicija nije bilo trivijalno odrediti površinu prekrivenu tirskim purpurom, no kod silicijskih mikropiramida, koje su pokazale i najveće povećanje fotostruje, prekrivenost tirskim purpurom je potpuna, kao što je bilo vidljivo iz SEM mikrografa. Stoga je na temelju SEM mikrografa tipične strukture silicijevih mikropiramida izrađen 3D model (Slika 7.15),



(a) transmitancija

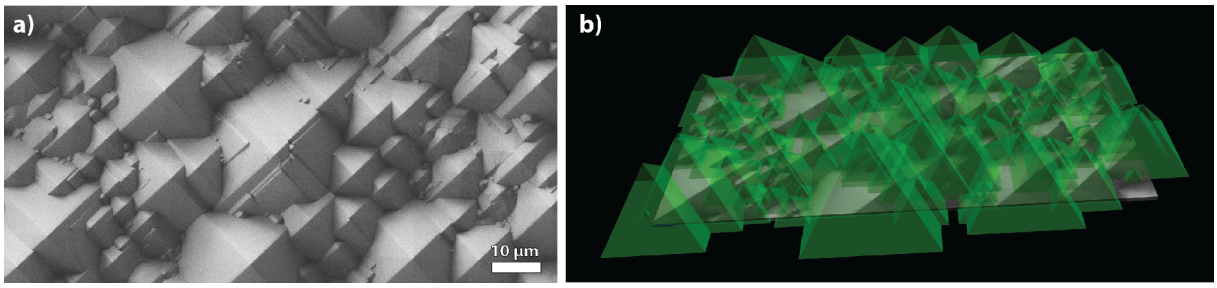


(b) reflektancija



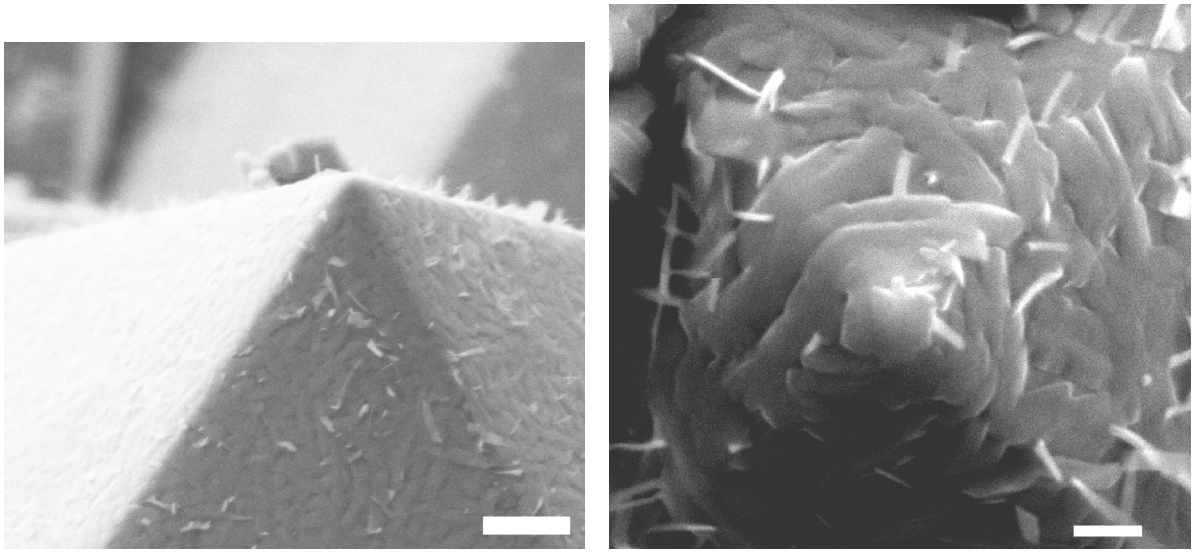
(c) apsorbancija

Slika 7.14: Optička svojstva strukturiranih podloga u usporedbi sa silicijem ravne površine



Slika 7.15: **(a)** SEM mikrograf mikropiramidama strukturirane površine silicija i **(b)** trodimenzionalni model izrađen prema istoj slici.

koristeći činjenicu da su piramide na (100) siliciju ograničene (111) ravninama, i stoga su sve međusobno geometrijski slične. Izračunom vanjske izložene površine u 3D modelu pokazano je da je površina silicijskim mikropiramidama strukturiranog uzorka samo za faktor 1,55 veća od ravne površine istih tlocrtnih dimenzija, dok je struja kratkoga spoja kod mikropiramidama strukturiranih podloga bila do dva reda veličine veća. Kod ostalih metoda strukturiranja možemo s velikom sigurnošću pretpostaviti da je izložena površina veća nego kod mikropiramida, no struje pojačanja manje su nego kod silicijskih mikropiramida. Stoga možemo zaključiti da niti geometrijsko povećanje efektivne površine spoja nije dominantan čimbenik kod pojačanja fotostruje strukturiranjem.



(a) **(b)**

Slika 7.16: SEM mikrografi vršaka mikropiramida prekrivenih tirskim purpurom **(a)** snimka pod nagibom od 35^o, veličina skale je 1 μm i **(b)** snimka iz tlocrtne perspektive, veličina skale je 200 nm. I sami vršci su vrlo dobro prekriveni organskim slojem.

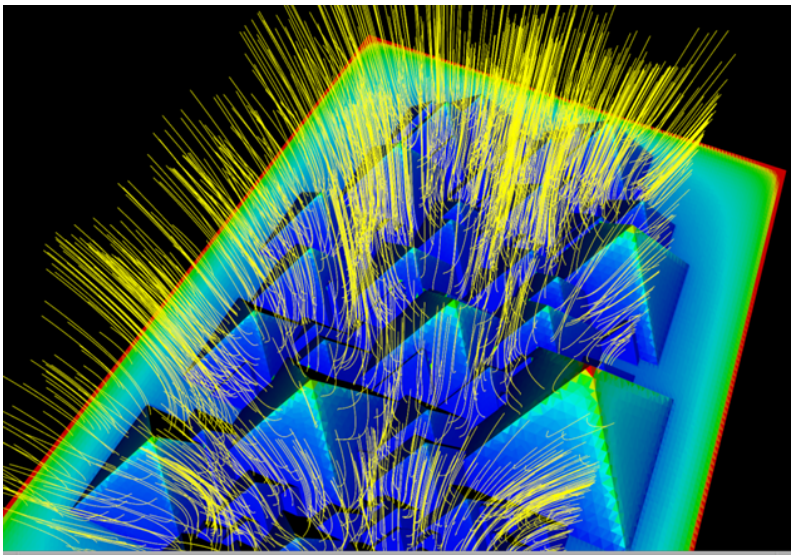
7.3 Model pojačanja fotostruje učincima koncentriranoga električnog polja

Uz ravne plohe površine i dobru pokrivenost slojem organskog poluvodiča, mikropiramide od podloga strukturiranih ostalim metodama posebno izdvajaju nasumično raspodijeljeni vrlo oštri šiljci piramida. Iako i kod ostalih metoda strukturiranja površine sadrže različite šiljate strukture, kod mikropiramida su svi vrhovi piramida jednaki, nisu zasjenjeni drugim strukturama tijekom depozicije i dobro su prekriveni organskim slojem (Slika 7.16).

Poznata je pojava koncentracije električnog polja na šiljatim strukturama (Slika 7.17), pa je razumno pretpostaviti da šiljate strukture poput vrhova mikropiramida mogu značajno utjecati na električna polja u području spoja silicija i poluvodiča.

Izrađeni su trodimenzionalni modeli piramidama strukturirane površine (Slika 7.17, Slika 7.18a, Slika 7.20b, Slika 7.21b), za koje su Robin Hood metodom numerički riješeni elektrostatski problemi uz zadani ekvipotencijalni rubni uvjet strukturirane površine. Robin Hood metoda vrlo dobro skalira s brojem elemenata površine N - računalna kompleksnost skalira s N^α gdje je $\alpha < 2$, potrebna računalna memorija skalira s N, dok numerička pogreška potencijala opada za mnogo redova veličine eksponencijalno s brojem iteracija, bez prisutnosti kritičnog usporavanja [156]. Ova metoda stoga omogućava brzi izračun izrazito velikih trodimenzionalnih elektrostatskih problema.

U elektrostatskom modelu pretpostavke su da je strukturirana površina metalnog karaktera



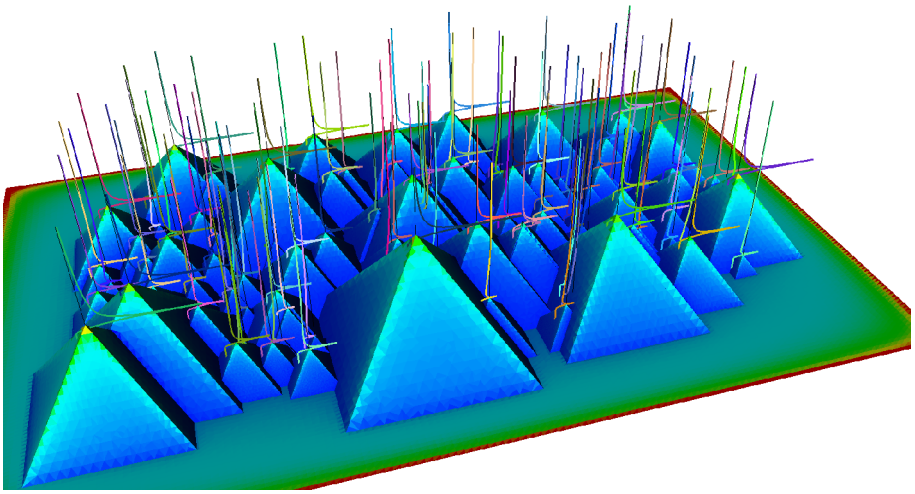
Slika 7.17: Prikaz elektrostatskog modela piramidama strukturirane površine. Površina je na zadanom potencijalu V_0, boja određuje gustoću naboja (rastuća gustoća od plave prema crvenoj boji), žutom linijom su prikazane silnice električnog polja.

i da je na zadanom potencijalu V_0. Za zadani trodimenzionalni model izračunat je potencijal i električno polje u prostoru. Na Slici 7.18a prikazana je izračunata apsolutna vrijednost komponente električnog polja okomitog na vrhove piramida. Boja na slici označava gustoću naboja na ekvipotencijalnoj plohi (gustoća raste od plave prema crvenoj boji). Vidljivo je da je najjače polje na najvišim piramidama, dok su manje piramide zasjenjene većima, u svojevrsnom Faradayevu kavezu. Na Slici 7.18b prikazani su grafovi koji prikazuju ovisnost apsolutne vrijednosti okomite komponente električnog polja duž okomica na kojima se nalaze vrhovi piramida u ovisnost o udaljenosti od baze piramida, u usporedbi s iznosom električnog polja ravne ploče. Izračunato pojačanje električnog polja u odnosu na polje ravne ploče najjače je na samom vrhu piramide, gdje ima i ekstrem, i do deset je puta jače od električnog polja ravne ploče.

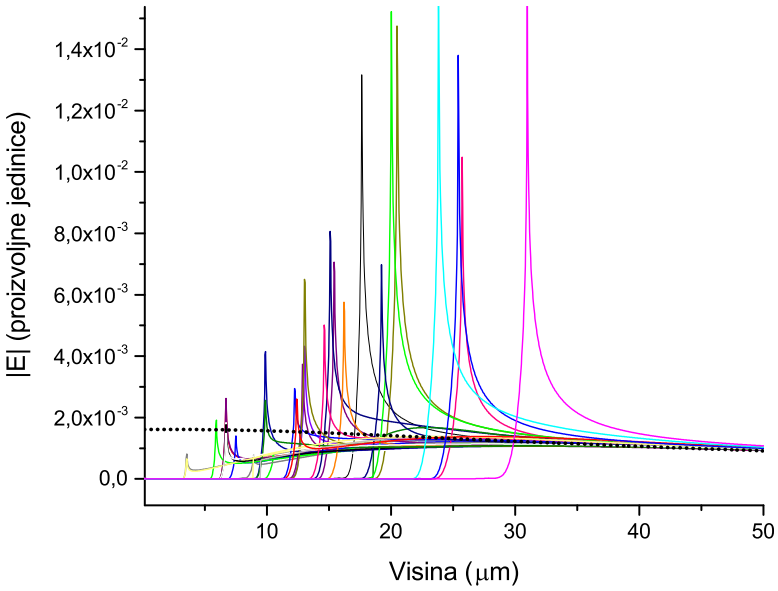
Jako električno polje u heterospoju može dovesti do svijanja vrpci, utjecati na transport između stanja - zamki u procjepu, uzrokovati ili modificirati plazmonske procese, a može i doprinijeti tuneliranju kroz barijeru Fowler-Nordheim tipom tuneliranja [157]. Emisija poljem, što je drugi naziv za Fowler-Nordheim tuneliranje, je proces tuneliranja elektrona kroz barijeru u prisustnosti jakog električnog polja. Fowler-Nordheim struja tuneliranja ovisi eksponencijalno o električnom polju [158]:

$$J = CE^2 e^{\frac{-\alpha}{E}} \tag{7.1}$$

gdje su C i α konstante ovisne o visini barijere ϕ_0 i efektivnim masama elektrona u (polu)vodiču

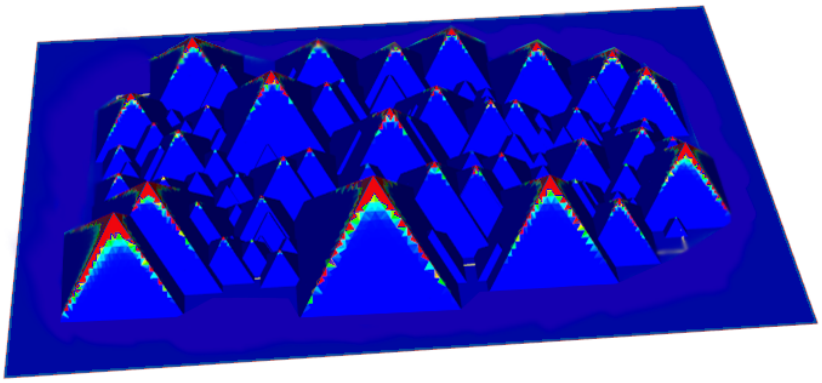


(a)

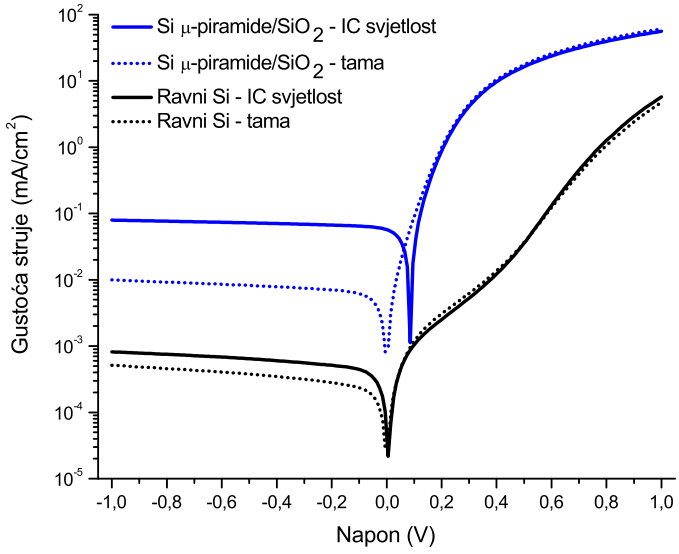


(b)

Slika 7.18: Elektrostatski model piramidama strukturirane površine na zadanom potencijalu V_0. **(a)** Trodimenzionalni prikaz strukturirane površine s grafom ovisnosti apsolutne vrijednosti električnog polja okomitog na bazu kroz vrh piramide u ovisnosti o udaljenosti od baze piramide. Boja označava gustoću naboja na površini rastući od plave prema crvenoj boji. **(b)** Usporedni prikaz ovisnosti apsolutne vrijednosti električnog polja na pravcu okomitom na bazu piramide koji prolazi kroz vrh piramide. Crnom bojom točkasto prikazano je električno polje koje bi imala ravna ploča. Vidljivo je da unutar piramide električno polje iščezava, jer je u elektrostatskom modelu površina modelirana kao površina metala. Električno polje na samom vrhu piramide i do nekoliko stotina nanometara od vrha je do red veličine jače od polja ravne ploče. Vidljivo je kako su manje piramide zasjenjene od većih, a neke od njih na vrhu zbog toga imaju i manje polje od električnog polja ravne ploče.



(a)



(b)

Slika 7.19: **(a)** Numerički izračun gustoće Fowler-Nordheim struje tuneliranja za mikropiramidama strukturiranu površinu, uz odabir konstanti C i α i odabira skaliranja takvog da se zorno prikaže pojačani tok struje kroz vrhove piramida i **(b)** J-V karakteristika mikropiramidama strukturirane hibridne heterodiode s tankim slojem SiO_2 između silicija i sloja tirskog purpura.

i dielektriku:

$$C = \frac{e^2}{8\pi h \phi_0} \frac{m_{PV}}{m_{DI}} \tag{7.2}$$

i

$$\alpha = \frac{8\pi}{3eh} \sqrt{2 m_{oks} e^3 \phi_0^3}. \tag{7.3}$$

Na Slici 7.19a prikazani su rezultati izračuna Fowler-Nordheim struje tuneliranja uz odabir parametara C i α te električnog polja takvih da se može zorno pokazati pojačani tok struje kroz vrhove mikropiramida na kojima je koncentrirano jako električno polje. Zbog jake osjetljivosti

izraza 7.1 na konstantu α vrlo lako se može dogoditi da ukupna gustoća struje na strukturiranom uzorku bude nekoliko redova veličine veća nego kod tuneliranja iz ravne površine.

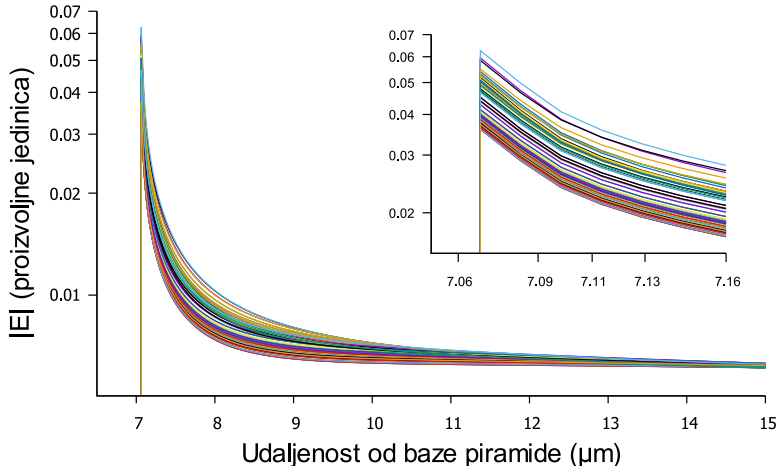
7.3.1 Eksperimentalne indikacije valjanosti modela

Vrlo jako pojačanje struje u odnosu na planarni uzorak opaženo je kod mikropiramidama strukturirane hibridne heterodiode na kojoj je prije nanošenja tirskog purpura kemijskim putem deponirano 2-3 nm oksida, što je dovelo do vrlo loših karakteristika planarnih uzoraka. No, na mikropiramidama strukturiranim uzorcima izmjerena je čak do 700 puta jača fotostruja, uz vrlo dobre diodne karakteristike - izmjeren je napon otvorenog kruga od 100 mV, dvostruko veći nego kod usporedivih silicijskim mikropiramidama strukturiranih podloga bez oksidnog sloja. Tanki sloj oksida također je značajno poboljšao svojstva fotodiode u blokirajućem smjeru (Slika 7.19b). Iako su apsolutne vrijednosti fotostruje do red veličine niže nego kod fotodioda pripremljenim u jednakim uvjetima bez oksidnog sloja, i dalje su te fotostruje za do red veličine više nego kod planarnih uzoraka bez oksidnog sloja pripremljenim u jednakim uvjetima.

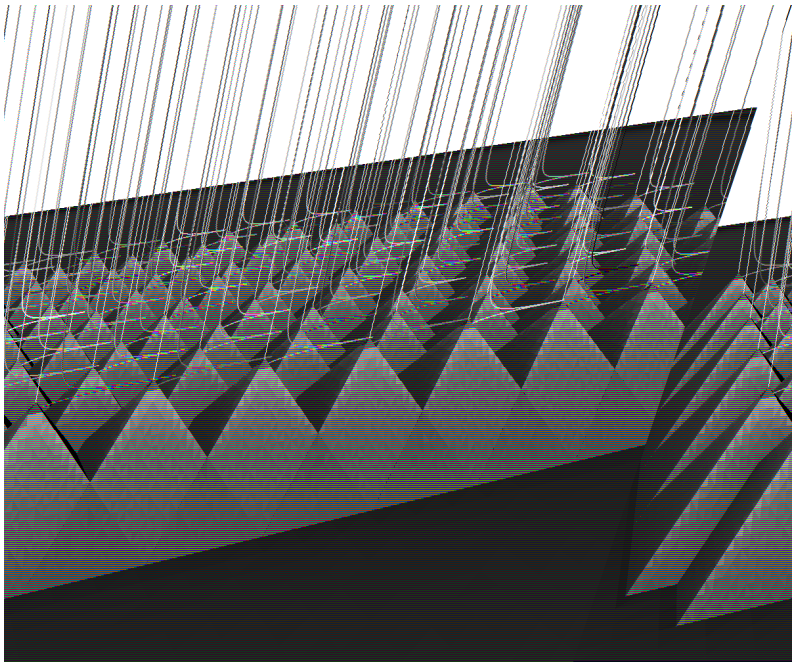
Iako kod hibridnih heterodioda bez oksidnog sloja nije uočeno postojanje barijere na sučelju, nije isključeno njeno postojanje, dok je nanošenjem oksida uvedena barijera u vidu tankog sloja dielektrika. Poznato je da do emisije poljem, odnosno Fowler-Nordheim tuneliranja dolazi upravo na sučeljima s tankim slojevima dielektrika [159]. Rezultati sa Slike 7.19 zorno pokazuju da koncentrirano električno polje uz prisutnost barijere može dovesti do jakog pojačanja struje, stoga ne možemo isključiti pojačanje poljem kao mogući mehanizam opaženog pojačanja fotostruje.

7.3.2 Optimizacija numeričkim modeliranjem

Ukoliko je pojačanje fotostruje uistinu uzrokovano lokalnim pojačanjem električnog polja na vrhovima piramida, postavlja se pitanje optimiziranja geometrije supstrata koja bi dala najjaču fotostruju. Na Slikama 7.18a, 7.18b i 7.19a prikazani su rezultati modeliranja polja i Fowler-Nordheim struje tuneliranja za uzorak nasumičnih mikropiramida. Na slikama je vidljivo da upravo vrh najviše piramide nosi većinu naboja, te je na njemu i najjače električno polje, kao i najveća struja tuneliranja, dok su ostale manje piramide zasjenjene najvećom. Kod svih uzorka nasumično raspodijeljenih piramida realno je pretpostaviti da je stoga najjače polje kao i većina struje raspodijeljena na mali broj visokih piramida, čak i na skali čitave fotodiode. Stoga se nameće pitanje što bi se dogodio s pojačanjem struje kada bi sve piramide bile jednake visine, i



(a)

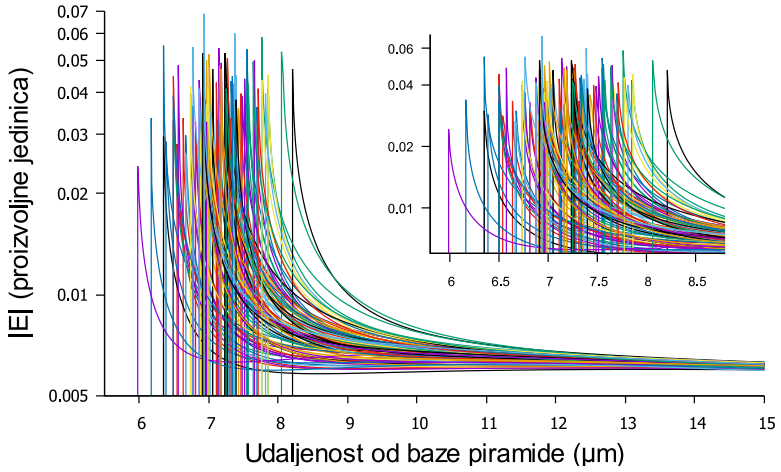


(b)

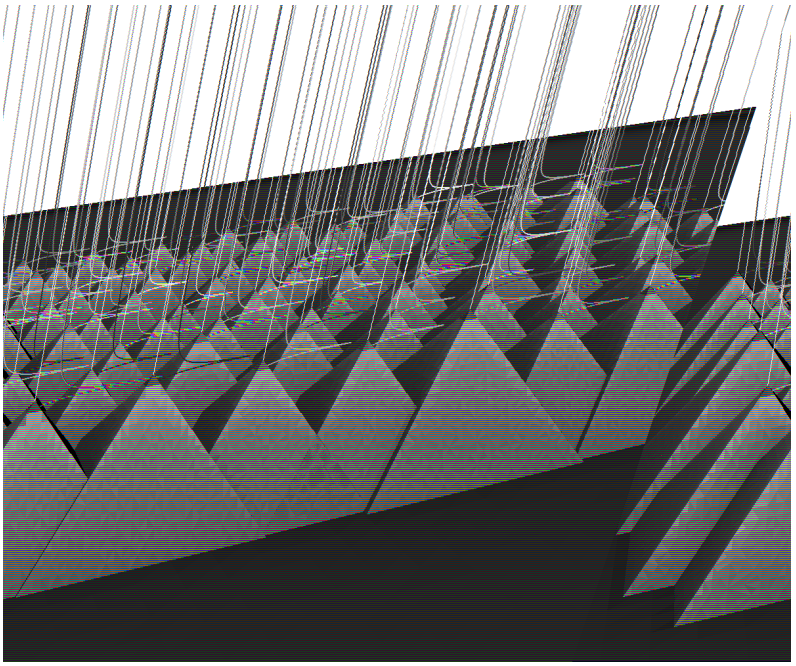
Slika 7.20: Prikaz rješenja elektrostatske raspodjele električnog polja na uređenom polju metalnih mikropiramida jednake visine *h*.

na koji način bi pojačanje ovisilo o gustoći distribucije piramida, njihovom razmaku i visini, te o distribuciji njihovih visina ukoliko ne bi sve bile jednake. Ovaj zanimljiv problem bit će tema rada koji je u fazi pripreme, no već sada možemo natuknuti odgovore.

Na Slici 7.20 prikazana su rješenja numeričkog modela elektrostatskog problema u kojemu je zadana ekvipotencijalna površina strukturirana mikropiramidama jednakih visina (Slika 7.20a i 7.20b). Na Slici 7.21 prikazana su rješenja istoga problema, u kojemu su visine mikropiramida raspodijeljene po Gaussovoj raspodjeli sa srednjom visinom istom kao kod piramida jednakih visina, i standardnom devijacijom od 10% srednje visine. Ova dva slučaja izabrana



(a)

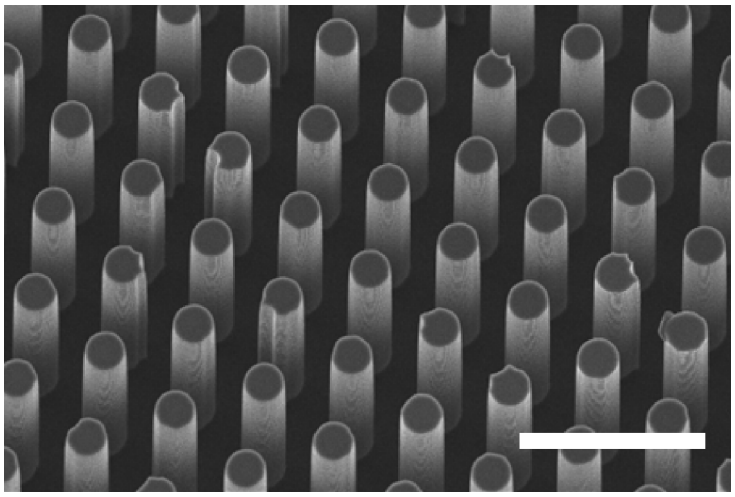


(b)

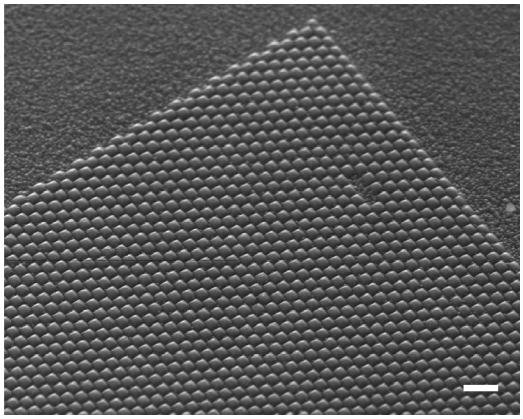
Slika 7.21: Prikaz rješenja elektrostatske raspodjele električnog polja na uređenom polju metalnih mikropiramida čije su visine h raspodijeljene po normalnoj raspodjeli centriranoj oko h i sa standardnom devijacijom od $0{,}1h$.

su da bi se modelirala razlika između idealnog slučaja kada su sve piramide jednake, i realne raspodjele visina mikropiramida kakve se mogu eksperimentalno pripremiti.

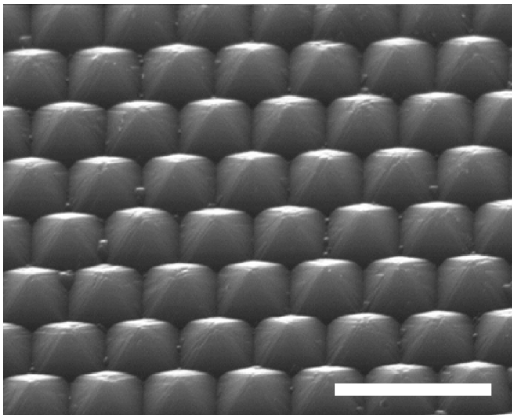
Pretpostavka je da je površina piramida savršen vodič i ekvipotencijalna ploha. Na Slikama 7.20b i 7.21b bojama su prikazane izračunate površinske gustoće naboja, na način da gustoća naboja raste od plave prema crvenoj boji, a apsolutna vrijednost električnog polja okomito na bazu piramide kroz vrh piramide prikazana je grafički uz svaki vrh. Na Slikama 7.20a i 7.21a prikazani su grafovi ovisnosti apsolutne vrijednosti električnog polja na pravcu koji je okomit na bazu piramide i prolazi kroz njen vrh u ovisnosti o udaljenosti od baze piramide, za svaku



(a)



(b)



(c)

Slika 7.22: Uređeno polje mikropiramida **(b)** i **(c)**, pripremljeno anizotropnim jetkanjem **(a)** polja silicijskih mikrostupića, koje je dobiveno litografski definiranim jetkanjem reaktivnim ionima Bosch procesom silicijskih podloga (100) orijentacije. Veličina skale na svim slikama je 20 μm.

modeliranu piramidu. Indikativna vrijednost koja označava pojačanje električnog polja je električno polje na samom vrhu piramide, koje se na 3D slikama vidi kao krivulja s ishodištem na vrhu svake piramide.

U oba slučaja pojačanja električnog polja usporediva su s pojačanjem najveće piramide u slučaju nasumično raspodijeljenih piramida (Slika 7.18b), no kod uređenog polja piramida broj piramida s velikim pojačanjem polja veći je nego u slučaju nasumično raspodijeljenih piramida. Bez ulaska u detaljniju analizu koja tek treba biti provedena, vidljivo je da postoji potencijal za dodatno pojačanje fotostruje korištenjem uređenog polja mikropiramida. Eksperiment u kojemu bi bila uspoređena dva slučaja - hibridne fotodiode pripremljene na podlogama silicija strukturiranog nasumičnim i uređenim mikropiramidama - stoga ima potencijal ponuditi odgovor na pitanje mehanizma pojačanja fotostruje. Ukoliko bi fotostruja bila značajno pojačana kod uređenih piramida, i ako bi to pojačanje skaliralo s brojem piramida na području heterospoja, to bi

bio jasan signal da je za pojačanje fotostruje odgovorno lokalno pojačanje električnog polja na vrhu mikropiramida.

Nedavno smo demonstrirali mogućnost pripreme podloga uređenih mikropiramida, u suradnji s LMSC laboratorijem na EPFL, Lausanne (Slika 7.22). Uređena polja mikropiramida pripremljena su anizotropnim jetkanjem uređenih polja silicijskih mikrostupića dobivenih litografski definiranim jetkanjem reaktivnim ionima Bosch procesom na podlogama (100) orijentiranog silicija. Vrhovi piramida bivaju definirani središtem baze mikrostupića, dok je veličina mikropiramide definirana razmakom između stupića. Klasičnom litografijom ili izravnim laserskim pisačem moguće je postići razlučivost od nešto ispod 1 μm, no litografijom s pomakom faze ili litografijom elektronskom zrakom moguće je pripremiti i nanostrukturirane stupiće, a samim time i piramide.

Ova istraživanja potencijalno mogu odgovoriti na mnoga važna pitanja, no istovremeno su eksperimentalno zahtjevna jer se priprema mikrostupića odvija u mikroelektronički čistom prostoru u više koraka, pa je za nastavak istraživanja poretbno osigurati projektnu potporu. U skoroj budućnosti u planu je još nekoliko različitih eksperimenata koji bi pomogli razjasniti mehanizam pojačanja fotostruje, što će biti ključno za postizanje daljnjih poboljšanja svojstava fotodiode koja bi mogla dovesti i do eventualne primjene.

8. ZAKLJUČAK

Proširenje spektralne osjetljivosti silicija za detekciju infracrvene svjetlosti od velikog je interesa za optoelektroniku budućnosti, no još se nije pojavila tehnologija proširenja spektralne osjetljivosti silicija kompatibilna silicijskom CMOS procesu koja bi svojstvima nadmašila karakteristike InGaAs fotodioda, pogotovo za primjene u telekomunikacijama.

Ovim radom nastavljen je rad na istraživanju fotodioda temeljenih na heterospoju silicija i organskih poluvodiča, i uspješno je integriran pristup jednostavnom i pristupačnom strukturiranju površine silicija s ranije istraživanim planarnim anorgansko-organskim hibridnim fotodiodama temeljenim na heterospoju. Ispitivanjem različitih metoda strukturiranja podloge višestruko je - do dva reda veličine - pojačan odziv strukturiranih fotodioda u usporedbi s planarnima. Različitim metodama kemijskog strukturiranja pripremljene su podloge strukturirane na skalama od 10 nm do 20 μm, od kojih su sve pokazale višestruko pojačanje generirane fotostruje u usporedbi s fotodiodama pripremljenima na ravnim podlogama. Vrijednosti odziva u telekomunikacijski relevantnom spektralnom području od 1,3-1,6 μm ostvarene s najboljim strukturiranim podlogama iznosile su 1-2 mA/W pri uvjetima kratkoga spoja (0 V prednapona), do oko 5 mA/W pri primijenjenih 1 V napona reverzne polarizacije. Ove vrijednosti predstavljaju 10-struko poboljšanje u odnosu na prethodno najbolju poznatu silicij/organsku fotodiodu osjetljivu u bliskom infracrvenom području, uz zadržavanje dobrih diodnih svojstava.

Ovime je pokazano da heterospoj nano- i mikro-strukturiranog silicija p-tipa s organskim poluvodičem n-tipa ima potencijal kao novi koncept za proširenje spektralne osjetljivosti silicija prema bliskom infracrvenom području. Korištenje prirodnog pigmenta tirskog purpura čini ovaj pristup ekološki prihvatljivijim od ustaljene tehnologije temeljene na binarnim i ternarnim poluvodičima koji se pripremaju od toksičnih prekursrora i uz mnogo opasnog tehnološkog otpada. Priprema hibridnih fotodioda uključuje metode mokrog kemijskog jetkanja i standardne fizikalne vakuumske depozicije naparavanjem, što su tipične metode koje se koriste za izradu silicijskih integriranih elektroničkih elemenata.

Eksperimentalno postignuti napredak otvorio je i nova pitanja, od kojih je najzanimljivije

ono o porijeklu pojačanja fotostruje, koje je značajno veće od očekivanoga. Eksperimentalno su isključeni neki od mogućih mehanizama pojačanja - zatočenje svjetlosti i povećanje efektivne površine fotodiode strukturiranjem ne čine se izglednim kandidatima za opaženo pojačanje fotostruje.

Najveće pojačanje opaženo je za podlogu strukturiranu mikropiramidama, koje karakteriziraju vrlo oštri vrhovi. Poznato je da šiljati oblici mogu uzrokovati značajno pojačanje električnog polja, u ovom slučaju na granici silicija i organskog poluvodiča, gdje dolazi do apsorpcije infracrvene svjetlosti. Ova pretpostavka potkrijepljena je numeričkim modelom, kojim je pokazano da dolazi do značajnog višestrukog pojačanja električnog polja blizu vrha piramide. Kod mehanizama transporta koji pokazuju ovisnost o električnom polju poput Fowler-Nordheim tuneliranja, struja o polju ovisi eksponencijalno, pa bi takav mehanizam mogao biti jedan od izglednih kandidata za objašnjenje opaženog pojačanja fotostruje. Ova pojava zahtijeva daljnje istraživanje, i ako se pretpostavka o poljem pojačanoj fotostruji pokaže ispravnom, takav model pojačanja mogao bi pronaći brojne primjene za optimizaciju planarnih elektroničkih elemenata uvođenjem šiljatih struktura na površinu.

Istraživanje ovoga sustava daleko je od završenog, i mnoga pitanja još ostaju otvorena - razotkrivanje pravog mehanizma generiranja fotostruje u infracrvenom području i razjašnjavanje mehanizma opaženog pojačanja fotostruje goruća su pitanja. Kada na ova pitanja pronađemo odgovore, bit će širom otvorena vrata mogućim širokim primjenama hibridne tehnologije.

Bibliografija

[1] ISO. International standard ISO 20473 (Optics and photonics - Spectral bands), 2007.

[2] Emil W. Ciurczak Donald A. Burns, urednik. *Handbook of Near-Infrared Analysis*. CRC PR inc., 2007.

[3] Edward Stark i Karen Luchter. NIR instrumentation technology. *NIR news*, 16(1):13, 2005.

[4] R.D. Hudson i J.W. Hudson. The military applications of remote sensing by infrared. *Proceedings of the IEEE*, 63(1):104–128, 1975.

[5] Sergio Cubero, Nuria Aleixos, Enrique Moltó, Juan Gómez-Sanchis, i Jose Blasco. Advances in machine vision applications for automatic inspection and quality evaluation of fruits and vegetables. *Food Bioprocess Technol*, 4(4):487–504, 2010.

[6] B Schrader, B Dippel, I Erb, S Keller, T Löchte, H Schulz, E Tatsch, i S Wessel. NIR Raman spectroscopy in medicine and biology: results and aspects. *Journal of Molecular Structure*, 480-481:21–32, 1999.

[7] E. Ben-Dor i A. Banin. Near-infrared analysis as a rapid method to simultaneously evaluate several soil properties. *Soil Science Society of America Journal*, 59(2):364, 1995.

[8] E. W Van Stryland M Bass, J. M. Enoch i W. L. Wolfe, urednici. *OSA Fiber Optics Handbook*. McGraw-Hill, 2001.

[9] E Fred Schubert, Thomas Gessmann, i Jong Kyu Kim. *Light emitting diodes*. Wiley Online Library, 2005.

[10] Maurizio Casalino. Internal photoemission theory: Comments and theoretical limitations on the performance of near-infrared silicon Schottky photodetectors. *IEEE Journal of Quantum Electronics*, 52(4):1–10, 2016.

[11] Maurizio Casalino, Giuseppe Coppola, Mario Iodice, Ivo Rendina, i Luigi Sirleto. Near-infrared sub-bandgap all-silicon photodetectors: State of the art and perspectives. *Sensors*, 10(12):10571–10600, 2010.

[12] Jonathan P. Mailoa, Austin J. Akey, Christie B. Simmons, David Hutchinson, Jay Mathews, Joseph T. Sullivan, Daniel Recht, Mark T. Winkler, James S. Williams, Jeffrey M. Warrender, Peter D. Persans, Michael J. Aziz, i Tonio Buonassisi. Room-temperature sub-band gap optoelectronic response of hyperdoped silicon. *Nature Communications*, 5, 2014.

[13] N. Daldosso i L. Pavesi. Nanosilicon photonics. *Laser & Photonics Review*, 3(6):508–534, 2009.

[14] James Edward Carey III i Eric Mazur. Silicon-based visible and near-infrared optoelectric devices. *US Patent 7,057,256*, 2006.

[15] K. Yamamoto, A. Sakamoto, T. Nagano, i K. Fukumitsu. NIR sensitivity enhancement by laser treatment for Si detectors. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 624(2):520–523, 2010.

[16] Michael A. Sheehy, Brian R. Tull, Cynthia M. Friend, i Eric Mazur. Chalcogen doping of silicon via intense femtosecond-laser irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, 137(1-3):289–294, 2007.

[17] M. U. Pralle, J. E. Carey, H. Homayoon, S. Alie, J. Sickler, X. Li, J. Jiang, D. Miller, C. Palsule, i J. McKee. Black silicon enhanced photodetectors: a path to IR CMOS. In Bjorn F. Andresen, Gabor F. Fulop, i Paul R. Norton, urednici, *Proc. SPIE 7660, Infrared Technology and Applications XXXVI*, page 76600N. SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2010.

[18] Zhenhua Sun, Zhike Liu, Jinhua Li, Guo an Tai, Shu-Ping Lau, i Feng Yan. Infrared photodetectors based on CVD-grown graphene and PbS quantum dots with ultrahigh responsivity. *Adv. Mater.*, 24(43):5878–5883, 2012.

[19] Basant Chitara, L. S. Panchakarla, S. B. Krupanidhi, i C. N. R. Rao. Infrared photodetectors based on reduced graphene oxide and graphene nanoribbons. *Adv. Mater.*, 23(45):5419–5424, 2011.

[20] Basudev Pradhan, Kristina Setyowati, Haiying Liu, David H. Waldeck, i Jian Chen. Carbon nanotube-polymer nanocomposite infrared sensor. *Nano Letters*, 8(4):1142–1146, 2008.

[21] J.M. Xu. Highly ordered carbon nanotube arrays and IR detection. *Infrared Physics & Technology*, 42(3-5):485–491, 2001.

[22] Xing Zhou, Lin Gan, Qi Zhang, Xing Xiong, Huiqiao Li, Zhiqiang Zhong, Junbo Han, i Tianyou Zhai. High performance near-infrared photodetectors based on ultrathin SnS nanobelts grown via physical vapor deposition. *J. Mater. Chem. C*, 4(11):2111–2116, 2016.

[23] Edward H. Sargent. Solar cells, photodetectors, and optical sources from infrared colloidal quantum dots. *Adv. Mater.*, 20(20):3958–3964, 2008.

[24] Gebhard J. Matt, Thomas Fromherz, Guillaume Goncalves, Christoph Lungenschmied, Dieter Meissner, i Serdar N. Sariciftci. Sensing infrared light with an organic/inorganic hetero-junction. In *Interface Controlled Organic Thin Films*, volume 129 of *Springer Proceedings in Physics*, pages 153–157. Springer Science + Business Media, 2009.

[25] Gebhard J. Matt, Thomas Fromherz, Mateusz Bednorz, Saeid Zamiri, Guillaume Goncalves, Christoph Lungenschmied, Dieter Meissner, Helmut Sitter, N. Serdar Sariciftci, Christoph J. Brabec, i Günther Bauer. Fullerene sensitized silicon for near- to mid-infrared light detection. *Adv. Mater.*, 22(5):647–650, 2010.

[26] G. J. Matt, T. Fromherz, M. Bednorz, H. Neugebauer, N. S. Sariciftci, i G. Bauer. Fullerene sensitized silicon for near- to mid-infrared light detection. *physica status solidi (b)*, 247(11-12):3043–3046, 2010.

[27] Louis-Philippe Boivin. Spectral responsivity of various types of silicon photodiode at oblique incidence: comparison of measured and calculated values. *Appl. Opt.*, 40(4):485, 2001.

[28] Vedran Đerek, Eric Daniel Głowacki, Mykhailo Sytnyk, Wolfgang Heiss, Marijan Marciuš, Mira Ristić, Mile Ivanda, i Niyazi Serdar Sariciftci. Enhanced near-infrared response of nano-and microstructured silicon/organic hybrid photodetectors. *Applied Physics Letters*, 107(8):083302, 2015.

[29] V. Đerek, E. D. Głowacki, M. Bednorz, S. Demchyshyn, N. S. Sariciftci, i M. Ivanda. Nano- and micro-structured silicon for hybrid near-infrared photodetectors. In Laurent Vivien, Lorenzo Pavesi, i Stefano Pelli, urednici, *Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits V*. SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2016.

[30] Dario Hrupec Vjera Lopac, urednik. *Hrvatsko nazivlje u fizici*, volume 10 of *Terminološki rječnici Strune*. Institut za hrvatski jezik i jezikoslovlje, 2015.

[31] G. Ledoux, J. Gong, F. Huisken, O. Guillois, i C. Reynaud. Photoluminescence of size-separated silicon nanocrystals: Confirmation of quantum confinement. *Appl. Phys. Lett.*, 80(25):4834, 2002.

[32] Michael J Sailor. *Porous silicon in practice: preparation, characterization and applications*. John Wiley & Sons, 2012.

[33] Subramani Thiyagu, Chen-Chih Hsueh, Chien-Ting Liu, Hong-Jhang Syu, Tzu-Ching Lin, i Ching-Fuh Lin. Hybrid organic–inorganic heterojunction solar cells with 12efficiency by utilizing flexible film-silicon with a hierarchical surface. *Nanoscale*, 6(6):3361–3366, 2014.

[34] M. Morita, T. Ohmi, E. Hasegawa, M. Kawakami, i M. Ohwada. Growth of native oxide on a silicon surface. *Journal of Applied Physics*, 68(3):1272, 1990.

[35] K.R. Williams i R.S. Muller. Etch rates for micromachining processing. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 5(4):256–269, 1996.

[36] K.R. Williams, K. Gupta, i M. Wasilik. Etch rates for micromachining processing-part II. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 12(6):761–778, 2003.

[37] Hélder A. Santos. *Porous silicon for biomedical applications*. Elsevier, 2014.

[38] Kurt W Kolasinski. The mechanism of si etching in fluoride solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 5(6):1270–1278, 2003.

[39] William L Bailey, Michael G Coleman, Cynthia B Harris, i Israel A Lesk. Texture etching of silicon: method. *US patent 4,137,123*, 1979. US Patent 4,137,123.

[40] H. Seidel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, i . orientation dependence and behavior of passivation layers. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11):3612, 1990.

[41] H. Seidel. Anisotropic etching of crystalline silicon in alkaline solutions, ii . influence of dopants. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(11):3626, 1990.

[42] Werner Kern. The evolution of silicon wafer cleaning technology. *Journal of the Electrochemical Society*, 137(6):1887–1892, 1990.

[43] P. Papet, O. Nichiporuk, A. Kaminski, Y. Rozier, J. Kraiem, J.-F. Lelievre, A. Chaumartin, A. Fave, i M. Lemiti. Pyramidal texturing of silicon solar cell with TMAH chemical anisotropic etching. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 90(15):2319–2328, 2006.

[44] K. Biswas i S. Kal. Etch characteristics of KOH, TMAH and dual doped TMAH for bulk micromachining of silicon. *Microelectronics Journal*, 37(6):519–525, 2006.

[45] Shankar Dutta, Md Imran, P. Kumar, R. Pal, P. Datta, i R. Chatterjee. Comparison of etch characteristics of KOH, TMAH and EDP for bulk micromachining of silicon (110). *Microsystem Technologies*, 17(10-11):1621–1628, 2011.

[46] Ghenadii Korotcenkov. *Porous Silicon: From Formation to Application: Formation and Properties, Volume One: Formation and Properties*. CRC Press, 2016.

[47] Emily J Anglin, Lingyun Cheng, William R Freeman, i Michael J Sailor. Porous silicon in drug delivery devices and materials. *Advanced drug delivery reviews*, 60(11):1266–1277, 2008.

[48] V Lehmann i Ulrich Gösele. Porous silicon formation: a quantum wire effect. *Applied Physics Letters*, 58(8):856–858, 1991.

[49] Simon M Sze i Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2006.

[50] Volker Lehmann. *Electrochemistry of silicon: instrumentation, science, materials and applications*. Wiley-VCH, 2002.

[51] K. Barla, G. Bomchil, R. Herino, J.C. Pfister, i J. Baruchel. X-ray topographic characterization of porous silicon layers. *Journal of Crystal Growth*, 68(3):721–726, 1984.

[52] K. Barla, R. Herino, G. Bomchil, J.C. Pfister, i A. Freund. Determination of lattice parameter and elastic properties of porous silicon by X-ray diffraction. *Journal of Crystal Growth*, 68(3):727–732, 1984.

[53] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, i T. Baumbach. X-ray diffraction and reflectivity studies of thin porous silicon layers. *MRS Proc.*, 452, 1996.

[54] J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, i K. K. Unger. Recommendations for the characterization of porous solids (technical report). *Pure and Applied Chemistry*, 66(8), 1994.

[55] V. Lehmann. The physics of macropore formation in low doped n-type silicon. *Journal of The Electrochemical Society*, 140(10):2836, 1993.

[56] H. Föll, M. Christophersen, J. Carstensen, i G. Hasse. Formation and application of porous silicon. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 39(4):93–141, 2002.

[57] Kurt W Kolasinski. Electron transfer during metal-assisted and stain etching of silicon. *Semiconductor Science and Technology*, 31(1):014002, 2015.

[58] Kurt W Kolasinski i Julia Yadlovskiy. Stain etching of silicon with V_2O_5. *physica status solidi (c)*, 8(6):1749–1753, 2011.

[59] Kurt W. Kolasinski. Bubbles: A review of their relationship to the formation of thin films and porous materials. *Mesoporous Biomaterials*, 1(1), 2014.

[60] C.M.A Ashruf, P.J French, P.M.M.C Bressers, i J.J Kelly. Galvanic porous silicon formation without external contacts. *Sensors and Actuators A: Physical*, 74(1-3):118–122, 1999.

[61] X. H. Xia, C. M. A. Ashruf, P. J. French, i J. J. Kelly. Galvanic cell formation in silicon/metal contacts: The effect on silicon surface morphology. *Chemistry of Materials*, 12(6):1671–1678, 2000.

[62] Kuiqing Peng, Yin Wu, Hui Fang, Xiaoyan Zhong, Ying Xu, i Jing Zhu. Uniform, axial-orientation alignment of one-dimensional single-crystal silicon nanostructure arrays. *Angewandte Chemie International Edition*, 44(18):2737–2742, 2005.

[63] L. T. Canham. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. *Appl. Phys. Lett.*, 57(10):1046, 1990.

[64] S. R. Forrest. Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier devices. *Appl. Phys. Lett.*, 41(1):90, 1982.

[65] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, i P. H. Schmidt. Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. I. Theory with applications to organic thin films and prototype devices. *J. Appl. Phys.*, 55(6):1492, 1984.

[66] S. R. Forrest, M. L. Kaplan, i P. H. Schmidt. Organic-on-inorganic semiconductor contact barrier diodes. II. dependence on organic film and metal contact properties. *J. Appl. Phys.*, 56(2):543, 1984.

[67] William M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 96th Edition*. Taylor & Francis Ltd., 2016.

[68] Vedran Đerek. Priprema i karakterizacija poroznog silicija dobivenog kemijskim metodama. Diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek, 2011.

[69] B. Sapoval C. Hermann. *Physics of Semiconductors*. Springer, 2003.

[70] Helmut Sitter, Andrei Andreev, Gebhart Matt, i N. S. Sariciftci. Hot-wall-epitaxy - the method of choice for the growth of highly ordered organic epilayers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 385(1):51–60, 2002.

[71] James R. Sheats. Manufacturing and commercialization issues in organic electronics. *Journal of Materials Research*, 19(07):1974–1989, 2004.

[72] Noel S. Bayliss i J. C. Riviere. Photoconductivity of naphthalene and anthracene. *Nature*, 163(4150):765–765, 1949.

[73] A.G. Chynoweth i W.G. Schneider. The photoconductivity of anthracene. I. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1021, 1954.

[74] A. G. Chynoweth. The effect of oxygen on the photoconductivity of anthracene. II. *The Journal of Chemical Physics*, 22(6):1029, 1954.

[75] D. M. J. Compton, W. G. Schneider, i T. C. Waddington. Photoconductivity of anthracene. III. *The Journal of Chemical Physics*, 27(1):160, 1957.

[76] W. Okamato, Y.; Brenner. *Organic Semiconductors*. Reinhold Publishing Corporation: New York, 1964.

[77] H. Kallmann i M. Pope. Positive hole injection into organic crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 32(1):300, 1960.

[78] H. Kallmann i M. Pope. Bulk conductivity in organic crystals. *Nature*, 186(4718):31–33, 1960.

[79] Johannes Thiele. Zur kenntniss der ungesättigten verbindungen. theorie der ungesättigten und aromatischen verbindungen. *Justus Liebigs Ann. Chem.*, 306(1-2):87–142, 1899.

[80] Gilbert N. Lewis. The atom and the molecule. *J. Am. Chem. Soc.*, 38(4):762–785, 1916.

[81] W. Heitler i F. London. Wechselwirkung neutraler atome und homöopolare bindung nach der quantenmechanik. *Zeitschrift für Physik*, 44(6-7):455–472, 1927.

[82] Erich Hückel. Quantentheoretische beiträge zum benzolproblem. *Zeitschrift für Physik*, 70(3-4):204–286, 1931.

[83] Eric Anslyn William H. Brown, Brent L. Iverson. *Organic Chemistry*. Cengage Learning, 2013.

[84] Hideki Shirakawa, Edwin J. Louis, Alan G. MacDiarmid, Chwan K. Chiang, i Alan J. Heeger. Synthesis of electrically conducting organic polymers: halogen derivatives of polyacetylene, $(CH)_x$. *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications*, 16:578, 1977.

[85] Alan J. Heeger. Nobel lecture: Semiconducting and metallic polymers: The fourth generation of polymeric materials. *Reviews of Modern Physics*, 73(3):681–700, 2001.

[86] Jens Müller Naoki Toyota, Michael Lang. *Low-Dimensional Molecular Metals*. Springer Berlin Heidelberg, 2007.

[87] P. Stallinga. Electronic transport in organic materials: Comparison of band theory with percolation/(variable range) hopping theory. *Adv. Mater.*, 23(30):3356–3362, 2011.

[88] Linus Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry*. Cornell University Press, 1960.

[89] Peter William Atkins i J. A. Beran. *General Chemistry, Second Edition*. Scientific Amer Inc, 1992.

[90] Eric Daniel Głowacki, Mihai Irimia-Vladu, Siegfried Bauer, i Niyazi Serdar Sariciftci. Hydrogen-bonds in molecular solids – from biological systems to organic electronics. *Journal of Materials Chemistry B*, 1(31):3742, 2013.

[91] Eric Daniel Głowacki, Mihai Irimia-Vladu, Martin Kaltenbrunner, Jacek Gsiorowski, Matthew S. White, Uwe Monkowius, Giuseppe Romanazzi, Gian Paolo Suranna, Piero Mastrorilli, Tsuyoshi Sekitani, Siegfried Bauer, Takao Someya, Luisa Torsi, i Niyazi Serdar Sariciftci. Hydrogen-bonded semiconducting pigments for air-stable field-effect transistors. *Adv. Mater.*, 25(11):1563–1569, 2012.

[92] Eric Daniel Głowacki, Giuseppe Romanazzi, Cigdem Yumusak, Halime Coskun, Uwe Monkowius, Gundula Voss, Max Burian, Rainer T. Lechner, Nicola Demitri, Günther J. Redhammer, Nevsal Sünger, Gian Paolo Suranna, i Serdar Sariciftci. Epindolidiones-versatile and stable hydrogen-bonded pigments for organic field-effect transistors and light-emitting diodes. *Adv. Funct. Mater.*, 25(5):776–787, 2014.

[93] P. Süsse i C. Krampe. 6,6'-dibromo-indigo, a main component of tyrian purple. *Naturwissenschaften*, 66(2):110–110, 1979.

[94] Magdalena Truger, Otello M. Roscioni, Christian Röthel, Dominik Kriegner, Clemens Simbrunner, Rizwan Ahmed, Eric D. Głowacki, Josef Simbrunner, Ingo Salzmann, Anna Maria Coclite, Andrew O. F. Jones, i Roland Resel. Surface-induced phase of tyrian purple (6,6′-dibromoindigo): Thin film formation and stability. *Crystal Growth & Design*, 16(7):3647–3655, 2016.

[95] Magdalena Truger, Andrew O.F. Jones, Anna Maria Coclite, Stefan Pachmajer, Dominik Kriegner, Christian Röthel, Josef Simbrunner, Ingo Salzmann, i Roland Resel. Crystal-

lization of tyrian purple (6,6′-dibromoindigo) thin films: The impact of substrate surface modifications. *Journal of Crystal Growth*, 447:73–79, 2016.

[96] Yulia Galagan i Ronn Andriesse. Organic photovoltaics: Technologies and manufacturing. In *Third Generation Photovoltaics*. InTech, 2012.

[97] Paul M. Borsenberger. *Organic Photoreceptors for Xerography (Optical Science and Engineering)*. CRC Press, 1998.

[98] C. W. Tang i S. A. VanSlyke. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.*, 51(12):913, 1987.

[99] C. W. Tang. Two-layer organic photovoltaic cell. *Appl. Phys. Lett.*, 48(2):183, 1986.

[100] N. S. Sariciftci, L. Smilowitz, A. J. Heeger, i F. Wudl. Photoinduced electron transfer from a conducting polymer to buckminsterfullerene. *Science*, 258(5087):1474–1476, 1992.

[101] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, i A. J. Heeger. Polymer photovoltaic cells: Enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions. *Science*, 270(5243):1789–1791, 1995.

[102] Jingbo Zhao, Yunke Li, Guofang Yang, Kui Jiang, Haoran Lin, Harald Ade, Wei Ma, i He Yan. Efficient organic solar cells processed from hydrocarbon solvents. *Nature Energy*, 1(2):15027, 2016.

[103] Marie Jakešová, Do?ukan Hazar Apaydin, Mykhailo Sytnyk, Kerstin Oppelt, Wolfgang Heiss, Niyazi Serdar Sariciftci, i Eric Daniel Głowacki. Photocatalysis: Hydrogen-bonded organic semiconductors as stable photoelectrocatalysts for efficient hydrogen peroxide photosynthesis (adv. funct. mater. 29/2016). *Adv. Funct. Mater.*, 26(29):5247–5247, 2016.

[104] F.F. So i S.R. Forrest. Organic-on-inorganic semiconductor photodetector. *IEEE Trans. Electron Devices*, 36(1):66–69, 1989.

[105] S R Forrest. Organic–inorganic semiconductor devices and 3, 4, 9, 10 perylenetetracarboxylic dianhydride: an early history of organic electronics. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 15(38):S2599–S2610, 2003.

[106] Mateusz Bednorz. *Infrared photodetectors based on silicon-organic hybrid heterojunctions*. PhD thesis, Institute of Semiconductor and Solid State Physics , Technisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Johannes Kepler Universität, Linz, Austria, 2013.

[107] Jae Hee Song i Michael J. Sailor. Dimethyl sulfoxide as a mild oxidizing agent for porous silicon and its effect on photoluminescence. *Inorganic Chemistry*, 37(13):3355–3360, 1998.

[108] Michael T Kelly, Jonathan KM Chun, i Andrew B Bocarsly. High efficiency chemical etchant for the formation of luminescent porous silicon. *Applied physics letters*, 64(13):1693–1695, 1994.

[109] M Steinert, J Acker, S Oswald, i K Wetzig. Study on the mechanism of silicon etching in HNO_3-rich HF/HNO_3 mixtures. *The Journal of Physical Chemistry C*, 111(5):2133–2140, 2007.

[110] R. S. Ruoff, Doris S. Tse, Ripudaman Malhotra, i Donald C. Lorents. Solubility of fullerene (c60) in a variety of solvents. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(13):3379–3383, 1993.

[111] V N Bezmelnitsyn, Aleksandr V Eletskii, i M V Okun. Fullerenes in solutions. *Physics-Uspekhi*, 41(11):1091–1114, 1998.

[112] Eric Daniel Głowacki, Gundula Voss, Kadir Demirak, Marek Havlicek, Nevsal Sünger, Aysu Ceren Okur, Uwe Monkowius, Jacek Gąsiorowski, Lucia Leonat, i Niyazi Serdar Sariciftci. A facile protection–deprotection route for obtaining indigo pigments as thin films and their applications in organic bulk heterojunctions. *Chemical Communications*, 49(54):6063, 2013.

[113] M.D. Tyona. A theoritical study on spin coating technique. *Advances in materials Research*, 2(4):195–208, 2013.

[114] D. E. Bornside. Spin coating of a PMMA/chlorobenzene solution. *Journal of The Electrochemical Society*, 138(1):317, 1991.

[115] R.A Laudise, Ch Kloc, P.G Simpkins, i T Siegrist. Physical vapor growth of organic semiconductors. *Journal of Crystal Growth*, 187(3-4):449–454, 1998.

[116] A. Lopez-Otero. Hot wall epitaxy. *Thin Solid Films*, 49(1):3–57, 1978.

[117] P. Gupta, V. L. Colvin, i S. M. George. Hydrogen desorption kinetics from monohydride and dihydride species on silicon surfaces. *Phys. Rev. B*, 37(14):8234–8243, 1988.

[118] V. D. Mihailetchi, P. W. M. Blom, J. C. Hummelen, i M. T. Rispens. Cathode dependence of the open-circuit voltage of polymer:fullerene bulk heterojunction solar cells. *J. Appl. Phys.*, 94(10):6849, 2003.

[119] C. J. Brabec, A. Cravino, D. Meissner, N. S. Sariciftci, T. Fromherz, M. T. Rispens, L. Sanchez, i J. C. Hummelen. Origin of the open circuit voltage of plastic solar cells. *Adv. Funct. Mater.*, 11(5):374–380, 2001.

[120] Marin Kosović, Ozren Gamulin, Maja Balarin, Mile Ivanda, Vedran Đerek, Davor Ristić, Marijan Marciuš, i Mira Ristić. Phonon confinement effects in raman spectra of porous silicon at non-resonant excitation condition. *J. Raman Spectrosc.*, 45(6):470–475, 2014.

[121] R. L. Anderson. Germanium-gallium arsenide heterojunctions. *IBM Journal of Research and Development*, 4(3):283–287, 1960.

[122] John H. Davies. *Physics of Low-dimensional Semiconductors*. Cambridge University Press, 1997.

[123] Mateusz Bednorz, Thomas Fromherz, Gebhard J. Matt, Christoph J. Brabec, Markus Scharber, i N. Serdar Sariciftci. Electrical properties of pSi/[6,6] phenyl-C61-butyric acid methyl ester/Al hybrid heterojunctions: Experimental and theoretical evaluation of diode operation. *J. Appl. Phys.*, 112(11):114508, 2012.

[124] W. Shockley i W. T. Read. Statistics of the recombinations of holes and electrons. *Phys. Rev.*, 87(5):835–842, 1952.

[125] N. F. Mott. Note on the contact between a metal and an insulator or semi-conductor. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.*, 34(04):568, 1938.

[126] W. Schottky. Zur halbleitertheorie der sperrschicht- und spitzengleichrichter. *Zeitschrift für Physik*, 113(5-6):367–414, 1939.

[127] Nevill F. Mott i Ronald W. Gurney. *Electronic Processes in Ionic Crystals*. Dover Publications Inc., 1964.

[128] Winfried Mönch. *Electronic Properties of Semiconductor Interfaces*. Springer, 2010.

[129] John Bardeen. Surface states and rectification at a metal semi-conductor contact. *Phys. Rev.*, 71(10):717–727, 1947.

[130] Volker Heine. Theory of surface states. *Phys. Rev.*, 138(6A):A1689–A1696, 1965.

[131] Raymond T. Tung. The physics and chemistry of the Schottky barrier height. *Applied Physics Reviews*, 1(1):011304, 2014.

[132] V.N Brudnyi, S.N Grinyaev, i V.E Stepanov. Local neutrality conception: Fermi level pinning in defective semiconductors. *Physica B: Condensed Matter*, 212(4):429–435, 1995.

[133] C.-P. Cheng, T.-W. Pi, C.-P. Ouyang, i J.-F. Wen. Chemisorption of c[sub 60] on the si(001)-2×1 surface at room temperature. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 23(3):1018, 2005.

[134] Y X Zhang, K M Chen, G G Qin, K Wu, C Y Li, S X Jin, Z N Gu, i X H Zhou. Electron states at a solid C60/Si(111) interface. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(45):L691, 1996.

[135] J. X. Tang, C. S. Lee, i S. T. Lee. Electronic structures of organic/organic heterojunctions: From vacuum level alignment to fermi level pinning. *J. Appl. Phys.*, 101(6):064504, 2007.

[136] Carl Tengstedt, Wojciech Osikowicz, William R. Salaneck, Ian D. Parker, Che-H. Hsu, i Mats Fahlman. Fermi-level pinning at conjugated polymer interfaces. *Appl. Phys. Lett.*, 88(5):053502, 2006.

[137] Slawomir Braun, Wojciech Osikowicz, Ying Wang, i William R. Salaneck. Energy level alignment regimes at hybrid organic–organic and inorganic–organic interfaces. *Organic Electronics*, 8(1):14–20, 2007.

[138] Mateusz Bednorz, Gebhard J. Matt, Eric D. Glowacki, Thomas Fromherz, Christoph J. Brabec, Markus C. Scharber, Helmut Sitter, i N. Serdar Sariciftci. Silicon/organic hybrid heterojunction infrared photodetector operating in the telecom regime. *Organic Electronics*, 14(5):1344–1350, 2013.

[139] Carsten Deibel i Vladimir Dyakonov. Polymer–fullerene bulk heterojunction solar cells. *Rep. Prog. Phys.*, 73(9):096401, 2010.

[140] Vianou Irénée Madogni, Basile Kounouhéwa, Aristide Akpo, Macaire Agbomahéna, Saliou Amoussa Hounkpatin, i Cossi Norbert Awanou. Comparison of degradation mechanisms in organic photovoltaic devices upon exposure to a temperate and a subequatorial climate. *Chemical Physics Letters*, 640:201–214, 2015.

[141] D Haneman. Surfaces of silicon. *Rep. Prog. Phys.*, 50(8):1045–1086, 1987.

[142] W. Mönch. On the electronic structure of clean, 2×1 reconstructed silicon (001) surfaces. *J. Vac. Sci. Technol.*, 19(3):313, 1981.

[143] F. J. Himpsel, P. Heimann, i D. E. Eastman. Surface states on si(111)-(2×1). *Phys. Rev. B*, 24(4):2003–2008, 1981.

[144] R. S. Becker, J. A. Golovchenko, D. R. Hamann, i B. S. Swartzentruber. Real-space observation of surface states on si(111) 7×7 with the tunneling microscope. *Phys. Rev. Lett.*, 55(19):2032–2034, 1985.

[145] A. A. Stekolnikov, J. Furthmüller, i F. Bechstedt. Absolute surface energies of group-IV semiconductors: Dependence on orientation and reconstruction. *Phys. Rev. B*, 65(11), 2002.

[146] I. N. Stranski i L. Krastanow. Zur theorie der orientierten ausscheidung von ionenkristallen aufeinander. *Monatshefte für Chemie*, 71(1):351–364, 1937.

[147] John A. Venables. *Introduction to Surface and Thin Film Processes*. Cambridge University Press, 2000.

[148] Yonghao Xiu, Shu Zhang, Vijay Yelundur, Ajeet Rohatgi, Dennis W. Hess, i C. P. Wong. Superhydrophobic and low light reflectivity silicon surfaces fabricated by hierarchical etching. *Langmuir*, 24(18):10421–10426, 2008.

[149] Jihun Oh, Hao-Chih Yuan, i Howard M. Branz. An 18.2of carrier recombination in nanostructures. *Nature Nanotech*, 7(11):743–748, 2012.

[150] Hele Savin, Päivikki Repo, Guillaume von Gastrow, Pablo Ortega, Eric Calle, Moises Garín, i Ramon Alcubilla. Black silicon solar cells with interdigitated back-contacts achieve 22.1% efficiency. *Nature Nanotech*, 10(7):624–628, 2015.

[151] Fei Xiu, Hao Lin, Ming Fang, Guofa Dong, Senpo Yip, i Johnny C. Ho. Fabrication and enhanced light-trapping properties of three-dimensional silicon nanostructures for photovoltaic applications. *Pure and Applied Chemistry*, 86(5), 2014.

[152] Zhihong Huang, James E. Carey, Mingguo Liu, Xiangyi Guo, Eric Mazur, i Joe C. Campbell. Microstructured silicon photodetector. *Appl. Phys. Lett.*, 89(3):033506, 2006.

[153] C. P. Sealy, M. R. Castell, i P. R. Wilshaw. Mechanism for secondary electron dopant contrast in the SEM. *Journal of Electron Microscopy*, 49(2):311–321, 2000.

[154] K Thyden. Microstructural characterization of SOFC Ni–YSZ anode composites by low-voltage scanning electron microscopy. *Solid State Ionics*, 178(39-40):1984–1989, 2008.

[155] M. U. Pralle, J. E. Carey, Homayoon Haddad, C. Vineis, J. Sickler, X. Li, J. Jiang, F. Sahebi, C. Palsule, i J. McKee. IR CMOS: infrared enhanced silicon imaging. In Bjørn F. Andresen, Gabor F. Fulop, Charles M. Hanson, Paul R. Norton, i Patrick Robert, urednici, *Infrared Technology and Applications XXXIX*. SPIE-Intl Soc Optical Eng, 2013.

[156] Predrag Lazić, Hrvoje Štefančić, i Hrvoje Abraham. The robin hood method – a novel numerical method for electrostatic problems based on a non-local charge transfer. *Journal of Computational Physics*, 213(1):117–140, 2006.

[157] R. H. Fowler i L. Nordheim. Electron emission in intense electric fields. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 119(781):173–181, 1928.

[158] Kamakhya Prasad Ghatak Sitangshu Bhattacharya. *Fowler-Nordheim Field Emission*. Springer Berlin Heidelberg, 2012.

[159] M. Lenzlinger. Fowler-nordheim tunneling into thermally grown SiO2. *J. Appl. Phys.*, 40(1):278, 1969.

ŽIVOTOPIS

Vedran Đerek rođen je 11. srpnja 1982. u Vinkovcima, Hrvatska, gdje je završio osnovnu školu i maturirao u Gimnaziji Matije Antuna Reljkovića po programu prirodoslovno-matematičke gimnazije. Akademski stupanj diplomiranog inženjera fizike stječe 2011. nakon završenog studija fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu i obrane diplomskog rada pod nazivom "Priprema i karakterizacija poroznog silicija dobivenog kemijskim metodama", vođenog pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande.

Od 1. travnja 2012. zaposlen je na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, na radnom mjestu asistenta/znanstvenog novaka, gdje sudjeluje u radu Laboratorija za molekulsku fiziku i sinteze novih materijala. Od 2012. upisan je na poslijediplomski doktorski studij fizike, smjer Atomska i molekularna fizika i astrofizika, modul AMF na Prirodoslovno-Matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu.

Tijekom doktorskog studija bavi se istraživanjima strukturiranja silicija na mikro i nano skalama kemijskim putem, i sudjeluje u istraživanjima i pripremi supstrata za površinski pojačanu Ramanovu spektroskopiju (SERS). Godine 2014. dodijeljena mu je stipendija austrijske vlade "Ernst Mach Worldwide Scholarship" za petomjesečni istraživački boravak na sveučilištu Johannesa Keplera u Linzu, gdje je u Institutu za fizikalnu kemiju/Institutu za organske sunčeve ćelije u Linzu pod vodstvom prof. Niyazi Serdar Saricifticija radio na istraživanju primjene strukturiranog silicija u hibridnim silicij-organskim heterostrukturama. Istraživanja provedena tijekom ovog istraživačkog posjeta, kao i tijekom kasnije suradnje, rezultirala su izradom ovoga doktorskog rada pod mentorstvom dr. sc. Mile Ivande.

POPIS OBJAVLJENIH RADOVA

Izvorni znanstveni i pregledni radovi u CC časopisima:

1. Mikac, Lara; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Gotić, Marijan. Influence of mesoporous silicon preparation condition on silver clustering and SERS enhancement. // Journal of Raman spectroscopy. 47 (2016) (članak, znanstveni).

2. Đerek, Vedran; Głowacki, Eric Daniel; Sytnyk, Mykhailo; Heiss, Wolfgang; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Ivanda, Mile; Sariciftci, Niyazi Serdar. Enhanced near-infrared response of nano- and microstructured silicon/organic hybrid photodetectors. // Applied physics letters. 107 (2015) , 8; 083302-1-083302-5 (članak, znanstveni).

3. Kosović, Marin; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Gamulin, Ozren. Porous Silicon Covered with Silver Nanoparticles as Surface-Enhanced Raman Scattering (SERS) Substrate for Ultra-Low Concentration Detection. // Applied spectroscopy. 69 (2015) , 12; 1417-1424 (članak, znanstveni).

4. Ivanda, Mile; Car, Diana; Mikac, Lara; Ristić, Davor; Đerek, Vedran; Djerdj, Igor; Štefanić, Goran; Musić, Svetozar. Acoustic vibrations of amorphous and crystalline ZrO2–TiO2 nanoparticles. // Journal of molecular structure. 1073 (2014) ; 119-124 (članak, znanstveni).

5. Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Ristić, Davor; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira. Phonon confinement effects in Raman spectra of porous silicon at non-resonant excitation condition. // Journal of Raman spectroscopy. 45 (2014) , 6; 470-475 (članak, znanstveni).

6. Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Serec, Kristina; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka. Micro and nano structure of

electrochemically etched silicon epitaxial wafers. // Croatica chemica acta. 85 (2012) , 1; 101-106 (članak, znanstveni).

7. Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Čelan, Ozana; Musić, Svetozar; Ristić, Mira; Furić, Krešimir. Structure and Optical Properties of Porous Silicon Prepared on Thin Epitaxial Silicon Layer on Silicon Substrates. // Journal of Molecular Structure. 834/836 (2007) ; 465-470 (članak, znanstveni).

Objavljena pozvana predavanja na skupovima

1. Đerek, Vedran; Głowacki, Eric Daniel; Bednorz, Mateusz; Demchyshyn, Stepan; Sariciftci, Niyazi Serder; Ivanda, Mile. Nano- and micro-structured silicon for hybrid near-infrared photodetectors // Proc. SPIE 9891, Silicon Photonics and Photonic Integrated Circuits V / Laurent Vivien ; Lorenzo Pavesi ; Stefano Pelli (ur.). Brussels, Belgium : Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers (SPIE), 2016. 989107 (pozvano predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

Poglavlja u knjizi

1. Ivanda, Mile; Balarin, Maja; Gamulin Ozren; Đerek, Vedran; Ristić, Davor; Musić, Svetozar; Ristić, Mira; Kosović, Marin. Porous silicon by galvanostatic electrochemical anodisation of epitaxial silicon, polycrystalline silicon and silicon on insulator layers // Advanced sensors for safety and security / Vaseashta, Ashok ; Khudaverdyan, Surik (ur.). London : Springer, 2013. Str. 303-320.

Uredničke knjige

1. Proceedings of the 2nd Adriatic School on nanoscience (ASON-2) / Ivanda, Mile; Ivošević DeNardis, Nadica; Đerek, Vedran (ur.). Zagreb : Institut Ruđer Bošković, 2012 (zbornik).

Znanstveni radovi u zbornicima skupova s međunarodnom recenzijom

1. Mikac, Lara; Ivanda, Mile; Gotić, Marijan; Ristić, Davor; Đerek, Vedran; Gebavi, Hrvoje; Gucciardi, Pietro Giuseppe; D'Andrea, Cristiano. Preparation and characterization

of SERS substrates: from colloids to solid substrates // MIPRO2015, Proceedings. (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

2. Gebavi, Hrvoje; Ristić, Davor; Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Ivanda, Mile; Milanese, Daniel. Raman spectroscopy of tellurite glasses // 2014 37th International Convention on Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics (MIPRO), Proceedings / Biljanovic, Petar ; Butkovic, Zeljko ; Skala , Karolj ; Golubic, Stjepan ; Cicin-Sain, Marina ; Sruk, Vlado ; Ribaric, Slobodan ; Gros, Stjepan ; Vrdoljak, Boris ; Mauher, Mladen ; Cetusic, Goran (ur.).Opatija : Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2014. 15-17 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

3. Poljak, Mirko; Wang, Minsheng; Žonja, Sanja; Đerek, Vedran; Ivanda, Mile; Wang, Kang L.; Suligoj, Tomislav. Impact of microstrip width and annealing time on the characteristics of micro-scale graphene FETs // Proceedings of the 37th International Convention MIPRO / Biljanović, Petar (ur.). Rijeka : GRAFIK, 2014. 33-38 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

4. Đerek, Vedran; Baltić, Romana; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Orel, Zorica Crnjak; Ivanda, Mile. Porous silicon prepared from p- and p++ bulk silicon // Proceedings of 36th International Convention MIPRO 2013 / Biljanovic, Petar ; Skala, Karol (ur.). Rijeka : Denona, 2013. 18-21 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

5. Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Kosović, Marin; Music, Svetozar; Ristic, Mira; Crnjak Orel, Zorica. Alternating current electrochemical anodisation of silicon on insulator layers // MIPRO 2013 36nd International Convention, Proceedings of MEET and GVS conferences / Biljanović, Petar ; Skala, Karolj (ur.) (ur.).Rijeka : Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2013. 15-17 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

6. Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Kosović, Marin; Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Serec, Kristina; Furić, Krešimir; Krilov, Dubravka. Micro and nano structure of electrochemically etched silicon epitaxial wafers // Proceedings of MIPRO 2011 / Biljanović, Petar ; Skala, Karolj (ur.). Rijaka : Croatian Society for Information and Commu-

nication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2011. 53-54 (predavanje,međunarodna recenzija,objavljeni rad,znanstveni).

Sažeci u zbornicima skupova

1. Đerek, Vedran; Glowacki, Eric Daniel; Saricftci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. NIR laser light sensors based on nanosilicon/organic semiconductor junctions for telecom applications // COST MP1401 Annual Conference and 2nd MC meeting Conference proceedings. (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

2. Đerek, Vedran; Glowacki, Eric Daniel; Saricftci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Hybrid nano-slicon/organic semiconductor junctions for NIR optoelectronics // International Symposium for the 80th Birthday of Prof. Alan J. Heeger Book of abstracts. (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

3. Đerek, Vedran; Glowacki, Eric Daniel; Saricftci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Nanostructured Silicon Heterojunctions for NIR Optoelectronics // 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16) 14th European Vacuum Conference (EVC-14) 23rd Croatian-Slovenian Vacuum Meeting PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Janez Kovač, Gregor Jakša (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique (DVTS), 2016. 34 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

4. Đerek, Vedran; Ivanda, Mile. Hibridni spoj silicija i organskih poluvodiča - izazovi i nove mogućnosti // Simpozij studenata doktorskih studija PMF-a 2016, Knjiga sažetaka / Ines Primožič, Dubravka Hranilović (ur.). Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet Sveučilišta u Zagrebu, 2016. 26 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).

5. Đerek, Vedran; Mikac, Lara; Gebavi, Hrvoje; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Głowacki, Eric Daniel; Saricftci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Development and applications of silicon nanostructuring // 16th Joint Vacuum Conference (JVC-16) 14th European Vacuum Conference (EVC-14) 23rd Croatian-Slovenian Vacuum Meeting PROGRAMME AND BOOK OF ABSTRACTS / Kovač, Janez ; Jakša, Gregor (ur.). Ljubljana : Slovenian Society for Vacuum Technique (DVTS), 2016. 43 (pozvano predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

6. Đerek, Vedran; Głowacki, Eric Daniel; Saricifitci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Silicon/organic thin film heterojunctions for optoelectronic devices // E-MRS Fall Meeting 2015 Book of abstracts. (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

7. Đerek, Vedran; Głowacki, Eric Daniel; Saricifitci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Nanostructured silicon for hybrid Si/organic devices // E-MRS Fall Meeting 2015 Book of abstracts. (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak).

8. Đerek, Vedran; Głowacki, Eric Daniel; Saricifitci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Organic thin film - porous silicon heterojunctions for optoelectronice devices and biosensing applications // 16th International Conference on Thin Films Book of Abstracts. (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

9. Đerek, Vedran; Scharber, Markus C.; Enengl Christina; Głowacki, Eric D.; Kosović, Marin; Saricifitci, Niyazi Serdar; Ivanda, Mile. Characterization of Silicon Surface Passivation by Photoluminescence/Raman Spectroscopy // XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy Conference Proceedings / Popp, Jürgen ; Deckert, Volker (ur.). Jena : Leibniz Institute of PhotonicTechnology e.V. (IPHT), 2014. 1560-1561 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni). prilozen text rada

10. Kosović, Marin; Gamulin, Ozren; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Đerek, Vedran; Marciuš, Marijan. SERS active Ag nanoparticles deposited on porous silicon: ultra-small concentration detection of Rhodamine // XXIV. International Conference on Raman Spectroscopy Conference Proceedings / Popp, Jürgen ; Deckert, Volker (ur.). Jena : Leibniz Institute of PhotonicTechnology e.V. (IPHT), 2014. 1414-1415 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

11. Đerek, Vedran; Ivanda, Mile; Marciuš, Marijan; Ristić, Mira; Musić, Svetozar. Određivanje dimenzija nanostruktura u poroznom siliciju iz efekata zatočenja // Knjiga sažetaka 8. znanstvenog sastanka Hrvatskog fizikalnog društva / 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. 87-87 (poster,domaća recenzija,sažetak,znanstveni).

12. Đerek, Vedran; Ivanda, Mile; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ristić, Mira; Musić, Svetozar; Furić, Krešimir. Formation and Luminescence of P-type Porous Polycrystalline

Silicon // Proceedings of the 2nd Adriatic school on nanoscience, ASON-2 / Ivanda, Mile ; Ivošević DeNardis, Nadica ; Đerek, Vedran (ur.). Zagreb : Ruđer Bošković Institute, 2012. 50-51 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

13. Đerek, Vedran; Ivanda, Mile; Balarin, Maja; Gamulin, Ozren; Ristić, Mira; Musić, Svetozar; Furić, Krešimir; Crnjak Orel, Zorica. Formation and Luminescence of P-type Porous Polycrystalline Silicon // MIPRO, 2012 Proceedings of the 35th International Convention / Biljanovic, Petar ; Butkovic, Zeljko ; Skala, Karolj (ur.). Rijeka : Croatian Society for Information and Communication Technology, Electronics and Microelectronics - MIPRO, 2012. 15-16 (predavanje,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

14. Gamulin, Ozren; Kosović, Marin; Balarin, Maja; Ivanda, Mile; Marciuš, Marijan; Đerek, Vedran; Serec, Kristina; Musić, Svetozar; Krilov, Dubravka. Electrochemical etching of silicon-on-insulator layers using dc and ac currents // 31st EUROPEAN CONGRESS ON MOLECULAR SPECTROSCOPY BOOK OF ABSTRACTS / Nagy-Pora, Katalin ; Chis, Vasile ; Astilean, Simion ; Cozar, Onuc (ur.). Cluj- Napoca : Napoca Star, 2012. 299-299 (poster,međunarodna recenzija,sažetak,znanstveni).

Drugi radovi u zbornicima skupova s recenzijom

1. Đurina, Vedran; Karažija, Tomislav; Čeralinac, Zoran; Đerek, Vedran. Primjena naprednih materijala u elektroenergetskoj industriji // 12. savjetovanje HRO CIGRÉ, Šibenik, 8.–11.11.2015 / Filipović-Grčić, Božidar (ur.). Zagreb : HRVATSKI OGRANAK CIGRÉ, 2015. D1-01-D1-01 (predavanje,domaća recenzija,objavljeni rad,stručni).

Diplomski radovi

1. Đerek, Vedran. Priprema i karakterizacija poroznog silicija dobivenog kemijskim metodama / diplomski rad. Zagreb : Prirodoslovno-matematički fakultet, 11.03. 2011., 120 str. Voditelj: Ivanda, Mile