Samouređene 3D mreže germanijevih nanostruktura u amorfnim matricama

Basioli, Lovro

Doctoral thesis / Disertacija

2020

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:217:986950

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-03-29**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Lovro Basioli

SAMOUREĐENE 3D MREŽE GERMANIJEVIH NANOSTRUKTURA U AMORFNIM MATRICAMA

DOKTORSKI RAD

Zagreb, 2020



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet
Fizički odsjek

Lovro Basioli

SAMOUREĐENE 3D MREŽE GERMANIJEVIH NANOSTRUKTURA U AMORFNIM MATRICAMA

DOKTORSKI RAD

Mentor: dr. sc. Maja Mičetić

Zagreb, 2020



University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Lovro Basioli

SELF-ASSEMBLED 3D NETWORKS OF GERMANIUM NANOSTRUCTURES IN AMORPHOUS MATRICES

DOCTORAL DISSERTATION

Supervisor: dr. sc. Maja Mičetić

Zagreb, 2020

Informacije o mentoru

Ime i prezime: dr. sc. Maja Mičetić

Dr. sc. Maja Mičetić viši je znanstveni suradnik na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, voditeljica Laboratorija za tanke filmove u Zavodu za fiziku materijala. Doktorirala je 2008. na sintezi i strukturnoj karakterizaciji poluvodičkih nanokristala na Sveučilištu u Zagrebu. Provela je godinu dana na Karlovom sveučilištu u Pragu, Češka, radeći na karakterizaciji nanomaterijala metodama baziranim na X-zrakama.

Njen najveći doprinos je u razvoju materijala sa samouređenim kvantnim točkama baziranim na germaniju u amorfnim dielektričnim matricama, primarno na njihovoj pripravci pomoću magnetronskog rasprašenja te karakterizaciji pomoću GISAXS metode (Raspršenje X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut). Interpretirala je i teoretski objasnila formirane GISAXS slike materijala s trodimenzionalnom rešetkom nanočestica i drugih nanouređenih materijala.

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

Web stranica: https://www.irb.hr/O-IRB-u/Ljudi/Maja-Micetic

Najvažniji nedavni članci:

1. Despoja, V.; Basioli, L.; Parramon, J. S.; Mičetić, M. Optical Absorption in Array of Ge/Al-Shell Nanoparticles in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 65.
2. Basioli, L.; Salamon, K.; Tkalčević, M.; Mekterović, I.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Application of GISAXS in the Investigation of Three-Dimensional Lattices of Nanostructures. *Crystals* **2019**, *9* (9), 479.
3. Nekić, N.; Šarić, I.; Salamon, K.; Basioli, L.; Sancho-Parramon, J.; Grenzer, J.; Hübner, R.; Bernstorff, S.; Petravić, M.; Mičetić, M. Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous Al_2O_3, Si_3N_4 and SiC matrices. *Nanotechnology* **2019**, *30* (33), 335601.
4. Ray, N.; Gupta, N.; Adhikary, M.; Nekić, N.; Basioli, L.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Influence of Structure on Electronic Charge Transport in 3D Ge Nanowire Networks in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–9.

5. Buljan, M.; Karlušić, M.; Nekić, N.; Jerčinović, M.; Bogdanović-Radović, I.; Bernstorff, S.; Radić, N.; Mekterović, I. GISAXS analysis of ion beam modified films and surfaces. *Comp. Phys. Comm.* **2017**, 212, 69-81.
6. Nekić, N.; Sancho-Parramon, J.; Bogdanović-Radović, I.; Grenzer, J.; Hübner, R.; Bernstorff, S.; Ivanda, M.; Buljan, M. Ge/Si Core/Shell Quantum Dots in Alumina: Tuning the Optical Absorption by the Core and Shell Size. *Nanophotonics* **2017**, *6* (5), 1055–1062.
7. Buljan, M.; Radić, N.; Sancho-Paramon, J.; Janicki, V.; Grenzer, J.; Bogdanović-Radović, I.; Siketić, Z.; Ivanda, M.; Utrobičić, A.; Hübner, R.; Weidauer, R.; Valeš, V.; Endres, J.; Car, T.; Jerčinović, M.; Roško, J.; Bernstorff, S.; Holy, V. Production of Three-Dimensional Quantum Dot Lattice of Ge/Si Core-Shell Quantum Dots and Si/Ge Layers in an Alumina Glass Matrix. *Nanotechnology* **2015**, *26* (6), 065602.
8. Buljan, M.; Jerčinović, M.; Siketić, Z.; Bogdanović-Radović, I.; Delač Marion, I.; Kralj, M.; Ivanda, M.; Turković, A.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Radić, N. Tuning the Growth Properties of Ge Quantum Dot Lattices in Amorphous Oxides by Matrix Type. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (5), 1490–1500.

Zahvale

Veliko hvala mojoj mentorici dr. sc. Maji Mičetić za priliku da radim u Laboratoriju za tanke filmove te da provedem istraživanje iz kojeg proizlazi ova disertacija te za sve komentare, rasprave i mogućnosti koje mi je pružila proteklih godina za učenje, razvoj i napredak istraživanja.

Hvala i cijeloj našoj istraživačkoj grupi: Nikolini, Mariji, Martini, Ivani, Tihomiru, Kreši, Jošku, Dariju i Ivanu, što su me dobro prihvatili, pomogli u radu sa svim s čim je trebalo i uljepšali mi godine provedene na Ruđeru.

Thank you to all the collaborators who, with their contribtions, made this research possible and meaningful: dr. Sancho-Parramon, dr. Bogdanović-Radović, dr. Despoja, dr. Fazinić, dr. Božičević Mihalić, dr. Mekterović, dr. Ivanda, dr. Dražić, dr. Bernstorff, dr. Gupta, mr. Adhikary and dr. Aquilanti.

I na kraju, posebna zahvala ide mojim roditeljima što su me uvijek podupirali radi čeka mi ništa nije falilo pa sam neometano mogao težiti životnim ciljevima te mojoj Nikolini za sve što mi je pružila: od motivacije da se uvijek potrudim do sreće koja svemu daje smisao.

Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet

Fizički odsjek

Doktorska disertacija

Samouređene 3D mreže germanijevih nanostruktura u amorfnim matricama

LOVRO BASIOLI

Institut Ruđer Bošković, Zagreb

Nanostrukture, kao što su nanožice, čestice, cjevčice, štapići itd. intenzivno se proučavaju prvenstveno radi jedinstvenih svojstava koja proizlaze iz niske dimenzionalnosti i kvantnih efekata kao i zbog važnih primjena u nanotehnologiji. Takve nanostrukture, uronjene u razne matrice, mogu se shvatiti kao umjetne krutine gdje su njena svojstva određena svojstvima nanostrukturnih jedinica, na sličan način kao i atomskom konfiguracijom materijala.

Kontrola strukture i veličine osnovnih nano-jedinica omogućuje nam dizajniranje svojstava materijala koji ih sadrže (nanomaterijala), zahvaljujući efektu kvantnog zatočenja. Ovaj efekt najviše pogađa delokalizirane elektrone za koje u makroskopskom materijalu vrijedi aproksimacija beskonačnog periodičnog potencijala. To jest, u okolini koju ispunjava npr. 10^{23} atoma, elektron ne „vidi“ rub materijala već se slobodno kreće u bilo kojem smjeru. S druge strane, ako izoliranu jedinicu materijala smanjimo na mikroskopsku razinu, elektronova se okolina drastično smanji te on „primjećuje“ nedostatak atoma izvan ruba nano-objekta. To znači da prestaje vrijediti aproksimacija beskonačnog periodičnog potencijala, a s njom i većina tabličnih vrijednosti svojstava materijala. Kako je elektron sad zatočen na mikroskopskoj skali, više nije delokaliziran.

Nedavna istraživanja pokazala su mogućnost dobivanja posebno zanimljivog nanostrukturiranog materijala koji se sastoji od prostorno uređene 3D mreže Ge nanožica u Al_2O_3 (alumina) matrici. Iako su poluvodičke i metalne mreže nanožica već dobivane raznim tehnikama, proces nastajanja samog materijala, mogućnosti variranja strukture kao i njegova optička i električna svojstva zahtjevali su dodatna istraživanja. Prvi dio ove disertacije sadrži rezultate novih istraživanja napravljenih u svrhu dubljeg razumijevanja ovakvih materijala.

Dodatnu zanimljivu opciju predstavlja dodavanje metala prilikom rasta nanožica čime se bitno mijenjaju svojstva materijala. Konkretno istražila se mogućnost dopiranja spomenutih nanomreža aluminijem koji se ukomponira u alumina matricu. Primarni cilj pripravke ovakvih uzoraka bilo je očuvanje čistog germanija od oksidacije kisikom iz oksidne matrice, ali uočila se i znatno bolja mogućnost pravilnog uređenja nanostruktura radi svojstva aluminija da reagira s kisikom iz atmosfere.

Treća vrsta istraživanih materijala sastoji se od nanočestica strukturiranih od germanijeve jezgre i metalne ljuske. Varirala se debljina ljuske te tip metala, a otkrivene su zanimljive zakonitosti za strukturna i optička svojstva. Prvo, samo jedan atomski sloj metala štiti germanij od oksidacije. Drugo, metali općenito povećavaju optičku apsorpciju za red veličine. Treće, vrsta metala u ljusci te njena debljina drastično utječu na izgled krivulje ovisnosti apsorpcije o valnoj duljini na dva načina. Germanijev apsorpcijski vrh na oko 4 eV može mijenjati poziciju zahvaljujući kvantnom

zatočenju te intenzitet zahvaljujući pojačanom električnom polju u jezgri uzrokovanom lokaliziranim plazmonima u ljusci. S druge strane, infracrvena apsorpcija može se uvelike pojačati za dovoljno velike ljuske jer se tada one počnu preklapati čime se dozvoljavaju delokalizirana plazmonska stanja.

Primjena u fotovoltaičnim uređajima zahtjeva poželjna optička svojstva, prvenstveno visoku apsorpciju, a vidjeti ćemo da su istraživani uzorci značajno poboljšanje u odnosu na jednostavnije, već istražene, varijante s običnim germanijevim nanočesticama. Također, trebamo razumijeti i mehanizme vodljivosti što je također istraženo. Konačno, s obzirom na potencijalnu primjenu spominjanih materijala u fotovoltaičnim uređajima mjerila se i kvantna efikasnost pripravljenih uzoraka.

(78 stranica, 36 slika, 6 tablica, 72 reference)

Ključne riječi: kvantno zatočenje, kvantne točke, kvantne žice, samo-uređenje, vodljivost dielektrika, foto-odaziv, kvantna efikasnost

University of Zagreb

Faculty of Science

Department of Physics

Doctoral dissertation

Self-assembled 3D networks of germanium nanostructures in amorphous matrices

LOVRO BASIOLI

Ruđer Bošković Institute, Zagreb, Croatia

Different nanostructures, including nanowires, particles, tubes, rods etc. have been intensively studied primarily due to unique properties caused by lowered dimensionality and quantum effects, as well as important applications in nanotechnology. Such nanostructures, embedded in different matrices, can be understood as artificial solids with their properties defined by properties of nanostructural unit, similarly as by atomic configuration of materials.

Control of structure and size of the basic nano-units allows us to design properties of materials built by these units (nanomaterials), due to the quantum confinement effect. This effect is mostly felt by delocalized electrons for which, in a macroscopic material, the approximation of infinite periodic potential is valid. That means that in the enviroment filled by e.g. 10^{23} atoms, an electron doesn't „see“ the edge of the material but it can move freely in any direction. On the other hand, if an izolated unit of the material is reduced to microscopic size, the electron's enviroment is drastically reduced and it „notices“ the lack of atoms outside the edge of the nano-object. This means that the approximation of infinite periodic potential is no longer valid and with it most of literature values for material properties. Since the electron is now confined at a microscopic scale, it is no longer delocalized.

Recent research has shown a possibility of producing an especially interesting nanostructured material made of spatialy ordered 3D networks of Ge nanowires in Al_2O_3 (alumina) matrix. Although semiconductor and metal networks have already been produced by different techniques, the process of production, possibilities of structure variations as well as its optical and electrical properties required additional research. The first part of this dissertation contains results of novel research carried out to deepen the understanding of these materials.

An additional interesting option is the possibility of adding metal during the growth of the nanowires that changes the material properties. More precisely, the possibility of doping the nanowires with aluminium has been explored. The original cause for preparing these materials was protecting the pure Ge from oxidation by the oxygen from the matrix, but also a relevant increase in the order quality of the networks was observed. This is due to the reaction of aluminium with oxygen from the atmosphere.

Third type of researched materials is made of nanoparticles with germanium core and metal shell. The thickness of the shell and the type of metal were varied, and interesting consequentialities of structural to optical properties were noticed. Firstly, just a few atomic layers of metal protects the germanium from oxidation. Secondly, the addition of metal in general enhances optical absorption by an order of magnitude. Thirdly, the type of metal in the shell as well as its thickness drastically

influence the shape of the curve depicting absorption dependence on incindent wavelength, in two ways. Germanium absorption peak at around 4 eV can change it's position due to quantum confinement and change it's intensity due to enhanced electric field in the core caused by localized plasmons in the shell. On the other hand, infrared absorption can be greatly enhanced for shells large enough because they start to overlap and allow delocalized plasmon states.

Application in photovoltaic devices requires desirable optical properties, primarily high absorption, and it is shown in this thesis that the researched samples are a significant improvement compared to simpler, already studied, materials with basic germanium nanoparticles. Also, we need to understand the conduction mechanisms which have also been investigated. Finally, because of potential application of researched materials in photovoltaic, quantum efficiency was also measured.

(78 pages, 36 figures, 6 tables, 72 references)

Keywords: quantum confinement, quantum dots, quantum wires, self-assembly, dielectric charge transport, photo-response, quantum efficiency

Sadržaj

1. UVOD 1
2. TEORIJA 4
   2.1. Kvantno zatočenje 4
      2.1.1. Elektronska struktura kvantne žice 6
      2.1.2. Elektronska struktura kvantnih točaka 8
   2.2. Formiranje kvantnih točaka i njihovo samouređenje 9
   2.3. Tipovi uređenja u nanostrukturiranim materijalima 12
   2.4. Mehanizmi električne vodljivosti u dielektričnim filmovima 16
      2.4.1. Model transporta nabijenim prostorom 17
      2.4.2. Transport preskakanjem 18
      2.4.3. Foto-odaziv i kvantna efikasnost 20
3. EKSPERIMENTALNE METODE 23
   3.1. Depozicija magnetronskim rasprašenjem 24
   3.2. Raspršenje X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut - GISAXS 27
      3.2.1. Raspršenje pod malim kutem - SAXS 28
      3.2.2. Raspršenje uz mali upadni kut 30
      3.2.3. GISAXS linija na sinkrotronu Elletra u Trstu 31
      3.2.4. Analiza GISAXS podataka 32
   3.3. Spektroskopska elipsometrija 38
   3.4. Mjerenja električne vodljivosti i foto-odaziva 41
4. REZULTATI 43
   4.1. 3D mreže germanijevih kvantnih žica 43
      4.1.1. Strukturna svojstva mreža nanožica 44
      4.1.2. Električni transport nanomreža 50
   4.2. 3D mreže Ge nanožica u dopiranoj matrici 57
   4.3. Samouređene 3D rešetke Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica 58
      4.3.1. Materijali 59
      4.3.2. Strukturna svojstva jezgra/ljuska nanočestica 60
      4.3.3. Optička i optoelektronska svojstva 67
5. ZAKLJUČAK 71
6. Literatura 72

1. UVOD

Nanomaterijali su općenito svi materijali čiji se atomi ili molekule grupiraju u nanometarski velike jedinice, a uglavnom se radi o mnoštvu takvih jedinica u materijalu. Posebni su iz razloga što imaju različita mehanička, optička i električna svojstva od njihovih makroskopskih oblika, iako smo ta svojstva definirali s ciljem da ne ovise o veličini. Štoviše, razna svojstva počnu kontinuirano ovisiti o veličini nanometarske izgradbene jedinice[1]. Ljudi nisu izmislili nanomaterijale već se oni mogu naći i u prirodi, npr. na lotosovom listu koji je radi toga hidrofilan ili na krilima leptira koji radi inteferencije na nano-grebenima mogu biti čak i plave boje, a da nemaju takav pigment.

Općenito nanomaterijale možemo dijeliti po njihovoj dimenzionalnosti, tj. po broju smjerova u kojima je njihova izgradbena jedinica nanometarski ograničena. Tako imamo uobičajene *bulk* (krupne) materijale, koji su 3D materijali jer nemaju nikakvo ograničenje te nano verzije u 2D - tanke filmove, 1D - nanožice te 0D - nanočestice.

U literaturi se pojam nanomaterijala koristi vrlo općenito, za sve materijale s ograničenjem na skali manjoj od jednog mikrometra. Iako je u drugim granama znanosti ovaj kriterij često dovoljan da neki materijal bude zanimljiv, npr. u medicini, u fizici najčešće želimo istraživati nanomaterijale dovoljno male da se javi kvantno zatočenje pa tako i svi posljedični efekti. Za poluvodiče to znači da želimo zatočiti elektrone i šupljine u prostor manji od Bohrovog polumjera ekscitona (nekoliko nm do nekoliko desetina nm)[2]. Takve nanočestice tada zovemo kvantne točke, a ponekad i umjetni atomi, radi diskretnih lokaliziranih energetskih stanja elektrona koji bi inače bili u kontinuranoj delokaliziranoj elektronskoj vrpci. Također, možemo pričati i o kvantnim žicama ili kvantnim jamama, ovisno o dimenzionalnosti ograničenja. Zahvaljujući kvantnom zatočenju moguće je pripraviti mnoštvo jedinstvenih materijala, prvenstveno radi jake ovisnosti elektronske strukture o veličini nano-jedinice na kvantnoj skali. To znači povećanje poluvodičkog energetskog procijepa sa smanjenjem veličine te drastična promjena oblika gustoće elektronskih stanja[3].

Germanij je posebno zanimljiv za primjenu iz dva razloga. Prvo, polumjer Bohrovog ekscitona u Ge je relativno velik u odnosu na npr. silicij koji se vrlo rasprostranjeno koristi u elektroničkim i opto-elektroničkim uređajima. To nam omogućuje lakšu manipulaciju

svojstvima materijala jer se kvantno zatočenje javlja na većoj skali. Druga pogodnost je kompatibilnost sa silicijem s kojim dijeli grupu u periodnom sustavu elemenata što može bitno povećati mogućnosti kombiniranja novih Ge uređaja s izrazito razvijenom tehnologijom koja se temelji na Si[4–6].

Prvi doprinos znanosti ovog istraživanja leži u otkrivanju procesa kojim se ostvaruju neke kompleksne nano-strukture. Konkretno, pokazalo se u kakvim se uvjetima magnetronske depozicije germanij samouređuje u 3D mreže Ge nanožica ili u 3D rešetku jezgra/ljuska nanočestica, gdje je ljuska sastavljena od metalnih elemenata (aluminija, tantala ili titana). Dobivenim materijalima je struktura detaljno karakterizirama, prvenstveno kombinacijom transmisijskog elektronskog mikroskopa i modificiranom difrakcijom X-zraka poznatom kao GISAXS. Pokazala se vrlo pravilna ovisnost strukturnih parametara o uvjetima depozicije koja nam omogućuje fino naštimavanje strukture po želji.

Dodatno, uočeni su i efekti vrlo zanimljivi za fundamentalno razumijevanje fizičkih procesa u spomenutim materijalima. Konkretno, u 3D mrežama nanožica istražila se ovisnost transporta nosioca naboja o strukturnim parametrima. Pokazalo se da na niskim zadanim naponima transportom dominira, očekivano, Ohmski zakon. No ponašanje električne vodljivosti na višim naponima uvelike ovisi o strukturnim parametrima mreže. Točnije, prepoznat je omjer površine između nanožica i matrice naspram ukupnog volumena materijala kao ključan strukturni parametar. Za manje vrijednosti ovog parametra, dominira mehanizam transporta nabijenim prostorom (eng. *Space-Charge Limited Conduction* - SCLC) i kretanje nosioca u proširenim stanjima s neprekidnim upadanjem u energetske stupice te oslobađanjem. Za veće vrijednosti spomenutog omjera transportom dominira mehanizam preskakanja, odnosno lančanog tuneliranja lokaliziranih elektrona među prostorno udaljenim stanjima. Ovakav mehanizam je karakterističan i za nanočestice u kojima je strujni krug na više mjesta opterećen energetskom barijerom kroz koju nosioc mora tunelirati.

U jezgra/ljuska nanočesticama uočeni su zanimljivi efekti vezani za apsorpciju fotona u spektrima vidljive svjetlosti te bliskom infracrvenom i ultraljubičastom. Njihova je apsorpcija znatno veća nego što bi bila superpozicija apsorpcija Ge nanočestica i metalnih nanočestica što svjedoči da međuigra ovih materijala ima vrlo bitan utjecaj. Ovo uzrokuju dva efekta, oba vezana za plazmone u metalnim dijelovima. Delokalizirani plazmoni se javljaju u uzorcima s velikom količinom metala gdje su se ljuske spojile i formirale metalne slojeve. No zanimljivije su rezonance lokaliziranih plazmona u ljuskama koje posljedično pojačavaju električno polje u

jezgrama nanočestica[7], a javljaju se i u materijalima s izoliranim nanočesticama. Pojačano polje pospješuje stvaranje elektron-šupljina parova koji se mogu pomoću napona izvući iz materijala, a to znači velik potencijal primjene Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica u foto-vodljivim ili foto--voltaičnim uređajima. To je potvrđeno simulacijama te optičkim i opto-elektroničkim mjerenjima.

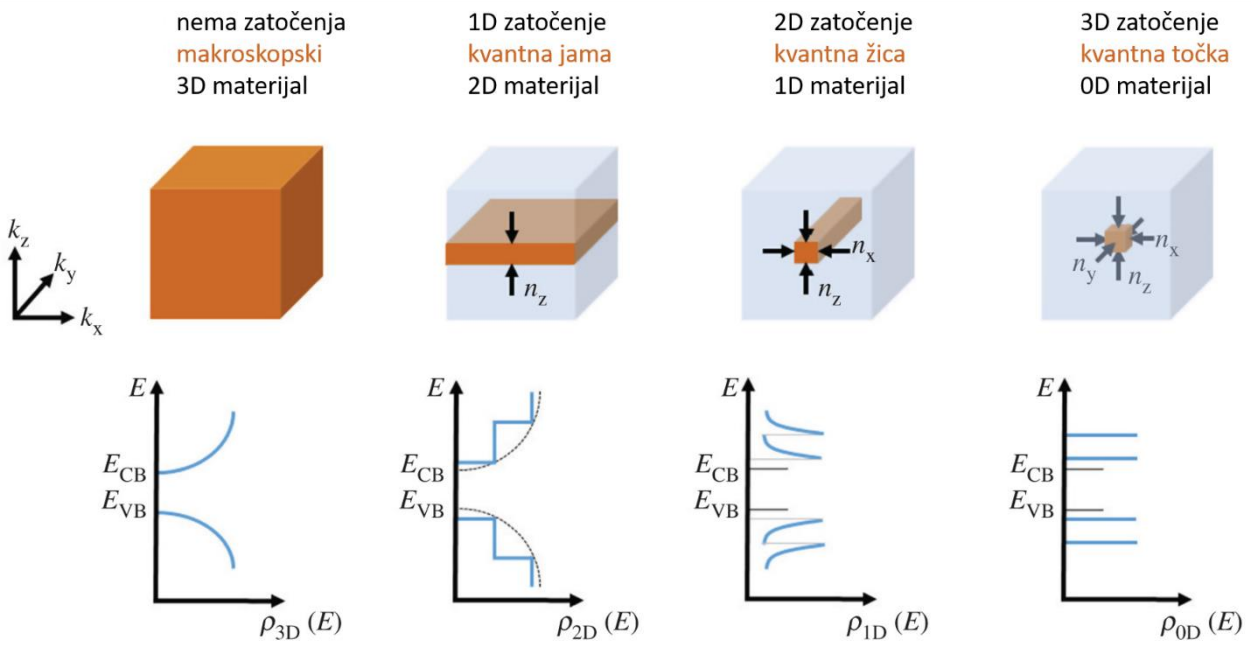
2. TEORIJA

Danas postoje mnoge metode rasta tankih filmova koji sadržavaju nanostrukture te se neprestano unaprijeđuju. Stoga su takve strukture na velika vrata došle na istraživačku pozornicu u više znanstvenih grana. Nas će najviše zanimati svojstva poluvodičkih nanostruktura koje su dovoljno male da postaju kvantne. Napredak sinteskih metoda omogućio je da se smanji efektivna dimenzionalnost materijala na 2D (kvantne jame), 1D (kvantne žice) i 0D (kvantne točke). U sljedećem poglavlju opisat će se zašto je zanimljiva smanjena efektivna dimenzionalnost, tj. kvantno zatočenje. Potom će se obrazložiti kako se depozicijom tankih filmova formira samouređena 3D mreža germanijevih kvantnih točaka, te će se spomenuti slični tipovi depozicije prilikom kojih se formiraju trodimenzionalne mreže kvantnih žica odnosno rešetke Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica. Na posljetku, objasniti će se određeni mehanizmi transporta nosioca naboja (vođenja struje), a koji su relevantni za uzorke na kojima je rađeno istraživanje, tj. transport nabijenim prostorom i preskakanje.

2.1. Kvantno zatočenje

Kao i izolatori, poluvodiči imaju jasno odvojene valentnu i vodljivu vrpcu. No, razlika je u tome što na konačnoj temperaturi relevantan dio elektrona okupira stanja u vodljivoj vrpci. Ti elektroni, kao i šupljine koje ostavljaju u valentnoj vrpci, delokalizirani su. Stoga se potencijal u kojem se oni nalaze može aproksimirati beskonačnim periodičkim potencijalom kojeg uzrokuju atomi u rešetci. To jest, elektronska struktura ne bi trebala ovisiti o veličini makroskopskog materijala jer će se potencijal uvijek isto aproksimirati. Međutim, ako je materijal dovoljno malen, beskonačna aproksimacija će prestati vrijediti te će se pojaviti ovisnost elektronske strukture o veličini. Tada pričamo o kvantnom zatočenju, a referentna duljina ovisi o materijalu, tj. za poluvodič o njegovom Bohrovom radijusu ekscitona. To jest, kad se Wannierov eksciton više ne može nesmetano formirati, beskonačna aproksimacija prestaje vrijediti, a elektronska struktura se mijenja radi kvantnog zatočenja. Poseban razlog zašto je germanij zanimljiv je i u tome što ima relativno velik radijus ekscitona (24,3 nm). Za usporedbu, silicijev je svega 4,3 nm, što ga čini puno zahtjevnijim za postizanje željenog kvantnog zatočenja.

Dakle, kažemo da materijal postaje kvantni kad mu je barem jedna dimenzija dovoljno malena da se manifestira kvantno zatočenje. Pritom, u osnovi, razlikujemo tri tipa kvantnih materijala ovisno o broju smjerova u kojem su elektroni zatočeni (Slika 1).



Slika 1. Shematska ilustracija lomljenja simetrija u kvantnim poluvodičkim materijalima i njihove tipične gustoće stanja u blizini energetskog procijepa[8]. E_{CB} i E_{VB} su minimalna energija u vodljivoj vrpci i maksimalna u valentnoj vrpci, respektivno, za makroskopski materijal.

Možemo primjetiti da se struktura drastično mijenja oblikom, energetski procijep se povećava, a za kvantne točke možemo primjetiti i diskretizaciju stanja. Elektronska se struktura općenito može fino kontrolirati namještanjem jačine zatočenja, odnosno veličine nanometarskog izgradbenog dijela materijala (polumjera kvantne točke, debljine kvantne žice ili debljine kvantne jame). Stoga se kvantne točke zovu i umjetni atomi.

Elektronske strukture prikazane na Slici 1 izračunate su uz dvije pretpostavke. Prva je režim jakog kvantnog zatočenja, što znači da su kvantni objekti dovoljno mali da se može zanemariti Coulombova interakcija između vodljivog elektrona i šupljine. To je opravdano kad se eksciton ne može formirati jer vrijedi:

$$d \ll a \ll r_B \,, \tag{1}$$

gdje je r_B Bohrov polumjer ekscitona, a a veličina nanoobjekta. Dodatno, stavljen je uvjet i na konstantu rešetke poluvodiča d da bi vrijedila aproksimacija efektivne mase. Druga je pretpostavka da dielektrik u kojem se nalaze kvantne strukture ima beskonačan energetski procijep

što pojednostavljuje račun jer valna funkcija ne može „curiti“ u dielektrik. Ovakav će račun biti proveden u sljedećem podpoglavlju.

2.1.1. Elektronska struktura kvantne žice

Želimo li matematički prikazati elektronska stanja u vodljivoj vrpci kvantne žice (treći graf s lijeva na Slici 1) započinjemo aproksimacijom da je energetski procijep okoline beskonačan, a unutar žice imamo konstantan potencijal[9,10]. Iako je potencijal zapravo periodičan, koristimo aproksimaciju efektivne mase blizu dna vodljive vrpce, koja je opravdana za dovoljno male valne vektore, odnosno energije bliske dnu vodljivih vrpci. Tada Schrödingerova jednadžba postaje:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_{ef}}\nabla^2\psi = \Delta E\psi\,, \tag{2}$$

gdje je m_{ef} efektivna masa, a ΔE razlika minimalnih energija u vodljivim vrpcama kvantnog i makroskopskog materijala. Zbrojimo li ovu jednadžbu za elektron u vodljivoj vrpci istom za šupljinu u valentnoj vrpci efektivna masa postaje reducirana efektivna masa m^*, a ΔE promjena cijelog energetskog procijepa radi kvantnog zatočenja. Želimo li separirati varijable, trebamo odabrati cilindrični sustav radi simetrije problema. Točnije:

$$\psi(\rho,\varphi,z) = R(\rho)\Phi(\varphi)Z(z)\,. \tag{3}$$

Razvijemo li La Placeov operator za cilindrične koordinate u jednadžbi (2) dobivamo:

$$-\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial R}{\partial\rho}\right)\Phi Z - \frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2}RZ - \frac{\partial^2 Z}{\partial z^2}R\Phi = k^2R\Phi Z\,, \tag{4}$$

gdje je $k^2 = 2m^*\Delta E/\hbar^2$. Podijelimo li cijelu jednadžbu valnom funkcijom, dobijemo:

$$-\frac{1}{R}\frac{1}{\rho}\frac{\partial}{\partial\rho}\left(\rho\frac{\partial R}{\partial\rho}\right) - \frac{1}{\Phi}\frac{1}{\rho^2}\frac{\partial^2\Phi}{\partial\varphi^2} - \frac{1}{Z}\frac{\partial^2 Z}{\partial z^2} = k^2\,. \tag{5}$$

S obzirom da je desna strana jednadžbe konstanta, a prva dva člana na lijevoj strani ne mogu ovisiti o z, ni treći član ne ovisi o z kao ni o drugim parametrima. To je stoga ravni val u smjeru duž žice s valnim vektorom k_z i valnom funkcijom $e^{ik_z z}$. Drugo riješenje smo izbacili bez smanjenja općenitosti radi negativnih vrijednosti valnog vektora. Drugi član ima sličnu matematičku formu jer ni on ne može ovisiti o svom parametru, φ. No, ovisi o ρ pa ga nazovimo $k_\varphi^2(\rho)$. Tada riješenje drugog člana glasi $e^{ik_\varphi\rho\varphi}$. No, u ovom slučaju imamo periodični rubni uvjet $\Phi(\varphi) = \Phi(\varphi + 2\pi)$

koji definira $k_\varphi = l/\rho$, gdje je l cijeli broj. Konačno, jednadžbu (5) možemo pomnožiti s $\rho^2 R$ da bi dobili Besselovu diferencijalnu jednadžbu za $R\left(\sqrt{k^2 - k_z^2}\rho\right)$:

$$\rho \frac{\partial}{\partial \rho}\left(\rho \frac{\partial R}{\partial \rho}\right) + [(k^2 - k_z^2)\rho^2 - l^2]R = 0\,. \tag{6}$$

Fizikalna rješenja su samo Besselove jednadžbe prvog tipa, reda l, a jednadžbe drugog tipa nisu fizikalne jer divergiraju u ishodištu. Dodatno, rubni uvjet nam govori da valna jednadžba mora isčezavati na oplošju kvantne žice, tj. $R(\sqrt{k^2 - k_z^2}a) = 0$, gdje je a polumjer nanožice. To znači da je $(k^2 - k_z^2)r^2 = \alpha_{n,l}^2$ kvadrat n-te nul točke Besselove jednadžbe l-tog reda. Iz toga nam slijedi:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2m^*}\left(\frac{\alpha_{n,l}^2}{a^2} + k_z^2\right), \tag{7}$$

Prvi član nam objašvanja kvantizaciju energetskih stanja jer su Besselove nul točke niz diskretnih vrijednosti. Također objašnjava nam zašto se energetski procijep povećava; najmanja nul točka je konačna, približno 2,405, što znači da je osnovno stanje nužno veće energije od osnovnog stanja u makroskopskom materijalu. Također valja uočiti jaku, inverzno kvadratnu, ovisnost promjene energije procijepa o radijusu kvantne žice. Ona nam govori da će se energija procijepa povećavati sa smanjenjem radijusa kvantnih žica.

Pokažimo još kako se pomoću drugog člana iz jednadžbe (7) dobije egzotična gustoća stanja unutar pojedine vrpce kvantne žice sa Slike 1. Volumen „1D sfere“ u k_z-prostoru je jednostavno $2k_z$, a inverzni volumen jednog stanja u žici duljine L je $2\pi/L$. Stoga je broj popunjenih stanja u „1D sferi“:

$$N = \frac{2k_z}{2\pi/L} \cdot 2 \cdot \frac{1}{2}, \tag{8}$$

gdje faktor 2 dolazi od 2 spinska stanja, a faktor $1/2$ radi dvostrukog prebrojavanja identičnih stanja za pozitivne i negativne k_z. Ako uvrstimo energiju $\Delta E_z = \hbar^2 k_z^2/2m^*$ umjesto valnog vektora, dobivamo:

$$N = \sqrt{\frac{2m^*}{\hbar^2}}\,\frac{L}{\pi}\sqrt{\Delta E_z}\,. \tag{9}$$

Gustoću stanja definiramo i razrješujemo:

$$g(E)_{1D} \equiv \frac{1}{L}\frac{dN}{dE} = \frac{\sqrt{m^*/2}}{\hbar\pi}\,\frac{1}{\sqrt{\Delta E_z}}, \tag{10}$$

što je upravo oblik iz literature.

2.1.2. Elektronska struktura kvantnih točaka

U kvantnim točkama nema disperzije jer nema nijedne slobodne dimenzije, tj. gustoća stanja je samo suma delta funkcija. No, i dalje treba izračunati položaje diskretnih energetskih stanja te tako i odrediti pomak energetskog procijepa. Na sličan način kao u prethodnom poglavlju odredi se radijalni dio Schrödingerove jednadžbe, ali ovaj put u sferičnom koordinatnom sustavu:

$$\frac{\partial}{\partial r}\left(r^2\frac{\partial R}{\partial r}\right) + [k^2r^2 - l(l+1)]R = 0\,. \tag{11}$$

Rješenja ove diferencijalne jednadžbe zovu se sferične Besselove jednadžbe koje su općenitim oblikom vrlo slične običnim Besselovim jednadžbama. Zato analogno odbacujemo jednadžbu drugog reda i zadržavamo onu prvog, te zadovoljavamo rubni uvjet na isti način kao prije. Energije stanja su sada:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2\beta_{n,l}^2}{2m^*a^2}, \tag{12}$$

gdje za razliku od prije nemamo disperzivni član, a nul točke sferičnih Besselovih funkcija, označene s $\beta_{n,l}$, malo se razlikuju od prijašnjih. Prva nul točka jednaka je π čime je veća od prijašnje, što znači i da je efekt kvantnog zatočenja na energetski procijep jači za kvantnu točku u odnosu na kvantnu žicu istog radijusa, što je i intuitivno.

Ovi računi su vođeni za režim jakog kvantnog zatočenja pa se zanemario Coulombov član u potencijalu. Kad bi se nalazili u režimu slabog kvantnog zatočenja, $a \gtrsim r_B$, ekscitonski efekti bi dominirali, a kvantizacija bi se dogodila jedino za kinetičku energiju ekscitona.

Kvantne strukture se inače nalaze u nekom materijalu konačnog energetskog procijepa radi čega gornji izračun nije savršen, a dodatni faktor modificira energetski procijep kvantne točke[11]:

$$E_g = E_{g,makroskopski} + \frac{\hbar^2\beta_{n,l}^2}{2m^*a^2}\cdot\left(1 + \frac{\hbar}{a\sqrt{2m^*V_0}}\right)^{-2}, \tag{13}$$

gdje je V_0 razlika energetskih procijepa dielektrika i poluvodiča. Tipičan V_0 za aluminu i germanij polumjera 2 nm je oko 8 eV što ovaj faktor čini $\approx 0{,}91$.

2.2. Formiranje kvantnih točaka i njihovo samouređenje

Formiranje germanijevih kvantnih točaka u dielektričnim matrica detaljno je istraženo[12–22], uključujući i njihovu mogućnost samouređenja za vrijeme depozicije filma. Dodatno, istražila se i mogućnost rasta kompleksnih kvantnih točaka s jezgrom od germanija i ljuskom od silicija[23–27]. U ovoj disertaciji biti će riječi o novoj sličnoj grupi materijala, a to su kvantne točke s jezgrom od germanija i metalnom ljuskom, konkretno od aluminija, tantala ili titana. Stoga je potrebno dobro razumijeti mehanizam rasta filma koji uzrokoje formiranje i samouređenje ovakvih kvantnih točaka.

Treba imati na umu da je rast filma bio precizno kontroliran, uz naizmjeničnu depoziciju germanija, metala i alumine, dakle sloj po sloj. Ovisno o parametrima depozicije, višeslojna geometrija se u nekim uzorcima spontano mijenja u germanijeve kvantne točke s metalnom ljuskom u matrici od alumine.

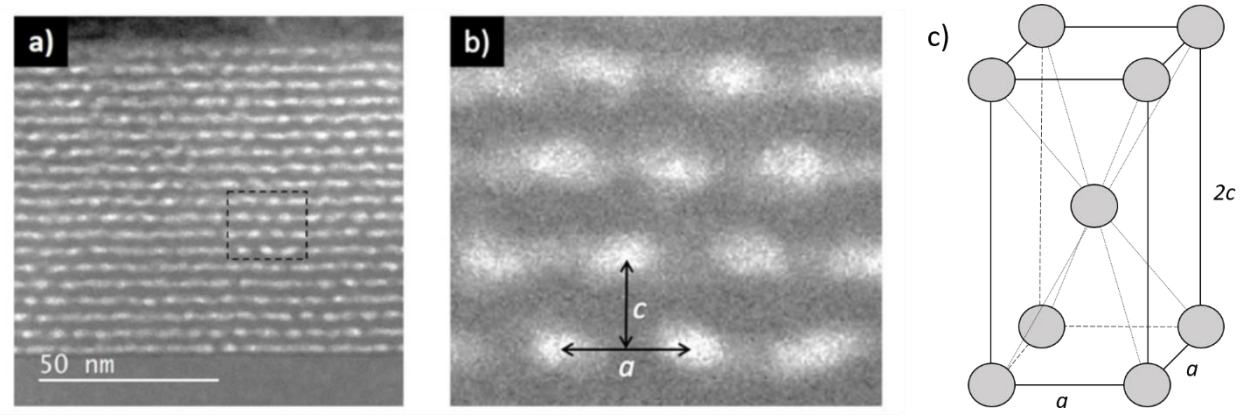
Osnovni principi samouređenog rasta obilježeni su kombinacijom dva jednostavna mehanizma: difuzijom uzrokovana i ograničena nukleacija te povećana vjerojatnost nukleacije u udubinama na površini dielektrične matrice. Eksperimentalno, potvrđeni su individualno i prvi[28–30] i drugi[31,32] te konačno u našoj grupi i njihova kombinacija[16,18].

Prvi mehanizam pretpostavlja da je nukleacija kvantnih točaka omogućena difuzijom atoma koji slijeću na površinu tijekom depozicije, a ostvaruje se radi minimizacije površinske energije. Posljedica je, umjesto rasta homogenog filma, formiranje kvantnih točaka koje su prostorno korelirane. Nukleacija počinje kad koncentracija germanijevih atoma dosegne kritičnu vrijednost na nekoj točki površine. Tada se novoformirana čestica prestaje kretati, ali nastavlja rasti hvatajući nove atome germanija, dijelom onih koji direktno upadaju i dijelom difundiranih iz okolnog područja. Stoga se koncentracija Ge drastično smanjuje u blizini već formiranih nukleacijskih centara čime se onemogućuje formiranje novog centra na relativno malim udaljenostima. Iz toga proizlazi spomenuta prostorna korelacija, ali bez dodatnih uvjeta stupanj korelacije je premalen da bi pričali o umjetnoj rešetci. No svakako, ovaj mehanizam definira prosječnu udaljenost kvantnih točaka, u ovisnosti o svojstvima korištenih materijala, podloge te o brzini i temperaturi depozicije. Dodatno, temperatura je vrlo bitan faktor iz tri razloga: njenim povećanjem kontrolirano se

povećava prosječna udaljenost nanočestica, veća temperatura znači i pravilnije prostorno uređenje, a i sobna temperatura najčešće nije dovoljna da bi se nukleacija uopće dogodila već uvijek postoji kritična, tj. minimalna temperatura. Zanimljivost je da nasuprot velikom uspjehu s germanijem, sa silicijem ovo nismo uspjeli ostvariti[27].

Drugi mehanizam nam govori o utjecaju strukture nižih slojeva na strukturu višeg sloja filma. Nakon što se formiraju kvantne točke u jednom sloju, one se zatrpavaju dielektričnom matricom homogene debljine. Dakle, iznad kvantne točke ostaje ispupčenje dielektrika, a udubine iznad prostora bez germanija. Eksperimentalno je potvrđeno da će se u udubinama povećati vjerojatnost nukleacije Ge za sljedeći sloj, a objašnjeno je kao minimizacija površinskog potencijala[31]. Za naše materijale uočeno je da na strukturu direktno utječe samo posljednji formirani sloj, dok struktura nižih slojeva samo posredno utječe preko međuslojeva. To je posljedica svojstva dielektrične matrice da djelomično izglađuje površinu. Ovo, na primjer, ne vrijedi za slične matrijale s matricom od SiO_2, gdje se zadržava direktna informacija o predhodna dva sloja[16].

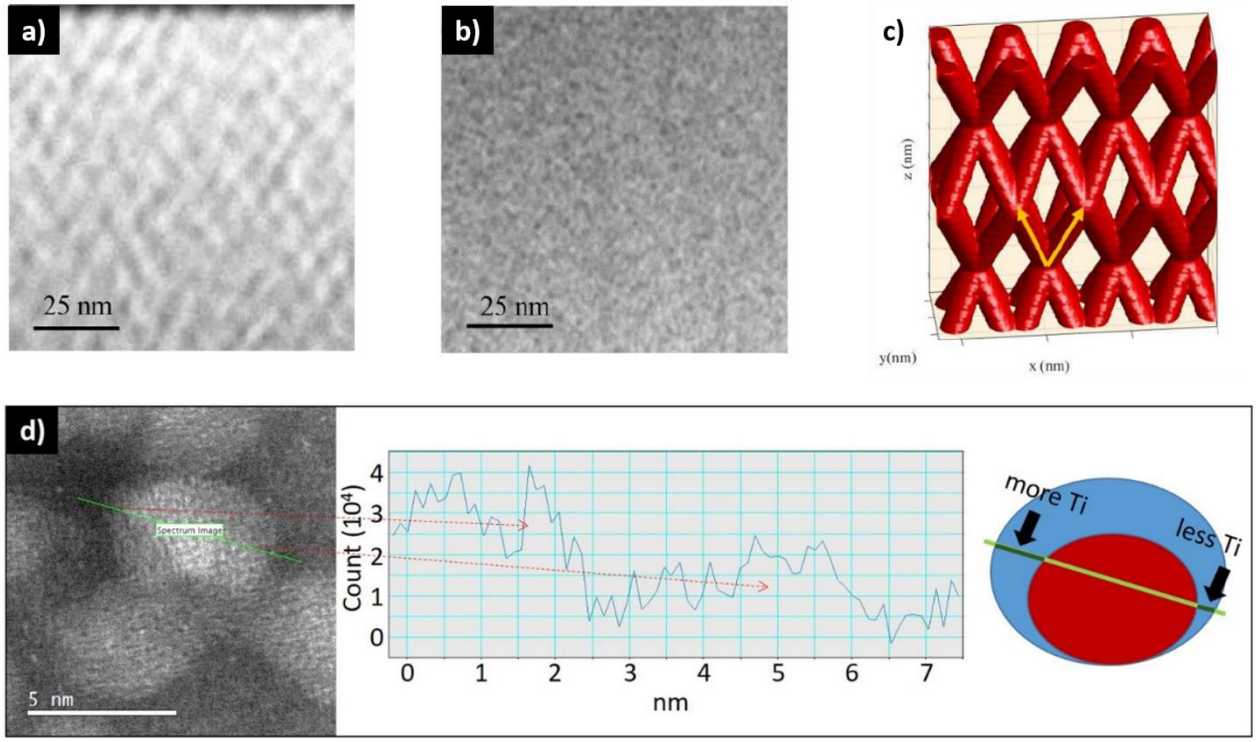
Kombinacija ova dva mehanizma omogućuje formiranje samo-uređene rešetke kvantnih točaka. Pomoću Monte-Carlo simulacija pokazano je da drugi mehanizam, osim što omogućava strukturnu korelaciju među slojevima, pospješuje i korelaciju unutar sloja koja onda više nije uzrokovana samo prvim mehanizmom[16,18]. Naime, u tim je radovima pokazano kako se svakim sljedećim slojem povećava pravilnost strukture. S obzirom da su slojevi izotropni, jedinična ćelija super-rešetke je volumno centrirani tetragon (eng. *Body Centered Tetragonal* - BCT), a tipičnu mikroskopsku sliku i shemu idealizirane strukture može se vidjeti na Slici 2.



Slika 2. a) Presjek tipičnog uzorka s germanijevim kvantnim točkama u alumini pod transmisijskim elektronskom mikroskopom. b) Povećan dio slike iz a) koji daje dobru implikaciju o trodimenzionalnoj strukturi. c) Shema jedinične ćelije idealizirane trodimenzionalne strukture.

U ovoj disertaciji istraživani su materijali s varijacijama na gore opisanu, dobro istraženu, tehniku rasta kvantnih točki. Prva varijacija je rast filma bez naizmjeničnog deponiranja germanija i matrice, već istovremenog. Rezultat su 3D mreže nagnutih kvantnih žica s presjecištima (čvorovima) postavljenim u BCT rešetku (Slike 3a-c). Dakle, pokazalo se da je mehanizam difuzijom uvjetovane nukleacije i u ovakvom procesu aktivan. Razlika je u tome što nema međusloja od alumine koji bi odvojio kvantne točke. Čvor se prilikom rasta razgrana u četiri smjera u kojima je nagib alumine najmanji, dakle mehanizam je sličan gore spomenutom s povećanom vjerojatnosti nukleacije u udubljenju površine matrica (jer je u sredini udubljenja nagib alumine najmanji). Ovakav rast zahtjeva dobro objašnjenje, a u ovom istraživanju je proučena mogućnost kontrole strukturnih parametara kao i mehanizmi električnog transporta čija međuigra ovisi o strukturi mreža.

Druga varijacija su slične mreže kvantnih žica u alumini, ali uz dopiranje alumine dodatnim aluminijem. Primarna motivacija je zaštita germanija od oksidacije koja je za primjenu najčešće nepoželjna. Ovo se postiže istovremenim deponiranjem germanija, alumine i dodatnog aluminija. Pokazalo se i da prisutvo dodatnog aluminija pospješuje kvalitetu samo-uređenja germanija.



Slika 3. TEM slike tipičnih mreža kvantnih žica s a) boljim i b) lošijim uređenjem[33]. c) Idealizirana shema strukture kvantnih žica. d) Mikroskopska slika Ge/Ti jezgra/ljuska nanočestice i HAADF-STEM profil titanovog signala duž nanočestice koji potvrđuje strukturu.[34]

Treća varijacija su kvantne točke s germanijevom jezgrom i metalnom ljuskom. Ovakvi se materijali postižu naizmjeničnim deponiranjem germanija, metala i alumine. Mehanizami rasta objašnjeni gore za dobivanje kvantnih točaka se primjenjuju na isti način, ali se nakon formiranja sloja nanočestica na njima formiraju metalne ljuske. Ekperimentalna potvrda vidi se na Slici 3d, kao i shema ovako formiranih kvantnih točaka. Ovakva bi struktura trebala smanjiti oksidaciju germanija, ali teoretski računi impliciraju da bi ovakve strukture imale i posva nova zanimljiva optička svojstva koja uključuju kombinaciju efekata kvantno zatočenog germanija i plazmona u ljusci[35].

2.3. Tipovi uređenja u nanostrukturiranim materijalima

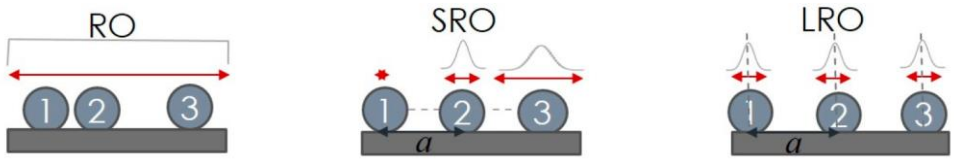
Velik dio ove disertacije je određivanje nanostrukture pomoću difrakcije X-zraka, za što je potrebno znati kako se realna struktura preslikava u inverznu. U tu svrhu nam je potreban matematički model različitih struktura da bi mu se mogli pomoću Fourierovog transformata odrediti razne matematičke forme korisne za određivanje inverznog prostora. Za realne strukture ovo je izuzetno kompliciranо pa se treba koristiti aproksimacija za definicije položaja koja će pojednostaviti izračun suma i njihovo usrednjavanje, ovdje konkretno parakristalni model[36]. On pretpostavlja da se u 1D kristalu pozicija n-tog kvantnog objekta ($\vec{\boldsymbol{r}}_n$) može prikazati kao suma vektora idealne rešetke i devijacijskog vektora $\vec{\boldsymbol{D}}_n$:

$$\vec{\boldsymbol{r}}_n = n\vec{\boldsymbol{a}} + \vec{\boldsymbol{D}}_n \,, \tag{14}$$

gdje je $\vec{\boldsymbol{a}}$ vektor baze. Vektor $\vec{\boldsymbol{D}}_n$ označava ukupnu devijaciju položaja objekta indeksa n od njegove idealne pozicije, $n\vec{\boldsymbol{a}}$, a njegov opis ovisi o tipu uređenja u određenoj dimenziji u određenom materijalu. U 3D parakristalnom modelu tretiramo svaku komponentu vektora baze i njihovih devijacija kao neovisne varijable. Idealne će pozicije određivati položaje maksimuma intenziteta u difrakcijskim eksperimentima, ali devijacije će voditi glavnu riječ u oblikovanju distribucije tih vrhova. Stoga su statistička svojstva devijacija položaja nano objekata ključna za uspješnu analizu difrakcijskih slika.

Dok su idealne pozicije precizno definirane vektorima baze, devijacije su najčešće modelirane uređenjem dugog dosega (eng. *Long-range order* - LRO) ili kratkog dosega (eng. *Short-range order* - SRO)[37]. Nadalje, razmotriti ćemo i opciju ne postojanja nikakve pravilnosti u uređenju koja vodi do modela nasumičnog uređenja (eng. *random order* - RO). Slika 4 ilustrira glavne

razlike ovih tipova uređenja. Radi jednostavnosti, ovdje će se opisati 1D slučaj, ali svaka komponenta vektora baze nezavisno pokazuje jedno od ovih ponašanja.



Slika 4. Shematski prikaz različitih modela za opis uređenja nano objekata u jednoj dimenziji. Objekti su označeni brojevima 1-3, a crvene strelice i odgovarajuće distribucije ilustriraju vjerojatnost položaja.

U RO nema korelacije u položajima pa je stoga strukturni faktor konstanta. S druge strane, LRO i SRO pretpostavljaju postojanje korelacije u položajima kvantnih objekata, odnosno pravilnost u uređenju. Njihova je razlika što u LRO modelu vektori položaja fluktuiraju oko idealnih položaja u rešetci, a u SRO nema predefiniranu idealnu rešetku nego su predefinirane udaljenosti susjednih objekata te one fluktuiraju. Stoga, ako fiksiramo položaj prvog nano objekta (označenog brojem 1 na Slici 4), mogući položaji drugog objekta imaju normalnu distribuciju karakteriziranu parametrom širine σ oko idealnog (udaljenost a). Distribucija mogućih položaja trećeg objekta u LRO je također široka σ, dok je za SRO širina te distribucije 2σ. To jest, devijacijski vektori su definirani kao:

$$\vec{\boldsymbol{D}}_n^{\,LRO} = \vec{\boldsymbol{\delta}}_n \qquad \vec{\boldsymbol{D}}_n^{\,SRO} = \sum_{j=1}^{n} \vec{\boldsymbol{\delta}}_j \,, \tag{15}$$

gdje svi vektori $\vec{\boldsymbol{\delta}}_j$ imaju istu distribuciju. Dakle devijacijski vektor u parakristalnom modelu ima stalnu distribuciju za LRO, a kumulativno raste u SRO.

U 3D slučaju, imamo vektore baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(1)} - \vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$ i pretpostavljamo da svaka od 3 komponente nasumične devijacije $\vec{\boldsymbol{\delta}}_n$ ima normalnu raspodjelu s vrhom u nuli i disperzijama σ_x, σ_y i σ_z. Stoga, da bi opisali sistem nano objekata moramo znati kako su karakterizirana uređenja svake komponente svakog vektora $\vec{\boldsymbol{a}}^{(1-3)}{}_{x,y,z}$ te broj periodičnih ponavljanja u svakom smjeru $N_{x,y,z}$.

Za analizu podataka iz raspršenja, zanima nas sljedeća usrednjena suma:

$$S = \langle \sum_{i,j} \Omega_i(\vec{\boldsymbol{q}}) e^{-i\vec{\boldsymbol{q}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}_i} \cdot \Omega_j^*(\vec{\boldsymbol{q}}) e^{i\vec{\boldsymbol{q}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}_j} \rangle \,, \tag{16}$$

gdje je $\vec{\boldsymbol{q}}$ vektor raspršenja na strukturi, a $\Omega_i(\vec{\boldsymbol{q}})$ faktor oblika kvantnog objekta. Zagrade $\langle\,\rangle$ označavaju usrednjavanje po različitim veličinama nanoobjekata i različitim odstupanjima od

idealnih položaja. Vektor raspršenja je općenito kompleksna veličina kad se odnosi na kompleksne valne vektore, ali u našim eksperimentima će jedino z komponenta imati imaginarni dio jer u sustavu postoji promjena indeksa loma jedino u smjeru okomitom na površinu uzorka, što onda definiramo kao z smjer. U svrhu usrednjavanja, koristi se razdvojna aproksimacija (eng. *Decoupling Approximation*) koja uzima da veličine nanočestica nisu statistički korelirane s njihovim položajima[37,38]. Ona vrijedi za sustave u kojima je širina distribucije veličina pojedinih objekata puno manja od njihove prosječne udaljenosti. Realno, veći nanobjekti su i međusobno udaljeniji radi homogene inicijalne gustoće materijala, ali u našim sustavima ovo već nakon prvih par slojeva postane zanemarivo. Dobije se:

$$S = \{[\langle|\Omega(\vec{\boldsymbol{q}})|^2\rangle - |\langle\Omega(\vec{\boldsymbol{q}})\rangle|^2] \cdot G_I(\vec{\boldsymbol{q}}) + |\langle\Omega(\vec{\boldsymbol{q}})\rangle|^2 \cdot G(\vec{\boldsymbol{q}})\}\,, \tag{17}$$

gdje je

$$G_I(\vec{\boldsymbol{q}}) = \langle \sum_i e^{-i\vec{\boldsymbol{r}}_i\cdot(\vec{\boldsymbol{q}}-\vec{\boldsymbol{q}}^*)}\rangle \tag{18}$$

za realne $\vec{\boldsymbol{q}}$ jednostavno suma svih ozračenih nano objekata, a za kompleksne $\vec{\boldsymbol{q}}$ ima složeniji oblik.

$$G(\vec{\boldsymbol{q}}) = \langle \sum_{i,j} e^{-i(\vec{\boldsymbol{r}}_i\cdot\vec{\boldsymbol{q}}-\vec{\boldsymbol{r}}_j\cdot\vec{\boldsymbol{q}}^*)}\rangle \tag{19}$$

je 3D korelacijska funkcija položaja nanoobjekata, nalik strukturnom faktoru, ali opet uz razliku radi imaginarnog dijela $\vec{\boldsymbol{q}}$. U oba izraza se usrednjavanje vrši samo po položajima, dok se usrednavanje po veličinama vrši u jednadžbi (17), tj. usrednjavanja su razdvojena. Ključni korak modeliranja stoga leži upravo u određivanju funkcija $G_I(\vec{\boldsymbol{q}})$ i $G(\vec{\boldsymbol{q}})$, za što je potrebno izvršiti sumaciju za sve parove pozicija kvantnih objekata $\vec{\boldsymbol{r}}_i$ i $\vec{\boldsymbol{r}}_j$ unutar ozračenog volumena.

Rezultate ćemo prikazati za sustav u kojem $Im(q_x) = Im(q_y) = 0$ i za broj ozračenih perioda strukture $N^{(1)}$, $N^{(2)}$, $N^{(3)}$ u smjerovima vektora baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(1)}$, $\vec{\boldsymbol{a}}^{(2)}$ i $\vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$, respektivno. Nadalje, iskoristit ćemo matematičko svojstvo $e^{\vec{\boldsymbol{r}}\cdot\vec{\boldsymbol{q}}} = e^{r_x q_x} e^{r_y q_y} e^{r_z q_z}$ te sljedeće pokrate:

$$\Gamma(q_z) = \frac{1 - e^{2Im(q_z)N^{(3)}a^{(3)}{}_z}}{1 - e^{2Im(q_z)a^{(3)}{}_z}}\,;$$

$$\zeta^{(i)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = e^{-i\vec{\boldsymbol{q}}\cdot\vec{\boldsymbol{a}}^{(i)}}\,;\quad \eta^{(i)}{}_j = e^{-\left(\sigma^{(i)}{}_j q_j\right)^2/2}\,;\quad i = 1,2,3\,;\quad j = x,y,z\,; \tag{20}$$

$$\eta^{(i)}{}_{||} = \eta^{(i)}{}_x \eta^{(i)}{}_y\,;\quad \eta^{(i)} = \eta^{(i)}{}_{||}\eta^{(i)}{}_z\,.$$

Dodatno, pretpostavljamo da se vektori baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(1)}$ i $\vec{\boldsymbol{a}}^{(2)}$ nalaze u ravnini xy, a $\vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$ može imati sve komponente. Slijedi:

$$G_I(\vec{\boldsymbol{q}}) = N_x N_y \Gamma(q_z) e^{2Im(q_z)N^{(3)}a^{(3)}{}_z}, \tag{21}$$

$$G(\vec{\boldsymbol{q}}) = G_?{}^{(1)}(\vec{\boldsymbol{q}})\, G_?{}^{(2)}(\vec{\boldsymbol{q}})\, G_?{}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}})\,, \tag{22}$$

gdje se faktori $G_?{}^{(i)}(\vec{\boldsymbol{q}})$ odnose samo na vektor baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(i)}$, a definirani su u ovisnosti o tipu uređenja:

$$G_{SRO}{}^{(1,2)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = N^{(1,2)} + 2Re\left\{\frac{\zeta^{(1,2)}\eta^{(1,2)}}{1-\zeta^{(1,2)}\eta^{(1,2)}}\left[N^{(1,2)} - \frac{\left(\zeta^{(1,2)}\eta^{(1,2)}\right)^{N^{(1,2)}} - 1}{\zeta^{(1,2)}\eta^{(1,2)} - 1}\right]\right\} \tag{23}$$

$$G_{SRO}{}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = \Gamma(q_z) + 2Re\left\{\frac{\eta^{(3)}}{\zeta^{(3)*} - \eta^{(3)}}\left[\Gamma(q_z) - \frac{\left(\zeta^{(3)}\eta^{(3)}\right)^{N^{(3)}} - 1}{\zeta^{(3)}\eta^{(3)} - 1}\right]\right\} \tag{24}$$

$$G_{LRO}{}^{(1,2)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = N^{(1,2)} + \left|\eta^{(1,2)}\right|^2 2Re\left\{\frac{\zeta^{(1,2)}}{1-\zeta^{(1,2)}}\left[N^{(1,2)} - \frac{\left(\zeta^{(1,2)}\right)^{N^{(1,2)}} - 1}{\zeta^{(1,2)} - 1}\right]\right\} \tag{25}$$

$$G_{LRO}{}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = \Gamma(q_z) + \left|\eta^{(3)}\right|^2 2Re\left\{\frac{1}{\zeta^{(3)*} - 1}\left[\Gamma(q_z) - \frac{\left(\zeta^{(3)}\right)^{N^{(3)}} - 1}{\zeta^{(3)} - 1}\right]\right\} \tag{26}$$

$$G_{mix}{}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = \Gamma(q_z) + \left|\eta_z{}^{(3)}\right|^2 2Re\left\{\frac{\eta_{||}{}^{(3)}}{\zeta^{(3)*} - \eta_{||}{}^{(3)}}\left[\Gamma(q_z) - \frac{\left(\zeta^{(3)}\eta_{||}{}^{(3)}\right)^{N^{(3)}} - 1}{\zeta^{(3)}\eta_{||}{}^{(3)} - 1}\right]\right\} \tag{27}$$

$$G_{RO}{}^{(1,2,3)}(\vec{\boldsymbol{q}}) = const. \tag{28}$$

Jednadžba (27) odnosi se na sustav u kojem je uređenje u smjeru vektora $\vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$ složeno u smislu da su njegove x i y komponente u SRO režimu, a z komponenta u LRO režimu.

Stoga, za uspješnu analizu difrakcijskih podataka za određeni uzorak trebamo konstruirati funkciju G (jednadžba (22)) koristeći odgovarajuće 1D funkcije (jednadžbe (23)-(28)), pri čemu moramo biti vrlo oprezni. Najčešće se tip uređenja može odrediti iz procesa sinteze ili depozicije nanomaterijala. Ako je materijal proizveden uz samo-uređujući rast, predefinirana je prosječna udaljenost objekata pa imamo SRO. No, ponekad su uključeni neki učinci koji zapravo predefiniraju očekivane položaje objekata, kao npr. preduzorkovanje podloge, nukleacija uzrokovana ionskim zrakama, depozicija uz predefiniranu debljinu sloja, itd. Tada treba koristiti LRO ili čak kombinaciju LRO i SRO modela koji se odnose na isti vektor baze, npr. jednažba (27).

2.4. Mehanizmi električne vodljivosti u dielektričnim filmovima

U ovom poglavlju opisat ćemo neke od mehanizama električne vodljivosti koji su relevantni za istraživane uzorke s germanijevim kvantnim mrežama. Ovi filmovi su sastavljeni od poluvodičkih nanostruktura i dielektrične matrice pa ćemo navesti sve poznate mehanizme transporta u dielektričnim filmovima[39]. Postoje dvije obitelji mehanizama: Volumno definirane (eng. *Bulk-limited conduction mechanisms*) i kontaktno definirani mehanizmi vodljivosti (eng. *Electrode-limited conduction mechanisms*). Kao što sami nazivi obitelji impliciraju, volumno definirani mehanizmi ovise samo o dielektriku o kojem je riječ i u pravilu su svojstveno homogeni duž presjeka homogenog filma, a kontaktno definirani mehanizmi vodljivosti ovise o elektronskoj strukturi ne samo dielektrika, već i odabranog materijala za kontakt, te su vezani za površinu.

Poznata su četiri kontaktno definirana mehanizma:

- Schottkyeva emisija
- Fowler-Nordheimovo tuneliranje
- Direktno tuneliranje
- Auto-termoelektronska emisija (eng. *Thermionic-field emission*),

a među volumno definiranim mehanizmima razlikujemo njih šest:

- Poole-Frenkelova emisija
- Transport preskakanjem (eng. *Hopping conduction)*
- Ohmova vodljivost
- Vodljivost nabijenim prostorom (eng. *Space-Charge-Limited Conduction*)
- Ionska vodljivost
- Vodljivost ograničena granicama zrna (eng. *Grain Boundary Limited Conduction*),

Ohmova vodljivost je uvijek prisutna radi dijela slobodnih elektrona u dielektricima, no s obzirom na visoki energetski procijep, taj dio je izuzetno malen. Dodatno, Ohmov zakon mogu pratiti i neizbježni dopandi u izolatoru no da bi materijal bio izolator njegova otpornost je toliko visoka da je u načelu ohmska struja često premalena da bi se izmjerila, tj. zasjenjena je strujom koja proizlazi iz barem jednog drugog mehanizma vodljivosti. Općenito, Ohmov zakon vrijedi za dielektrike na dovoljno malenim naponima na kojima se ostali mehanizmi još ne javljaju. Za ovaj rad potrebno je objasniti vodljivost nabijenim prostorom (SCLC) i preskakanje jer su oni, uz ohmski mehanizam, uočeni u istraživanim uzorcima.

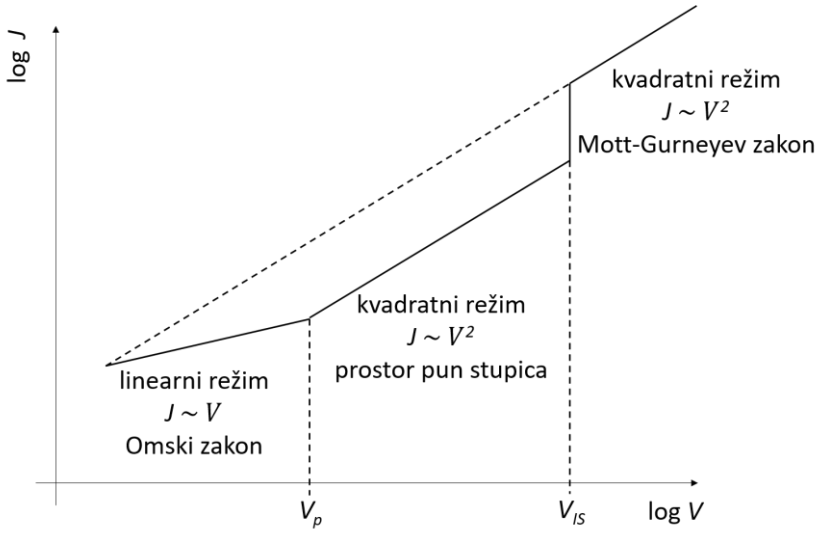
2.4.1. Model transporta nabijenim prostorom

SCLC model pretpostavlja da je dominantan doprinos struji uzrokovan kretanjem nosioca naboja koji su injektirani iz kontakta. Ovo se npr. događa kad je nedopirani poluvodič s velikim energetskim procijepom spojen na izvor jake struje ili visokog napona. Koncentracija nosioca naboja injektiranih sa elektrode u SCLC modelu puno je veća od koncentracije ostalih nosioca naboja (npr. intrinzičnih ili čak od dopanada ako ih ima).

Prijelaz s ohmskog na SCLC režim počinje na kritičnom naponu materijala u pitanju, V_p. To jest, ako je primjenjeni napon manji od V_p koncentracija injektiranih nosioca naboja je mala u odnosu na koncentraciju termalno generiranih slobodnih nosioca. Tada se injektirani nosioci naboja redistribuiraju da bi zadržali neutralnost, što je poznato kao relaksacija dielektrika. Stoga injektirani nosioci ne mogu putovati slobodno. S druge strane, za napone veće od V_p injektirani višak nosioca dominira nad termalno generiranima te se pojavi prostorno raspoređen naboj koji se ponaša slično kao elektronski plin. Stoga, izraz za struju postaje[39]:

$$J_{PPS} = \frac{9\mu\varepsilon\theta}{8d^3}V^2 \tag{29}$$

gdje je J_{PPS} struja kroz prostor pun stupica, μ mobilnost nosioca naboja, ε statična dielektrična permitivnost materijala, θ omjer broja slobodnih nosioca naboja naspram ukupnog broja nosioca naboja, a d debljina dielektričnog filma. Faktor θ ovisi o broju stupica i karakterističnom energijom njihove distribucije.



Slika 5. Log-log graf ovisnosti gustoće struje o narinutom naponu u tri različita režima.

Gore opisani prijelaz režima završava ukoliko dodatno povećavamo napon, tako da gustoća slobodnih nosioca naboja injektiranih iz elektrode postane dovoljno velika da Fermijeva energija premaši energiju elektronskih stupica. To znači da se na graničnom vanjskom naponu V_{IS} sve stupice ispune te se svi dalje injektirani nosioci naboja kreću slobodno po dielektriku što uzrokuje nagli skok struje, kao što se vidi na Slici 5. Sada smo u potpunosti u SCLC režimu, gdje je ovisnost struje o naponu opet kvadratna, ali ovaj put bez faktora θ:

$$J_{SCLC} = \frac{9\mu\varepsilon}{8d^3}V^2, \tag{30}$$

što je poznato i kao Mott-Gurneyev zakon.

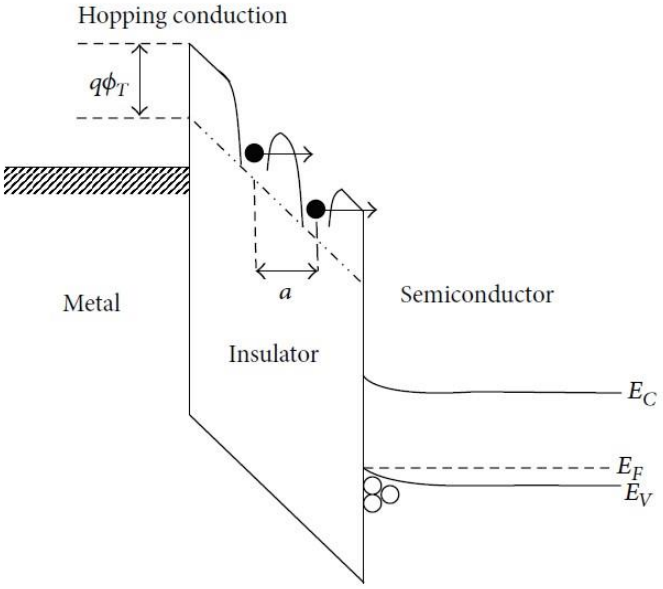
2.4.2. Transport preskakanjem

Transport preskakanjem je u principu tuneliranje nosioca naboja kroz volumen dielektrika, s jedne energetske stupice u drugu. To znači da nosioci naboja imaju manju energiju od potencijalne barijere između stupica, ali je barijera dovoljno tanka da se događa tuneliranje. Shematski energetski dijagram transporta preskakanjem dan je na Slici 6, a odnosi se na MIS uređaj (metal-izolator-poluvodič, S = eng. *semiconductor*) te je sličan realnoj situaciji pri mjerenju istraživanih uzoraka s kvantnim mrežama. U tom modelu struja preskakanja dana je izrazom[39,40]:

$$J = q\nu a_p n \exp\left(\frac{q a_p E}{kT} - \frac{E_a}{kT} - 2\alpha a_p\right), \tag{31}$$

gdje je q naboj elektrona, ν frekvencija termalnih vibracija elektrona u stupicama, a_p srednja udaljenost preskakanja, n koncentracija elektrona u vodljivoj vrpci dielektrika, E električno polje, E_a aktivacijska energija te $\alpha = \sqrt{2m_e E_a}/\hbar$. Faktor $\exp(-2\alpha a_p)$ ovisi o preklapanju valnih funkcija. Aktivacijska energija definirana je kao energija potrebna za pomicanje elektrona iz stupice do dna vodljive vrpce. Polje E određujemo pretpostavkom da napon zadan na elektrodama linearno pada duž filma, tj. $E = V/d$.

Mehanizam preskakanja izrazito je ovisan o udaljenosti tuneliranja, koja je u našim uzorcima povezana s udaljenošću kvantnih žica ili točaka. Zato očekujemo da bi ga u nekim uzorcima mogli uočiti, dok bi u sličnim uzorcima ovaj mehanizam mogao biti potpuno zasjenjen drugim mehanizmima, ovisno o geometriji nanostrukture.



Slika 6. Dijagram energetskih vrpci MIS uređaja s preskakanjem kao mehanizmom transporta. Preuzeto iz [39].

S obzirom na veliki broj mogućih mehanizama transporta, ponekad se ne može jednostavno odrediti o kojem je mehanizmu riječ. S obzirom da struja uzrokovana mehanizmom preskakanja eksponencijalno ovisi o temperaturi, valja napraviti mjerenja na raznim temperaturama da bi se potvrdilo da je riječ o preskakanju, tj. da bi se eliminiralo drugačije mehanizme. Temperaturna ovisnost vodljivosti dielektrika dana je izrazom[41]:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{A}{T}\right)^{1/q}, \tag{32}$$

gdje su σ_0, A i q konstante, a q ovisi o odnosu dviju stupica među kojima se događa preskakanje. Kad su u pitanju dva susjedna lokalizirana stanja, proces je karakteriziran s $q = 1$ (eng. *nearest neighbor hopping*). Međutim, na niskim temperaturama ovakav tip preskakanja nije učestal, već je preferirano skakanje među stanjima sličnih energija koja najčešće nisu susjedna. U konačnici mehanizam transporta dominiran preskakanjem među lokaliziranim stanjima raspoređenim nasumično u filmu (Mottovo preskakanje varijabilnih udaljenosti[40]) karakteriziran je s $q = 4$ za 3D, odnosno 3 za 2D sustav. Slučaj $q = 2$ možemo dobiti na još nižim temperaturama kad Coulombove interakcije uzmu ključnu ulogu.

Nama će biti interesantan slučaj u kojem je najvjerojatnije preskakanje na najbližeg susjeda, gdje je $q = 1$, što odgovara visokotemperaturnom režimu transporta preskakanjem, pa je jednadžba (32) zapravo Arrheniusova ovisnost:

$$\sigma = \sigma_0 \, e^{\left(-\frac{E_a}{kT}\right)}. \tag{33}$$

Arrheniusovo ponašanje se uočava kad postoje potencijalne barijere koje se moraju proći da bi došlo do električnog transporta. Za uređene nanočestice već je uočeno ovakvo ponašanje[42] pa se očekuje i u našim uzorcima. Dakle, Arrheniusovo ponašanje u određenom naponskom intervalu bi sugeriralo da se radi o mehanizmu preskakanja.

2.4.3. Foto-odaziv i kvantna efikasnost

Bez obzira na mehanizam transporta, struja uvijek ovisi o broju uključenih nosioca naboja. Jedan način da se bitno utječe na njihov broj je osvjetljavanje poluvodiča čime se može znatan dio elektrona prebaciti iz valentne u vodljivu vrpcu. Energija upadnog fotona mora biti veća od energetskog procijepa materijala da bi se elektron mogao pobuditi na takav način. Ovaj efekt (fotovodljivost) razlikujemo od fotoelektričnog efekta po tome što se elektron ipak zadržava u materijalu, iako je delokaliziran, dok se kod fotoelektričnog efekta on emitira. Dakle, za fotovodljivost potrebna je relativno manja energija fotona. Elektron koji prijeđe u vodljivu vrpcu ostavlja upražnjeno mjesto u valentnoj vrpci koje nazivamo šupljina. Upražnjeno mjesto može popuniti susjedni elektron, također lokaliziran u valentnoj vrpci, čime se upražnjuje njegovo staro mjesto. To možemo shvatiti i na način da se šupljina pomaknula, tj. šupljina je nosioc pozitivnog naboja koja se kreće u valentnoj vrpci. Tipično, mobilnost šupljina je manja od mobilnosti elektrona radi potrebe za tuneliranjem među lokaliziranim stanjima, no općenito nije zanemariva.

Dakle foton može stvoriti elektron-šupljina par, nosioce naboja s određenim mobilnostima, ali ne smijemo zaboraviti da i oni međusobno djeluju Coulombovom silom. U slučaju poluvodiča najčešći oblik njihove interakcije je Wannierov eksciton koji je modeliran kao neutralna čestica sastavljena od elektrona i šupljine koji su vezani slično kao proton i elektron u atomu vodika. Međutim, njegova energija je bitno manja, reda veličine 0,01 eV, te ona predstavlja vrlo malo smanjenje energije elektron-šupljina para u odnosu na energetski procijep. Veličina Wannierovog ekscitona veća je od konstanti rešetke i ovisna o materijalu. Ukoliko želimo iskoristiti foto-generirane nosioce naboja za vođenje struje, moramo imati na umu da se eksciton anihilira nakon određenog vremena života (s pripadajućom distribucijom) koje najviše ovisi o prisutnim defektima, ali i o vibracijama rešetke. Primjenimo li vanjski napon šupljine će teći duž polja, a elektroni u suprotnom smjeru pa se oni razdvajaju. To može dodatno utjecati na vrijeme života ekscitona, dakle i na njihov broj, tj. na količinu vodljivih nosioca naboja. Stoga, u praksi, foto-

struja može imati teško objašnjive egzotične ovisnosti o naponu svojstvene pojedinim uzorcima. Najjednostavnija ovisnost foto-struje o naponu opaža se u spojevima 2 poluvodiča dopiranih izvorima suprotnih nosioca naboja (p-n spoj), gdje je foto-struja konstanta.

S obzirom na način razdvajanja naboja, razlikujemo dvije kategorije uređaja: foto-vodiči u kojima napon koji razdvaja nosioce dolazi izvana te foto-voltaici koji imaju unutarnje električno polje najčešće ostvareno p-n spojem ili Schottkyjevim kontaktom[43], zahvaljujući difuziji. Obje kategorije uređaja mogu funkcionirati kao fotodetektori, ali samo foto-voltaici mogu funkcionirati kao solarne ćelije.

U svakom slučaju, foto-struja dio je nosioca naboja prikupljenih na elektrodama koji dolaze od pobuđenja svjetlom te ovisi o intenzitetu svjetla. Nju u eksperimentu možemo jednostavno odrediti kao razliku struja na istom naponu u mračnim uvjetima te pod osvjetljenjem. Tu, ukupnu struju, možemo shvatiti kao integral svih doprinosa koje uzrokuju fotoni određenih energija. Za dublje razumijevanje generacije nosioca naboja stoga mjerimo spektralni odaziv ili kvantnu efikasnost. Spektralni odaziv za određenu valnu duljinu definiramo kao omjer foto-struje koju generiraju upadni fotoni valne duljine u pitanju i snage tih fotona (A/W). S druge strane, kvantna efikasnost je definirana kao udio fotona određene valne duljine koji će stvoriti elektron-šupljina par koji će u konačnici doći do elektroda (bez jedinice). Te dvije veličine vrlo su slične te imaju jednostavnu poveznicu:

$$QE = SR \cdot \frac{\text{energija fotona}}{\text{naboj elektrona}} = \frac{SR}{\lambda} \cdot \frac{hc}{e}, \tag{34}$$

gdje je QE kvantna efikasnost (eng. *quantum efficiency*), SR spektralni odaziv (eng. *spectral response*), λ valna duljina upadnog fotona, a h, c i e prirodne konstante. Dakle,

$$QE(\lambda) = \frac{\Delta I}{\lambda P_\lambda} \cdot \frac{hc}{e}, \tag{35}$$

gdje je ΔI razlika struja mjerenih s monokromatskom pobudom i bez nje, a P_λ snaga monokromatske pobude. Kvantna efikasnost aktivnog sloja općenito ovisi o naponu pobude pa je bitno odabrati dobar vanjski napon za mjerenje. On bi trebao odgovarati naponu pod kojim će se aktivni sloj naći unutar uređaja u nekoj primjeni, a općenito se razlikuje od napona na koji će uređaj biti spojen. Naime, razni fizikalni mehanizmi dovode do stvaranja unutarnjeg napona koji utječe na aktivni sloj. Poznavanje kvantne efikasnosti izrazito je bitno kod dizajniranja raznih

optoelektroničkih uređaja koji bi trebali biti osjetljivi na valnu duljinu upadne svjetlosti (detektori) ili koji služe za dobivanje električne energije iz svjetlosne (solarne ćelije).

3. EKSPERIMENTALNE METODE

Za pripravku svih tankih filmova u ovom istraživanju korišten je sustav za depoziciju magnetronskim raspršenjem, CMS-18 firme Kurt J. Lesker, dostupan na Institutu Ruđer Bošković, u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala.

Za nanostrukturnu karakterizaciju koristila se metoda raspršenja X-zraka pod malim kutem uz mali upadni kut (GISAXS - eng. *Grazing incidence small angle X-ray scattering*) dostupna na sinkrotronu Elettra u Trstu, na austrijskoj liniji SAXS. Na istoj liniji se određivala i unutarnja struktura jezgra/ljuska nanočestica pomoću metode raspršenja X zraka pod širokim kutem uz mali upadni kut (GIWAXS - eng. *Grazing incidence wide angle X-ray scattering*).

Za određivanje elementarne kompozicije uzoraka koristila se metoda detekcije elastičnih trzaja pomoću vremena leta (ToF-ERDA - eng. *Time of Flight - Elastic Recoil Detection Analysis)* dostupna na Institutu Ruđer Bošković, na Van de Graff akceleratoru.

Za mjerenje kvantne efikasnosti i spektralnog odaziva koristio se sustav *PTS-2-QE*, kanadske firme *Sciencetech*, dostupan u već spomenutom Laboratoriju za tanke filmove.

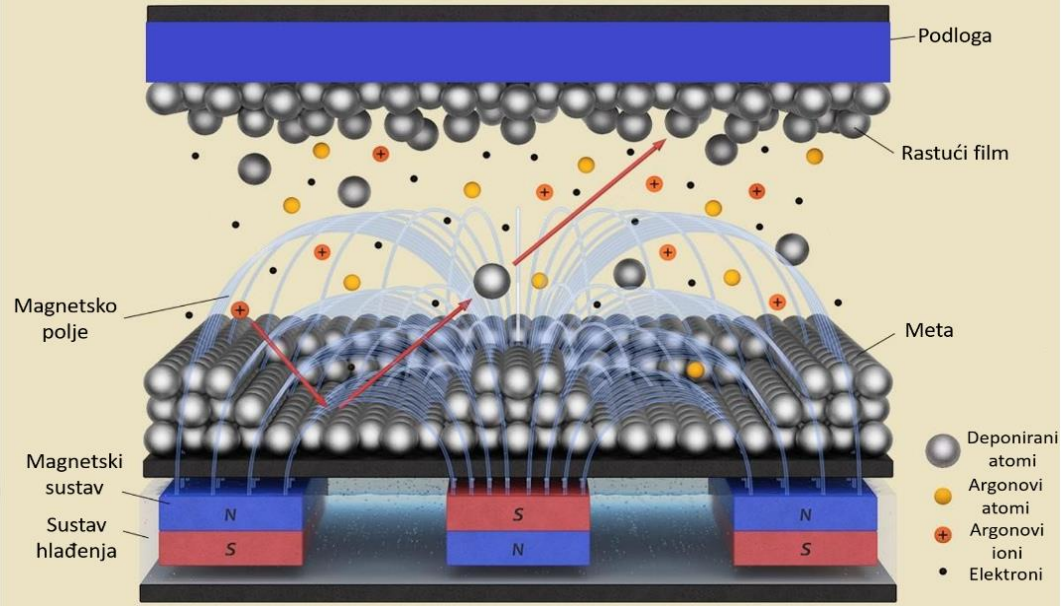
Za određivanje optičkih funkcija uzoraka vršila se elipsometrija na uređaju *VASE Ellipsometer* firme *J. A. Wollam Co.*, dostupnom na Institutu Ruđer Bošković, u Laboratoriju za optiku i optičke tanke slojeve Zavoda za fiziku materijala.

Dodatne metode koje su koristili suradnici u istraživanju su:

- HAADF-STEM (eng. *High-angle annular dark-field Scanning transmission electron microscope*) koja se koristila kao komplementarna metoda GISAXS-u za određivanje strukture rešetke nano-objekata.
- Ramanova spetroskopija kojom se istraživala unutarnja struktura kvantnih točaka snimanjem Ge-Ge kemijskih veza, a koristila se kao komplementarna metoda GIWAXSu.
- XANES (eng. *X-ray absorption near edge structure*) je dodatna metoda za određivanje unutarnje strukture nanočestica, ali ona određuje Ge oksidacijsko stanje.

3.1. Depozicija magnetronskim rasprašenjem

Magnetronsko rasprašenje jedna je od fizičkih metoda depozicije tankih filmova (PVD - eng. *physical vapour deposition*) te se u principu može koristiti za deponiranje bilo kakvog krutog materijala. Za ovo istraživanje korišten je sustav „Multisource Magnetron Sputtering System CMS-18“ tvrtke Kurt J. Lesker radi posebne značajke da se može istovremeno ili naizmjence deponirati do četiri različita materijala i to do 2 (polu)vodljiva i 2 dielektrika[*].



Slika 7. Shema magnetronskog rasprašenja

Proces depozicije, shematski prikazan na Slici 7 počinje postizanjem visokog vakuma (u našem slučaju reda veličine 10^{-6} Pa) u komori u kojoj su unaprijed postavljeni podloga na koju želimo narasti film i sve mete, tj. materijali koje želimo deponirati. Vakum je potreban radi kemijske stabilnosti materijala u depoziciji te radi minimiziranja sudara rasprašenih atoma s molekulama plinova u komori. U takvu komoru puštamo Argon pod višim tlakom, reda veličine 0,1 Pa, koji želimo pretvoriti u plazmu, tj. ionizirati ga. Uspješnost ionizacije nam predviđa fenomenološki Paschenov zakon[44]:

$$V_{izboj} = \frac{Bpd}{\ln(Apd) - \ln\left[\ln\left(1 + \frac{1}{\gamma_{se}}\right)\right]} \tag{36}$$

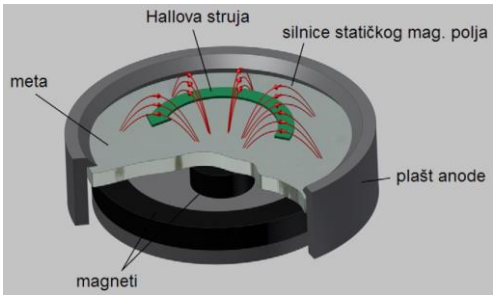
koji nam definira potreban napon u ovisnosti o p - tlaku plina, d - udaljenosti elektroda, γ_{se} - broju proizvedenih sekundarnih elektrona po ionu te konstantama A i B, određenim eksperimentalno za

[*] https://www.lesker.com/newweb/vacuum_systems/deposition_systems_pvd_cms18.cfm

određeni plin, koje ovise o saturaciji, odnosno energijama ekscitacije i ionizacije, respektivno. U našem se sustavu postavlja napon na meti od -300 V te dobivamo najstabilniji izboj za tlak argona 0,4 - 0,5 Pa. Argonovi kationi, natjerani istim električnim poljem, sada velikom kinetičkom energijom upadaju na metu te izbacuju atome koje želimo deponirati (rasprašuju metu).

Efikasnost depozicije možemo mjeriti pomoću veličine „iscrpak raspršenja“ koji definiramo kao omjer raspršenih atoma i upadnih iona, a on ovisi o energiji i masi upadnog iona, masi atoma mete, kutu upada i energijama vezanja na površini mete[45]. U grubo, poželjno je koristiti plin s atomskim brojem što bližem meti. Korištene mete u ovom istraživanju sadrže uglavnom germanij, aluminij i kisik te rijeđe tantal i titan pa je argon plin koji nam nudi najveći iscrpak među plemenitim plinovima. Naravno, iako postoje izuzetci, depozicije se uglavnom rade plemenitim plinovima radi kemijske inertnosti.

Za vrijeme depozicije potrebno je kontrolirati plazmu, a prvenstveno elektrone koji bi inače velikim energijama odlazili daleko od negativno nabijene mete te erodirali uzorke i uređaj. To se postiže magnetronom, odnosno magnetskom stupicom za nabijene čestice, što je izvedba magnetskog polja takvog da se elektronska driftna struja $\vec{E} \times \vec{B}$ zatvara sama u sebe. Jedna moguća geometrija, korištena u ovom istraživanju, dana je na Slici 8. Magnetsko polje je dovoljno jako da dominira za gibanje brzih elektrona, ali da svejedno prepušta dominaciju električnom polju za gibanje relativno sporih iona. Osim izbjegavanja spomenute erozije, na ovakav se način uvelike podiže stabilnost i brzina depozicije jer se veće mnoštvo elektrona zadržava blizu mete. Oni se sudaraju s neutralnim atomima argona te im izbijaju vezane elektrone čime se pospješuje postojanost plazme te količina kationa koji padaju na metu.



Slika 8. Elektromagnetska shema mete raspršivača. Električno polje je okomito na metu, magnetsko polje je u relevantnom prostoru praktički paralelno s metom, pa je prosječan smjer gibanja elektrona dan zelenom strelicom. Preuzeto iz [46].

Specifičnosti ove metode uključuju termodinamičku neravnotežu, za razliku od npr. metode termalne evaporacije, čime se omogućuje kodepozicija različitih materijala koja nebi bila moguća uobičajenim ravnotežnim procesom. Također, napredci u odnosu na termalnu evaporaciju su i veća

kontrola svojstava filma, veća količina iskoristivih materijala i bolja adhezija. No, ključna prednost za ovo istraživanje je mogućnost istovremenog i naizmjeničnog deponiranja različitih materijala posve različitih svojstava. Ukoliko se deponira (polu)vodljiv materijal proces se omogućava pomoću istosmjerne struje (DC - eng. *direct current*) kojom se osigurava stalan negativan napon na meti usprkos stalnom priljevu pozitivnih iona, tj. cijeli sustav čini zatvoreni strujni krug gdje elektron ide od uzemljenog izvora, preko mete, preko plazme do uzemljene stijenke radne komore. Međutim, za izolatorske mete ovo nije moguće pa se koristi tzv. RF (radio-frekventna) meta. Tako se pola perioda elektromagnetskog titraja koristi za depoziciju, a pola za nabojnu relaksaciju površine mete. Ovo uzrokuje usporenje procesa, ali se ono lako nadoknadi većom električnom snagom.

To nas dovodi do 3 istraživana parametra depozicije. Promatrani uzorci su grupirani u 3 grupe, ali unutar grupe se razlikuju upravo radi promjene ovih parametara. Prva je snaga depozicije odnosno snaga koju ulaže električni izvor ($P = U \cdot I$), a o njoj ovisi brzina depozicije. Uglavnom je svejedno kontroliramo li snagu izmjenom napona ili struje, dok je god napon dovoljno velik da drži plazmu upaljenom, odnosno da zadovoljava jednadžbu (36). Dodatno brzina bitno ovisi o tlaku argona, ali to je u ovom istraživanju držano konstantno. Drugi parametar je temperatura depozicije, odnosno temperatura podloge na kojoj raste film. Kod nekih materijala veća temperatura usporava rast filma radi veće vjerojatnosti otkidanja već deponiranih atoma. No, ovdje je bitnija posljedica pojačana difuzija atoma na površini rastućeg filma čime se pospješuje samo-uređenje nanostruktura. Za uzorke u ovom istraživanju minimalna temperatura za ostvarivanje nanostruktura varira od sobne (a možda i niže) do 400 °C, a koristile su se i temperature do 600 °C. Konačno, treći parametar je vrijeme depozicije, a njegov utjecaj je trivijalan. Debljina filma je brzina depozicije ($nm \cdot s^{-1}$) pomnožena s vremenom depozicije.

Mreže Ge nanožica u matrici od alumine postizale su se istovremenom depozicijom meta Ge i Al_2O_3, a njihova geometrija se kontrolirala prvenstveno različitim snagama depozicije. Tako je od uzorka do uzorka bitno varirao omjer Ge i Al_2O_3. Dodatno, mijenjala se i temperatura depozicije čime se također dobivala bitna promjena nanostrukture. Slične mreže, ali u matrici od alumine dopirane dodatnim aluminijem postizale su se istovremenom depozicijom Ge, Al_2O_3 i Al. Ove depozicije su rađene na slabijem vakumu pa se vidjelo kako se mijenja kvaliteta uređenja nano-rešetki u ovisnosti o brzini depozicije Al. Jezgra/ljuska nanočestice postizale su se naizmjeničnom depozicijom prvo Al_2O_3, potom germanija, pa metala (Al, Ta ili Ti), pa tako 20 puta te završni alumina sloj. Varirala se vrsta metala za ljusku te vrijeme depozicije metala što je utjecalo na

debljinu ljuske. Valja napomenuti da ovako dobivene ljuske ne mogu imati isto središte kao jezgre formirane prije njih, već im je ono pomaknuto prema gore. Stoga se ljuska može shvatiti i kao kapica, kao što je već prikazano gore na Slici 3d.

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

GISAXS metoda (eng. *Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering*) nedestruktivna je i brza površinska metoda za mjerenje nanostrukture, a svodi se na difrakciju X-zraka, ali s dvije modifikacije. Prva modifikacija je raspršenje pod malim kutem tj. postavljanje detektora za mjerenje fotona raspršenim pod kutevima bliskim 1°, za razliku od tipične difrakcije koja skenira kuteve npr. od 15° do 80°. Tako se mjere udaljenosti u nanometrima, dakle nanometarski radijusi, nanometarske „kristalne“ ravnine i nanometarska odstupanja.

Druga modifikacija je mali upadni kut u odnosu na površinu uzorka. Ovo je bitno za mjerenje tankih filmova radi postizanja velikog volumena presjecišta upadne zrake i filma, pa se postiže relevantna statistika mjerenja. Dodatno, zrake se zadržavaju u blizini površine čime se smanjuje utjecaj puno masivnije podloge, tj. povećava se omjer signal-šum te se omogućuje nanometarski osjetljivo dubinsko profiliranje.

S obzirom da ova geometrija uzrokuje velike gubitke, odnosno vrlo je mala vjerojatnost raspršenja fotona uzrokovana nanometarskim strukturama, važno je imati kvalitetan izvor. Zato se najbolji rezultati postižu na sinkrotronima, a za ovo se istraživanje koristila SAXS linija na sinkrotronu Elettra u Trstu[†].

Analiza dobivenih podataka je složena. Naime, sve poznate nanostrukture (barem za sad) imaju relativno široke raspodjele veličina i udaljenosti u odnosu na kristalne strukture, a oblik i veličina nanojedinica ne mogu se isčitati iz literature jer su jedinstveni pa često nije jasno što uzrokuje pojedine oblike na izmjerenoj slici.

Vrlo slična metoda ovdje opisanoj je GIWAXS (eng. *Grazing incidence wide angle X-ray scattering*), ali ona mjeri tipične difrakcijske kuteve, tj. atomsku strukturu. No također se koristi mali upadni kut iz istih razloga. Zato je zgodno raditi oba mjerenja istovremeno, s 2 detektora.

[†] https://www.elettra.trieste.it/it/lightsources/elettra/elettra-beamlines/saxs/saxs.html

3.2.1. Raspršenje pod malim kutem - SAXS

SAXS (eng. *Small angle X-ray scattering*) standardna je metoda za mjerenje fluktuacija elektronskih gustoća na skali od jednog nanometra do nekoliko stotina nanometara. U ovom istraživanju korištena je upadna svjetlost energije 8 keV, koja se raspršuje na skali atomskih udaljenosti u veliki raspon kuteva između 0° i 90° čime je pogodna za kristalografiju jer nudi visoku razlučivost. S druge strane, ako želimo mjeriti udaljenosti za red veličine veće od atomskih udaljenosti (nekoliko nanometara) pa do nekoliko stotina nanometara, moramo se zadovoljiti manjom razlučivošću u malom rasponu kuteva oko 1°. Da bi se ovo objasnilo, trebamo se prisjetiti kako uopće nastaje difrakcijska slika.

Prvi korak je interferencija 2 koherentna izvora zračenja (Slika 9a). Žute linije prikazuju maksimume zračenja na platnu. Možemo aproksimirati da je udaljenost platna i izvora puno veća od udaljenosti dva izvora, d, pa su upadna zračenja svakog pojedinog izvora u određenu točku platna praktički paralelna. Sada maksimume zračenja ne trebamo razmatrati po položaju na platnu nego ih možemo generalizirati po kutevima „raspršenja“. Kutevi za koje imamo maksimalno zračenje, konstruktivnu interferenciju, tj. zračenje iz oba izvora u fazi, određeni su tako da je razlika 2 optička puta od pojedinog izvora cjelobrojni višekratnik valne duljine. Na horizontalnoj liniji označenoj na slici to bi bilo

$$\sin\theta = m\frac{\lambda}{d} \tag{37}$$

gdje je m proizvoljan cijeli broj, λ valna duljina zračenja, a d udaljenost među izvorima. Primjetimo da je ovdje jedina daljinska veličina, d, inverzno proporcionalna sinusu kuta, tj. što su izvori dalji, to je interferencijska slika uža.

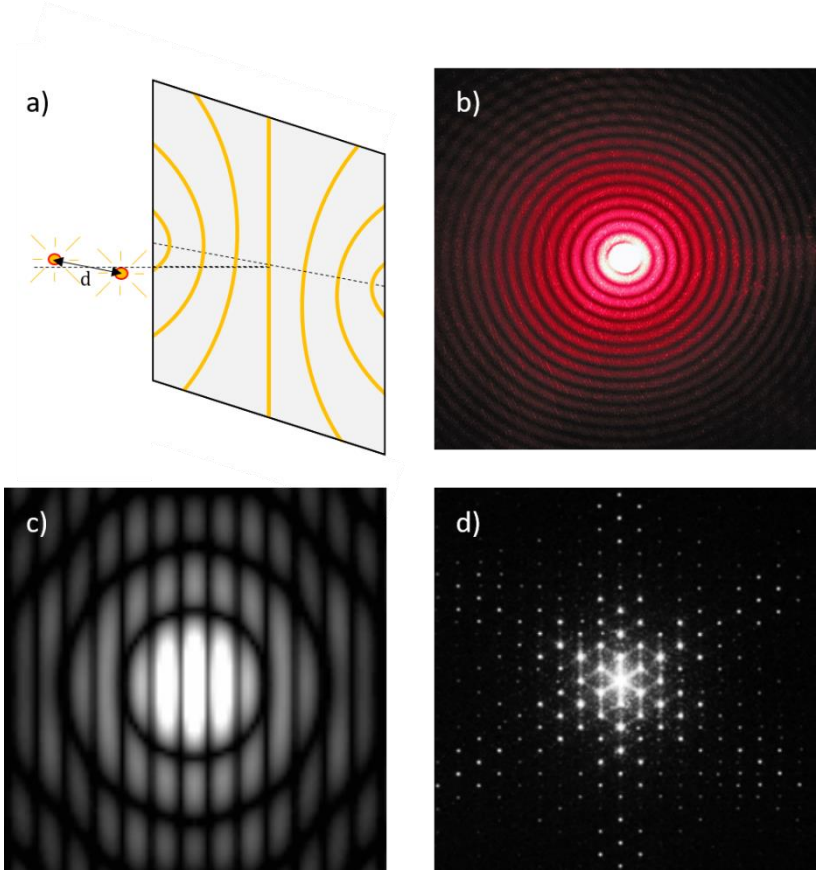
Sljedeći korak bi bio ogib o pukotinu veću od valne duljine monokromatske svjetlosti (Slika 9b). Širenje zračenja nakon pukotine može se smatrati interferencijom mnoštva koherentnih izvora raspodjeljenih po točkama pukotine. Za maksimume zračenja vrijedi:

$$\sin\theta = \left(m + \frac{1}{2}\right)\frac{\lambda}{a}, \qquad \theta = 0\,, \tag{38}$$

gdje je a širina pukotine. Primjetimo da opet vrijedi pravilo obrata, tj. što je širina veća, to je interferencijska slika uža.

Sad možemo promotriti kombinaciju interferencije i ogiba (Slika 9c). Prikazana je difrakcijska slika koja se dobije kroz dvije jednake pukotine, veće od valne duljine zračenja. Ova slika je

zapravo umnožak slika a i b. Prvi faktor dolazi od interferencije na dvije (ili generalno, više) pukotina i zove se strukturni faktor. Drugi faktor dolazi od oblika pojedine pukotine i zove se faktor oblika.



Slika 9. a) Shema interferencije dva koherentna izvora svjetlosti udaljena za *d*. Žuta linija predstavlja interferencijske maksimume na platnu, a njihove zakrivljenosti su pretjerane radi ilustrativnosti. b) Fotografija ogiba na jednoj kružnoj pukotini[47]. c) Fotografija difrakcije na dvije kružne pukotine[48]. Funkcija intenziteta svjetlosti je zapravo umnožak slika iz a) (strukturni faktor) i b) (faktor oblika). d) difrakcijska slika heksagonalne rešetke.[48]

Ova podjela na faktore postaje smislenija kad se ramotri difrakcijska slika čitave rešetke. Na Slici 9d prikazana je slika od heksagonalne difrakcijske rešetke. Rešetka nema vektore udaljenosti samo u jednoj dimenziji kao prijašnji primjeri, pa njeni maksimumi intenziteta nisu više linije nego točke. Dodatna je razlika u tome što su maksimumi (strukturnog faktora) puno uži, a to je posljedica toga što se zračenje difraktira na cijelom mnoštvu pukotina. Sad se dva faktora mogu razmatrati zasebno, strukturni faktor ovisi o strukturi rešetke i definira položaje difrakcijskih točaka, a faktor oblika ovisi o obliku zasebne točke i definira intenzitet točaka. Ove točke nazivamo Braggovim maksimumima ili Braggovim točkama.

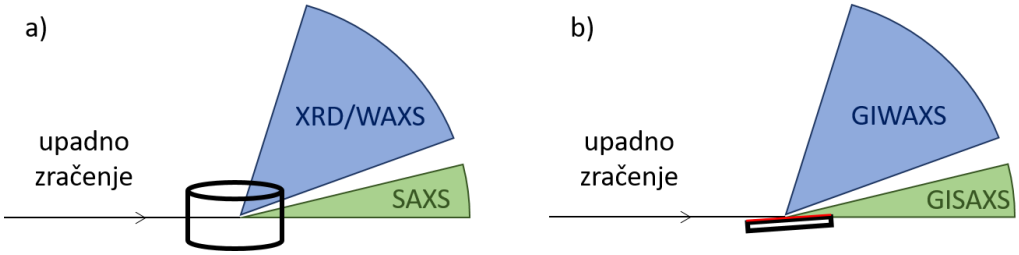
Za jednadžbe (37) i (38), kao što je gore napomenuto, vrijedi da za veće realne duljine kutevi raspršenja su manji. Stoga ako koristimo takvu valnu duljinu da na difrakcijskoj slici gledamo

raspršenja na atomskim udaljenostima pod velikim rasponom kuteva (npr. 15° do 80°), od istog zračenja će se interferencija na nanometarskim udaljenostima nalaziti na malim kutevima, reda veličine 1° ili manje.

Konačno dolazimo do SAXS metode. Naime, znanstvena zajednica ima razvijene razne difrakcijske metode kojima je vrlo često valna duljina zračenja manja od atomskih veličina, dakle do otprilike 0,15 nm. Tako se precizno mjere atomske udaljenosti, ali efekti difrakcije na nanometarskim objektima su skučeni u vrlo male kuteve (reda veličine 1° i manje) pa se zato ova metoda zove SAXS, a zahtjeva softificirana tehnička rješenja za povećanje razlučivosti difrakcijske slike.

3.2.2. Raspršenje uz mali upadni kut

SAXS metoda, isto kao i tradicionalne metode rendgenske difrakcije, ali i mnoge druge metode mjerenja, mogu se modificirati u geometriju malog upadnog kuta (GI - eng. *Grazing incidence*), čime ove metode postaju površinske. Tako konačno dolazimo do ključne metode za ovo istraživanje - GISAXS-a, kao i do GIWAXS-a (Slika 10).



Slika 10. a) Metode mjerenja volumno postojanih uzoraka: SAXS - raspršenje na malim kutevima (nanometri) i WAXS - raspršenje na širokim kutevima (angstremi). b) Modifikacija na mali upadni kut za mjerenje tankih filmova: GISAXS i GIWAXS. Tanki film (koji želimo mjeriti) prikazan je crvenom bojom, a podlogu želimo maknuti s puta zračenju.

Spomenimo dvije ključne prednosti ove metode. Prva je veliki volumen presjeka upadnog zračenja i tankog filma. Naime, kad bi upadni kut bio velik volumen ozračenog filma bi bio veoma malen u odnosu na volumen ozračene podloge. U principu, mjerili bi podlogu, ali ona nema nanometarske strukture pa bi mjerili samo šum, a signal od filma bio bi nevidljiv. S druge strane, s malim upadnim kutem snop zračenja obasja mnogo veći volumen filma (obrnuto proporcionalno sinusu upadnog kuta), a uz dovoljno malen kut podlogu se može skroz izbaciti s puta zračenju. Tako se postiže veliki omjer signal/šumi i izvrsna statistika. Točnije, u našim uzorcima procjenjujemo da smo mjerili oko 10^{12} nanočestica odnosno čvorova nanožica. No, trebamo biti oprezni na koliko

malen kut idemo radi totalne refleksije. Naime, materijali općenito imaju indeks loma manji od vakuma za korištene valne duljine (manje od atomskih dimenzija), što znači da se totalna refleksija može dogoditi pri ulazu u materijal, a ne pri izlazu. Zato svaki materijal ima kritični kut oko 1° te ćemo točno taj kut namjestiti ako želimo mjeriti samo površinu uzorka. No, taj kut možemo povećavati čime se postiže ulazak zračenja dublje u materijal. Ovdje dolazimo do druge ključne prednosti ove metode, a to je dubinsko profiliranje uzorka. Iako za ovo istraživanje to nije bilo bitno jer su naši uzorci u ovom smislu homogeni, važno je napomenuti da se može raditi serija snimanja istog uzorka pod različitim kutevima te iz razlika u mjerenim slikama donositi zaključke o razlikama u strukturi u ovisnosti o udaljenosti od površine.

3.2.3. GISAXS linija na sinkrotronu Elletra u Trstu

Mjerenje raspršenja na malim kutevima zahtjeva zraku visoke kvalitete radi male kutne razlučivosti mjerenja. Odnosno potrebna je uska raspodjela valnih duljina i kuteva upada fotona radi toga što nanoobjekti na kojima se zraka raspršuje imaju široku raspodjelu svojih veličina i udaljenosti, za razliku od atomskih struktura. Kristalografi lako mogu u analizu uključiti nesavršenosti zrake jer je jasno da širina interferencijskih vrhova dolazi od njih. U GISAXS analizi često nije jasno koja nepravilnost širi određeni maksimum te bi loše zračenje uvelike povećalo problem analize. Zato se najbolji rezultati postižu na sinkrotronima.

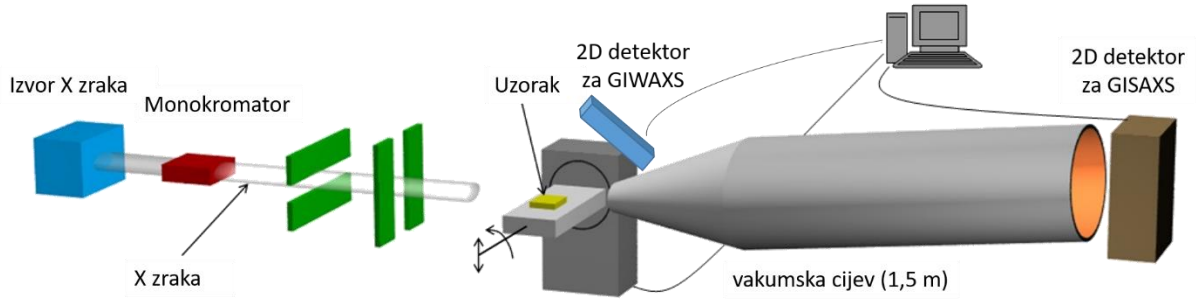
Kvaliteta izvora procjenjuje se u obliku briljantnosti, a to je veličina definirana kao[49]:

$$B(E_f) = \frac{n_{0,1\%BW}}{t \cdot \Omega \cdot A}, \tag{39}$$

gdje je $n_{0,1\%BW}$ broj fotona energije E_f, točnije u rasponu 0,1% od te energije, u vremenu t. Ω je prostorni kut zračenja (mjera kolimacije, tipično u kvadratnim miliradijanima) te A površina zrake. Sinktrotron Elettra na kojem su rađena mjerenja za ovo istraživanje ima šest redova veličine veću briljantnost od tipičnih laboratorijskih izvora.

Jedna od trenutno 28 linija na Elettri je i GISAXS linija prikazana shematski na Slici 11. X-zraka visoke briljantnosti prolazi kroz monokromator namješten na 8 keV, odnosno 0,154 nm. Potom prolazi kroz dvije okomite pukotine radi postizanja željene kolimacije. Potom zraka upada na film gdje kupi informaciju o strukturi, koju rekonstruiramo na način opisan u sljedećem poglavlju te uz pomoć modela opisanih u poglavlju 2.3. Dvodimenzionalni detektor treba biti postavljen dovoljno daleko da bi se mogli razlučiti sitni kutevi raspršenja, a na put se stavlja vakumska cijev radi minimiziranja šuma, tj. disperzije u zraku. Za GISAXS se koristi ravni dvodimenzionalni detektor,

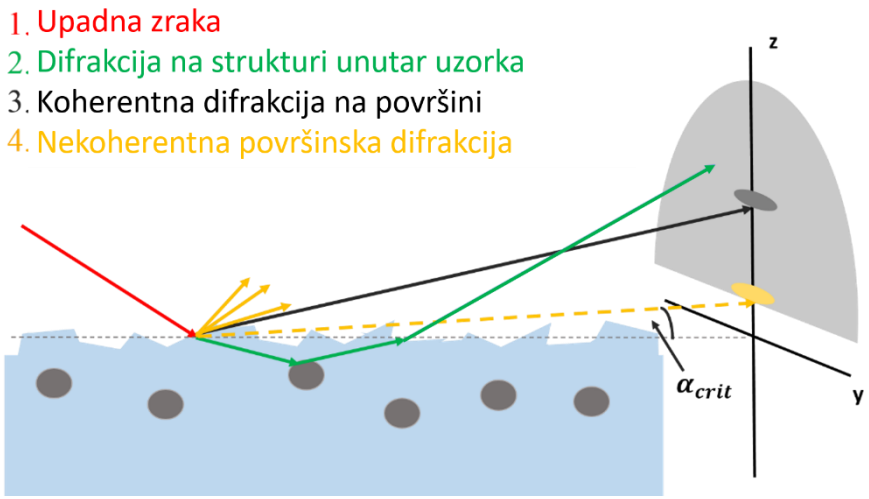
Pilatus3 1M, dimenzija 169 × 179 mm², odnosno 981 × 1043 piksela. Paralelno se mjeri i GIWAXS, *Pilatus 10k* detektorom koji je blizu uzorku, a dimenzija 84 × 34 mm² odnosno 487 × 195 piksela.



Slika 11 Shema linije GISAXS.

3.2.4. Analiza GISAXS podataka

Većina zračenja koja dolazi s uzorka na GISAXS detektor nije niti ušla u uzorak već se raspršila na površini, koherentno ili nekoherentno (Slika 12).



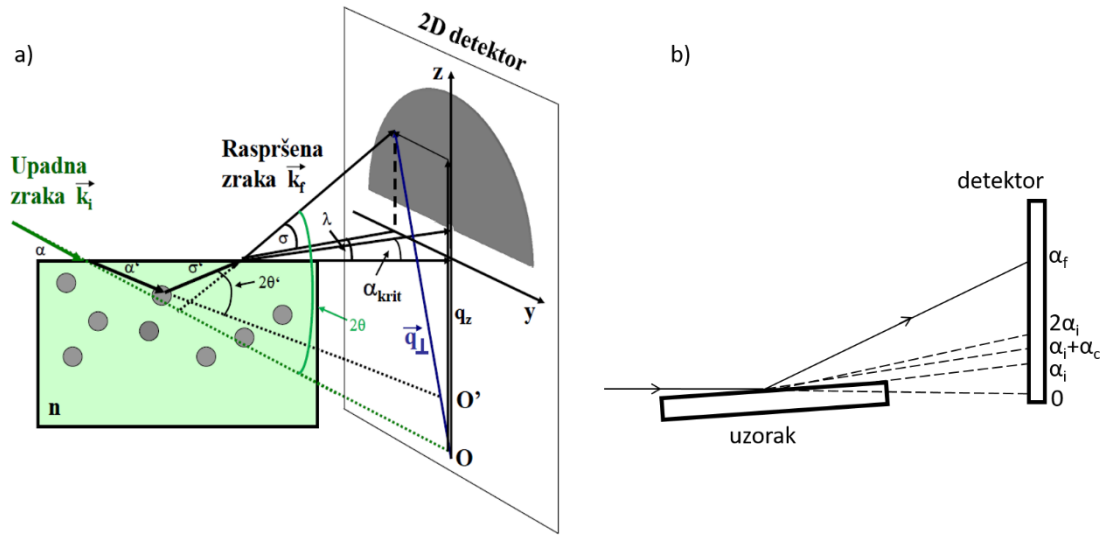
Slika 12. Shema GISAXS difrakcije. Dio upadne zrake reflektira se od površinu (crna strelica), dio se nekoherentno raspršuje radi nepravilnosti na površini (žute strelice), a samo dio ulazi u uzorak te se difraktira na nanostrukturi koja nas zanima (zelene strelice). Taj se dio zrake i refraktira prilikom ulazka i izlazka iz uzorka.

Jedna od ključnih svrha GISAXS metode je karakterizacija tankih filoma s nanometarskom strukturom. Stoga je cilj izvući kvalitetnu informaciju iz zraka koje su se raspršile unutar uzorka, iako je taj dio vrlo niskog intenziteta u odnosu na koherentno reflektirane zrake. Stoga se za vrijeme mjerenja na put između uzorka i detektora stavlja predmet koji apsorbira reflektirane X-

zrake (najčešće aluminijska folija) te će svaki pojedini histogram (rezultat mjerenja pojedinog uzorka) imati male zone s umjetno niskim intenzitetom, iako bi tu trebao biti intenzitet mnogo redova veličine veći od ostatka. Na ovakav način se omogućuje puno veće vrijeme ekspozicije bez zasićenja detektora, a zona iza predmeta se isključuje iz kvantitaivne analize. S druge strane, nekoherentna difrakcija na površini nije visokog intenziteta, tj. najčešće je nižeg intenziteta od difrakcijskih maksimuma. Međutim, ona producira tzv. Yonedin maksimum[50] koji pri mjerenju treba prepoznati i iskoristiti za poravnanje uzorka, a iz analize izbaciti podatke na koje ovaj efekt utječe.

Tipično, materijali imaju indeks loma manji od 1 u valnom području X-zraka što znači da se totalna refleksija ne može dogoditi prilikom izlaska zračenja iz materijala već prilikom ulaska. Upravo ta činjenica znantno povećava potencijal ove metode da mjeri izrazito tanku površinu uzoraka. Naime, ako postavimo upadni kut da bude točno jednak kritičnom kutu totalne refleksije, mjeriti ćemo samo jedan ili dva atomska sloja. Povećavanjem ovog kuta za vrlo male iznose ulazimo sve dublje unutar uzorka, tj. imamo mogućnost kontroliranja dubine prodiranja zraka.

Detaljna geometrija raspršenja na uzorku te formiranja slike na detektoru dana je na Slici 13.



Slika 13. a) Geometrijski prikaz raspršenja X-zraka na uzorku i formiranja slike na detektoru.[51] b) Prikaz referentnih smjerova u eksperimentu: α_i - horizont uzorka, $\alpha_i + \alpha_c$ - Yoneda maksimum, $2\alpha_i$ - koherentna refleksija, α_f - smjer izlazne zrake koja upada na određen piksel.

Upadna zraka refraktira se na površini po Snellovom zakonu:

$$\frac{\cos\alpha}{\cos\alpha'} = \frac{n}{n_0}, \tag{40}$$

gdje je α upadni kut (relativno na površinu uzorka), α' izlazni kut, n_0 indeks loma početnog materijala (atmosfere), a n indeks loma konačnog materijala (uzorka). Za X-zrake, praktično je napisati kompleksni indeks loma kao:

$$n = 1 - \delta - i\beta\,, \tag{41}$$

gdje δ sadržava promjenu realnog dijela indeksa loma u odnosu na zrak, a β imaginani dio, odnosno apsorpciju u uzorku. Želimo li odrediti preslikavanje strukture uzorka na intenzitet na detektoru definiran vektorom $\vec{\boldsymbol{q}}_{\perp}$ sa Slike 13a, odnosno vektorom od piksela na detektoru gdje bi zraka upadala da nema uzorka (točke O) do piksela čiji intenzitet računamo, trebamo imati nekoliko efekata na umu

- Refrakcija na površini. Detektor mjeri intenzitet kao funkciju kuta 2θ između valnih vektora k_i i k_f, a kut raspršenja je zapravo kut 2θ'. Stoga bi intenzitet difrakcije trebao biti modificiran za refrakciju na površini uzorka te prikazan kao funkcija kuta 2θ'.
- Transmisija na površini. Od izvora do detektora zraka će dva put proći kroz površinu uzorka. Da bismo precizno analizirali konačnu sliku, moramo odrediti ovisnost transmisije na površini pri izlazu zrake iz uzorka o kutu raspršenja. Transmisiju kroz tu površinu određuje kvadrat Fresnelovog koeficijenta t, definiran kao omjer amplituda refraktirane i ulazne zrake na idealnoj površini:

$$t_f^2 = \left(\frac{2n\sin\sigma'}{n_0\sin\sigma + n\sin\sigma'}\right)^2\,, \tag{42}$$

gdje su σ' i σ kutevi koje s površinom zatvaraju ulazna zraka (u uzorku) i izlazna zraka (prema detektoru), respektivno. Nadalje, za vrijeme mjerenja treba imati na umu i transmisiju na ulazu u uzorak za koju vrijedi modificirana jednadžba (42):

$$t_i^2 = \left(\frac{2n_0\sin\alpha}{n_0\sin\alpha + n\sin\alpha'}\right)^2\,, \tag{43}$$

što je funkcija koja je maksimalna na kritičnom kutu upada, odnosno gdje je $\alpha' = 0$, a signal će nam biti to slabiji što se više udaljimo na veće kuteve. Dodatno, Fresnelov koeficijent transmisije na realnoj površini modificira njena hrapavost ζ:

$$T = t^2 \cdot e^{\frac{(k_0 - k_1)^2\zeta^2}{2}}\,, \tag{44}$$

gdje su:

$$k_0 = k_{f'} \sin\sigma' \,, \quad k_1 = k_f \sin\sigma \,, \tag{45}$$

gdje su $k_{f'}$ i k_f iznosi valnih vektora raspršenog zračenja prije i nakon refrakcije na površini, respektivno.

► Apsorpcija. Dio intenziteta se gubi unutar materijala, pa se i ova modifikacija treba uključiti prilikom analize histograma. Početan intenzitet refraktirane zrake u uzorku I_0 smanjuje se u ovisnosti o tome do koje dubine D zraka dođe (i vrati se):

$$I = I_0 \int_0^D e^{-\mu z\left(\frac{1}{\sin\alpha'}+\frac{1}{\sin\sigma'}\right)} dz \,, \tag{46}$$

gdje je μ linearni koeficijent apsorpcije, koji je povezan s imaginarnim dijelom indeksa loma β izrazom:

$$\mu = \frac{4\mu\beta}{\lambda} \,, \tag{47}$$

gdje je λ valna duljina zračenja.

Analiza GISAXS mapa bazirana je na izračunu 2D projekcije recipročnog prostora uzorka te prilagodbe parametara na eksperimentalne rezultate. U tu svrhu prisjetimo se Bornove aproksimacije koja kaže da je ulazno zračenje u raspršenju zapravo jedino zračenje koje se raspršuje. Drugim riječima, zanemarujemo bilo kakav foton koji je doživio više događaja, npr. raspršenje na dva elektrona, ili raspršenje na jednom elektronu i jednu refleksiju na površini između filma i podloge. Međutim, ova aproksimacija za GISAXS nije dovoljna radi refrakcije na površini uzorka koja diktira da relevantan mjereni foton mora proći barem tri događaja: refrakcija-raspršenje-refrakcija. Zato se koristi Bornova aproksimacija izobličenog vala (DWBA - eng. *Distorted Wave Born Approximation*). U ovoj aproksimaciji zračenje koje će se raspršiti više nije ulazno već je riječ o zračenju koje se već refraktiralo na površini filma. Zato uzorak dijelimo na 2 dijela, nenarušen sustav koji izobličuje zračenje prije raspršenja i perturbaciju koja se uključuje tek prilikom izračuna raspršenja. U ovom istraživanju nenarušenim sustavom smatra se polubeskonačna amorfna matrica , a perturbacija su germanijeve kvantne točke ili žice.

Intenzitet raspršenog zračenja u danu točku $\vec{\boldsymbol{Q}} = \vec{\boldsymbol{k}}_f - \vec{\boldsymbol{k}}_i$ dan je sljedećim izrazom[37,52]:

$$I(\vec{\boldsymbol{Q}}) = A \cdot \left|t_i t_f\right|^2 \cdot |\Delta\rho|^2 \cdot \langle \sum_{i,j} \Omega_i(\vec{\boldsymbol{q}}) e^{-i\vec{\boldsymbol{q}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}_i} \cdot \Omega_j^*(\vec{\boldsymbol{q}}) e^{i\vec{\boldsymbol{q}}\cdot\vec{\boldsymbol{r}}_j} \rangle \,, \tag{48}$$

gdje je A konstanta u koju su uključeni svi parametri eksperimenta, t_i i t_f Fresnelovi koeficijenti refrakcije na ulasku i izlasku iz uzorka, respektivno, a $\Delta\rho$ razlika elektronskih gustoća alumine i germanija. Valni vektor $\vec{\boldsymbol{q}}$ direktno se odnosi na raspršenje unutar uzorka, dakle bez refrakcije o površinu, a vektori $\vec{\boldsymbol{r}}_i$ i $\vec{\boldsymbol{r}}_j$ su položaji nanoobjekta i odnosno j.

Na primjer, faktori oblika Ω jednostavnih Ge nanočestica izvedeni su iz prostornih funkcija koje su vrijednosti 1 u točkama gdje se nalazi Ge, a 0 u točkama gdje se nalazi alumina. Za jedno-osno sferoidne čestice oni iznose[51]:

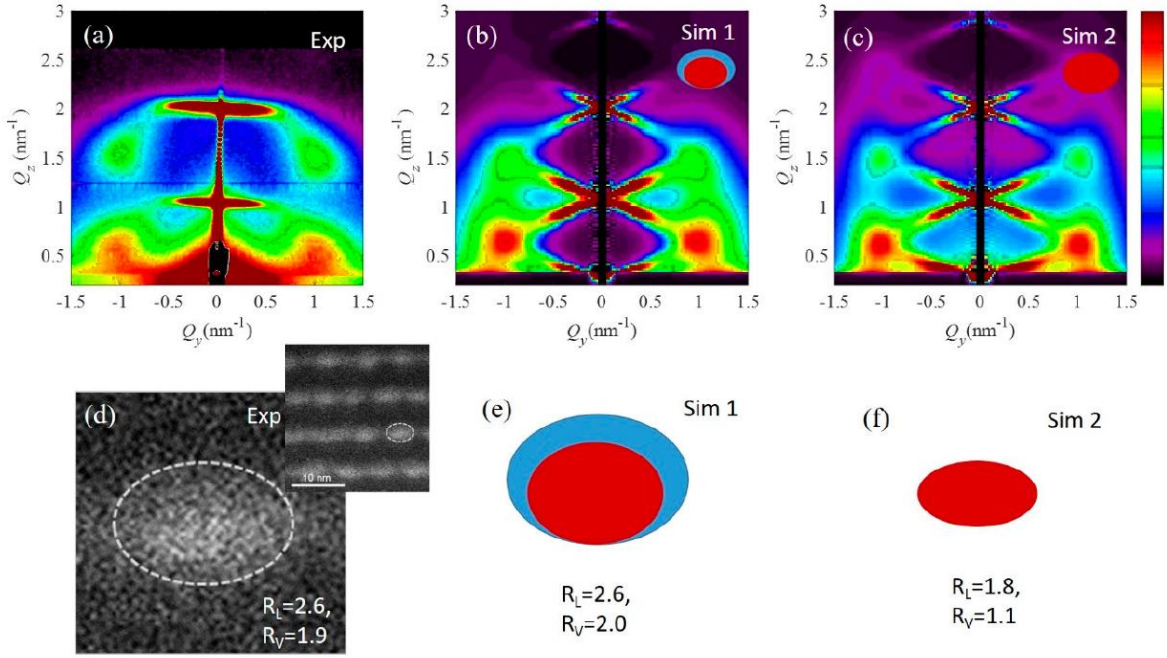
$$\Omega(\vec{\boldsymbol{q}}, R_L, R_V) = 4\pi R_L^2 R_V \frac{\sin\psi - \psi\cos\psi}{\psi^3},$$
$$\psi = \sqrt{R_L^2\left(q_x^2 + q_y^2\right) + R_V^2 q_z^2}\,, \tag{49}$$

gdje su R_L i R_V lateralni i vertikalni polumjeri sferoida, respektivno. Konačno, usrednjeni faktor već je predstavljen u jednadžbi (16) te njegov izračun ovisi o izabranom modelu kao što je predstavljeno u poglavlju 2.3.

Drugi primjer bi bile jezgra/ljuska nanočestice čija unutarnja struktura jako utječe na analizu GISAXS podataka. Konkretno u ovom istraživanju korištene su jezgra/ljuska nanočestice koje nisu koncentrične, već je centar ljuske pomaknut prema gore u odnosu na centar jezgre. To je posljedica pripravke magnetronskim rasprašenjem, a može uzrokovati bitne zablude pri analizi podataka. Iako je intuitivno i jasno da različita unutarnja struktura proizvodi različit signal pri mjerenju, trebalo bi naglasiti koliko ova promjena može biti drastična. Naime, vrlo mala promjena strukture, npr. ljuska prosječne debljine manje od nm, s centrom pomaknutim u odnosu na centar jezgre, nevidljiva elektronskim mikroskopima, može uzrokovati jake efekte i bitno zakomplicirati analizu.[26,27,53] U mnogim slučajevima, nismo ni svjesni da nekakva ljuska postoji oko jezgre koju istražujemo jer se formira neželjeno radi kemijske reakcije na površini između nano-objekta i matrice. Stoga nudimo primjer koji ilustrira kako tanka ljuska utječe na distribuciju GISAXS intenziteta.

Točan odabir faktora oblika je Fourierov transformat jezgra/ljuska nanočestice s pomaknutim centrima. Eksperimentalno mjerene slike i simulacija dobivena prilagodbom podataka na ispravni model dani su na Slikama 14a-b. Naglasimo za sad samo da je relevantan dio simulacije daleko od $Q_y = 0$ te iznad spekularne ravnine $Q_z \approx 0{,}3\ \mathrm{nm}^{-1}$. Međutim, ako bi primjenili jednostavniji model bez ljuske, ali isto BCT uređene sfeoridalne kvantne točke, također dobijemo dobru

prilagodbu (Slika 14c), ali s posve drugačijim rezultatima za parametre, kao što se može vidjeti na Slici 14f. Tek nakon mikroskopske analize presjeka materijala, prikazane na Slici 14d, može se odrediti koji je model bio točan. Simulacija s jezgra/ljuska nanočesticama se vrlo dobro slaže s rezultatima mikroskopije (Slika 14e). Opreznim pregledom simulacije Sim 2, primjećuje se da su niski intenziteti na visokim Q_z različiti od onih u eksperimentu. Ovdje se vide radi logaritamske skale za distribuciju intenziteta, ali da se koristila linearna skala koja je uobičajena, lako se ova razlika može previdjeti. Stoga, analizi je potrebno pristupiti s puno opreza i, kad god je moguće, uz rezultate mikroskopije kao komplementarne metode GISAXS-u.



Slika 14. a) Ekperimentalna mapa Ge/Si jezgra/ljuska nanočestica u alumini[26]. b) Simulacija eksperimentalne mape koristeći oblik jezgra/ljuska nanočestice s pomaknutim centrima[53] - Sim 1. c) Simulacija eksperimentalne mape koristeći jednostavan faktor oblika za sferične kvantne točke - Sim 2. d) Mikroskopska slika istog filma koja demonstrira stvarnu veličinu nanočestica. R_L označava lateralni radijus paralelan površini uzorka, a R_V vertikalni. Sheme korištene strukture i dobiveni parametri iz e) Sim 1 i f) Sim 2.

Iz ovog je primjera jasno da se pomoću GISAXS metode mogu potkrasti krivi rezultati analize, iako je prilagodba na eksperimentalne podatke vrlo dobra. Problem je naravno u faktoru oblika nano-objekta, čije često nepoznavanje naglašava jednu od glavnih nedostataka GISAXS metode: vrlo različite strukture mogu proizvesti vrlo slične GISAXS mape. Stoga, da bi analiza bila kvalitetna, njeni rezultati se moraju podudarati s rezultatima iz drugih eksperimentalnih metoda prije dovođenja ikakvog zaključka, jer bi inače mogao biti posve kriv.

Ostalo je još samo komentirati kako se odabire relevantan dio simulacije. Prvo, zanemarujemo središnji dio mapa, blizu $Q_y = 0$ osi. Ovaj dio sadrži veliku količinu zračenja koja dolazi od koherentnog raspršenja koje se ne uzima u obzir u simulaciji. Dodatno, središnji dio također sadrži doprinose od hrapavosti površina između slojeva unutar uzorka, koja također nije uzeta u obzir u simulaciji. Kad bi se svi parametri uzeli u obzir, njihov broj bi bio prevelik za pouzdanu prilagodbu. Pouzdanije je zanemariti središnji dio u simulaciji, s obzirom da je ionako sva informacija o nano-rešetci sadržana u ostalim dijelovima. Dodatno, korišteni parakristalni modeli za strukturni faktor nisu dobra aproksimacija za središnji dio slike jer u tom području efekti oblika čitave ozračene strukture nano-objekata dolaze do izražaja. Posljedica je da se simuliraju križevi na mjestima na kojima se mjere lateralno izdužene točke. Jedino položaj središta križa u simulaciji se uzima u obzir i namješta da bude na istom položaju kao središte lateralno izdužene točke.

3.3. Spektroskopska elipsometrija

Elipsometrija je metoda za određivanje optičkih konstanti tankih filmova. Linearno polarizirana monokromatska svjetlost se reflektira od film čime se općenito eliptički polarizira. Mjere se dvije komponente reflektirane svjetlosti, točnije njihov omjer intenziteta i razlika faza. Pomoću te dvije vrijednosti može se modeliranjem odrediti kompleksni indeks loma odnosno kompleksnu dielektričnu konstantu materijala. Spektroskopijska elipsometrija koristi izvor svjetla širokog raspona valnih duljina i monokromator čime se određuju optičke „konstante“, odnosno funkcije u ovisnosti o valnoj duljini. Tradicionalno je ovo optička metoda, ali često su elipsometri sposobni određivati funkcije odaziva za puno šire intervale valnih duljina.

Linearno polarizirana svjetlost u općenitom smjeru (okomito na smjer širenja svjetlosti) može se shvatiti kao superpozicija dvije linearno polarizirane svjetlosti u predefiniranim smjerovima, u fazi. Ukoliko te dvije komponente polarizacije nisu u fazi riječ je o eliptički polariziranoj svjetlosti (drugi specijalni slučaj je razlika u fazama 90° kada je riječ o kružnoj polarizaciji). Za praktične svrhe predefinirani ortogonalni smjerovi polarizacije određuju se u odnosu na ravninu upada svjetlosti. Ona je definirana tako da sadržava vektor upadne i vektor izlazne svjetlosti, dakle okomita je na ravninu filma. Sada definiramo s-smjer polarizacije kao smjer okomit na ravninu upada svjetlosti i na smjer širenja svjetlosti, a p-smjer je okomit na s-smjer i, naravno, na smjer širenja svjetlosti (Slika 15).

Fresnelove jednadžbe nam određuju refleksijske i transmisijske koeficijente koji se razlikuju za s-polariziranu i p-polariziranu svjetlost. Za koeficijente refleksije vrijedi:

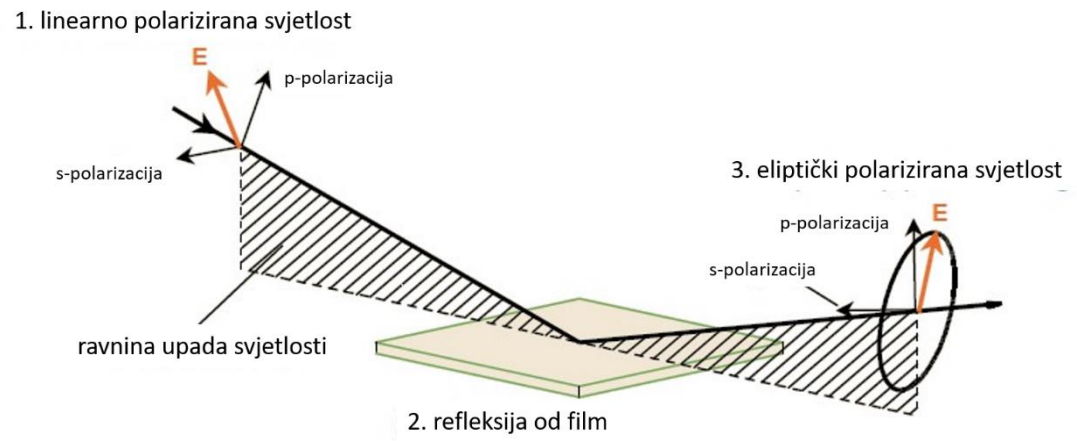
$$\tilde{r}_s = \frac{\tilde{n}_1 \cos\theta_i - \tilde{n}_2 \cos\theta_t}{\tilde{n}_1 \cos\theta_i + \tilde{n}_2 \cos\theta_t}, \tag{50}$$

$$\tilde{r}_p = \frac{\tilde{n}_2 \cos\theta_i - \tilde{n}_1 \cos\theta_t}{\tilde{n}_2 \cos\theta_i + \tilde{n}_1 \cos\theta_t}, \tag{51}$$

gdje su $\tilde{r}_s$ i $\tilde{r}_p$ koeficijenti refleksije s- i p-polarizirane svjetlosti, respektivno, $\tilde{n}_1$ i $\tilde{n}_2$ indeksi loma atmosfere i filma respektivno, a θ_i i θ_t kutevi upadne i refraktirane svjetlosti u film. Kut θ_t definiran je Snellovim zakonom loma:

$$n_1 \sin\theta_i = n_2 \sin\theta_t , \tag{52}$$

gdje su n_1 i n_2 odgovarajući realni dijelovi indeksa loma. U jednadžbama (50) i (51) znak tilda (˜) označava da se radi o kompleksnim vrijednostima pa se $\tilde{r}_s$ i $\tilde{r}_p$ općenito razlikuju u amplitudama i fazama. Elipsometrija mjeri upravo to, odnosno omjer intenziteta Ψ i razliku faza Δ, a potom se pomoću te dvije funkcije modeliraju optičke konstante. Proces modeliranja vrlo je složen, a detalji nisu bitni za ovaj rad, pa neće biti opisan ovdje.



Slika 15. Geometrija refleksije linearno polarizirane svjetlosti.

Direktno se može modelirati kompleksni indeks loma ili kompleksna dielektrična funkcija:

$$\tilde{n} = n(\lambda) + i\, k(\lambda) , \tag{53}$$

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1(\lambda) + i\, \varepsilon_2(\lambda) , \tag{54}$$

gdje indeks loma opisuje svjetlost koja putuje kroz materijal, tako da joj realni dio određuje brzinu i kut loma na prijelazu, a imaginarni dio apsorpciju u materijalu. S druge strane, dielektrična

funkcija opisuje odgovor materijala na svjetlost, ali ove dvije funkcije su vrlo jednostavno povezane sljedećom relacijom:

$$(n + ik)^2 = \varepsilon_1 + i\,\varepsilon_2\,. \tag{55}$$

Nadalje, spektralni apsorpcijski koeficijent može se jednostavno izračunati iz imaginarnog dijela indeksa loma:

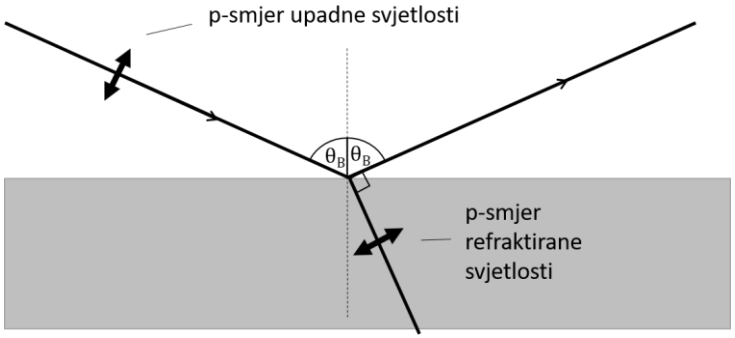
$$\alpha(\lambda) = \frac{4\pi k(\lambda)}{\lambda}\,. \tag{56}$$

Za maksimalnu preciznost mjerenja, upadni kut se bira blizu Brewsterovog kuta. Brewsterov kut je definiran kao kut upada pri kojem se p-polarizirana svjetlost uopće ne reflektira. To se događa upravo onda kad je zbroj upadnog i refraktiranog kuta pravi kut. Tada is Snellovog zakona proizlazi:

$$\tan\theta_B = \frac{n_2}{n_1}\,. \tag{57}$$

Razlog zašto se p-polarizirana svjetlost ne reflektira, kvalitativno proizlazi iz toga što:

- pri refrakciji svjetlosti smjer p-polarizacije se mijenja, kao što je prikazano na Slici 16.
- Reflektirana svjetlost može nastati samo tako da je pobude titranja u materijalu od kojeg se svjetlost reflektira, odnosno smjer titranja refraktirane svjetlosti određuje polarizaciju reflektirane svjetlosti.
- Smjer širenja svjetlosti i njena polarizacija moraju biti okomiti.
- U ovom posebnom slučaju, ako je kut upada Brewsterov, polarizacija u materijalu točno je paralelna smjeru širenja reflektirane svjetlosti, tj. projekcija polarizacije na bilo koji smjer okomit na širenje reflektirane svjetlosti je nula, pa se svjetlost ne može širiti u tom smjeru.



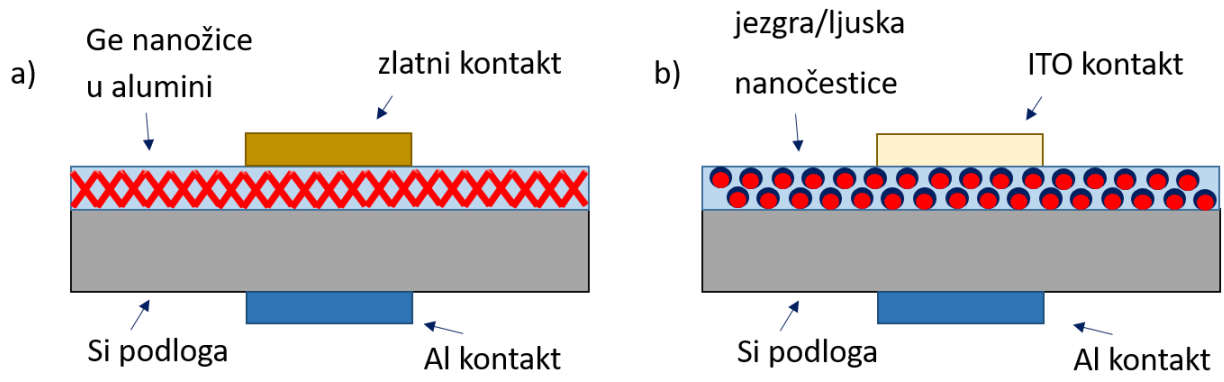
Slika 16. Refrakcija pri Brewsterovom kutu. Smjer širenja reflektirane svjetlosti i p-smjer refraktirane svjetlosti paralelni su.

Naravno, mjerenje točno pri Brewsterowom kutu ne može dati iskoristiv omjer amplituda Ψ, pa je potrebno malo promijeniti kut, ali što smo bliže kutu, to je omjer amplituda veći te je mjerenje preciznije.

Za mjerenje elipsometrije u ovom istraživanju korišten je *VASE ellipsometer* tvrtke *J.A. Wollam* u spektralnom intervalu između 1 i 5 eV.

3.4. Mjerenja električne vodljivosti i foto-odaziva

U svrhu izvedbe električnih mjerenja filmovi su ukomponirani u uređaje koji veoma nalikuju na MIS uređaje (metal-izolator-poluvodič, eng. *semiconductor*). To jest, filmovi se nalaze između gornjeg kontakta velike vodljivosti i poluvodiča koji je podloga na kojoj je rastao film, kao što je prikazano na Slici 17. Na uzorcima s nanomrežama detaljno su se proučavali prisutni mehanizmi vodljivosti pa je bilo potrebno odrediti temperaturnu ovisnost $J - V$ krivulja i to na temperaturama nižim od sobne. Mjerenja su vršena pomoću *Keithley* 2611 uređaja kao izvora napona te *Keithley* 6485 picoampermetra. Temperaturna kontrola održavala se pomoću *CTI-Cryogenics close cycle* kriostata i *Lakeshore* upravljačem temperature. Za gornji kontakt, koji je ponekad bio i izvor vodljivih elektrona u filmu, koristilo se zlato.



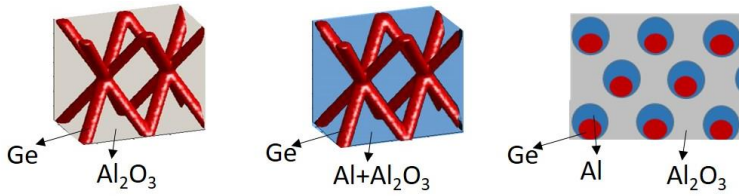
Slika 17. Shematska reprezentacija uređaja pripremljenih za električna mjerenja a) mreža nanožica i b) rešetki jezgra/ljuska nanočestica.

Uzorke s jezgra/ljuska nanočesticama mjerilo se samo na sobnoj temperaturi, ali pod utjecajem svjetla. Zato je bilo važno upotrijebiti gornji kontakt koji je što više transparentan za vidljivu svjetlost, a opet velike vodljivosti. Kao što je to često praksa, koristio se spoj indij-kositar-kisik (ITO - eng. *Indium Tin Oxide)* koji se ponaša kao poluvodič s velikim energetskim procjepom što ga čini transparentnim za vidljivu svjetlost, ali izrazito dopiran što ga čini vodljivim. Za foto-

odaziv i kvantnu efikasnost koristila se ksenonska lampa dostupna unutar *Scienetech*-ovog sustava *PTS-2-QE* kalibrirana pomoću detekora dostupnog u istom sustavu. Sustav također sadrži i monokromator s tri rešetke koji je potreban za mjerenje kvantne efikasnosti.

4. REZULTATI

U ovom poglavlju prvo će se predstaviti rezultati istraživanja mogućnosti dobivanja Ge nanožica simultanom depozicijom Ge i Al_2O_3 te kako utječu parametri depozicije na strukturu i mehanizme električne vodljivosti. Zatim će se prikazati rezultati istraživanja mogućnosti pripravke sličnih uzoraka s mrežom nanožica, ali s dopiranjem alumina matrice dodatnim aluminijem čija je primarna svrha da štiti Ge od oksidacije, no vidjet ćemo da još i pospješuje kvalitetu uređenja te utječe na parametre rešetke. Na kraju, prikazat će se i istraživanje mogućnosti oblaganja Ge nanočestica metalnim ljuskama te njihova zanimljiva optička i optoelektronska svojstva. Sheme ove tri grupe materijala prikazane su na Slici 18.



Slika 18. Sheme 3 grupe istraživanih materijala.

4.1. 3D mreže germanijevih kvantnih žica

Tablica 1. Nazivi uzoraka s 3D mrežama Ge nanožica u alumini. Korišteno je 6 različitih temperatura depozicije koje se prepoznaju oznakom T te 8 različitih snaga na Ge koje su označene oznakom P. Snaga na alumini je bila 140 W osim za stupac P1 gdje je bila 200 W. Zadnji red prikazuje atomske udijele germanija u uzorcima u odgovarajućem stupcu.

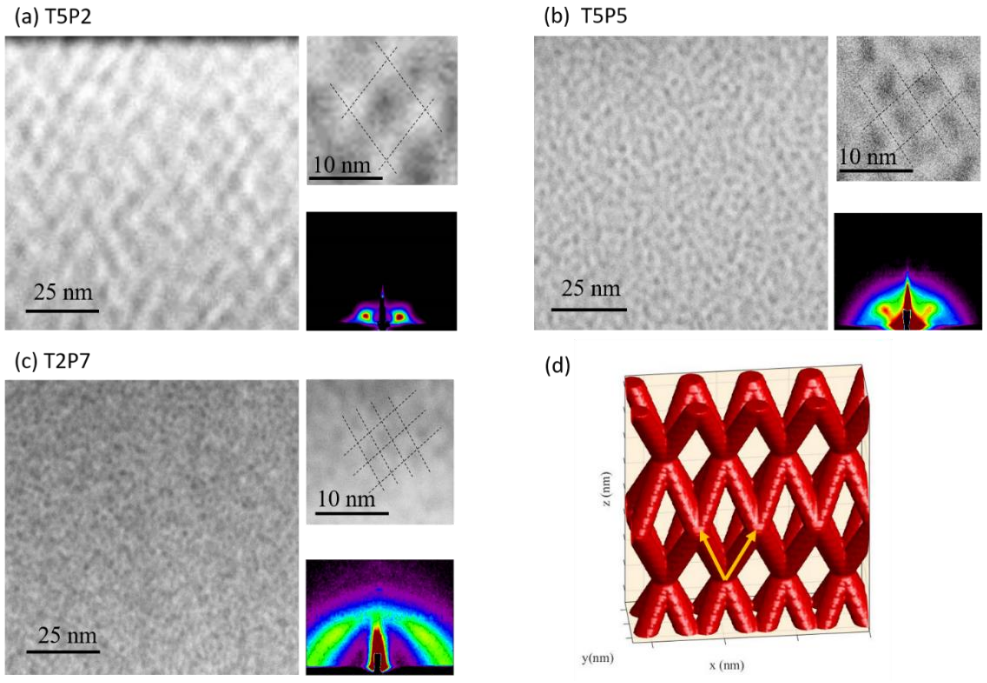
	P1 (2.5 W)*	**P2 (2.5 W)**	**P3 (5 W)**	**P4 (10 W)**	**P5 (15 W)**	**P6 (20 W)**	**P7 (25 W)**	**P8 (30 W)**
T1 (RT)	T1P1	T1P2	T1P3	T1P4	T1P5	T1P6	T1P7	T1P8
T2 (200°C)	T2P1	T2P2	T2P3	T2P4	T2P5	T2P6	T2P7	T2P8
T3 (300°C)	T3P1	T3P2	T3P3	T3P4	T3P5	T3P6	T3P7	T3P8
T4 (400°C)	T4P1	T4P2	T4P3	T4P4	T4P5	T4P6	T4P7	T4P8
T5 (500°C)	T5P1	T5P2	T5P3	T5P4	T5P5	T5P6	T5P7	T5P8
T6 (600°C)	T6P1	T6P2	T6P3	T6P4	T6P5	T6P6	T6P7	T6P8
udio Ge (at%)	7	12	17	27	37	48	57	67

Napravljena je serija od 48 uzoraka istovremenom depozicijom Ge i Al_2O_3. Većina njih je narasla u obliku 3D mreže nanožica germanija u alumini. Varirala su se dva parametra depozicije: snaga na germanijevoj meti i temperatura podloge. Također je promijena i snaga depozicije alumine u nekim uzorcima da bi se osigurao vrlo mali udio Ge, kao što se vidi u Tablica 1. Konstantni su bili ostali parametri kao što su tlak u komori, protok radnog plina (Ar), brzina rotacije podloge, itd.

U zadnjem su redku prikazane koncentracije Ge u filmu (u atomskim postotcima), određene pomoću ToF-ERDA metode. Primjećeno je da su koncentracije Ge približno iste za konstantne snage depozicija, tj. da koncentracije ne ovise o temperaturi podloge.

4.1.1. Strukturna svojstva mreža nanožica

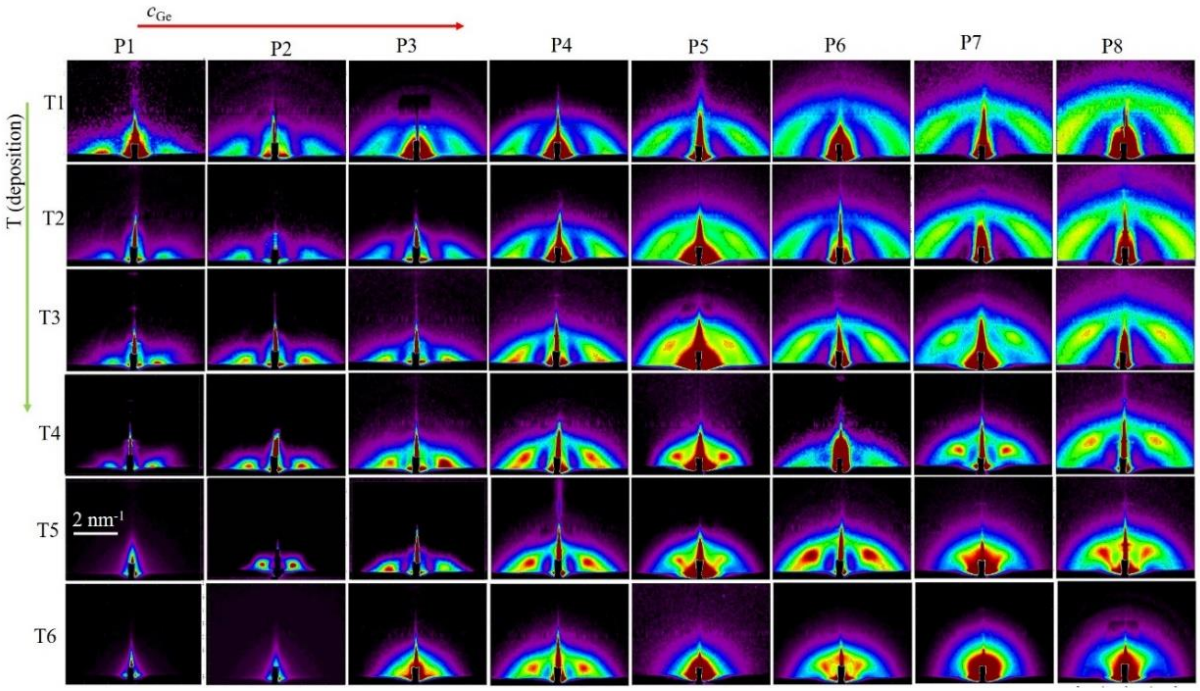
Tipična struktura pripremljenih materijala, snimana STEM-om i GISAXS-om, demonstrirana je na Slici 19. Mikroskopske slike materijala pripremljenih u različitim uvjetima (različite snage na Ge na Slikama 19a-b te dodatno različita temperatura na Slici 19c) sve prikazuju uređenje u 3D mrežu shematski prikazanu na Slici 19d. Kao osnovni gradivni element ove strukture uzimamo čvor nanožica s 8 krakova te primjećujemo da je jedinična ćelija rešetke volumno centrirani tetragon (BCT). Ovisno o uvjetima depozicije, nanožice sačinjavaju mreže različitih geometrijskih parametara. Manje snage na germaniju (manje koncentracije Ge) i manje temperature podloge uzrokuju veće jedinične ćelije rešetke.



Slika 19. Tipična struktura 3D mreža Ge nanožica. (a)-(c) HAADF-STEM slike presjeka filmova. Umetci prikazuju povećane dijelove mikroskopskih slika (gore) te GISAXS slike istih uzoraka (dolje). d) Shematski predstavljena idealna struktura mreže bez nepravilnosti.

Iste zaključke možemo izvući promatrajući GISAXS slike filmova, prikazane u donjim desnim kutovima Slika 19a-c, gdje se dobro uočavaju Braggovi vrhovi (konkretno, zanimaju nas samo

vrhovi koji se ne nalaze na sredini u lateralnom smislu, a vrh u sredini dolazi od refleksije na površini). Oblik i položaj vrhova blisko su povezani s geometrijskim parametrima mreža[54]. GISAXS metoda prikazuje strukturu u recipročnom prostoru što znači da manja udaljenost među Braggovim vrhovima znači veću udaljenost čvorova u realnom prostoru. Dodatno, veća širina Braggovih vrhova proizlazi iz lošije kvalitete 3D uređenja. Stoga, od prikazanih, mreža T5P2 (Slika 19a) ima najveće parametre rešetke i najbolje uređenje kao što se može vidjeti, kako usporedbom GISAXS slika, tako i usporedbom STEM slika. S druge strane, najmanje parametre rešetke i najveće nepravilnosti u odnosu na idealnu rešetku ima film T2P7 (Slika 19c). Na STEM slici možda uopće nije jasno postoji li ikakva struktura, ali nju potvrđuje GISAXS slika koja pokazuje Braggove vrhove. Naravno, oni su vrlo razmazani radi niske kvalitete uređenja.



Slika 20. GISAXS mapa svih filmova s Ge nanomrežama (osim tri uzorka u donjem lijevom kutu koji se nisu uredili). Povećanje snage depozicije germanija (indeks P), koja određuje Ge koncentraciju u filmu, i povećanje temperature depozicija (indeks T) prikazani su na vrhu i na lijevoj strani slike, respektivno. Numeričke vrijednosti ovih parametara dane su u Tablica 1.

Detaljnija strukturna analiza može se raditi iz GISAXS podataka. Naravno, mikroskopske slike su uvijek potrebne radi potvrde, ali GISAXS metoda uzima podatke iz statistički puno većeg uzorka (oko 10^{12} čvorova) i puno je ekonomičnija od elektronskog mikroskopa koji zahtjeva iscrpan proces pripreme uzorka. Podaci sa GISAXS mjerenja svih uzoraka prikazani su na Slici 20. Na njoj je jasno da povećanje koncentracije germanija vodi širenju karakterističnih polukružnih signala koji se sastoje od izduženih Braggovih vrhova, što implicira smanjenje jedinične ćelije mreža. Dodatno, s većom koncentracijom povećava se i širina vrhova, tj. smanjuje se kvaliteta

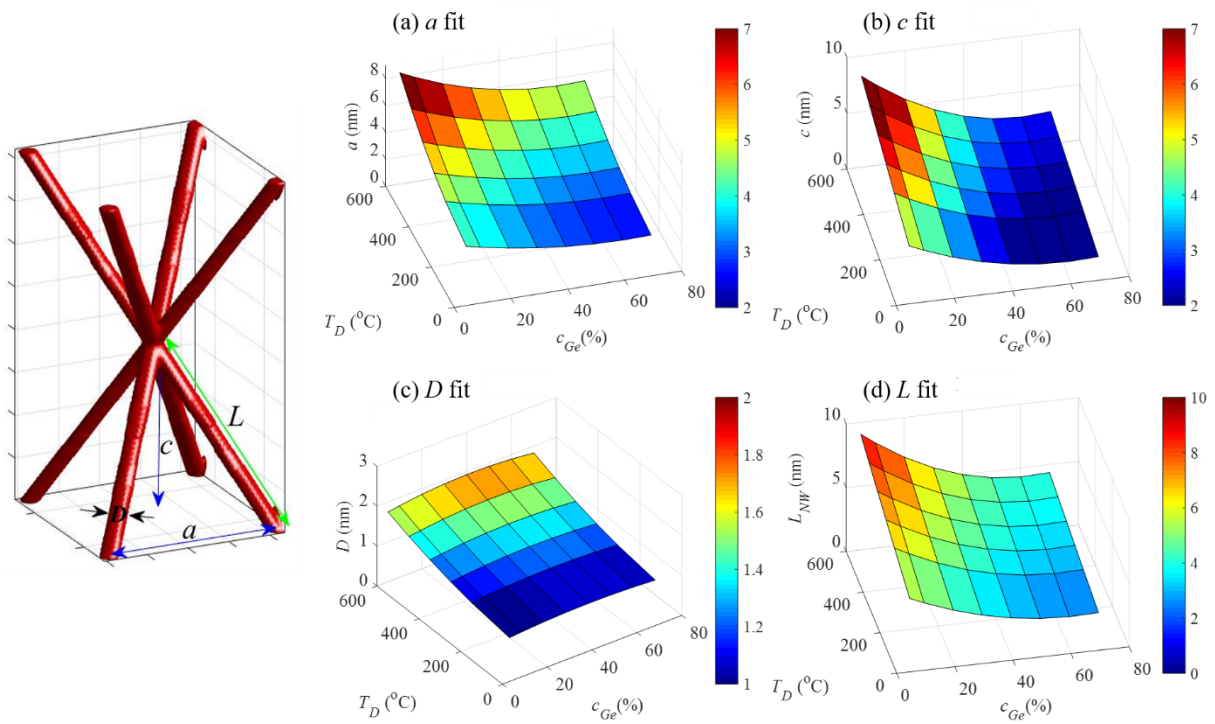
uređenja mreže. S druge strane, povećanje temperature depozicije vodi izoštravanju Braggovih vrhova i sužavanju njihove međusobne udaljenosti. To znači da veća temperatura povećava kvalitetu uređenja mreža kao što i povećava parametre rešetke. U prijašnjim istraživanjima s Ge nanočesticama vidio se sličan utjecaj temperature depozicije na strukturu[22]. Filmovi T5P1, T6P1 i T6P2 (istovremeno visoka temperatura depozicije i niska koncentracija germanija) ne proizvode GISAXS signal, što znači da se ne sastoje od uređenih Ge nanožica. Izgleda da je prijeđena granična temperatura za produkciju mreža s niskim udjelom germanija. Ovo može biti zato što adhezija na podlozi nije dovoljno dobra ili jednostavno uvjeti za difuzijom uvjetovanu nukleaciju nisu zadovoljeni pa Ge atomi ne tvore mrežu.

Za određivanje strukturnih parametara iz GISAXS slika treba odabrati model uređenja da bi konstruirali funkciju G (Jednadžba (22)). S obzirom da prilikom depozicije nema predefiniranih položaja za čvorove mreža, već je predefinirana prosječna udaljenost, svi faktori funkcije se izvode iz kratko-dosežnog uređenja (SRO):

$$G(\vec{\boldsymbol{q}}) = {G_{SRO}}^{(1)}(\vec{\boldsymbol{q}})\ {G_{SRO}}^{(2)}(\vec{\boldsymbol{q}})\ {G_{SRO}}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}})\ . \tag{58}$$

Međutim, za ove uzorke se javlja komplikacija radi oblika nanožica. U idealnom slučaju, ova struktura se sastoji od cilindara povezanih u čvorove uređene u BCT rešetku (Slika 19d). No u realnoj situaciji, postoje devijacije u položajima čvorova kao što se može vidjeti na STEM slikama. Faktor oblika ove strukture ima složenu formu što nije praktično. Želimo imati jednostavne analitičke formule za prilagodbu GISAXS podataka radi velikog utjecaja na brzinu izvršavanja algoritma. Stoga, koristimo aproksimaciju u kojoj umjesto kompliciranog oblika čvora koristimo sferoid izrazito izduljen u smjeru vektora baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$, također kao dio BCT rešetke. Dodatno, sferoid karakteriziraju polumjeri $R^{(1)}$=$R^{(2)}$ koji su jednaki stvarnom polumjeru nanožice te $R^{(3)}$ koji je jednak polovici njene duljine. Treba se usrednjiti 4 različita rješenja koja dobijemo koristeći ekvivalentne konfiguracije vektora baze $\vec{\boldsymbol{a}}^{(3)}$ jer svaki čvor ima 8 susjednih, a jedna konfiguracija aproksimacije povezuje samo 2. Koristeći takav model dobije se dobro slaganje eksperimentalnih i simuliranih distribucija intenziteta. Dodatna potvrda vrijednosti aproksimacije je i dobro slaganje s mikroskopskim mjerenjima[33].

Za svaku pojedinu sliku radila se prilagodba strukturnih parametara čime su se odredili lateralna i vertikalna udaljenost čvorova, radijus nanožice i njihove statističke distribucije. Glavni rezultati prilagodbe prikazani su na Slici 21, ali izglađeni radi jasnoće. Na grafovima su uključeni i ekstrapolirani podaci za 3 uzorka koji nemaju nanostrukturu, pa tako ni njene parametre.



Slika 21. Ovisnost strukturnih parametara mreža nanožica o uvjetima depozicije, uključujući a) lateralna udaljenost čvorova a, b) vertikalna udaljenost c, c) promjer nanožice D i d) duljinu nanožica L. Prva 3 su rezultati prilagodbe na GISAXS slike, a duljina nanožica je izračunata iz a i c. Parametri su označeni na shematskom prikazu jedinične ćelije prikazane lijevo.

Možemo primjetiti da lateralni parametar udaljenosti čvorova a raste s temperaturom depozicije, a s porastom c_{Ge} pada. Stoga se najveće vrijednosti parametra a ostvaruju za najniže koncentracije Ge i najviše temperature depozicije. Vrlo sličan trend uočava se i za vertikalnu udaljenost slojeva c. Zanimljivo je da promjer nanožica vrlo slabo ovisi o promjeni koncentracije Ge, dok raste s porastom temperature. Ovakav utjecaj temperature u skladu je s ranijim istraživanjem gdje se promatrala ovisnost veličina Ge kvantnih točaka o temperaturi depozicije[22]. Konačno, izračunate su i duljine nanožica iz parametara a i c, koje su prikazane na Slici 21d. Ekstrapolirani podaci za 3 uzorka bez nanostrukture (maksimalne vrijednosti L) sugeriraju da postoji geometrijska granica za formiranje mreže, koja bi mogla proizlaziti iz nedostatka korelacije između položaja čvorova nanožica radi velike udaljenosti.

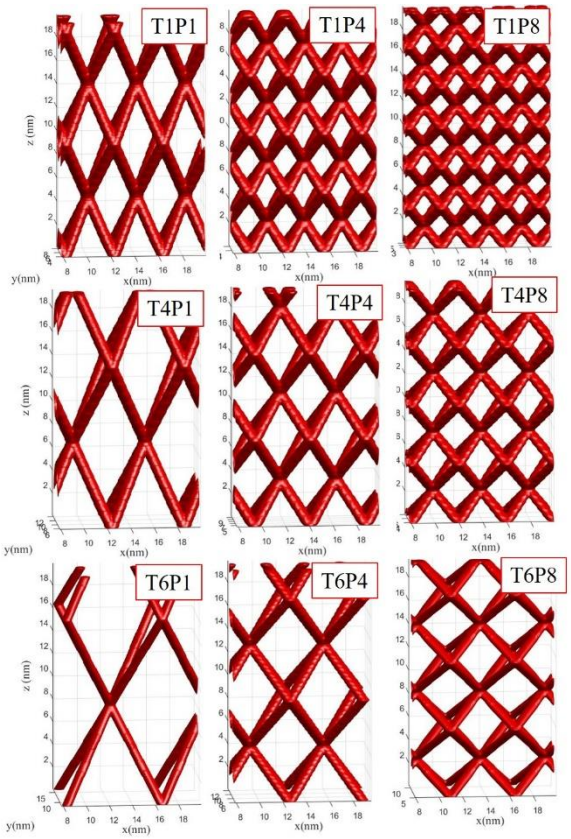
Dodatno, rezultati prilagodbe su korišteni kao podaci za novu prilagodbu. Njena svrha je dobiti funkcionalnu ovisnost strukturnih parametara o uvjetima depozicije. Stoga se radila prilagodba 2D polinoma drugog stupnja:

$$F(T_D, c_{Ge}, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6) = \left(p_1 {T_D}^2 + p_2 T_D + p_3\right) \cdot \left(p_4 {c_{Ge}}^2 + p_5 c_{Ge} + p_6\right), \qquad (59)$$

a rezultati su prikazani na Tablica 2. Iz prilagodbe su isključeni ekstrapolirani podaci za tri uzorka bez nanostrukture.

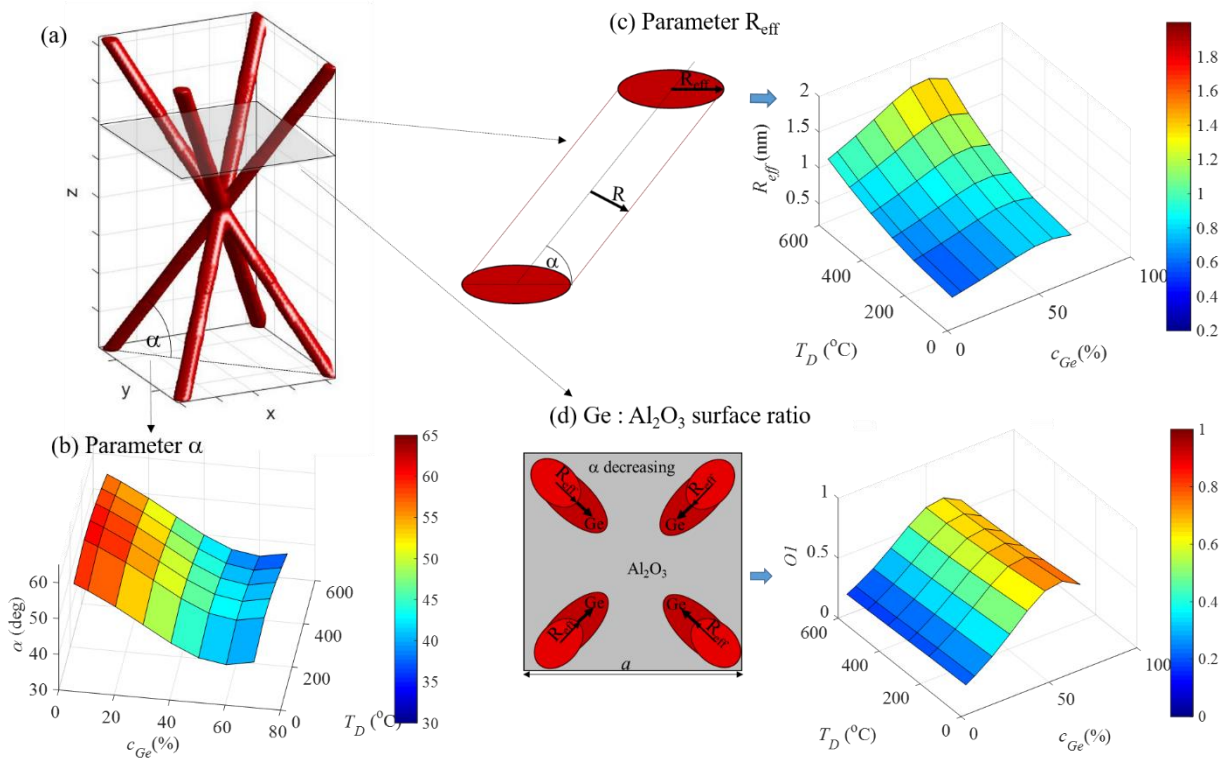
Tablica 2. Rezultati prilagodbe funkcije $F(T_D, c_{Ge}, p_1, p_2, p_3, p_4, p_5, p_6)$ na parametre dobivene analizom GISAXS slika.

F	$p_1[10^{-6}\,\mathrm{K}^{-2}]$	$p_2[10^{-4}\,\mathrm{K}^{-1}]$	p_3	$p_4[10^{-4}\,\mathrm{nm}]$	$p_5[10^{-2}\,\mathrm{nm}]$	$p_6[\mathrm{nm}]$
a	2,45	3,88	1,07	4,10	-5,04	4,03
c	0,004	32,0	2,53	4,05	-4,87	2,07
D	0,178	0,526	0,118	-3,13	2,64	3,96



Slika 22. Simulirane odabrane mreže nanožica dobivene različitim uvjetima depozicije. Simulacije su napravljene koristeći parametre dobivene iz GISAXS analize. Pretpostavljeno je da su strukture idealne.

Radi jednostavne demonstracije, napravljene su simulacije mreža, uz pretpostavku idealne strukture. Koristili su se parametri GISAXS prilagodbi, a odabrane mreže su prikazane na Slici 22. Postepena promjena strukture ovdje se lakše opaža: smanjenje jedinične ćelije s koncentracijom Ge i njeno povećanje s temperaturom. Može se primjetiti da je ostvariv velik raspon parametara strukture pomoću gore opisane metode.

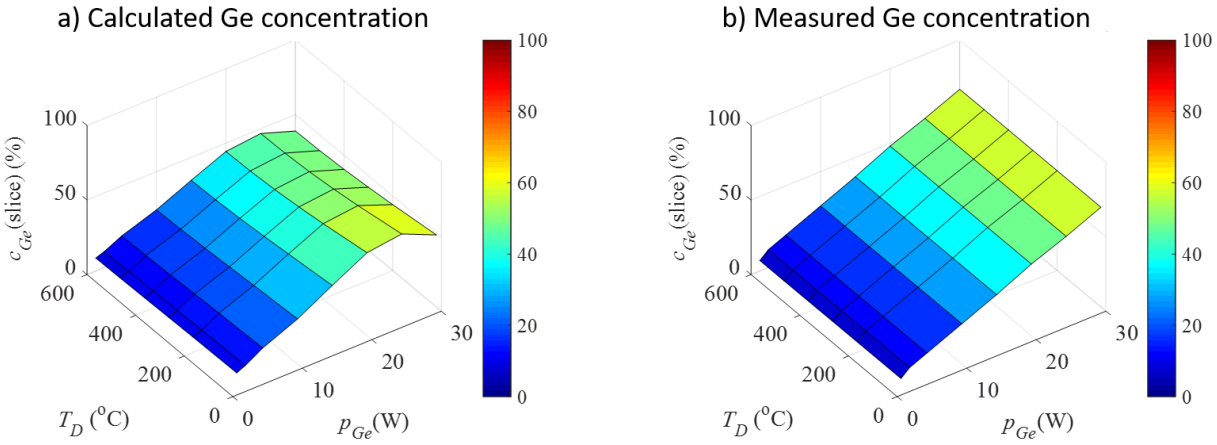


Slika 23. a) Shema jedinične ćelije nanomreže i parametara bitnih za razumijevanje njenih geometrijskih svojstava, uključujući kut nagiba i presjek nanožice paralelan s površinom. Ovisnost o uvjetima depozicije: b) kuta nagiba α, c) efektivnog radijusa nanožice R_{ef} i d) Ge : alumina omjera površina.

Probat ćemo objasniti razloge koji vode do uočenog rasta nanožica. BCT struktura mreže posljedica je površinskih morfoloških efekata kao što je objašnjeno i simulirano u literaturi[18,22,53]. Međutim, postepena promjena parametara strukture i njihova ovisnost o koncentraciji Ge i temperaturi depozicije treba se razjasniti. Stoga smo detaljnije analizirali geometrijska svojstva mreži, a najvažnija saznanja sumirana su na Slici 23. Demonstrirani su parametri mreže bitni za razumijevanje njenog rasta, uključujući kut nagiba α između smjera nanožice i ravnine paralelne podlozi. Ovisnost kuta α o uvjetima rasta (Slika 23b) pokazuje da on jako ovisi o koncentraciji Ge, a samo slabo o temperaturi depozicije. Izgleda da žice rastu tako da namjeste njihov nagib da bi pokupile sav deponiran germanij, bez da promijene tip uređenja. Da bismo ovo bolje razumjeli, razmotrili smo svojstva rastuće površine (atomskog sloja paralelnog s podlogom). Koristan parametar je efektivan polumjer nanožice R_{ef} u smjeru paralelenom podlozi (Slika 23c). Radi nagiba žice, R_{ef} je veći od R te raste sa smanjenjem kuta nagiba α. Ovaj parametar važan je za izračun omjera površine koju prekriva Ge u odnosu na površinu koju prekriva Al_2O_3 matrica. Omjer bi se trebao ponašati slično kao i koncentracija germanija, ali ipak malo drugačije radi toga

što neki presjeci nemaju četiri žice u jediničnoj ćeliji već jedan čvor. Shema za izračun omjera, skupa s rezultatima, prikazana je na Slici 23d. Vidi se da je omjer skoro konstantan za određenu koncentraciju Ge te raste s njenim rastom. Iznimka su uzorci s najvećom količinom germanija, što znači da korišteni model nije dovoljno dobar za prevelik udio Ge.

Dakle Ge nanožice uistinu namještaju kut nagiba da bi prihvatile sav dostupan germanij. Izračunali smo koncentraciju germanija iz geometrijskih parametara mreža dobivenih iz GISAXS analize, a rezultati su prikazani na Slici 24 zajedno s mjerenim koncentracijama. Iz slike je jasno da su one slične, osim za uzorke s najviše Ge gdje korišteni model za GISAXS nije dovoljno dobar.



Slika 24. Koncentracije germanija u ovisnosti o parametrima depozicije: a) Izračunate iz strukturnih parametara dobivenih iz GISAXS analize b) izmjerene ToF-ERDA metodom.

Rezime bi bio da nanožice namještaju svoj kut nagiba da bi prihvatili sve atome Ge koji dolaze na površinu tokom depozicije. Osnovni tip uređenja žica se ne mijenja, ali se parametri mreže mijenjaju u širokom rasponu, a kontroliramo ih pomoću temperature depozicije i koncentracije germanija.

4.1.2. Električni transport nanomreža

Osim osjetljivosti strukturnih svojstava o parametrima depozicije, primjećena je i posljedična osjetljivost električne vodljivosti. Iz parametara određenih GISAXS analizom, može se odrediti površina između nanožica i matrice u jediničnoj ćeliji. Omjer te površine i volumena jedinične ćelije, β, pokazao se kao ključan parametar za električni transport. U ovisnosti o omjeru β možemo imati dva različita režima ovisnosti struje o vanjskom naponu. Za niže vrijednosti omjera, transport naboja karakteriziran je mehanizmom SCLC i strujanjem nosioca u proširenim stanjima s isprekidanim upadanjem i ispadanjem iz stupice lokaliziranih stanja. Za više vrijednosti omjera,

transport naboja odvija se preskaknjem među lokaliziranim elektronskim stanjima, slično kao i u dosad istraživanim samouređenim kvantnim točkama s niskim stupnjem uređenja. Za srednje vrijednosti omjera, uočen je međurežim u kojem koegzistiraju oba mehanizma. Naši rezultati shvaćeni su u obliku skoro linearnog skaliranja karakteristične energije stupica s promjenom geometrijskih parametara mreža.

Električna svojstva istraživala su se na pet dodatnih uzorka čiji su parametri označeni na Tablica 3, a nazvani su u skladu s nazivima u objavljenom članku[55].

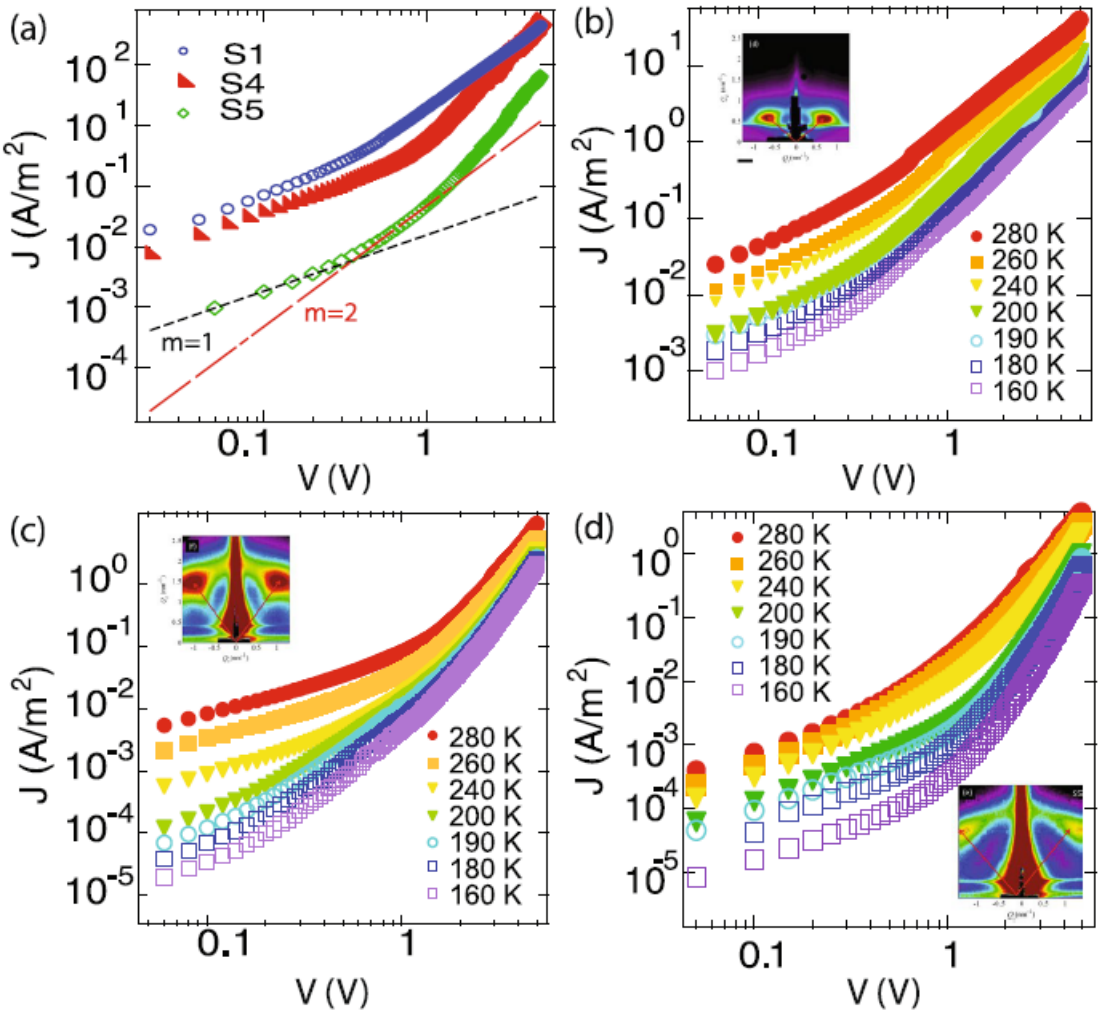
Tablica 3. Parametri depozicije i strukture filmova kojima se određivala vodljivost. β je omjer površine nanožice i volumena jedinične ćelije (a^2c).

naziv	T_d [°C]	P_{Ge} [W]	$P_{Al_2O_3}$ [W]	a [nm]	c [nm]	r [nm]	l [nm]	β [nm^{-1}]
S1	500	6,5	300	9,5	7,3	1,2	9,9	0,4
S2	500	40	300	5,6	3,3	1,1	5,2	1,3
S3	500	60	300	5,0	2,8	1,0	4,5	1,6
S4	500	40	150	4,8	1,9	0,9	3,9	1,9
S5	300	60	300	3,2	2,5	0,7	3,4	2,3

Slika 25a pokazuje ovisnost gustoće struje o vanjskom naponu ($J-V$ graf) na sobnoj temperaturi za tri nanomreže: S1 (deponiran na 500 °C s malom snagom na Ge, a velikom snagom na alumini, $\beta = 0{,}4$ nm^{-1}), S4 (deponiran isto na 500 °C, ali s višom snagom na Ge i nižom na alumini, $\beta = 1{,}9$ nm^{-1}) te S5 (deponiran na nižoj temperaturi, 300 °C, s visokom snagom na Ge i niskom na alumini, $\beta = 2{,}3$ nm^{-1}). Za sva tri uzorka, na niskim vanjskim naponima u pozitivnoj polarizaciji, uočavamo linearnu karakteristiku koja implicira ohmski mehanizam transporta naboja. Otpor filma je tada linearno ovisan o koncentraciji termalno generiranih nosioca naboja n_0, tj. $J = \mu e n_0 V/d$, gdje je μ mobilnost nosica, e njihov naboj, a d duljina kanala koja u ovom slučaju znači debljina mjerenih filmova. Na većim naponima $J-V$ karakteristika postaje sve manje linearna te u određenom dijelu gustoća struje ovisi kvadratično o naponu kao što se očekuje za SCLC mehanizam. U ovom režimu, injektirana gustoća struje dana je Mott-Gurneyevim zakonom[39,40,56,57] (Jednadžba (30)):

$$J = \frac{9}{8}\mu\varepsilon\frac{V^2}{L^3}. \tag{60}$$

Tada se mobilnost nosioca naboja može direktno izračunati iz kvadratnog režima uz pozadinski signal koji dolazi iz linearnog režima. Izračunate mobilnosti, koje se odnose na sobnu temperaturu, za sve uzorke su između 10^{-5} i 10^{-6} cm^2/Vs.

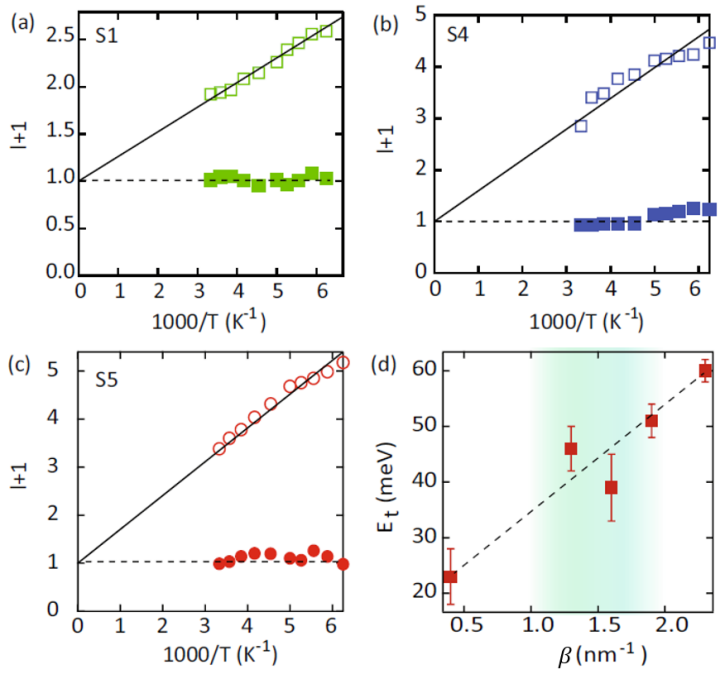


Slika 25. a) Log-log graf ovisnosti gustoće struje o naponu ($J-V$) za filmove S1 (plavi kružići), S4 (crveni trokuti) i S5 (zeleni dijamanti) ukomponiranih u uređaj sličan MIS-u, na sobnoj temperaturi. Crna isprekidana linija je prilagodba na ohmski zakon na niskim naponima, a crvena linija prilagodba na Mott-Gurneyev zakon koji opisuje SCLC mehanizam transporta. b)-d) J-V graf na raznim temperaturama za uzorke S1, S4 i S5, respektivno. Umetci prikazuju GISAXS slike koje daju informaciju o odnosu struktura uzoraka.

Na još višim naponima nailazimo na devijacije od Mott-Gurneyevog zakona, a one jako ovise o temperaturi uzorka (Slike 25b-d). Ovo ne čudi jer očekujemo da će elektronske stupice i/ili lokalizirana elektronska stanja imati važnu ulogu u određivanju $J-V$ karakteristike u materijalima s nižom kvalitetom uređenja, a Mott-Gurneyev zakon opisuje transport u materijalu bez stupica[40]. Utjecaj stupica je u literaturi detaljno istraživan pretpostavljajući razne energetske distribucije lokaliziranih stanja: eksponencijalna, normalna, uniformna i diskretna. Ako pretpostavimo eksponencijalnu distribuciju takvih stanja, s konstantnom mobilnosti, $J-V$ karakteristika je oblika:

$$J = q^{1-l}\mu N \left(\frac{2l+1}{l+1}\right)^{l+1} \left(\frac{l}{l+1}\frac{\varepsilon}{H_s}\right)^{l} \frac{V^{l+1}}{d^{2l+1}}, \tag{61}$$

gdje su H_s gustoća stupica, ε permitivnost materijala, N gustoća stanja u relevantnoj vrpci, eksponent $l = T_c/T$ povezan je s karakterističnom temperaturom stupice T_c u eksponencijalnoj distribuciji te s temperaturom mjerenja T. Dodatno možemo pridružiti energiju $E_c = kT_c$ stupicama.



Slika 26. Eksponent u izrazu za struju (61), $l + 1$, na niskom naponu (pune oznake) te na visokom naponu (prazne oznake), za uzorke a) S1, b) S4, i c) S5. Na slabu pobudu, uočava se Ohmov zakon, tj. $J \sim V$ (isprekidane linije), a za visoke napone napravljena je prilagodba na $l = T_c/T$, u svrhu određivanja T_c. d) Karakteristične energije stupica (kT_c) za uzorke S1-S5 u ovisnosti o geometrijskom parametru β. Isprekidana linija služi kao vodilja oku.

Uočavamo da ovaj model vrlo dobro funkcionira za naše kvantne mreže. Slike 26a-c pokazuju eksponent $(l + 1)$ kao funkciju inverzne temperature za tri uzorka, S1, S4 i S5, respektivno. Na niskim naponima (pune oznake), $l + 1 = 1$ što je u skladu s Ohmovim zakonom. Na višim naponima (prazne oznake) određujemo karakteristične energije distribucije stupica (kT_c) iz nagiba log-log grafa $J - V$ karakteristike prilagodbom na Jednadžbu (61). Slika 26d prikazuje određene karakteristične energije stupica u ovisnosti o volumnom parametru beta definiranom gore kao omjer površine nanožica i ukupnog volumena. Uzorci S2 ($\beta = 1{,}3$ nm^{-1}) i S3 ($\beta = 1{,}6$ nm^{-1}) ponašaju se slično kao S4, ali proces određivanja karakterističnih energija proveden je i za njih. Zanimljiv rezultat je da karakteristične energije distribucije stupica ovisi gotovo linearno o beta.

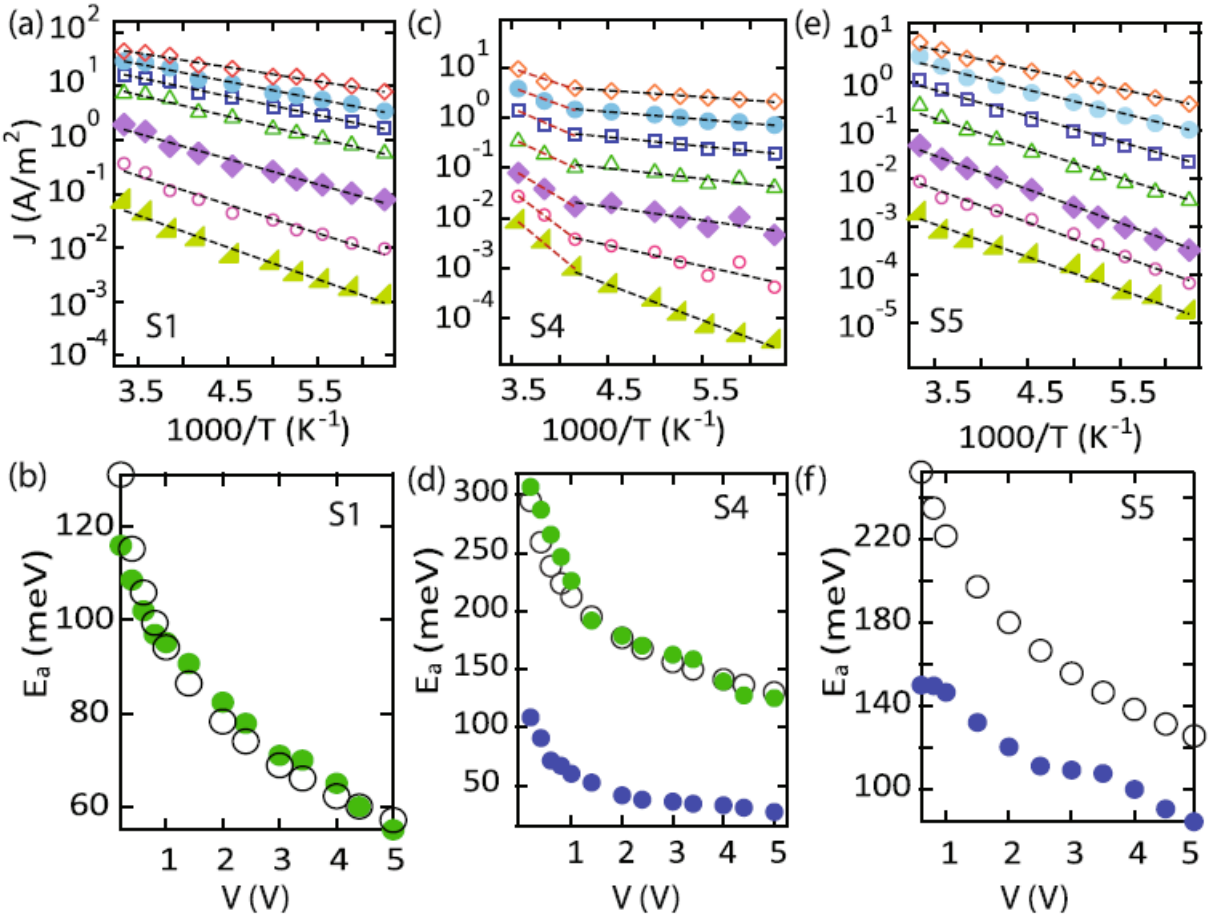
Plitke stupice, odnosno male vrijednosti energije, pridružene su duljim nanožicama koje imaju manji omjer beta, a duboke stupice pridružene su kraćim nanožicama s većim omjerom beta.

Uočeno je da uzorak S4 u Ohmskom režimu ima izraženiju temperaturnu ovisnost od ostalih uzoraka, tj. na Slici 25c vidimo promjenu struje za oko 2 i pol reda veličine kako se temperatura promjeni sa 280 K na 160 K. Za usporedbu, imamo razliku od oko samo 1 i pol red veličine na Slikama 25b,d te još manju razliku na ne prikazanim mjerenjima. U klasičnoj analizi transporta naboja koju je ponudio Lampert[58], Ohmska struja se tipično pridružuje prisustvu pozadinske gustoće nosioca naboja uzrokovane dopiranjem, koje je često izuzetno teško izbjeći. Ta gustoća, p_0, može se izvući iz graničnog napona na kojem se događa prijelaz sa Ohmskog na SCLC režim. Potom, iz temperaturne ovisnosti p_0, može se izvući aktivacijska energija dopiranja. Interesantno je primjetiti da dobivena energija, 60 meV, odgovara energiji vezanja aluminija. Sada je zamislivo da bi Al iz matrice mogao funkcionirati kao akceptorska nečistoća za Ge nanožice. Nedavno je također primjećeno da ohmske struje mogu biti rezultat difuzije nosioca naboja s kontakata u poluvodič[59]. No, kad bi to bio dominantan mehanizam, imali bi slične temperaturne ovisnosti u ohmskom režimu za sve uzorke, što nije slučaj. Dodatno, električna vodljivost općenito može biti vrlo kompliciranа te je mogu oblikovati razni mehanizmi. Iz oblika $J-V$ krivulja lako je isključiti Schottkyevu emisiju, Fowler-Nordheimovo tuneliranje, Poole-Frenkelovu emisiju, itd. No, da bi ispitali prisutnost mehanizma preskakanja, fokusiramo se na temperaturnu ovisnost struje na fiksnim naponima pobude. Proučavajući temperaturnu ovisnost svakog pojedinog uzorka uočavamo bitne razlike među njima. Slika 27a prikazuje gustoću struje kao funkciju inverzne teperature za uzorak S1. Uočavamo da ona ima jednostavan Arrheniusov oblik: $J \sim \exp\left(-E_a/kT\right)$, gdje je E_a aktivacijska energija. Možemo primjetiti da je na višim naponima (gornji dio grafa, visoke struje) nagib pravaca manji što znači da se E_a smanjuje s povećanjem napona pobude, a točne vrijednosti vidljive su na Slici 27b. U modelu sa stupicama, struja bi bila gotovo neovisna o temperaturi na naponu prijelaza V_p. Stoga, dovoljno je iskorisiti podatke za nekoliko temperatura u pravom intervalu te prilagoditi ih na naponsku ovisnost aktivacijske energije:

$$E_a = E_t \ln \frac{V_p}{V}. \tag{62}$$

da bi se odredio napon prijelaza V_p[55]. Zeleni puni kružići na Slici 27b prikazuju aktivacijske energije dobivene iz prilagodbi na eksperimentalne podatke, a crni prazni kružići predstavljaju aktivacijske energije predviđene jednadžbom (62). Odlično slaganje ovih rezultata sugerira da je

transport u ovom uzorku dominiran mehanizmom strujanja nosioca naboja nabijenim prostorom s utjecajem eksponencijalne distribucije stupica odnosno lokaliziranih stanja.



Slika 27. Gustoća struje u ovisnosti o inverznoj temperaturi za uzorke a) S1, c) S4 i e) S5. Različite oznake predstavljaju različite napone, dok isprekidane linije predstavljaju prilagodbu mjerenja s fiksnim naponom na Arrheniusov oblik. b), d) i f) Aktivacijske energije dobivene iz prilagodbi na podatke iz a), c) i e) respektivno, kao funkcija napona pobude. Zeleni i plavi kružići predstavljaju različite aktivacijske energije, a prazni crni kružići predviđanja jednadžbe (62).

Za uzorke S2-S4 podaci se ne mogu tako lako prilagoditi jednoj aktivacijskoj energiji. Međutim, možemo izvući dvije aktivacijske energije prilagodbom podataka na sumu dva pocesa s eksponencijalnom ovisnosti, kao što se može vidjeti na Slici 27c za uzorak S4. Prijelaz između dvije aktivacijske energije uočava se na temperaturi oko 230 K za S4, dok je za uzorke S2 i S3 na oko 130 K. Zanimljivo, aktivacijska energija pridružena visokoj temperaturi dobro se slaže s predviđanjima jednadžbe (62), kao što se vidi na Slici 27d. Stoga zaključujemo da je struja na visokim temperaturama (> 230 K) dolazi od kretanja nosioca naboja u proširenim stanjima s isprekidanim padanjem u stupicu i oslobađanjem. Ako idemo na niže temperature, popunjenost proširenih stanja postaje zanemariva te je transport određen preskakanjem (tuneliranjem) nosioca

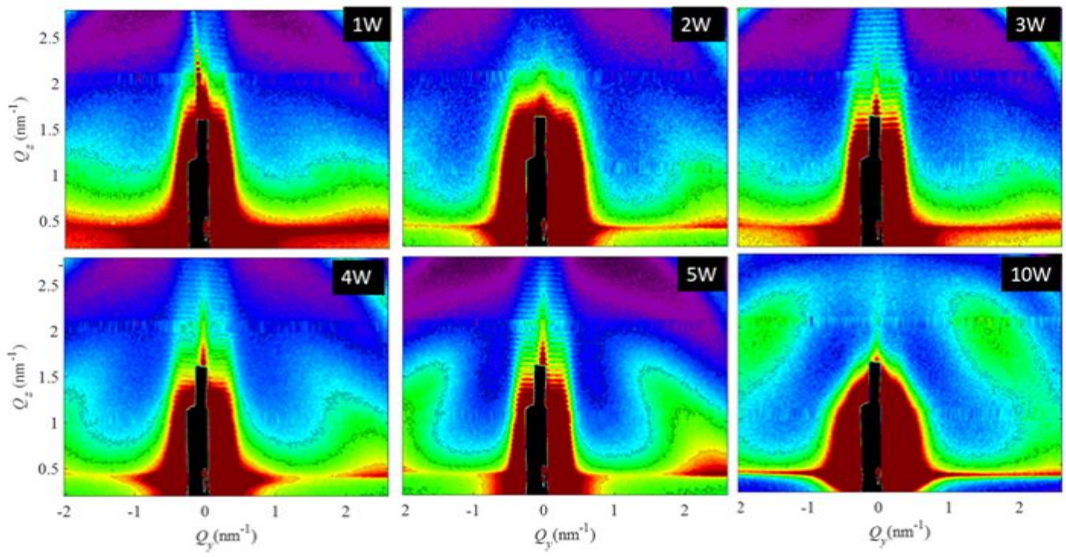
s jednog na drugo lokalizirano stanje koje slabo ovisi o temperaturi. Eventualno, mogli bi se uočiti efekti preskakanja varijabilnih udaljenosti kad bi se išlo na još niže temperature. Ovaj efekt se ne uočava za uzorak S1 vjerojatno radi manje karakteristične energije stupica, tj. dostupnost plitkih stupica za koje se stanja proširuju na bitno nižim temperaturama. Stoga da bi uočili efekt u S1, trebalo bi otići na još niže temperature.

Konačno, temperaturna ovisnost uzorka S5 se također može prilagoditi na Arrheniusovu eksponencijalu kao što je prikazano na Slici 27e. Međutim, sad aktivacijska energija opada gotovo linearno s povećanjem napona kao što se vidi na Slici 27f, te se rezultati ne slažu s predviđanjima Jednadžbe (62). Ova observacija stoga sugerira da su za ovu konfiguraciju nosioci naboja jako lokalizirani te se transport događa jedino putem preskakanja, što je dodatno podržano dobivenim rezultatima za energije stupica po kojima su one dublje nego u ostalim uzorcima. Mehanizam preskakanja među lokaliziranim stanjima je više puta uočen u uređenim strukturama kvantnih točaka[27,42,60]. Stoga se čini plauzibilno zaključiti da veće vrijednosti parametra β znače kolabiranje sustava u skup diskretnih energetskih nivoa sličnih onima uočenim u samouređenim strukturama kvantnih točaka.

Za rezime ponovimo da su promjene u geometrijskim parametrima nanomreža koje utječu na električni transport najbolje karakterizirane omjerom površine između germanija i alumine naspram volumena jedinične ćelije (β) koji se mijenjao od 0,4 do 2,3 nm^{-1}. Proučavajući transport, uočilo se da je na niskim naponima struja određena Ohmovim zakonom, s temperaturno ovisnom vodljivošću koja proizlazi iz termalno generiranih nosioca naboja. Na višim naponima, kako injekcija nosioca naboja iz kontakata postaje dominantna, mehanizam transporta je karakteriziran SCLC modelom s utjecajem distribucije stupica odnosno lokaliziranih stanja. Za niske vrijednosti parametra β, ovaj model točno opisuje mehanizam vođenja struje. No, kako se β povećava, mehanizam transporta prelazi u kombinaciju strujanja nosioca u proširenim stanjima s isprekidanim hvatanjem u stupicu i oslobađanjem te preskakanjem među lokaliziranim stanjima. Za veće vrijednosti parametra β sustav se počinje ponašati kao rešetke kvantnih točaka, umjesto kao ostale mreže nanožica na način da transportom dominira mehanizam preskakanja. Rezultati sugeriraju da se karakteristična energija stupica skalira gotovo linearno s β te o njoj jako ovise promjene u mehanizmima transporta naboja. Stoga su ovi materijali obećavajući za fundamentalno istraživanje fizike neuređenih sustava, ali i za pokretanje primjenjenih istraživanja umjetnih krutina baziranih na nanožicama s potencijalom za razne elektroničke i optoelektroničke uređaje.

4.2. 3D mreže Ge nanožica u dopiranoj matrici

Iako se pokazalo da možemo dobro manipulirati strukturnim svojstvima nanomreža, njihova slaba točka na koju ne možemo utjecati je prisustvo kisika koje uzrokuje oksidaciju germanijevih nanožica. Stoga je napravljena serija sličnih uzoraka, ali dopirana dodatnim aluminijem. Točnije, deponirali su se istovremeno germanij, alumina i aluminij gdje su uvjeti bili isti kao za dobivanje uzorka T4P7 iz prošlog poglavlja, uz dodatak aluminija s drugačijim snagama. Dodatna razlika je povećani tlak zraka (slabiji vakum) u komori za vrijeme depozicije u odnosu na uzorke iz prošlog poglavlja, točnije $\sim 10^{-4} - 10^{-3}$ Pa. Cilj je bio istražiti kako će dodatak aluminija utjecati na strukturna svojstva Ge nanožica.



Slika 28. Rezultati GISAXS mjerenja pripremljenih filmova. Svi su uvjeti bili jednaki osim snage na alumijevoj meti koja je naznačena na slikama.

GISAXS slike ovih uzoraka prikazane su na Slici 28. Na svima se vidi da postoje simetrični vrhovi intenziteta na $Q_y \approx \pm 2\ \mathrm{nm}^{-1}$, no njihova oštrina raste s povećanjem količine Al. Tek za uzorak s najvećom količinom Al ovi vrhovi postaju dobro vidljive točke koje potvrđuju kvalitetno uređenje nanomreža. Općenito, slabljenje vakuma posljedično smanjuje kvalitetu uređenja nanostruktura, te je radi toga većina ovih uzoraka slabije uređena od uzorka T4P7 iz prošlog poglavlja. Važno svojstvo koje se ovdje uočava je da dopiranje aluminijem poništava efekt visokog tlaka zraka na kvalitetu uređenja, a zahvaljujući visokoj reaktivnosti aluminija s kisikom iz zraka. Naime, u uvjetima slabog vakuma germanij za vrijeme depozicije reagira s kisikom, a germanijevi oksidi ne formiraju nanočestice u našim uvjetima depozicije. S druge strane, ako je pisutan čisti Al pri depoziciji, on reagira s kisikom u komori, do zasićenja, te ostvaruje sličan manjak kisika kao visoki vakum. Dodatno primjećujemo da povećanje količine Al pomiče maksimum signala prema većim

Q_z vrijednostima što implicira manju vertikalnu udaljenost među čvorovima mreže. Ovo saznanje dodatno obogaćuje metodu depozicije Ge kvantnih mreža u smislu da nam daje dodatan način za kontrolu strukturnih svojstava.

U Tablica 4. prikazani su rezultati ERDA analize na ovim uzorcima. Primjetimo prvo da su koncentracije Ge u većini uzoraka veće nego u T4P7 (57 %) iako bi radi dodatnog Al očekivali da budu manje. Primjetimo još i da su koncentracije Al mnogo manje od očekivanih, pogotovo kad se uzme u obzir omjer koncetracija Al i O. Možemo zaključiti da u svim uzorcima osim u onom s naviše Al imamo bitno manje alumine od očekivanja. Razlog tome je slab vakum pri depoziciji koji, kako se čini, najviše utječe na depoziciju aluminija, što je u skladu sa zaključkom iz prijašnjeg paragrafa. U grubo, dodatan aluminij se poništava s nedostatkom kvalitetnog vakuma, tj. osim što veća količina dodatnog Al znači bolje uređenje, ona povlači i manju efikasnost depozicije (manji udio aluminija završi u filmu, a odatle i veći postotak Ge nego u T4P7). To vrijedi do zasićenja, tj. dok aluminija ne bude dovoljno da pokupi sav kisik iz komore. Iako nismo uspjeli pronaći prijelaznu vrijednost snage depozicije Al gdje dolazi do zasićenje, ono se očito događa negdje između 5W i 10W. To se da zaključiti iz velikog skoka u omjeru koncentracija Al i O koji prelazi idealni omjer u alumini, kao i velikog skoka u kvaliteti uređenja (Slika 28). Fizika iza ovog procesa je očito vrlo bogata i traži intenzivno istraživanje do kojeg će u budućnosti i doći.

Tablica 4. Atomski postotci u uzorcima s matricom dopiranom aluminijem. U prvom stupcu je naznačena snaga na meti aluminija za vrijeme depozicije. Snage na Ge i Al_2O_3 su bile 25 W i 140 W respektivno. Zadnji stupac pokazuje omjere atoma aluminija i kisika pa se vidi kako odstupaju od idealnog za aluminu (0,67).

P_{Al} [W]	c_{Ge} [at %]	c_{Al} [at %]	c_O [at %]	$c_{Al} : c_O$
1	72 ± 4	3,2 c_O	17 ± 1	0,19 ± 0,02
2	70 ± 4	3,9 ± 0,4	20 ± 1	0,20 ± 0,02
3	66 ± 3	5,5 ± 0,4	20 ± 1	0,28 ± 0,02
4	63 ± 3	8,6 ± 0,6	22 ± 1	0,39 ± 0,03
5	62 ± 3	9,3 ± 0,7	23 ± 1	0,40 ± 0,04
10	49 ± 3	23 ± 2	23 ± 1	1,0 ± 0,1

4.3. Samouređene 3D rešetke Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica

U prošlom se poglavlju vidjelo da dodatak aluminija može bitno utjecati na strukturna svojstva nanomreža što sugerira da se slična stvar proba i s nanočesticama. Već su dobro istraženi sustavi s Ge jezgrom i Si ljuskom[25–27,61], a izvještaj o eksperimentalnom istraživanju na sustavu s metalnom ljuskom nije pronađen. Stoga se istražio utjecaj 3 različita metala: aluminija, tantala i

titana. Točnije, radile su se naizmjenične depozicije alumina/Ge/metal i tražili uvjeti u kojima će germanij tvoriti jezgru nanočestice, a metal njenu ljusku. Kao i u dosadašnjem radu, depozicije su rađene u uvjetima u kojima se nanočestice samouređuju u pravilnu 3D rešetku. Utjecaj metalne ljuske na strukturna, optička i optoelektronička svojstva se pokazao drastičnim i poželjnim. Prvo, značajno je smanjena oksidacija germanija. Drugo, apsorpcija vidljive svjetlosti je općenito povećana za red veličine. Treće, kontrola debljine metalne ljuske omogućuje manipulaciju apsorpcijske krivulje na dva načina. Možemo našitamavati spektralni položaj poluvodičkog apsorpcijskog vrha koji dolazi od germanija, a koristan je za konverziju svjetlosti u električnu energiju. To proizlazi iz kontrole energije procijepa između elektronskih ljuski germanija, a zahvaljujući kvantnom zatočenju te radi efekta pojačanja električnog polja u jezgri uzrokovanog lokaliziranim površinskim plazmonima u ljusci. S druge strane, apsorpcija u infracrvenom može se kontrolirati količinom metala pošto geometrija sustava može omogućiti delokalizirane plazmone ukoliko se ljuske spoje. Dakle, apsorpcija ovih kompleksnih sustava bitno se razlikuje od jednostavne superpozicije apsorpcija raznih kemijskih komponenata uzoraka. Stoga su eksperimentalni rezultati poduprti teoretskim predviđanjima koja također sugeriraju da će apsorpcija fotona u kvantnim točkama biti znantno pojačana. Spomenuti efekti uzrokuju bitno povećanje fotostruje i kvantne efikasnosti jezgra/ljuska nanočestica u odnosu na jednostavne Ge čestice. Zato vjerujemo da predstavljeni materijali, osim što pokazuju zanimljiva fundamentalna svojstva, prikladni su za primjene u uređajima za prikupljanje sunčeve energije.

4.3.1. Materijali

Tri grupe Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica, odnosno kvantnih točaka, u matrici od alumine pripravljene su naizmjeničnom depozicijom Al_2O_3/Ge/metal ×20 višesloja + Al_2O_3 pokrovom. Grupe se razlikuju po korištenom metalu (Al, Ta ili Ti), a svaka od njih ima četiri uzorka. Tri uzorka unutar grupe razlikuju se po debljini metalne ljuske (označeno indeksima 1-3), dok je četvrti u grupi kontrolni uzorak koji ne sadrži germanij (indeks 0). Kontrolni uzorci imaju istu količinu metala kao uzorci sa srednjom količinom metala (indeks 2), a njihova procedura depozicije je ista kao i za ostale filmove, samo bez germanija. Dodatni kontrolni uzorak (nazvan Ge0) deponiran je bez metala. Dakle, ukupno je istraživano trinaest višeslojnih filmova. U Tablica 5 navedeni su parametri svih depozicija, kao i rezultati određivanja elementarnog sastava filmova pomoću ToF-ERDA metode.

Tablica 5. Parametri depozicija pojedinog sloja u (Ge/metal/Al_2O_3)×20 višeslojnom filmu i atomski sastav filmova. ***P*** označava snagu depozicije odgovarajućeg elementa (Ge, Al, Ta ili Ti), dok je snaga na alumini za svaki uzorak bila 300 W. Veličina ***t*** označava vrijeme depozicije jednog sloja. Četiri stupca na desnom kraju tablice označavaju atomske postotke pojedinog elementa u filmu, mjereno ToF-ERDA metodom.

naziv	*P*_Ge (W)	*t*_Ge (s)	*P*_m (W)	*t*_m (s)	Ge (at %)	m (at %)	Al (at %)	O (at %)
Al0	---	0	25	40	---	---	---	---
Al1	10	45	25	20	8	3[a)]	35	53
Al2	10	45	25	40	8	6[a)]	33	50
Al3	10	45	25	60	7	13[a)]	31	47
Ta0	---	0	50	10	---	---	---	---
Ta1	15	45	5	20	11	2	37	50
Ta2	15	45	50	10	10	8	34	46
Ta3	15	45	50	20	10	15	32	43
Ti0	---	0	35	20	---	---	---	---
Ti1	15	45	35	10	11	3	32	54
Ti2	15	45	35	20	10	6	30	51
Ti3	15	45	35	40	10	11	29	49
Ge0	15	45	---	---	12	---	29	54

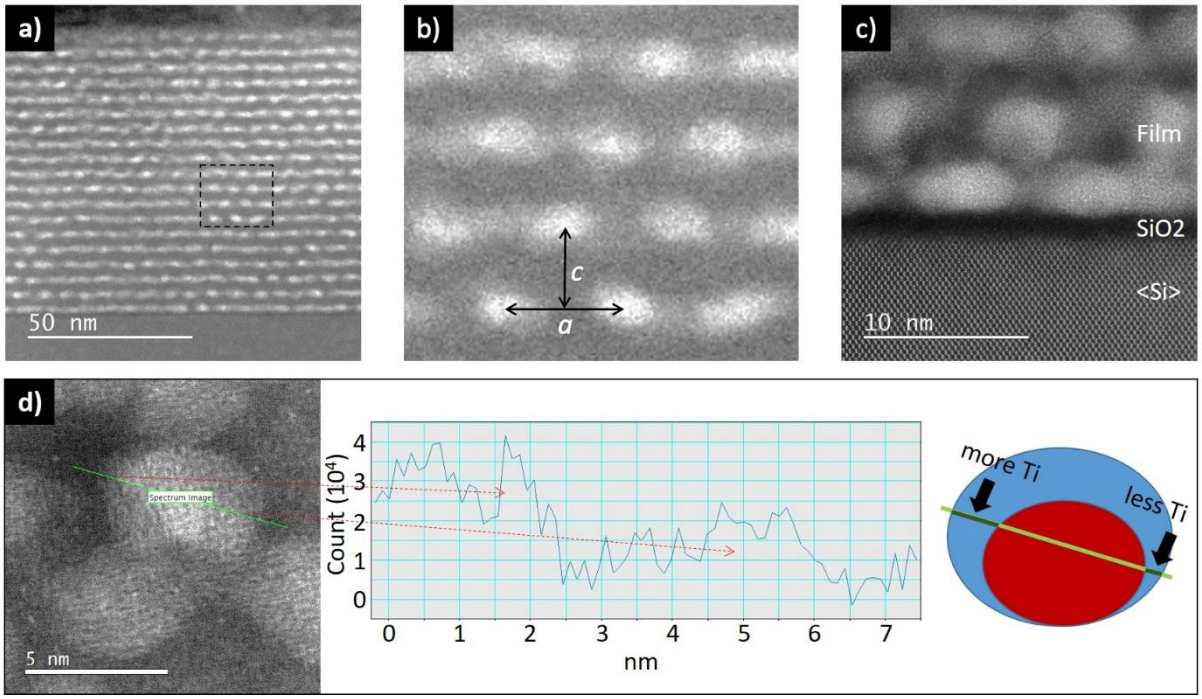
[a)] Procijenjeno pretpostavljajući da je omjer Al:O u matrici 2:3, dok je višak aluminija u ljusci.

4.3.2. Strukturna svojstva jezgra/ljuska nanočestica

Elementarni sastav filmova, izražen u atomskim postocima, može se vidjeti u zadnja četiri stupca Tablica 5 (Ge (at %), m (at %), Al (at %) i O (at %)). Glavne komponente filmova su Ge i metal iz kvantnih točaka te Al i O iz alumina matrice. Postotak germanija sličan je u svim filmovima (7-11 at %), a udjeli metala su grupirani u tri različite skupine: tanke ljuske (2-3 at %), srednje (6-8 at %) i debele (11-15 at %). Radi kasnije diskusije, bitno je primjetiti da filmovi Ta2 i Ta3 imaju veće postotke metala u odnosu na slične uzorke iz Al i Ti grupa. U Al uzorcima, aluminij je prisutan i u Al_2O_3 matrici i u ljusci kvantne točke, a ToF-ERDA metoda ih ne razlikuje. Stoga, da bi se odredila količina aluminija u ljusci, pretpostavljeno je da je omjer Al:O u matrici 2:3. Preostali aluminij je višak koji smatramo da je u ljusci.

No, filmovi s Ta i Ti pokazuju drugačije omjere O i Al od očekivanih 1.5 (u Al_2O_3). To jest, omjer O:Al je oko 1,35 u Ta uzorcima, a oko 1,7 u Ti uzorcima. Nedostatak kisika u Ta filmovima implicira da je dio alumija iz matrice prešao u kemijsku vezu s nekim drugim elementom, dok višak kisika u Ti filmovima implicira da je neki dodatni element (Ge ili Ti) oksidirao. Slična situacija je u kontrolnom Ge0 urozku gdje je omjer 1,86 radi oksidacije velikog dijela germanija. Dolje u tekstu, u analizi XANES mjerenja, pokazano je da u Ti uzorcima uglavnom oksidira Ti, a ne Ge. Ako pogledamo omjere O:(ukupni Al) u Al filmovima, dobijemo vrijednosti 1,39, 1,28 i 1,05 za tanku, srednju i debelu ljusku, respektivno.

Jedan od ciljeva istraživanja bila je proizvodnja Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica pravilno uređenih u alumina matrici. Pravilno uređenje se očekivalo dobiti ako se zadovolje uvjeti isti kao pri samouređujućem rastu Ge ili Ge/Si kvantnih točaka. Takav rast je vrlo osjetljiv na parametre depozicije pa je dio istraživanja bio i pregled različitih uvjeta depozicije za postizanje samouređenja.

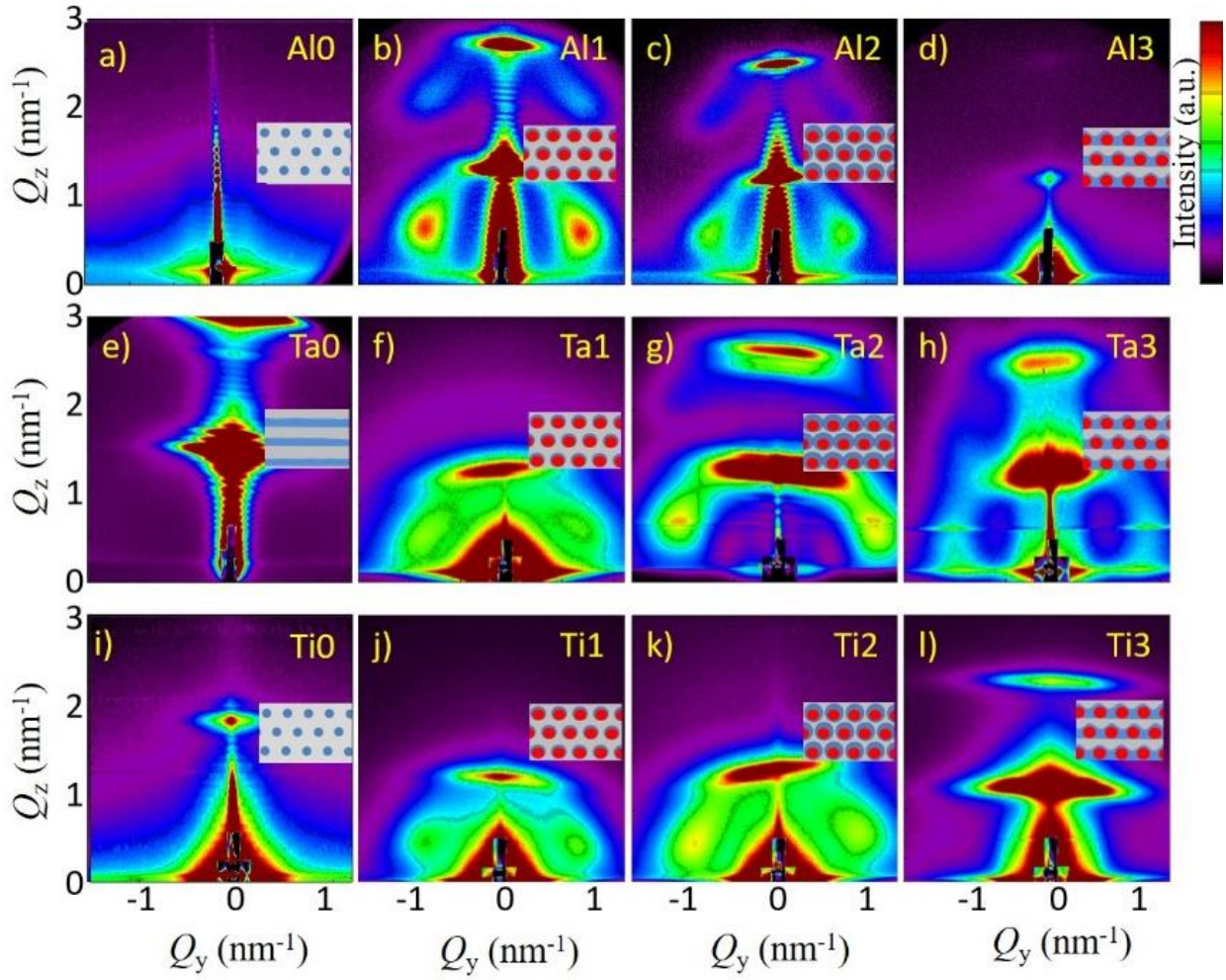


Slika 29. a), b) HAADF-STEM slike filma Al1 s različitim uvećanjima. Parametri rešetke kvantnih točaka a i c označeni su u b). c) HAADF-STEM slika filma Ti1 na kojem se također vidi Si podloga te njena oksidirana površina. d) Određivanje količine titana na označenoj liniji profila pomoću mjerenja intenziteta od titanovih $L_{3,2}$ prijelaza.

Tipična struktura filmova, mjerena pomoću transmisijskog elektronskog mikroskopa, dana je na Slici 29. Izuzetno visoku kvalitetu uređenja, kao što je dolje potvrđeno GISAXS mjerenjem, ima uzorak Al1, prikazan na Slikama 29a-b. Kvantne točke tvore volumno centriranu tetragonsku (BCT) rešetku. Lateralna udaljenost točaka (paralelna površini) označena je slovom a, dok je vertikalna udaljenost (prostorni period višesloja) označena slovom c, kao što je prikazano na Slici 29b. Za film Al1, c je oko 4 nm, a a oko 6 nm. Kvantne točke mogu se dobro razlikovati od matrice na HAADF-STEM slici radi Z-kontrasta, međutim, s obzirom na vrlo malu debljinu ljuske u odnosu na debljinu uzorka, teško je vidjeti jezgra/ljuska strukturu. Veličina kvantnih točaka je 3-4 nm, a očekivana debljina ljuske manja od 1 nm. To je samo nekoliko atomskih slojeva, a radi amorfne prirode materijala teško ih je razlikovati od okoline. Ostali su uzorci slično uređeni, ali malo lošijom kvalitetom uređenja. Slika 29c prikazuje HAADF-STEM sliku prva tri sloja filma Ti1. Pošto se ljuska ne može dobro vidjeti, izlučena su mjerenja s linijskog profila prikazanog na

Slici 29d. Na grafu su prikazani integrirani intenziteti u energetskom intervalu od 455 do 467 eV, koji uključuju Ti L_3 i L_2 linije. Iz profila koncentracije Ti uzduž nanočestice, može se zaključiti da ljuska uistinu sadrži titan. Dodatno, oblik profila je u skladu s modelom kvantnih točaka gdje je predviđeno da jezgra i ljuska nisu koncentrične, već je centar ljuske pomaknut prema gore u odnosu na centar jezgre, kao što je bila situacija s Ge/Si jezgra/ljuska kvantnim točkama[26,53]. Asimetrična struktura posljedica je procesa pripravke uzoraka, a radi nje profil Ti intenziteta bi trebao biti jači u višem dijelu čestice nego u nižem, kao što je prikazano na slici.

Da bi se potvrdila jezgra/ljuska struktura kvantnih točaka i njihova strukturna svojstva te da bi se uključio veliki broj nanočestica u mjerenje radi statističke relevantnosti, korištena je GISAXS metoda. Ova je metoda vrlo osjetljiva na jezgra/ljuska strukturu kao što je opisano pri kraju poglavlja 3.2.4. Podaci dobiveni GISAXS mjerenjima svih uzoraka dani su na Slici 30.



Slika 30. GISAXS mape a)-d) Al uzoraka, e)-h) Ta uzoraka te i)-l) Ti uzoraka. Umetnuti su shematski prikazi strukture svakog pojedinog uzorka.

Prvo raspravimo kontrolne uzorke (metal/Al_2O_3) čije su mape prikazane na slikama lijevo. Mape filmova Al0 i Ti0 sadrže polukružni signal koji je povezan s prisustvom nanočestica. Stoga vjerujemo da su metali formirali male nanočestice u uzorcima, kao što prikazuju njihovi shematski prikazi u umetcima. Međutim, film Ta0 pokazuje samo jake, horizontalno izdužene Braggove vrhove, s tim da je drugi jači od prvog. To znači da je prisutna višeslojna struktura, ali bez formiranja nanočestica. Nije posve jasno zašto se ovaj uzorak razlikuje od druga dva kontrolna, ali može biti radi različitih svojstva vlaženja (eng. *wetting*) s aluminom ili jednostavno radi malo veće količine metala u Ta0 uzorku nego u Al0 i Ti0. Za Ta0 i Ti0 lako je odrediti prostorni period u vertikalnom smjeru, tj. Ta0 ima Braggov vrh na manjem Q_z nego Ti0 što znači da ima veći period. Pošto oba uzorka imaju istu količinu alumine, ovo potvrđuje da je tantala u Ta0 više nego titana u Ti0.

Svi filmovi koji sadrže germanij imaju i višeslojnu strukturu i nanočestice. To prozilazi iz Braggovih vrhova koji se nalaze u središnjem dijelu ($Q_y \approx 0$) i iz polukružnih doprinosa intenzitetu koji dolaze od faktora oblika kvantnih točaka, respektivno. No, u ovisnosti o tipu i količini metala, filmovi imaju različite kvalitete uređenja, tj. pravilnosti u položajima kvantnih točaka. Ovo je svojstvo važno za razvoj konačne procedure za pripravku dobro uređenih Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica. Kvaliteta uređenja može se u grubo procijeniti iz svojstava Braggovih vrhova udaljenijih od središta slike (na $Q_y \approx \pm 1\,\mathrm{nm}^{-1}$). Filmovi Al1 i Al2 imaju četiri oštra Braggova vrha, odnosno točke, uz izdužene vrhove oko osi $Q_y = 0$. Oni impliciraju visoku razinu pravilnosti uređenja kvantnih točaka u ovim filmovima, što smo za Al1 već vidjeli na mikroskospoj slici (Slike 29a-b). Filmovi s tankim i srednjim ljuskama ostalih metala (Ta1, Ta2, Ti1 i Ti2) također generiraju takve vrhove, ali manje oštrine te samo 2 jasno vidljiva. Dakle njihova kvaliteta uređenja je manja nego u Al uzorcima. Shematski prikazi svih ovih uzoraka dani su na pripadajućim umetcima na slici, a zanimljivo je primjetiti na da se na shemi uzorka Ta2 ljuske unutar istog sloja međusobno dodiruju. Taj smo zaključak dobili nakon numeričke analize ovih podataka te povrdili dodatnim metodama dolje u tekstu. Takav rezultat i nije čudan ako se prisjetimo da uzorak Ta2 ima malo više metala nego uzorci Al2 i Ti2. Filmovi s debelim ljuskama (Al3, Ta3 i Ti3) imaju najmanju kvalitetu uređenja što je jasno iz nedostatka jasnih Braggovih točaka udaljenih od središta slika. Vide se samo izduženi Braggovi vrhovi na $Q_y = 0$ (do drugog reda) koji su povezani s višeslojnom strukturom. Ovi rezultati jako impliciraju da metal ne tvori ljusku oko Ge jezgre već kontinuiran sloj kako što je prikazano na shemama. Jedino uzorak Ta3

generira točke sa strane nalik poluprstenu koje dolaze od uređenja, ali niske kvalitete. Stoga se fokusiramo samo na filmove s malom i srednjom količinom metala u GISAXS analizi.

Radile su se simulacije za uzorke s indeksima 1 i 2 jer imaju dobru kvalitetu uređenja i jezgra/ljuska strukturu. Model koji se koristio za strukturni faktor pretpostavlja da su sve horizontalne komponente svih vektora baze kratkodosežno uređene, a dugodosežno je uređena samo jedina vertikalna komponenta. To jest, strukturna funkcija je definirana na sljedeći način:

$$G(\vec{\boldsymbol{q}}) = {G_{SRO}}^{(1)}(\vec{\boldsymbol{q}})\, {G_{SRO}}^{(2)}(\vec{\boldsymbol{q}})\, {G_{mix}}^{(3)}(\vec{\boldsymbol{q}})\,. \tag{63}$$

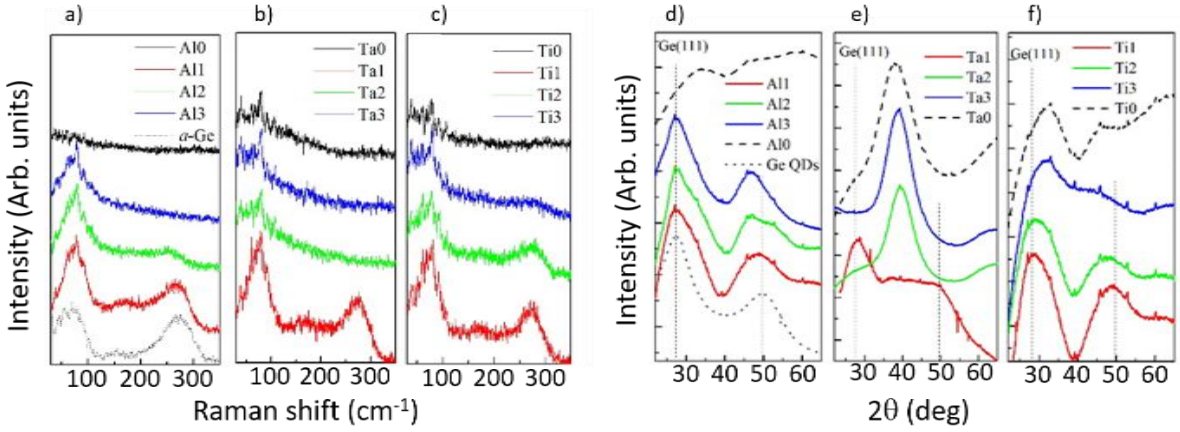
jer su prva dva vektora baze horizontalna, a treći ima horizontalnu i vertikalnu komponentu (BCT rešetka). Parametri za koje se vršila prilagodba na podatke su radijus jezgre R_C, radijus ljuske R_S, iznos vektora pomaka centra ljuske od centra jezgre $\vec{\boldsymbol{d}}$ i standardna devijacija distribucije radijusa σ_R koja je pretpostavljena da je ista za jezgre i za ljuske. Dobivene vrijednosti za ove parametre iz numeričke analize GISAXS podataka dani su u Tablica 6. Dodatno, koristeći dobivene parametre i gore opisanu strukturu filmova izračunali smo udjele germanija i metala u filmovima da bi ih usporedili s mjerenim vrijednostima ToF-ERDA metodom (Tablica 5). Najveća nesuglasica ove dvije metode je za film Ta2, a zato što je korišten isti model za GISAXS analizu kao i za ostale uzorke iako se u njemu ljuske preklapaju što se uostalom i vidi iz podataka u Tablica 6 za R_S i a u Ta2 ($2R_S > a$).

Tablica 6. Parametri rešetki kvantnih točaka dobiveni GISAXS simulacijama.

naziv	*a* (nm)	*c* (nm)	*Rc* (nm)	*R*s (nm)	*d* (nm)	σ_R (nm)	Ge (at%)	m (at%)
Al1	6.1	4.3	1.7	1.9	0.3	0.1	8	3
Al2	6.6	4.6	1.7	2.0	0.4	0.1	8	5
Ta1	4.7	5.0	1.8	1.9	0.1	0.1	8	1
Ta2	4.3	5.3	1.8	2.2	0.3	0.1	12	4
Ti1	6.8	5.2	1.9	2.2	0.4	0.3	7	3
Ti2	6.3	4.6	1.9	2.5	0.4	0.3	11	9

Dodatno, interna struktura kvantnih točaka mjerila se s još 3 metode: Raman, GIWAXS i XANES. Prvo, rezultati Ramanove spektroskopije, kojom se istraživala struktura jezgre čestica tražeći Ge-Ge kemijske veze, prikazani su na Slikama 31a-c. Dodatno, na Slici 31a prikazan je Ramanov spektar amorfnog germanija (a-Ge) za referencu. On sadrži dva široka vrha centrirana na 80 cm^{-1} i 275 cm^{-1}, a sadrže ih i svi uzorci s tankom ljuskom (indeksi 1, crvena linija). No, povećanje debljine ljuske očito smanjuje oba vrha, a posebno drugi (na 275 cm^{-1}). Tako prvi vrh postoji za sve Al uzorke, dok se drugi ne razaznaje za Al3. Za filmove s ljuskom od tantala, samo Ta1 generira oba vrha, dok za Ta2 i Ta3 drugog vrha sigurno nema, a ni za prvi ne možemo tvrditi da

ga ima jer taj signal možda dolazi isključivo od tantala, kao za uzorak Ta0. U slučaju titana, svi uzorci pokazuju oba vrha, ali s bitnim smanjenjem intenziteta za deblje ljuske. Prvi vrh je opet isprepleten s vrhom od metala koji se vidi za kontrolni uzorak Ti0. Iz ovih mjerenja još nije jasno zašto intenzitet Ramanovih vrhova opada s povećanjem količine metala. Najvjerojatniji razlog je priroda metala koji imaju beskonačnu polarizabilnost pa nisu Raman aktivni (ne možemo vidjeti promjenu polarizabilnosti koja je krucijalna za Ramanov signal). Drugi razlog bi mogao biti stvarni nestanak Ge-Ge veza radi mješanja germanija s metalom. Dodatna mjerenja su rađena da bi se ovo razjasnilo.



Slika 31. a)-c) Raman spektri filmova. Postepeno se smanjuju vrhovi od amorfnog Ge (a-Ge) s povećanjem debljine metalne ljuske. d)-f) 1D GIWAXS uzorci filmova. Isprekidane vertikalne linije označavaju položaje vrhova za amorfni Ge.

Izmjereni su GIWAXS uzorci da bi se dobile dodatne informacije o unutarnjoj strukturi materijala. Rezultati su prikazani na Slikama 31d-f. Uzorak amorfnog germanija, označen isprekidanom linijom na dnu Slike 31d, ima dva široka vrha oko 27° i 50°, pa su ti položaji označeni vertikalnim linijama. Svi filmovi s Al ljuskom generiraju ove vrhove što znači da Ge jezgra ipak postoji. Drugi vrh ima malo pomaknutu poziciju prema manjim 2θ vrijednostima za Al2 i posebno Al3 film, no takvo ponašanje je razumljivo radi izuzetno malih debljina ljuski (svega par atoma). Među Ta filmovima, samo Ta1 generira vrhove povezane s Ge, a druga dva filma generiraju samo jaki Ta vrh, kao uzorak Ta0. Konačno, među Ti filmovima, imamo Ge vrhove za Ti1 i Ti2, dok Ti3 ima samo vrh koji proizlazi od titana.

GIWAXS mjerenja slažu se s Ramanovom spektroskopijom te se ove dvije metode upotpunjuju. Svi Al filmovi imaju Ge vrhove u GIWAXS uzorcima što potvrđuje da Ge-Ge veze postoje u kvantnim točkama, iako ih Raman ne vidi. Također, intenziteti Ge vrhova su slični za sva 3 uzorka što znači da se miješanje Ge i Al može događati jedino na na samoj površini između jezgre i ljuske.

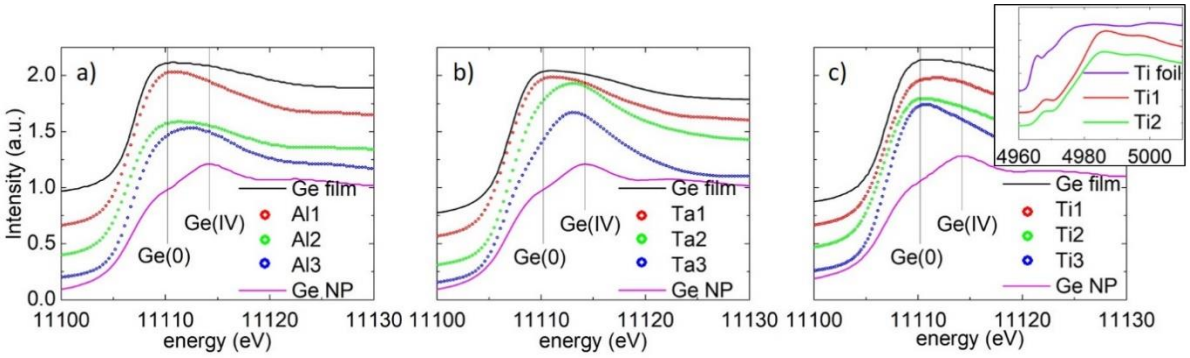
Isto možemo zaključiti i za Ti filmove. No XRD signal od tantala je jači od Ge signala pa bi ga mogao prekriti čak i da su Ge-Ge veze prisutne. Vjerujemo da je tako jer XANES mjerenja, diskutirana dolje u tekstu, impliciraju da se energija germanijevog K-ruba ne mijenja. Iz ove analize možemo potvrditi da se kvantne točke zaista sastoje od Ge jezgre i metalne ljuske, čije se međusobne kemijske veze događaju jedino na površini između jezgre i ljuske. Povećanje količine metala može uzrokovati zasjenjenje Ge signala u mjerenjima, ali ne može bitno mijenjati utjecaj na Ge jezgru jer je površina vrlo slična.

Iz širine Ge (111) GIWAXS vrhova, procijenili smo veličinu germanijevih kristalita na $\sim 0{,}6 - 0{,}8$ nm, pomoću Scherrerove metode. To znači manje od 10% ukupnog volumena nanočestice što potvrđuje da je Ge uglavnom amorfan. Izračun je samo vrlo gruba aproksimacija, no dobivene vrijednosti će biti korisne za procjenu promjene energetskog procijepa uzrokovane efektima kvantnog zatočenja[3]. Slična metoda se već koristila za Ge nanokristale u alumini[22].

Prisutnost germanijevog oksida bitna je radi jakog utjecaja na efikasnost uređaja baziranim na Ge kvantnim točkama[62,63], pa je istraživana metodom XANES, a rezultati su prikazani na Slici 32. Energija germanijevog K-ruba u pravilu se lagano pomiče na veće energije s povećanjem Ge oksidacijskog broja. Dodatno, spektri amorfnih Ge i GeO_2 sadrže vrhove (bijele linije) na energijama oko 3,4 eV i 7,4 eV iznad energije Ge K-ruba, respektivno. Njihove pozicije označene su na slikama vertikalnim linijama Ge(0) i Ge(IV). Očekivano je da se mjereni spektri uglavnom sastoje od doprinosa od Ge, GeO_2 i raznih Ge pod-oksida. Film s visokom udjelom GeO_2 će pokazati jasno vidljiv vrh koji odgovara GeO_2 bijeloj liniji. Ovo svojstvo je jasno vidljivo na slici za spektar visoko oksidiranih Ge čestica kao referentnog materijala. Uzorci bogatiji čistim Ge će pokazati Ge(0) bijelu liniju, dok će uzorci s miješanim doprinosima generirati superpoziciju dva referentna spektra. Detaljna rasprava o XANES analizi germanijevih oksida u sličnim materijalima može se pronaći u literaturi[64–66].

Svi filmovi s Al i Ta ljuskama ponašaju se slično, tj. povećanje debljine ljuske znači smanjenje doprinosa čistog Ge. Čini se da najtanja Al ljuska štit od oksidacije skoro savršeno, no ipak mali dio Ge reagira s kisikom iz alumina matrice koja obavija kvantnu točku. Deblja ljuska bi trebala još bolje zaštiti Ge od matrice, ali bi Al iz ljuske mogao reagirati s Ge koji bi se u tom slučaju reducirao jer Al ima dominantni pozitivni oksidacijski broj (+3). Vjerujemo da se reakcija Ge i Al može dogoditi jedino na površini Ge jezgre i Al ljuske radi zaključaka iz Raman i GISAXS analize.

Filmovi s ljuskom od titana imaju drugačiji trend, t.j. čisti Ge doprinos postaje veći za deblju ljusku. Umetak na Slici 32c prikazuje normalizirani XANES spektar oko Ti K-ruba za Ti1 i Ti2 uzorke kojima se K-rub pomakao u odnosu na Titan referencu (roza linija) za oko 12 eV. To znači da je titan gotovo u cjelosti oksidiran, a potvrđuje pretpostavku napisanu gore u tekstu, za ERDA analizu. Vjerojatno je prisutan u obliku TiO_2, ali je moguće i da se na površinama tvore kompleksniji spojevi kao $AlTiO_3$ i $GeTiO_3$.



Slika 32. Normalizirani XANES spektri oko Ge K-ruba za: a) Al filmove, b) Ta filmove i c) Ti filmove, uspoređeni sa spektrom visoko oksidiranih Ge čestica. Umetak u c) prikazuje normalizirane XANES spektre oko Ti K-ruba za dva Ti filma.

U konačnici možemo zaključiti da se interna struktura kvantnih točaka sastoji od Ge jezgre i metalne ljuske s različitim debljinama. Ljuska štiti jezgru od oksidacije koja bi se inače dogodila radi prisutnosti kisika u matrici. No, Germanij svejedno reagira s metalom iz ljuske.

4.3.3. Optička i optoelektronska svojstva

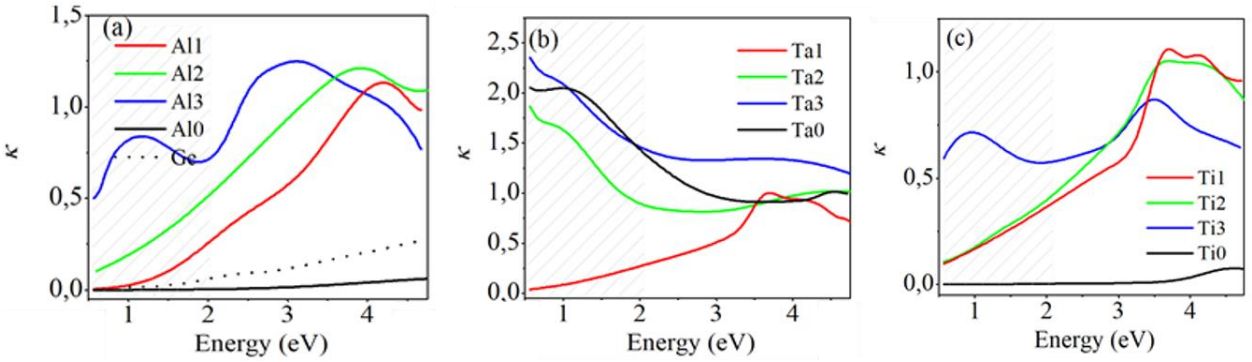
Ovdje ćemo ispitati optička svojstva filmova mjerena elipsometrijom. Iz izmjerenih koeficijenata reflekcije i promjene faze, određivala su se optička svojstva. Kompleksni indeks loma modelirao su se smatrajući svaki višesloj kao homogeni film, modelom više fleksibilnih gaussijanskih oscilatora[67]. Apsorpcijski koeficijent se računao pod pretpostavkom da je magnetska permeabilnost uzoraka ista kao permeabilnost vakuma. Rezultati su prikazani na Slici 33. Iz ovih mjerenja možemo izvući nekoliko važnih zaključaka.

Prvo ćemo razmotriti općenite vrijednosti ekstincijskog koeficijenta (t.j. imaginarnog dijela kompleksnog indeksa loma). U tom smislu filmovi pokazuju slabu ili jaku apsorpciju. Filmovi sa slabom apsorpcijom su oni koji sadrže jednostavne nanočestice napravljene samo od metala (Al0 i Ti0) ili od germanija (Ge). S druge strane, Ta0 pokazuje jaču apsorpciju jer se sastoji od metalnih slojeva umjesto nanočestica, što je zaključeno iz GISAXS analize gore u tekstu. Dodatno, prisutno

je oko 30% više Ta atoma u Ta0 uzorku nego Al odnosno Ti atoma u odgovarajućim kontrolnim filmovima (Tablica 5). Filmovi s kombinacijom germanija i metala imaju velik porast apsorpcije u mjerenom području te on ne može biti opisan kao superpozicija individualnih komponenata. Dakle, specifična struktura jezgra/ljuska nanočestica zaslužna je za pojačanu apsorpciju.

Drugo važno saznanje je oblik ekstincijskog koeficijenta. Ovdje ćemo razmatrati samo filmove s Ge i metalom, koji pokazuju pojačanu apsorpciju. Oblici krivulja mogu se podijeliti u dvije klase. Prva ima visoku vrijednost na malim energijama koje se odnose na infra-crveno područje (zasjenjeno na Slici 33), a druga klasa tu ima nisku vrijednost. Filmovi iz prve klase (Al3, Ta2, Ta3 i Ti3) svi imaju povezane metalne ljuske koje uzrokuju pojavljivanje ovog vrha, kao što je teoretski predviđeno u [35]. Filmovi s izoliranim kvantnim točkama nemaju bitnu apsorpciju u tom energetskom području što je u skladu s teorijom.

Treća važna opservacija je pozicija apsorpcijskog vrha u području viših energija. Ona je povezana s kritičnim točkama vrpčaste strukture te je također u skladu s prijašnjim rezultatima[26].

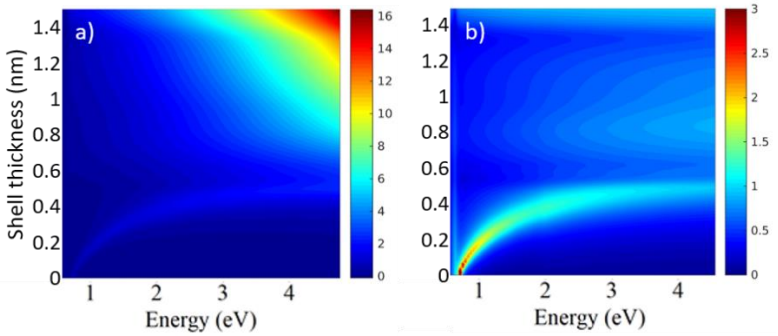


Slika 33. Imaginarni dio indeksa loma dobijen elipsometrijskim mjerenjima za a) Al, b) Ta i c) Ti filmove. Rezultat mjerenja kontrolnog uzorka koji sadrži samo Ge jezgru (i nema ljusku) prikazan je točkastom linijom na slici a). Uzorci s manjom količinom metala pokazuju poluvodičko ponašanje s vrhom u bliskom ultra-ljubičastom području, dok se s povećanjem količine metala javlja metalno ponašanje s vrhom u infra-crvenom.

Možemo zaključiti da su općeniti iznos apsorpcije i grubi položaj apsorpcijskog vrha određeni strukturom filmova. Filmovi s kontinuiranim metalnim slojem upijaju u infra-crvenom, dok izolirane kvantne točke imaju vrh samo u vidljivom, odnosno ultra-ljubičastom području. Precizni položaji vrhova u obje klase materijala ovise o strukturnim parametrima kvantnih točaka i njihovom okruženju.

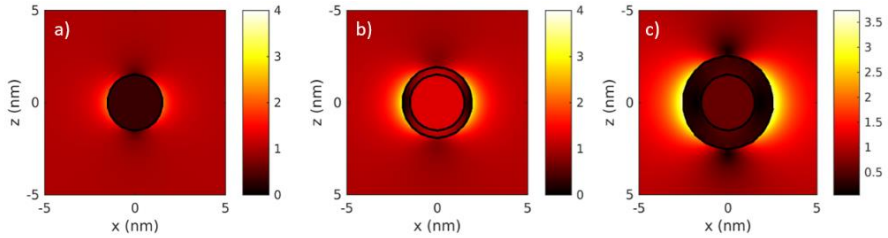
Da bi objasnili eksperimentalno dobiven optički odgovor uzoraka, provedene su numeričke simulacije bazirane na proširenju Mieve teorije za jezgra/ljuska čestice[68]. Optičke konstante za korištene materijale preuzete su iz literature[69,70]. Na Slici 34a vidi se simulacija apsorpcijskog

udarnog presjeka kao funkcija energije fotona i debljine ljuske za Ge kvantne točke obavijene Ta ljuskom. Simulirani podaci sugeriraju da se apsorpcijski udarni presjek treba pomicati po valnim duljinama i povećavati se kako debljina ljuske raste. To je u skladu s eksperimentalno dobivenim podacima prikazanim na Slici 33b i može se objasniti jakim utjecajem ljuske na sveukupna optička svojstva kvantnih točaka. Dodatno, apsorpcijska krivulja progresivno postaje dominirana pobuđenjem delokaliziranih površinskih plazmona na površini između „ljuske“ i matrice.



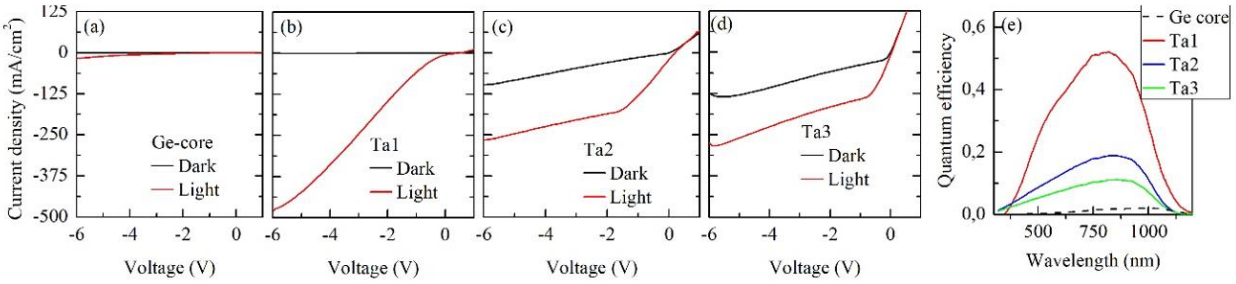
Slika 34. Simulacije a) apsorpcijskog udarnog presjeka i b) pojačanja električnog polja u sredini jezgre za kvantne točke s polumjerom jezgre $R_c = 1{,}5$ nm obavijene Ta ljuskom varijabilne debljine.

Ovi rezultati sugeriraju da bi se fotonska apsorpcija u kvantnim točkama, te stoga i konverzija sunčeve energije, mogle bitno povećati prisustvom metalne ljuske. Da bi se izračunao specifičan doprinos kvantnih točaka koji može stvoriti nosioce naboja, dakle od Ge jezgre, izračunato je pojačanje električnog polja u središtu jezgre (Slika 34b). Simulacije otkrivaju da se pojačanje polja može bitno povećati za vrlo tanke ljuske ($\approx 0{,}5$ nm) u rasponu energije fotona gdje Ge inače slabo apsorbira. S druge strane, predebele ljuske uzrokuju slabije pojačanje. Povećano pojačanje polja u jezgri posljedica je vezanog harmonika niske energije u jezgra/ljuska nanočestici[35] (Slika 35). On se pomiče na veće valne duljine i smanjuje mu se intenzitet kako se omjer polumjera ljuska : jezgra povećava[71,72]. Dodatno, predebela ljuska može smetati efikasnoj ekstrakciji foto-generiranih nosioca naboja i poluvodičke jezgre.



Slika 35. Pojačanje električnog polja u Ge jezgri radijusa $R_C = 1{,}5$ nm obavijenoj Ta ljuskom radijusa $R_S =$ f) 0 nm, g) 2,1 nm i h) 3 nm na pobudi od 1,55 eV. Možemo primjetiti da je pojačanje veće za ljusku umjerene debljine

Eksperimentalno smo utvrdili foto-odaziv jezgra/ljuska kvantnih točaka i potvrdili da ljuska umjerene debljine uzrokuje najveću foto-struju, kao što se vidi na Slici 36. Iako bi realističan opis ljuske u eksperimentu trebao uzeti u obzir modificirane optičke konstante materijala radi kvantnog zatočenja, prikazani model dobro opisuje trendove dobivene eksperimentalno. Konačno, na Slici 36e dani su rezultati mjerenja kvantne efikasnosti koja se slažu s očekivanjima iz mjerenja ukpnog foto-odaziva. Obje vrijednosti su drastično povećane u odnosu na jednostavne Ge kvantne točke. Ovo potvrđuje da veliki dio dodatno uhvaćenih fotona radi jezgra/ljuska strukture stvarno stvara nosioce naboja koji se mogu izvući iz filma te da se metalne ljuske mogu koristiti za drastično povećanje efikasnosti solarnih ćelija ili fotodetektora od poluvodičkih nanočestica.



Slika 36. $J-V$ mjerenja filmova s Ge nanočesticama a) bez ljuske i s b) tankom, c) srednjom i d) debelom ljuskom od tantala. e) Kvantna efikasnost istih filmova.

Možemo zaključiti da prisutnost metalne ljuske jako utječe na optička svojstva Ge kvantnih točaka. Prvo, drastično povećava apsorpciju. Drugo, debljina metalne ljuske i tip korištenog metala omogućuju manipulaciju apsorpcijskog koeficijenta u različitim energetskim područjima. Točnije, omogućuje veliko pojačanje apsorpcije u infra-crvenom području i manipulaciju položaja poluvodičkog apsorpcijskog vrha. Eksperimentalni rezultati podržani su teoretskim izračunima te potvrđuju da bi solarne ćelije mogle biti bitno poboljšane prisutošću metalne ćelije. Stoga su pripremljeni materijali obečavajući za primjenu u raznim uređajima, a posebno za konverziju sunčeve energije.

5. ZAKLJUČAK

Četiri općenita rezultata bi valjalo istaknuti kao najvažnije doprinose ovog rada. Prvi bi bio uspjeh u pripravci samouređenih 3D mreža nanožica te kontrola njihovih parametara. Pokazalo se u kojim se uvjetima uređenje ostvaruje te kako razni parametri depozicije utječu na strukturu: temperatura podloge, snaga na meti germanija te u konačnici i prisustvo dodatnog aluminija koji dopira matricu i pospješuje samouređenje. Zanimljiv parametar je kut između smjera nanožica i površine filma koji se prilikom rasta prilagođuje tako da film prihvati sav dostupan germanij.

Drugi rezultat je poveznica između strukturnih svojstava nanožica i mehanizama električnog transporta. Pokazalo se da je ključan geometrijski parametar omjer površine između Ge i alumine naspram ukupnog volumena te da o njemu ovisi dominira li mehanizam transporta nabijenim prostorom ili preskakanjem. Pokazalo se i da karakteristična energija lokaliziranih stanja ovisi gotovo linearno o tom parametru, a sve pomoću mjerenja temperaturne ovisnosti $J - V$ krivulja.

Treći rezultat je sličan prvom: recept za pripravku nanostrukturiranih uzoraka, ali u ovom je slučaju riječ o samouređenoj 3D rešetci Ge/metal jezgra/ljuska nanočestica. Iako se recept za pripravku sličnih uzoraka, Ge/Si jezgra/ljuska čestica, već znao, ovdje je testiran na aluminiju, tantalu i titanu. Pokazalo se da se željena struktura ostvaruje za umjerene količine metala, a za veće se količine ljuske počnu dodirivati, preklapati te tvoriti povezane metalne slojeve. Dodatni uspjeh s ovim uzorcima je uočena činjenica da vrlo tanke ljuske, od svega par atomskih slojeva, gotovo posve čuva germanij od nepoželjne oksidacije.

Četvrti bi rezultat bio istražena apsorpcija u takvim uzorcima koja nije samo superpozicija germanijevog i metalnog doprinosa. Pokazalo se da je absorpcija red veličine veća od takve superpozicije što je objašnjeno dvjema vrsta plazmona. Delokalizirani plazmoni u uzorcima s puno metala bitno pojačavaju apsorpciju u bliskom infracrvenom, a rezonanca lokaliziranih plazmona u izoliranim metalnim ljuskama pojačava električno polje u jezgri i bitno pospješuje njenu apsorpciju. Pošto se takva apsorpcija manifestira pobuđenjem elektron-šupljina para, ta je teza potvrđena i time što su se izmjerile puno veća foto-struja i kvantna efikasnost u odnosu na referentne Ge nanočestice bez ljuske.

6. Literatura

(1) Alivisatos, A. P. Semiconductor Clusters, Nanocrystals, and Quantum Dots. *Science* **1996**, *271* (5251), 933–937. https://doi.org/10.1126/science.271.5251.933

(2) Bányai, L.; Koch, S. W. Semiconductor Quantum Dots; World Scientific, 1993; p 244. https://doi.org/10.1142/2019

(3) Niquet, Y. M.; Allan, G.; Delerue, C.; Lannoo, M. Quantum Confinement in Germanium Nanocrystals. *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77* (8), 1182–1184. https://doi.org/10.1063/1.1289659

(4) Vasko, F. T.; Mitin, V. V. Superlattice Formed by Quantum-Dot Sheets: Density of States and Infrared Absorption. *Phys. Rev. B* **2012**, *85* (23), 235321. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.85.235321

(5) Zhang, B.; Shrestha, S.; Green, M. A.; Conibeer, G. Size Controlled Synthesis of Ge Nanocrystals in SiO2 at Temperatures below 400°C Using Magnetron Sputtering. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (26), 261901–261903. https://doi.org/10.1063/1.3457864

(6) Zhang, B.; Xiang, Y.; Shrestha, S.; Green, M.; Conibeer, G. Growth Mechanism and Surface Structure of Ge Nanocrystals Prepared by Thermal Annealing of Cosputtered Gesio Ternary Precursor. *J. Nanomater.* **2014**, 161637. https://doi.org/10.1155/2014/161637

(7) Petryayeva, E.; Krull, U. J. Localized Surface Plasmon Resonance: Nanostructures, Bioassays and Biosensing-A Review. *Analytica Chimica Acta*. Elsevier November 7, 2011, pp 8–24. https://doi.org/10.1016/j.aca.2011.08.020

(8) Edvinsson, T. Optical Quantum Confinement and Photocatalytic Properties in Two-, One- and Zero-Dimensional Nanostructures. *R. Soc. Open Sci.* **2018**, *5* (9), 180387. https://doi.org/10.1098/rsos.180387

(9) Gold, A.; Ghazali, A. Analytical Results for Semiconductor Quantum-Well Wire: Plasmons, Shallow Impurity States, and Mobility. *Phys. Rev. B* **1990**, *41* (11), 7626–7640. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.41.7626

(10) Nanda, K. K.; Kruis, F. E.; Fissan, H. Energy Levels in Embedded Semiconductor Nanoparticles and Nanowires. *Nano Lett.* **2001**, *1* (11), 605–611. https://doi.org/10.1021/nl0100318

(11) Terrasi, A.; Cosentino, S.; Crupi, I.; Mirabella, S. *Nanotechnology and Photovoltaic Devices*; Valenta, J., Mirabella, S., Eds.; Jenny Stanford Publishing, 2015. https://doi.org/10.1201/b18090

(12) Zacharias, M.; Streitenberger, P. Crystallization of Amorphous Superlattices in the Limit of Ultrathin Films with Oxide Interfaces. *Phys. Rev. B* **2000**, *62* (12), 8391–8396. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.62.8391

(13) Li, J.; Wu, X. L.; Hu, D. S.; Yang, Y. M.; Qiu, T.; Shen, J. C. Splitting of X-Ray Diffraction Peak in (Ge:SiO2)/SiO2 Multilayers. *Solid State Commun.* **2004**, *131* (1), 21–25. https://doi.org/10.1016/j.ssc.2004.04.026

(14) Buljan, M.; Jerčinović, M.; Siketić, Z.; Bogdanović-Radović, I.; Delač Marion, I.; Kralj, M.; Ivanda, M.; Turković, A.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Radić, N. Tuning the Growth Properties of Ge Quantum Dot Lattices in Amorphous Oxides by Matrix Type. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (5), 1490–1500. https://doi.org/10.1107/S002188981302164X

(15) Foss, S.; Finstad, T. G.; Dana, A.; Aydinli, A. Growth of Ge Nanoparticles on SiO2/Si Interfaces during Annealing of Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposited Thin Films. *Thin Solid Films* **2007**, *515* (16 SPEC. ISS.), 6381–6384. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.11.094

(16) Buljan, M.; Desnica, U. V.; Ivanda, M.; Radić, N.; Dubček, P.; Dražić, G.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Holý, V. Formation of Three-Dimensional Quantum-Dot Superlattices in Amorphous Systems: Experiments and Monte Carlo Simulations. *Phys. Rev. B* **2009**, *79* (3), 035310. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.79.035310

(17) Buljan, M.; Desnica, U. V.; Dražić, G.; Ivanda, M.; Radić, N.; Dubček, P.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Hoĺ, V. The Influence of Deposition Temperature on the Correlation of Ge Quantum Dot Positions in Amorphous Silica Matrix. *Nanotechnology* **2009**, *20* (8). https://doi.org/10.1088/0957-4484/20/8/085612
(18) Buljan, M.; Pinto, S. R. C.; Rolo, A. G.; Martín-Sánchez, J.; Gomes, M. J. M.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Bernstorff, S.; Holý, V. Self-Assembling of Ge Quantum Dots in an Alumina Matrix. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (23), 235407. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.235407
(19) Pinto, S. R. C.; Rolo, A. G.; Gomes, M. J. M.; Ivanda, M.; Bogdanović-Radović, I.; Grenzer, J.; Mücklich, A.; Barber, D. J.; Bernstorff, S.; Buljan, M. Formation of Void Lattice after Annealing of Ge Quantum Dot Lattice in Alumina Matrix. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *97* (17), 1–3. https://doi.org/10.1063/1.3499426
(20) Buljan, M.; Grenzer, J.; Keller, A.; Radić, N.; Valeš, V.; Bernstorff, S.; Cornelius, T.; Metzger, H. T.; Holý, V. Growth of Spatially Ordered Ge Nanoclusters in an Amorphous Matrix on Rippled Substrates. *Phys. Rev. B* **2010**, *82* (12), 1–5. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.125316
(21) Buljan, M.; Roshchupkina, O.; Šantić, A.; Holý, V.; Baehtz, C.; Mücklich, A.; Horák, L.; Valeš, V.; Radić, N.; Bernstorff, S.; Grenzer, J. Growth of a Three-Dimensional Anisotropic Lattice of Ge Quantum Dots in an Amorphous Alumina Matrix. *J. Appl. Crystallogr.* **2013**, *46* (3), 709–715. https://doi.org/10.1107/S0021889813008182
(22) Buljan, M.; Radić, N.; Ivanda, M.; Bogdanović-Radović, I.; Karlušić, M.; Grenzer, J.; Prucnal, S.; Dražić, G.; Pletikapić, G.; Svetličić, V.; Jerčinović, M.; Bernstorff, S.; Holý, V. Ge Quantum Dot Lattices in Al2O3 Multilayers. *J. Nanoparticle Res.* **2013**, *15* (3). https://doi.org/10.1007/s11051-013-1485-9
(23) de Oliveira, E. L.; Albuquerque, E. L.; de Sousa, J. S.; Farias, G. A.; Peeters, F. M. Configuration-Interaction Excitonic Absorption in Small Si/Ge and Ge/Si Core/Shell Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4399–4407. https://doi.org/10.1021/jp2088516
(24) Javan, M. B. Ge-Si and Si-Ge Core-Shell Nanocrystals: Theoretical Study. *Thin Solid Films* **2015**, *589*, 120–124. https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.009
(25) Nestoklon, M. O.; Poddubny, A. N.; Voisin, P.; Dohnalova, K. Tuning Optical Properties of Ge Nanocrystals by Si Shell. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120* (33), 18901–18908. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05753
(26) Nekić, N.; Sancho-Parramon, J.; Bogdanović-Radović, I.; Grenzer, J.; Hübner, R.; Bernstorff, S.; Ivanda, M.; Buljan, M. Ge/Si Core/Shell Quantum Dots in Alumina: Tuning the Optical Absorption by the Core and Shell Size. *Nanophotonics* **2017**, *6* (5), 1055–1062. https://doi.org/10.1515/nanoph-2016-0133
(27) Nekić, N. Self-Assembled Ge/Si Core/Shell Quantum Dots in Alumina Matrix for Application in Photo-Electric Conversion, University of Zagreb, December, 2018.
(28) Zhang, Z.; Lagally, M. G. Atomistic Processes in the Early Stages of Thin-Film Growth. *Science* **1997**, *276* (5311), 377–383. https://doi.org/10.1126/science.276.5311.377
(29) Ratto, F.; Locatelli, A.; Fontana, S.; Kharrazi, S.; Ashtaputre, S.; Kulkarni, S. K.; Heun, S.; Rosei, F. Diffusion Dynamics during the Nucleation and Growth of Ge/Si Nanostructures on Si(111). *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96* (9), 096103. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.96.096103
(30) Fanfoni, M.; Tomellini, M. Film Growth Viewed as Stochastic Dot Processes. *J. Phys. Condens. Matter* **2005**, *17* (17), R571. https://doi.org/10.1088/0953-8984/17/17/R02
(31) Karmous, A.; Berbezier, I.; Ronda, A. Formation and Ordering of Ge Nanocrystals on Si O2. *Phys. Rev. B* **2006**, *73* (7), 075323. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.075323
(32) Berbezier, I.; Karmous, A.; Szkutnik, P. D.; Ronda, A.; Sgarlata, A.; Balzarotti, A.; Castrucci, P.; Scarselli, M.; De Crescenzi, M. Formation and Ordering of Ge Nanocrystals

on SiO2 Using FIB Nanolithography. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2006**, *9* (4-5 SPEC. ISS.), 812–816. https://doi.org/10.1016/j.mssp.2006.09.001
(33) Basioli, L.; Tkalčević, M.; Bogdanović-Radović, I.; Dražić, G.; Nadazdy, P.; Siffalovic, P.; Salamon, K.; Mičetić, M. 3D Networks of Ge Quantum Wires in Amorphous Alumina Matrix. *Nanomaterials* **2020**, 10 (7), 1363. https://doi.org/10.3390/nano10071363
(34) Basioli, L.; Sancho-Parramon, J.; Despoja, V.; Fazinić, S.; Bogdanović-Radović, I.; Božićević-Mihalić, I.; Salamon, K.; Nekić, N.; Ivanda, M.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Aquilanti, G.; Mičetić, M. Ge-Core Metal-Shell Quantum Dot Lattices in an Alumina Matrix. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**. under review
(35) Despoja, V.; Basioli, L.; Parramon, J. S.; Mičetić, M. Optical Absorption in Array of Ge/Al-Shell Nanoparticles in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 65. https://doi.org/10.1038/s41598-019-56673-8
(36) Eads, J. L.; Millane, R. P. Diffraction by the Ideal Paracrystal. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2001**, *57* (5), 507–517. https://doi.org/10.1107/S0108767301006341
(37) Buljan, M.; Radić, N.; Bernstorff, S.; Dražić, G.; Bogdanović-Radović, I.; Holý, V. Grazing-Incidence Small-Angle X-Ray Scattering: Application to the Study of Quantum Dot Lattices. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Crystallogr.* **2012**, *68* (1), 124–138. https://doi.org/10.1107/S0108767311040104
(38) Renaud, G.; Lazzari, R.; Leroy, F. Probing Surface and Interface Morphology with Grazing Incidence Small Angle X-Ray Scattering. *Surface Science Reports*. Elsevier August 31, 2009, pp 255–380. https://doi.org/10.1016/j.surfrep.2009.07.002
(39) Chiu, F.-C. A Review on Conduction Mechanisms in Dielectric Films. *Adv. Mater. Sci. Eng* **2014**, *2014*, 578168. https://doi.org/10.1155/2014/578168
(40) N. F Mott and E. A Davis. *Electronic Processes in the Non Crystalline Materials*; Oxford University Press Inc., New York, 2012.
(41) Car, T.; Šantić, A.; Ray, N.; Nekić, N.; Salamon, K.; Bernstorff, S.; Buljan, M. Annealing Induced Semiconductor-Metal Transition in Ge+ITO Film. *Appl. Phys. Lett.* **2017**, *111* (17). https://doi.org/10.1063/1.4993105
(42) Ray, N.; Staley, N. E.; Grinolds, D. D. W.; Bawendi, M. G.; Kastner, M. A. Measuring Ligand-Dependent Transport in Nanopatterned PbS Colloidal Quantum Dot Arrays Using Charge Sensing. *Nano Lett.* **2015**, *15* (7), 4401–4405. https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b00659
(43) Omnes, F. Introduction to Semiconductor Photodetectors. In *Optoelectronic Sensors*; ISTE: London, UK, 2010; pp 1–14. https://doi.org/10.1002/9780470611630.ch1
(44) Lieberman, M. A.; Lichtenberg, A. J. *Principles of Plasma Discharges and Materials Processing*; John Wiley & Sons, Inc.: Hoboken, NJ, USA, 2005. https://doi.org/10.1002/0471724254
(45) Jerčinović, M. Samoorganizacija i Karakterizacija Niklenih Nanočestica u Dielektričnoj Matrici, Sveučilište u Zagrebu, 2014.
(46) Winter, J.; Hecimovic, A.; De Los Arcos, T.; Böke, M.; Schulz-Von Der Gathen, V. Instabilities in High-Power Impulse Magnetron Plasmas: From Stochasticity to Periodicity. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2013**, *46* (8), 084007. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/8/084007
(47) Wikipedia - Diffraction https://en.wikipedia.org/wiki/Diffraction
(48) Pons, A.; Barreiro, J. C.; Saavedra, G. Optical Interference and Diffraction Laboratory: A Practical Guide; International Conference on Engineering Education: Valencia, Spain, 2003; pp 1–8.
(49) Als-Nielsen, J. (Jens); McMorrow, D. *Elements of Modern X-Ray Physics*; Wiley, 2011. https://doi.org/10.1002/9781119998365
(50) Yoneda, Y. Anomalous Surface Reflection of X Rays. *Phys. Rev.* **1963**, *131* (5), 2010–2013.

https://doi.org/10.1103/PhysRev.131.2010
(51) Buljan, M. Svojstva Poluvodičkih Nanočestica u Amorfnoj SiO2 Matrici, Sveučilište u Zagrebu, 2008.
(52) Basioli, L.; Salamon, K.; Tkalčević, M.; Mekterović, I.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Application of GISAXS in the Investigation of Three-Dimensional Lattices of Nanostructures. *Crystals* **2019**, *9* (9), 479. https://doi.org/10.3390/cryst9090479
(53) Buljan, M.; Radić, N.; Sancho-Paramon, J.; Janicki, V.; Grenzer, J.; Bogdanović-Radović, I.; Siketić, Z.; Ivanda, M.; Utrobičić, A.; Hübner, R.; Weidauer, R.; Valeš, V.; Endres, J.; Car, T.; Jerčinović, M.; Roško, J.; Bernstorff, S.; Holy, V. Production of Three-Dimensional Quantum Dot Lattice of Ge/Si Core-Shell Quantum Dots and Si/Ge Layers in an Alumina Glass Matrix. *Nanotechnology* **2015**, *26* (6), 065602. https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/6/065602
(54) Rauber, M.; Alber, I.; Muöller, S.; Neumann, R.; Picht, O.; Roth, C.; Schoökel, A.; Toimil-Molares, M. E.; Ensinger, W. Highly-Ordered Supportless Three-Dimensional Nanowire Networks with Tunable Complexity and Interwire Connectivity for Device Integration. *Nano Lett.* **2011**, *11* (6), 2304–2310. https://doi.org/10.1021/nl2005516
(55) Ray, N.; Gupta, N.; Adhikary, M.; Nekić, N.; Basioli, L.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Influence of Structure on Electronic Charge Transport in 3D Ge Nanowire Networks in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–9.https://doi.org/10.1038/s41598-019-41942-3
(56) Rose, A. Space-Charge-Limited Currents in Solids. *Phys. Rev.* **1955**, *97* (6), 1538–1544. https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.1538
(57) Mark, P.; Helfrich, W. Space-Charge-Limited Currents in Organic Crystals. *J. Appl. Phys.* **1962**, *33* (1), 205–215. https://doi.org/10.1063/1.1728487
(58) Lampert, M. A. Ground State of Impurity Atoms in Semiconductors Having Anisotropic Energy Surfaces. *Phys. Rev.* **1955**, *97* (2), 352–353. https://doi.org/10.1103/PhysRev.97.352
(59) Wetzelaer, G. A. H.; Blom, P. W. M. Ohmic Current in Organic Metal-Insulator-Metal Diodes Revisited. *Phys. Rev. B* **2014**, *89* (24), 241201. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.89.241201
(60) Kagan, C. R.; Murray, C. B. Charge Transport in Strongly Coupled Quantum Dot Solids. *Nature Nanotechnology*. Nature Publishing Group December 3, 2015, pp 1013–1026. https://doi.org/10.1038/nnano.2015.247
(61) De Oliveira, E. L.; Albuquerque, E. L.; De Sousa, J. S.; Farias, G. A.; Peeters, F. M. Configuration-Interaction Excitonic Absorption in Small Si/Ge and Ge/Si Core/Shell Nanocrystals. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116* (7), 4399–4407. https://doi.org/10.1021/jp2088516
(62) Baldovino, S.; Molle, A.; Fanciulli, M. Influence of the Oxidizing Species on the Ge Dangling Bonds at the (100) Ge/ GeO2 Interface. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, *96* (22), 222110. https://doi.org/10.1063/1.3446839
(63) Minaye Hashemi, F. S.; Thombare, S.; Fontcuberta i Morral, A.; Brongersma, M. L.; McIntyre, P. C. Effects of Surface Oxide Formation on Germanium Nanowire Band-Edge Photoluminescence. *Appl. Phys. Lett.* **2013**, *102* (25), 251122. https://doi.org/10.1063/1.4812334
(64) Schacht, A.; Sternemann, C.; Hohl, A.; Sternemann, H.; Sahle, C. J.; Paulus, M.; Tolan, M. Temperature-Induced Obliteration of Sub-Oxide Interfaces in Amorphous GeO. *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355* (22–23), 1285–1287. https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2009.04.040
(65) Sahle, C. J.; Zschintzsch, M.; Sternemann, C.; Von Borany, J.; Mücklich, A.; Nyrow, A.; Jeutter, N. M.; Wagner, R.; Frahm, R.; Tolan, M. Influence of Hydrogen on Thermally Induced Phase Separation in GeO/SiO 2 Multilayers. *Nanotechnology* **2011**, *22* (12),

125709. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/12/125709
(66) Zschintzsch, M.; Sahle, C. J.; Borany, J. Von; Sternemann, C.; Mücklich, A.; Nyrow, A.; Schwamberger, A.; Tolan, M. Ge-Si-O Phase Separation and Ge Nanocrystal Growth in Ge:SiO x/SiO2 Multilayers - A New Dc Magnetron Approach. *Nanotechnology* **2011**, *22* (48), 485303. https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/48/485303
(67) Sancho-Parramon, J.; Janicki, V.; Zorc, H. Tuning the Effective Dielectric Function of Thin Film Metal-Dielectric Composites by Controlling the Deposition Temperature. *J. Nanophotonics* **2011**, *5* (1), 051805. https://doi.org/10.1117/1.3590238
(68) Bohren, C. F.; Huffman, D. R. *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*; Wiley: Weinheim, Germany, 2008. https://doi.org/10.1002/9783527618156
(69) Palik, E. D. *Handbook of Optical Constants of Solids*; Palik, E. D., Ed.; Academic press: London, UK, 1998; Vol. 1. https://doi.org/10.1016/C2009-0-20920-2
(70) Werner, W. S. M.; Glantschnig, K.; Ambrosch-Draxl, C. Optical Constants and Inelastic Electron-Scattering Data for 17 Elemental Metals. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2009**, *38* (4), 1013–1092. https://doi.org/10.1063/1.3243762
(71) Prodan, E.; Radloff, C.; Halas, N. J.; Nordlander, P. A Hybridization Model for the Plasmon Response of Complex Nanostructures. *Science* **2003**, *302* (5644), 419–422. https://doi.org/10.1126/science.1089171
(72) Sancho-Parramon, J.; Jelovina, D. Boosting Fano Resonances in Single Layered Concentric Core-Shell Particles. *Nanoscale* **2014**, *6* (22), 13555–13564. https://doi.org/10.1039/c4nr03879g

Životopis

Lovro Basioli rođen je 20. rujna 1992. u Zadru. Završio je osnovnu školu Petra Preradovića i gimnaziju Franje Petrića u Zadru. Upisuje istraživački smjer Fizike na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu 2011. koji završava 2016. Tema diplomskog rada bila je *Istraživanje solarnih ćelija baziranih na samouređenim Ge kvantnim točkama u staklu*, a istraživanje je napravljeno na Institutu Ruđer Bošković pod mentorstvom dr. sc. Maje Buljan (Mičetić).

Iste godine zapošljava se u Laboratoriju za tanke filmove Zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković te počinje istraživanje koje u konačnici rezultira ovom disetacijom, ponovno pod mentorstvom dr. sc. Maje Mičetić.

Sudjeluje u projektima *Nano-mreže kvantnih točaka u staklima: Od samouređenja do pretvorbe energije i pohrane vodika* i *3D mreže kompleksnih Ge-baziranih nanostruktura u staklima: svojstva i primjene* financirane od hrvatske zaklade za znanost. Surađuje i u *Znanstvenom centru izvrsnosti za napredne materijale i senzore* te na projektu *Unaprjeđenje solarnih ćelija i modula kroz aktivnosti istraživanja i razvoja* na kojem Institut surađuje s tvrtkom Solvis d.o.o.

Autor je ili koautor na četiri objavljena znanstvena članka i četiri u procesu recenzije, sudjelovao je na 7 znanstvenih konferencija i 3 škole, na kojima je ukupno održao jedno pozvano predavanje, jedno predavanje i prezentirao 5 postera.

Pet semestara bio je asistent u nastavi na Osnovama Fizike 1-4 na Prirodoslovno-matematičkom fakultetu Sveučilišta u Zagrebu, a jedan semestar i na Fakultetu elektrotehnike i računarstva gdje je držao auditorne i laboratorijske vježbe iz Fizike 1.

Sudjelovao je u popularizaciji znanosti, prvo kao student kroz projekt *Fizika Ekspress* i radionicu *Mehanika* na otvorenim danima fakulteta (u čijem osnivanju je i sudjelovao) te kasnije kroz sudjelovanje na otvorenim danima Instituta Ruđer Bošković, prvo kao volonter-vodič, a kasnije kao suorganizator punkta *Nanosloj i nanožice*.

Popis publikacija u CC časopisima

1. Basioli, L.; Tkalčević, M.; Bogdanović-Radović, I.; Dražić, G.; Nadazdy, P.; Siffalovic, P.; Salamon, K.; Mičetić, M. 3D Networks of Ge Quantum Wires in Amorphous Alumina Matrix. *Nanomaterials* **2020**, 10 (7), 1363.
2. Basioli, L.; Sancho-Parramon, J.; Despoja, V.; Fazinić, S.; Bogdanović-Radović, I.; Božićević-Mihalić, I.; Salamon, K.; Nekić, N.; Ivanda, M.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Aquilanti, G.; Mičetić, M. Ge-Core Metal-Shell Quantum Dot Lattices in an Alumina Matrix. *ACS Appl. Nano Mater.* **2020**, under review.
3. Tkalčević, M.; Gotić, M.; Basioli, L.; Lihter, M.; Dražić, G.; Bernstroff, S.; Vuletić, T.; Mičetić, M. Deposition of Thin Alumina Films Containing 3D Ordered Network of Nanopores on Porous Substrates. *Materials* **2020**, 13, 2883.
4. Tkalčević, M.; Basioli, L.; Salamon, K.; Šarić, I.; Sancho-Parramon, J.; Bubaš, M.; Bogdanović-Radović, I.; Bernstorff, S.; Fogarassy, Z.; Bala ́ si, K.; Petravić, M.; Mičetić, M. Ge Quantum Dot Lattices in Alumina Prepared by Nitrogen Assisted Deposition: Structure and Photoelectric Conversion Efficiency. *Sol. Energy Mater Sol. Cells* **2020**, under review.
5. Despoja, V.; Basioli, L.; Parramon, J. S.; Mičetić, M. Optical Absorption in Array of Ge/Al-Shell Nanoparticles in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2020**, *10* (1), 65.
6. Basioli, L.; Salamon, K.; Tkalčević, M.; Mekterović, I.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Application of GISAXS in the Investigation of Three-Dimensional Lattices of Nanostructures. *Crystals* **2019**, *9* (9), 479.
7. Ray, N.; Gupta, N.; Adhikary, M.; Nekić, N.; Basioli, L.; Dražić, G.; Bernstorff, S.; Mičetić, M. Influence of Structure on Electronic Charge Transport in 3D Ge Nanowire Networks in an Alumina Matrix. *Sci. Rep.* **2019**, *9* (1), 1–9.
8. Nekić, N.; Šarić, I.; Salamon, K.; Basioli, L.; Sancho-Parramon, J.; Grenzer, J.; Hübner, R.; Bernstorff, S.; Petravić, M.; Mičetić, M. Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous Al_2O_3, Si_3N_4 and SiC matrices. *Nanotechnology* **2019**, *30* (33), 335601.