



Sveučilište u Zagrebu

Prirodoslovno-matematički fakultet, Fizički odsjek

**Klara Justić i Bruno Mladineo**

**Primjena materijala baziranih na kvantnim točkama u izradi pametnih staklenika**

Zagreb, 2019

„Ovaj rad izrađen je u Laboratoriju za tanke filmove zavoda za fiziku materijala na Institutu Ruđer Bošković pod vodstvom komentorice dr.sc. Maje Mičetić i mentorstvom izv.prof.dr.sc. Damira Pajića s Prirodoslovno-matematičkog fakulteta u Zagrebu. Predan je na natječaj za dodjelu Rektorove nagrade u akademskoj godini 2018/2019.“

Popis i objašnjenje kratica korištenih u radu:

QDs - Quantum Dots (kvantne točke)

NURB - Numerirani Uvjet Rasta Biljke

## CONTENTS

I. UVOD	1
I.1. Povijest	2
I.2. Motivacija	3
II. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA	4
III. TEORIJA	5
III.1. Tanki filmovi	5
III.1.1. Depozicija tankih filmova magnetronskim rasprašenjem	5
III.2. Karakteristike biljaka	8
IV. EKSPERIMENTALNE METODE	9
IV.1. GISAXS	9
IV.2. TEM	10
IV.3. Transmitivnost	11
IV.4. I-V mjerenja	12
IV.5. Biološki experimenti	13
V. MATERIJALI	16
V.1. Serija 1 ( Ge nanotočke u $Al_2O_3$ matrici )	16
V.2. Serija 2 ( Ge nanožice u $Al_2O_3$ matrici )	17
V.3. Serija 3 ( TiN nanotočke u $Si_3N_4$ matrici )	18
VI. REZULTATI I RASPRAVA	20
VI.1. Serija 1	20
VI.1.1. Transmisija	20
VI.1.2. I-V mjerenja	20
VI.2. Serija 2	22
VI.2.1. Transmisija	22
VI.2.2. I-V mjerenja	22
VI.3. Serija 3	24
VI.3.1. Transmisija	24

VI.3.2. I-V mjerenja	24
VI.4. Biološki experimenti	26
VI.4.1. Laboratorijski i vanjski uvjeti	26
VI.4.2. Biljka 1	28
VI.4.3. Biljka 2	29
VI.4.4. Biljka 3	30
VI.4.5. Biljka 4	31
VI.4.6. Statistika svih biljaka zajedno	32
VII. ZAKLJUČAK	34
VIII. ZAHVALE	35
Literatura	36
IX. SAŽETAK	39
X. SUMMARY	40

## I. UVOD

Materijali koji sadrže nanočestice ili kvantne točke danas se opširno istražuju zbog svojih iznimnih svojstava i velike primjenjivosti u modernim uređajima. Iznimna svojstva ovih materijala temelje se na specifičnom ponašanju materijala kada su im dimenzije vrlo male. Za poluvodičke materijale radi se o česticama veličine od nekoliko nanometara. U tako malim česticama javlja se efekt kvantnog zatočenja, te se takve nanočestice nazivaju kvantnim točkama. Efekt kvantnog zatočenja uzrokuje da se svojstva takvih materijala mogu bitno razlikovati od svojstava istog materijala većih dimenzija. Iznimno korisno svojstvo kvantnih točaka je njihova sposobnost drastičnog mijenjanja karakteristika materijala jednostavnim mijenjanjem parametara veličine ili oblika kvantnih točaka. Ta svojstva otvaraju mogućnost prilagodbe materijala svrsi uporabe. Kvantne točke imaju vrlo velike mogućnosti primjene, od kojih su nama najzanimljivije izrada visoko-efikasnih materijala za dobivanje "zelene" energije u solarnim ćelijama.

Osim vrlo zanimljivih fizikalnih svojstava materijala, bitan podatak za njihovu primjenu je potreba izrazito malih količina materijala za izradu visoko-efikasnih uređaja. Ako imamo na umu da je 1 nm milijunti dio milimetra, i da se tankoslojna solarna ćelija može izraditi od sloja debelog nekoliko stotina nanometara, vidimo da je količina materijala potrebna da se izradi ćelija vrlo mala. Na tom svojstvu nanomaterijala se bazira i njihova primjena u danas vrlo malim, a efikasnim uređajima poput mobitela, tableta i računala.

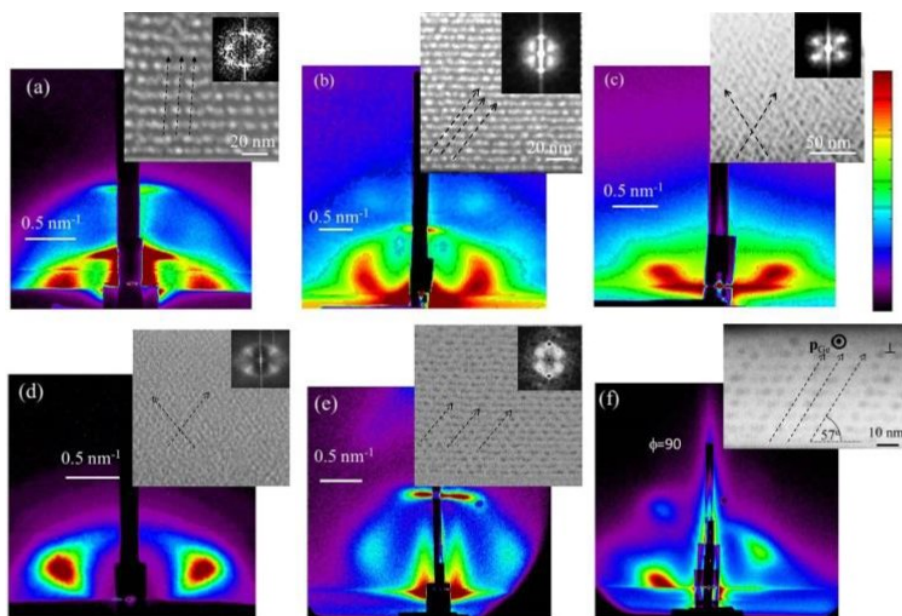
Pored same veličine i oblika, vrlo je bitan materijal od kojeg je kvantna točka izrađena, zatim njihov prostorni razmještaj kao i matrica (materijal) u kojoj su kvantne točke smještene, jer one ne mogu stajati samostalno. Od materijala su posebno zanimljivi poluvodički materijali zbog svojih posebnih svojstava i široke primjene u nanotehnologiji, a od njih bi posebno istaknuli germanij (Ge) koji pokazuje vrlo jak efekt kvantnog zatočenja. Što se tiče prostornog razmještaja kvantnih točaka, od posebnog su značaja materijali u kojima su kvantne točke razmješete u pravilne rešetke. U takvim sustavima može se dobro kontrolirati razmak među kvantnim točkama koji je bitan parametar kontrole električnih svojstava materijala. Matrica služi kao nositelj kvantnih točaka, i stoga njena svojstva bitno utječu na mehanička ali i optička i električna svojstva materijala.

Osnovni cilj ovog rada je istražiti osnovna svojstva tri tipa tankih filmova baziranih na germanijevim i TiN kvantnim točkama i mogućnost njihove primjene u solarnim ćelijama.

## I.1. Povijest

Materijali koji se planiraju istraživati razvijeni su nedavno u Laboratoriju za tanke filmove Instituta Ruđer Bošković. Navedeni laboratorij se duži niz godina bavi razvojem materijala baziranih na samouređenim poluvodičkim nanočesticama, posebno Ge kvantnim točkama i nanožicama.<sup>1,3,9</sup> Karakterističnost ovih materijala je specifičan način rasta koji omogućava spontano pravilno uređenje kvantnih točaka i nanožica prilikom njihovog nastajanja. Takav način rasta ujedno utječe i na to da su nastale kvantne točke i nanožice ujednačene po veličini, što inače nije slučaj.

Osim jednostavnih sferičnih Ge kvantnih točaka, u laboratoriju su prvi put napravljene i jezgra/ljuska Ge/Si kvantne točke<sup>10</sup> koje imaju vrlo specifična optička svojstva ovisna o veličinama Ge jezgre i Si ljuske. Sljedeći zanimljiv materijal baziran na Ge su trodimenzionalne pravilne mreže nanožica<sup>7</sup>. Ovi materijali imaju izuzetno zanimljivu strukturu koja nastaje sponatno, ali osim toga i vrlo specifična električna svojstva koja ovise o parametrima mreže. Osim navedenih proizvedeni su mnogi drugi slični materijali, neki od njih prikazani su na Slici 1. U ovom radu

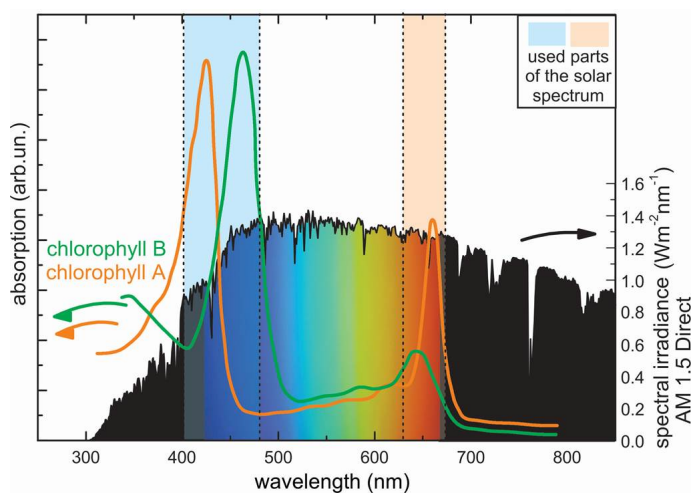


Slika 1: Neki od materijala razvijeni u Laboratoriju za tanke filmove. Raspršenje rendgenskog zračenja u mali kut (GISAXS tehnika) i odgovarajuće elektronsko-mikroskopske slike (TEM) za: (a) Ge QDs u  $SiO_2$ ,<sup>2</sup> (b) Ge QDs u  $Al_2O_3$ ,<sup>4</sup> (c) Ge NWs u  $Al_2O_3$ ,<sup>5</sup> (d) Praznine u  $Al_2O_3$ ,<sup>6</sup> (e) Jezgra/ljuska Ge/Si QDs,<sup>7</sup> (f) Anizotropno uređenje Ge QDs u  $Al_2O_3$ .<sup>8</sup>

posvetit ćemo se tri izabrana takva materijala, te ćemo napraviti njihov detaljan opis i istražiti mogućnosti primjene u visoko-efikasnim staklenicima.

## I.2. Motivacija

Osnovni motiv za izradu ovog rada je povezati vrlo zanimljive materijale koji su gore opisani sa realnom primjenom u izradi visoko-efikasnih staklenika. Iako su do sada provedena vrlo detaljna istraživanja strukture gore opisanih materijala, kao i njihovih osnovnih električnih i optičkih svojstava, do sada nisu napravljeni nikakvi testovi primjenjivosti tih materijala u rastu biljaka. Kao što je gore navedeno, optička svojstva takvih materijala mogu se mijenjati u širokom rasponu sa promjenom veličine kvantnih točaka ili nanožica. To svojstvo je posebno važno za izradu solarnih ćelija. Naime, korištenjem kvantnih točaka raznih dimenzija moguće je konstruirati ćelije koje će apsorbirati samo željene valne duljine sunčevog spektra. Naša hipoteza je da je također moguće konstruirati takve ćelije koje bi propuštale valne duljine koje su potrebne biljkama, dok bi ostale apsorbirale i pretvarale u električnu energiju. Biljke zapravo trebaju vrlo mali dio sunčevog spektra kao što se može vidjeti na Slici 2. Upravo ta ideja je osnovna motivacija našeg rada. Mi želimo testirati gore navedene materije i provjeriti njihovu podobnost za tu primjenu. Dakle, želimo odabrati materijale koji bi propuštali valne duljine svjetlosti potrebne biljkama za rast, a ostale koristili za foto-električnu konverziju. U konačnici cilj nam je napraviti mini-staklenike od materijala koji su se pokazali najboljim kandidatima i eksperimentalno provjeriti da li je rast biljaka u njima moguć.



Slika 2: Iskoristivi dijelovi solarnog spektra za klorofil.



## II. OPĆI I SPECIFIČNI CILJEVI RADA

Kao što je u prethodnom tekstu već spomenuto, opći cilj rada je testirati tri serije materijala baziranih na Ge i TiN kvantnim točkama za primjenu u izradi visoko-efikasnih staklenika za uzgoj biljaka. Da bi taj cilj ostvarili potrebno je napraviti detaljan opis strukturnih, optičkih i električnih svojstava tih materijala, te eksperimentalno provjeriti mogućnosti uzgoja biljaka u staklenicima prekrivenim tankim slojem tih materijala.

Vežano uz ostvarenje glavnog cilja, specifični ciljevi su sljedeći:

1. Odrediti strukturna svojstva tri serije materijala
2. Odrediti optička i električna svojstva navedenih materijala
3. Odabrati najbolje kandidate za izradu staklenika
4. Napraviti mini-staklenike korištenjem najboljeg kandidata iz svake serije
5. Provjeriti utjecaj tankih filmova na uzgoj biljaka u njima obloženim staklenicima

### III. TEORIJA

#### III.1. Tanki filmovi

Tanki filmovi su vrlo tanki slojevi materijala na nekoj podlozi.<sup>11</sup> Njihova debljina može varirati između dijelića nanometara do nekoliko mikrometara. Primjena tankih filmova je iznimno široka. Ona kreće od niza raznih obloga za cijevi, metalnih dijelova, prozorskih stakla, naočala, kuhinjskog posuđa i slično do sofisticiranih uređaja kao što su mobiteli, računala, solarne ćelije i mnogi drugi. Tanki filmovi mogu se pripremiti na puno raznih načina. Jedan od najjednostavnijih je umakanje materijala u neku otopinu koja se primi na podlogu, zatim se često koriste sprejanje i "spin-coating". Od nešto složenijih metoda koriste se depozicijske tehnike koje se provode u vakuumu. Neke od njih su ALD (atomic layer deposition), zatim CVD (chemical vapor deposition), ili depozicija magnetronskim rasprašenjem (magnetron sputtering deposition). Svaka od metoda ima neke svoje prednosti kao i nedostatke. Tanki filmovi koji će se razmatrati u ovom radu pripremljeni su metodom magnetronskog rasprašenja, te će toj tehnici biti posvećena posebna pažnja.

##### *III.1.1. Depozicija tankih filmova magnetronskim rasprašenjem*

Materijali razmatrani u ovom radu pripremljeni su uređajem za magnetronsko rasprašenje Multisource magnetron sputtering KJL CMS-18 sustavom, koji je smješten u Laboratoriju za tanke filmove, Instituta Ruđer Bošković (Slika 3). Uređaj omogućava kontroliranu depoziciju najviše 4 različita materijala, i ima mogućnost računalne kontrole cijelog procesa depozicije.

Uređaj za magnetronsko rasprašenje ukratko se može opisati na slijedeći način. U vakuumskoj komori su smješteni: podloga na koju deponiramo željeni materijal, materijal koji deponiramo te izvor čestica kojima, gađajući metu, s nje skidamo (rasprašujemo) materijal, koji se potom deponira na podlogu (Slika 5). Izvor čestica je plin ioniziran i ubrzavan prema meti sustavom magneta i elektroda. Tehnološka izvedba sustava magneta i elektrode na kojima se nalazi meta naziva se magnetron (Slika 4). U komori za depoziciju nalaze se 4 magnetrona i jedan nosač podloga. Proces započinje postizanjem visokog vakuma u komori za depoziciju. Visoki vakuum umanjuje vjerojatnost depozicije neželjenih nečistoća na podlogu. Zatim se u komoru upušta plin - u našem postupku argon. Argon se ionizira primjenom visokog napona. Ioni argona se ubrzavaju na metu električnim poljima te udarom u metu rasprašuju čestice mete u okolni prostor. Rasprašeni atomi i molekule mete su električno neutralni, stoga električna i magnetska polja ne

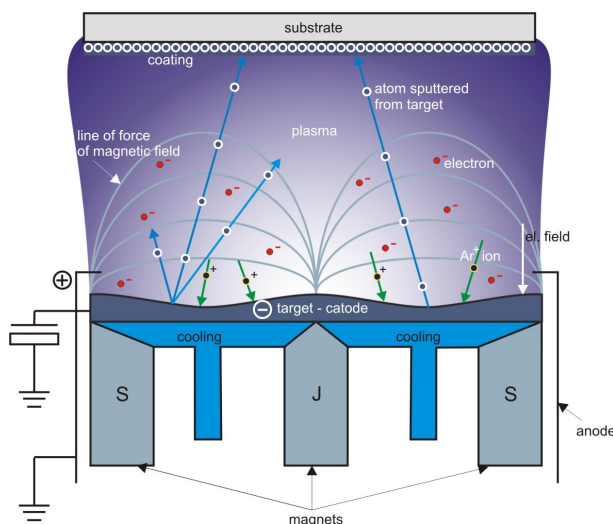


Slika 3: Uređaj za magnetronsko rasprašenje smješten u Laboratoriju za tanke filmove, Instituta Ruđer Bošković.



Slika 4: Unutrašnjost vakuumske komore magnetronskog rasprašivača KJLC CMS 18. Vidljiva su četiri magnetrona od kojih je jedan otklopljen (detaljnije u tekstu). Slikano u laboratoriju za tanke filmove Instituta Ruđer Bošković.

djeljuju bitno na njih. Nastali atomi imaju dovoljno energije da stignu do podloge na kojoj se deponiraju. Držać na kojem se nalazi podloga se rotira, osiguravajući jednoliku depoziciju duž cijele podloge. Osim rasprašenih atoma mete, kao rezultat sudara rasprašuju se i elektroni mete. Oni se magnetskim poljima zadržavaju u blizini mete (Slika 5). Sudarima s argonovim atomima, zadržani



Slika 5: Shema komore za magnetronsko rasprašenje. Materijal (target) koji se rasprašuje nalazi se na katodi te sustavu magneta. Nakon ionizacije plina u komori, pozitivni ioni plina se ubrzavaju prema katodi te udaraju u materijal, izbacujući ga u okolni prostor. Čestice materijala dolaze do podloge (substrate) te se na njoj deponiraju.<sup>13</sup>

elektroni povećavaju vjerojatnost ionizacije argona u blizini mete, povećavajući time efikasnost cijelog procesa. Također, njihovim zadržavanjem se umanjuje moguće oštećenje deponirane podloge nastalo udarima elektrona u nju. Kontroliranje sastava i debljine deponiranih slojeva vrši se odabirom materijala meta, te kontrolom brzine i vremena depozicije. Na svaki magnetron postavlja se jedna meta te se na različite magnetrone mogu postaviti isti ili različiti materijali, ovisno o željenom sastavu deponiranog sloja ili višesloja. Prilikom rasprašivanja i deponiranja materijala s jednog magnetrona, ostali magnetroni su zatvoreni poklopcem (Slika4), spriječavajući istovremeno rasprašivanje s više meta te omogućavajući kontrolu sastava i strukture deponiranog sloja. Odabirom vremena depozicije pojedinog materijala kontroliramo debljinu pojedinog sloja. Odabirom brzine depozicije kontroliramo molarni omjer deponiranih atoma ukoliko se koristi više od jedne mete. Brzinu depozicije pojedine mete kontroliramo pomoću napona (snage) na meti, odnosno magnetronu na kojem se meta nalazi. Osim navedenih parametara moguće je kontrolirati i temperaturu podloge na koju se deponiraju rasprašeni atomi. Povišenjem temperature podloge povećava se difuzija i kemijsko povezivanje deponiranih atoma te se pospješuje oblikovanje amorfnih nanočestica deponiranog materijala već pri samoj depoziciji. Povišenjem temperature podloge se također povećava i vjerojatnost otkidanja već deponiranih atoma, što rezultira smanjenom brzinom depozicije. Izraženost ovih procesa i osjetljivost na temperaturu, naravno, ovisi o vrsti materijala koji se deponira.<sup>14</sup>

### III.2. Karakteristike biljaka

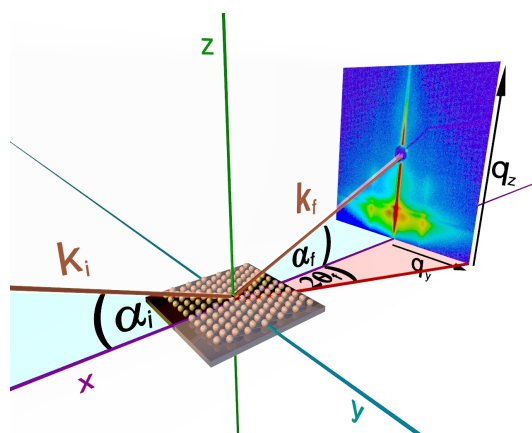
Opće je poznato da generalno sve biljke trebaju vodu ( $H_2O$ ), ugljikov dioksid ( $CO_2$ ), nutrijente (obično iz zemlje) i svjetlost da bi preživjele i rastle. Manje je poznato da su biljkama neke valne duljine elektromagnetskog spektra potrebnije za rast od drugih. Generalno za rast i razvoj su biljkama najpotrebnije valne duljine koje odgovaraju plavoj (cca. 400-500 nm), crvenoj (cca. 600-700) i jako crvenoj (cca. 700-800 nm) svjetlosti. Manje potrebne su im zelena (cca. 500-600 nm) te ultraljubičasta (cca. 300-400 nm). Navedene valne duljine imati će različite efekte na rast biljaka.

- **PLAVA SVJETLOST (cca. 400-500 nm)**- je najvažnija za rast biljke. Karakteristike biljaka koje rastu pod svjetlom s dominantnim udjelom plave svjetlosti je niža visina biljke. Biljke će imati kraće stapke i deblje listove. Isto tako uz manjak plave svjetlosti biljke će narasti duže te imati listove veće površine.
- **CRVENA (cca. 600-700 nm) I JAKA CRVENA (cca. 700-800 nm)**- U prostorima gdje mnogo biljaka rastu jedna blizu druge, sva crvena svjetlost od sunca je iskorištena na fotosintezu dok se jaka crvena reflektira. Stoga će većina biljaka u sjeni primiti puno više jake crvene nego crvene. Fotoreceptori tih biljaka će to shvatiti kao nedostatak svjetlosti te će potaknuti rast biljke u visinu što će rezultirati tanjom stapkom. Više biljke dobiti će više crvene svjetlosti što će potaknuti veće granjanje te manje vertikalni rast kako bi se maksimizirala apsorpcija crvene svjetlosti za fotosintezu.
- **ZELENA SVJETLOST (cca. 500-600 nm)**- Iako se većina zelene svjetlosti reflektira sa biljke, jedan manji dio se apsorbira. Pokazalo se da kombinacija raznih valnih duljina dovodi do bolje fotosinteze. Što znači da zelena ipak ima mali pozitivni učinak na rast biljaka.
- **ULTRALJUBIČASTA SVJETLOST (cca. 300-400 nm)**- Uzrokuje kompaktan rast biljke s manjim i debljim listovima. Previše (UV)-svjetlosti negativno utječe na rast jer ima razoran utjecaj na DNA biljke.<sup>12</sup>

## IV. EKSPERIMENTALNE METODE

### IV.1. GISAXS

Raspršenje x-zračenja pod malim kutom u mali izlazni kut - GISAXS (Grazing Incident Small Angle X-ray Scattering) je moćna metoda analiziranja prostorne organizacije i veličinske raspodjele površinskih nanostrukture i nanostrukture unutar tankih filmova<sup>15,16</sup>. Prednost ove metode je što je nedestruktivna, a mjerenja su vrlo kratka, a snimljena slika sadrži podatke sa velikog područja uzorka (do  $10^{12}$  nanočestica u obasjanom volumenu). Ova metoda nam je od posebne važnosti jer je korištena kao dominantna metoda za mjerenje unutarnje strukture materijala-rasporeda i veličine nanočestica i nanožica. Mjerenja zahtijevaju intenzivne X-zrake pa se mjerenja

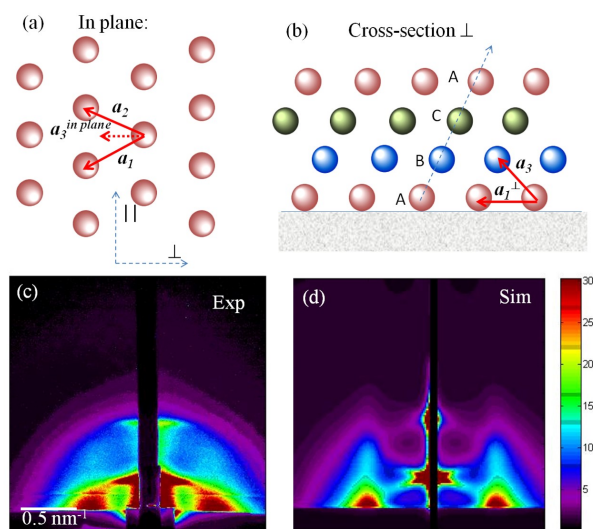


Slika 6: Shema GISAXS eksperimenta<sup>17</sup>.

vrše uglavnom na sinkrotronima gdje takozvano sinkrotronsko zračenje nastaje zakretanjem zrake naboja koja se giba približno brzinom svjetlosti (Larmorovo zračenje).

Odabirom kuta između ulazne zrake i površine materijala (kut  $\alpha_i$  na slici) možemo kontrolirati dubinu prodiranja X-zraka u uzorak, pa naj način možemo promatrati površinske strukture (kut manji od kritičnog kuta) ili strukture unutar materijala (kut iznad kritičnog kuta)<sup>18</sup> (Slika6). X-zrake se raspršuju na nanostrukturama, a eksperimentalno se obično mjeri dvodimenzionalna mapa intenziteta raspršenog u određeni prostorni kut. Na taj način dobiva se slika strukture materijala u recipročnom prostoru. Ova metoda posebno je pogodna za analizu pravilno uređenih nanostrukture jer periodičnost u prostornom razmještanju uzrokuje pojavu jasnih maksimuma u GISAXS mapi (Bragg maksimumi), a razmještanje tih maksimuma, te njihov oblik i širina direktno su povezani sa pravilnosti prostornog razmještanja nanostrukture<sup>19</sup>. Na taj način već sama vizualna analiza GISAXS mape pokazuje da li postoji periodičnost u prostornom rasporedu nanostrukture,

te kolike su otprilike udaljenosti među njima. Da bi dobili detaljne strukturne podatke potrebno je napraviti numeričku analizu GISAXS mapa, što se radi posebnim programom za fitanje koji je također razvijen u Laboratoriju za tanke filmove<sup>19,20</sup>. Iz takve numeričke analize GISAXS mapa moguće je rekonstruirati veličinu nanočestica, njihov oblik, prostorni razmještaj te njihove statističke raspodjele. Primjer jednog materijala koji pokazuje prostorni razmještaj nanočestica, eksperimentalno izmjerenu GISAXS sliku, te simulaciju eksperimenta dobivenu na temelju analize izmjerene GISAXS mape, prikazani su na slici 7.



Slika 7: (a),(b) shematski prikaz rasporeda nanočestica unutar ravnine jednog sloja i duž presjeka okomito na površinu. (c) eksperimentalno izmjerena GISAXS slika i (d) simulacija ekperimentalno izmjerene slike napravljena na temelju podataka numeričke analize<sup>19</sup>.

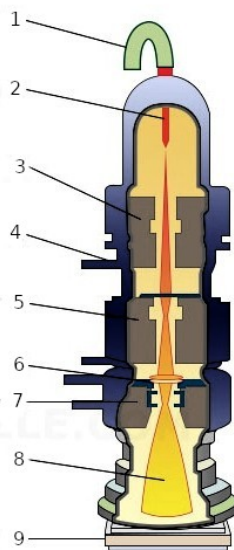
GISAXS mjerenja na uzorcima prezentiranim u ovom radu napravljena su na sinkrotronu Elettra u Trstu koristeći fotone energije 8 keV, a raspršeni intenzitet je bilježen dvodimenzionalnim Dectris detektorom. Budući da se radi o nanostrukturama unutar tankog filma, korišten je upadni kut od 0.025 stupnjeva iznad kritičnog kuta totalne refleksije za dani materijal. Izmjerene GISAXS mape analizirane su korištenjem trodimenzionalnog parakristalnog modela korištenjem softvera GisaxStudio<sup>20</sup>.

## IV.2. TEM

Transmisijski Elektronski Mikroskop (TEM) je mikroskopska tehnika koja je u osnovi ista kao i optička mikroskopija. U TEM-u elektron zamjenjuje foton, elektromagnetke leće zamjenjuju staklene leće, a slika se vidi na zaslonu umjesto na okularu (Slika 8). Ova metoda daje sliku

materijala u realnom prostoru za razliku od GISAXS-a koji daje sliku u recipročnom prostoru, te je stoga idealna komplementarna metoda GISAXSu za precizno određivanje strukture materijala.

Elektronska zraka prolazi kroz ultra tanki uzorak (debljine manje od 100 nm) te pada na detektor koji mjeri interakcije elektrona s uzorkom. Mjerenja iz detektora se zatim koriste za stvaranje uvećane slike. De Broglieva valna duljina elektrona je manja od valne duljine fotona pa je



Slika 8: Diagram TEM uređaja. (1) Visok napon, (2) Elektronski pištolj, (3) Prva sabirna leća, (4) Sabirna apertura, (5) Druga sabirna leća i sabirna apertura, (6) Držać uzorka i komora za unošenje uzorka bez narušenja vakuuma, (7) Objektivska leća i apertura, (8) elektronska zraka, (9) florescentni ekran i kamera.<sup>21</sup>

slika nastala TEM mjerenjem puno veće rezolucije. To dopušta snimanje iznimno malih objekata kao što su stupci atoma ili u našem slučaju snimanje nanometarski debelih tankih slojeva koji sačinjavaju tanke filmove s kojima smo mi radili.

TEM je napravljen koristeći JEOL 2010 F mikroskop pri 200 kV s (field-emission gun and a high-angle annular dark-field detector (HAADF) for Z-contrast imaging)(slika 9).

### IV.3. Transmitivnost

Transmitivnost nekog materijala je postotak upadne svjetlosti koji prođe dalje kroz taj materijal za određenu valnu duljinu svjetlosti. Različiti materijali propuštaju različite valne duljine. Kao što smo ranije spomenuli, jedna od prednosti nanomaterijala je mogućnost kontrole koje će valne duljine biti apsorbirane ili transmitirane. Svojevremeno nam je vrlo bitno za istraživanje





Slika 9: Transmisijski elektronski mikroskop JEOL 2010 F.<sup>22</sup>

provedeno u ovom radu jer nam pokazuje u kojem postotku koja valna duljina prolazi kroz materijal. Budući da su za rast biljaka pojedine valne duljine vrlo bitne, ova mjerenja nam omogućavaju uvid o njihovom prisustvu unutar staklenika obloženim određenim tankim filmom.

Transmitivnost je mjerena u rasponu od 300 do 1000 nm uređajem smještenim u Zavodu za fiziku materijala, Instituta Ruđer Bošković. Uzorke smo stavili na postolje te iznad njih postavili optički kabel sa lećom koji je bio spojen na izvor svjetlosti. Ispod uzorka stavili smo drugu leću spoјenu s optičkim kablom na senzor sposoban detektirati valne duljine u rasponu od cca. 200 do 1100 nm. Senzor smo spojili na računalo na kojem smo uz pomoć programa "SpectraSuite" obradili dobivene podatke.

#### IV.4. I-V mjerenja

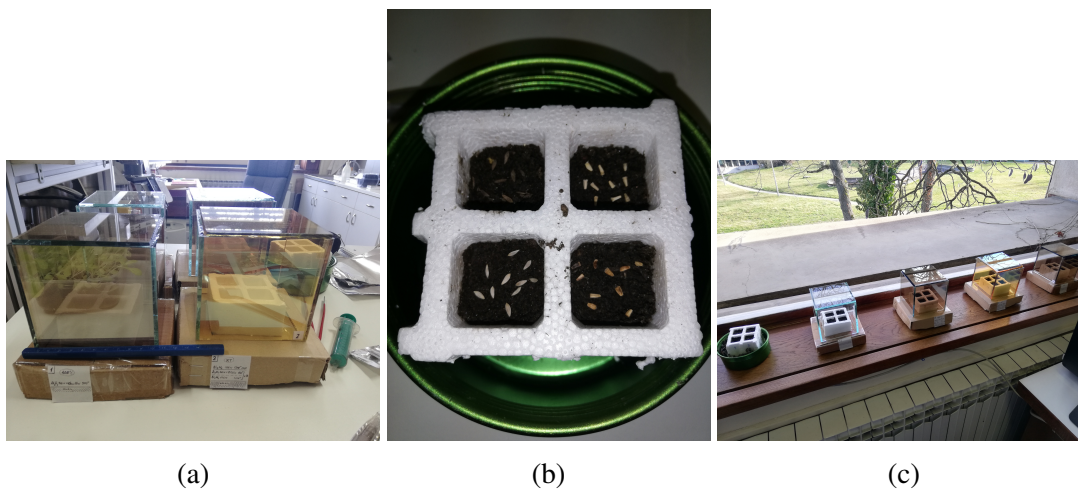
Vodljivost materijala sa kvantnim točkama je jedno od svojstava bitnih za izradu solarnih ćelija iz tih materijala. Obzirom da su materijali izrađeni od poluvodičkih kvantnih točaka u izolatorskim matricama, vođenje električnog naboja najčešće se odvija putem tuneliranja nosioca naboja među susjednim kvantnim točkama. Ukoliko su one previše razmaknute, otpornost materijala je prevelika, te se svjetlošću generirani nosioci naboja rekombiniraju prije nego se stignu odvesti putem kontakata u solarnim ćelijama.

Za potrebe ovog rada izmjerena su osnovna svojstva vodljivosti, koja će biti upotrebljena za procjenu podobnosti materijala za upotrebu u izradi solarnih ćelija. Za određivanje vodljivosti

naših uzoraka koristili smo metodu 4 kontakata. Na uzorak se prvo deponiraju 4 kontakta od zlata. Izvor napona spaja se na 2 vanjska kontakta. Na 2 unutarnja kontakta spaja se voltmetar kojim se mjeri stvaran napon na kontaktima. Serijski se spaja ampermetar kojim se mjeri kolika struja potekne uzorkom za dani napon između kontakata na uzorku. Ovisno o tome kolika struja se dobije može se odrediti otpornost uzorka, tj. njegova vodljivost. Uzorke smo mjerili u rasponu napona od cca -5 do 5 V. Mjerenja su rađena pomoću uređaja Keithley 2100, koji je bio spojen na računalo pomoću kojeg smo obradili podatke.

#### IV.5. Biološki eksperimenti

Nakon karakterizacije tankih filmova pomoću GISAXS i TEM rezultata te razmatranjem mjerenja transmisije i IV-karakteristike izabrali smo 3 različita tanka filma, najboljih karakteristika u svakoj seriji. Deponirali smo ih na staklo te od njih napravili staklenike. Uz njih smo napravili i kontrolni staklenik bez deponiranog tankog sloja na staklu za kontrolu efekata deponiranih tankih slojeva. Biljke smo zasadili u četiri staklenika i u posudu bez staklenika za kontrolu efekata staklenika. Različite uvjete rasta biljaka ćemo u daljnjem tekstu referirati s kraticom NURB (numerirani uvjeti rasta biljake). Kontrolni uvjeti su NURB 0 - rast biljaka izvan staklenika i NURB 1 - rast biljaka u stakleniku bez deponiranog sloja. Materijale koji će se koristiti dalje u eksperimentu s rastom biljaka će dobiti dezinaciju NURB 2, NURB 3 i NURB 4. U svaki od 5 različitih numeriranih uvjeta rasta biljaka - NURB-ova (3 sloja + 1 staklo + 1 bez staklenika) zasađene su četiri različite vrste salata u odvojene identične posudice sa zemljom (slika 10 - b).



Slika 10: a) prazni staklenici, b) sadnja salata, c) Svi staklenici + kontrolni u laboratorijским uvjetima rasta

Promatrane su četiri različite salate zbog različitih karakteristika rasta (brzina rasta u visinu, širina lista, i ukupna biomasa) koje bi se mogle pratiti i uspoređivati između različitih okruženja rasta. Dodatna korisnost uzgajanja četiri različite vrste salata jest ublažavanje utjecaja specifičnih preferenci uvjeta rasta (vlažnost zemlje, temperatura za klijanje...) pojedinačnih vrsta na finalnu ukupnu statistiku. Četiri vrste salata su :

1. *Lactula sativa* L., Solata Gentilina
2. *Lactula sativa* L., Solata Unicum
3. *Cichorium intybus* L., Rossa di Verona
4. *Cichorium endivia* L., Endivia Gorsse Pancaliere



Slika 11: Izrasle salate u svojim numeriranim posudicama zemlje.

U svaku posudicu je stavljena kupljena zemlja koja je očišćena od većih nečistoća do 1.4 cm od vrha teglice. Zatim je na zemlju u posudicu stavljeno 10 sjemenki od jedne vrste te je prekriveno s dodatim slojem zemlje do 0.6cm od vrha teglice. Na prvi dan (8.3.2019 za laboratorijski rast i 25.3.2019 za rast u vanjskim uvjetima) su teglice zalivene s 5 mL vode te su nakon toga svaki dan (izuzev vikendom) biljke zaljevane s 3 mL vode. Biljke su svaki dan slikane, zalivene te okrenute za 90 stupnjeva da bi se pokušala izbjeći preferenca rasta biljaka u nekom određenom smjeru. Također se mjerila i temperatura prostorije u kojoj su bili staklenici.

Nakon klijanja sjemenki u laboratorijskom rastu iz teglica je uklonjen određen broj biljaka (skoro sve sjemenke su proklijale) tako da u svakoj ostanu po četiri biljke da bi se smanjio utjecaj

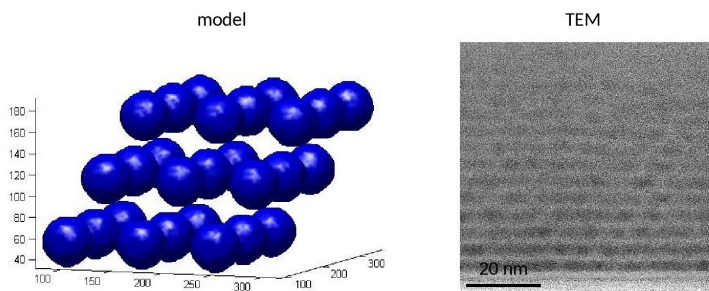
konkurencije biljka za resurse. Odabir onih koje nisu izvađene je obavljen po kriteriju uznapredovanja rasta (više i razvijenije biljke imaju prednost) te položaja unutar teglice tako da se korijeni onih koje ostanu što manje preklapaju kako bi svaka biljka imala što veći dio zemlje za sebe bez konkurencije i time što bolje uvjete za rast. Za rast u vanjskim uvjetima nije bilo potrebno ručno smanjivanje broja biljaka zbog malog broja prokljalih sjemenki.

Nakon dva tjedna biljke su oprezno izvađene iz zemlje (zajedno s korijenom) te detaljno oprane pod vodom da bi se očistile od zemlje te osušene. Biljkama su zatim izmjereni sljedeći parametri: broj listova po biljci, širina lista na najširem dijelu, visina biljke od najviše točke biljke do mjesta gdje stabljika ulazi u zemlju, te ukupna masa biljaka u teglici (biomasa).

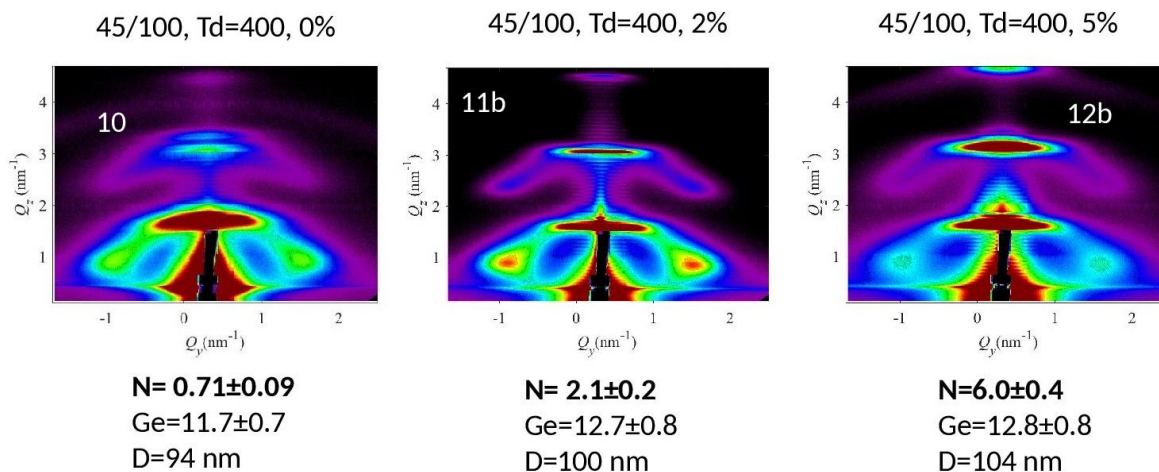
## V. MATERIJALI

### V.1. Serija 1 ( Ge nanotočke u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici )

Materijali iz Serije 1 sastoje se od germanijevih (Ge) kvantnih točaka u Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) matrici. Ge točke u ovom materijalu su posebne po vrlo specifičnom načinu nastajanja. Naime, ovi materijali se spontano formiraju prilikom naizmjeničnog spateriranja Ge i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mete argonovim (Ar) ionima. Atomi i molekule koje argonovi ioni izbiju iz meta skupljaju se na podlogu, tijekom čega formiraju Ge nanočestice (tj. kvantne točke) koje se spontano uređuju u geometrijski pravilne prostorne rešetke<sup>23,24</sup>. Model uređenja nanočestica kao i mikroskopska (TEM) slika presjeka jednog takvog filma prikazani su na Slici 12. Za potrebe ovog istraživanja napravljena je



Slika 12: Struktura Ge nanočestica u alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici (lijevo) i TEM slika (desno) istog tankog sloja.

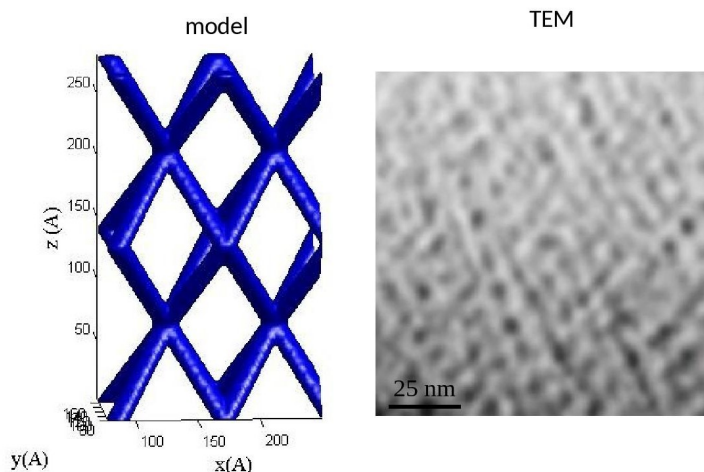


Slika 13: GISAXS slika uzorka iz kojih su određeni parametri uređenja QD-a te prosječna veličina i oblik QD-a.

serija takvih materijala u kojima je dodavan dušik tijekom depozicije. Svrha dodavanja dušika je smanjenje defekata u nanočesticama i postizanje boljih optičkih svojstava. GISAXS slike te serije materijala prikazane su na Slici 13. GISAXS slike pokazuju jasne Braggove točke koje su posljedica pravilnog uređenja Ge nanočestica. Iz analize GISAXS slika doznajemo da Ge nanočestice imaju dijametar oko 3 nm te da su međusobno udaljene oko 6 nm.

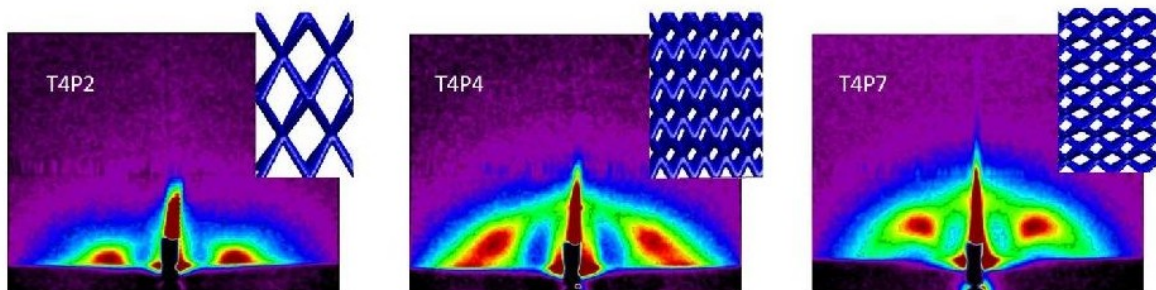
## V.2. Serija 2 ( Ge nanožice u $\text{Al}_2\text{O}_3$ matrici )

Materijali Serije 2 sastoje se 3D mreže načinjene od tankih germanijevih (Ge) žica, također u alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) matrici. Ovaj materijal nastaje također iznimno zanimljivim postupkom samouređujućeg rasta tijekom istovremenog spateriranja Ge i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mete argonovim (Ar) ionima. Tijekom tog postupka formiraju se Ge nanožice koje rastu na vrlo neobičan način tvoreći vrlo gustu nanomrežu<sup>9</sup>. Model koji opisuje nanomrežu prikazan je na Slici 14, kao i mikroskopski (TEM) presjek jednog tipičnog takvog uzorka. Za potrebe istraživanja provedenog u ovom radu



Slika 14: Struktura Ge nanomreže u alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici (lijevo) i TEM slika (desno) istog tankog sloja.

napravljena je serija od 3 uzorka u kojoj su varirani parametri  $a$  i  $c$  (udaljenost paralelna površini i vertikalna udaljenost čvorova nanomreže) prikazane nanomreže. GISAXS slike tih uzoraka prikazane su na Slici 15. Oštri Bragg-ovi maksimumi koji se vide na GISAXS slikama povezani su sa položajima čvorišta u nanomrežama. Što su točke na GISAXS slici bliže ishodu u  $y$  ili  $z$  smjeru, to su stvarna čvorišta mreža više razmaknuta u istim smjerovima. To je posljedica činjenice da GISAXS vidi recipročnu rešetku nanomreža. Povećavanje snage kojom se spaterira Ge meta

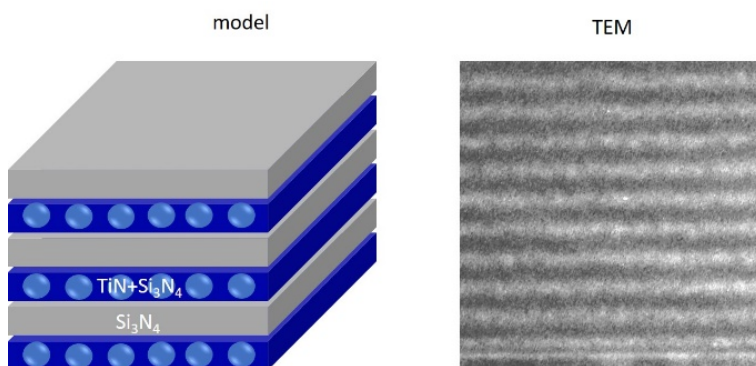


Slika 15: GISAXS slike uzoraka iz serije 2.

povećava se fluks Ge atoma koji pristižu na površinu. Rezultat toga je rast gustoće Ge nanomreže, kao što se može vidjeti na umetcima GISAXS slika koji prikazuju rezultantne mreže.

### V.3. Serija 3 ( TiN nanočinke u $\text{Si}_3\text{N}_4$ matrici )

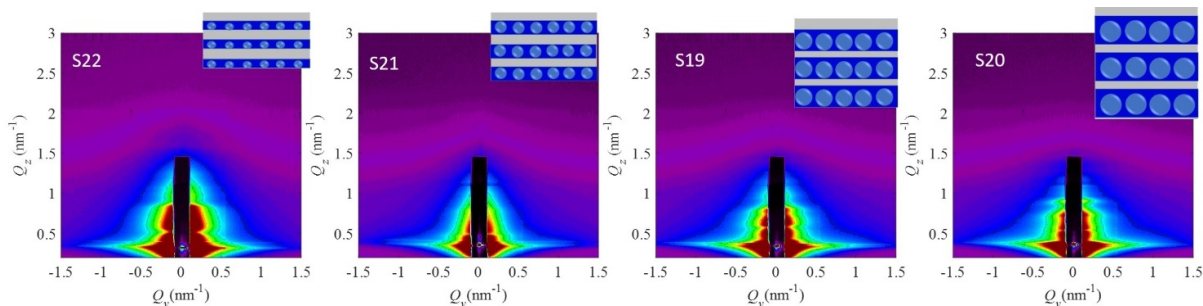
Serija 3 sastoji se od materijala koji je napravljen istom tehnikom kao prethodna dva, ali se sastoji od naizmjeničnih tankih slojeva silicijeva nitrida ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) i mješavine prethodnog s titanij nitridom ( $\text{TiN} + \text{Si}_3\text{N}_4$ ). Ideja takvog dizajna filmova je dobivanje TiN nanočestica gdje bi se dodatno mogla kontrolirati veličina TiN nanočestica varijacijom debljina deponiranih slojeva. Slika 16 prikazuje model materijala i TEM sliku jednog višeslojnog uzorka. TiN nanočestice su



Slika 16: Struktura TiN nanočestica u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrici (lijevo) i TEM slika (desno) istog tankog sloja.

iznimno zanimljive u optici zbog fenomena tzv. lokalizirana površinska plazmonska rezonanca (LSPR), gdje se događa vezanje svjetlosnog vala na površinske vodljive elektrone metalne TiN nanočestice<sup>25</sup>. Takva interakcija rezultira u snažnim lokalnim električnim poljima ograničenima na volumen puno manji od valne duljine svjetlosti. Rezonantna frekvencija i jačina vezanja, što

onda određuje i široku primjenu takvih materijala, ovise o brojnim faktorima, među kojima su sastav, veličina, geometrija i prostorni međuodnos nanočestica, te priroda dielektrične okoline. Uobičajeni materijali koji se koriste za pobuđivanje LSPR-a u vidljivom dijelu spektra su plemeniti metali Au i Ag. Najnovija istraživanja idu u smjeru pronalaska alternativnih materijala koji bi podržavali LSPR i u infracrvenom dijelu spektra, važnom u području biomedicine i telekomunikacija, a upravo je TiN jedan od obećavajućih materijala u tom smislu. U okviru ove serije



Slika 17: GISAXS slike uzoraka iz serije 3.

napravljena su četiri uzorka koja se razlikuju po debljini TiN + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sloja. Cilj je bio dobiti TiN nanočestice različitih veličina unutar slojeva. Slika 17 prikazuje GISAXS slike napravljene serije tih materijala. U ovim materijalima nema spontanog uređenja nanočestica, pa se vide samo horizontalni maksimumi u blizini  $Q_y = 0$  osi. Na insertima GISAXS slika prikazani su modeli nastalih materijala.



## VI. REZULTATI I RASPRAVA

### VI.1. Serija 1

#### VI.1.1. *Transmisija*

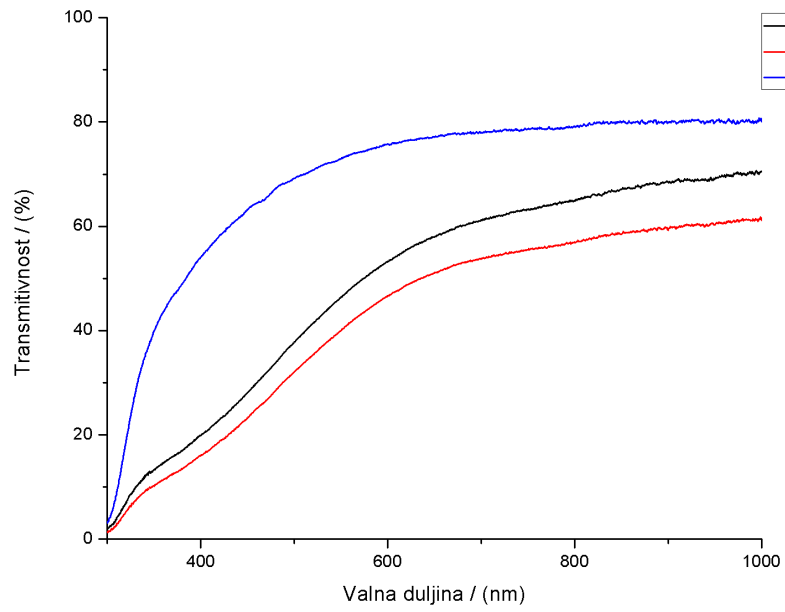
Metodom opisanom u paragrafu o eksperimentalnim metodama uspješno je izmjerena ovisnost transmitivnosti o valnoj duljini (u području vidljive svjetlosti) prve serije materijala (germanijeve kvantne točke u alumini).

Na slici 18 (a) primjećuju se blagi "skokovi" u transmitivnosti kod uzoraka DD10 i DD11b za valne duljine koje odgovaraju plavoj i crvenoj svjetlosti, no uvjerljivo najbolju transmitivnost za sve valne duljine ima uzorak DD12b, pogotovo u rasponu valnih duljina za plavu svjetlost (400-500nm) koja je najvažnija za rast biljaka.

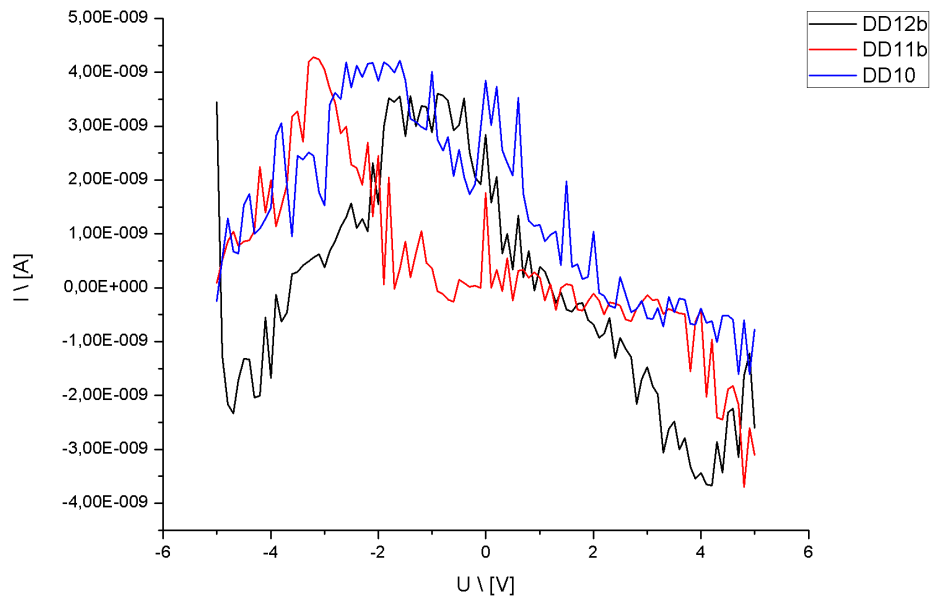
#### VI.1.2. *I-V mjerenja*

Već opisanom metodom izmjerena je ovisnost struje koja potekne uzorkom za određene napone za 1. seriju uzoraka, tj. vodljivost 1. serije. Iz dobivenog grafa 18 (b) vidi se da je uređaj zabilježio samo šum čime se može zaključiti kako uzorci iz 1. serije nažalost uopće nisu vodljivi.

Nakon razmatranja dobivenih mjerenja transmitivnosti i vodljivosti, odlučeno je na jedan od staklenika deponirati uzorak DD12b. Dalje u tekstu će se staklenik na kojem je deponiran materijal DD12b zvati NURB 2. Uzorak DD12b nastao je naizmjeničnom depozicijom Ge (45 sekundi) i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (100 sekundi). Snaga depozicije pojedinog sloja bila je 15W za Ge i 300W za  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Temperatura depozicije bila je 400° te se odvijala uz prisutnih 5% dušika.



(a) Ovisnost transmitivnosti materijala o valnim duljinama serije 1



(b) Vodljivost 1. serije uzoraka

Slika 18

## VI.2. Serija 2

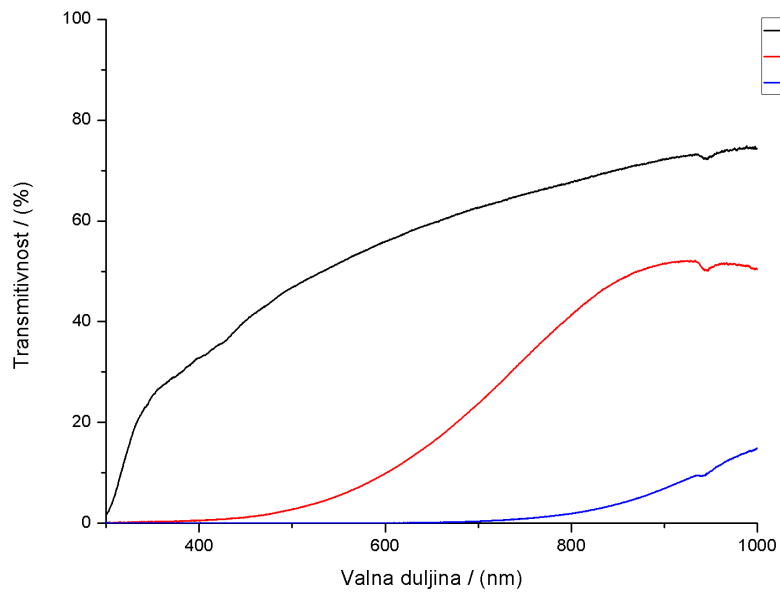
### VI.2.1. Transmisija

Na isti način kao i za prijašnju seriju uspješno je izmjerena ovisnost transmitivnosti druge serije o valnim duljinama vidljive svjetlosti.

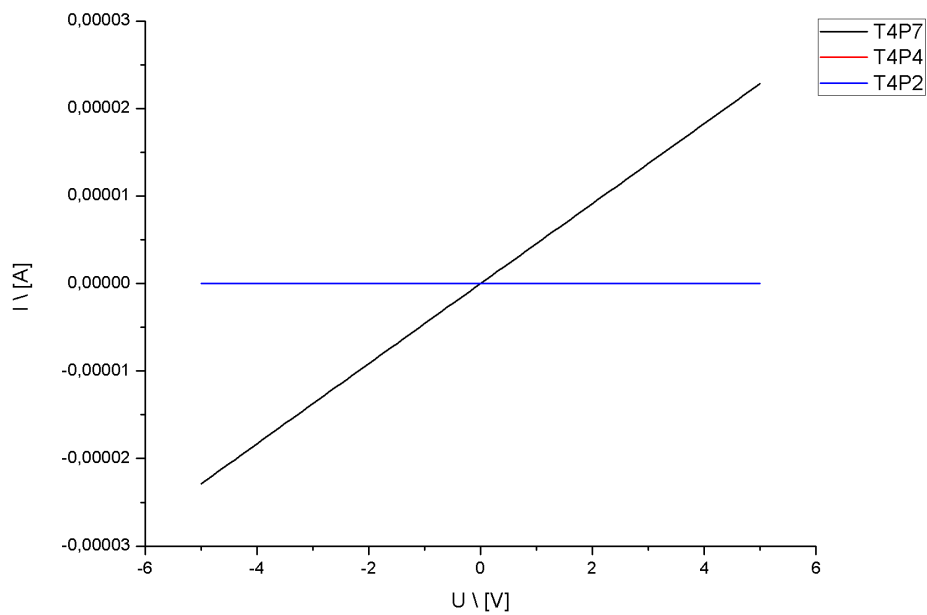
Na slici 19 (a) Primjećuje se kako sva tri uzorka imaju vrlo različite ovisnosti transmitivnosti o valnoj duljini. Uzorak T4P2 ima najbolju transmitivnost za sve valne duljine dok uzorak T4P7 ima najgoru. Uzorak T4P4 ima veliki skok u transmitivnosto oko 500 nm s tim da je za plavu svjetlost (400-500nm) transmitivnost mala.

### VI.2.2. I-V mjerenja

Isto kao i poviše izmjerena je ovisnost struje koja poteče uzorkom za određene napone za drugu seriju uzoraka, tj. vodljivost druge serije. Iz slike 19 (b) vidi se kako uzorak T4P7 ima uvjerljivo najbolju vodljivost (linearna ovisnost) dok uzorci T4P2 i T4P4 imaju zanemarivu. Nakon razmatranja dobivenih mjerenja transmitivnosti i vodljivosti, odlučeno je na drugi staklenik deponirati uzorak T4P4 jer je kompromis između transmisije i vodljivosti. Dalje u tekstu će se staklenik na kojem je deponiran materijal T4P4 zvati NURB 4. Uzorak T4P4 napravljen je neprekidnom istovremenom depozicijom Ge i  $\text{Al}_2\text{O}_3$  sat vremena na  $400^\circ$ . Snaga depozicije Ge je bila 10W, a  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bila je 140W.



(a) Ovisnost transmitivnosti materijala o valnim duljinama serije 2



(b) Vodljivost 2. serije uzoraka

Slika 19

### VI.3. Serija 3

#### VI.3.1. Transmisija

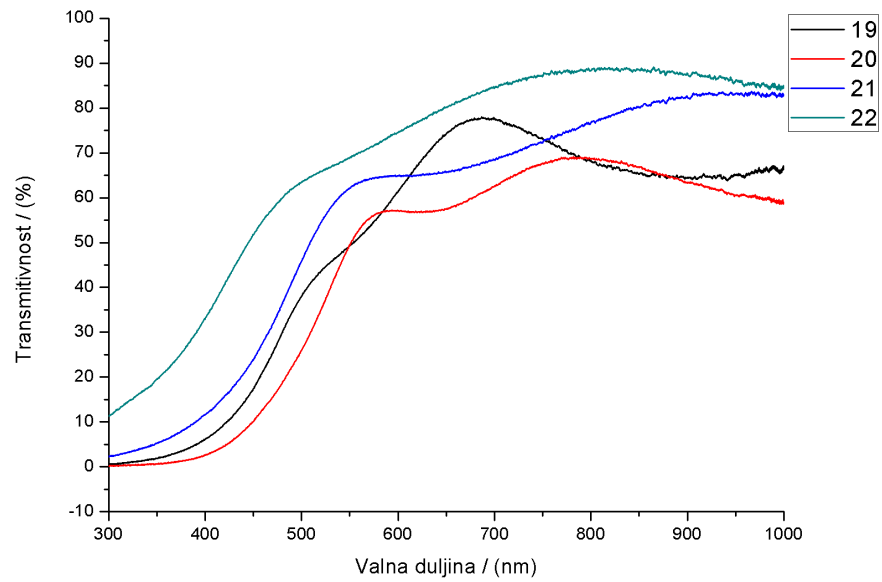
Na kraju uspješno je izmjerena ovisnost transmitivnosti treće serije o valnim duljinama vidljive svjetlosti.

Iz dobivenog grafa (slika 20 (a)) primjećuju se jasni skokovi u transmitivnosti za određene valne duljine. Uzorak 19 ima značajan skok oko 700nm što odgovara crvenoj svjetlosti, Uzorci 20 i 21 imaju skokove oko 550-600nm što odgovara zelenoj svjetlosti. Uzorak 22 ima dobru transmitivnost za sve valne duljine uz blagi skok na oko 450-500nm što odgovara plavoj svjetlosti.

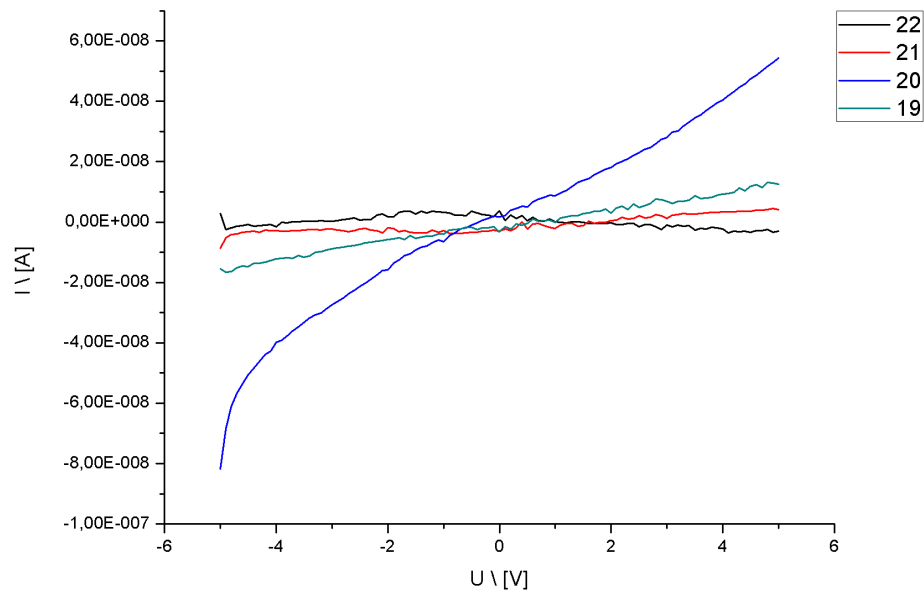
#### VI.3.2. I-V mjerenja

Metodom navedenom ranije izmjerena je ovisnost struje koja potekne uzorkom za određene napone za 3. seriju uzoraka, tj. vodljivost 3. serije. Iako vrlo male, ne možemo zanemariti vodljivosti uzoraka iz 3. serije (slika 20) (b) jer pokazuju konstantan rast što nam i predviđa Ohmov zakon ( $I = \frac{U}{R}$ ). Najznačajniju vodljivost u ovoj seriji ima uzorak 22.

Nakon razmatranja dobivenih mjerenja transmitivnosti i vodljivosti, odlučeno je na treći staklenik deponirati uzorak 19 jer se činio najpovoljnijim za rast biljaka. Dalje u tekstu će se staklenik na kojem je deponiran materijal 19 zvati NURB 3. Uzorak 19 nastao je višeslojnom depozicijom  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (20 minuta) i kombinacijom (Ti +  $\text{Si}_3\text{N}_4$ )(15 minuta) na sobnoj temperaturi. Snaga depozicije  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sloja bila je 100W, a (Ti +  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) sloja za Ti 65W te za  $\text{Si}_3\text{N}_4$  100W. Depozicija je napravljena uz prisutnih 20% dušika.



(a) Ovisnost transmitivnosti materijala o valnim duljinama serije 3



(b) Vodljivost 3. serije uzoraka

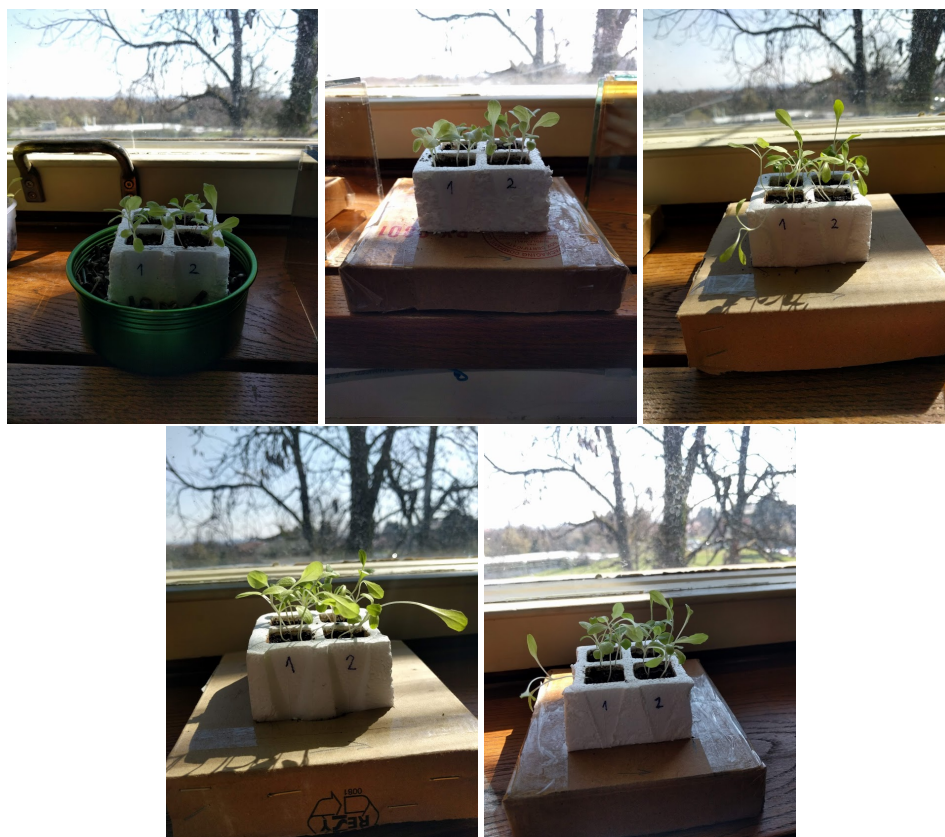
Slika 20

## VI.4. Biološki experimenti

### VI.4.1. Laboratorijski i vanjski uvjeti



Slika 21: (s lijeva na desno) kontrolna sadnica (NURB 0), obično staklo (NURB 1), DD12b (NURB 2), 19 (NURB 3), T4P4 (NURB 4).



Slika 22: (s lijeva na desno) kontrolna sadnica (NURB 0), obično staklo (NURB 1), DD12b (NURB 2), 19 (NURB 3), T4P4 (NURB 4)) 14. dan nakon sadnje u laboratoriju

Biljke u različitim NURB-ovima su prvo zasađene u kontroliranim laboratorijskim uvjetima u laboratoriju za depoziciju tankih filmova na Institutu Ruđer Bošković gdje je dnevna temperatura varirala između 23° i 26°C. U prostoriji je također bila konstantna vlažnost zraka koje je potrebna za normalno funkcioniranje depozicijskog uređaja. Svi NURB-ovi su postavljeni na prozorsku dasku ispred zatvorenog prozora kao što se vidi na slici 21.

Nakon što je prošlo 14 dana biljke koje su izrasle u laboratorijskim uvjetima su oprezno izvađene i izmjerene. U iste posudice i u istim NURB-ovima su zatim zasađene nove sjemenke istih biljaka s jedinom razlikom što su NURB-ovi s sjemenkama stavljani s vanjske strane prozora (vanjski uvjeti) u laboratoriju za depoziciju tankih filmova na Institutu Ruđer Bošković svega 20 cm od mjesta gdje su rasle biljke u laboratorijskim uvjetima.

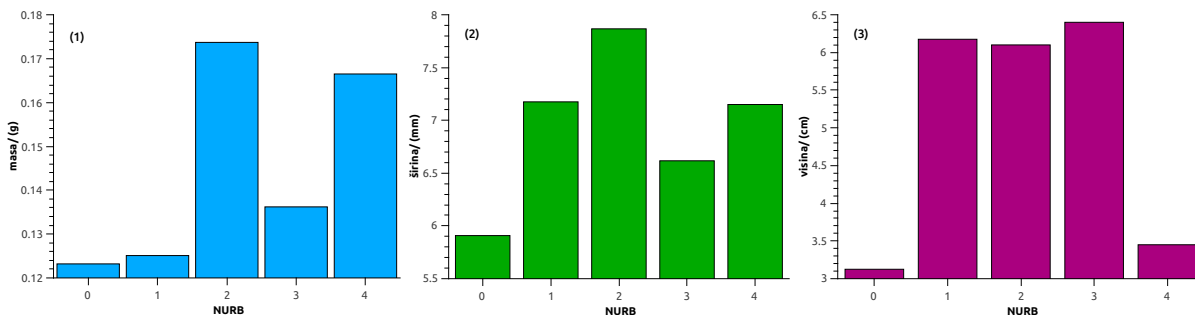


Slika 23: ((s lijeva na desno) kontrolna sadnica (NURB 0), obično staklo (NURB 1), DD12b (NURB 2), 19 (NURB 3), T4P4 (NURB 4)) 14. dan nakon sadnje u vanjskim uvjetima



## VI.4.2. Biljka 1

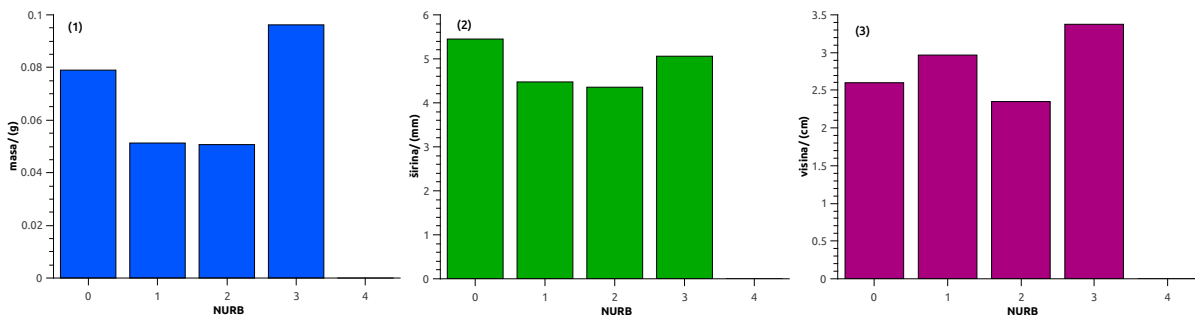
Statistika za biljku 1 (*Lactula sativa* L., Solata Gentilina) je, kao i za sve ostale biljke, obavljena nakon što su svi eksperimenti rast biljaka) završili da bi se izbjeglo podsvjesno preferiranje uspješnijih NURB-ova. Graf na slici 24. pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 1 u laboratorijskim uvjetima (indoors). Može se vidjeti da NURB 2 i NURB 4 imaju pozitivan utjecaj na količinu



Slika 24: Biljka 1 u laboratorijskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

biomase izraslih biljaka kao i na prosječnu širinu listova što pokazuje na to da su ta dva NURB-a imali minimalan utjecaj na rast biljke i potencijalno čak i pozitivan utjecaj. NURB 3 je imao negativan utjecaj na biomasu i na širinu listova, a pozitivan na visinu biljke što je konzistentno s načinom rasta biljke u okolini s nedovoljno plave svjetlosti što nije dobro za biljku. NURB 1 (kontrolni NURB - staklo) je naizgled imao negativan utjecaj na količinu biomase, a zanemariv utjecaj na širinu listova i visinu biljke, dok NURB 0 (kontrolni NURB - bez staklenika) ima negativan utjecaj na sve mjerene parametre. Loš utjecaj NURB 0 na rast biljke se može objasniti izloženosti zemlje suhom zraku laboratorija zbog čega su biljke imale lošije uvjete za rast.

Graf na slici 25 pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 1 u vanjskim uvjetima (outdoors). Najočitiya činjenica na grafu je nedostatak podataka za rast biljke 1 u NURB 4. Zbog osjetljivosti klijanja biljaka na temperaturu za razliku od mjerenja napravljenih u laboratoriju gdje su skoro sve sjemenke prokljale pa su se zatim vadile biljke da ih ostane samo 4, u slučaju rasta biljka u vanjskim uvjetima bio je dosta manji broj prokljalih sjemenki i s time šira distribucija broja prokljalih po posudici. Dodatan parametar koji se ne smije zanemariti u ovoj situaciji je i povećana distribucija u vremenu klijanja sjemenki što je moglo prouzrokovati da neke biljke u nekim NURB-ovima ranije prokljaju i time imaju više vremena za rast. Zbog svih ovih dodatnih utjecaja podaci sakupljeni rastom biljaka u vanjskom okruženju nose manju težinu u ukupnom

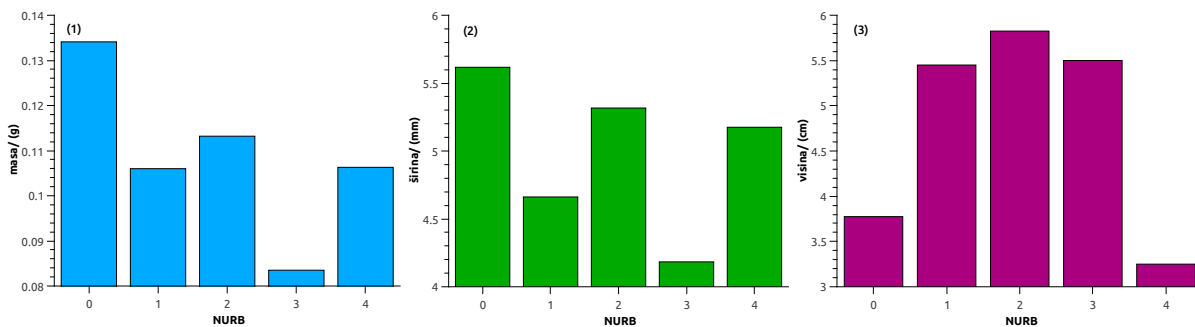


Slika 25: Biljka 1 u vanjskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

razmatranju utjecaja NURB-a na rast biljaka. U slučaju biljke 1 u NURB 4 broj prokljalih je nula. Nadalje NURB 3 se pokazao kao najbolji po skoro svim parametrima, te zajedno s NURB 0 ima najbolji utjecaj na rast biljak u vanjskim uvjetima. NURB 2 i NURB 4 su imali negativan utjecaj na rast biljaka vidljivo i po nižoj izmjerenoj masi i prosječnoj širini listova.

#### VI.4.3. Biljka 2

Statistika za biljku 2 (*Lactula sativa* L., Solata Unicum) je obavljena isto kao i za biljku 1. Graf na slici 26. pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 2 u laboratorijskim uvjetima. NURB

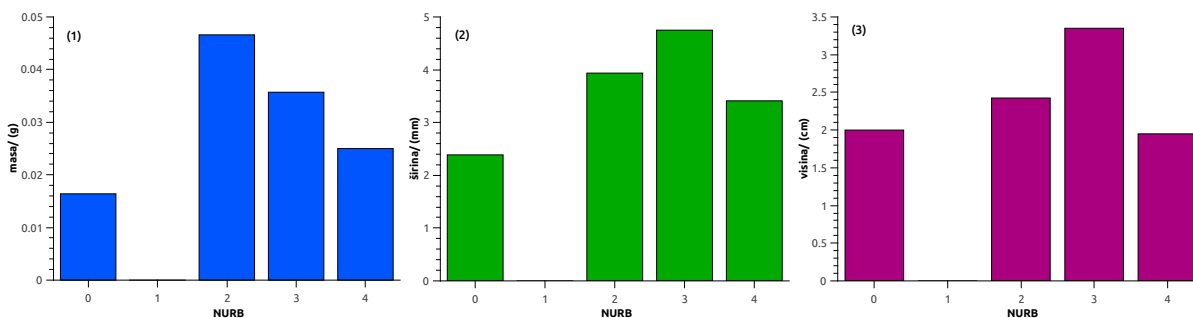


Slika 26: Biljka 2 u laboratorijskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

2 i NURB 4 imaju zanemariv utjecaj na količinu biomase izraslih biljaka, a pozitivan utjecaj na prosječnu širinu listova što pokazuje na to da su ta dva NURB-a imali minimalan utjecaj na rast biljke i potencijalno čak i pozitivan utjecaj. Nadalje rast u NURB 4 je rezultirao nižim biljkama, slične rezultate ima rast biljke 2 u NURB 0 samo bolje u svakom parametru. NURB 3 je imao negativan utjecaj na biomasu i na širinu listova, a pozitivan na visinu biljke kao i za biljku 1, što je konzistentno s načinom rasta biljke u okolini s nedovoljno plave svjetlosti što nije dobro za biljku.

Rezultati za NURB 1 su slični NURB-u 2 samo malo lošiji. Iz jako dobrih rezultata za NURB 0 bi se dalo naslutiti da biljka 2 ima preferencu za rast u suhijoj zemlji. Kao i za biljku 1 možemo primjetiti da su NURB 2 i NURB 4 imali minimalan utjecaj na rast biljke, možda čak i blago pozitivan.

Graf na slici 27 pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 2 u vanjskim uvjetima. Biljka 2 u NURB



Slika 27: Biljka 2 u vanjskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

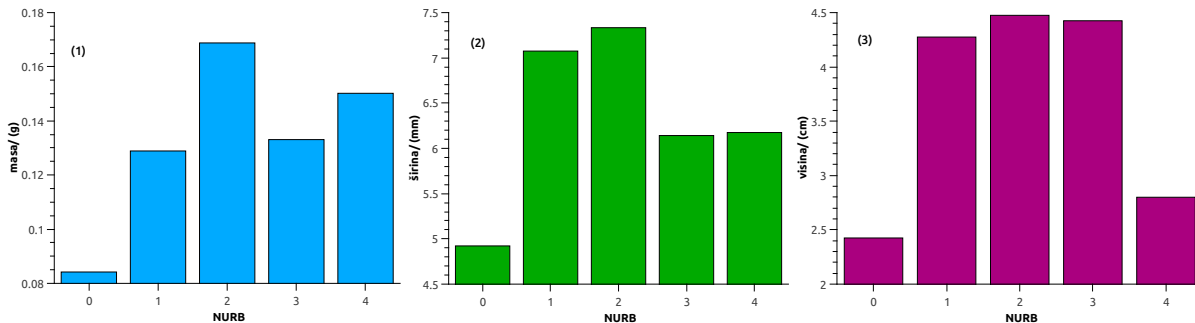
1 nije proklijala pa za nju nemamo podatke. NURB 2 i NURB 3 su imali najpozitivniji utjecaj na sva 3 mjerena parametra rasta biljke. Sve skupa NURB 2, NURB 3 i NURB 4 su imali bolji utjecaj na rast biljke od kontrolnih NURB-ova, da li je to rezultat slučajnosti proizašle iz povećane distribucije mjerenih parametara u vanjskoj okolini ili je rezultat pozitivnog utjecaja razmatranih materijala teško je reći za ovako malen broj podataka.

#### VI.4.4. Biljka 3

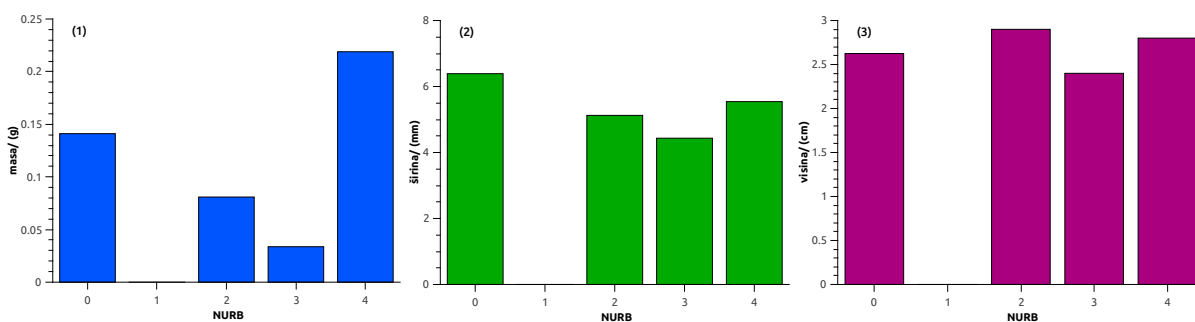
Statistika za biljku 3 (*Cichorium intybus* L., Rossa di Verona) je obavljena isto kao i za prijašnje biljke. Graf na slici 28. pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 3 u laboratorijskim uvjetima.

Mjerenja na biljku 3 u NURB 2 pokazuju da je ta okolina imala najpozitivniji utjecaj na rast biljke, sva tri mjerena parametra su viša od svih ostalih NURB-ova. NURB 3 i NURB 4 daju bolje rezultate za izmjerenu masu u usporedbi s NURB 1, no NURB 1 daje bolje rezultate u širini listova i visini biljke. Daleko najlošiji rezultati su dobiveni na biljkama u NURB 0. No taj rezultat je sličan onom uočenom i za biljku 1 pa se vjerojatno može objasniti na isti način.

Graf na slici 29 pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 3 u vanjskim uvjetima. Biljka 3 u NURB 1 nije proklijala pa za nju nemamo podatke. NURB 4 je imao najveće mjerenje za masu biljki, a NURB 0 je drugi u masi, nadalje ista dva NURB-a pokazuju slične rezultate za širinu lista kao i za



Slika 28: Biljka 3 u laboratorijskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku



Slika 29: Biljka 3 u vanjskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

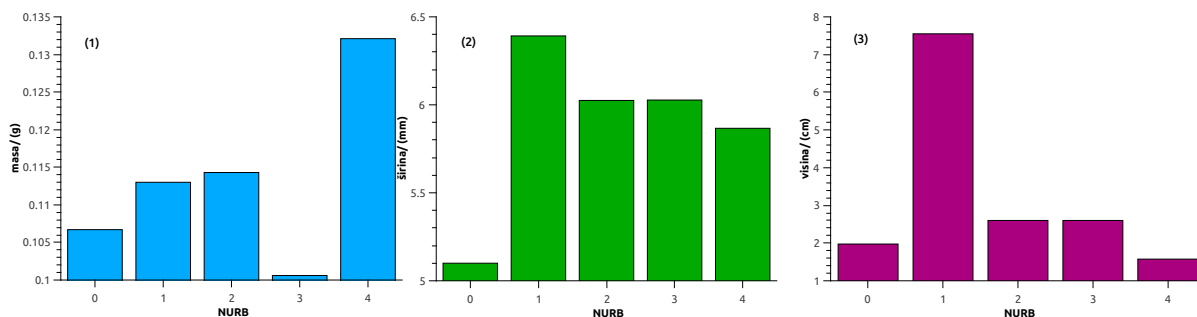
visinu biljke. NURB 2 i NURB 3 imaju lošije rezultate u usporedbi s njima, pogotovo u biomasi.

#### VI.4.5. Biljka 4

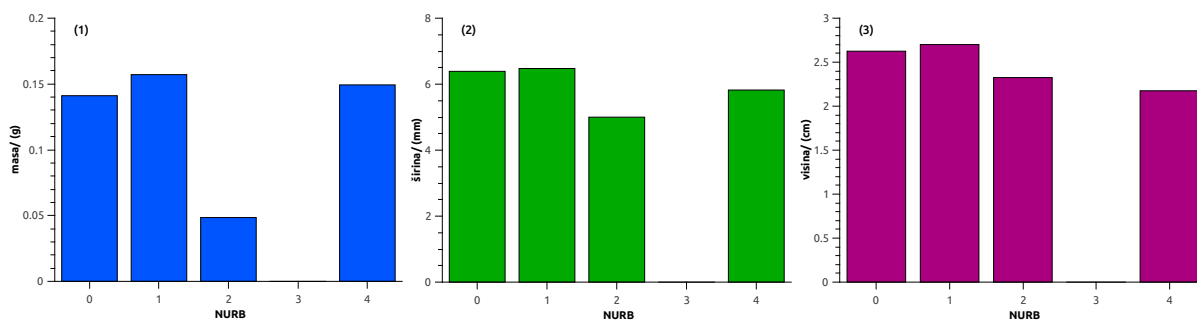
Statistika za biljku 4 (*Cichorium endivia* L., Endivia Gorse Pancaliere) je obavljeno isto kao i za prijašnje biljke. Graf na slici 30. pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 4 u laboratorijskim uvjetima.

NURB 4 je imao najpozitivniji utjecaj na biomasu biljke 4, a NURB 1 na širinu lista i visinu biljke. NURB 0 pokazuje loš utjecaj u svim mjerenim parametrima, a NURB 3 na masu. NURB 2 je prosječan u svim pogledima. Razlika u izmjerenim masama nije jako velika ( $\sim 25\%$ ), no razlika u visini izraslih biljki u NURB 1 u usporedbi sa svim ostalim NURB-ovima je jako velika ( $\sim 75\%$ ) što je teško objasniti pa se pripisuje slučajnosti ili nepoznatim parametrima.

Graf na slici 31 pokazuje obrađena mjerenja za rast biljke 4 u vanjskim uvjetima. Biljka 4 u NURB 3 nije proklijala pa za nju nemamo podatke. Izuzev manje mase izraslih biljki u NURB 2 svi ostali parametri u svim NURB-ovima pokazuju jako male razlike.



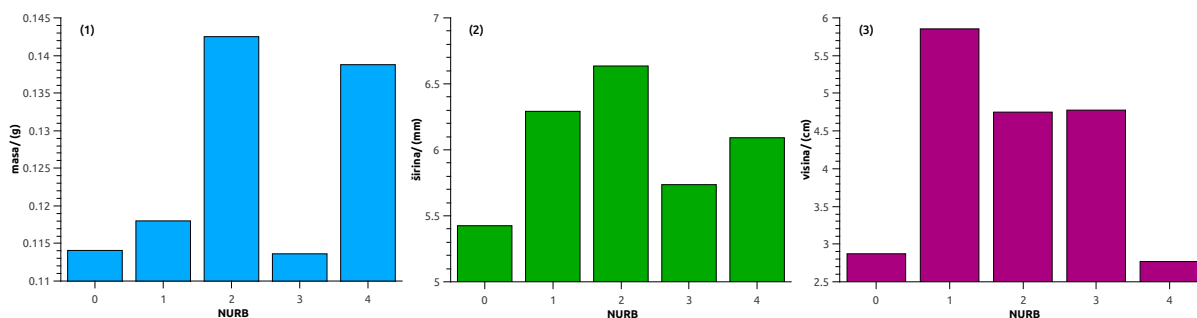
Slika 30: Biljka 4 u laboratorijskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku



Slika 31: Biljka 4 u vanjskim uvjetima. (1) izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za danu biljku, (3) srednja visina po NURB-u za danu biljku

#### VI.4.6. Statistika svih biljaka zajedno

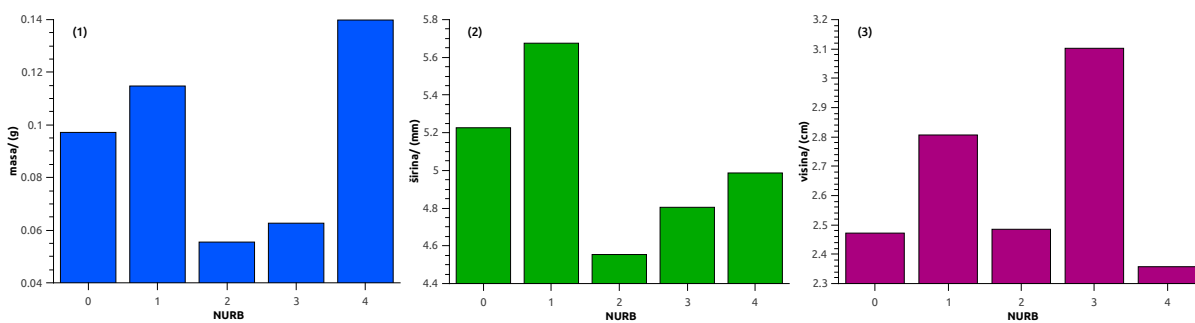
Statistika za sve četiri biljke daje bolji uvid u utjecaj NURB-ova zbog većeg broja podataka i zbog usrednjenog utjecaja specifičnih karakteristika različitih vrsta biljaka (npr. preferenca na vlažnost zemlje). Graf na slici 32. pokazuje obrađena mjerenja za rast svih razmatranih vrsta biljaka u laboratorijskim uvjetima. Iz grupne statistike se vidi da NURB 2 i NURB 4 pozitivno



Slika 32: Statistika sve četiri vrste biljaka u laboratorijskim uvjetima. (1) srednja izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za sve biljke, (3) srednja visina po NURB-u za sve biljke

utječu na prosječnu biomasu izraslih biljaka. NURB 2 jedini daje bolje rezultate za prosječnu širinu listova u usporedbi s kontrolnim NURB-om (NURB 1). U prosjeku su najviše biljke koje su izrasle u NURB 1, a one u NURB 2 i NURB 3 su niže, no daleko najniže su biljke u NURB 0 i NURB 4. Vidimo da NURB 2 ima minimalan (potencijalno pozitivan) utjecaj na rast biljaka u usporedbi s kontrolom (NURB 1). NURB 4 daje slabije rezultate od NURB 2 no ne nužno lošije od kontrole NURB 1 jer je u nekim parametrima pozitivno doprinjeo (masa), a u nekim negativno (visina). NURB 3 je imao daleko najlošije rezultate od promatranih materijala. A loši rezultati uočeni za NURB 0 se mogu objasniti utjecajem vlažnosti zemlje na rast biljaka.

Graf na slici 33 pokazuje obrađena mjerenja za rast svih razmatranih vrsta biljaka u vanjskim uvjetima. U vanjskim uvjetima je NURB 4 bolji od kontrolnih (NURB 1 i NURB 0) kada se gleda



Slika 33: Statistika sve četiri vrste biljka uvjetima. (1) srednja izmjerena bio-masa biljaka koje su izrasle, (2) srednja širina lista po NURB-u za sve biljke, (3) srednja visina po NURB-u za sve biljke

prosječna masa, a NURB 3 kada se gleda prosječna visina svih biljaka. Naizgled jedini potencijalni kandidat je NURB 4 no i taj rezultat je manje težine od onih za laboratorijska mjerenja zbog svih mogućih problema i utjecaja koje smo spomenuli s biljkama koje su rasle u vanjskim uvjetima.

## VII. ZAKLJUČAK

Nakon pomnog proučavanja svojstava tri tipa tankih filmova baziranih na germanijevim i TiN kvantnim točkama i njihovog utjecaja na rast biljaka u laboratorijskim i vanjskim uvjetima, od izdvojena 3 uzorka iz naše 3 serije, pokazano je da uzorak iz 3. serije (19) ima najbolju transmisiju a uzorak iz 2. serije (T4P4) najlošiju. Što se tiče vodljivosti iako je pokazano da zapravo niti jedan od uzoraka nema dobru vodljivost, uzorci (19) i (T4P4) su ipak malo vodljivi. Zaključeno je da staklenik s odabranim uzorkom iz serije 2 (DD12b) u prosjeku ima pozitivan utjecaj na ukupnu biomasu biljaka te srednju širinu listova, dok na visinu same biljke nema nekog utjecaja. Staklenik s uzorkom iz 2. serije (T4P4) u prosjeku ima pozitivan utjecaj na ukupnu biomasu ali negativan utjecaj na samu visinu biljke, dok na širinu listova nema poseban utjecaj. Na kraju staklenik s uzorkom iz 3. serije (19) u prosjeku ima negativan utjecaj i na biomasu i na širine listova i visinu biljke (zbog loših vanjskih uvjeta i činjenice da mnoge biljke nisu ni poklijale razmatran je samo dio eksperimenta u laboratorijskim uvjetima). Ovi rezultati dakako nisu definitivni i da bi se mogli odrediti točni utjecaji staklenika s deponiranim uzorcima na rast biljaka trebala bi se ova mjerenja ponoviti na puno više uzoraka s kontrolom dodatnih parametara kao što su vlažnost zraka i potencijalno kontroliranje same svjetlosti mijenjajući udio različitih boja (valnih duljina) čime bi se uočio utjecaj naših materijala u različitim područjima svjetlosti. Također da bi se vidio ukupan učinak staklenika s deponiranim uzorcima na rast i razvoj biljke trebao bi se pratiti cjelokupan rast biljke sve do sazrijevanja ploda. No ta razmatranja su izvan opsega ovog rada. Naš cilj je bio proučiti ima li koji od materijala među naše tri serije pogodna svojstva za solarnu ćeliju, a da u isto vrijeme nema negativan utjecaj na rast biljaka. Ovaj rad pokazuje da biljke u ovakvim staklenicima s tankim filmovima mogu opstati i dapače možda čak i bolje rasti, što daje motivaciju za daljnje proučavanje svojstava tankih filmova i njihovu optimizaciju u svrhu stvaranja ekoloških i ekonomičnih pametnih staklenika.

## VIII. ZAHVALE

Velika hvala mentorici dr.sc. Maji Mičetić na pomoći pri stvaranju i pisanju ovoga rada, na njenom strpljenju, vodstvu, savjetima te podjeljenom znanju. Također hvala svim ostalim kolegama iz Laboratorija za tanke filmove Instituta Ruđer Bošković na na potpori i spremnosti da uvijek pomognu ako zatreba. Na kraju hvala i našem mentoru dr.sc. Damiru Pajiću na njegovom doprinosu, komentarima i pomoći.



- 
- <sup>1</sup> Nekić N., Sancho-Parramon J., Bogdanović-Radović I., Grenzer J., Hübner R., Bernstorff S., Ivanda M. and Buljan M.,” Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: tuning the optical absorption by the core and shell size”, 2017 *Nanophotonics* 6 1055–1062
  - <sup>2</sup> M. Buljan et al. ,”Formation of three-dimensional quantum-dot superlattices in amorphous systems: Experiments and Monte Carlo simulations”, *Phys Rev. B* 79 035310 2009
  - <sup>3</sup> N. Nekić, I. Šarić, K. Salamon, L. Basioli, J. Sancho-Parramon, J. Grenzer, R. Hübner, S. Bernstorff, M. Petravić, and M. Mičetić, ”Preparation of non-oxidized Ge quantum dot lattices in amorphous Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and SiC matrices”, *Nanotechnology*, <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1d3c> 2019
  - <sup>4</sup> M. Buljan et al,” Ge quantum dot lattices in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers”, *J. Nanopart. Res*(2013), 15 1485,
  - <sup>5</sup> 24. S. R. C. Pinto, M. Buljan, L. Marques, J. Martín-Sánchez, O. Conde, A. Chahboun, A. R. Ramos, N. P. Barradas, E. Alves, S. Bernstorff , J. Grenzer, A. Mücklich, M. M. D. Ramos, M. J. M. Gomes, ”Influence of annealing conditions on formation of regular lattices of voids and Ge quantum dots in amorphous alumina matrix”, *Nanotechnology* 23(2012), 405605
  - <sup>6</sup> S. R. C Pinto, A. G. Rolo, M. J. M. Gomes, M. Ivanda, I. Bogdanović-Radović, J. Grenzer, A. Mücklich, D. Barber, S. Bernstorff, M. Buljan;” Formation of void lattice after annealing of Ge quantum dot lattice in alumina matrix” *Appl. Phys. Lett*(2010). 97 173113,
  - <sup>7</sup> Buljan M et al. ”Production of three-dimensional quantum dot lattice of Ge/Si core–shell quantum dots and Si/Ge layers in an alumina glass matrix ”, *Nanotechnology* 26(2015), 065602,
  - <sup>8</sup> M. Buljan, O. Roshchupkina , A. Šantić, C-. Baehtz, A. Muecklich, L. Horak, V. Vales, N. Radić, S. Bernstorff, and Joerg Grenzer, „Growth of a three-dimensional anisotropic lattice of Ge quantum dots in an amorphous alumina matrix“, *J. Appl. Cryst.* 46(2013), 709-715,
  - <sup>9</sup> N Ray, N Gupta, M. Adhikary, N. Nekić, L. Basioli, G. Dražić, S. Bernstorff & M. Mičetić , ”Influence of Structure on Electronic Charge Transport in 3D Ge Nanowire Networks in an Alumina Matrix”, *Sci Rep.* (2019) 9:5432 ,
  - <sup>10</sup> Nikolina Nekić, Jordi Sancho-Parramon, Ivančica Bogdanović-Radović, Jörg Grenzer, René Hübner, Sigrid Bernstorff, Mile Ivanda and Maja Buljan,”Ge/Si core/shell quantum dots in alumina: tuning the optical absorption by the core and shell size”,*Nanophotonics* (2017); aop,DOI 10.1515/nanoph-2016-0133,

- <sup>11</sup> "Thin Film", Merriam-Webster.com., Pristupljeno 24.3.2019., sa <https://www.merriam-webster.com/dictionary/thin>
- <sup>12</sup> Sowbiya Muneer, Eun Jeong Kim, Jeong Suk Park and Jeong Hyun Lee, "Influence of Green, Red and Blue Light Emitting Diodes on Multiprotein Complex Proteins and Photosynthetic Activity under Different Light Intensities in Lettuce Leaves (*Lactuca sativa* L.)". *International Journal of Molecular Science*(2014.), volume 15, issue 3, 4657-4670;, , Pristupljeno 2.5.2019., sa: <https://doi.org/10.3390/ijms15034657>
- <sup>13</sup> Julissa Green, "An Overview of Magnetron Sputtering",Stanford Advanced,Pristupljeno 2.5.2019., sa: <https://www.sputtertargets.net/blog/an-overview-of-magnetron-sputtering.html>
- <sup>14</sup> Josip Augustin Janeš , "Dobivanje trodimenzionalne rešetke Ge/Si jezgra/ljuska nanokristala u matrici amorfne alumine metodom magnetronskog rasprašenja", *Samostalni seminar iz istraživanja u fizici*, PMF Fizika, Zagreb,(2016.)
- <sup>15</sup> G. Renaud, R. Lazzari and F. Leroy, *Surf. Sci. Rep.* (2009), 64, 255–380. ,
- <sup>16</sup> D. Babonneau, S. Camelio, E. Vandenhecke, S. Rousselet, M. Garel, F. Pailloux and P. Boesecke, *Phys. Rev. B*(2012), 85, 235415,
- <sup>17</sup> A. Meyer, Institute of Physical Chemistry, University of Hamburg, Pristupljeno 2.5.2019., sa: <http://www.gisaxs.de>
- <sup>18</sup> Detlef Matthias Smilgies, Smith School of Chemical and Biomolecular Engineering, Cornell University,Pristupljeno 2.5.2019., sa: <https://www.classe.cornell.edu/~dms79/gisaxs/GISAXS.html>
- <sup>19</sup> M. Buljan, N. Radić, S. Bernstorff, G. Dražić, I. Bogdanović-Radović and V. Holý , *Acta Crystallogr. Sect. A*(2012), 68, 124–138,
- <sup>20</sup> [homer.zpr.fer.hr/gisaxstudio/](http://homer.zpr.fer.hr/gisaxstudio/)
- <sup>21</sup> Tanmay Tikekar,"Light Microscope Vs. Electron Microscope: A Detailed Comparison",ScienceStruck,Pristupljeno 2.5.2019., sa: <https://sciencestruck.com/light-microscope-vs-electron-microscope>
- <sup>22</sup> Texas Materials Institute,Pristupljeno 2.5.2019., sa: <http://tmi.utexas.edu/core-facilities/equipment/jeol-2010f-transmission-electron-microscope-tem/>
- <sup>23</sup> Buljan M, Jerčinović M, Siketić Z, et al. Growth of a threedimensional anisotropic lattice of Ge quantum dots in an amorphous alumina matrix. *J Appl Cryst* (2003);46:1490–500.

- <sup>24</sup> Buljan M, Radić N, Ivanda M, et al. Ge quantum dot lattices in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> multilayers. *J Nanopart Res* 2013;15:1485–98.
- <sup>25</sup> M B Cortie, J Giddings and A Dowd, "Optical properties and plasmon resonances of titanium nitride nanostructures", *Nanotechnology* 21 (2010) 115201 (8pp), doi:10.1088/0957-4484/21/11/115201

## IX. SAŽETAK

### **Primjena materijala baziranih na kvantnim točkama u izradi pametnih staklenika**

Motivacija za ovaj rad je razmotriti mogućnost konstrukcije pametnog staklenika koji bi dio sunčevog spektra potrebnog biljci za rast propuštao, a ostatak apsorbirao i pretvarao u električnu energiju. S tim ciljem razmatrane su tri serije uzoraka za koje smo imali dostupna GISAXS i TEM mjerenja. Dvije serije su napravljene s ciljem stvaranja kvantnih točaka, (1) Ge nanotočke u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici i (2) TiN nanotočke u  $\text{Si}_3\text{N}_4$  matrici, a treća s ciljem nanožica, (3) Ge nanožice u  $\text{Al}_2\text{O}_3$  matrici. Prostorna organizacija i veličinska raspodjela nanotočaka i nanožica je razmatrana analizom GISAXS i TEM mjerenja. Za veliku količinu uzoraka iz svake serije su napravljeni transmisijski spektri i IV karakteristike (samo par najboljih je prikazano u ovom radu). Na temelju obrađenih mjerenja napravljena je selekcija najperspektivnijih kandidata koji u isto vrijeme imaju pogodni transmisijski spektar za rast biljki i pogodnu IV karakteristiku koja bi dopuštala konstrukciju solarnih ćelija. Iz svake serije odabran je jedan materijal od kojeg je napravljen mini-staklenik u kojima su zasađene četiri različite vrste salata čiji smo razvoj pratili kroz period od dva tjedna. Salate su nadgledane dok su rasle u laboratorijskim i vanjskim uvjetima. Nakon dva tjedna od sađenja biljke su izvađene i pripremljene za mjerenja. Izmjereni parametri su (bio)masa, širina listova i visina izraslih biljaka. Obrađena mjerenja za masu i širinu lista (najvažniji parametri zdravog razvoja biljke) pokazuju da dva od tri filma nemaju negativnih utjecaja na rast biljaka, dapače možda imaju blagi pozitivan utjecaj. Ovim smo pokazali da je naša početna hipoteza valjana no da je potrebno daljnje istraživanje.

**Ključne riječi:** kvantne točke, tanki filmovi, nanotehnologija, solarne ćelije, obnovljivi izvori energije

## X. SUMMARY

### **Application of quantum dot-based materials in the design of smart greenhouses**

The motivation for this work was consideration of the possible construction of a smart-greenhouse which would be opaque to wavelengths of sunlight needed for plant growth, and at the same time absorb the rest of the solar spectrum and transform it into electrical energy. With that goal in mind we considered three sets of thin film materials for which we had GISAXS and TEM measurements. Two of the series thin films were created with the goal of constructing quantum dots, (1) Ge nanoparticles in a  $Al_2O_3$  matrix and (2) TiN nanoparticles in a  $Si_3N_4$  matrix, the third with the creation of nanowires, (3) Ge nanowires in a  $Al_2O_3$  matrix. Spatial organization and size distribution of nanoparticles and nanowires was investigated through GISAXS and TEM measurement analysis. A great number of samples from the three series had their transmission spectrum and IV characteristics measured (only a few of the best samples were shown in this paper). On the basis of the analyzed data a selection was made of the most promising candidates that had a favorable transmission spectrum for plant growth and an IV characteristic that is suitable for potential solar cell construction. From each of the selected materials a mini-greenhouse was made. Four different species of salad were then planted into them and their growth was monitored for a period of two weeks. The plants were first planted in laboratory conditions and afterwards in outside conditions. After the two-week growth period the plants were taken out of the soil and prepared for measurements. Measured parameters are plant (bio) mass, leaf width, and height of the plant. Analyzed data for mass and width (the most important parameters of healthy plant growth) shows that two of the three selected thin films do not have a negative impact on plant growth, and could actually have a small positive impact. This shows that our starting hypothesis is valid but further research is needed.

**Key words:** quantum dots, thin films, nanotechnology, solar cells, renewable energy sources