

Određivanje optičkog procjepa tankog filma Taucovom metodom

Miočić, Nikolina

Undergraduate thesis / Završni rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:149:665338>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-01**



Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Miočić

ZAVRŠNI RAD

Zagreb, rujan 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA ZAVRŠNE ISPITE

Kandidatkinja Nikolina Miočić

Predala je izrađen završni rad dana: 11. rujna 2024.

Povjerenstvo u sastavu:

prof. dr. sc. Jelena Macan, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

doc. dr. sc. Anita Šalić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

dr. sc. Katarina Mužina, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije

izv. prof. dr. sc. Davor Dolar, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo završni rad i odobrilo obranu završnog rada pred
povjerenstvom u istom sastavu.

Završni ispit održat će se dana: 16. rujna 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PRIJEDIPLOMSKI STUDIJ

Nikolina Miočić

ODREĐIVANJE OPTIČKOG PROCIJEPA TANKOG FILMA TAUCOVOM
METODOM

ZAVRŠNI RAD

Voditeljica rada: prof. dr. sc. Jelena Macan

Neposredna voditeljica: dr. sc. Andreja Žužić

Članovi povjerenstva:

prof. dr. sc. Jelena Macan

doc. dr. sc. Anita Šalić

dr. sc. Katarina Mužina

Zagreb, rujan 2024.

Sažetak

Cilj ovog rada je određivanje optičkog procijepa za direktni i indirektni prijelaz elektrona tri uzorka tankih filmova lantanova manganita (LaMnO_3) korištenjem Taucove, Codyjeve i Boltzmannove metode. Uzorci su pripremljeni različitim sintetskim postupcima što utječe na iznos optičkog procijepa.

Morfološke karakteristike ispitane su pretražnom elektronskom mikroskopijom (SEM), te je vidljiva nehomogenost tankih filmova na sva tri uzorka što uvelike utječe na reflektanciju i transmitanciju. Optička svojstva analizirana su UV-Vis spektroskopijom u rasponu od 380 do 800 nm. Optički procijepi teško su određivi za većinu uzoraka, te se nalaze u rasponu od 0,3 eV do 2,5 eV.

Unatoč tome što se za određivanje optičkog procijepa najčešće koriste Taucova i Codyjeva metoda, pokazalo se da Boltzmannova metoda daje reprezentativnije rezultate jer uzima u obzir cijelu krivulju, a ne vizualno određeno linearno područje. Nijedna metoda nije uspjela sigurno odrediti dolazi li do direktnog ili indirektnog prijelaza elektrona, zbog čega je potrebno provesti dodatna istraživanja ili provesti matematička modeliranja. Odabir prikladne metode za karakterizaciju optičkih svojstava novih materijala u primjeni za fotonaponske ćelije od presudne je važnosti kako bi se dobili pouzdani rezultati.

Ključne riječi:

lantanov manganit, optički procijep, perovskitne solarne ćelije, tanki filmovi, Taucova metoda

Determination of thin film bandgap by the use of Tauc's method

Abstract

The aim of this paper is to determine the band gap value for the direct and indirect electron transition of three samples of thin films of lanthanum manganite (LaMnO_3) using Tauc, Cody and Boltzmann methods. The samples are prepared by different procedures which affects the band gap value.

Morphological characteristics were examined by scanning electron microscopy (SEM), and the inhomogeneity of thin films on all three samples was visible, which greatly affects reflectance and transmittance. Optical properties were analyzed by UV-Vis spectroscopy ranging from 380 to 800 nm. Band gap values, ranging from 0.3 eV to 2.5 eV, were difficult to determine for most samples.

Although Tauc's and Cody's methods are most commonly used to determine the optical slit, Boltzmann's method has been shown to yield more representative results because it takes into account the entire curve rather than a visually defined linear region. Neither method has been able to determine for sure whether there is a direct or indirect electron transition, which requires additional research or mathematical modeling. It is important to choose the appropriate method for characterizing the optical properties of new materials in application for photovoltaic cells in order to get the most accurate results possible.

Keywords:

band gap, lanthanum manganite, perovskite solar cells, Tauc method, thin films

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DIO	3
2.1. Perovskitni spojevi	3
2.1.1. Lantanov manganit	4
2.1.2. Potencijal primjene LaMnO_3 u fotonaponskim ćelijama	5
2.2. Taucova metoda	7
2.3. Codyjeva metoda	10
2.4. Boltzmannova metoda	11
3. EKSPERIMENTALNI DIO	13
4. REZULTATI I RASPRAVA	15
4.1. SEM analiza	15
4.2. Reflektancija i transmitancija	15
4.3. Taucova metoda	16
4.3.1. Uzorak 1	16
4.3.2. Uzorak 2	18
4.3.3. Uzorak 3	20
4.4. Codyjeva metoda	22
4.5. Boltzmannova metoda	26
4.6. Usporedba tri metode određivanja optičkog procjepa	30
5. ZAKLJUČAK	32
6. LITERATURA	33

1. UVOD

Ubrzan rast populacije i postindustrijska era ističu veliku potrebu za energijom, koja je odgovorna za sve veće ekološke probleme i ekonomske izazove. U 2018. godini fosilna goriva bila su izvor za više od 80 % primarne svjetske energije te su bila odgovorna za većinu emisija stakleničkih plinova. Sunčeve zrake imaju veliki potencijal kao obnovljivi izvor energije koji može biti transformiran u električnu energiju i toplinu s minimalnim utjecajem na okoliš. Fotonaponske solarne ćelije su jedna od tehnologija s najvećim potencijalom za proizvodnju struje direktno iz sunčevog zračenja [1].

Nove tehnologije solarnih ćelija koje su dobile veliku pozornost u novijim istraživanjima su perovskitne solarne ćelije (engl. *perovskite solar cell*, PSC). Te ćelije koriste perovskitne spojeve za apsorpciju svjetlosti, a potencijal njihove primjene leži u visokoj učinkovitosti od čak 22,1 %. Od ranih faza razvoja perovskitnih solarnih ćelija, najviše proučavani perovskitni spojevi su halidni perovskiti na bazi olova sa osnovnom formulom ABX_3 , gdje je $A = CH_3NH_3^+$ (metilamonijev kation, MA^+) ili $HC(NH_2)_2^+$ (formamidinijev kation, FA^+), $B = Pb^{2+}$ i $X = I^-, Br^-, Cl^-$. Unatoč velikom potencijalu halida, prisutnost olova u spojevima predstavlja veliki rizik za ljudsko zdravlje i okoliš te je potrebno istražiti alternativne perovskitne materijale na bazi nekog drugog metala. Izazov predstavljaju i organski kationi na A-položaju u strukturi, koji zbog svoje slabe vezanosti za ostatak spoja mogu biti izrazito hlapljivi u radnim uvjetima solarnih ćelija. Također, obzirom na to da kationi sadrže $-NH_3$ funkcionalnu skupinu, higroskopni su i time skloni utjecaju vlage što uzrokuje degradaciju perovskitne strukture. Radi navedenih nedostataka, kao alternativni materijali istražuju se perovskitni oksidi [2,3].

U području perovskitnih oksida, tanki filmovi manganita istraživani su radi obećavajućih feroelektričnih i feromagnetskih svojstava te zbog svoje katalitičke aktivnosti. U posljednje vrijeme provode se istraživanja optičkih svojstava raznih manganita kako bi se utvrdilo jesu li zadovoljavajuća alternativa perovskitnim halidima [3].

Pri istraživanju novih materijala s potencijalnim korištenjem u fotonaponskim ćelijama, prvi parametar koji treba istražiti jest optički procijep. Optički procijep predstavlja minimalnu energiju potrebnu da elektron u poluvodiču prijeđe u više energetske stanje pri čemu mogu biti apsorbirani samo fotoni s energijom jednakom ili višom od energije optičkog procijepa. Idealni optički procijep materijala koji se koristi u fotonaponskim ćelijama nalazi se u rasponu 1,0 – 1,8 eV [4].

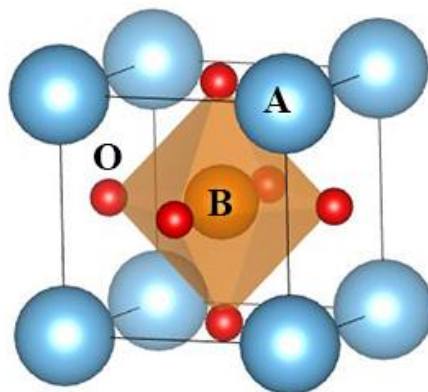
Za određivanje optičkog procijepa materijala, u znanstvenim istraživanjima se često koristi Taucova metoda zbog jednostavnosti provedbe. Ta metoda je originalno nastala za određivanje optičkog procijepa amorfnih poluvodiča poput germanija i silicija pri indirektnom prijelazu elektrona. U posljednjim desetljećima, modifikacije ove metode sve se češće koriste i za određivanje optičkog procijepa direktnog i indirektnog prijelaza elektrona kristalnih materijala. Unatoč širokoj primjeni metode, nije u potpunosti jasno kakvu elektronsku strukturu krutina treba imati da bi se metoda uspješno primijenila i dala pouzdane rezultate. U novijim istraživanjima provedenim o Taucovoj metodi, jasno je da je potrebno pronaći alternativne metode analize optičkog procijepa novih materijala za solarne ćelije [5]. Stoga je glavni cilj ovog rada ispitati primjenjivost Taucove, Codyjeve i Boltzmannove metode na određivanje optičkog procijepa tri pripremljena tanka filma lantanova manganita (LaMnO_3) i usporediti rezultate dobivene tim metodama.

2. TEORIJSKI DIO

2.1. Perovskitni spojevi

Naziv perovskit izvorno potječe od minerala kalcijevog titanata (CaTiO_3) kojeg je 1839. otkrio njemački mineralog Gustav Rose te ga nazvao tako u čast ruskom državniku i mineralogu Levu Aleksejeviču von Perovskom [6,7]. Danas se perovskitima nazivaju svi spojevi opće formule ABX_3 koji imaju istu kristalnu strukturu poput originalnog perovskita [6]. U formuli X predstavlja halid (Cl^- , Br^- , I^-) ili atom kisika te se prema tome perovskiti mogu podijeliti na perovskitne halide i perovskitne okside. Kod halida položaj A obično zauzima jednovalentni organski kation, primjerice metilamonijev kation (MA^+ , CH_3NH_3^+), dok se na položaju B nalazi dvovalentni metalni ion (Sn^{2+} , Ge^{2+} , Pb^{2+}). Perovskitnim oksidima se na položaju A nalaze kationi zemnoalkalijskih metala (Ca, Sr, Ba) ili metala rijetkih zemalja (La, Ce, Nd), dok položaj B zauzimaju kationi prijelaznih metala (Mn, Fe, Ti) oktaedarski koordinirani anionima kisika koji ih okružuju [8].

Perovskitna struktura pokazala se kao kemijski fleksibilna keramička osnova, u kojoj različite kombinacije kationa na položajima A i B i njihova supstitucija mogu poboljšati svojstva materijala poput električne vodljivosti, supravodljivosti, magnetskih i katalitičkih svojstava. Idealna perovskitna struktura je kubična (Slika 1.) pri čemu se kationi A nalaze na vrhu kocke, a kationi B u njenom središtu. Obzirom na različite ionske radijuse kationa A i B te mogućnost njihove supstitucije drugim kationima, perovskiti često odstupaju od idealne kubične strukture i kristaliziraju u drugim strukturama od kojih su najčešće ortorompska, heksagonska i romboedarska [8].



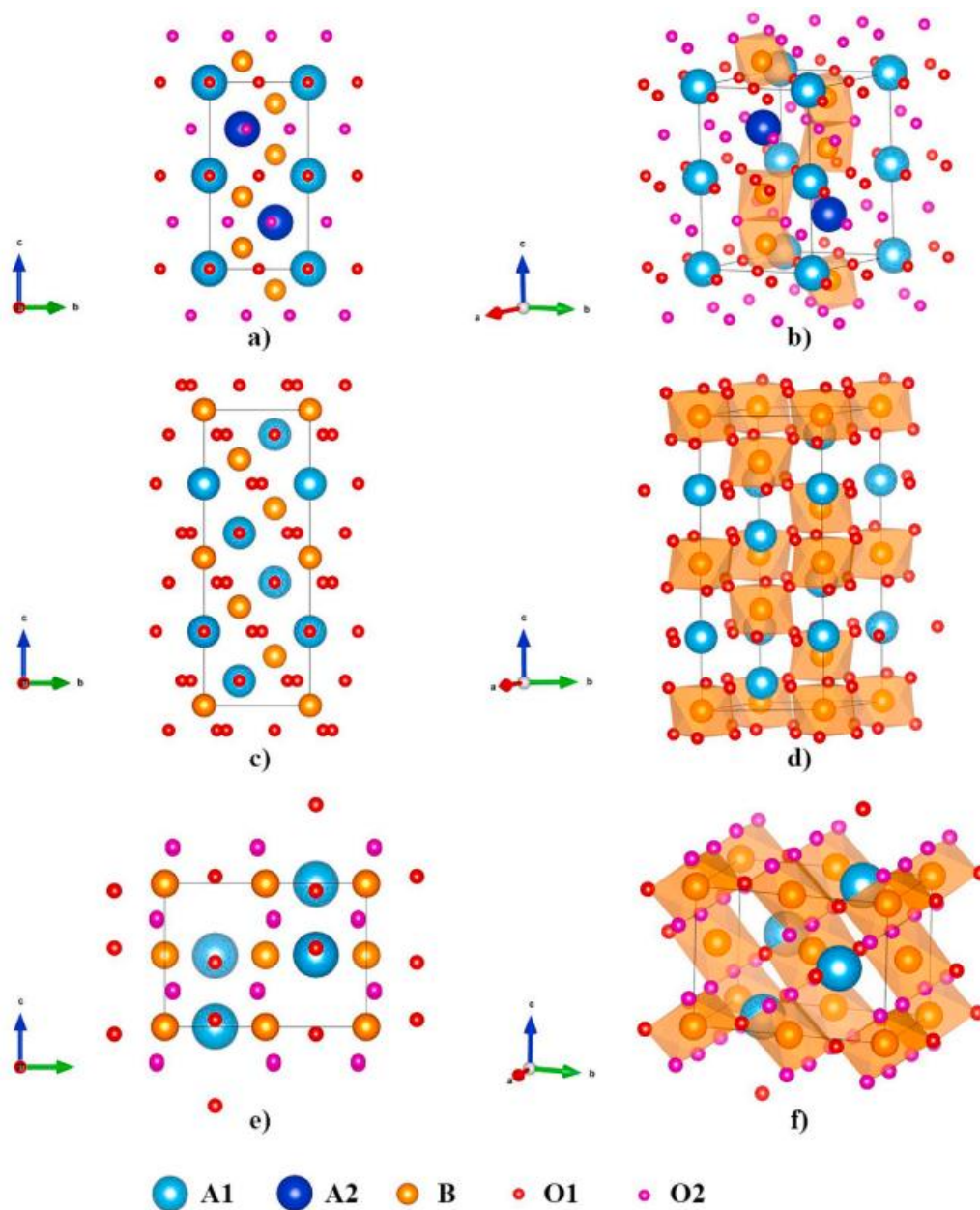
Slika 1. Idealna perovskitna kubična struktura [8]

2.1.1. Lantanov manganit

Oksidi mangana koji imaju perovskitnu strukturu opisuju se kemijskom formulom $AMnO_3$ gdje je A = npr. La ili Sr. Provedena su brojna istraživanja na perovskitnim manganitima radi njihovih zanimljivih transportnih i magnetnih svojstava koji potječu iz međudjelovanja utjecaja kristalne rešetke, naboja i mješovite valencije mangana (Mn^{3+} , Mn^{4+}) [9]. Materijali pokazuju i efekt kolosalne magnetnootpornosti (engl. *colossal magnetoresistance*, CMR), odnosno pri utjecaju primijenjenog magnetskog polja dolazi do velikih promjena u iznosu električnog otpora [10].

Lantanov manganit (LMO, $LaMnO_3$) je prototip spojeva manganita i često se koristi kao model za proučavanje njihovih različitih fizikalnih svojstava. Istraživanja pokazuju da $LaMnO_3$ može poprimiti tri različite kristalne strukture (Slika 2.), pri čemu najveći utjecaj ima temperatura pripreme materijala. Na sobnoj temperaturi LMO ima ortorompsku strukturu, pri čemu je manganov ion smješten u centru rešetke i oktaedarski okružen s anionima kisika. Povišenjem temperature, struktura se mijenja u idealnu kubičnu, dok na temperaturama iznad $736,85\text{ }^\circ\text{C}$ prelazi u romboedarsku strukturu [9]. Različite kristalne strukture posjeduju različita svojstva što je posljedica utjecaja promjene strukture i iskrivljenja kuta Mn–O–Mn veze. Iskrivljenje veze je najveće u ortorompskoj strukturi, dok je u kubičnoj strukturi ono minimalno [10].

Do pojave magnetizma u $LaMnO_3$ dolazi zbog fenomena dvostruke izmjene i super-izmjene između manganovih kationa premoštenih anionom kisika. Promatrajući magnetske momente zasebnih komponenti vidljivo je kako su niski iznosi za atome kisika i lantana, dok atom mangana ima najveći moment koji je blizu iznosa ukupnog magnetskog momenta. Proučavajući gustoće naboja dobivamo informacije o prijenosu naboja kao i o prirodi veze lantanovog manganita (kovalentna, ionska). Dolazi do hibridizacije između manganovih i kisikovih atoma što ukazuje da je između njih prisutna kovalentna veza, a raspodjela naboja oko lantanovog atoma ukazuje na ionsku vezu između kisika i lantana.



Slika 2. Grafički prikaz mogućih struktura perovskitnih spojeva, pod a) i b) prikazana je heksagonalna struktura prostorne grupe $P63/mmc$, pod c) i d) heksagonalna struktura prostorne grupe $R-3c$, a pod e) i f) prikazana je ortorombska struktura prostorne grupe $Pnma$ [8].

2.1.2. Potencijal primjene LaMnO_3 u fotonaponskim ćelijama

Kako bi pretvaranje sunčeve energije u struju preko fotonaponskog efekta bilo isplativo, materijali moraju zadovoljavati razne kriterije. Idealni materijali za solarne ćelije ne bi smjeli biti toksični za okoliš, njihova proizvodnja bi trebala biti što jeftinija i jednostavnija, te bi trebali imati dobru vodljivost nosioca naboja i biti termodinamički stabilni. Pri dizajniranju solarnih

ćelija, najvažniji parametar za određivanje potencijala materijala za korištenje jest optički procijep, koji u idealnom fotonaponskom materijalu iznosi 1,0 – 1,8 eV [4].

Energija optičkog procijepa (engl. *band gap*, E_g) definira se kao energija potrebna da elektron prijeđe iz valentne u vodljivu vrpcu [9]. Valentna vrpca predstavlja područje najviše energije elektrona pri kojoj je elektron vezan za atom, a vodljiva vrpca je područje najniže energije elektrona pri kojoj se oni mogu slobodno kretati kroz rešetku. Primjerice, kod poluvodiča je u potpunosti popunjena valentna vrpca dok je vodljiva vrpca prazna [11]. Nanočestice LaMnO_3 privlače pozornost radi jedinstvenih optičkih svojstava. Optička svojstva nanočestica posljedica su efekta kvantnog zarobljavanja do kojeg dolazi pri ograničavanju barem jedne dimenzije čestice. Pritom dolazi do pomaka u iznosu optičkog procijepa materijala zbog čega nanočestice imaju različita optička svojstva od onih u masi materijala. Otkrivanje potpunog potencijala tih svojstava ključno je za razvoj solarne tehnologije perovskitnih oksida. Istraživanja su pokazala da LaMnO_3 pokazuje svojstvo fotovodljivosti, odnosno sposobnosti materijala da provodi struju kada je izložen svjetlosti što ga čini obećavajućim kandidatom za korištenje u fotokatalizi i solarnim ćelijama. Na iznos optičkog procijepa može se utjecati na razne načine, među ostalima načinom sinteze spoja [12].

2.2. Taucova metoda

Taucova metoda originalno je razvijena za određivanje optičkog procijepa amorfni poluvodiča, odnosno za istraživanje razlike između njihovih kristalnih i amorfni struktura [13]. Posljednjih desetljeća varijacije ove metode koriste se za određivanje optičkog procijepa kristalnih poluvodiča pri direktnom i indirektnom prijelazu elektrona. S obzirom na jednostavnost izvođenja UV-Vis mjerenja potrebnih za dobivanje rezultata metoda je popularna za analize razni kristalnih struktura bez obzira na različite elektronske strukture [5]. Budući da se Taucova metoda temelji na izradi grafičkog prikaza ovisnosti apsorpcijskog koeficijenta materijala o energiji fotona, u nastavku će biti objašnjeni fenomeni apsorpcije fotona i direktnog i indirektnog prijelaza pobuđeni elektrona.

Elektroni se pobuđuju apsorpcijom fotona te dolazi do prijelaza elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu pri čemu nastaje šupljina u valentnoj vrpce na mjestu gdje se nalazio elektron. Ovisno o vrsti i debljini poluvodiča i energiji fotona, pri kontaktu materijala i fotona može doći i do pojave transmisije i refleksije. Zakon očuvanja energije opisuje odnos upadnog, apsorbiranog, reflektiranog i transmitiranog zračenja:

$$I_0 = I_A + I_T + I_R \quad (1)$$

gdje je: I_0 – intenzitet upadnog zračenja, I_A – intenzitet apsorbiranog zračenja, I_T – intenzitet transmitiranog zračenja, I_R – intenzitet reflektiranog zračenja.

Reflektancija i transmitancija su bezdimenzijske veličine koje govore o svojstvima površine materijala. Reflektancija (R) predstavlja omjer toka zračenja reflektiranog iz materijala i upadnog toka zračenja:

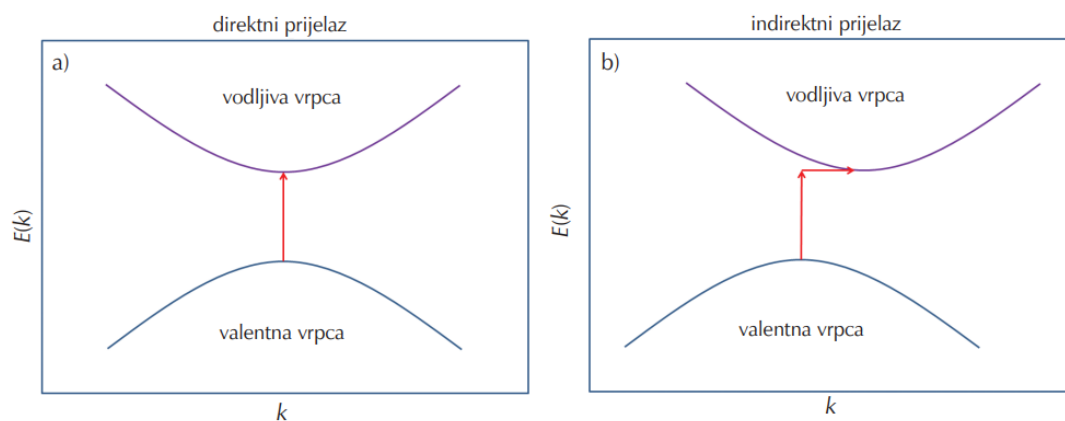
$$R = \frac{I_R}{I_0} \quad (2)$$

Transmitancija (T) predstavlja omjer toka zračenja koji prođe kroz medij i upadnog toka zračenja:

$$T = \frac{I_T}{I_0} \quad (3)$$

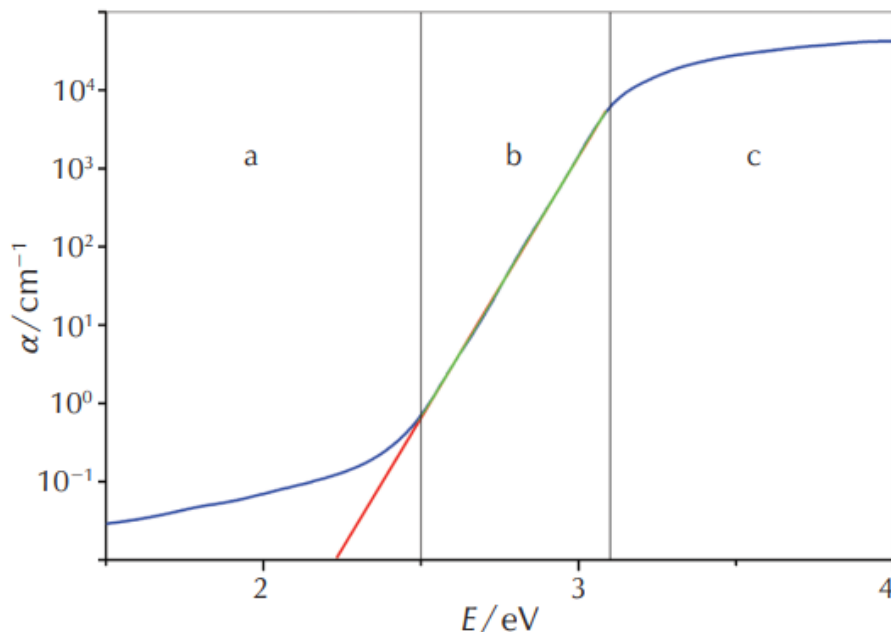
Elektroni posjeduju svojstva čestice i vala te s obzirom na to za apsorpciju fotona osim energije u obzir treba uzeti i impuls elektrona i fotona. Pri kontaktu fotona i elektrona treba biti očuvana energija i impuls. Impuls elektrona u kristalnoj rešetci definiran je \vec{k} vektorom (valni vektor) koji opisuje iznos i smjer elektrona koji se kreće kao val. S obzirom na poziciju valni vektora maksimuma valentne i minimuma vodljive vrpce razlikujemo direktni i indirektni prijelaz elektrona (Slika 3.). Kod direktnog prijelaza elektrona valni vektori vodljive i valentne

vrpce nalaze se u ravni te elektron može prijeći iz višeg u niže energetske stanje bez promjene impulsa. Do indirektnog prijelaza dolazi kada valni vektori vodljive i valentne vrpce nisu jednaki zbog čega se mora promijeniti impuls elektrona te je tada apsorpcija fotona popraćena emisijom ili apsorpcijom fonona. Fonon je kvantna kvazičestica koja opisuje vibracije atoma u kristalnoj rešetci. Indirektni prijelazi manje su česti od direktnih prijelaza s obzirom na to da za indirektni prijelaz treba doći do promjene valnog vektora pomoću interakcija s oscilacijama kristalne rešetke [11].



Slika 3. Shematski prikaz direktnog i indirektnog prijelaza elektrona preko zabranjene zone [11]

Iznos energije zabranjene zone poluvodiča pri direktnim i indirektnim prijelazima moguće je dobiti iz grafičkog prikaza ovisnosti koeficijenta apsorpcije o energiji fotona (Slika 4.). Grafički prikaz sastoji se od tri dijela: a) područje u kojem fotoni nemaju dovoljnu energiju za prijelaz elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpca (područje slabe apsorpcije); b) područje u kojem dolazi do naglog porasta apsorpcijskog koeficijenta koji je eksponencijalno ovisan o energiji fotona (prijelazno područje); c) područje u kojem fotoni imaju dovoljnu energiju da izazovu ekscitaciju elektrona u vodljivu vrpca (područje snažne apsorpcije).



Slika 4. Opći prikaz grafičke ovisnosti apsorpcijskog koeficijenta o energiji upadnog fotona [11]

Grafička ovisnost općenito se može prikazati formulom:

$$(\alpha \cdot hv)^n = C_1(hv - E_g), \quad (4)$$

gdje je: α – linearni apsorpcijski koeficijent, hv – energija upadnog fotona, E_g – iznos optičkog procijepa, n – konstanta koja ovisi o vrsti prijelaza te iznosi 2 za direktni i $\frac{1}{2}$ za indirektni prijelaz, C_1 – konstanta proporcionalnosti. Energija upadnog fotona jednaka je umnošku Planckove konstante ($h = 4,126 \cdot 10^{-15}$ eVs) i frekvencije ($\nu = c/\lambda$) iz čega slijedi:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = \frac{4,13 \cdot 10^{-15} \text{ eVs} \cdot 2,99 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}}{\lambda / \text{m}} = \frac{1,24 \cdot 10^{-6} \text{ eVm}}{\lambda / \text{m}} = \frac{1240 \text{ eVnm}}{\lambda / \text{nm}} \quad (5)$$

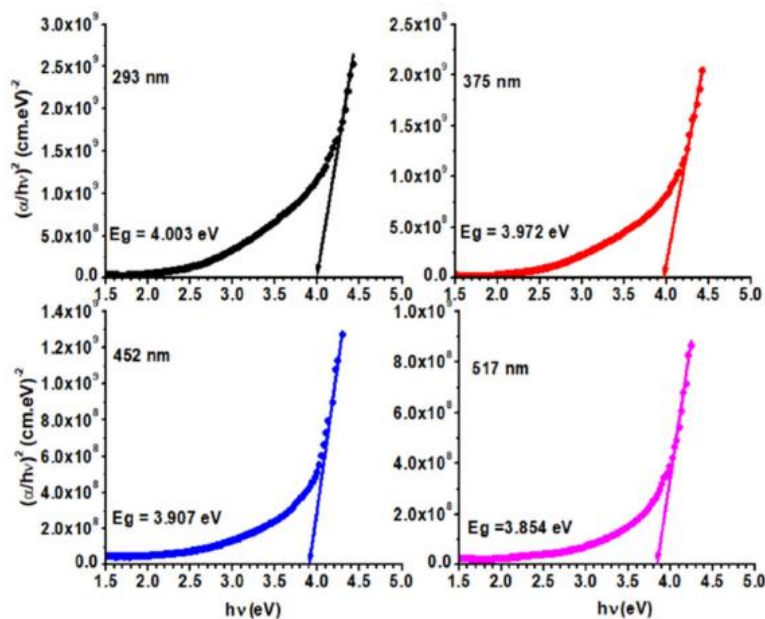
Ekstrapolacijom linearnog dijela krivulje ovisnosti $(\alpha \cdot hv)^n$ o energiji fotona na apscisu dobiva se iznos optičkog procijepa materijala. U stvarnosti su grafički prikazi rijetko savršeni pa je otežano određivanje područja linearnosti što dovodi do velikih razlika u iznosima procijepa zbog čega je potrebno naći preciznije metode određivanja optičkog procijepa materijala [11].

2.3. Codyjeva metoda

Codyjeva metoda je varijacija Taucove metode koja je nastala kako bi se smanjio velik nedostatak Taucove metode, odnosno problem pronalaska linearnog područja u eksperimentalnim podacima. Istraživano je kako debljina filma utječe na iznos optičkog procijepa te je zaključeno kako se Taucov optički procijep povećava smanjivanjem debljine filma materijala [14]. Razlika između Taucove i Codyjeve metode je u tome što se Taucova metoda bavi analizom optičkog procijepa poluvodiča pomoću količine gibanja elektrona i fotona, dok se Codyjeva metoda zasniva na matematičkoj aproksimaciji koja opisuje stalni dipolni moment unutar materijala. Dipolni moment je vektor koji predstavlja razdvajanje pozitivnog i negativnog električnog naboja u molekuli ili kristalu. Promjena aproksimacije elementa matrice rezultira drukčijim izrazom za apsorpcijski koeficijent:

$$\sqrt{\alpha/h\nu} \propto (h\nu - E_g) \quad (6)$$

Optički procijep dobiva se ekstrapolacijom linearnog dijela grafičkog prikaza ovisnosti $(\alpha/h\nu)^n$ o E na os apscisu. Pritom koeficijent n poprima iste vrijednosti kao i u Taucovoj metodi; 2 za direktni prijelaz i $1/2$ za indirektni prijelaz elektrona. Iznosi procijepa dobiveni na ovaj način pokazuju zanemariv utjecaj debljine filma istraživanog materijala [15].



Slika 5. Opći grafički prikaz Codyjeve ovisnosti [16]

2.4. Boltzmannova metoda

U Taucovoj i Codyjevoj metodi iznosi optičkih procijepa pod utjecajem su apsorpcijskog koeficijenta i kasnije analize rezultata. Iznos apsorpcijskog koeficijenta uvelike ovisi o eksperimentalnim aspektima uzorka poput debljine materijala, ali i o matematičkom izrazu koji je odabran za izračun koeficijenta. Također, čak i uz točan grafički prikaz, vrijednosti E_g mogu se uvelike razlikovati s obzirom na raspon koji je odabran za provođenje linearne regresije. Boltzmannova metoda predstavlja alternativni način za određivanje E_g poluvodiča koristeći isključivo eksperimentalne podatke o reflektanciji i transmitanciji materijala čime se izbjegava utjecaj $\alpha(E)$ spektra i manjka specifičnih pravila za određivanje raspona linearnosti. Može se koristiti i za direktne i za indirektne prijelaze elektrona [17].

U Boltzmannovoj metodi izrađuje se grafički prikaz ovisnosti apsorpcije (α)ⁿ o energiji fotona (E) te dobiveni graf ima S oblik krivulje. Konstanta n ovisi o tipu prijelaza elektrona i također iznosi 2 za direktni i ½ za indirektni prijelaz. Ukupna apsorpcija funkcija je energije fotona i dana je jednadžbom:

$$\alpha(E) = +\frac{1}{d} \ln \left[\frac{(1-R)^2}{2T} + \sqrt{\frac{(1-R)^4}{4T^2} + R^2} \right], \quad (7)$$

gdje je d duljina puta svjetlosti; R je reflektancija; a T je transmitancija. Ako se krivulja ovisnosti ukupne apsorpcije o energiji fotona prilagodi sigmoidalnoj Boltzmannovoj funkciji dobiva se:

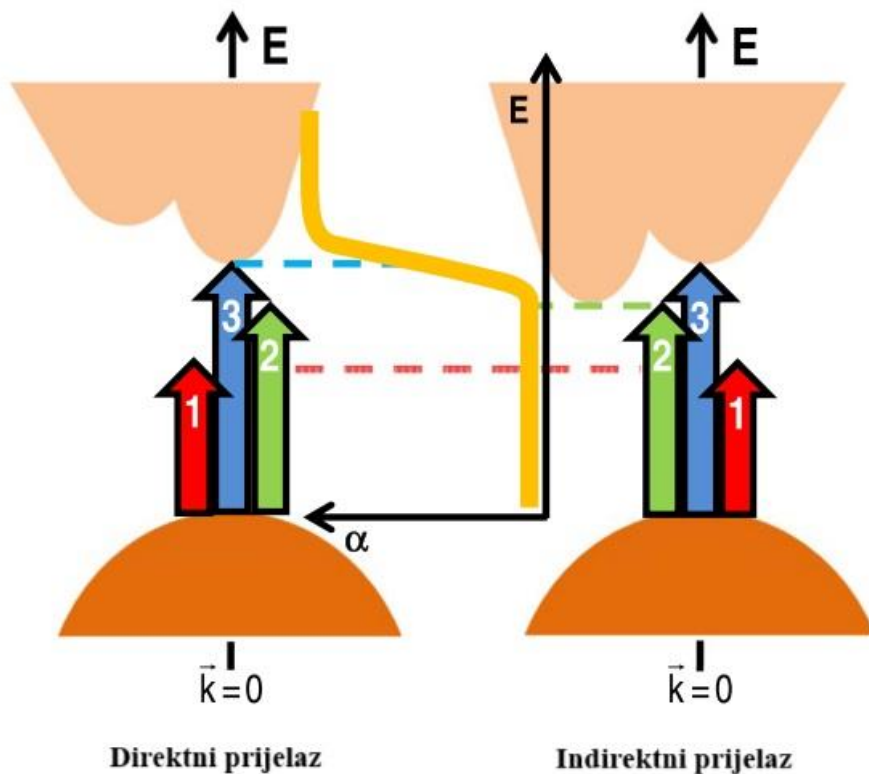
$$\alpha(E) = \alpha_{\max} + \frac{\alpha_{\min} - \alpha_{\max}}{1 + \exp\left(\frac{E - E_0^{\text{Boltz}}}{\delta E}\right)}, \quad (8)$$

gdje α_{\min} i α_{\max} označavaju minimum, odnosno maksimum apsorpcijskog koeficijenta; E_0^{Boltz} je iznos energije pri kojem se koeficijent apsorpcije nalazi na polovici između α_{\min} i α_{\max} ; δE govori o nagibu sigmoidalne krivulje. Istraživanja potvrđuju postojanje centralne energije (točka infleksije Boltzmannove funkcije) E_0^{Boltz} oko koje se odvija većina optičkih prijelaza te se E_g određuje iz empirijskog odnosa:

$$E_g^{\text{Boltz}} = E_0^{\text{Boltz}} - n^{\text{Boltz}} \times \delta E, \quad (9)$$

gdje je n^{Boltz} konstanta koja za direktni prijelaz i iznosi 0,3 dok za indirektni prijelaz iznosi 4,3.

Grafički prikaz ovisnosti $(\alpha)^n$ o energiji fotona, E (Slika 6.), može se podijeliti na tri različita područja koja opisuju direktne i indirektne prijelaze elektrona iz valentne u vodljivu vrpce: 1 – područje niske energije gdje ne dolazi do apsorpcije; 2 – područje u kojem započinje proces apsorpcije fotona zbog prisutnosti defekata (u poluvodičima s direktnim prijelazom) ili zbog procesa izazvanih interakcijom s fononima (kod poluvodiča s indirektnim prijelazom); 3 – područje visoke apsorpcije limitirano s E_0^{Boltz} koji je točka infleksije Boltzmannove funkcije [17].



Slika 6. Pojednostavljeni energetski dijagram valentne i vodljive vrpce. Prikazan je direktni i indirektni prijelaz kao i općenita shema Boltzmannove krivulje [17].

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Određivanje energije optičkog procijepa provedeno je korištenjem Taucove, Codyjeve i Boltzmannove metode na tri prethodno pripremljena tanka filma lantanovog manganita. Prvi uzorak pripremljen je prema postupku opisanom u radu Žužić i sur. [3]. Drugi uzorak pripremljen je u okviru diplomskog rada Tee Vlašić [18] gdje je imenovan kao uzorak IPL_lim2_3. Treći uzorak pripremljen je u diplomskom radu Pauline Kafadar [19] pod nazivom LMO_lim3_IPL. Za sva tri uzorka provedena je morfološka analiza te su izmjerena optička svojstva.

Morfologija pripremljenih tankih filmova istražena je metodom pretražne elektronske mikroskopije (engl. *scanning electron microscopy*, SEM) na mikroskopu Tescan Vega 3 Easyprobe pri radnom naponu od 10 kV. Kako bi se osigurala dobra električna vodljivost, pripremljeni tanki filmovi su prije SEM analize napareni smjesom zlata i paladija.

Optička svojstva uzoraka, odnosno optička reflektancija i transmitancija izmjerene su na Institutu „Ruđer Bošković“ u Zavodu za fiziku materijala. Mjerenje je provedeno UV-Vis spektroskopijom u rasponu od 380 do 800 nm pomoću ksenonske (Xe) lampe sa snagom od 150 W kao izvor svjetlosti i Ocean Optics HR4000 spektrometrom opremljenim integracijskom sferom.

Rezultati mjerenja optičkih svojstava su tekstualne datoteke s podacima o transmitanciji i reflektanciji uzoraka tankih filmova te s podacima o transmitanciji stakla kao podloge u rasponu valnih duljina od 380 do 800 nm. Tako prikupljeni podaci obrađeni su u softverskom paketu Origin 8.5 u svrhu određivanja optičkih procijepa pomoću tri različite metode. Za sve metode prema formuli (4) izračunata je energija upadnog fotona te su se zatim odredile vrijednosti apsorbanције prema formuli:

$$\alpha = \frac{-\log T + \log T_s + \log(1-R)}{0,434}, \quad (10)$$

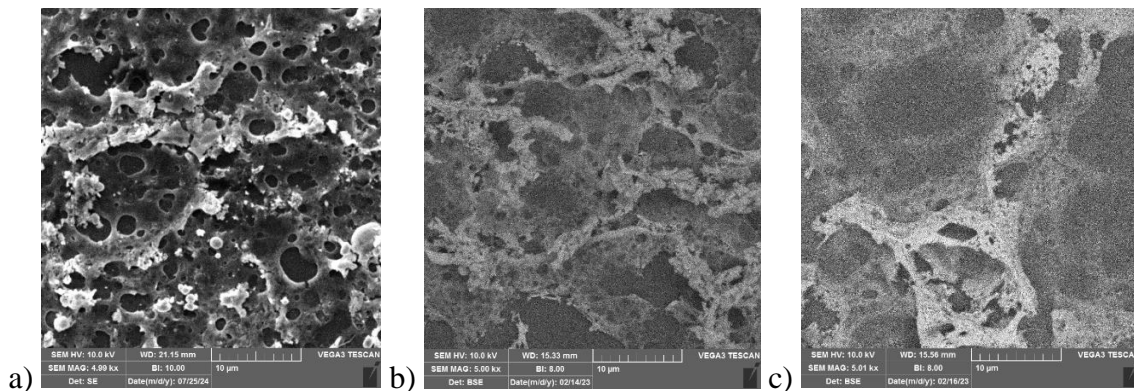
gdje je T_s transmitancija stakla. Za Taucovu metodu prikazana je grafička ovisnost $(\alpha \cdot E)^n$ o E te su vizualno određena linearna područja. Postavljene su granice područja linearnosti kako bi se linearnom regresijom dobila jednadžba pravca zajedno s koeficijentom linearnosti R^2 . Ekstrapolacijom dobivenog pravca na apscisu dobivaju se iznosi optičkog procijepa. U Codyjevoj metodi izrađen je grafički prikaz ovisnosti $(\alpha/E)^n$ o E te je također određeno linearno područje iz kojeg je dobivena jednadžba pravca pomoću koje su dobiveni iznosi optičkog procijepa za ovu metodu. U Boltzmannovoj metodi izrađen je grafički prikaz α^n o E te je softverski provedeno opisivanje krivulje eksperimentalnih podataka Boltzmannovom

funkcijom iz čega su dobiveni parametri krivulje. Iznos optičkog procijepa određen je prema formuli (9).

4. REZULTATI I RASPRAVA

4.1. SEM analiza

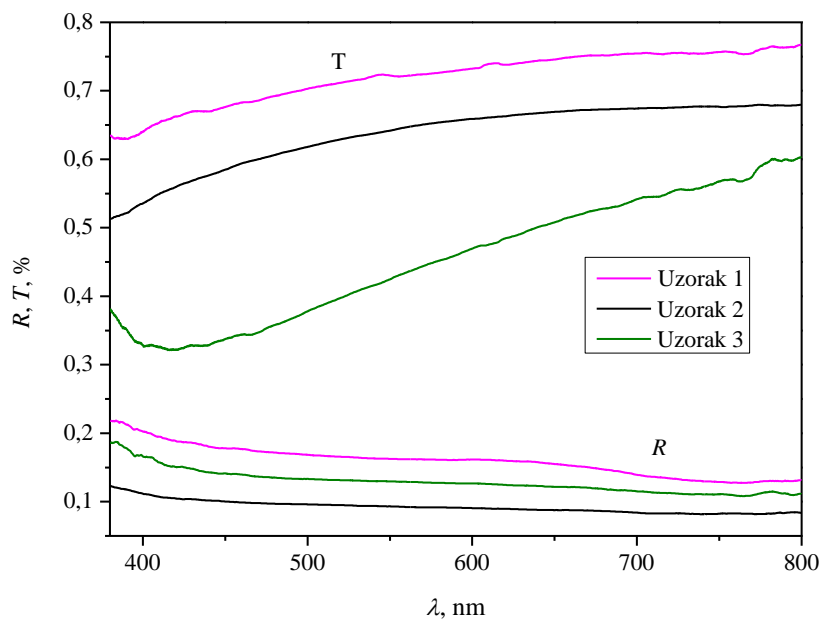
Na slici 7. prikazane su SEM mikrografije uzoraka tankih filmova LaMnO_3 . Na površinama sva tri uzorka vidljive su razne nehomogenosti poput šupljina i pukotina. Vidljive šupljine su direktna posljedica sintetskog postupka, tj. oslobađanja plinova pri izlaganju tankih filmova intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti (engl. *intense pulsed light*, IPL) za uzorke 1 i 2, tj. oslobađanja plinova pri žarenju filma za uzorak 3. Budući da je za nastanak manganitne faze potrebna veća količina energije, taj završni korak sinteze koji dovodi do nastanka hrapave površine nije moguće izbjeći.



Slika 7. SEM mikrografije tankih filmova LaMnO_3 pod povećanjem 5000x za a) uzorak 1, b) uzorak 2 i c) uzorak 3

4.2. Reflektancija i transmitancija

UV-Vis spektroskopijom u rasponu valnih duljina od 380 do 800 nm izmjerene su reflektancija i transmitancija uzoraka tankih filmova LaMnO_3 . Na slici 8. prikazan je grafički prikaz ovisnosti reflektancije (R , %) i transmitancije (T , %) o valnoj duljini (λ , nm). Vrijednosti reflektancije relativno su niske te opadaju s porastom valne duljine, što je posljedica hrapavosti površine i nehomogenosti prikazanih rezultatima SEM analize. Transmitancija se povećava porastom valne duljine za uzorke 1 i 2, dok kod uzorka 3 prije porasta dolazi do pada transmitancije.

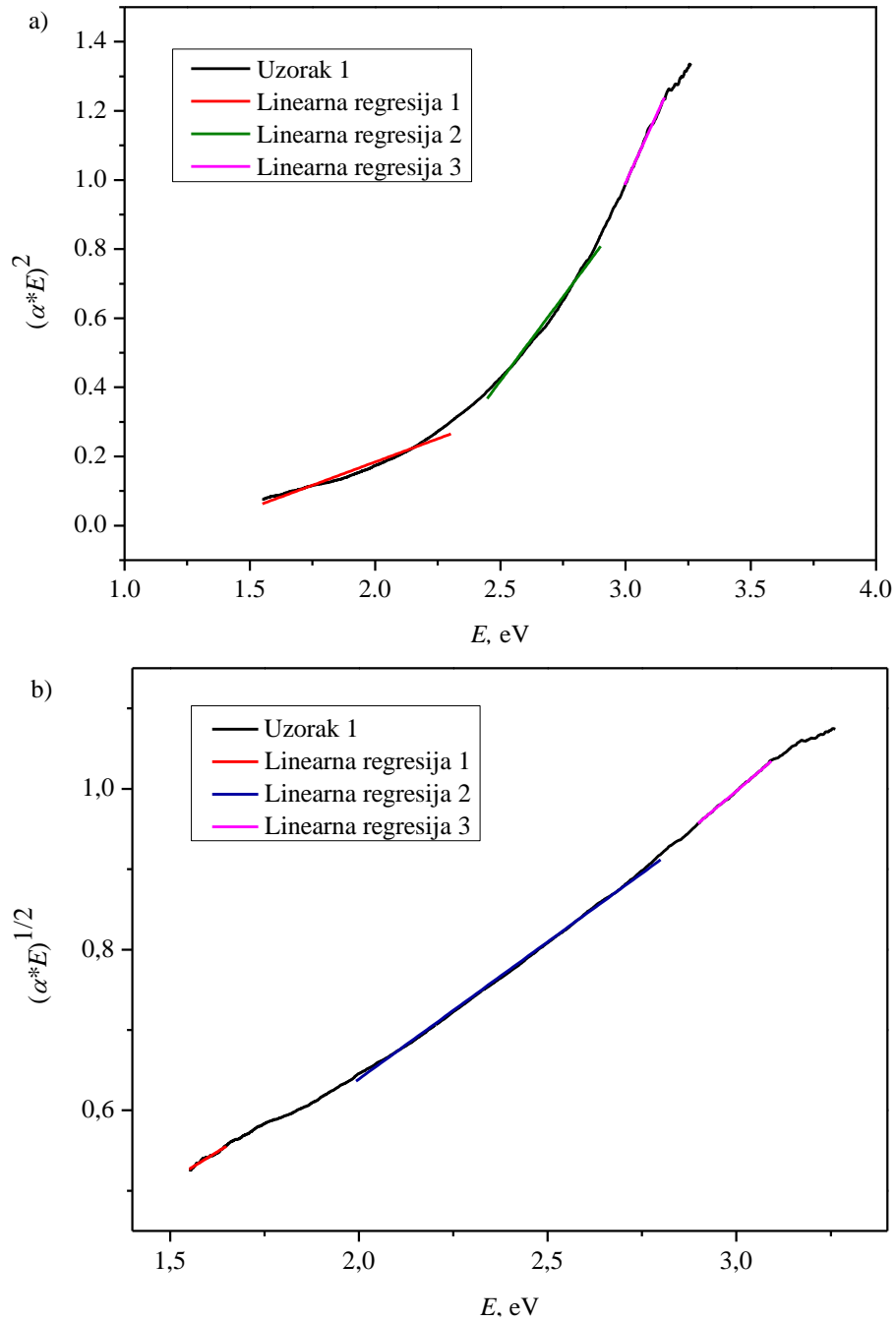


Slika 8. Grafički prikaz ovisnosti reflektancije i transmitancije o valnoj duljini za sva 3 uzorka

4.3. Taucova metoda

4.3.1. Uzorak 1

Taucovom metodom određeni su iznosi optičkih procijepa za direktni i indirektni prijelaz elektrona. Grafički prikaz za direktni i indirektni prijelaz elektrona prvog uzorka dan je na slici 9. Na grafu su vizualnim pregledom uočena tri linearna područja za koja je zatim softverski provedena linearna regresija. U Tablici 1. prikazane su jednadžbe pravaca i pripadajuće vrijednosti optičkih procijepa za direktni i indirektni prijelaz za Uzorak 1.



Slika 9. Grafički prikaz Taucove ovisnosti za a) direktni i b) indirektni prijelaz elektrona uzorka 1

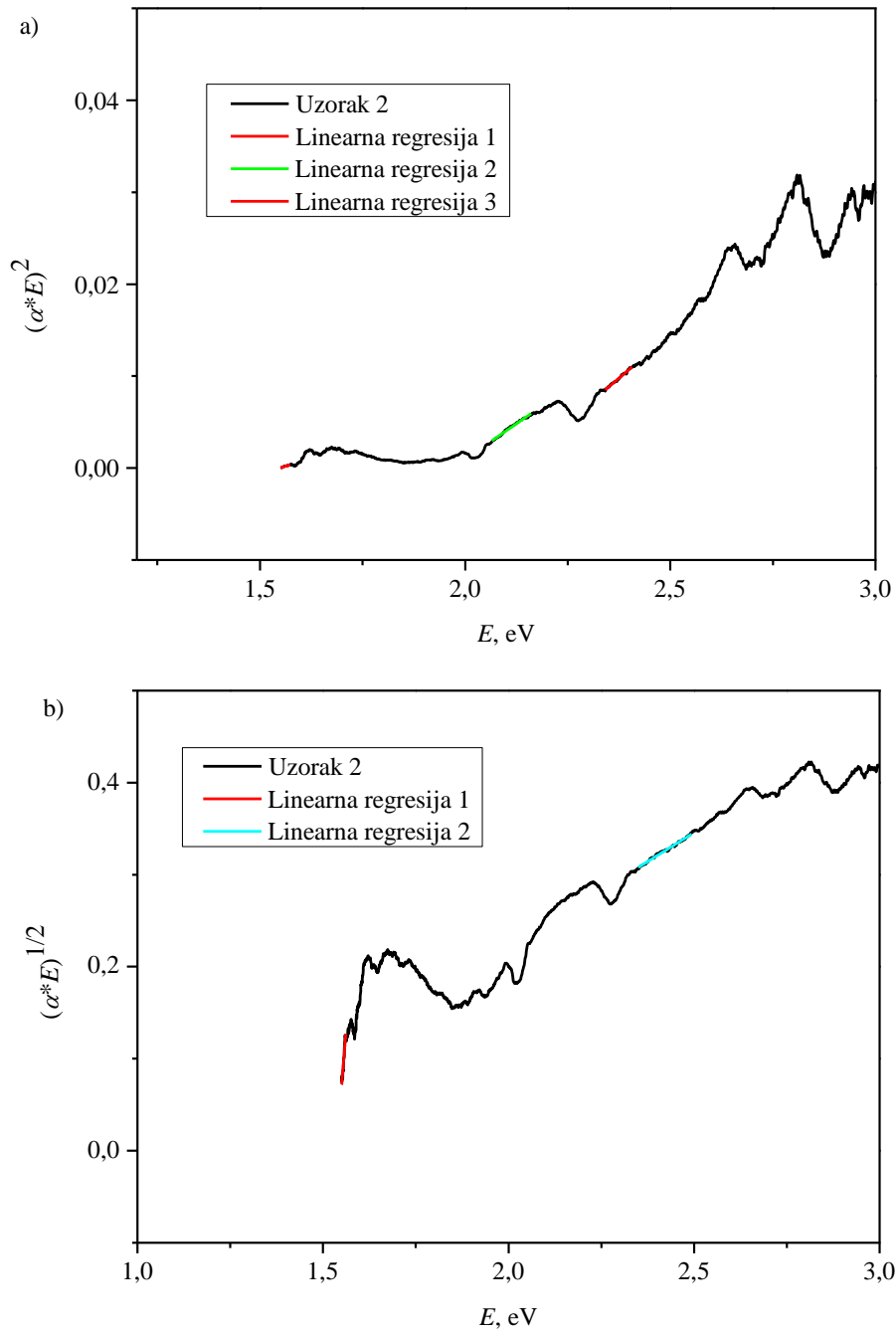
Tablica 1. Vrijednosti optičkog procijepa za odabrane raspone podataka uzorka 1

	Raspon (E), eV	Jednadžba pravca	R^2	Optički procijep (E_g), eV
Direktni prijelaz				
1	1,55 – 2,30	$y = 0,26894x - 0,35392$	0,96568	1,316
2	2,45 – 2,90	$y = 0,97292x - 2,01401$	0,99079	2,070
3	3,00 – 3,15	$y = 1,59171x - 3,78325$	0,99679	2,377
Indirektni prijelaz				
1	1,55 – 1,65	$y = 0,28817x + 0,0801$	0,97602	-0,278
2	2,00 – 2,80	$y = 0,34133x - 0,0437$	0,99896	0,128
3	2,90 – 3,10	$y = 0,40095x - 0,2054$	0,99933	0,512

Prema dobivenim iznosima optičkog procijepa može se reći da u Uzorku 1 dolazi do direktnog prijelaza elektrona, a optički procijep nalazi se između 1,3 i 2,4 eV.

4.3.2. Uzorak 2

Na slici 10. dan je grafički prikaz Taucove ovisnosti za direktni i indirektni prijelaz uzorka 2. Vizualno su određena tri linearna područja za direktni te dva za indirektni prijelaz. Iznosi optičkih procijepa zajedno s jednadžbama pravaca prikazani u Tablici 2.



Slika 10. Grafički prikaz Taucove ovisnosti za a) direktni i b) indirektni prijelaz uzorka 2

Tablica 2. Vrijednosti optičkog procijepa odabranih raspona uzorka 2

	Raspon (E), eV	Jednadžba pravca	R^2	Optički procijep (E_g), eV
Direktni prijelaz				
1	1,55 – 1,57	$y = 0,01441x - 0,02232$	0,91835	1,549
2	2,06 – 2,16	$y = 0,03096x - 0,06096$	0,98834	1,969
3	2,34 – 2,40	$y = 0,0379x - 0,08024$	0,9856	2,117
Indirektni prijelaz				
1	1,55 – 1,56	$y = 4,91386x - 7,54589$	0,91574	1,536
2	2,35 – 2,49	$y = 0,25102x - 0,28186$	0,98903	1,123

Prema dobivenim iznosima optičkog procijepa za Uzorak 2 ne može se odrediti dolazi li do direktnog ili indirektnog prijelaza elektrona, a optički procijep nalazi se između 1,1 i 2,1 eV.

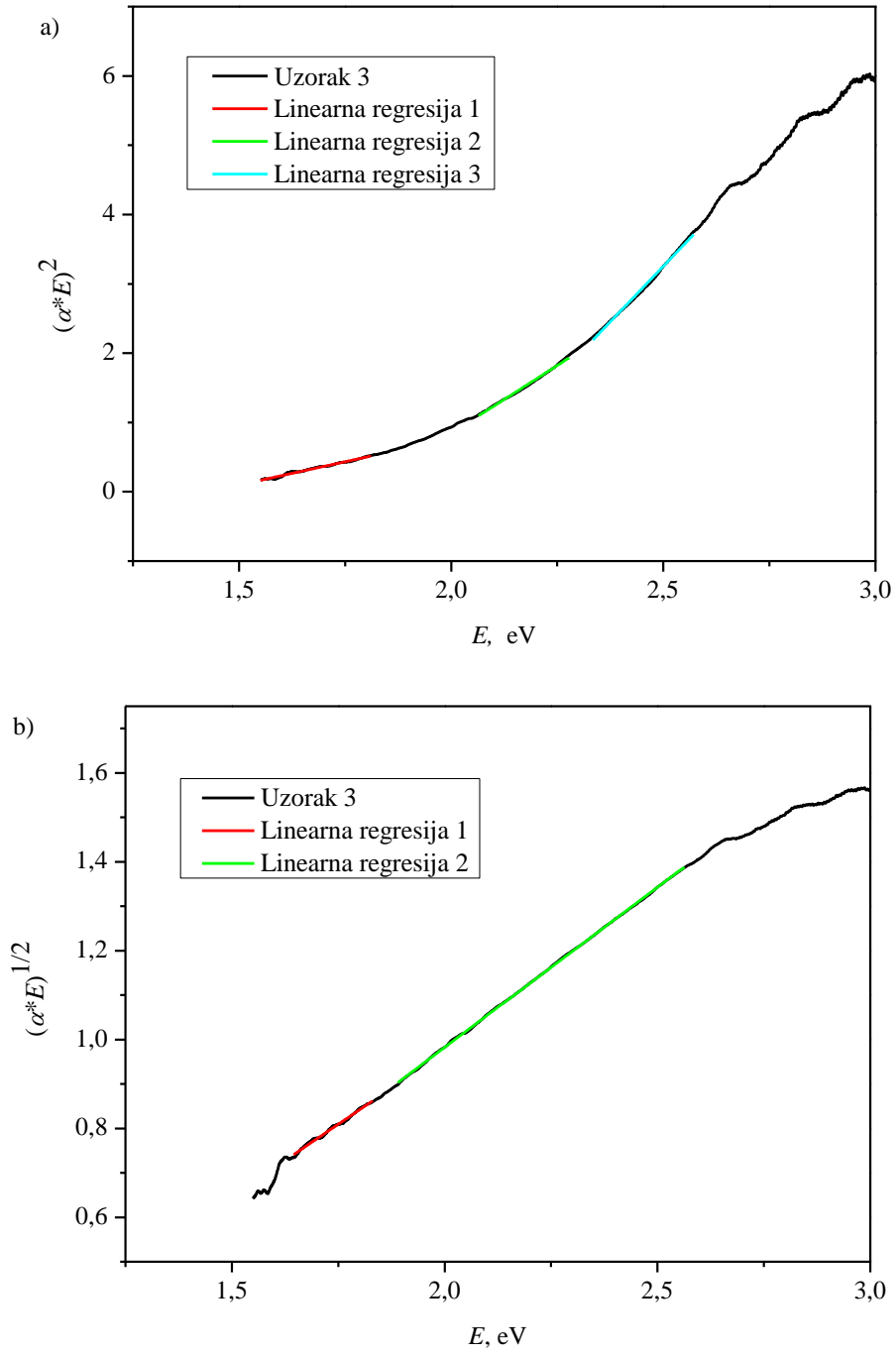
4.3.3. Uzorak 3

Na slici 11. nalazi se grafički prikaz Taucove ovisnosti za direktni prijelaz uzorka 3 gdje su vizualno određena tri odnosno dva linearna područja. U Tablici 3. prikazani su iznosi optičkih procijepa.

Tablica 3. Vrijednosti optičkog procijepa odabranih raspona uzorka 3

	Raspon (E), eV	Jednadžba pravca	R^2	Optički procijep (E_g), eV
Direktni prijelaz				
1	1,55-1,80	$y = 1,34026x - 1,91215$	0,98613	1,427
2	2,06-2,27	$y = 3,925x - 7,009$	0,99596	1,786
3	2,33-2,57	$y = 6,4147x - 12,78$	0,99648	1,992
Indirektni prijelaz				
1	1,64-1,83	$y = 0,6511x - 0,330$	0,9915	0,507
2	1,89-2,56	$y = 0,720x - 0,45816$	0,99985	0,636

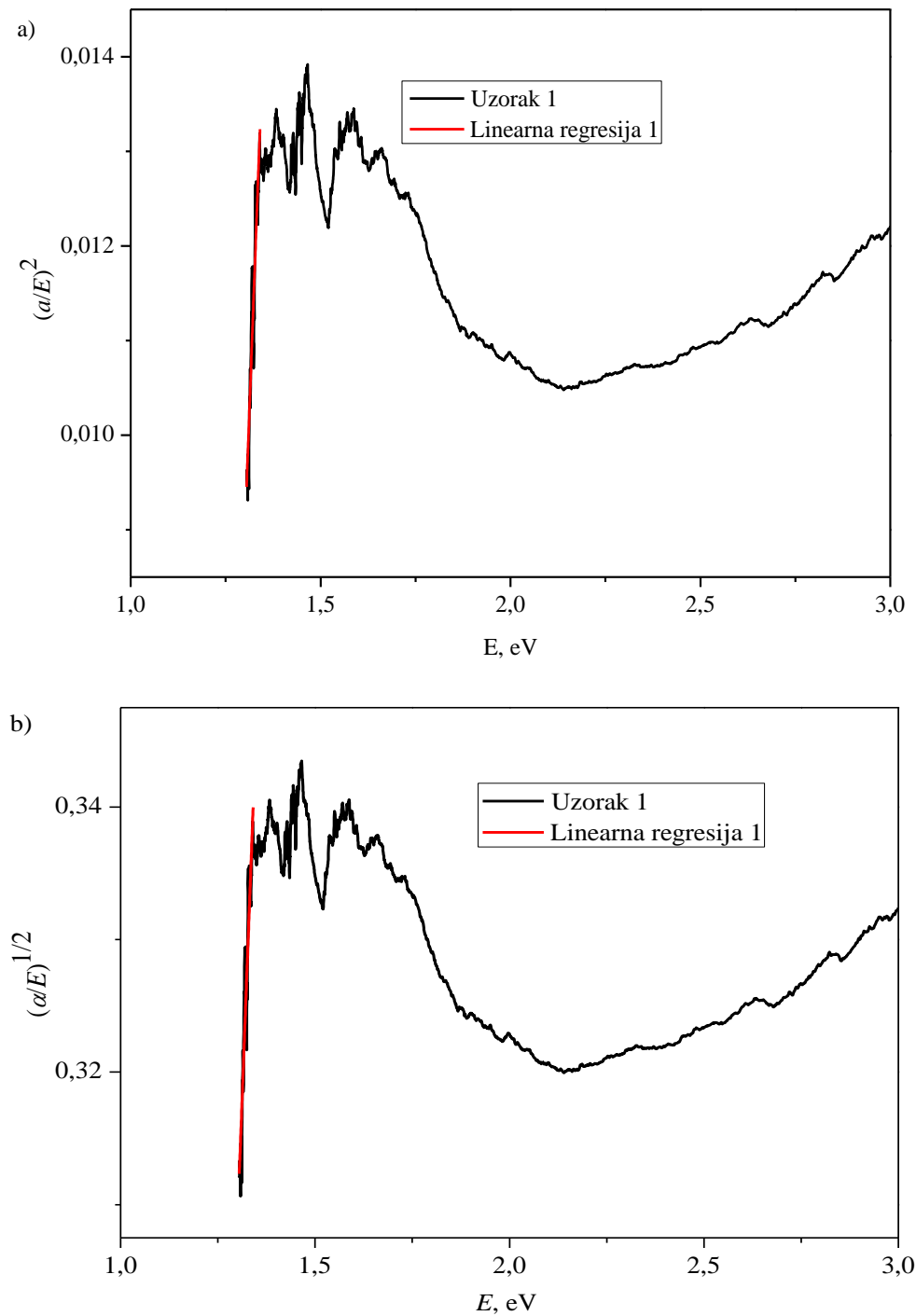
Prema dobivenim iznosima optičkog procijepa za Uzorak 3 ne može se odrediti dolazi li do direktnog ili indirektnog prijelaza elektrona, a optički procijep nalazi se između 0,5 i 2,0 eV.



Slika 11. Grafički prikaz Taucove ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz uzorka 3

4.4. Codyjeva metoda

Slika 12. prikazuje grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za direktni i za indirektni prijelaz uzorka 1, a linearno područje određeno je vizualno. U Tablici 4. nalaze se jednadžbe pravca i iznosi optičkih procijepa za direktni i indirektni prijelaz sva 3 uzorka. Na temelju rezultata za uzorak 1 nije moguće odrediti radi li se o direktnom ili indirektnom prijelazu.



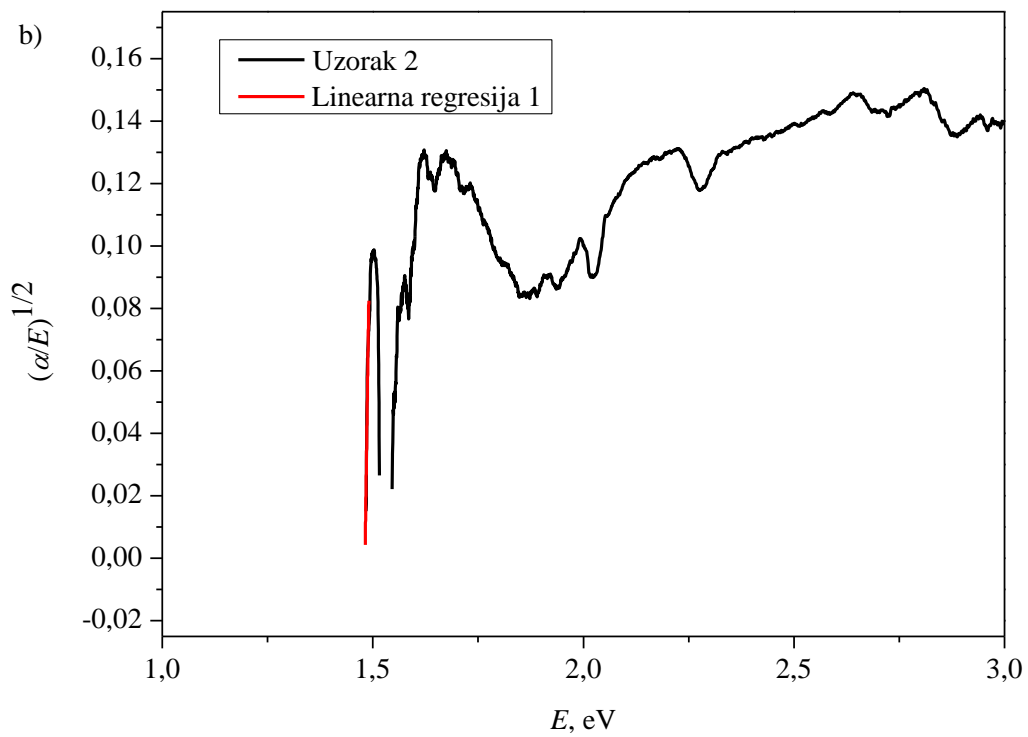
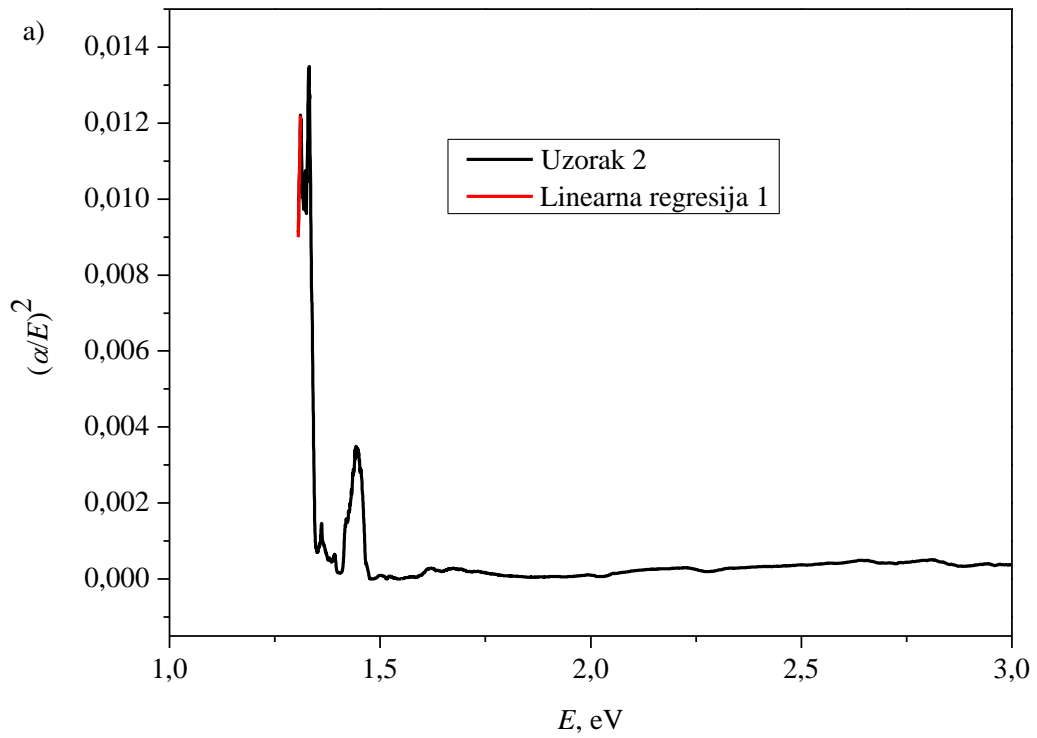
Slika 12. Grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz elektrona uzorka 1

Tablica 4. Iznosi optičkih procijepa i jednadžbe pravca za direktni i indirektni prijelaz, sva tri uzorka

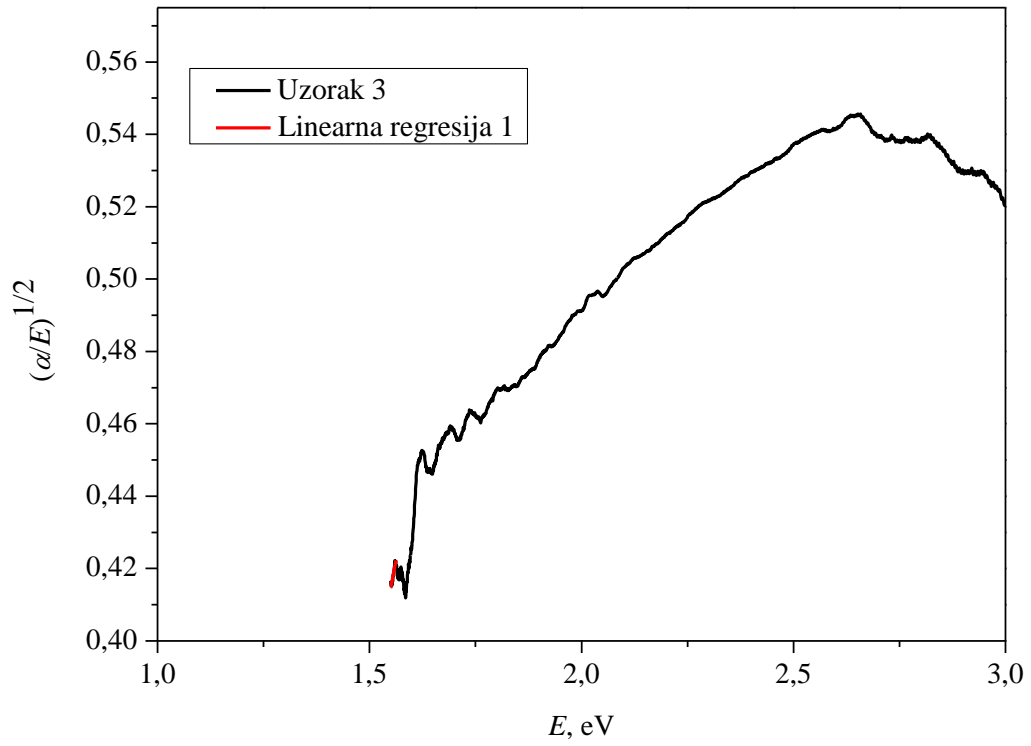
Uzorak, prijelaz	Raspon (E), eV	Jednadžba pravca	R^2	Optički procijep (E_g), eV
1, direktni	1,30-1,34	$y = 0,10703x - 0,13024$	0,90921	1,217
1, indirektni	1,30-1,34	$y = 0,77487x - 0,69896$	0,90405	0,902
2, direktni	1,30-1,31	$y = 0,55063x - 0,7098$	0,96578	1,2891
2, indirektni	1,48-1,49	$y = 9,28042x - 13,748$	0,913639	1,481
3, direktni	1,55-1,56	$y = 0,61652x - 0,541$	0,89353	0,878

Na slici 13. dan je grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za direktni i indirektni prijelaz elektrona uzorka 2. U Tablici 4. nalazi se rezultat optičkog procijepa. Prema linearnosti, može se reći da je nešto vjerojatniji direktni prijelaz.

Grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za direktni prijelaz uzorka 3 dan je na slici 14. Iznos optičkog procijepa prikazan je u Tablici 4. Iznos optičkog procijepa za indirektni prijelaz nije bilo moguće odrediti, odnosno nije bilo moguće pronaći linearno područje.



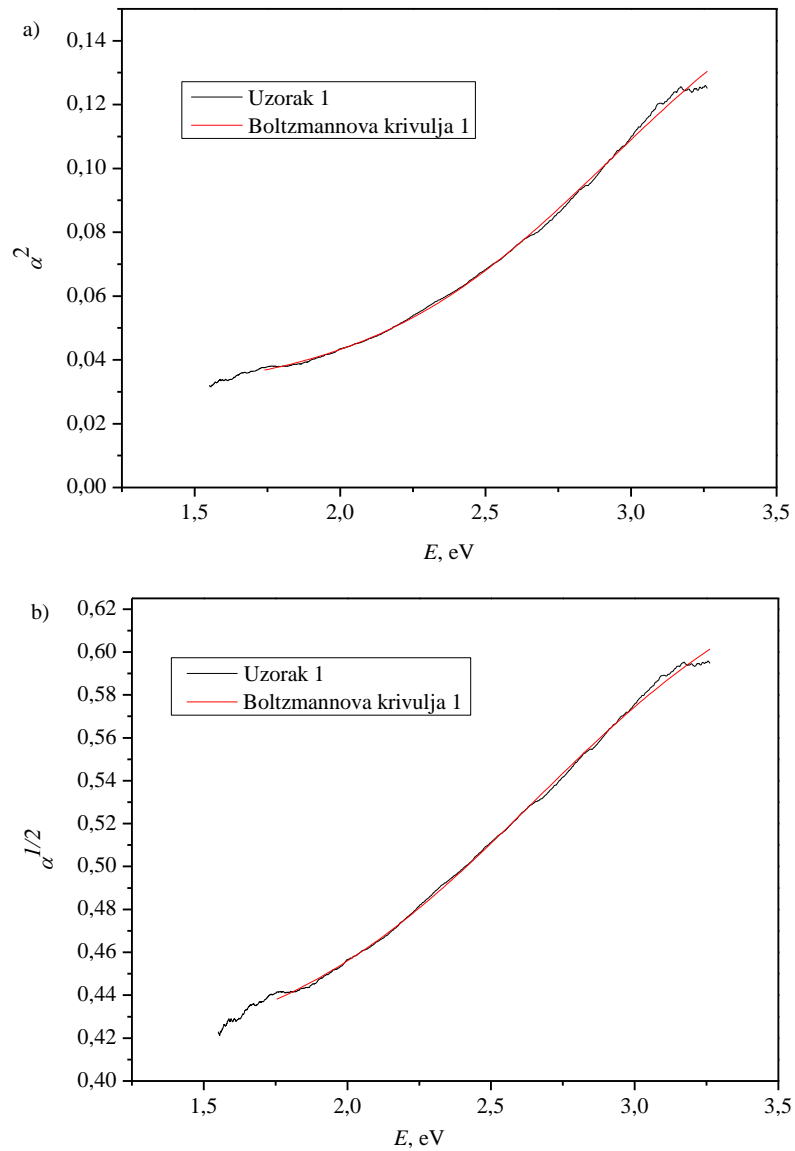
Slika 13. Grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz elektrona uzorka 2



Slika 14. Grafički prikaz Codyjeve ovisnosti za direktni prijelaz elektrona uzorka 3

4.5. Boltzmannova metoda

Na slici 15. prikazana je sigmoidalna Boltzmannova krivulja za direktni i za indirektni prijelaz uzorka 1. Krivulja bolje opisuje eksperimentalnu u slučaju direktnog prijelaza. Tablica 5. prikazuje rezultate dobivene analizom krivulje za sva tri uzorka.



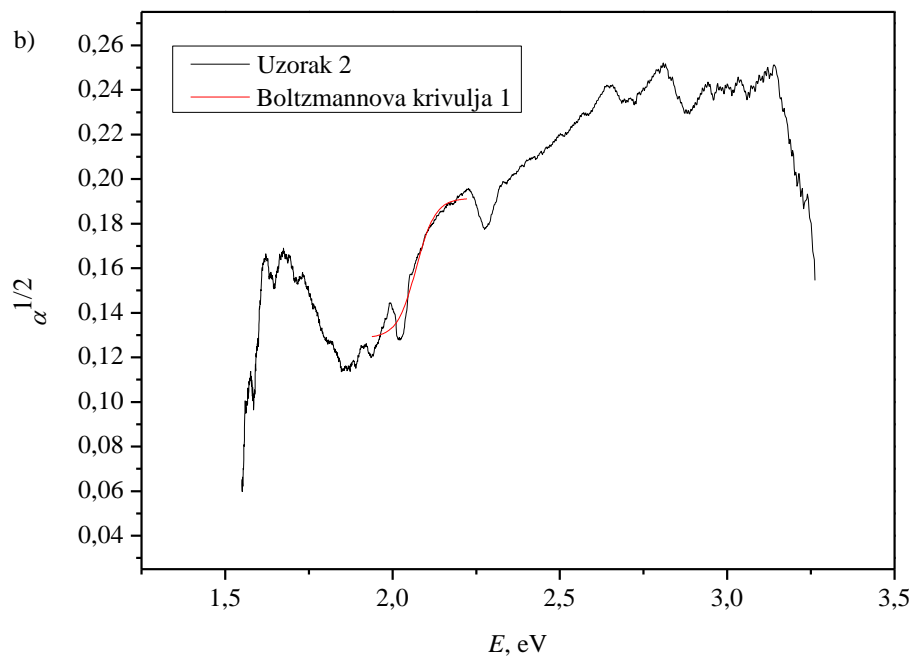
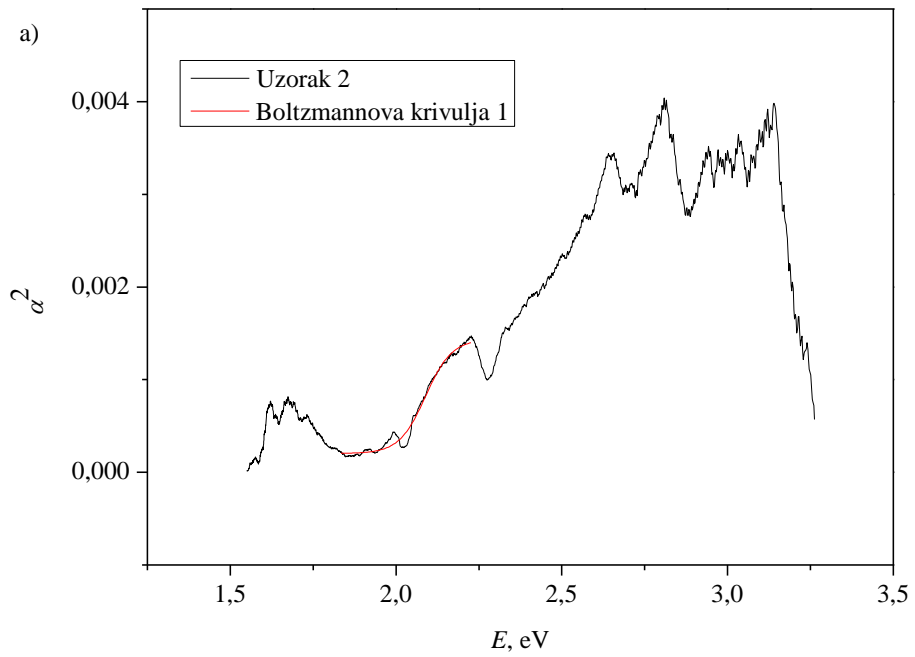
Slika 15. Grafički prikaz Boltzmannove ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz uzorka 1

Tablica 5. Iznosi optičkih procijepa Boltzmannove ovisnosti za sva tri uzorka

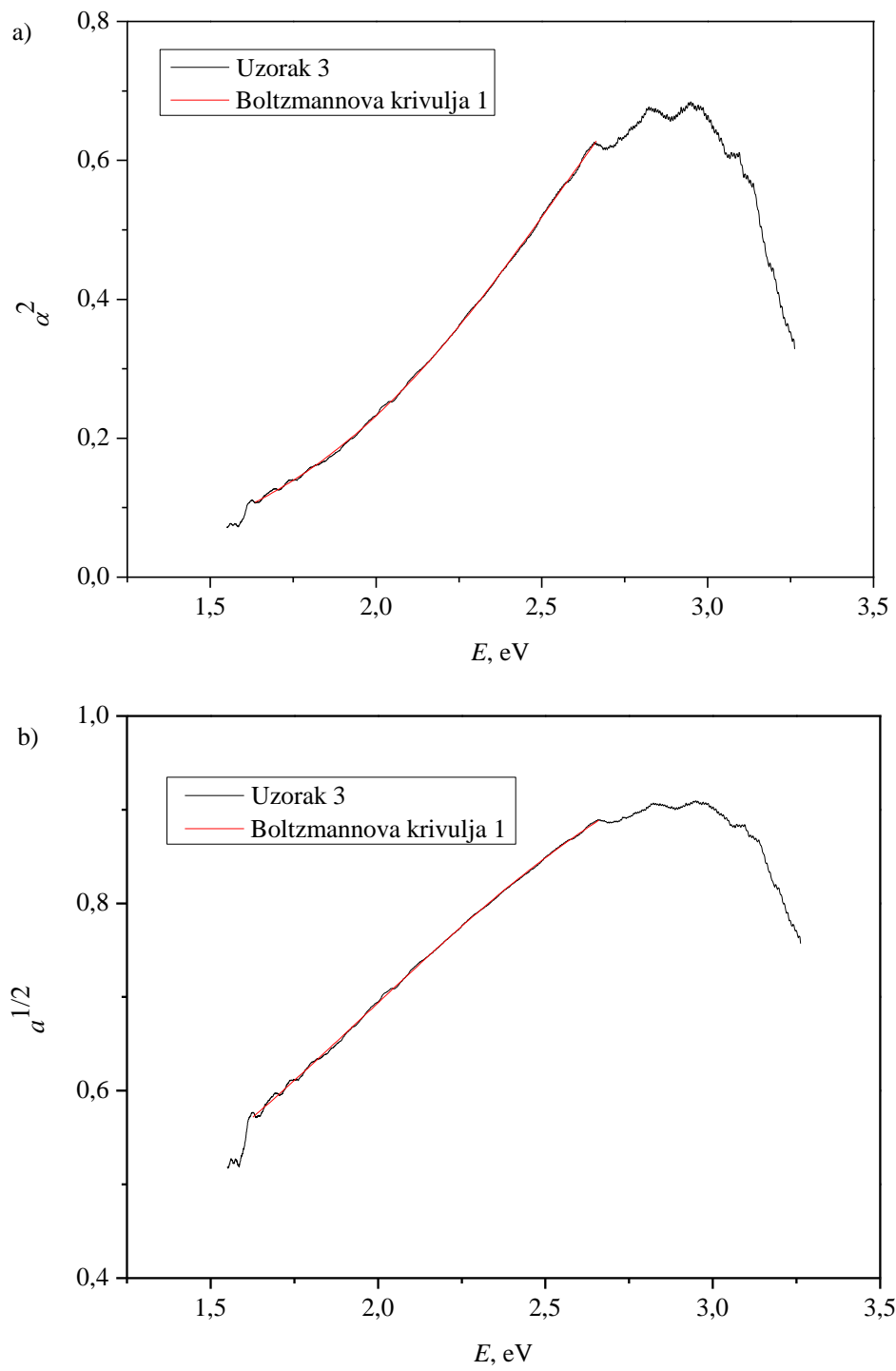
Uzorak, prijelaz	Raspon (E), eV	R^2	Optički procijep (E_g), eV
1, direktni	1,76-3,25	0,9992	0,2946
1, indirektni	1,78-3,21	0,97149	0,5979
2, direktni	1,73-2,21	0,98594	2,0771
2, indirektni	1,79-2,22	0,95854	1,9481
3, direktni	1,57-2,58	0,99975	2,4431
3, indirektni	1,59-2,57	0,99957	-0,4525

Grafički prikaz Boltzmannove krivulje za direktni i za indirektni prijelaz uzorka 2 dan je na slici 16. Krivulje za oba prijelaza podjednako dobro opisuju eksperimentalnu krivulju.

Slika 17. prikazuje Boltzmannovu krivulju za direktni i indirektni prijelaz uzorka 3. U Tablici 5. prikazan je rezultat optičkih procijepa. S obzirom da je procijep za indirektni prijelaz negativan, što nije moguće, Boltzmannova metoda ne može se primijeniti na indirektni prijelaz uzorka 3.



Slika 16. Grafički prikaz Boltzmannove ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz uzorka 2



Slika 17. Grafički prikaz Boltzmannove ovisnosti za a) direktni b) indirektni prijelaz uzorka 3

4.6. Usporedba tri metode određivanja optičkog procjepa

U Tablici 6. dani su usporedni rezultati za sva tri uzorka i sve tri metode određivanja optičkog procjepa. Kako se može vidjeti, kod Taucove metode iznimno je teško odrediti koje linearno područje doista opisuje uzorak, dok kod Codyjeve metode toga problema nema. Prednost Boltzmannove metode je što u obzir uzima cijelu krivulju (osim u slučaju iznimno nepravilne krivulje Uzorka 2), pa su njezini rezultati reprezentativniji od onih Taucove i Codyjeve metode. No sve tri metode većinom ne uspijevaju razlučiti je li riječ o direktnom ili indirektnom prijelazu, te se to za određeni materijal treba odrediti nekom drugom metodom ili matematičkim modeliranjem valentne i vodljive vrpce.

Tablica 6. Svi rezultati dobiveni analizom tri različita uzorka s tri metode, podebljano označena vjerojatnija vrsta prijelaza ako ju je bilo moguće odrediti.

Uzorak	Metoda	Vrsta prijelaza	Optički procijep (E_g), eV
1	Tauc	direktni	1,316; 2,070; 2,377
		indirektni	0,128; 0,512
	Cody	direktni	1,217
		indirektni	0,902
	Boltzmann	direktni	0,295
		indirektni	0,598
2	Tauc	direktni	1,549; 1,969; 2,117
		indirektni	1,536; 1,123
	Cody	direktni	1,2891
		indirektni	1,481
	Boltzmann	direktni	2,077
		indirektni	1,948
3	Tauc	direktni	1,427; 1,786; 1,992
		indirektni	0,507; 0,636
	Cody	direktni	0,878
	Botzmann	direktni	2,443

Usporedbom rezultata u Tablici 6. teško je dati nedvosmisleni zaključak o optičkom procjepu ispitivanih prevlaka, pošto se rezultati triju metoda znatno razlikuju.

U Tablici 7. prikazani su iznosi optičkih procijepa 5 različitih uzoraka tankih filmova LaMnO_3 iz literature sintetiziranih različitim metodama, a pretpostavljaju se direktni prijelazi.

Iznosi variraju između 1,8 eV i 4 eV što se ne poklapa s dobivenim rezultatima u Tablici 6. gdje iznosi variraju između 0,3 eV i 2,5 eV. Naši rezultati najviše odgovaraju onima za prevlake dobivene sol-gel metodom, no i te dvije vrijednosti međusobno odstupaju za gotovo 1,0 eV. To potvrđuje koliko je teško odrediti vrijednost optičkog procjepa tankog filma samo iz krivulja reflektancije i transmitancije.

Tablica 7. Iznosi optičkih procjepa za 5 različitih uzoraka iz literature

Način sinteze LaMnO ₃	Metoda određivanja E _g	Optički procjep (E _g), eV	Referenca
Izgaranjem nitratnih prekursora – žarenje na 800 °C	Taucova metoda	3,46	[12]
Izgaranjem nitratnih prekursora – žarenje na 1000 °C	Taucova metoda	3,04	[12]
Sol – gel metoda	Taucova metoda	2,82	[20]
Metoda raspršivanja pirolizom na 460 °C	Taucova metoda	3,979	[21]
Sol – gel metoda	Taucova metoda	1,84	[22]

5. ZAKLJUČAK

Grafičke metode određivanja optičkog procjepa široko se primjenjuju zbog svoje jednostavnosti. No realni uzorci, pogotovo hrapave površine, daju krivulje iz kojih je iznimno teško jednoznačno odrediti vrijednost optičkog procjepa, kao i to radi li se o direktnom ili indirektnom prijelazu elektrona. Stoga ovakve rezultate treba uzimati s dozom rezerve, i prednost dati metodama poput Boltzmannove koje opisuju veći dio eksperimentalne krivulje, a ne uzimaju samo mali linearni dio kao što je to slučaj kod Taucove i Codyjeve metode.

6. LITERATURA

- [1] I. Mesquita, L. Andrade, A. Mendes, *Perovskite solar cells: Materials, configurations and stability*, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 82 (2018) 2471–2489.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.011>
- [2] M. G. Ju, M. Chen, Y. Zhou, J. Dai, L. Ma, N. P. Padture, X. C. Zeng, *Toward eco-friendly and stable perovskite materials for photovoltaics*, *Joule*, 2 (2018) 1231–1241.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.026>
- [3] A. Žužić, D. Gracin, M. Zubak, J. Macan, K. Salamon, K. Juraić, N. Krstulović, R. Radičić, I. Lukačević, M. Mužević, A. Gajović, *The optical properties of strontium manganite thin films prepared by novel phototreatment technique*, *J. Alloys Compd.*, 951 (2023) 169972.
- [4] B. R. Sutherland, *Solar Materials Find Their Band Gap*, *Joule*, 4 (2020) 980–985.
<https://doi.org/10.1016/j.joule.2020.05.001>
- [5] J. Klein, L. Kampermann, B. Mockenhaupt, M. Behrens, J. Strunk, G. Bacher, *Limitations of the Tauc plot method*, *Adv. Funct. Mater.*, 33 (2023) 2304523.
<https://doi.org/10.1002/adfm.202304523>
- [6] E. A. R. Assirey, *Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application*, *Saudi Pharm. J.*, 27 (2019) 817–829.
<https://doi.org/10.1016/j.jsps.2019.05.003>
- [7] P. Mahajan, B. Padha, S. Verma, V. Gupta, R. Datt, W. C. Tsoi, S. Satapathi, S. Arya, *Review of current progress in hole-transporting materials for perovskite solar cells*, *J. Energy Chem.*, 68 (2022) 330–386.
<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2021.12.003>
- [8] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, *Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review*, *Ceram. Int.*, 48 (2022) 27240–27261.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.06.152>
- [9] I. Koriba, B. Lagoun, A. Guibadj, S. Belhadj, A. Ameer, A. Cheriet, *Structural, electronic, magnetic and mechanical properties of three LaMnO₃ phases: Theoretical investigations*, *Comput. Condens. Matter*, 29 (2021) e00592.
<https://doi.org/10.1016/j.cocom.2021.e00592>

[10] M. Talati, P. K. Jha, *Structure dependent phonon properties of LaMnO₃*, *Comput. Mater. Sci.*, 37 (2006) 64–68

<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2005.12.026>

[11] S. Kurajica, V. Mandić, M. Tkalčević, K. Mužina, I. K. Munda, *Određivanje zabranjene zone poluvodiča metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije*, *Kem. Ind.*, 68 (2019) 415–426.

<https://doi.org/10.15255/KUI.2019.044>

[12] M. A. Shukur, K. V. Kumar, G. N. Rao, *Influence of annealing temperature on crystallite size and optical band gap of LaMnO₃ nanocrystallites*, *Int. J. Mech. Eng.*, 7 (2022) 0974–5823.

[13] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, *Optical properties and electronic structure of amorphous germanium*, *Phys. Status Solidi B*, 15 (1966) 627–637.

<https://doi.org/10.1002/pssb.19660150224>

[14] G. D. Cody, B. G. Brooks, B. Abeles, *Optical absorption above the optical gap of amorphous silicon hydride*, *Solar Energy Mater.*, 8 (1982) 231–240.

[15] T. M. Mok, S. K. O’Leary, *The dependence of the Tauc and Cody optical gaps associated with hydrogenated amorphous silicon on the film thickness: Experimental limitations and the impact of curvature in the Tauc and Cody plots*, *J. Appl. Phys.*, 102 (2007) 113525.

<https://doi.org/10.1063/1.2817822>

[16] A. S. Hassanien, A. A. Akl, I. M. El Redaf, *Optical characteristics of the novel nanosized thin ZnGa₂S₄ films sprayed at different deposition times: Determination of optical band-gap energy using different methods*, *Emerg. Mater.*, 6 (2023) 943–964.

<https://doi.org/10.1007/s42247-023-00493-0>

[17] A. R. Zanatta, *Revisiting the optical bandgap of semiconductors and the proposal of a unified methodology to its determination*, *Sci. Rep.*, 9 (2019) 11225.

<https://doi.org/10.1038/s41598-019-47670-y>

[18] T. Vlašić, *Kristalizacija tankih manganitnih prevlaka izlaganjem intenzivnoj pulsirajućoj svjetlosti*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.

[19] P. Kafadar, *Nanošenje tankih manganitnih prevlaka iz otopine na staklenu podlogu*, diplomski rad, Sveučilište u Zagrebu Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, 2023.

[20] J. Hu, J. Ma, L. Wang, H. Huang, *Synthesis and photocatalytic properties of LaMnO₃-graphene nanocomposites*, *J. Alloys Compd.*, 583 (2014) 539–545.

<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.09.030>

[21] A. Boukhachem, A. Ziouche, M. Ben Amor, O. Kamoun, M. Zergoug, H. Maghraoui-Meherzi, A. Yumak, K. Boubaker, M. Amlouk, *Physical investigations on perovskite LaMnO_{3-δ} sprayed thin films for spintronic applications*, *Mater. Res. Bull.*, 74 (2016) 202–211

<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2015.10.003>

[22] T. K. Dhiman, S. Singh, *Enhanced catalytic and photocatalytic degradation of organic pollutant Rhodamine-B by LaMnO₃ nanoparticles synthesized by non-aqueous sol-gel route*, *Phys. Status Solidi A*, 216 (2019) 1900012.

<https://doi.org/10.1002/pssa.201900012>