Određivanje energije zabranjene zone Taucovom metodom

Tkalčević, Marija

Undergraduate thesis / Završni rad

2016

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:149:442781

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

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



Repository / Repozitorij:

Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb







SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI PREDDIPLOMSKI STUDIJ

Marija Tkalčević

Određivanje energije zabranjene zone Taucovom metodom

ZAVRŠNI RAD

Voditelj rada: prof. dr. sc. Stanislav Kurajica

Članovi ispitnog povjerenstva: izv. prof. dr. sc. Juraj Šipušić
prof. dr. sc. Stanislav Kurajica
izv. prof. dr. sc. Vladmir Dananić

Zagreb, rujan 2016.

Zahvaljujem se svom mentoru dr. sc. Stanislavu Kurajici
na strpljenju i pomoći tijekom izrade ovog rada.
Također se zahvaljujem asistentici Ivi Mingi na
pomoći prilikom izrade eksperimentalnog dijela ovog rada.
Nadalje se zahvaljujem svojoj obitelji, dečku
te prijateljima na potpori i pomoći ne samo tijekom studiranja,
već i u životu izvan fakulteta.

SAŽETAK

U radu je predstavljena metoda određivanja zabranjene zone poluvodiča korištenjem UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. Detaljno je opisana sama tehnika difuzne refleksijske spektroskopije, postupak transformacije difuzijskog refleksijskog spektra u Kubelka-Munk funkciju kao i konstrukcija Taucova grafičkog prikaza, odnosno određivanje zabranjene zone. Uzorci TiO_2, ZnO te ZrO_2 prvo su podvrgnuti rendgenskoj difrakcijskoj analizi kako bi se dobio uvid u njihov fazni sastav, odnosno čistoću. Utvrđeno je da su tri uzorka monofazna te se sastoje od anatasa, rutila i cinkita dok je četvrti uzorak smjesa monoklinskog i kubičnog ZrO_2. Monofazni uzorci dalje su analizirani metodom UV-Vis difuzne refleksijske spektroskopije. Dobiveni spektri su transformirani u Kubelka-Munk funkciju te su konstruirani grafički prikazi ovisnosti Kubelka-Munk funkcije o energiji. Potom su konstruirani Taucovi grafički prikazi i iz njih su određene zabranjene zone anatasa, rutila i cinkita. Dobivene su zabranjene zone od 3,22 eV za anatas, 3,17 eV za rutil i 3,28 eV za cinkit. Dobive vrijednosti za energiju zabranjene zone uspoređene su s literaturnim vrijednostima.

Ključne riječi: poluvodič

difuzna refleksijska spektroskopija

zabranjena zona

Kubelka-Munk funkcija

Taucov grafički prikaz

SUMMARY

The method for the determination of semiconductor band gap using UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy has been presented. Diffuse reflectance spectroscopy technique, the transformation procedure of diffuse reflectance spectra to Kubelka-Munk function and construction of Tauc's plot, i.e. the determination of band gap, have been described in details. The samples of TiO_2, ZnO and ZrO_2 have been first subjected to X-ray diffraction analysis in order to gain insight in their phase composition, i.e. phase purity. It has been determined that three samples are monophasic and composed of anatase, rutile and zincite while fourth sample is mixture of monoclinic and cubic zirconia. Monophasic samples were further analyzed using UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy. Obtained spectra were transformed to Kubelka-Munk function and the dependences of Kubelka-Munk functions on energy have been graphically displayed. Subsequently Tauc's plots have been constructed and using them band-gaps of anatase, rutile and zincite have been determined. Band gaps of od 3.22 eV, 3.17 eV and 3.28 have been obtained for anatase, rutile and zincite, respectively. The obtained band gaps were compared with literature data.

Keywords: semiconductor
diffuse reflectance spectroscopy
band gap
Kubelka-Munk function
Tauc's plot

SADRŽAJ

1. Uvod 6

2. Opći dio 3

2.1. Poluvodiči 4

2.1.2. Čisti ili intrinsični poluvodiči 5

2.1.3. Ekstrinsični poluvodiči 7

2.1.4 Podjela poluvodičkih materijala 8

2.2. Zabranjena zona poluvodiča 9

2.2.1. Struktura silicija 12

2.3 Utjecaj veličine kristala na zabranjenu zonu 14

2.4. Elektromagnetsko zračenje 15

2.4.2. Kubelka-Munk teorija 18

2.4.3. Taucova metoda 21

3. Eksperimentalni dio 24

3.1. Rendgenska difrakcija praha 25

3.2. UV-Vis spektroskopija i difuzna refleksijska spektrometrija 27

4. Rezultati 29

5. Rasprava 38

6. Zaključak 41

7. Literatura 43

8. Životopis 47

1.UVOD

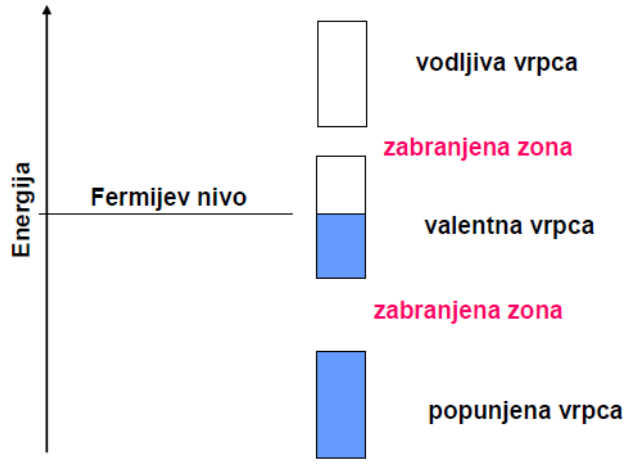
Metali su elektronski vodiči kod kojih do toka električne struje dolazi usmjerenim kretanjem elektrona. Mehanizam prijenosa (transporta) električnog naboja u poluvodičima razlikuje se od prijenosa električnog naboja u metalima te do toka električne struje u poluvodičima dolazi usmjerenim kretanjem elektrona i šupljina. [1]

Električna svojstva materijala ovise o njihovoj elektronskoj strukturi. Kako bi se ova svojstva objasnila koristi se teorija molekulskih orbitala odnosno teorija elektronskih vrpci čvrstih tvari. Prema ovom modelu kristal čvrste tvari jest jedinstveni elektronski sustav u kojem su elektroni raspoređeni u energetske razine (molekulske orbitale) koje nastaju preklapanjem atomskih orbitala atoma koji čine kristal. Međusobnim preklapanjem atomskih orbitala nastaje isti broj molekulskih orbitala koje se sve razlikuju energijama, a na pojedinu energijsku razinu mogu se smjestiti dva elektrona suprotnog spina. Budući da su razlike u energijama neznatne, molekulske orbitale tvore niz uzastopnih razina, tzv. elektronske vrpce. Elektronske vrpce obično su međusobno odijeljene tzv. zabranjenim zonama. Zabranjena zona područje je energija koje elektroni ne mogu imati. Elektroni mogu imati energiju veću ili manju od energije zabranjene zone. Elektronska vrpca koja sadrži tzv. valentne elektrone atoma tvari naziva se valentnom vrpcom. Prazna vrpca energijski iznad valentne vrpce naziva se vodljivom vrpcom. (slika 1.) Električna vodljivost krutina ovisi o popunjenosti valentne vrpce i širini zabranjene zone između valentne i vodljive vrpce. U nekim slučajevima valentne i vodljive vrpce mogu se preklapati. Elektroni potpuno popunjene vrpce (spareni) ne mogu sudjelovati u električnoj vodljivosti krutine. [1]

2. OPĆI DIO

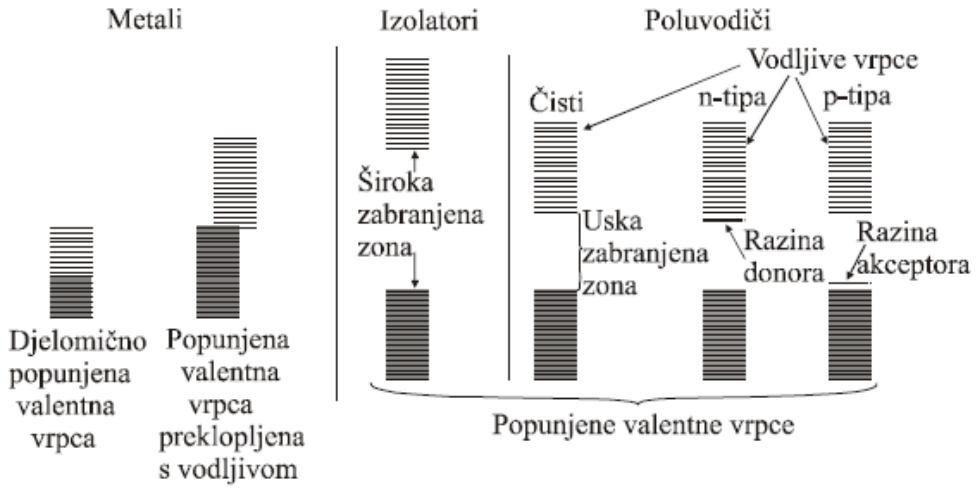
2.1. Poluvodiči

Električna svojstva poluvodiča određena su njihovom atomskom strukturom. Na temperaturi apsolutne nule valentni elektroni popunjavali bi sve energijske razine valentne vrpce te bi bili vezani za matični atom. S porastom temperature raste energija elektrona. Za razliku od vodiča, u kojem se valentna i vodljiva vrpca preklapaju, pa je broj slobodnih elektrona koji vode električnu struju vrlo velik, kod poluvodiča (i izolatora) valentna i vodljiva vrpca odvojene su zabranjenom zonom. Vodljivosti mogu doprinijeti samo oni elektroni koji imaju dovoljno energije da preko zabranjene zone prijeđu u vodljivu vrpcu. Budući da je širina zabranjene zone u izolatorima velika, u vodljivoj vrpci gotovo nema elektrona. Elektroni u izolatoru ostaju vezani za matične atome te stoga nema nosilaca električne struje. U poluvodičima je širina zabranjene zone manja. (slika 2.) Na sobnoj temperaturi, vrlo mali, ali nezanemariv broj elektrona ima dovoljnu energiju da se oslobodi matičnog atoma i iz valentne vrpce skoči u vodljivu. Elektroni u vodljivoj vrpci slobodno se gibaju unutar poluvodiča i mogu voditi električnu struju. [2]



Slika 1. Shematski prikaz energijskih vrpci u čvrstom tijelu (metalu). [3]

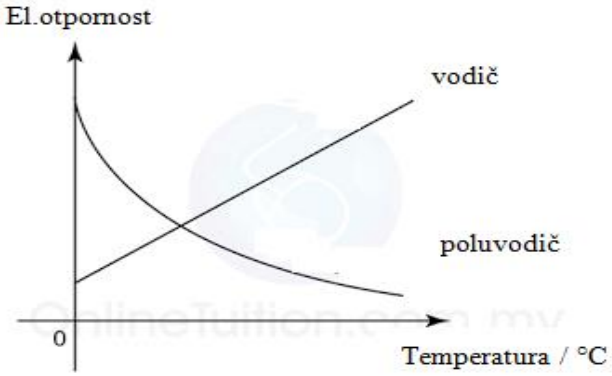
U atomima koje su elektroni napustili nastaju praznine (šupljine) koje mogu popunjavati elektroni susjednih atoma, ostavljajući pritom šupljine u atomima iz kojih dolaze, pa se šupljine gibaju kao pozitivno nabijeni nosioci naboja. Uz kretanje slobodnih elektrona kroz materijal, uspostavlja se i kretanje šupljina. Kretanje elektrona može se stoga promatrati i kao kretanje šupljina u suprotnome smjeru. [2]



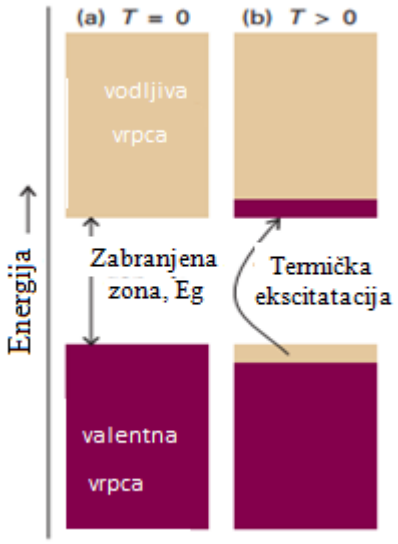
Slika 2. Shematski prikaz energijskih nivoa za: a) metal, b) izolator i c) poluvodič. [1]

2.1.2. Čisti ili intrinsični poluvodiči

Čisti poluvodiči sastoje se samo od atoma osnovnoga materijala, tj. samo od istovrsnih atoma. U takvu se poluvodiču elektroni i šupljine stvaraju u parovima, pa je koncentracija slobodnih elektrona u vodljivoj vrpci jednaka koncentraciji šupljina u valentnoj vrpci. Zbog toga je i električna provodnost čistoga silicija mala (σ=1,56 mS m^{-1}) i graniči s električnom provodnošću izolatora. S porastom temperature, koncentracije nositelja električnoga naboja eksponencijalno rastu pa se električna provodnost čistoga poluvodiča povećava s porastom temperature. **(**slika 3.) Na slici 4. je prikazan primjer intrinsičnog poluvodiča kod kojeg zbog povišenja temperature elektron dobiva dovoljno energije da pređe u vodljivu vrpcu. [4]



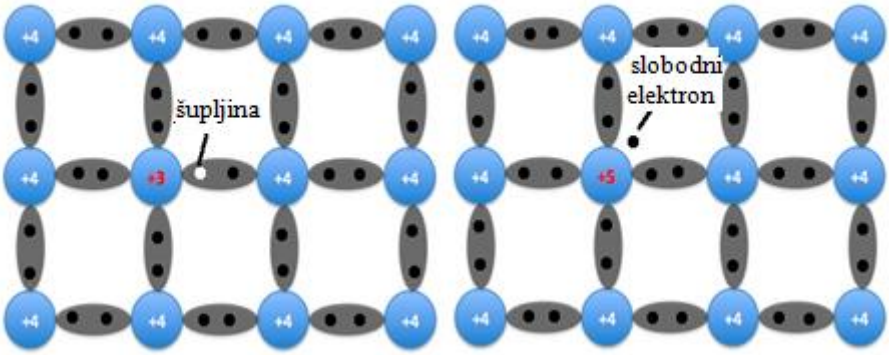
Slika 3. Porastom temperature smanjuje se električna otpornost poluvodiča, a povećava se električna otpornost vodiča. [5]



Slika 4. Intrinsični poluvodič čiji elektroni zbog povišenja temperature dobivaju dovoljno energije da pređu u vodljivu vrpcu. [4]

2.1.3. Ekstrinsični poluvodiči

Primjesni ili ekstrinsični poluvodiči nastaju dopiranjem, tj. dodavanjem primjesa u čisti poluvodič. Primjese koje mijenjaju električnu provodnost su atomi elemenata čija je valencija za jedan veća ili manja od atoma poluvodiča. Za silicij su takve primjese atomi peterovalentnih ili trovalentnih elemenata. Ako se u strukturu čistoga poluvodiča ugrade atomi peterovalentnih elemenata (npr. fosfora, arsena ili antimona), tada se njihova četiri valentna elektrona kovalentno vežu s elektronima četiriju susjednih silicijevih atoma. Peti valentni elektron slabo je vezan, na sobnoj se temperaturi oslobađa i ulazi u vodljivu vrpcu. Takvi peterovalentni atomi koji daju elektrone nazivaju se donori. Ako se, međutim, kao primjese koriste atomi trovalentnih elemenata (npr. bor), tada tri valentna elektrona sudjeluju u kovalentnoj vezi sa susjedna tri silicijeva atoma, a veza s četvrtim silicijevim atomom ostaje nezasićena čime nastaje šupljina. Takvi trovalentni atomi koji primaju elektrone nazivaju se akceptori. Od dva moguća tipa slobodnih nositelja naboja (elektroni i šupljine), većinskim se naziva onaj nositelj kojega u poluvodiču ima više. Poluvodiči u kojima su većinski nositelji naboja elektroni nazivaju se poluvodičima n-tipa, a poluvodiči u kojima su većinski nositelji naboja šupljine poluvodičima p-tipa. [6]



Slika 5. a) Poluvodič dopiran elementom 13. skupine (akceptor). b) Poluvodič dopiran elementom 15. skupine (donor). [6]

2.1.4 Podjela poluvodičkih materijala

Poluvodički materijali mogu se podijeliti na:

- elemente,
- prirodne kemijske spojeve,
- sintetske spojeve (keramika).

Spojeve se može podijeliti i prema anionu koji sadrže:

- oksidi (Cu_2O, Fe_3O_4),
- sulfidi (PbS, CdS, ZnS),
- selenidi (InSe),
- teluridi,
- karbidi (SiC),
- fosfidi

Keramički poluvodiči tvore se najčešće od navedenih spojeva pomiješanih s drugim keramičkim fazama. [7]

2.2. Zabranjena zona poluvodiča

Svaki elektron u gibanju posjeduje određeni moment količine gibanja (p):

$p = m_e^* v$ (1)

gdje je m_e^* efektivna masa elektrona koja nije jednaka masi koju posjeduje slobodni elektron zbog dualne prirode elektrona te njegove interakcije sa kristalnom rešetkom.
Moment količine gibanja elektrona može se direktno povezati sa valnom duljinom elektrona preko de Broglieve relacije :

$$p = m_e^* v = \frac{h}{\lambda_e} \quad (2)$$

gdje je: λ_e– valna duljina elektrona

h – Plankova konstanta, $6.626 * 10^{-34}$ Js

pri čemu valni vektor posjeduje magnitudu:

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_e} \quad (3)$$

Elektronski moment i valni vektor mogu se povezati jednadžbom:

$p = \hbar k$ (4)

gdje je : $\hbar = 1.054 * 10^{-34}$ Js.

Kinetičku energiju elektrona (E_k), moment (m) i valni vektor (k) povezuje jednadžba:

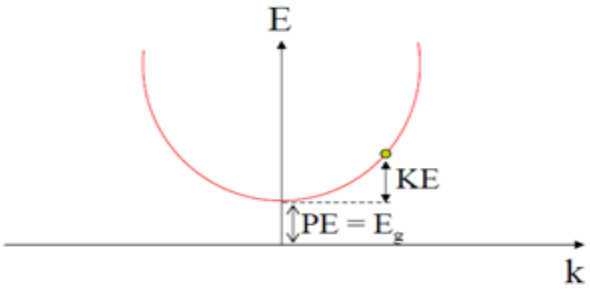
$$E_k = \frac{m * v^2}{2} = \frac{p^2}{2m*} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m*} \quad (5)$$

$E_{ukupna} = E_k + E_p$ (6)

Ukupna energija elektrona (E) jednaka zbroju potencjalne energije (E_P) te kinetičke energije (E_K), pri čemu je potencijalna energija elektrona jednaka energiji zabranjene zone (Eg) te slijedi jednadžba prema kojoj je ukupna energija elektrona jednaka;

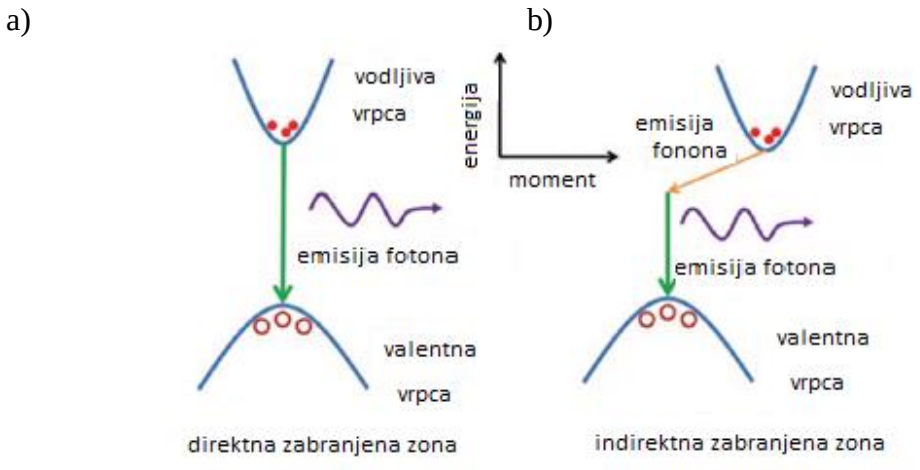
$$E_{ukupna} = E_g + \frac{\hbar^2 k^2}{2m*} \quad (7)$$

Kada se grafički prikaže ovisnost energije o valnom vektoru dobiva se dijagram energetskih vrpci. (slika 5.)



Slika 6. Pojednostavljeni prikaz ovisnosti energije elektrona o valnom vektoru, pri čemu je :
KE- kinetička energija elektrona,
PE – potencijalna energija elektrona koja je jednaka energiji zabranjene zone.
Pretpostavljeno je da je oblik vrpce paraboličan. [8]

Ovisno o vrsti prijelaza elektrona zabranjena zona može se klasificirati kao direktna ili indirektna. Ako su k-vektori jednaki, prijelaz do kojeg dolazi je direktan jer je minimum vodljive vrpce u recipročnom k-prostoru direktno iznad maksimuma valentne vrpce. Ako su vrijednosti k-vektora različite, odnosno minimum vodljive vrpce nije iznad maksimuma valentne vrpce tada se govori o indirektnom prijelazu. Na slici 7. shematski su prikazani direktni i indirektni prijelaz.



Slika 7. Shematski prikaz rekombinacije elektrona i šupljina a) zabranjena zona u kojoj dolazi do direktnog prijalaza uz otpuštanje fotona b) zabranjena zona u kojoj dolazi do indirektnog prijelaza uz otpuštanje fonona i fotona. [9]

Vrsta prijelaza u zabranjenoj zoni važan je podatak za primjenu poluvodiča (npr. Si, Ge, GaAs) za fotovodljivost i elektroluminiscenciju jer vrsta prijelaza uvelike određuje učinkovitost ovih procesa. [10] Fotovodljivost je promjena električnih otpora nekih tvari pod utjecajem ozračivanja fotonima. [11] Kod fotovodljivih materijala elektroni i šupljine nastaju apsorpcijom svijetla. Dio elektrona i šupljina rekombinira se uz emisiju zračenja, a dio bez emisije zračenja. Ostatak elektrona kreće se kroz rešetku te dolazi do toka električne struje.[10] Elektroluminiscencija označava svijetljenje nekih dielektričnih materijala pod utjecajem električne struje (npr. kada se nalaze u polju izmjenične struje). Često se pojavljuje kod tvari koje fluoresciraju ili fosforesciraju, ali može se pojaviti kod tvari kod kojih ne dolazi ni do jedne od tih pojava.[12] Kod materijala koji pokazuju elektoluminiscenciju, elektroni i šupljine nastaju na rubovima uzorka i kreću se prema suprotnim krajevima pod djelovanjem razlike potencijala. U trenutku kada elektoni i šupljine prolaze jedni pokraj drugih, oni se mogu rekombinirati pri čemu može, ali i ne mora doći do emisije zračenja, kao što je to slučaj kod fotovodljivosti.

Ako se želi postići elektroluminiscencija nužno je maksimalno povećati rekombinaciju pri kojoj dolazi do otpuštanja zračenja, a ako je željeni proces fotovodljivost tada je nužno minimalizirati rekombinaciju elektrona i šupljina. Procese u kojima ne dolazi do otpuštanja zračenja može se u značajnoj mjeri kontrolirati preko kontrole koncentracije rekombinacijskih centara kao što su defekti i nečistoće. Procese u kojima dolazi do otpuštanja energije može se optimirati pravilom optičke selekcije.

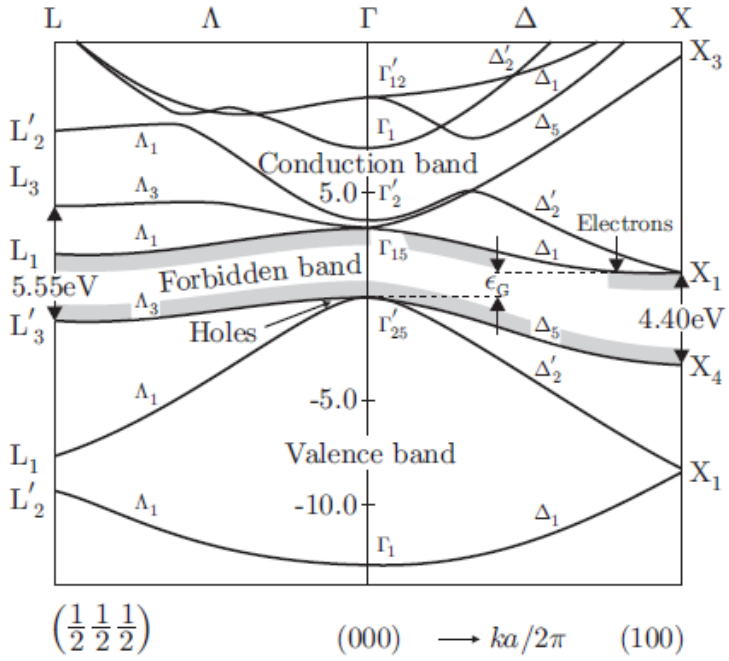
Elektroni se nalaze se na dnu vodljive vrpce, a šupljine na vrhu valentne vrpce. Kada se elektroni i šupljine rekombiniraju uz otpuštanje energije dolazi do prijelaza između orbitale u kristalnoj rešetci koja se nalazi na dnu vodljive vrpce te one na vrhu valentne vrpce. Kako bi ovakvi prijelazi bili dozvoljeni nužno mora biti zadovoljen zakon očuvanja momenta i energije. Za dozvoljene prijelaze mora biti zadovoljeno:

$\Delta k = k\,(\text{elektron}) - k\,(\text{šupljine}) = k h\nu \approx 0.$

Drugim rječima, rekombinacija elektrona i šupljina prilikom koje dolazi do emisije zračenja je zabranjena kod poluvodiča čiji su prijelazi u zabranjenoj zoni indirektni. Čvrstim tvarima koje posjeduju zabranjenu zonu u kojoj dolazi do direktnih prijelaza emisija svijetla je dozvoljena. [10]

2.2.1. Struktura silicija

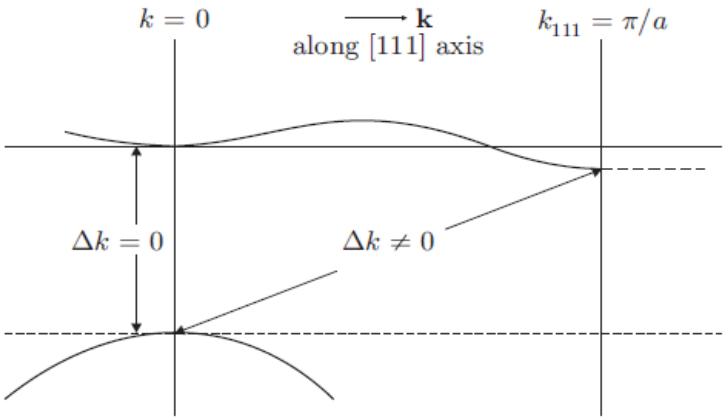
Prvi poluvodiči koji su se počeli komercijalno upotrebljavati bili su silicij i germanij, a silicij je do danas ostao izuzetno tehnički važan poluvodič. Na slici 8. prikazan je energetski dijagram za silicij. U temperaturnom intervalu od T=0 K do T=300 K dolazi samo do termičke pobude elektrona i šupljina te optičke apsorpcije, obje između rubova vrpci. [13]



Slika 8. Struktura silicija u smjeru (100) te (111). Osjenčano područje prikazuje najniži dio (nezaposjednut pri T = 0 K) vodljive vrpce te najvišu dio (zaposjednut pri T= 0 K) valentne vrpce sa zabranjenom zonom između njih. [13]

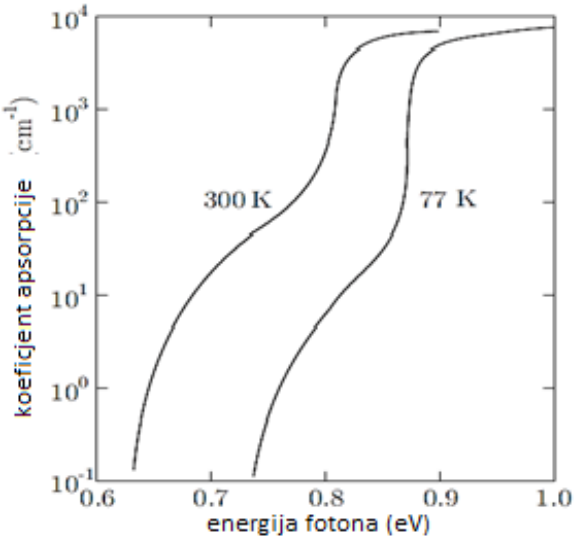
Prijelazi koji uključuju apsorpciju fotona kako bi elektron prešao u pobuđeno stanje, iz valentne u vodljivu vrpcu, pri čemu zaostaje šupljina, zbivaju se u okomitom k-prostoru. [13] Prijelazi će biti najučestaliji kada je minimum vodljive vrpce u recipročnom k-prostoru direktno iznad maksimuma valentne vrpce. Kod silicija i germanija prijelazi u zabranjenoj zoni su indirektni i najmanja udaljenost između vrpci nije u okomitom k-prostoru. Shematski prikaz optičkog prijelaza kod uzorka germanija pri $\Delta k=0$ na dijagramu prikazan je na slici 9. Do prijelaza dolazi pri višoj energiji nego što je određeno termodinamičkom energijom zabranjene zone ($\Delta k \neq 0$).

Optički se prijelaz može dogoditi ako je energija približno bliska energiji zabranjene zone, ali samo ako su uključeni i foton i fonon; emisija ili apsorpcija (pri višoj temperaturi) fotona sa odgovarajućim valnim vektorom dozvoljava da se sačuva moment gibanja elektrona, zbog čega su prijelazi označeni sa $\Delta k \neq 0$ mogući. [13]



Slika 9. Shematski prikaz direktnog i indirektnog prijelaza za uzorak germanija. [13]

Optički apsorpcijski koeficjent germanija pri T=300K i T=77 K prikazan je na slici 10. Indirektni prijelaz (k≠0) kao i direktni prijelazi (k=0) mogu se vidjeti kod apsorpcije na rubovima vrpci. Visokoenergetski diretni prijelazi su oko 100 puta intenzivniji od indirektnih prijelaza, a indirektni je prijelaz pri T=300 K mnogo intenzivniji od onog koji se događa pri 77 K jer znatan dio populacije fotona može sudjelovati u prijelazima pri povišenoj temperaturi budući da se energija zabranjene zone mijenja s temperaturom. [13]



Slika 10. Optička apsorpija germanija pri različitim temperaturama (T=300 K, T= 77K). Energija zabranjene zone mijenja se sa temperaturom. [13]

2.3 Utjecaj veličine kristala na zabranjenu zonu

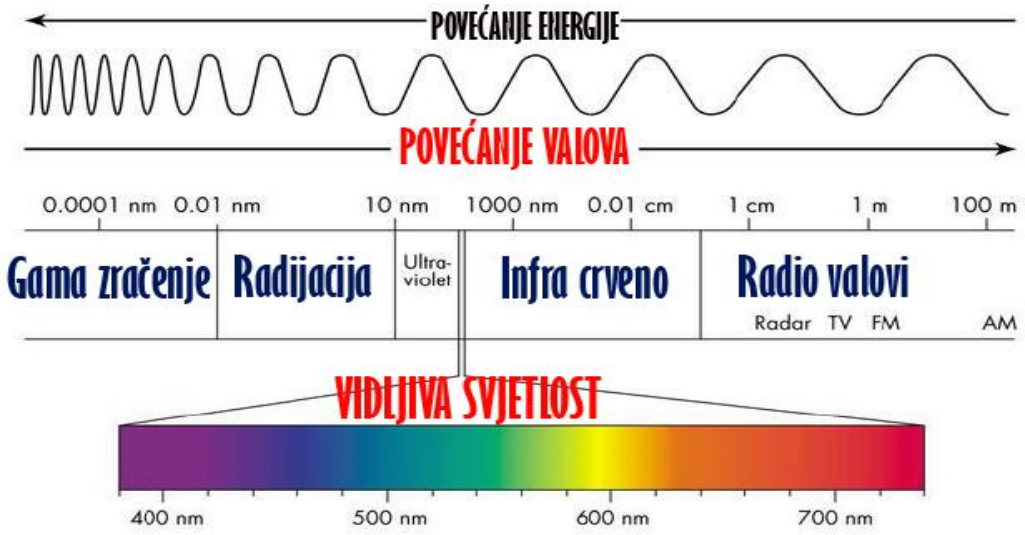
Kristali silicija posjeduju zabranjenu zonu Eg ≈ 1.12 eV te je prijelaz unutar zabranjene zone indirektan zbog čega ne dolazi do emisije svjetlosti budući da se minimum vodljive vrpce ne nalazi iznad maksimuma valentne vrpce u k-prostoru, te je za rekombinaciju elektrona iz vodljive vrpce sa šupljinom iz valentne vrpce potrebna treća čestica kao posrednik, fonon. Vjerojatnost da dođe do sudara tri čestice sa odgovarajućim svojstvima daleko je manja od vjerojatnosti za sudar dvije čestice, što je uvjet za rekombinaciju kod direktnog prijelaza kod poluvodiča. Nadalje je vjerojatnost elektronskog prijelaza popraćenog emisijom fotona mnogo manja kod indirektnog prijelaza poluvodiča nego kod direktnih prijelaza, zbog čega su poluvodiči sa direktnim prijelazima u zabranjenoj zoni najčešći izbor ako je cilj emisija svjetla. Kristali silicija nanodimenzija (1-100nm) imaju drugačija svojstva zbog kvantnih efekata koji dolaze do izražaja pri ovako malim dimenzijama. Nanokristali predstavljaju most između malih molekula i velikih kristala pokazujući diskretne elektronske prijelaze koji podsjećaju na one izoliranih atoma i molekula. [14] Efekt da su nositelji naboja prostorno ograničeni i lokalizirani u malom volumenu poznatiji je pod nazivom kvantno ograničenje. Kao rezultat kvantnog ograničenja dolazi do širenja zabranjene zone.

Iz Heisenbergova principa neodređernosti slijedi da ako su elektroni zatvoreni u neki određeni prostor njihova pozicija u k-prostoru postaje neodređena. Stoga se kod poluvodiča s indirektnom zabranjenom zonom valne funkcije elektrona i šupljina mogu djelomično preklopiti, čime postaju mogući kvazi-direktni prijelazi te rekombinacija elektrona i šupljina uz otpuštanje energije postaje vjerojatnija. Što je kristal manji veća je vjerojatnost rekombinacije uz otpuštanje energije iako zabranjena zona postaje šira. Zbog proširenja zabranjene zone nanokristali silicija emitiraju spektar koji je pomaknut u plavo u odnosu na kristale silicija normalne veličine. Međutim, daljnjim smanjenjem veličine kristala pobuđeni elektoni bit će zarobljeni na površinskim energetskim razinama te do rekombinacije elektrona i šupljina dolazi kroz ova stanja. Budući da se zbog različitog omjera atoma na površini i unutrašnjosti na nanoskali u odnosu na makroskalu, glavnina atoma nalazi se na površini, važnost ovih rekombinacija raste. Proces je posebice intenzivan na oksidiranim površinama, nastanku kojih su nanokristali silicija skloni pri atmosferskim uvjetima, jer dolazi do brzog zarobljavanja nosilaca naboja nakon koje slijedi spora rekombinacija uz otpušanje energije. [15]

2.4. Elektromagnetsko zračenje

Počeci razumijevanja elektromagnetskog spektra sežu sve od Newtonova vremena, kada je slavni fizičar izveo poznate pokuse sa zrakom sunca i staklenom prizmom. Dobiveni raspon boja Newton je nazvao spektrom. Početkom 19. stoljeća, William Herschel je proučavao sposobnost zagrijavanja koju imaju različite boje pomoću termometra i prizme te je primijetio kako se temperature boja različitih valnih duljina povećavaju polazeći od ljubičastog prema crvenom dijelu spektra. Nastavljajući mjeriti temperaturu svjetlosti „iza“ crvene boje, u području koje nije vidljivo ljudskom oku, primijetio je kako je ondje temperatura najveća. Ovako je otkrivena infracrvena svjetlost, odnosno infracrveno zračenje. Godinu dana poslije ovog otkrića, njemački znanstvenik Johann Wilhelm Ritter je otkrio i ultraljubičasto zračenje proučavajući razgradnju srebrnog klorida (AgCl). Primijetivši kako se srebrni klorid brže razgrađuje kada se obasja ljubičastom bojom u odnosu na crvenu, nizom pokusa utvrdio je kako se taj proces još brže događa ako se ta tvar obasja zračenjem „iza“ ljubičastog. Iz tog se razloga taj dio spektra naziva ultraljubičastim. Sredinom 19. stoljeća škotski fizičar James Clerk Maxwell postulirao da je zraka svjetlosti zapravo val električnog i magnetskog polja koji se kreće kroz prostor (elektromagnetski val).

Potaknut Maxwellovim radom, njemački fizičar Heinrich Hertz otkrio je radio valove te je u laboratoriju utvrdio da se kreću kroz prostor jednakom brzinom kao i vidljiva svjetlost, što ukazuje na to da su obje vrste valova iste prirode.
Na temelju radova Wilhelma Röntgena i Paula Villarda otkrivene su još i rendgenske te gama zrake, za koje je kasnije utvrđeno da su također elektromagnetski valovi. [16]



Slika 11. Spektar elektromagnetskog zračenja. [17]

Elektromagnetsko zračenje (EMZ) je pojava širenja čestica bez mase, ali s određenom količinom energije, fotona, kroz prostor. Svojstva elektromagnetskog zračenja određena su njegovom valnom i korpuskularnom prirodom. Valni se karakter može opisati valnim parametrima: frekvencijom ν, brzinom širenja vala ν*, valnom duljinom λ, i valnim brojem *ν*. Korpuskularna svojstva opisuju elektromagnetsko zračenje kao česticu-foton.

Količina energije koju prenosi foton, ovisi o frekvenciji zračenja, prikazana je izrazom:

$$E = h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} \qquad (8)$$

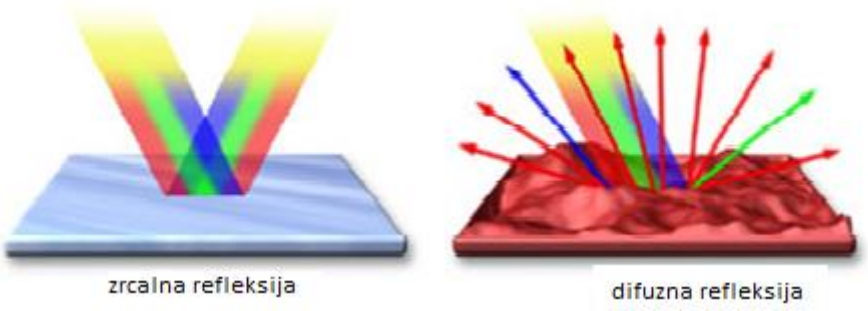
gdje je h Planckova konstanta i iznosi $6{,}63 * 10^{-34}$ Js. [18]

Interakcije elektromagnetskog zračenja i uzorka temelj su spektroskopskih metoda. Jedna od najdostupnijih spektroskopskih metoda, prikladna za istraživanje optičkih svojstava uzorka je UV-Vis spektroskopija. Pri spektroskopskim analizama najčešće se mjeri transmisija ili refleksija zračenja. Kako čvrste materijale najčešće nije praktično analizirati uz transmisijski ili apsorpcijski način rada, često se optička svojstva materijala analiziraju metodom refleksijske spektroskopije. [19]

Postoje dva osnovna tipa ove metode :

1. regularna ili zrcalna refleksijska spektroskopija
2. difuzna refleksijska spektroskopija

Ne postoji strogo teorijsko rješenje problema difuzne refleksije pa se koristi fenomenološki model Kubelke (*P. Kubelka*) i Munka (*F. Munk*), koji su prvobitno krenuli od opisa ponašanja svjetlosti koja putuje unutar uzorka koji raspršuje svjetlo. [19] Kako bi se predočila razlika između zrcalne i difuzne refleksije treba zamisliti dvije različite površine; glatko zrcalo te grubu površinu crvene boje. Glatko će zrcalo reflektirati sve komponente bijele svijetlosti gotovo jednako pri čemu će kut reflektirane zrake biti jednak onom upadne zrake. S druge strane gruba površina crvene boje neće reflektirati sve valne duljine jer će apsorbirati većinu plave i zelene svjetlosti, a reflektirati crvenu svjetlost pri čemu će difuzno svjetlo biti raspršeno u svim smjerovima. [20]



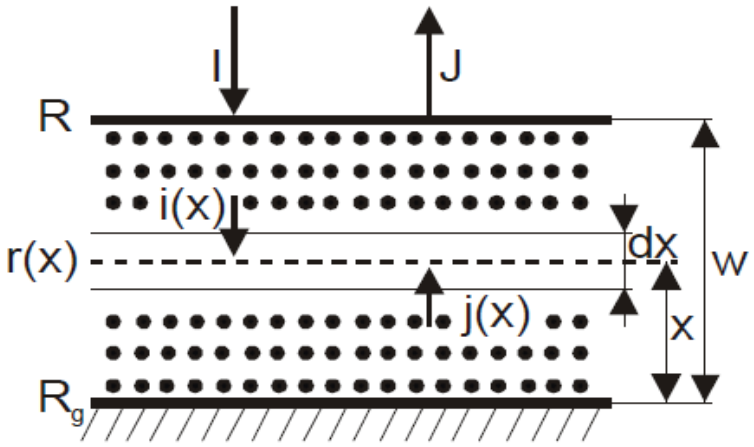
Slika 12. Usporedba zrcalne i difuzne refleksije. [19]

2.4.2. Kubelka-Munk teorija

Jedno od najvećih pojednostavljenja opisanog fenomena difuzne refleksije pretpostavlja da je upadno i raspršeno zračenje savršeno difuzno pri čemu se promatraju samo dva suprotna smjera toka svjetlosti, a intenzitet svjetlosti se mijenja samo duž jedne osi. Takvu aproksimaciju dva smjera toka svijetlosti započeo je Schuste [21], a nastavili su Kubelka i Munk [22]. Model je dalje usavršio Kubelka. [23-24] Kubelka i Munk svoje su ideje razvili i u pravcu praktičnih metoda mjerenja. Metoda je bila brzo prihvaćena u papirnoj industriji [25] i danas ima široku primjenu u mjerenju i procjeni obojenja, svjetline i opaciteta pri proizvodnji papira. Kada promatramo tokove svjetlosti koji prolaze okomito kroz obojeni sloj u obzir uzimamo dva difuzna toka od kojih jedan ide prema dolje kroz sloj, a drugi simultano prema gore (slika 21.)

Četiri su parametra promatranog sustava:

1. S (koeficijent raspršenja)
2. K (koeficijent apsorpcije),
3. L (debljina sloja)
4. Rg (reflektancija materijala ispod sloja debljine L).



Slika 13. Prikaz osnovnih veličina za izvod Kubelka-Munk jednadžbe. Uzorak debljine L osvijetljen je izvorom svjetlosti intenziteta I te postavljen na podlogu reflektancije Rg. Intenzitet reflektirane svjetlosti označen je sa J. [26]

Kubelka - Munk model se temelji na nekoliko pretpostavki:

1. Medij (uzorak) modeliran je kao ravni sloj konačne debljine, ali beskonačne širine i duljine, tako da nema graničnih efekata.
2. Na površini se događa savršeno difuzno i homogeno osvjetljenje.
3. Jedine interakcije svjetlosti s medijem su raspršenje i apsorpcija; polarizacija i spontana emisija se ignoriraju.
4. Za medij se smatra da je izotropan i homogen.
5. Ne događa se nikakva vanjska ili unutarnja refleksija.
6. Parametri S i K su konstantni bez obzira na debljinu sloja.

Prvo treba razmotriti što se događa s tokom svjetlosti usmjerenim prema dolje (I) tijekom njegovog prolaska kroz elementarni obojeni sloj. Bez raspršenja, promjenu upadnog zračenja opisuje Beer-Lambertov zakon ($dI=-KI_0dx$).
Međutim, i raspršenje smanjuje tok svjetlosti prema dolje. Debljina elementarnog obojenog sloja označena je s *dx* i ona je puno manja od ukupne debljine sloja *L*, ali je veća od čestica pigmenata, tako da ne moramo uzeti u obzir djelovanje svake pojedine čestice pigmenta već njihov prosječni utjecaj. Taj utjecaj očituje se u smanjenju jakosti toka svjetlosti za *KIdx* apsorpcijom, odnosno za *SIdx* raspršenjem.
K je postotak svjetlosti koji se izgubi apsorpcijom u elementarnom sloju, dok je *S* postotak svjetlosti koji se izgubi zbog promjene kretanja odnosno zbog raspršenja.
K i *S* su poznati kao koeficijent apsorpcije, odnosno koeficijent raspršenja i direktno su povezani s materijalom od kojeg se obojeni sloj sastoji. Kubelka i Munk su predložili da se raspršenje kao i apsorpcija opišu kao proces 1. reda. Tako se dobije diferencijalna jednadžba:

$$dI = -KIdx - SIdx + SJdx \tag{9}$$

Po Kubelka-Munk konvenciji o predznacima, tok svjetlosti I prema dolje je pozitivan, a prema gore je negativan, dok tok svjetlosti J ima upravo suprotne predznake .

Član +SJdx u jednadžbi 1.4.4. označava raspršenje prema dolje. Za opis promjene toka svjetlosti prema gore, pišemo drugu diferencijalnu jednadžbu:

$$dJ = -KJdx - SJdx + SIdx \quad (10)$$

pri čemu se zanemaruje tok svjetlosti u vodoravnom smjeru. Naime, pretpostavka dosadašnjeg razmatranja bila je da je sam materijal beskonačno širok, što znači da su bočne dimenzije bitno veće od srednjeg slobodnog puta za apsorpciju i raspršenje u materijalu. Prema tome, svjetlost neće izaći iz materijala zbog pojave bočnog raspršenja. [18] Kubelka i Munk su riješili diferencijalne jednadžbe, te dobili analitičke izraze za reflektanciju R i transmitanciju T.

$$R = \frac{1 - Rg\,[a - b\coth(bSL)]}{a - Rg + b\coth(bLS)} \quad (11)$$

$$T = \frac{b}{a\sinh(bLS) + b\cosh(bLS)} \quad (12)$$

Gdje je :

$$a = \frac{S+K}{S} \quad (13)$$

$$b = \sqrt{a^2 - 1} \quad (14)$$

U slučaju beskonačno debelog uzorka, kada debljina i sam nosač uzorka više nemaju nikakav utjecaj na reflektanciju R, jednadžba Kubelke i Munka za bilo koju valnu dužinu ima sljedeći oblik:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1 - R\infty)^2}{2R\infty} \equiv F(R\infty) \quad (15)$$

Gdje je F (R∞) tzv. reemisiona ili Kubelka-Munkova funkcija, dok je (R∞) reflektancija dovoljno debelog uzorka. Kako je nalaženje apsolutne vrijednosti reflektancije praktično neizvedivo, refleksijski spektri se određuju relativnom metodom u odnosu na tvari koje se mogu smatrati bijelim standardima, tj. tvari za koje se može smatrati da im je reflektancija približno jednaka jedinici [27]

$$R\infty = \frac{R\ uzorak}{R\ standard} \quad (16)$$

U paraboličnoj strukturi vrpce zabranjena zona (Eg) i apsorpcijski koeficjent (α) direktne zabranjene zone kod poluvodiča su povezani su jednadžbom :

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - Eg)^{1/2} \quad (17)$$

gdje je :

α = linearni apsorpcijski koeficijent i materijala

hν = energija fotona

C_1= konstanta proporcionalnosti.

Kada se materijal raspršuje savršeno difuzno K-M apsorpcijski koeficjent K postaje jednak 2α (K=2α) pa se u tom slučaju, uzimajući u obzir da je KM koeficijent raspršenja S konstantan za određenu valnu duljinu može se izvesti izraz:

$$[F(R\infty)\ h\nu]^2 = C_2 (h\nu - Eg) \quad (18)$$

Tako se na temelju jednadžbe 18. iz ovisnosti $[F(R\infty)\ h\nu]^2$ o hν, može odrediti zabranjena zona Eg. [28]

2.4.3.Taucova metoda

Postupak određivanja energije zabranjene zone iz UV-Vis difuznog refleksijskog spektra se, prema autoru, naziva Taucovom metodom. Postupak se temelji na inačici jednadžbe 18. u obliku:

$$(h\nu\alpha)^{(1/n)} = A (h\nu - Eg) \quad (19)$$

Gdje je :

h-Plankova konstanta

ν- frekvencija zračenja

α-apsorpcijski koeficjent

Eg- energija zabranjene zone

A-konstanta proporcionalnosti

n- konstanta ovisna o prirodi prijelaza.

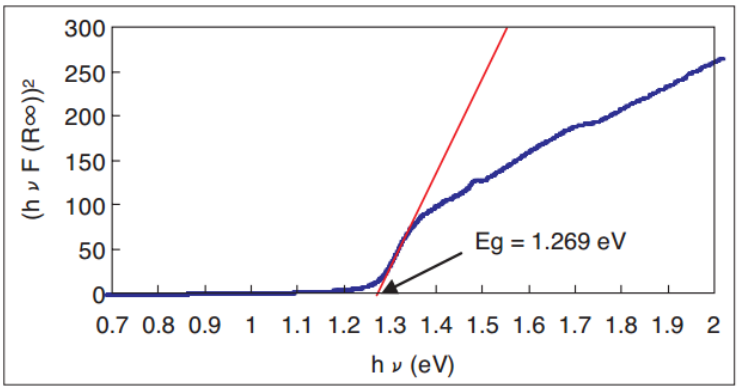
Vrijednost n direktno ovisi o vrsti prijelaza do kojeg dolazi u zabranjenoj zoni:

- $n=\frac{1}{2}$ (direktni dozvoljeni prijelaz)
- $n=\frac{3}{2}$ (direktni zabranjen prijelaz)
- n=2 (indirektni dozvoljeni prijelaz)
- n=3 (indirektni zabranjeni prijelaz)

Difuzijski refleksijski spektar se transformira u Kubelka-Munk funkciju, F(R∞) koja je proporcionalna apsorpcijskom koeficijentu. Apsorpcijski koeficijent u jednadžbi 20. zamjenjujen je sa F(R∞) te slijedi:

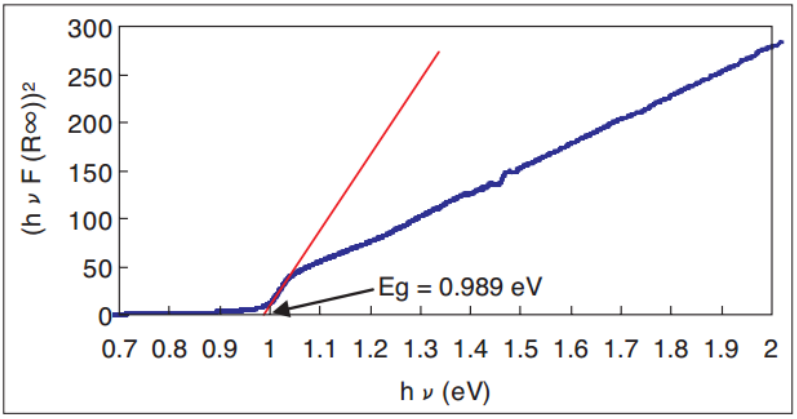
$$(h\nu F(R\infty))^{(1/n)} = A(h\nu - Eg) \qquad (20)$$

Potom se grafički prikazuje ovisnost funkcije $h\nu F(R\infty)^{(1/n)}$ o hν . Važno je napomenuti da se hν izražava u eV.



Slika 14. Grafički prikaz ovisnosti hν – ($h\nu F(R\infty)^{\left(\frac{1}{n}\right)}$) za $CuInSe_2$ [28]

Slijedi ekstrapolacija linearnog dijela krivulje ovisnosti $h\nu F(R\infty)^{(1/n)}$ o hν te vrijednost hν na sjecištu ekstrapoliranog pravca i osi x predstavlja vrijednost energije zabranjene zone. [29]



Slika 15. Grafički prikaz ovisnosti hν – ($h\nu F(R\infty)^{\left(\frac{1}{n}\right)}$ za $CuGaSe_2$ [28]

3. EKSPERIMENTALNI DIO

Uzorci

Analizirana su četiri uzorka, dva TiO_2 te po jedan ZnO i ZrO_2:

1. TiO_2, Merck, Njemačka

2. TiO_2 (R-SM2), Tioxide Ltd., V. Britanija

3. ZnO, pripravljen žarenjem $ZnSO_4$ (Kemika, Hrvatska) pri 1000 °C tijekom 4 h.

4. ZrO_2, pripravljen žarenjem $ZrOCl_2 \times 8H_2O$ (Kemika, Hrvatska) pri 1000 °C tijekom 4 h.

3.1. Rendgenska difrakcija praha

Rendgenska difrakcija praha je metoda koja služi za istraživanje strukture materijala pri čemu se zraka karakterističnog rendgenskog zračenja usmjerava na ravnu površinu fino usitnjenog materijala smještenog u nosač uzorka. Intenzitet rendgenskog zračenja difraktiranog s uzorka mjeri se u ovisnosti o kutu difrakcije. Dobiveni podaci pružaju informacije o strukturi materijala od kojih se uzorak sastoji. Najčešće se koristi za identifikaciju kristalnih faza – kvalitativnu analizu te za kvantitativnu analizu. Pomoću rendgenske difrakcije također je moguće odrediti parametre jedinične ćelije kristala, veličinu kristalita, stupanj kristaličnosti uzorka, detektirati naprezanja u strukturi itd.

Na slici 16. prikazano je što se događa kada monokromatska rendgenska zraka padne na kristal. Zbog pojednostavljenja se ravnina kristala na kojoj dolazi do raspršenja zračenja promatra kao zrcalo koje reflektira nadolazeću rendgensku zraku. Vodoravne linije predstavljaju ekvidistantne kristalne ravnine sa Millerovim indeksima (hkl). Kada zraka, valne duljine λ, padne na kristal može doći do destruktivne ili konstruktivne interferencije. [30]

Promatraju se dvije paralelne zrake 1 i 2 koje padaju na kristal (slika 16.) Kako bi ove dvije zrake bile u fazi, dodatna udaljenost koju mora proći zraka 2, a koja je jednaka MP+PN, mora biti cjelobrojni umnožak valne duljine λ :

$$n\lambda = MP + PN \quad (21)$$

gdje je n cijeli broj (n=1,2,3,...), a MP+PN jednako $d_{hkl} \sin \theta$.

Slijedi da je uvijet interferencije:

$n \lambda = 2 d \sin\theta$ (22)

gdje je:

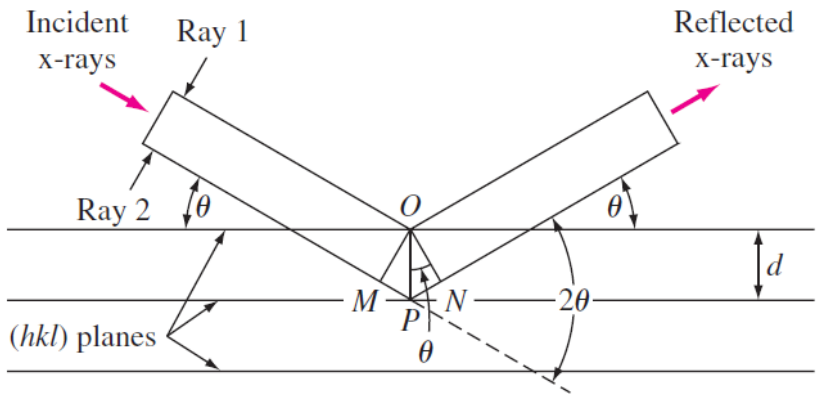
n – cijeli broj,

λ – valna duljina,

d_{hkl} – razmak između ekvidistantnih ravnina atoma (hkl),

θ – Braggov kut.

Izraz (22) predstavlja Braggovu jednadžbu. Iz nje se mjerenjem difrakcijskog kuta, θ, kod kojeg se javlja difrakcijski maksimum, uz poznavanje valne duljine rendgenskog zračenja, λ, može odrediti međuplošni razmak ekvidistantnih ploha, d. Kako se kroz jednu kristalnu rešetku može provući više ovakvih ploha, nastaje više difrakcijskih maksimuma. [30]



Slika 16. Difrakcija rengenskih zraka na kristalu difrakcija na kristalu. [30]

Kristalna faza u uzorcima identificirana je rendgenskom difrakcijom praha koristeći pritom Shimatzu XRD 6000 difraktometar s CuKα (λ=1.54059 Å) zračenjem uz napon od 40 kV i jakost struje od 30 mA. Podaci su prikupljeni između 5 i 70 °2θ s korakom 0.02 ° i zadržavanjem od 0.6 s po koraku.



Slika 17. Shimatzu XRD 6000 difraktometar [31]

3.2. UV-Vis spektroskopija i difuzna refleksijska spektrometrija

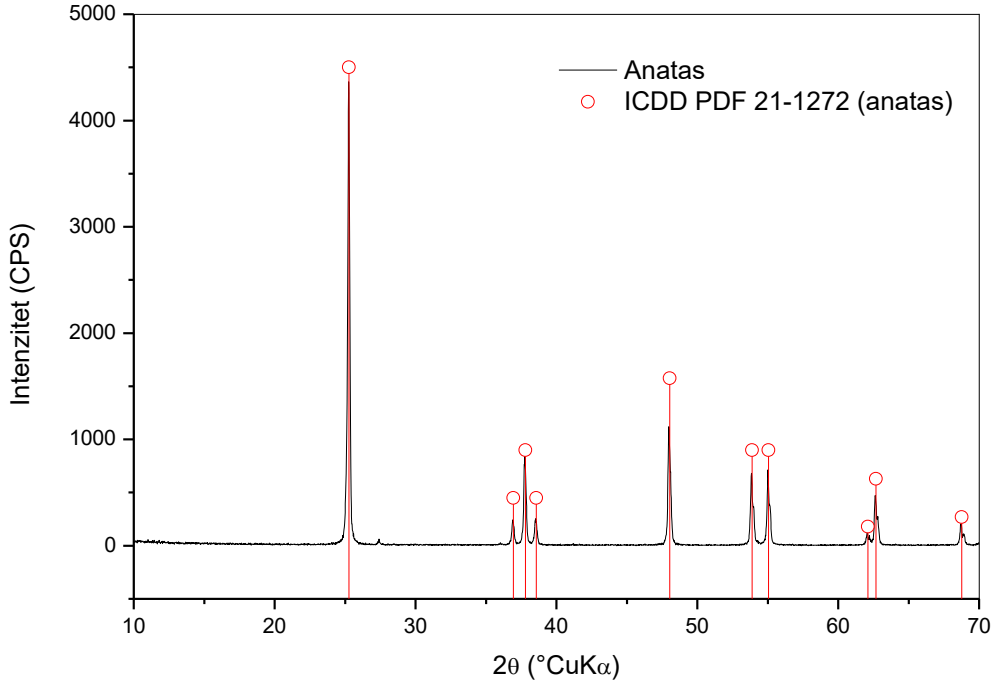
Analiza optičkih svojstava amorfnih i kristaličnih materijala pomoću UV-Vis spektra elektromagnetskog zračenja predstavlja praktičan način dobivanja informacija o elektronskoj strukturi materijala i elektronskih tranzicija do kojih dolazi pod utjecajem elektromagnetskog zračenja. Najznačajnija informacija o elektronskoj strukturi, posebice za poluvodiče, je širina zabranjene zone.

Istraživani uzorci spektroskopski su analizirani u UV-Vis spektru zračenja u režimu potpune refleksije, u integriranoj sferi uređaja Perkin-Elmer Lambda 1 koristeći $BaSO_4$ kao standard.

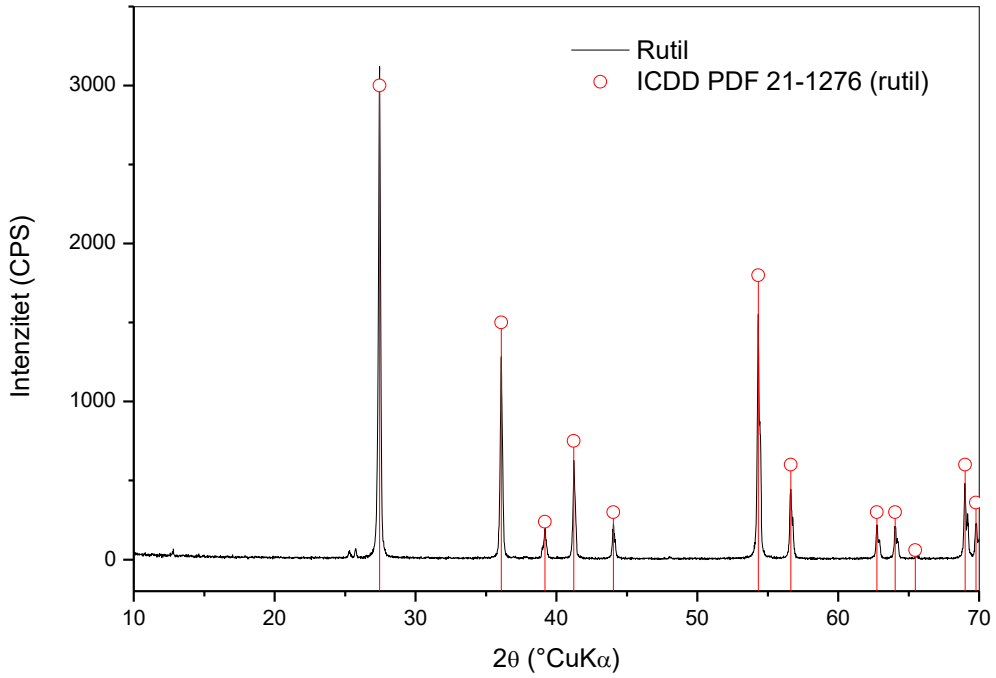


Slika 18. Spektrofotometar Lambada 1, Perkin Elmer, jednozračni sa monokomatorom, valno područje od 190-800 nm. [32]

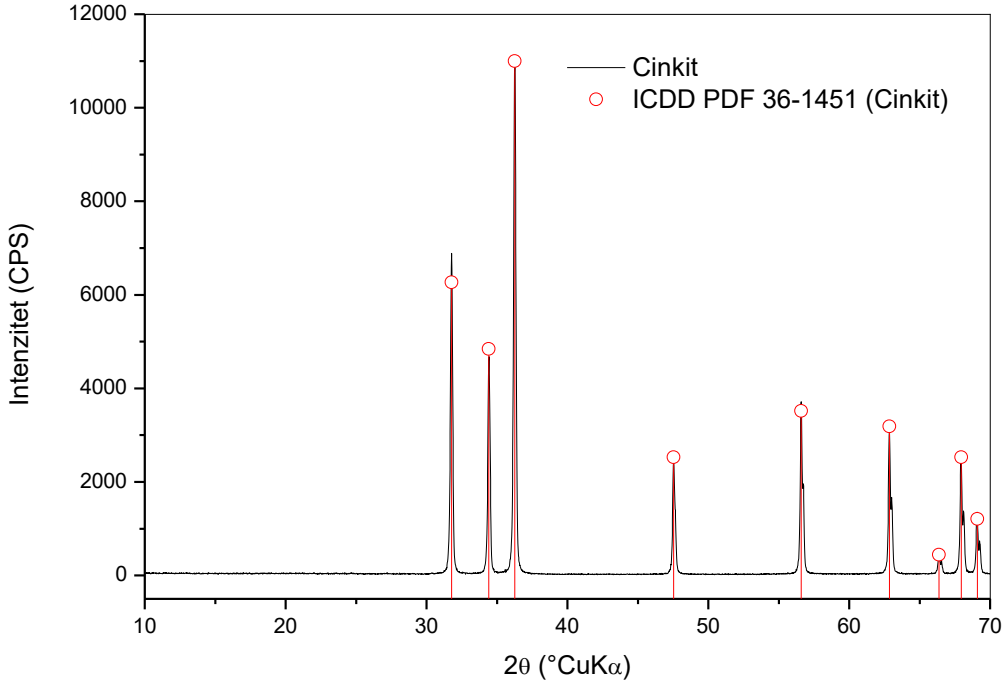
4. REZULTATI



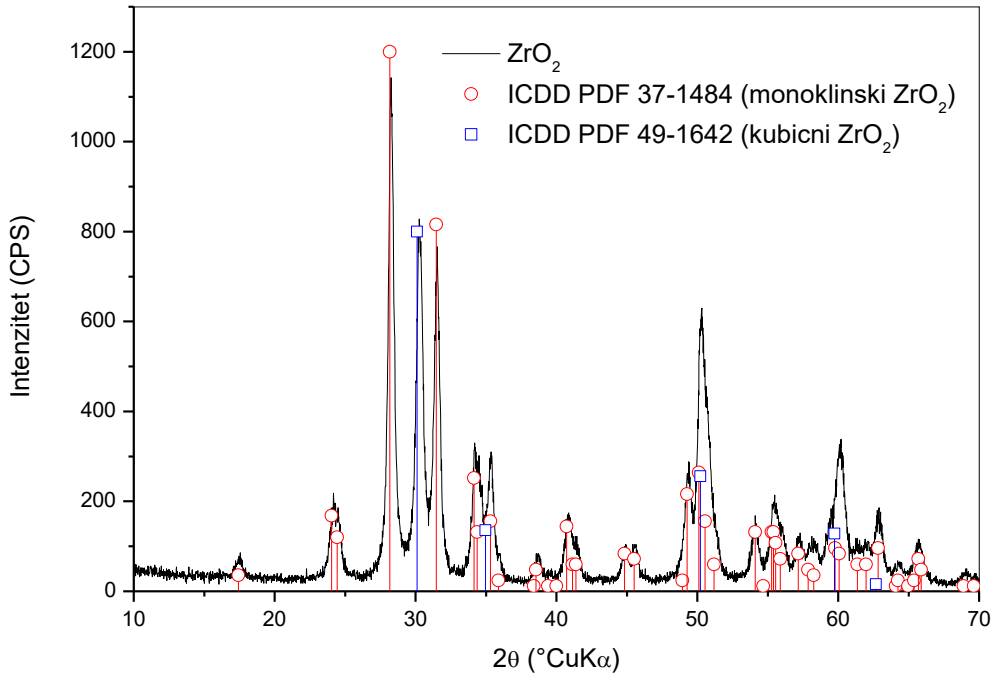
Slika 19. Difraktogram uzorka TiO_2(Merck).



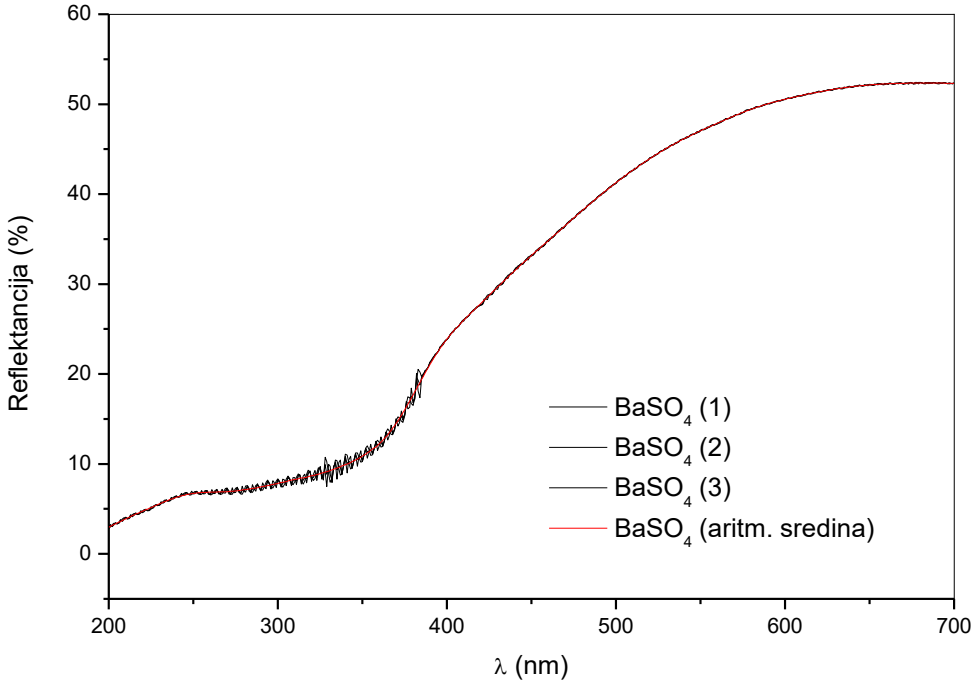
Slika 20. Difraktogram uzorka TiO_2(Tioxide).



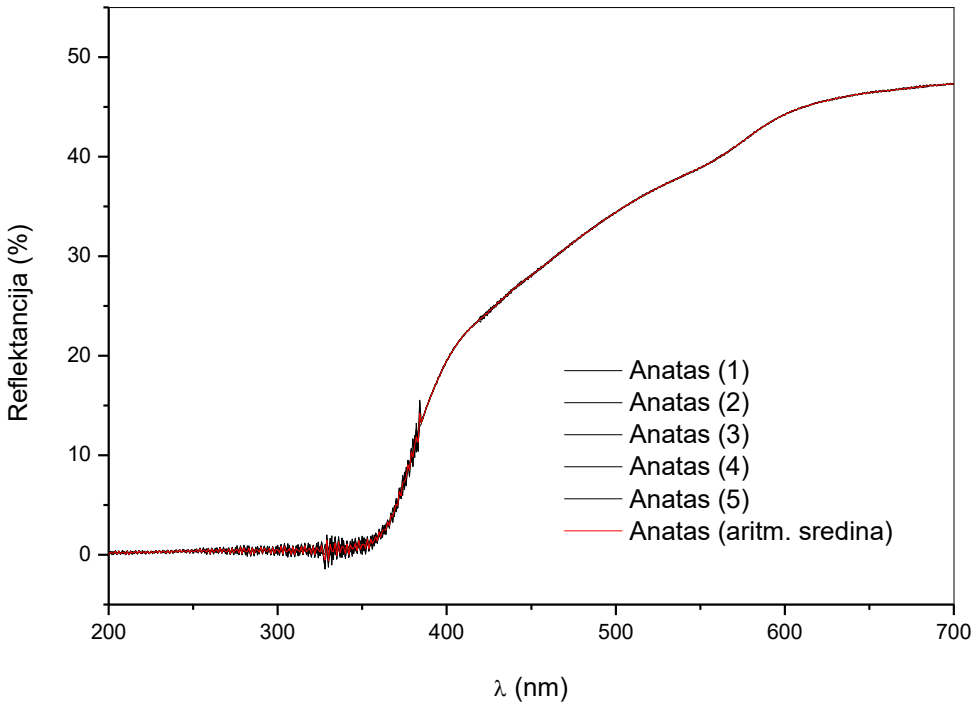
Slika 21. Difraktogram uzorka ZnO.



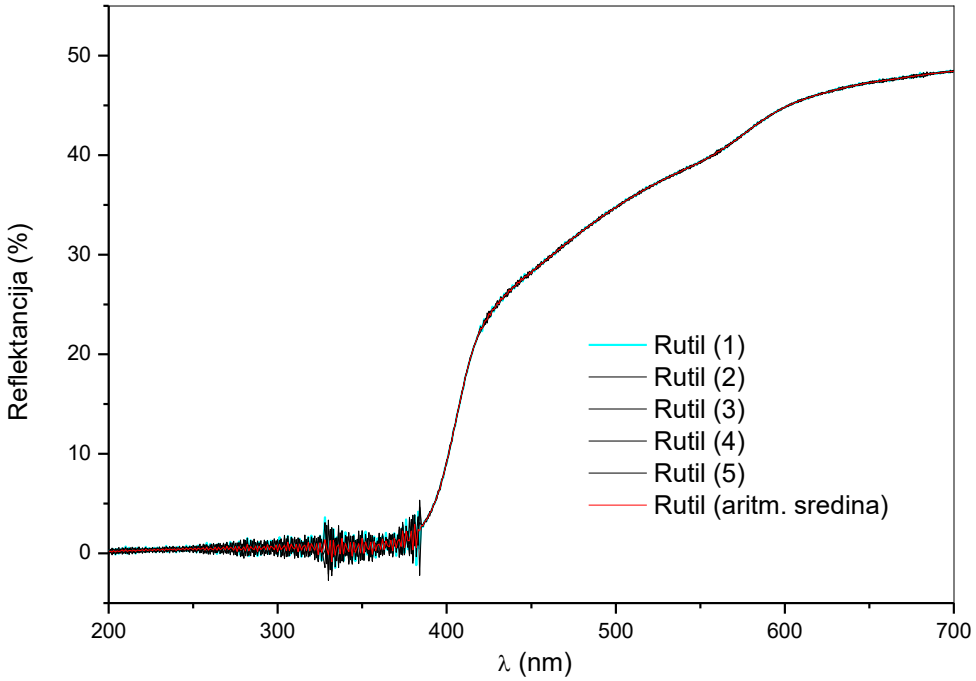
Slika 22. Difraktogram uzorka ZrO_2.



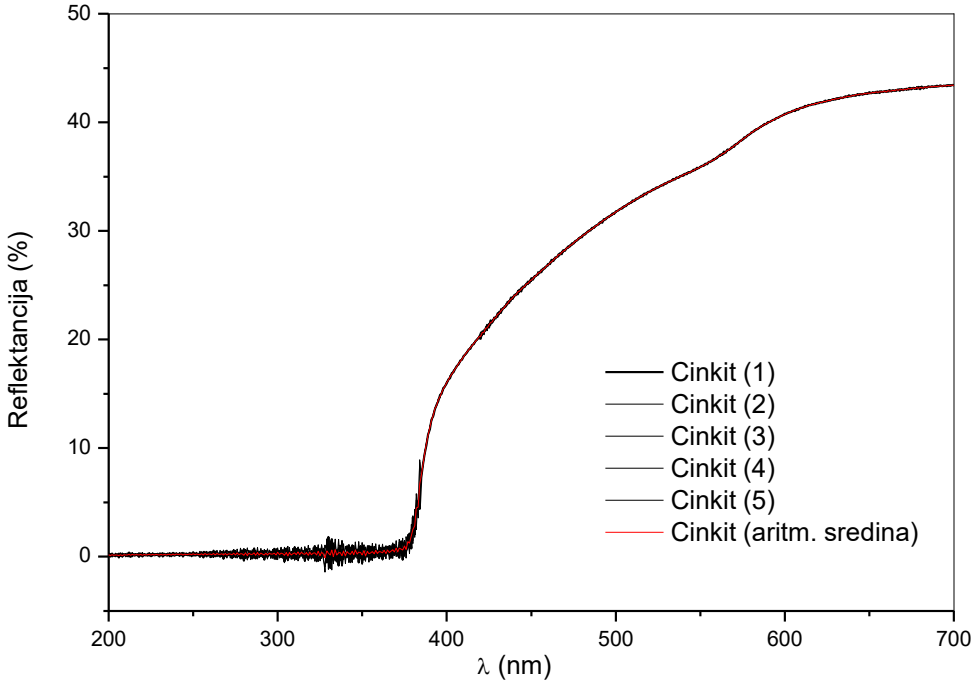
Slika 23. UV-Vis spektar $BaSO_4$.



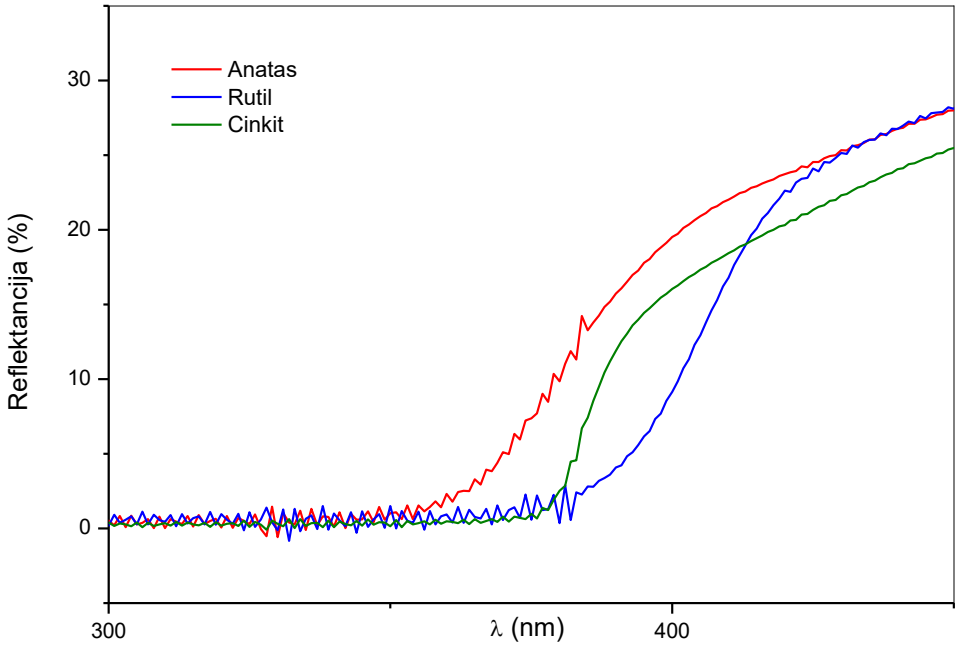
Slika 24. UV-Vis spektar anatasa.



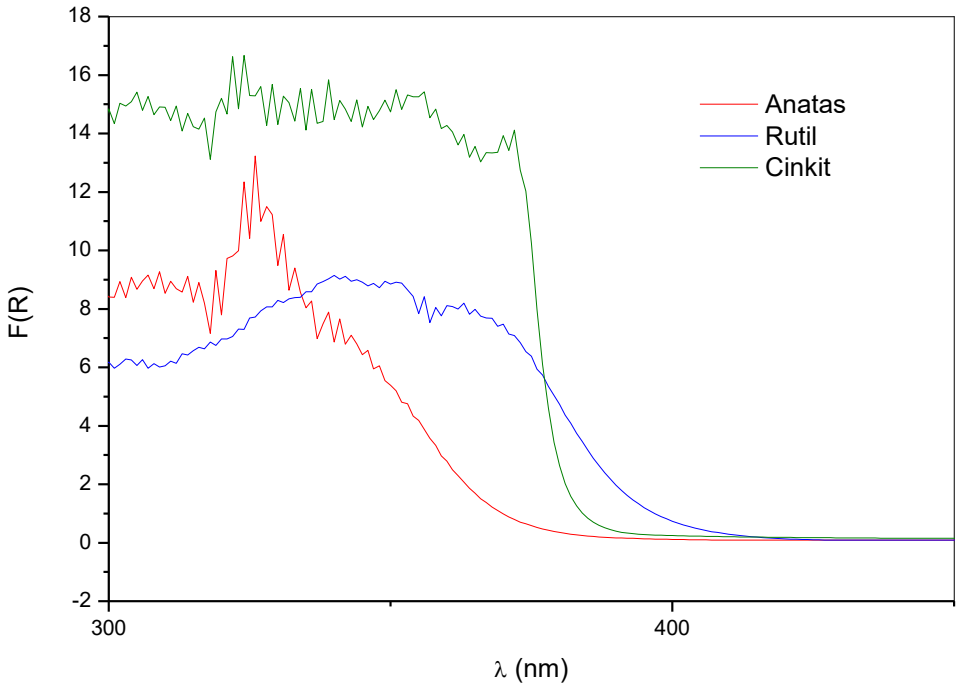
Slika 25. UV-Vis spektar rutila.



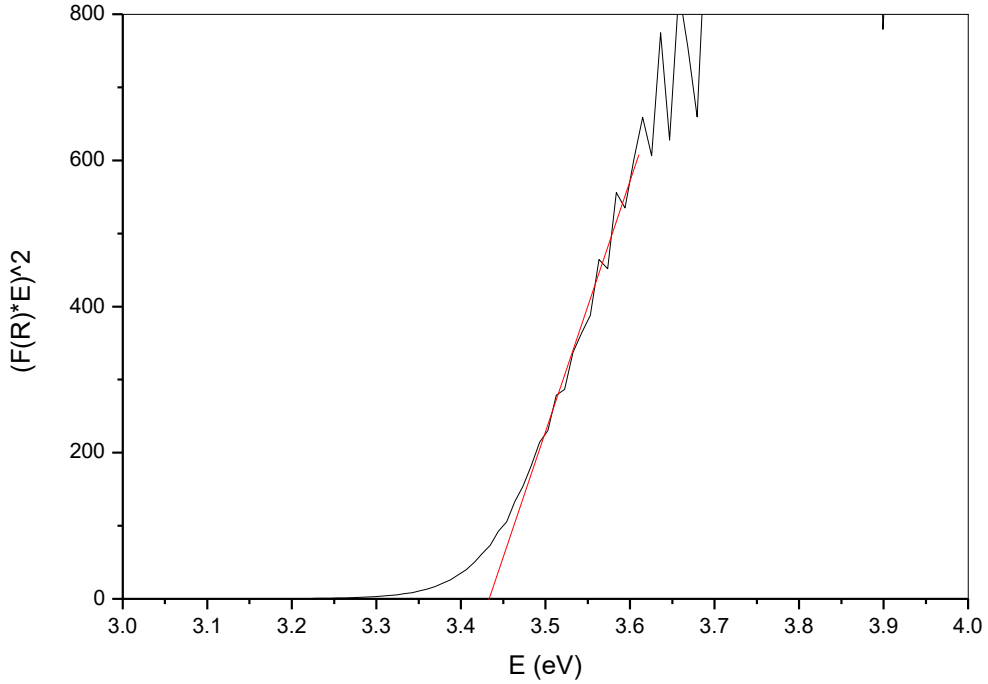
Slika 26. UV-Vis spektar cinkita.



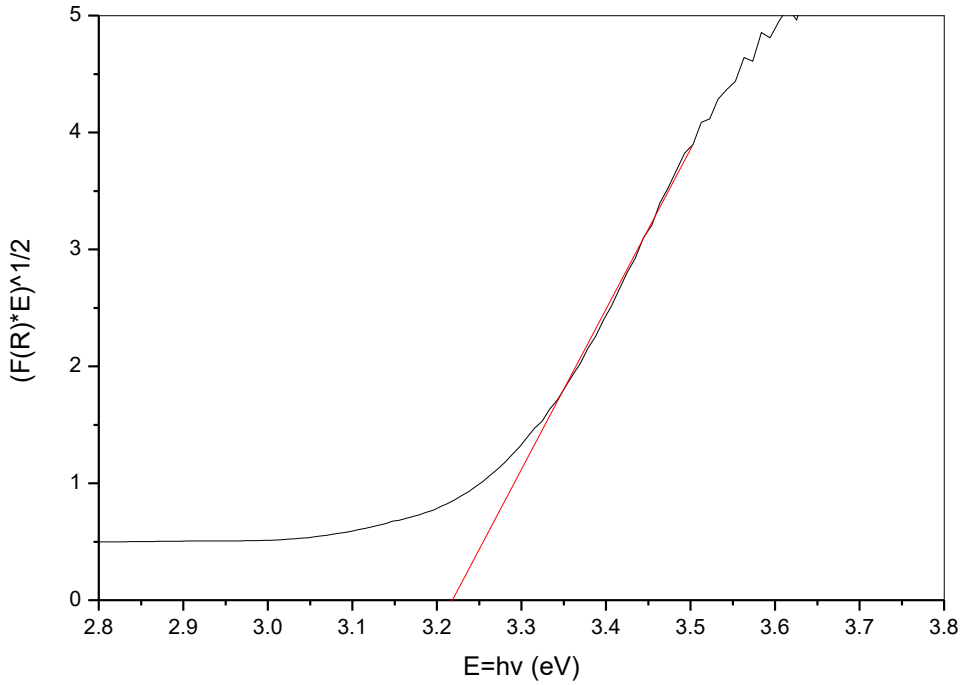
Slika 27. Usporedni prikaz UV-Vis spektara anatasa, rutila i cinkita.



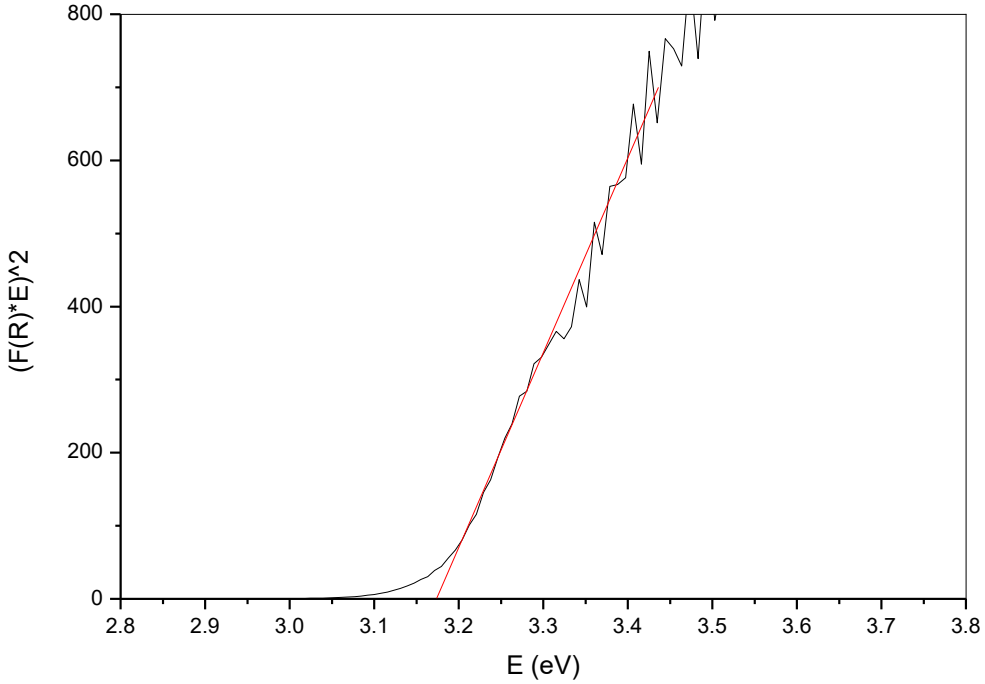
Slika 28. Ovisnost Kubelka-Munk funkcije anatasa, rutila i cinkita o valnoj duljini.



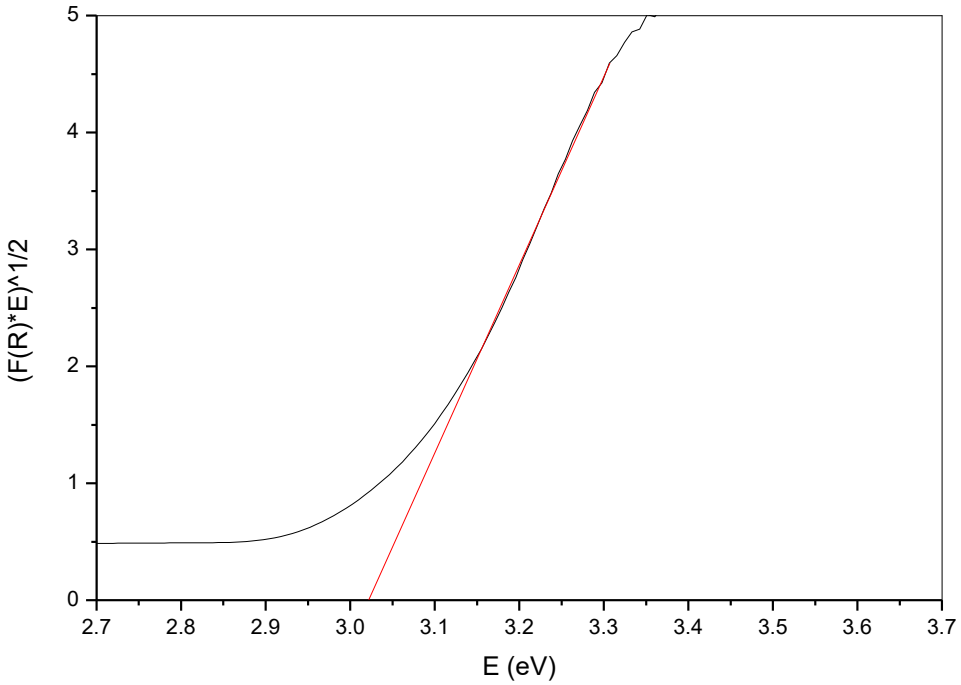
Slika 29. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^2$ anatasa o E.



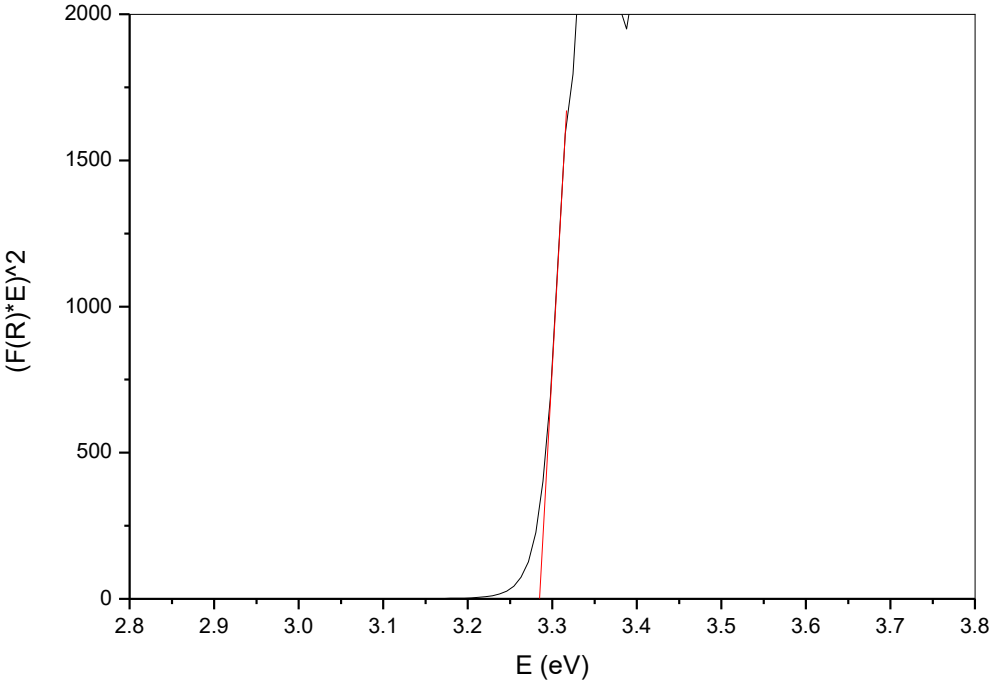
Slika 30. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^{1/2}$ anatasa o E.



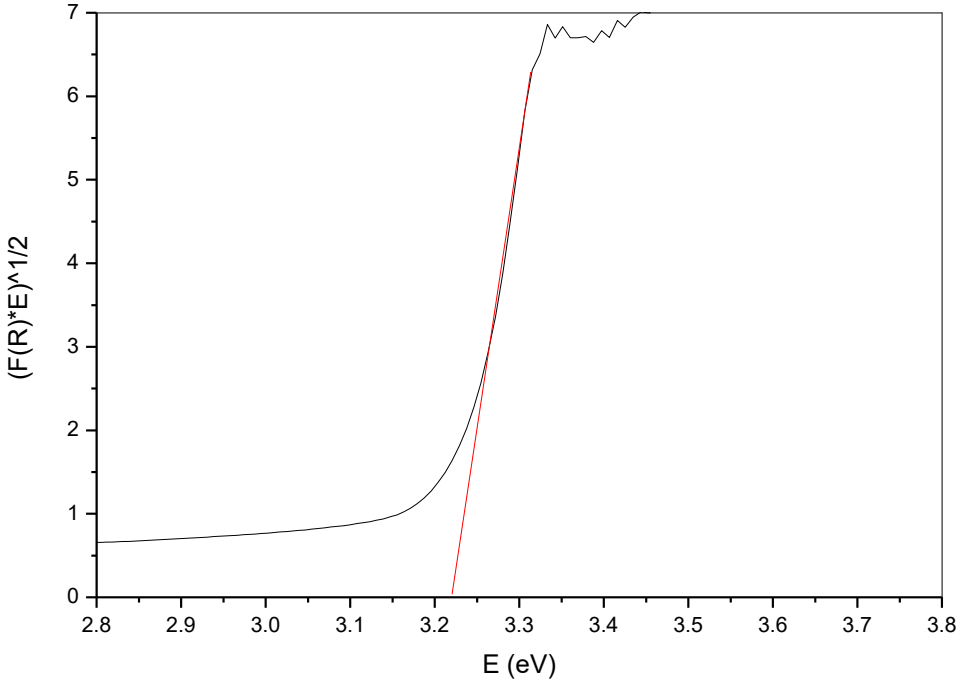
Slika 31. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^2$ rutila o E.



Slika 32. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^{1/2}$ rutila o E.



Slika 33. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^2$ cinkita o E.



Slika 34. Ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^{1/2}$ cinkita o E.

5. RASPRAVA

Uzorci su analizirani metodom rendgenske difrakcije, dobiveni difraktogrami prikazani su na slikama 19-22. Utvrđeno je:
da je uzorak TiO_2, Merck, gotovo čisti anatas, ICDD PDF #21-1272, s tragovima rutila,
da je uzorak TiO_2, Tioxide Ltd, gotovo čisti rutil, ICDD PDF #21-1276, s tragovima anatasa,
da je uzorak ZnO, posve čisti cinkit, ICDD PDF #36-1431,
da je uzorak ZrO_2, smjesa monoklinskog, ICDD PDF #37-1484, i kubičnog, ICDD PDF #49-1642, ZrO_2,
Iz širine difrakcijskih maksimuma može se razabrati da su prva tri uzorka dobro kristalizirana, odnosno da se sastoje od relativno velikih (>200 nm) kristala. S druge strane uzorak ZrO_2 je fino kristaličan, što se razabire iz širine difrakcijskih maksimuma.
Budući da je uzorak ZrO_2 smjesa ovaj uzorak nije dalje istraživan jer nema svrhe određivati zabranjenu zonu smjese.

Kako bi se odredila širina zabranjene zone za preostala tri uzorka snimljeni su spektri na spektrofotometru s integriranom sferom u području valnih duljina 200-700 nm u režimu rada potpune refleksije. Spektri su snimljeni i za $BaSO_4$ standard. (slika 23.) Za svaki od istraživanih uzoraka snimljeno je pet spektara te izračunat prosječni spektar. Na slici 24. prikazani su DRS UV-Vis spektri anatasa, na slici 25 DRS UV-Vis spektri rutila a na slici 26. DRS UV-Vis spektri cinkita. Prosječni spektar sva tri uzorka prikazan je na slici 27. Na slici je vidljivo da sva tri uzorka posve apsorbiraju pri nižim valnim duljinama (UV područje), odnosno pri ovim valnim duljinama reflektancija je 0, a raste prema većim valnim duljinama.

Potom su DRS UV-Vis spektri transformirani u Kubelka-Munk funkcije. (slika 28.) Pri tome je kao $R(\infty)$ korištena reflektancija $BaSO_4$. Krivulja Kubelka Munk funkcije (F(R)) ima tok upravo suprotan reflektanciji te je bliska 0 pri višim, a raste prema nižim valnim duljinama.

Taucova relacija omogućava izravno određivanje E_g. Korištenjem Taucova izraza odnosno ovisnosti $(F(R)h\nu)^n$ o $h\nu$ dobiveni su grafički prikazi prikazani na slikama 29-34. Vrijednost eksponenta *n* govori o prirodi prijelaza elektrona u uzorku te iznosi 2 za direktni i ½ za indirektni prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu. Za sva tri uzorka izračunata je krivulja ovisnosti $(F(R)h\nu)^n$ o $h\nu$ i za direktni i za indirektni prijelaz.

Linearni dijelovi dobivenih krivulja ekstrapolirani su na apscisu, a energija definirana sjecištem pravca i apscise odgovara graničnoj energiji upadnog zračenja koja je dovoljna da pobudi elektron s vrha valentne vrpce poluvodiča na skok na dno vodljive vrpce, odnosno energiju koja odgovara zabranjenoj zoni. Elektroni koji imaju energije manje od E_g ne mogu savladati energijsku barijeru.

Iz dobivenih krivulja (slike 29-34) dobivene su vrijednosti E_g prikazane u Tablici 1.

Tablica 1. Vrijednosti Eg dobivene iz krivulja ovisnost funkcije $(F(R)\times E)^n$ o E (slike 29-34).

	Direktni prijelaz	Indirektni prijelaz	Literaturna vrijednost
Anatas	3.43	3.22	3.2
Rutil	3.17	3.02	3.0
Cinkit	3.28	3.22	3.4

Literatura obiluje prilično različitim vrijednostima širine zabranjene zone istraživanih poluvodiča. Ove razlike pripisuju se varijacijama u čistoći, stehiometriji, veličini kristalita, defektima, vrsti elektronskih tranzicija itd. [33]

Glavnina autora smatra da je prijelaz zabranjene zone u anatasu indirektni (indirektni poluvodič), a kao širina zabranjene zone anatasa najčešće se navodi 3,2 eV. Stoga se slaganje eksperimentalno dobivene zabranjene zone s literaturnom vrijednošću može ocijeniti izvrsnim. [33,34]

S druge strane rutil karakterizira direktni prijelaz te se kao širina zabranjene zone najčešće se navodi 3,0 eV. Slaganje s literaturom u ovom slučaju nije naročito dobro. [33,34]

Cinkit je također direktni poluvodič, a njegova zabranjena zona prema literaturi ima širinu od ~3,4 eV. [35,36] Ni u ovom slučaju slaganje s literaturom nije impresivno.

Iz navedenog slijedi da je Taucova metoda praktičan način određivanja širine zabranjene zone kod poluvodiča. Međutim, provedena mjerenja ukazala su na manjkavu točnost ove metode. Također, na temelju ove metode nije moguće utvrditi jeli poluvodič direktni ili indirektni budući da je, bez obzira na n (2 i li ½), dio Taucove krivulje uvijek linearan. Slična zapažanja mogu se pronaći i u literaturi [37]

6.ZAKLJUČAK

Istraživani su uzorci TiO_2, (Merck i Tioxide), te ZnO. Rendgenskom difrakcijom utvrđeno je da je uzorak TiO_2, Merck, gotovo čisti anatas, uzorak TiO_2, Tioxide, gotovo čisti rutil a uzorak ZnO čisti cinkit.

Provedena je DRS UV-Vis spektroskopska analiza uzoraka, a dobiveni spektri konvertirani su u Kubelka Munk funkcije te potom u Tauc grafičke prikaze.

Iz Taucovih grafičkih prikaza određene su širine zabranjene zone i one iznose 3,22 eV za anatas; 3,17 eV za rutil i 3,28 eV za cinkit.

Eksperimentalno dobivena vrijednost širine zabranjene zone za anatas izvrsno se slaže s literaturnom dok su slaganja za preostala dva uzorka nešto slabija.

Taucova metoda je praktičan način određivanja širine zabranjene zone poluvodiča, ali uz manjkavu točnost.

Na temelju ove metode nije moguće utvrditi je li poluvodič direktni ili indirektni.

7.LITERATURA

[1] Ivan Piljac, Senzori fizikalnih veličina i elektroanalitičke metode, Media Print, Zagreb, 2010., str. 5-8.

[2] URL: http://www.enciklopedija.hr/Natuknica.aspx?ID=49299 (15.12.2015)

[3] URL: http://moodle.srce.hr/20152016/pluginfile.php/461003/mod_resource/content/1/Predavanje3_1516.pdf (preuzimanje 20.9.2015)

[4] Peter Atkins, Joulio de Paula, Physical Chemistry, Eighth Edition, W. H. Freeman and Company, 2006., str.727

[5]) URL: http://spmphysics.onlinetuition.com.my/2013/06/free-electron -and-hole-if-bonded.html (16.12.2015)

[6] Leonard S. Bobrow, Fundamentals of Electrical Engineering. 2nd ed. New York, New York: Oxford UP, 1996, str. 352-354.

[7] I.Vrankić, Semiconductors and their applications, Prirodoslovno-matematički fakultet, Sveučilište u Zagrebu, 2006.

[8]URL:https://www.google.hr/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=1&cad rja&uact=8&ved=0ahUKEwjZ86vNkvLKAhUr83IKHb98BosQFggaMAA&url=http%3A%2F%2Fcourse.ee.ust.hk%2Felec509%2Fnotes%2FLect10-semiconductor%2520fundamentals(2).pdf&usg=AFQjCNF8q6d_ilw5dmmhd9vgLCVGvl13QQ&sig2=nqEN8Ai_3gniO-UOyZM64w (30.1.2016)

[9] Sun Greg, The intersubband approach to Si-based lasers. INTECH Open Access Publisher, 2010. str. 255-257.

[10] Seo, D. K., & Hoffmann, R. (1999). Direct and indirect band gap types in one-dimensional conjugated or stacked organic materials. Theoretical Chemistry Accounts, 102(1-6), 23-32

[11] URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?id=20290 (30.1.2016.)

[12] URL:http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=17625 (30.1.2016.) [13] Singleton, John. Band theory and electronic properties of solids. Vol. 2. Oxford University Press, 2001. Str. 31-65

[14] Smith, Andrew M., and Shuming Nie, Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. Accounts of chemical research 43.2 (2009): str. 190-200.

[15] URL: http://nanotech.fzu.cz/26/index.php?file=4 (5.2.2016)

[16] A.Matanić, Analiza pigmenata na umjetničkim slikama UV-VIS FORS metodom, Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2014.

[17]https://matrixworldhr.files.wordpress.com/2012/04/em-zrac48denje.jpg (30. 5. 2016)

[18] D. A., Skoog, D. M. West, F. J. Holler, Kujundžić, V.Živčić-Alegretti & A. Živković, Osnove analitičke kemije. Školska knjiga, Zagreb, 1999.

[19] URL: http://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/reflection/specular (1.2.2016.)

[20] URL: http://www.enciklopedija.hr/natuknica.aspx?ID=52212 (20.12.2015)

[21] A. Schuster, Radiation through a foggy atmosphere, The Astrophysical Journal 21, (1905), str. 1–22.

[22] Kubelka, P.; Munk, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche, Z.Tech. Phys. (Leipzig), 12 (1931), str. 593–601.

[23] P. Kubelka, New contributions to the optics intensely light scattering materials. Part I // J. Opt. Soc. Am. 38(1948), str. 448–457.

[24] Kubelka, P. New contributions to the optics intensely light scattering materials. Part II: Nonhomogeneous layers. // J.Opt. Soc.Am. 44(1954), 330–335.

[25] Van den Akker, J. A. Scattering and absorption of light in paper and other diffusing media. // Tappi J. 32(1949), str. 498–501.

[26] Džimbeg-Malčić, Vesna, Željka Barbarić-Mikočević, and Katarina Itrić. "Kubelka-Munk theory in describing optical properties of paper (I)." Tehnički vjesnik 18.1 (2011): 117-124.

[27] A. Escobedo Morales, E. Sánchez Mora, U. Pal, Use of diffuse reflectance spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures, Revista Mexicana de Física S 53(5), 18-22 (2007.)

[28] J. Torrent and V. Barron, Encyclopedia of Surface and Colloid Science. (Marcel Dekker, Inc.: New York, 2002)

[29] Shimadzu, Application news, Measurements of Band Gap in Compound Semiconductors-Band Gap Determination from Diffuse Reflectance Spectre, Spectrophotometric Analysis, No.A428

[30]URL:
http://moodle.srce.hr/20152016/pluginfile.php/303092/mod_resource/content/1/Crystal%20Structures%20and%20%20Crystal%20Geometry.pdf (2.2.2016)

[31]URL:

http://www.antteknik.com/en/representations/shimadzu/products/x-ray-systems/xrd-x-ray-diffractometers (23.6.2016.)

[32]URL:

http://www.htds.fr/fr/laboratoire/instrumentation-analytique/spectroscopie-moleculaire/spectroscope-uv-vis/ (28.6.2016)

[33] S. Valencia, J. M. Marín, G. Restrepo, Study of the Bandgap of Synthesized Titanium Dioxide Nanoparticules Using the Sol-Gel Method and a Hydrothermal Treatment, The Open Materials Science Journal, 2010, 4, 9-14

[34] S. Paul, A. Choudhury, Investigation of the optical property and photocatalytic activity of mixed phase nanocrystalline titania, Appl Nanosci (2014) 4:839–847

[35] E. Gungor, T. Gungor, D. Caliskan, A. Ceylan, E Ozbay, Co doping induced structural and optical properties of sol–gelprepared ZnO thin films, Applied Surface Science 318 (2014) str. 309–313.

[36] A. Alkahlout, N. Al Dahoudi, I. Grobelsek, M. Jilavi, P.W. de Oliveira, Synthesis and Characterization of Aluminum Doped Zinc Oxide Nanostructures via Hydrothermal Route, Journal of Materials, 2014, Article ID 235638

[37] Meinert, Markus, and Günter Reiss, Electronic structure and optical band gap determination of NiFe2 O4. Journal of Physics: Condensed Matter 26.11 (2014): 115503

8. ŽIVOTOPIS

Rođena sam 31.3.1993. godine u Zagrebu. Pohađala sam Osnovnu školu „Bogumil Toni“. Nakon osnovne škole upisala sam Opću gimnaziju Antuna Gustava Matoša u Samoboru. Daljnje obrazovanje sam nastavila na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije. Stručnu praksu sam odradila u Plivi d.o.o uz mentora Denisa Bešića.