

Određivanje ultrabrze dinamike fotopobuđenih nosilaca naboja poluvodičkih tankih slojeva dihalogenida i oksinitrida prijelaznih metala

Gredičak, Nikola

Master's thesis / Diplomski rad

2024

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Science / Sveučilište u Zagrebu, Prirodoslovno-matematički fakultet**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:217:904127>

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

Download date / Datum preuzimanja: **2025-04-02**



Repository / Repozitorij:

[Repository of the Faculty of Science - University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

Nikola Gredičak

Određivanje ultrabrze dinamike fotopobuđenih
nosilaca naboja poluvodičkih tankih slojeva
dihalkogenida i oksinitrida prijelaznih metala

Diplomski rad

Zagreb, 2024.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
FIZIČKI ODSJEK

INTEGRIRANI PREDDIPLOMSKI I DIPLOMSKI SVEUČILIŠNI STUDIJ
FIZIKA; SMJER ISTRAŽIVAČKI

Nikola Gredičak

Diplomski rad

**Određivanje ultrabrze dinamike
fotopobuđenih nosilaca naboja
poluvodičkih tankih slojeva
dihalkogenida i oksinitrida
prijelaznih metala**

Voditelj diplomskog rada: dr. sc. Silvije Vdović

Ocjena diplomskog rada: _____

Povjerenstvo: 1. _____

2. _____

3. _____

Datum polaganja: _____

Zagreb, 2024.

Mentoru dr. sc. Silviju Vdoviću izražavam svoju najdublju zahvalnost na neprocjenjivom vremenu i stručnom vodstvu koje mi je pružio tijekom izrade ovog diplomskog rada. Zahvaljujem se Vedranu Brusaru na savjetima i smjernicama za uspješan rad u laboratoriju. Mojoj obitelji dugujem ogromnu zahvalnost. S puno ljubavi zahvaljujem im na beskrajnoj podršci i motivaciji koju su mi pružali tijekom cijelog studija.

Sažetak

Glavni cilj rada bio je istražiti fotofizička svojstva različitih poluvodičkih tankih slojeva dihalogenida i oksinitrita prijelaznih metala te na temelju tih svojstava razviti model dinamike nosioca naboja i procijeniti potencijal njihove primjene u industriji. Poluvodiči prijelaznih metala oksida i oksinitrita su bili sintetizirani uz pomoću tehnike magnetronskog rasprašenja dok su 2D materijali sintetizirani tehnikom rasta depozicijom kemijskih para. Uzorci su se pobuđivali ultrakratkim laserskim pulsevima generiranim pomoću nekolinearnog optičkog parametarskog pojačala. Mjerenja promjene transmisivnosti i reflektivnosti su se provodila na različitim snagama pumpnog pulsa s srednjom valnom duljinom od 450 nm kako bi se dobio utjecaj parametara sinteze na dinamiku pobuđenih nosioca naboja. Za ispitni puls, kojim se istražuju tranzijentna stanja, korišten je superkontinuum bijele svjetlosti generiran u pločici kalcijevog fluorida.

Ključne riječi: tranzijentna apsorpcija, tanki filmovi, 2D materijali, fotokataliza.

Unraveling ultrafast dynamics of photoexcited charge carriers in semiconducting thin films of dichalcogenides and transition metal oxynitrides

Abstract

The main objective of the study was to investigate the photophysical properties of various semiconductor thin films of transition metal dihalides and oxynitrides, and based on these properties, develop a model of charge carrier dynamics and assess their potential application in the industry. The transition metal oxide and oxynitride semiconductors were grown using the magnetron sputtering technique, while 2D materials were synthesized by means of chemical vapor deposition.

The samples were excited with ultrashort laser pulses generated by a non-collinear optical parametric amplifier. Measurements were conducted at different pump pulse powers with a fixed central wavelength of 450 nm to determine the impact of synthesis parameters on the dynamics of the excited charge carriers. For the probe pulse, which investigates transient states, a supercontinuum of white light generated in a calcium fluoride plate was used.

Keywords: transient absorption, thin films, 2D materials, photocatalysis.

Sadržaj

| | | |
|----------|---|-----------|
| 1 | Uvod | 1 |
| 2 | Poluvodiči | 2 |
| 2.1 | Kristalni sustavi | 3 |
| 2.2 | Energetska struktura poluvodiča | 4 |
| 2.3 | Vrste poluvodiča | 8 |
| 2.4 | Lokaliziranja stanja poluvodiča | 10 |
| 3 | Sinteza uzoraka | 12 |
| 3.1 | Magnetronsko rasprašenje | 12 |
| 3.2 | Rast depozicijom kemijskih para | 13 |
| 4 | Nekolinearno optičko parametarsko pojačalo | 15 |
| 4.1 | Optički Kerrov efekt | 19 |
| 5 | Ultrabrza tranzijentna spektroskopija | 21 |
| 5.1 | Uvod | 21 |
| 5.2 | Mjerenje metodom tranzijentne spektroskopije | 24 |
| 5.3 | Generiranje superkontinuuuma | 26 |
| 6 | Metode obrade podataka | 28 |
| 6.1 | Dekompozicija singularnih vrijednosti (SVD) | 28 |
| 6.2 | Globalna analiza | 30 |
| 7 | Analiza eksperimentalnih rezultata | 32 |
| 7.1 | Bizmut vanadat (BiVO_4) | 32 |
| 7.1.1 | Uvod | 32 |
| 7.1.2 | Tranzijentna apsorpcija tankih filmova BiVO_4 | 33 |
| 7.1.3 | Model ultrabrze dinamike nosioca naboja za BiVO_4 | 34 |
| 7.2 | BiVO_4 s primjesom molibdena | 37 |
| 7.3 | Uvod | 37 |
| 7.3.1 | Tranzijentna apsorpcija na BiVO_4 s primjesom Mo od 5% | 38 |
| 7.4 | Tantal oksinitrid (TaON) | 41 |
| 7.4.1 | Uvod | 41 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 7.4.2 | Tranzijentna apsorpcija na tankom filmu TaON | 42 |
| 7.4.3 | Model ultrabrze dinamike nosioca naboja za TaON | 44 |
| 7.5 | Paladijev disulfid (PdS ₂) | 47 |
| 7.5.1 | Uvod | 47 |
| 7.5.2 | Tranzijentna apsorpcija na tankom filmu PdS ₂ | 48 |
| 7.5.3 | Model ultrabrze dinamike nosioca naboja tankog filma PdS ₂ . . | 49 |
| 8 | Zaključak | 52 |
| | Literatura | 54 |

1 Uvod

Poluvodiči predstavljaju razred materijala koji pokazuju električnu vodljivost između vodiča (metala) i izolatora. Energetski procijep između vodljive i valentne vrpce poluvodiča je puno manji negoli kod izolatora te se pomoću termičkih i fotofizičkih procesa mogu stvoriti parovi elektron šupljina. Elektroni i šupljine imaju važnu ulogu u kemijskim reakcijama poput elektrolize vode, stvaranje ozona itd.

Danas bitno područje istraživanja je proizvodnja energije iz obnovljivih izvora. Solarna energija predstavlja čist i obnovljiv izvor energije s minimalnim utjecajem na okoliš. Razlog je njezina dostupnost i praktički neiscrpan izvor energije. Količina sunčeve energije koja dosegne Zemljinu površinu ekvivalentna je onoj koju bi proizvelo čak 130 milijuna elektrana snage 500 MW! U prirodi najpoznatija fotofizička reakcija je fotosinteza. Radi se o reakciji gdje apsorpcija i separacija naboja uzrokuje preraspodjelu kovalentnih veza molekula vode te stvaranje molekule kisika i vodika. Ovu fotolizu vode pokreće sunčeva svjetlost u reakcijskom centru fotosustava II koji se odvija u tilakoidnim membranama listova biljaka [1]. Trodimenzionalne strukture fotosustava II s aktivnošću stvaranja kisika određene su na atomskoj i molekularnoj razini. Da bi se oponašalo razdvajanje vode otkriveni su zanimljivi sustavi, uključujući katalitičke materijale kao što su poluvodiči prijelaznih metala. Kada je titanijev dioksid (TiO_2) izložen svjetlu, omogućuje razgradnju vode na vodik i kisik, fenomen koji su otkrili Akira Fujishima i Kenichi Honda, poznat kao Honda-Fujishima efekt. Ovo otkriće, objavljeno 1972. godine, pokazalo je potencijal TiO_2 kao fotokatalizatora, što je bilo iznenađujuće s obzirom na njegovu uobičajenu upotrebu u proizvodima poput bijele boje [2]. Unatoč nadama tijekom naftne krize 1980-ih da bi TiO_2 mogao postati značajan izvor energije, njegova industrijska primjena bila je ograničena zbog sposobnosti korištenja samo ultraljubičastog dijela spektra sunčeve svjetlosti.

Glavni uvjeti na fotokatalitičke materijale za industrijsku primjenu su: otpornost na vanjske uvjete (otporni na vremenske uvjete i inertnost na plinove u atmosferi), napravljen od jeftinih i lako dostupnih elemenata uz veliku efikasnost pretvorbe sunčeve energije. Širina energetskog procjepa u rasponu od 1.8 do 2.4 eV jedan je od glavnih kriterija efikasnosti kako bi materijal mogao apsorbirati veliku količinu vidljivog spektra. Nadalje, materijal mora dobro provoditi foto-inducirane nosioce naboja

(parove elektron-šupljina) iz unutrašnjosti prema površini materijala i na površini nosioci naboja moraju biti dovoljno dugo slobodni za uzastopnu reakciju s molekulama vode.

Poluvodiči od interesa su materijali poput bizmut vanadata (BiVO_4), tantal oksinitrida (TaON), dihalogenida prijelaznih metala i njihove heterostrukture. Navedeni materijali su pokazali izniman potencijal za industrijsku proizvodnju vodika. Za bolje razumijevanje ultrabrze dinamike nosioca potrebna nam je eksperimentalna tehnika koja može postići vremensku rezoluciju na femtosekundnoj skali. Jedna od metoda je ultrabrza tranzijentna apsorpcija (TA) koja koristi dvije pulsne laserske zrake koje zovemo pumpa i proba. TA metoda koristi pumpni puls za pobuđivanje uzorka. Probní puls se potom koristi za praćenje dinamike prethodno pobuđenih stanja. Osim testiranja dinamike, pumpnim pulsom se može inducirati određena kemijska reakcija, čiji tok u vremenu se zatim može testirati probnim pulsom. Cilj ovog rada bio je razviti modele ultrabrze dinamike nosioca naboja materijala s potencijalom za industrijsku proizvodnju vodika pomoću metode tranzijentne apsorpcijske spektroskopije u varijanti u kojoj mjerimo promjenu transmisivnosti i reflektivnosti.

2 Poluvodiči

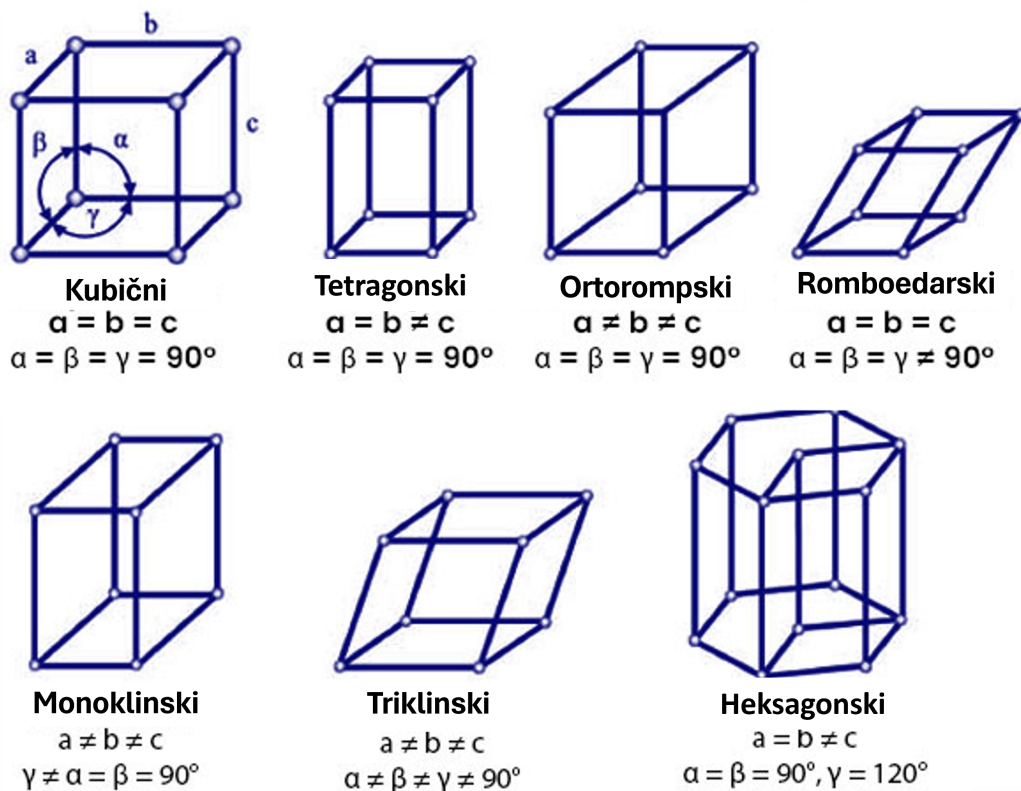
1874. godine Friedrich Braun primijetio je da kristali metalnih sulfida i oksida pokazuju svojevršno ponašanje kao električni "ventili", a već 1906. počinju se koristiti komercijalno kao kristalni detektori struje [3]. U to doba se nije još znala fizika iza poluvodiča, no znala su se njihova svojstva. Do spoznaje da su nosioci naboja u poluvodičima elektroni i šupljine te da postoje zone osiromašenja došlo je tek sredinom 20. stoljeća kada su pod vodstvom G. Shockleya u Bell Telephone Laboratories, J. Bardeen i W. Brattain su istraživali svojstva poluvodičkih kristala. Otkrili su pojačavačko djelovanje germanijskog kristala spojenog pomoću prislonjenih šiljaka u dva strujna kruga. Za izum tranzistora, dobili su Nobelovu nagradu 1956. godine [4]. Veze između atoma u poluvodičima igraju ključnu ulogu u definiranju njihovih električnih, optičkih i mehaničkih svojstava. Poluvodiči su kristalinični materijali, što znači da su njihovi atomi organizirani u kristalnim rešetkama.

2.1 *Kristalni sustavi*

Kristalna rešetka je trodimenzionalna periodična struktura koja se sastoji od periodičkog rasporeda atoma ili molekula u prostoru. Ove rešetke su rezultat međuatomskih veza koje se formiraju između atoma u materijalu. Primjeri veza između atoma su kovalentne, ionske, vodikove i Van der Waalove veze. Za naše uzorke najvažnije su kovalentne i Van der Waalove veze. Kovalentne veze su dominantne u mnogim poluvodičima poput silicija (Si) i germanija (Ge). U ovim materijalima, atomi dijele elektrone kako bi postigli stabilnu konfiguraciju valentne ljuske. Kovalentne veze su izuzetno jake, što rezultira visokom čvrstoćom i stabilnošću kristalne strukture poluvodiča.

Van der Waalove veze su prisutne u svim poluvodičima, ali su obično slabije od kovalentnih ili ionskih veza. Najizražajnije su između slojeva 2D materijala. Ove veze su rezultat privlačnih sila između fluktuirajućih dipola ili induciranih dipola u atomima. Iako su slabije od kovalentnih veza, Van der Waalove veze mogu imati utjecaja na mehanička svojstva poluvodiča, poput njihove krutosti i elastičnosti.

Geometrijski oblici u kojima se mogu organizirati kristalne rešetke nazivamo kristalnim sustavima. Postoji sedam osnovnih kristalnih sustava. Ovi sustavi uključuju kubični, ortorompski, tetragonski, heksagonski, romboedarski, monoklinski i trikliniski sustav (Slika 2.1). Svaki od ovih sustava ima specifične karakteristike koje određuju način na koji se atomi ili molekule organiziraju unutar kristala. Poluvodiči, posebno u obliku 2D materijala i tankih filmova, pokazuju svojstva koja značajno ovise o simetriji njihove strukture. Na primjer, u slučaju paladijevog disulfida (PdS_2), simetrija kristalne rešetke utječe na njegovu elektronsku strukturu, pa promjene simetrije, poput savijanja sloja, mogu inducirati prijelaz između vodiča i poluvodiča. Također, optička svojstva PdS_2 ovise o kristalnoj simetriji, što uzrokuje optičku anizotropiju zbog različitih dozvoljenih prijelaza između energetske vrpci [6]. Uvođenje defekata kod tantal oksinitrida (TaON) mogu mijenjati magnetske momente i njihovu interakciju. Također, simetrija utječe na elektronske prijelaze unutar TaON-a, što može mijenjati vodljivost i druga električna svojstva materijala. Bizmut vanadat (BiVO_4) pokazuje da simetrija kristalne strukture može utjecati na fotokatalitičku aktivnost, jer ona određuje raspodjelu elektronske gustoće i lokalizaciju fotogeneriranih nosioca naboja, ključnih za fotokatalitičke reakcije. Osim toga, BiVO_4 može prolaziti kroz strukturne fazne prijelaze povezane s promjenama simetrije, što značajno



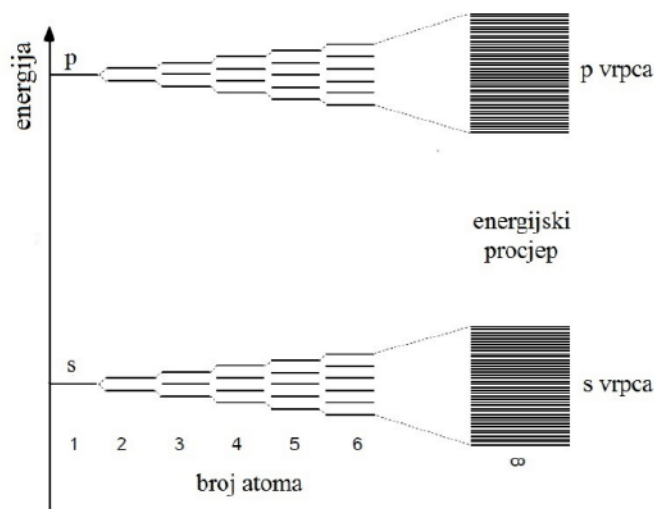
Slika 2.1: Prikaz kristalnih sustava s pravilima vezanih uz duljine osi i kuteva između njih. Preuzeto iz [5].

utječe na njegova električna i optička svojstva. Dakle, simetrija igra ključnu ulogu u određivanju svojstava poluvodiča, omogućujući kontrolu elektronske strukture, optičkih svojstava, magnetizma, vodljivosti i fotokatalitičke aktivnosti.

2.2 Energetska struktura poluvodiča

Materija je sastavljena od atoma, koji se sastoje od pozitivno nabijene jezgre okružene negativno nabijenim elektronskim omotačem. U krutom agregatnom stanju tvari, atomi su fiksirani u određenom položaju, pružajući otpor silama koje pokušavaju promijeniti oblik ili volumen materijala. Elektroni u atomima imaju određene energetske razine, opisane Schrödingerovom jednačbom, te se nalaze u diskretnim energijskim stanjima. Prema kvantnoj mehanici, elektroni u atomima ne mogu zauzeti bilo koju razinu energije, već samo određene diskretne vrijednosti energije. Ova diskretnost energijskih stanja elektrona u atomima proizlazi iz rješenja Schrödingerove jednačbe za atomski sustav. Svako energetsko stanje elektrona u atomu karakte-

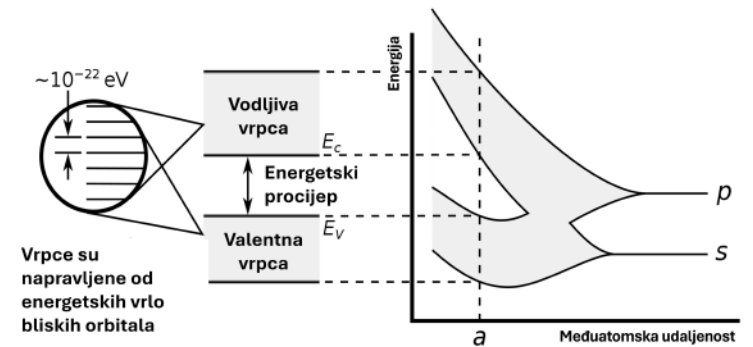
riziraju kvantni brojevi: glavni kvantni broj n , orbitalni kvantni broj l , magnetski orbitalni kvantni broj m_l i spinski kvantni broj m_s . Broj n označava ljusku u kojoj se nalazi elektron, a broj l podljusku koju općenito umjesto brojeva $l=0, 1, 2, 3$ prikazujemo sa slovima $l=s, p, d, f$. Smanjenjem udaljenosti između atoma dolazi do preklapanja njihovih valnih funkcija, što rezultira dijeljenjem energetske razine. To znači da se svako energetsko stanje rascijepi na stanje više i niže energije. Na primjer, u plinskoj komori pod niskim tlakom, gdje je velik međuatomski razmak, elektronska polja su daleko jedna od drugih te energetske razine ostaju diskretne. Međutim, kada su atomi vrlo blizu jedan drugome, kao što je slučaj u krutom stanju, preklapanje elektronskih valnih funkcija dovodi do dijeljenja energetske razine u više stanja. Što je veći broj atoma u materijalu, to se više energetske razine dijeli, što rezultira većim brojem bliskih energetske stanja. U slučaju kristala, gdje je broj atoma koji međudjeluju izuzetno velik (reda veličine 10^{23}), energetske razine postaju infinitezimalno bliske, tvoreći tako kvazi-kontinuirane energetske vrpce, koje su odvojene energijskim procjepom (Slika 2.2). Povećanje preklapanja elektronskih



Slika 2.2: Shematski prikaz promjena energetske razine podljuski s i p dodavanjem broja atoma u sustav te nastanak vrpce i energijskog procjepa. Slika preuzeta iz [7].

valnih funkcija prati povećanje energije, što rezultira transformacijom viših energetske razine u široke energetske vrpce. Nasuprot tome, energetske razine elektrona bliže jezgrama ostaju relativno iste. Kako se širina vrpce povećava, smanjuje se širina energijskog procjepa. Time se stvaraju jako proširene energetske vrpce koje mogu međusobno preklapati. Širina energetske vrpce ovisi o stupnju preklapanja valnih

funkcija i razmaku između susjednih atoma, što je prikazano na slici 2.3. Da bi se



Slika 2.3: Shematski prikaz promjena energetskog dijagrama podljuski s i p u ovisnosti o međuatomskoj udaljenosti i pomoćni prikaz strukture valentne i vodljive vrpce s njihovim energetskim procijepom. Udaljenost a je ravnotežna međuatomska udaljenost. Slika preuzeta iz [8].

objasnila svojstva poluvodiča Sommerfeld predlaže pojednostavljeni model na metal kao polaznu točku a kasnije taj model proširuje na poluvodiče i izolatore. Za pojednostavljeni model uzima se kretanje slobodnog elektrona mase m unutar pravokutne potencijalne jame. U tom modelu zanemaruje se bilo kakav oblik interakcije s elektronom. Rješenje Schrödingerove jednačbe:

$$\nabla^2 \psi + k^2 \psi = 0 \quad (2.1)$$

su ravni valovi :

$$\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.2)$$

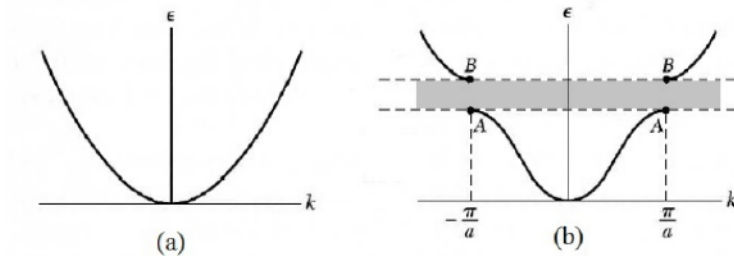
gdje je \mathbf{k} valni vektor, a V volumen pravokutne potencijalne jame širine a . Za ravne valove valnoj funkciji pripada spektar energija:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.3)$$

Rješenje je diskretno, no za veliki broj elektrona energija oponaša kontinuiranu promjenu te se može prikazati parabolom (Slika 2.4 a)). Za elektron u periodičkom potencijalu, rješenje Schrödingerove jednačbe su Bloch-ove funkcije:

$$\psi = e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r} - \omega t)} \quad (2.4)$$

pri čemu je $\epsilon(k)$ periodička funkcija. Energetski spektar kristala sličan je energijskom spektru slobodnog elektrona, no uočava se prisutnost energijskog procjepa, što je prikazano na slici 2.4 za slučaj jednodimenzionalnog sustava. Gibanje elektrona u



Slika 2.4: Usporedba ovisnosti energije elektrona o valnom vektoru za elektrone u pravokutnoj jami a) i za elektrone u periodičnom potencijalu kristalne rešetke b). Sivo područje prikazuje energetski procjep, dok a označava konstantu kristalne rešetke. Slika preuzeta iz [7].

kristalu pod utjecajem kristalnog potencijala može se usporediti s gibanjem slobodnih elektrona u okolini dna paraboličke vrpce, no u ovom slučaju elektron ima efektivnu masu. Ta efektivna masa može se izraziti za jednodimenzionalne rešetke kao funkcija valnog vektora:

$$m^* = \hbar^2 \left(\frac{d^2 \epsilon}{dk^2} \right)^{-1} \quad (2.5)$$

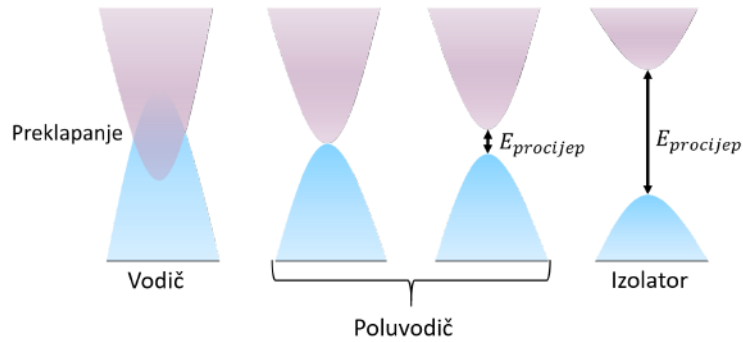
Efektivna masa može biti pozitivna ili negativna, ovisno o tome nalazi li se elektron pri dnu ili pri vrhu energetske vrpce. Njena vrijednost obrnuto je proporcionalna zakrivljenosti energetske vrpce.

Vodljivost poluvodiča određena je valentnim elektronima. Minimalna energija potrebna za prijelaz elektrona iz valentne u vodljivu vrpcu odgovara širini energijskog procjepa. U vodičima, valentna i vodljiva vrpca djelomično se preklapaju (Slika 2.5).

U poluvodičima i izolatorima, vodljiva i valentna vrpca odvojene su energijskim procjepom što je prikazano na slici 2.5.

U mnogim poluvodičima, energijski procjep između valentne i vodljive vrpce iznosi 1-4 eV, što je nekoliko puta manje nego u tipičnim izolatorima. Zahvaljujući uskom energijskom procjepu, nosioci naboja u poluvodičima mnogo se lakše pobuđuju nego u izolatorima.

U poluvodiču na temperaturi većoj od 0 K, dio elektrona iz valentne prelazi u vodljivu vrpcu. Time se u valentnoj vrpci stvaraju šupljine. Osim kretanja slobodnih elektrona, u kristalu poluvodiča dolazi do kretanja šupljina.



Slika 2.5: Usporedba položaja vodljive vrpce (ljubičasto) i valentne vrpce (plavo) za vodič, poluvodič i izolator. Širina energetskeg procijepa je prikazana s $E_{procijep}$.

Proces stvaranja para elektron šupljina naziva se procesom generacije. Na temperaturi većoj od 0 K, ovaj proces stalno se ponavlja. Također, pojedini slobodni elektroni deekscitiraju se iz vodljive u valentnu vrpcu popunjavajući šupljinska stanja u njoj. Ovaj proces poznat je kao rekombinacija.

U stanju ravnoteže, kada na poluvodič ne djeluju vanjski utjecaji, procesi generacije i rekombinacije su uravnoteženi i održavaju konstantan umnožak koncentracija elektrona i šupljina.

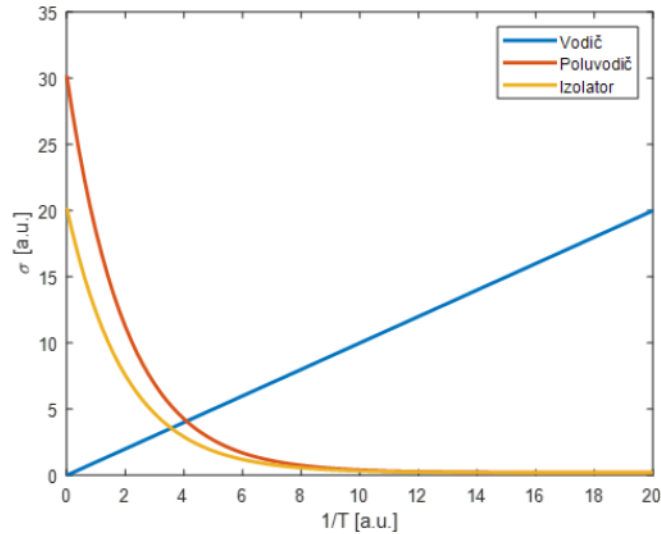
2.3 Vrste poluvodiča

Čisti poluvodič bez primjesa poznat je kao intrinzični poluvodič, a koncentracija nosilaca naboja u njemu naziva se intrinzična koncentracija (n_i). U intrinzičnom poluvodiču, koncentracija slobodnih elektrona (n_e) u vodljivoj vrpici jednaka je koncentraciji šupljina (n_p) u valentnoj vrpici. Vodljivost intrinzičnog poluvodiča značajno varira s promjenom temperature (Slika 2.6). Kako temperatura raste, povećava se broj elektrona s dovoljno velikom termičkom energijom za pobuđenje u vodljivu vrpcu. Također, vodljivost može se povećati i drugim vanjskim utjecajima poput elektromagnetskog zračenja.

Slobodni elektroni u vodljivoj vrpici i šupljine u valentnoj vrpici imaju različite energije, a raspodjela nosioca naboja u njima određena je Fermi-Diracovom funkcijom kao:

$$f(E_{Vod}) = \left(e^{\frac{E_{Vod} - E_f}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}, \quad f(E_{Val}) = \left(e^{\frac{E_f - E_{Val}}{k_B T}} + 1 \right)^{-1}, \quad (2.6)$$

pri čemu je E_{Vod} energija minimuma vodljive vrpce, E_{Val} energija maksimuma va-



Slika 2.6: Shematski prikaz ovisnosti vodljivosti (σ) o inverzu temperature ($1/T$) za vodiče, poluvodiče i izolatore.

lentne vrpce, Fermijeva energija, a i su raspodijele šupljina u valentnoj i elektrona u vodljivoj vrpci [10]. Fermijeva energija (E_F) je energija najvišeg zauzetog stanja pri temperaturi 0 K.

U intrinzičnom poluvodiču, broj šupljina u valentnoj vrpci i slobodnih elektrona u vodljivoj vrpci je jednak. Zbog toga su i raspodjele tih nositelja naboja u obje vrpce iste.

Izjednačavanjem dobiva se položaj intrinzičnog Fermijevog nivoa:

$$E_F = \frac{E_V + E_C}{2} \quad (2.7)$$

koji se nalazi u sredini energijskog procjepa. Uz poznatu vrijednost energije energijskog procjepa

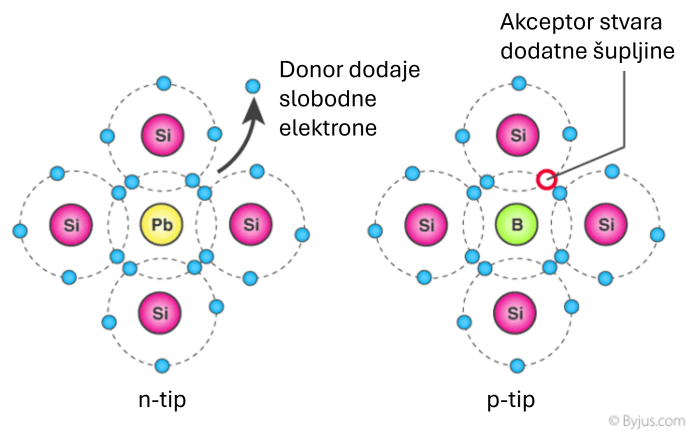
$$(2.8)$$

ovo nam omogućuje da odredimo položaj Fermijevog nivoa intrinzičnog poluvodiča.

U sintezi poluvodičkih elemenata, specifična vodljivost poluvodiča kontrolira se dodavanjem primjesa. Primjesama s različitom valentnošću od atoma poluvodiča mijenjamo vodljivost. Na primjer, u slučaju peterovalentnih primjesa, četiri elektrona primjesnog atoma uspostavljaju veze s četiri atoma silicija, dok peti elektron postaje slobodan i doprinosi vodljivosti.

Poluvodič dopiran donorskim primjesama postaje poluvodič n-tipa, dok dopira-

nje akceptorskim primjesama rezultira poluvodičem p-tipa što je prikazano na slici 2.7. Ovisno o primjesama, promjene u koncentraciji nosilaca naboja određuju vod-

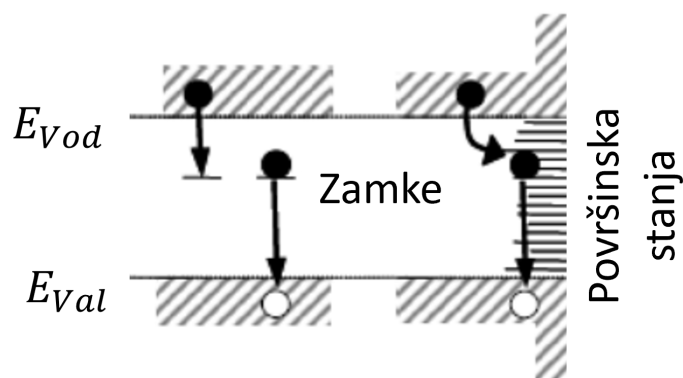


Slika 2.7: Shema primjera n i p tipa poluvodiča za silicij. Slika preuzeta iz [12].

ljivost poluvodiča. Osnovna karakteristika poluvodiča je visok stupanj osjetljivosti na vanjske uvjete. Promjene temperature i tlaka, izloženost elektromagnetskom polju te dodavanje primjesa mogu bitno promijeniti vodljivost poluvodiča. Ta osjetljivost je osnova za primjenu poluvodiča u različitim uređajima poput tranzistora, ispravljača, modulatora, fotoelemenata i drugih.

2.4 Lokaliziranja stanja poluvodiča

Lokalizirana stanja poluvodiča odnose se na energetska stanja koja se nalaze unutar zabranjenog energetskog procijepa između vodljive i valentne vrpce. Ova stanja nastaju uslijed poremećaja u kristalnoj rešetki poluvodiča, poput defekata, primjesa, nesavršenosti površine ili dislokacija. Takvi poremećaji uzrokuju da elektroni ili šupljine budu "zarobljeni" u određenom prostoru unutar materijala. Lokalizirana stanja mogu značajno utjecati na električna i optička svojstva poluvodiča. U dopiranim poluvodičima, lokalizirana stanja uzrokovana primjesama mogu stvoriti dodatne energetske razine unutar procijepa, što utječe na provodnost i fotogenerirane struje (Slika 2.8).



Slika 2.8: Prikaz energetskog dijagrama poluvodiča za vodljivu i valentnu vrpcu s lokaliziranim defektnim stanjima unutar energetskog procijepa ("zamke"). Preuzeto iz [37].

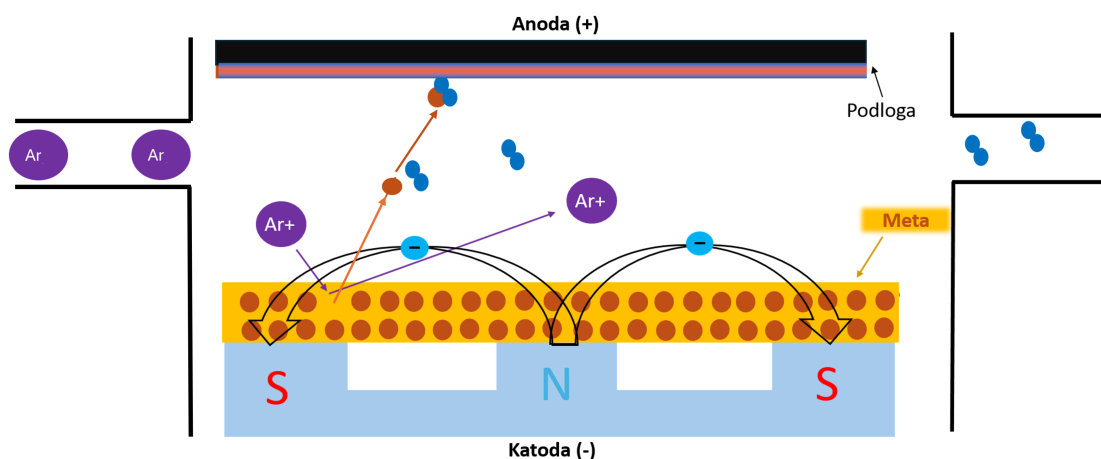
Prisutnost ovih stanja također može uzrokovati pojavu nelinearnih električnih efekata poput tuneliranja nosioca naboja kroz energetski procijep ili njihovo zarobljavanje i otpuštanje, što vodi do pojave tzv. "zamki". Proces fotolize vode bi bio nemoguć kada bi vrijeme slobodnog puta naboja do površine poluvodiča bilo duže nego li vrijeme koje je potrebno za rekombinaciju elektrona i šupljina. Ovaj fenomen se događa kada elektroni ili šupljine u vodljivoj ili valentnoj vrpici, budu zarobljeni u lokaliziranim defektima u kristalnoj rešetci. Proces zarobljavanja događa se zato što ta defektna stanja imaju energetske razine koje su bliže minimumu vodljive ili maksimumu valentne vrpce od intrinzičnih stanja. Kada nosioc naboja naiđe na jednu od tih zamki, gubi energiju i postaje lokaliziran na mjestu defekta. To se može dogoditi kroz razne mehanizme, poput fononskih interakcija, gdje se energija nosioca disipira kao vibracijska energija rešetke.

Hvatanje je značajno jer može dovesti do rekombinacijskih procesa, gdje se zarobljeni elektroni rekombiniraju sa šupljinama, oslobađajući energiju često u obliku topline (neradijativna rekombinacija). To smanjuje broj slobodnih nosioca naboja, čime se smanjuje vodljivost materijala. Osim toga, zarobljeni naboji mogu modificirati raspodjelu električnog polja unutar uzorka, utječući na njegovu funkcionalnost. Razumijevanje i kontrola hvatanja nosioca od presudne su važnosti za optimizaciju performansi poluvodičkih uređaja, osobito u primjenama poput tranzistora, solarnih ćelija i svjetlećih dioda.

3 Sinteza uzoraka

3.1 Magnetronsko rasprašenje

Magnetronsko rasprašivanje (eng. Magnetron Sputtering, MS) je tehnika depozicije tankih filmova na podloge koja se temelji na principu bombardiranja iona, gdje visokoenergetski ioni odvajaju atome iz ciljanog materijala (Meta), koji se zatim deponiraju na podlozi i formiraju tanak film (Slika 3.1).



Slika 3.1: Shema rada magnetronskog rasprašivanja.

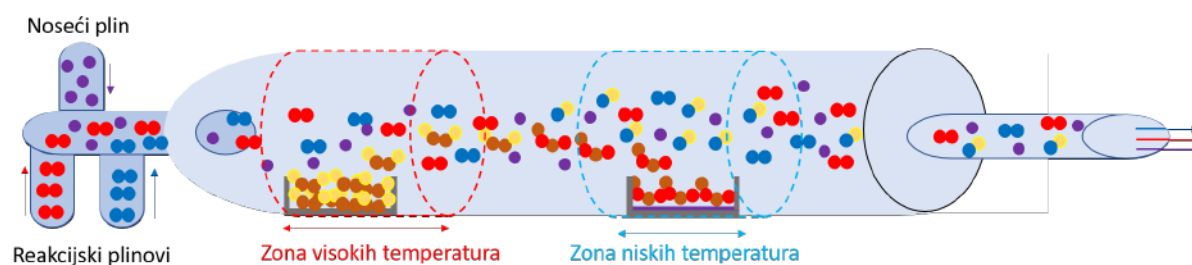
Visokoenergetski ioni sudaraju se s površinom mete, prenoseći impuls atomima mete izbacujući ih u okolinu. Taj proces generira oblak atoma koji služi kao izvorni materijal za taloženje tankih filmova. U procesu nastaje plazma oko površine mete. Plazma je stanje materije koja se sastoji od ioniziranih čestica. Igra ključnu ulogu u magnetronskom rasprašivanju. U vakuumskoj komori, inertni plin poput argona ionizira se kako bi formirao plazmu. Ta plazma služi kao medij kroz koju su ioni ubrzani prema ciljnom materijalu. Primjenom visokog napona između mete (katoda) i podloge (anoda), elektroni se ubrzavaju i sudaraju s atomima plina, što dovodi do ionizacije i formiranja oblaka plazme. Riječ "magnetron" u metodi magnetronskog rasprašivanja odnosi se na konfiguraciju magneta blizu površine mete. Ti magneti generiraju snažno magnetsko polje koje ograničava elektrone i usmjerava njihovo kretanje u spiralnim putanjama. Ovo ograničenje povećava vjerojatnost ionizacije i poboljšava gustoću plazme blizu površine mete. Kao rezultat, stopa rasprašivanja je povećana, što dovodi do većih brzina taloženja i poboljšane kvalitete filma. Tehnika MS klasificira se prema tipu izvora napajanja i konfiguracije. Direktno strujno

(DC), pulsirajuće DC i radiofrekvencijsko (RF) magnetronsko rasprašivanje neke su od uobičajenih varijacija [13]. Svaka vrsta nudi jedinstvene prednosti i ograničenja, omogućujući prilagođene procese dekomponiranja temeljene na specifičnim zahtjevima materijala. Tijekom procesa taloženja tankih filmova, rasprašeni atomi iz mete putuju kroz vakuumsku komoru i talože se na podlogu. Faktori poput vremena rasprašivanja, primijenjene snage, temperature podloge i udaljenosti između cilja i podloge mogu se precizno kontrolirati kako bi se postigla željena svojstva filma. Rezultirajući tanki filmovi pokazuju uniformnu debljinu, sastav i mikrostrukturu, što ih čini idealnim za različite primjene. Magnetronsko rasprašivanje nalazi široku primjenu u industrijama poput elektronike, optike, zrakoplovstva i biomedicinskog inženjeringa. Sposobnost taloženja tankih filmova s izuzetnom kontrolom i uniformnošću čini ovu tehniku nezamjenjivom za proizvodnju poluvodičkih uređaja, optičkih premaza, medicinskih implantata itd. Glavna prednost MS-a uključuje visoke brzine taloženja, preciznu kontrolu nad svojstvima filma, svestranost u odabiru materijala i kompatibilnost s kompleksnim geometrijama podloge.

3.2 Rast depozicijom kemijskih para

Rast depozicijom kemijskih para (eng. Chemical vapor deposition CVD) je tehnika taloženja tankih filmova koja se temelji na kemijskim reakcijama u plinskoj fazi. U ovom postupku, plinovi (Reaktanti) koji sadrže reaktivne spojeve transportiraju se inertnim plinom preko podloge, gdje dolazi do kemijskih reakcija koje rezultiraju deponiranjem tankog filma željenog materijala. Tipično, u CVD procesu koriste se reaktanti koji sadrže prekursore, spojeve koji se razlažu na površini podloge pod utjecajem topline ili plazme, stvarajući tako atome ili molekule koji se talože na podlogu. Ova reakcija može rezultirati formiranjem čistog filma ili složenijih nanostrukturnih materijala, ovisno o reaktantima i uvjetima procesa. Proces CVD reakcije započinje dovodom plinskih reaktanata u peć pomoću nosećeg plina (najčešće Argon) pri određenoj temperaturi i tlaku (Slika 3.2).

Unutar zone visoke temperature događa se isparavanje prekursora koji su nošeni inertnim plinom. Poslije dolazi do kemijskih reakcija s plinom reaktanata kako bi dobili željene spojeve. Zatim se ti novi spojevi deponiraju na podlogu koja se nalazi u zoni niske temperature te kao rezultat imamo taloženje tankog filma. Ovi uvjeti,



Slika 3.2: Shema rada CVD-a.

s izborom reaktantnog plina, određuju svojstva filma, uključujući debljinu, sastav, strukturu i kristalografiju. Nakon taloženja, film se može dodatno obrađivati kako bi se postigle željene karakteristike. Peć je općenito napravljena od kvarcne cijevi koja može izdržati temperature iznad 800 °C. Za noseći plin najčešće se koristi plemenit plin koji neće sudjelovati u reakciji niti s reaktantima, niti s prekursorom. Otvor za noseći plin je obično direktno povezan s kvarcnom cijevi te je njegov tok puno veći od toka plina reaktanata. Noseći plin zapravo nosi i reaktante i pare prekursora na podlogu koja se nalazi u zoni niskih temperatura. Iz navedenog se vidi da regulacijom temperature reguliramo tlak pare prekursora koji će reagirati s reaktantskim plinovima čime se izravno utječe na brzinu reakcije i na brzinu narastanja filma, a regulacijom tlaka možemo kontrolirati količinu naparenih prekursora. Temperaturom kontroliramo i broj različitih kristalnih orijentacija koje se razvijaju na uzorku, jer različite kristalne orijentacije imaju različitu energiju adsorpcije. Također, temperatura utječe na količinu uklanjanja apsorbirane tvari s podloge, što je ključni faktor za veličinu uzoraka koji nastaju i općenito za pokrivenost podloge.

Postoje različite varijacije CVD tehnike, uključujući termičku CVD (TCVD), plazmom pojačana kemijska depozicija para (PECVD) i depozicija para organometalnih spojeva (MOCVD). Svaka tehnika ima svoje karakteristike i primjene, te se koristi ovisno o zahtjevima procesa i željenim svojstvima filma. Primjerice, PECVD se često koristi za taloženje organskih filmova, dok se MOCVD koristi za taloženje poluvodičkih materijala [14].

CVD tehnika nalazi široku primjenu u proizvodnji poluvodičkih uređaja i uzoraka, optičkih komponenata i stvaranje tankih filmova dihalogenida prijelaznih metala (eng. transition metal dihalcogenide TMD). Za TMD materijale potrebno nam je općenito dva prekursora M i X, gdje je M prijelazni materijal, X halkogeni element. X u načelu može biti i reaktivni plin, primjerice kisik. Tijekom sinteze, relativni

omjeri prekursora i njihova agregatna stanja ključni su faktori. Prekursori mogu biti dostupni u čvrstim, tekućim i plinovitim mješavinama. Agregatno stanje prekursora izravno utječe na način transporta i depoziciju na podlozi. Osim kemijskih prekursora potrebnih za rast željenog materijala, mogu se dodati i dodatni kemijski spojevi tijekom sinteze ili pripreme podloge kako bi djelovali kao promotori rasta za materijal koji se želi sintetizirati. Prednosti ove tehnike su visoka preciznost i kontrola nad svojstvima filma, mogućnost taloženja na različitim podlogama, i sposobnost proizvodnje složenih struktura s atomskom razlučivošću. CVD također omogućuje proizvodnju tankih filmova visoke homogenosti i niske razine defekata, što ih čini idealnim za širok spektar primjena primjerice u nanotehnologiji.

4 Nekolinearno optičko parametarsko pojačalo

Ultrabrza tranzijentna femtosekundna spektroskopija, tj. spektroskopija s femtosekundnom vremenskom razlučivošću se koristi kako bi se proučavala ultrabrza dinamika nosioca naboja u poluvodičima. Eksperimentalna metoda zahtijeva izvore svjetlosti koji proizvode laserske pulseve trajanja nekoliko desetaka femtosekundi. S realizacijom modnog zaključavanja (mode-locking), prvi laseri s pulsovima kraćim od pikosekunde razvijeni su prije gotovo 40 godina [15]. Različiti uzorci apsorbiraju različite valne duljine te nam je potrebno aktivno mijenjati centralne valne duljine pulseva. Neefikasno je imati desetke različitih lasera kako bi se pokrile različite valne duljine pulseva kako bi se uzorci pobudili. Zato koristimo nelinearne optičke procese podešavanja laserskih pulseva na frekvencijske domene koje odgovaraju apsorpciji uzoraka koji se ispituju. Za efikasnu konverziju valnih duljina uz pomoć nelinearnih optičkih efekata potrebni su veliki intenziteti elektromagnetskog zračenja. Stoga je u osnovi ovih sistema uvijek ultrabrzi laser velike energije (najčešće femtosekundno lasersko pojačalo), koji je obično podešen na fiksnu središnju valnu duljinu koja ovisi o korištenom laserskom mediju (u našem slučaju 1030 nm). Inducirana polarizacija P , koja je najbitnija za nelinearne optičke efekte, u jednoj dimenziji se može zapisati kao red potencija električnog polja:

(4.1)

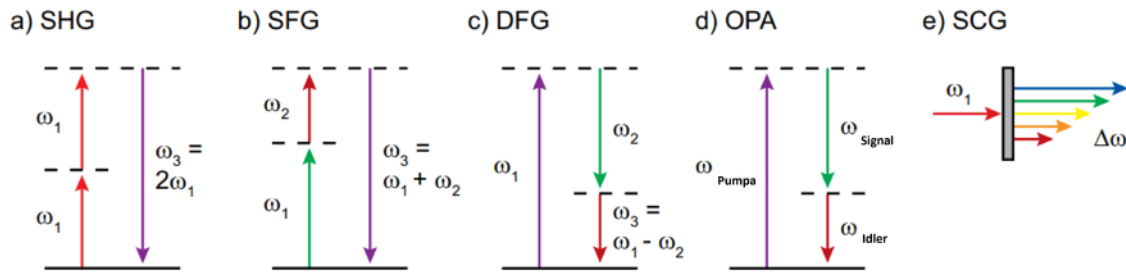
Konstante označene sa $\chi^{(n)}$ su električne susceptibilnosti materijala n-tog reda te predstavljaju jačinu odgovora materijala na interakciju. Za upadna i izlazna električna polja mora važiti očuvanje energije i momenta, tj. zbroj frekvencija odnosno valnih vektora mora biti sačuvan, što za nelinearnu polarizaciju koja ovisi o kvadratu električnog polja koje sadrži 2 različite frekventne komponente (npr. 2 laserske zrake različitih valnih duljina) glasi:

$$(4.2)$$

Istovremeno zadovoljavanje jednadžbi 4.2 predstavlja fazno usklađivanje! Procesi s susceptibilnostima redova viših od $\chi^{(2)}$ relativno su rijetki jer su potrebne velike ulazne snage. Nelinearni procesi drugog reda koji se koriste za konverziju centralne frekvencije pulsa su: druga generacija harmonika, generacija razlike frekvencija, generacija zbroja frekvencija i generiranje superkontinuuma. Generacija drugog harmonika (eng. Second Harmonic Generation SHG) je nelinearni proces u kojem se frekvencija ulaznog laserskog snopa udvostručuje (Slika 4.1). Generiranje drugog harmonika također se može provesti na nekolinearni način kada se dva pulsa iste frekvencije ($\omega_1 = \omega_2$) prostorno i vremenski preklapaju u nelinearnom mediju s adekvatnom simetrijom kristala. Generacija zbroja frekvencija (eng. Sum Frequency Generation SFG) je nelinearni proces u kojem se frekvencije dva ulazna laserska pulsa zbrajaju. U ovom kontekstu, SHG je degenerirani slučaj SFG-a. Suprotno tome, generiranjem razlike frekvencija (eng. Difference Frequency Generation DFG) izlazni puls ima frekvenciju koja je razlika frekvencija dvaju ulaznih pulseva.

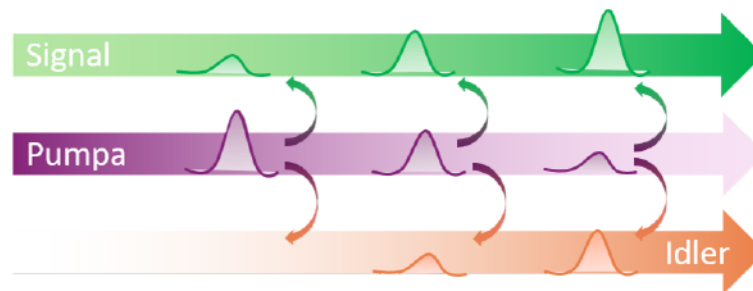
Svi navedeni nelinearni procesi uključuju isto kvantno-mehaničko početno i konačno stanje u različitim kristalima i stoga se ti procesi zovu parametarski [16]. Optičko parametarsko pojačanje (eng. Optical Parametric Amplification OPA) je pojačanje "sjemenskog" signalnog pulsa frekvencije ω_s pomoću pumpnog pulsa više frekvencije (ω_p), što rezultira izlaznim pojačanim intenzitetom signalnog pulsa i stvaranje "idler" pulsa frekvencije ω_i . Generiranje superkontinuuma (eng. Supercontinuum generation SCG) dovodi do spektralno proširenog izlaza iz jedne ulazne frekvencije. Energetski dijagrami danih procesa su prikazani na slici 4.1.

Praktična korisnost gore opisanih procesa je sljedeća. Budući da je vidljivo spektralno područje teško pokriti s modno zaključanim laserskim pulsevima, pumpni pul-



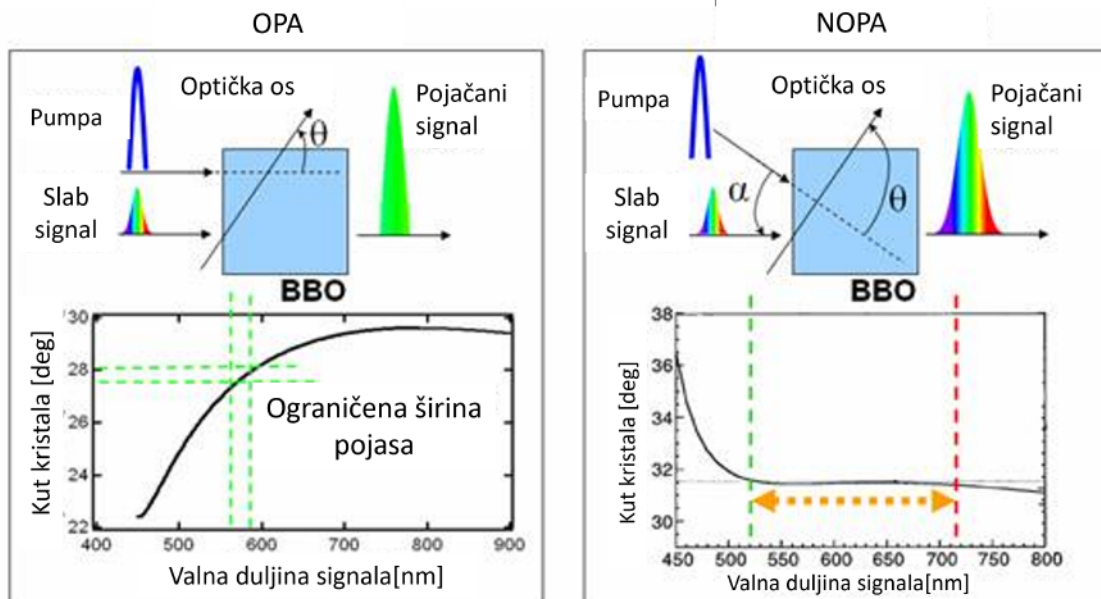
Slika 4.1: Shematski prikaz energetskog dijagrama nelinearnih procesa za frekvencijske konverzije femtosekundnih laserskih pulseva gdje a) prikazuje SHG, b) prikazuje SFG, c) prikazuje DFG, d) prikazuje OPA, a e) prikazuje stvaranje superkontinuuama (SCG). Preuzeto od [20].

sevi u vidljivom dijelu spektra moraju se generirati na drugačiji način [17]. Od infracrvenog pulsnog lasera pumpni pulsevi u vidljivom dijelu spektra mogu se generirati u OPA-i. Stoga se jedan dio ulaznog laserskog snopa udvostručuje frekvenciju pomoću SHG-a. Najčešće za stvaranje SHG-a se koristi λ -barijev borat (λ -BaB₂O₄, BBO). Pumpni snop s udvostručenom frekvencijom preklapa se sa širokim bijelim spektralnim superkontinuumom u drugom BBO kristalu. Prema orijentaciji drugog kristala, tj. za koju širinu pojasa valne duljine je fazno usklađivanje ispunjeno pri danom kutu, jedan dio intenziteta superkontinuuama se pojačava (signalni puls). Kao što je gore opisano, dodatni idler puls se istovremeno generira u ovom procesu (Slika 4.2). Ovisno o željenoj spektralnoj širini pojasa pojačanog signala pulsa



Slika 4.2: Vizualni prikaz prijenosa energije s pumpne zrake na zraku signala i "idlera".

može se koristiti kolinearno ili nekolinearno optičko parametarsko pojačalo (OPA ili NOPA). S nekolinearnim rasporedom ulaznog "sjemenskog" signalnog pulsa i pumpnog pulsa za optičko parametarsko pojačanje može se postići znatno veća širina pojasa pojačanja. Prevladavanje ograničenja spektralne širine pojasa laserskog pulsa za NOPA prvi put je prikazano za optičke parametarske oscilatore [18]. Općenito,



Slika 4.3: Shematska usporedba OPA-e i NOPA-e i njihovih ovisnosti kuta kristala o valnoj duljini za primjer na BBO kristal. α označava u NOPA-i kut propagacije između ulaznog signalnog pulsa i ulaznog pumpnog pulsa. Preuzeto iz [19].

OPA i NOPA koriste drugu fazu pojačanja za postizanje energija pulseva dovoljno visokih za ultrabrznu spektroskopiju. Pojačavanje pulseva je ograničeno s energijom pumpe, a kod ultrakratkih laserskih pulseva postoji problem vremenskog preklapanja signala i pumpe. Eksperimentalno dodatan problem OPA-e je da se laserski pulsevi koji međudjeluju prostiru kolinearno, što znači da putuju duž iste osi. Ova kolinearna konfiguracija nameće stroge zahtjeve faznog usklađivanja, što ograničava spektralnu širinu pojasa i njegovu učinkovitost. Iz tog razloga razvijena je NOPA. NOPA koristi nekolinearnu geometriju, gdje se laserski pulsevi pumpe, signala i "idlera" prostiru pod različitim kutovima. Ova konfiguracija olakšava fazno usklađivanje, omogućavajući širu spektralnu pokrivenost i veću učinkovitost. Podešavanjem kutova između snopova, fazno usklađivanje se može optimizirati za određene raspone valnih duljina, omogućavajući podešavanje širokog spektra (Slika 4.3). NOPA često pokazuje poboljšanu prostornu kvalitetu snopa i bolje suzbijanje parazitskih procesa u usporedbi s OPA, što rezultira čistijim izlaznim pulsevima.

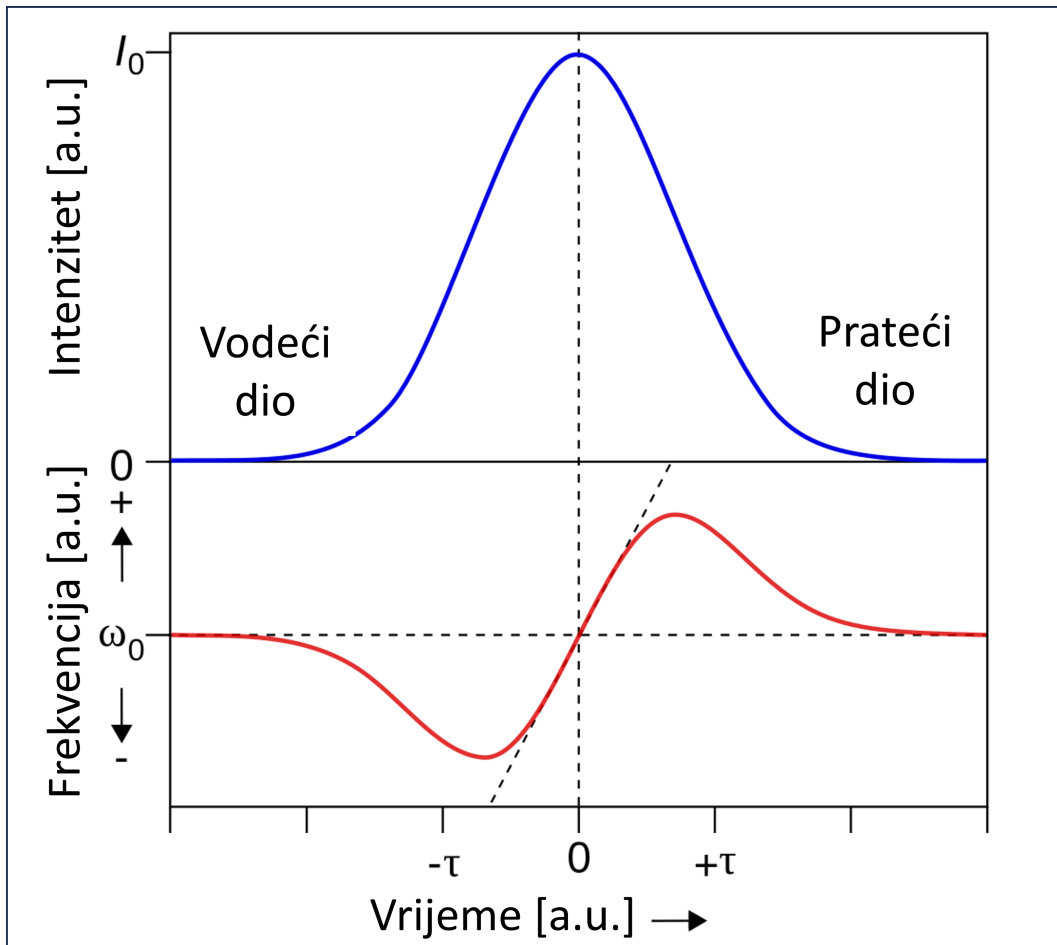
Ukratko, NOPA se bira za primjene koje zahtijevaju izuzetno kratko trajanje pulseva i visoku vremensku razlučivost, što nam je za proučavanje ultrabrze dinamike od temeljne važnosti. OPA bi mogla biti poželjna za primjene koje zahtijevaju podešavanje valnih duljina u većem rasponu, ali ne nužno za ultra-kratke pulseve.

4.1 Optički Kerrov efekt

Prostiranjem ultrakratkih laserskih pulseva velikog intenziteta kroz dielektrik (npr. safirnu ili CaF_2 pločicu) dolazi do pojave nelinearnog optičkog Kerrovog efekta, koja je ključna za spektralno širenje pulsa. Spektralno prošireni puls koji često pokriva cijelu oktavu frekvencija svjetlosnog zračenja nazivamo superkontinuum (eng. Supercontinuum). Kerrov efekt je posljedica ovisnosti indeksa loma medija o intenzitetu laserske zrake

(4.3)

gdje je n_0 linearni indeks loma materijala, I intenzitet laserske zrake i n_2 nelinearni indeks loma. Relacija 4.3 proizlazi izvorno od kvadratne ovisnosti polarizacije o električnom polju (jednadžba 4.1). Intenzitet poprečnog presjeka zrake nije konstantan, već je intenzitet veći u centru negoli na rubovima zrake pa dolazi do samofokusiranja zrake unutar materijala. Samofazna modulacija (eng. Self Phase Modulation, SPM) je posljedica Kerrovog efekta u vremenskoj domeni gdje se propagacijom laserskog pulsa kroz medij optički spektar širi oko centralne valne duljine. Pojava SPM na pulsevima gausijanskog oblika rezultira da vodeći dio pulsa u vremenskoj domeni dobiva veće valne duljine, a prateći manje valne duljine od centralne (Slika 4.4).



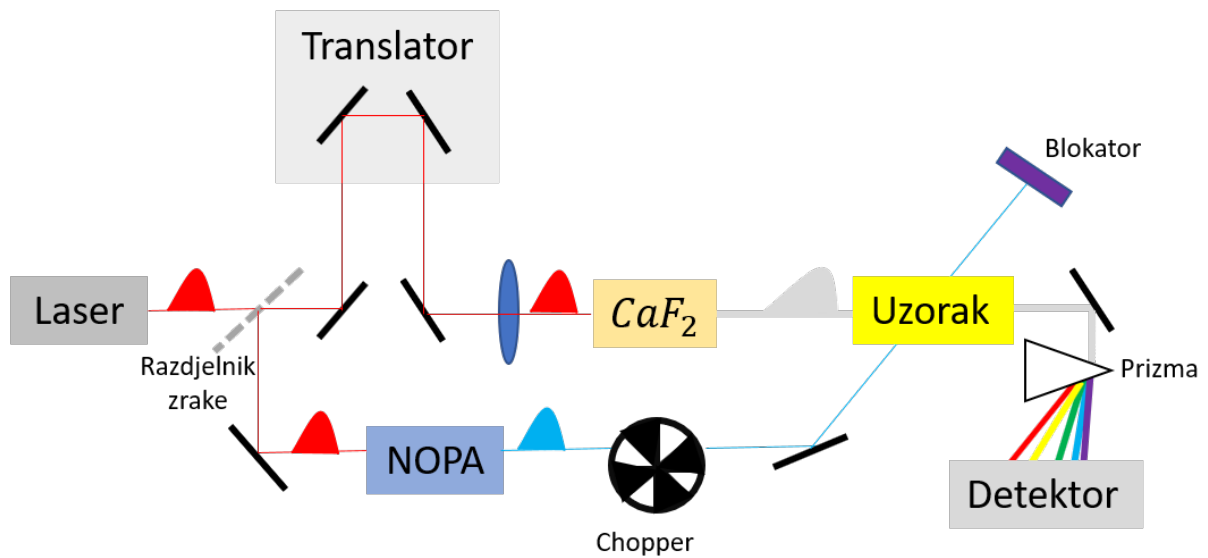
Slika 4.4: Promjena trenutnih frekvencija unutar pulsa koju uzrokuje SPM. U vodećem dijelu pulsa nastaju manje frekvencije, a prateći veće frekvencije od centralne frekvencije pulsa. Preuzeto iz [21].

Samoustrmljenje je dodatna posljedica optičkog Kerrovog efekta. Centar laserskog pulsa će inducirati nelinearni indeks loma koji se razlikuje od onog koje induciraju prateći i vodeći dio pulsa. Grupna brzina ovisi o indeksu loma te stoga centar pulsa se giba sporije zbog velikog intenziteta negoli krila pulsa. Puls se us-trmljuje prema pratećem krilu što uzrokuje širenje prema kraćim valnim duljinama. Superkontinuum se najčešće koristi kao probni puls u femtosekundnoj tranzijentnoj apsorpciji kako bi se spektralne promjene istovremeno pratile na što većem rasponu valnih duljina.

5 Ultrabrza tranzijentna spektroskopija

5.1 Uvod

Za istraživanje ultrabrze (femtosekundne) fotoinducirane dinamike pobuđenih nosioca naboja, primijenjena je metoda tranzijentne apsorpcije čija je shema prikazana na slici (5.1). Za mjerenje se koristi kao izvor pulsni laser s pulsevima trajanja ispod 100 femtosekundi. Laserska zraka nailazi na djeliteľ zrake. Na djeliteľu nastaju dva laserska snopa koja nazivam proba i pumpa. Pumpna pulsna zraka se koristi za



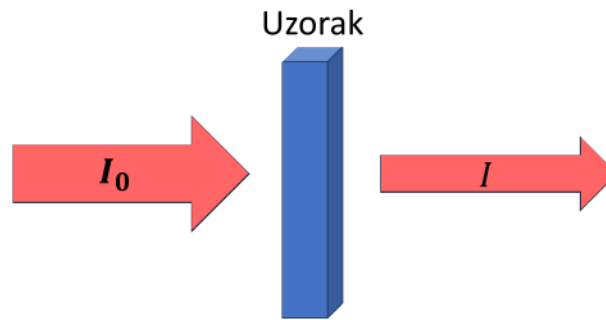
Slika 5.1: Vizualni prikaz sheme važnih komponenti postava tranzijentne apsorpcije.

pobuđivanje uzorka, dok se probna pulsna zraka koristi za mjerenje promjene apsorpcije. Probni puls se može kontrolirati u kašnjenju za pumpnim pulsom (pomoću translatora), što omogućuje analizu promjene apsorpcijskog spektra kao funkcije valnih duljina i vremenskog razmaka između pulseva. Centralna frekvencija pumpnog pulsa odabire se u području izražene apsorpcije uzorka (u našem slučaju, to je vidljivo područje 450 nm), dok je spektar probnog pulsa superkontinuum, što znači da obuhvaća bijelu svjetlost proširenu po cijelom vidljivom dijelu spektra. To omogućuje promatranje promjene apsorpcije za širok spektar valnih duljina. Detekcija spektralnih promjena probne zrake koristi se za promatranje dinamike elektronskih stanja. Vremensko kašnjenje probnog pulsa za pumpnim kontrolirano je mijenjanjem duljine optičkog puta probe, pomicanjem translatora na kojemu se nalazi retroreflektor. Poluvodički tanki slojevi, čije se dinamičke promjene žele promatrati, nalaze se na podlozi koja ne apsorbira na frekvencijama pumpne zrake. Uzorak se postavlja na

mjesto preklapanja probne i pumpne zrake. U našem slučaju, veličina koju mjerimo je promjena transmisije koja je dana s

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (5.1)$$

gdje je I_0 ulazni intenzitet, a I izlazni intenzitet (Slika 5.2). Apsorpcija je definirana



Slika 5.2: Vizualni prikaz transmisije na uzorku.

kao

$$A = \log \frac{I_0}{I} \quad (5.2)$$

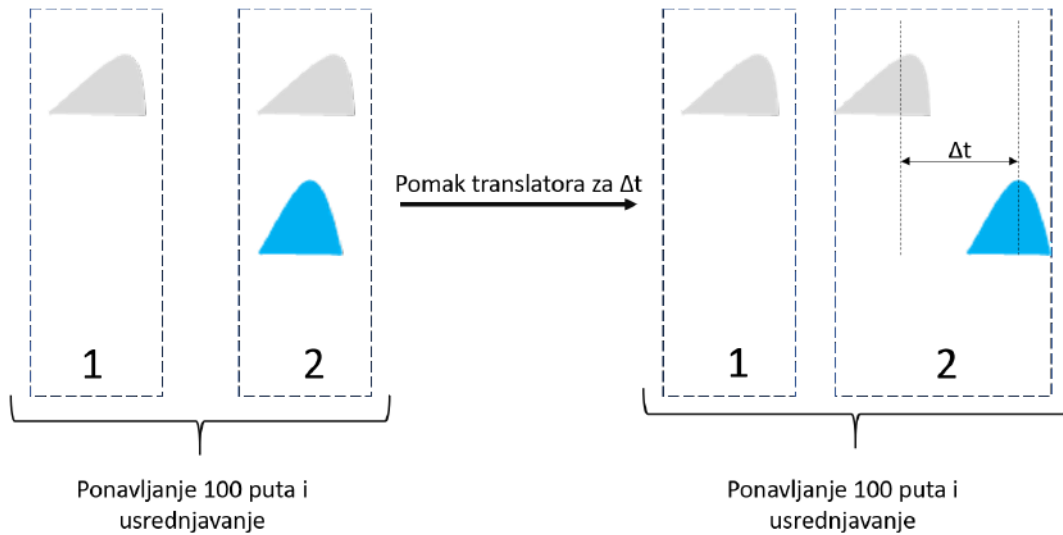
Nakon što je uzorak pobuđen pumpnim pulsom, intenzitet svjetlosti koji prolazi kroz uzorak može se promijeniti. Iz definicije apsorpcije (5.2) definiramo promjenu apsorpcije kao

$$\Delta A = \log \frac{I_0}{I} - \log \frac{I_0}{I_0} \quad (5.3)$$

gdje smo definirali I_t transmitirani intenzitet kroz pobuđeni uzorak i I_{t0} transmitirani intenzitet kroz nepobuđeni uzorak. Prvo se mjeri probnim pulsom nepobuđeni uzorak pa se nakon toga uzorak pobuđuje pumpnim pulsom nakon čega se pobuđeni uzorak mjeri s probama s nekim kašnjenjem određenim pomoću translatora. Shema samog mjerenja i redoslijed pulseva je prikazana na slici 5.3. Ako uzmemo u obzir i refleksiju uzorka vrijedi sljedeći izraz za transmisiju:

$$T = \frac{I - R}{I_0 - R} \quad (5.4)$$

gdje je koeficijent refleksije (R) dan omjerom intenziteta refleksije nepobuđenog uzorka R i ulaznim intenzitetom zrake na uzorak [11]. Pri promjeni transmisije



Slika 5.3: Vizualni prikaz redosljeda pulseva koji pogađaju uzorak. Probni puls je prikazan sivim pulsom, a pumpni je prikazan plavim pulsom.

pobuđenog uzorka vrijedi:

$$\begin{aligned}
 T + \Delta T &= (1 - R - \Delta R)10^{-A-\Delta A}, \\
 \Delta T &= \frac{I_{Ton}}{I_0} - \frac{I_{Toff}}{I_0}, \quad \Delta R = \frac{I_{Ron}}{I_0} - \frac{I_{Roff}}{I_0}.
 \end{aligned}
 \tag{5.5}$$

Kod odvojenih mjerenja refleksije i transmisije koristimo se izrazima

$$\Delta A_T = -\log\left(\frac{I_{Ton}}{I_{Toff}}\right) = -\log\left(\frac{\Delta T}{T} + 1\right), \quad \Delta A_R = -\log\left(\frac{I_{Ron}}{I_{Roff}}\right) = -\log\left(\frac{\Delta R}{R} + 1\right),
 \tag{5.6}$$

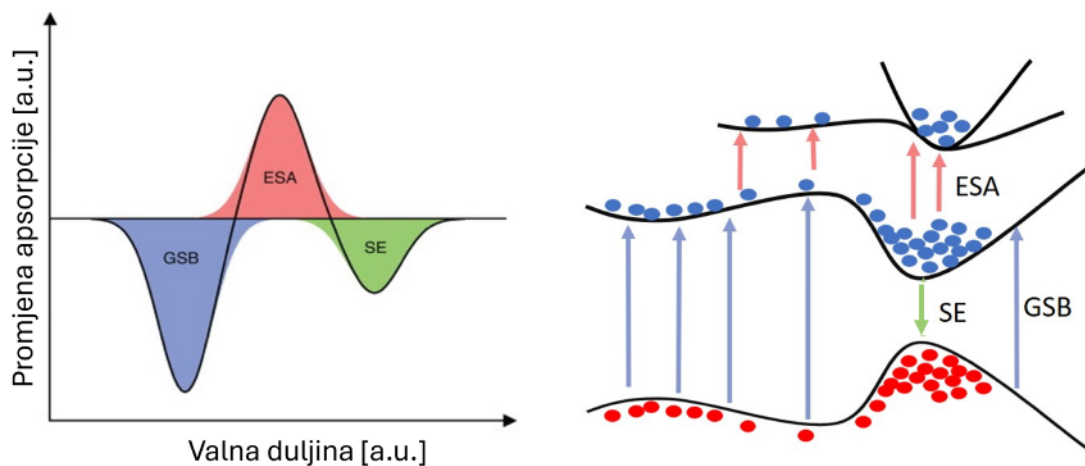
gdje je A_T predstavlja apsorpciju od strane transmisije, a A_R apsorpciju od strane refleksije [11].

Cjelokupnu promjenu apsorpcije dobivamo iz relacije (5.5) ubacujući u nju izraze (5.4) i (5.6) te dobivamo izraz

$$\Delta A = -\log \left[\frac{(1-R)10^{-\frac{\Delta A_T}{T}}}{1-R10^{-\frac{\Delta A_R}{R}}} \right].
 \tag{5.7}$$

Cjelokupnu promjenu apsorpcije u eksperimentima nužno koristimo kada je ΔA_T usporediv s ΔA_R . Ona nam služi kako korekcija koja je točnija pravom rezultatu. Niz u kojem svaki drugi probni puls prolazi kroz nepobuđeni uzorak ostvarujemo uz pomoć mehaničkog prekidača snopa (eng. Chopper). Optički prekidač je uređaj koji funkcionira tako da rotirajući disk s neprozirnim prorezima blokira neželjene pulseve, a propušta one pulseve koji nailaze na prozirne proreze. Mije-

njajući kružnu frekvenciju vrtnje rotirajućeg diska može se manipulirati frekvencijom izlaznih pulseva pumpe. Pozitivan signal u 5.3 ukazuje na smanjenje transmisije probne zrake kroz pobuđeni dio kristala (pri nekoj valnoj duljini), dok negativan signal označava povećanje intenziteta u odnosu na nepobuđeni uzorak. Razlozi za pojavu pozitivnog signala su očiti apsorpcija probnog signala unutar pobuđenog kristala (eng. Excited State Absorption, ESA), dok negativan signal može biti posljedica stimulirane emisije (eng. Stimulated Emission SE) i izbjeljivanja osnovnog stanja (eng. Ground State Bleaching GSB) (Slika 5.4). Ako u osnovnom stanju kristala postoji apsorpcija za određeni raspon valnih duljina, u stanju isključenja pumpe () nakon prolaska kroz kristal modificirano je pripadnim koeficijentom apsorpcije. No, nakon prolaska pumpnog pulsa kroz kristal, apsorpcija probnog pulsa koji nailazi na uzorak se smanjuje zbog osiromašenja osnovnog stanja što se očituje kao negativan signal prema relaciji 5.3.



Slika 5.4: Vizualni primjer prikaza negativnih signala pobuđenog uzorka uzrokovanih izbjeljivanjem osnovnog stanja (GSB) i stimulirane emisije (SE). Pozitivan signal je apsorpcija pobuđenog stanja (ESA). Preuzeto iz [23].

5.2 Mjerenje metodom tranzijentne spektroskopije

U našem postavu, laserski izvor je Yb:KGW Pharos Laser (eng. Ytterbium Doped Potassium Gadolinium Tungstate) s regenerativnim pojačalom (Pharos, LightConversion). Laserski puls ima centralnu valnu duljinu od 1030 nm i trajanje pulsa od 170 fs s frekvencijom ponavljanja od 1 kHz. Laserski snop najprije se uz pomoć djelitelja snopa

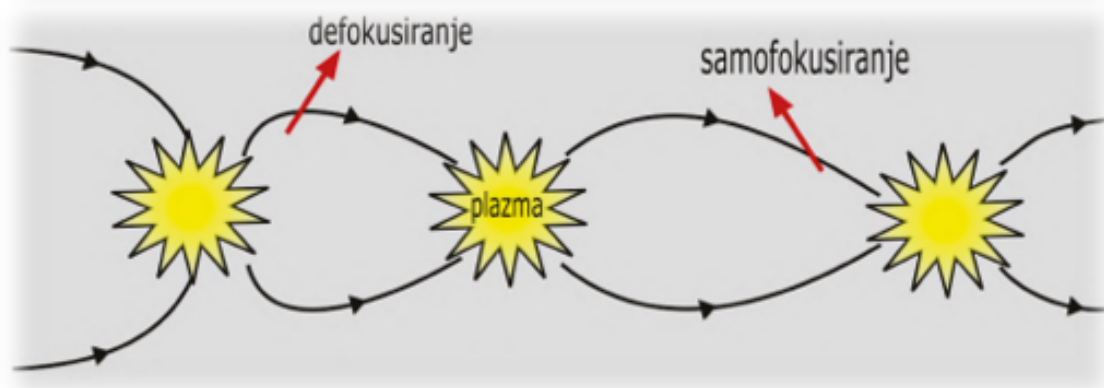
razdvoji na pumpnu i probnu zraku. U našem eksperimentalnom postavu koristimo Light Conversion Orpheus-VIS optičko parametarsko pojačalo koje je kompleksan laserski izvor i sastoji se od dva stupnja pojačanja koji koriste kolinearnu i nekolinearnu geometriju. Izlazne valne duljine moguće je podešavati u rasponu od 440 do 600 nm, dok dodatni modul za frekventno udvostručavanje omogućava izlazne valne duljine od 250 do 290 nm. Vremensko trajanje pulseva u cijelom rasponu dostupnih valnih duljina iznosi oko 50 fs. Za potrebe mjerenja prikazanih u ovom radu korištena je valna duljina od 450 nm za generiranje pumpe. Nakon prolaska zrake kroz NOPA-u, snop pumpe ima horizontalnu polarizaciju i fokusira se u uzorak uz pomoć sfernog zrcala. Snop pumpe koji prolazi kroz uzorak se blokira. Probni laserski snop na 1030 nm, nakon što je odgođen produljenjem optičkog puta pomoću translatora, fokusira se u kristal kalcijevog fluorida (CaF_2) kako bi generirao širokopojasni superkontinuum (tzv. bijelu svjetlost) koju koristimo kao probni puls. Podesivi iris i ND filter postavljeni su ispred CaF_2 kako bi prilagodili intenzitet osnovnog snopa i kako bi se na koncu dobio stabilan superkontinuum. Zatim se koristi parabolično konkavno zrcalo za prikupljanje i kolimaciju bijelog svjetla, a koja se reflektira i fokusira u uzorak još jednog paraboličnog zrcala. Za prostorno preklapanje pumpne i probne zrake koristili smo kompaktnu CMOS kameru. Promjer pumpne zrake na uzorku, izmjeren uz pomoć kamere, iznosi 135 μm . Promjer zrake probnog pulsa na uzorku je uvijek manji od pumpnog jer se fokus probne zrake nalazio na uzorku dok je pumpna bila defokusirana na uzorku da bi se smanjila mogućnost oštećenja uzorka. Preciznije podešavanje radi se prije početka mjerenja optimiziranjem tranzijentnog signala. Konačno, probna zraka se nakon uzorka ponovno kolimira i šalje na spektrometar koji za disperzijski element ima prizmu, a spektri se detektiraju pomoću brzog linijskog CCD detektora (1024 piksela) koji omogućava spremanje intenziteta brzinom većom od 1 ms. Tako je moguće spremiti svaki pojedini spektar probnog pulsa što bitno smanjuje šum u mjerenju koji dolazi od fluktuacija intenzitetu između pojedinih laserskih pulseva.

Sinkronizirani optički prekidač (eng. Chopper) služi i za stvaranje uvjeta za mjerenje transmisije ili refleksije uzorka koji je pobuđen s pumpom i bez pumpe kada samo uzorak pogađa proba . Za izračun tranzijentne transmisivnosti ili refleksivnosti koristimo jednadžbu 5.6 koja je ugrađena u program za kontrolu eksperimenta te se u konačnici takvi podaci spremaju za kasniju obradu.

5.3 Generiranje superkontinuuama

Superkontinuum bijele svjetlosti ima širok spektralni raspon i jednostavan je za generiranje, što su prednosti zbog kojih se često koristi kao proba u femtosekundnoj spektroskopiji. U tim eksperimentima, kvaliteta bijele svjetlosti direktno određuje kvalitetu izmjerenih podataka. Također se koristi i u optičkim parametarskim pojačalima kao signalna zraka čiji određeni spektralni pojas pojačavamo. Zbog važnosti superkontinuirane bijele svjetlosti, sljedeći dio teksta pruža detaljan uvod u generiranje i svojstva bijele svjetlosti.

Kada se femtosekundni laserski puls fokusira u transparentni medij i intenzitet dosegne određeni prag, u mediju se događa fenomen širokog spektralnog proširenja uzrokovan Kerrovim efektom. Taj fenomen naziva se generacijom superkontinuirane bijele svjetlosti. Generiranje superkontinuirane bijele svjetlosti temelji se na nekoliko osnovnih nelinearnih optičkih efekata, primjerice Kerrov efekt i filamentacija medija. Kerrov efekt uzrokuje samofokusiranje laserske zrake, ali visok intenzitet svjetlosti stvara elektronsku plazmu koja defokusira zraku. Procesi fokusiranja i defokusiranja se mogu periodički ponavljati, stvarajući strukturu zvanu filamentacija (Slika 5.5). Plazma se formira višefotonskom ionizacijom, mijenja indeks loma i uzrokuje do-



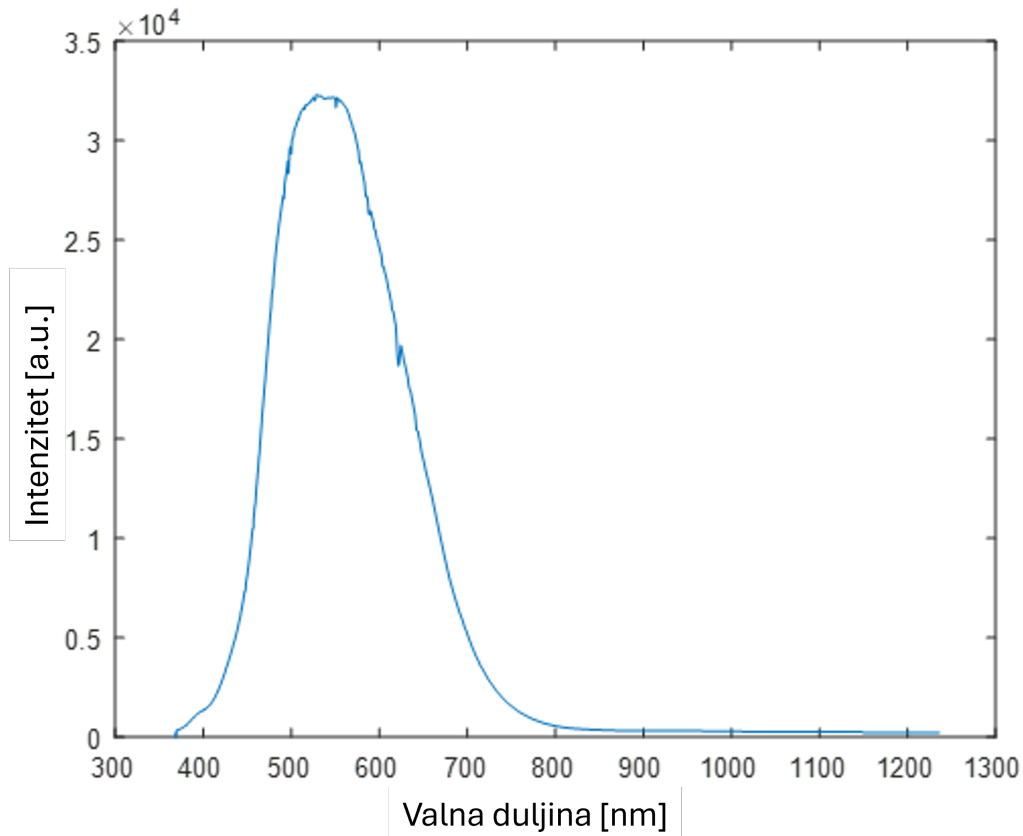
Slika 5.5: Vizualni procesa filamentacije medija u materijalu. Preuzeto iz [9].

datno širenje spektra pulsa prema višim frekvencijama.

Generiranje superkontinuuama prvi put je objavljeno od strane R. R. Alfana 1970. godine, u staklu [28]. Kasnije je generiranje bijele svjetlosti je postignuto u brojnim medijima, uključujući plinove i optička vlakna.

Femtosekundni eksperimenti tranzijentne apsorpcije zahtijevaju visoku stabilnost intenziteta probne zrake. Obično korištena bijela svjetlost obično se generira fo-

kusiranjem osnovnog snopa u čvrste ili tekuće medije, a njezin spektar može pokriti područje od ultraljubičastog (eng. Ultraviolet, UV) do blizu-infracrvenog (eng. Near-Infra Red, NIR), što omogućuje široko spektralno otkrivanje u tranzijentnim apsorpcijskim mjerenjima (Slika 5.6). Najčešće korišteni mediji za generiranje bijele



Slika 5.6: Na slici je prikazan izmjereni spektar superkontinuum. Korišten je CaF_2 debljine 3 mm kao medij generiranja bijele svjetlosti i laser valne duljine 1030 nm. Laserska zraka blokirana je niskopropusnim filterom koji propušta valne duljine manje od 900 nm. Filter u manjoj mjeri apsorbira i spektar superkontinuum.

svjetlosti su safir (Al_2O_3), kalcijev fluorid (CaF_2) i itrijev aluminijev granat (YAG). Bijela svjetlost generirana iz safira stabilna je i generira, za pobudu u infracrvenom dijelu spektra, superkontinuum koji se proteže do nekih 450 nm. Kalcijev fluorid može generirati bijelu svjetlost dublje prema UV spektralnom području (do 300 nm). Nedostatak kalcijevog fluorida je da ima niži prag optičkog oštećenja pa ga se najčešće postavlja na translator koji kontinuirano pomiče pločicu u ravnini okomitoj na smjer upadne laserske zrake. Kod proučavanih tankih filmova poluvodičkih materijala očekujemo signale u spektralnom području ispod 450 nm.

6 Metode obrade podataka

Podatke koje dobivamo iz CCD detektora općenito su oblika matrice M i t za slučaj mjerenja transmisivnosti i refleksivnosti gdje su stupci određeni vremenski pomaci kašnjenja probe za pumpom redci pojedini pikseli detektora, a elementi matrice su intenziteti probe nakon apsorpcije od strane uzorka. Kako bi se snimljeni spektri prikazali u ovisnosti o valnoj duljini svjetlosti potrebno je provesti kalibraciju. Postupak uključuje snimanje intenziteta probne zrake koja se filtrira optičkim filtrima (konkretno Thorlabs FBG67 i notch filter za 405nm) s izraženo strukturiranom transmisijom. Podaci su se usporedili s već izmjerenim postocima transmisivnosti u ovisnosti o valnoj duljini od strane proizvođača filtera. Za kalibraciju svih piksela detektora rađena je prilagodba na polinom trećeg reda te se time kalibrirala cijela matrica za mjerenja tranzijentne apsorpcije u ovisnosti s kašnjenjem probe za pumpom.

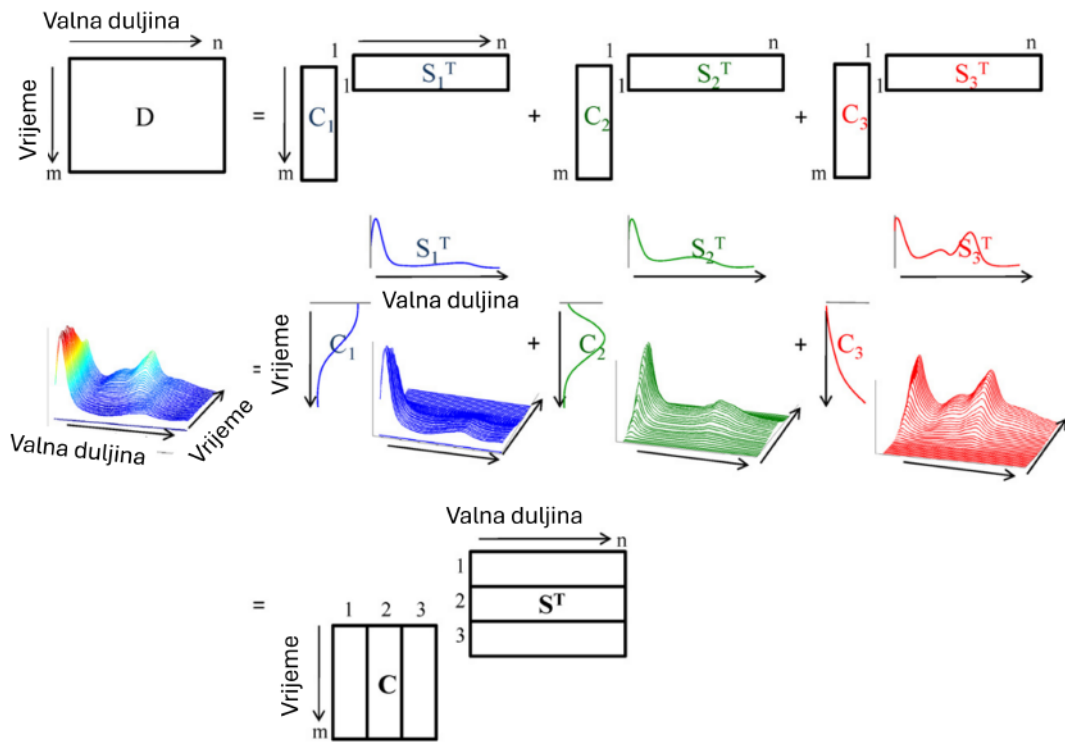
6.1 Dekompozicija singularnih vrijednosti (SVD)

Matricu mjerenja tranzijentne apsorpcije možemo raspisati na način:

$$(6.1)$$

gdje je C 1-D vektor koji sadrži koncentraciju tranzijentne komponente u svakom vremenu kašnjenja probe, a S su spektralna svojstva svake tranzijentne komponente [22]. Radi boljeg razumijevanja, dekompozicija tranzijentnih podataka na tri tranzijentne komponente prikazana je na slici 6.1.

Početni korak u analizi je procjena koliko različitih doprinosa sa svojim karakterističnim spektrima i vremenskom dinamikom opisuje danu matricu. Dio informacija moguće je naći u eksponencijalnoj prilagodbi dinamike na pojedinim valnim duljinama (npr. maksimumi pozitivnog signala ili minimumi negativnog). Broj potrebnih konstanti eksponencijalnog trnjenja signala daje nam dobru polaznu točku u određivanju broja doprinosa. Napredne metode analize oslanjaju se na kombinaciju dekompozicije singularnih vrijednosti (eng. Singular Value Decomposition, SVD) i globalnu analizu mjerenja. Prije početka analize podataka, trebamo obraditi podatke, što uključuje korekciju cvrkuta i rezanje dijelova valnih duljina M matrice koje su



Ac
Gn

Slika 6.1: Dekompozicija matrice podataka tranzijentne apsorpcije na tri komponente s vremenskom evolucijom spektra za svaku komponentu. Preuzeto iz [22].

izvan dosega spektra probe ili sadrže snažno raspršeno svjetlo pumpnog snopa. Vremenska točka preklopa pumpe za svaku valnu duljinu nije ista. Zbog Kerrovog efekta i disperzije prilikom prostiranja pulsa kroz CaF_2 kristal kraće valne duljine unutar pulsa se gibaju sporije od duljih te izlazni probni puls koji se u vremenu produlji na nekoliko pikosekundi posjeduje tzv. cvrkut. Cvrkut se ispravlja ručno kako bi sve valne duljine davale signal tranzijentne apsorpcije (TA) u isto vrijeme. Bilo koja mn matrica A može imati sljedeći oblik:

$$(6.2)$$

gdje je S dijagonalna matrica čiji je dijagonalni element s_i singularna vrijednost i-te komponente. Dijagonalni elementi s_i su svi pozitivni i monotono se smanjuju s povećanjem indeksa i. U i V su unitarne matrice, a stupci svake od njih tvore skup ortonormiranih vektora, koji se mogu smatrati baznim vektorima. Kada se SVD primijeni na matricu promjene apsorpcije A , stupci U-a nazivaju se osnovni spektri, dok stupci V-a predstavljaju vremensku evoluciju svakog osnovnog spektra. Stoga se matrica A može smatrati linearnom kombinacijom osnovnih spektara S s

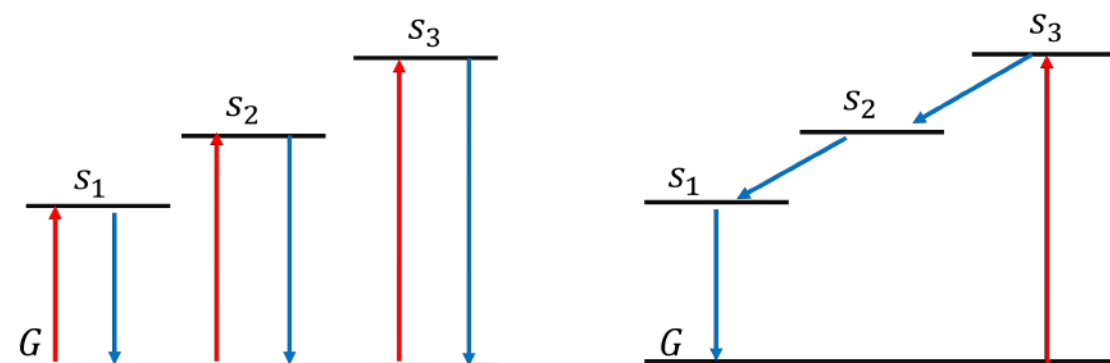
koeficijentom α_i , a singularna vrijednost σ_i je težina:

$$\sum_{i=1}^n \alpha_i \sigma_i^2 \mathbf{v}_i \mathbf{v}_i^T \quad (6.3)$$

Koeficijent α_i je jednak dimenziji matrice S . Za stvarne eksperimentalne podatke, sve singularne vrijednosti su zbog šuma različite od nule. Obično smatramo da male singularne vrijednosti potječu od šuma, međutim, vrlo je teško imati standardnu granicu. Osim toga, ako postoje dva prijelaza koji imaju slično vrijeme života ili dinamiku, SVD ih možda neće razlikovati, što dovodi do ostataka. Stoga je najbolji način uzeti broj singularnih vrijednosti iz SVD-a koji je značajno veći od ostalih kao minimalnu procjenu tranzijentnih komponenti i koristiti ih u globalnoj analizi.

6.2 Globalna analiza

Da bi se otkrila cjelokupna dinamika nosioca naboja unutar uzorka, provodi se globalna analiza prilagođavanjem svih kinetičkih tragova istim vremenskim konstantama. Postoje dva tipa globalne analize: karakteristični spektri povezani s evolucijom (eng. Evolution Associated Spectra, EAS) i karakteristični spektri povezani s raspadom (eng. Decay Associated Spectra, DAS). DAS se temelji na paralelnom modelu raspada prikazanom lijevo na slici 6.2, dok se EAS temelji na sekvencijalnom modelu prikazanom desno na slici 6.2.



Slika 6.2: Shema lijevo je prikaz modela paralelnog raspada (DAS), a desno je shema prikaza sekvencijalnog modela (EAS). Preuzeto iz [22].

Pretpostavimo da je broj privremenih komponenta označen indeksom i te i da su njihova koncentracija i vrijeme života τ_i i λ_i . Za DAS imamo diferencijalne

jednadžbe:

$$\begin{array}{cc}
 \text{---} & \text{---} \\
 \text{---} & \text{---} \\
 \vdots & \\
 \text{---} & \text{---}
 \end{array} \tag{6.4}$$

Obično se uzmu početni uvjeti svih $x(0)$ jer se smatra da je koncentracija bila zasićena. Zatim se radi konvolucija svake komponente s funkcijom odziva instrumenta (eng. Instrument Response Function, IRF). IRF predstavlja reakciju instrumenta koji se koristi za mjerenje signala. IRF opisuje vremenski odgovor instrumenta na trenutačni događaj, poput dolaska fotona ili naglog promjene intenziteta. Napravi se matrica S s konvoluiranim vektorima s_i smještenih u retke. Napravi se matrica spektra $S=$ \dots . U konačnici tražimo matricu ostatka:

$$\tag{6.5}$$

Cilj algoritma globalne analize je pronaći parametre k kako bi se minimizirala matrica D .

Gore navedeno je cijeli proces za globalnu analizu, i izvrsno funkcionira za jednostavne sustave. Međutim, složeni sustavi obično nisu čisto paralelni ili sekvencijalni modeli. Kako bismo izvukli dinamiku iz takvih podataka, moramo posjedovati duboko razumijevanje uzorka, neovisno stvoriti model i formulirati odgovarajuće diferencijalne jednadžbe. Taj proces poznat je kao globalna ciljana analiza (eng. Global Target Analysis).

Nažalost, većina postojećih metoda analize podataka za tranzijentne apsorpcije ili druge vremenski razlučive spektroskopije temelji se na pretpostavci da su spektralne značajke svake tranzijentne komponente neovisne o vremenu. Za kompleksnije sustave bolji način za određivanje dinamike je provođenje više vrsta ultrabrze spektroskopije i korištenje drugih tehnika, primjerice kristalografije i topografije rengenkim zrakama kako bi odredili vrstu i količinu defekata i nečistoća u uzorku.

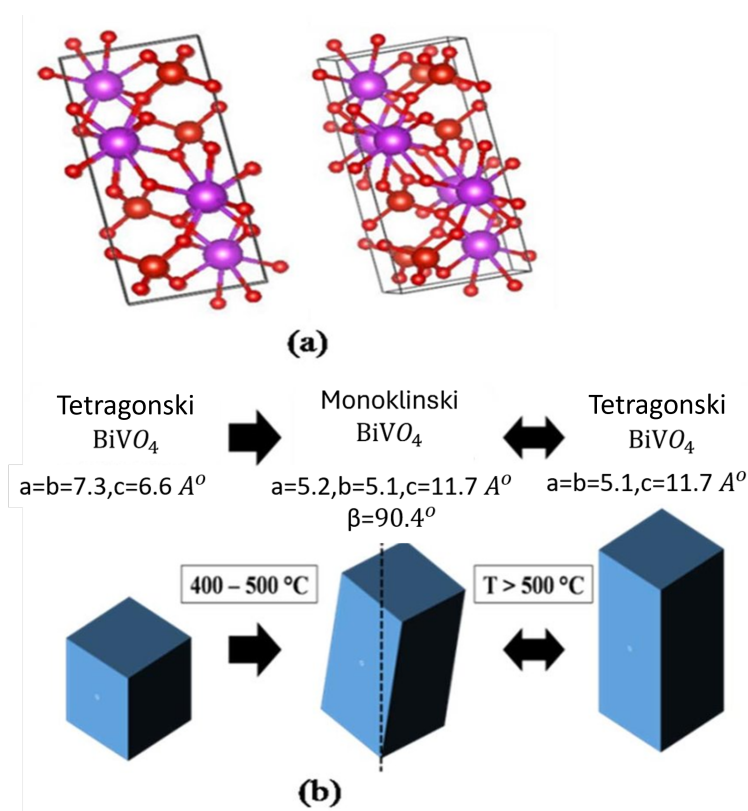
7 Analiza eksperimentalnih rezultata

7.1 Bismut vanadat (BiVO_4)

7.1.1 Uvod

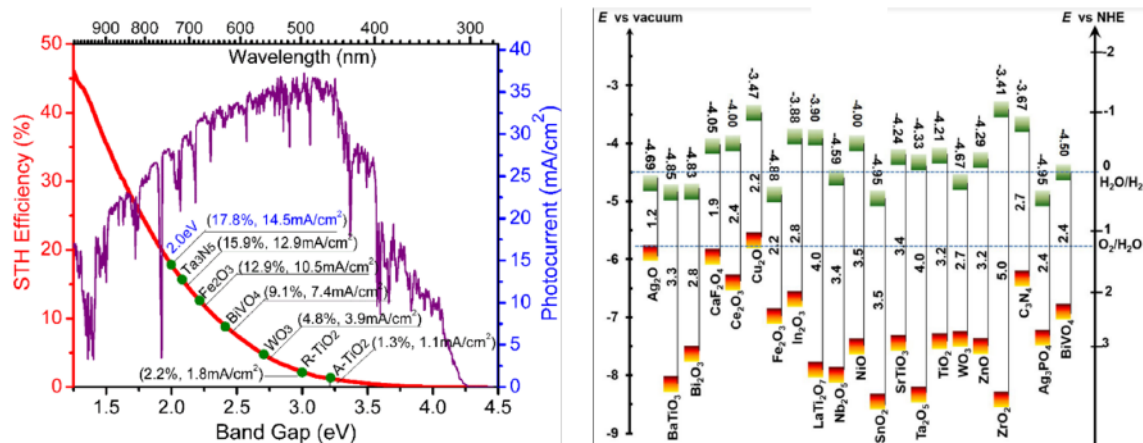
Vanadati (VO_4-3) su se povijesno koristili kao raznovrsni pigmenti ili kao testni reagensi za detekciju nedopuštenih supstanci. Kao mješoviti metalni oksid, BiVO_4 je nedavno pobudio interes za primjenu kao katalizator za fotoelektrokemijsko cijepanje vode, jer pokazuje povoljne potencijale valentne i vodljive vrpce za oksidaciju vode. Opsežna istraživanja o izradi BiVO_4 fotoanoda za fotoelektrokemijske procese provode se već više od 20 godina.

Kristalna struktura prirodnog BiVO_4 najčešće je tetragonska ili monoklinska. U kojem se sustavu nalazi ovisi o temperaturi fazne transformacije koja je bolje prikazana na slici 7.1. BiVO_4 je fotokatalizator koji je privukao značajnu pažnju zbog



Slika 7.1: Slika a) tetragonska i monoklinska kristalna struktura BiVO_4 , a pod b) je prikazana transformacija faze u ovisnosti o temperaturi. Preuzeto iz [24].

svoje sposobnosti apsorpcije vidljive svjetlosti (energetski procjep iznosi oko 2.5 eV) i svoje učinkovitosti u fotokatalitičkim reakcijama (Slika 7.2). Ova svojstva čine ga



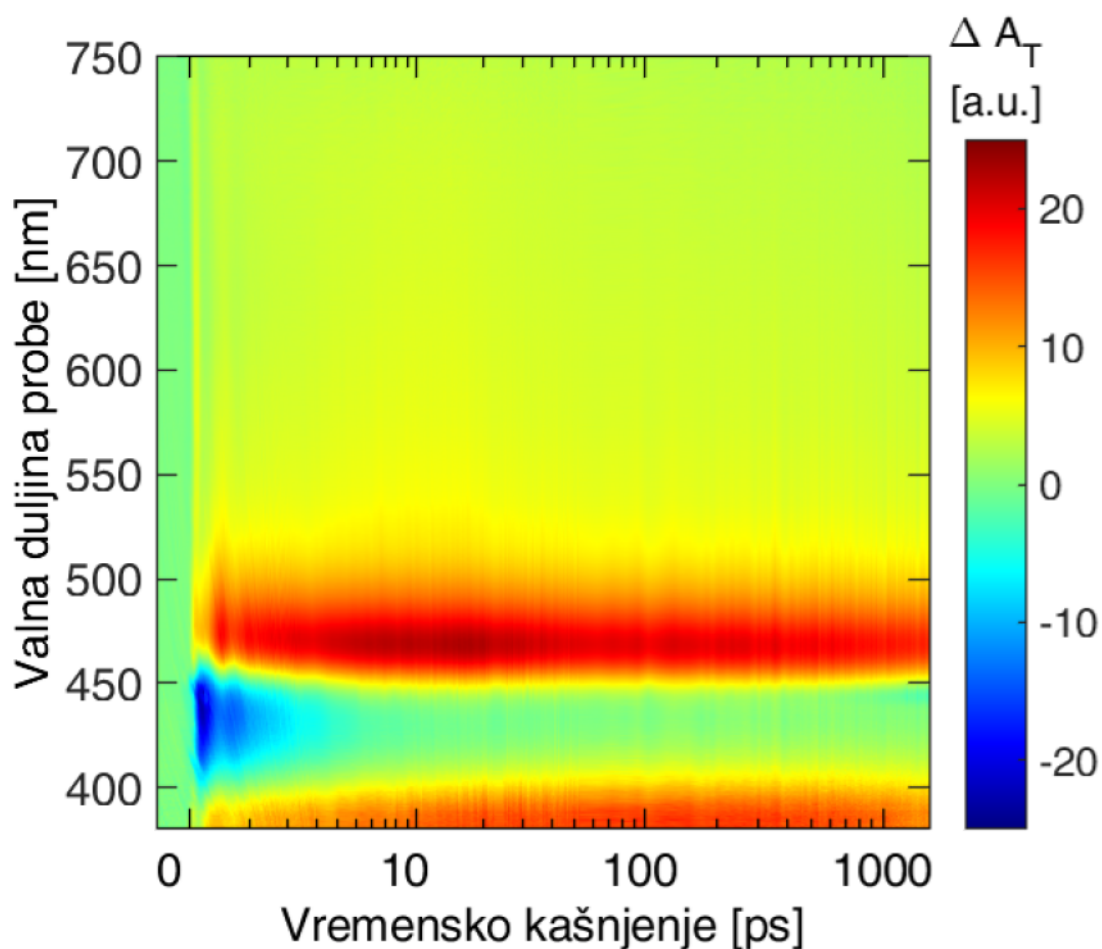
Slika 7.2: Graf lijevo prikazuje ovisnost efikasnosti pretvorbe sunčeve energiju u kemijsku te maksimalne iznose fotostruje za nekoliko odabranih fotokatalitičkih poluvodiča. Shema desno prikazuje usporedbu potencijalnog razmaka za razdvajanje vode s energetskim procijepima poluvodiča. Preuzeto iz [26].

obećavajućim kandidatom za razne optoelektroničke primjene, uključujući fotodetektore i fotolizu vode. Stoga bi proučavanje tankog filma BiVO₄ pomoću tranzijentne apsorpcije moglo ponuditi vrijedan uvid u njegova dinamička optička svojstva i brzu dinamiku nositelja naboja (elektrona i šupljina).

7.1.2 Tranzijentna apsorpcija tankih filmova BiVO₄

Izvela su se mjerenja femtosekundne tranzijentne apsorpcije na tankom filmu uzorka BiVO₄ napravljenog metodom magnetronskog rasprašenja (poglavlje 3.1) na FTO (eng. Fluorine-doped Tin Oxide) podlozi. Ukupni dostupni vremenski prozor u mjerjenjima iznosio je 1.6 ns. TA spektri prikazani su na slici 7.3. Postav eksperimenta detaljno je opisan u poglavlju 5. Valna duljina pumpnog pulsa postavljena je iznad energetskog procjepa BiVO₄ na 450 nm (2.75 eV) uz gustoću energije pumpne zrake 1.27 . Pozitivne signale koje dobivamo nalaze se na 380 i 470 nm, a negativni signal dobivamo na 430 nm. Zbog prisutnog raspršenog zračenja pumpe tranzijentni spektri u području 450 15 nm imaju veću razinu šuma. U kasnijim spektrima uočava se minimalni pomak pozitivnih signala prema kraćim valnim duljinama.

Kako je trajanje signala slično možemo pretpostaviti da su svi direktno dinamički povezani te kao rezultat primjenjujemo globalnu analizu. Za globalnu analizu korišten je sekvencijalan model. Za analizu koristio se program Glotaran gdje se pomoću SVD metode utvrdio broj konstanti raspada [25]. Vremenske konstante raspada koje se dobe globalnom analizom su =2 ps, =25 ps i 5000 ps. Karakteristični spek-



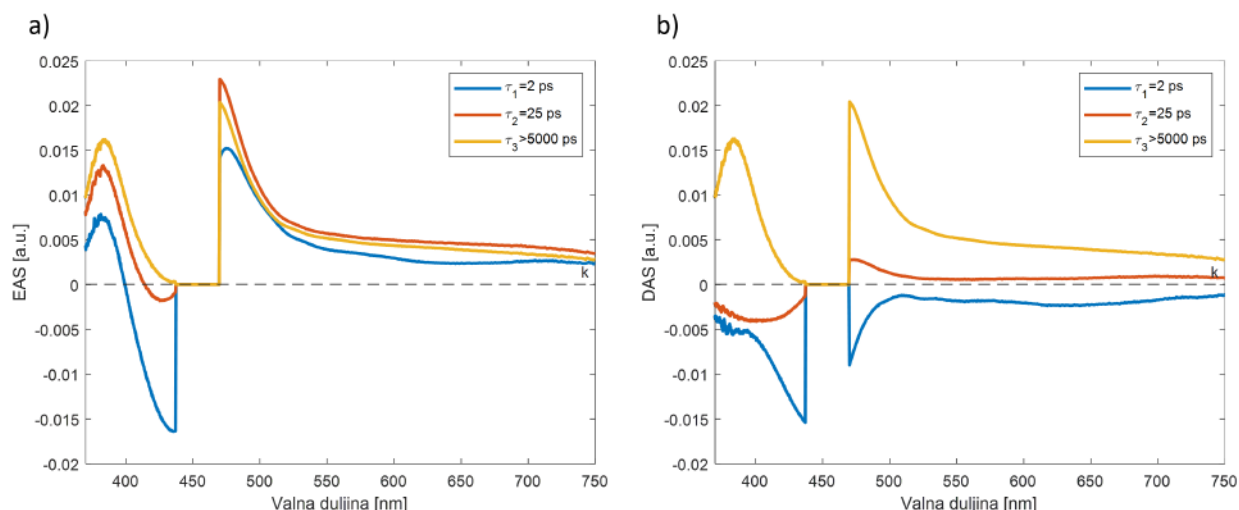
Slika 7.3: TA spektar od BiVO_4 , gdje je vremenska os prikazana logaritamskom skalom. Mjerenje je odrađeno s pumpom srednje valne duljine pulsa 450 nm.

tri EAS i DAS za karakteristične vremenske konstante su prikazani na slici 7.4. U području pumpe se globalna analiza nije radila zbog velike prisutnosti raspršenog zračenja pumpe.

7.1.3 Model ultrabrze dinamike nosioca naboja za BiVO_4

Kod stvaranja modela ultrabrze dinamike nosioca naboja potrebno je koristiti potpunu apsorpciju. U eksperimentu s uzorkom BiVO_4 pokazalo se da je signal refleksije premalen da bi se zamijetio na detektoru. Uvrštavamo aproksimaciju u jednadžbu (5.7) i dobivamo da je . Analiza koja se primijenila na možemo primijeniti na stvaranje modela.

Očekuje se da apsorpcija slobodnih elektrona bude u području bliskom IR, što je izvan našeg ispitivanog spektralnog raspona [29]. Snimljeni su vremenski ovisni

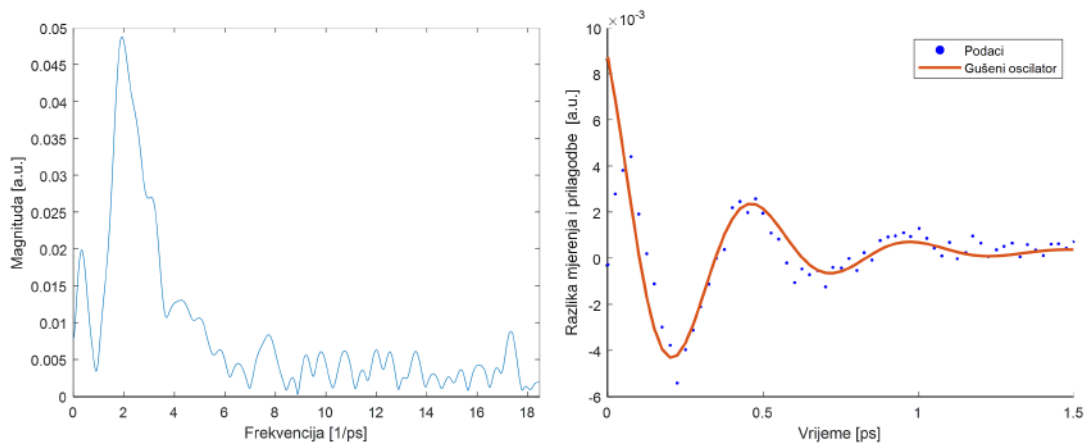


Slika 7.4: Grafovi prikazuju rezultat globalne analize. Graf a) prikazuje evoluciju karakterističnih spektara (EAS), a graf b) pokazuje raspad karakterističnih spektara (DAS). U legendi su za svaki karakteristični spektar pridodana karakteristična vremena.

spektri razlike apsorpcije. Y. Ma je pokazao da se cijela pozitivna apsorpcija u vidljivom području do 700 nm može pripisati apsorpciji šupljina [30].

Negativni signal oko 430 nm se nalazi u području gdje uzorak BiVO_4 ima smanjenje apsorpcije zbog izbjeljivanja (GBS). Pozitivnom signalu na 470 nm se prepisuje apsorpciji nositelja naboja. Pozitivni signal ima široki apsorpcijski rep koji se prostire iznad 700 nm (Slika 7.4 a)) te raste u prvih 25 ps, nakon čega cijeli spektar opada na nanosekundnim i većim vremenskim skalama. Razlog tako dugog rasta pripisuje se preklapljenosti pozitivnog signala na 470 nm i negativnog signala na 430 nm. Gledajući DAS karakteristične spektre vidimo negativni predznak po cijelom spektru za τ_1 , s minimumom na signalu 470 nm (Slika 7.4 b)). Objašnjenje je zarobljavanje šupljina u lokaliziranim energetske stanjima u energetskom procijepu unutar 2 ps. Taj je mehanizam jedino moguć ako postoje lokalizirana energetska stanja unutar samog procijepa. Više o lokaliziranim energetske stanjima kod poluvodiča je dano u poglavlju poluvodiči. Unutar prvih 2 ps se uočavaju oscilacije koje nastaju vezanjem pobuđenih šupljina na fononske modove kristala. Oscilacije se ponašaju kao gušeni oscilator pa se može uzeti Fourierov transformat od ostataka iz prilagodbe te se dobiva za naš uzorak oscilatorna frekvencija od 2.0 THz (Slika 7.5). Gušeni harmonički oscilator koji se koristio za prilagodbu imao je izraz:

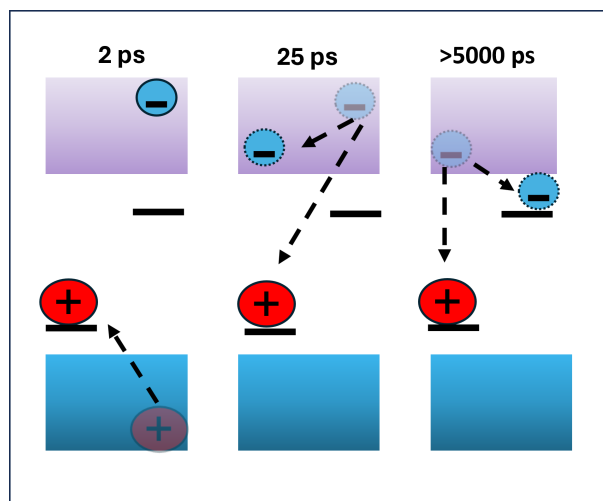
$$\sin(\omega t) \quad (7.1)$$



Slika 7.5: Prikaz Fourierovog transformata na prvih 2 ps i prilagodba prigušenog oscilatora (7.1) na razliku mjerenja i prilagodbe dobivene od strane globalne analize. Najviši maksimum se dobiva na frekvenciji 2.0 .

gdje je frekvencija dobivena Fourierovim transformatom, t je vrijeme kašnjenja probe za pumpom, a koeficijent gušenja (γ), amplituda (A) i fazni kut (ϕ) ostavljeni kao slobodni koeficijenti prilagodbe. Za karakteristični spektrar raspada mijenja predznak za valne duljine veće od signala na 470 nm (Slika 7.4 b)) te time se smanjuje broj šupljina zbog posljedice rekombinacije elektrona i šupljina. Kod dolazi i do "hlađenja" elektrona koji su bili pobuđeni iz valentne u vodljivu vrpcu daleko iznad energetskog procijepa [29].

Kod karakteristične vremenske konstante imamo rekombinaciju zarobljenih šupljina s elektronima i kao posljedicu imamo vrlo pozitivni raspad na svim valnim duljinama karakterističnog DAS spektra (Slika 7.4 b)). U vremenu koje odgovara trećoj konstanti sustav još nije dosegao rekombinacijsku ravnotežu pa prema tome pretpostavljamo nastanak novog procesa zarobljavanja elektrona i rekombinacije elektron šupljine što je prikazano na slici 7.6 [29].



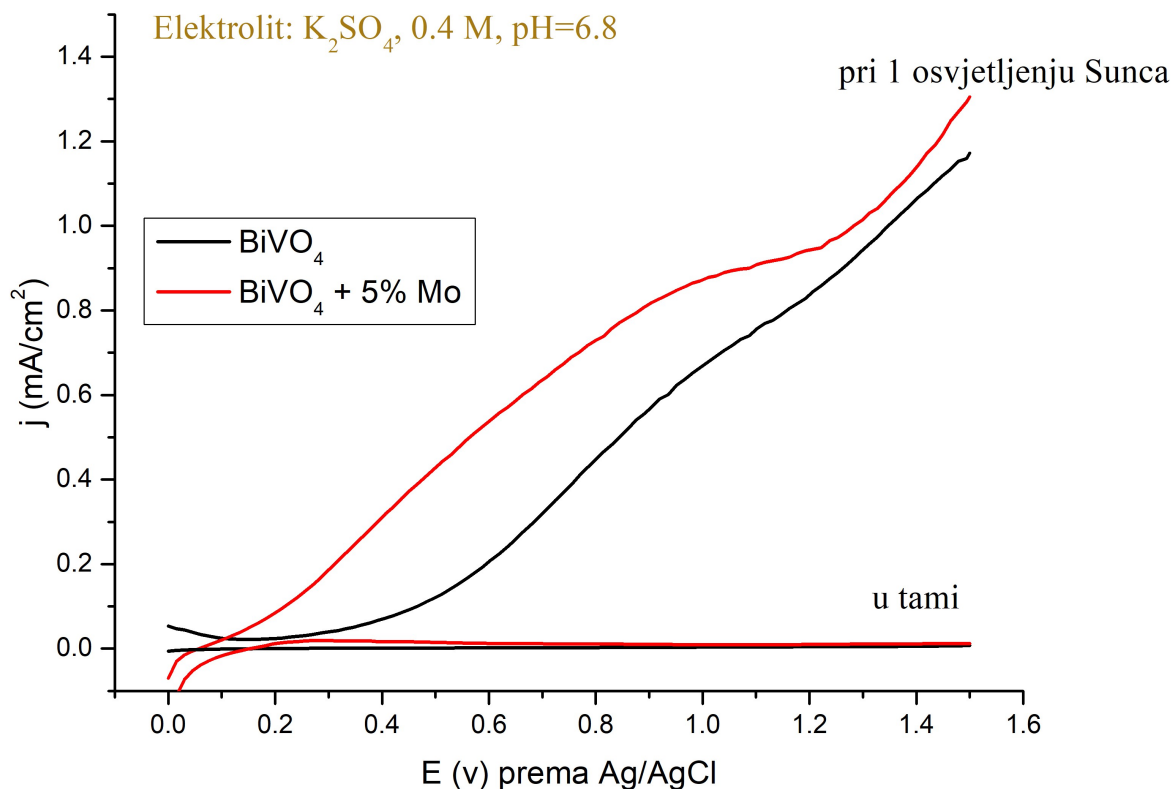
Slika 7.6: Prikaz ultrabrze dinamike nosioca naboja unutar BiVO_4 .

7.2 BiVO_4 s primjesom molibdena

7.3 Uvod

Fotostruje, ili fotogenerirane struje, su električne struje koje nastaju kada materijal apsorbira svjetlost, uzrokujući oslobađanje elektrona i generiranje električne struje. Ovaj fenomen je ključan za mnoge moderne tehnologije, poput solarnih ćelija, gdje se svjetlosna energija izravno pretvara u električnu. Kada materijal upije fotone, elektroni se podižu iz valentne u vodljivu vrpcu, stvarajući parove elektron-šupljina. Električni potencijal može tada pokrenuti ove elektrone, stvarajući fotostruju.

U sklopu eksperimenta Dr. sc. Krešimira Salamona izvedenog na Institutu Ruđer Bošković u Zagrebu, proučavan je tanki film BiVO_4 . Cilj istraživanja bio je analizirati kako primjesa molibdena (Mo) u strukturi bizmut vanadata utječe na generiranje fotostruje. Eksperimentalni rezultati pokazali su da primjesa molibdena značajno povećava fotostruju pod osvjetljenjem gustoće energije koja simulira intenzitet Sunčevog zračenja. Konkretno, pri istoj razlici potencijala, bizmut vanadat s molibdenom generirao je veće fotostruje u usporedbi s čistim bizmut vanadatom (Slika 7.7).



Slika 7.7: Prikaz usporedbe fotostruja generiranih u tankom filmu $BiVO_4$ i $BiVO_4$ dopiranog s 5% Mo.

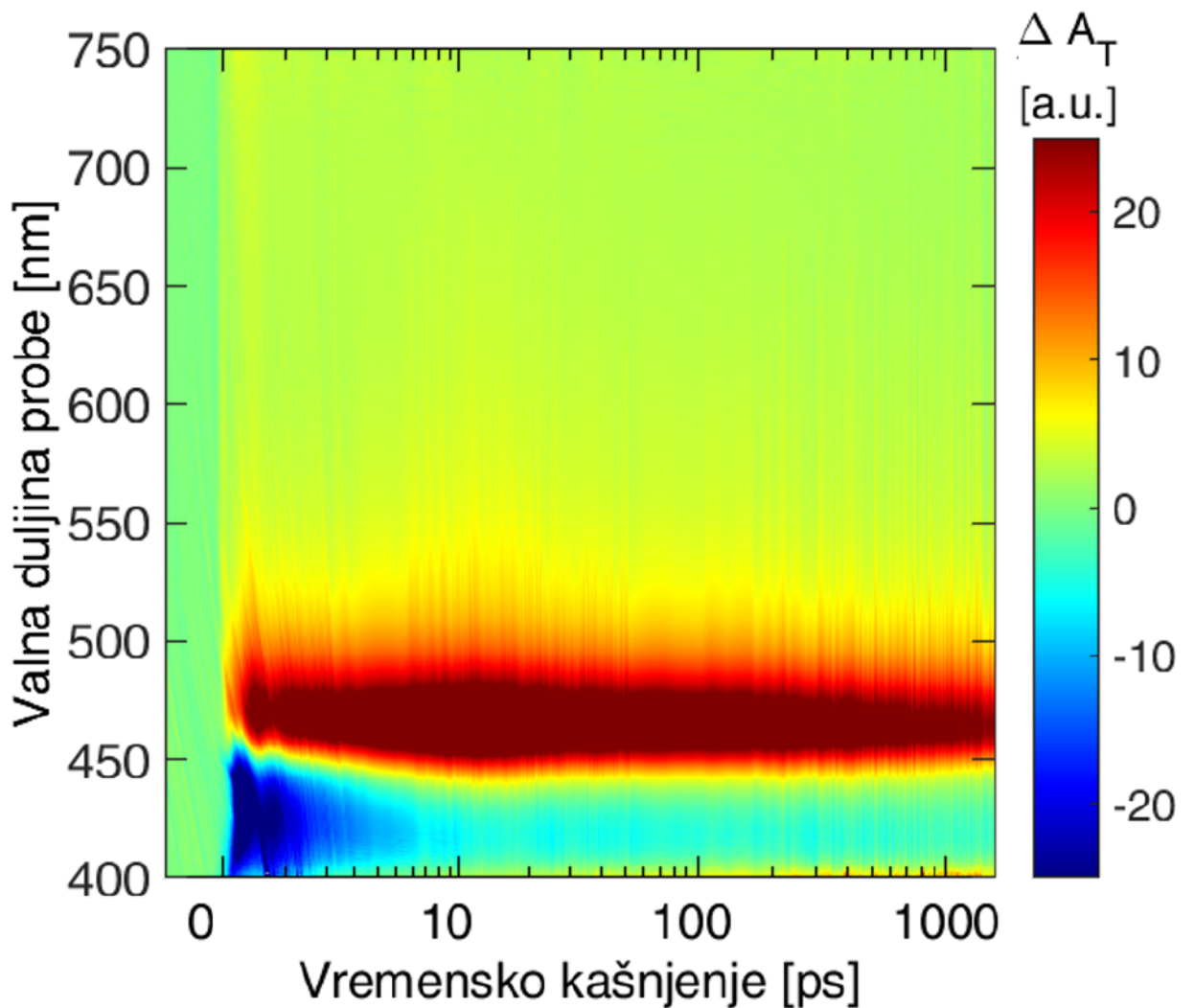
Ovi rezultati pružaju ključnu motivaciju za proučavanje dinamike nosioca naboja bizmut vanadata s njegovom primjesom.

7.3.1 Tranzijentna apsorpcija na $BiVO_4$ s primjesom Mo od 5%

$BiVO_4$ dopiran molibdenom najčešće je n-tip poluvodiča. Razlog je taj što molibden, kada se doda u $BiVO_4$, donira dodatne elektrone u kristalnu rešetku, čime povećava koncentraciju slobodnih elektrona koji služe kao glavni nosioci naboja te se time poboljšava električna vodljivost $BiVO_4$. Primjesa može poboljšati prijenos naboja i smanjiti rekombinaciju nosioca naboja, povećavajući učinkovitost fotokatalitičkih reakcija, uz to još smanjiti energetski procijep te proširiti apsorpcijski spektar $BiVO_4$ u vidljivi dio spektra.

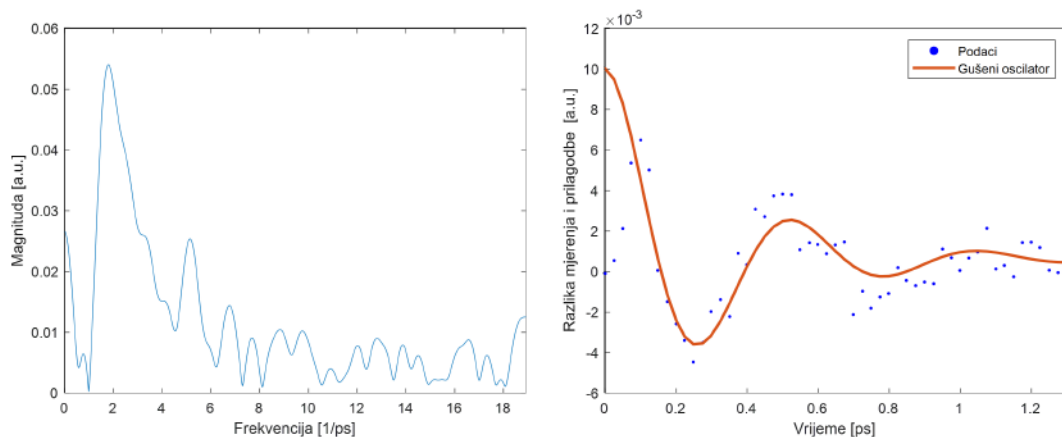
Izvela su se mjerenja tranzijentne apsorpcije femtosekundnim laserom na tankom filmu uzorka $BiVO_4$ s 5% Mo napravljenog metodom magnetronskog rasprašenja (poglavlje 3.1) na FTO podlozi. Ukupni vremenski prozor u mjerenjima iznosio je 1.6

ns. TA spektri prikazani su na slici 7.8.



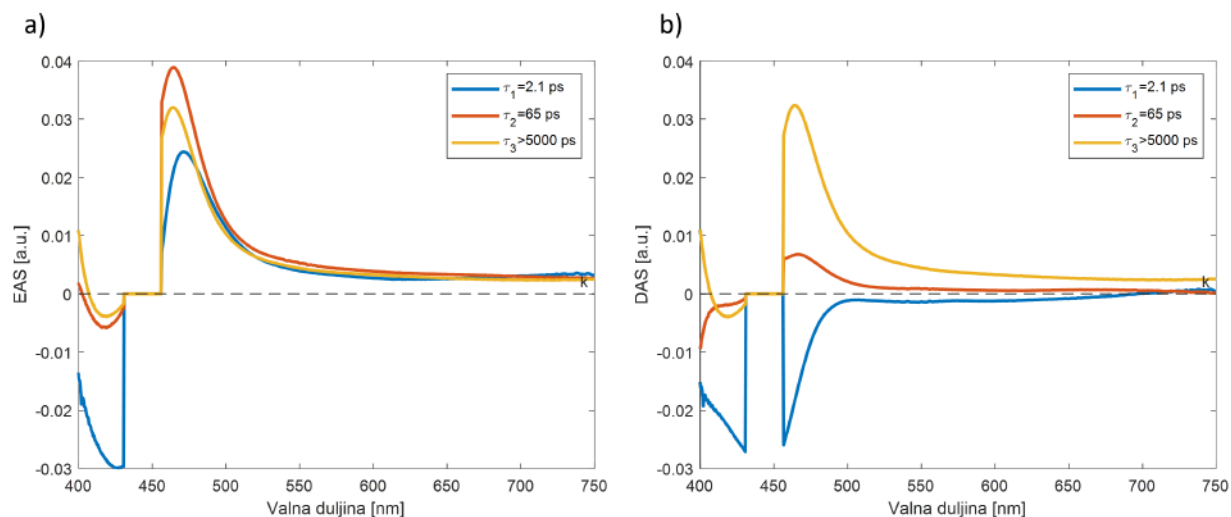
Slika 7.8: TA spektar od BiVO₄ s 5% primjese Mo, gdje je vremensko kašnjenje prikazano logaritamskom skalom. Mjerenje je odrađeno s pumpom srednje valne duljine pulsa 450 nm.

Unutar prvih 2 ps se uočavaju oscilacije koje nastaju vezanjem pobuđenih šupljina na fononske modove kristala. Oscilacije se ponašaju kao gušeni oscilator (7.1) pa se može uzeti Fourierov transformat od ostataka iz prilagodbe te se dobiva za naš uzorak oscilatorna frekvencija od 1.9 (Slika 7.9).



Slika 7.9: Prikaz Fourierovog transformata na prvih 2 ps i prilagodba prigušenog oscilatora (7.1) na razliku mjerenja i prilagodbe dobivene od strane globalne analize. Najviši maksimum se dobiva na frekvenciji 1.9 .

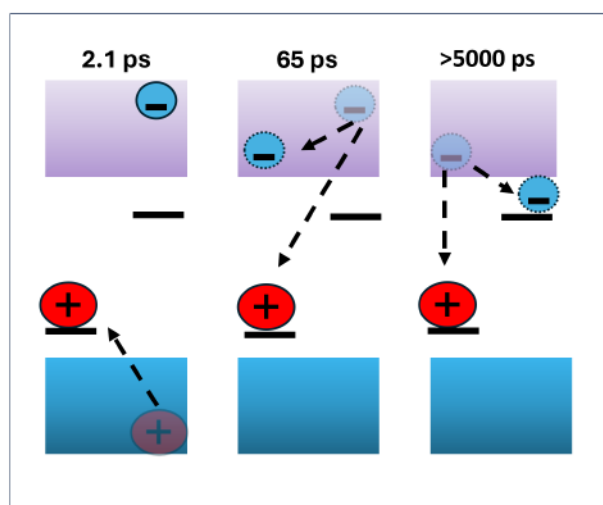
Kao i kod nedopiranog uzorka valna duljina pumpnog pulsa je postavljena iznad energetskog procijepa BiVO_4 na 450 nm (2.75 eV), a gustoća energije laserskog pulsa iznosi 1.2 . Pozitivni signal koji dobivamo nalazi se na 470 nm, a negativni signal dobivamo na 430 nm (Slika 7.8). Signali nisu pouzdani oko pumpe (450 10 nm). U kasnijim spektrima uočava se pomak preka kraćim valnim duljina najviše kod signala na 470 nm (Slika 7.10).



Slika 7.10: Grafovi prikazuju rezultat globalne analize na uzorku BiVO_4 s 5 . Graf a) prikazuje evoluciju karakterističnih spektara (EAS), a graf b) pokazuje raspad karakterističnih spektara (DAS). U legendi su za svaki karakteristični spektar pridodana karakteristična vremena.

Vremena konstanti raspada koja se dobe iz globalne analize su sljedeća: $\tau_1 = 2.1$ ps $\tau_2 = 65$ ps i $\tau_3 = 5000$ ps. Njihovi karakteristični spektri su prikazani na slici 7.10.

Usporedbom DAS-ova za uzorke BiVO_4 sa i bez primjese (Slika 7.4 b) i Slika 7.10) vidimo da se vrijeme raspada produljilo i kod karakteristični spektar raspada je negativan kod 420-440 nm. Razlog negativnog spektra se nalazi u pomaku pumpe tijekom mjerenja eksperimenta te se dogodilo pojačavanje signala na mjerenju. Uzevši to u obzir dolazimo do zaključka da je primjesa Mo uzrokovala produljenje trajanja rekombinacije, a time se i produljilo vrijeme života nosioca naboja. Zaključak je da model za BiVO_4 s primjesom jednak do na vremenske konstante kao i kod čistog uzorka BiVO_4 (Slika 7.11).



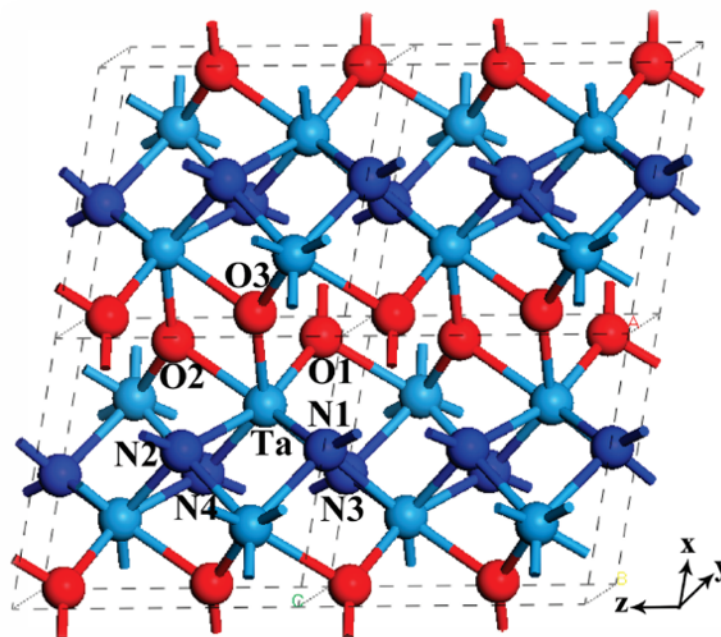
Slika 7.11: Prikaz ultrabrze dinamike nosioca naboja unutar BiVO_4 s primjesom Mo.

7.4 Tantal oksinitrid (TaON)

7.4.1 Uvod

Oksinitridi su povijesno bili korišteni za tehničke namjene jer su općenito bili otporni na koroziju. Pravi potencijal se javlja tek pri razvoju CVD i MS tehnike gdje se moglo vrlo precizno kontrolirati struktura i sastav tankih filmova oksinitrida. Oksinitridi danas privlače pažnju u istraživanju obnovljivih izvora energije, posebno u fotokatalizi. Njihova sposobnost da apsorbiraju svjetlost i kataliziraju kemijske reakcije čini ih pogodnima za primjenu kao što su fotokatalitička razgradnja zagađivača i fotoliza vode. Oksinitrid prijelaznog metala TaON se pokazao kao veliki potencijalni katalizator za industrijsku proizvodnju vodika iz vode. TaON ima monoklinsku kristalnu strukturu (7.12).

Zbog prisustva dušika njegov doprinos potencijalne energije 2p orbitale doprinosi višem energetsom stanju maksimuma valentne vrpce te smanjenjem zabranjenog

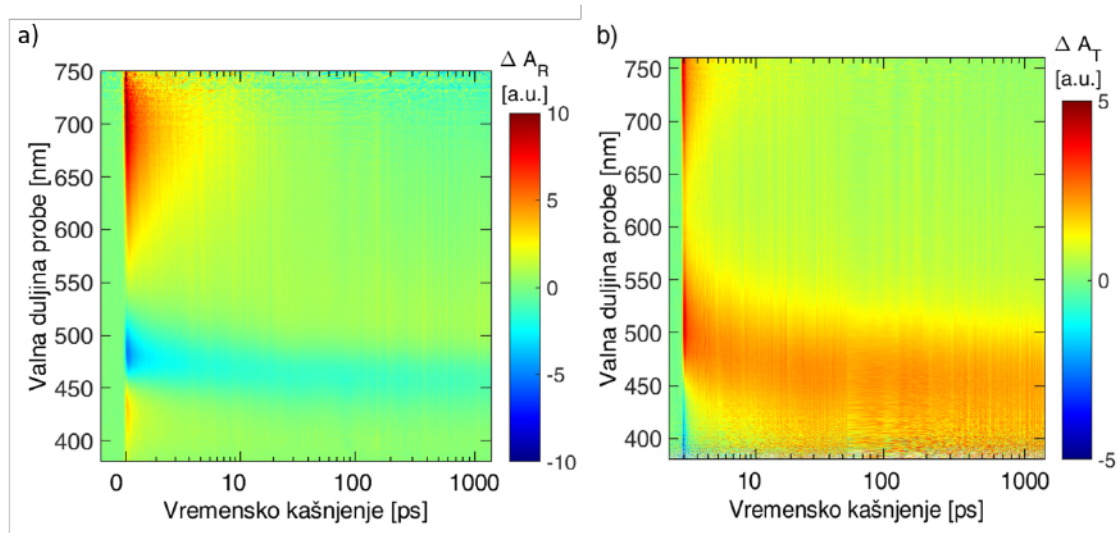


Slika 7.12: Monoklinska kristalna struktura TaON. Crveno, tamno plavo i svjetlo plavo obojeni atomi predstavljaju redom kisik, dušik i tantal. Preuzeto iz [27].

energetskog pojasa na 2.5 eV čime je moguća apsorpcija spektra sve do 490 nm [27]. Otpornost na koroziju, niska cijena i kontrolirana sinteza su povoljni za industrijsku primjenu u fotokatalizi vode.

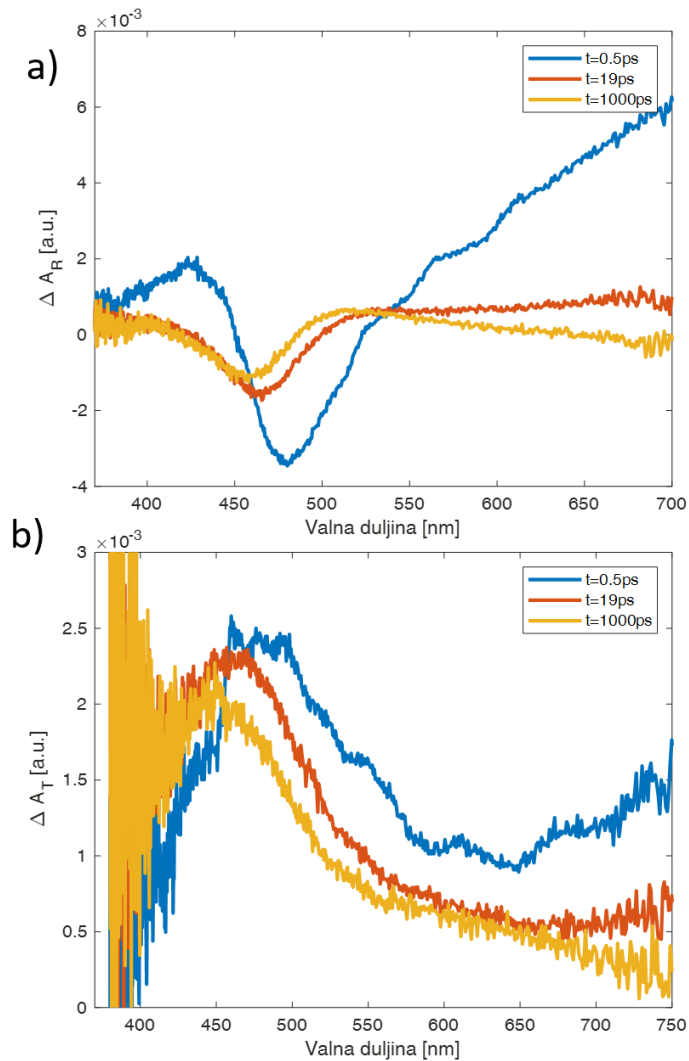
7.4.2 Tranzijentna apsorpcija na tankom filmu TaON

Mjerenje tranzijentne apsorpcije se izvodilo na tankom filmu TaON napravljenog MS metodom. Kako je materijal djelomično transparentan mjerila se refleksija i transmisija na prozirnoj podlozi. Ukupni dostupni vremenski prozor u mjerenjima iznosio je 1.5 ns (Slika 7.13).



Slika 7.13: Ta spektar probe dobiven refleksijom pod a) i transmisijom pod b). Korištena je pumpa valne duljine 450 nm. Vremensko kašnjenje je prikazano logaritamskom skalom.

Valna duljina pumpnog pulsa od 450 nm postavljena je iznad energetskog procijepa uz gustoću energije iznosa 1 . Kod refleksije na slici 7.13 a) se pozitivni signali nalaze na valnim duljinama 420 nm i 680 nm, te negativni signal na valnoj duljini 475 nm. Pozitivni signal oko 420 nm je posljedica apsorpcije nositelja naboja. Uzrok negativnog signala na 475 nm je smanjenje apsorpcije kod nositelja naboja GSB. Kod transmisije na slici 7.13 b) vide se pozitivni signali na valnim duljinama 500 nm i 750 nm. Negativni signal na 420 nm trajanja ispod 0.2 ps je posljedica artefakta. Artefakt je nastao naglom promjenom indeksa loma u materijalu za vremenskog preklopa pumpe i probe [11]. Možemo primijetiti na negativnom signalu 475 nm od refleksije te na pozitivnom signalu od 500 nm kod transmisije imamo vidljiv pomak signala prema kraćim valnim duljina (Slika 7.14). Uzrok pomaka je renormalizacija energetskog procijepa. Pobuđeni uzorak ima užu energetski procijep te relaksacijom se energetski se procijep širi.

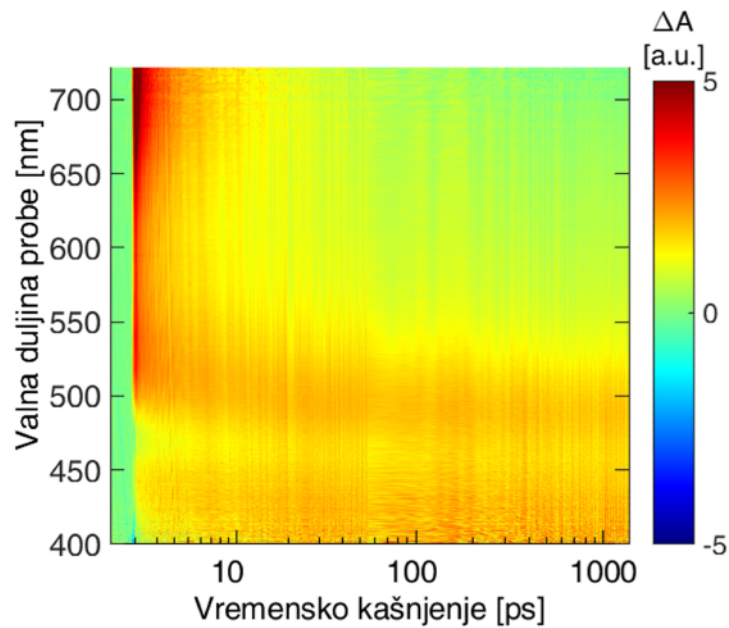


Slika 7.14: a) Ovisnost reflektivne apsorpcije o valnoj duljini za vremenske pomake 0.5 ps, 19 ps i 1000 ps. b) Ovisnost transmisivne apsorpcije o valnoj duljini za vremenske pomake 0.5 ps, 19 ps i 1000 ps

Za refleksiju iz slike 7.14 a) vidi se smanjenje negativnog signala 475 nm. Pozitivni signal na 680 nm nestaje unutar 1 ns. Kod transmisije iz slike 7.14 b) vidi se smanjenje pozitivnih signala na 500 nm i 750 nm. Iz normiranog prikaza transmisivne apsorpcije (Slika 7.14 b)) pozitivan signal se pomakne na valnu duljinu 450 nm od 1 ns dok kod pozitivnog signala na 750 nm nema pomaka.

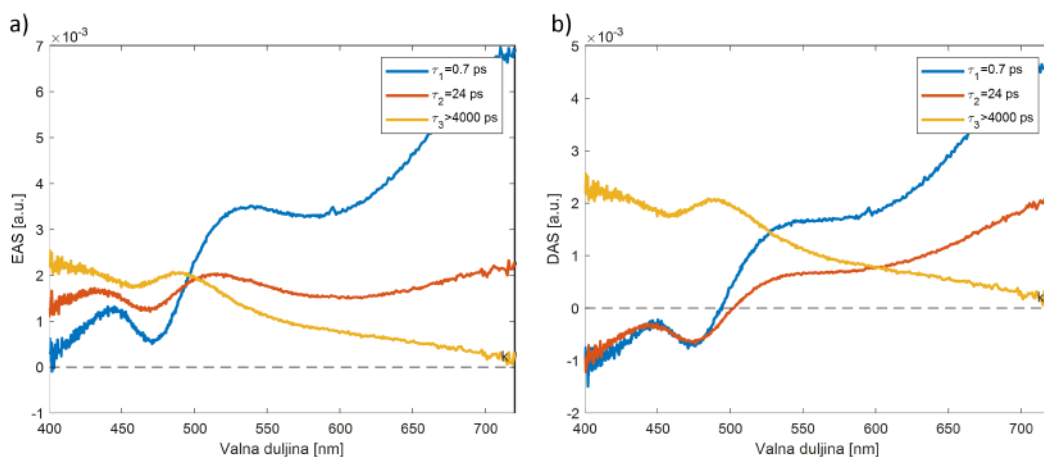
7.4.3 Model ultrabrze dinamike nosioca naboja za TaON

Da bismo dobili cjelokupnu sliku modela zanima nas kako izgleda potpuna apsorpcija. Potpuna apsorpcija se dobiva korištenjem jednadžbe(5.7) te je prikazana na slici 7.15.



Slika 7.15: Totalna apsorpcija od tankog filma TaON u ovisnosti o valnoj duljini i o vremenskom kašnjenju probe.

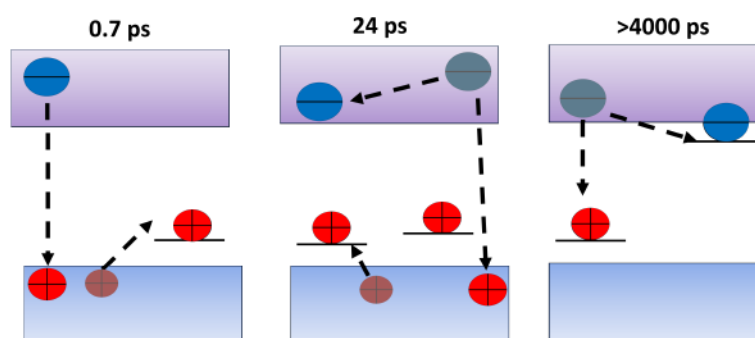
U apsorpciji svi pozitivni signali su pokazatelji apsorpcije pobuđenog stanja. Svi signali koji su pozitivni a nalaze su u vidljivom spektru mogu se pridijeliti apsorpciji šupljina [29]. Za daljne zaključke koristimo globalnu analizu. Iz globalne analize, koristeći sekvencijalan model, dobivamo karakteristične spektre za evoluciju i raspad (Slika 7.16) s karakterističnim vremenima: $\tau_1 = 0.7$ ps, $\tau_2 = 24$ ps i $\tau_3 > 4000$ ps.



Slika 7.16: Grafovi prikazuju rezultat globalne analize na uzorku TaON. Graf a) prikazuje evoluciju karakterističnih spektara (EAS), a graf b) pokazuje raspad karakterističnih spektara (DAS). U legendi su za svaki karakteristični spektar je pridodano karakteristično vrijeme.

Za karakteristično vrijeme $\tau_1 = 0.7$ ps imamo pozitivan raspad (Slika 7.16 b)) za

valne duljine veće od 490 nm što prikazuje rekombinaciju šupljina s elektronima. Za manje valne duljine vidimo da je raspad negativan što ukazuje na zarobljavanje šupljina. Prelazan na karakteristično vrijeme $\tau = 24$ ps vidi se nagli pad pozitivnog signala oko 720 nm i pomak maksimuma pozitivnog signala s 525 nm na 512 nm (Slika 7.16 a)). Pomak maksimuma na 525 nm je vezan uz preklop pozitivnog signala i GBS signala pa iz tog razloga se događa pomak prema kraćim valnim duljinama. Raspad je i dalje pozitivan iznad 500 nm, no puno manji negoli za τ što sugerira da se i dalje događa rekombinacija elektrona i šupljine. Karakteristični spektri raspada ispod 490 nm za vremena τ i $\tau + \Delta t$ su jednaka pase tome može pridodati danje zarobljavanje šupljina s istim intenzitetom. Rekombinacija elektrona i šupljina mora događati samo između šupljina u valentnoj vrpici i elektrona u vodljivoj vrpici. Razlog prioriteta rekombinacije nosioca naboja u valentnim vrpca se nalazi u drastičnom smanjenju raspada na karakterističnim spektrima $\lambda < 490$ nm dok su spektri $\lambda > 490$ nm ostali jednaki. Točnije dolazi do osiromašenja valentne vrpce s šupljinama i vodljive vrpce s elektronima. Slična pojava osiromašenja je zabilježena i kod tantal nitrida (Ta_3N_5) s sličnom energetskom strukturom vrpce [31]. Na trećoj karakterističnoj konstanti $\tau = 4000$ ps vidimo da je raspad na cijelom spektru pozitivan prema tome preostali elektroni u valentnoj vrpici se rekombiniraju s šupljinama u lokaliziranim stanjima unutar energetskog procijepa. Dinamika je jednaka za oba procesa s obzirom na TA mjerenja (Slika 7.17).

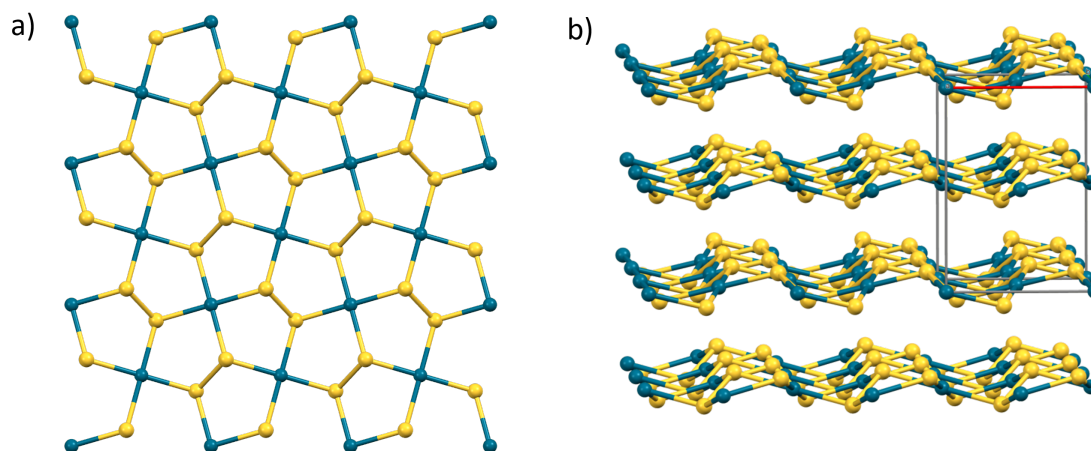


Slika 7.17: Prikaz modela za ultrabrznu dinamiku nosioca naboja na tankom filmu TaON.

7.5 Paladijev disulfid (PdS_2)

7.5.1 Uvod

Nakon pronalaska prvog 2D materijala (grafen) 2004. godine je značajno je potaknuta sinteza 2D struktura anorganskih slojevitih materijala. Posljednjih godina, 2D disulfidi prijelaznih metala (eng. Transient Metal Dichalcogenide TMD), koji se sastoje od jednog sloja atoma prijelaznih metala (TM, obično Mo, W, V ili Ti) smještenih između dva sloja atoma sumpora (S), bili su predmet opsežnih istraživanja zbog svojih izvanrednih svojstava koja nadopunjuju ili čak nadmašuju svojstva grafena. Pokazalo se da neki prijelazni metali, kao što su platina (Pt) i paladij (Pd), također mogu tvoriti slojevite strukture s atomima S (npr. PtS_2 i PdS_2). Posebno kod PdS_2 svaki atom Pd može se vezati samo za četiri, umjesto šest atoma S (Slika 7.18 a)), što dovodi do stvaranja prilično nove strukture koja se razlikuje od drugih slojevitih TMD-ova. PdS_2 slojevi prikazani na slici 7.18 u tankim filmovima su vezani Van der Waalsovima silama.

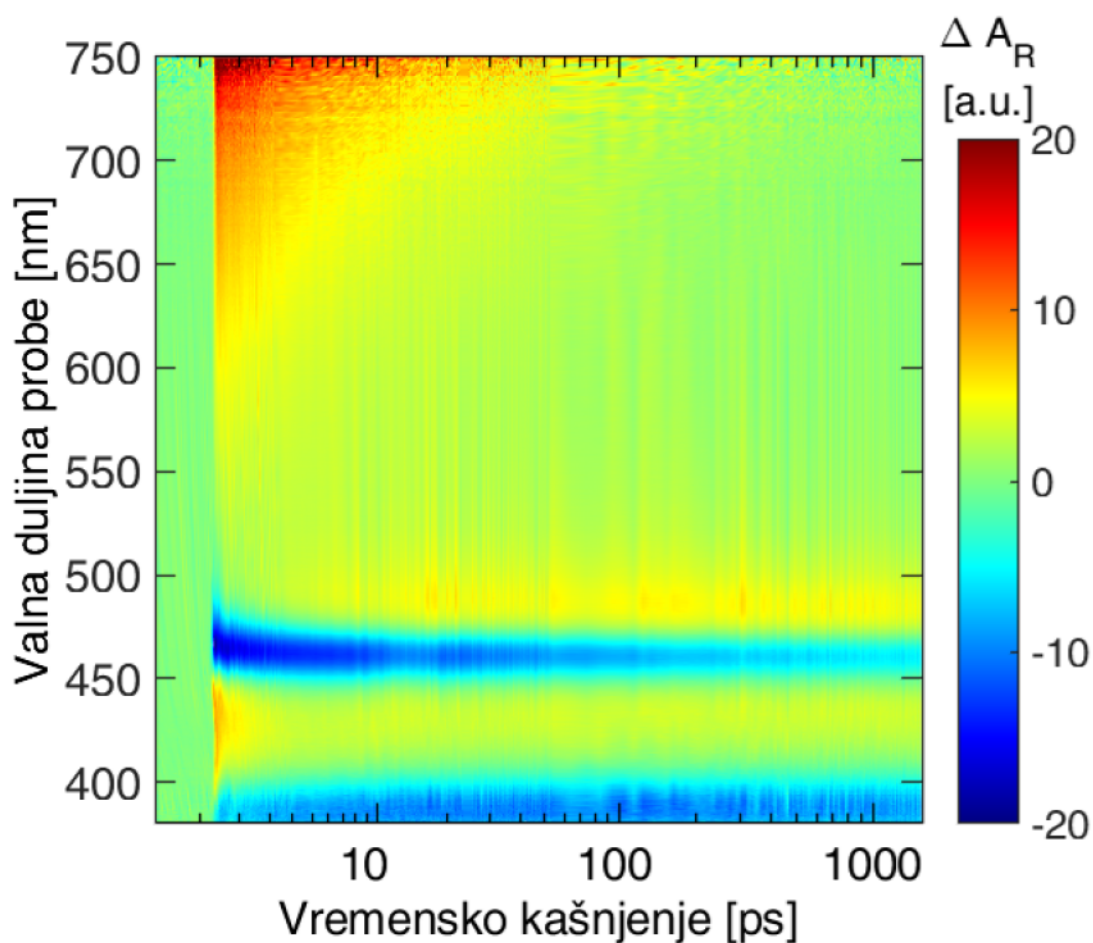


Slika 7.18: a) prikaz kristalne strukture 2D sloja PdS_2 . b) prikaz slaganja slojeva u tankom filmu.

PdS_2 je poluvodič s energetske procijepom manjim od 1.2 eV [33]. Za točniju vrijednost energetske procijepa je potrebno detaljnije poznavanje teoretske energetske strukture PdS_2 . Tako malen energetske procijep omogućuje potencijalnu apsorpciju cijelog vidljivog dijela spektra.

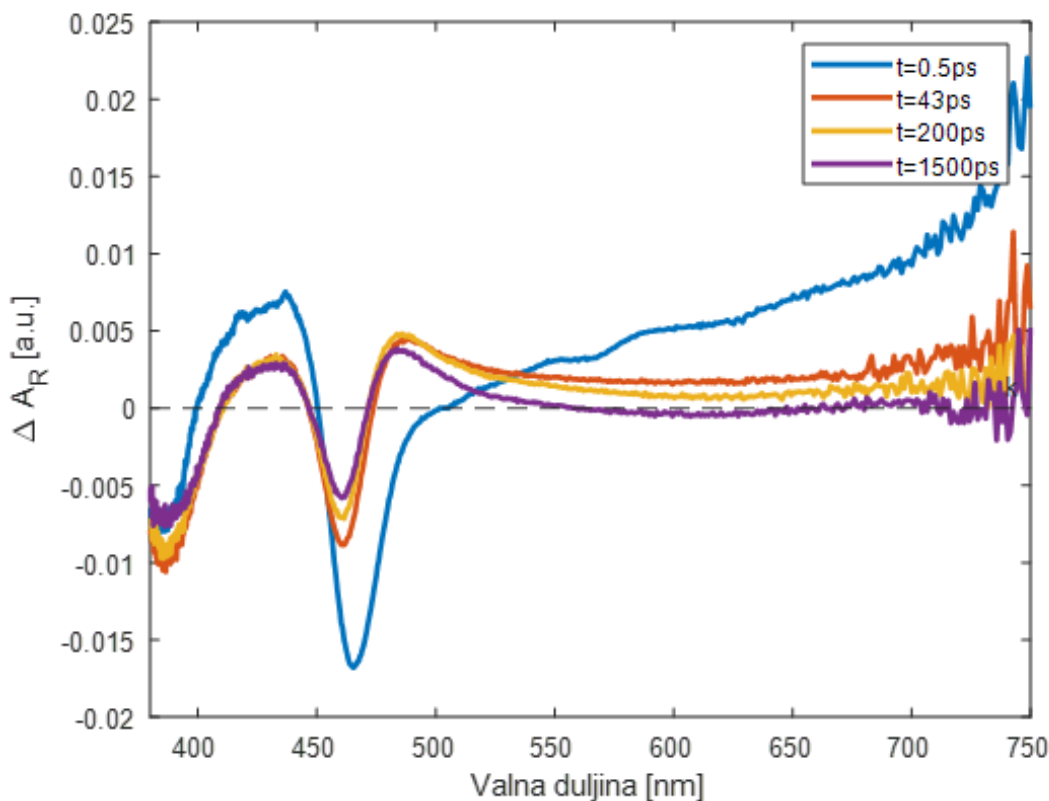
7.5.2 Tranzijentna apsorpcija na tankom filmu PdS₂

Mjerenje tranzijentne apsorpcije provodilo se na uzorku PdS₂ sintetiziranog pomoću CVD tehnike. Mjerenje je napravljeno u laboratoriju vremenskim prozorom 1.5 ns. Uzorak je pumpan s pumpom valne duljine iznad energetskog procijepa 450 nm (2.75 eV) i gustoćom energije iznosa 1.2 . Mjerenje TA se radilo samo za refleksiju zbog neprozirnosti tankog filma PdS₂ te su dobiveni rezultati prikazani na slici 7.19.



Slika 7.19: TA spektar za refleksiju PdS₂. Korištena je pumpa srednje valne duljine 450 nm. Vremensko kašnjenje probe je prikazano logaritamskom skalom.

Negativni signali nalaze se na 380 nm i 475 nm, a pozitivni signali nalaze se na 425 nm i 750 nm. Negativne signale objašnjavamo kao posljedicu GSB-a, odnosno događa se prezasićenost elektronskih stanja zbog Paulijeovog principa isključenja. S vremenskim pomakom negativni signal na valnoj duljini 475 nm se pomakne prema 460 nm što je vizualnije prikazano na grafovima 7.20.



Slika 7.20: Ovisnost reflektivne apsorpcije o valnim duljinama za vremenska kašnjenja 0.5 ps, 43 ps, 200 ps i 1500 ps.

Negativni signal na 380 nm raste s unutar prvih 50 fs te kasnije konstanto pada dok negativni signal na 470 nm pada kroz cijelo vrijeme odvijanja eksperimenta. Pozitivni signal na 750 nm pada te prelazi u nulu već kod 1 ns te se kod njega primjećuje izraziti šum jer se nalazi na granici spektra probe. Važno je zaključiti da signal na 750 nm je puno kraći od ostalih vidljivih procesa. Radi različite vremenske dinamike ne radimo globalnu analizu na ovom uzorku. Na svaki signal će se posebno raditi prilagodba kako bismo dobili odgovarajuće vremenske konstante raspada.

7.5.3 Model ultrabrze dinamike nosioca naboja tankog filma PdS₂

Totalna apsorpcija je u slučaju bez transmisije jednaka do na pozitivnu konstantu s reflektivnom apsorpcijom. Pozitivna konstanta ne utječe na konstante vremenskog raspada stoga se podaci mogu koristiti za stvaranje modela. Promatrajući TA mjerenja na slici 7.19 vrlo su slična mjerenjima sličnom 2D materijalu paladijevog diselenida (PdSe₂) [35]. PdSe₂ ima isto kao i PdS₂ vrlo malen energetski procijep do 1.29 eV te paladij stvara 4 veze s selenijem kao i s sumporom. Negativni signali na 380 nm

i 475 nm su uzeti kao rezultat GSB [34]. Pomak negativnog signala 475 nm na 460 nm je uzrokovan renormalizacijom energetskog procijepa. Pošto je proces kompleksan nije se radila globalna analiza već su se vremenske konstante dobile iz prilagodbi na konvoluciju funkcije odaziva instrumenta stvarnog signala. Funkcija odziva instrumenta (eng. Instrument Response Function, IRF) opisuje kako mjerni instrument reagira na signal u vremenskoj ili frekvencijskoj domeni. U idealnom slučaju mjerni instrument trebao bi točno registrirati trajanje signala, ali zbog ograničenja samog instrumenta dolazi do širenja pulsa. U eksperimentima, izmjereni signal često predstavlja konvoluciju stvarnog signala i IRF-a. Pulsevi imaju vremenski gausijanski oblik i signali koje registriamo imaju eksponencijalni pad. Njihova konvolucija ima izraz

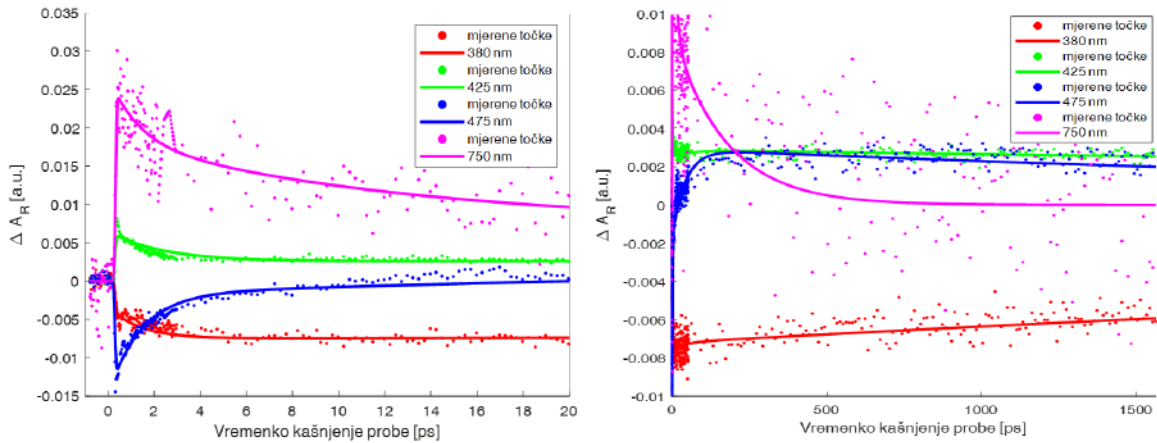
$$\exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)\right] \left[\operatorname{erf}\left(\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (7.2)$$

gdje je t kašnjenje, τ vremenski pomak Gaussove funkcije, a za IRF smo uzeli da rezolucija ovisi o trajanju pumpnog pulsa koji je direktno povezan s varijancom gausijana koju smo označili s σ [9]. Eksponencijalna funkcija opadajućeg oblika opisuje prigušivanje signala putem parametra τ , dok Gaussova funkcija opisuje međukorelaciju probnog i pumpnog pulsa, pružajući ograničenje preciznosti eksperimenta zbog konačnog trajanja pulseva. Funkcija pogreške (eng. error function, erf) je posebna funkcija koja se definira integralom:

$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt$$

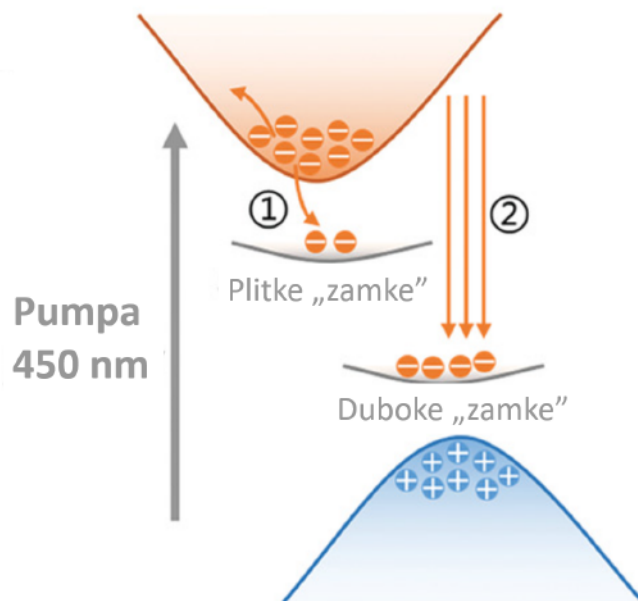
Ova funkcija nema jednostavno rješenje u zatvorenom obliku, već se obično aproksimira ili računa numerički. Njezina primjena je široka u statistikama, teoriji vjerojatnosti i u rješavanju diferencijalnih jednadžbi, osobito u problemima difuzije i prijenosa topline. Prilagodbom podataka promjene apsorpcije na (7.2) možemo dobiti karakteristična vremena prigušenja signala (τ).

Na 750 nm primjećuje se dinamika je drugačija od ostalih signala. Kad se na njemu napravi prilagodba na funkciju (7.2) dobivamo konstante raspada $\tau = 1.2$ ps, $\tau = 11$ ps i $\tau = 173$ ps. Kod prilagodbe na signale 380 nm, 425 nm i 475 nm dobivaju se vremenske konstante raspada $\tau = 1.4$ ps, $\tau = 43$ ps i $\tau = 4000$ ps. Prilagodbe signala 380 nm, 425 nm i 475 nm s njihovim mjerenjima su prikazani slikom 7.21.



Slika 7.21: Ovisnost apsorcije o vremenu kašnjenja probe. Slike prikazuju podatke ovisnosti apsorcije o kašnjenju za valne duljine 380 nm, 425 nm, 475 nm i 750 nm s njihovim pripadajućim prilagodbama. Slika lijevo pokazuje podatke za vremena kašnjenja unutar prvih 20 ps, desna slika za vremena kašnjenja tijekom cijelog eksperimenta.

Chen, X. predlaže da je većina pobuđenih elektrona zarobljena kroz Augerovo raspršenje na plitkim energetske razine (blizu dna vodljive vrpce) uzrokovanih defektima kao što su vakancije u kristalnoj rešetci PdSe₂ [35]. Kasnije se elektroni zarobljavaju u dubokim energetske nivoima u energetskom procijepu [36]. Augerovo raspršenje je neradijativni proces u kojem se višak energije iz rekombinacije elektrona i šupljina prenosi na elektrone ili šupljine, koji se potom pobuđuju u više energetske razine unutar istog vrpce, umjesto da emitiraju fotone (radijativni proces). Strukturno PdS₂ je sličan PdSe₂ pa usporedbom rezultata za karakteristična vremena dolazimo do nekih zaključaka vezanih uz dinamiku nosioca naboja. Apsorpcija na pozitivnom signalu oko 500 nm dolazi do maksimuma unutar stotinjak ps. Taj signal raste s padom signala na 750 nm. Prema tome se konstanta pridjeljuje brzom relaksaciji elektrona u plitka lokalizirana stanja, a konstanta na se pridjeljuje relaksaciji elektrona u duboka lokalizirana energetska stanja (Slika 7.22). Nakon pobude pumpe, stvara se mnogo parova elektrona i šupljina u vodljivoj i valentnoj vrpci. Većina pobuđenih elektrona se zarobljuje na plitkim energetske razine putem Augerovog raspršenja unutar nekoliko . Manji broj elektrona zarobljen je dubokim defektnim razine. Na kraju, preostali elektroni su zarobljeni u dubokim energetske razine .



Slika 7.22: Prikaz energetskih vrpca te energetskog procijepa u kojem se nalaze energetski lokalizirana duboka stanja (Duboke "zamke") i energetski lokalizirana plitka stanja (Plitke "zamke"). Brza relaksacija je prikazana brojem 1 i ona se događa unutar prvih 1.2 ps, a spora relaksacija je prikazana brojem 2 te se dinamika odvija za 173 ps. Preuzeto iz [35].

Konstanta je vezana uz rekombinaciju slobodnih nosilaca naboja, pošto nam svi signali na cijelom spektru trnu u nulu.

8 Zaključak

U ovom radu analizirani su tanki filmovi: PdS₂, TaON te čisti i molibdenom dopirani BiVO₄. Provedena su mjerenja ultrabrze tranzijentne spektroskopije, a kasnije je nad tim podacima provedena analiza. Iz analiza smo dobili vremenske konstante dinamike fotopobuđenih nosioca naboja te ponašanje signala za svaki pojedini uzorak. Pokazalo se da PdS₂ ima dvije dinamike: dinamiku na valnoj duljini od 750 nm u kojoj se zbiva zarobljavanje elektrona u energetskom procijepu, te dodatnu dinamiku vezanu uz rekombinaciju zarobljenih elektrona i šupljina u energetskom procijepu na 425 nm. Za objašnjenje (interpretaciju) zarobljavanja nosioca naboja u energetskom procijepu morali smo uvesti Augerovo raspršenje. Vremenske konstante raspada za dinamiku na pozitivnom signalu 750 nm su: 1.2 ps, 11 ps i 173 ps, a na signalu od 425 nm za dinamiku rekombinacije zarobljenih nosioca naboja su: 1.4 ps, 43 ps i 4000 ps. Dinamika nosioca naboja kod TaON je vezana uz zarobljavanje šupljina i rekombinaciju zarobljenih naboja koja osiromašuje valentnu vrpcu

slobodnim nosiocima s karakterističnim vremenskim konstantama: 0.7 ps, 24 ps, i 4000 ps. TaON predstavlja veliki potencijal za industrijsku primjenu kod fotolize vode jer je maksimum valentne i minimum vodljive vrpce su jako blizu redoks potencijala kisika i vodika za fotolizu vode što pridonosi efikasnosti samog procesa. Na BiVO₄ smo proveli globalnu analizu jer drugačija dinamika na višim valnim duljinama od energetskog procijepa nije bila vidljiva iz mjerenja tranzijentne apsorpcije. Dobivene karakteristične vremenske konstante iz globalne analize su: 2 ps, 25 ps i 4000 ps. Prva vremenska konstanta opisuje proces zarobljavanja šupljina a kroz sve druge vremenske konstante se odvijala rekombinacija. Dodavanjem 5% primjese molibdena produljila se značajno druga vremenska konstanta na 65 ps. Produljenje je rezultiralo smanjenom rekombinacijom i što odgovara većom izmjerenom fotostrujom za taj uzorak.

Kod svih promatranih modela dinamike prva vremenska konstanta povezuje se s zarobljavanjem šupljina unutar energetskog procijepa. Druga vremenska konstanta je povezana s rekombinacijom elektrona sa šupljinama, dok je treća povezana s zarobljenim elektrona i šupljina i njihovom međusobnom rekombinacijom. Iznosi druge i treće vremenske konstante ključni su indikatori za fotolizu vode. Što su te konstante dulje, veća je vjerojatnost da će elektron stići do površine poluvodiča i da će ga molekula vode apsorbirati prije nego se elektron rekombinira sa šupljinom. Svi materijali koji su istraživani apsorbiraju jedan dio vidljivog spektra. Fotopobuđeni nosioci naboja imaju vrijeme života od nekoliko ns prije nego li se rekombiniraju. Za potencijalnu primjenu ovih materijala poželjna je spora rekombinacija nosioca naboja što je moguće precizno pratiti metodama ultrabrze spektroskopije. Skora nadogradnja eksperimentalnog postava omogućiti će praćenje dinamike i na duljim vremenskim skalama reda veličine sekunde čime će se moći preciznije pratiti ukupni proces rekombinacije odnosno točnije odrediti najdulje vremenske konstante. Modeli ističu važnost dužih vremenskih konstanti za efikasniju fotolizu vode i potencijalnu primjenu ovih materijala u industriji. Za sad najbolja indikacija efikasnosti fotolize vode je druga vremenska konstanta koja je najveća kod BiVO₄ s 5% primjese Mo.

Bibliography

- [1] Kasač, F. Struktura i funkcija fotosustava II. Završni rad. Osijek : Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, 2018.
- [2] Nosaka, Y. Water photo-oxidation over TiO₂—history and reaction mechanism.// *Catalysts*, 12(12), (2022), str. 1557.
- [3] Braun, F. On the current conduction in metal sulphides.// *Annalen der Physik and Chemie*. Vol, 153, 4(1874) str. 556-563.
- [4] Huff, H.R. John Bardeen and transistor physics.// *Characterization and Metrology for ULSI Technology: 2000 International Conference*. /edited by D. G. Seiler; A. C. Diebold; T. J. Shaffner; R. McDonald; W. M. Bullis; P. J. Smith; E. M. Secula , 2001.
- [5] Crystallography, Nanotechnology, renewable energy & catalysis laboratory, <https://nanoren.blogspot.com/p/crystallography-4h.html>
- [6] Sun, J.; Shi, H.; Siegrist, T.; Singh, D. J. Electronic, transport, and optical properties of bulk and mono-layer PdSe₂ .// *Applied Physics Letters*, 107(15), (2015).
- [7] Vugrinčić, S. Poluvodički laseri i primjene. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2016.
- [8] SiC vs GaN Transistors, (16.02.2024), Techlevated, <https://techlevated.com/sic-vs-gan-transistors/>
- [9] Brusar, V. Tranzijentna apsorpcija Rodamina B. Diplomski rad. Zagreb: Prirodoslovno-matematički fakultet, 2020.
- [10] The Fermi–Dirac Distribution, Department of Materials Science and Metallurgy - University of Cambridge <https://techlevated.com/sic-vs-gan-transistors/>,
- [11] Pasanen, H.P. Transient absorption spectroscopy of films: impact of refractive index.// *Journal of Physical Chemistry. C*. (2024), str. 6167–6179.

- [12] Extrinsic Semiconductors, BYJU'S, <https://byjus.com/physics/extrinsic-semiconductors/>.
- [13] What is Sputtering? PVD Magnetron Sputtering Systems, (2023), Semicore, Inc., <https://www.semicore.com/what-is-sputtering>.
- [14] Mihanović, N. SVOJSTVA KEMIJSKIH POSTUPAKA NANOŠENJA PREVLAKA U PARNOJ FAZI S NAGLASKOM NA PACVD POSTUPAK. Diplomski rad. Split: Sveučilište u Splitu, 2020.
- [15] Jain, R. K.; & Ausschnitt, C. P. Subpicosecond pulse generation in a synchronously mode-locked cw rhodamine 6G dye laser. //Optics Letters, (1978),, str. 117.
- [16] Boyd, R. W. Nonlinear optics. 3rd ed. Academic Press: Burlington, 2008.
- [17] Weiner, A. M. Ultrafast optics. Hoboken: John Wiley & Sons inc, 2009.
- [18] Driscoll, T., Gale, G., & Hache, F. Ti:sapphire second-harmonic-pumped visible range femtosecond optical parametric oscillator. //Optics Communications, 110(5–6), (1994), str. 638–644.
- [19] Principles of NOPA, (13.12.2019), the Borguet Group, <https://sites.temple.edu/borguet/principles-of-nopa/>, 1.7.2024.
- [20] Kanal, F. Femtosecond Transient Absorption Spectroscopy –Technical Improvements and Applications to Ultrafast Molecular Phenomena. Doktorski rad. Würzburg: Julius-Maximilians-Universität, 2015.
- [21] Self-phase modulation, (18.08.2023), Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Self-phase_modulation.
- [22] Wenqi, X. Femtosecond transient absorption spectroscopy to reveal the ultrafast dynamics in solids. Diplomski rad. Hong Kong: The University of Hong Kong, 2023.
- [23] Chergui, M. Ultrafast structural dynamics of biological systems.//Elsevier eBooks. (2012), str. 398-424.

- [24] Noor, M.; Al Mamun, M. A.; Matin, M. A.; Islam, M. F.; Haque, S.; Rahman, F.; Hakim, M. A. Effect of pH Variation on Structural, Optical and Shape Morphology of BiVO₄ Photocatalysts //In 2018 10th International Conference on Electrical and Computer Engineering/ 2018, str. 81-84.
- [25] Snellenburg, J. Glotaran: a tool for global and target analysis for time-resolved spectroscopy data. <https://glotaran.org/>.
- [26] Li, J.; Wu, N. Semiconductor-based photocatalysts and photoelectrochemical cells for solar fuel generation: a review.// Catalysis Science & Technology, (2015b), str. 1360–1384.
- [27] Li, P. First-Principles study of the electronic, optical properties and lattice dynamics of tantalum oxynitride. // Inorganic Chemistry, (2010), str. 6917–6924.
- [28] Alfano, R.R.; Shapiro, S.L. Observation of Self-Phase modulation and Small-Scale filaments in crystals and glasses.// Physical Review Letters, 24(11), (1970), str. 592–594.
- [29] Ravensbergen, J.; Abdi, F.F.; Van Santen, J.H.; Frese, R.N.; Dam, B.; Van De Krol, R.; Kennis, J.T.M. Unraveling the carrier dynamics of BiVO₄: A femtosecond to microsecond Transient Absorption study. //Journal of Physical Chemistry. C, (2014) , str. 27793–27800.
- [30] Ma, Y Dynamics of photogenerated holes in undoped BiVO₄ photoanodes for solar water oxidation.// Chemical Science, (2014), str. 2964–2973.
- [31] Nurlaela, E.; Ziani, A.; Takanebe, K. Tantalum nitride for photocatalytic water splitting: concept and applications// Materials for Renewable and Sustainable Energy, (2016).
- [32] Murthy, D. H.; Matsuzaki, H.; Wang, Z.; Suzuki, Y.; Hisatomi, T.; Seki, K.; Furube, A. Origin of the overall water splitting activity of Ta₃N₅ revealed by ultrafast transient absorption spectroscopy. // Chemical Science, 10(20),(2019) ,str. 5353-5362.
- [33] Wang, Y.; Li, Y.; Chen, Z. Not your familiar two dimensional transition metal disulfide: structural and electronic properties of the PdS₂monolayer. // Journal of Materials Chemistry. C, 3(37),(2015), str. 9603–9608.

- [34] Zhang, X. Centimeter-Scale Few-Layer PDS2: Fabrication and physical properties. // ACS Applied Materials and Interfaces, 13(36) (2021b), str. 43063–43074.
- [35] Chen, X.; Huang, J.; Chen, C.; Chen, M.; Hu, G.; Wang, H.; Wang, J. Broadband nonlinear photoresponse and ultrafast carrier dynamics of 2D PdSe₂. // Advanced Optical Materials, (2022).
- [36] Li, L.; Lin, M. F.; Zhang, X.; Britz, A.; Krishnamoorthy, A.; Ma, R.; Prezhdoo, O. V. Phonon-suppressed auger scattering of charge carriers in defective two-dimensional transition metal dichalcogenides.// Nano Letters, 19(9),(2019), str. 6078-6086.
- [37] QUANTIFICATION OF TRAP STATES BY THERMALLY STIMULATED CURRENT IN THIN FILM SOLAR CELLS , FLUXIM, <https://www.fluxim.com/trap-states-perovskite-solar-cells>.,