

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Соња Ашкрабић

**ФОНОНИ И ДЕФЕКТНА СТАЊА У
ОКСИДНИМ НАНОМАТЕРИЈАЛИМА**

докторска дисертација

Београд, 2014.

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Sonja Aškrić

**PHONONS AND DEFECT STATES
IN OXIDE NANOMATERIALS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Ова докторска дисертација је урађена под менторством Др Зоране Дохчевић – Митровић, научног саветника Института за физику у Београду.

Комисија:

Др Зорана Дохчевић – Митровић
Научни саветник
Институт за физику у Београду

Проф др Милан Дамњановић
Редовни професор
Физички факултет Универзитета у Београду

Проф др Стеван Стојадиновић
Ванредни професор
Физички факултет Универзитета у Београду

Датум одбране

Захвалност

Неизмерно сам захвална свом ментору др Зорани Дохчевић – Митровић за помоћ у одређивању правца истраживања на коме је заснована ова теза и за бројне савете и сугестије у току истраживања. Такође сам јој захвална на веома важној помоћи и саветима везаним за обраду резултата и прецизно дефинисање закључака презентованих у тези, као и на подршци током целокупне израде тезе.

Велику захвалност изражавам др Маји Шћепановић за свеобухватну обуку у раду на експериментима Раманове спектроскопије и фотолуминесцентне спектроскопије, као и за помоћ у отклањању техничких проблема који су се појављивали у експерименталном раду. Такође јој се захваљујем за сарадњу у истраживањима материјала на бази титанијум диоксида.

Др Радмили Костић се искрено захваљујем на сарадњи у делу тезе који се односи на примену еластичног сферног модела на оксидне нанопрахове церијум диоксида и титанијум диоксида.

Проф. др Зорану В. Поповићу дугујем велику захвалност за указано поверење и прилику за рад на Институту за физику, за помоћ у усмеравању истраживања на коме је заснована ова теза и корисне савете у експерименталном раду.

Проф. др Милану Дамњановићу и проф. др Стевану Стојадиновићу се захваљујем на корисним сугестијама у завршној обради тезе.

Др Мирјани Грујић - Бројчин се захваљујем за помоћ у техничкој обради тезе, уступљену литературу, велику подршку и врхунску атмосферу у нашој канцеларији. Мр Марку Радовићу и др Новици Пауновићу се захваљујем за комплементарна мерења, веома корисне дискусије и техничку помоћ.

Др Бранку Матовићу, др Александру Голубовићу, др Александру Кременовићу, Марији Прекајски и Јелени Пантић се захваљујем за обучавање у процесима синтезе, синтезу узорака и за мерења рентгенске дифракције.

Др Виницијусу Араужу, др Маурицију Мораис де Лими и проф. др Андресу Кантареру се захваљујем за део мерења фотолуминесценције.

Техничарима Снежани, Стојану, Предрагу и Драгану се захваљујем за помоћ у процесирању узорака и одржавању експерименталне опреме.

Свим колегама из Центра за физику чврстог стања, Милки, Марку, Новици, Ненаду, Горану, Бориславу, Ђорђу, Александру, Наташи, Бојану, Урошу, Маријани, Анђели, Марку и осталима, као и колегама из других лабораторија Института за физику, хвала за дружење, сарадњу и дивну атмосферу која је била и јесте права подлога за рад и стимуланс за креативност.

Захваљујем се својој породици на бескрајној подршци, помоћи и стрпљењу.

Фонони и дефектна стања у оксидним наноматеријалима

Резиме

Предмет изучавања ове докторске дисертације представља испитивање вибрационих, електронских и структурних својстава оксидних наноматеријала. Испитивани системи обухватају нанопрашкове чистог церијум диоксида (CeO_2) и церијум диоксида допираног елементом ретких земаља (Gd), добијених методама самопропагирајуће синтезе на собној температури и преципитације, и нанопрашкове титанијум диоксида (TiO_2), чистог и допираног лантаном (La), који су синтетисани сол-гел методом. Експерименталне методе примењене у раду, а које су коришћене за проучавање вибрационих и електронских особина чистих и допираних оксидних наноматеријала су Раманова и фотолуминесцентна спектроскопија.

За анализу резултата Раманове спектроскопије коришћени су модел еластичне сфере и модел фононског ограничења. Метод фотолуминесцентне спектроскопије је коришћен за испитивање дефектних стања и електронске структуре нестехиометријских оксидних наноматеријала.

У Раман спектрима нанокристала CeO_2 , у региону ниских учестаности ($\omega < 50 \text{ cm}^{-1}$) је забележена појава нових модова. Појава ових модова је последица локализације акустичких фонона услед смањењења димензије честица, приликом чега се спрежу дисперзионе гране које одговарају акустичним фононима у монокристалу. За анализу Раманових модова на ниским фреквенцијама примењен је модел еластичне сфере, где се нискофреквентне вибрације нанокристала могу апроксимирати еластичним таласима чврсте сфере. Применом модела на експериментално добијене вредности енергија фонона који су регистровани у Рамановом спектру, одређена је вредност средње димензије честице у датом нанопраху.

Зависност структурних и морфолошких особина наноправова TiO_2 од услова синтезе и садржаја La^{3+} јона испитивала се Рамановом спектроскопијом. Веома интензивни модови уочени у Рамановим спектрима ових наноправова

приписани су анатас фази. Расподела величине честица у TiO_2 наноправовима одређена је из ниско-фреквентних Раманових спектра коришћењем модела еластичне сфере. Процењена расподела је искоришћена за прорачун интензитета најинтензивнијег E_g Рамановог мода у анатас наноправовима применом модела фононског ограничења. Прорачунати положај и асиметрично ширење одлично се подударају са карактеристикама E_g мода добијеним на основу измерених Раманових спектра TiO_2 наноправова.

Кисеоничне ваканције су карактеристичне за све оксидне наноматеријале због повећаног односа површина/запремина при смањењу димензије честица до реда величине нанометра, али у нанокристалима CeO_2 су оне посебно изражене. Зависност микронапрезања нанокристалног CeO_2 од температуре и разграничење ефекта микронапрезања од раста честица са повећањем температуре одгревања анализирани су коришћењем резултата рентгенске дифракције и Раман спектроскопије. Концентрација дефектних стања је праћена преко интензитета модова који одговарају дефектним стањима у Раман спектру. Закључено је да је при повећању температуре одгревања доминантан ефекат смањења микронапрезања и да одгревање CeO_2 на средњим температурама (400 – 500) °C доводи до значајног уноса кисеоника у решетку и опадања концентрације кисеоничних ваканција, тј. побољшања стехиометрије узорака.

Преко промена енергије и ширине Раман мода при загревању до виших температура (≤ 600 °C) и хлађењу до собне температуре анализирани су: фонон-фонон интеракције и њихова повезаност са променом средње димензије зрна нанокристала, јачином фононског ограничења, променом напрезања и концентрацијом кисеоничних ваканција. Коришћењем анхармонијског модела који су предложили Клеменс, Харо и Балкански, анализирана је промена положаја и ширине Раман мода под утицајем трофононских и четворофононских процеса у Gd-допираним CeO_2 наноправовима. Утврђено је да на температурама испод 300 °C доминирају четворофононски процеси и ефекти локализације услед нанометарских димензија честица имају мање утицаја на Раманов мод него анхармонијски ефекти. На високим температурама, изнад 500 °C поново су доминантни трофононски процеси што говори о томе да су у средњем честице

довољно порасле да би имале слично анхармонијско понашање као запремински кристал.

Кисеоничне ваканције у оксидним наноматеријалима могу и не морају да заробе један од два или оба електрона која заостају након што јон кисеоника напусти кристалну решетку, због чега могу представљати тзв. двоструко наелектрисане (F^{++}), једноструко наелектрисане (F^+) или неутралне (F^0) центре. Од типа ваканција које настају у оксидним наноматеријалима, унутар енергетског процепа нанокристала, зависи формирање различитих дефектних нивоа тј. стања. Коришћењем фотолуминесцентне (ФЛ) спектроскопије испитиване су енергије дефектних стања различитих F - центара у нанокристалним CeO_2 синтетисаним путем две хемијске методе и процеси који доводе до радијативне рекомбинације на собној и ниским температурама (≥ 20 K). Енергијска побуда система је остварена ласерским линијама Ar^+ ласера које се налазе у видљивом делу спектра са таласним дужинама: 458 nm, 488 nm, 514 nm и линијом HeCd ласера у ултраљубичастом делу спектра (325 nm), чија је енергија побуде испод вредности енергетског процепа за CeO_2 ($E_g = 3.8$ eV), са циљем да се детаљно испитају стања унутар забрањене зоне. Показано је да електронска стања која учествују у процесима апсорпције и емисије светлости представљају основна и побуђена стања поменутих F - центара. Доминантне емисионе траке у ФЛ спектрима, центриране око положаја 2.1 eV и 2.4 - 2.5 eV, приписане су прелазима из побуђених у основна стања F^0 центра (ваканција са два заробљена електрона) и F^+ центра (ваканција са једним заробљеним електроном), тим редом. Показано је да F^+ центри доминирају у узорку синтетисаном самопропагирајућом методом, а да F^0 центри доминирају у узорку синтетисаном методом преципитације. Додатни сигнали електронске парамагнетне резонанце регистровани само у спектру првог узорка се могу приписати F^+ центрима. Закључено је да различите методе синтезе, самопропагирајућа синтеза и преципитација, утичу на формирање различитих врста дефектних центара кисеоничних ваканција.

Кључне речи: нанокристал, оксиди, Раманово расејање, фонони, F – центар, фотолуминесценција

Научна област: Физика

Ужа научна област: Физика кондензованог стања материје

УДК број: 538.9

Phonons and defect states in oxide nanomaterials

Abstract

The object of study of this thesis was the investigation of vibrational, electronic and structural properties of oxide nanomaterials. The investigated systems encompass pure cerium dioxide (CeO_2) nanopowders and cerium dioxide nanopowders doped with a rare earth element (Gd), obtained by means of self-propagating room temperature synthesis and precipitation, as well as titanium dioxide (TiO_2) nanopowders, both pure and doped with lanthanum (La), synthesized by sol-gel method. Experimental methods applied in the course of study of vibrational and electronic properties of pure and doped oxide nanomaterials were Raman spectroscopy and Photoluminescence spectroscopy.

Elastic sphere model (ESM) and Phonon confinement model (PCM) were used for the analysis of the results obtained by Raman spectroscopy. Photoluminescence spectroscopy was used to study defect states and electronic structure of non-stoichiometric oxide nanomaterials.

The appearance of new modes was registered in the low-frequency region of Raman spectra of nanocrystalline CeO_2 . These new modes appeared due to the confinement of acoustical phonons resulting from the particle size reduction and the mixing of dispersion curves corresponding to acoustical phonons in the bulk crystal. Elastic sphere model was used in the Raman spectra analysis, where the low-frequency vibrations of nanocrystals were approximated with elastic waves of the solid sphere. By applying this model onto the experimentally obtained values of phonon energies from the Raman spectra, the mean particle diameter of the investigated nanopowder was deduced.

The dependence of structural and morphological properties of TiO_2 nanopowders on the synthesis parameters and La^{3+} doping content was investigated by Raman spectroscopy. Very intensive modes registered in the Raman spectra of these nanopowders were ascribed to the anatase phase. Particle size distributions within La^{3+} -doped TiO_2 nanopowders were deduced by the use of the elastic sphere model. The deduced distributions were used in the intensity calculation of the most intensive E_g Raman mode in anatase powders in the framework of phonon confinement model. The

calculated position and asymmetrical broadening of E_g mode in this framework agree very well with the E_g mode properties registered in the experimental spectra.

Oxygen vacancies are characteristic for all oxide nanomaterials due to the increased surface/volume ratio, but in nanocrystalline CeO_2 their presence is particularly pronounced. Temperature dependence of microstrain in nanocrystalline CeO_2 and the distinguishment of the microstrain effect from the particle growth effect during the powder annealing were analyzed using the X-ray diffraction and Raman spectroscopy. Defect states concentration was monitored through the change of the Raman intensities of the modes corresponding to the dynamics of defect complexes. It was concluded that the increase of annealing temperature resulted in the dominance of the microstrain decrease effect and that the annealing of nanocrystalline CeO_2 at medium temperatures (400 – 500) °C led to the significant oxygen intake of the lattice and to the corresponding oxygen vacancy concentration decrease (improved stoichiometry of the samples).

Phonon–phonon interactions and their connection to the change of the average nanocrystalline particle size, phonon confinement strength, microstrain change and oxygen vacancy concentration were analyzed through the changes of the position, width and line shape of the Raman mode with annealing to high temperatures (≤ 600 °C) and cooling down to room temperature. Using the anharmonicity model proposed by Klemens, Haro and Balkanski, the changes of the Raman mode shift and width under the influence of three - phonon and four -phonon processes in Gd – doped CeO_2 nanocrystals were analyzed. It was established that four – phonon processes dominated over the confinement effects at temperatures below 300 °C and that the confinement effects influenced Raman modes less than the anharmonic effects. At high temperatures over 500 °C, three – phonon processes became dominant again which asserted that the particles grew large enough in order to obtain the similar anharmonic behavior to that of the bulk crystal.

Oxygen vacancies in oxide nanomaterials may but need not capture the electrons that stay behind the released oxygen ions, which is why they can form doubly charged (F^{++}), single charged (F^+) or neutral (F^0) centres. The type of formed vacancy in oxide nanomaterials determines the formation of the various defect states within the band gap of the material. Photoluminescence (PL) spectroscopy was used to investigate the

energies of the F - centre defect states in nanocrystalline CeO₂ synthesized by two different chemical methods, as well as the processes that lead to the radiative recombination at low temperatures (≥ 20 K) and room temperature. The excitation of the system was performed by the Ar⁺ laser lines with wavelengths in the visible region of electromagnetic spectrum: 458 nm, 488 nm, 514 nm and by HeCd laser line in the ultraviolet region (325 nm). These lines have energies below or close to the CeO₂ band gap ($E_g = 3.8$ eV) and were used to investigate systematically the states within the band gap. It was shown that electronic states involved in the light absorption and emission processes represented ground and excited states of F – centres. Dominant emission bands in the PL spectra, centred around positions 2.1 eV and 2.4 - 2.5 eV were ascribed to the transitions between the excited and the ground states of F⁰ centre (vacancy with two trapped electrons) and F⁺ centre (a vacancy with one trapped electron), respectively. It was demonstrated that the F⁺ centres were dominant in the sample synthesized by self-propagating room temperature method, whereas the F⁰ centres were dominant in the sample synthesized by precipitation method. The additional electron paramagnetic resonance signals registered in the spectrum of the first sample only can also be ascribed to the F⁺ centres. Interestingly, two different synthesis methods, self – propagating room temperature method and precipitation method influence the formations of different types of oxygen vacancy defect centres.

Key words: nanocrystal, oxides, Raman scattering, phonons, F – centre, Photoluminescence

Scientific field: Physics

Research area: Condensed matter physics

UDC number: 538.9

Садржај

УВОД	1
2. ВИБРАЦИОНЕ И ЕЛЕКТРОНСКЕ ОСОБИНЕ CeO_2 И TiO_2	6
2.1 CeO_2	6
2.1.1 КРИСТАЛНА, ВИБРАЦИОНА И ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА CeO_2	7
2.2 TiO_2	9
2.2.1 КРИСТАЛНА, ВИБРАЦИОНА И ЕЛЕКТРОНСКА СТРУКТУРА TiO_2	10
2.3 ТАЧКАСТИ ДЕФЕКТИ У КРИСТАЛИМА	12
2.3.1 СВОЈСТВЕНЕ И УВЕДЕНЕ ВАКАНЦИЈЕ У ОКСИДИМА	14
3. СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ОКСИДНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА	17
3.1 СИНТЕЗА ОКСИДНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА	17
3.1.1 САМОПРОПАГИРАЈУЋА СИНТЕЗА НА СОБНОЈ ТЕМПЕРАТУРИ (SPRT)	17
3.1.2. МЕТОДА ПРЕЦИПИТАЦИЈЕ	18
3.1.3 СОЛ – ГЕЛ МЕТОДА	19
3.2 КАРАКТЕРИЗАЦИЈА ОКСИДНИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА	19
3.2.1 РЕНТГЕНСКА ДИФРАКЦИЈА (XRD)	19
3.2.2 ДИФРАКЦИОНИ СПЕКТРИ CeO_2	22
3.2.3 ДИФРАКЦИОНИ СПЕКТРИ TiO_2	23
3.2.4 МИКРОСКОПИЈА НА БАЗИ АТОМСКИХ СИЛА	25
4. РАМАНОВА СПЕКТРОСКОПИЈА	28
4.1 УРЕЂАЈ ЗА РАМАНОВУ СПЕКТРОСКОПИЈУ	32
4.2. МОДЕЛОВАЊЕ ВИБРАЦИОНИХ МОДОВА У РАМАНОВИМ СПЕКТРИМА НАНОКРИСТАЛА	34
4.2.1 МОДЕЛ ЕЛАСТИЧНЕ СФЕРЕ	35
4.2.2 МОДЕЛ ФОНОНСКОГ ОГРАНИЧЕЊА	39
4.2.3 АНХАРМОНИЈСКИ ЕФЕКАТ	45
4.3. РАМАНОВА СПЕКТРОСКОПИЈА ОКСИДНИХ НАНОПРАХОВА	48
4.3.1 НИСКОФРЕКВЕНТНИ РАМАНОВИ МОДОВИ У НАНОКРИСТАЛНОМ CeO_2	48
4.3.2 НИСКОФРЕКВЕНТНИ РАМАНОВИ МОДОВИ У НАНОКРИСТАЛНОМ TiO_2	

ДОПИРАНОМ La	52
4.3.3 МИКРОСТРУКТУРНЕ ПРОМЕНЕ У ОДГРЕВАНИМ $\text{CeO}_{2-\delta}$ НАНОКРИСТАЛИМА	56
4.3.4 АНХАРМОНИЧНОСТ У НАНОКРИСТАЛИМА $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$	64
5. ФОТОЛУМИНЕСЦЕНТНА СПЕКТРОСКОПИЈА	74
5.1 ТЕОРИЈСКЕ ОСНОВЕ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЈЕ	74
5.2 ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА КОНФИГУРАЦИЈА ЗА МЕРЕЊЕ ФОТОЛУМИНЕСЦЕНЦИЈЕ	77
5.3 ЛУМИНЕСЦЕНЦИЈА F ЦЕНТАРА	79
5.3.1 F - ЦЕНТРИ У НАНОКРИСТАЛНОМ CeO_2	82
6. ЗАКЉУЧАК	97
ПРИЛОЗИ	101
ПРИЛОГ 1. ОПШТА РЕШЕЊА НАВИЈЕОВЕ ЈЕДНАЧИНЕ ЕЛАСТИЧНОГ КРЕТАЊА У СФЕРНИМ КООРДИНАТАМА	101
ЛИТЕРАТУРА	104

На основу истраживања изведених у оквиру докторске дисертације објављени су следећи радови:

1. S. Aškrabić, Z. Dohčević-Mitrović, V. Araujo, G. Ionita, M. M. De Lima and A. Cantarero
F - centre luminescence in nanocrystalline CeO₂
J.Phys. D : Appl. Phys. **46**, 495306 (2013).
2. R. Kostić, S. Aškrabić, Z. Dohčević-Mitrović and Z.V. Popović.
Low-frequency Raman scattering from CeO₂ nanoparticles
Appl. Phys. A **90**, 679 (2008).
3. S. Aškrabić, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, M. Šćepanović and Z. V. Popović.
Phonon-phonon interactions in Ce_{0.85}Gd_{0.15}O_{2-δ} nanocrystals studied by Raman spectroscopy
J. Raman Spectrosc. **40**, 650 (2009).
4. S. Aškrabić, Z. Dohčević-Mitrović, A. Kremenović, N. Lazarević, V. Kahlenberg and
Z. V. Popović
Oxygen vacancy-induced microstructural changes of annealed CeO_{2-x} nanocrystals
J. Raman. Spectrosc., **43**, 76 (2012).
5. M. Šćepanović, S. Aškrabić, M. Grujić-Brojčin, A. Golubović, Z. Dohčević-Mitrović,
A. Kremenović and Z.V. Popović
Low-Frequency Raman Spectroscopy of Pure and La-Doped TiO₂ Nanopowders Synthesized by Sol-Gel Method
Acta Phys. Polonica A, **116**, 99 (2009).
6. S. Aškrabić, R. Kostić, Z. Dohčević-Mitrović, and Z. V. Popović.
Raman Scattering from Low Frequency Phonons Confined in CeO₂ Nanoparticles
Journal of Physics: Conference Series **92**, 012042 (2007).

1. Увод

Метални оксиди имају важну улогу у многим областима физике, хемије и науке о материјалима. Метали формирају веома разноврсна оксидна једињења која имају различите структурне геометрије и чија електронска структура може испољити проводни, полупроводни и/или изолаторски карактер [1]. Захваљујући томе, ови материјали имају широку примену у електроници, хемијској и петрохемисјкој индустрији и заштити животне средине.

У нанотехнологијама је од велике важности да се креирају нови материјали са унапређеним особинама у односу на особине постојећих волуминозних материјала. Оксидни наноматеријали испољавају јединствене физичке и хемијске особине захваљујући ограниченој величини честица и великој густини површинских дефеката. Дрastiчно смањење димензије у наноматеријалима утиче на више особина: структурна својства (кристална симетрија и параметар решетке), оптичка и електронска својства. Промена величине честице може довести до промене параметра решетке, чак и структурне трансформације, тако да се дешава да фазе које су нестабилне у волуминозним кристалима постану стабилније у нанокристалима. Утицај промене димензије честице на електронска својства огледа се у просторном ограничењу електронских таласних функција и тзв. савијању Брилуенове зоне. Присуство веће концентрације дефеката у кристалној решетки доводи до промена напрезања у нанокристалима, поготово на површини наночестица, с обзиром на драстично повећан однос површине и запремине у нанокристалу у односу на волуминозне кристале. Напрезање утиче на енергију и спектралну ширину фонона. Испитивање вибрационе динамике наносистема обезбеђује велики број информација о микроструктури, напрезању, електрон-фонон интеракцијама, просторној локализацији (ограничењу) фонона, дефектима итд, због чега је Раманова спектроскопија веома погодна техника за истраживања

поменутих особина [2]. С друге стране фотолуминесцентна спектроскопија омогућава праћење промена у електронској структури, изазваних смањењем димензије честица и присуством дефеката у наноматеријалима. У зависности од коришћене енергије побуде, може се извршити селективно испитивање електронских стања од интереса, као што су то дефектна стања кисеоничних ваканција у случају оксидних наноматеријала.

За предмет истраживања ове тезе су изабрани наноматеријали на бази церијум диоксида, CeO_2 , и титанијум диоксида, TiO_2 , због бројних технолошких примена, како већ развијених, тако и оних у повоју. Један од циљева овог истраживања је било испитивање особина фонона у оксидним наноматеријалима и промена које доживљавају због присуства дефеката и просторног ограничења. Други циљ истраживања се односи на испитивање електронских стања унутар енергетског процепа нанокристалног церијум диоксида, која настају као последица локализације електрона на кисеоничним ваканцијама. Одговарајући физички модели су у прилагођеној форми употребљени за анализу Раманових и фотолуминесцентних спектра наноматеријала на бази CeO_2 и TiO_2 .

Модел еластичног континуума се у општем случају користи за описивање преноса акустичких таласа кроз запреминске кристале и заснован је на претпоставци да се због њихових великих таласних дужина систем може посматрати као континуум где престају да буду од важности атомски ефекти. У случају нанокристала димензија испод пар десетина нанометара, очигледно је да су кохерентни кристални домени мањи од таласних дужина акустичких фонона. Примена еластичног модела на сферне наночестице доводи до појаве нових вибрација које по својој природи представљају спрегнуте лонгитудиналне и трансверзалне акустичке вибрације. Поменуте вибрације се могу регистровати Рамановом спектроскопијом, јер је њихова учестаност обрнуто пропорционална пречнику честица, што значи да ће код нанометарских честица учестаност бити довољно велика тако да није заклоњена еластичним расејањем светлости. Циљ истраживања је био да се испита могућност појаве и мерења тзв. нискофреквентних вибрација у нанокристалима на бази церијум диоксида, као и титанијум диоксида, и применљивост модела еластичног континуума с обзиром

на то да ови материјали садрже незанемарљиву концентрацију дефеката у кристалној решетки који нарушавају кристално уређење.

Параметар решетке кристала је врло осетљив на присуство кисеоничних дефеката у оксидним наноматеријалима. Микронапрезање које је повезано са локалним променама параметра решетке утиче на ширење вибрационих модова у Рамановим спектрима. Одгревање нанопрахова до температура $\sim 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ у општем случају доводи до агрегације и раста честица, али доводи и до промене параметра решетке услед поновног попуњавања решетке кисеоником из атмосфере. Разграничење ефеката микронапрезања и раста честице при одгревању у случају нанокристалног церијум диоксида је такође било предмет изучавања ове тезе.

Анхармонијски ефекат, тј. утицај анхармонијских чланова у развоју вибрационог хамилтонијана на време живота и енергију фонона, јавља се у свим реалним кристалима. С обзиром на то да у хармонијској апроксимацији фонони у кристалу не интерагују, анхармонијски ефекат се манифестује преко фонон – фонон интеракција. За фононе у запреминским кристалима су карактеристичне фонон-фонон интеракције трећег реда и у мањој мери четвртог реда, које одређују температурску зависност енергије и спектралне ширине фонона. Фонон-фонон интеракције се могу анализирати испитивањем понашања фонона при промени температуре на константном притиску или при промени притиска на константној температури. Ове промене је стога погодно пратити Рамановом спектроскопијом. У наноматеријалима се очекује да смањење димензије кристалита значајно утиче на фонон-фонон интеракције. С обзиром да анхармоничност у нанокристалима није довољно истражена и да не постоји адекватна теорија за опис анхармонијског ефекта у овим системима од интереса је било испитати анхармонијско понашање нанокристала и ово је урађено на примеру нанопраха церијум диоксида допираног годицијумом.

Сва чврста тела на коначним температурама садрже својствене дефекте. Дефекат по својој етимологији представља нешто негативно, што нарушава симетрију и савршеност објекта. Међутим, постојање дефеката у материјалу неретко доводи до побољшања одређених особина материјала или појаве нових занимљивих особина. Типичан пример за то су донори (атоми допаната) који

доприносе броју слободних електрона у полупроводницима и акцептори који доприносе повећању концентрације шупљина. Различити видови нечистоћа у полупроводницима и изолаторима формирају дефектна електронска стања унутар енергетског процепа. То се догађа и у класи материјала нанокристалног церијум диоксида и церијум диоксида допираног елементима ретких земаља. Церијум диоксид, поготово у нанокристалној фази, је познат по томе да отпушта кисеоник из кристалне решетке, и то у форми молекула. Електрони који преостају у систему након губитка кисеоника могу се локализовати на јонима церијума, кисеоничним ваканцијама или незасићеним везама („dangling bonds“) које потичу од хемијских нечистоћа које су се уградиле у систем током синтезе и процесирања и сл. Како четворовалентни јон церијума има непопуњену f електронску траку, већина теоријских радова се заснива на локализацији ових електрона у f стањима јона церијума који не морају бити најближи суседи настале кисеоничне ваканције. Ипак, у литератури је присутан велики број истраживања која говоре о делокализацији одређеног броја ових електрона или њиховом везивању за ваканције. Ово питање је актуелно низ година, при чему ефекти електронских корелација отежавају теоријске прорачуне електронске структуре нестехиометријског церијум диоксида, што онемогућава адекватно поређење теорије и експеримента. Новији резултати везани за магнетна својства нанокристала церијум диоксида допираног са јонима који имају полупопуњену d орбиталу, и још важније, чистог церијум диоксида, отворили су питања механизма остваривања феромагнетног уређења у овим иначе дијамагнетним материјалима. Досадашњи резултати упућују на то да су за опажени феромагнетизам на собној температури одговорне кисеоничне ваканције које везују електрон, тзв. F^+ центри. Ови центри представљају медијаторе феромагнетног уређења између блиских Ce^{3+} јона. Део истраживања представљених у овом раду је био посвећен испитивању локализације електрона насталих формирањем кисеоничних ваканција у CeO_2 наноматеријалима преко рекомбинационих процеса побуђених видљивим и ултраљубичастим електромагнетним зрачењем. У ту сврху је коришћена техника фотолуминесцентне спектроскопије.

Садржај ове тезе је изложен у шест поглавља. **Прво поглавље** представља општи увод. У **другом поглављу** су приказане вибрационе и електронске особине основних представника класе испитиваних материјала, церијум диоксида и титанијум диоксида. У овом поглављу је дат и преглед врста дефеката присутних у кристалима, и описан њихов утицај на особине нанокристала. У **трећем поглављу** су описане методе синтезе материјала и резултати карактеризације материјала рентгенском дифракцијом и микроскопијом на бази атомских сила, тј. одређене су кристална симетрија и морфологија синтетисаних нанопрахова. **Четврто поглавље** се састоји из три дела. У првом делу четвртог поглавља дати су теоријски увод у Раманов ефекат и опис технике Раманове спектроскопије. У другом делу поглавља су представљени теоријски модели коришћени у анализи Раманових спектра, еластични сферни модел, модел фононског ограничења и анхармонијски модел. У трећем делу поглавља су приказани експериментални резултати Раманове спектроскопије на оксидним материјалима. Регион ниских учестаности у Рамановим спектрима нанопрахова церијум диоксида, титанијум диоксида и титанијум диоксида допираног лантаном је анализиран применом еластичног сферног модела. Спрегнути ефекат смањења напрезања и раста честица при одгревању нанопрахова церијум диоксида је анализиран рентгенском дифракцијом и Рамановом спектроскопијом и такође је приказан у овом поглављу. Рамановом спектроскопијом је анализиран утицај анхармонијског ефекта на фононе у церијум диоксиду допираном годолинијумом. У **петом поглављу** је дат преглед технике фотолуминесцентне спектроскопије, теоријски увод са освртом на фотолуминесценцију електронских дефеката везаних за анјонске ваканције у изолаторима (F центри), а приказани су и фотолуминесцентни спектри узорака нанопраха церијум диоксида синтетисаних различитим хемијским методама. Анализа радијативних прелаза између електронских стања у енергетском процепу извршена је уз помоћ фотолуминесцентне спектроскопије. У **последњем, шестом поглављу** су приказани закључци представљених истраживања, а након тога и преглед коришћене литературе.

Слике и једначине су нумерисане за свако поглавље понаособ, а табеле засебно у оквиру сваког потпоглавља.

2. Вибрационе и електронске особине CeO_2 и TiO_2

2.1. CeO_2

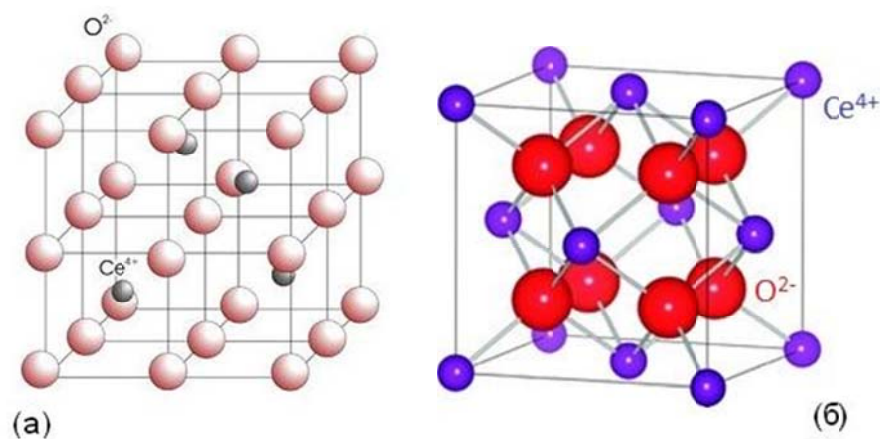
Церијум диоксид, CeO_2 , је оксид церијума, елемента ретких земаља, бледожуте боје, која постаје интензивније жута у нанокристалној фази. CeO_2 има многе примене, најважније су: у виду катализатора и подлога за катализаторе [3], електролита и електрода у чврстотелним оксидним ћелијама [4], изолаторског материјала у силицијумским технологијама, превлака за инфрацрвене филтере, «buffer» слојева за суперпроводнике [5], агенса боје за пластику, апсорбера за ултраљубичасто зрачење [6] (апсорпција на 400 nm је најефикаснија код CeO_2 у односу на све оксиде), превлака отпорних на оксидацију, кисеоничних пумпи и кисеоничних сензора [7], легура отпорних на високе температуре итд. Нестехиометричан је, јер отпушта кисеоник из кристалне решетке уколико парцијални притисак кисеоника у околној средини погодује томе [8], стога се често обележава као $\text{CeO}_{2-\delta}$. Концентрација кисеоничних ваканција драстично расте у нанокристалном CeO_2 због повећаног односа површине и запремине наночестица. Захваљујући претходном, материјал у форми нанокристала има велику способност складиштења кисеоника. Кисеоничне ваканције такође повећавају јонску проводност материјала, посебно у случају CeO_2 допираног са јонима ретких земаља, јер тровалентни јони допанти додатно повећавају концентрацију ваканција. Стога су горивне ћелије са електролитом изграђеним од CeO_2 допираног са самаријумом (Sm) и годолинјумом (Gd) конкурентне онима са електролитом на бази цирконијум диоксида (ZrO_2). С обзиром да је CeO_2 отпоран на гасове попут CO, NO, Cl_2 , SO_2 и да у нанокристалној фази има велику оксидо/редукциону способност, он је врло користан материјал за гасне сензоре [9].

2.1.1 Кристална, вибрациона и електронска структура CeO_2

Паулинг је формирао низ правила која одређују стабилност јонских кристала, прво од њих говори о томе да се око сваког катјона формира полиедар са анјонима у теменима, а координација анјона је одређена величином катјона у односу на радијус анјона. Због тога се однос пречника катјона и анјона може користити за одређивање најстабилнијег координативног полиедра. У табели 2.1.1 је приказана класификација координативних полиедара према минималном односу пречника катјона и анјона.

Табела 2.1.1. Минимални однос пречника катјона и анјона за стабилност координативних полиедара

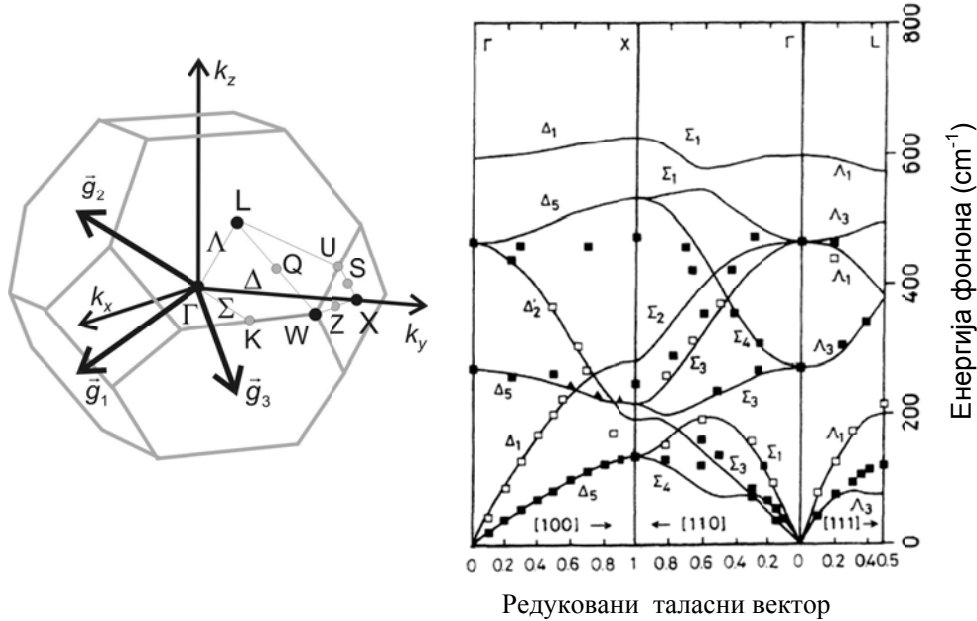
Полиедар	Координациони број	Минимални однос пречника
Кубо-октаедар	12	≥ 1.000
Коцка	8	≥ 0.732
Октаедар	6	≥ 0.414
Тетраедар	4	≥ 0.225



Слика 2.1. (а) $2 \times 2 \times 2$ суперћелија CeO_2 са O јонима у теменима појединачних ћелија и Ce јонима у унутрашњости. (б) Јединична ћелија CeO_2 са Ce јонима у теменима ћелије и O јонима у унутрашњости.

Јонски радијус јона Ce^{4+} је $1.01 \text{ \AA}$, а пречник јона O^{2-} је $1.38 \text{ \AA}$. Однос ова два пречника је 0.731 , што је минимални однос за кубну координацију, тј. у CeO_2 се кисеонични јони налазе у теменима коцке (види сл. 2.1 (а)) а јон церијума у центру коцке.

Група симетрије овог кристалног система је $Fm\bar{3}m$. Како CeO_2 има три атома по примитивној ћелији, јон церијума се налази на положају $(0, 0, 0)$ а два јона кисеоника на положајима $\pm(1/4, 1/4, 1/4)$, односно на Вајкофовим позицијама 4а (Ce) и 8с (O). С друге стране, четири јона церијума формирају тетраедар око једног јона кисеоника (сл. 2.1 (б)) тако да се јони Ce и O налазе на положајима који имају локалну симетрију O_h односно T_d . Параметар решетке CeO_2 износи $5.411 \text{ \AA}$.



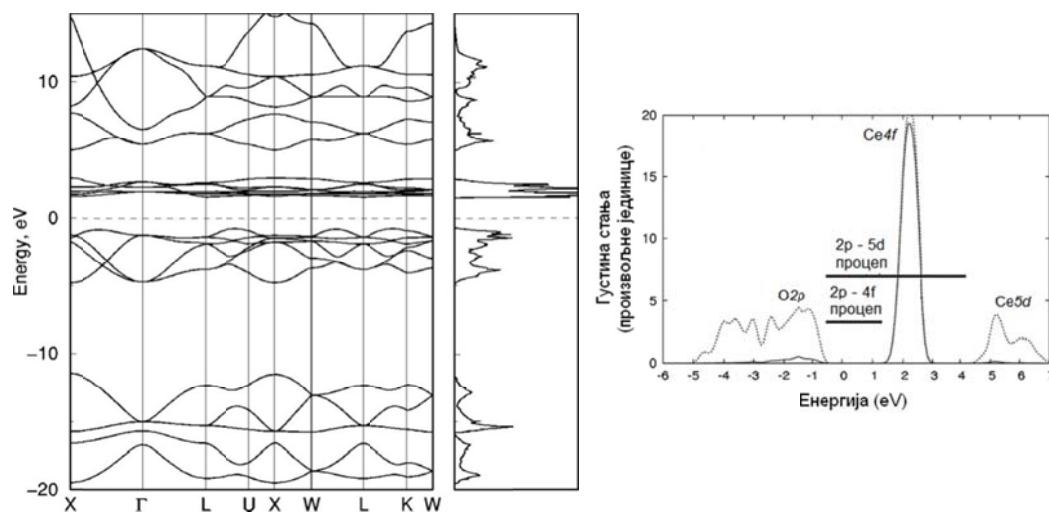
Слика 2.2. Прва Брилуенова зона са приказаним карактеристичним правцима високе симетрије $[10]$ (лево) и фононске дисперзионе криве срачунате теоријски и добијене експериментално неутронском спектроскопијом $[11]$ (десно).

Фактор групна анализа кристалне симетрије $Fm\bar{3}m$ показује да су оптички активни вибрациони модови овог кристала у Γ тачки Брилуенове зоне:

$$\Gamma_{om} = F_{2u}(IR) + F_{2g}(R). \quad (2.1)$$

Оба мода су троструко дегенерисана, при чему је F_{2u} инфрацрвено (IR – „infrared“) активан, а F_{2g} Раман (R) активан. Прва Брилуенова зона и фононске дисперзионе криве по правцима високе симетрије су приказани на сл. 2.2. Инфрацрвено активан мод у CeO_2 је троструко дегенерисан, има 2 компоненте, лонгитудиналну и трансверзалну, чији су таласни бројеви 272 cm^{-1} и 595 cm^{-1} . Раман активни мод је одређен таласним бројем 464.5 cm^{-1} .

CeO_2 је изолатор са енергетским процепом од $\sim 6 \text{ eV}$ [12], [13] између валентне зоне и проводне зоне. Валентна зона се састоји претежно од $\text{O } 2p$ и $\text{Ce } 4d$ стања, а проводна зона од $\text{Ce } 5d$ стања [14]. Унутар енергетског процепа налази се $4f$ стање које је локализовано и због тога не представља проводну зону иако је по енергији испод $\text{Ce } 5d$ нивоа. У чистом и стехиометријском CeO_2 , где су сви јони церијума четворовалентни, ово стање је непопуњено и означава се са $4f^0$.



Слика 2.3. Електронска структура (лево) и густина стања (десно) у CeO_2 [14].

Међутим, у редукваном CeO_2 део јона Ce^{4+} прелази у тровалентне јоне, Ce^{3+} и додатни електрони попуњавају $4f$ стање које постаје $4f^1$ стање. О овим стањима ће бити више речи касније, у поглављу 5. Електронска структура CeO_2 је приказана на сл. 2.3 [14].

2.2 TiO_2

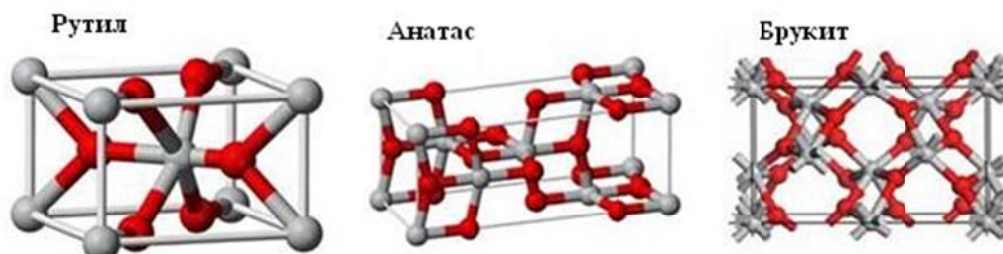
TiO_2 је оксид титанијума, прелазног метала, у нанокристалној фази је беле боје. Примене TiO_2 су веома разноврсне, међу њима се издвајају примене у

фотокатализи штетних хемијских и биолошких супстанци [15], [16], у соларним ћелијама [17], [16], у изради широког спектра боја и пигмената, као блокатора ултраљубичастог зрачења, у изради елемената електричних кола, као медија за складиштење података итд.

2.2.1 Кристална, вибрациона и електронска структура TiO_2

TiO_2 кристалише у три фазе: рутил, брукит и анатас. Рутил је најстабилнија модификација, а анатас је нестабилнији од рутила јер поседује већу октаедарску дисторзију и већу запремину кристалне решетке. Ипак, одређени експериментални резултати указују на то да је у случају TiO_2 наночестица пречника реда величине десет нанометара или мањем, анатас модификација стабилнија од рутила [18]. Показано је такође да анатас има већи енергетски процеп и мању ефективну масу електрона у односу на рутил, а тиме и већу покретљивост носилаца наелектрисања [19]. Бројна испитивања потврђују и да је анатас фотоактивнији од рутила, што је од изузетног значаја за примене.

У свакој од три модификације Ti атом је окружен са шест O атома, а најближи суседи O атома сутри Ti атома (види сл. 2.4).



Слика 2.4. Рутил, анатас и брукит – 3 фазе TiO_2 . Сиве сфере представљају јоне титанијума, а црвене сфере јоне кисеоника.

Анатас TiO_2 , који ће бити предмет истраживања има кристалну групу симетрије $I4_1/amd$ (D_{4h}^{19}). Оптички активни модови у Γ тачки Брилуенове зоне су:

$$\Gamma_{opt} = A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + 3E_g(R) + A_{2u}(IR) + B_{2u}(IR) + 2E_u(IR), \quad (2.2)$$

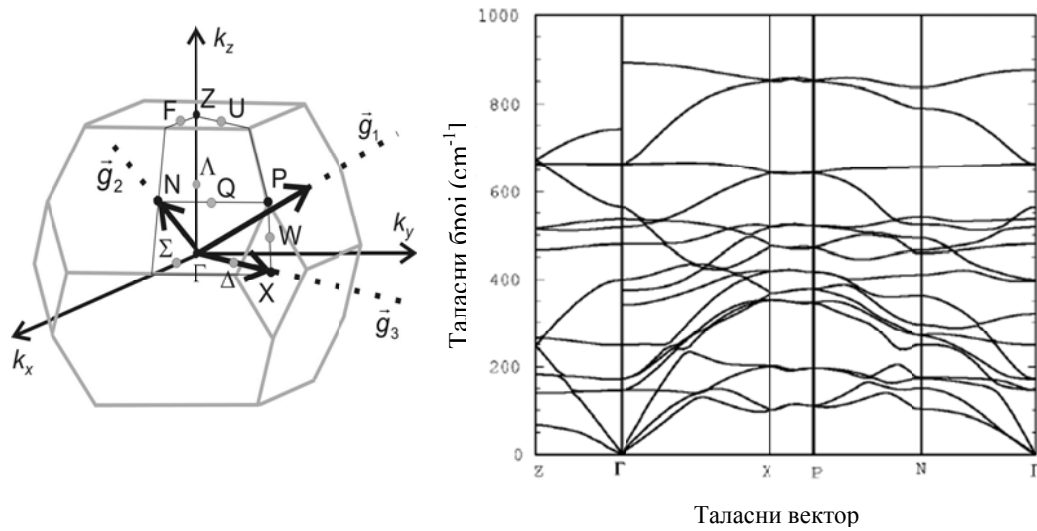
где су са R означени Раман активни, са IR модови активни у инфрацрвеном спектру. Један Раман активни мод (E_g) и један инфрацрвено активни мод (E_u) су

двоструко дегенерисани. На сл. 2.5 су приказани прва Брилуенова зона и израчунате фононске дисперзионе криве за анатас фазу.

Рутил припада просторној групи $P4_2/mnm$ (D_{4h}^{14}), а примитивна ћелија садржи две јединице TiO_2 . Оптички активни модови у центру Брилуенове зоне су:

$$\Gamma_{om} = A_{1g}(R) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + E_g(R) + A_{2u}(IR) + 2B_{1u}(IR) + 3E_u(IR) \quad (2.3)$$

Као што се види из фактор групе анализе, рутил има 4 Раман активна мода (један двоструко дегенерисан) и 4 инфрацрвено активна мода (3 двоструко дегенерисана E_u мода).



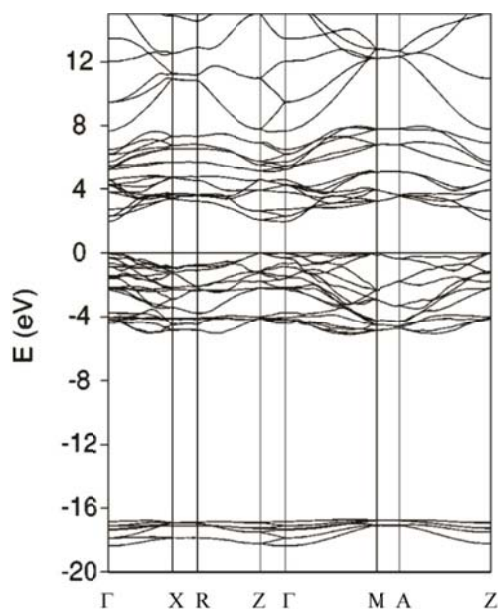
Слика 2.5. Прва Брилуенова зона са приказаним карактеристичним правцима високе симетрије [10] (лево) и фононске дисперзионе криве TiO_2 анатаса срачунате теоријски [20] (десно).

Брукит има орторомбичну симетрију $Pbca$ (D_{4h}^{15}) просторне групе, има 8 јединица TiO_2 у примитивној ћелији и оптички активне модове:

$$\begin{aligned} \Gamma_{om} = & 9A_{1g}(R) + 9B_{1g}(R) + 9B_{2g}(R) + 9E_{3g}(R) \\ & + 8B_{1u}(IR) + 8B_{2u}(IR) + 8E_{3u}(IR) \end{aligned} \quad (2.4)$$

односно 36 Раман активних и 19 инфрацрвено активних модова.

Титанијум диоксид је широкозонски полупроводник *n* типа. Валентна зона анатаса и рутила се састоји у највећој мери од О 2*p* стања, у мањој мери од О 2*s* стања, а у веома малој мери од Ti 3*d*/4*sp* стања због хибридизације са празним Ti 3*d*/4*sp* стањима проводне зоне [21]. Израчуната електронска структура анатаса приказана је на сл. 2.6.



Слика 2.6. Зонска електронска структура анатас TiO₂

2.3 Тачкасти дефекти у кристалима

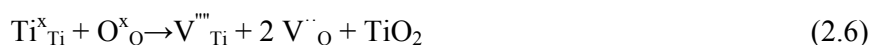
Тачкасти дефекти у кристалима обухватају упражњене позиције на чворовима решетке (ваканције), атоме на нерегуларним положајима у решетки (интерстиције) и атоме нечистоћа. Многе оптичке, термалне и електричне особине кристала су под утицајем тачкастих дефеката. Ваканције у материјалу могу бити својствене и уведене. Својствене ваканције се називају тако јер је за њихово формирање довољна само термална активација, док је за стварање уведених ваканција потребно увођење нечистоћа. Са порастом температуре, због доприноса слободној енергији (повећање обима вибрација решетке и могућих конфигурација), расте број атома који су измештени са својих регуларних положаја у решетки. Концентрација овако формираних дефеката не може да расте

бесконечно због тога што повећање ентропије смањује слободну енергију система, као што се види из формуле:

$$G = G_0 + n \cdot \Delta g - T \cdot \Delta S, \quad (2.5)$$

где је G слободна енергија, S конфигурациона ентропија система са дефектима, $n \cdot \Delta g$ промена слободне енергије неопходна за креирање n интерстиција, а G_0 слободна енергија идеалног кристала [22]. Два најчешћа типа тачкастих дефеката у јонским кристалима су Шоткијеви и Френкелови дефекти [23]. Ипак, у реалним системима често није остварена термодинамичка равнотежа, тако да материјали садрже више типова дефеката.

Шоткијеви дефекти (сл. 2.7 (а)) настају када се истовремено креирају катјонске и анјонске ваканције у термалној равнотежи. Број ваканција мора бити такав да се електронеутралност система одржава. Оксид титанијума нпр. формира једну ваканцију титанијума и две кисеоничне ваканције:



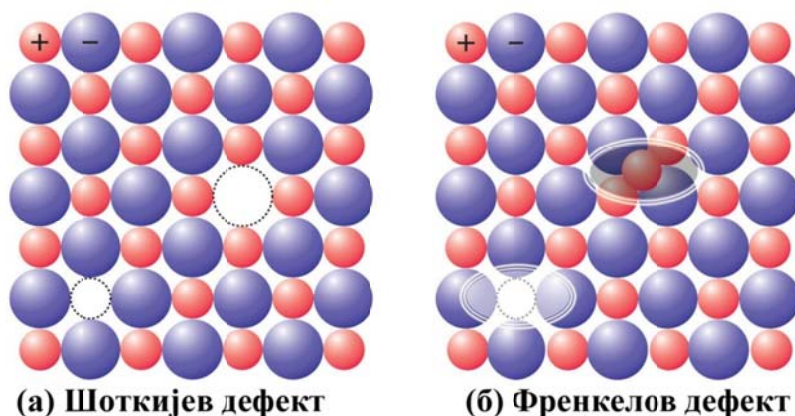
Френкелов дефекат (видети сл. 2.7 (б)) настаје када се један атом помери са свог регуларног положаја на интерстицијални положај и тако креира пар интерстиција – ваканција. За бинарни оксид типа MeO реакција изгледа овако:



Више једињења лако формира Френкелове дефекте, CeO_2 , UO_2 и CaF_2 садрже Френкелове анјонске дефекте (тј. анјонске интерстиције и анјонске ваканције), док AgCl , AgBr и Fe_3O_4 садрже катјонске Френкелове дефекте. Приликом креирања ових дефеката повећавају се неуређеност, конфигурациона енергија и ентропија. Френкелови дефекти се формирају са већом вероватноћом у случају када када се анјон и катјон знатно разликују по димензијама и када је поларизација решетке велика. Када су анјон и катјони сличних димензија, вероватније је да ће се формирати Шоткијеви дефекти. Такође, у густо пакованим кристалима има мало места за смештање интерстиција, одакле следи да се

Френкелови дефекти тешко формирају у оваквим материјалима, док је случај обрнут у системима мање густине.

Дефекти могу да интереагују међусобно и интеракција постаје све важнија са порастом концентрације дефеката. Кластери дефеката се могу формирати ако је то енергетски повољније од конфигурације са просторно раздвојеним дефектима.



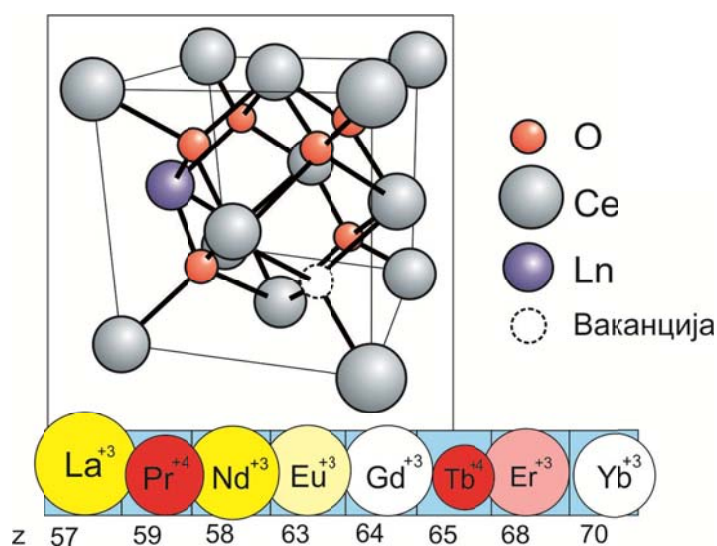
Слика 2.7. (а) Шоткијев дефект и (б) Френкелов дефект.

2.3.1 Својствене и уведене ваканције у оксидима

Нестехиометрија је директна последица тачкастих дефеката и меру стехиометрије представља концентрација ових дефеката [24]. Као што су реакције креирања Френкелових и Шоткијевих дефеката одржавале електронеутралност, тако и реакције нестехиометрије (стварање ваканција) морају да одрже електронеутралност кроз креирање одговарајућих електронских дефеката. Ако се у оксиду креирају ваканције металних јона оне се надокнађују креирањем комплементарних електронских дефеката на преосталим положајима металних јона (што повећава њихову валенцу) или на положајима кисеоничних јона (што смањује њихово наелектрисање) или делокализацијом наелектрисања. Ако се при овоме подрешетка металних јона не мења, нестехиометрија подразумева креирање кисеоничних интерстиција компензованих поменутиим електронским дефектима. Обрнуто, у случају мањка кисеоничних јона, креирају се кисеоничне

ваканције (својствене) и/или кисеоничне интерстиције. У случају CeO_2 , који је нарочито нестехиометричан у нанокристалној форми, формирање кисеоничних ваканција доводи до редукције Ce^{4+} јона у Ce^{3+} јоне.

Нестехиометрија може бити повезана и са уведеним ваканцијама односно ваканцијама које су настале као последица тежње за одржањем електронеутралности након увођења јона допаната и њиховог позиционирања на регуларним положајима јона изворног кристала или интерстицијалним позицијама. Конкретно, CeO_2 се често допира јонима ретких земаља који су тровалентни и када се уграде на позиције четворовалентних јона церијума доводе до формирања кисеоничних ваканција и то у односу 2:1, тј. на свака два изменска тровалентна јона формира се једна ваканција кисеоника. Елементи којима се најчешће допира CeO_2 су лантаниди (Ln) или ретке земље: Gd, Nd, Sm, Pr, Eu, Er и сл.



Слика 2.8. Јединична ћелија CeO_2 допираног јонима ретких земаља која поред јона нечистоће садржи и кисеоничну ваканцију.

Ако је концентрација дефеката мала, реално је претпоставити да ће већина дефеката бити изолована и да у најближем окружењу једног дефекта неће бити других дефеката. У супротном, више дефеката ће се налазити на малом растојању и може доћи до њихове међусобне интеракције, нарочито ако су дефекти супротно наелектрисани када долази до изражаја Кулонова интеракција.

Ваканције и електронска стања која потичу од кисеоничних ваканција су заслужне за значајне примене CeO_2 : као катализатора [3] и у чврстотелним горивним ћелијама [4].

У случају TiO_2 присутне су различите врсте дефеката: кисеоничне и титанијумске ваканције, интерстицијални титанијум, антипозиције (катјон на положају анјона и обрнуто) и напрегнуте кристалографске равни [25]. Кисеоничне ваканције по свом настанку доприносе систему са два електрона и производе локализована стања у енергетском процепу [26]. Ваканције играју значајну улогу у фотокаталитичким [16], оптичким [27] и другим особинама нанокристалног TiO_2 .

3. Синтеза и карактеризација оксидних наноматеријала

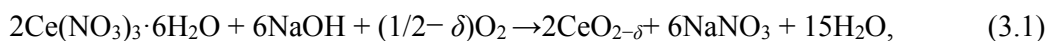
3.1 Методе синтезе оксидних наноматеријала

3.1.1 Самопропагирајућа синтеза на собној температури (SPRT)

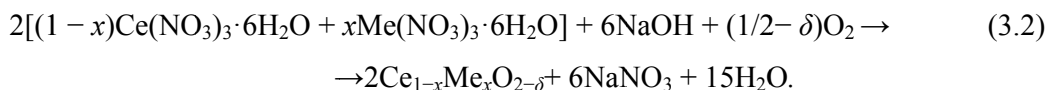
Самопропагирајућа синтеза на собној температури („self-propagating room temperature synthesis“ – SPRT) је репродуцибилна метода синтезе кристалних нанопорова на бази CeO_2 са узаном расподелом честица по димензијама, при чему је просечна димензија честице мања од 10 nm [28].

Полазни материјали у синтези чистог CeO_2 су церијум нитрат хексахидрат и натријум хидроксид, а у случају допираних CeO_2 додаје се и нитрат хексахидрат допанта. Супстанце се мешају ручно у авану од алуминијум оксида 5-7 минута док мешавина не постане светло браон. Потом се смеша остави у ваздуху на собној температури три сата што омогућава реакцију са кисеоником из ваздуха. Након тога, материјал испира четири пута дестилованом водом и два пута етанолом у центрифуги Centurion 1020D на 3500 обртаја у минути, да би се елиминисао формиран натријум нитрат. Резултујући материјал се помоћу етанола пребаци у Петријеву шољу и суши на 60 степени у сушници. Реакцију омогућава механичка енергија која се уводи у систем. Пошто се током реакције ослобађа вода, олакшана је хомогенизација смесе ручним мешањем.

Реакција која се одвија током синтезе чистог CeO_2 је:



а реакција синтезе CeO_2 допираног са јонима метала М је:



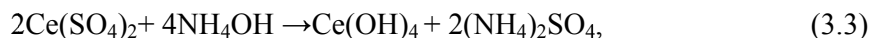
Овом методом су синтетисани нанокристални прахови CeO_2 (у даљем тексту S- CeO_2) и $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$.



Слика 3.1. Полазни материјали за припрему прахова допираног CeO_2 у аванима.

3.1.2. Метода преципитације

Методом преципитације се водени раствор соли одређеног катјона преводи у хидроксид, који калцинацијом прелази у оксид датог катјона. Овом методом је синтетисан нанопрах чистог CeO_2 (у даљем тексту P- CeO_2) [29]. Полазни материјали су церијум сулфат и амонијум хидроксид. Реакција базе и соли доводи до стварања церијум хидроксида на следећи начин:



који калцинацијом прелази у оксид:



У почетку синтезе се формира раствор церијум сулфата концентрације 0.4 М и хомогенизује се у једночасовним мешањем у магнетној мешалици. Додаје се затим амонијум хидроксид уз даље мешање. Завршни однос амонијум хидроксида и церијум сулфата износи приближно 1:5, а потребно је водити рачуна да завршна вредност рН буде 9.3 јер је тада најмања вероватноћа за коагулацију честица. Настала суспензија се филтрира кроз филтер хартију и испира дестилованом водом док се не докаже потпуно одсуство сулфатних анјона у филтрату. Талог се суши четрдесет минута у сушници на 80 °C, а потом се калцинише у пећи на 200 °C пет часова.

3.1.3 Сол – гел метода

Сол – гел метода омогућава релативно једноставну синтезу наночестица на нормалној температури и притиску. Предност ове методе је то што се сол – гел процес одвија у раствору што омогућава већу чистоћу и хомогеност, а процесирање и контрола састава, стехиометрије, порозности и величине честица су једноставнији.

Овом методом су синтетисани нанокристални прахови анатаса TiO_2 и анатаса TiO_2 допираног лантаном (1%, 3% и 5% мол.) [30]. Синтеза се одвија путем хидролизе полазног раствора ради добијања суспензије колоидних честица до хидрогела, а касније алкогела.

Гел се добија тако што се у водени раствор титанијум-тетрахлорида (TiCl_4) на 0°C додаје 2% алкалних раствора амонијум хидроксида (NH_4OH) или натријум хидроксида (NaOH) уз контролу рН вредности која треба да буде 9.3. Након петочасовног старења, гел се филтрира и испира дестилованом водом до потврде одсуства хлоридних јона из филтрата. Одсуство хлоридних јона се проверава помоћу 0.1M раствора AgNO_3 . Гел се претвара у алкогел вишеструком разменом са одговарајућим алкохолом (метанолом, етанолом, пропанолом, глицеролом, изопропанолом и амил алкохолом). Алкогелови су сушени на 280°C током четири часа. Прахови добијени на овај начин су аморфни, па се калцинишу на температурама вишим од 350°C , а мањим од 600°C јер на тој температури анатас фаза прелази у рутил [31]. У случају допираних TiO_2 прахова коришћен је и лантан хлорид.

3.2 Карактеризација оксидних наноматеријала

3.2.1 Рентгенска дифракција (XRD)

Дифракција X – зрацима („X – ray diffraction“, скр. XRD) је неdestructивна техника која омогућава одређивање кристалне симетрије система и оријентацију кристалита материјала. Анализом дифракционих спектра могу се одредити:

параметар решетке, напрезање, величина кристалита, степен термалног ширења итд. У кристалу су атоми или јони уређени тако да поседују одређену симетрију. Јединичне ћелије кристала се описују помоћу три параметра a , b , c који представљају димензије по одговарајућим осама, и углова између главних праваца. Различите комбинације претходних параметара дају четрнаест класа тачкасте симетрије, односно четрнаест Бравеових решетака.

Дифракциона мерења се врше тако што монохроматски – зрак таласне дужине λ упада на узорак под одређеним углом, а детектује се рефлектовани зрак. Услов за дифракцију је: $n\lambda = 2 d_{hkl}\sin\theta$, где је n цео број који одређује ред дифракције, d_{hkl} растојање између две најближе кристалографске равни из фамилије (hkl) , а θ је угао између упадног угла зрака и нормале. Из Браговог закона и релације која дефинише d_{hkl} могу се одредити положаји атома у том систему.

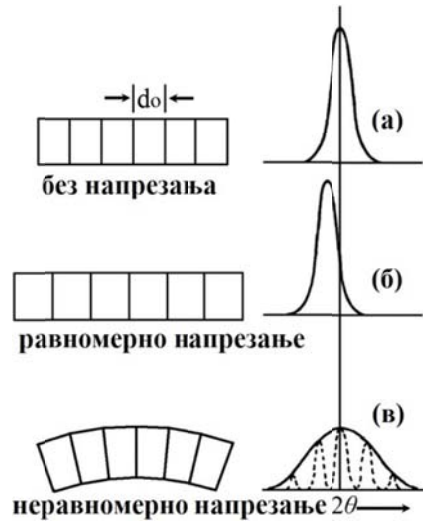
Облик и ширина дифракционог пика се могу искористити за процену величине кристалита и напрезање. Битно је нагласити разлику између величине честице кристалног праха и величине кристалита. Појам величина честице се користи када је величина индивидуалних кристала мања од 100 nm, јер се честица кристалног праха састоји од већег броја кристалита који се могу сматрати малим монокристалима. Иако величина кристалита може бити иста као величина честице, то су два различита појма. Величина кристалита је повезана са ширином дифракционог пика. Кристалити мањи од 10 nm ће произвести широк дифракциони пик мањег интензитета који се разликује од уског интензивног пика који произведу честице величине 1 μm или веће [32].

Допринос ширини Браговог пика који потиче од величине кристалита је обрнуто пропорционалан истој. Ако се узме у обзир само овај допринос ширењу дифракционог пика, најједноставнији начин за прорачун величине кристалита је помоћу Шерерове једначине [33]:

$$d = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.5)$$

где је d пречник кристалита, а β ширина пика на половини висине.

Величина кристалита и напрезање решетке утичу различито на дифракциони пик. Утицај напрезања, равномерног и неравномерног, на померање дифракционог пика илустрован је на сл. 3.2. Када нема напрезања (сл. 3.2 (а)), кристалне равни су на једнаком растојању d једне од других. Ако се равномерно напрезање примени под правим углом у односу на равни рефлексије њихово међусобно растојање се равномерно повећава и дифракциони пик се помера ка мањим угловима, али не доживљава промене друге врсте, што се види на сл. 3.2 (б). Када је напрезање неравномерно и кристалит се савија, као на сл. 3.2 (в), напрезање је максимално у средњем делу кристалита и ту међураванско растојање постаје веће од d , а на крајевима кристалита је ово растојање мање од d . Као последица овог напрезања дифракциони пик се састоји из пикова који одговарају различитим међураванским растојањима, због тога се шири али се његов положај не мења значајно.



Слика 3.2. Утицај напрезања на положај и ширину дифракционог пика
Вилијамсон – Холова једначина [34] за ширину Браговог пика изражена преко доприноса од величине кристалита (β_s) и напрезања (β_m) је дата изразом:

$$\beta_{\text{int}} = \beta_s + \beta_m = \frac{K\lambda}{\langle d \rangle_{\text{XRD}} \cos \theta} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta}, \quad (3.6)$$

где је λ таласна дужина CuK_α зрачења, K је фактор облика дифракционог пика (приближне вредности 0.9), θ је Брагов угао рефлексије, $\langle d \rangle_{XRD}$ средња димензија кристалита, а ε релативна промена растојања између кристалних равни настала услед додатног напрезања у нанокристалу у односу на монокристал.

Метод заснован на Вилијамсон – Холовој једначини који се користи за анализу профила дифракционог пика и добијање података о величини кристалита и напрезању назива се метод интегралних ширина [35]. Софистицирана метода за фитовање дифракционих спектра и одређивање величине кристалита и напрезања назива се Ритвелдово утачњавање. Ритвелдовим утачњавањем се анализира цео дифракциони спектар, сви пикови и њихов међусобни однос интензитета а не само један пик, као што је карактеристично за класичне анализе. Ради тачнијег фитовања профила линија користи се Томсон – Кокс – Хејстингс псеудо – Фојтов („Tompson-Cox-Hastings pseudo Voigt“ или THC-pV) модел [36].

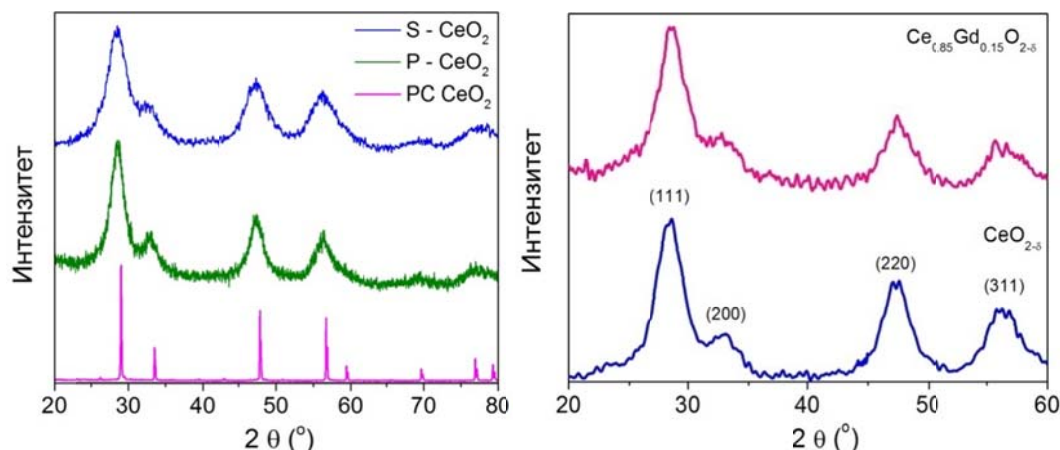
3.2.2 Дифракциони спектри CeO_2

Мерења дифракционих спектра нанопрахова на бази CeO_2 , вршена су помоћу $\text{CuK}_{\alpha 1,2}$ зрачења ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$) на Siemens D500/D501 дифрактометру и на собној температури. Анализа дифракционих пикова је вршена Вилијамсон – Холовом и Ритвелдовом методом.

Дифракциони спектри S - CeO_2 и P - CeO_2 узорака синтетисаних самопропагирајућом методом на собној температури (SPRT) и методом преципитације приказани су на сл. 3.3 (а) заједно са спектром поликристалног (PC) CeO_2 ради поређења.

Применом Вилијамсон – Холове методе на приказане спектре, процењене су средње димензије честица, D , и микронапрезање, S , у одговарајућим узорцима чистог CeO_2 и приказане у Табели 3.2.1. Средња димензија честице у узорку је одређена из Шерерове једначине (3.1).

На сл. 3.3 (б) су приказани спектри CeO_2 допираног са 15% Gd и чистог CeO_2 синтетисаних SPRT методом.



Слика 3.3. XRD спектри (а) CeO_2 нанопрахова и поликристалног CeO_2 , (б) нанопрахова CeO_2 и CeO_2 допираног са 15% Gd.

Анализом спектра $\text{CeO}_2 - 15\% \text{ Gd}$ је потврђено да је узорак флуоритне кристалне структуре, при чему присуство кристалне фазе Gd_2O_3 није могло да се региструје због чињенице да се дифракциони пикови CeO_2 и Gd_2O_3 у кубној фази преклапају. Међутим, Раманови спектри приказани касније на сл. 4.15 у поглављу 4.3.4 потврђују да узорак не садржи Gd_2O_3 фазу. Широки дифракциони пикови говоре о томе да су честице кристаличне али нанометарских димензија и просечна димензија честице је око 7 nm (видети Табелу 3.2.1) што је израчунато помоћу Шерерове формуле примењене на ширину (FWHM) пика (111).

Табела 3.2.1. Вредности средње димензије честица, D , и микронапрезање, S , одређени из дифракционих спектра чистих и допираних CeO_2

Узорак	$D(\text{nm})$	$S(\%)$
S - CeO_2	5.8	0.11
P - CeO_2	4.0	0.73
$\text{CeO}_2 - 15\% \text{ Gd}$	7.0	/

3.2.3 Дифракциони спектри TiO_2

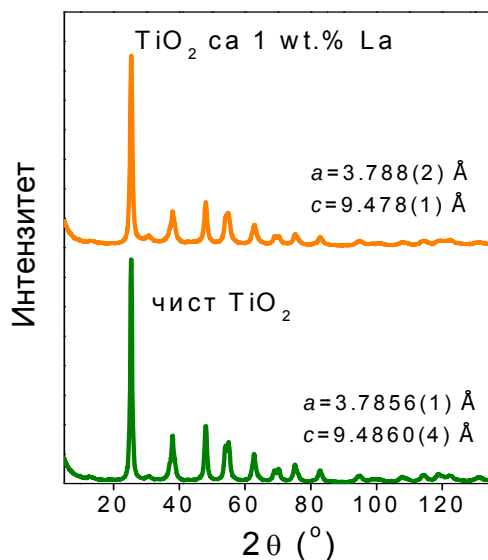
За мерења дифракционих спектра нанопрахова на бази TiO_2 , коришћена је $\text{CuK}\alpha_{1,2}$ линија ($\lambda_1 = 1.5406 \text{ \AA}$) на Philips PW1710 дифрактометру. На сл. 3.4

приказани су дифракциони спектри чистог TiO_2 и TiO_2 са 1 mol. % La . Дифракциони пикови су анализирани Ритвелдовом методом и добијени параметри су приказани у Табели 3.2.2. Утврђено је да су прахови највећим делом у анатас фази, са веома малим процентом брукита.

Табела 3.2.2. Параметри решетке, средња димензија кристалита и микронапрезање у наноправовима TiO_2 и TiO_2 са 1 мол.% La.

Узорци	параметри		величиина	микро-	садржај	величина	микро-
	решетке		анатас	напрезање	брукита	брукит	напрезање
	a (nm)	c (nm)	кристалита (nm)	у анатасу (%)	(%)	кристалита (nm)	у брукиту (%)
чист TiO_2	0.37856(1)	0.94860(4)	12	4.2×10^{-3}	16	35	19.6×10^{-3}
TiO_2 са 1% La	0.3788(2)	0.9478(1)	10	5.7×10^{-3}	24	26	22.0×10^{-3}

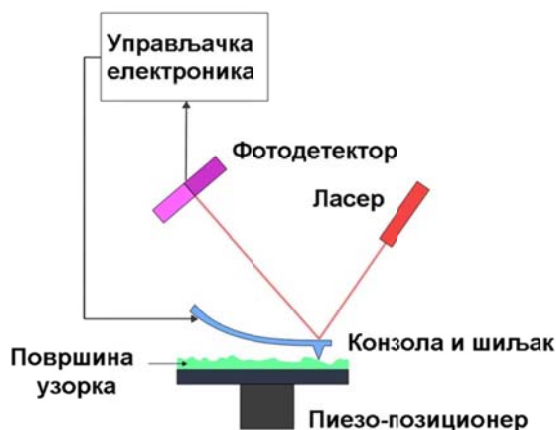
Добијене вредности параметра решетке a су близу референтне вредности за волуминозни кристал анатаса, док су вредности параметра, c , ниже од референтне вредности, а ниже су у допираном узорку у односу на недопиран узорак. Средњи пречник честице је мањи у допираном узорку, где је и напрезање веће.



Слика 3.4. XRD спектри чистог TiO_2 и TiO_2 са 1 мол.% La синтетисаних сол-гел методом.

3.2.4 Микроскопија на бази атомских сила

Микроскопија на бази атомских сила („AtomicForceMicroscopy“ – AFM) је једна од техника скенирајуће микроскопије („Scanningprobemicroscopy“ – SPM) која подразумева формирање слике неке површине употребом физичког објекта који скенира узорак преко сопствене интеракције са узорком.



Слика 3.5. Шематски приказ рада микроскопа на бази атомских сила

Атомски микроскоп се састоји из конзоле са оштром иглом на врху (сл. 3.5) која се приближава узорку све док Ван дер Валсове (VanderWaals) одбојне силе не

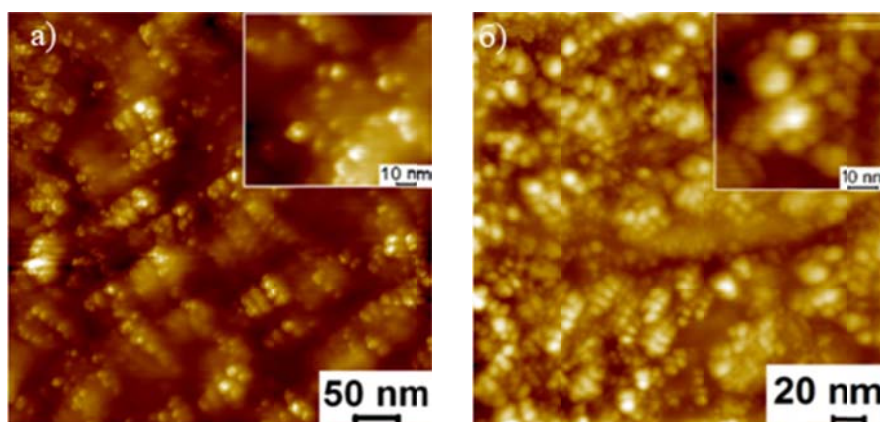
превладају и доведу до узмицања конзоле. Када дође до изгиба конзоле, ласерски сноп који је усмерен на врх конзоле се рефлектује и побуђује фотодиоде на детектору. Померањем игле изнад целе површине узорка добија се визуелизација облика те површине. Резолуција микроскопа је најчешће 5 – 10 nm, а коришћењем посебних игли, може се спустити и до 1 nm. Мерење се може изводити у статичком и динамичком моду.

Статички мод има две подкатегорије:

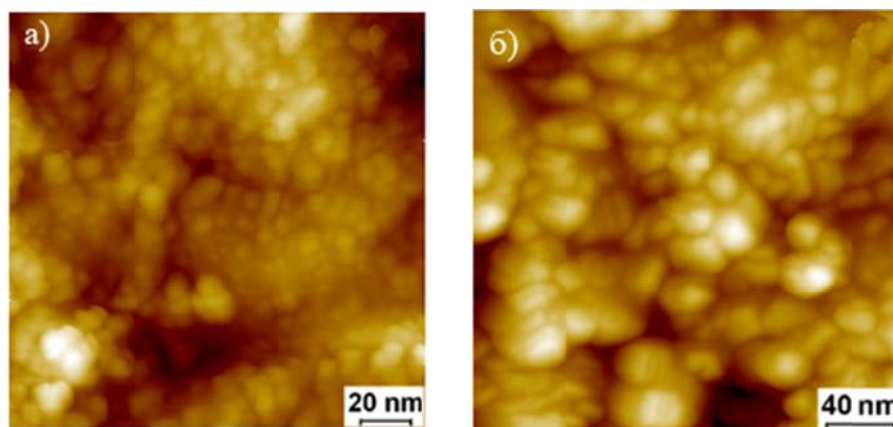
- 1) контактни (конзола са иглом додирује површину узорка, што може оштетити узорак)
- 2) бесконтактни (игла не додирује узорак што смањује резолуцију).

У динамичком моду конзола осцилује учестаношћу блиској сопственој резонантној учестаности. При интеракцији игле са узорком долази до промене амплитуде, фазе и резонантне учестаности осцилација, што се бележи и користи за реконструкцију слике површине.

Атомски микроскоп коришћен у мерењима је Omicron B002645 SPM PROBE VT AFM 25 у бесконтактном моду. AFM слике S - CeO_2 и P - CeO_2 су приказане на сл. 3.6 (а) и (б), а изабрани делови слика су увећани ради прегледности. Са слика се види да се узорци састоје из нанометарских, агломерисаних честица.



Слика 3.6. AFM слике нанопрахова (а) S- CeO_2 и (б) P- CeO_2 . Слике у горњем десном углу представљају увећане детаље слика (а) и (б).



Слика 3.7. AFM слике (а) неодгреваног нанопраха $\text{CeO}_2 - 15\% \text{ Gd}$ и (б) нанопраха $\text{CeO}_2 - 15\% \text{ Gd}$ одгреваног до $800\text{ }^\circ\text{C}$.

NC-AFM слике ($250\text{ nm} \times 250\text{ nm}$) $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ нанокристала су снимљене на собној температури пре одгревања (сл. 3.7 (а)) и после одгревања до $800\text{ }^\circ\text{C}$ и хлађења до собне температуре (сл. 3.7 (б)). Са слике се види да су честице пре одгревања углавном сферичног облика са пречницима који имају узану расподелу и средњи пречник испод 10 nm . После одгревања и хлађења до собне температуре, честице су агломерисале и постале неправилног облика са средњом димензијом пречника $15\text{--}20\text{ nm}$ (видети сл. 3.7 (б)).

4. Раманова спектроскопија

Рамановом спектроскопијом се мери интензитет емитованог зрачења као последице Рамановог расејања светлости у одређеном материјалу. Појам Рамановог расејања је, после открића Рамановог ефекта 1923. године, везиван искључиво за расејање светлости на оптичким фононима и молекуларним вибрацијама. У суштини, Раманово расејање представља нееластично расејање светлости на елементарним ексцитацијама повезаним са степенима слободе јона и електрона у кристалним и аморфним материјалима. Изузетак представљају само акустични фонони (звучни таласи) и акустични магнони, у тим случајевима се нееластично расејање светлости назива Брилуеново расејање. Ексцитације које се могу побудити Рамановом спектроскопијом укључују фононе, магноне, вибрационе модове атома нечистоћа, елементарне ексцитације електронских система, како запреминских тако и нискодимензионалних кристала (танких филмова, наножица и наночестица).

Расејање светлости може да се одвија као резултат купловања ЕМ таласа са електричним или магнетним моментима кристала [37]. Експериментални и теоријски резултати показују да су, чак и у случају магнетних ексцитација материјала, процеси расејања светлости повезани са магнетним моментима електронског прелаза кристала веома малог интензитета. Стога, најзначајнији допринос расејању долази од купловања ЕМ таласа са електричним моментима електронских ексцитација кристала. Светлост се, према томе, расејава нееластично на просторним и временским флуктуацијама електронског дела електричне суцептибилности, који је повезан са елементарним ексцитацијама кристала. У случају расејања светлости на колективним ексцитацијама као што су вибрације решетке, флуктуације настају услед модулације електричне суцептибилности.

Просторно и временски зависне флуктуације електричне сусцептибилности су одређене тензором прелазне електричне сусцептибилности, пропорционалном матричном елементу који карактерише електронске прелазе који прате анихилацију и креацију фотона [38]. У квазикласичној апроксимацији се поље електромагнетног (ЕМ) зрачења третира као квантни објекат а систем који интерагује с пољем као класични објекат. У том опису прелазна електрична сусцептибилност је пропорционална матричном елементу који дефинише електронски прелаз који прати анихилацију упадног фотона и креацију расејаног фотона и креацију или анихилацију елементарне ексцитације кристала. У случају колективне ексцитације кристала, прелазна електрична сусцептибилност се може развити у ред по нормалним координатама ексцитације. Коефицијенти у овом развоју су Раманови тензори колективних ексцитација, који описују интеракцију упадног и расејаног поља са нормалним модама кристала [38]:

$$\delta\chi_{ij} = \sum_k \frac{\partial\chi_{ij}}{\partial Q_k} Q_k + \sum_{k,l} \frac{\partial^2\chi_{ij}}{\partial Q_k \partial Q_l} Q_k Q_l + \dots = \sum_k R_{ij}^{(k)} Q_k + \sum_{k,l} R_{ij}^{(kl)} Q_k Q_l + \dots \quad (4.1)$$

где је $\delta\chi_{ij}$ тензор прелазне сусцептибилности, $Q_k, Q_l \dots$ нормалне моде кристала, а $R_{ij}^{(k)}, R_{ij}^{(kl)}, \dots$ тзв. Раманови тензори.

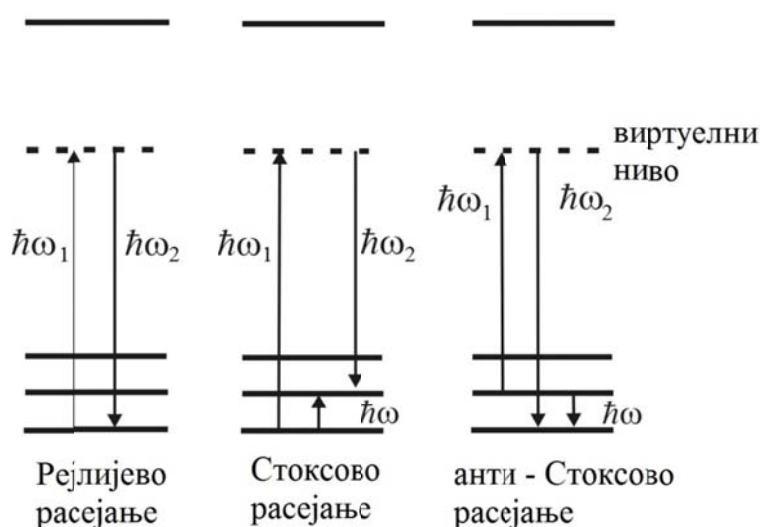
Пресек за Раманово расејање изражен преко тензора прелазне електричне сусцептибилности је следећи [37]:

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\partial\omega_2} = \left(\frac{\omega_2}{c}\right)^4 \left(\frac{\omega_1}{\omega_2}\right) B^2 \sum_{i,f} P(E_i) \delta\{[(E_i - E_f)/\hbar] - \omega\} |e_2 \delta\tilde{\chi}_{ij} e_1|^2, \quad (4.2)$$

где су ω_1 и ω_2 фреквенције упадног и расејаног фотона, E_i и E_f енергије почетног (initial) и побуђеног (final) електронског стања, $P(E_i)$ вероватноћа да се систем налази у почетном стању карактерисаном енергијом E_i , B запремина кристала, а $\hat{e}_1$ и $\hat{e}_2$ вектори поларизације упадног и расејаног фотона.

При нееластичном расејању светлости се анихилира један квант упадног зрачења, а креира се један квант расејаног зрачења. У случају расејања светлости

на вибрацијама кристала, креира се (Стоксов процес) или анихилира (анти-Стоксов процес) један вибрациони квант. До анти-Стоксовог процеса може доћи само када је кристал већ у побуђеном (вибрационом) стању. Шематски дијаграм Стоксовог и анти-Стоксовог процеса је приказан на сл. 4.1. Виртуелни ниво се користи ради илустрације, електронска међустања су заправо линеарна комбинација свих стационарних стања непертурбованог кристала са нестационарним временским коефицијентима. Пошто ова стања не одговарају ниједном стационарном стању система у литератури се често називају виртуелним.



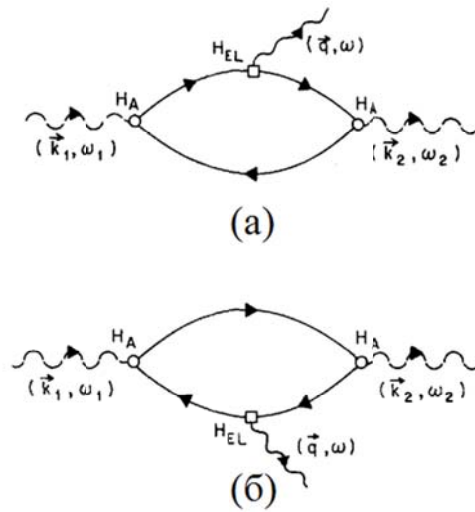
Слика 4.1. Процеси Рејлијевог, Рамановог Стоксовог и анти – Стоксовог расејања.

У случају Рамановог расејања на вибрацијама кристала (сл. 4.2 (а)) процес расејања се одвија у три корака:

- 1) електронски прелаз у међустање пара електрон-шупљина и анихилација упадног фотона
- 2) електронски прелаз у друго стање пара електрон-шупљина и креација фонона
- 3) прелаз у основно електронско стање и креација расејаног фотона.

Први и трећи процес представљају интеракцију ЕМ поља са електронима, а други процес представља електрон-фонон интеракцију. Енергија се одржава у укупном процесу, а таласни вектор се одржава у сваком од три корака овог процеса. На сл. 4.2 (б) други корак процеса расејања укључује интеракцију шупљине и фонона.

У описаном процесу, енергија се одржава у укупном билансу, а таласни вектор у сваком чвору. Једно од најважнијих селекционих правила за процесе расејања светлости у кристалу је закон одржања таласног вектора. Пошто је таласни вектор фотона много мањи од таласног вектора са границе Брилуенове зоне, нееластично расејање светлости првог реда може да се користи само за испитивање екситација близу центра Брилуенове зоне. За нискоенергетске екситације из центра Брилуенове зоне могуће је одредити, помоћу нееластичне спектроскопије светлости, њихову енергију, време живота и симетријске особине.



Слика 4.2. Фејнманови дијаграми за Раманово расејање светлости [37]

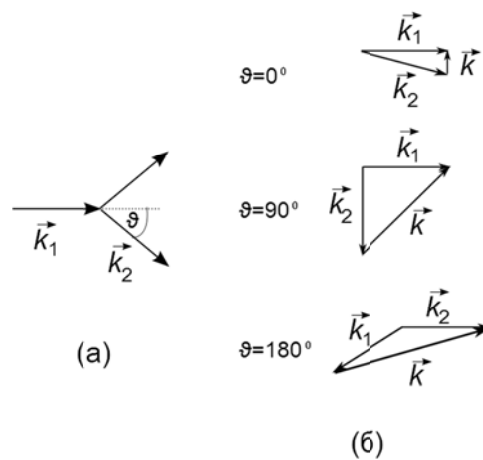
За енергију и таласни вектор закони одржања су следећи:

$$\omega_1 = \omega_2 \pm \omega(\vec{q}) \quad (4.3)$$

$$\vec{k}_1 = \vec{k}_2 \pm \vec{q} . \quad (4.4)$$

где је ω_1 енергија упадног фотона, $\vec{k}_1$ његов таласни вектор, ω_2 и $\vec{k}_2$ енергија и таласни вектор расејаног фотона, а $(\omega(\vec{q}), \vec{q})$ представљају енергију и таласни вектор екситације. Ове три вредности енергије у случају Рамановог процеса представљају таласне бројеве дефинисане преко таласне дужине λ одговарајуће квазичестице: $\omega = 1/\lambda$. У случају Рамановог расејања на оптичким фононима у

геометрији расејања уназад - „backscattering“ (сл. 4.3 (б) доле), енергије односно таласни бројеви упадног и расејаног фотона су приближно једнаки: $\omega_1 \cong \omega_2$, па одатле следи и да су интензитети таласних вектора приближно једнаки: $k_1 \cong k_2$. Како су λ_1 и λ_2 много веће од параметра решетке кристала a_0 , k_1 и k_2 су много мањи од интензитета таласног вектора са границе Брилуенове зоне, π/a_0 . Ако се узму у обзир једначине (3) и (4) следи да је $q \ll \pi/a_0$, тј. да у Рамановом расејању првог реда могу бити побуђени само оптички фонони близу центра Брилуенове зоне ($q \cong 0$) [39].



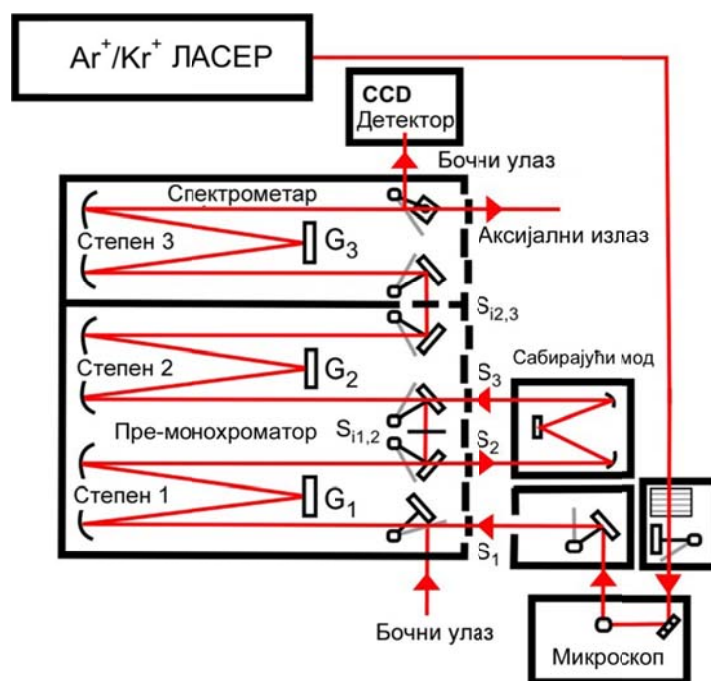
Слика 4.3. Геометрија Рамановог расејања: а) расејање под произвољним углом и б) расејање под углом од 0 (горе), 90 (средина) и 180 (доле)

4.1 Уређај за Раманову спектроскопију

Нерезонантно Раманово расејање подразумева ексцитацију у спектралном опсегу који не побуђује ниједну апсорпциону траку материјала. За већину материјала ово значи да ексцитација треба да буде из видљивог или инфрацрвеног дела електромагнетног спектра. У случају побуде енергијом блиском или већом од енергије електронског прелаза може се побудити флуоресценција која ће маскирати Раманово расејање. С друге стране, пресек за Раманово расејање опада прогресивно са повећањем таласне дужине, а детектори који се најчешће користе у Рамановој спектроскопији (фотомултипликатори и CCD камере) имају ниску

квантну ефикасност у блиској инфрацрвеној области. Због претходних разлога се инфрацрвена побуда користи ређе.

Ласери који се најчешће користе за побуду Рамановог расејања су Ar^+ и Kr^+ континуални ласери са линијама таласних дужина у опсегу (350 - 750) nm, доступни са високим снагама (1-5) W. Ови ласери се такође користе за пумпање ласера на принципу боје ради добијања екситације високе снаге чија се енергија може континуално мењати у видљивом ЕМ спектру. Ласери у континуалном режиму рада су корисни у случају неапсорбујућих узорака јер се ласерски зрак може фокусирати на малу површину. Мала површина озрачености (енгл. „spot“) омогућује квалитетно спровођење расејане светлости до спектрометра, а ако се користи већа снага побуде може се добити спектар са високим односом сигнал – шум.



Слика 4.4. Шематски приказ микро – Раман конфигурације коришћене у мерењима

Максимална снага озрачивања је ограничена прагом термалног оштећења узорка и зависи од његове термалне проводности.

У састав за Раманову спектроскопију још улазе спектрометар, детектор и оптички елементи за усмеравање упадног и расејаног зрака. На сл. 4.4 шематски је приказан микро – Раман уређај JobinYvon T64000 који је коришћен у највећем делу мерења на материјалима обухваћеним овом тезом. Монохроматска светлост из ласера пролази кроз систем огледала и сочива и фокусира се објективом микроскопа. Светлост расејана под углом од 180° („backscattering“) се сакупља истим објективом и системом огледала води у спектрометар. У спектрометру зрак пролази кроз више монохроматора и пада на CCD детектор („charged-coupled-device“) одакле се по положају на који зрак падне софтверски одређује његова таласна дужина и анализира компјутерским програмом. Када се мери Стоксово расејање (што најчешће и јесте случај) програм одузима енергију детектованих фотона од енергије упадних фотона (одређене таласном дужином извора), тако да је Раманов спектар приказан у релативним јединицама cm^{-1} (инверзним центиметрима). Енергија ексцитација је у овом случају дефинисана као таласни број („wavenumber“), тј. $1/\lambda$, где је λ таласна дужина. У зависности од области истраживања, енергија фонона ће се у даљем тексту називати „таласни број“, „учестаност“ или „енергија“.

За мерења акустичких модова нанокристала коришћен је макро – Раман уређај Jobin Yvon U1000, који ће бити приказан у поглављу 5.2.

4.2. Моделовање акустичких и оптичких модова у Рамановим спектрима нанокристала

У кристалима нанометарских димензија транслациона симетрија је нарушена на границама честица, што доводи до релаксације селекционих правила за Раманове спектре, као и до појаве различитих површинских вибрационих модова [40]. Спољашњи атомски слојеви мале честице често реагују са атомским групама из околине које припадају полазном материјалу, али и са нечистоћама или гасовитим молекулима. Као резултат претходног може доћи до реконструкције решетке, односно повећања честице која при том задржава оригиналну кристалну структуру, а с друге стране може доћи до стварања пасивационих слојева на површини честице који приликом термичке или хемијске

обrade доприносе стварању нових фаза и дају сопствене доприносе у вибрационим спектрима.

Неуређеност која је последица нарушења кристалне симетрије се може регистровати у Рамановим спектрима преко ширења Раманових модова. У том смислу, вибрациони Раманови модови кристалне решетке и либрациони Раманови модови молекулских кристала су осетљиви на губитак дугодометне уређености. Ширина других Раманових модова (површинских или од адсорбованих молекулских група) је осетљива на промене локалног кристалног поља, односно на краткодметно уређење у првој и другој атомској љусци [41]. Због нарушења дугодометне уређености нарушава се селекционо правило за Раманово расејање првог реда $\vec{q} \approx 0$ (где је $\vec{q}$ фононски таласни вектор) и у Рамановом процесу сада учествују и оптички фонони изван центра Брилуенове зоне. Раманови модови се због тога шире и постају асиметрични. На ширење оптичких модова у Рамановим спектрима утичу и дефекти, напрезање и расподела наночестица по димензијама, о чему ће бити речи у поглављу 4.2.2 о моделу фононског ограничења.

У Рамановом расејању првог реда у запреминским кристалима не учествују акустички фонони јер селекционо правило захтева да буде $|\vec{q}| \approx 0$, што у случају акустичких фонона, због облика њихове дисперзионе криве, значи и да је $\omega \approx 0$. Због веома малих учестаности, блиских нули, акустички фонони се не могу регистровати у Рамановим спектрима јер их заклања јако Рејлијево расејање. Акустички модови се појављују у Рамановим спектрима нанокристала због тзв. ефекта „пресавијања Брилуенове зоне“ [42], када у Рамановом расејању првог реда учествују и акустички фонони из остатка БЗ.

4.2.1 Модел еластичне сфере

Захваљујући интересантним ефектима који се јављају као последица просторне локализације електрона и фонона у нанокристалима, много пажње је посвећено испитивању особина нанокристала које зависе од њихове величине. Раманова спектроскопија даје могућност испитивања промене фонона са смањењем димензија честица материјала праћењем положаја, ширине и облика Раманових модова. У многим полупроводничким, металним и изолаторским

нанокристалним материјалима забележена је појава модова на ниским учестаностима, мањим од $\sim 60 \text{ cm}^{-1}$. Ови модови нису забележени у Рамановим спектрима волуминозних кристала и приписани су ограниченим акустичким фононима. Најчешћи приступ који се користи за моделовање Раманових спектра у опсегу ниских учестаности јесте примена модела еластичног континуума. Еластични сферни модел (ЕСМ) који је развио Лемб [43] описује осцилације хомогене еластичне сфере и примењује се на сферне наночестице уграђене у матрицу [44, 45] или на нанокристалне прашове [46], уз претпоставку да су честице приближно сферног облика. Према овом моделу, учестаност локализованог акустичког мода је обрнуто пропорционална димензији честице. Из тога следи да се величина наночестице може одредити из учестаности тзв. нискофреквентног (low-frequency) Рамановог мода.

Теорија која описује вибрације континуалног еластичног тела заправо описује дуго-таласне акустичке фононе који се простиру у идеалном запреминском кристалу. Једначина кретања изотропног тродимензионог еластичног тела, под претпоставком да је примењив Хуков закон, назива се Навијеова (Navier) једначина и може се записати на следећи начин:

$$\rho \ddot{\vec{u}} = (\lambda + 2\mu)\nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - \mu\nabla \times (\nabla \times \vec{u}), \quad (4.5)$$

где је $\vec{u}(\vec{r}, t) = \vec{u}(\vec{r})e^{-i\omega t}$ вектор помераја чвора кристалне решетке чији је вектор положаја $\vec{r}$ у тренутку t , λ и μ су параметри материјала, познати као Ламеове константе, а ρ масена густина. У случају кубне кристалне симетрије, Ламеове константе су у следећем односу са еластичним константама материјала: $\lambda + 2\mu = C_{11}$, $\lambda = C_{12}$ и $\mu = C_{44}$. Вредност трансверзалне брзине звука је: $v_T = \sqrt{\mu/\rho} = \sqrt{C_{44}/\rho}$, а вредност лонгитудиналне брзине звука је: $v_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho} = \sqrt{C_{11}/\rho}$. Ове величине фигуришу у једначини (4.5).

Једначина (4.5) се може записати и као:

$$-\omega^2 \vec{u} = v_L^2 \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - v_T^2 \nabla \times (\nabla \times \vec{u}), \quad (4.6)$$

где је $\vec{u} = \vec{u}(\vec{r})$.

У случају ограничења акустичких фонона у кристалу малих димензија (пречника мањег од 10 nm), гранични услови на површини кристала морају бити задати и замењени у једначинама записаним у сферним координатама, с обзиром на то да се претпоставља да су нанокристалне честице сферног облика. Општа решења за $\vec{u}(\vec{r})$ у сферним координатама, као и израз за радијалне компоненте тензора напрезања, $\vec{\sigma} \cdot \vec{e}_r$, у сферним координатама изведени су у прилогу 1.

Како су наночестице обично уграђене у други материјал (матрицу), морају се користити одговарајући гранични услови, тј. уколико је разлика у особинама два материјала (честице и матрице) велика, може се догодити да матрица блокира површинска кретања честице. Када се претпостави да је померај на површини честице једнак нули, све компоненте вектора $\vec{u}$ су једнаке нули добија се тзв. ригидни гранични услов.

Уколико особине матрице дозвољавају вибрације наночестице без ограничења, може се претпоставити да сила не делује на површину честице, тј. да је радијална компонента тензора напрезања на површини једнака нули. Овај услов је у потпуности испуњен у случају када нема окружујуће матрице око честице. С обзиром да су у случају нанокристалног праха честице слободне, тј. нису уграђене у матрицу, могу се усвојити гранични услови који подразумевају да нема напрезања на површини честице, тј. изрази за радијалне коомпоненте тензора напрезања (Д.11), (Д.12) и (Д.13) су једнаки нули на површини честице. Добијена решења за вектор помераја указују на постојање две врсте модова: некуплованих и куплованих. Код првих се кретање одвија само дуж $\vec{X}_{lm}$ правца, и ови модови одговарају торзионим модовима еластичне сфере са нултим напрезањем на површини. Друга врста модова, који се називају сфериодни, представља купловано радијално и трансверзално кретање и због тога се може рећи да су ови модови мешаног трансверзалног и лонгитудиналног карактера. Изражено преко бездимензионих променљивих, $\eta = \frac{\omega R}{v_T} = \frac{\omega d}{2v_T}$ и $\xi = \frac{\omega R}{v_L} = \frac{\omega d}{2v_L}$, где је d пречник честице, сфериодне вибрације задовољавају следеће једначине:

$$\frac{\text{tg}(\xi)}{\xi} = \frac{1}{1 - \left(\frac{v_L}{2v_T}\right)^2 \xi^2}, \quad l=0 \quad (4.7)$$

и

$$\begin{aligned} & \frac{\eta^2}{2} \left[(l-1)(2l+1) - \frac{\eta^2}{2} \right] j_l(\eta) j_l(\xi) + \left[\eta^2 - (l^2-1)(l+2) \right] \xi j_{l+1}(\xi) j_l(\eta) + \\ & \left[\frac{\eta^2}{2} - l(l-1)(l+2) \right] \eta j_l(\xi) j_{l+1}(\eta) + (l-1)(l+2) \xi \eta j_{l+1}(\xi) j_{l+1}(\eta) = 0 \end{aligned} \quad l>0. \quad (4.8)$$

Торзиони модови задовољавају једначине кретања:

$$j_{l+1}(\eta) - \frac{l-1}{\eta} j_l(\eta) = 0, \quad l>0. \quad (4.9)$$

За $l=0$ не постоји одговарајућа торзиона вибрација.

За свако l добија се серија решења $\eta(\xi)$, тзв. својствених решења. Како је

$$\omega = \frac{\eta v_T}{R} = \frac{2\eta v_T}{d} \quad \left(\omega = \frac{\xi v_L}{R} = \frac{2\xi v_L}{d} \right),$$

свако решење $\eta(\xi)$ одређује једну зависност $\omega = f(1/d)$. Бездимензиона решења једначина за сфероидне модове (4.7) и (4.8)

зависе од материјала преко односа v_T/v_L . Решења за торзионе модове (4.9) не

зависе од материјала. Сфероидни мод представља вибрацију са дилатацијом, док

је торзиона вибрација без дилатације. Фреквенције модова најнижег реда, $n=0$, за

$l=0,1$ одговарају површинском моду због тога што вектор помераја у овом случају

има велику амплитуду у близини површине. За $l>1$, $n=1$ је обично површински

мод (реф). Модови вишег реда, $n>1$, представљају запреминске вибрације.

Решења једначине (4.6) за сферу морају се трансформисати у складу са

иредуцибилним репрезентацијама тродимензионе ротационо-инверзне групе $O(3)$

које се обележавају као D_l^g и D_l^u . Сфероидни модови се трансформишу као D_0^g ,

D_1^u , $D_2^g, \dots$ репрезентације, а торзиони модови као D_1^g , D_2^u , $D_3^g, \dots$ репрезентације.

Раманов тензор који описује дипол-дозвољени прелаз се трансформише као D_0^g и

D_2^g репрезентације. Из претходног следи да су само сфероидни модови, $l=0$ и $l=$

2 Раман активни [47].

4.2.2 Модел фононског ограничења

Модел фононског ограничења (МФО) се користи за симулирање расподеле интензитета Рамановог расејања по енергијама у случају система који се састоји од веома малих сферних честица димензије L . Тада се очекује да ће таласна функција фонона бити ограничена услед нарушења транслационе симетрије и ово ограничење се описује раванским таласима карактеристичним за фонон у бесконачном кристалу, $\Phi(\vec{q}_0, \vec{r})$:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}), \quad (4.10)$$

помноженим са фактором ограничења $W(\vec{r}, L)$. Ако се за фактор ограничења узме Гаусова функција, онда ће у случају сферних нанокристала, пречника мањег од 10 nm бити:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) &= W(\vec{r}, d) \cdot \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}), \\ \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) &= W(\vec{r}, d) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}) \end{aligned} \quad (4.11)$$

где је $\Psi(\vec{q}_0, \vec{r})$ таласна функција ограниченог фонона, $u(\vec{q}_0, \vec{r})$ периодична функција са периодом решетке. Функција Ψ' представља суперпозицију својствених функција таласног вектора $\vec{q}$, у околини центра Брилуенове зоне са Фуријеовим коефицијентима, као тежинским факторима:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3\vec{q} \cdot C(\vec{q}_0, \vec{q}) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}), \quad (4.12)$$

при чему су Фуријеови коефицијенти дати изразом:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d^3\vec{r} \cdot \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}). \quad (4.13)$$

Таласна функција ограниченог фонона се може посматрати као суперпозиција Блохових таласних функција фонона у запреминским кристалима, различитих таласних вектора $\vec{q}$. Сваки члан у овој суперпозицији има свој коефицијент $C(\vec{q}_0, \vec{q})$ који одређује вероватноћу налажења фонона са квази-импулсом $\vec{q}$ у овој суперпозицији, и та вероватноћа износи $|C(\vec{q}_0, \vec{q})|^2$.

У случају фононске таласне функције, која представља суперпозицију својствених функција са векторима $\vec{q}$ центрираним око $\vec{q}_0$, Кемпбел и Фоше [48] су предложили тежинске функције које зависе од геометрије честице унутар које је ограничен фонон (Табела 4.2.1). Због нарушења дугодометног уређења у наноматеријалима, нарушава се селекционо правило за Раманово расејање првог реда $|\vec{q}| \approx 0$. Из тога следи да оптички фонони са таласним векторима из целе Брилуенове зоне (БЗ) који задовољавају релацију $\Delta\vec{q} \approx 1/L$ и таласним бројем $\omega(\vec{q})$ такође учествују у Рамановом расејању првог реда [42]. Што је димензија честице нанокристала мања, већи је утицај ових фонона. Ако претпоставимо да је вероватноћа Рамановог расејања на фонону ограниченом у нанокристалу (у случају Стоксовог процеса) пропорционална производу вероватноће налажења фонона са таласним вектором $\vec{q}$ и вероватноће креирања фонона са таласним бројем ω , интензитет Рамановог расејања ће бити:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_{BZ} (C(0, \vec{q}))^2 \frac{n(\omega) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (4.14)$$

где су $\omega_i(q)$ таласни бројеви са дисперзионе криве слободних фонона ($\omega_i(0) = \omega_0$ за $i = 1, \dots, m$, ако је m дегенерација), $n(\omega)$ попуњености вибрационих стања енергије ω , а Γ природна ширина Рамановог мода фонона у бесконачном кристалу. Интеграли се дуж целе БЗ, и сумира по свим њеним правцима.

У складу са Рихтеровом и Кемпбеловом феноменолошком теоријом [48, 49], за сферну честицу пречника L (видети Табелу 4.2.1) Гаусова функција ограничења износи $|C(0, \vec{q})|^2 = \exp(-q^2 L^2 / 8\beta)$, где је β јачина фононског ограничења тако да је Раманов интензитет у случају расејања на сферним нанокристалима димензије L троструким интегралом по БЗ:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (4.15)$$

Из формуле (4.15) се види да у случају бесконачног кристала ($L \rightarrow \infty$), расподела интензитета Рамановог мода $I(\omega)$ представља лоренцијан центриран на таласном броју ω са ширином Γ_0 .

Једначина (4.15) укључује поред утицаја дисперзије таласних вектора из целе Брилуенове зоне и утицај димензије наночестице, L . У модел фононског ограничења, тј. у ову једначину, могу да се укључе и други утицаји: расподела наночестица по димензијама, напрезање у наноматеријалу и анхармонијски ефекат услед промене температуре система.

Табела 4.2.1. Тежинске функције и коефицијенти у фононском моделу [48, 49].

Случај	Тежинска функција	Фуријеов коефицијент $ C(0,q) ^2$	Теж. коефицијент $W(r,L)$
Основно стање електрона у чврстој сфери	$\sin(\alpha r)/\alpha r$	$\frac{\sin^2(qL/2)}{(4\pi^2 - q^2 L^2)^2}$	$\frac{\sin(2\pi r/L)}{2\pi r/L}$
Таласи у средини са губицима	$\exp(-\alpha r)$	$\frac{1}{(16\pi^4 - q^2 L^2)^4}$	$\exp(-4\pi^2 r/L)$
Расподела великог броја малих кристала	$\exp(-\alpha r/L^2)$	$\exp(-q^2 L^2/16\pi^2)$	$\exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$

Јачина фононског ограничења (β) одговорна је за вредност амплитуде фонона на границама Брилуенове зоне и узима различите вредности у складу са граничним условима у различитим наноматеријалима. Карактеристичне вредности, познате из литературе, су $\beta=1$ у Рихтер-овом [49] и $\beta=2\pi^2$ у Кемпбеловом МФО [48]. Већа вредност фактора β доводи до већег померања и асиметричног ширења Рамановог мода у односу на положај и ширину овог мода у кристалном материјалу. При томе Раманов мод добијен помоћу Рихтеровог фононског ограничења ($\beta=1$) веома мало одступа од Рамановог мода у кристалном материјалу.

Како асиметрија Рамановог мода може да проистекне, не само из фононског ограничења услед учешћа фонона из целе Брилуенове зоне у Рамановом расејању, већ и из расподеле наночестица по димензијама, основна једначина МФО (4.15) је измењена, како би укључила утицај расподеле димензија наночестица и гласи [50, 51]:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^{\infty} \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} \quad (4.16)$$

Најједноставнија и у моделовању најчешће коришћена расподела наночестица је Гаусова. Под претпоставком сферне наночестице, функција расподеле наночестице $\rho(L)$ у интегралу једначине (4.16) узима облик Гаусове (или нормалне) статистичке дистрибуције у облику:

$$\rho(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(L - L_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.17)$$

где је L_0 централна вредност расподеле, а σ њена стандардна девијација. У овим израчунавањима, стандардна девијација се задаје посредно, преко ширине расподеле на половини висине (w), која за Гаусову расподелу има облик $w = 2\sigma\sqrt{\ln 4} = 2.355\sigma$.

Из резултата трансмисионе електронске микроскопије на различитим нанокристалним материјалима се види да је расподела честица по димензијама најчешће асиметрична, и то тако што је ширина леве стране криве расподеле у односу на положај максимума мања од ширине десне стране криве. Стога су за моделирање спектра CeO_2 и сродних нанокристалних прахова у овој тези коришћене асиметрична Гаусова расподела:

$$\rho(L) = \frac{C}{\sqrt{2\pi}\sigma} \left\{ [1 - h(L - L_0)] \exp\left(-\frac{(L - L_0)^2}{2\sigma_L^2}\right) + h(L - L_0) \exp\left(-\frac{(L - L_0)^2}{2\sigma_D^2}\right) \right\} \quad (4.18)$$

где је степ-функција дата као:

$$h(L-L_0) = \begin{cases} 0 & L < L_0 \\ 1 & L > L_0 \end{cases}.$$

L_0 је централна вредност (максимум) асиметричног гаусијана, σ је средња полуширина дефинисана као $\sigma = (\sigma_L + \sigma_D)/2$ (где су σ_L и σ_D стандардне девијације, које одговарају левој, односно десној страни асиметричне Гаусове криве), док је C област испод криве у нормализованој дистрибуцији. Стандардне девијације σ_L и σ_D се у прорачунима задају на исти начин као код симетричне Гаусове расподеле, тј. као одговарајуће ширине на половини максимума расподеле, w_L , односно w_D .

Са смањењем величине наночестице L услед ефекта микронапрезања у наноматеријалима је регистрована промена параметара решетке, а самим тим и запремине јединичне ћелије [52]. Дакле, напрезање утиче на параметре решетке, односно запремину јединичне ћелије, а тиме и на положај Рамановог мода, тако што се мод, који се налази на учестаности ω_i , помера за вредност $\Delta\omega_i$, која зависи од величине наночестице L . Померај Рамановог мода услед унутрашњег напрезања у наноматеријалу, $\Delta\omega_i(q, L)$, уводи се у МФО на следећи начин:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^\infty \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{\left(\omega - (\omega_i(q) + \Delta\omega_i(q, L))\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (4.19)$$

при чему је за кубну решетку [53]:

$$\Delta\omega_i(q, L) = -3\gamma_i(q)\omega_i(q)\frac{\Delta a}{a_0}, \quad (4.20)$$

где је $\Delta a = a - a_0$ релативна промена параметра решетке у односу на вредност у кристалу (a_0), а Гринајзенов (Grüneisen) параметар:

$$\gamma_i = -\frac{\Delta\omega_i(q)}{\omega_i(q)} \cdot \frac{V}{\Delta V} = -\frac{d \ln \omega_i(q)}{d \ln V} = \frac{B}{\omega_i(q)} \cdot \frac{d\omega_i(q)}{dP}. \quad (4.21)$$

B је модул еластичности у кристалу, а P је притисак. Позитиван знак промене константе решетке Δa указује на ширење решетке, а негативан на њено сажимање. С друге стране, промена параметра решетке може се повезати са деловањем хидростатичког притиска P и у случају кубне решетке износи $\Delta a/a = -P/3B$, где је B модул еластичности у кристалу [54]. На основу ове везе, два вида напрезања – сабијање и истезање повезани су са негативном односно позитивном релативном променом параметра решетке Δa .

Укључивањем неравномерне расподеле наночестица по димензијама у МФО, укључује се и промена параметра решетке на широј скали промене, чиме се моделује нехомогено напрезање („inhomogenous strain“), тј. одговарајуће ширење Рамановог мода, уз претпоставку да је напрезање унутар појединачне честице равномерно [53].

Уобичајено је у нанокристалном CeO_2 да се зависност параметра решетке a од величине наночестице представља аналитички, најчешће као нелинеарна функција [55]:

$$a(L) = a_0 \pm k / L^2, \quad (4.22)$$

или [56]:

$$a(L) = a_0 \pm k_1 \exp(-L/k_2) \quad (4.23)$$

где је a_0 вредност параметра решетке у кристалу, док су k , k_1 и k_2 параметри који дефинишу понашање кристалне решетке. Цунекава и сарадници [52] експериментално су установили повећавање параметра решетке са смањењем димензије наночестице код нанокристалног CeO_2 , што су касније потврдили и други аутори [57]. Ова појава се објашњава повећањем броја кисеоничних ваканција у наноматеријалу и присуством Ce^{3+} јона, који имају већи јонски радијус од Ce^{4+} [55, 58] што доводи до растезања решетке у нанокристалу који садржи више ваканција.

4.2.3 Анхармонијски ефекат

Хармонијска природа фонона, због које се представљају као квази – честице са бесконачним временом живота је апроксимација везана за развој укупне енергије кристалне решетке у ред по компонентама атомских помераја. Задржавање само линеарних и хармонијских чланова у овом развоју одређује хармонијску апроксимацију. Фонони тада представљају квантоване вибрације хармонијског осцилатора. Ако се у обзир узму и чланови вишег реда у развоју енергије, фонони престају да буду својствена стања вибрационог Хамилтонијана и уместо бесконачног имају коначно време живота τ , које је директно повезано са спектралном ширином фонона Γ (познатом као FWHM – “full-width at half-maximum”, тј. ширином линије фонона у енергетском спектру на половини максималног интензитета линије): $\Gamma \cdot \tau \approx 1$ [59].

Анхармонијски ефекат се увек јавља у реалним физичким условима које карактеришу коначна ненулта температура, притисак, постојање електромагнетног поља итд. Као директна последица промене јачине међуатомских интеракција следи промена вибрационих учестаности и времена живота фонона. Урачунавање чланова вишег реда у хамилтонијану кристала нарушава претпостављено бесконачно време живота фонона и доводи до интеракције између фонона. Оптички фонони размењују енергију са другим фононима што може да доведе до њиховог распада на неколико фонона нижих учестаности, тј. акустичних фонона или до расејања на термалним фононима. Промена учестаности оптичког фонона са температуром може се изразити као збир два члана, запреминског, Δ_E , и анхармонијског, Δ_A [60]:

$$\Delta\omega = \Delta_E + \Delta_A. \quad (4.24)$$

Запремински члан потиче од простог термалног ширења и износи [61]:

$$\Delta_E = \omega_0 \left\{ \exp \left[-3\gamma_i \int_0^T \alpha(T') dT' \right] - 1 \right\}, \quad (4.25)$$

где је α линеарни коефицијент термалног ширења, T температура, а γ_i је Гринајзенов параметар. Анхармонијски члан, Δ_A , потиче од фонон – фонон интеракција. Фонон – фонон интеракције које значајно утичу на вибрације кристала су процеси трећег реда (кубни) и четвртог реда (квартички), приказани

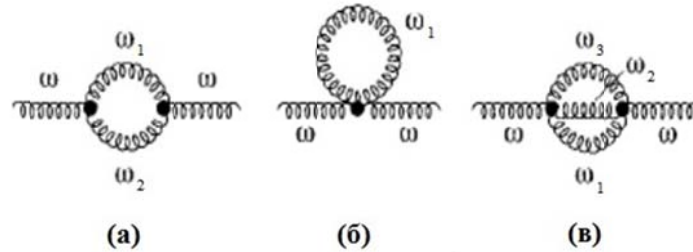
преко дијаграма сопствене енергије на сл. 4.5 [59]. Анхармонијски допринос учестаности фонона, Δ_A , ако се укључе анхармонијски чланови закључно са четвртим редом у развоју међуатомског потенцијала, износи [62]:

$$\Delta_A = \Delta_3 + \Delta_4 \quad (4.26)$$

$$\Delta_3(q, \omega) = -\frac{18\pi}{\hbar^2} \sum_{q_1, q_2, j_1, j_2} \left| V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 \\ j & j_1 & j_2 \end{pmatrix} \right|^2 P \left\{ \frac{(n_1 + n_2 + 1)}{\omega_1 + \omega_2 + \Omega} + \frac{(n_1 + n_2 + 1)}{\omega_1 + \omega_2 - \Omega} + \frac{(n_2 - n_1)}{\omega_1 - \omega_2 + \Omega} + \frac{(n_2 - 1)}{\omega_1 - \omega_2 - \Omega} \right\} \quad (4.27)$$

$$\Delta_4(q, \omega) = -\frac{96\pi}{\hbar^2} \sum_{q_1, q_2, j_1, j_2} \left| V \begin{pmatrix} 0 & q_1 & q_2 & q_3 \\ j & j_1 & j_2 & j_3 \end{pmatrix} \right|^2 \left[(n_1 + 1)(n_2 + 1)(n_3 + 1) - n_1 n_2 n_3 \right] \cdot P \left\{ \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 + \Omega} - \frac{1}{\omega_1 + \omega_2 + \omega_3 - \Omega} \right\} \quad (4.28)$$

Кубни чланови су описани једначином (4.27), док је између више кватернарних чланова изабран члан који је најважнији за опис понашања оптичког фонона у системима испитиваним у овој тези, и описан једначином (4.28).



Слика 4.5. Дијаграми сопствене енергије фонона на којима су представљени анхармонијски процеси трећег и четвртог реда.

Доминантни процеси трећег и четвртог реда у случају оптичких фонона су распад почетног фонона на два, односно три фонона нижих енергија, тим редом. Ови процеси су приказани на сл. 4.5 (а) и 4.5 (в). Код процеса трећег реда, осим поменутог распада фонона на два фонона (“down-conversion“) ниже енергије,

теоријски су могући и процеси у којима долази до апсорпције једног фонона и емисије фонона веће енергије (“up-conversion”), који су такође описани једначином (4.27), али су много мање вероватноће него први процеси. Слично важи за процесе четвртог реда. Доприноси “down-conversion” процеса спектралној ширини мода се могу изразити као [63]:

$$\begin{aligned} \Gamma = & \sum_{i,j} \Gamma_{ij} [(1+n(\omega_i))(1+n(\omega_j)) - n(\omega_i)n(\omega_j)] d_{\omega_i+\omega_j}(\omega) \\ & + \sum_{i,j,k} \Gamma_{ijk} [(1+n(\omega_i))(1+n(\omega_j))(1+n(\omega_k)) - n(\omega_i)n(\omega_j)n(\omega_k)] d_{\omega_i+\omega_j+\omega_k}(\omega) \end{aligned} \quad (4.29)$$

где су $n(\omega_i) = 1 / \left(\exp\left(\frac{\hbar\omega_i}{kT}\right) - 1 \right)$ бројеви попуњености одговарајућих фононских стања (исто важи и за j и k), Γ_{ij} и Γ_{ijk} средњи коефицијенти купловања, а $d_{\omega_i+\omega_j}(\omega)$ и $d_{\omega_i+\omega_j+\omega_k}(\omega)$ вредност двофононске, односно трофононске густине стања за енергију ω . Клеменс је предложио да су за оптичке фононе највероватнији процеси заправо распади на два ($\omega_i = \omega_j = \omega/2$) односно три акустичка фонона ($\omega_i = \omega_j = \omega_k = \omega/3$) једнаких енергија. У том случају изрази за енергију фонона и спектралну ширину фонона услед фонон-фонон интеракција су следећи:

$$\omega(T) = \omega_0 + C \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + D \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] \quad (4.30)$$

$$\Gamma(T) = A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] = \Delta\Gamma(T) , \quad (4.31)$$

где је ω_0 хармонијска енергија фонона на $T = 0$ К, а A , B , C , D су анхармонијске константе. Када се у обзир узме Клеменсова претпоставка, експоненцијални фактори су $x = \frac{\hbar\omega}{2kT}$ и $y = \frac{\hbar\omega}{3kT}$.

У једначину (4.19) за МФО се поред члана $\Delta\omega_i(q, L)$ у именилац додају и чланови $\Delta\omega(T)$ и $\Delta\Gamma(T)$ који представљају поправку узроковану анхармонијским ефектом.

4.3. Раманова спектроскопија оксидних нанопрахова

У овом поглављу ће бити представљени резултати Раманове спектроскопије нанопрахова CeO_2 , CeO_2 допираног са 15 % Gd, TiO_2 и TiO_2 допираног са различитим процентима La. Акустички Раманови модови у спектрима CeO_2 , TiO_2 и La- допираног TiO_2 су анализирани еластичним сферним моделом. Оптички Раманови модови у спектрима свих поменутих материјала су анализирани моделом фононског ограничења. Понашање Рамановог оптичког мода у Gd-допираном CeO_2 у зависности од температуре је испитивано помоћу анхармонијског моделовања учестаности и ширине овог мода.

4.3.1 Нискофреквентни Раманови модови у нанокристалном CeO_2

Раманов спектар S - CeO_2 нанопраха, добијеног самопропагирајућом синтезом на собној температури, снимљен је на собној температури, употребом линије Ar^+ ласера, $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ као побуде. У спектру је регистрован широк мод на ниској енергији који не одговара ниједном очекиваном или до сада регистрованом Рамановом моду CeO_2 (сл. 4.6). С обзиром на то да се мод налази у распону таласних бројева $(10 - 60) \text{ cm}^{-1}$, карактеристичном за ниско фреквентне модове регистроване у другим материјалима [46, 44] , ова спектрална структура је анализирана ЕСМ моделом.

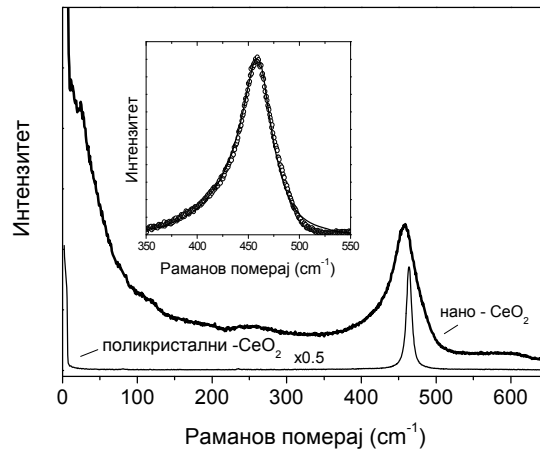
У сагласности са ЕСМ моделом, у експерименталним Рамановим спектрима CeO_2 очекује се присуство модова $l = 0$ и $l = 2$ серија. Због природе $l = 0$, $n = 0$ мода који је потпуно симетричан теорија предвиђа да сферични мод најниже енергије ($l = 0$, $n = 0$) треба да буде најинтензивнији од свих модова из серије $l=0$. Исто важи и за први квадруполарни мод ($l = 2$, $n = 0$) у серији $l = 2$.

CeO_2 је кубне кристалне структуре, због чега је претпоставка о изотропности важећа. Вредности еластичних константи за волуминозни кристал CeO_2 су $C_{11} = 4.03 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$, $C_{12} = 1.05 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ и $C_{44} = 0.6 \times 10^{11} \text{ N/m}^2$ [11] и у недостатку измерених вредности константи за нанокристал користимо ове вредности. Масена густина запреминског кристала CeO_2 је 7300 kg/m^3 . Трансверзална брзина звука је: $v_T = \sqrt{\mu / \rho} = \sqrt{C_{44} / \rho} = 2890 \text{ m/s}$. Лонгитудинална

брзина звука је: $v_L = \sqrt{(\lambda + 2\mu)/\rho} = \sqrt{C_{11}/\rho} = 6600 \text{ m/s}$. Из једначина (4.7), (4.8) и (4.9) су израчунате вредности $\eta(\xi)$ за сфероидне (SPH) и торзионе (TOR) модове у CeO_2 и приказане у Табели 4.3.1.

Зависности таласног броја (Рамановог помераја) од инверзног полупречника честице, израчунате коришћењем вредности из Табеле 4.3.1 за пет најнижих енергијских нивоа, ($l=2, n=0$; $l=2, n=1$; $l=0, n=0$; $l=2, n=2$ и $l=0, n=1$), приказане су на сл. 4.7. Важно је напоменути везу између таласног броја и енергије која се добија директно као решење једначина ЕСМ модела:

$$\omega_{\text{in}}^R = \frac{\omega}{2\pi c} = \frac{\xi v_L}{\pi c d} = \frac{\eta v_T}{\pi c d} \quad (4.32)$$



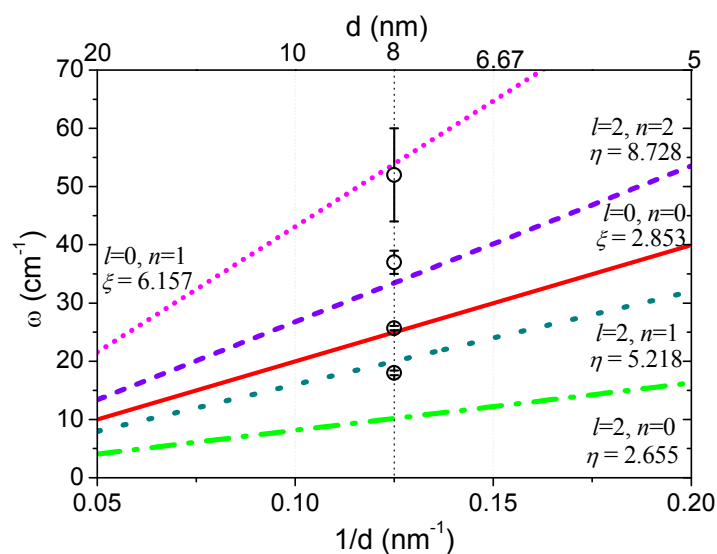
Слика 4.6. Раманови спектри нано и поликристалног (волуминозног кристала) CeO_2 . Уметнута слика: експериментални (празни кружићи) и израчунати (пуна линија) CeO_2 Раманови спектри у спектралном опсегу $350\text{--}550 \text{ cm}^{-1}$.

Најинтензивнији мод са сл. 4.8 на $\sim 25.7 \text{ cm}^{-1}$, одговара сферичном моду ($l=0, n=0$). Као што је раније напоменуто, својствена решења једначине (4.6) представљају зависности енергије од пречника сферне честице и могу се користити за процену величине честице. Пречник честице који одговара таласном броју 25.7 cm^{-1} , ако се гледа решење за $l=0, n=0$: $\xi = 2.853$, је 7.8 nm . Приказане криве представљају својствена решења из Табеле 4.3.1, за сфероидне модове у

апроксимацији површине слободне од напрезања. Симболи представљају експерименталне вредности таласног броја из снимљеног Рамановог спектра.

Табела 4.3.1. Израчунате вредности $\eta(\xi)$ за сфероидне (SPH) и торзионе (TOR) модове у CeO_2 . $v_L = 6600 \text{ m/s}$ и $v_T = 2890 \text{ m/s}$ (реф).

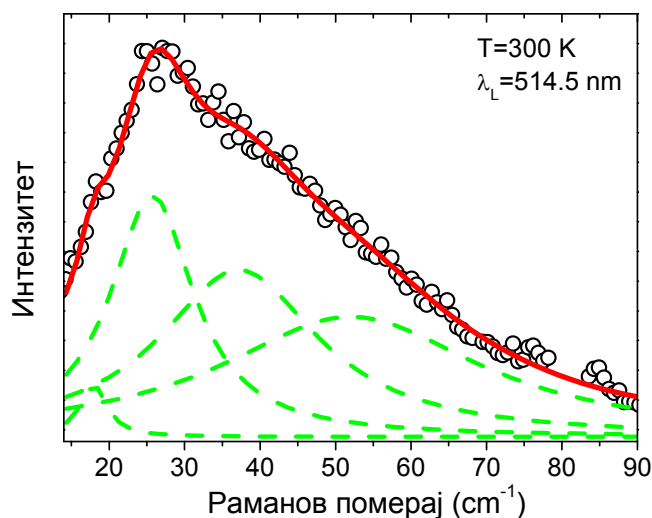
SPH			TOR		
L	N	ξ	L	N	η
0	0	2.853			
	1	6.157			
	2	9.342			
	N	η		N	η
1	0	3.685	1	0	5.763
	1	7.346		1	9.095
	2	9.745		2	12.323
2	0	2.655	2	0	2.501
	1	5.218		1	7.136
	2	8.728		2	10.515



Слика 4.7. Зависност нискофреквентног Рамановог мода од инверзног пречника наночестице CeO_2 .

Вредност 7.8 nm, добијена применом ЕСМ рачуна у анализи експерименталних података је у одличној сагласности са вредности средње димензије честице од 8 nm одређене из МФО модела. Ово се може узети као дефинитивна потврда претпоставке да мод таласног броја 25.7 cm^{-1} представља сферични мод ($l=0, n=0$) у нанопраху CeO_2 .

Према ЕСМ моделу, таласни број мода $l=2, n=0$ је очекиван на 10 cm^{-1} за честицу величине 8 nm, али нажалост због јаког Рејлијевог расејања, овај се мод не може експериментално регистровати. Једнака неодређеност је присутна код одређивања положаја $l=2, n=1$ вибрационог мода, који се очекује на 20 cm^{-1} (деконволуција Лоренцијаном даје вредност 18 cm^{-1}).



Слика 4.8. Нискофреквентни Раманов спектар CeO_2 наночестица (празни кружићи).

Пуном линијом је представљен збирни фит спектра Лоренцовим профилем.

Наредни модови у експерименталном спектру могу се приписати $l=2, n=2$ и $l=0, n=1$ својственим решењима са таласним бројевима 37.2 cm^{-1} and 52.0 cm^{-1} , тим редом. Може се приметити да су ови таласни бројеви блиски вредностима израчунатим из одговарајућих својствених решења за пречник честице од 8 nm. Из прорачуна у раду [64] следи да интензитети модова у свакој серији опадају брзо са повећањем вредности n . Ово је додатни разлог за претходно упаривање модова са својственим решењима. Овде је претпостављено да свака честица

вибрира са фреквенцијом која омогућава успостављање везе између облика Раманове линије и облика расподеле честица по димензијама. Ширење свих модова регистрованих у експерименту потиче од расподеле честица по димензијама. Ширење је такође дефинисано нагибима кривих које представљају својствена решења (сл. 4.7). Због тога се очекује да мод $l = 0, n = 0$ буде најужи, а мод $l = 0, n = 1$ најшири, као што је потврђено деконволуцијом Рамановог спектра. Пречник који одговара максималном интензитету у ниско фреквентном Рамановом спектру не представља средњу вредност пречника честице у нанопраху [65], већ је нешто мањи од њега. Ова разлика је одређена ширином расподеле честица.

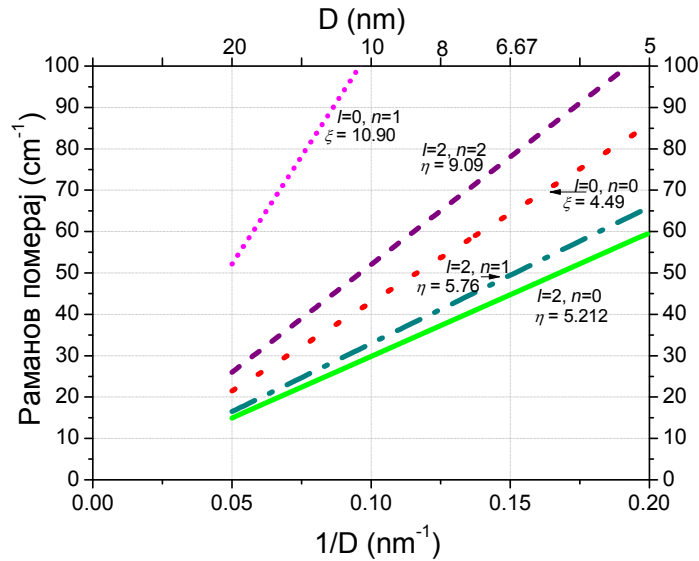
4.3.2 Нискофреквентни Раманови модови у нанокристалном TiO_2 допираном лантаном (La)

Полазећи од обрнуте пропорционалности енергије акустичког фонона и пречника наночестице која следи из ЕСМ појавила се идеја о пресликавању фононског енергијског спектра на расподелу честица по величини. Тако би се, полазећи од Раманових спектра у нискофреквентној области, могла одредити расподела величине наночестица. Раманово расејање на ограниченим акустичним вибрацијама у ниско–фреквентном делу спектра, регистровано у наночестицама анатас TiO_2 и анатас TiO_2 допираног са 1%, 3% и 5% La, синтетисаним сол – гел методом, искоришћено је за процену расподела честица у датим праховима. Раманови спектри су снимљени на систему за макро – Раман спектроскопију, при чему је као побуда коришћена ласерска линија $\lambda = 514.5 \text{ nm}$ Ar^+ ласера. Структура у нискофреквентном делу спектра је анализирана ЕСМ моделом. Нехомогено ширење спектра као последица неравномерне расподеле честица по димензијама је додатно укључено у модел на следећи начин.

Интензитет Рамановог расејања на малим честицама нанопраха се може изразити формулом [66]:

$$I(\tilde{\omega}) = A \frac{n(\tilde{\omega})}{\tilde{\omega}} C(\tilde{\omega}) g(\tilde{\omega}), \quad (4.33)$$

где је $\tilde{\omega} = \frac{\omega}{2\pi c}$ Раманов померај, односно таласни број одговарајуће вибрације, пропорционалан учестаности ω која фигурише у једначинама ЕСМ модела из поглавља 4.2.1, $n(\tilde{\omega})$ Бозе – Ајнштајнов фактор, $C(\tilde{\omega})$ фактор купловања вибрације и ЕМ зрачења, $g(\tilde{\omega})$ густина стања и A константа скалирања. Када би све честице биле исте димензије, Раманов спектар би се састојао од дискретних пикова према ЕСМ моделу. Међутим, како у нанопраху постоји расподела честица по величини, енергетски спектар ће имати густину стања $g(\tilde{\omega})$ која одражава чињеницу да свака честица осцилује са учестаношћу обрнуто пропорционалној свом пречнику $\tilde{\omega} \sim 1/D$. Под претпоставком да $I(\tilde{\omega})$ одражава један вибрациони мод (l, n) , важиће релација [65]: $g(\tilde{\omega}) = N(D = \beta_{ln} / \tilde{\omega})$, где је $N(D)$ расподела честица по величинама, а β_{ln} константа пропорционална својственим решењима $\eta(\xi)$ за одговарајуће серије (l, n) . У раду Монтање и сарадника [64] је показано да је фактор купловања вибрације и зрачења обрнуто пропорционалан вибрационој учестаности: $C(\tilde{\omega}) \sim \frac{1}{\tilde{\omega}}$ за мале сферне честице.



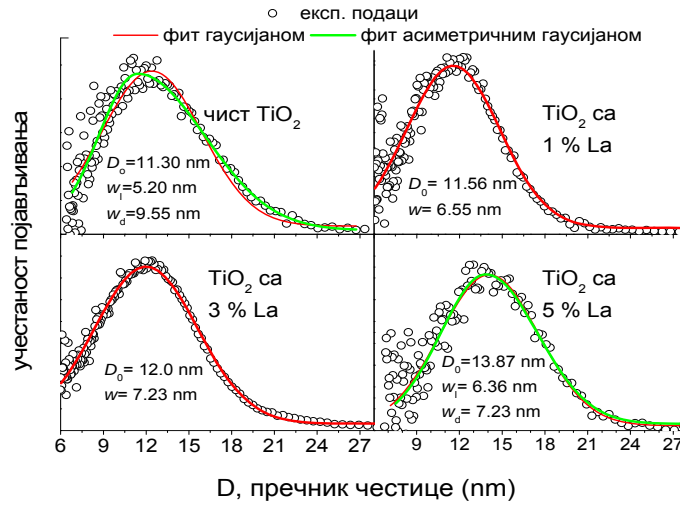
Слика 4.9. Зависност нискофреквентног Рамановог мода од инверзног пречника наночестице TiO_2 .

Полазећи од експерименталног спектра $I(\tilde{\omega})$ математичким трансформацијама израза (4.33) се може добити $g(\tilde{\omega})$ [65] :

$$g(\tilde{\omega}) \sim \frac{I(\tilde{\omega})\tilde{\omega}^2}{(n(\tilde{\omega})+1)} \quad (4.34)$$

Ако се претпостави да је мод који је снимљен у Рамановом спектру управо $l=0, n=0$ мод, који има највећу вероватноћу појављивања важиће $g(\tilde{\omega}) = N(D = \beta_{00} / \tilde{\omega})$.

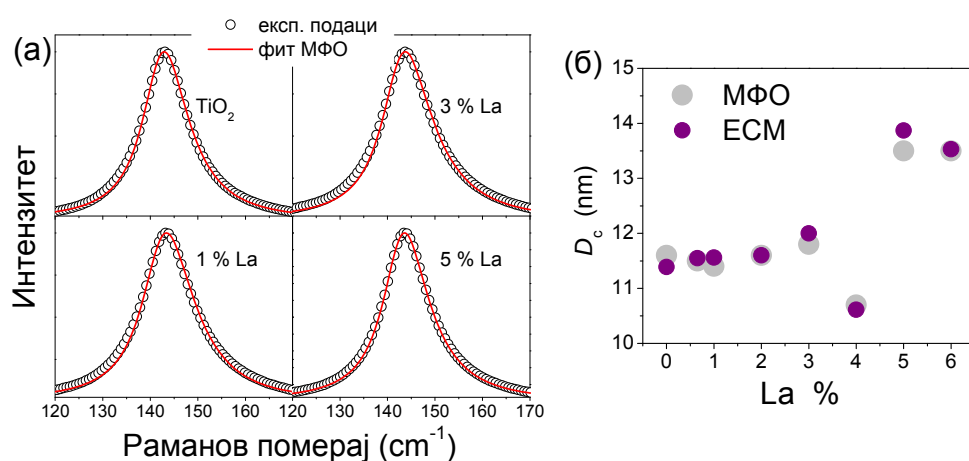
У решавању једначина ЕСМ модела су коришћене вредности лонгитудиналне и трансверзалне брзине звука за рутил TiO_2 су коришћене у рачуну: $v_L = 9017 \text{ m/s}$, $v_T = 5394 \text{ m/s}$, због недостатка експерименталних вредности за анатас фазу TiO_2 . Првих неколико решења за серије $l=0$ и $l=2$ је приказано на сл. 4.9.



Слика 4.10. Расподеле честица по димензијама у чистом и La – допираном TiO_2 , процењене из ниско фреквентних Раманових спектра.

На сл. 4.10. су приказане зависности $g(\tilde{\omega}) = N(D = \beta_{00} / \tilde{\omega})$ добијене применом једначине (4.34) на експерименталне Раманове спектре TiO_2 и TiO_2 допираног са 1%, 3% и 5% La. Следеће расподеле честица по величини: Гаусова - $N(D) \sim \exp(-(D - D_0)^2 / 2\sigma^2)$, лог - нормална - $N(D) \sim \exp(-(\ln(D/D_0))^2 / 2\sigma^2)$ и асиметрична Гаусова (дата једначином (4.18)) су коришћене за фитовање $N(D)$

добијених описаном процедуром, пошто су ове расподеле честе у наноправовима. Најбоље резултате је дала примена асиметричног Гаусовог профила, па су резултати фита приказани на сл. 4.10. Параметри ових фита су: D_c - пречник честице са највећим бројем појављивања у расподели, w - полуширина симетричног гаусијана, а w_L и w_D лева и десна полуширина асиметричног гаусијана ($w_{L/D} = 2\sigma_{L/D} \sqrt{\ln 4}$). Потребно је нагласити да је вредност D_c једнака средњем пречнику честице D_0 у симетричној Гаусовој расподели, што је случај код TiO_2 допираних са 1% La ($L_c = L_0 = 11.6 \text{ nm}$). У наноправовима се D_c и D_0 разликују, као што је случај код чистог TiO_2 ($D_c = 11.3 \text{ nm}$, $D_0 = 13 \text{ nm}$).



Слика 4.10. (а) МФО фитови E_g мода у чистом и допираним TiO_2 . (б) Пречник честице са највећим бројем појављивања у расподели честица по димензијама добијен моделом ЕСМ (љубичасти кружићи) и моделом МФО (сиви кружићи) у зависности од моларног удела % La у допираним TiO_2 наноправовима.

Интензитети $E_{g(1)}$ вибрационог Раман мода у чистом и La – допираним TiO_2 су израчунати уз помоћ МФО модела. Расподеле честица добијене ЕСМ моделом (сл. 4.9) су коришћене као полазне расподеле у МФО моделу. Зависност вредности пречника D_c с највећим бројем појављивања у расподели од садржаја La у испитиваним узорцима је приказана на сл. 4.10. Вредности D_c у расподелама које су коришћене у МФО моделу (сиви кружићи) су у веома доброј сагласности са одговарајућим вредностима L_c у расподелама добијеним ЕСМ моделом

(љубичасти кружићи), што потврђује оправданост примене ЕСМ модела у анализи Рамановог спектра нанопрахова La – допираног TiO_2 . Вредности средњег пречника честице процењене из Раманових спектра су мало веће од вредности добијених из дифракционих спектра (видети сл. 3.4), што може бити последица присуства мале концентрације кристалита брукита у праховима.

4.3.3 Микроструктурне промене у одгреваним $\text{CeO}_{2-\delta}$ нанокристалима

Нанокристални CeO_2 је познат по својој јонској проводности и израженом капацитету за складиштење кисеоника. Обе особине су директна последица присуства значајне концентрације кисеоничних ваканција. Као што је раније речено ваканције и прерасподела наелектрисања коју изазивају утичу на промене микронапрезања, електронске структуре, магнетних и других особина нестехиометријског $\text{CeO}_{2-\delta}$. Због тога је за материјале на бази CeO_2 изузетно значајно да се суштински разуме утицај величине кристалита, морфологије и дефектних стања, који заједно одређују транспорт кисеоничних јона кроз материјал и функционалне особине ових система. Од посебног значаја су утицај микроструктуре и величине честица на успешну примену CeO_2 с обзиром на то да реакције на границама зрна и значајна анихилација носилаца наелектрисања у анизотропним наносистемима могу изразито да промене редокс/транспортне особине материјала. Нестехиометрија при нормалним атмосферским условима је много израженија у нанокристалном $\text{CeO}_{2-\delta}$, због наглог пораста односа површине и запремине нанокристала што смањује енергију формирања кисеоничних ваканција близу површине честице. Са одгревањем нанопрахова долази до агрегације наночестица и формирања већих честица, али и до „попуњавања“ ваканција кисеоником из атмосфере. Како су радне температуре горивних ћелија на бази CeO_2 из опсега (400 - 600) ° C, важно је разграничити ефекат раста честице од ефекта микронапрезања при одгревању нанокристалног $\text{CeO}_{2-\delta}$ до ових температура.

При формирању ваканција електрони који преостају након отпуштања кисеоника из решетке могу да се локализују на јонима церијума у близини насталих ваканција и да редукују Ce^{4+} у Ce^{3+} стање. Ови додатни електрони могу

да се локализују на јонима церијума који су први или други најближи суседи ваканција [67, 68], док је такође могуће да се неки електрони локализују на кисеоничним ваканцијама [69]. Као што је већ речено у поглављу 4.3.2, промена параметра решетке је уско повезана са концентрацијом јона у $\text{CeO}_{2-\delta}$, тако да ће ова веза бити искоришћена за праћење промена микронапрезања у овом материјалу, са одгревањем.

У том смислу, испитиване су микроструктурне промене $\text{CeO}_{2-\delta}$ узорака одгrevаних на температурама 200 – 500 °C и охлађених до собне температуре. Компаративна анализа дифракционих и Раманових спектра је коришћена за анализу ефекта раста честице материјала и промене вредности напрезања.

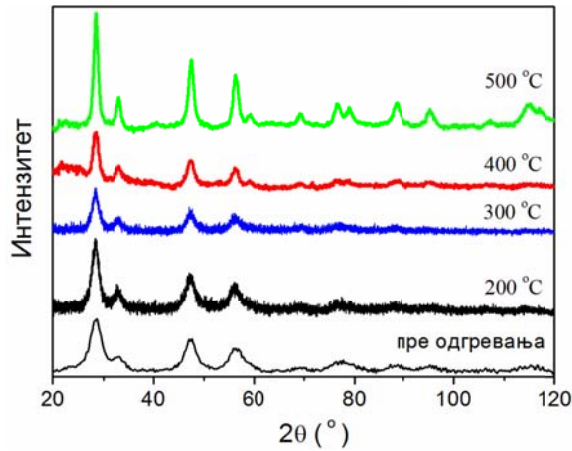
Четири узорка $\text{CeO}_{2-\delta}$ (Ц2- Ц5) синтетисана SPRT методом су одгrevана редом до температура 200/300/400/500 °C и затим охлађена до собне температуре. Узорци су одгrevани у LinkamTS 1500 микроскопској ћелији. Охлађени узорци су карактерисани XRPD методом и Рамановом спектроскопијом. XRPD (дифракција X – зрака на праховима) мерења су вршена на StoeSTADIMP дифрактометру (Cu- $\text{K}\alpha_1$ -зрачењем), у Браг-Брентано („Bragg-Brentano“) геометрији, са Ge монохроматором примарног зрака и линеарним PSD детектором. Подаци су сакупљани са кораком 0.01° у 2 θ угаоном опсегу (20 – 120)° користећи „stepscan“ мод и експозицију од 80 s. Функција која описује инструменталну резолуцију је добијена параметризацијом профила дифракционих спектра добро кристализованог CeO_2 праха према процедури коју су предложили Балзар и сарадници [70]. Раманови спектри су снимљени на собној температури.

Спектри одгrevаних узорка $\text{CeO}_{2-\delta}$ добијени дифракцијом X-зрака приказани су на сл. 4.11, заједно са спектром неодгrevаног $\text{CeO}_{2-\delta}$. Ширење дифракционих пикова је анализирано методом интегралних ширина да би се добила информација о величини кристалита и микронапрезању. Два програма су коришћена за моделовање дифракционих спектра, Fullprof [71] и Breadth [72]. Помоћу Fullprof програма је анализирано ширење дифракционе линије. Величина кристалита и напрезање се могу израчунати за сваку рефлексију X-зрака помоћу израза:

$$l(\text{\AA}) = \frac{1}{\beta_{\text{size}}}(\text{\AA}), \quad (4.35)$$

$$S_{\max} = \frac{\beta_{\text{strain}} d_{\text{hkl}}}{2} \quad (10^{-4}), \quad (4.36)$$

где је l величина кристалита, $S_{\max}$ максимално напрезање, β_{size} и β_{strain} су доприноси ширењу дифракционог пика који потичу од величине кристалита и напрезања, а d_{hkl} је растојање између кристалних равни (hkl).

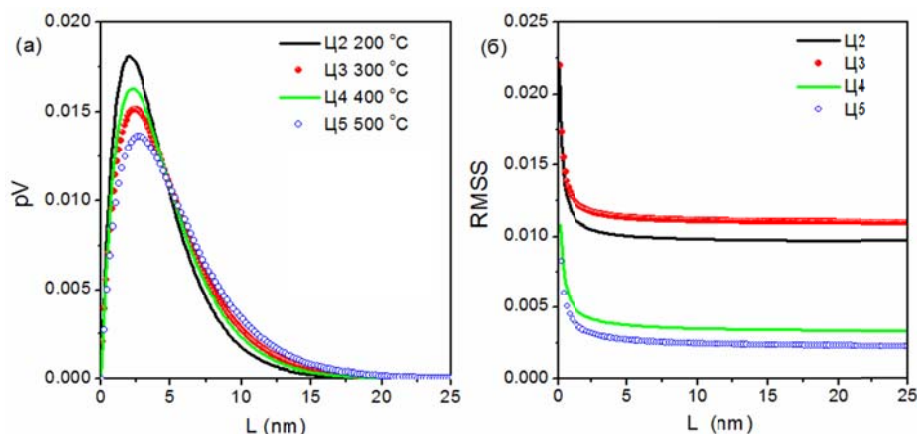


Слика 4.11. Дифракциони спектри Х-зрака на неодгреваном CeO_{2-x} и одгреваним CeO_{2-x} узорцима.

Напрезање израчунато помоћу Fullprof програма одговара $\frac{1}{4}$ видљивог напрезања („apparent strain“) како су га дефинисали Стокс и Вилсон [73]. То је тзв. максимум (горња граница) напрезања, који је константним фактором повезан са кореном средњег квадрата напрезања („root-mean-square-strain“, RMSS). Полазећи од вредности за β_{size} и β_{strain} добијених моделовањем спектра одређене су средње вредности за димензију кристалита и максимално напрезање, усредњене по свим правцима у реципрчном простору.

Ширење дифракционих пикова је анализирано и помоћу програма Breadth. Овај програм рачуна микроструктурне параметре Ворен-Авербаховом методом и упрошћеном методом интегралних ширина [74, 35]. Ширење дифракционих пикова $h00$ ($h = 2, 4, 6$), $hh0$ ($h = 2, 4$) и hhh ($h = 1, 2, 3$) је анализирано. Улазни подаци за програм Breadth, као што су параметар решетке, положаји пикова ($2\theta_{\max}$), ширине пикова (FWHM) и Лоренц/Гаус компоненте (η) су добијени из програма Fullprof. Добијене вредности за средњу димензију кристалита и средње напрезање су сумирани у табели 4.3.2. Расподела величине кристалита и RMSS су

представљени на сл. 4.12. Приметно је да са одгревањем, расподела кристалита по димензијама остаје приближно константна, док RMSS опада са порастом температуре одгревања, а параметар решетке се смањује.



Слика 4.12. (а) Расподела кристалита по димензијама, (б) расподела RMSS одгrevаних CeO_2 узоракa.

Табела 4.3.2 Параметар решетке a , средње напрезање, средња величина кристалита и процењени коефицијент нестехиометрије (δ) за $\text{CeO}_{2-\delta}$ одгrevане на различитим температурама. Вредности у заградама представљају стандардне девијације.

#	T ($^\circ\text{C}$)	a (nm)	Средње напрезање (%)	Средња величина кристалита (nm)	Коефицијент нестехиометрије (δ)
Ц2	200	0.542640(47)	1.07(7)	4.1(3)	0.029
Ц3	300	0.542278(57)	1.10(8)	4.9(3)	0.021
Ц4	400	0.542061(43)	0.43(5)	4.5(3)	0.017
Ц5	500	0.541435(19)	0.32(4)	5.7(4)	0.006

Ако се претпостави да су на нижим температурама одгревања Ce^{4+} јони редуковани у Ce^{3+} јоне, Ce_2O_3 се може сматрати допантом у CeO_2 решетки. За малу концентрацију Ce_2O_3 може се применити Вегардово правило и параметар решетке CeO_2 ће у том случају линеарно зависити од концентрације допанта (тј. присутног Ce_2O_3). На основу претходног Хонг и Виркар [75] су установили

емпиријску релацију између параметра решетке a и коефицијента нестехиометрије δ у церијум диоксиду, који фигурише у формули $\text{CeO}_{2-\delta}$:

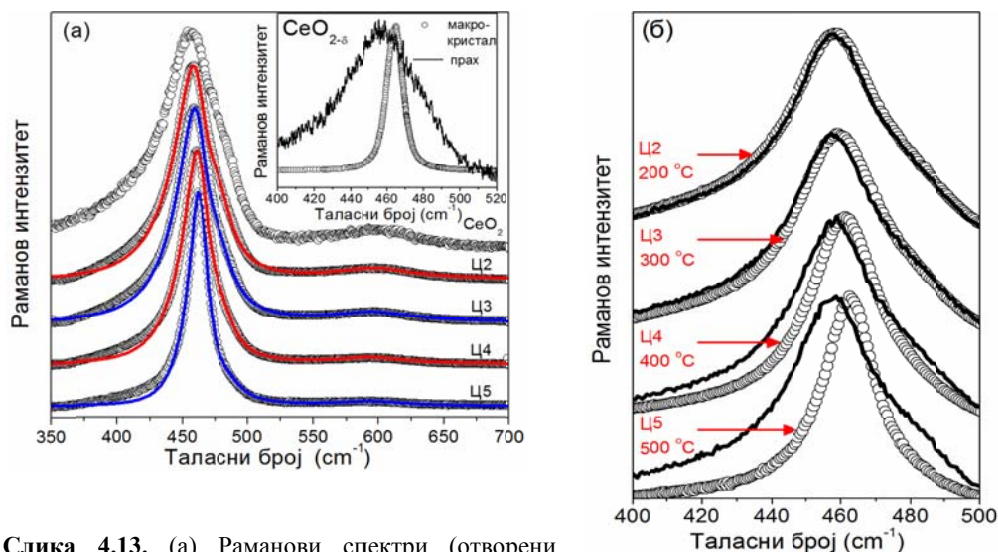
$$a = 0.54113 \text{ nm} + \delta \cdot 5.580 \cdot 10^{-2} \text{ nm}. \quad (4.37)$$

Коефицијент нестехиометрије, δ , дефинише удео кисеоничних ваканција и што је његова вредност већа, већа је и концентрација Ce^{3+} јона, тако да је највећа концентрација присутна у узорку Ц2, а затим опада са повећањем температуре одгревања (видети Табелу 4.3.2). Коефицијенти нестехиометрије, добијени из релације (4.37) су приказани у Табели 4.3.2.

Раман спектри одгrevаних узоракa CeO_2 су снимљени на собној температури, користећи ласерску линију $\lambda=514 \text{ nm}$ као побуду. У неодгrevаном CeO_2 Раманов F_{2g} мод се налази на положају $\sim 458 \text{ cm}^{-1}$, померен ка нижим таласним бројевима у односу на вредност за волуминозни кристал (видети сл. 4.13) и асиметричан је. У одгrevаним узорцима положај мода варира од $\sim 458 \text{ cm}^{-1}$ за узорак Ц2 до $\sim 462 \text{ cm}^{-1}$ за узорак Ц5. Са порастом температуре одгревања F_{2g} мод се сужава и помера ка вишим енергијама, а његова асиметрија се смањује у односу на спектар неодгrevаног узорка. Ово понашање је приказано на сл. 4.13 (б). Такође је уочљиво да се за ниже температуре одгревања (испод $400 \text{ }^\circ\text{C}$) Раманови спектри не разликују битно од спектра неодгrevаног узорка, док са даљим порастом дате температуре разлика између одгrevаног и неодгrevаног узорка постаје значајна.

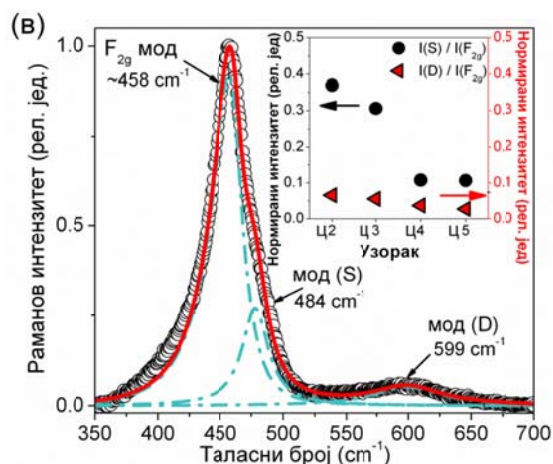
Треба напоменути да се у Рамановим спектрима неодгrevаног и одгrevаних узоракa могу уочити два додатна мода. Мод D, на положају $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ представља локалне вибрације узроковане присуством кисеоничних ваканција [76, 77]. Други мод (S), на положају $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ се може приписати површинском моду који се појављује у веома малим нанокристалима [78, 79] и чија енергија лежи између инфрацрвено (ИЦ) активних TO и LO модова [80].

Појава ИЦ активног мода у Рамановом спектру се може објаснити нарушењем дугодометног уређења у малим кристалитима и њиме узрокованом релаксацијом селекционих правила.



Слика 4.13. (а) Раманови спектри (отворени кружићи) неодгреваног и одгреваних CeO_{2-x} узорака (Ц2-Ц5), заједно са фитованим спектрима (пуне линије) употребом МФО. Уметнута слика: Раманови спектри волуминозног и нанометарског CeO_{2-x} .

(б) Раманови спектри неодгреваног CeO_{2-x} (пуна линија) и одгреваних узорака (Ц2-Ц5) (отворени кружићи, мерени након хлађења до собне температуре).

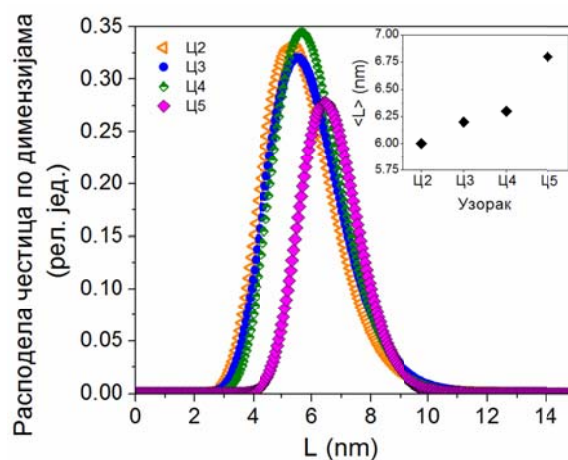


(в) Раманов спектар узорка Ц2 (отворени кружићи) фитован моделом МФО и Лоренцовим профилем (фитови приказани испрекиданим линијама, а кумулативни фит пуном црвеном линијом). Нормирани интензитет S(D) мода је приказан у уметнутој слици.

Ова два Раманова мода су фитована Лоренцовим профилем. Параметри фита – нормирани интензитети ($I(S, D)/I(F_{2g})$), и енергије (E_S, E_D) S и D Раманових модова су приказани у Табели 4.3.3. Раман спектри F_{2g} мода у одгреваним узорцима су фитовани МФО моделом. На сл. 4.13 (в) је приказан Раманов спектар узорка Ц2 заједно са фитом моделом МФО и Лоренцовим профилем, а на уметку исте слике је представљена промена нормираних интензитета S и D модова у

одграваним узорцима. Интензитет (S) мода опада са порастом величине честица чиме испуњава други услов за класификацију мода као површинског [78]. Интензитет (D) мода такође опада, али нешто спорије, што води до закључка да се концентрација кисеоничних ваканција смањује у узорцима Ц4 и Ц5, што је у сагласности са XRPD резултатима.

Промена F_{2g} Рамановог мода код одграваних узорака може се објаснити порастом величине честице са одгревањем или опадањем микронапрезања, одговорног за раст параметра решетке. Да би се раздвојила ова два утицаја, Раманови спектри одграваних узорака су фитовани моделом фононског ограничења (МФО). У моделовању Раманових спектра коришћена је лог-нормална расподела честица по димензијама, с обзиром да експериментални подаци показују да је ова расподела најчешћа код нанокристала добијених хемијским методама. На сл. 4.14 су представљене одговарајуће расподеле честица и средњи пречник честице које су, пошто су уврштене у МФО, дале најбоље фитове.



Слика 4.14. Расподеле честица по величини, коришћене у моделирању Раманових спектра узорака Ц2-Ц5 помоћу МФО. Уметнута слика: Промена средњег пречника честице у одграваним узорцима, добијена из МФО.

Вредности средњег параметра решетке добијене XRPD анализом су коришћене за моделовање зависности параметра решетке од пречника честице, која фигурише у МФО. Параметри решетке су моделовани функцијом

$\alpha = a_0 + k_l \cdot \exp(-L/k_2)$, са фиксираним параметром $k_l = 0.042$ nm, и слободним параметром k_2 који је узимао вредности од 1.67 nm до 1.27 nm за различите узорке. Параметар k_2 одражава промену концентрације Ce^{3+} јона и посредно концентрацију кисеоничних ваканција по одгревању, које директно утичу на смањење параметра решетке CeO_2 , као што је потврђено XRPD резултатима.

У табели 4.3.3 су приказани параметри фита помоћу МФО, L_0 је пречник честице који одговара максимуму расподеле честица по величини, α је фактор ограничења повезан са геометријским обликом и величином кристалита, w је ширина (лог-нормалне) расподеле честица. L_0 се подудара са средњим пречником честица $\langle L \rangle$ само у случају када је расподела симетрична, а како је наведена расподела асиметрична, ове две вредности се разликују. Вредности $\langle L \rangle$ су представљене у табели 4.3.3.

Табела 4.3.3. Параметри добијени из фитова МФО и Лоренцовим профилем Раманових спектра узорка Ц2-Ц5.

	L_0 (nm)	α	w	$\langle L \rangle$ (nm)	$I(S)/I(F_{2g})$	E_S (cm^{-1})	$I(D)/I(F_{2g})$	E_D (cm^{-1})
Ц2	5.6(2)	11(2)	0.22(2)	6.1(3)	0,37(6)	478(3)	0,07(2)	598(3)
Ц3	5.8(2)	11(2)	0.22(2)	6.2(3)	0,31(6)	478(3)	0,05(2)	596(3)
Ц4	5.9(2)	10(2)	0.20(2)	6.3(3)	0,11(9)	480(3)	0,04(2)	594(3)
Ц5	6.5(2)	8(2)	0.16(3)	6.8(3)	0,11(9)	484(3)	0,03(2)	594(3)

Просечна димензија честице температурски третираних узорка, добијена из МФО рачуна је приближно иста. Из овога следи да допринос ефекта величине честице уоченим променама Раманових спектра одгrevаних $\text{CeO}_{2-\delta}$ узорка није толико значајан. Добијени резултати за средњу димензију честице се слажу у великој мери са XRPD анализом, вредности добијене XRPD анализом су мање али имају исти тренд промене $\langle L \rangle$ са температуром одгревања. До разлике у Раман и XRPD процени величине честице долази због тога што је XRPD метода осетљивија на величину кохерентних кристалних домена, док Раманова метода прати фононско ограничење у честицама које могу садржати више кристалних домена различите оријентације и које су тиме веће. Потребно је нагласити да ове

две методе испитују или дугодометно уређење (XRPD) или краткодометно уређење (Раманова спектроскопија).

Узевши у обзир вредности напрезања у одгретим узорцима (Табела 4.3.2) може се закључити да до 400 °C не долази до значајних промена напрезања и величине честица. На температури од 400 °C, средња вредност напрезања се значајно смањује, што је праћено смањењем параметра решетке, док се величина честице не мења значајно. Одгревање узорка Ц5 на 500 °C довело је до благог повећања средњег пречника честице (6.8 nm), али се и средња вредност напрезања смањила. Занимљиво је напоменути да је ово у супротности са закључцима Венга и Рапове [81, 82] да се вредност напрезања у наночестицама CeO_2 не мења са одгревањем до 500 °C. Ширина расподеле честица по величинама се не мења значајно (сл. 4.12 (а) и 4.14) од узорка до узорка. Разлог за значајно смањење вредности напрезања које је забележено у узорцима Ц4 и Ц5 може бити поновно попуњавање ваканција кисеоником и побољшање стехиометрије узорака (коэффициент нестехиометрије је опао од 0.029 у Ц2 до 0.006 у Ц5). Опадање интензитета (D) мода, повезаног са комплексима који садрже ваканције, са порастом температуре одгревања потврђује ову претпоставку.

4.3.4 Анхармоничност у нанокристалима $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$

Особине материјала на бази церијум диоксида на високим температурама су од посебног интереса са аспекта стабилности кисеоничних ваканција. С друге стране, фонон – фонон интеракције ових нанокристалних система су недовољно истражене у литератури, и још увек не постоји адекватна теорија анхармонијских интеракција у наноструктурним материјалима.

Фонон – фонон интеракције и фазна стабилност CeO_2 допираног са 15 % Gd (годилинијум) су проучаване у опсегу температура (293 – 1096) K Рамановом спектроскопијом. Раманови спектри су снимљени у ваздуху, помоћу ексцитације линијом $\lambda=514.5 \text{ nm}$ мешаног аргон/криптон (Ar^+/Kr^+) ласера. Узорак $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ је одгрет у Linkam TS 1500 микроскопској ћелији са кораком од 100 K, све до 1096 K, а затим је хлађен до собне температуре са истим кораком.

Проширени МФО који урачунава и анхармонијске ефекте, поред ефеката величине, напрезања и расподеле честица, је коришћен за моделовање F_{2g} Раман активног мода CeO_2 на различитим температурама. Узорак је после одгревања до 1096 К постепено хлађен до собне температуре тако да су снимани и Раманови спектри на међутемпературама. Раманов спектар снимљен у охлађеном узорку након одгревања показао је присуство фазне сепарације, изазване одгревањем. Проучавана је и концентрација кисеоничних ваканција присутних у нанокристалном $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-8}$ на различитим температурама.

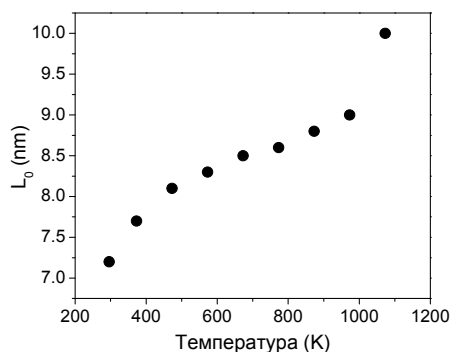
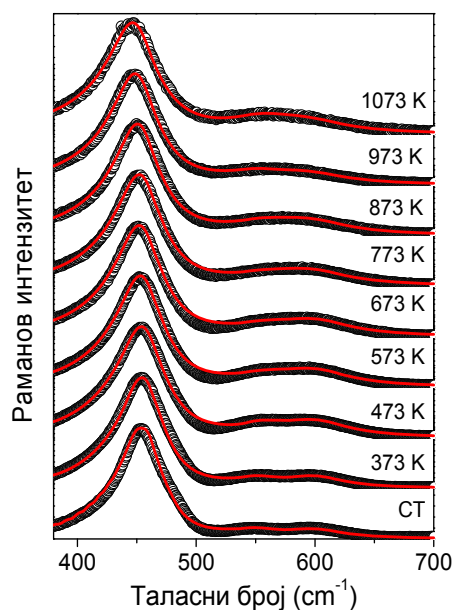
У Рамановим спектрима на собној температури, приказаним на слици 4.15, се виде Раманови модови чији су положаји на учестаностима: 453, 550 и 600 cm^{-1} . Раманов мод на 453 cm^{-1} је карактеристични F_{2g} вибрациони мод флуоритне структуре и представља вибрацију симетричног истезања CeO_8 комплекса [83]. У нанокристалном узорку овај мод је шири, асиметричан и померен ка нижим учестаностима у поређењу са фреквенцијом за монокристал [80]. Друга два мода су Раманови модови другог реда приписани комплексима који садрже својствене кисеоничне ваканције (600 cm^{-1}) или који садрже уведене ваканције настале ради одржања електронеутралности након увођења (Gd^{3+}) јона у решетку CeO_2 (550 cm^{-1}) [11, 77]. Раманови спектри на високим температурама су знатно промењени. Са порастом температуре F_{2g} мод се помера ка нижим учестаностима и смањује се његова асиметрија, док се истовремено ширина мода повећава. Овакво понашање се може приписати анхармонијским реакцијама које су последица распада оптичких фонона на фононе нижих учестаности (тзв. процеси конверзије наниже) [84].

Експериментални спектри су фитовани уз помоћ модела фононског ограничења МФО (једначина (4.19)) са укљученим анхармонијским члановима [85]:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^\infty \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - (\omega_i(q) + \Delta\omega_i(q, L) + \Delta\omega(T)))^2 + \left(\frac{\Gamma + \Delta\Gamma(T)}{2}\right)^2} \quad (4.38)$$

Табела 4.3.4. Параметри фита добијени помоћу МФО – средњи пречник честице, јачина фононског ограничења и ширина гаусијанске расподеле честица по димензијама

T (K)	296	373	473	573	673	773	873	973	1073
L_0 (nm)	7.2	7.7	8.1	8.3	8.5	8.6	8.8	9	10
B	38	38	37	36	35	35	33	32	30
w/L_0	0.40	0.44	0.5	0.5	0.52	0.54	0.57	0.58	0.65



Слика 4.15. (лево) Раманови спектри узорка $\text{Se}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ снимљени током одгревања (кружићи). Спектри симулирани помоћу МФО приказани су пуним линијама.

Слика 4.16. (десно) Промена средње димензије честице са температуром, добијена из МФО.

Раманови спектри симулирани помоћу МФО модела су представљени на сл. 4.15. Из МФО који укључује ефекте анхармоничности, димензије и нехомогеног напрезања добијене су вредности средње димензије честице (L_0) на вишим температурама и процењен је утицај раста честице на понашање F_{2g} Раман мода (сл. 4.16). Параметри фита су представљени у Табели 4.3.4. Јачина фононског ограничења опада како се димензија честице повећава са порастом температуре што наводи на закључак да ефекти ограничења слабе док честица расте са порастом температуре. Ширина Гаусове расподеле честица по димензијама (w) такође расте са температуром, указујући на то да се са порастом температуре појављују честице нових димензија, тј. да се укупна расподела честица мења.

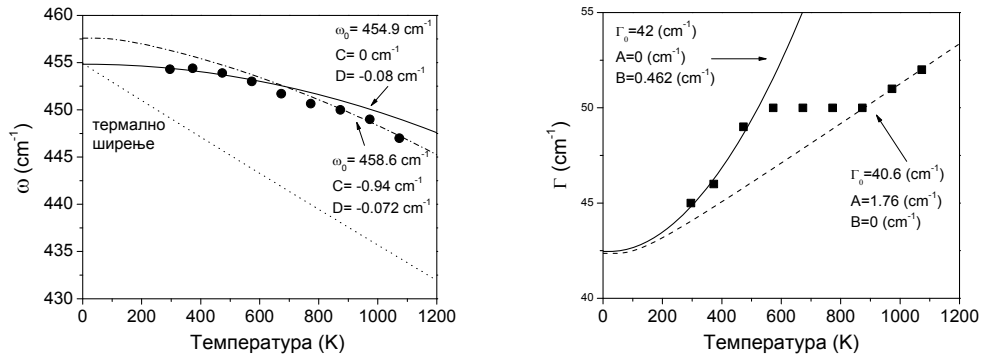
На сл. 4.16 су приказане средње димензије честица добијене из МФО. Као што се на датој слици види, пречник честице варира између 7 nm на собној температури (што се слаже са резултатима AFM-а приказаним на сл. 3.7 (а)) до 10 nm на температури од 1073 K. Са слике 4.15. се види да таласни број F_{2g} Рамановог мода опада са порастом температуре до 1073 K док ширина мода расте.

Црвени помак таласног броја и ширење мода са порастом температуре су приписани анхармонијском купловању оптичких фонона у $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ нанокристалном узорку. Температурна зависност таласног броја и ширине Рамановог мода по Клеменсовом моделу [86, 62] која укључује трофононске и четворофононске процесе представљена је једначинама (4.30) и (4.31) у поглављу 4.2.3. Када се енергија фонона одређује Рамановом спектроскопијом, потребно је у изразу за спектралну ширину фонона укључити и инструментално ширење и ширење услед фононског ограничења који су овде збирно представљени као Γ_1 , тако да једначина (4.31) постаје:

$$\Gamma(T) = \Gamma_1 + A \left[1 + \frac{2}{e^x - 1} \right] + B \left[1 + \frac{3}{e^y - 1} + \frac{3}{(e^y - 1)^2} \right] = \Gamma_1 + \Delta\Gamma(T) \quad (4.39)$$

Једначине (4.30) и (4.39) су коришћене за фитовање температурске зависности таласног броја и ширине Рамановог F_{2g} мода са константама A , B , C , D као слободним параметрима, уз теоријски услов $C \leq 0$ који следи из једначине (4.27), где се види да је трофононски допринос таласном броју увек негативан.

Зависност таласног броја и ширине F_{2g} мода од температуре су приказани на сл. 4.17 (а) и (б). Најбољи фит зависности таласног броја од температуре све до 573 K је добијен када су укључени само анхармонијски чланови четвртог реда, док се на вишим температурама најбољи фит добија укључењем трофононских процеса који постају доминантни. Ширина мода до температуре од 573 K се фитује добро када се укључи само четворофононски члан. Између 573 K и 873 K постоји плато, а после 873 K са даљим порастом температуре, промена ширине се фитује са доминантним трофононским чланом.



Слика 4.17. Експериментално измерена температурна зависност таласног броја (кружићи) (а) и ширине (квадратићи) (б) F_{2g} Раман мода током одгревања, заједно са фитом једначинама анхармонијског модела (пуне и испрекидане линије). Параметри фита су представљени на графицима заједно са доприносом таласном броју од термалног ширења.

Ако се има на уму да ширина Рамановог мода одређује време живота фонона [87] и тако рефлектује промене у фонон-фонон интеракцијама у испитиваном материјалу, може се закључити да су у малим наночестицама до температуре од 573 К четворофононски процеси вероватнији од трофононских процеса и имају више утицаја на таласни број (ширину) него величина честице. На вишим температурама када честице довољно порасту и смањи се напрезање материјала, ситуација се промени и трофононски процеси доминирају над четворофононским. Овакво понашање одговара волуминозном кристалу иако су честице у испитиваном узорку у нанометарском опсегу (види сл. 4.16). Иако код већине волуминозних кристала доминирају трофононски анхармонијски процеси, постоје и системи где се смењују доминације трофононских и четворофононских процеса [88], а у нанокристалном церијум диоксиду је регистрован управо овај ефекат [89, 90]. Ако се обрати пажња на израз (4.29) који описује анхармонијске доприносе ширини мода, види се да у коефицијентима који множе трофононске и четворофононске доприносе фигуришу двофононска и трофононска густина стања, тим редом. Како се оптички фонон у овом случају распада на два или три фонона нижих енергија, односно акустичке фононе, у случају да постоји изражен пик у трофононској густини стања на месту енергије која одговара енергији F_{2g} мода (односно изражен пик у једнофононској густини стања на енергији која

одговара трећини енергије F_{2g} мода), то би значајно повећало вероватноћу распада овог мода на три акустичка фона, као што је забележено у случају CuI [91]. Нажалост, густине фононских стања за нанокристални CeO₂ који садржи значајну концентрацију кисеоничних ваканција нису одређене, али је експериментално забележено да густина фононских стања у региону акустичких фона знатно расте у нанокристалима [92] тако да би претходну претпоставку требало узети у обзир.

На слици 4.17 (а) је представљена крива зависности помераја таласног броја мода услед чисто термалног ширења - Δ_E дата једначином (4.25). Коефицијент термалног ширења α (температурно зависан) је преузет из рада Хајашија и сарадника [61], док је вредност Гринајзеновог параметра $\gamma=1.24$ преузета из рада Вебера и сарадника [80]. Ово је вредност Гринајзеновог параметра за чист CeO₂ пошто у литератури нема података за CeO₂ допиран са Gd. Уочљиво је да би црвени помак таласног броја F_{2g} мода био превелики ако се користи једначина (3), што указује на то да су вредности за α и γ_1 највероватније прецењене за веома мале честице. Ово је већ сугерисано у раду Спанијеа и осталих [80]. Наиме, у овом раду је закључено да фононско купловање није појачано у наночестицама у односу на велике честице. Представљени резултати су у супротности са њиховим закључком и указују на то да различити канали за распад фона доминирају у нанокристалним честицама као и да чисто анхармонијско купловање фона на вишим температурама у већој мери утиче на понашање таласног броја F_{2g} мода него што утичу димензија кристалита и термално ширење.

Познато је да се код нанокристалног CeO₂ са порастом температуре кисеоник враћа у кристалну решетку. Помоћу МФО модела могуће је проценити концентрацију кисеоничних ваканција на вишим температурама. Када се једначина (4.15) у МФО изрази мало другачије, преко параметра корелационе дужине, могу се добити информације о концентрацији дефеката, односно кисеоничних ваканција у материјалу. Корелациона дужина ξ се дефинише као средња линеарна димензија области у којој је материјал хомоген [93]. Основна једначина МФО (4.15) тада изгледа овако:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_{BZ} \frac{\exp(-\xi^2 q^2) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}. \quad (4.40)$$

Када се познати израз за Гаусову функцију ограничења: $|C(0, \vec{q})|^2 = \exp(-q^2 L^2 / 8\beta)$ упореди са изразом $\exp(-\xi^2 q^2)$, уочава се да је корелациона дужина пропорционална димензији честице, тј. $\xi = L / \sqrt{8\beta}$. На основу корелационе дужине се може проценити концентрација дефеката у кристалној решетки. Ако се узме у обзир да F_{2g} мод представља симетричне вибрације истезања кисеоникових јона око јона церијума, корелациона дужина је мера краткодометног уређења које је осетљиво на губитак јона кисеоника. То значи да корелациона дужина може бити знатно мања од димензије честице и да зависи од нестехиометрије материјала. Материјал се може испунити скупом сфера чији центар представља дефекат, пречник сфере одговара корелационој дужини, а корелациона дужина представља растојање између дефеката. Ова апроксимација важи у случају када је концентрација дефеката мала, тако да нема више од једног дефекта по једничној ћелији кристала. Према раду Косацког [94], веза између корелационе дужине и концентрације дефеката је дата изразом::

$$N = 3 / 4\pi\xi^3. \quad (4.41)$$

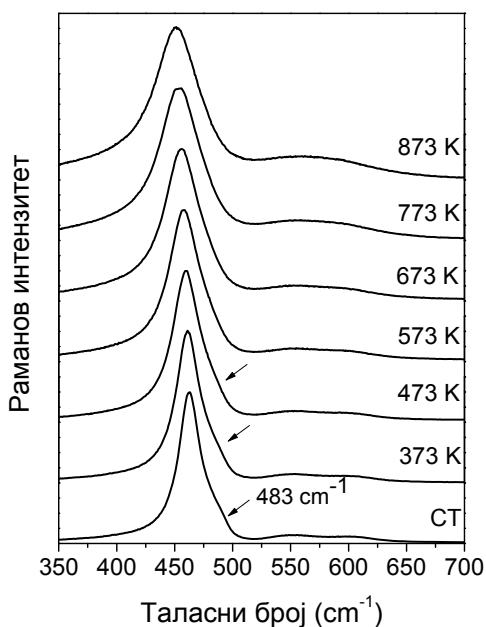
На основу једначине (4.41) израчуната је концентрација дефеката у $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ узорку за различите температуре одгревања (296 – 1073) К, а добијене вредности су приказане у Табели 4.3.5.

Табела 4.3.5. Корелациона дужина ξ и концентрација кисеоничних ваканција N за узорак у опсегу температура (296 – 1073) К.

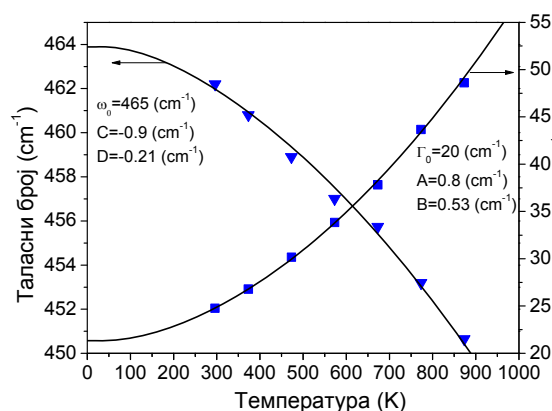
T (K)	296	373	473	573	673	773	873	973	1073
ξ (nm)	0.413	0.442	0.471	0.489	0.508	0.514	0.542	0.562	0.645
$N(\text{cm}^{-3}) \cdot 10^{21}$	3.39	2.76	2.28	2.04	1.82	1.76	1.50	1.34	0.89

Из Табеле 4.3.5 се види да концентрација дефеката опада са порастом температуре, због побољшања стехиометрије система са одгревањем.

Узорак $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ је затим постепено охлађен до собне температуре. Раманови спектри су снимљени на више температура, почевши од 873 К до собне температуре, са кораком од 100 К (види сл. 4.18.). Температурске зависности таласног броја и ширине F_{2g} мода су представљени на сл. 4.19. и моделирани су уз помоћ израза (4.30) и (4.39).



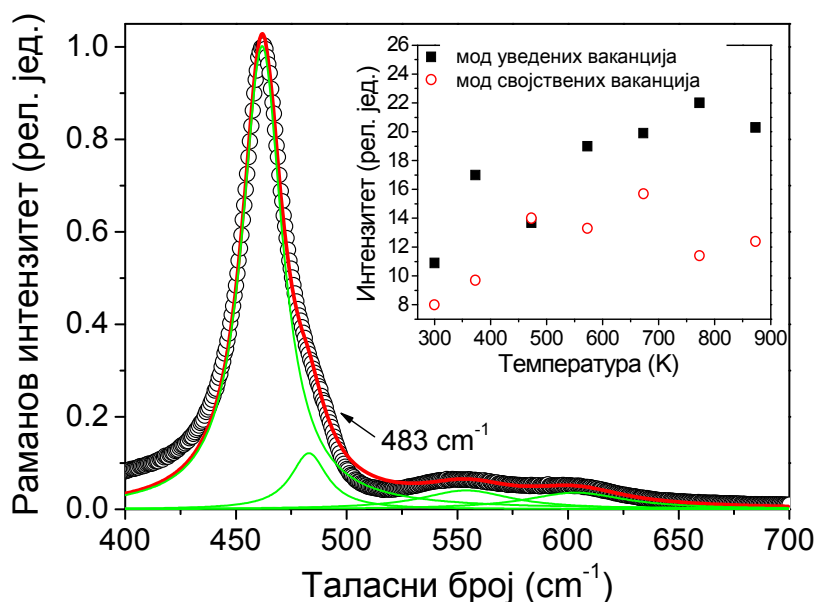
Слика 4.18. Раманови спектри $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ узорка снимљени током процеса хлађења до собне температуре.



Слика 4.19. Промена таласног броја и ширине F_{2g} мода током постепеног хлађења. Пуне линије представљају фитове температурске зависности положаја и ширине Рамановог мода помоћу једначина анхармонијског модела.

Трофононски допринос је доминантнији од четворофононског анхармонијског члана што се може видети из односа константи C/D и A/B . Овакво понашање је карактеристично за волуминозне кристале, што се слаже са чињеницом да су честице нарасле довољно да нанометарски ефекти постану скоро занемарљиви. Раманов мод на собној температури после хлађења је ужи, померен ка вишим таласним бројевима у односу на почетни спектар на собној температури, али још увек ниже енергије него код волуминозног кристала CeO_2 .

Фитовање Рамановог спектра на собној температури Лоренцовим профилима (сл. 4.20) показало је да се F_{2g} мод састоји из два мода на положајима 462 cm^{-1} и 483 cm^{-1} . Други мод највероватније представља Раманов мод Gd_2O_3 фазе, померен ка нижим таласним бројевима у поређењу са вредношћу за волуминозни кристал [95]. Појава овог мода указује на чињеницу да долази до раздвајања фаза и присуства нове фазе Gd_2O_3 после одгревања. Средњи пречник честице после одгревања до 873 K и постепеног хлађења, израчунат из модела МФО, је већи од 15 nm . Ово је у сагласности са резултатима АФМ-а добијеним на $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ нанокристалима после одгревања и представљеним на сл. 3.7(б) из поглавља 3.2.2.



Слика 4.20. Раманов спектар нанокристалног $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ после одгревања до високих температура и хлађења. Уметнута слика: Промена интензитета вибрационих модова комплекса уведених и својствених ваканција у Рамановим спектрима са температуром.

Поред F_{2g} Раман активног мода, у свим Рамановим спектрима одгреваног узорка, појављују се и два додатна мода на приближним положајима 550 cm^{-1} и 600 cm^{-1} . Оба мода су повезана са дефектним комплексима који садрже кисеоничне ваканције присутне у структури нанокристалног $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ [77]. CeO_2 отпушта кисеоничне јоне када је средња честица материјала реда величине

неколико нанометара. Однос укупне површине и запремине у том случају расте што омогућава јонима кисеоника да напусте кристалну решетку са великом вероватноћом (ово се посебно односи на јоне кисеоника који се налазе близу површине честице). Осим тога, још један разлог за постојање кисеоничних ваканција лежи у чињеници да тровалентни јони допанта Gd^{3+} улазе на место јона Ce^{4+} у решетки и доводе до губитка јона O^{2-} ради одржања електронеутралности материјала. Због овога, на свака два јона Gd^{3+} у решетки CeO_2 један O^{2-} напушта кристалну решетку. Према раду Накађиме и коаутора [11], вибрациона стања са таласним бројем близу вредности од 600 cm^{-1} су приписана дефектним комплексима који садрже или су у блиском окружењу својствених кисеоничних ваканција и Ce^{3+} јона ($Ce^{3+} - Vo - Ce^{3+}$ или $Ce^{3+} - Vo - Ce^{4+}$ комплекси), док је мод на положају $\sim 550\text{ cm}^{-1}$ повезан са кисеоничним ваканцијама уведеним допирањем CeO_2 са Gd^{3+} ($Gd^{3+} - Vo - Gd^{3+}$, $Gd^{3+} - Vo - Ce^{4+}$ или $Gd^{3+} - Vo - Ce^{3+}$ комплекси). Интензитет мода својствених ваканција расте са температуром до 773 K (види уметнуту слику на сл. 4.20). Са даљим порастом температуре интензитет овог мода опада и онда поново расте на 1073 K. Интензитет мода уведених ваканција расте до 573 K и онда има благи пад до температуре од 773 K после чега поново расте. Пад интензитета вакантних модова се може објаснити стварањем различитих микродомена, као што су предложили Зенг и сарадници [96], који садрже Gd^{3+} јоне и O^{2-} ваканције или Ce^{3+} јоне и ваканције. Ако ови домени имају већи степен уређености, то може негативно утицати на јонску проводност [97]. С друге стране, Зенг износи тврдњу да изнад критичне температуре (у случају Gd-допираног CeO_2 критична температура је око 400°C), ваканције постају мобилне и нису обавезно окружене Gd^{3+} јонима. Мања концентрација комплексних дефеката би водила мањим интензитетима одговарајућих вибрационих модова. Можда је овај ефекат одговоран за мало опадање интензитета уведених O^{2-} ваканција у опсегу температура 573-773 K. Наглашени пад интензитета мода својствених ваканција на температурама изнад 773 K се може објаснити чињеницом да на вишим температурама долази до попуњавања решетки кисеоником и убрзаног уноса кисеоничних јона из атмосфере и њиховог смештања на празне позиције у решетки [8], што побољшава стехиометрију узорка. На 1073 K интензитети оба мода порасту.

5. Фотолуминесцентна спектроскопија

5.1 Теоријске основе фотолуминесценције

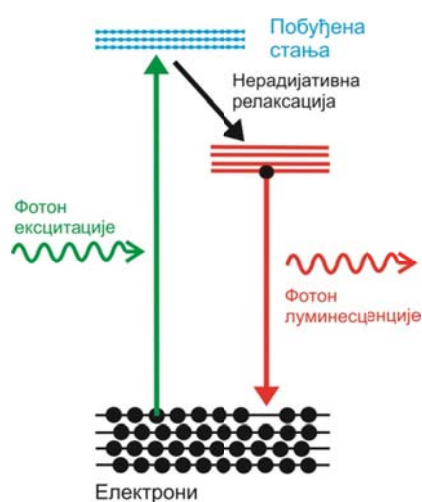
Луминесценција представља емисију светлости (фотона) као резултат радијативне рекомбинације електрона у побуђеном стању система и шупљине у основном стању. Електрон може бити побуђен у више енергијско стање на неколико начина, и у зависности од врсте побуде разликујемо следеће луминесценције [98]:

- 1) апсорпцијом светлости (фотолуминесценција)
- 2) убрзаним честицама: електронима (катодолуминесценција), честицама високих енергија као што су Х-зраци, γ -зраци, протони, фисиони фрагменти (радиолуминесценција)
- 3) применом електричног поља (електролуминесценција)
- 4) механичком силом, нпр. млевењем (триболуминесценција)
- 5) хемијском реакцијом (хемилуминесценција) или биолошким процесом (биолуминесценција).

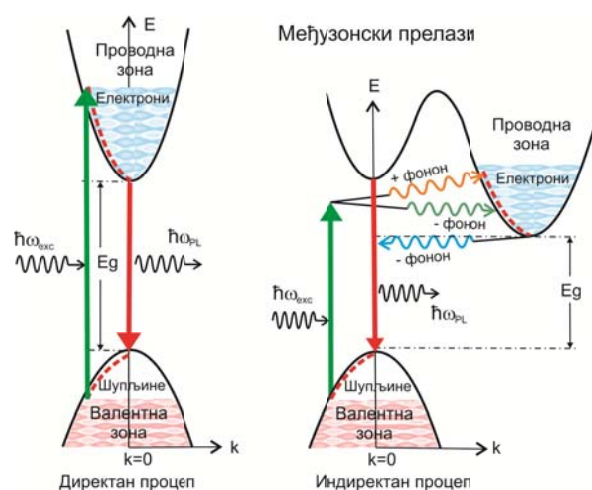
У даљем тексту ће бити речи само о фотолуминесценцији (ФЛ), тј. побуди електрона апсорпцијом фотона. Прелаз електрона из побуђеног у основно стање може бити реализован директно или преко нижих енергијских стања. Директни прелаз је праћен (резонантном) емисијом фотона и назива се радијативни прелаз. Електронска деексцитација из побуђеног стања се често одвија кроз више радијативних и нерадијативних прелаза, најједноставнији пример је случај када електрон нерадијативно пређе у међустање (енергетски ниже стање од побуђеног стања), при чему интерагује са фононима или неким другим квазичестицама, а из тог стања радијативно прелази у основно стање, што је праћено емисијом фотона (види слику 5.1). Енергијски нивои електрона у чврстом телу зависе и од енергијских нивоа појединачних атома и од интеракције атома у датом материјалу. Луминесценција се може активирати у једињењима свих агрегатних

стања, уколико дато једињење поседује енергијски процеп између два суседна нивоа.

Луминесцентни системи се могу поделити у две категорије, на локализоване и делокализоване [99]. У случају првих, процеси апсорпције и емисије су повезани са квантним стањима оптички активних центара који су просторно локализовани на одређеним положајима унутар чврстог тела. У случају других, процеси апсорпције и емисије су повезани са квантним стањима система као целине.



Слика 5.1. Шематски приказ процеса фотолуминесценције.



Слика 5.2. Шематски приказ процеса фотолуминесценције у материјалима са директним и индиректним процепом.

Најважнији локализовани луминесцентни центри су прелазни метали и јони ретких земаља, којима су често допирани јонски изолаторски материјали. Луминесцентне особине ових система зависе и од изворног материјала и од допанта. Други тип локализованих центара представљају дефекти. Пример таквог центра је електрон заробљен на положају ваканције у решетки кристала. Ови центри често апсорбују електромагнетно зрачење у видљивом делу спектра па се зато називају центри боје и о њима ће касније бити речи.

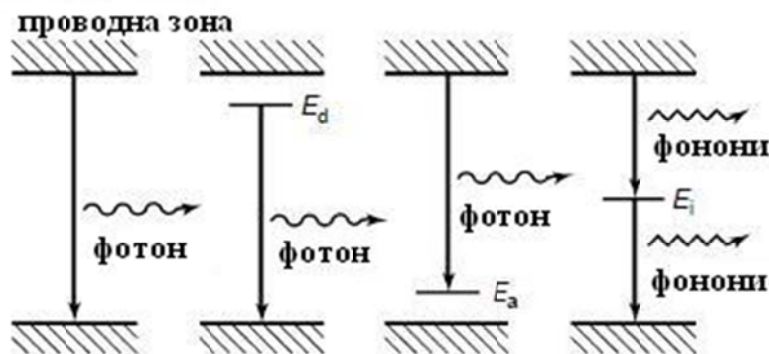
У делокализоване луминесцентне материјале спадају широкозонски полупроводнички и изолаторски системи, које карактеришу попуњена валентна зона и празна проводна енергијска зона. Електрон у овим материјалима може бити

побуђен из валентне у проводну зону уз помоћ фотона енергије веће од или једнаке енергији процепа. Из побуђеног стања нерадијативним каскадним прелазима уз емисију фонона електрон прелази у најниже побуђено стање а одатле може радијативно да се врати у основно стање (сл. 5.2 лево). Претходно важи у случају директног енергијског процепа, када максимум валентне зоне и минимум проводне зоне одговарају једнаком таласном вектору електрона. У случају индиректног процепа, када су таласни вектори електрона у основном и побуђеном стању различити, није довољна апсорпција фотона за побуду електрона, већ је потребна и емисија или апсорпција фонона ради одржања момента импулса (сл. 5.2 десно).

Транслациона симетрија у материјалу доводи до формирања електронских трака. Дефекти и нечистоће нарушавају периодичност решетке и пертурбују локалну зонску структуру. Наведена пертурбација се може описати појавом дискретних енергијских нивоа који се налазе унутар енергијског процепа. У зависности од конкретног типа дефекта уведена електронска стања се понашају као донорска или акцепторска стања у кристалу, тј. дефекат може привући електроне или шупљине Кулоновом интеракцијом ако поседује одговарајуће наелектрисање односно одсуство истог. Плитки енергијски нивои који леже близу валентне или проводне зоне чешће учествују у радијативној рекомбинацији, при чему температура узорка мора бити ниска да би се спречило термално побуђивање електрона изван ових нивоа. Дубоки енергијски нивои представљају међустања у која електрон може прећи при деексцитацији из проводне зоне и даље из њих у валентну зону. Електронски прелази у овом случају могу бити и радијативни и нерадијативни, али је вероватноћа да бар један буде радијативан сразмерно велика због тога што су ови нивои довољно удаљени од почетног и крајњег електронског стања. Могући процеси који доводе до радијативних прелаза у кристалу у коме су присутни дефекти и нечистоће приказани су на слици 5.3. Многе неспарене везе које потичу од супстанци адсорбованих на површини кристала током синтезе могу формирати стања унутар енергијског процепа која омогућавају нерадијативну рекомбинацију [98].

Луминесценција код полупроводника може бити у видљивој или блиској инфрацрвеној области спектра, што зависи од ширине енергетског процепа и од

додатних енергијских нивоа унутар процепа који потичу од присуства нечистоћа и дефеката у материјалу [100]. Луминесценција код изолатора се очекује у ултраљубичастој области спектра.

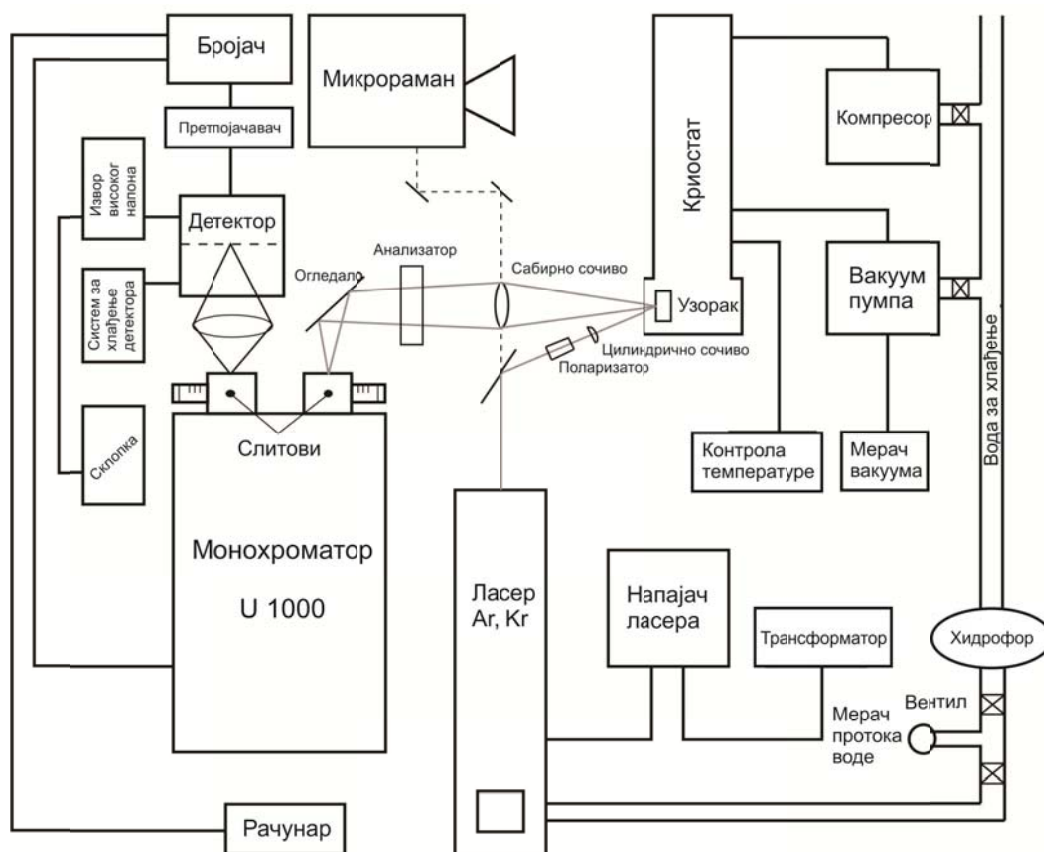


Слика 5.3. Шематски приказ радијативних прелаза у кристалу који садржи дефекте или нечистоће

5.2 Експериментална конфигурација за мерење фотолуминесценције

У експериментима фотолуминесцентне спектроскопије је важно да је извор зрачења такав да енергија фотона које емитује премашује енергијски процеп испитиваног материјала или процеп између електронских нивоа унутар енергијског процепа индукованих присуством дефеката у материјалу. HeCd или Ag^+ гасни ласери задовољавају овај критеријум за већину полупроводних материјала. Екситација неравнотежне популације електрона и шупљина се најчешће постиже употребом ласера као извора. Ласери се користе за побуду да би омогућили локализовану просторну резолуцију, добро дефинисану дубину продирања и моноенергијску почетну расподелу електрона и шупљина. Дубина продирања ласера се дефинише као тачка у којој је 90% нерелефтованог зрачења апсорбовано у узорку, и за полупроводнике ова дубина износи у просеку мање од микрона у случају побуде енергијом већом од енергијског процепа материјала [101]. Суб-микронска дубина продирања (за таласне дужине из видљивог региона ЕМ зрачења) је главни разлог за употребу „backscattering” геометрије у конфигурацији мерења ФЛ спектроскопије.

Уређај за мерење фотолуминесценције, тј. за фотолуминесцентну спектроскопију, коришћен у раду, се састоји из извора светлости (Ar^+ ласера), објектива, монохроматора и детектора (Сл. 5.4). За фокусирање су коришћена два типа сочива: *цилиндрично сочиво* које даје линијски фокус, максималних димензија реда 0.5×3 мм) и *сабирно сочиво* које даје сферни фокус пречника око 0.1 мм. Светлосни сноп се расејава на узорку, а расејана светлост прикупља објективом и усмерава на улаз монохроматора у коме се разлаже по учестаностима. Затим се светлост усмерава у детектор, где се претвара у електрични сигнал, који се даље појачава и одводи у дискриминатор. Импулси добијени из дискриминатора се анализирају у вишеканалном анализатору и коначно обрађују и смештају у меморију рачунара.



Слика 5.4. Шематски приказ уређаја за фотолуминесцентну и макро-Раманову спектроскопију у Центру за физику чврстог стања и нове материјале

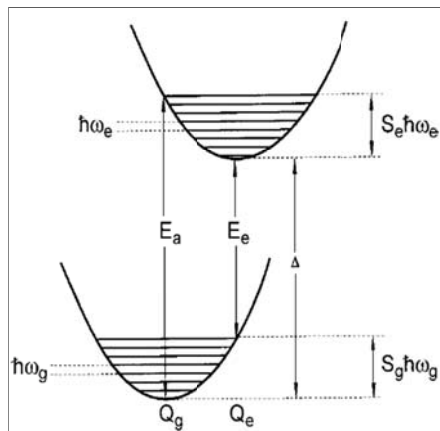
Детекторски систем у описаном уређају за Раманову спектроскопију чине RCA-C31034A фотомултипликатор са кућиштем, који се хлади Пелтјеовим (Peltier) елементом, појачавачки и бројачки уређаји. Квантна ефикасност GaAs фотокатоде је 25 %, уз скоро линеарну спектралну осетљивост у опсегу од 400-800 nm. Параметар, на који треба посебно обратити пажњу, је тзв. *струја мрака*, тј. сигнал добијен на детектору када је расејано зрачење блокирано и не улази у детектор. Струја мрака практично представља минималан интензитет сигнала, који може бити детектован фотомултипликатором. Главни извор ове струје је термална емисија, која у случају GaAs износи 10000 одброја/s на температури од 293 K и 10 одброја/s на температури од 253 K. Због тога је неопходно коришћење Пелтјеовог елемента да би се повећала осетљивост детекторског система.

Због велике ширине ФЛ пикова, ФЛ мерења се врше у много већем опсегу енергија и са знатно мањом резолуцијом него Раманова. У зависности од интензитета ФЛ сигнала понекад је потребно вишеструко скенирање и усредњавање добијених спектра.

5.3 Луминесценција F центара

Карактеристични сигнали у фотолуминесценцији су релативно уске емисионе траке спектралне ширине неколико нанометара али и широке траке чије ширине могу прелазити и 50 nm у видљивом региону ЕМ зрачења. Широка емисиона трака у случају локализованих луминесцентних система је последица различитог равнотежног растојања између емитујућег јона и најближег окружења у побуђеном и основном стању, као што се види на конфигурационом координатном дијаграму на сл. 5.5. Q_g и Q_e су растојања између металног јона и одговарајућег лиганда у основном и побуђеном стању, а E_a и E_e су енергије на којима су апсорпција и емисија најинтензивније. Δ је енергија нулте фононске линије („*zerophononline*“), која представља разлику енергија потпуно релаксираног побуђеног и релаксираног основног стања, без побуђених фононских стања. Енергија релаксације у побуђеном/основном стању је производ енергије фонона и Хуанг-Ризовог фактора S_e/S_g . Овај фактор представља средњи број фонона који учествују у процесу апсорпције и емисије. Са дијаграма се види

да је енергија емисије, E_e , увек мања од енергије апсорпције, E_a , и њихова разлика се назива Стоксов померај [98]. Што је јача електрон-фонон интеракција, већа је енергија релаксације, а тиме и Стоксов померај.



Слика 5.5. Конфигурациони координациони дијаграм основног и побуђеног стања

Широка емисиона трака може потицати од прелаза између полупопуњених стања виших орбиталних нивоа кристала (нпр. $d \rightarrow f$ прелази) или од прелаза између електронских стања дефектних центара. Дефекти у кристалима могу настати као резултат термодинамичке равнотеже, допирањем током раста кристала, одгревањем кристала након раста или озрачивањем честицама високих енергија или фотонима. Постоји много врста тачкастих дефеката у кристалу, то су: интерстиције (атоми померени са својих симетријских позиција у решетки), ваканције (позиције које су атоми напустили), субституционални допанти (атоми којима је кристал допиран, на положају изворних атома), интерстицијални допанти. Дефекат који је од интереса за наше истраживање је тзв. F -центар, који се назива тако због тога што може изазвати обојеност транспарентних једињења („ F “ долази од „Farbzentrum“ – центар боје, нем.). F -центар је интринзични дефекат и представља електрон или неколико електрона заробљених на анјонској ваканцији. У случају оксида, F^+ -центар садржи један заробљени електрон, F^0 -центар садржи два електрона, њихово наелектрисање је дефинисано полазећи од ваканције која нема ниједан заробљени електрон, и која је двоструко позитивно наелектрисана (F^{++} -центар) због тога што је остала иза двоструко негативног јона кисеоника. Могуће је, мада ретко, да кисеонична ваканција зароби и три (F^- -центар) или четири електрона (F^{--} -центар), као што је случај код хафнијум оксида

(HfO_2) [102]. F -центри се битно разликују од ексцитона, који представљају електрон – шупљина парове везане Кулоновом интеракцијом и најчешћа су ексцитација која се региструје фотолуминесцентном спектроскопијом. Захваљујући великој покретљивости ексцитона и чињеници да у његовом унутрашњем кретању учествују и електрон и шупљина, екситон не може да поларизује решетку кристала у некој великој мери. С друге стране, F центар је практично непокретан, и како представља статичку расподелу наелектрисања, може изразито да поларизује део решетке у свом непосредном окружењу [103].

Постојање F -центра је први пут забележено у алкалним халидима и систематично је испитивано у системима KCl , KBr , KF [104]. Оптичка активност F -центара регистрована је и у земноалкалним оксидима, као што су CaO и MgO [105] и другим оксидима, TiO_2 , ZnO , ZrO_2 , Al_2O_3 , HfO_2 [102, 106-109] итд. Основна електронска стања F^+ -центра и F^0 -центра леже дубоко унутар енергетског процепа, а прва побуђена стања се налазе близу проводне зоне, блиско минимуму зоне, испод [102], или изнад [104] истог. F -центри су регистровани експериментално путем апсорпције, фотолуминесценције, оптички побуђене спектроскопије, скенирајуће тунелске микроскопије, а парамагнетни F -центри, тј. F^+ -центри и помоћу електронске парамагнетне резонанце.

Услед побуде видљивом или ултраљубичастом светлошћу одговарајуће енергије (која је карактеристика електронске структуре материјала) електрон може из основног стања F^+ односно F^0 центра прећи у побуђено синглетно стање F^+ центра, односно побуђено синглетно или триплетно стање F^0 центра. Из побуђеног стања електрон се може деекситовати:

- (1) директним радијативним прелазом у основно стање
- (2) индиректним радијативним прелазом преко донорских стања
- (3) индиректним радијативним прелазом преко донорских стања уз јонизацију.

Густина расподеле једног електрона у F^+ центру је јако куплована са вибрацијама решетке због одсуства атомског језгра што је чини температурно зависном. Концентрација F^+ и F^0 центара у материјалу зависи од електронске и атомске структуре узорка, услова припреме, притиска, температуре итд. Основно електронско стање F^0 центра је слабије везано у односу на основно стање F^+ центра, при чему су оба дефекта карактерисана са великим бројем виших

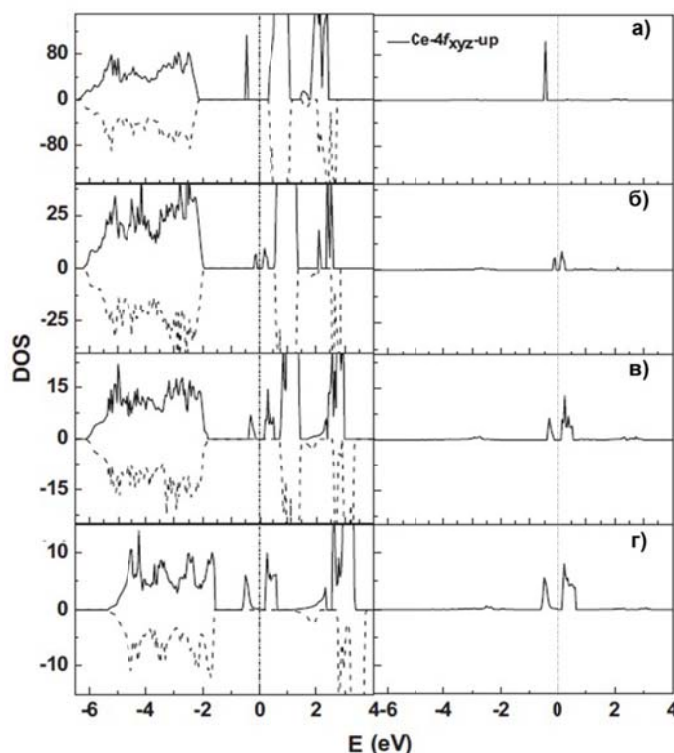
електронских стања која могу бити побуђена ЕМ зрачењем. Промена концентрације F^+ и F^0 центара је одређена вероватноћама заробљавања и отпуштања електрона између локализованих стања и стања континуума (виших енергетских нивоа који су врло блиски по енергијама за више квантне бројеве). Наиме, F^+ центар у побуђеном стању може заробити термализовани електрон или фотоелектрон и прећи у F^0 центар и обрнуто. Први процес је карактеристичан за ниске температуре између 200 К и 100 К, а други за још ниже температуре, испод 70 К [110]. Експериментално је показано да је за F^0 центре карактеристична јака интеракција између побуђених стања и континуума [111]. Додатни електрон који је присутан у F^0 центру због тога лакше прелази у проводну зону.

5.3.1 Појава F центара у нанокристалном CeO_2

Растојање између валентне зоне (О 2p) и проводне зоне (Се 5d) церијум диоксида износи 6 – 7.5 eV по прорачунима теорије густине функционала [112-114], док се забележене експерименталне вредности налазе у опсегу 5.5 - 6.5 eV [12, 13]. Унутар енергетског процепа CeO_2 налази се празно Се 4f стање, тзв. Се 4f⁰ стање. Ово стање је у стехиометријском CeO_2 уско и локализовано, ширине 1.4 eV [115] и сличније је атомској орбитали него зони карактеристичној за кристал. Поређења ради, ширине зона О 2p и Се 5d су веће од 4 eV. Процеп између 4f⁰ стања и валентне зоне се у литератури назива оптички процеп и његова вредност је 3.6 eV [116]. Како је нанокристални CeO_2 склонији отпуштању кисеоника у односу на CeO_2 макрокристал у систему остаје већи број електрона, заосталих из атома кисеоника који су напустили кристалну решетку. Поменути електрони се могу локализовати на јонима Ce^{4+} или их могу захватити кисеоничне ваканције. Локализација електрона на Ce^{4+} јонима доводи до њихове редукције у Ce^{3+} и до попуњавања 4f траке. Делимично попуњавање 4f траке има за последицу цепање ове траке у 4f попуњену (4f¹) и 4f празну (4f⁰) траку, при чему се 4f попуњена трака налази близу валентне зоне [117, 118].

У многим оксидима метала, као што су MgO, TiO₂ и ZnO, утврђено је да кисеоничне ваканције могу заробити 1 или 2 електрона или не заробљавају ниједан (у том случају електрони се локализују на јонима метала) [106, 107, 119].

Комплекси који чине ваканција и 1 или 2 везана електрона се називају F^+ и F^0 центри. Већина теоријских прорачуна везаних за CeO_2 не предвиђа локализацију електрона нигде другде сем на јонима церијума, али у раду Хана и коаутора прорачун показује да је локализација електрона на ваканцијама могућа [120]. У овом раду је уз помоћ прорачуна првог принципа заснованог на $\text{LSDA}+U$ методу показано да се електрони који су заостали иза отпуштених атома кисеоника локализују и у $\text{Ce } 4f$ стањима и на ваканцијама са повећањем нестехиометрије (видети сл. 5.6).

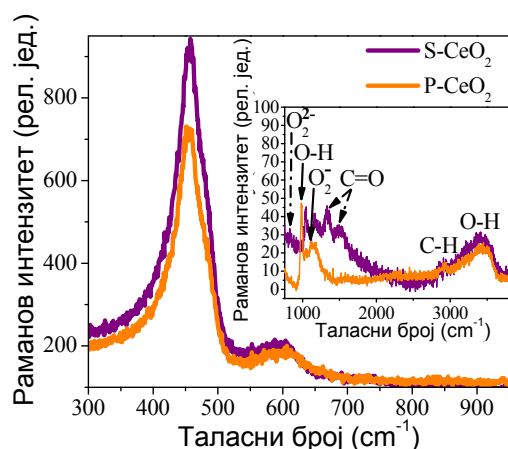


Слика 5.6. Укупна (лево) и парцијална (десно) густина електронских $4f_{xyz}$ стања за два редукована јона церијума у нестехиометријском CeO_{2-x} рачуната методом, за $x=$ а) 0.0313 б) 0.0625, в) 0.125 и г) 0.25 (слика из рада Хана и сардника [69]. Фермијев ниво је на положају нулте енергије. У случајевима б), в) и г) види се појава новог стања на ~ 0.4 eV.

Једна од недавно откривених, а интересантних особина нанокристалног CeO_2 је забележени феромагнетизам на собној температури („room temperature ferromagnetism“) чије се порекло повезује са присуством кисеоничних ваканција које заробе један електрон и преносе ФМ уређење помоћу изменске интеракције F

центра [121-123]. У свом раду Ша и сарадници су показали да се у решетки церијум диоксида могу формирати различити F центри (F^0 , F^+ и F^{++} центри), али да једино присуство F^+ центара може довести до феромагнетног уређења [69, 124]. Како феромагнетизам није карактеристичан за сваки узорак нанокристалног CeO_2 , из тога се може закључити да само присуство кисеоничних ваканција није довољно за остваривање ФМ уређења, већ је потребно да оне буду одговарајућег наелектрисања.

Два узорка нанокристалног CeO_2 , синтетисана различитим методама, методом самопропагирајуће синтезе на собној температури (S- CeO_2) и методом преципитације (P- CeO_2) испитивана су фотолуминесцентном спектроскопијом ради идентификације кисеоничних ваканција са различитим наелектрисањима, тј. ваканција са једним (F^+) односно два заробљена електрона (F^0). Спектри су снимани на температурама од 20 К до собне температуре, на уређају за макро – Раман и ФЛ спектроскопију описаном у поглављу 5.2. За екситацију ФЛ процеса су коришћене ласерске линије 457.9 nm, 488 nm, 514.5 nm и 325 nm.

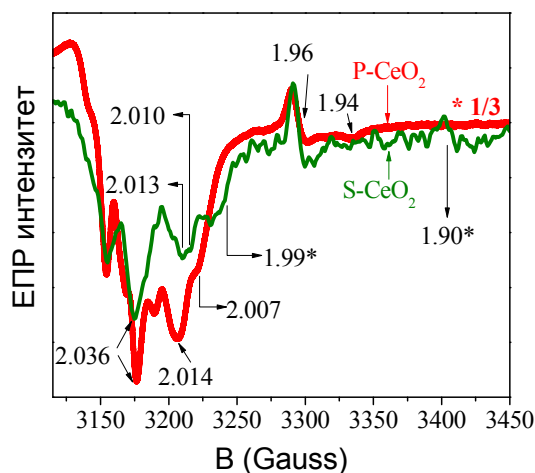


Слика 5.7. Раманови спектри S- CeO_2 и P- CeO_2 у интервалу $(300 - 900) \text{ cm}^{-1}$ на собној температури. Уметнута слика: Раманови спектри у интервалу $(750 - 3800) \text{ cm}^{-1}$, где се налазе вибрациони модови адсорбованих молекулских група.

Раманово расејање је осетљивије на присуство дефеката у односу на дифракцију X зрака, посебно на нестехиометрију кисеоника када се кристална структура система глобално не мења. У Рамановим спектрима S- CeO_2 и P- CeO_2

приказаним на слици 5.7, присутан је F_{2g} мод, карактеристичан за флуоритну кристалну структуру. Овај мод има фреквенцију $\sim 456 \text{ cm}^{-1}$, асиметричан је и померен ка нижим фреквенцијама у односу на исти мод у запреминском кристалу CeO_2 , због присуства дефеката, фононског ограничења и ефекта микронапрезања [41, 77]. Мод мањег интензитета, фреквенције $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$, који је приписан вибрацијама дефектних комплекса који садрже кисеоничне ваканције [77], указује на присуство значајне концентрације кисеоничних ваканција. Неколико модова малог интензитета је присутно у интервалима $(800-1650) \text{ cm}^{-1}$, $(2800-3000) \text{ cm}^{-1}$ и $(3200-3700) \text{ cm}^{-1}$ (што је приказано на слици 5.7), због присуства $-\text{CO}$, $-\text{CH}$ и $-\text{OH}$ група на површини материјала [125]. Модови чији су положаји на $\sim 835 \text{ cm}^{-1}$ и $\sim 1130 \text{ cm}^{-1}$ су приписани $\text{O}-\text{O}$ вибрацијама адсорбованих перокси (O_2^{2-}) и суперокси (O_2^-) група, тим редом [126].

За испитивање постојања парамагнетних јона у CeO_2 материјалу коришћена је електронска парамагнетна резонанца (ЕПР), с обзиром на то да се окретање спина може експериментално регистровати само у случају неспарених електрона. Неколико сигнала је регистровано у ЕПР спектрима S-CeO_2 и P-CeO_2 узорак (сл. 5.8), при чему су вредности g фактора приказане у табели 5.3.1.



Слика 5.8. ЕПР спектри узорак S-CeO_2 и P-CeO_2 на 100 К. Интензитет P-CeO_2 спектра је умањен три пута ради лакшег поређења са S-CeO_2 спектром.

ЕПР спектри анализираних узорка су веома слични спектрима CeO_2 претходно забележеним у литератури [127-130]. Сигнали са g вредностима у опсегу 2.005 - 2.049 потврђују присуство адсорбованих суперокси група (O_2^-), које имају један неспарен електрон. Различите молекулске групе које садрже само кисеоник могу бити адсорбоване на Ce^{4+} јонима или могу попунити кисеоничне ваканције, стварајући тако окружења са различитим симетријама, које производе различите ЕПР сигнале. Такође, O_2^- групе се могу адсорбовати на изолованим и груписаним кисеоничним ваканцијама [128-130]. Тако, сигнал $g_1 = 2.036$, $g_2 = g_3 = 2.010$, регистрован у ЕПР спектру S- CeO_2 карактерише $\text{Ce}^{4+}\text{-O}_2^-$ комплексе, при чему је O_2^- адсорбован на изолованим ваканцијама [128]. У неким случајевима нису све компоненте g тензора уочљиве у спектрима S- CeO_2 и P- CeO_2 , што значи да су одговарајући парамагнетни јони у датим узорцима присутни у мањим концентрацијама. То је случај код горе поменутог сигнала, јер је $g_1 \sim 2.036$ регистрован у оба узорка, али су компоненте $g_2 = g_3 = 2.010$ регистроване само у S- CeO_2 . Сигнал $g_1 = 2.027$, $g_2 = 2.014$, регистрован у P- CeO_2 , (компонента g_3 која је забележена у спектрима из литературе [128, 130] овде није уочљива) такође представља $\text{Ce}^{4+}\text{-O}_2^-$ комплексе где је O_2^- адсорбован на изолованим кисеоничним ваканцијама, али у другачијој локалној геометрији [128]. Сигнал карактерисан са $g_1 = 2.049$, $g_2 = 2.007$, регистрован је у оба спектра али је израженији у спектру P- CeO_2 и представља O_2^- групе адсорбоване на груписаним кисеоничним ваканцијама [128].

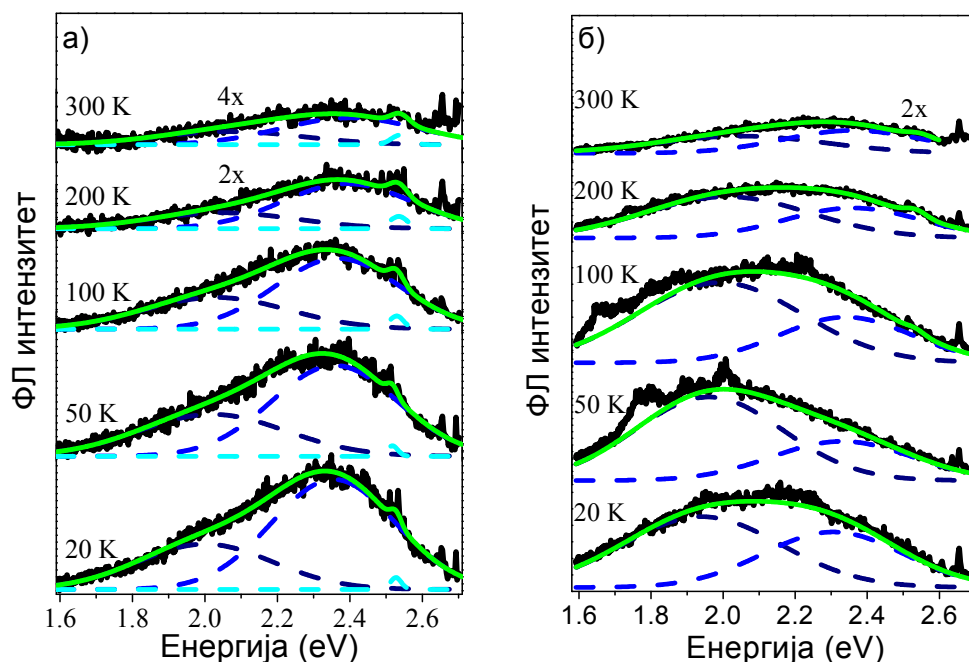
Табела 5.3.1. Вредности g фактора за узорке S- CeO_2 и P- CeO_2 добијене из ЕПР спектара.

Вредности <i>g</i> фактора добијене из ЕПР спектра										
S- CeO ₂	2.049	2.036		2.013	2.010		1.990	1.958	1.938	1.900
P- CeO ₂	2.049	2.035	2.027	2.014		2.007		1.957	1.938	

Пошто P- CeO_2 садржи честице мање просечне димензије кристалита у односу на S- CeO_2 , очекује се да ће у том узорку удео кисеоничних ваканција бити повећан, а тиме и удео груписаних ваканција. Сигнал $g_1 = 1.96$, $g_2 = 1.94$ (друга компонента је знатно мањег интензитета) је регистрован у оба узорка CeO_2 . На основу рада Сорие и сарадника [130], овај сигнал се најчешће приписује Ce^{3+} јону

који се налази у окружењу кисеоничних ваканција, али може потицати и од F^+ центара [131]. Сигнал $g = 1.96$ је регистрован у ЕПР спектрима наночестица ZnO и приписан електрону заробљеном на кисеоничној ваканцији [132]. Сигнали $g = 1.99$ и $g = 1.90$ су регистровани само у $S-CeO_2$ узорку и могу одговарати дефектним парамагнетним стањима као што је електрон заробљен на ваканцији, тј. F^+ центру, с обзиром на то да су ове вредности ниже од вредности g за слободни електрон.

Фотолуминесцентна мерења на узорцима $S-CeO_2$ и $P-CeO_2$ су обављена коришћењем енергија екситација (457.9 nm, 488 nm и 514nm) које су ниже од вредности оптичког енергетског процепа (3.6 eV), са циљем да се испитају стања која се налазе дубоко у процепу. UV побуда (325 nm) је употребљена да би се испитала плитко везана стања у процепу, с обзиром на то да је ова енергија побуде приближно једнака вредности оптичког енергетског процепа.



Слика 5.9. Фотолуминесцентни (ФЛ) спектри узорка (а) $S-CeO_2$ и (б) $P-CeO_2$ добијени као резултат побуде линијом 457.9 nm на различитим температурама 20 – 300 K. Експериментални спектри су представљени црним пуним линијама, појединачни гаусијани испрекиданим (плавим) линијама и кумулативни фит пуним (зеленим) линијама.

Фотолуминесцентни (ФЛ) спектри узорка S-CeO₂ и P-CeO₂ су прво мерени помоћу побуде линијом 457.9 nm на различитим температурама између 300 K и 20 K и приказани су на слици 5.9. Широко асиметричан пик је регистрован на свим температурама у спектрима оба узорка. ФЛ спектри на различитим температурама су фитовани са два гаусијана. На собној температури положаји ових пикова су ~ 2.1 eV (трака 1) и ~ 2.4 eV (трака 2) на собној температури. Параметри гаусијанског фита ФЛ спектра S-CeO₂ и P-CeO₂, енергија максимума (E), пуна ширина на половини висине (w) и интензитет (I), су представљени у табелама 5.3.2 и 5.3.3.

Табела 5.3.2. Параметри гаусијанског фита ФЛ спектра S-CeO₂ на различитим температурама: енергија максимума (E), пуна ширина на половини висине (w) и интензитет (I)

T (K)	E ₁ (eV)	w ₁ (eV)	I ₁ (рел. јед.)	E ₂ (eV)	w ₂ (eV)	I ₂ (рел. јед.)	I ₁ /I ₂
300	2.07(4)	0.48(4)	8	2.40(3)	0.44(3)	27	0.3
200	2.05(2)	0.47(2)	29	2.39(3)	0.42(2)	72	0.40
100	2.03(2)	0.47(2)	114	2.37(3)	0.41(2)	220	0.52
50	2.02(2)	0.48(2)	153	2.36(3)	0.40(2)	284	0.54
20	2.00(2)	0.44(2)	153	2.36(3)	0.40(2)	339	0.45

Табела 5.3.3. Параметри гаусијанског фита ФЛ спектра P-CeO₂ на различитим температурама: енергија максимума (E), пуна ширина на половини висине (w) и интензитет (I)

T (K)	E ₁ (eV)	w ₁ (eV)	I ₁ (рел. јед.)	E ₂ (eV)	w ₂ (eV)	I ₂ (рел. јед.)	I ₁ /I ₂
300	2.05(2)	0.55(2)	78	2.37(2)	0.46(2)	86	0.90
200	2.01(2)	0.54(2)	360	2.36(2)	0.44(2)	215	1.67
100	1.99(2)	0.54(3)	700	2.34(3)	0.44(2)	320	2.19
50	1.96(2)	0.48(4)	708	2.33(3)	0.46(2)	336	2.11
20	1.94(2)	0.52(2)	590	2.30(3)	0.46(2)	410	1.44

Обе ФЛ траке су широке и њихове ширине су веће у спектрима $P\text{-CeO}_2$ него у спектрима $S\text{-CeO}_2$. Ширина ФЛ траке 1 у спектрима $S\text{-CeO}_2$ и $P\text{-CeO}_2$ се не мења много са смањењем температуре до 100 K. Са даљим смањењем температуре ширина ове траке флукутира у оба узорка. Ширина траке 2 у спектру узорка $P\text{-CeO}_2$ се скоро уопште не мења са променом температуре, а у узорку $S\text{-CeO}_2$ мало опада са смањењем температуре.

Мали црвени помак положаја трака 1 и 2 у спектрима $S\text{-CeO}_2$ и $P\text{-CeO}_2$ са смањењем температуре (види табеле 5.3.2 и 5.3.3), супротно од типичног ексцитонског понашања, може бити последица јаке електрон-фонон интеракције која зависи од адијабатског потенцијала рекомбинационих спектра [133]. Флукутације енергијских нивоа дефектних стања услед нехомогене расподеле честица по димензијама [134] такође се морају узети у обзир. Обе траке у $S\text{-CeO}_2$ спектрима су мало померене ка вишим енергијама у односу на спектре $P\text{-CeO}_2$, иако је средња димензија честица у $P\text{-CeO}_2$ мања. Овај померај стога није изазван електронском локализацијом. Могући узрок помераја може се објаснити чињеницом да су оба система синтетисана хемијским путем и да су, према томе, многе честице хидрирале (обложене слојем молекула воде) што је индиректно показано преко Раманових спектра присуством вибрационих модова О-Н. Адсорбовани молекули воде доводе до плавог помака апсорпције, а пошто су честице већих димензија више хидрирале, може се очекивати да ће плави помак бити наглашенији у $S\text{-CeO}_2$ узорку у коме су кристалисти у просеку већих димензија [135].

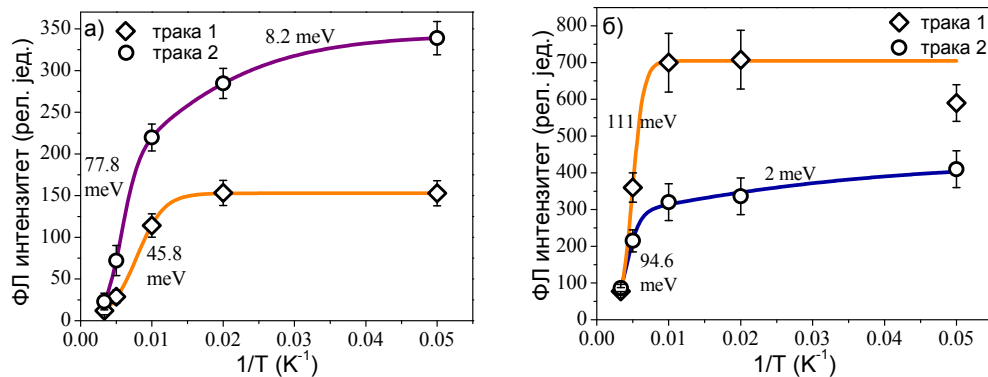
У ФЛ спектрима $S\text{-CeO}_2$ доминира емисиона трака 2, док је у спектрима $P\text{-CeO}_2$ емисиона трака 1 знатно већег интензитета (види табеле 5.3.2 и 5.3.3). Интензитети обе траке, приказани на сл. 5.10 (а) и (б) за оба узорка, расту са хлађењем због смањења вероватноће нерадијативних деекситација. У случају $S\text{-CeO}_2$ интензитет траке 1 достиже zasiћење испод 100 K и не расте са даљим смањењем температуре. Интензитет траке 2 расте током целог процеса хлађења до 20 K. Термално пригушење („quenching“) луминесценције може се описати изразом:

$$I = I_0 / [1 + B \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right)], \quad (5.1)$$

где је I_0 интензитет на најнижим температурама, B константа купловања а E_a термална енергија активације. Горњи израз је коришћен за фитовање зависности интензитета ФЛ од температуре за ФЛ траку 1 [136], што је приказано на слици 5.10 (а). Добијена енергија активације за пригушење ФЛ траке 1 износи 45.8 meV. Температурна зависност интензитета ФЛ траке 2 има различит нагиб у региону ниских температура у односу на регион високих температура и не може се фитовати само коришћењем израза (1). У складу са тим, пригушење интензитета траке 2 је моделовано са 2 нерадијативна канала, за ниске и високе температуре [137]:

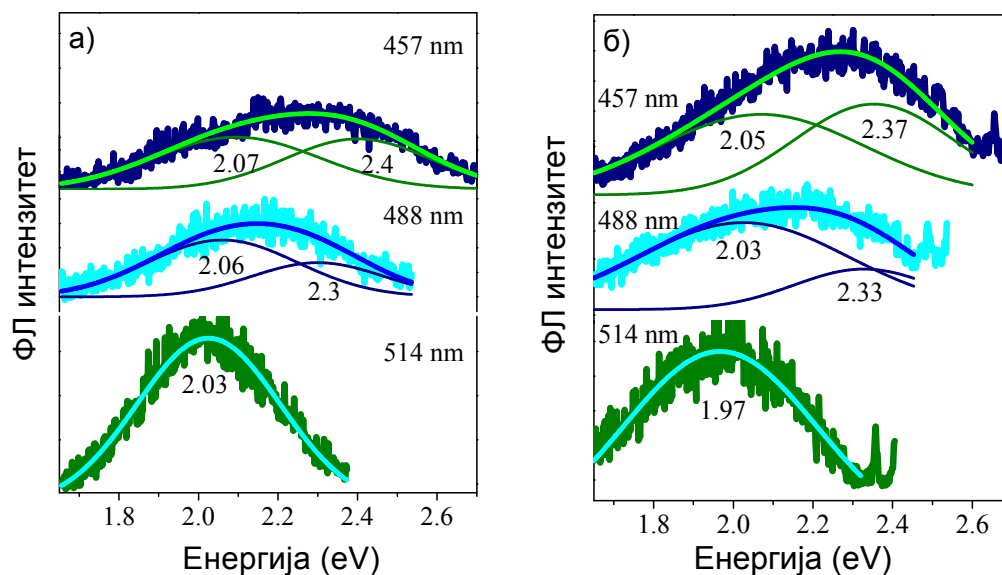
$$I = I_0 / [1 + B_1 \exp\left(-\frac{E_{a1}}{kT}\right) + B_2 \exp\left(-\frac{E_{a2}}{kT}\right)]. \quad (5.2)$$

Добијена енергија активације у региону високих температура је $E_{a1} = 77.8 \text{ meV}$ (620 cm^{-1}), а у региону ниских температура $E_{a2} = 8.2 \text{ meV}$. Из претходног следи да је на ниским температурама ФЛ интензитет пригушен због флукуације дефеката, што је и разлог ниске енергије E_{a2} .



Слика 5.10. Зависност ФЛ интензитета од температуре за (а) S-CeO₂ и (б) P-CeO₂. Пуне линије представљају фитове добијене коришћењем израза (5.1) и (5.2).

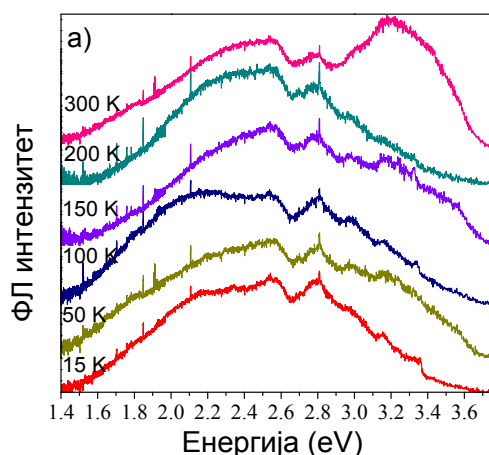
Постоји и могућност да на ниским температурама интензитет опада због тога што дефекти једне врсте захватају електроне и трансформишу се у другу врсту дефекта, при чему расте вероватноћа радијативне деексцитације стања новог дефекта а опада интензитет првобитне луминесценције. На вишим температурама ФЛ интензитет се пригушује због нерадијативне деексцитације преко фонона, где је енергија активације $E_{a1} = 620 \text{ cm}^{-1}$ блиска енергији вибрационог мода повезаног са комплексима кисеоничних ваканција ($\sim 600 \text{ cm}^{-1}$), регистрованог у Рамановом спектру на сл. 5.7 (б). Интензитет луминесцентних трака у спектрима P-CeO₂ такође опада са снижењем температуре (сл. 5.9 (б)). Структуре које се појављују у ФЛ спектрима, суперпониране на широке траке на 100 K и 50 K, могу потицати од различитих фонона из интервала $(100-800) \text{ cm}^{-1}$ који представљају Раманове модове CeO₂ решетке првог и другог реда или локалне вибрационе модове узроковане присуством молекуларних група које садрже C, H, O атоме. Енергија активације за траку 1 добијена применом модела (1) износи 111 meV. Енергије активације за траку 2, добијене употребом модела (2) износе 97 meV и 2 meV за регион високих и ниских температура, тим редом.



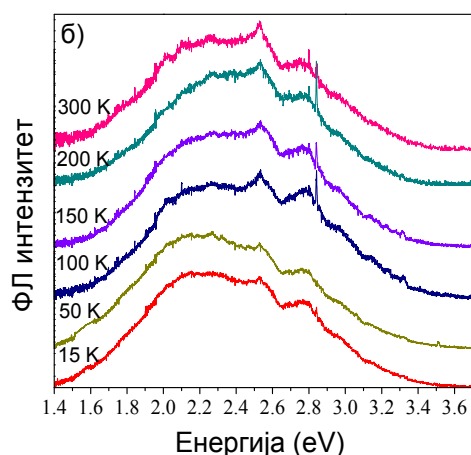
Слика 5.11. ФЛ спектри (пуне црне линије), одговарајући фитови гаусијанима (испрекидане линије) и збирни фитови (зелене пуне линије) за узорке (а) S-CeO₂ и (б) P-CeO₂ на собној температури, добијени са различитим ексцитацијама: 457 nm, 488 nm и 514 nm.

Вредност енергије од 111 meV одговара 888 cm^{-1} , што је релативно близу енергији O_2^{2-} вибрације, и указује на могућност да у случају P-CeO₂ адсорбоване кисеоничне молекулске групе окружују дефекат одговоран за појаву ФЛ траке 1. ФЛ трака са максимумом на $\sim 2\text{ eV}$ је такође регистрована у ФЛ спектрима нанокристалног и запреминског кристала CeO₂ у раду Мочизукија и сарадника [138]. Енергија активације гашења луминесценције је била 22 meV за нанокристал (средње димензије честице 25 nm) у поменутом раду.

Ради испитивања и поређења разлика у апсорпцији и емисији дефектних стања снимљени су ФЛ спектри користећи линије побуде 488 nm и 514.5 nm. Сви спектри су представљени на слици 5.11. ФЛ траке S-CeO₂ добијене са линијом побуде 488 nm (2.54 eV) се јављају на 2.06 eV и 2.3 eV и испољавају црвени помак у односу на њихове положаје у спектру добијеном побудом 457.9 nm. Након екситације линијом 514.5 nm (2.41 eV), појавила се само трака на 2.03 eV (сл. 5.11 (а)), а њен интензитет је порастао. Одавде следи да је енергија апсорпције која претходи емисији траке 2 већа од 2.54 eV, а у случају траке 1 износи приближно 2.4 eV. Слично понашање обе ФЛ траке при екситацијама нижим побудама забележено је и за узорак P-CeO₂ (сл. 5.11 (б)).



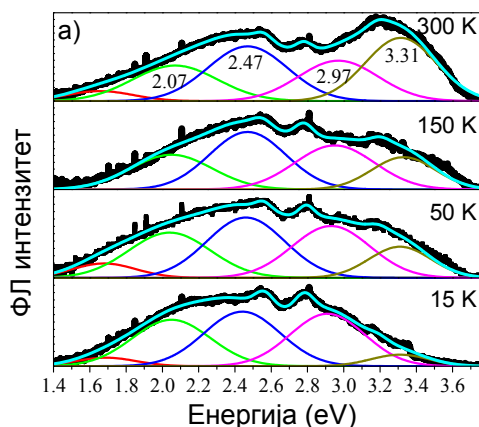
Слика 5.12 (а). Фотолуминесцентни спектри S-CeO₂ добијени линијом побуде 325 nm на различитим температурама.



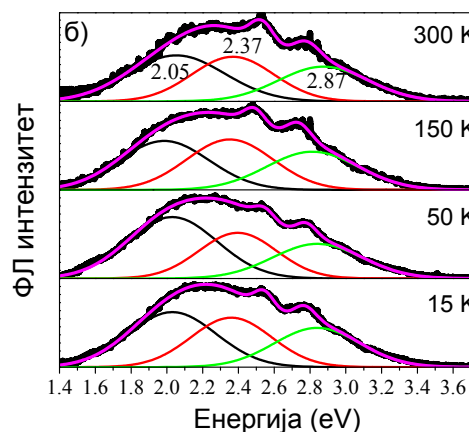
Слика 5.12 (б). Фотолуминесцентни спектри P-CeO₂ добијени линијом побуде 325 nm на различитим температурама.

За испитивање стања блиских Се $4f^0$ нивоу коришћена је линија побуде 325 nm (3.8 eV) за коју се очекује да је блиска или мало већа од вредности

оптичког енергетског процепа CeO_2 . ФЛ спектри су добијени на различитим температурама (15 K - 300 K) и као нормирани су приказани на сл. 5.12 (а) и (б). ФЛ спектри су фитовани Гаусовим профилем и на сл. 5.13 (а) и (б) су приказани фитови за спектре снимљене на неколико нижих температура од собне, ради прегледности. У ФЛ спектрима S- CeO_2 су такође присутне емисионе траке 1 и 2. Однос интензитета траке 1 (2.07/2.05 eV) и траке 2 (2.47/2.37 eV) расте са снижењем температуре, као и у случају екситације линјом 457 nm. Нове, интензивне широке траке на положајима 2.97 eV, 3.31 eV и трака малог интензитета на ~ 1.7 eV су се појавиле у спектрима S- CeO_2 . У ФЛ спектрима P- CeO_2 се, поред трака 1 и 2 појавила нова трака на 2.87 eV.



Слика 5.13. (а) ФЛ спектри S- CeO_2 добијени побудом од 325nm, моделовани Гаусовим профилем.

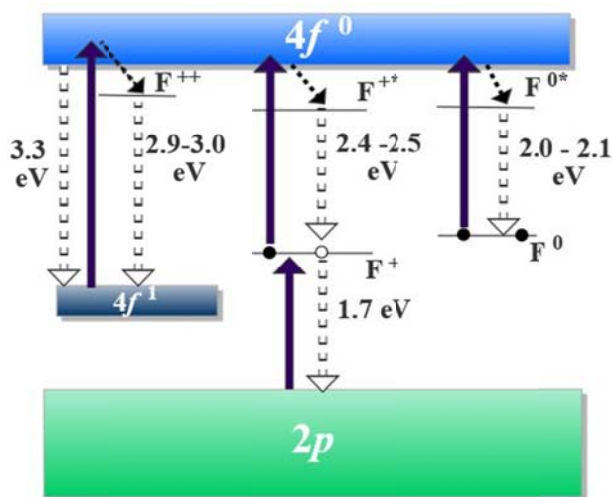


Слика 5.13 (б). ФЛ спектри P- CeO_2 добијени побудом од 325 nm, моделовани Гаусовим профилем.

С обзиром на то да су кисеоничне ваканције најзаступљенији дефекти у нанокристалном CeO_2 , логично је претпоставити да регистроване ФЛ траке потичу од различито наелектрисаних кисеоничних ваканција, тј. од F^+ , F^0 или F^{++} центара [69]. Постоји много радова који се баве фотолуминесценцијом чистих и допираних CeO_2 нанокристала [139-143]. У већини њих се као узрок луминесценције у видљивом делу спектра наводе дефектна стања кисеоничних ваканција унутар енергетског процепа, али детаљнија анализа ФЛ спектра ни присуство $\text{Ce } 4f^1$ локализованих стања нису узети у обзир. Према резултатима теоријских прорачуна за различите оксиде [102, 144, 145], попуњена F^+ стања се

обично налазе ближе валентној зони у односу на попуњена F^0 стања. Ово је потврђено скенирајућом тунелском микроскопијом на MgO [146]. Имајући сва ФЛ мерења у виду, приписали смо траке 2.1 eV (трака 1) и 2.4/2.5 eV (трака 2) електронским прелазима из побуђених стања неутралне F^0 односно једноструко наелектрисане F^+ ваканције у одговарајућа основна стања. Емисиона трака на 2.5 (2.4) eV доминира у односу на траку са максимумом на 2.1 eV у ФЛ спектрима $S-CeO_2$ (сл. 5.9 (а) и 5.13 (а)), док су у ЕПР спектрима овог узорка уочљиви додатни сигнали $g = 1.99$ и $g = 1.90$ који могу потицати од F^+ центара. Из претходног смо закључили да су F^+ центри најчешћи дефекти у CeO_2 нанопраху припремљеном самопропагирајућом методом. У $P-CeO_2$ узорку је најинтензивнија ФЛ трака на 2.1 eV што упућује на закључак да у овом узорку F^0 центри преовлађују у односу на F^+ центре. Флуктуације ширине и промена интензитета траке на 2.1 eV на температурама испод 100 K (видети Табеле 5.3.2 и 5.3.3) су карактеристични за F^0 центре. Излагање F^0 центара светлости коју апсорбују, посебно на температурама испод 80 K, може довести до уништавања ових центара и њихове конверзије у F^+ центре [110, 147]. Како су побуђена стања F^0 центара ближа проводној зони (у овом случају $4f^0$ стању) него побуђена стања F^+ центара, F^0 стања се лакше празне у корист попуњавања најнижих стања проводне зоне. Ово се манифестује преко промене релативних ФЛ интензитета трака које одговарају F^0 и F^+ центрима и одговарајуће флуктуације ширине [111]. Пад релативног односа интензитета (I_1/I_2 из табела 5.3.2 и 5.3.3) на температурама испод 100 K, који је посебно уочљив у случају узорка $P-CeO_2$, потврђује претходне закључке. Јако електрон – фонон купловање, карактеристично за F^0 дефектне центре може такође да утиче на ширину луминесцентне траке која потиче од ових дефеката. Ове закључке додатно потврђују магнетна мерења на $S-CeO_2$ наноправима која су показала присуство феромагнетног уређења које настаје посредством F^+ центара [122], док је у узорцима добијеним преципитацијом регистрован само стандардни дијамагнетизам. Могући разлог за ниску концентрацију ваканција са једним заробљеним електроном (F^+ центара) у $P-CeO_2$ може бити мања средња димензија честице која има за последицу већу концентрацију кисеоничних ваканција (посебно, груписаних ваканција) које лакше адсорбују кисеоничне молекулске групе као што су O_2^- и O_2^{2-} , што је у складу са ЕПР резултатима.

Како F^{++} центри немају локализоване електроне и према томе немају попуњена електронска стања, њихова празна стања се налазе близу проводне зоне у другим оксидним материјалима [102, 146]. У случају CeO_2 логично је претпоставити да се ова стања формирају близу дна $4f^0$ зоне. У многим радовима који су изучавали дефектну луминесценију нанокристалних оксида, плави региони емисионог спектра су повезивани са рекомбинацијом електрона из проводне зоне (или плитких донорских нивоа електрона) и шупљина из акцепторских нивоа унутар енергетског процепа. Стога смо ФЛ траку са максимумом на 2.97 (2.87) eV у спектрима S- CeO_2 (P- CeO_2) приписали прелазу $F^{++} \rightarrow 4f^1$, с обзиром на то да се F^{++} стање налази близу $4f^0$ зоне и представља ниво који заробљава електроне (“electron trap”), $4f^1$ стање представља ниво који заробљава шупљине (“hole trap”). Постојање оваквог прелаза предложили су такође Мочизуки и коаутори [138].



Слика 5.14. Схематски приказ радијативних електронских прелаза у нанокристалним CeO_2 узорцима. Пуне линије представљају процес екситације а испрекидане линије процес емисије.

Трака малог интензитета на ~ 1.7 eV може бити последица радијативне деекситације електрона из основног F^+ стања у валентну зону. Електрони из валентне зоне се не могу побудити у F^0 стање које је већ попуњено са два упарена електрона. Ова трака не може одговарати ни прелазу из $4f^1$ стања у валентну зону

јер XPS резултати и теоријски прорачуни [69, 118] показују да је њихово растојање 1.2 – 1.5 eV. Емисија на ~ 3.3 eV, регистрована само у S-CeO₂ узорку може бити последица $4f^0 \rightarrow 4f^1$ прелаза.

У складу са представљеним резултатима, дијаграм електронских стања за испитиване CeO₂ узорке је представљен на сл. 5.14. Коначно, узимајући у обзир чињеницу да емисионе траке имају Стоксов померај у односу на апсорпционе траке, одређене су доње границе за положаје дефектних стања у оптичком енергетском процепу. Трака $4f^1$ лежи ≥ 3.35 eV испод Ce $4f^0$ траке и непопуњена F⁺⁺ стања се налазе ≥ 3.0 (2.9) eV изнад $4f^1$ стања. F⁺ и F⁰ нивои се налазе мало више у односу на $4f^1$ стања и разлика између њихових побуђених и основних стања је ≥ 2.5 (2.4) eV, односно ≥ 2.1 eV, тим редом.

6. Закључак

У овом раду су изложени резултати испитивања вибрационих и електронских особина нанокристалних оксида на бази CeO_2 и TiO_2 Рамановом и фотолуминесцентном (ФЛ) спектроскопијом. У анализи Раманових оптичких и акустичких фонона коришћени су модел фононског ограничења и сферни еластични модел. Ради подробнијег описа изучаваних система, Раманови спектри су снимани на ниским и високим температурама, при константном притиску. Посебна пажња је посвећена анализи дефектних стања која потичу од кисеоничних ваканција и особина материјала које од њих зависе.

Сферни еластични модел (ЕСМ) је успешно примењен на нанопрахове CeO_2 и TiO_2 са приближно сферичним честицама, чиме је показано да је овај модел адекватан за опис ових наносистема иако се он најчешће користи за описивање еластичног понашања појединачних наночестица (међусобно неинтереагујућих) уграђених у стаклену матрицу. Приликом испитивања акустичких модова у CeO_2 наноправима Рамановом спектроскопијом утврђено је да се регистровани модови у опсегу ниских учестаности веома добро слажу са израчунатим вредностима добијеним коришћењем ЕСМ модела при условима нултог напрезања на површини честица, при чему су за вредности еластичних параметара узете вредности параметара монокристала. Идентификовано је неколико спрегнутих акустичких фонона у Рамановом спектру: $l = 2, n = 1$; $l = 0, n = 0$; $l = 2, n = 2$ и $l = 0, n = 1$. Најинтензивнији од ових модова, $l = 0, n = 0$ је искоришћен за процену пречника честице у нанопраху, и утврђена вредност се слаже са подацима добијеним коришћењем модела фононског ограничења (МФО).

Рамановом спектроскопијом наноправова изучавани су акустички и оптички фонони у нанокристалима TiO_2 и TiO_2 допираног са 1, 3 и 5 % La. У Рамановим спектрима је, поред акустичких, утврђено и присуство оптичких модова који припадају анатас фази као и неколико модова ниског интензитета

карактеристичних за брукит фазу TiO_2 . Расподеле честица по димензијама, процењене ЕСМ моделом су у сагласности са расподелама коришћеним за моделовање најинтензивнијег Рамановог мода (E_g) у спектру TiO_2 . Анализа помоћу МФО је показала и постојање компресивног напрезања у наноправима са више од 3% лантана.

Успешном применом еластичног сферног модела на Раманове спектре наноправих утврђено је да дефектна структура не нарушава ове акустичке вибрације. Акустичке вибрације су одређене највећим делом морфологијом и величином честице, а атомска структура утиче на њих само посредно преко еластичних коефицијената карактеристичних за дати материјал.

Посебна пажња је поклоњена изучавању фонон – фонон интеракција у нанокристалном CeO_2 допираном са 15% гадолинијума. Раманови спектри овог система су снимани на различитим температурама у опсегу (296 – 1073) К при постепеном загревању узорка. Раманов F_{2g} мод је анализиран постојећим моделом фононског ограничења уз укључивање чланова који описују утицај анхармонијских ефеката на ширење и померај мода. Температурска зависност таласног броја (енергије) и ширине мода фитована је теоријским моделом Клеменса и Балканског који урачунава анхармонијске чланове трећег и четвртог реда у развоју вибрационог хамилтонијана. Утврђено је да на температурама испод 573 К доминирају четворофононски процеси, као и да ефекти смањења честице имају мање утицаја на понашање Рамановог мода него анхармонијски ефекти. На високим температурама, изнад 873 К су доминантни трофононски процеси што упућује на закључак да су нанокристалне честице довољно порасле, па је анхармонијско понашање слично волуминозним кристалима. Раманови спектри узорка, након постепеног одгревања до високих температура и хлађења до собне температуре, су показали да је узорак и даље нанометарски, али да је дошло до фазне сепарације и настанка Gd_2O_3 фазе. Анализирано је такође понашање два дефектна мода са променом температуре, који потичу од присуства уведених и својствених кисеоничних ваканција у решетки CeO_2 . Показано је да повећање температуре одгревања утиче на промену интензитета оба мода, и мода својствених и мода уведених ваканција, што се може објаснити формирањем

компликованијих домена који садрже уређене ваканције као и већом покретљивошћу ваканција на високим температурама.

Нанокристали (нестехиометријског) церијум диоксида су испитивани и у температурном опсегу (200-500) °C са циљем да се разграничи ефекат микронапрезања од ефекта смањења димензије кристалита. Анализом дифракционих и Раманових спектра утврђено је да су ефекти микронапрезања доминантни у односу на раст кристалита када се CeO_2 одгрева до 500 °C. Напрезање опада са одгревањем у већој мери него што честица у просеку расте, јер долази до значајног уноса кисеоника у решетку и опадања концентрације кисеоничних ваканција, тј. побољшања стехиометрије узорака што узрокује видљиве промене у Раман спектрима овог једињења. Регистрована је и појава новог Рамановог мода на положају $\sim 480 \text{ cm}^{-1}$ који највероватније представља површински фонон (тип фонона који настаје у ситним кристалитима и има мешани лонгитудинално – трансверзални карактер), а чији интензитет опада са повећањем температуре одгревања, што је главна карактеристика површинских фонона.

Рекомбинациони механизми и електронска структура нанокристалног CeO_2 добијеног путем две хемијске методе синтезе су испитивани фотолуминесцентном (ФЛ) спектроскопијом у видљивом и ултраљубичастом спектралном опсегу. Показано је да се интензитети неколико луминесцентних трака разликују у узорцима синтетисаним на различите начине. Најинтензивније емисионе траке потичу од дефектних електронских стања у енергетском процепу CeO_2 , тј. од стања кисеоничних ваканција са или без заробљених електрона, тзв. F^0 , F^+ и F^{++} центара. Електронска стања која учествују у процесима апсорпције и емисије светлости су основна и побуђена стања поменутих центара. Доминантне емисионе траке у ФЛ спектрима су центриране око положаја 2.1 eV и 2.4 – 2.5 eV. ФЛ трака на положају $\sim 2.4 \text{ eV}$ приписана је прелазу из побуђеног у основно стање F^+ центра (ваканција са једним заробљеним електроном), а трака на положају $\sim 2.1 \text{ eV}$ је приписана прелазу између стања F^0 центра (ваканција са два заробљена електрона). Показано је да F^+ центри доминирају у узорку синтетисаном самопропагирајућом методом, а да F^0 центри доминирају у узорку синтетисаном методом преципитације. ФЛ трака центрирана око 2.9 – 3.0 eV јавља се у

спектрима оба узорка и приписана је прелазу $F^{++} \rightarrow 4f^1$. ФЛ траке, центриране на 1.7 eV и 3.3 eV, регистроване само у спектрима узорка синтетисаног самопропагирајућом методом повезане су са прелазима $F^+ \rightarrow O\ 2p$ односно $4f^0 \rightarrow 4f^1$, тим редом. Додатни сигнали, регистровани мерењима електронске парамагнетне резонанце само у спектру овог узорка, се могу приписати F^+ центрима. Закључено је да у SeO_2 наноправовима, синтетисаним два методама, самопропагирајућом синтезом и преципитацијом, доминирају различите врсте дефектних центара који потичу од различито наелектрисаних кисеоничних ваканција.

Представљеним истраживањем су обухваћени утицаји величине честице, микронапрезања, кисеоничних дефеката и анхармоничности на особине фонона у оксидним наноматеријалима. Како је механизам транспорта кисеоничних јона кроз материјал преко ваканција основа за широку примену нанокристалног церијум диоксида допираног ретким земљама као јонског проводника, важан је закључак да су кисеоничне ваканције у церијум диоксиду допираном годишњицом углавном изоловане на собној температури и температурама до 400 °C, а да се на вишим температурама лакше уређују у дефектне комплексе. У чистом церијум диоксиду кисеоник се лакше враћа у решетку при одгревању, при чему се задржава нанометарска расподела честица по димензијама. С друге стране, закључци о наизменичној доминацији четворофононских и трофононских процеса на нижим односно вишим температурама отварају простор за боље могућности моделовања транспортних и термалних особина фонона у нанокристалима. Оригиналан допринос овог истраживања се такође огледа и у предложеној електронској структури нестехиометријског SeO_2 где су предложени положаји основних и побуђених стања дефеката везаних за кисеоничне ваканције унутар енергетског процепца церијум диоксида. Присуство различитих врста дефеката (F^0 , F^+ и F^{++} центри) утиче у великој мери на оптичке и магнетне особине овог материјала, а истраживања која су у току указују и на суштинску улогу електронских стања ваканција у фотокаталитичким и адсорптивним особинама церијум диоксида.

Прилог 1. Општа решења Навијеове једначине еластичног кретања у сферним координатама

Навијеова једначина (4.6) у векторском облику дата је у поглављу 4.2.1:

$$-\omega^2 \vec{u} = v_L^2 \nabla(\nabla \cdot \vec{u}) - v_T^2 \nabla \times (\nabla \times \vec{u}). \quad (\text{П.1})$$

Претходна једначина описује систем чији параметри материјала зависе од положаја координате $\vec{r}$ и представља две купловане парцијалне диференцијалне једначине другог реда за $\vec{u}(\vec{r})$ [148]. Стога се као гранични услов мора захтевати непрекидност три компоненте $\vec{u}(\vec{r})$ на површини сферне наночестице полупречника R :

$$\vec{u}|_{r=R_-} = \vec{u}|_{r=R_+} \quad (\text{П.2})$$

Према Гаусовој теореме, у случају делимично непрекидних параметара са прекидима на граничним површинама, из једначине (П.1) следи непрекидност нормалне компоненте механичког тензора напрезања $\vec{\sigma} \cdot \vec{N}$:

$$\vec{\sigma} \cdot \vec{N} = -\rho(v_L^2 - 2v_T^2)\nabla \cdot \vec{u} \cdot \vec{I} + \rho v_T^2 \sum_{i,j} (\nabla_i u_j + \nabla_j u_i), \quad (\text{П.3})$$

где је $\vec{N}$ јединични вектор нормалан на површину наночестице, а ρ је густина материјала. Из једначина (П.1), (П.2) и (П.3) се види да њихова решења куплују трансверзалне и лонгитудиналне таласе.

Увођењем помоћних функција: $\Lambda = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ и $\vec{\Gamma} = \vec{\nabla} \times \vec{u}$, уз помоћ математичког идентитета: $\nabla \times \nabla \times \vec{u} = \nabla \nabla \cdot \vec{u} - \nabla^2 \vec{u}$, векторским множењем $\vec{\nabla}$ и једначине (П.1) добија се:

$$(\nabla^2 + Q^2)\vec{\Gamma} = 0, \quad (\text{П.4})$$

где је $Q^2 = \frac{\omega^2}{v_T^2}$. Скаларним множењем $\vec{\nabla}$ и једначине (П.1) добија се:

$$(\nabla^2 + q^2)\Lambda = 0, \quad (\text{П.5})$$

где је $q^2 = \frac{\omega^2}{v_L^2}$.

Ако се изрази за Λ и $\vec{\Gamma}$ замене у једначину (П.1) добија се:

$$\vec{u} = -\vec{\nabla}\left(\frac{\Lambda}{q^2}\right) + \frac{1}{Q^2}\vec{\nabla} \times \vec{\Gamma}. \quad (\text{П.6})$$

Сада је потребно наћи општа решења Хелмхолцових једначина за Λ и $\vec{\Gamma}$ и применити поменуте граничне услове. Пошто је честица сферна, облик решења је:

$$\Lambda = Y_{lm}(\theta, \varphi) \begin{cases} A_1 j_l(qr), r < R \\ A_2 h_l(qr), r > R \end{cases} \quad (\text{П.7})$$

$$\Gamma_i = Y_{lm}(\theta, \varphi) \begin{cases} B_1^i j_l(Qr), r < R \\ B_2^i h_l(Qr), r > R \end{cases}, \quad (\text{П.8})$$

где су Y_{lm} сферни хармоници за које важи $m=-l, \dots, l$; $l=0, 1, \dots$, затим j_l и h_l Беселове и Хенкелове сферне функције, Γ_i компоненте вектора $\vec{\Gamma}$ ($i=1, 2, 3$), а A_1, A_2, B_1^i, B_2^i одговарајуће константе.

Заменом општих облика решења (П.7) и (П.8) у једначину (П.6) добија се израз:

$$\begin{aligned} \vec{u} = & \left[-\frac{A_1}{q^2} \frac{\partial}{\partial r} (j_l(qR)) + \frac{C_1 l(l+1)}{Q^2} j_l(QR) \right] Y_{lm} \vec{e}_r - i \frac{D_1}{Q} \sqrt{l(l+1)} j_l(QR) \vec{X}_{lm} \\ & + i \frac{\sqrt{l(l+1)}}{r} \left[\frac{A_1}{q^2} j_l(qR) - \frac{C_1}{Q^2} \frac{\partial}{\partial r} (r j_l(QR)) \right] \vec{e}_r \times \vec{X}_{lm}, \quad r < R \end{aligned} \quad (\text{П.9})$$

где је $\vec{X}_{lm} = \frac{\vec{L}Y_{lm}}{\sqrt{l(l+1)}}$, $l \neq 0$, при чему је оператор $\vec{L} = -i\vec{r} \times \vec{\nabla}$, а C_1 и D_1 константе.

Сличан израз важи за $r > R$.

Корисно је изразити тензор напрезања $\vec{\sigma}$ преко функција $\Lambda = \vec{\nabla} \cdot \vec{u}$ и $\vec{\Gamma} = \vec{\nabla} \times \vec{u}$:

$$\sigma_{ij} = -\rho(v_L^2 - 2v_T^2)\Lambda - \rho v_T^2(2\nabla_j u_i + \varepsilon_{ijk}\Gamma_k), \quad (\text{П.10})$$

где је ε_{ijk} Леви-Чивита тензор. У специјалном сферном базису $(\vec{e}_r, \frac{\vec{X}_{lm}}{|\vec{X}_{lm}|}, \vec{e}_r \times \frac{\vec{X}_{lm}}{|\vec{X}_{lm}|})$

компоненте $\vec{\sigma} \cdot \vec{e}_r$ су изражене на следећи начин:

$$\begin{aligned} \sigma_{1r} = & -2\rho v_L^2 \left[\left(\frac{v_L^2 - 2v_T^2}{2v_T^2} j_l(qR) - \frac{1}{q^2} \frac{\partial^2}{\partial r^2} (j_l(qR)) \right) A_1 \right. \\ & \left. + l(l+1) \frac{C_1}{Q^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{j_l(QR)}{r} \right) \right] Y_{lm}(\theta, \varphi) \end{aligned} \quad (\text{П.11})$$

$$\sigma_{2r} = +i \frac{\rho v_T^2}{Q} D_1 \sqrt{l(l+1)r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{j_l(QR)}{r} \right) |\vec{X}_{lm}| \quad (\text{П.12})$$

$$\begin{aligned} \sigma_{3r} = & +2i\rho v_T^2 \sqrt{l(l+1)} \left\{ -\frac{A_1}{q^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{j_l(qR)}{r} \right) \right. \\ & \left. + \frac{C_1}{Q^2} \left[j_l(QR) - 2 \frac{d}{dr} \left(\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} (r j_l(QR)) \right) \right] \right\} |\vec{X}_{lm}| \end{aligned} \quad (\text{П.13})$$

где индекси 1, 2 и 3 представљају компоненте дуж праваца $\vec{e}_r, \vec{X}_{lm}, \vec{e}_r \times \vec{X}_{lm}$.

Литература

1. J. A. Rodriguez, M. Fernandez-Garcia. Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials (2007) John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey.
2. З. Д. Дохчевић-Митровић, М. Ј. Шћепановић, М. Грујић-Бројчин, З. В. Поповић. Оптичка својства наноматеријала (2011) Институт за физику, Академска мисао, Београд.
3. N. J. Lawrence, J. R. Brewer, L. Wang, T.-S. Wu, J. Wells-Kingsbury, M. M. Ihrig, G. Wang, Y.-L. Soo, W.-N. Mei, C. L. Cheung. Defect engineering in cubic cerium oxide nanostructures for catalytic oxidation. *Nano letters* **11**, 2666-2671 (2011).
4. M. Mogensen, N. M. Sammes, G. A. Tompsett. Physical, chemical and electrochemical properties of pure and doped ceria. *Solid State Ionics* **129**, 63-94 (2000).
5. A. Walkenhorst, M. Schmitt, H. Adrian, K. Petersen. CeO₂ - an Alternative Insulator Material for Superconducting Field-Effect Devices. *Applied Physics Letters* **64**, 1871-1873 (1994).
6. M. Yamashita, K. Kameyama, S. Yabe, S. Yoshida, Y. Fujishiro, T. Kawai, T. Sato. Synthesis and microstructure of calcia doped ceria as UV filters. *Journal of Materials Science* **37**, 683-687 (2002).
7. N. Izu, W. Shin, N. Murayama, S. Kanzaki. Resistive oxygen gas sensors based on CeO₂ fine powder prepared using mist pyrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical* **87**, 95-98 (2002).
8. K. L. Duncan, Y. Wang, S. R. Bishop, F. Ebrahimi, E. D. Wachsman. The role of point defects in the physical properties of nonstoichiometric ceria. *Journal of Applied Physics* **101**, 044906 (2007).
9. L. Liao, H. X. Mai, Q. Yuan, H. B. Lu, J. C. Li, C. Liu, C. H. Yan, Z. X. Shen, T. Yu. Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: Gas Sensitivity, Surface Bond States, and Chemical Mechanism. *The Journal of Physical Chemistry C* **112**, 9061-9065 (2008).
10. C. J. Bradley, A. P. Cracknell. The mathematical theory of symmetry in solids: Representation theory for point groups and space groups (1972) Clarendon Press, Oxford, UK.
11. A. I. M. Nakajima, A. Yoshihara. Defect-induced Raman spectra in doped CeO₂. *Physical Review B* **50**, 13297-13307 (1994).
12. A. Pfau, K. D. Schierbaum. The electronic structure of stoichiometric and reduced CeO₂ surfaces: an XPS, UPS and HREELS study. *Surface Science* **321**, 71-80 (1994).
13. F. Marabelli, P. Wachter. Covalent insulator CeO₂: Optical reflectivity measurements. - **36**, - 1243 (1987).

14. N. Skorodumova, R. Ahuja, S. Simak, I. Abrikosov, B. Johansson, B. Lundqvist. Electronic, bonding, and optical properties of CeO₂ and Ce₂O₃ from first principles. *Physical Review B* **64**, (2001).
15. X. Pan, M.-Q. Yang, X. Fu, N. Zhang, Y.-J. Xu. Defective TiO₂ with oxygen vacancies: synthesis, properties and photocatalytic applications. *Nanoscale* **5**, 3601-3614 (2013).
16. Y. Lan, Y. Lu, Z. Ren. Mini review on photocatalysis of titanium dioxide nanoparticles and their solar applications. *Nanoenergy* **2**, 1031–1045 (2013).
17. M. Stefik, F. J. Heiligt, M. Niederberger, M. Grätzel. Improved Nonaqueous Synthesis of TiO₂ for Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Nano* **7**, 8981-8989 (2013).
18. A. A. Gribb, J. F. Banfield. Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO₂. *American Mineralogist* **82**, 717-728 (1997).
19. S.-D. Mo, W. Y. Ching. Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. *Physical Review B* **51**, 13023-13032 (1995).
20. M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa. Lattice dynamics and dielectric properties of TiO₂ anatase: A first-principles study. *Physical Review B* **66**, 155213 (2002).
21. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry. Nanocrystalline TiO₂ studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states. *Thin Solid Films* **358**, 122-130 (2000).
22. C. R. Stanek. Atomic scale disorder in fluorite and fluorite related oxides: University of London 2003.
23. W. Hayes, A. M. Stoneham. *Defect and Defect Processes in Nonmetallic Solids* (1985) Wiley.
24. P. Kofstad. *Non-Stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides* (1972) New York.
25. J. Brandon Keith, H. Wang, B. Fultz, P. J. Lewis. Ab initio free energy of vacancy formation and mass-action kinetics in vis-active TiO₂. *Journal of Physics: Condensed Matter* **20**, 22202 (2008).
26. V. I. Anisimov, M. A. Korotin, I. A. Nekrasov, A. S. Mylnikova, A. V. Lukoyanov, J. L. Wang, Z. Zeng. The role of transition metal impurities and oxygen vacancies in the formation of ferromagnetism in Co-doped TiO₂. *Journal of Physics-Condensed Matter* **18**, 1695-1704 (2006).
27. K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa, H. Sakama. Influence of oxygen vacancies on optical properties of anatase TiO₂ thin films. *Journal of Luminescence* **128**, 911-913 (2008).
28. S. Boskovic, D. Djurovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. Popovic, M. Zinkevich, F. Aldinger. Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC). *Journal of Power Sources* **145**, 237-242 (2005).
29. M. Radović, Z. D. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, B. Matović, M. Šćepanović, Z. V. Popović. Hydrothermal synthesis of CeO₂ and Ce_{0.9}Fe_{0.1}O₂ nanocrystals. *Acta Physica Polonica A* **116**, 614-617 (2009).
30. A. Golubović, M. Šćepanović, A. Kremenović, S. Aškračić, V. Berce, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović. Raman study of the variation in anatase structure of TiO₂ nanopowders due to the changes of sol–gel synthesis conditions. *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **49**, 311-319 (2009).
31. T. Sugimoto, X. Zhou, A. Muramatsu. Synthesis of uniform anatase TiO₂ nanoparticles by gel-sol method. 3. Formation process and size control. *Journal of colloid and interface science* **259**, 43-52 (2003).
32. Y. Waseda, E. Matsubara, K. Shinoda. *X-Ray Diffraction Crystallography* (2011) Berlin.
33. A. L. Patterson. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Physical Review* **56**, 978-982 (1939).

34. G. K. Williamson, W. H. Hall. X-Ray Line Broadening From Filed Aluminum and Wolfram. *Acta metallurgica* **1**, 22-31 (1953).
35. P. H. Klug, E. L. Alexander. X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials (1974) Wiley, New York.
36. H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* **2**, 65-71 (1969).
37. A. Pinczuk, E. Burstein. Fundamentals of Inelastic Light Scattering in Semiconductors and Insulators. In: M. Cardona, editor. *Light scattering in solids I*: Springer-Verlag; 1983.
38. R. Merlin, A. Pinczuk, W. H. Weber. Overview of Phonon Raman Scattering in Solids. In: W. H. Weber, R. Merlin, editors. *Raman Scattering in Materials Science*, Springer Verlag, 2000.
39. H. Kuzmani. *Solid State Spectroscopy. An Introduction* (1998) Springer Germany.
40. B. E. Sernelius. *Modes at non-planar interfaces. Surface Modes in Physics*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA; 2005.
41. G. Gouadec, P. Colombar. Raman Spectroscopy of nanomaterials: How spectra relate to disorder, particle size and mechanical properties. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* **53**, 1-56 (2007).
42. A. Singha, P. Dhar, A. Roy. A nondestructive tool for nanomaterials: Raman and photoluminescence spectroscopy. *American Journal of Physics* **73**, 224 (221-232) (2005).
43. H. Lamb. On the vibrations of an elastic sphere. *London Mathematical Society Proceedings* **13**, 189-212 (1881-1882).
44. L. Saviot, B. Champagnon, E. Duval, A. I. Ekimov, I. A. Kudriavtsev. Size dependence of acoustic and optical vibrational modes of CdSe nanocrystals in glasses. *Journal of Non - Crystalline Solids* **197**, 238-246 (1996).
45. P. Verma, W. Cordts, G. Irmer, J. Monecke. Acoustic vibrations of semiconductor nanocrystals in doped glasses. *Physical Review B* **60**, 5778-5785 (1999).
46. A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez. Nondestructive assessment of the grain size distribution of SnO nanoparticles by low-frequency Raman spectroscopy. *Applied physics ...* **71**, 1957-1959 (1997).
47. E. n. Duval. Far-infrared and Raman vibrational transitions of a solid sphere: Selection rules. *Physical Review B* **46**, 5795-5797 (1992).
48. I. H. Campbell, P. M. Fauchet. The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors. *Solid State Communication* **58**, 739-741 (1986).
49. H. Richter, Z. P. Wang, L. Ley. The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon. *Solid State Communication* **39**, 625-629 (1981).
50. D. R. Santos, I. L. Torriani. Crystalite size determination in mc-Ge films by X-ray diffraction and Raman line profile analysis. *Solid State Communication* **85**, 307-310 (1993).
51. М. Грујић-Бројчин. Оптика спектроскопија оксидних нанопорова. Београд: Универзитет у Београду; 2008.
52. S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z. Q. Li, Y. Kawazoe, A. Kasuya. Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles. *Physical Review Letters* **85**, 3440-3443 (2000).
53. J. Spanier, R. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, I. Herman. Size-dependent properties of CeO₂-y nanoparticles as studied by Raman scattering. *Physical Review B* **64**, 245407 (2001).
54. G. Lucazeau. Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity. *Journal of Raman Spectroscopy* **34**, 478-496 (2003).
55. F. Zhang, S.-W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin, R. D. Robinson, I. P. Herman. Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis. *Applied Physics Letters* **80**, 127 (2002).

56. L. Wu, H. Wiesmann, A. Moodenbaugh, R. Klie, Y. Zhu, D. Welch, M. Suenaga. Oxidation state and lattice expansion of CeO_{2-x} nanoparticles as a function of particle size. *Physical Review B* **69**, 125415 (2004).
57. X. D. Zhou, W. Huebner. Size-induced lattice relaxation in CeO₂ nanoparticles. *Applied Physics Letters* **79**, 3512 (2001).
58. S. Deshpande, S. Patil, S. V. N. T. Kuchibhatla, S. Seal. Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide. *Applied Physics Letters* **87**, 133113 (2005).
59. M. Cardona, T. Ruf. Phonon self-energies in semiconductors: anharmonic and isotopic contributions. *Solid State Communications* **117**, 201-212 (2001).
60. J. Kulda, A. Debernardi, M. Cardona, F. de Geuser, E. Haller. Self-energy of zone-boundary phonons in germanium: Ab initio calculations versus neutron spin-echo measurements. *Physical Review B* **69**, 045209 (2004).
61. H. Hayashi, M. Kanoh, C. J. Quan, H. Inaba, S. R. Wang, M. Dokiya, H. Tagawa. Thermal expansion of Gd-doped ceria and reduced ceria. *Solid State Ionics* **132**, 227-233 (2000).
62. M. Balkanski, R. F. Wallis, E. Haro. Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon. *Physical Review B* **28**, 1928-1934 (1983).
63. F. Vallée. Time-resolved investigation of coherent LO-phonon relaxation in III-V semiconductors. *Physical Review B* **49**, 2460-2468 (1994).
64. M. Montagna, R. Dusi. Raman scattering from small spherical particles. *Physical Review B* **52**, 10080-10089 (1995).
65. M. Ivanda, K. Furić, S. Musić, M. Ristić, M. Gotić, D. Ristić, A. M. Tonejc, I. Djerdj, M. Mattarelli, M. Montagna, F. Rossi, M. Ferrari, A. Chiasera, Y. Jestin, G. C. Righini, W. Kiefer, R. R. Gonçalves. Low wavenumber Raman scattering of nanoparticles and nanocomposite materials. *Journal of Raman Spectroscopy* **38**, 647-659 (2007).
66. R. Shuker, R. Gammon. Raman-Scattering Selection-Rule Breaking and the Density of States in Amorphous Materials. *Physical Review Letters* **25**, 222-225 (1970).
67. L. Minervini, M. O. Zacate, R. W. Grimes. Defect cluster formation in M₂O₃ - doped CeO₂. *Solid State Ionics* **116**, 339-349 (1999).
68. M. Nolan, J. Fearon, G. Watson. Oxygen vacancy formation and migration in ceria. *Solid State Ionics* **177**, 3069-3074 (2006).
69. L. R. Shah, B. Ali, H. Zhu, W. G. Wang, Y. Q. Song, H. W. Zhang, S. I. Shah, J. Q. Xiao. Detailed study on the role of oxygen vacancies in structural, magnetic and transport behavior of magnetic insulator: Co-CeO₂. *Journal of physics Condensed matter : an Institute of Physics journal* **21**, 486004 (2009).
70. D. Balzar, N. Audebrand, M. R. Daymond, A. Fitch, A. Hewat, J. I. Langford, A. Le Bail, D. Louër, O. Masson, C. N. McCowan, N. C. Popa, P. W. Stephens, B. H. Toby. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography* **37**, 911-924 (2004).
71. J. Rodrigues-Carvajal. FullProf computer program, <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html> 2008.
72. D. Balzar. PROFILE FITTING OF X-RAY-DIFFRACTION LINES AND FOURIER-ANALYSIS OF BROADENING. *Journal of Applied Crystallography* **25**, 559-570 (1992).
73. A. R. Stokes, A. J. C. Wilson. The diffraction of X rays by distorted crystal aggregates - I. *Proceedings of the Physical Society* **56**, 174 (1944).
74. D. Balzar. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. In: R. Snyder, J. Fiala, H. J. Bunge, editors. *Defect and Microstructure Analysis by Diffraction* Oxford University Press; 1999.
75. S. J. Hong, A. V. Virkar. Lattice-Parameters and Densities of Rare-Earth-Oxide Doped Ceria Electrolytes. *Journal of the American Ceramic Society* **78**, 433-439 (1995).

76. Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. Grujic-Brojcin, M. Scepanovic, Z. V. Popovic, S. Boskovic, B. Matovic, M. Zinkevich, F. Aldinger. $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$ nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Physics-Condensed Matter* **18**, S2061-S2068 (2006).
77. Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. U. Grujić-Brojin, Z. V. Popović, S. B. Bošković, B. M. Matović, M. V. Zinkevich, F. Aldinger. The size and strain effects on the Raman spectra of $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0.25$) nanopowders. *Solid State Communications* **137**, 387-390 (2006).
78. S. Hayashi, H. Kanamori. Raman scattering from the surface phonon mode in GaP microcrystals. *Physical Review B* **26**, 7079-7083 (1982).
79. S. Y. Wang, W. Wang, J. Zuo, Y. T. Qian. Study of the Raman spectrum of CeO_2 nanometer thin films. *Mater Chem Phys* **68**, 246-248 (2001).
80. W. Weber, K. Hass, J. McBride. Raman study of CeO_2 : Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects. *Physical Review B* **48**, 178-185 (1993).
81. X. Q. Wang, J. C. Hanson, G. Liu, J. A. Rodriguez, A. Iglesias-Juez, M. Fernandez-Garcia. The behavior of mixed-metal oxides: Physical and chemical properties of bulk $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_2$ and nanoparticles of $\text{Ce}_{1-x}\text{Tb}_x\text{O}_y$. *J Chem Phys* **121**, 5434-5444 (2004).
82. J. L. M. Rupp, A. Infortuna, L. J. Gauckler. Microstrain and self-limited grain growth in nanocrystalline ceria ceramics. *Acta Mater* **54**, 1721-1730 (2006).
83. J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, W. H. Weber. Raman and x-ray studies of $\text{Ce}_{1-x}\text{RE}_x\text{O}_{2-y}$, where $\text{RE}=\text{La}, \text{Pr}, \text{Nb}, \text{Eu}, \text{Gd}$ and Tb . *Journal of Applied Physics* **76**, 2435-2441 (1994).
84. J. J. Menéndez, M. Cardona. Temperature dependence of the first-order Raman scattering by phonons in Si, Ge and $\alpha\text{-Sn}$: Anharmonic effects. *Physical Review B* **29**, 2051-2059 (1984).
85. Z. D. Dohcevic-Mitrovic, M. Radovic, M. Scepanovic, M. Grujic-Brojcin, Z. V. Popovic, B. Matovic, S. Boskovic. Temperature-dependent raman study of $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ nanocrystals. *Applied Physics Letters* **91**, 203118 (2007).
86. P. G. Klemens. Anharmonic Decay of Optical Phonons. *Physical Review* **148**, 845-848 (1966).
87. P. G. Klemens. Anharmonic decay of optical phonon in diamond. *Physical Review B* **11**, 3206-3207 (1975).
88. R. G. Morris, J. G. Hust. Thermal Conductivity Measurements of Silicon from 30° to 425°C. *Physical Review* **124**, 1426-1430 (1961).
89. Z. V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Cros, A. Cantarero. Raman scattering study of the anharmonic effects in CeO_{2-y} nanocrystals. *Journal of Physics-Condensed Matter* **19**, 496209 (2007).
90. Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović, M. J. Šćepanović. Anharmonicity Effects in Nanocrystals Studied by Raman Scattering Spectroscopy. *Acta Physica Polonica A* **116**, 36-41 (2009).
91. J. Serrano, M. Cardona, T. Ritter, B. Weinstein, A. Rubio, C. Lin. Pressure and temperature dependence of the Raman phonons in isotopic $\gamma\text{-CuI}$. *Physical Review B* **66**, 245202 (2002).
92. D. Şopu, J. Kotakoski, K. Albe. Finite-size effects in the phonon density of states of nanostructured germanium: A comparative study of nanoparticles, nanocrystals, nanoglasses, and bulk phases. *Physical Review B* **83**, 245416 (2011).
93. P. Parayanthal, F. Pollak. Raman Scattering in Alloy Semiconductors: "Spatial Correlation" Model. *Physical Review Letters* **52**, 1822-1825 (1984).

94. I. Kosacki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, P. Colomban, S. Amer. *Ceram. Raman spectroscopy of nanocrystalline ceria and zirconia thin films. Journal of American-Ceramic-Society* **85**, 2646-2650 (2000).
95. Y. Wang, T. Mori, J. Drennan, J. G. Li, Y. Yajima. Influence of Nano-Structural Feature on Electrolytic Properties of Gd doped CeO₂ Solid Electrolytes. *Journal of The Ceramic Society of Japan* **112**, S41-S46 (2004).
96. T. S. Zhang, J. Ma, L. B. Kong, S. H. Chan, J. A. Kilner. Aging behavior and ionic conductivity of ceria-based ceramics: a comparative study. *Solid State Ionics* **170**, 209-217 (2004).
97. D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, T. Kobayashi, J. Zou, G. Auchterlonie, J. Drennan. Oxygen vacancy ordering in heavily rare-earth-doped ceria. *Applied Physics Letters* **89**, 171911 (2006).
98. C. R. Ronda. *Luminescence: from theory to applications* (2008).
99. E. G. Yukihara, S. W. S. McKeever. *Optically Stimulated Luminescence* (2011) Wiley.
100. D. Curie. *Luminescence in Crystals* (1963) Methuen and Co, London.
101. G. D. Gilliland. Photoluminescence spectroscopy of crystalline semiconductors. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **18**, 99-399 (1997).
102. D. Muñoz Ramo, J. Gavartin, A. Schlögl, G. Bersuker. Spectroscopic properties of oxygen vacancies in monoclinic HfO₂ calculated with periodic and embedded cluster density functional theory. *Physical Review B* **75**, 205336 (2007).
103. K. Huang, A. Rhys. Theory of Light Absorption and Non-Radiative Transitions in F-Centres. *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **204**, 406-423 (1950).
104. F. Seitz. Color Centers in Alkali Halide Crystals. *Reviews of Modern Physics* **18**, 384-408 (1946).
105. Y. Chen, V. M. Orera, R. Gonzalez, R. T. Williams, G. P. Williams, G. H. Rosenblatt, G. J. Pogatschnik. Effect of substitutional hydride ions on the charge states of oxygen vacancies in thermochemically reduced CaO and MgO. *Physical Review B* **42**, 1410-1416 (1990).
106. D. M. Hofmann, D. Pfisterer, J. Sann, B. K. Meyer, R. Tena-Zaera, V. Muñoz-Sanjose, T. Frank, G. Pensl. Properties of the oxygen vacancy in ZnO. *Applied Physics A* **88**, 147-151 (2007).
107. N. Serpone. Is the band gap of pristine TiO₂ narrowed by anion- and cation-doping of titanium dioxide in second-generation photocatalysts? *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 24287-24293 (2006).
108. M. Youssef, B. Yildiz. Intrinsic point-defect equilibria in tetragonal ZrO₂ : Density functional theory analysis with finite-temperature effects. *Physical Review B* **86**, 144109 (2012).
109. Y. Zorenko, T. Zorenko, T. Voznyak, A. Mandowski, Q. Xia, M. Batentschuk, J. Friedrich. Luminescence of F⁺ and F centers in Al₂O₃-Y₂O₃ oxide compounds. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering* **15**, 012060 (2010).
110. A. R. Reinberg, L. I. Grossweiner. Low-Temperature Optical Bleaching of F Centers in KCl. *Physical Review* **122**, 1734-1741 (1961).
111. C. Bonnelle, P. Jonnard. Dynamics of charge trapping by electron-irradiated alumina. *Physical Review B* **82**, 075132 (2010).
112. C. W. M. Castleton, J. Kullgren, K. Hermansson. Tuning LDA+U for electron localization and structure at oxygen vacancies in ceria. *The Journal of chemical physics* **127**, 244704-244704 (2007).
113. R. Gillen, S. J. Clark, J. Robertson. Nature of the electronic band gap in lanthanide oxides. *Physical Review B* **87**, 125116 (2013).
114. H. Jiang, R. I. Gomez-Abal, P. Rinke, M. Scheffler. Localized and itinerant states in lanthanide oxides united by GW @ LDA+U. *Physical review letters* **102**, 126403-126403 (2009).

115. P. J. Hay, R. L. Martin, J. Uddin, G. E. Scuseria. Theoretical study of CeO_2 and Ce_2O_3 using a screened hybrid density functional. *J Chem Phys* **125**, 34712 (2006).
116. S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Jarrendahl, U. Helmersson. A spectroscopic ellipsometry study of cerium dioxide thin films grown on sapphire by rf magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* **77**, 5369-5376 (1995).
117. D. Andersson, S. Simak, B. Johansson, I. Abrikosov, N. Skorodumova. Modeling of CeO_2 , Ce_2O_3 , and CeO_{2-x} in the LDA+U formalism. *Physical Review B* **75**, 035109 (2007).
118. M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan, C. H. F. Peden. Redox properties of water on the oxidized and reduced surfaces of CeO_2 (1 1 1). *Surface Science* **526**, 1-18 (2003).
119. L. A. Kappers, R. L. Kroes, E. B. Hensley. F^+ and F' Centers in Magnesium Oxide. *Physical Review B* **1**, 4151-4157 (1970).
120. X. Han, J. Lee, H.-I. Yoo. Oxygen-vacancy-induced ferromagnetism in CeO_2 from first principles. *Physical Review B* **79**, 100403 (2009).
121. P. C. A. Brito, D. A. A. Santos, J. G. S. Duque, M. A. Macêdo. Structural and magnetic study of Fe-doped CeO_2 . *Physica B: Condensed Matter* **405**, 1821-1825 (2010).
122. N. Paunović, Z. Dohčević-Mitrović, R. Scurtu, S. Askrabić, M. Prekajski, B. Matović, Z. V. Popović. Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO_2 nanocrystals. *Nanoscale* **4**, 5469-5476 (2012).
123. Q.-Y. Wen, H.-W. Zhang, Q.-H. Yang, Y.-Q. Song, J. Q. Xiao. Effects of oxygen vacancies on the room-temperature ferromagnetism of Co-doped polycrystalline CeO_2 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **321**, 3110-3113 (2009).
124. S. Y. Chen, C. H. Tsai, M. Z. Huang, D. C. Yan, T. W. Huang, A. Gloter, C. L. Chen, H. J. Lin, C. T. Chen, C. L. Dong. Concentration Dependence of Oxygen Vacancy on the Magnetism of CeO_2 Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C* **116**, 8707-8713 (2012).
125. L. Truffault, M.-T. Ta, T. Devers, K. Konstantinov, V. Harel, C. Simmonard, C. Andreazza, I. P. Nevirkovets, A. Pineau, O. Veron, J.-P. Blondeau. Application of nanostructured Ca doped CeO_2 for ultraviolet filtration. *Materials Research Bulletin* **45**, 527-535 (2010).
126. V. V. Pushkarev, V. I. Kovalchuk, J. L. d'Itri. Probing defect sites on the CeO_2 surface with dioxygen. *Journal of Physical Chemistry B* **108**, 5341-5348 (2004).
127. A. N. Ilichev, D. P. Shashkin, T. I. Khomenko, Z. T. Fattakhova, V. N. Korchak. Structure and Surface Properties of ZrO_2 , CeO_2 , and $\text{Zr}_{0.5}\text{Ce}_{0.5}\text{O}_2$ Prepared by a Microemulsion Method According to X-Ray Diffraction, TPR and EPR Data. *Kinetics and Catalysis* **51**, 743-753 (2010).
128. A. Martinez-Arias, M. Fernandez-Garcia, L. N. Salamanca, R. X. Valenzuela, J. C. Conesa, J. Soria. Structural and Redox Properties of Ceria in Alumina-Supported Ceria catalyst support. *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 4038-4046 (2000).
129. C. Oliva, G. Termignone, F. P. Vatti, L. Forni, A. V. Vishniakov. Electron paramagnetic resonance spectra of CeO_2 catalyst for CO oxidation. *Journal of Materials Science* **31**, 6333-6338 (1996).
130. J. Soria, A. Martinez-Arias, J. C. Conesa. Spectroscopic study of oxygen adsorption as a method to study surface defects on CeO_2 . *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **91**, 1669 (1995).
131. J. B. Wang, Y.-L. Tai, W.-P. Dow, T.-J. Huang. Study of ceria-supported nickel catalyst and effect of yttria doping on carbon dioxide reforming of methane. *Applied Catalysis A* **218**, 69-79 (2001).
132. X. Zhang, K. J. Klabunde. Superoxide O_2^- on the Surface of Heat-Treated Ceria. Intermediates in the Reversible Oxygen to Oxide Transformation. *Inorganic Chemistry* **31**, 1706-1709 (1992).
133. M. A. Reshchikov, H. Morkoç. Luminescence properties of defects in GaN. *Journal of Applied Physics* **97**, 061301 (2005).

134. A. Layek, S. De, R. Thorat, A. Chowdhury. Spectrally Resolved Photoluminescence Imaging of ZnO Nanocrystals at Single-Particle Levels. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **2**, 1241-1247 (2011).
135. M. A. Zwiijnenburg. Photoluminescence in semiconductor nanoparticles: an atomistic view of excited state relaxation in nanosized ZnS. *Nanoscale* **4**, 3711-3717 (2012).
136. M. H. Hadj Alouane, B. Ilahi, H. Maaref, B. Salem, V. Aimez, D. Morris, M. Gendry. Temperature Dependent Photoluminescence Properties of InAs/InP Quantum Dashes Subjected to Low Energy Phosphorous Ion Implantation and Subsequent Annealing *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **11**, 9251-9255 (2011).
137. M. Leroux, N. Grandjean, B. Beaumont, G. Nataf, F. Semond, J. Massies, P. Gibart. Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN. *Journal of Applied Physics* **86**, 3721-3728 (1999).
138. S. Mochizuki, F. Fujishiro. The photoluminescence properties and reversible photoinduced spectral change of CeO₂ bulk, film and nanocrystals. *physica status solidi (b)* **246**, 2320-2328 (2009).
139. C. Chai, S. Yang, Z. Liu, M. Liao, N. Chen. Violet blue photoluminescence from CeO₂ thin film. *Chinese Science Bulletin* **48**, 1198-1200 (2003).
140. G.-R. Li, D.-L. Qu, L. Arurault, Y.-X. Tong. Hierarchically Porous Gd³⁺-Doped CeO₂ Nanostructures for the Remarkable Enhancement of Optical and Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C* **113**, 1235-1241 (2009).
141. M. K. Rath, S. K. Acharya, B.-H. Kim, K. T. Lee, B. G. Ahn. Photoluminescence properties of sesquioxide doped ceria synthesized by modified sol-gel route. *Materials Letters* **65**, 955-958 (2011).
142. C. Sun, H. Li, H. Zhang, Z. Wang, L. Chen. Controlled synthesis of CeO₂ nanorods by a solvothermal method. *Nanotechnology* **16**, 1454-1463 (2005).
143. G. Wang, Q. Mu, T. Chen, Y. Wang. Synthesis, characterization and photoluminescence of CeO₂ nanoparticles by a facile method at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds* **493**, 202-207 (2010).
144. K. Fink. Ab initio cluster calculations for the absorption energies of F and F⁺ centers in bulk ZnO. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **7**, 2999-3004 (2005).
145. C. Jun, L. Lin, T. Lu, L. Yong. Electronic structure of F, F⁺ center in MgO. *The European Physical Journal B* **9**, 593-598 (1999).
146. T. Konig, G. H. Simon, H.-P. Rust, G. Pacchioni, M. Heyde, F. H.-J. Measuring the Charge State of Point Defects on MgO on Ag. *Journal of American Chemical Society* **131**, 17544-17545 (2009).
147. Y. Chen, J. L. Kolopus, W. A. Sibley. Luminescence of the F⁺ Center in MgO. *Physical Review* **186**, 865-870 (1969).
148. E. Roca, C. Trallero-Giner, M. Cardona. Polar optical vibrational modes in quantum dots. *Physical Review B* **49**, 13704-13711 (1994).

Биографија

Соња Ашкрабић је рођена 18. јануара 1983. године у Сарајеву, у Босни и Херцеговини. Основну школу похађала је у Сарајеву и Београду. Завршила је Математичку гимназију у Београду 2001. године. Дипломирала је на Физичком факултету у Београду 2006. године са дипломским радом “Карактеризација поликристалног и нанокристалног праха CeO_2 Рамановом спектроскопијом”, са просечном оценом 9,81. Завршила је једногодишње мастер студије 2007. године и уписала докторске студије на Физичком факултету у Београду, на смеру за Физику кондензованог стања материје.

Од јануара 2007. године је запослена на Институту за физику, прво као истраживач-приправник, а од јуна 2009. године као истраживач-сарадник.

Досадашњи истраживачки рад Соње Ашкрабић обухвата Раманову и фотолуминесцентну спектроскопију полупроводничких и изолаторских оксидних наноматеријала.

Током досадашњег рада Соња Ашкрабић има 13 радова објављених у међународним часописима.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Соња Ашкрабић _____

број индекса _____ 15/2007 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Фонони и дефектна стања у оксидним наноматеријалима

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 30.1.2014. год.

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске
верзије докторског рада**

Име и презиме аутора _____ Соња Ашкрабић

Број индекса _____ 15/2007

Студијски програм _____ Физика кондензованог стања материје

Наслов рада _____ Фонони и дефектна стања у оксидним наноматеријалима

Ментор _____ Др Зорана Дохчевић – Митровић

Потписани/а _____ Соња Ашкрабић

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, 30.1.2014. год.

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Фонони и дефектна стања у оксидним наноматеријалима

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, 30.1.2014. год.

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.