

УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ

ФИЗИЧКИ ФАКУЛТЕТ

Марко Б. Радовић

**Оптичка својства нанокристала церијум
диоксида допираних 3d и 4f елементима**

Докторска дисертација

Београд, 2014

University of Belgrade

Faculty of Physics

Marko B. Radović

**Optical properties of cerium dioxide
nanocrystals doped with 3d and 4f
elements**

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 Љубиша Зековић

Редовни професор

Физички факултет Универзитета у Београду

Проф. др Иванка Милошевић

Редовни професор

Физички факултет Универзитета у Београду

Проф. др Стеван Стојадиновић

Ванредни професор

Физички факултет Универзитета у Београду

Датум одбране

Захвалница

Ова докторска дисертација је урађена у Центру за Физику Чврстог Стања и Нове Материјале при Институту за Физику у Београду, у оквиру пројеката ON171032 и Ш45018 Министарства за Науку и Технолошки Развој Републике Србије.

Захваљујем се ментору др Зорани Дохчевић-Митровић, под чијим је руководством урађен овај рад, на указаном поверењу, корисним саветима и на квалитетној сарадњи.

Захваљујем се проф. др Зорану В. Поповићу, што је омогућио и обезбедио истраживање овако интересантне тематике.

Захваљујем се др Бранку Матовићу, др Александру Голубовићу и MSc Наташи Томић на синтези материјала.

Захваљујем се колегиницама и колегама: др Маји Шћепановић, др Радошу Гајићу, др Мирјани Грујић-Бројчин, др Новици Пауновићу, др Соњи Ашкрабић, др Горану Исићу, др Ненеду Лазаревићу, MSc Милки Јаковљевић, MSc Урошу Ралевићу, MSc Александру Матковићу, MSc Бојану Стојадиновићу, Снежани Величковић, др Ивани Вељковић.

Захваљујем се проф. др Љубиши Зековићу, проф. др Иванки Милошевић и проф. др Стевану Стојадиновићу на сарадњи приликом завршне израде ове дисертације.

Захваљујем се свим сарадницима и пријатељима које нисам непосредно поменуо.

Мојим родитељима, Бранимиру и Душанки Радовић, неизмерно сам захвалан на свој подршци коју су ми пружили и на свему што су ме научили.

Посебно се захваљујем супруги Светлани, кћерци Христини и сину Петру, на подршци и мотивацији током израде дисертације.

Марко Радовић

Оптичка својства нанокристала церијум диоксида допираних 3d и 4f елементима

Резиме

У овој дисертацији проучаван је утицај дефеката на структурна, вибрациона, оптичка и електронска својства чистог и допираних нанокристала церијум диоксида. Узорци чистог CeO_{2-y} су синтетисани хидротермалном (H- CeO_{2-y}), самопропагирајућом синтезом на собној температури (S- CeO_{2-y}) и методом преципитације (P- CeO_{2-y}). Температурски третман S- CeO_{2-y} узорка је извршен на неколико различитих температура (400–800 °C). S- CeO_{2-y} узорак је допиран са 3d и 4f елементима. Испитивање синтетисаних узорака је извршено методама дифракције рендгенског зрачења (XRD), микроскопије на бази атомских сила, Раман и инфрацрвене спектроскопије, спектроскопске елипсометрије и скенирајуће тунелске микроскопије/спектроскопије.

Карактеризацијом структурних својстава CeO_{2-y} нанокристала XRD техником, установљено је да средња величина кристалита зависи од процеса синтезе нанопрахова. Температурски третман S- CeO_{2-y} узорака узрокује раст величине кристалита уз смањење параметра решетке и микронапрезања, што је последица смањења концентрације кисеоничних ваканција и Ce^{3+} јона у решетки церијум диоксида. Узорци допирани 3d и 4f елементима су чврсти раствори.

Анализа резултата Раман спектроскопије је показала да метода синтезе има значајан утицај како на присуство тако и на концентрацију кисеоничних ваканција у недопираним CeO_{2-y} нанокристалима. Температурски третман је проузроковао раст кристалита и смањење концентрације кисеоничних ваканција што је утврђено ишчезавањем Раман мода који потиче од комплекса Ce^{3+} јона и кисеоничних ваканција. Допирање 3d и 4f елементима је довело до формирања додатног Раман мода, који потиче од различитих комплекса (кисеонична ваканција–метални јон) који настају у решетки CeO_{2-y} . Изразито ширење F_{2g} Раман мода код S- CeO_{2-y} и узорака допираних $\text{Fe}^{2+(3+)}$ јонима и додатно померање F_{2g} мода ка нижим фреквенцијама услед допирања Fe^{3+} јонима, указују на значајан утицај слободних носилаца наелектрисања на понашање F_{2g} мода преко механизма електрон–молекулског спаривања. Раман спектри испитиваних узорака су нумерички фитовани применом модела фононске локализације који је омогућио да се урачуна допринос електрон–молекулског спаривања на положај и ширину F_{2g} мода.

Константа електрон-молекуског спаривања λ за F_{2g} мод у чистом и Fe допираним узорцима, као и густина наелектрисања на Фермијевом нивоу су одређене применом Аленове теорије. Добијени резултати су јасно показали да делокализација електрона у изразито дефектном односно нестехиометријском церијум диоксиду и $Fe^{2+(3+)}$ -допираним SeO_{2-y} узорцима доводи до прелаза из полупроводног у металично стање.

Резултати инфрацрвене спектроскопије су показали да је за H- SeO_{2-y} узорак са највећом величином кристалита, рефлексioni спектар доста сличан монокристалном узорку, док код S- SeO_{2-y} и P- SeO_{2-y} узорака долази до цепања рефлексione траке на два широка мода услед присуства велике концентрације кисеоничних ваканција и нарушења кристалне симетрије. Анализа резултата инфрацрвене спектроскопије је показала да присуство слободних носилаца наелектрисања постаје изражено када се величина кристалита смањи на нанометарске димензије и када порасте концентрација дефеката. Слободни носиоци наелектрисања утичу на појаву плазмонског мода који се спреже са два LO фононска мода у церијум диоксиду. Појава израженог Друдеовог репа на ниским фреквенцијама и екранирање фононских модова у узорцима допираним са Nd елементима указују да плазмон-LO фонон интеракција расте са допирањем. Плазмон-фонон интеракција у недопираном и Nd допираним SeO_{2-y} узорцима је испитвана коришћењем факторизованог и адитивног модела за диелектричну функцију у комбинацији са Бругемановом апроксимацијом ефективне средине. Факторизован облик диелектричне функције, заснован на интеракцији плазмона са два LO фонона, пружа веома добро слагање теоријске криве са експерименталним резултатима. На основу овог модела су одређене фреквенције и пригушења спрегнутих плазмон-LO фонон модова. Примена адитивног модела за диелектричну функцију је омогућила одређивање распрегнутих LO фононских фреквенција и испитивање структуре распрегнутог плазмона. Померање плазмона ка нижим енергијама уз смањење пригушења као и изражено екранирање фононских модова са порастом концентрације Nd допанта у нанокристалним SeO_{2-y} узорцима су указали да допирање доводи до прелаза из полупроводног у металично стање.

Елипсометријска мерења у видљивој и ултраљубичастој области су коришћена за карактеризацију основних оптичких својстава као што су вредност енергетског процепа, промена енергетског процепа услед присуства дефектних стања, као и за одређивање типова дефеката формираних у SeO_{2-y} узорцима, синтетисаним различитим методама. Анализа оптичких спектра је извршена применом различитих модела као што су: Тауцов, Тауц-Лоренцов, Коди-Лоренцов модел и модел критичних тачака. Поредеши резултате за вредност енергетског процепа код узорака синтетисаних помоћу три различита метода, закључено је да величина нанокристалита и формирање дефектних стања у енергетском процепу утичу на вредност енергетског процепа.

Температурски третман узрокује повећање вредности енергетског процепа услед смањења концентрације дефектних електронских стања унутар забрањене зоне. Повећање вредности енергетског процепа у узорцима допираним са Nd и Fe елементима настаје као последица појаве Бурнштајн–Мосовог ефекта. Примена модела критичних тачака, који се користио за анализу елипсометријских спектра, заједно са резултатима скенирајуће тунелске спектроскопије је омогућила увид у електронску структуру нанокристалног CeO_{2-y} као и да се дефинишу типови F центара формираних у енергетском процепу. За P– CeO_{2-y} узорак је установљено присуство F^0 центара док је код S– CeO_{2-y} узорка установљено да су присутни F^+ и F^0 центри. За H– CeO_{2-y} узорак нису примећени оптички прелази који одговарају F центрима што је у сагласности са резултатима Раман спектроскопије. На основу добијених резултата је предложена зонска структура нанокристала церијум диоксида.

Кључне речи: Спектроскопија, Оптичка својства, нанокристали, церијум диоксид

Научна област: Физика

Ужа научна област: Физика кондензованог стања материје

УДК број: 538.9

Optical properties of cerium dioxide nanocrystals doped with 3d and 4f elements

Abstract

The main objective of this thesis was to investigate the influence of defects on structural, vibrational, optical and electronic properties of pure and doped cerium dioxide (CeO_{2-y}) nanocrystals. Pure CeO_{2-y} samples were synthesized by hydrothermal (H- CeO_{2-y}), self-propagating room temperature synthesis (S- CeO_{2-y}) and precipitation (P- CeO_{2-y}) method. High-temperature treatment of S- CeO_{2-y} samples was performed at several temperatures (400 – 800 °C). S- CeO_{2-y} samples were doped with 3d and 4f elements. The synthesized samples were characterized by X-ray diffraction (XRD) technique, atomic force microscopy, Raman and infrared spectroscopy, spectroscopic ellipsometry and scanning tunneling microscopy/spectroscopy.

Characterization of structural properties of CeO_{2-y} nanocrystals by XRD technique revealed that average crystallite size significantly depends on the synthesis method. Temperature treatment of the S- CeO_{2-y} samples caused the crystallite size growth followed by decrease in the lattice parameter and microstrain, because of lower concentration of oxygen vacancies and Ce^{3+} ions presence in ceria lattice. Samples doped with 3d and 4f elements are solid solutions.

Analysis of the Raman spectra revealed that synthesis method has significant influence on the appearance and concentration of oxygen vacancies formed in undoped CeO_{2-y} nanocrystals. Temperature treatment caused the crystallite size growth and decreases of oxygen vacancies concentration which was confirmed by the disappearance of the Raman mode which is characteristic for Ce^{3+} -oxygen vacancy defect complexes. Doping with 3d and 4f elements has caused the appearance of additional Raman mode, which originates from different oxygen vacancy-metal ion complexes formed in ceria lattice. Pronounced broadening of F_{2g} Raman mode in S- CeO_{2-y} and $\text{Fe}^{2+(3+)}$ -doped samples and additional softening of F_{2g} mode with Fe^{3+} doping, indicate significant influence of free charge carriers on the F_{2g} mode behavior through the mechanism of electron-molecular vibrational coupling. Raman spectra of the investigated samples were fitted with the phonon confinement model which enabled to take into account the contribution of the electron-molecular vibrational coupling on the F_{2g} mode position and bandwidth. The electron-molecular vibration coupling constant λ for F_{2g} mode in pure and Fe-doped samples and the density of states near the Fermi level were determined within the framework of Allen's theory. The obtained results pointed out that delocalization of electrons in highly oxygen-deficient pure and $\text{Fe}^{2+(3+)}$ -doped CeO_{2-y} samples caused a semiconductor-to-metallic state transition.

Infrared spectroscopy results revealed that H-CeO_{2-y} sample with largest particle size had the reflection spectrum similar to the bulk sample, whereas for S-CeO_{2-y} and P-CeO_{2-y} samples the reflection band was split into two broad modes due to high concentration of oxygen vacancies which caused the crystal symmetry breakdown. Analysis of the infrared results revealed that the presence of free charge carriers became significant with the particle size decrease to nanometer range and increase of lattice defects. The free charge carriers were found to be responsible for the appearance of the plasmon mode which coupled strongly with two LO phonon modes of ceria. The presence of more pronounced low-frequency Drude tail and the screening of the phonon modes in Nd-doped CeO_{2-y} nanocrystals implied that the plasmon-LO phonon interaction increased with doping. The plasmon-phonon interaction in undoped and doped CeO_{2-y} samples was investigated by using factorized and additive dielectric function models combined with Bruggeman effective medium approximation. The factorized model based on plasmon-two LO phonon interaction has proven to fit the experimental data successfully. From this model, the coupled plasmon-LO phonon frequencies and dampings were derived. The application of the additive form for the dielectric function enabled to obtain decoupled LO phonon frequencies and to deduce about the decoupled plasmon mode structure. The red shift of the plasmon mode, plasma damping decrease and pronounced screening of the phonon modes with increasing Nd content in ceria nanocrystalline samples pointed out that doping induced semiconductor-to-metallic state transition took place.

Ellipsometric measurements in the visible and UV range, were utilized to deduce about the fundamental optical properties such as band gap value and its change due to the presence of defect states and to define the type of defects formed in differently synthesized ceria samples. Analysis of the band gap was performed using different theoretical models, such as: Tauc, Tauc-Lorentz, Cody-Lorentz models. It was found that the band gap value, for the ceria samples synthesized with three different methods, depended on the size of nanocrystals and formation of defect states inside the gap. Temperature treatment led to an increase of the band gap value due to the decrease of the number of defect states inside the gap. Increase of the band gap energy with Nd and Fe doping was ascribed to the Burnstein-Moss effect. The application of critical points model for the analysis of ellipsometric data together with scanning tunneling spectroscopy results enabled to obtain an insight into ceria electronic band structure and to define the type of F center defect states formed in the gap. For P-CeO_{2-y} sample, the presence of F⁰ centers was observed, whereas for S-CeO_{2-y} sample the existence of F⁺ and F⁰ centers was detected. In the case of H-CeO_{2-y} sample no defect electronic states were detected, which is in agreement with Raman spectroscopy results. On the basis of obtained results the electronic band structure was proposed for cerium dioxide nanocrystals.

Key words: optical properties, spectroscopy, nanocrystals, cerium dioxide

Scientific field: Physics

Research area: Condensed matter physics

UDC number: 538.9

1. <u>Увод</u>	1
2. <u>Церијум диоксид, CeO₂</u>	4
2.1 Кристална и електронска структура CeO₂	4
2.2 Оптички активни фонони	6
2.3 Дефекти	7
2.4 Нанокристални CeO_{2-y}	10
2.5 Утицај допирања на CeO_{2-y}	13
2.6 Синтеза узорака	15
2.6.1 Хидротермални метод	15
2.6.2 Метода самопропагирајуће синтезе на собној температури	16
2.6.3 Преципитација	18

3. <u>Методе оптичке спектроскопије и теоријски модели</u>	19
3.1 Раман спектроскопија	19
3.1.1 Теорија Рамановог расејања	20
3.1.2 Раман спектроскопија нанокристалних система	22
3.1.3 Опис уређаја за Раман спектроскопију	24
3.2 Инфрацрвена спектроскопија	27
3.2.1 Инфрацрвени рефлексioni спектри	28
3.2.2 Моделовање диелектричне функције	30
3.2.2.1 Четворопараметарски модел	30
3.2.2.2 Плазмон-фонон интеракција	32
3.2.2.3 Апроксимација ефективне средине	34
3.2.3 Опис уређаја за инфрацрвену спектроскопију.....	36
3.3 Спектроскопска елипсометрија	38
3.3.1 Основна једначина елипсометрије	39
3.3.2 Мерење елипсометријских спектра	43
3.3.3 Елипсометријски модели за анализу диелектричне функције	45
3.3.3.1 Тауцов модел.....	46
3.3.3.2 Тауц-Лоренцов модел.....	47
3.3.3.3 Коди-Лоренцов модел.....	49
3.3.3.4 Модел критичних тачака.....	51
3.3.4 Опис уређаја за спектроскопску елипсометрију.....	52
4. <u>Резултати и дискусија</u>	55
4.1 Структурна анализа и морфологија CeO_{2-y} нанокристала	55
4.1.1 Утицај методе синтезе на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала	57
4.1.2 Утицај температурског третмана на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала	59
4.1.3 Утицај допирања на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала	61

4.2 Раман спектроскопија CeO_{2-y} нанокристала	65
4.2.1 Утицај методе синтезе на Раман спектре CeO _{2-y} нанокристала	66
4.2.2 Утицај температурског третмана на Раман спектре CeO _{2-y} нанокристала	67
4.2.3 Утицај допирања на Раман спектре CeO _{2-y} нанокристала	69
4.2.4 Прелаз из полупроводничког у металично стање у чистом и Fe-допираним CeO _{2-y} нанокристалима	75
4.3 Инфрацрвена спектроскопија CeO_{2-y} нанокристала	84
4.3.1 Инфрацрвени рефлексioni спектри CeO _{2-y} нанокристала	85
4.3.2 Утицај средње величине кристалита на рефлексione спектре CeO _{2-y} нанокристала.....	86
4.3.3 Плазмон-фонон интеракција у чистом и Nd -допираним CeO _{2-y} нанокристалима	88
4.4 Анализа оптичких својстава чистих и допираних CeO_{2-y} нанокристала методом спектроскопске елипсометрије ...	98
4.4.1 Анализа енергетског процепа CeO _{2-y} нанокристала елипсометријским моделима	100
4.4.2 Утицај температурског третмана на енергетски процеп CeO _{2-y} нанокристала	105
4.4.3 Утицај допирања на енергетски процеп CeO _{2-y} нанокристала	106
4.4.4 Дефектна електронска стања у CeO _{2-y} нанокристалима	108
5. <u>Закључак</u>	120
Прилог	125
Литература	131

1. Увод

Основна мотивација за израду ове дисертације потиче од чињенице да је церијум диоксид, већ дуги низ година, један од најактуелнијих материјала који се примењују у стратешким областима савремене науке и технологије.

CeO_2 се интензивно проучава теоријски и експериментално још од прве половине XX века. Првобитно је коришћен у нафтној индустрији за разградњу тешких уља и добијање нафтних деривата из уљаних шкриљаца [1]. Убрзо затим се јавља велико интересовање за примену CeO_2 у аутомобилској индустрији код оксидације издувних гасова [2, 3, 4]. Откриће изразите способности церијум диоксида да апсорбује и отпушта кисеоник при оксидо-редукционим условима омогућило је широк спектар примена у каталитичким технологијама. Примењује се директно као катализатор или као подршка племенитим металима у катализи [5, 6, 7]. Веома добра јонска проводност, као и способност формирања велике концентрације кисеоничних ваканција, омогућили су примену CeO_2 у горивним ћелијама са чврстим електролитима [8, 9, 10, 11]. Данас је опште познато да су електролити на бази церијум диоксида допираног 4f елементима (Nd, Sm и Gd) довели до снижења радне температуре, а самим тим и до оптимизације рада горивних ћелија.

Од почетка XXI века расте велико интересовање за наноструктурни церијум диоксид због открића нових феномена који проистичу из нанометарске природе ових материјала. Један од најинтересантнијих ефеката откривен у наноструктурном церијум диоксиду је појава феромагнетизма на собној температури, при чему је Киријева температура далеко виша од собне [12]. Ово откриће је од великог значаја за развој спинтронике, савремене области технологије чији је циљ конструисање електронских уређаја који комбинују полупроводничке и феромагнетне особине материјала.

Транспарентност у видљивој области и добра апсорпција у ултраљубичастом делу спектра чини CeO_2 идеалним материјалом за израду оптичких превлака и ултраљубичастих филтера [13, 14]. Погодним одабиром величине нанокристала или допирањем, вредност оптичке апсорпције се може померити из ултраљубичасте ка видљивој области, што је довело до оптимизације фотокаталитичких технологија које користе соларно зрачење [15]. Наноструктурни CeO_2 се примењује у соларним ћелијама [16] и електрохроматским прозорима [17]. Истраживање је показало да се веома висок степен искоришћења соларне ћелије може постићи коришћењем нанокристалног церијум диоксида, а да при том није потребно употребљавати боју као апсорпциони центар и извор електрона [16].

Циљ ове докторске дисертације је истраживање утицаја дефеката у виду кисеоничних ваканција, насталих услед смањења димензије кристалита или услед допирања, на структурна, вибрациона, електронска и оптичка својства нанокристала церијум диоксида. Коришћењем три начина синтезе, намера је била да се произведу недопирани узорци различитих димензија кристалита, као и допирани узорци 3d и 4f елементима са променљивом концентрацијом допанта, што проузрокује стварања различитих типова дефеката у структури церијум диоксида. У раду је коришћено неколико спектроскопских техника, као што су Раман и инфрацрвена спектроскопија и спектроскопска елипсометрија. Да би се коректно интерпретирали добијени резултати примењени су и одговарајући теоријски модели за анализу Раман, инфрацрвених и елипсометријских спектра.

Докторска дисертација се састоји од пет поглавља. Прво поглавље представља увод у изабрану тематику. У другом поглављу су описане кристална и електронска структура церијум диоксида, утицај дефеката на кристалну и електронску структуру и представљен је процес синтезе CeO_{2-y} нанокристала. У трећем поглављу су приказани теоријски модели који су коришћени у раду, као и опис експерименталних уређаја. Четврто поглавље садржи приказ експерименталних резултата уз дискусију. Пето поглавље представља закључак докторске дисертације. Литература и прилог су приказани у засебним поглављима на крају дисертације.

Најзначајнији резултати истраживања из докторске дисертације објављени су у следећим часописима :

1. M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, S. Bošković, N. Tomić N. Tadić, I. Belča

“Infrared study of plasmon-phonon coupling in pure and Nd-doped CeO_{2-y} nanocrystals“
Journal of Physics D: Applied Physics, прихваћено за штампу.

2. M. Radović, B. Stojadinović, N. Tomić, A. Golubović, B. Matović, I. Veljković, Z. Dohčević-Mitrović

“Investigation of surface defect states in CeO_{2-y} nanocrystals by Scanning-tunneling microscopy/spectroscopy and ellipsometry”
Journal of Applied Physics, **116** (2014) 234305.

3. M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, V. Fruth, S. Preda, M. Šćepanović, Z. V. Popović

„Influence of Fe^{3+} -doping on optical properties of CeO_{2-y} nanopowders”
Ceramics International **39** (2013) 4929.

4. Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović

“Evidence of charge delocalization in $\text{Ce}_{1-x}\text{Fe}_x^{2+(3+)}\text{O}_{2-y}$ nanocrystals ($x=0, 0.06, 0.12$)”
Physical Review B **85** (2012) 014302.

5. Z. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, M. Radović, V. Fruth, A. Kremenović, A. Meden, B. Babić, M. Šćepanović and Z.V. Popović:

„Mesoporous CeO_2 nanopowders with different particle sizes“
Physica Status Solidi a **208** (2011) 1399.

6. Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, M. Radović, Z. V. Popović, B. Matović, B. Cekić, V. Ivanovski:

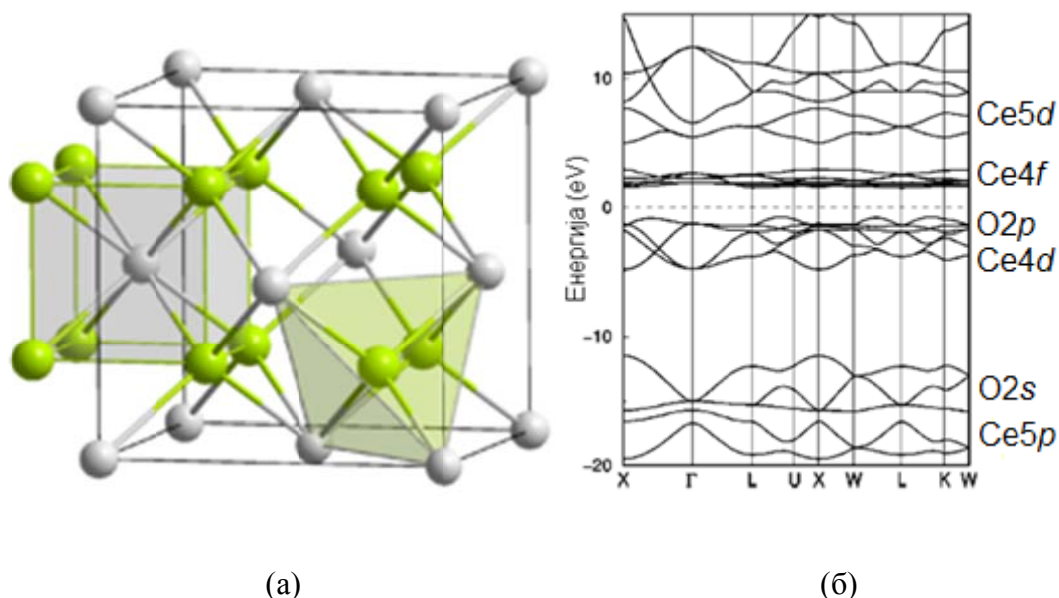
„Valence state dependent room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ceria nanocrystals“
Applied Physics Letters **96** (2010) 203104.

2. Церијум диоксид – CeO₂

Лантаниди, односно елементи ретких земаља, представљају веома интересантну групу елемената због специфичних својстава која проистичу од валентне 4f електронске орбитале. Општа електронска структура основног стања лантанида је [Xe] 4fⁿ5d¹6s², за n=0,1,2,...,14. Церијум се издваја од осталих 4f елемената јер се одликује великом слободном енергијом за формирање четворовалентног оксида (CeO₂). Најстабилније валентно стање церијума у оксиду је Ce⁴⁺, при чему је електронска конфигурација [Xe] 4f¹5d¹6s². Када се нађу у кристалној решетки, 4f електрони церијума су заштићени од дејства кристалног поља (и осталих утицаја) спољашњим 5d и 6s орбиталама које се налазе на вишим енергијама. Повећана стабилност 4f орбитале и велика енергија флуоритне кубне решетке обезбеђују снажан стабилишући фактор за формирање четворовалентног церијум диоксида.

2.1 Кристална и електронска структура CeO₂

CeO₂ кристалише у површински центрирану кубну решетку која припада O_h⁵ (Fm $\bar{3}$ m) просторној групи симетрије (слика 2.1 (а)). Јединична ћелија садржи 4 катјона (сиви кругови) и 8 ањона (зелени кругови). Церијумови јони заузимају високосиметричну O_h позицију и њихово најближе окружење чине октаедри кисеоничних јона. Јонски радијус Ce⁴⁺ јона у оваквом окружењу износи 0.111 nm док је радијус Ce³⁺ јона 0.1283 nm. Кисеонични јони заузимају места са нижом T_d симетријом и налазе се у тетрадарском окружењу церијумових јона што је приказано осенченим областима на слици 2.1 (а). Параметар решетке церијум диоксида износи a=0.5411 nm [18], дужина Ce–O везе износи 0.234 nm, док дужина Ce–Ce везе износи 0.3826 nm [19].



Слика 2.1. (а) Кристална решетка церијум диоксида (Ce јони – сиви кругови, О јони – зелени кругови) и (б) Електронска структура церијум диоксида.

На слици 2.1 (б) је приказана електронска структура церијум диоксида израчуната на основу теорије функционала густине стања (енг. DFT) [20]. Енергетски најнижа трака (од -20 eV до -10 eV) се састоји од 2s стања кисеоника и 5p стања церијума. Валентна трака (од -5 eV до 0 eV) се састоји углавном од 2p стања кисеоника. Дно валентне траке има метални карактер церијумових *d* стања стања [21]. Ширина валентне зоне износи око 4 eV. Уска трака која се налази одмах изнад Фермијевог нивоа је сачињена од 4f стања церијума и попуњеност ових стања је мала (<5%) [30]. Услед спин-орбитне интеракције 4f стања се цепају на $^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$ нивое који су размакнута за 0.25 eV [21]. Изнад 4f траке налазе се Ce 5d стања која сачињавају горњи део проводне зоне.

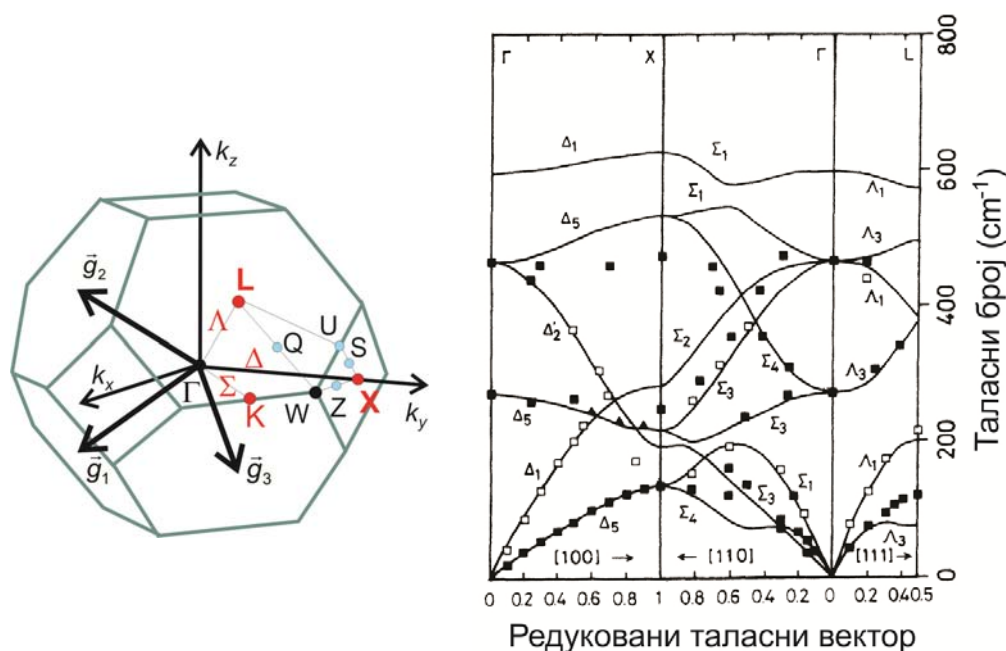
Електронски прелаз из O 2p на Ce 4f стања је забрањен, јер је нарушено селекционо правило за угаони моменат l ($\Delta l=0, \pm 1$). Ипак овај прелаз је могуће детектовати у оптичким спектрима зато што валентна зона (O 2p) садржи доприносе од 4d стања церијума, што јој даје делимичан *d*-карактер чиме је задовољено селекционо правило. Потребно је нагласити да је у оптичким спектрима доминантан O 2p-Ce 4f прелаз на 3-4 eV а затим прелаз између валентне O 2p и проводне Ce 5d зоне на око 6 eV [21].

2.2 Оптички активни фонони

Површински центрирана кубна решетка CeO₂ има 6 оптичких фононских грана, са 3 активне учестаности у центру Брилуенове зоне. Анализа фактор групе у центру Брилуенове зоне даје следеће разлагање на иредуцибилне репрезентације:

$$\Gamma_{O_h}^5 = 2F_{2u} + F_{2g} \quad (2.1)$$

Оптички фонон F_{2u} симетрије је активан у инфрацрвеној области док је F_{2g} фонон Раман активан [23, 24]. Преглед праваца високе симетрије, заједно са карактеристичним тачкама прве Брилуенове зоне [25] приказан је на слици 2.2 лево. На слици 2.2 десно су приказане фононске дисперзионе криве за CeO₂ дуж карактеристичних праваца у Брилуеновој зони. Фононске дисперзионе криве за церијум диоксид су добијене на основу резултата неутронског расејања и апроксимација локалне густине стања [26].

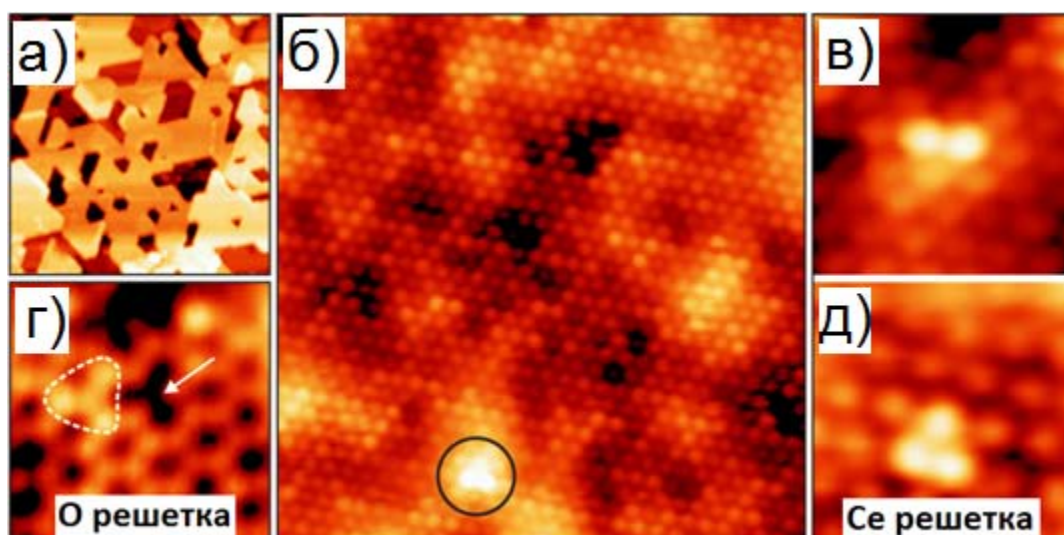


Слика 2.2. Лево, прва Брилуенова зона са карактеристичним позицијама и правцима високе симетрије [25]. Десно, теоријске фононске дисперзионе криве у CeO₂ кристалу [26].

2.3 Дефекти

Особине оксидних материјала као што је церијум диоксид у многоне зависе од присуства дефеката који се могу формирати у оксидо-редукционим условима, смањењем величине кристалне решетке на нанометарске димензије или допирањем. Од великог значаја за примену церијум диоксида у савременим технологијама је добро познавање механизма настанка дефектних структура. Једна од главних карактеристика церијумове решетке је велика толеранција на формирање структурних дефеката као што су: ваканције катјона (Ce⁴⁺ ваканције), ваканције анјона (O²⁻ ваканције) и Ce³⁺ јони.

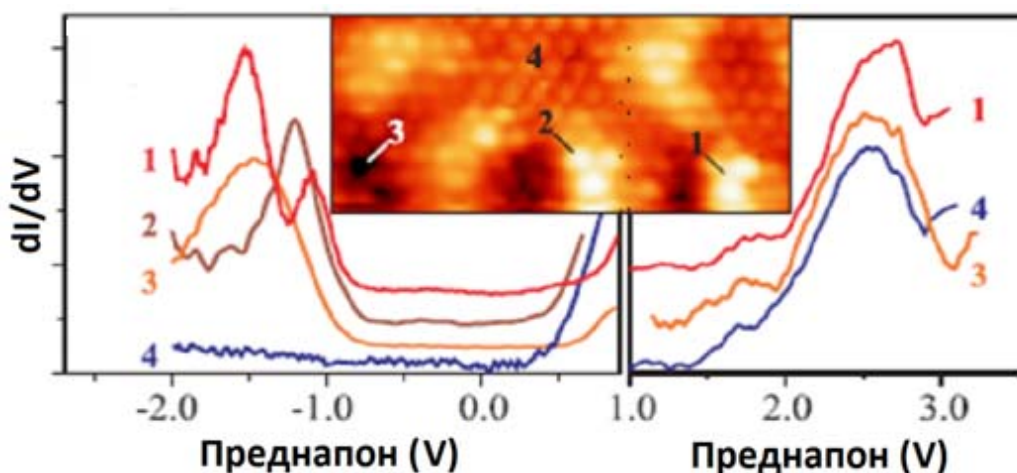
Детаљну анализу појаве дефеката у танким филмовима церијум диоксида урадили су Јерач (Jerratsch) и сарадници STM (енг. Scanning Tunneling Microscopy) техником [27], показавши да су доминантне дефектне структуре у CeO₂ решетки везане за настанак кисеоничних ваканција. Ове дефектне структуре су приказане на слици 2.3 [27]. На слици 2.3 а) је приказана STM слика танког филма CeO₂ (100x100 nm²), док је на слици 2.3 б) приказана STM слика решетки церијум диоксида у атомској резолуцији (12x12nm²). Кисеоничне ваканције су означене кругом у доњем делу слике 2.3 б).



Слика 2.3. Површина CeO₂ танког филма са видљивим дефектима, снимљена STM техником [27].

Ако се примени позитиван преднапон између узорка и игле тада у атомској резолуцији посматрамо Се решетку и тада се површинске ваканције виде као светла двострука или трострука испупчења (слика 2.3 в) и 2.3 д)). Када се примени негативан напон, површинске ваканције се виде као тамна удубљења која су на слици 2.3 г) означена стрелицом, док светли троугао означава потповршинске ваканције. Веома интересантан резултат овог истраживања је откриће да вакансиије немају произвољно уређење у кристалној решетки, већ теже да се групишу у двоструке и троструке структурне дефекте.

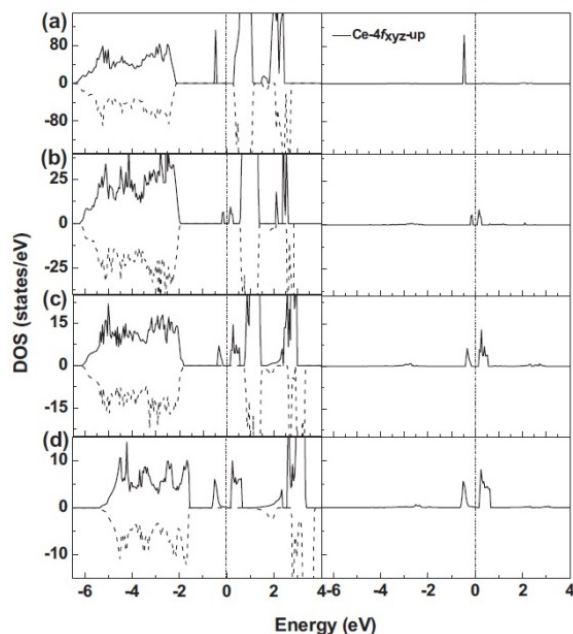
Јерач је анализирао такође и утицај уочених структурних дефеката на електронску структуру узорка церијум диоксида приказаног на слици 2.3. Резултати скенирајуће тунелске спектроскопије (STS) (енг. Scanning Tunneling Spectroscopy) су приказани на слици 2.4, и то у десном делу слике су приказани спектри диференцијалне проводности добијени при позитивним напону, а у левом делу слике су приказани спектри добијени при негативном напону. На слици 2.4, спектар стехиометријског CeO_2 је означен бројем 4, док су спектри нестехиометријског CeO_2 танког филма, у зависности од тога да ли су мерења обављена на двоструким или троструким кисеоничним ваканцијама или ваканцијама Се атома, означени бројевима 1, 2 и 3.



Слика 2.4. Спектри диференцијалне проводности (dI/dV) за стехиометријски (крива 4) и нестехиометријски танки филм CeO_2 (криве 1,2,3) снимљени при позитивном (десно) и негативном напону (лево). Уметак: троструке (2), двоструке (1) кисеоничне ваканције и ваканције катјона (3).

За позитиван преднапон можемо уочити пик у енергетском процепу CeO₂ на око 2.3 eV који одговара празном Ce 4*f* стању. При мерењима са негативним преднапоном, у деловима стехиометријског CeO₂ филма где нема дефеката није детектована појава попуњених стања (крива 4, лево). У нестехиометријском CeO_{2-y} филму, где преовлађују дефекти долази до појаве новог пика који одговара попуњеном Ce 4*f* стању. Овај пик се јавља на око -1,2 eV (крива 2 лево) уколико је реч о троструким ваканцијама (означеним бројем 2 на уметку слике 2.4). Ако се структурни дефекти јављају у виду двоструких ваканција (означени бројем 1 на инсету слике 2.4) онда долази до појаве два пика у спектрима диференцијалне проводности на око -1,5 eV и -1,1 eV (крива 1 лево). У случају ваканција церијумових атома (означене бројем 3 на инсету слике 2.4) појављује се само један пик (крива 3 лево). Формирање попуњених стања изнад валентне зоне у спектрима диференцијалне проводности може се приписати цепању 4*f*¹ стања које зависи од хемијског окружења кисеоничних ваканција.

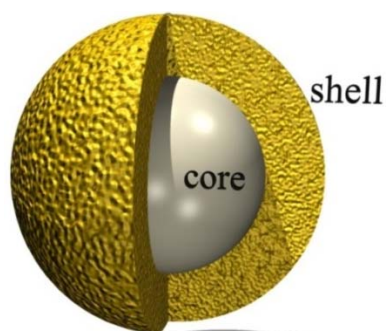
Хан (Han) са коауторима [28] је проучавао утицај повећања концентрације кисеоничних ваканција, односно нестехиометрије, на електронску густину стања церијум диоксида. На слици 2.5 је приказана електронска густина стања церијум диоксида израчуната на основу DFT калкулација за неколико различитих концентрација ваканција. На левој страни слике 2.5 је приказана укупна електронска густина стања док су на десној страни издвојена дефектна електронска стања која настају у енергетском процепу церијум диоксида. Валентна зона церијум диоксида се налази у области енергија од -5 eV до -1.5 eV. Доњи део проводне зоне сачињене од 4*f*⁰ стања се налази у области енергија од 1 eV до 2 eV. Додатна електронска стања, на слици 2.5 десно, која потичу од електрона који се локализују на кисеоничној ваканцији, доводе до формирања попуњеног електронског стања унутар забрањене зоне. Овим резултатима би се могла на прецизнији начин објаснити STM/STS мерења до којих је дошао Јерач са сарадницима. Са порастом концентрације ваканција долази до појаве занимљивог ефекта, где видимо да се дефектна електронска стања цепају на попуњена и празна [28].



Слика 2.5. Лево, електронска густина стања церијум диоксида израчуната на основу DFT калкулација [28] за неколико различитих концентрација ваканција (a) $x=0.0313$, (б) $x=0.0625$, (c) $x=0.125$ и (d) $x=0.25$. На десној страни су приказана дефектна електронска стања унутар енергетског процепа.

2.4 Нанокристални CeO_{2-y}

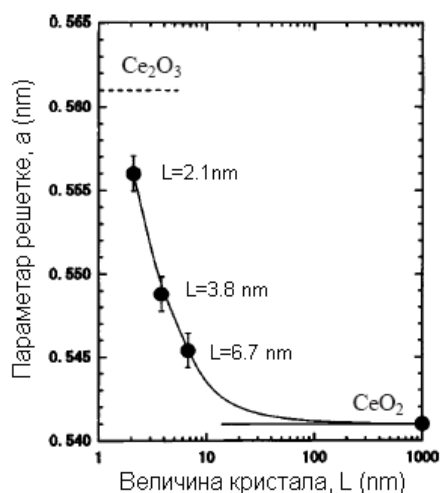
Основни модел којим се описују нанокристали CeO₂ сферног облика је језгро-љуска модел [29]. Према овом моделу (слика 2.6), нанокристал церијум диоксида је сачињен од језгра, у којем су концентрисани Ce⁴⁺ јони у виду CeO₂, и љуске у којој су концентрисани Ce³⁺ јони у виду нестехиометријског оксида CeO_{2-y} и/или редукованог оксида Ce₂O₃.



Слика 2.6. Језгро-љуска модел којим се описују сферни нанокристали CeO_{2-y}.

Стехиометрија у церијум диоксиду је карактеристична за идеалне монокристалне узорке. Ови системи су стабилни на атмосферским условима, јер је парцијални притисак кисеоника у равнотежи са ефективном површином материјала. Смањење димензије кристала доводи до повећања односа површине према запремини, тако да се нанокристални системи одликују великом ефективном површином. При атмосферским условима, парцијални притисак кисеоника више није у равнотежи са великом ефективном површином нанокристала и у танком површинском слоју атоми кисеоника напуштају решетку церијум диоксида стварајући ваканције V_o . Услед редукционих услова и стварања кисеоничних ваканција, на површини нанокристала долази до повећања концентрације Ce^{3+} јона у решетки CeO₂ што доводи до формирања нестехиометријског оксида CeO_{2-y}.

Смањење димензије кристала церијум диоксида доводи до значајних структурних промена у материјалу што се најбоље огледа у промени параметра решетке (слика 2.7). Код нанокристалног CeO_{2-y} се повећава концентрација кисеоничних ваканција, а самим тим расте и концентрација Ce^{3+} јона у флуоритној кристалној решетки. Како је јонски радијус Ce^{3+} јона ($r_{Ce^{3+}} = 0.1143$ nm) већи од јонског радијуса Ce^{4+} јона ($r_{Ce^{4+}} = 0.097$ nm), до дилатације решетке долази услед повећања одбојне електростатичке интеракције међу овим јонима. Промена параметра решетке са смањењем величине кристала за церијум диоксид приказана је на слици 2.7 [30].



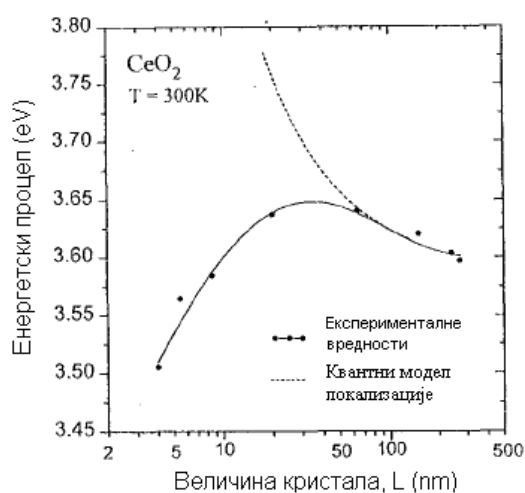
Слика 2.7. График зависности параметра решетке од величине кристала за CeO_{2-y} [30].

Један од ефеката који доводи до промена у електронској структури церијум диоксида са смањењем димензије кристала јесте квантни ефекат електронске локализације [31]. Овај ефекат утиче на повећање вредности енергетског процепа са смањењем димензије кристала, због све веће локализације енергетских стања електрона (евентуално, енергетске траке постају редуковане на атомска стања). Промена вредности енергетског процепа (E_g) са димензијом кристала (L), услед квантног ефекта локализације, описује се формулом [32]:

$$E_g = E_g^0 + \frac{1}{L^2} \left[\frac{\hbar^2 \pi^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \right] + \frac{1}{L} \left(pol. - \frac{1.8e^2}{\epsilon} \right), \quad (2.2)$$

где је E_g^0 вредност енергетског процепа за монокристални узорак, m_e^* и m_h^* су ефективне масе електрона и шупљине, *pol.* представља поларизационе ефекте, ϵ је диелектрична константа материјала.

На слици 2.8 је приказана зависност енергетског процепа од величине нанокристала CeO₂ заједно са теоријским фитом према формули (2.2). Слагање експерименталних вредности са квантним моделом локализације постоји до величине кристала од 50 nm. Даљим снижавањем димензије кристала долази до смањења вредности енергетског процепа, што је у супротности са теоријским предвиђањима.

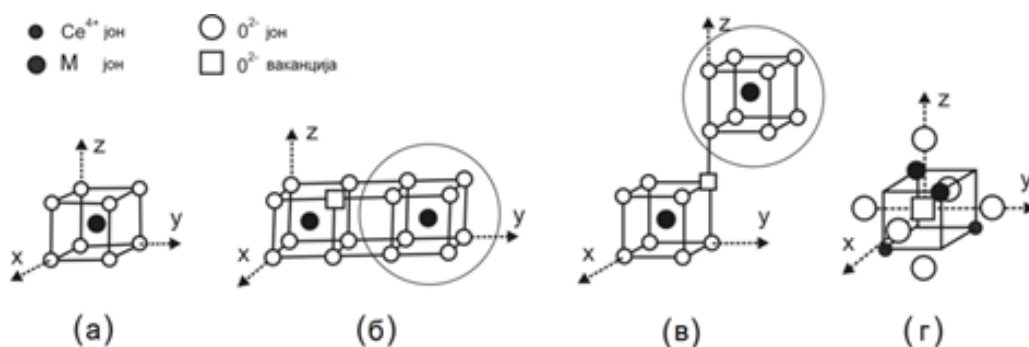


Слика 2.8. Зависност енергетског процепа церијум диоксида од величине кристала, заједно са нумеричким фитом према моделу квантне електронске локализације.

Објашњење за овај феномен лежи у чињеници да смањење димензије нанокристала доводи до повећања концентрације кисеоничних ваканција које, као што смо видели у претходном поглављу, узрокују појаву дефектних стања у енергетском процепу и његово смањење [22].

2.5 Утицај допирања на CeO_{2-y}

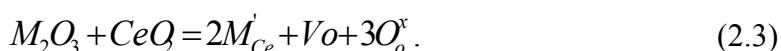
Допирање CeO₂ јонима ниже валенце проузрокује стварање дефектних структура у церијумовој решетци у виду кисеоничних ваканција. Један од првих предлога могућих дефектних структура, насталих услед допирања дао је Накајима (Nakaijima) и сарадници [26]. На слици 2.9 (а) је приказана структура MO₈ комплекса који одговара кристалној структури CeO₂ допираног јоном метала М, који је у овом случају исте валенце као и церијум. Ова структура се одликује високом локалном O_h симетријом и не садржи ваканције. Међутим, уградњом јона М чија се валенца разликује од валенце Ce⁴⁺ јона (нпр. Fe³⁺, Pr³⁺, Nd³⁺ и Y³⁺), због одржања електронеутралности долази до формирања кисеоничних ваканција (V_o) у решетци CeO₂ које су означене квадратима на слици 2.9 (б), (в) и (г). Новонастали комплекс више нема исту локалну симетрију, јер недостатак O²⁻ јона мења електростатичке силе међу суседима и доводи до промене равнотежних положаја јона који окружују ваканцију.



Слика 2.9. Различити типови дефектних структура у кристалној решетци допираног CeO₂.

Кристално уређење у решетки CeO₂ се може поделити на два подпростора: први, који не садржи кисеоничне ваканције што је обележено кругом на слици 2.9 (б) и (в) и други, који садржи V_o и налази се изван круга. Пошто се подпростор који не садржи ваканцију састоји од јона допанта М чије најближе окружење чине кисеонични јони можемо сматрати да је овај подпростор сличан MO₈ комплексу са слике 2.9 (а). Стриктно говорећи, подпростор обележен кругом се не одликује више локалном O_h симетријом услед непосредне близине кисеоничне ваканције, због чега није идентичан MO₈ комплексу. Дефекат приказан на слици 2.9 (г), се разликују од претходно описаних дефеката због чега су структурна и вибрациона својства оваког дефекта различита. Који тип дефектних структура ће настати зависи од природе допанта (афинитет према електрону, валенца, јонски радијус).

Приликом допирања долази до интеракције CeO₂ са оксидима метала M₂O₃ као допанта, а настанак кисеоничних ваканција V_o се може описати реакцијом:



Енергија асоцијације за дефектни комплекс M_{Ce} – V_o зависи од природе допанта и одговорна је за микронапрезање у решетки CeO₂ које настаје услед структурног неслагања M₂O₃ – CeO₂ система. У циљу побољшања одређених особина материјала, као што је јонска проводност, потребно је да микронапрезање буде што мање, односно да параметар решетке M₂O₃ структуре буде упоредив са параметром решетке CeO₂.

Најмање микронапрезање у решетки церијум диоксида изазивају јони чији је јонски радијус сличан јонском радијусу церијума због чега се елементи ретких земаља најчешће користе као допанти. Допирањем са јонима ретких земаља у великим концентрацијама (до 50%) могу настати тешко допирани чврсти раствори чије се особине знатно разликују од полазних материјала. Са друге стране, за одређене области примене као што је спинтроника допирање се врши најчешће 3d елементима у веома малим концентрацијама, чиме се добијају разређени магнетни полупроводници.

2.6 Синтеза узорака

Развој хемијских метода синтезе оксидних наноматеријала представља посебан изазов у науци о материјалима и има за циљ да се за специфичне намене произведу материјали жељеног састава и структуре. У овој дисертацији коришћене су три економски исплативе методе синтезе са циљем да се испита како различите методе синтезе утичу на структурне, вибрационе, оптичке и електронске особине нанокристала церијум диоксида.

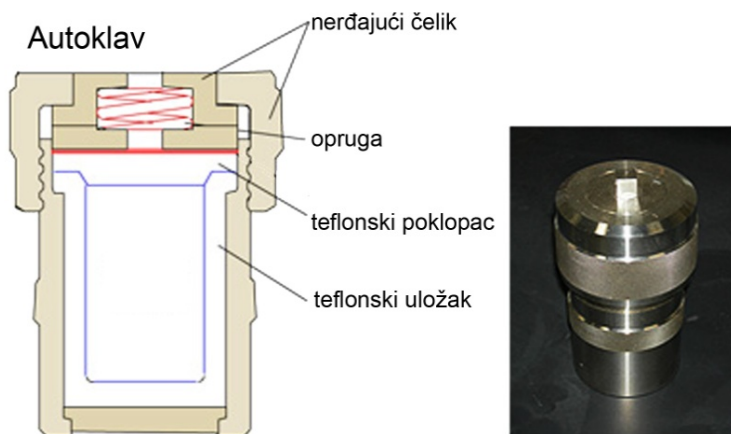
2.6.1 Хидротермални метод

Процес хидротермалне синтезе се одвија на релативно ниским температурама при чему се добијају нанокристали велике чистоће, униформне расподеле величина са добро контролисаним физичким својствима. Синтеза узорака чистог церијум диоксида, овом методом, је извршена на Технолошком факултету у Београду.

У процесу синтезе нанокристала хидротермалном методом као полазне супстанце коришћени су церијум нитрат (Ce(NO₃)₃·6H₂O) и поливинилпиролидон (PVP) који има улогу помоћне супстанце. За потребе синтезе 1 gr PVP-a је растворен у 40ml дестиловане воде, уз константно мешање помоћу магнетне мешалице на собној температури све до добијања хомогеног раствора.

У добијени раствор је затим уз константно мешање додавано 3 mmol Ce(NO₃)₃·6H₂O. Током синтезе, рН вредност раствора није подешавана и износила је рН≈4.

Хомогени раствор је стављен у аутоклав од нерђајућег челика са тефлонским улошцима, капацитета ~70ml (слика 2.10). Температура на којој се синтеза одвијала је 200 °C. Када је аутоклав охлађен до собне температуре добијени талог је испиран дестилованом водом. Након испирања узорци су сушени преко ноћи у сушници на 80 °C. На овај начин синтетисан је **H-CeO₂** узорак.



Слика 2.10. Лево, шематски приказ и десно, фотографија аутоклава коришћеног у хидротермалној синтези.

2.6.2 Метода самопропагирајуће синтезе на собној температури

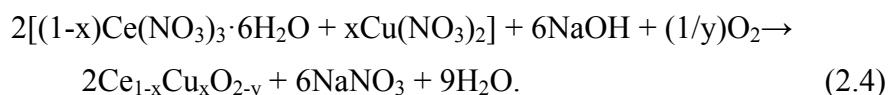
Метода самопропагирајуће синтезе на собној температури (енг. Self-propagating room temperature synthesis, SPRT) представља економски исплативу методу за добијање веома квалитетних нанопрахова. Основна предност ове методе је у чињеници да се цео процес синтезе одвија на собној температури без значајног утrophка енергије. Узорци проучавани у овом раду су синтетисани у сарадњи са Институтом за Нуклеарне Науке “Винча”.

Као полазне супстанце коришћени су метални нитрати и натријум хидроксид. Синтеза се одвија уз ручно мешање полазних материјала у алуминијумском авану 5-7 минута, док мешавина не постане светло браон. Затим се излаже ваздуху 3 сата и раствара у дестилованој води. Ослобађање нуспродукта реакције (NaNO₃) врши се помоћу центрифуге Centurion 1020D на 3500 обртаја у минути. Ова процедура се понавља 3 пута са дестилованом водом и два пута са етанолом. Уводећи механичку енергију у систем, реакција се убрзано одвија на собној температури и у ваздуху.

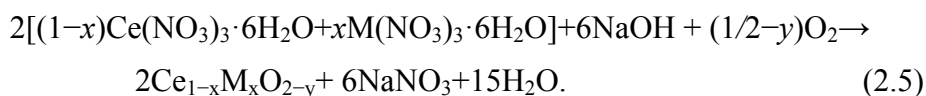
Као резултат синтезе добија се церијум диоксид у виду светложутог прашкастог материјала. На овај начин је синтетисан узорак S-CeO₂.

Нанопрахови су калцинисани у трајању од 2 часа на 200 °C, 400 °C, 600 °C и 800 °C са циљем да се испита утицај температурског третмана и величине нанокристала на особине синтетисаних узорака.

Да би се испитао утицај допирања на промену структурних и оптичких особина наноматеријала користили смо 3d (Fe, Cu) и 4f (Nd, Pr Y) елементе као допанте. Нанокристали церијум диоксида допирани двовалентним јонима Cu²⁺, синтетисани су према формули:



Узорци допирани тровалентним јонима метала М (M=Fe, Nd, Pr и Y), синтетисани су према формули:



У табелама 2.1 и 2.2 су приказане хемијске формуле синтетисаних узорака CeO_{2-y} допирани 3d и 4f елементима.

Табела 2.1. Концентрације допанта и хемијске формуле нанокристалних узорака допираних 3d елементима.

Cu	Fe
2.5 mol% (Ce _{0.975} Cu _{0.025} O _{2-y})	5 mol% (Ce _{0.95} Fe _{0.05} O _{2-y})
5 mol% (Ce _{0.95} Cu _{0.05} O _{2-y})	10 mol% (Ce _{0.9} Fe _{0.01} O _{2-y})
7.5 % (Ce _{0.0925} Cu _{0.075} O _{2-y})	12 mol% (Ce _{0.88} Fe _{0.12} O _{2-y})

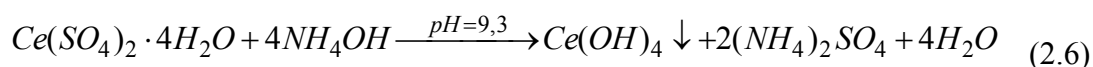
Табела 2.2. Концентрације допанта и хемијске формуле нанокристалних узорака допираних 4f елементима.

Nd	Pr	Y
10 mol% (Ce _{0.9} Nd _{0.1} O _{2-y})	5 mol% (Ce _{0.95} Pr _{0.05} O _{2-y})	10 mol% (Ce _{0.9} Y _{0.1} O _{2-y})
15 mol% (Ce _{0.85} Nd _{0.15} O _{2-y})	10 mol% (Ce _{0.9} Pr _{0.1} O _{2-y})	15 mol% (Ce _{0.85} Y _{0.15} O _{2-y})
20 mol% (Ce _{0.8} Nd _{0.2} O _{2-y})	15 mol% (Ce _{0.85} Pr _{0.15} O _{2-y})	20 mol% (Ce _{0.8} Y _{0.2} O _{2-y})
25 mol% (Ce _{0.75} Nd _{0.25} O _{2-y})	20 mol% (Ce _{0.8} Pr _{0.2} O _{2-y})	25 mol% (Ce _{0.75} Y _{0.25} O _{2-y})

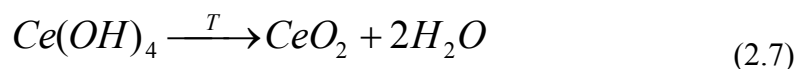
2.6.3 Преципитација

Метод синтезе узорака преципитацијом (таложењем) је развијен у Институту за Физику, у Центру за Физику Чврстог Стања и Нове Материјале у Београду.

Као полазна супстанца је коришћен церијум сулфат-тетрахидрат (Ce(SO₄)₂·4H₂O). У водени раствор церијум сулфата додавано је кап по кап 25% NH₄OH до вредности рН = 9,3. Реакција се одвија према формули:



Добијени талог се филтрира, испира дестилованом водом до негативне реакције на сулфатне јоне (0,1mol% раствор BaCl₂). Након тога се суши у сушници 40 минута на температури од 80 °С. Добијени талог се после сушења пребацује у пећ где се врши калцинација на температури од 200 °С према следећој реакцији:



На овај начин синтетисан је узорак **P-CeO₂**.

3. Методе оптичке спектроскопије и теоријски модели

Оптичка својства CeO_2 наноматеријала су проучавана коришћењем спектроскопских техника као што су: Раман спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија и спектроскопска елипсометрија. Сходно томе, у овој глави је дат теоријски опис спектроскопских техника заједно са теоријским и нумеричким моделима који су примењени у анализи експерименталних резултата. На крају сваког поглавља је дат опис експерименталних уређаја који су коришћени у овом раду.

3.1 Раман спектроскопија

Техника Раман спектроскопије се заснива на ефекту нееластичног расејања светлости на молекулима или атомима у кристалној решетки, при чему долази до промене поларизабилности молекула тј. сусцептибилности кристала [33]. Већи део расејане светлости је непромењене таласне дужине, док мањи део расејане светлости има различиту таласну дужину од упадне светлости. Откриће овог ефекта [34] донело је индијском научнику Чандрасекара Венката Раману (Chandrasekhara Venkata Rāman) нобелову награду из физике 1930. године.

Током историје, експерименталне и теоријске методе за проучавање Рамановог ефекта су непрестано усавршаване и прилагођаване развоју нових материјала. Данас, Раман спектроскопија представља једну од најзаступљенијих експериментална метода и од велике је важности за карактеризацију и испитивање вибрационих својстава наноструктурних система [33].

3.1.1 Теорија Рамановог расејања

Према класичној теорији Рамановог расејања, материјал се посматра као скуп молекула/атома који врше просте хармонијске осцилације. Под дејством упадног зрачења, долази до стварања диполног момента индукованог електричним пољем E [35]. У случају слабог спољашњег поља, диполни моменат је пропорционалан јачини поља E :

$$M = \alpha E . \quad (3.1)$$

Константа пропорционалности α је поларизабилност молекула. Промењиво електрично поље ствара промењиви диполни момент исте фреквенције вибрација. Поље које производи тај промењиви диполни момент може се представити као:

$$E = E_0 \cos(t\omega_0), \quad (3.2)$$

где је E_0 јачина поља у равнотежном положају, а ω_0 је кружна учестаност зрачења.

Посматраћемо сада молекул који се састоји од два атома и који осцилује са фреквенцијом ω_v . Ако тај молекул врши просте хармонијске осцилације, тада се померај атома у односу на равнотежни положај q мења периодично на следећи начин:

$$q = q_0 \cos(t\omega_v). \quad (3.3)$$

Поларизабилност је за мале осцилације линеарна функција q и добија се развојем у Тејлоров ред, чија су прва два члана:

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_v + \dots \quad (3.4)$$

где је α_0 поларизабилност молекула у равнотежном положају (0), а $(\partial \alpha / \partial q)_0$ је промена поларизабилности при промени помераја q у односу на равнотежни положај молекула.

На основу израза (3.1), (3.3) и (3.4) добија се:

$$M = \alpha E \cos(t\omega_0) = \alpha_0 E_0 \cos(t\omega_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q E_0 \cos(t\omega_0) =$$

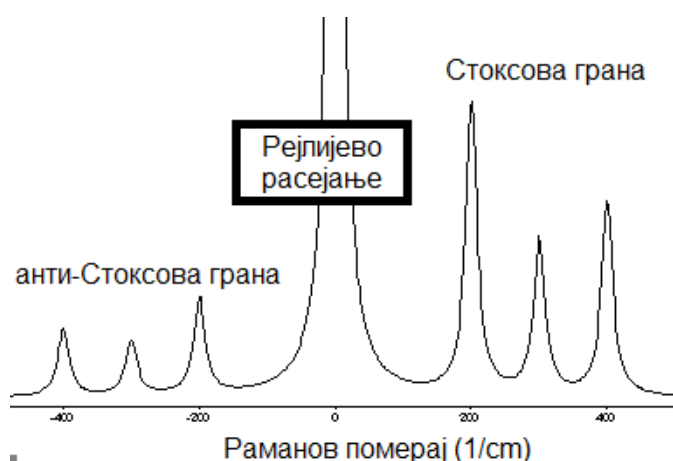
$$\alpha_0 E_0 \cos(t\omega_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 q_0 E_0 \cos(t\omega_0) \cos(t\omega_v). \quad (3.5)$$

Применом тригонометријског правила за производ косинуса добија се:

$$M = \alpha_0 E_0 \cos(t\omega_0) + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_0 \frac{E_0 q_0}{2} \{ \cos[(\omega_0 - \omega_v)t] + \cos[(\omega_0 + \omega_v)t] \}. \quad (3.6)$$

На основу ове релације можемо констатовати да светлост која се расејава на молекулу не осцилује само учестаношћу ω_0 већ и учестаностима $\omega_0 \pm \omega_v$. Први члан у изразу (3.6) представља еластично тј. Рејлијево расејање, а следећа два члана су Стоксова и анти-Стоксова грана Рамановог спектра. Графичка презентација Рамановог спектра је дата на слици 3.1, где је приказана зависност интензитета Рамановог расејања од Рамановог помераја.

Из једначине (3.6) следи да је за појављивање Рамановог ефекта потребно да $(\partial \alpha / \partial q)_0 \neq 0$, односно да се поларизабилност мења у току осциловања на одговарајући начин [36]. Раман активност је строго дефинисана селекционим правилима у зависности од структуре молекула односно симетрије кристалне решетке.



Слика 3.1. Графичка илустрација Рамановог спектра.

Треба нагласити да класична теорија важи за Раманово расејање првог реда и даје добре резултате у погледу предвиђања појаве и фреквенције појединих модова, али не и у вези са њиховим интензитетима због чега је потребно размотрити квантну теорију Раман ефекта, о којој овде неће бити речи.

3.1.2 Раман спектроскопија нанокристалних система

Раман спектроскопија као експериментална метода, од велике је важности за карактеризацију и утврђивање вибрационих својстава нанометарских и аморфних система. Различите наноструктуре као што су квантне тачке, квантне јаме, наножице, нанокристали, нанокompозити, као и биоматеријали могу се успешно анализирати помоћу Раман спектроскопије. Експерименти Рамановог расејања могу обезбедити информације о локалном атомском и краткодметном уређењу у наносистему. Проучавањем промена у положају и ширини Раман модова у наноструктурним материјалима могу се испитивати ефекти везани за величину нанокристала и дистрибуцију величине нанокристала, такође је могуће испитивати утицај дефеката, неуређених стања, микронапрезања, као и фазне прелазе у квантним системима и др [33]. Раман интензитети одређених фонона могу се користити за утврђивање информација о електронској структури и електрон-фонон интеракцији у наноструктурама. У кристалима нанометарских димензија транслациона симетрија је нарушена на границама честица, што доводи до релаксације селекционих правила за Раманове спектре и у процесу расејања учествују оптички фонони из целе Брилуенове зоне. [37]. Раманови модови се због тога шире и постају асиметрични.

Један од најчешће коришћених модела за описивање Раман спектра нанокристалних система се назива модел фононске локализације (eng. Phonon confinement model). Полазну основу овог модела представља апроксимација у којој је таласна функција ограничених фонона представљена у облику производа таласне функције бесконачног кристала и локализационе таласне функције. Извођење ће бити приказано у случају сферних нанокристала.

Таласна функција фонона у идеалном бесконачном кристалу, може се представити Блоховим (Bloch) таласима [37]:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = U(\vec{q}_0, \vec{r})e^{-i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}}, \quad (3.7)$$

где је \vec{q}_0 таласни вектор фонона, \vec{r} параметар решетке, а функција $U(\vec{q}_0, \vec{r})$ одражава периодичност кристалне решетке.

Уколико се фонон ограничи Гаусовом тежинском функцијом $W(\vec{r}, L)$ на сферу пречника L , фононска таласна функција имаће облик:

$$\Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) = W(r, L) \cdot \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot U(\vec{q}_0, \vec{r}), \quad (3.8)$$

Да би се одредио утицај фононског ограничења на Раманов спектар, функција Ψ' се представља као суперпозиција својствених функција таласног вектора \vec{q} у околини центра Брилуенове зоне са Фуријеовим коефицијентима као тежинским факторима:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int e^{i\vec{q}_0 \cdot \vec{r}} C(\vec{q}_0, \vec{q}) d^3 q, \quad (3.9)$$

при чему су Фуријеови коефицијенти дати изразом:

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int e^{-i\vec{q} \cdot \vec{r}} \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) d^3 r. \quad (3.10)$$

Фононска таласна функција у микрокристалу представља суперпозицију својствених таласних функција са таласним векторима \vec{q} центрираним око \vec{q}_0 . Са циљем да се на адекватан начин опише утицај ефекта фононске локализације у сферном нанокристалу, потребно је увести гранични услов да би вредност таласне функције фонона на граници сфере била једнака нули. У том случају може се применити Гаусова тежинска функција облика:

$$W(r, L) = e^{-\frac{8\pi^2 r^2}{L^2}}, \quad (3.11)$$

при чему су Фуријеови коефицијенти дати изразом:

$$|C(0, \vec{q})| \approx e^{-\frac{q^2 L^2}{16\pi^2}}. \quad (3.12)$$

Услед одсуства дугодометног уређења у наноматеријалима, оптички фонони изван центра Брилуенове зоне, са дисперзијом $\omega(\vec{q})$ и вредностима таласног вектора $\vec{q} \neq 0$ такође учествују у процесу Рамановог расејања. Њихов утицај се повећава са смањењем димензије нанокристала што доводи до ширења и померања Раман модова.

Према моделу Рихтера (Richter) [38] и Кембела (Campbell) [39], за сферични нанокристал димензије L интензитет Раман спектра може се представити као суперпозиција Лоренцијана из целе Брилуенове зоне:

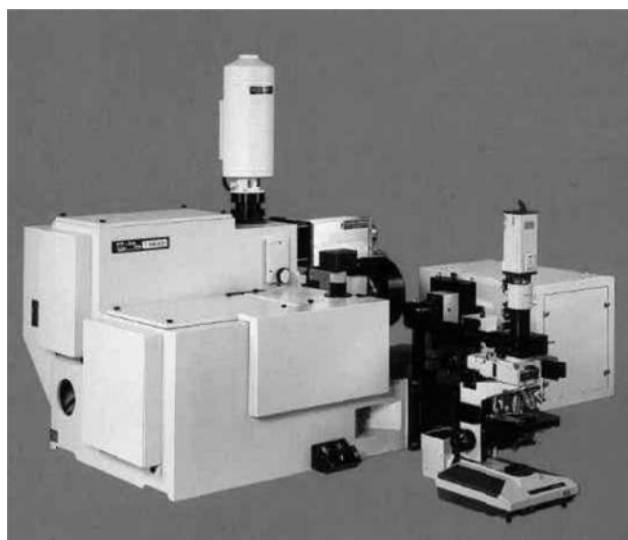
$$I(\omega) \approx \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8\beta}\right)}{[\omega - \omega(q)]^2 + \left(\frac{\Gamma_0}{2}\right)^2} d^3 q, \quad (3.13)$$

где је β је фактор који описује јачину фононске локализације, $\omega(q)$ представља дисперзиону релацију за Раман активан мод, Γ_0 је ширина на половини висине Рамановог мода за волуминозни узорак.

Фактор β је подесиви параметар који зависи од степена фононске локализације. Према Рихтеровом моделу, фонони су слабо локализовани и узима се $\beta=1$, док је према Кембеловом моделу $\beta=2\pi^2$, што представља јачу фононску локализацију. Приликом рачунања (3.13), интеграција се врши по свим таласним векторима из Брилуенове зоне, при чему се узима да су фононске дисперзионе криве за дати мод изотропне.

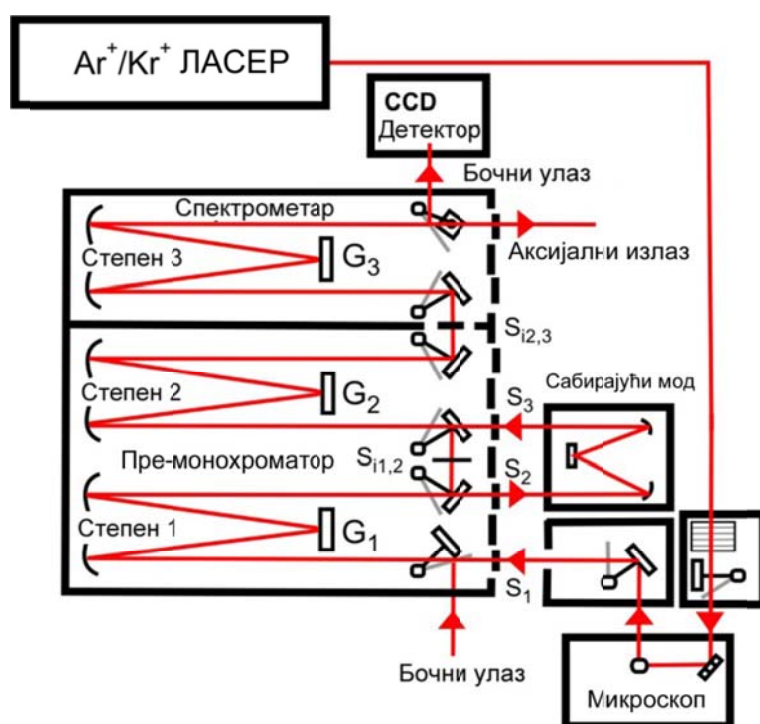
3.1.3 Опис уређаја за Раман спектроскопију

Спектрометар за Раман спектроскопију који је коришћен за мерења у овом раду, био је Jobin Yvon, модел T64000, слика 3.2.



Слика 3.2. Jobin Yvon T64000 микро-Раман систем

Као извор светлости коришћен је Ar^+/Kr^+ континуални ласер на таласној дужини од 514.5 nm. Ласерски сноп се системом огледала доводи до микроскопа који фокусира сноп на површину узорка. Светлост расејана од површине узорка се усмерава на улазни прорез (енг. slit) троструког монохроматора. Из монохроматора се спектрално разложена светлост усмерава на CCD (енг. Charge Coupled Device) детектор. Електрични сигнал из детектора се појачава у предпојачавачу а затим се преко бројача обрађује у рачунару. Монохроматорски систем се састоји од предмонохроматора и спектрометра. Предмонохроматор представља подесиви филтер у спектралном опсегу који дефинишу решетке монохроматора и скенирајући механизам, док спектрометар има улогу дисперзионог елемента. Полихроматска светлост улази у предмонохроматор кроз улазни прорез S1 и спектрално се разлаже решетком G_1 што је приказано на слици 3.3. Системом огледала светлост се доводи на међу прорез S2, који представља излазни прорез првог монохроматора и улазни прорез другог монохроматора. Међупрорез S2 одабира узак интервал таласних дужина између λ_1 и λ_2 које ће пропустити.



Слика 3.3. Шематски приказ путање зрака у троструком монохроматору.

Светлост затим пада на решетку G_2 у другом монохроматору, која рекомбинује разложено зрачење и усмерава га на излазни прорез предмонохроматора $S3$ чиме се добија спектрално разложена светлост у уском интервалу таласних дужина између λ_1 и λ_2 . Светлост затим улази у спектрометар где решетка G_3 спектрално разлаже светлост и шаље је на детектор D . Спектрометар Т64000 (слика 3.3) је опремљен са 3 холографски записане решетке које дефинишу спектрални интервал од 0-950 nm.

3.2 Инфрацрвена спектроскопија

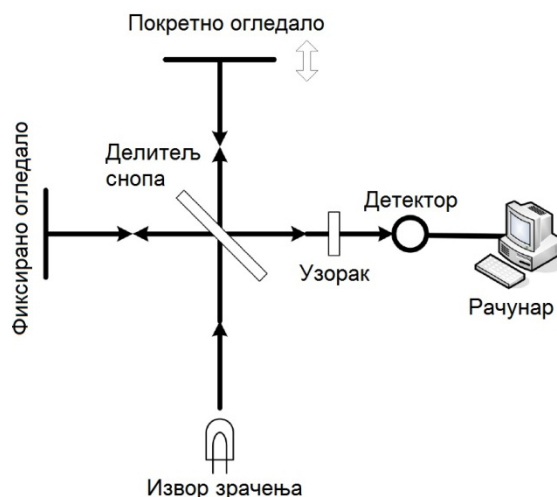
Истраживање структурних, електронских, вибрационих и оптичких својстава материјала може се извршити побуђивањем вибрација кристалне решетке електромагнетним зрачењем у инфрацрвеној (ИЦ) области [33]. Инфрацрвена спектроскопија је комплементаран метод са Раман спектроскопијом, која омогућава идентификацију различитих фаза у материјалу, даје информације о нечистоћама, хемијском окружењу, користи се за одређивање енергетског процепа код суперпроводника и ускозонских материјала, а омогућује и безконтактно одређивање оптичке проводности код полупроводника. Инфрацрвена спектроскопија се користи за проучавање и вибрационих својстава наноматеријала. Анализирајући трансверзалне (ТО), лонгитудиналне (ЛО) и површинске модове наночестица и поредећи их са одговарајућим модовима у кристалном материјалу, могу се добити информације о кристаличности, утицају димензије нанокристала, међуатомским везама, хемијској природи површинских веза, присуству нечистоћа на површини као и о порозности наноматеријала.

Атоми или молекули у кристалној решетки осцилују око својих равнотежних положаја, што доводи до померања наелектрисања унутар самих атома или молекула. Ово периодично померање наелектрисања може узроковати промену укупног диполног момента, због чега ће кристална решетка апсорбовати или емитовати зрачење на фреквенцијама које одговарају фреквенцијама нормалних вибрација кристала [36]. Вибрације које доводе до промене диполног момента су оптички активне у инфрацрвеној области. Анализом инфрацрвеног спектра може се одредити комплексна, фреквентно зависна диелектрична функција $\epsilon(\omega)$ чији реални део $\epsilon_1(\omega)$ описује дисперзивне, а имагинарни $\epsilon_2(\omega)$ апсорпционе карактеристике материјала. На основу ових величина могуће је одредити карактеристичне фреквенције вибрација решетке.

3.2.1 Инфрацрвени рефлексioni спектри

У инфрацрвеној спектроскопији се као непосредан резултат мерења добијају спектри рефлексије или трансмисије у зависности од учестаности ЕМ зрачења. Мерења спектра рефлексије (трансмисије) у инфрацрвеној области најчешће се обављају уз помоћ Фуријеовог (Fourier) спектрометра који као дисперзиони елемент користи Мајкелсонов (Michelson) интерферометар [40]. Предност интерферометрије у односу на дисперзивну спектроскопију огледа се у чињеници да се интерферометром детектује цео спектрални опсег за разлику од дисперзног метода где се мерење врши корак по корак. Коришћењем Фуријеових спектрометара може се постићи много бољи однос сигнала према шуму. Фуријеови спектрометри се одликују и великом резолуцијом коју је могуће постићи без коришћења узаних процепа на улазу у спектрометар. Основни принцип Фуријеове спектроскопије се заснива на интерференцији светлосних таласа, на чијем основу раде савремени Мајкелсонови интерферометри.

Шематски приказ оптичког пута у Мајкелсоновом интерферометру је дат на слици 3.4. Основни делови интерферометра су фиксирано огледало, покретно или скенирајуће огледало и делитељ снопа. Светлосни снопа се из извора усмерава на делитељ снопа где се дели на два снопа једнаких интензитета.



Слика 3.4. Шематски приказ Мајкелсоновог интерферометра.

Један део светлосног снопа се усмерава на непомично огледало док се други сноп одбија од покретног огледала и поново пада на делитељ. Сноп који пада на непомично огледало рефлектује се и такође враћа на делитељ. После поновног проласка кроз делитељ, ова два снопа интерферирају формирајући један сноп који се затим фокусира на узорак. Рефлектована (или трансмитована) светлост од узорка се усмерава на детектор. Интерференциони сигнал који доспева на детектор се бележи у зависности од разлике у путањама између два снопа и назива се интерферограм $I(x)$. Рефлексиони спектар се добија из интерферограма применом Фуријеове трансформације и он представља однос интензитета рефлектоване (I_r) и упадне (I_0) светлости:

$$R = \frac{I_r}{I_0}. \quad (3.14)$$

Мерећи промену рефлексионог спектра са фреквенцијом упадног зрачења могу се одредити основне оптичке константе материјала, као што су индекс преламања $n(\omega)$ и коефицијент екстинкције $k(\omega)$. У случају када упадна светлост пада под нормалним углом на површину узорка, који се налази у ваздуху, коефицијент рефлексије је повезан са оптичким константама релацијом:

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}. \quad (3.15)$$

Индекс преламања и коефицијент екстинкције су повезани са коефицијентом рефлексије инверзним релацијама:

$$n(\omega) = \frac{1-R(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)}, \quad (3.16)$$

$$k(\omega) = \frac{2\sqrt{R(\omega)}\sin\theta(\omega)}{1+R(\omega)-2\sqrt{R(\omega)}\cos\theta(\omega)}, \quad (3.17)$$

где $\theta(\omega)$ представља фазну разлику између упадног и рефлектованог таласа и одређује се на основу Крамерс-Кронигове трансформације. На основу израчунатих $n(\omega)$ и $k(\omega)$ можемо одредити реални и имагинарни део комплексне диелектричне функције $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ користећи изразе:

$$\varepsilon_1(\omega) = n(\omega)^2 - k(\omega)^2; \quad \varepsilon_2(\omega) = 2n(\omega)k(\omega). \quad (3.18)$$

Познавање облика функције $\varepsilon(\omega)$ омогућава одређивање вибрационих карактеристика материјала као што су фреквенције и пригушења трансверзалних и лонгитудиналних фононских модова (ω_{TO} , γ_{TO} , ω_{LO} , γ_{LO}), а такође и одређивање диелектричне константе на високим (ε_∞) и ниским (ε_0) учестаностима. Ови параметри се најчешће одређују теоријским моделовањем експерименталних резултата.

3.2.2 Моделовање диелектричне функције

Диелектрична функција као и функције које су директно повезане са њом, представљају фундаменталне величине које се испитују савременим методама спектроскопије [40]. Она је директно повезана са електронском и фононском густином стања, у зависности од спектралног опсега у којем се мерења врше. За проучавање фононских спектра, анхармонијских ефеката, плазмона, електрон–фонон интеракције, површинских фонона развијени су различити модели диелектричне функције. У наредном поглављу ће укратко бити дат приказ модела диелектричне функције који су коришћени у овој тези.

3.2.2.1 Четворопараметарски модел

Један од најпростијих модела којим се описује диелектрична функција полупроводника, при чему се вибрације решетке (фонони) описују као скуп независних анхармонијских (пригушених) осцилатора је дат изразом [36]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_{j=1}^n \frac{S_j^2 \omega_{jTO}^2}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}}, \quad (3.19)$$

где је ε_∞ диелектрична константа на високим учестаностима, S_j је јачина осцилатора а ω_{TO} и γ_{TO} су фреквенције и пригушења трансверзалних (ТО) оптичких модова. Овај модел назива се још и тропараметарски модел, јер садржи 3 слободна параметра (S_j , ω_{TO} , γ_{TO}) који се подешавају приликом фитовања ИЦ спектра и предвиђа да су пригушења лонгитудиналних (LO) и трансверзалних оптичких модова једнака ($\gamma_{LO} = \gamma_{TO}$).

Због тога овај модел не даје добре резултате приликом описивања вибрационих својстава широкозонских полупроводника и оксидних материјала, код којих су рефлексивни модови веома широки [41].

У случају када постоји велика разлика у фреквенцијама и пригушењима између ТО и LO модова тј. када је рефлексивна трака широка, боље слагање са експерименталним резултатима постиже се коришћењем факторизованог облика диелектричне функције [41]. На основу Максвелових једначина и Лидејн-Saks-Телерове (Lyddane-Sachs-Teller) релације може се извести факторизован облик диелектричне функције који подразумева да је диелектрична функција комплексна, при чему су ТО модови полови, а LO модови нуле диелектричне функције. Факторизован облик диелектричне функције је дат следећим изразом [42]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{jLO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jLO}}{\Omega_{jTO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{jTO}}, \quad (3.20)$$

Овај модел се назива још и четворопараметарски модел због чињенице да се за описивање вибрационих својстава материјала користе 4 параметра (ω_{TO} , γ_{TO} , ω_{LO} , γ_{LO}). Додатни параметар у односу на тропараметарски модел представља пригушење LO мода, γ_{LO} . Ово пригушење се може разликовати од пригушења γ_{TO} , да би се урачунали различити ТО (LO) распади фонона, што се дешава у фероелектричним кристалима. Овим моделом се може успешно објаснити и асиметричност фононских модова, што није случај са тропараметарским моделом.

Предности овог модела су потврђене у раду Жервеа [42] који је искористио овај модел за анализу ИЦ спектра оксидних проводника, полупроводника и суперпроводника чији рефлексивни спектри као заједничку карактеристику имају широке рефлексивне траке. Једноставност овог модела огледа се у чињеници да се ТО и LO фреквенције и пригушења добијају као директан резултат процеса моделирање диелектричне функције у инфрацрвеном делу спектра.

3.2.2.2 Плазмон–фонон интеракција

Поред вибрација решетке, одзив електромагнетном зрачењу у инфрацрвеној области могу пружити и слободни носиоци наелектрисања. Када је енергија упадног зрачења доста мања од енергетског процепа, код јако допираних полупроводника долази до апсорпције светлости слободним носиоцима наелектрисања.

Друдеов (Drude) израз за диелектричну функцију материјала којим се описује интеракција електромагнетног зрачења са слободним носиоцима наелектрисања је облика [42]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)} \right]. \quad (3.21)$$

при чему је плазма фреквенцији ω_p дата формулом:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{ne^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_{\infty} m^*}}, \quad (3.22)$$

где је n концентрација слободних носилаца наелектрисања, e представља наелектрисање електрона а m^* је ефективна маса слободних носилаца. Плазма фреквенција је фреквенција на којој долази до колективног лонгитудиналног померања слободних носилаца наелектрисања при дејству спољашњег електромагнетног поља. Слободни носиоци наелектрисања играју посебну улогу код допираних полупроводника код којих се испоставља да колективне вибрације слободних носилаца имају особине квазичестице коју називамо плазмон.

Код проводних оксида и суперпроводника, показано је да се плазмонски допринос боље описује релацијом [42, 43]:

$$\varepsilon = \varepsilon_{\infty} \left[1 - \frac{\omega_p^2 + i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)} \right], \quad (3.23)$$

која представља побољшани облик класичне Друдеове формуле (3.21). Предности и флексибилност овог модела код описивања плазмонског доприноса, огледа се у разлици између фактора пригушења на учестаности плазме γ_p и статичког фактора пригушења γ_0 на нултој учестаности.

Плазмони су лонгитудиналне екситације и у случају када су у истом фреквентном опсегу присутни плазмонски и фононски модови, плазмони се спрежу са LO фононским вибрацијама. Када је концентрација слободних носилаца наелектрисања у испитиваном материјалу довољно велика, можемо очекивати снажну интеракцију између плазмона и LO фонона. Ефекат је посебно изражен када је плазма фреквенција ω_p блиска фреквенцији LO фонона.

Факторизован облик диелектричне функције изотропног система, која описује спрезање m плазмона и n LO фонона има облик [44, 45]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^{m+n} (\omega^2 - \omega_{LOj}^2 + i\gamma_{LOj}\omega)}{\omega^m \prod_{j=1}^m (\omega^2 + i\gamma_{Pj}) \prod_{j=1}^n (\omega^2 - \omega_{TOj}^2 + i\gamma_{TOj}\omega)} \quad (3.24)$$

где су ω_{LOj} и γ_{LOj} сопствене учестаности и пригушења спрегнутих $m+n$ плазмон–LO фонон модова, γ_{Pj} је коефицијент пригушења плазме, а ω_{TOj} и γ_{TOj} су сопствене учестаности и пригушења ТО модова. Будући да овај модел даје директно фреквенције и пригушења спрегнутих модова у даљем тексту ће се звати спрегнути плазмон-фонон (СПФ) модел.

Диелектрична функција која омогућава распрезање плазмон–LO фонон модова дата је изразом [42, 43]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \left(\prod_{j=1}^n \frac{\omega^2 - \omega_{LOj}^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\omega^2 - \omega_{TOj}^2 + i\gamma_{TOj}\omega} - \frac{\omega_p^2 + i\omega(\gamma_P - \gamma_0)}{\omega^2 - i\omega\gamma_0} \right) \quad (3.25)$$

где су ω_{jTO} и γ_{jTO} фреквенције и пригушења ТО модова, док су ω_{jLO} и γ_{jLO} фреквенције и пригушења распрегнутих LO модова. Ова функција се састоји од два адитивна члана, где први члан описује фононски допринос, дат једначином (3.20) а други члан описује допринос чистог плазмона, дат изразом (3.23). Коришћењем овога модела добијају се фреквенције и пригушења распрегнутих LO модова као и структура плазмонског мода. У даљем тексту овај модел за диелектричну функцију ће се звати распрегнути плазмон-фонон (РПФ) модел.

3.2.2.3 Апроксимација ефективне средине

Са циљем да се адекватно опишу ИЦ рефлексioni спектри наноструктурних материјала, потребно је узети у обзир порозну структуру проучаваних узорака. Уколико је таласна дужина електромагнетног зрачења много већа од димензије нанокристала, нанокомпозитни систем се у класичној теорији ефективне средине може посматрати као хомогена средина са ефективном диелектричном функцијом ϵ_{ef} .

Ова ефективна функција зависиће од карактеристика појединих материјала који улазе у састав композита, као и од њихове концентрације. Постоји неколико феноменолошких модела ефективне средине, који се веома често користе код различитих микроструктура са нехомогеним уређењем као што су мешавина два материјала са сферним честицама, честице једног материјала уграђене у матрицу другог материјала, ламеларне структуре и др. Најпознатији и најчешће коришћени модели ефективне средине су Максвел-Гарнетов (Maxwell-Garnet) и Бругеманов (Bruggeman) модел.

За композитни материјал који се састоји од компонената А и В, Максвел-Гарнетов модел подразумева да је једна од компонената медијум (рецимо компонента А), а да друга представља материјал [46] у малој концентрацији. Тада се израз за ефективну диелектричну функцију ϵ_{ef} може представити у облику:

$$\frac{\epsilon_{ef} - \epsilon_A}{\epsilon_{ef} + 2\epsilon_A} = (1 - f_A) \frac{\epsilon_B - \epsilon_A}{\epsilon_B + 2\epsilon_A} \quad (3.26)$$

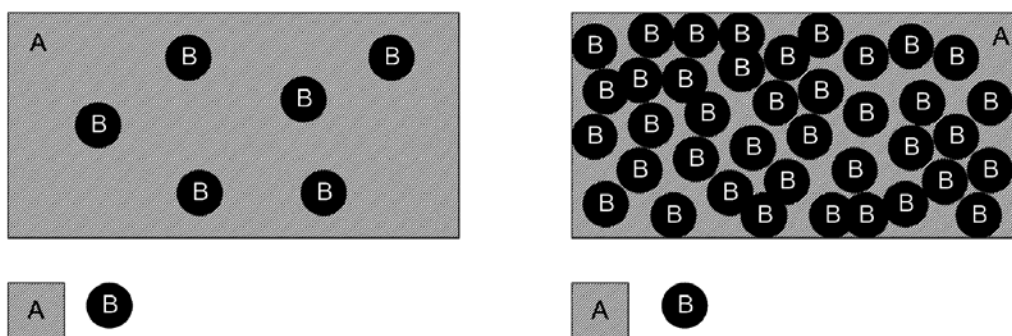
где је ϵ_A диелектрична функција компоненте А, f_A је процентуални удео компоненте А, а ϵ_B је диелектрична функција компоненте В.

Недостатак Максвел-Гарнетовог модела представља чињеница да се он може примењивати само у случају када је концентрација материјала уграђеног у медијум мала. У случајевима када су концентрације компонената блиске, није могуће јасно одредити која компонента представља медијум. Да би решио овај проблем Бругеман (Bruggeman) је предложио модел ефективне средине у којем се ни једна компонента не узима за медијум, већ су све компоненте уграђене у ефективни медијум.

Тада релација за ефективну диелектричну функцију ϵ_{ef} гласи:

$$\sum_j f_j \frac{\epsilon_j - \epsilon_{ef}}{\epsilon_j + 2\epsilon_{ef}} = 0. \quad (3.27)$$

Разлика између ова два модела се огледа у чињеници да Максвел–Гарнетов модел описује честице материјала В које су комплетно окружене медијумом А (слика 3.5 лево), док Бругеманов модел описује систем код кога се обе компоненте налазе у ефективном медијуму (слика 3.5 десно).



Слика 3.5. Лево Максвел-Гарнетов модел, десно Бругеманов модел ефективне средине.

Бругеманова феноменолошка теорија ефективне средине [46, 47] представља једну од најчешће коришћених релација за описивање инфрацрвених спектра порозних материјала. За нехомогени материјал који се састоји од наноматеријала ($\epsilon_A = \epsilon_M$) и ваздуха ($\epsilon_B = 1$) са процентуалним уделима f_M и $1 - f_M$, респективно, Бругеманов модел се може записати у облику :

$$\left(\frac{\epsilon_M - \epsilon_{eff}}{\epsilon_M + 2\epsilon_{eff}} \right) f_M + \left(\frac{1 - \epsilon_{eff}}{1 + 2\epsilon_{eff}} \right) (1 - f_M) = 0. \quad (3.28)$$

Овако одређена ефективна диелектрична функција (ϵ_{eff}) служи за нумеричко моделовање рефлексионих спектра, користећи релацију:

$$R_{calc} = \left| \frac{\sqrt{\epsilon_{eff}} - 1}{\sqrt{\epsilon_{eff}} + 1} \right|^2. \quad (3.29)$$

3.2.3 Опис уређаја за инфрацрвену спектроскопију

Мерења спектра рефлексије у далекој инфрацрвеној области, на проучаваним узорцима, извршена су на Фуријеовом спектрометру BOMEM DA8 (слика 3.6) у Центру за Физику Чврстог Стања и Нове Материјале при Институту за физику у Београду.



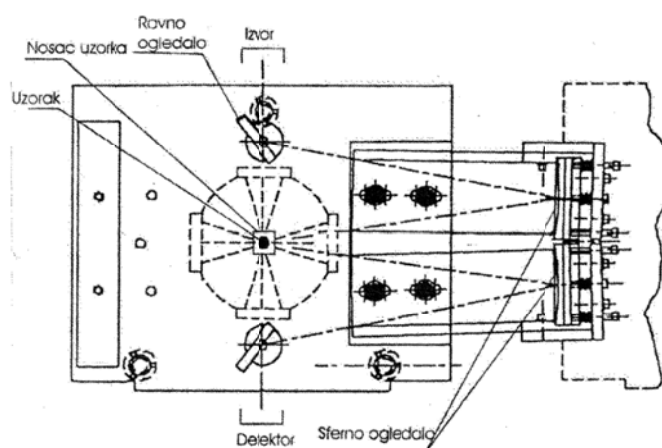
Слика 3.6. Изглед спектрометра BOMEM DA 8.

Инструмент се састоји од извора инфрацрвеног зрачења, делитеља снопа, рефлексионе кутије са носачем узорка и системом за фокусирање упадног снопа на узорак и од узорка на детектор. У доњем делу уређаја су извор напајања, вакуум изводи и електроника за контролу експеримента и обраду података.

Рефлексиона кутија (слика 3.7) служи за мерење рефлексионих спектра у унапред задатој области фреквенција инфрацрвеног зрачења. Узорак или референтно огледало ставља се на носач у централном делу у коме се налази и криостат. Светлосни зрак из извора се рефлектује од равног огледала, а затим га сферно огледало фокусира на узорак. Светлост се након рефлексије од узорка усмерава сферним и равним огледалима на детектор.

3. Методе оптичке спектроскопије и теоријски модели

Мерни опсег спектрометра обухвата далеку и средњу инфрацрвену област $10\text{--}5000\text{ cm}^{-1}$. Максимална резолуција је 0.05 cm^{-1} . Променом извора, делитеља снопа и детектора врши се промена спектралног опсега. Као делитељ снопа у области $30\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ је коришћен Mylar. Детектор за далеку инфрацрвену област је DTGS (детектор на бази деутерисаног триглицерин сулфата).



Слика 3.7. Рефлексиона кутија коришћена током мерења узорака.

3.3 Спектроскопска елипсометрија

Спектроскопска елипсометрија је веома прецизна оптичка техника којом се мери промена поларизације светлости након рефлексије линеарно поларизоване светлости на граници две материјалне средине. Иако је елипсометријска техника откривена пре више од једног века, тек развојем електронике и рачунарске технике почиње њена широка примена у карактеризацији материјала. Само име потиче од чињенице да је светлост након рефлексије од узорка најчешће елиптично поларизована. Спектроскопском елипсометријом мере се две величине (елипсометријски углови ψ и Δ) које представљају однос амплитуда и фазну разлику s и p поларизованих таласа. Елипсометријска мерења не дају директно спектре оптичких параметара материјала, већ се уз коришћење одговарајућег модела одређују оптичка својства материјала. Спектроскопском елипсометријом могуће је испитивање оптичких својстава различитих врста материјала као што су изолатори, полупроводници, метали, суперпроводници, биоматеријали, наноматеријали и метаматеријали. Овом техником најчешће се одређују основне оптичке константе као што су индекс преламања, коефицијент екстинкције, коефицијент апсорпције, диелектрична функција, оптичка проводност, а могуће је одредити и физичку структуру посматраног материјала као што је дебљина и број слојева у танким филмовима или суперрешеткама.

Спектроскопска елипсометрија има многе предности у односу на друге оптичке технике за карактеризацију материјала, као на пример [33]:

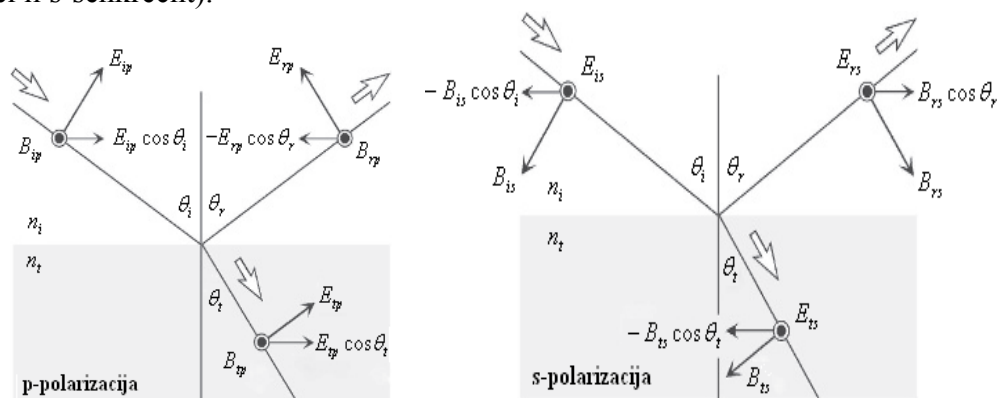
- Комплетна карактеризација материјала (оптичка, електронска, физичка односно структурна, хемијска) на основу само једног мерења.
- Недеструктивна и безконтактна техника која ради у различитим амбијенталним условима.
- Апсолутна техника. Нису потребни стандардни узорци и референтна мерења.

3.3.1 Основна једначина елипсометрије

Посматрајмо случај када се упадни светлосни зрак (индекс i) делом прелама (трансмитована компонента се индексира са t), а делом рефлектује (индекс r) при интеракцији са граничном површином између две средине различитих индекса преламања n_i и n_t (слика 3.8). Угао који упадни талас заклапа са нормалом на граничну површину означава се као упадни угао (θ_i). Угао под којим се талас рефлектује од граничне површине назива се угао рефлексије (θ_r). Угао под којим део упадног таласа продире у другу средину назива се угао преламања (θ_t) и може се одредити на основу Снеловог (енг. Snell) закона [48]:

$$n_i \sin \theta_i = n_t \sin \theta_t . \quad (3.30)$$

У зависности од правца осциловања електричног поља можемо разликовати две компоненте које одговарају случајевима тзв. p и s поларизације (нем. p-parallel и s-senkrecht).



Слика 3.8. Графички приказ амплитуде вектора електричног поља и магнетне индукције упадног (i), трансмитованог (t) и рефлектованог (r) таласа за p (лево) и s (десно) поларизацију.

Упадна раван се дефинише као раван у којој леже вектори упадне и рефлектоване компоненте електричног поља p поларизоване светлости (компоненте магнетног поља p поларизације су ортогоналне на њу) или као раван у односу на коју s поларизоване компоненте електричног поља осцилују нормално.

На слици 3.9 приказане су оријентације одговарајућих компоненти p - и s - поларизованог електричног поља и магнетне индукције [48]. Гранични услови за електромагнетне таласе захтевају да вектори електричног и магнетног поља, чије су компоненте паралелне граничној површини, задовоље услов непрекидности, што се у случају p поларизације изражава као [48]:

$$E_{ip} \cos \theta_i - E_{rp} \cos \theta_r = E_{tp} \cos \theta_t \quad \text{и} \quad B_p + B_{rp} = B_{tp}. \quad (3.31)$$

У општем случају, јачина електричног поља и интензитет магнетне индукције спрегнути су формулом $E = vB = (c/n)B$, због чега други гранични услов постаје:

$$n_i(E_{ip} + E_{rp}) = n_t E_{tp}. \quad (3.32)$$

Ако се из једначина (3.31) и (3.32) елиминише E_{tp} компонента и ако узмемо у обзир Снелов закон, можемо одредити Френелов (Fresnel) рефлексioni коефицијент за p поларизацију:

$$r_p \equiv \frac{E_{rp}}{E_{ip}} = \frac{n_t \cos \theta_i - n_i \cos \theta_t}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}. \quad (3.33)$$

На сличан начин, елиминишући E_{rp} из полазних једначина, можемо дефинисати и Френелов трансмисиони коефицијент за p поларизацију:

$$t_p \equiv \frac{E_{tp}}{E_{ip}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_t \cos \theta_i + n_i \cos \theta_t}. \quad (3.34)$$

Електричне и магнетне тангенцијалне компоненте s поларизованог таласа морају задовољавати услов континуалности на прелазу између две средине:

$$E_{is} + E_{rs} = E_{ts} \quad \text{и} \quad -B_{is} \cos \theta_i + B_{rs} \cos \theta_r = -B_{ts} \cos \theta_t. \quad (3.35)$$

Аналогно претходном случају долазимо до израза за Френелове коефицијенте рефлексije и трансмисије за s поларизоване таласе:

$$r_s \equiv \frac{E_{rs}}{E_{is}} = \frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \quad ; \quad t_s \equiv \frac{E_{ts}}{E_{is}} = \frac{2n_i \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t}. \quad (3.36)$$

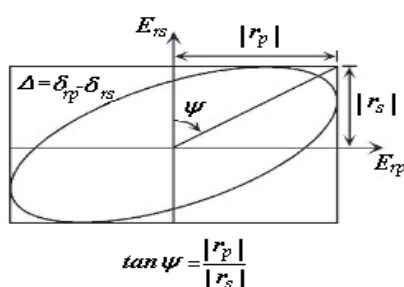
Представљајући добијене резултате у поларном координатном систему, добија се пар једначина:

$$r_p = |r_p| \exp(i\delta_{rp}) \quad ; \quad r_s = |r_s| \exp(i\delta_{rs}). \quad (3.37)$$

Рефлективност R , је дефинисана као количник интензитета рефлектоване и упадне светлости, а за p и s компоненту може се записати у облику:

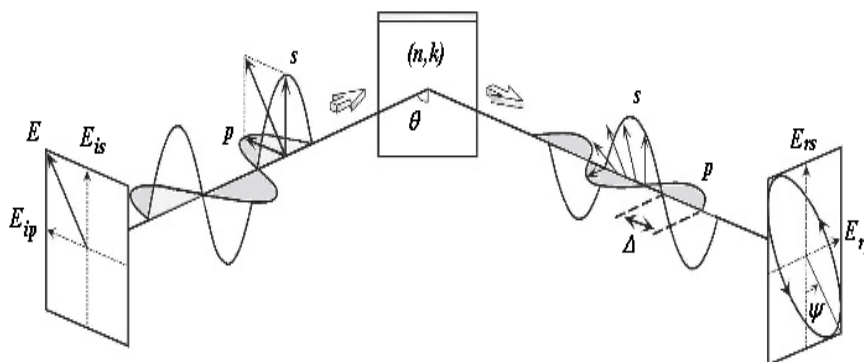
$$R_p \equiv \frac{I_{rp}}{I_{ip}} = \left| \frac{E_{rp}}{E_{ip}} \right|^2 = |r_p|^2 \quad ; \quad R_s \equiv \frac{I_{rs}}{I_{is}} = \left| \frac{E_{rs}}{E_{is}} \right|^2 = |r_s|^2. \quad (3.38)$$

У елипсометрији се користи координатни систем у коме се осе трансформишу тако да је $E_x \rightarrow E_{rp}$ и $E_y \rightarrow E_{rs}$, док су амплитуде $E_{x0} \rightarrow |r_p|$ и $E_{y0} \rightarrow |r_s|$, а почетне фазе постају $\delta_x \rightarrow \delta_{rp}$ и $\delta_y \rightarrow \delta_{rs}$, што је приказано на слици 3.9 [48].



Слика 3.9. Елипсометријски координатни систем.

Током мерења, површина узорка се осветљава са p и s поларизованом светлошћу да би се на основу параметара који описују промену поларизације светлости након рефлексије дошло до информација о оптичким својствима испитиваног материјала. На слици 3.10 је дат шематски приказ елипсометријског мерења. На левој страни слике 3.10 се налази извор светлости.



Слика 3.10. Принцип мерења промене поларизације рефлектоване светлости у елипсометрији.

Упадна светлост је линеарно поларизована и вектор електричног поља E заклапа угао од 45° са p и s осом. Амплитуде p и s компонената су једнаке ($E_{ip}=E_{is}$) и простиру се у фази. Након рефлексије од површине узорка, p и s поларизације претрпеће различите промене амплитуде и постаће фазно померене, тако да се у општем случају добија елиптично поларизована светлост. Као што је на слици 3.9 назначено, елипсометријом се мере две вредности које изражавају однос амплитуда и фазну разлику p и s таласа, респективно. Стање поларизације рефлектоване светлости одређује се на основу количника рефлексионих коефицијената p и s компоненте:

$$\rho = \frac{r_p}{r_s} = \frac{|r_p|}{|r_s|} \exp[i(\delta_{rp} - \delta_{rs})]. \quad (3.39)$$

На основу слике 3.9 имамо да за елипсометријске углове (ψ , Δ) важе следећи односи:

$$\operatorname{tg} \psi = \frac{|r_p|}{|r_s|} ; \quad \Delta = \delta_{rp} - \delta_{rs}. \quad (3.40)$$

Основна једначина елипсометрије може се сада записати у облику:

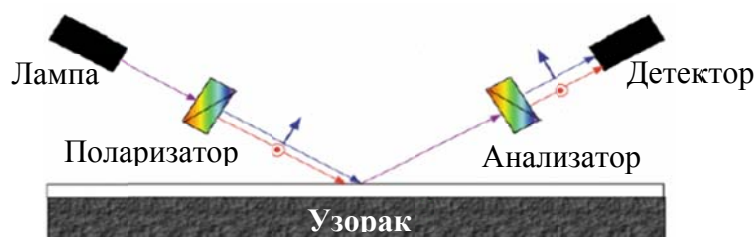
$$\rho \equiv \operatorname{tg} \psi \exp(-i\Delta) \equiv \frac{r_p}{r_s}. \quad (3.41)$$

У случају када узорак има једноставну структуру, количник амплитуда карактерише индекс преламања материјала док фазна разлика одређује коефицијент екстинкције k .

Од посебног значаја у елипсометријским мерењима је одређивање Брустеровог (Brewster) угла $\theta_B = \arctg(n_t / n_i)$. Када је упадни угао једнак Брустеровом углу, тада целокупно зрачење p поларизоване светлости бива трансмитовано у другу средину тако да је $R_p=0$. Супротан ефекат се манифестује за s поларизовану компоненту и тада R_s има максималну вредност. Ако трансмисиона средина испољава апсорпциона својства тада ће се у делу таласа рефлектованог са границе апсорбујућег медијума појавити и p поларизовано зрачење ($R_p \neq 0$) и у том случају ће R_p имати минималну вредност на псеудо-Брустеровом углу. Ово је угао на којем се јавља максимална вредност количника амплитуда рефлексионих коефицијената (r_p/r_s), услед чега осетљивост мерења расте и стога се елипсометријска мерења обављају на овом упадном углу.

3.3.2 Мерење елипсометријских спектра

Са циљем што прецизнијег одређивања стања поларизације светлости, конструисане су различите варијанте елипсометара који на одговарајући начин комбинују утицаје оптичких елемената као што су поларизатори (анализатори), компензатори (ретардери) и деполизатори. Поларизатор се поставља након извора светлости и његова улога је да трансформише неполаризовану светлост у линеарно поларизовану. Анализатор се поставља испред детектора и у физичком смислу је идентичан поларизатору а разлика у називу потиче од различите улоге коју има у експерименту. Увођење компензатора обезбеђује трансформацију линеарне поларизације у кружну. Шематски приказ елипсометријског мерења је дат на слици 3.11.



Слика 3.11. Општа шема експерименталног уређаја за спектроскопску елипсометрију.

Неполаризована светлост извора путује кроз поларизатор који је трансформише у линеарно поларизовану. Линеарно поларизована светлост пада на површину узорка и након рефлексије трансформише се у општем случају у елиптично поларизовану. Затим светлост пролази кроз анализатор који је трансформише у линеарну и преноси до детектора. Детектор примљени светлосни сигнал претвара у електрични, погодан за даљу обраду на рачунарском систему. Велики практични значај имају елипсометри чији се рад заснива на техници ротирајућег поларизатора. Математички опис овакве поставке је могућ употребом тзв. Џонсових (Jones) матрица које презентују дејство сваког оптичког елемента [48].

Џонсове матрице поларизатора (анализатора), узорка, ротације за угао и лампе, редом су:

$$Pol = Ana = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & 0 \end{bmatrix} ; U = \begin{bmatrix} r_p & 0 \\ 0 & r_s \end{bmatrix} ; R(\theta) = \begin{bmatrix} \cos \theta & -\sin \theta \\ \sin \theta & \cos \theta \end{bmatrix} ; L = \begin{bmatrix} E_{0p} \\ E_{0s} \end{bmatrix}. \quad (3.42)$$

Угао који поларизатор и анализатор заклапају са правцем простирања светлости означавају се са P и A . Сигнал који се добија на детектору дат је изразом:

$$E_d = Ana * R(A) * U * R(-P) * Pol * L. \quad (3.43)$$

Код система са ротирајућим поларизатором ($P(t)$), стање поларизације светлости је модулисано Фуријеовом трансформацијом па је интензитет сигнала на детектору погодно написати у тригонометријској форми:

$$I = E_{dp} E_{dp}^* + E_{ds} E_{ds}^* = I_0 (\alpha \cos 2P(t) + \beta \sin 2P(t) + 1), \quad (3.44)$$

где су нормализовани Фуријеови коефицијенти и почетни интензитет светлости дати изразима:

$$\alpha = \frac{tg^2 \psi - tg^2 A}{tg^2 \psi + tg^2 A}, \quad \beta = 2 \cos \Delta \frac{tg \psi tg A}{tg^2 \psi + tg^2 A}, \quad I_0 = \frac{|r_s|^2 |E_0|^2}{2} \frac{\cos^2 A}{tg^2 \psi + tg^2 A}. \quad (3.45)$$

Прва два коефицијента нису зависна од интензитета извора што имплицира да код елипсометријског мерења не мора постојати референтни интензитет, односно референтни узорак. Елипсометријски пар углова можемо израчунати на основу релација:

$$tg \psi = \sqrt{\frac{1+\alpha}{1-\alpha}} tg A \quad ; \quad \cos \Delta = \frac{\beta}{1-\alpha^2}. \quad (3.46)$$

Под оптичким циклусом поларизатора, који ротира брзином $P=\omega t$ (где је ω угаона фреквенција ротације), подразумева се ротација за угао 180° . У конфигурацији елипсометра са ротирајућим поларизатором сигнал се интегрише на свакој четвртини периода, дефинисањем следећих сума:

$$S_1 = \int_0^{\frac{\pi}{4}} I(P) dP = \frac{I_0}{2} (\alpha + \beta + \frac{\pi}{2}), \quad S_2 = \int_{\frac{\pi}{4}}^{\frac{\pi}{2}} I(P) dP = \frac{I_0}{2} (-\alpha + \beta + \frac{\pi}{2}), \quad (3.47)$$

$$S_3 = \int_{\frac{\pi}{2}}^{\frac{3\pi}{4}} I(P) dP = \frac{I_0}{2} (-\alpha - \beta - \frac{\pi}{2}), \quad S_4 = \int_{\frac{3\pi}{4}}^{\pi} I(P) dP = \frac{I_0}{2} (\alpha - \beta + \frac{\pi}{2}).$$

Овај метод је познат као Хадамарова (Hadamard) анализа и на основу представљених сума можемо израчунати тражене параметре:

$$\begin{aligned}\alpha &= \frac{1}{2I_0} (S_1 - S_2 - S_3 + S_4), \\ \beta &= \frac{1}{2I_0} (S_1 + S_2 - S_3 - S_4), \\ I_0 &= \frac{1}{\pi} (S_1 + S_2 + S_3 + S_4).\end{aligned}\tag{3.48}$$

Знајући Фуријеове коефицијенте и вредност угла анализатора можемо одредити елипсометријске углове ψ и Δ , а самим тим и оптичке параметре материјала, користећи основну једначину елипсометрије (3.41).

Псеудодиелектрична функција је диелектрична функција која се може одредити директно из елипсометријских мерења [48]. За анализу поли/монокристалних узорака најчешће се користи тзв. двофазни модел који претпоставља да светлост пада на границу две површине од којих је једна ваздух а друга испитивани материјал. У том случају израз за псеудодиелектричну функцију, користећи основну једначину елипсометрије, има релативно једноставан облик:

$$\langle \varepsilon(E) \rangle = \sin^2 \theta_i \left[1 + \operatorname{tg}^2 \theta_i \left(\frac{1 - \rho(E)}{1 + \rho(E)} \right)^2 \right],\tag{3.49}$$

где је θ_i упадни угао, тј. угао на којем су вршена мерења. Ова једначина се успешно користи за добијање псеудодиелектричне функције нанопрахова код којих се оптичке константе одређују најчешће двофазним моделом.

3.3.3 Елипсометријски модели за анализу диелектричне функције

Анализирајући понашање диелектричне функције у ултраљубичастом и видљивом делу спектра, добијене из елипсометријских мерења, могуће је одредити вредност енергетског процепа материјала као и утицај дефеката на вредност енергетског процепа испитиваних материјала.

3.3.3.1 Тауцов модел

Један од најпростијих и најчешће коришћених модела за одређивање енергетског процепа кристалних, нанокристалних и аморфних материјала је Тауцов (Таус) модел, који омогућава одређивање директног и индиректног енергетског процепа [49].

Општи израз за имагинарни део диелектричне функције је изведен на основу претпоставке да су густине електронских стања параболичне, да матрични елемент прелаза има константан импулс и да су селекциона правила релаксирана. Како је облик структура у диелектричној функцији полупроводних материјала асиметричан, ϵ_2 треба моделовати урачунавањем тзв. Тауцовог процепа E_g , датог следећом једначином [48]:

$$\epsilon_2 = \frac{A_{\text{Таус}}(E - E_g)^2}{E^2} \quad (3.50)$$

У том случају, зависност директног енергетског процепа од енергије фотона може се изразити као:

$$(\epsilon_2 \cdot E^2)^2 = a(E - E_g) \quad (3.51)$$

Док се за индиректни процес користи релација:

$$\sqrt{\epsilon_2} \cdot E = b(E - E_g) \quad (3.52)$$

где је E енергија фотона, E_g је енергетски процес а константе a и b су повезане са густином стања у проводној зони. Линеарном екстраполацијом ових зависности до нуле апсорпције добијају се вредности директног и индиректног енергетског процепа, респективно.

Требало би нагласити да одређивање енергетског процепа употребом Тауцовог модела у великој мери зависи од поузданости мерења ϵ_2 [33]. У спектроскопској елипсометрији је тешко прецизно измерити ϵ_2 за вредности енергије фотона ниже од енергије процепа, како због природе површине узорка тако и због транспарентности материјала. Због тога се у овој области детектује низак сигнал, па зависност оптичких константи од енергије фотона није могуће одредити са великом прецизношћу.

Приликом одређивања енергетског процепа Тауцовим моделом, највећи допринос измереном сигналу дају управо вредности ε_2 на већим енергијама, чиме се добија да је и сама вредност E_g већа [50]. Овај модел се показао добар при анализи аморфних материјала међутим он не описује могуће електронске прелазе који се јављају на енергијама вишим од енергетског процепа.

3.3.3.2 Тауц–Лоренцов модел

Целисон (Jellison) и Модин (Modine) предложили су нови модел за параметризацију оптичких функција аморфних, полупроводничких и изолаторских материјала [51], где се Тауцова густина стања (3.50) суперпонира на Лоренцову диелектричну функцију засновану на хармонијском осцилатору. Овај модел је у литератури познат као Тауц–Лоренцов модел (ТЛ модел), у коме израз за имагинарни део диелектричне функције у случају једног прелаза има облик:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} 0, & E \leq E_g; \\ \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \cdot \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, & E > E_g; \end{cases} \quad (3.53)$$

где је A амплитуда осцилатора, E_0 је положај осцилатора а Γ је пригушење односно ширина осцилатора. Реални део диелектричне функције може се добити Крамерс–Крониг трансформацијом израза за ε_2 према следећој формули [50]:

$$\varepsilon_1(E) = \varepsilon_1(\infty) + \frac{2}{\pi} P \int_{E_g}^{\infty} \frac{\xi \varepsilon_2(\xi)}{(\xi^2 - E^2)} d\xi \quad (3.54)$$

Овде је $\varepsilon_1(\infty)$ константа чијим се увођењем онемогућава конвергенција реалног дела диелектричне функције у нулу за енергије ниже од енергије процепа.

Упркос томе што је овај модел отклонио многе недостатке Тауцовог модела и постао широко примењиван за нумеричко моделовање диелектричне функције, треба истаћи његова два основна недостатка [33, 50]:

1. Тауц је израз за имагинарни део диелектричне функције (у близини апсорпционог прага) извео уводећи параболичну апроксимацију енергијских трака и матрични елемент прелаза са константним импулсом, на основу чега важи:

$$\varepsilon_2 \propto \frac{(E_n - E_g)^2}{E_n^2} \quad (3.55)$$

Рад Ферлаута и сарадника [50] је показао да се конзистентнији резултати добијају користећи Кодијев формализам о параболичној апроксимацији енергијских трака, који се заснива на коришћењу матричног елемента прелаза са константним диполом, тако да имамо:

$$\varepsilon_2 \propto (E_n - E_g)^2 \quad (3.56)$$

У корист оваквог прилаза при формулисању модела који описује понашање имагинарног дела диелектричне функције аморфних материјала говоре и многобројни експериментални резултати. Потреба за адекватнијим одабиром матричног елемента указује на први недостатак Тауц-Лоренцовог модела..

2. Други недостатак овог модела је претпоставка да је $\varepsilon_2=0$ за све вредности енергије мање или једнаке енергији процепа. У овој области постоји благи експоненцијални пораст коефицијента апсорпције при повећању енергије фотона, као последица структурне неуређености код аморфних и нанокристалних материјала. То је област позната по појави тзв. Урбахових (Urbach) стања (репова). Додатни допринос апсорпцији потиче од дефектних стања која се налазе унутар процепа. Према томе, претпоставком о ишчезавању имагинарног дела диелектричне функције за енергије мање од E_g , могућности овог модела су ограничене у близини енергетског процепа, што је утрло пут формулисању још прецизнијег модела, који би узео у обзир аморфну природу материјала и присуство дефектних стања.

3.3.3.3 Коди-Лоренцов модел

Како би се отклонили недостаци Тауц–Лоренцовог модела, Ферлауто и сарадници предложили су да се при моделовању имагинарног дела диелектричне функције користи следећа формула [50]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_u}\right\}; & 0 < E \leq E_t; \\ \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p^2} \cdot \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}; & E > E_t, \end{cases} \quad (3.57)$$

где параметар E_c обезбеђује непрекидност диелектричне функције за $E = E_t$. E_t је енергија раздвајања области Урбахових репова и међузонских прелаза. Енергија E_p раздваја област апсорпционе ивице од Лоренцовог осцилатора, дајући овом изразу додатну флексибилност при моделовању експерименталних спектара. Прва разлика у односу на претходни модел лако је уочљива и односи се на област вредности енергија нижих од граничне енергије E_t , при чему се уводе два нова параметра E_u и E_1 . Енергија E_u је тзв. Урбахова енергија која се добија из Урбаховог израза за коефицијент апсорпције [52]:

$$\alpha(E, T) = \alpha_0 \exp\left(\frac{\sigma(E - E_0)}{kT}\right) \quad (3.58)$$

где су α и E_0 параметри карактеристични за дати материјал, σ је параметар нагиба а k је Болцманова константа. Урбахова енергија се дефинише као:

$$E_u = \frac{kT}{\sigma} \quad (3.59)$$

и представља ширину стања у енергетском процепу која потичу од дефеката.

Улога енергије E_1 јесте да обезбеди непрекидност имагинарног дела диелектричне функције. У области енергија већих од E_t , релевантне су две функције: $G(E)$ која описује понашање апсорпционог прага и $L(E)$ која описује Лоренцов осцилатор. Уколико би се узео матрични елемент прелаза са константним импулсом из ТЛ модела, за функцију $G(E)$ би се добио израз:

$$G_{TL}(E) = \frac{(E - E_g)^2}{E^2} \quad (3.60)$$

Поред тога важиле би следеће пропорционалности:

$$\sqrt{\varepsilon_2(E)E^2} \propto \sqrt{\alpha(E)n(E)E} \propto E - E_g \quad (3.61)$$

Модификацију ТЛ модела извео је Коду (Cody) [53]. Ова модификација заснива се на употреби матричног елемента са константним диполом. Пошто би у овом случају имагинарни део диелектричне функције дивергирао са порастом енергије:

$$\varepsilon_2 \propto (E - E_g)^2 \quad (3.62)$$

не може се директно користити као израз за $G(E)$, већ је развијен алтернативни емпиријски израз који уводи E_p као другу енергију прелаза.

Сада $G(E)$ постаје:

$$G(E) \propto \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p} \quad (3.63)$$

Енергија E_p је дефинисана тако да раздваја апсорпционо понашање диелектричне функције од понашања које се подвргава Лоренцовом моделу. Управо је увођење овог параметра заслужно за постизање флексибилности овог модела, коју захтева моделовање експерименталних резултата. Према томе, Коду–Лоренцов (КЛ) модел за имагинарни део диелектричне функције у случају једног осцилатора гласи [50]:

$$\varepsilon_2(E) = \begin{cases} \frac{E_1}{E} \exp\left\{\frac{(E - E_t)}{E_u}\right\}, & 0 < E \leq E_t; \\ \frac{(E - E_g)^2}{(E - E_g)^2 + E_p^2} \cdot \frac{AE_0\Gamma E}{(E^2 - E_0^2)^2 + \Gamma^2 E^2}, & E > E_t, \end{cases} \quad (3.64)$$

За извођење реалног дела диелектричне функције користи се Крамерс–Крониг интеграција [50]:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(E) &= \varepsilon_1(\infty) + I_U(E) + I_L(E) = \\ &= \varepsilon_1(\infty) + \frac{2E_1}{\pi} P \int_0^{E_T} \frac{\exp\left(\frac{E' - E_T}{E_U}\right)}{E'^2 - E^2} dE' + \frac{2}{\pi} P \int_{E_T}^{\infty} \frac{E' G(E') L(E')}{E'^2 - E^2} dE'. \end{aligned} \quad (3.65)$$

3.3.3.4 Модел критичних тачака

Диелектрична функција полупроводничких материјала је директно повезана са придруженом густином електронских стања D_j . За двоструко дегенерисану валентну и проводну зону, односно за упарена почетна и крајња електронска стања која учествују у оптичком прелазу, придружена густина електронских стања је облика [37]:

$$D_j(E_c - E_v) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_k}{\nabla_k(E_c - E_v)} \quad (3.66)$$

где је k таласни вектор електрона а S_k површина константне енергије дефинисана са $E_c(k) - E_v(k) = const$.

Ван Хове (Van Hove) је показао да у електронским и фононским густинама стања постоје сингуларности за које важи $\nabla_k(E) = 0$. Ове сингуларности се називају Ван Ховеови сингуларитети или критичне тачке (КТ) [37]. Положај и облик критичне тачке у густини стања се директно одражава на профил оптичког спектра. Структуре које се могу уочити у спектрима диелектричне функције, за полупроводничке материјале, описују се стандардним моделом критичних тачака [54], који у случају 1D и 3D КТ има облик ($m \neq 0$):

$$\varepsilon(E) = C - A e^{i\phi} (E - E_0 + i\Gamma)^m, \quad (3.67 \text{ а})$$

док је у случају 2D КТ ($m=0$):

$$\varepsilon(E) = C - A e^{i\phi} \ln(E - E_0 + i\Gamma), \quad (3.67 \text{ б})$$

где је свака критична тачка описана амплитудом A , енергијом E , ширином Γ и фазним углом ϕ . Експонент m је повезан са ефективном масом електрона у близини критичне тачке. Он одређује димензионалност критичне тачке и има вредности $m=-1/2$ за једнодимензионе КТ, 0 за дводимензионе КТ и $m=1/2$ за тродимензионе КТ.

Са циљем да се додатно истакну структуре у комплексној диелектричној функцији и да се што прецизније одреде параметри КТ, користи се други извод диелектричне функције у зависности од енергије. Имагинарни део диелектричне функције, ε_2 , описује апсорпциона својства материјала и стога се информације везане за оптичке прелазе и енергетски процеп могу добити из другог извода ε_2 .

Аналитичка форма другог извода имагинарног дела диелектричне функције, у случају $m \neq 0$ може се представити следећом једначином [55]:

$$\frac{d^2 \varepsilon_2}{dE^2} = A'(\Omega)^{(m-2)/2} \sin[(m-2)ar \cos(\frac{E-E_0}{\sqrt{\Omega}}) + \varphi] \quad (3.68)$$

где је $A' = -m(m-1)A$ и $\Omega = (E - E_0)^2 + \Gamma^2$.

Аналитичка форма другог извода имагинарног дела диелектричне функције у случају $m=0$, има облик [55]:

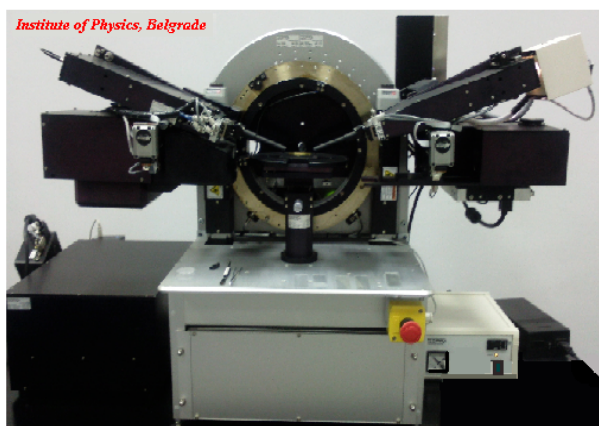
$$\frac{d^2 \varepsilon_2}{dE^2} = \frac{A}{\Omega} \sin[-2ar \cos(\frac{E-E_0}{\sqrt{\Omega}}) + \varphi] \quad (3.69)$$

где је $\Omega = (E - E_0)^2 + \Gamma^2$.

Параметри КТ се одређују поступком подешавања нумерички добијених вредности са експерименталним резултатима.

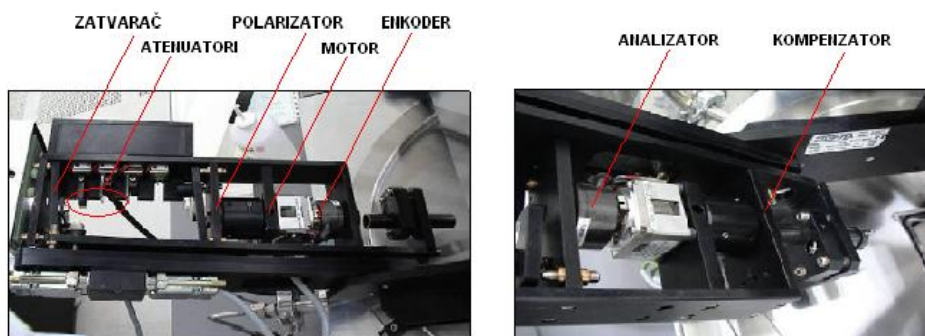
3.3.4 Опис уређаја за спектроскопску елипсометрију

Мерења елипсометријских спектра анализираних у овој дисертацији, извршена су на елипсометру GES5E произвођача SOPRA који је у лабораторији за елипсометријска мерења у оквиру Центра за физику чврстог стања и нове материјале, Института за физику у Београду и приказан на слици 3.12.



Слика 3.12. Спектроскопски елипсометар SOPRA GES5E.

Елипсометар се састоји од поларизаторске и анализаторске гране чије су компоненте приказане на слици 3.13. На улазу у поларизаторску грану је смештен извор светлости. Као извор светлости користи се ксенонска лампа снаге 75W која даје континуални спектар од 190 до 2000nm.



Слика 3.13. Оптичке компоненте поларизаторске (лево) и анализаторске (десно) гране.

Испред лампе се налази затварач који прекида сноп светла и атенуатори који служе да по потреби смање интензитет светлости. Светлост се системом огледала доводи до ротирајућег поларизатора који је сачињен од Рохонове (Rochon) призме (MgF_2). Поларизатор се покреће степ мотором. Оптичке елементе контролише рачунар, при чему је положај ротирајућег елемента одређен помоћу енкодера који је директно повезан са поларизатором. Иза поларизатора се налази апертура која елиминише паразитни зрак.

На изласку из поларизаторске и на уласку у анализаторску грану се налазе дијафрагме које служе да се ручно контролише интензитет светлости. У анализаторској грани је смештен компензатор конструисан од Френеловог ромба. Компензатор служи да елиминише проблем грешке мерења на угловима $\Delta=0^\circ$ и $\Delta=180^\circ$ при чему утиче само на вредност Δ не мењајући амплитуде p и s компоненти. У анализаторској руци је смештен и анализатор. Светлост која прође кроз анализатор се системом огледала усмерава ка оптичком влакну које је смештено на излазу из анализаторске руке. Оптичко влакно светлост прослеђује до монохроматора. GES5E елипсометар користи високорезолуциони спектрометар који комбинује два дисперзивна елемента, дифракциону решетку и призму.

Дифракциона решетка обезбеђује готово монохроматску светлост која се додатно прелама на призми и која у овом случају служи као филтер за више дифракционе модове. Спектрометар има двостепени монохроматор са решетком од 1500 зареза/mm за видљиву и ултраљубичасту области (186-950nm). Детектор за ултраљубичасту и видљиву област је фотомултипликатор. Резолуција уређаја је 0.5 nm.

4. Резултати и дискусија

Експериментални резултати представљени у овој докторској дисертацији груписани су у три целине, према испитивању утицаја различитих фактора као што су:

- Метода синтезе,
- Температурски третман и
- Допирање,

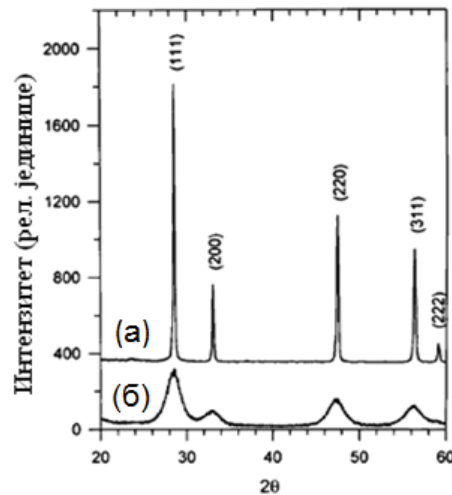
на промене, структурних, вибрационих, електронских и оптичких особина нанокристала церијум диоксида (CeO_{2-y}).

Основне експерименталне методе, коришћене за испитивање узорака, су Раман спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија, скенирајућа тунелска микроскопија/спектроскопија и спектроскопска елипсометрија. Поред наведених метода коришћене су и помоћне технике као што су дифракција рендгенског зрачења, микроскопија на бази атомских сила, мерења порозности и мерења магнетних својстава.

4.1 Структурна анализа и морфологија CeO_{2-y} нанокристала

Структурна својства нанокристала CeO_{2-y} синтетисаних хидротермалном, SPRT и методом преципитације, испитивана су техником дифракције рендгенског зрачења (енг. X-ray diffraction, XRD). Ова метода се користи како за квалитативну (кристаличност, величина кристалита и микронапрезање) тако и за квантитативну (удео фаза) анализу. Поред XRD методе, користили смо и микроскопију на бази атомских сила у проучавању структурних својстава, са циљем да се одреди морфологија синтетисаних наноматеријала.

На слици 4.1 приказан је типичан дифракциони спектар (а) поликристалног и (б) нанокристалног CeO_{2-y} у интервалу углова 2θ од 20° до 60° , преузет из референце [56]. Дифракционе линије, карактеристичне за флуоритну кубну решетку церијум диоксида, одговарају кристалним равнима чији су Милерови (Miller) индекси назначени на слици 4.1.



Слика 4.1. Спектар дифракције рендгенских зрака за: (а) поликристални и (б) нанокристални CeO_{2-y} [56].

Поредећи ова два спектра, може се запазити да смањење димензије кристалита на нанометарску величину узрокује смањење интензитета и ширење дифракционих линија. Анализа профила дифракционе линије пружа информације о величини нанокристалла, дисторзији решетке и структурним дефектима.

Укупна ширина дифракционе линије потиче од ширења које настаје услед дисперзије у величинама кристалита β_D и ширења услед микронапрезања β_{MN} и представља се формулом [57, 58]:

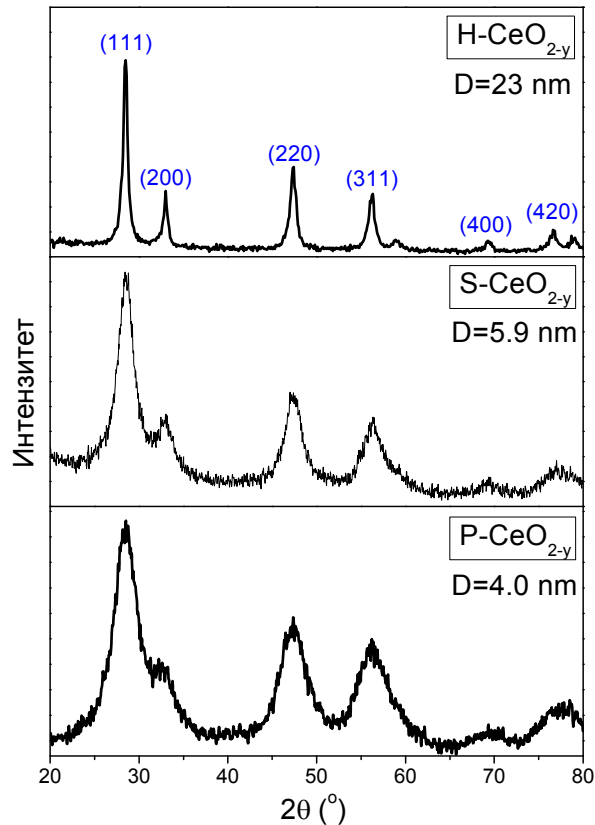
$$\beta_{tot} = \beta_D + \beta_{MN} = \frac{g\lambda}{D\cos\theta} + 4\epsilon_{strain} \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (4.1)$$

где је β_{tot} укупна ширина дифракционе линије на половини висине, g представља геометријски фактор који зависи од облика кристалита ($g=0.9$ за сферне кристалите), λ представља таласну дужину рендгенског зрачења, D представља величину кристалита.

Микронапрезање у решетки церијум диоксида описује се чланом ϵ_{strain} и настаје као последица појаве различитих типова структурних дефеката као што су тачкасти дефекти (ваканције и примесни атоми), линијски дефекти (дислокације) и запремински дефекти. Ови дефекти локално деформишу решетку доводећи до неједнаког напрезања и деформације јединичне ћелије што утиче на повећање ширине дифракционе линије. Да би се раздвојио утицај ефеката величине кристалита од микронапрезања на укупну ширину дифракционе линије, користе се Вилијамсон-Холови (Williamson–Hall) графици [58]. На основу линеарног фитовања графика зависности $\beta_{\text{tot}} \cos \theta$ од $4 \sin \theta$ могуће је одредити вредност микронапрезања из нагиба, док се средња величина кристалита одређује из тачке пресека фита са апсцисом. Величина кристалита одређена на овакав начин представља најмању уређену структуру која се одређује методом дифракције рендгенског зрачења.

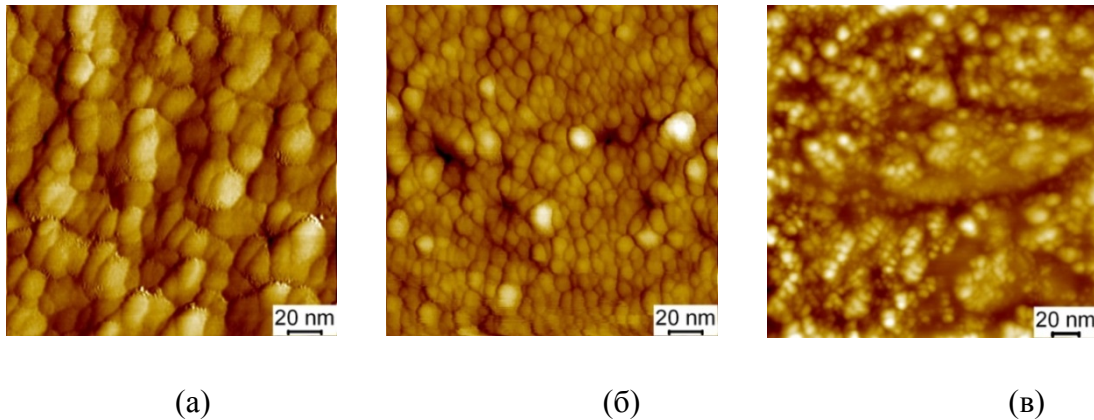
4.1.1 Утицај методе синтезе на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала

На слици 4.2 приказани су спектри дифракције рендгенског зрачења за узорке синтетисане хидротермалном (H– CeO_{2-y}), SPRT (S– CeO_{2-y}) и методом преципитације (P– CeO_{2-y}). Упоредивши добијене спектре са стандардним подацима можемо закључити да су сви узорци кристалисали у површински центрирану кубну решетку CeO_2 и да секундарне фазе нису детектоване. Одговарајући Милерови индекси су означени за сваку дифракциону линију на слици 4.2. Дифракционе линије су доста широке за узорке синтетисане SPRT и методом преципитације, док су код хидротермалног узорка пикови ужи и интензивнији. Средње вредности величине кристалита D , одређене на основу Вилијамсон-Холове методе (4.1), такође су приказане на слици 4.2. На основу израчунатих резултата видимо да су методом преципитације синтетисани узорци са најмањом величином кристалита, док су хидротермалном методом добијени узорци са димензијом кристалита већом од 20 nm.



Слика 4.2. Спектри дифракције рендгенског зрачења за узорке синтетисане хидротермалном методом, SPRT и методом преципитације.

Микроскопија на бази атомских сила (енг. Atomic Force Microscopy, AFM) се користи за испитивање морфологије синтетисаних материјала. На слици 4.3 су представљени AFM снимци (а) H-CeO_{2-y}, (б) S-CeO_{2-y} и (в) P-CeO_{2-y} узорака. Синтетисани нанопрахови се састоје од честица (нанокристала) које су правилног, претежно сферног облика и чија је величина у сагласности са средњом величином кристалита одређеном помоћу дифракционих спектра. Разлика која се уочава између XRD и AFM резултата, може бити последица чињенице да дифракцијом рендгенског зрачења одређујемо просечну величину појединачних кристалита док микроскопија даје димензије агломерисаних честица, које се састоје од више кристалита. АФМ слике указују да је ефекат агломерације присутан, али не и доминантан у синтетисаним узорцима.

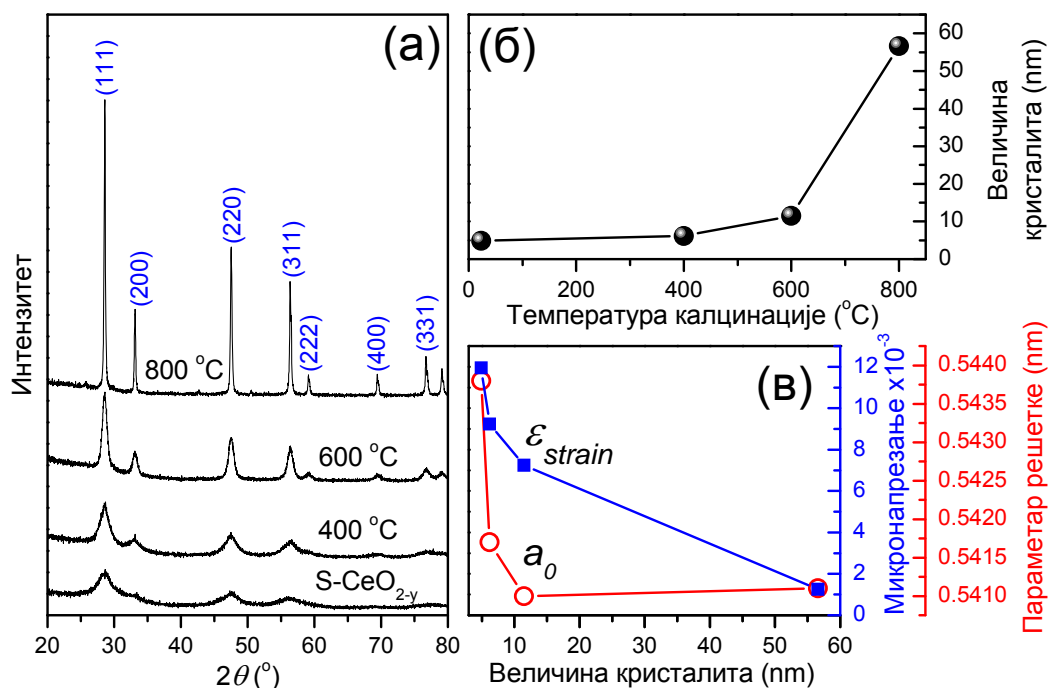


Слика 4.3. AFM снимци (а) H–CeO_{2-y} (б) S–CeO_{2-y} и (в) P–CeO_{2-y}, узорака.

4.1.2 Утицај температурског третмана на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала

Узорак синтетисан SPRT методом калцинисан је на неколико различитих температура (400 °C, 600 °C и 800 °C) са циљем да се индукује раст нанокристала и да се проучавају структурне промене које су карактеристичне за саму величину ових система.

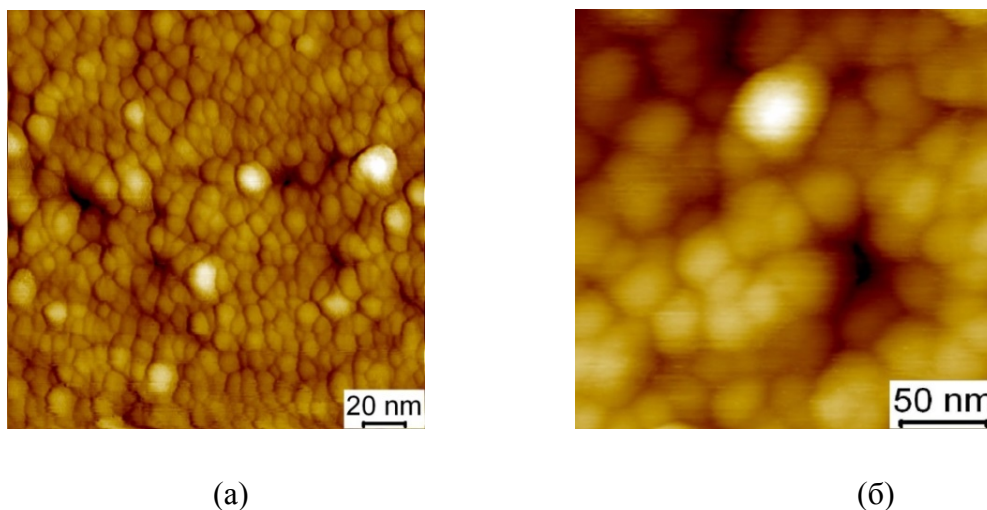
На слици 4.4 (а), приказани су дифракциони спектри за калцинисане S-CeO_{2-y} узорке. Анализа ових спектра указује да са порастом температуре одгревања долази до сужавања дифракционих пикова уз пораст њиховог интензитета. Спектар за узорак калцинисан на 800 °C веома је сличан спектру за монокристални узорак са слике 4.1 што доводи до закључка да температурским третманом долази до ишчезавања нано ефеката тако да спектри све више личе на спектар за поликристални узорак. На слици 4.4 (б) приказана је зависност величине кристалита од температуре калцинације. Као што се може видети, температурски третман доводи до раста кристалита услед ефеката коалесценције и агломерације [59, 60].



Слика 4.4. (а) Спектри дифракције рендгенског зрачења за температурски третиран S-CeO₂ узорак, (б) промена величине кристалита са температуром калцинације и (в) зависност параметра решетке и микронапрезања од величине кристалита.

Највећа промена величине кристалита се дешава за температуре калцинације веће од 600 °C. Ова температура дефинише активациону енергију за раст кристалита церијум диоксида, што је од посебног значаја за примену у радним условима који захтевају повишене температуре. Зависност параметра решетке и микронапрезања од величине кристалита приказана је на слици 4.4 (в). Пораст величине нанокристалала доводи до релаксације кристалне структуре церијум диоксида што се манифестује као смањење микронапрезања и параметра решетке са слике 4.4 (в). Уочене промене су карактеристичне за смањење концентрације структурних дефеката као што су Ce³⁺ јони и кисеоничне ваканције са порастом температуре калцинације. Раст величине кристалита доводи до смањења односа површине према запремини материјала, што узрокује да се и концентрација структурних дефеката у површинском слоју смањује, а самим тим и микронапрезање у решетки.

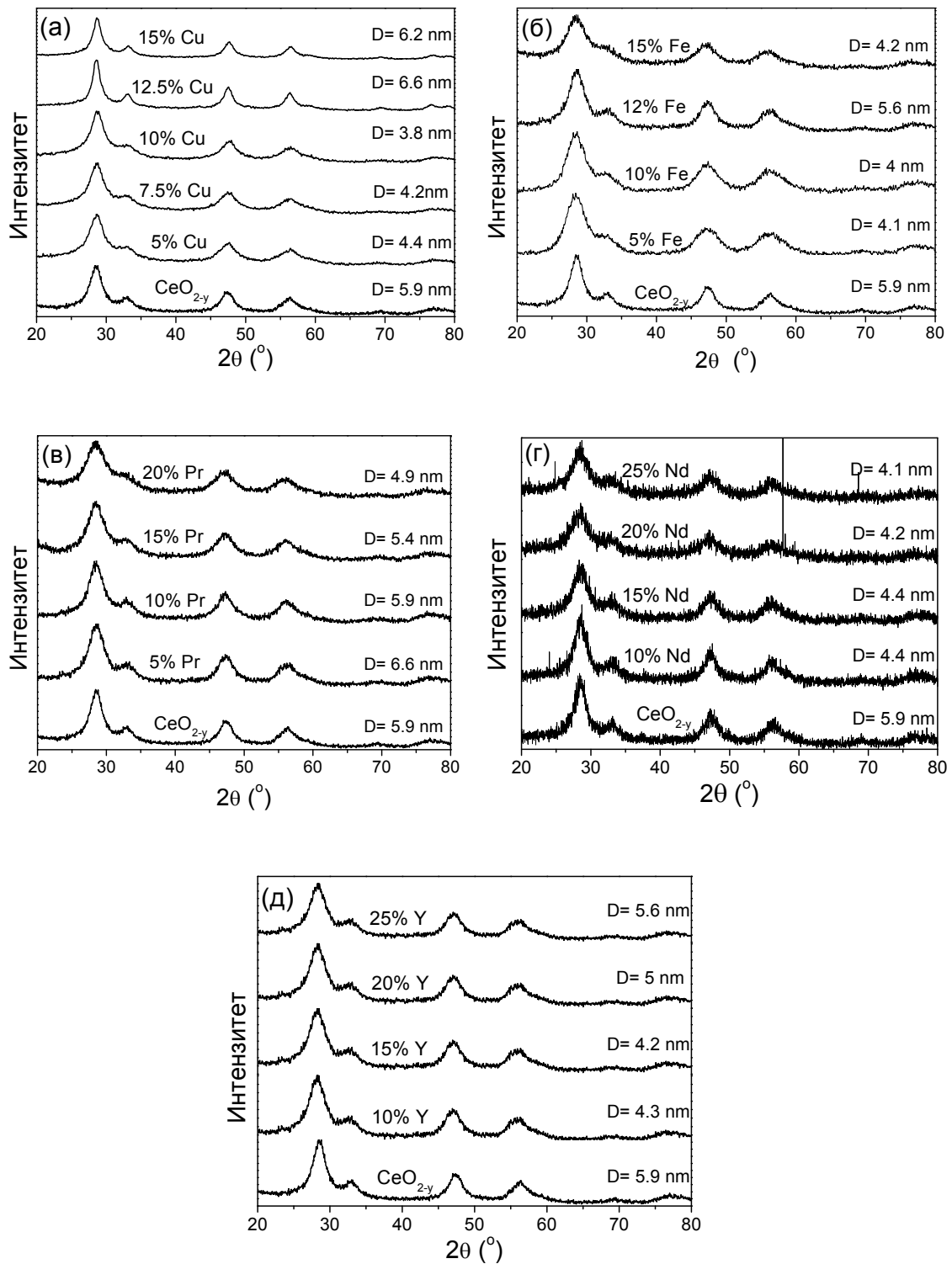
На слици 4.5 су приказани AFM снимци некалцинисаног S–CeO_{2-y} узорка и калцинисаног на 800 °C. На основу ових слика видимо да одгревање на 800 °C утиче на раст нанокристала, и да су након калцинације наночестице знатно агломерисале, задржавајући претежно сферни облик.



Слика 4.5. AFM снимци S–CeO_{2-y} узорка: (а) некалцинисаног и (б) калцинисаног на 800 °C.

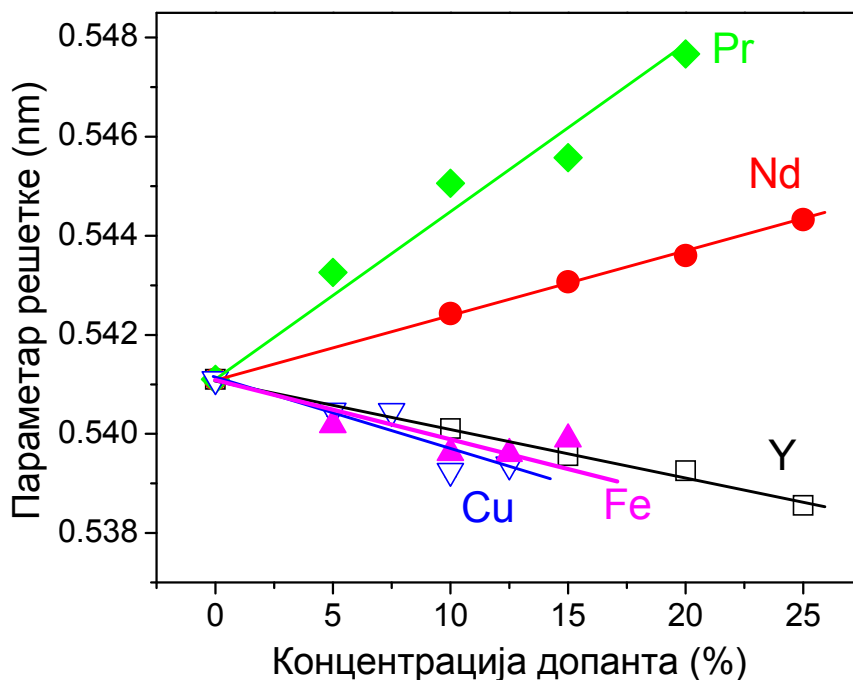
4.1.3 Утицај допирања на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала

Након установљених промена које настају у зависности од методе синтезе и температурског третмана, испитивали смо утицај допирања 3d и 4f елементима на структурна својства CeO_{2-y} нанокристала. На слици 4.6 су приказани дифракциони спектри за S–CeO_{2-y} узорке допирани (а) Cu, (б) Fe, (в) Pr, (г) Nd и (д) Y јонима, које смо проучавали у овој тези. На основу поређења са референтним подацима установили смо да су сви испитивани узорци чврсти раствори у целом опсегу допирања, задржавајући при томе CeO₂ флуоритну структуру. Вредности за средњу величину кристалита су такође приказане на спектрима. Видимо да су код допираних узорака, генерално, вредности величине кристалита нешто мање него код не допираног узорка, сем у случају Pr-допираних узорака.



Слика 4.6. Спектри дифракције рендгенског зрачења за CeO_{2-y} узорке допиране (а) Cu, (б) Fe, (в) Pr, (г) Nd и (д) Y елементима.

Из приказаних спектра можемо уочити различито померање дифракционих линија са повећањем концентрације допанта, за узорке допирание јонима мањег (Cu, Fe и Y) и већег јонског радијуса (Pr и Nd) од Ce^{4+} јона. Овакво понашање настаје услед промене параметра кристалне решетке, што је приказано на слици 4.7. Промена параметра решетке у зависности од концентрације допанта у складу је са Вегардовим законом [61] који предвиђа да се параметар решетке линеарно мења са композицијом чврстог раствора. При томе, параметар решетке је директно пропорционалан величини јонског радијуса допанта тако што допанти већег јонског радијуса (Pr и Nd) доводе до ширења кристалне решетке, док допанти мањег радијуса (Cu, Fe и Y) изазивају њену контракцију. Линеарна зависност параметра решетке од допирања, на слици 4.7, указује да јони допанта улазе супституционо у решетку церијум диоксида, на места Ce^{4+} јона. Потребно је истаћи да допирања 4f елементима у великим концентрацијама потврђује изразиту толеранцију решетке церијум диоксида на уградњу допанта.



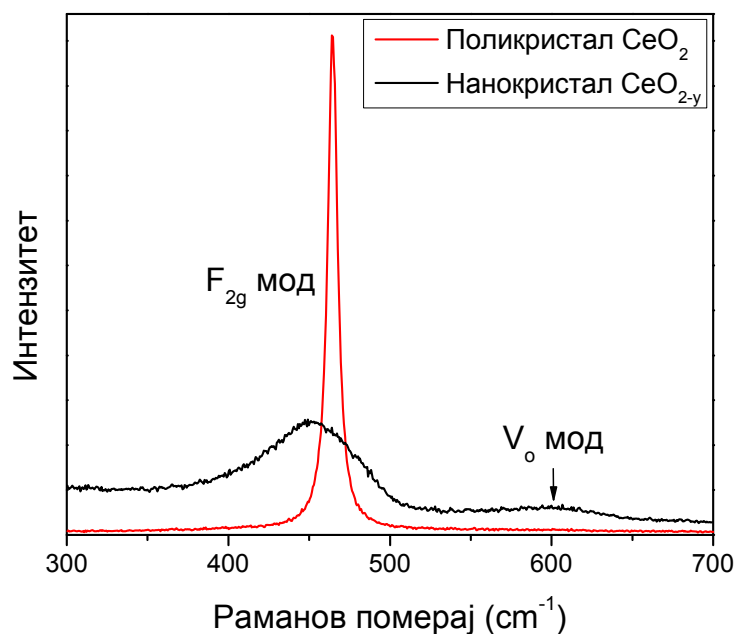
Слика 4.7. Зависност параметра решетке нанокристала CeO_{2-y} од концентрације допанта.

На основу добијених резултата можемо закључити да хидротермална метода производи узорке са највећом димензијом кристалита, док SPRT метода и преципитација дају кристалите реда величине око 5 nm. Температурски третман доводи до раста нанокристала и смањења микронапрезања у решетки церијум диоксида. Допирање 3d и 4f елементима инхибира раст нанокристала у процесу синтезе и узрокује значајно микронапрезање кристалне решетке.

4.2 Раман спектроскопија CeO_{2-y} нанокристала

Раман спектроскопија представља једну од најзаступљенијих експерименталних метода за карактеризацију вибрационих својстава наноструктурних система. Експерименти Рамановог расејања могу обезбедити информације о локалом атомском и краткодметном уређењу у наносистему. Проучавањем промена у положају и ширини Раман мода у односу на волуминозне кристале могу се добити информације о ефектима везаним за величину нанокристала и дистрибуцију величине нанокристала тј. микронапрезању, дефектима, фазним прелазима услед допирања и/или са температуром (притиском), површинским фононима итд.

Велики број радова, из Раман спектроскопије нанокристалног церијум диоксида, показао је да смањење димензије нанокристала доводи до померања F_{2g} мода ка нижим фреквенцијама уз пораст ширине и изражену асиметричност [23, 62–66]. Раман спектри за нанокристални и поликристални CeO_2 упоређени су на слици 4.8.



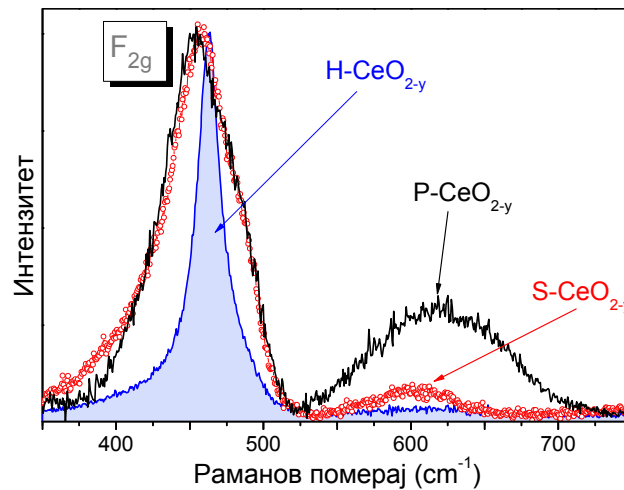
Слика 4.8. Раман спектар за нанокристални и поликристални узорак CeO_2 .

Нанокристални узорци су нестехиометријски (у представља коефицијент нестехиометрије у формули CeO_{2-y}) и имају значајну концентрацију својствених кисеоничних ваканција на површини, што директно утиче на положај и ширину F_{2g} мода. Веома битну разлику у Раман спектру нанокристалног CeO_{2-y} узорка представља појава мода својствених кисеоничних ваканција (V_o) који се налази на око 600 cm^{-1} [26]. Када атом кисеоника напусти решетку церијум диоксида, он за собом оставља ваканцију и два електрона која се локализују на атомима церијума [67]. Ови електрони узрокују редукцију валенце церијумових јона ($\text{Ce}^{4+}-\text{Ce}^{3+}$). Промене у кристалној структури CeO_{2-y} , настале формирањем својствених кисеоничних ваканција, резултују појавом Раман активног V_o мода. Идентификација Раман мода својствених кисеоничних ваканција има значајне импликације у примени церијум диоксида у каталитичким процесима и технологијама горивних ћелија са чврстим електролитима.

4.2.1 Утицај методе синтезе на Раман спектре CeO_{2-y} нанокристала

На слици 4.9 приказани су Раман спектри за Н- CeO_{2-y} , S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорке. Спектри су приказани у $350-750 \text{ cm}^{-1}$ спектралном опсегу где се појављује главни F_{2g} мод, као и мод својствених кисеоничних ваканција. Спектри су снимљени са побудном линијом $\lambda=514 \text{ nm}$, (Ar^+/Kr^+) јонског ласера. Положај и ширина F_{2g} мода одређени су величином нанокристала, дистрибуцијом у величини нанокристала и присуством дефеката као што су кисеоничне ваканције. На слици 4.9 можемо видети да се за Н- CeO_{2-y} узорак, који има највећу величину нанокристала, F_{2g} мод налази на 463 cm^{-1} што је доста блиско вредности за монокристални узорак (465 cm^{-1}) [62]. У случају S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорака који имају знатно мање величине нанокристала, имамо ширење F_{2g} мода уз изражену асиметричност као и значајно померање ка нижим фреквенцијама.

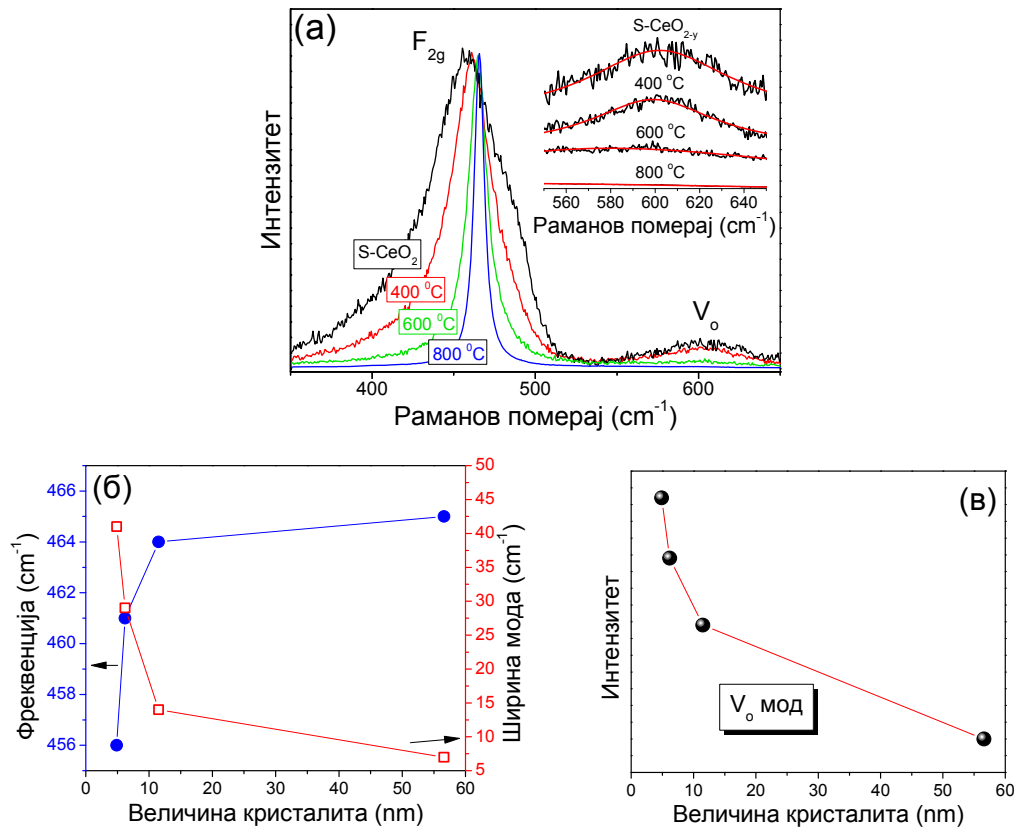
Са слике 4.9 можемо видети да P-CeO_{2-y} узорак има највећи интензитет мода својствених кисеоничних ваканција, што указује на то да овај узорак има највећу концентрацију поменутих дефеката. Код S-CeO_{2-y} узорка концентрација својствених кисеоничних ваканција је значајно мања, док је код H-CeO_{2-y} узорка Раман мод који одговара ваканцијама веома малог интензитета, указујући да је код овог узорка концентрација својствених кисеоничних ваканција најнижа. Уочено понашање мода својствених кисеоничних ваканција је очекивано ако узмемо у обзир да P-CeO_{2-y} узорак има најмању величину нанокристала, због чега је присуство површинских дефеката доминантно у овом узорку.



Слика 4.9. Раман спектри H-CeO_{2-y}, S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорака.

4.2.2 Утицај температурског третмана на Раман спектре CeO_{2-y} нанокристала

Од посебног интереса је било испитати и утицај температурског третмана на вибрациона својства и Раман спектре церијум диоксида због примене ових материјала у реалним радним условима који захтевају повишене температуре. На слици 4.10 (а) су приказани Раман спектри за S-CeO_{2-y} узорак синтетисан SPRT методом који су калцинисани на неколико различитих температура, у ваздуху, заједно са некалцинисаним узорком као референтним.



Слика 4.10. (а) Раман спектри калцинираних $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорка. У уметку слике приказан је лоренцијански фит V_0 мода, (б) зависност фреквенције и ширине F_{2g} мода од величине кристалита и (в) зависност интензитета мода својствених ваканција од величине кристалита.

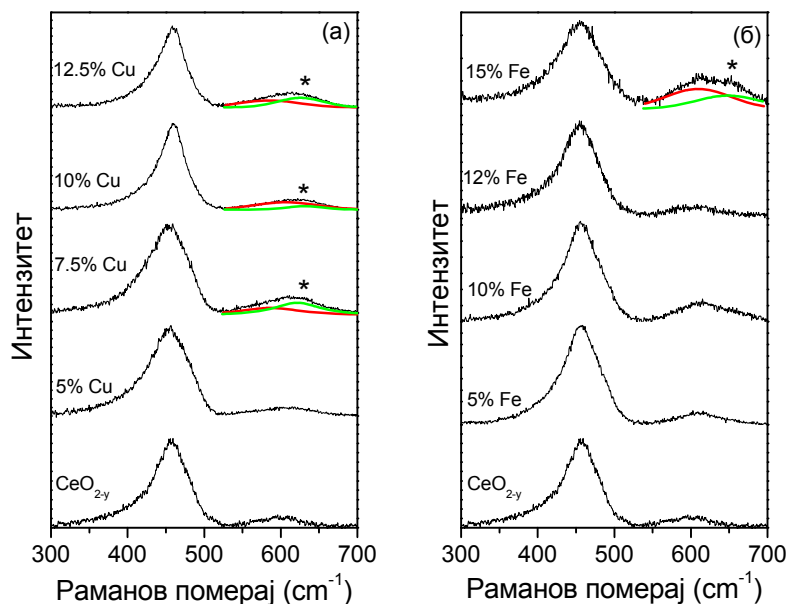
У уметку слике 4.10 (а) приказан је и фит мода својствених кисеоничних ваканција на различитим температурама, лоренцијанским профилем. Са порастом температуре калцинације долази до трансформације профила F_{2g} Раман мода, што је карактеристично за процес раста нанокристалла. Можемо уочити да се F_{2g} мод приликом калцинације на 800 °C трансформише у лоренцијански тип профила, док мод својствених кисеоничних ваканција ишчезава из спектра као последица побољшања стехиометрије материјала [60]. Праву информацију о утицају температурског третмана на вибрациона својства церијум диоксида можемо добити ако посматрамо промену положаја и ширине F_{2g} мода у зависности од величине кристалита (слика 4.10 (б)).

Може се приметити да са порастом температуре калцинације, односно величине кристалита, фреквенција F_{2g} мода расте док се његова ширина смањује [60]. Најизраженије промене понашања F_{2g} мода (положај и ширина) дешавају се за величине кристалита до 10 nm, након чега ефекти везани за наноструктурну природу ових узорака престају да буду доминантни. Фреквенција F_{2g} мода код узорка калцинисаног на 800 °C, који има највећу величину кристалита, одговара вредности за монокристални узорак што потврђује резултате XRD спектроскопије, где смо установили да је дошло до трансформације узорка церијум диоксида из нано у поликристалне. На слици 4.10 (в) приказана је зависност интензитета мода кисеоничних ваканција од величине кристалита процењена на основу лоренцијанског фита V_o мода приказаног у инсету слике 4.10 (а). Средња вредност величине кристалита је узета из резултата дифракције рендгенског зрачења. Пораст величине кристалита доводи до смањења интензитета мода својствених кисеоничних ваканција услед побољшања стехиометрије синтетисаних узорака. Пошто је интензитет Раман мода пропорционалан концентрацији, може се закључити да се концентрација својствених кисеоничних ваканција смањује. За кристалите веће од 20 nm, мод кисеоничних ваканција ишчезава из спектра.

4.2.3 Утицај допирања на Раман спектре CeO_{2-y} нанокристалала

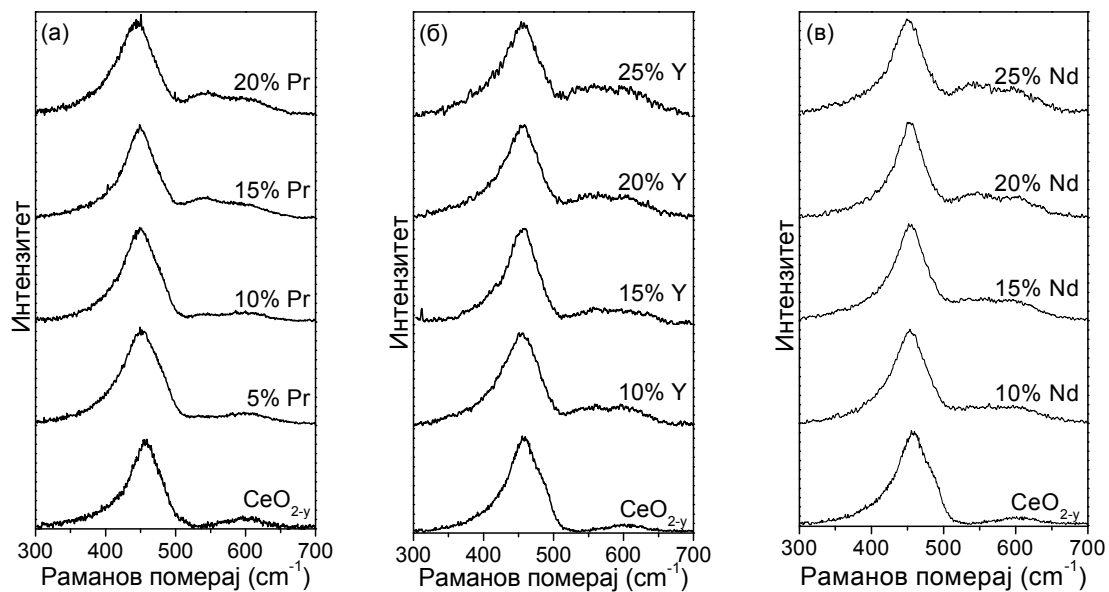
Раманова спектроскопија као експериментална метода, од велике је важности за испитивање утицаја допирања на структурна и вибрациона својства наноматеријала. Проучавањем промена у интензитету, положају и ширини Раман модова у овим материјалима може се пратити утицај допирања кроз ефекте као што су: појава микронапрезања, промена величина и расподела величина нанокристалала или пак појава нових модова. Појава нових модова у Раман спектрима са допирањем указује на промене у локалном структурном уређењу или на присуство других фаза у материјалу, због чега је Раман спектроскопија веома прецизна техника како за идентификацију дефектних стања тако и за појаву нових фаза у нанокристалима [65].

На слици 4.11 (а) и (б) су приказани Раман спектри за узорке допирание 3d елементима (Cu и Fe). Приликом допирања 3d елементима долази до замене Ce^{4+} јона јонима мање валенце (Cu^{2+} и Fe^{3+}), па се може очекивати повећање концентрације кисеоничних ваканција услед одржања електронеутралности. Овај ефекат види се као пораст интензитета мода својствених ваканција са допирањем, на слици 4.11 (а) и (б). Пажљивом анализом Раман спектра установљено је да код узорака допираних са 7.5% Cu и 15% Fe долази до појаве додатних модова у спектру, на 628 cm^{-1} код Cu, односно на 650 cm^{-1} код Fe допираног узорка. Положај ових модова је одређен фитовањем лоренцијанима и означен је звездицом на слици 4.11 (а) и (б). Ови пикови одговарају нестехиометријским оксидима CuO [68] и FeO [69]. Присуство других оксидних фаза није детектовано методом XRD спектроскопије, што упућује на закључак да су настали оксиди у аморфној фази претежно формирану у површинском слоју нанокристала и да су заступљени у малом проценту (<2%). Раман спектроскопија, као превасходно површинска техника, нам омогућава одређивање вибрационих својстава како молекулских тако и кристалних једињења, стога је и осетљивија техника за одређивање присуства нечистоћа и других фаза у материјалу.



Слика 4.11. Раманови спектри (а) Cu и (б) Fe допираних узорака. Модови кисеоничних ваканција су нумерички моделовани лоренцијанским профилем код узорака где је уочена двофазност.

На слици 4.12 су приказани Раман спектри: (а) Pr, (б) Y и (в) Nd допираних узорака. Код ових узорака је детектована појава додатног мода на високофреквентној страни F_{2g} мода, чији положај зависи од типа допаната [70, 71]. Са порастом концентрације допаната овај мод постаје израженији. Раман мод на 550 cm^{-1} су у кристалу CeO_2 допираном са Y регистровали Накацима и сарадници [26]. Детаљан опис утицаја допирања Y и Nd елементима на Раман модове кисеоничних ваканција CeO_{2-y} нанокристала дат је у референци [70].



Слика 4.12. Раман спектри (а) Pr, (б) Y и (в) Nd допираних узорака.

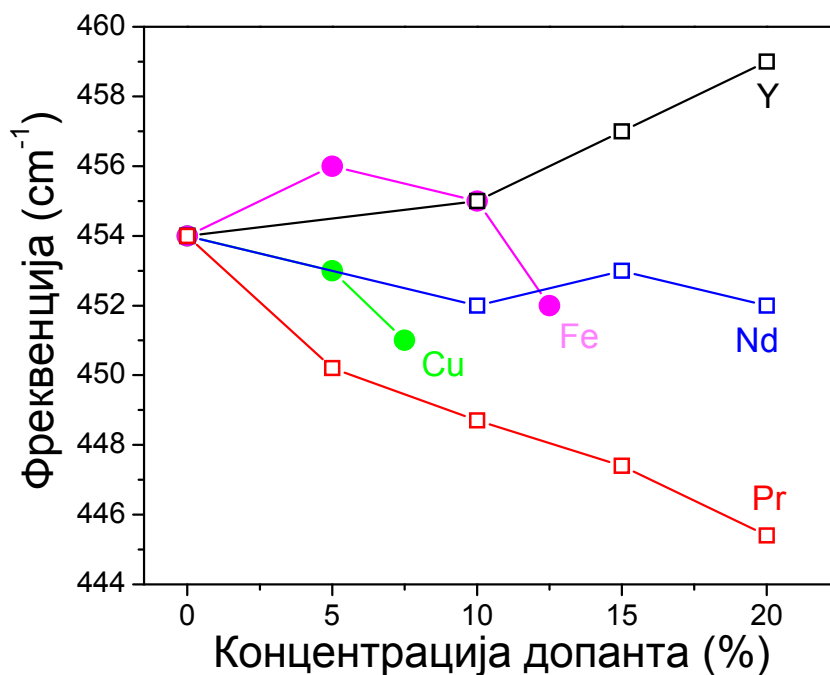
Порекло овог мода приписано је присуству дефектних комплекса, који осим јона допаната, садрже и V_o ваканције (видети поглавље 2.5). У оваквим системима вибрациона стања зависе од локалног окружења ваканција тј. од тога да ли су најближи суседи ваканције метални (M_4O_v комплекс) или кисеонични (O_6O_v комплекс) јони. Експериментални резултати указују да линеарна комбинација дефектних простора приказаних на слици 2.9 најреалније објашњава експерименталне Раманове спектре допираних CeO_{2-y} узорака [70]. Пошто се овај мод приписује ваканцијама које настају у решетки CeO_2 са допирањем, овај мод је назван модом уведених ваканција [70].

Анализом спектра са слике 4.12, није уочена појава модова полазних оксида или нечистоћа за све испитиване концентрације допирања, што значи да су синтетисани узорци једнофазни.

На слици 4.13 приказана је промена фреквенције F_{2g} мода у зависности од допирања, за испитиване нанокристалне CeO_{2-y} узорке. Резултати за узорке допирани 3d елементима приказани су за концентрације допаната које формирају чврсте растворе. Промена параметра решетке CeO_{2-y} услед допирања доводи и до промене микронапрезања. Промена фреквенције ω_i , Раман активног мода због присуства микронапрезања, за кубну структуру, може се описати формулом [62]:

$$\Delta\omega(q, L) = -3\gamma_i(q)\omega_i(q) \cdot \frac{\Delta a}{a_0} \quad (4.2)$$

где је γ_i Грунајзенов (Grüneisen) параметар за дати мод, а Δa је промена параметра решетке у односу на вредност за монокристални узорак a_0 .



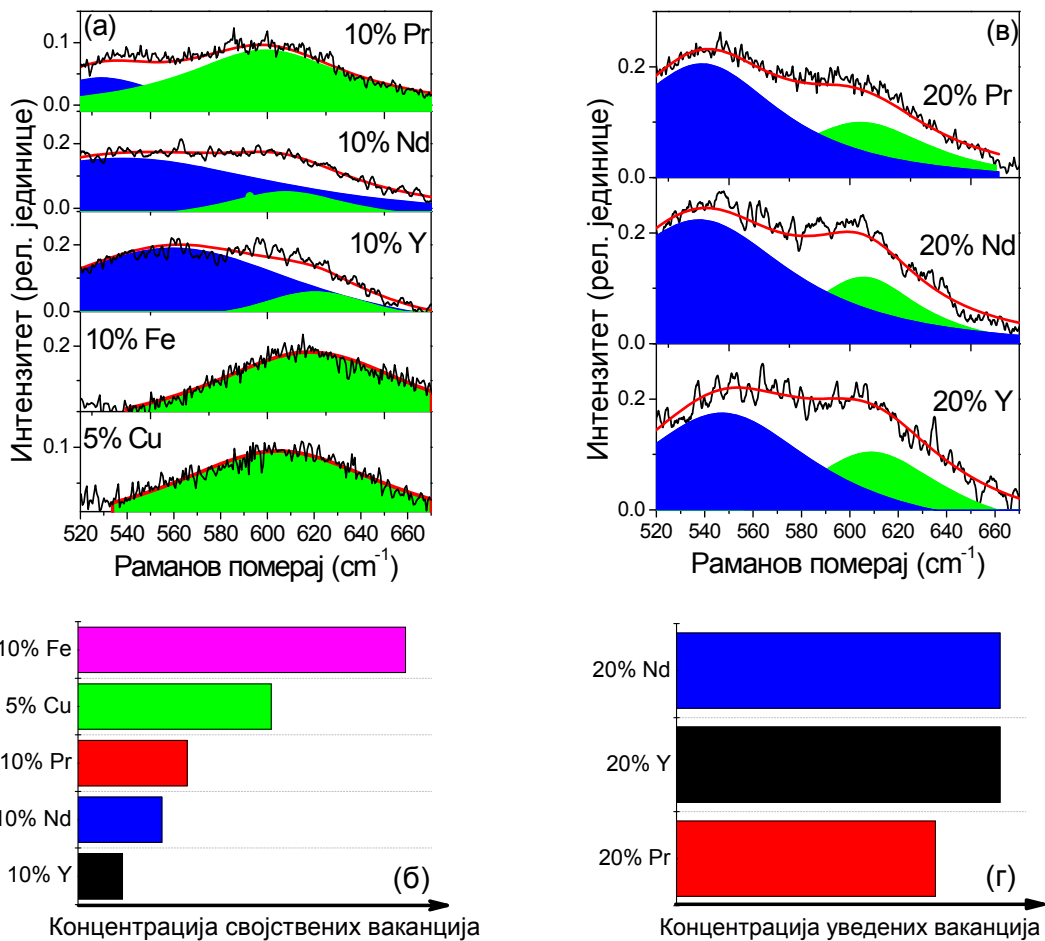
Слика 4.13. Зависност фреквенције F_{2g} мода од концентрације допаната за нанокристалне CeO_{2-y} узорке.

Ако узмемо у обзир резултате добијене методом дифракције рендгенског зрачења (слика 4.7), видимо да допирање јонима мањег јонског радијуса доводи до контракције јединичне ћелије, односно смањења параметра решетке и стога је за очекивати на основу формуле (4.2) да се фреквенција F_{2g} мода код ових узорака повећава са допирањем. Допирање јонима већег јонског радијуса узрокује повећање параметра решетке па се F_{2g} мод помера ка мањим фреквенцијама.

На слици 4.13 видимо да за узорке допирани 4f елементима имамо добро слагање Раман резултата са променом параметра решетке. Одступање од очекиваног понашања за узорке допирани 3d елементима указује да структурни дефекти као што су кисеоничне ваканције имају значајан утицај на понашање F_{2g} мода о чему ће више бити речи у следећем поглављу.

Интензитети Раман модова кисеоничних ваканција су сразмерни концентрацији ваканција у решетки нанокристала CeO_{2-y} због чега је Раман спектроскопија веома важна експериментална техника за карактеризацију структурних дефеката. На основу Раман спектра са слика 4.11 и 4.12 може се уочити да допирање доводи до монотоног раста интензитета модова кисеоничних ваканција, како својствених тако и уведених, за све испитиване узорке. Са циљем да се илуструје како допирање 3d и 4f елементима утиче на понашање модова својствених и уведених кисеоничних ваканција, на слици 4.14 (а) су приказани лоренцијански фитови Раман модова ваканција узорака допираних 3d (5% Cu, 10% Fe) и 4f елементима (10% Y, 10% Nd и 10% Pr).

Површине испод нумеричких кривих одговарају интензитетима Раман модова, где је зеленом бојом обележен допринос својственог мода ваканција док је плавом бојом представљен допринос уведеног мода ваканција. Поређење концентрације својствених кисеоничних ваканција у узорцима допираним са 3d и 4f елементима је приказано на слици 4.14 (б). На основу добијених резултата можемо приметити да највеће концентрације својствених ваканција имају узорци допирани са Fe и Cu елементима.



Слика 4.14. (а) Раман спектри модова кисеоничних ваканција за узорке допиране са 3d и 4f елементима (5% Cu, 10% Fe, 10% Y, 10% Nd и 10% Pr), (б) концентрација својственог вакантног мода за узорке допиране са 3d и 4f елементима, (в) Раман спектри својственог и уведеног вакантног мода за узорке допиране 4f елементима (20% Y, 20% Nd и 20% Pr) заједно са лоренцијанским фитовима и (г) концентрација уведеног вакантног мода израчуната на основу нумеричког моделовања Раман спектра.

На слици 4.14 (в) су приказани Раман спектри својственог и уведеног мода ваканција за узорке допиране 4f елементима са истом концентрацијом допанта (20% Y, 20% Nd и 20% Pr) као и лоренцијански фитови вакантних модова. Поређење концентрације уведених ваканција за узорке допиране 4f елементима је приказано на слици 4.14 (г).

Код узорака допираних 4f елементима можемо запазити да Nd и Y јони индукују највећу концентрацију уведених ваканција у CeO_{2-y} нанокристалима. Овакво понашање је у сагласности са литературним резултатима где је утврђено да керамички електролити на бази церијум диоксида допираног Nd јонима имају веома високу јонску проводност на умереним температурама [8].

Ако сумирамо добијене резултате можемо закључити да највећу концентрацију кисеоничних ваканција у нанокристалима церијум диоксида стварају Fe и Nd јони као допанти, због чега ће у даљем току истраживања пажња бити фокусирана управо на узорке допираних Fe и Nd јонима.

4.2.4 Прелаз из полупроводничког у металично стање у чистом и Fe-допираним CeO_{2-y} нанокристалима

Веома интересантан ефекат који је запажен у Раман спектрима S– CeO_{2-y} узорка, а затим и код Fe допираних нанокристалних узорака, је знатно ширење F_{2g} мода и неочекивано померање F_{2g} мода ка нижим енергијама.

Да би се објаснило овакво понашање F_{2g} мода, прво се разматрао утицај величине нанокристала на профил Рамановог мода, при чему је коришћен Рихтеров и Кембелов модел фононске локализације (3.13) описан у поглављу 3.1.2. Спаније (Spanier) је у свом раду [62] предложио проширење модела фононске локализације урачунавањем ефекта микронапрезања, где је у првој апроксимацији микронапрезање униформно у нанокристалу. Ово усредњено микронапрезање узрокује промену параметра решетке и утиче на промену положаја F_{2g} мода, али тиме се не може објаснити асиметрично ширење F_{2g} мода. Да би се објаснило асиметрично ширење F_{2g} мода, потребно је узети у обзир расподелу величине нанокристала у датом узорку [64].

Дисперзија у величини нанокристала узрокује дисперзију у величини параметра решетке, што доводи до нехомогеног микронапрезања које се манифестује као асиметрично ширење F_{2g} мода. Нехомогено микронапрезање може се увести у модел фононске локализације применом Гаусове дистрибуционе функције $\rho(L)$, чији положај максимума одговара средњој величини нанокристала L_0 , са стандардном девијацијом σ :

$$\rho(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(L-L_0)^2}{2\sigma^2}\right) \quad (4.3)$$

Модел фононске локализације који урачунава и нехомогено микронапрезање сада гласи:

$$I(\omega) = \sum_1^3 \int_0^\infty \frac{\exp\left[-\frac{(L-L_0)^2}{2\sigma^2}\right]}{\sigma\sqrt{2\pi}} \int_{BZ} \frac{\exp\left(-\frac{q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{\{\omega - [\omega_i(q) + \Delta\omega(q, L)]\}^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2} dL \quad (4.4)$$

где члан $\Delta\omega(q, L)$ описује померај фреквенције Раман мода настао услед нехомогеног напрезања. Код кристала кубне симетрије као што је CeO_2 овај померај је дат изразом (4.2).

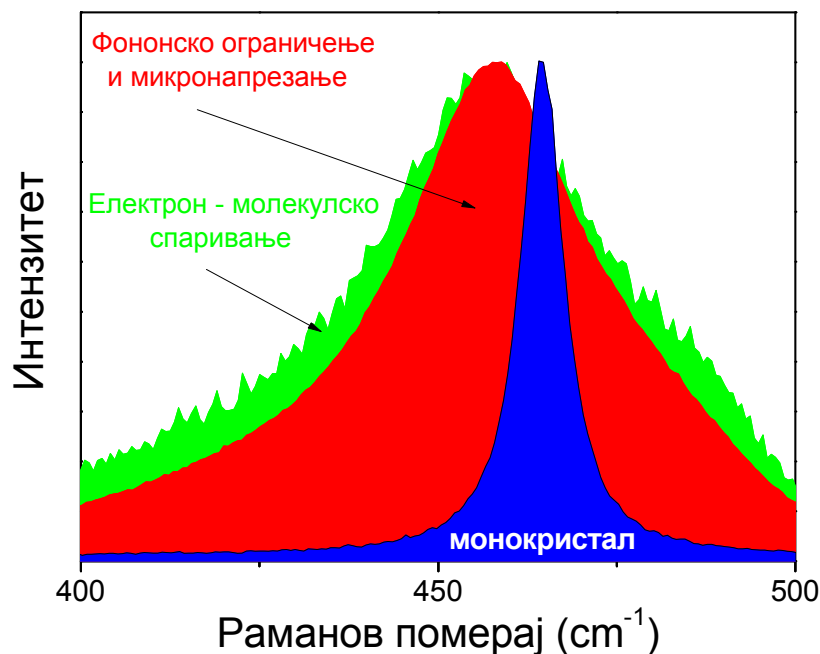
Смањење величине нанокристала (испод 10 nm) код S-CeO_{2-y} и Fe допираних узорака тј. ефекти фононске локализације и нехомогеног микронапрезања нису могли објаснити аномално ширење и померај F_{2g} мода. Да би се адекватно објаснио овај ефекат потребно је узети у обзир и постојање слободних носилаца наелектрисања насталих формирањем кисеоничних ваканција.

Као што је описано у поглављу 2.3, формирање кисеоничне ваканције је праћено локализацијом два електрона на празним $4f$ стањима церијум диоксида. При малим концентрацијама ваканција, ови електрони се локализују на $4f$ орбиталама и доводе до промене валенце церијумових јона из Ce^{4+} у Ce^{3+} . У случају изразите нестехиометрије, односно велике концентрације кисеоничних ваканција, електрони почињу да се делокализују у непосредној близини ваканције [28]. $\text{Ce } 4f^1$ електрони, који су локализовани на Ce^{3+} јонима немају директан утицај на понашање F_{2g} Раман мода. Само електрони који су делокализовани на $\text{Ce-O}(V_o)\text{-Ce}$ орбиталама, могу да модулишу константе сила F_{2g} Раман мода, што резултује у померању овог мода ка нижим фреквенцијама и додатном ширењу.

Овакав механизам који доводи до промена у понашању F_{2g} мода у чистом и Fe допираним CeO_2 нанокристалима, назива се електрон-молекулско спаривање [73, 74]. Електрон-молекулско спаривање је детектовано и у другим оксидним материјалима као што су NaV_2O_5 [75] и CaV_2O_5 [76].

На слици 4.15 је приказан F_{2g} мод за монокристални узорак CeO_2 заједно са спектром за нестехиометријски (CeO_{2-y}) нанокристални узорак код којег су доминантни ефекти фононска локализације и микронапрезања. Такође је приказан и Раман спектар нанокристалног S- CeO_{2-y} узорка код кога долази до додатног ширења F_{2g} мода услед утицаја електрон-молекулског спаривања.

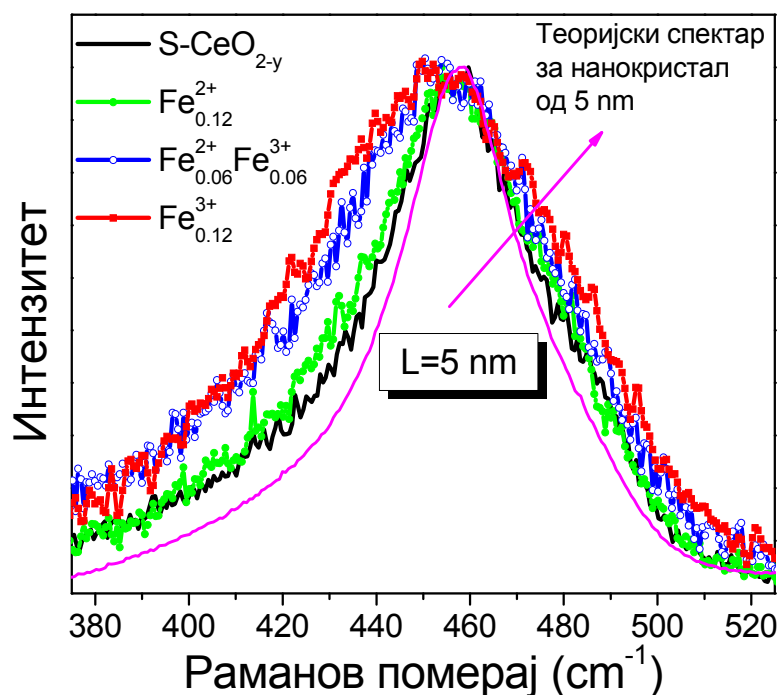
Ефекат електрон-молекулског спаривања је посебно изражен у Раман спектрима Fe^{3+} допираних узорка са слике 4.11 б), где је примећено да допирање доводи до ширења и померања F_{2g} мода ка нижим фреквенцијама супротно очекивању (видети слику 4.13). Са циљем да се детаљно истражи овај ефекат синтетисани су SPRT методом CeO_{2-y} узорци допирани са 12% Fe у различитим валентним стањима (Fe^{2+} и Fe^{3+}) [77]. XRD анализа ових узорка је показала да средња величина кристалита износи око 5 nm и за S- CeO_{2-y} и за Fe допиране узорке [75].



Слика 4.15. Раман спектар F_{2g} мода церијум диоксида за монокристални узорак, нанокристални узорак са урачунатим утицајем микронапрезања и фононског ограничења, и нанокристални S- CeO_{2-y} узорак код кога је присутно електрон молекулско спаривање.

На слици 4.16 су приказани Раман спектри за $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ нанокристалне узорке, заједно са теоријским спектром добијеним на основу модела фононске локализације где је урачунат утицај фононског ограничења и микронапрезања за величину нанокристала од 5 nm.

Поређењем приказаних спектра можемо видети да је F_{2g} мод теоријског спектра ужи у односу на $S\text{-CeO}_{2-y}$ и Fe–допирани узорке. Код узорка допираног Fe^{3+} јонима, F_{2g} мод је видљиво померен ка нижим фреквенцијама и изразито проширен у односу на теоријски спектар. Код узорка допираног Fe^{2+} јонима, F_{2g} мод је готово на истој фреквенцији као код недопираног узорка само незнатно проширен. Код узорка допираног са Fe јонима у стању мешане валенце, положај и ширина F_{2g} мода се налазе између вредности за Fe^{2+} и Fe^{3+} допирани узорке. На основу уоченог понашања можемо закључити да померање и ширење F_{2g} мода код допираних узорка расте са порастом валенце Fe јона.



Слика 4.16. Раман спектар F_{2g} мода за $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ нанокристалне узорке, заједно са теоријским спектром на основу модела (4.4) где је урачунат само допринос микронапрезања и фононске локализације.

Сваки Fe^{3+} јон који уђе у решетку церијума уноси додатне електроне у зависности од тога да ли је у нижем ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$, $S=1/2$) или вишем спинском стању ($\uparrow\downarrow\uparrow\uparrow\uparrow$, $S=2$). У случају Fe^{2+} јона, уколико се ови јони уграђују у нижем спинском стању, спинови свих $3d^6$ електрона су компензовани ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$, $S = 0$), тако да Fe^{2+} јони не уносе додатне електроне. Промена ширине F_{2g} мода код овог узорка у односу на $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорак може се приписати неуређености решетке због пораста концентрације кисеоничних ваканција услед допирања двовалентним јонима и већој делокализацији електрона, који потичу од ваканција, на $\text{Ce-O(V}_o\text{)-Ce}$ орбиталама. У случају ниско-спинског стања Fe^{3+} јона, имамо $3d^5$ валентних електрона ($\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow\uparrow$, $S = 1/2$) од којих је један електрон неспарен. Приликом допирања церијум диоксида Fe^{3+} јонима, Fe^{3+} јони уносе додатне електроне. Сваки неспарени електрон може да се локализује или на кисеониковим атомима, или на кисеоничној ваканцији, односно на $\text{Ce(Fe)-O(V}_o\text{)-Ce(Fe)}$ орбиталама, утичући на константе сила F_{2g} мода преко механизма електрон-молекулског спаривања. На овај начин се може објаснити додатни померај и ширење F_{2g} мода код узорка допираног Fe^{3+} јонима.

Да би се квантитативно проценио ефекат електрон-молекулског спаривања, у модел фононске локализације је увршћен утицај електрон-молекулског спаривања. Интензитет F_{2g} мода може се израчунати на основу модела датог једначином (4.4), при чему је уместо члана $\Delta\omega(q, L)$ који описује само утицај микронапрезања уведен члан облика:

$$\Delta\omega = \Delta\omega(q, L) + \Delta\omega_{e-M} \quad (4.5)$$

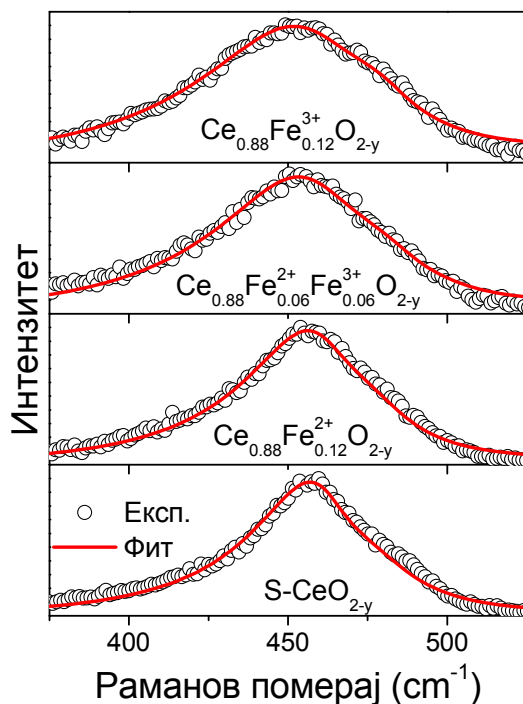
где додатни члан $\Delta\omega_{e-M}$ описује померај фреквенције услед утицаја електрон молекулског спаривања.

Укупна ширина F_{2g} мода је сада облика:

$$\Gamma = \Gamma_1 + \Delta\Gamma_{e-M}, \quad (4.6)$$

где Γ_1 укључује природну ширину Рамановог мода и ширење мода које потиче од ефекта фононске локализације и нехомогеног микронапрезања, а $\Delta\Gamma_{e-M}$ описује промену ширине мода услед утицаја електрон молекулског спаривања.

На слици 4.17 су приказани Раман спектри за $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ узорке заједно са фитовима добијеним на основу модела (4.4). Параметри коришћени приликом нумеричког моделовања Раман спектра приказани су у табели 4.1.



Слика 4.17. Раман спектри F_{2g} мода заједно са кривама добијеним коришћењем модела (4.4) за $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ нанокристалне узорке.

Табела 4.1. Нумерички параметри коришћени приликом фитовања Раман спектра $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ узорака.

	L (nm)	β	w	$\Delta\omega_{e-M}$ (cm^{-1})	$\Delta\Gamma_{e-M}$ (cm^{-1})
$S\text{-CeO}_2$	5	$2\pi^2$	0.26	-8	3.8
$\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$	5	$2\pi^2$	0.26	-8.4	3.8
$\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$	5	$2\pi^2$	0.26	-11.4	7.6
$\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$	5	$2\pi^2$	0.26	-13.7	11.1

За средњу величину нанокристалита је узета вредност од $L=5$ nm, ширина Гаусове дистрибуције је $w=0.26$, а за константу фононског ограничења је узета вредност $\beta=2\pi^2$ што према Кембеловом моделу одговара условима јаког фононског ограничења. На основу приказаних резултата можемо закључити да је постигнуто добро слагање теоријског модела са експерименталном кривом.

Према Аленовој теорији, услед постојања ефекта електрон-молекулског спаривања, ширина Раман мода је повезана са константом електрон-фонон спрезања и може се представити формулом [78]:

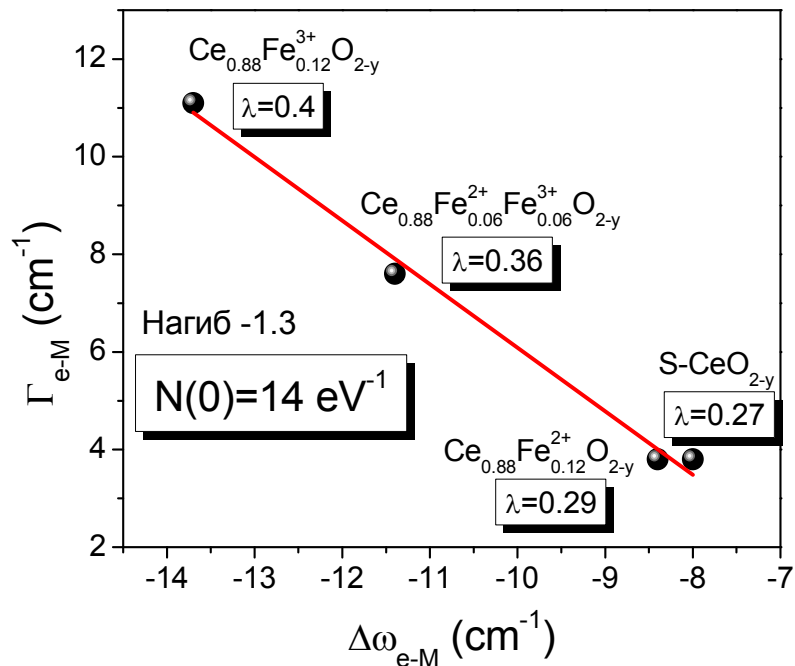
$$\gamma = \frac{\pi}{2g} N(0) \lambda \omega_b^2 \quad (4.7)$$

где је γ ширина на половини висине Раман мода, $N(0)$ је густина стања на Фермијевом нивоу по спину и молекулу, λ је бездимензиона константа електрон-фонон спрезања, g је дегенерација мода а ω_b је фреквенција неспрегнутог фонона тј. фонона без електрон-молекулског спаривања (за монокристални CeO_2 узорак $\omega_b=465 \text{ cm}^{-1}$).

Аленова теорија такође предвиђа постојање линеарне зависност ширине мода и разлике између фреквенције неспрегнутог и спрегнутог фонона ($\Delta\omega$). Ова релација се описује формулом :

$$\gamma = -\frac{\pi}{2} N(0) \omega_b \Delta\omega \quad (4.8)$$

Коришћење модела фононског ограничења датог изразом (4.4) је омогућило да се одреде ширина $\Delta\Gamma_{e-M}$ и померај Раман мода $\Delta\omega_{e-M}$ који потичу од ефекта електрон-молекулског спаривања. Зависност промене ширине $\Delta\Gamma_{e-M}$ од помераја F_{2g} мода $\Delta\omega_{e-M}$, услед електрон-молекулског спаривања, приказана је на слици 4.18. Линеарни фит ове зависности на основу формуле (4.8) је потврда да додатно ширење и померај F_{2g} мода у спектрима $S\text{-CeO}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{2+}_{0.06}\text{Fe}^{3+}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}^{3+}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ узорака потиче од електрон-молекулског спаривања и да се Аленин модел може применити [79]. На основу формуле (4.8), нагиб добијен из линеарног фита са слике 4.18 користи се за одређивање густине стања на Фермијевом нивоу $N(0)$.



Слика 4.18. График промене ширине $\Delta\Gamma_{e-M}$ од помераја фреквенције $\Delta\omega_{e-M}$ F_{2g} мода за S-CeO_{2-y} , $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{2-y}$, $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.06}\text{Fe}_{0.06}\text{O}_{2-y}$ и $\text{Ce}_{0.88}\text{Fe}_{0.12}\text{O}_{2-y}$ нанокристалне узорке, заједно са линеарним фитом.

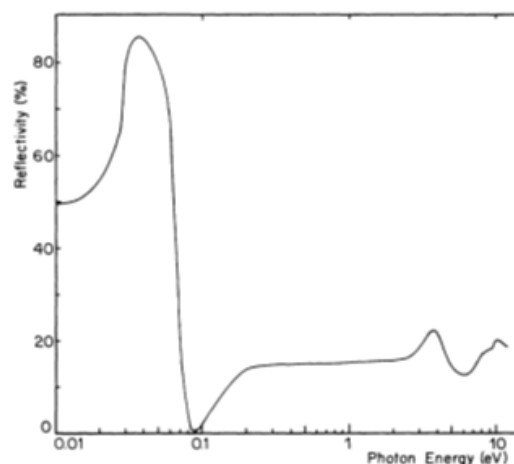
На основу одређене вредности нагиба процењена је густина стања од $N(0)=14$ (eV^{-1}). Израчуната вредност густине стања на Фермијевом нивоу представља јасан доказ да услед смањења димензије нанокристала и допирања са Fe јонима променљиве валенце долази до прелаза из полупроводничког у металично стање. Главни разлог који доводи до прелаза из полупроводничког у металично стање је појава дефектних стања која потичу од кисеоничних ваканција.

Нанокристали CeO_{2-y} су нестехиометријски, при чему допирање $\text{Fe}^{2+(3+)}$ јонима повећава концентрацију кисеоничних ваканција [79]. Када је концентрација ових дефеката у церијум диоксиду мала, формирају се локализована дефектна стања унутар забрањене зоне. Када је концентрација структурних дефеката довољно велика, долази до преклапања дефектних нивоа и формирања уске дефектне траке као код тешко допираних полупроводника. Делокализовани електрони почињу да попуњавају дефектну траку, што доводи до померања положаја Фермијевог нивоа унутар ове траке и узрокује металично понашање у материјалу.

Из релације (4.7) може се одредити и константа електрон-фонон спрезања λ , за недопиран и Fe допиране узорке, чије вредности су такође приказане на слици 4.18. За недопиран узорак, користећи литературне и добијене параметре ($g = 3$, $N(0) = 14 \text{ (eV}^{-1}\text{)}$, $\omega_b = 465 \text{ cm}^{-1}$) добијамо $\lambda = 0.27$. За допиране узорке видимо да константа спаривања расте са порастом валенце Fe јона и достиже вредност од $\lambda = 0.4$ за узорак допиран са Fe^{3+} јонима. Пораст константе спаривања у сагласности је са понашањем Раман спектра указујући да је највеће спаривање код узорка допираног Fe^{3+} јонима.

4.3 Инфрацрвена спектроскопија CeO_{2-y} нанокристала

Прегледом тренутног стања у литератури може се увидети да постоји веома мали број објављених радова који се баве истраживањем вибрационих својстава церијум диоксида у далекој инфрацрвеној области [21, 80, 81, 82]. Један од првих радова који се бави испитивањем вибрационих и оптичких својстава монокристалног церијум диоксида је рад Марабелија и Вачтера [21]. На слици 4.19 је приказан рефлексиони спектар електромагнетног зрачења у широком опсегу енергија фотона, преузет из реф. [21]. Са слике 4.19 јасно се види да постоји један фонон на ниским енергијама као и међузонски прелази на вишим енергијама. Широка област где рефлективност има максимум се назива рештрален трака (нем. *reststrahlen*) и приписује се поларним вибрацијама церијумове решетке. Појава изразито широке рештрален траке указује на јонски карактер хемијске везе у овом материјалу. Као што је напоменуто у поглављу 2.2, церијум диоксид има један оптички фонон F_{2u} симетрије, који је активан у инфрацрвеној области. Максимум рефлективности на слици 4.19 одговара положају трансферзалних (TO) вибрација, док минимум рефлективности одговара лонгитудиналним (LO) вибрацијама.

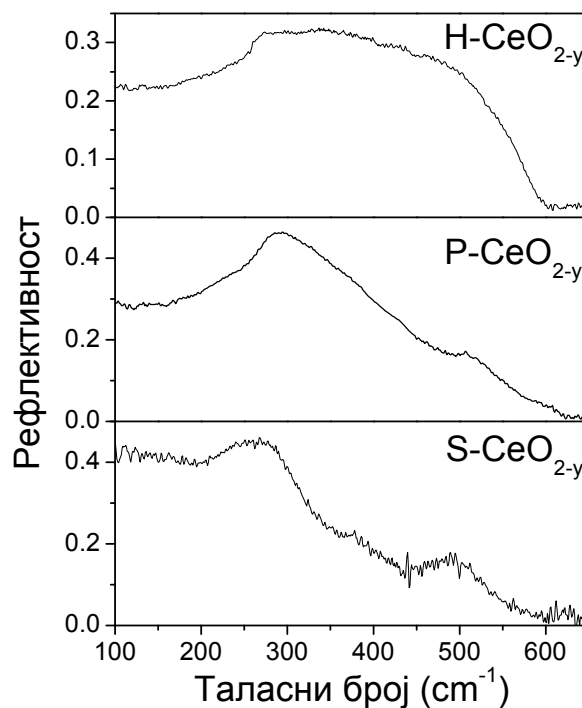


Слика 4.19. Рефлексиони спектар за монокристални узорак церијум диоксида у широком опсегу енергија фотона [21].

Нумеричким моделовањем експерименталних спектра Марабели и Вачтер су одредили фреквенције TO (218 cm^{-1}) и LO (590 cm^{-1}) мода [21] за монокристал, користећи тропараметарски модел (3.19).

4.3.1 Инфрацрвени рефлексioni спектри CeO_{2-y} нанокристала

На слици 4.20 су приказани инфрацрвени рефлексioni спектри H- CeO_{2-y} , S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорака у далекој инфрацрвеној области где се и налазе оптички фонони CeO_2 . На основу добијених резултата можемо видети да је спектар за H- CeO_{2-y} узорак доста сличан монокристалном узорку, што се могло очекивати ако узмемо у обзир да овај узорак има највећу величину кристалита. Рефлексioni спектри узорака са мањом величином кристалита (S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y}) знатно се разликују у односу на монокристални узорак.



Слика 4.20. Инфрацрвени рефлексioni спектри H- CeO_{2-y} , S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорака.

У спектрима S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорака може се јасно уочити цепање рефлексионе траке на два широка мода смањеног интензитета. Овај занимљив ефекат се приписује укидању дегенерације F_{2u} фонона услед нарушења кристалне симетрије церијум диоксида. Слично понашање је примећено код чистог и допираних CeO₂ прахова [80] и других наноматеријала као што су порозни SiC филмови [46]. У нанокристалима CeO_{2-y} можемо очекивати да велика концентрација структурних дефеката (кисеоничне ваканције) и велики број незасићених веза у површинском слоју нанокристала узрокују нарушење кристалне симетрије. Укидање дегенерације F_{2u} мода у CeO_{2-y} нанокристалима може се приписати дугодометно Кулоновој интеракцији услед које се ствара диполни момент унутар јединичне ћелије. Електрично поље овог диполног момента утиче на укидање дегенерације поларних модова у церијум диоксиду. Друго могуће објашњење за овај феномен се приписује мултифононском односно анхармонијском пореклу [80].

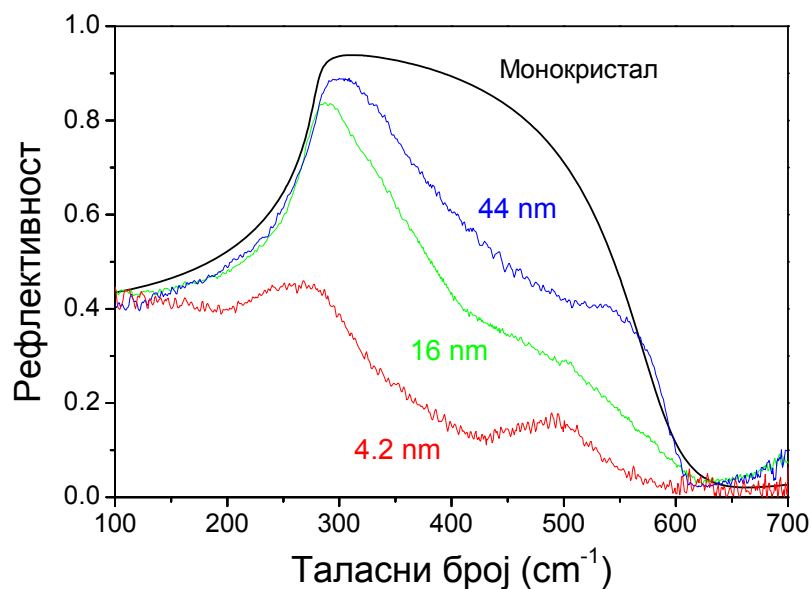
Смањење интензитета рефлексије у сва три узорка је највероватније последица појаве порозности у нанокристалима. Код S–CeO_{2-y} узорка можемо приметити веома изражен нагиб рефлексионе траке и пораст рефлективности у нискофреквентном делу спектра. Овакво понашање указује да код овог узорка постоји расејање инфрацрвеног зрачења на слободним носиоцима наелектрисања [79], док слично понашање није примећено за остала два узорка.

4.3.2 Утицај средње величине кристалита на рефлексионе спектре CeO_{2-y} нанокристала

На основу резултата дифракције рендгенског зрачења установили смо да температурски третман испитиваних узорака доводи до пораста средње величине кристалита. Познато је да се вибрациона својства материјала знатно мењају са смањењем димензије кристалита (ефекат фононског ограничења о коме је било речи у поглављу 3.1.2), а да материјал постаје сличнији волуминозном кристалу са повећањем димензије кристалита.

Да би се испитао утицај повећања димензије кристалита на ИЦ спектре, узорак $S\text{-CeO}_{2-y}$, код кога су и уочене најизразитије промене у односу на ИЦ спектар монокристалa (сл. 4.20), је одгреван на $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ и $800\text{ }^{\circ}\text{C}$. На слици 4.21 приказани су спектри рефлексije $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорака у зависности од величине кристалита, заједно са спектром монокристалног узорка који је добијен на основу литературних података [21]. Из приказаних спектра можемо видети да се ИЦ спектри температурски третираних и не третираног $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорка разликују. Рефлексиони спектри указују на постепену трансформацију материјала из нано у поликристални, и у потпуној су сагласности са добијеним резултатима Раман спектроскопије. Такође се може уочити да расејање на слободним носиоцима (Друдеов реп на нижим фреквенцијама) ишчезава из спектра за кристалите веће од 4 nm .

Веома интересантну појаву у спектру узорка са величином кристалита од 44 nm ($800\text{ }^{\circ}\text{C}$) представља чињеница да је рефлексиона трака и даље поцепана на два широка мода, што значи да је још увек присутна локална неуређеност церијумове решетке која и доводи до укидања дегенерације F_{2u} мода.



Слика 4.21. ИЦ рефлексиони спектри калцинисаних $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорака заједно са спектром монокристалног узорка.

Ово је на први поглед у супротности са Раман мерењима где смо видели да се концентрација кисеоничних ваканција смањује са температурским третманом. Раман методом се детектују кисеоничне ваканције које су концентрисане претежно у површинском слоју, а са порастом величине кристалита однос специфичне површине према запремини материјала се смањује. Очигледно је да са процесом одгревања кисеоничне ваканције не ишчезавају из решетке церијум диоксида, већ долази до њихове реорганизације у линијске дефекте или кластере [83, 84] па локални Раман модови који потичу од $M^{3+} - V_0$ комплекса ишчезавају.

4.3.3 Плазмон-фонон интеракција у чистом и Nd –допираним SeO_{2-y} нанокристалима

Поредећи рефлексионе спектре за монокристални и нанокристални узорак (слика 4.21) утврдили смо да су фононски модови код нанокристалног узорака знатно пригушени и да се појављује електронски допринос рефлективности у виду Друдеовог репа на нижим фреквенцијама. Повећање концентрације електрона у SeO_{2-y} нанокристалима потиче од формирања кисеоничних ваканција, при чему се у почетку електрони локализују на празним Се $4f^0$ орбиталама. У случају када је концентрација кисеоничних ваканција довољно велика, електрони теже да се локализују не само на Се $4f^0$ орбиталама већ и на кисеоничним ваканцијама, при чему се понашају као слободни носиоци наелектрисања. Ови електрони имају значајан утицај на особине фонона и рефлексионе спектре.

За мале концентрације слободних носилаца n_e , електрони не интерагују међу собом због великог средњег растојања међу њима. Расејање електромагнетног зрачења је у овом случају некохерентно и не долази до екранирања фононских модова [42].

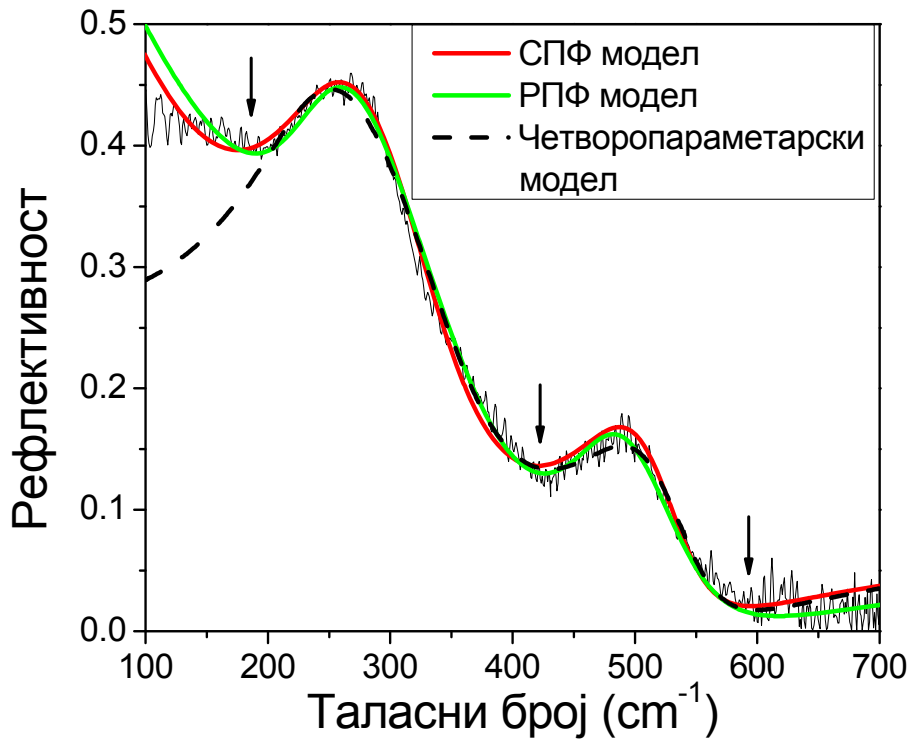
Са порастом концентрације n_e долази до појаве колективних осцилација електрона односно појаве плазмона у рефлексивним спектрима испитиваног материјала. За велике концентрације n_e , плазмонски допринос постаје изражен, узрокујући знатно пригушење фононских модова [42]. Екранирање фононских модова слободним носиоцима и појава Друдеовог репа указује на постојање плазмон-фонон интеракције у нанокристалима $S-CeO_{2-y}$ узорка.

ИЦ рефлексивни спектар $S-CeO_{2-y}$ узорка је анализиран применом два модела за плазмон-фонон интеракцију. СПФ модел, дат једначином (3.24), омогућује да се одреде фреквенције и пригушења спрегнутих плазмон-фонон модова, док РПФ модел, дат једначином (3.25), омогућава да се одреде параметри распрегнутих LO плазмонских и фононских модова. Ови модели су комбиновани са Бругемановом апроксимацијом ефективне средине (израз (3.28)) са циљем да се на одговарајући начин урачуна утицај порозности материјала на рефлексивне ИЦ спектре. У анализи рефлексивних спектра је такође примењен и четворопараметарски модел (израз (3.19)) за анализу диелектричне функције којим се урачунавају само вибрације решетке. Нумеричко моделовање експерименталних спектра је извршено коришћењем израза за теоријски рефлексивни спектар (израз (3.29)), што је описано у поглављу 3.2.2.3. Разлика између експерименталног (R_{exp}) и теоријског (R_{calc}) спектра одређује грешку нумеричког фита:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_i^N (R_{i,exp} - R_{i,calc})^2, \quad (3.37)$$

где је N укупан број експерименталних тачака. Процедура нумеричког моделовања је понављана док вредност израза (3.37) није минимализована.

На слици 4.22 је приказан рефлексивни спектар нанокристалног $S-CeO_{2-y}$ узорка заједно са теоријским кривама добијеним на основу четворопараметарског модела (испрекидана крива) и модела за плазмон-фонон интеракцију (СПФ и РПФ модел, црвена и плава крива). ИЦ рефлексивни спектри су фитовани са два осцилатора услед уоченог цепања рефлексивне траке. У СПФ и РПФ моделима се варирао удео материјала f_M , док је вредност диелектричне константе на високим фреквенцијама $\epsilon_\infty = 4$ била иста за све моделе.



Слика 4.22. ИЦ рефлексиони спектар нанокристалног S–CeO_{2-y} узорка заједно са теоријским кривама добијеним на основу четворопараметарског модела (испрекидана крива), СПФ и РПФ модела.

Са слике 4.22 је очигледно да четворопараметарски модел не даје добро слагање са експерименталним спектром у области фреквенција мањим од 200 cm⁻¹, где је допринос слободних носилаца најочигледнији. Због тога су примењени СПФ и РПФ модели који урачунавају плазмон-фонон интеракцију у нанокристалима CeO_{2-y}. Као што се може видети на основу слике 4.22 оба модела за плазмон фонон интеракцију пружају добро слагање са експерименталним резултатима и не постоји значајна разлика у квалитету фита између ова два модела.

Плазма-фонон интеракција је проучавана применом СПФ модела, који се у случају нанокристалног церијум диоксида заснива на спрезању једног плазмона са два LO фонона. У овом случају једначина (3.25) постаје [44]:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_\infty \frac{(\omega^2 - \omega_{lo1}^2 + i\omega\gamma_{lo1})(\omega^2 - \omega_{lo2}^2 + i\omega\gamma_{lo2})(\omega^2 - \omega_{lo3}^2 + i\omega\gamma_{lo3})}{\omega(\omega + i\gamma_p)(\omega^2 - \omega_{to1}^2 + i\omega\gamma_{to1})(\omega^2 - \omega_{to2}^2 + i\omega\gamma_{to2})}. \quad (4.9)$$

На основу овог модела је познато да се минимуми у рефлексионим спектрима појављују у околини ω_{jlo} ($j=1-3$) фреквенција (стрелице на слици 4.24), при чему се спрезање између плазмона и фонона манифестује као појава додатног лонгитудиналног плазмон-фонон мода (ω_{lo3}) на око 200 cm^{-1} .

На основу СПФ модела, плазма фреквенција се одређује из једначине [44]:

$$\omega_p = \frac{\omega_{lo1}\omega_{lo2}\omega_{lo3}}{\omega_{to1}\omega_{to2}}. \quad (4.10)$$

Фреквенције спрегнутих модова се добијају стављајући $\varepsilon_M = 0$ у једначини (4.9) [44]:

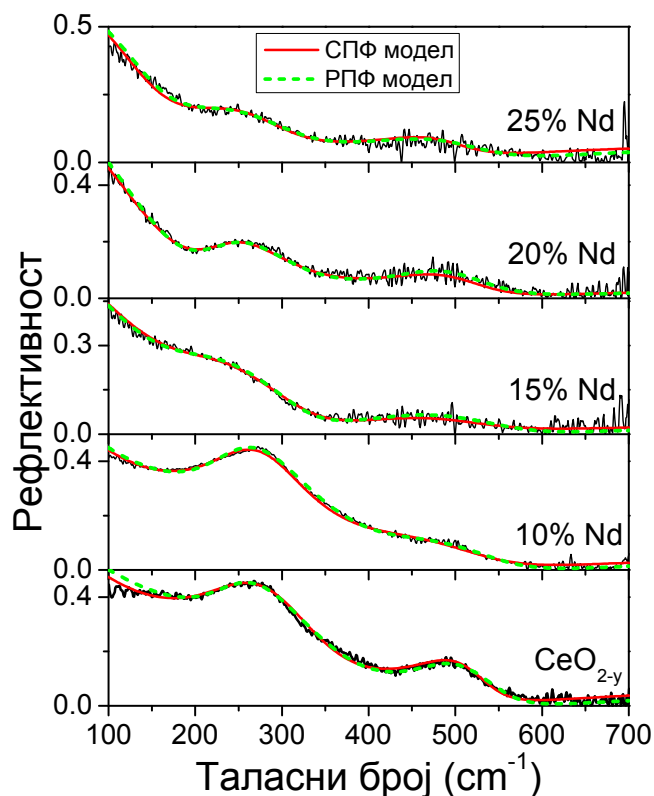
$$\Omega_{jlo} = \sqrt{\omega_{jlo}^2 + \frac{1}{4}\gamma_{jlo}^2}. \quad (4.11)$$

Нумерички параметри који дају најбоље слагање теоријске криве са експерименталним резултатима за S–CeO_{2-y} узорак су представљени у табели 4.2 за СПФ модел, док су најбољи параметри фита одређени из РПФ модела дати у табели 4.3. Вредности за грешку фита су такође дате у табелама 4.2 и 4.3. Нумеричке вредности за плазма фреквенцију и спрегнуте плазмон-фонон модове, израчунате на основу релација (4.10) и (4.11) су приказане у табели 4.4. На основу параметара фита за S–CeO_{2-y} узорак запажа се да су својствене фреквенције спрегнутих (ω_{lo1} и ω_{lo2}) плазмон-ЛО фононских модова померене ка већим вредностима у односу на распрегнуте ЛО фононске фреквенције (ω_{LO1} и ω_{LO2}). Померање фреквенције ка већим вредностима и пораст параметара пригушења фононских модова се може приписати јакој плазмон-фонон интеракцији. Одговарајуће фреквенције ТО модова су практично не промењене што указује да ТО модови не осећају плазмон-фонон интеракцију, што је и очекивано.

Надаље је испитиван утицај допирања на плазмон-фонон интеракцију. Као пример су разматрани спектри CeO_{2-y} узорака допираних са Nd елементима (10% – 25% Nd). На слици 4.23, приказани су рефлексионни спектри за нанокристалне узорке допирани са Nd елементима, заједно са нумеричким кривама добијеним на основу СПФ и РПФ модела. Параметри добијени из нумеричког моделовања експерименталних резултата дати су у табелама 4.2 и 4.3.

Приликом фитовања са СПФ и РПФ моделима узет је удео материјала f_M чије су вредности у директној сагласности са мерењима специфичне површине ($S_{\text{ВЕТ}}$) ових узорака [85]. На основу мерења порозности ових узорака [85] је утврђено да допирање Nd јонима до 20% доводи до повећања порозности. Једино код узорка допираног са 25% Nd долази до смањења порозности. Потребно је напоменути да повећање порозности такође утиче на смањење рефлективности у чистом и допираним нанокристалним узорцима CeO_{2-y} , у поређењу са спектром за монокристални узорак на слици 4.21.

Са слике 4.23 се види да са порастом концентрације допанта долази до израженог пригушења фононских модова. За концентрације допанта веће од 10% појављује се пораст рефлексије у нискофреквентном делу спектра, у виду Друдеовог репа. Присуство слободних носилаца наелектрисања се може објаснити ако узмемо у обзир да са порастом концентрације Nd јона у решетки CeO_{2-y} расте и концентрација кисеоничних ваканција.



Слика 4.23. Рефлексиони спектри у далекој ИЦ области за Nd допиране узорке заједно са нумеричким кривама добијеним из СПФ и РПФ модела.

Табела 4.2. Вредности параметара добијених фитовањем са СПФ моделом.
Вредности за грешке су приказане у загради.

Узорак	f_M (± 0.03)	γ_P (± 10)	ω_{to1} (± 5)	γ_{to1} (± 10)	ω_{lo1} (± 5)	γ_{lo1} (± 15)	ω_{to2} (± 5)	γ_{to2} (± 10)	ω_{lo2} (± 5)	γ_{lo2} (± 15)	ω_{lo3} (± 5)	γ_{lo3} (± 15)	χ^2
CeO _{2-y}	0.8	210	248	120	370	155	492	105	545	75	210	290	0.0012
10%Nd	0.72	208	248	107	360	180	480	250	549	150	210	290	0.0013
15%Nd	0.61	118	240	176	336	110	477	210	552	190	185	205	0.001
20%Nd	0.56	90	244	95	343	165	480	130	546	110	193	108	0.0023
25%Nd	0.81	130	245	175	332	159	485	180	546	150	173	120	0.0041

Табела 4.3. Вредности параметара добијених фитовањем са РПФ моделом.
Вредности за грешке су приказане у загради.

Узорак	f_M (± 0.03)	ω_P (± 5)	γ_P (± 15)	γ_0 (± 15)	ω_{TO1} (± 5)	γ_{TO1} (± 10)	ω_{LO1} (± 5)	γ_{LO1} (± 15)	ω_{TO2} (± 5)	γ_{TO2} (± 10)	ω_{LO2} (± 5)	γ_{LO2} (± 15)	χ^2
CeO _{2-y}	0.8	450	360	330	245	100	300	45	479	100	505	75	0.0017
10%Nd	0.72	440	360	330	243	98	319	25	477	195	500	145	0.0015
15%Nd	0.61	315	289	151	243	190	273	78	475	190	515	110	0.001
20%Nd	0.56	310	180	83	246	97	299	110	475	110	515	107	0.0021
25%Nd	0.81	238	140	103	249	148	290	145	480	130	509	115	0.0042

Табела 4.4. Израчунате вредности плазма фреквенције и фреквенција спрегнутих плазмон- LO фононских мода. Вредности за грешке су приказане у загради.

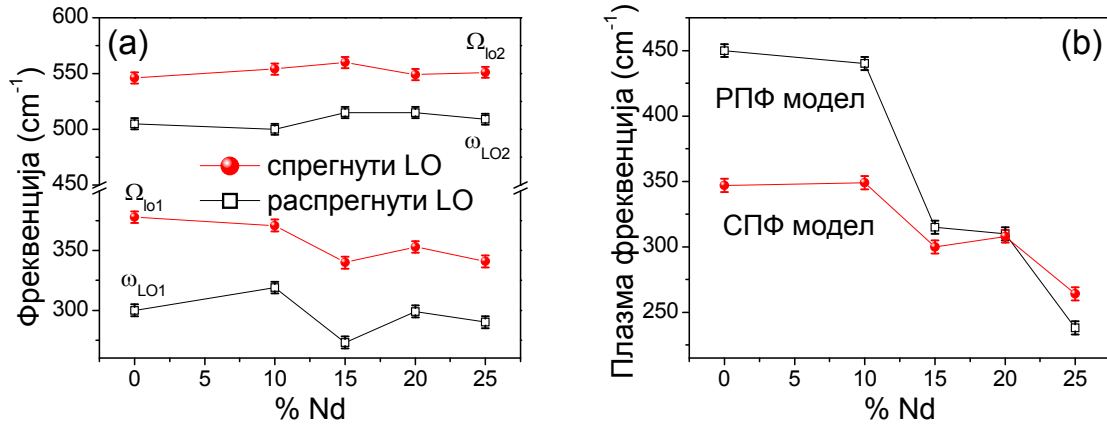
Узорак	ω_P (± 5)	Ω_{lo1} (± 5)	Ω_{lo2} (± 5)
CeO _{2-y}	347	378	546
10%Nd	349	371	554
15%Nd	300	340	560
20%Nd	308	353	549
25%Nd	264	341	551

Према резултатима Хана и сарадника [28] за нестехиометријски церијум диоксид, са порастом концентрације ваканција расте и концентрација електрона који су локализовани у близини ваканције, што доводи до формирања дефектних електронских стања у виду различитих типова F центара [86]. Ови електрони нису чврсто везани за ваканцију, већ се понашају као слободни носиоци наелектрисања. Такође, према радовима Чена (Chen) и Ванга (Wang) [87] је потврђено да у Nd допираним ZnO наножицама, формирање ваканција у близини Nd јона може да узрокује пораст концентрације слободних (делокализованих) носилаца наелектрисања. У раду Чоудрија и сарадника [88] је показано, на основу Холових мерења, да допирање нанопрехова церијум диоксида са Nd јонима доводи до повећања слободних носилаца наелектрисања. Повећана концентрација слободних носилаца наелектрисања узрокује и повећање вредности енергетског процепа услед Бурнштајн-Мосовог (Burstein-Moss) ефекта. Наведени радови јасно потврђују наше експерименталне резултате да плазмон-фонон интеракција расте са допирањем Nd елементима.

Анализом података из табела 4.2 и 4.3, може се истаћи да се фреквенције ТО модова не мењају услед допирања, док су фреквенције спрегнутих плазмон-ЛО фононских модова (ω_{lo1} и ω_{lo2}) померене ка вишим фреквенцијама у односу на несспрегнуте ЛО модове (ω_{LO1} и ω_{LO2}). Такође се може приметити да су вредности пригушења γ_{lo1} знатно веће код допираних узорака.

На слици 4.24 (а) приказана је зависност својствених фреквенција спрегнутих плазмон-фононских модова (Ω_{lo1} и Ω_{lo2}) и распрегнутих ЛО модова (ω_{LO1} и ω_{LO2}), од концентрације Nd допанта. Са слике 4.26 (а) може се видети да су спрегнути модови померени ка већим фреквенцијама. Пошто је плазма фреквенција у допираним узорцима много ближа фреквенцији Ω_{lo1} мода у односу на Ω_{lo2} мод (табела 4.4), очекује се јаче спрезање плазмона са Ω_{lo1} модом. Уочено смањење фреквенције Ω_{lo1} мода са порастом концентрације допанта указује на јаче спрезање овог мода са плазмоном. На слици 4.24 (б) је приказана промена плазма фреквенције ω_P са концентрацијом допанта, одређена на основу СПФ и РПФ модела. Плазма фреквенција за СПФ модел је израчуната на основу (4.10). Као што можемо видети са слике 4.24 (б) оба модела дају исто понашање плазма фреквенције.

Плазма фреквенција се помера ка нижим вредностима како расте концентрација Nd јона. Пригушења плазме такође опадају, што се нарочито јасно види из параметара добијених из РПФ модела.



Слика 4.24. (а) Промена фреквенције спрегнутих и распрегнутих LO модова и (б) промена плазма фреквенције са концентрацијом Nd допанта, израчуната на основу СПФ и РПФ модела.

Слично понашање плазма фреквенције са допирањем је детектовано у кристалним и аморфним GaAs полупроводницима [89] када се појављује металична фаза у овим материјалима.

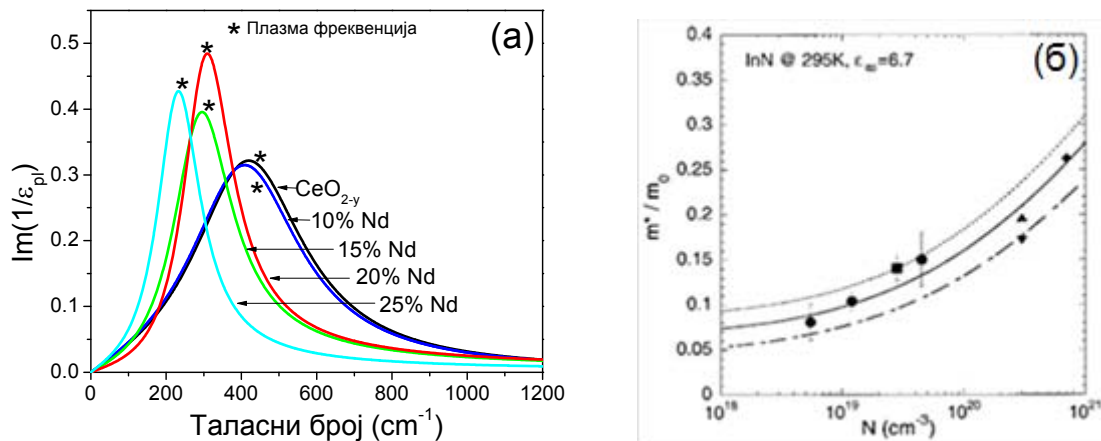
Анализом односа γ_p/ω_p из табеле 4.3 могу се добити информације о степену пригушености плазмонског мода. У случају кад је $\gamma_p/\omega_p > 1/\sqrt{2}$, плазмонски мод је веома пригушен и овакво понашање је карактеристично за проводне оксиде, а посебно купрате [42]. Вредности односа γ_p/ω_p за чист и CeO_{2-y} узорке допирани до 15% Nd указују да је плазмонски мод веома пригушен слично купратима. Са даљим повећањем концентрације допанта (20% и 25% Nd) однос γ_p/ω_p опада ($\gamma_p/\omega_p \sim 0.5$) што је карактеристично за прелаз из полупроводног у металично стање [42].

Диелектрична функција плазмона, према двоструко пригушеном Друденовом моделу (3.23), изражава се у облику [42]:

$$\varepsilon_{pl} = \varepsilon_{\infty} \left(1 - \frac{\omega_p^2 + i(\gamma_p - \gamma_0)\omega}{\omega(\omega - i\gamma_0)} \right) \quad (4.11)$$

Структура распрегнутог плазмонског мода се одређује на основу имагинарног дела инверзне диелектричне функције ($\text{Im}(1/\varepsilon_{pl})$).

Структура распрегнутог плазмонског мода у зависности од концентрације Nd допанта је приказана на слици 4.25 (а), где су вредности плазма фреквенције (табела 4.3) означене са *. На основу слике 4.25 (а) може се запазити да допирање са Nd јонима доводи до помераја плазмонског мода ка нижим енергијама. Сличан ефекат је детектован у перовскитним оксидима као што су $\text{BaPb}_{1-x}\text{Bi}_x\text{O}_3$ [90] и $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_3$ [91] када се у овим материјалима дешава прелаз из полупроводног у металично стање.

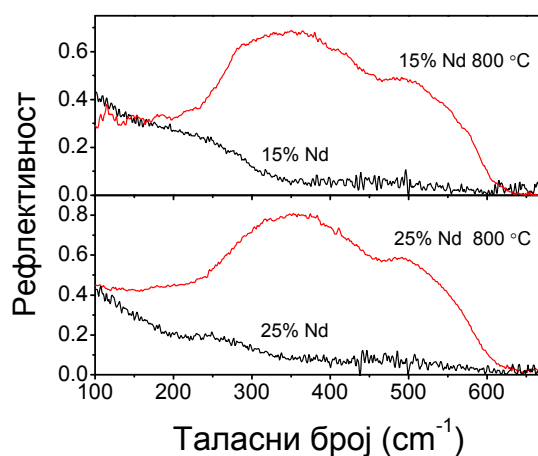


Слика 4.25. (а) Структура распрегнутог плазмонског мода у чистом и Nd допираним узорцима. Положаји плазма фреквенције су означени са *. (б) Промена ефективне масе електрона са повећањем концентрације носилаца наелектрисања, при прелазу у металично стање код InN [92].

Узимајући у обзир да је плазма фреквенција пропорционална $\omega_p \sim n_e / (\epsilon_\infty m^*)$, где је n_e концентрација слободних носилаца наелектрисања а m^* ефективна маса електрона, као и да се вредности ϵ_∞ нису мењале код допираних узорака, може се закључити да допирање не утиче само на концентрацију већ и на ефективну масу електрона. Понашање плазма фреквенције указује да ефективна маса електрона расте са допирањем што је карактеристично за системе код којих долази до прелаза из полупроводног у металично стање, као што је InN [92], што је приказано на слици 4.25 (б). На основу приказаних резултата види се да повећање концентрације слободних носилаца наелектрисања приликом прелаза у металично стање, доводи до пораста ефективне масе.

Добијени резултати су такође у сагласности са литературним резултатима за танке филмове оксидних материјала као што је $\text{Ba}_{1-x}\text{K}_x\text{O}_3$ код кога се n/m^* однос смањује са порастом концентрације наелектрисања при прелазу из полупроводног у металично стање [91].

Са циљем да проверимо како се мења плазмон-фонон интеракција приликом температурског третмана, узорци допирани са 15% и 25% Nd су калцинисани на 800 °C. Инфрацрвени рефлексioni спектри температурски третираних узорака заједно са одговарајућим некалцинисаним узорцима су приказани на слици 4.26. Као што можемо видети, ИЦ спектри калцинисаних узорака су веома слични спектру за монокристални узорак са слике 4.19. Плазмонски допринос је нестао из спектра док се фреквенције ТО (LO) модова приближавају вредности за монокристални узорак. Ишчезавање Друдеовог репа је очекивано, ако узмемо у обзир да са температурским третманом у ваздуху, ефекти везани за наноструктурну природу ових узорака нестају, што је праћено смањењем концентрације дефектних стања која потичу од F-центра и слободних носилаца наелектрисања.



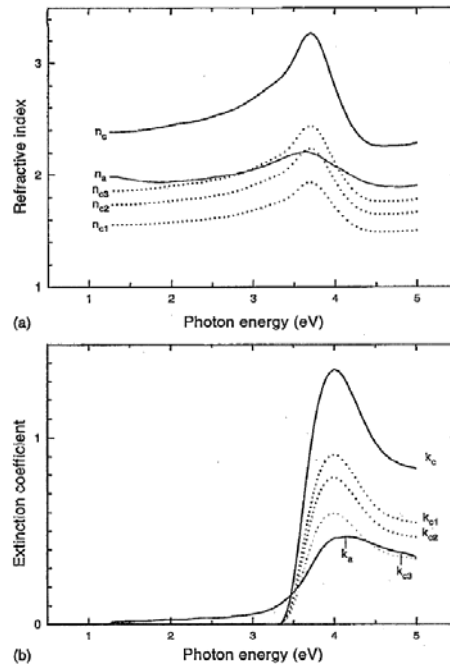
Слика 4.26. ИЦ рефлексioni спектри нетретираних и температурски третираних 15% и 25% Nd допираних узорака.

Из свега изложеног можемо закључити да допирање Nd јонима утиче на пораст плазмон-фонон интеракције, што за веће концентрације допанта ($\geq 15\%$ Nd) доводи до прелазу из полупроводног у металично стање. Температурски третман у ваздуху узрокује нестанак плазмонског доприноса, при чему ИЦ спектри испитиваних узорака све више личе на ИЦ спектар монокристалног узорка.

4.4 Анализа оптичких својстава чистих и допираних CeO_{2-y} нанокристала методом спектроскопске елипсометрије

Оптичка својства церијум диоксида изучавају се експериментално дуги низ година, различитим спектроскопским техникама као што су апсорпционе [93] и рефлексione [21, 94] технике, техника дифузне рефлектанце [95, 96] и спектроскопска елипсометрија [22, 97, 98]. Развој наноструктурних материјала као што су танки филмови, квантне наноструктуре, наножице и нанокристали довео је до усавршавања експерименталних техника попут спектроскопске елипсометрије. Ова техника се успешно примењује за испитивање оптичких својстава полупроводничких, металних и суперпроводничких наноматеријала. Спектроскопском елипсометријом се одређују основне оптичке константе материјала као што су индекс преламања, коефицијент екстинкције, коефицијент апсорпције, диелектрична функција, оптичка проводност, енергетски процеп, а могуће је одредити и физичку структуру посматраног материјала као што је дебљина и број слојева.

На слици 4.27, приказани су литературни спектри (а) индекса преламања и (б) коефицијента екстинкције за кристалне и аморфне филмове CeO_2 [98], добијених методом спектроскопске елипсометрије. У овим спектрима можемо уочити изражен пик на 4 eV који се приписује међузонском електронском прелазу из валентне O $2p$ зоне у доњи део проводне зоне коју сачињавају Ce $4f$ празна стања [21, 22, 95]. Празна $4f^0$ стања су смештена изнад Фермијевог нивоа. Процеп између $4f^0$ стања и валентне зоне се у литератури назива оптички процеп и његова вредност је око 3.6 eV [98]. Треба нагласити да је у оптичким спектрима доминантан O $2p \rightarrow$ Ce $4f$ прелаз, а затим прелаз из валентне O $2p$ зоне у горњи део проводне зоне (Ce $5d$ стања) који одговара процепу на око 6 eV [21, 22].



Слика 4.27. Спектри (а) индекса преламања и (б) коефицијента екстинкције за кристални и аморфни филм CeO_2 [96].

Као директан резултат елипсометријских мерења добијају се углови ψ и Δ на основу којих се одређује комплексна рефлектанца ρ (основна једначина елипсометрије (3.41)), а затим и псеудодиелектрична функција $\langle \epsilon(E) \rangle$ (3.49). У случају CeO_{2-y} нанокристала, псеудодиелектрична функција је одређена на основу двофазног модела (ваздух/ CeO_{2-y} нанокристали) који претпоставља да светлост пада на границу две површине од којих је једна ваздух а друга испитивани материјал. На основу псеудодиелектричне функције могуће је одредити основне оптичке параметре материјала као што су индекс преламања и коефицијент екстинкције, користећи релације [48]:

$$\langle \epsilon \rangle = \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n + ik)^2 \quad (4.11)$$

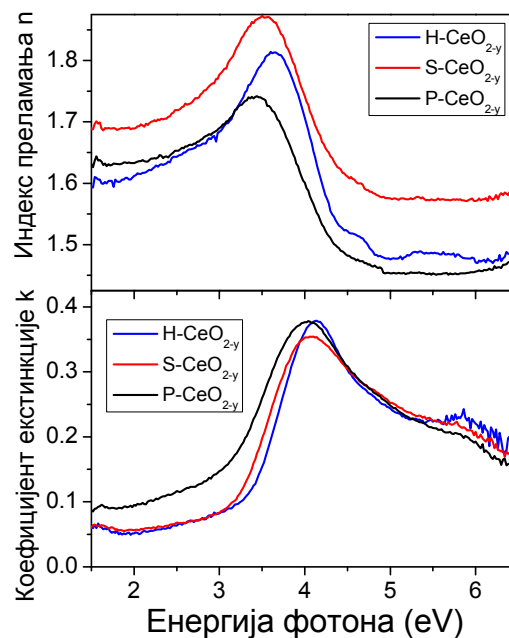
$$\epsilon_1 = n^2 - k^2 ; \quad \epsilon_2 = 2nk \quad (4.12)$$

$$n = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} + \epsilon_1}{2}} ; \quad k = \sqrt{\frac{\sqrt{\epsilon_1^2 + \epsilon_2^2} - \epsilon_1}{2}} \quad (4.13)$$

4.4.1 Анализа енергетског процепа CeO_{2-y} нанокристала елипсометријским моделима

У овом поглављу ће се разматрати понашање енергетског процепа CeO_{2-y} нанокристала који су синтетисани различитим методама. Анализа имагинарног дела диелектричне функције је извршена коришћењем три модела за одређивање енергетског процепа CeO_{2-y} нанокристала од којих се по први пут применио и модел који урачунава присуство дефектних стања и њихов утицај на вредности енергетског процепа [100].

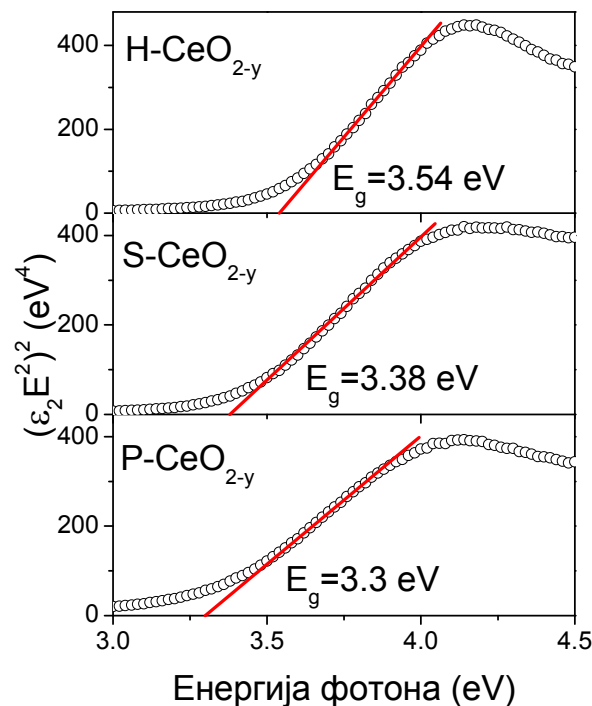
На слици 4.28 су приказани оптички спектри индекса преламања и коефицијента екстинкције за H- CeO_{2-y} , S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорке, у видљивој и ултраљубичастој области (1.5 eV–6.5 eV). У спектрима коефицијента екстинкције је доминантан пик на око 4 eV који одговара O 2p-Ce 4f прелазу из валентне у проводну зону, у складу са резултатима приказаним на слици 4.27. Такође у истим спектрима можемо уочити још један, блаже изражен пик, на око 6 eV, који се приписује O 2p-Ce 5d међузонском прелазу [21, 22].



Слика 4.28. Спектри индекса преламања и коефицијента екстинкције за H- CeO_{2-y} , S- CeO_{2-y} и P- CeO_{2-y} узорке.

Након одређених оптичких дисперзија $n(E)$ и $k(E)$, анализирани су спектри реалног и имагинарног дела диелектричне функције ($\epsilon_1(E)$ и $\epsilon_2(E)$) са циљем да се нумеричким моделовањем експерименталних података израчунају вредности енергетског процепа и одреди утицај дефектних стања на оптичка својства нанокристала CeO_{2-y} .

Нумеричко моделовање експерименталних спектра на основу Тауцовог модела (3.51), приказано је на слици 4.29 за H– CeO_{2-y} , S– CeO_{2-y} и P– CeO_{2-y} узорке. Тауцов модел се користи за одређивање директног тако и индиректног енергетског процепа. Наноструктуре на бази CeO_2 се литературно најчешће описују као материјали са директним енергетским процепом тако да се за израчунавање вредности енергетског процепа H– CeO_{2-y} , S– CeO_{2-y} и P– CeO_{2-y} узорка користио Тауцов модел за директан прелаз. Вредност енергетског процепа се процењује на основу линеарног дела $(\epsilon_2 E^2)^2$ криве добијене из елипсометријских мерења на CeO_{2-y} узорцима. Овако добијене вредности енергетског процепа (E_g) су такође приказане на слици 4.28.



Слика 4.29. Одређивање директног енергетског процепа за H– CeO_{2-y} , S– CeO_{2-y} и P– CeO_{2-y} узорке, на основу Тауцовог модела.

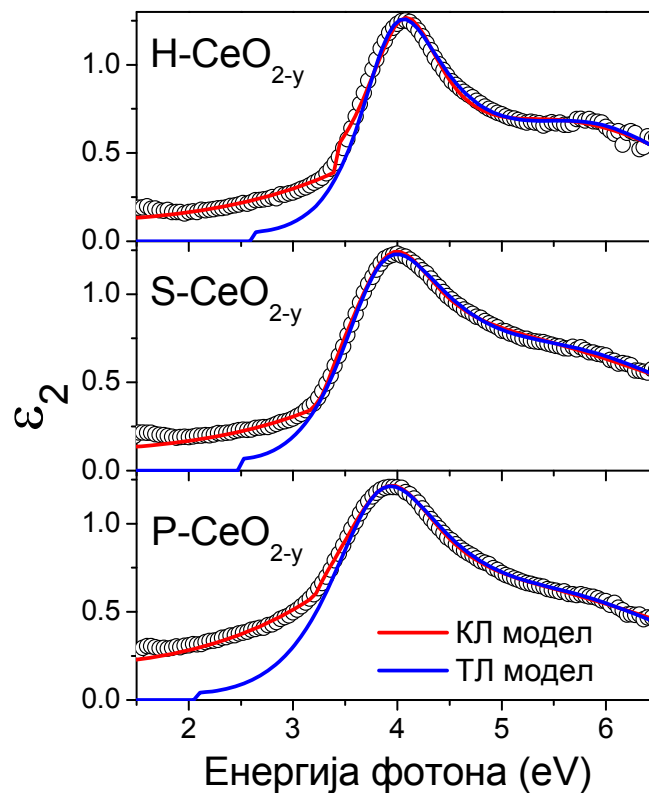
Можемо установити да P–CeO_{2-y} узорак, који има најмању величину кристалита и највећу концентрацију кисеоничних ваканција, има најмању вредност E_g. За H–CeO_{2-y} узорак добијена је вредност за E_g је доста блиска вредности за монокристални узорак, због чињенице да овај узорак има највећу величину кристалита и занемарљиву концентрацију кисеоничних ваканција. Добијене вредности E_g за S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке су ниже од вредности за монокристални узорак, што је у супротности са квантним ефектом локализације који би довео до повећања енергетског процепа са смањењем димензије кристалита. Овакво понашање указује да помак E_g ка нижим вредностима потиче од присуства Ce³⁺ јона и настанка 4f¹ попуњених стања као и знатне концентрације кисеоничних ваканција, које доводе до формирања дефектних стања у забрањеној зони узрокујући смањење вредности оптичког енергетског процепа.

Иако је Тауцов модел један од модела који се највише примењује за одређивање енергетског процепа, овај модел не узима у обзир како дефектна електронска стања унутар енергетског процепа тако и међузонске прелазе на вишим енергијама. Са циљем да пружимо бољи увид у утицај дефектних електронских стања на оптичка својства нанокристална CeO_{2-y} применили смо Тауц–Лоренцов (једначина 3.53) и Коди–Лоренцов (једначина 3.64) модел за анализу имагинарног дела диелектричне функције.

На слици 4.30 су отвореним круговима приказани експериментални спектри имагинарног дела диелектричне функције, заједно са нумеричким кривама (пуне линије) добијеним на основу ТЛ и КЛ модела, за H–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке. Нумеричко моделовање извршено је користећи два осцилатора. Параметри добијени на основу фитовања ТЛ и КЛ моделима дати су у табелама 4.5 и 4.6. Први осцилатор одговара O 2p–Ce 4f међузонском прелазу (E₀₁ ~ 4 eV), док други осцилатор одговара O 2p–Ce 5d међузонском прелазу (E₀₂ ~ 6 eV). Поређењем добијених резултата за ТЛ и КЛ моделе на слици 4.30, можемо констатовати да за ТЛ модел постоји велико одступање од експерименталних резултата за све испитиване узорке.

Главни недостатак ТЛ модела, односи се на понашање имагинарног дела диелектричне функције у области енергија нижих од енергије енергетског процепа [50].

Наиме, Тауц–Лоренцов модел предвиђа да је у делу спектра који одговара енергијама нижим од E_g , имагинарна диелектрична функција једнака нули, док се у експерименталним спектрима јасно уочава експоненцијални раст $\epsilon_2(E)$. Потребно је истаћи да се ТЛ моделом добијају најниже вредности за енергетски процеп, с обзиром да он не урачунава постојање дефектних електронских стања унутар забрањене зоне, што представља главни недостатак овог модела.



Слика 4.30. Имагинарни део диелектричне функције (симболи) заједно са теоријским кривама добијеним из Тауц–Лоренцовог (плава линија) и Коди Лоренцовог (црвена линија) модела, за H–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке.

Табела 4.5. Нумеричке вредности параметара добијених моделовањем експерименталних спектра, за Н–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке, користећи Тауц-Лоренцов модел.

	E _g	A ₀₁	E ₀₁	Γ ₀₁	A ₀₂	E ₀₂	Γ ₀₂
H–CeO _{2-y}	2.6	9.7	3.95	1.05	1.2	6.05	2.5
S–CeO _{2-y}	2.5	11.1	3.82	1.33	1.36	6.05	3.2
P–CeO _{2-y}	2.1	7.5	3.82	1.45	1.1	5.95	3.1

Табела 4.6. Нумеричке вредности параметара добијених моделовањем експерименталних спектра, за Н–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке, користећи Коди-Лоренцов модел.

	E _g	E ₁	E _t	E _U	E _P	A ₀₁	E ₀₁	Γ ₀₁	A ₀₂	E ₀₂	Γ ₀₂
H–CeO _{2-y}	3.55	0.91	3.41	1.13	0.0001	0.91	4.09	0.94	2.02	5.95	3.41
S–CeO _{2-y}	3.2	0.45	3.18	1.39	0.2	0.87	3.97	1.12	3.09	5.72	5
P–CeO _{2-y}	3.1	0.67	3.2	1.48	0.045	1.15	3.96	1.32	2.16	5.8	4.42

У наноматеријалима, појава дефектних стања се у области енергија мањих од енергетског процепа (тзв. област Урбахових репова) може успешно описати Урбаховим законом [52] приказаним једначином (3.58). Нанокристални CeO_{2-y} материјали са израженом нестехиометријом, имају значајну концентрацију кисеоничних ваканција, нарочито у површинском слоју нанокристала. Ови дефекти доводе до формирања локализованих стања унутар енергетског процепа мењајући електронску структуру материјала. Патсалас и сарадници [22] су предложили да Урбахови апсорпциони репови у церијум диоксиду потичу од дефектних стања насталих формирањем кисеоничних ваканција. Због тога је примењен по први пут у анализи оптичких својстава нанокристалног CeO_{2-y} КЛ модел [100], јер представља побољшану модификацију Тауц-Лоренцовог модела и урачунава доприносе Урбахових стања.

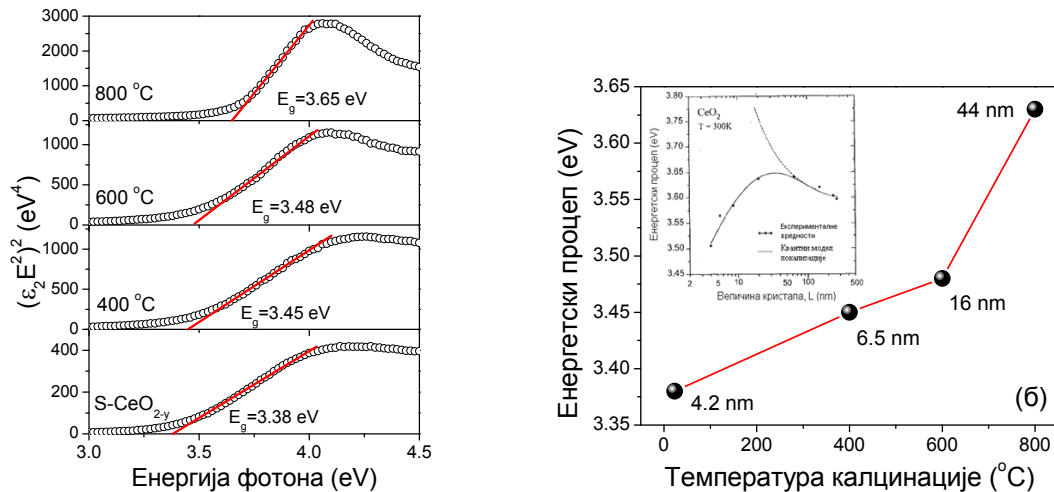
Као што се види са слике 4.30, КЛ модел отклања недостатке ТЛ модела и у делу спектра који одговара енергијама нижим од E_g постиже се добро слагање између теоријског модела и експерименталних резултата.

На основу података из табеле 4.6 и резултата Раман спектроскопије можемо приметити да је вредност Урбахове енергије (E_u), дате изразом (3.59), директно повезана са концентрацијом кисеоничних ваканција у синтетисаним узорцима. За $P\text{-CeO}_{2-y}$ узорак имамо највећу концентрацију ваканција (видети Раман мерења) и највећу вредност Урбахове енергије, док за $H\text{-CeO}_{2-y}$ узорак са најмањом концентрацијом ваканција имамо најмању вредност E_u .

4.4.2 Утицај температурског третмана на енергетски процес нанокристала CeO_{2-y}

Надаље је испитиван утицај температуре на енергетски процес нанокристала CeO_{2-y} . Као пример је послужио узорак $S\text{-CeO}_{2-y}$ који је постепено одгреван на температурама од $400\text{ }^\circ\text{C}$ до $800\text{ }^\circ\text{C}$. Одређивање E_g Тауцовим моделом за директни прелаз, приказано је на слици 4.31 (а) за калцинисане $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорке. Експерименталне вредности су приказане круговима док су линеарни фитови приказани пуним линијама. Вредности за енергетске процепе, добијене из линеарног фита, такође су приказане на слици 4.31 (а). Израчунате вредности енергетског процепа као и његово понашање при одгревању су упоређене са резултатима из референце [32]. На слици 4.31 (б) приказана је промена енергетског процепа за температурски третиране $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорке. У инсету слике 4.31 (б) је приказана промена E_g од величине кристалита преузета из рада Косацког и аутора [32]. На основу презентованих резултата можемо видети да је постигнуто добро слагање са литературним подацима, имајући у виду да вредност E_g расте са повећањем температуре калцинације односно димензије нанокристала.

Код узорка калцинисаног на $800\text{ }^\circ\text{C}$ (узорак са највећом величином кристалита $D=44\text{ nm}$) енергетски процес достиже вредност за монокристални CeO_2 (3.63 eV) [98]. На основу резултата Раман спектроскопије смо установили да са порастом величине кристалита долази до смањења концентрације кисеоничних ваканција и Ce^{3+} јона, због чега утицај дефектних стања слаби док ефекти квантне локализације постају доминантни и доводе до повећања енергетског процепа.

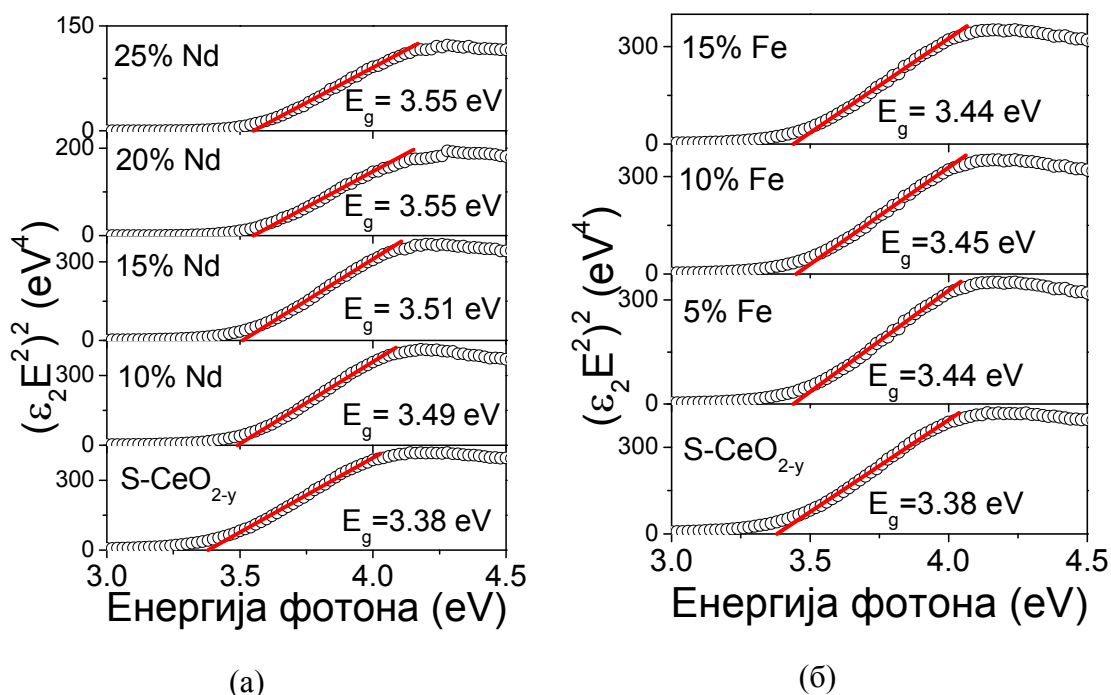


Слика 4.31. (а) Одређивање директног енергетског процепа температурски третираних S–CeO_{2-y} узорака, користећи Тауцов модел и (б) Промена енергетског процеп са температуром калцинације (димензије кристалита). У инсету слике приказана је промена енергетског процеп са величином кристала преузета из референце [32].

Повезивањем резултата спектроскопске елипсометрије са параметрима синтезе наноматеријала можемо доћи до закључка да се енергетски процеп у церијум диоксиду може на једноставан начин контролисати како процесом синтезе тако и температурским третманом. Уочено понашање енергетског процеп чини ове материјале погодним за примену у технологији оптичких превлака [13] и блокатора UV зрачења [14].

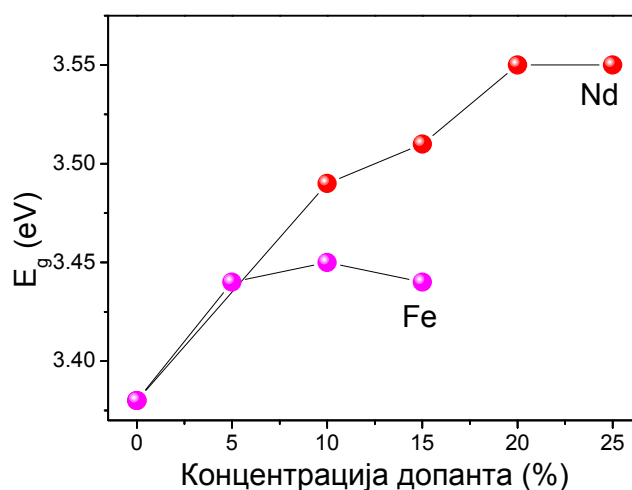
4.4.3 Утицај допирања на енергетски процеп CeO_{2-y} нанокристала

Утицај допирања на понашање оптичког процеп CeO_{2-y} нанокристала, испитиван је на узорцима S-CeO_{2-y} допираним са Fe и Nd елементима. Одређивање E_g вредности Тауцовим моделом за директан прелаз приказано је на слици 4.32 за (а) Nd и (б) Fe допиране CeO_{2-y} узорке. Експерименталне вредности приказане су круговима док је линеаран фит приказан пуном линијом. Израчунате вредности за енергетски процеп такође су приказане на презентованим графицима.



Слика 4.32. Одређивање вредности E_g на основу Тауцовог модела, за узорке допирание: (а) Nd и (б) Fe елементима.

Зависност E_g од концентрације Nd и Fe допаната, добијена применом Тауцовог модела, је приказана на слици 4.33. На основу приказаних резултата видимо да допирање како 3d тако и 4f елементима доводи до повећања енергетског процепа.



Слика 4.33. Промена E_g са концентрацијом допанта израчуната на основу Тауцовог модела.

Допирање са Fe доводи до благог пораста E_g чија вредност се не мења пуно за веће концентрације допанта, док вредности E_g за узорке допирани са Nd расту. Овакво понашање је супротно очекиваном. Код већине полупроводничких материјала допирањем се стварају донорски или акцепторски нивои у забрањеној зони, што резултује смањењем енергетског процепа. Ипак, у одређеним случајевима је забележено повећање E_g са допирањем, што се може објаснити Бурнштајн–Мосовим (Burnstein–Moss) ефектом [101–104]. Према овом ефекту, до повећања вредности E_g долази услед попуњавања празних електронских стања у близини Фермијевог нивоа.

Повећање вредности енергетског процепа са допирањем описује се формулом [103]:

$$\Delta E_g^{BM} = \frac{h^2}{2m_{vc}^*} (3\pi^2 n_e)^{2/3} \quad (4.16)$$

где је h Планкова константа, m_{vc}^* је ефективна маса електрона а n_e је концентрација електрона. Да би Бурнштајн–Мосов ефекат постао изражен потребно је да концентрација слободних носилаца наелектрисања у близини Фермијевог нивоа буде довољно велика да би дошло до попуњавања празних стања [102].

Појава Бурнштајн–Мосовог ефекта је већ детектована у нанокристалима церијум диоксида допираног Nd елементима [88]. Допирањем церијум диоксида са Fe и Nd елементима повећава се концентрација слободних носилаца наелектрисања, што може довести до попуњавања празних електронских стања у близини Фермијевог нивоа [88] и пораста вредности E_g .

4.4.4 Дефектна електронска стања у CeO_{2-y} нанокристалима

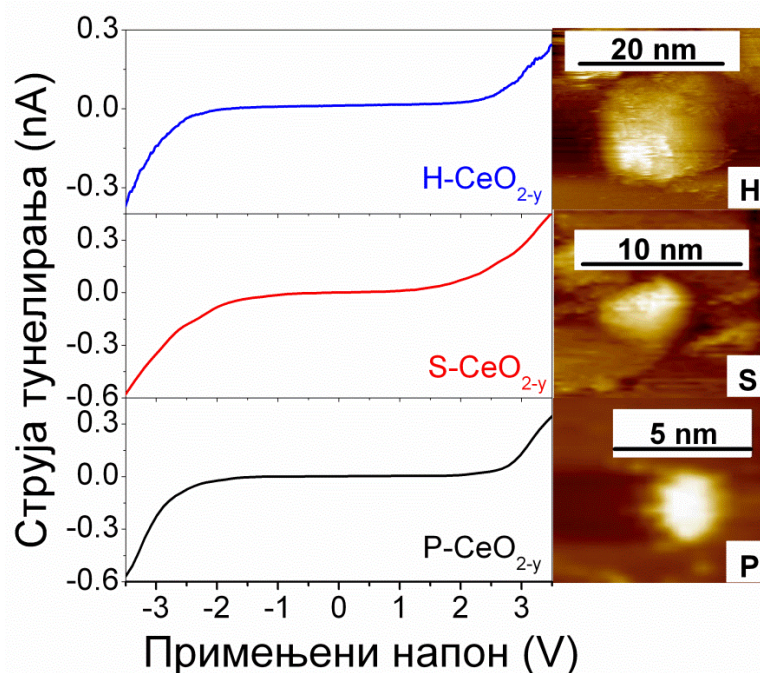
Анализом резултата спектроскопске елипсометрије уочено је да формирање кисеоничних ваканција доводи до стварања дефектних електронских стања унутар енергетског процепа.

Добијени резултати су побудили интересовање да се што прецизније одреде енергетски положаји и типови електронских стања која потичу од ових дефеката у CeO_{2-y} нанокристалима. Скенирајућа тунелска микроскопија и скенирајућа тунелска спектроскопија (STM/STS) представљају веома ефикасне експерименталну технике за карактеризацију, како атомских и молекулских структура, тако и наноматеријала. Помоћу STS мерења је могуће на директан начин испитивати електронску структуру различитих наноструктура. Мерењем промене у струји тунелирања са променом примењеног напона, између игле STM микроскопа и површине нанокристала, можемо добити информације о електронској густини стања, и утврдити присуство и положај дефектних електронских стања у енергетском процепу. Детаљнији опис експерименталне методе налази се у прилогу.

Најрепрезентативнију анализу утицаја дефектних структура у облику кисеоничних ваканција, на електронску структуру танких филмова CeO_2 , објавио је Јерач са сарадницима [27]. Он је користио методу скенирајуће тунелске спектроскопије за детекцију дефектних структура, о чему је детаљно било речи у поглављу 2.3.

Ослањајући се на закључке Јерачовог рада, да би детаљније испитали електронску структуру CeO_{2-y} нанокристала, испитивани узорци су припремљени за STM/STS мерења на следећи начин: нанокристални прах церијум диоксида је суспендован у алкохолу у односу 0.02g нанопраха према 1 ml алкохола. Дисперзија се затим ставља у ултразвучну каду 20 минута, са циљем да се елиминише утицај агломерације. Овако добијен колоид се наноси капањем на свеже припремљену површину графита (HOPG - Highly ordered pyrolytic graphite) и након сушења се уноси у микроскопску комору.

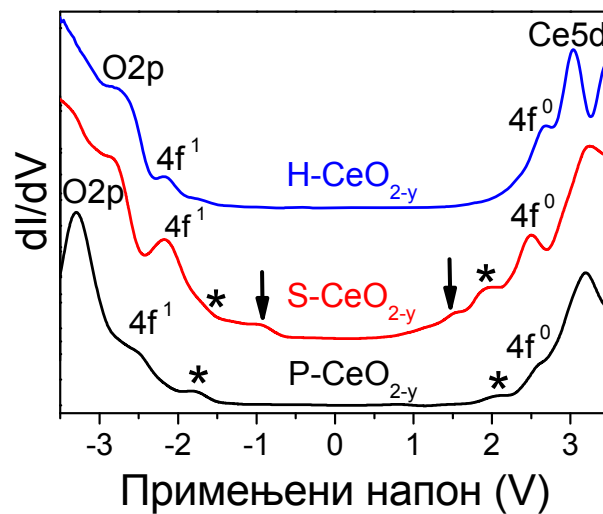
Скенирајућа тунелска микроскопија омогућава да се лоцира положај појединачних нанокристала на површини HOPG субстрата. Затим се STM игла позиционира тачно изнад испитиваног нанокристала. Применом скенирајуће тунелске сопектроскопије могуће је измерити зависност струје тунелирања од примењеног напона, између игле STM микроскопа и површине узорка. На слици 4.34 су приказане струјно напонске карактеристике за H– CeO_{2-y} , S– CeO_{2-y} и P– CeO_{2-y} узорке заједно са STM сликама индивидуалних нанокристала на којима су извршена мерења.



Слика 4.34. Зависност струје тунелирања од примењеног напона за H-CeO_{2-y} , S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорке, заједно са сликама индивидуалних нанокристала на којима су извршена мерења. Сlike су добијене на радном напону од $V_{\text{bias}} = 3$ V и струји тунелирања $I = 100\text{--}300$ pA.

Величине нанокристала, за сва три узорка са слике 4.34, су изабране тако да одговарају средњој димензији кристалита одређеној из мерења рендгенске дифракције.

На слици 4.35 су приказани спектри диференцијалне проводности (dI/dV) за H-CeO_{2-y} , S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорке. За примењен негативан преднапон добијају се информације о попуњеним електронским стањима. Најизразитије попуњено стање на -3 V (слика 4.35) представља валентну зону церијум диоксида сачињену од претежно O 2p стања [20]. Приликом формирања кисеоничних ваканција део Ce^{4+} јона се редукује у Ce^{3+} јоне, што резултује у делимичном попуњавању 4f стања. Тада се Ce 4f трака цепа на попуњена $4f^1$ и празна $4f^0$ стања. Попуњена $4f^1$ стања су детектована фотоелектронском спектроскопијом коришћењем X-зрака (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) на танким филмовима церијум диоксида, на око 1.2–1.5 eV изнад O 2p валентне зоне [105], док се у нашим нанокристалним узорцима ова стања налазе на 0.7–1 eV изнад валентне зоне.



Слика 4.35. Спектри диференцијалне проводности за H–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке. Стрелице и звездице обележавају положаје dI/dV максимума који одговарају F⁺ и F⁰ центрима.

У случају S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорка детектована су додатна стања унутар енергетског процепа церијум диоксида, која су означена са стрелицама (↓) и звездицама (*) на слици 4.35. Ова стања се налазе на -1 V (↓) и -1.5 V (*) за S–CeO_{2-y} и -1.7 V (*) за P–CeO_{2-y} узорак. Код H–CeO_{2-y} узорка нису детектована додатна електронска стања у енергетском процепу.

Према раду Јерача [27], појава два додатна стања изнад валентне зоне, у спектрима диференцијалне проводности за дефектне CeO_{2-y} филмове, могу се приписати цепању попуњених 4f¹ стања. Са друге стране теоријски прорачун Хана [28] на дефектном-нестехиометријском CeO_{2-y}, је показао да са порастом концентрације кисеоничних ваканција електрони теже да се локализују на ваканцијама, а не само на 4f стањима. Ово се манифестује даљим цепањем дефектних стања у енергетском процепу на попуњена и празна. У том случају стања изнад валентне зоне нису више чиста 4f¹ стања, већ се могу појавити и стања која потичу од електрона локализованих на ваканцијама, што доводи до настанка тзв. F центара у церијумовој решетки. Додатна дефектна електронска стања у енергетском процепу могу потицати од различитих типова F центара. Површински дефекти као што су кисеоничне ваканције могу да заробе два, један или ниједан електрон и да формирају F⁰, F⁺ и F⁺⁺ центре.

Ови типови дефеката су примећени и у осталим оксидним материјалима као што су HfO_2 [106], MgO [107], TiO_2 [108]. Мерења диференцијалне проводности на MgO су показала да различити типови F центара доводе до појаве попуњених и празних стања у енергетском процепу MgO [107]. У публикацији Ашкрабић и сарадника [86] установљено је да нанокристали церијум диоксида синтетисани SPRT и методом преципитације испољавају различита фотолуминесцентна својства која потичу од F центара. Фотолуминесцентна мерења су показала да F^+ центри доминирају у $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорку док су F^0 центри главни тип дефеката у $P\text{-CeO}_{2-y}$ узорку. Такође, мерења електронске парамагнетне резонанце су потврдила постојање F^+ дефеката само у $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорку [86]. Имајући у виду ове резултате, стања која се виде само у $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорку (означена \downarrow на слици 4.35) су приписана F^+ центрима, док су стања која се виде и у $S\text{-CeO}_{2-y}$ и у $P\text{-CeO}_{2-y}$ узорцима (означена $*$ на слици 4.35) приписана F^0 центрима.

За позитиван примећен преднапон добијају се информације о празним електронским стањима. Најизразитије празно стање на 3 V потиче од $5d$ стања која чине горњи део проводне зоне [20]. На приближно 2.5 V видимо $4f^0$ стања која чине доњи део проводне зоне. Одмах испод $4f^0$ стања имамо појаву додатних пикова за $S\text{-CeO}_{2-y}$ и $P\text{-CeO}_{2-y}$ узорке који су означени са стрелицама и звездицама на слици 4.35. Ови пикови потичу од празних стања одговарајућих F центара слично као код MgO [107]. Појава додатног празног стања које потиче од кисеоничне ваканције, на сличној енергији, је детектована у STS мерењима на ZnO наножицама [109]. Константни пораст диференцијалне проводности за $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорак, почевши од 1 V указује на постојање знатног присуства непопуњених дефектних стања. У случају $P\text{-CeO}_{2-y}$ узорка постоји једно празно стање на 2 V док за $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорак нисмо приметили додатна електронска стања испод $4f^0$ траке. Још један ефекат који доводи до појаве пикова у спектрима диференцијалне проводности је ефекат Кулонове блокаде, који се манифестује као одбојна електронска интеракција у квантним наноструктурама. Овај ефекат се манифестује као степенично понашање у $I(V)$ спектрима. Наше $I(V)$ криве су равне и јасно можемо видети одсуство Кулонове интеракције и степеничног понашања.

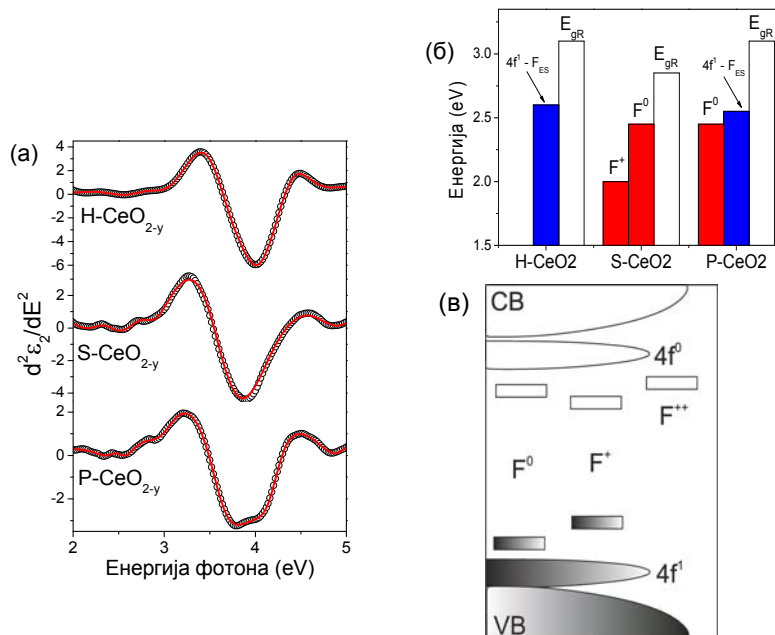
Приказани резултати су демонстрирали да се различити типови дефеката у виду F центара могу формирати у CeO_{2-y} нанокристалима, зависно од методе синтезе. Величина кристалита има значајан утицај на формирање F центара, јер код H-CeO_{2-y} узорка са највећом величином кристалита присуство дефектних стања није уочено. Код узорака са мањом величином кристалита (S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y}) формирају се различити типови F центара.

Дефектна стања која се јављају код ових узорака су анализирана и методом спектроскопске елипсометрије тј. коришћењем модела критичних тачака који се најчешће употребљава за анализу електронске структуре материјала. Са циљем да се одреди порекло дефектних стања која доводе до појаве Урбахових репова и да се још прецизније изврши карактеризација оптичких прелаза регистрованих у STS мерењима, примењен је модел критичних тачака (детаљан опис модела дат је у поглављу 3.3.3.4) приликом анализе елипсометријских спектра нанокристалних H-CeO_{2-y} , S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорака. Спектри другог извода имагинарног дела диелектричне функције (симболи) приказани су на слици 4.36 (а) заједно са нумеричким фитом (линије) користећи модел критичних тачака (формуле 3.68 и 3.69), за H-CeO_{2-y} , S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорке. Експериментални спектри су изглађени са циљем да се умањи шум настао услед диференцирања, водећи рачуна да се не промени облик спектра. Да би се објаснили уочени пикови (минимуми) у спектрима и да би се одредиле енергије оптичких прелаза коришћено је 6 критичних тачака (КТ).

Нумеричко моделовање је извршено у оквиру језгро–љуска модела за нанокристале церијум диоксида (поглавље 2.4) [29]. Према овом моделу, површински слој нанокристала је богат дефектима [29], док језгро нанокристала одговара волуминозном кристалном материјалу. Међузонски прелази који потичу од фундаменталног оптичког процепца материјала су најбоље фитовани као 3D КТ. Прелази који потичу од дефектних стања у вршинском слоју нанокристала су најбоље фитовани као 2D КТ, док су се за електронске прелази површински адсорбованог кисеоника бољи фитови добили коришћењем 1D КТ у односу на 2D КТ. Вредности ексцитонских фазних углова (φ) су добијене као параметри најбољих фитова.

Добијене вредности ϕ су нецелобројни умношци $\pi/2$ ($0^\circ \leq \phi \leq \pi/2$ за 3D КТ и $0^\circ \leq \phi \leq 3\pi/2$ за 2D КТ [54]) због изражених ексцитонских ефеката у квантним системима као што су CeO_{2-y} нанокристали. Најизраженији пик у $d^2\varepsilon_2/dE^2$ спектру на 4 eV (слика 4.36 (а)), представља оптички енергетски процеп монокристалног церијум диоксида (О 2p–Ce 4f⁰ прелаз). Овај прелаз се састоји од два стања ($^2F_{5/2}$ и $^2F_{7/2}$), који настају услед цепања 4f⁰ стања под дејством спин орбитне интеракције, због чега су коришћене две критичне тачке. Прва КТ се налази на 3.5–3.6 eV за Н–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке.

Друга критична тачка, на 4.1–4.3 eV, одговара прелазу из О 2p стања у горње $^2F_{7/2}$ стање. На основу добијених параметара можемо видети да је спин–орбитно цепање веће код испитиваних узорка ($\Delta_{SO}=0.5\text{--}0.8$ eV) у односу на монокристални узорак ($\Delta_{SO}=0.25$ eV), због јаке електронске локализације у нанокристалима [110]. О2p–Ce4f⁰ прелаз је карактеристичан за монокристални CeO₂ и стога је третиран као 3D КТ.



Слика 4.36. (а) Други извод имагинарног дела диелектричне функције (симболи) за Н–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке, заједно са нумеричким фитом (црвене линије) користећи модел критичних тачака, (б) Енергије оптичких прелаза за редуковани енергетски процеп и дефектна електронска стања и (в) Шематски приказ зонске структуре нанокристала CeO_{2-y}.

Табела 4.7. Параметри фита критичних тачака за H-CeO_{2-y}, S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорке.

КТ	H-CeO _{2-y}	S-CeO _{2-y}	P-CeO _{2-y}
A ₁	-	0,03	0,05
E ₁ (eV)	-	2,11	2,35
Г ₁ (eV)	-	0,32	0,28
φ ₁ (deg)	-	50	80
A ₂	0,32	0,09	0,06
E ₂ (eV)	2,64	2,49	2,61
Г ₂ (eV)	0,63	0,33	0,27
φ ₂ (deg)	100	49	92
A ₃	0,08	0,056	0,09
E ₃ (eV)	3,1	2,94	2,91
Г ₃ (eV)	0,31	0,26	0,29
φ ₃ (deg)	90	69	69
A ₄	0,61	2,34	1,55
E ₄ (eV)	3,62	3,6	3,52
Г ₄ (eV)	0,37	0,6	0,62
φ ₄ (deg)	0	0	0
A ₅	3,5	6,1	2,97
E ₅ (eV)	4,1	4,21	4,3
Г ₅ (eV)	0,22	0,48	0,33
φ ₅ (deg)	125	176	180
A ₆	0,18	0,03	0,01
E ₆ (eV)	4,45	4,92	4,88
Г ₆ (eV)	0,42	0,35	0,25
φ ₆ (deg)	43	0	0

У области нижих енергија у односу на главни пик са слике 4.36 (а), појављују се додатне структуре у $d^2\varepsilon_2/dE^2$ спектрима, и оне се могу приписати појави дефектних електронских стања у енергетском процепу CeO_{2-y} нанокристала. Надаље ће бити дат опис критичних тачака које потичу од дефектних стања:

F центри

Критичне тачке на 2.11 eV код S–CeO_{2-y} узорка и на 2.35 eV код P–CeO_{2-y} узорка (видети табелу 4.6), одговарају различитим типовима F центара формираних у решетки CeO₂, а који су већ регистровани STS мерењима.

Како F центри потичу од кисеоничних ваканција, можемо очекивати да је њихова концентрација највећа у површинском слоју нанокристала, због чега је најбоље слагање теоријског модела са експерименталним резултатима постигнуто третирањем ових прелаза као 2D КТ.

У случају S–CeO_{2-y} узорка, КТ на 2.11 eV би одговарала прелазу између дефектних електронских стања унутар забрањене зоне, који су детектовани STS методом и на слици 4.35 означени са (↓). Теоријски прорачуни на сличним оксидним материјалима као што су HfO₂ [107] и TiO₂ [108] указују на то да једноструко наелектрисаним ваканцијама (F⁺ центри) одговарају електронска стања која се налазе дубље у енергетском процепу и да је прелаз између попуњеног и празног стања најмањи. Ова стања се појављују само код S–CeO_{2-y} узорка, што је већ приказано у STS мерењима на слици 4.35. Због тога смо приписали КТ на 2.11 eV F⁺ центрима.

У случају P–CeO_{2-y} узорка, прелаз карактеристичан за F центре је на вишој енергији (2.35 eV), што је у сагласности са мерењима спектра диференцијалне проводности са слике 4.35. Празна и попуњена електронска стања ових F центара су померена и ближа су 4f¹ и 4f⁰ тракама. На слици 4.35 ова стања су означена са (*) и приписана су F⁰ центрима која су регистрована и у другим оксидима као што су HfO₂, MgO и TiO₂. У случају S–CeO_{2-y} узорка, прелаз између попуњених и празних стања F⁰ центара се налази на енергији од 2.49 eV. Ови резултати, добијени на основу модела критичних тачака, су у веома доброј сагласности са STS мерењима где је установљено да су оба типа F центара (F⁺ и F⁰) присутна у S–CeO_{2-y} узорку. За H–CeO_{2-y} узорак нису детектоване додатне критичне тачке које би се приписале F⁺ или F⁰ центрима, а нису запажена ни додатна празна и попуњена стања у спектру диференцијалне проводности, тако да се може сматрати да је концентрација ових дефеката веома мала, што је у доброј сагласности и са резултатима Раман спектроскопије.

$4f^1$ – празна стања F центара ($4f^1 - Fes$)

Друга критична тачка, у табели 4.7, на енергијама 2.6 eV за P–CeO_{2-y} (H–CeO_{2-y}) узорке одговара прелазу из $4f^1$ стања у празна стања F центара (Fes). Пошто је ова критична тачка везана за електронска стања у површинском слоју нанокристала, најбољи фит је постигнут коришћењем 2D КТ.

У случају S–CeO_{2-y} узорка, друга КТ у $d^2\varepsilon_2/dE^2$ спектрима на 2.49 eV, одговара прелазу између попуњених и празних стања F⁰ центара (обележено звездицама на спектру диференцијалне проводности, слика 4.35). Овај прелаз се такође може видети и у спектру диференцијалне проводности за P–CeO_{2-y} узорак.

 $4f^1 \rightarrow 4f^0$ прелаз

Критична тачка на 2.94 eV, 2.91 eV и 3.1 eV за S–CeO_{2-y}, P–CeO_{2-y} и H–CeO_{2-y} узорке потиче од $4f^1 \rightarrow 4f^0$ прелаз. Најбоље слагање теоријске криве и експерименталних резултата се постигло коришћењем 2D КТ.

Појава $4f^1$ стања доводи до смањења вредности енергетског процепа нанокристалних CeO_{2-y} узорака и помера апсорпциону ивицу ближе оптичком делу спектра. Како $4f^1 \rightarrow 4f^0$ прелаз доводи до смањења енергетског процепа, ова критична тачка је означена као редукован енергетски процеп (E_{GR}). Према селекционим правилима овај прелаз је у принципу забрањен, међутим у квантним наносистемима долази до нарушења селекционих правила због чега је овај прелаз присутан у оптичким спектрима.

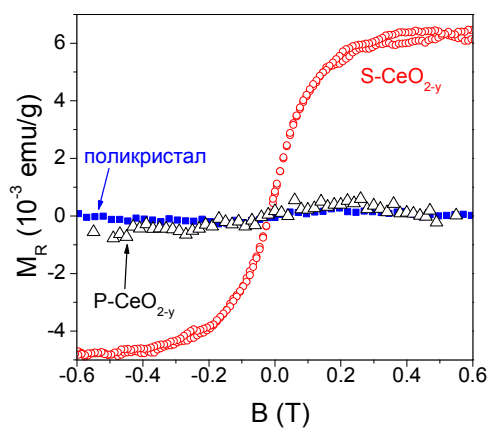
Критична тачка на енергијама 4.45 eV, 4.92 eV и 4.88 eV у $d^2\varepsilon_2/dE^2$ спектрима са слике 4.35 (a), за H–CeO_{2-y}, S–CeO_{2-y} и P–CeO_{2-y} узорке може се приписати адсорбованом кисеонику на површини нанокристала [96]. Електронски прелаз који потичу од адсорбованог кисеоника су боље нафитовани коришћењем 1D КТ у односу на 2D КТ. Адсорбовани кисеоник највероватније формира линеарне ланце на површини нанокристала, слично једнодимензионим ланцима Pt оксида који се формирају након излагања Pt(111) површине кисеонику [112]. Линеарне или ланчане структуре се најбоље описују 1D критичним тачкама [113].

На слици 4.36 (б) су приказане енергије редукованог енергетског процера заједно са одговарајућим енергијама дефектних стања која потичу од F центара за S–CeO_{2-y}, P–CeO_{2-y} и H–CeO_{2-y} узорке, а на слици 4.36 (в) је дат шематски приказ електронске структуре CeO_{2-y} нанокристала, добијене на основу модела критичних тачака.

Потребно је истаћи да постоји незнатно неслагање између енергија прелаза одређених моделом критичних тачака и енергија прелаза између одговарајућих електронских стања у спектрима диференцијалне проводности. Овакво неслагање се може објаснити ако узмемо у обзир чињеницу да су STS мерења извршена на појединачним нанокристалима, док су елипсометријска мерења извршена на узорцима који се састоје од нанокристала различитих димензија који дају различит допринос вредности енергије критичних тачака.

Према литературним подацима, познато је да формирање F центара у наноструктурном церијум диоксиду доводи до појаве феромагнетизма на собној температури [114–116]. Бројни радови указују да кисеоничне ваканције имају кључну улогу у успостављању магнетног уређења, при чему F⁺ центри доводе до феромагнетног уређења док су у случају F⁰ центара електрони у синглетном (S=0) стању и учествују у слабој антиферомагнетној интеракцији. Имајући у виду да је феромагнетно уређење у наноструктурама CeO_{2-y} везано за постојање F⁺ центара и са циљем да пружимо подршку резултатима STS спектроскопије и спектроскопске елипсометрије, извршили смо мерења магнетизације са променом магнетног поља за P–CeO_{2-y} и S–CeO_{2-y} узорке и упоредили их са резултатима за поликристални узорак, на слици 4.37.

Поликристални узорак се одликује slabим дијамагнетним одзивом, што је очекивано за стехиометријски церијум диоксид код кога су Ce⁴⁺ јони у 4f⁰ електронској конфигурацији. За S–CeO_{2-y} узорак имамо појаву хистерезисне петље која недвосмислено указује да су ови узорци феромагнетни и да су F⁺ центри присутни у овом узорку. За P–CeO_{2-y} узорак понашање магнетизације је слично поликристалном узорку што указује да су у овом случају F⁰ центри доминантни. Добијени резултати су веома доброј сагласности са претходним мерењима електронске парамагнетне резонанце и фотолуминесценције [86].



Слика 4.37. Зависност магнетизације од магнетног поља за поликристални, P-CeO_{2-y} и S-CeO_{2-y} узорак.

5. Закључак

У овој дисертацији представљени су резултати испитивања структурних, вибрационих, електронских и оптичких својстава нанокристала церијум диоксида како недопираних тако и допираних са 3d и 4f елементима. Узорци су синтетисани помоћу три конвенционалне и економски исплативе методе познате као хидротермална, SPRT и преципитација, са циљем да се испита утицај различитих синтеза на вибрациона, електронска и оптичка својства CeO_{2-y} нанокристала. Испитивање узорака је извршено методама дифракције рендгенског зрачења, микроскопије на бази атомских сила, Раман спектроскопије, инфрацрвене спектроскопије, скенирајуће тунелске спектроскопије и спектроскопске елипсометрије. Нанокристални узорци синтетисани SPRT методом калцинирани су на неколико различитих температура, при чему је праћена еволуција структурних, вибрационих и оптичких својстава током пораста димензије кристалита у процесу калцинације. Нанокристални узорци синтетисани SPRT методом допирани су 3d и 4f елементима са циљем да се испита утицај допанта на стварање различитих дефектних структура од којих зависе у великој мери оптичке и електронске особине церијум диоксида.

Карактеризација структурних својстава методом дифракције рендгенског зрачења је указала да средња величина кристалита значајно зависи од изабране методе синтезе нанопрахова. Хидротермална синтеза производи узорке највеће димензије кристалита, док се узорци синтетисани СПРТ и методом преципитације састоје од кристалита чија је димензија око 5 nm. Температурски третман S– CeO_{2-y} узорака доводи до раста кристалита уз смањење параметра решетке и микронапрезања, што је последица релаксације решетке услед побољшања стехиометрије, односно смањења концентрације кисеоничних ваканција и Ce^{3+} јона. Допирање 3d и 4f елементима доводи до линеарне промене параметра решетке у складу са Вегардовим законом. Допанти већег јонског радијуса од Ce^{4+} јона узрокују дилатацију решетке, док јони мањег радијуса доводе до њене контракције. Резултати XRD спектроскопије указују да су сви синтетисани узорци чврсти раствори са флуоритном кубном решетком церијум диоксида, као и да присуство других структурних фаза није детектовано.

Применом Раман спектроскопије у овој дисертацији испитивана је промена вибрационих својстава нанокристала церијум диоксида услед настанка различитих типова дефектних структура у површинском слоју. Добијени резултати су показали да метода синтезе има значајан утицај на формирање кисеоничних ваканција у синтетисаним узорцима. Концентрација структурних дефеката је обрнуто пропорционална величини кристалита. Раман спектри калцинисаних узорака су показали да раст величине нанокристала има значајан утицај на понашање фононских модова, указујући на трансформацију узорака из нано у поликристалне. Са растом величине нанокристала смањује се и концентрације кисеоничних ваканција. Допирање 3d и 4f елементима, код већине узорака, доводи до промене фреквенције F_{2g} мода у складу са променом параметра решетке, док је одступање од овог понашања примећено код узорака допираних Cu и Fe елементима. Допирање 4f елементима узрокује појаву додатног Раман мода на 550 cm^{-1} , који потиче од уведених кисеоничних ваканција. Изразито ширење F_{2g} мода код недопираних и Fe допираних узорака нанокристалног S-CeO_{2-y} као и додатно померање ка нижим фреквенцијама посебно код Fe³⁺-допираних узорака указује на значајно присуство слободних носилаца наелектрисања и на појаву електрон-молекулског спаривања. Са циљем да се процени допринос електрон-молекулског спаривања на F_{2g} мод, Раман спектри су анализирани моделом фононске локализације, којим се урачунао допринос електрон-молекулског спаривања на ширину и померај F_{2g} мода. Коришћењем Аленове формуле, која описује линеарну зависност између промене фреквенције и ширине Раман мода услед ефекта електрон-молекулског спаривања, одређена је густина наелектрисања на Фермијевом нивоу, а такође су одређене и константе електрон-фонон интеракције за S-CeO_{2-y} и Fe допиране узорке. Добијени резултати указују да приликом смањења величине нанокристала и приликом допирања Fe²⁺⁽³⁺⁾ јонима долази до прелаза из полупроводног у металично стање као последица повећања концентрације слободних носилаца наелектрисања у близини Фермијевог нивоа.

Резултати инфрацрвене спектроскопије су показали да метода синтезе значајно утиче на рефлексионе спектре како чистих тако и Nd-допираних CeO_{2-y} узорака.

За H-CeO_{2-y} узорак са највећом величином кристалита, рефлексциони спектар је доста сличан монокристалном узорку, док за S-CeO_{2-y} и P-CeO_{2-y} узорке долази до цепања рефлексционе траке на два широка мода. Цепање рефлексционе траке настаје услед нарушења кристалне симетрије и укидања дегенерације F_{2u} мода због појаве дефеката и великог броја незасићених веза на површини церијум диоксида. Ефекат цепања F_{2u} мода на два фононска мода се приписује дугодометној Кулоновој интеракцији услед које се ствара диполни момент унутар јединичне ћелије. Електрично поље овог диполног момента утиче на укидање дегенерације поларних модова у церијум диоксиду и појаву цепања рефлексционе траке. Друго могуће објашњење за овај феномен се приписује мултифононском односно анхармонијском пореклу. Код S-CeO_{2-y} узорка уочен је значајан електронски допринос у виду пораста рефлексивности у нискофреквентном делу спектра тј. долази до појаве Друдеовог репа, што указује на присуство плазмона и њихово спрезање са фононским модовима CeO_{2-y} . Температурским третманом, који проузрокује пораст кристалита, нестаје електронски допринос из рефлексционих спектра, међутим за узорак калцинисан на $800\text{ }^\circ\text{C}$ рефлексiona трака је и даље поцепана што упућује на закључак да су структурни дефекти и даље присутни у овим узорцима. Допирање Nd елементима узрокује значајно пригушење фононских модова, а Друдеов реп у нискофреквентном делу спектра постаје интензивнији. Инфрацрвени рефлексциони спектри S-CeO_{2-y} и Nd -допираних узорака су анализирани спрегнутим и неспрегнутим моделима диелектричне функције за плазмон-фонон интеракцију, уз коришћење Бругеманове апроксимацији ефективне средине са циљем да се урачуна утицај порозности на рефлексione спектре нанокристалних узорака. На основу добијених резултата утврђено је да допирање Nd јонима узрокује повећање концентрације слободних носилаца наелектрисања и порозности. Спрезање плазмона и LO фонона доводи до појаве новог LO (плазмон-фонон) мода, који се манифестује као рефлексциони минимум на 200 cm^{-1} , као и до померања фреквенција спрегнутих LO фононских модова у односу на одговарајуће неспрегнуте LO модове. Плазмонски мод се услед допирања Nd елементима помера ка нижим фреквенцијама уз смањење пригушења, што је карактеристично понашање за прелаз из полупроводничког у металично стање.

Елипсометријска мерења у видљивој и ултраљубичастој области су коришћена за одређивање основних оптичких својстава CeO_{2-y} нанокристала, као што су вредности енергетског процепа и енергије електронских прелаза која одговарају дефектним стањима. Анализа имагинарног дела диелектричне функције је извршена различитим нумеричким моделима попут Тауцовог, Тауц–Лоренцовог, Коди–Лоренцовог са циљем да се на одговарајући начин опише утицај дефектних стања на електронску структуру нанокристала церијум диоксида. Показано је да Коди–Лоренцов модел најбоље описује енергетски процеп церијум диоксида као и присуство дефектних стања у енергетском процесу. Поредићи резултате за вредност енергетског процепа код узорка синтетисаних хидротермалном, СПРТ и методом преципитације закључено је да величина нанокристалита и концентрација кисеоничних ваканција имају доминантан утицај на вредност E_g . Узорак Р– CeO_{2-y} , са највећом концентрацијом кисеоничних ваканција има најмању вредност енергетског процепа и највећу вредност Урбахове енергије, док Н– CeO_{2-y} узорак са највећом величином кристалита има најмању концентрацију ваканција, тако да је вредност његовог енергетског процепа најближа монокристалном узорку. Температурски третман узрокује повећање вредности енергетског процепа што је последица смањења концентрације дефектних стања унутар забрањене зоне. Допирање Fe и Nd елементима доводи до повећања енергетског процепа услед појаве Бурнштајн–Мосовог ефекта у допираним узорцима.

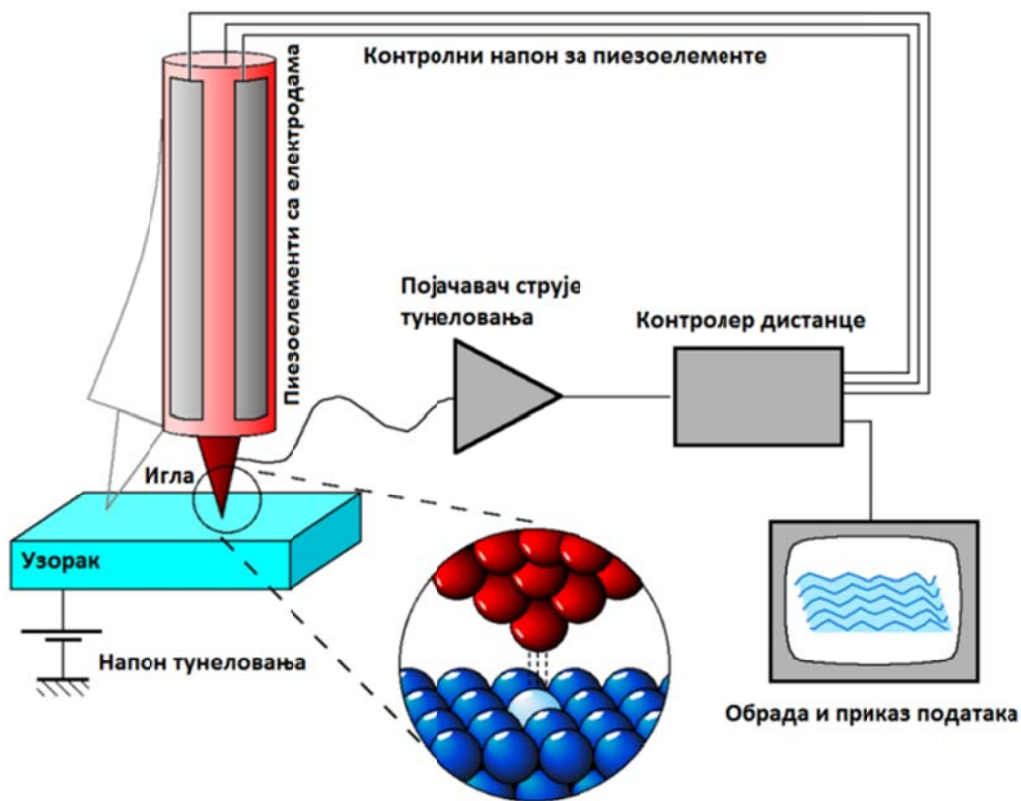
Скенирајућа тунелска микроскопија и спектроскопија су послужиле да се на директан начин испита електронска структура појединачних нанокристала церијум диоксида. Комбиновање резултата скенирајуће тунелске спектроскопије и модела критичних тачака је омогућило да се дефинишу енергије прелаза које одговарају дефектним електронским стањима различитих типова F центара унутар енергетског процепа CeO_{2-y} нанокристала. Код Н– CeO_{2-y} узорка са највећом величином кристалита нису детектована додатна електронска стања која се приписују F центрима, што је у доброј сагласности са резултатима Раман мерења. Код Р– CeO_{2-y} узорка је детектовано присуство дефектних стања која се приписују F^0 центрима, док је код S– CeO_{2-y} узорка детектовано присуство F^+ и F^0 центара.

На основу добијених резултата закључено је да метода синтезе има значајан утицај како на појаву тако и на тип дефеката. Различита дефектна стања се могу формирати у забрањеној зони церијум диоксида, што доводи до промене оптичких и магнетних особина церијум диоксида.

Прилог: Скенирајућа тунелска микроскопија/спектроскопија

Шематски приказ рада скенирајуће тунелске микроскопије дат је на слици П.1 [117]. Принцип тунеловања електрона је предложио Жиевр (Giaever) предвидевши да применом одговарајуће потенцијалне разлике између две металне електроде раздвојене диелектриком, долази до тунеловања електрона. Оштра метална игла (једна електрода) се доводи довољно близу (0.3–1 nm) површине узорка која мора бити уземљена (друга електрода). Ове две електроде су на одговарајућем радном напону (10 mV – 1 V). Игла микроскопа прелази преко површине у дискретним корацима и за сваки корак се мери струја тунеловања. Метална игла је монтирана на пиезоелектрични елемент који се користи за скенирање површине. Пиезоскенер ради под контролним напонем из контролерске јединице која је повезана са рачунаром где се врши обрада и приказ података. STM може да ради, при константној струји или константној растојању између игле и узорка. У режиму рада са константном струјом, повратна спрега мења висину игле да би се задржала константна струја тунеловања. Померање игле даје напон пиезоелектричном скенеру чиме се добија топографски приказ површине. Алтернативно, у режиму рада са константним растојањем, метална игла се помера преко површине на висини која је скоро константна а промене у струји тунеловања се реконструишу као топографија површине. Овај режим се углавном користи за добијање слика атомске резолуције. Резолуција STM технике по x - y оси је реда 0,1 nm, а резолуција по дубини узорка је реда 0,01 nm. Мерења се одвијају у вакууму, ваздуху или у различитим гасним или течним срединама у интервалу температура од неколико mK до неколико стотина K.

Ефекат тунеловања електрона у STM микроскопу омогућио је развој нових експерименталних техника као што је скенирајућа тунелска спектроскопија (STS). Да би разумели принцип ове методе потребно је да детаљније размотримо механизам тунеловања електрона.



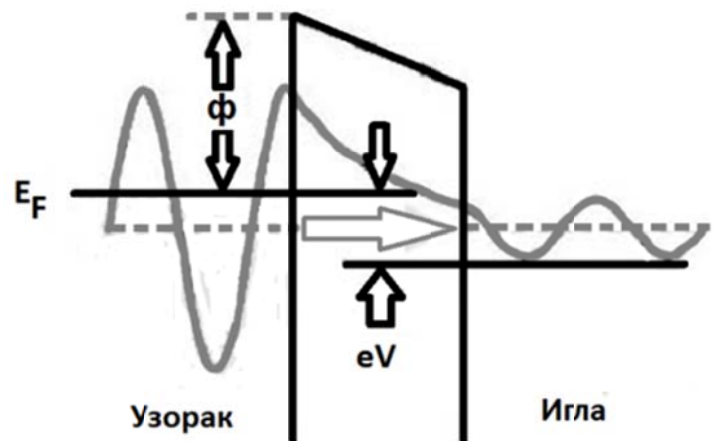
Слика П.1 Шематски приказ скенирајуће тунелске микроскопије.

На слици П.2 је приказана једнодимензионална вакуум баријера, између две електроде (узорак и игла). Излазни рад је исте вредности (ϕ) као и напон V , који је примењен између две електроде са баријером ширине d . Према квантној теорији пертурбације првог реда, струја тунеловања је дата изразом:

$$I = \frac{2\pi e}{\hbar} \sum_{\mu, \nu} f(E_{\mu}) [1 - f(E_{\nu} + eV)] |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (\text{П. 1})$$

где је $f(E_{\mu})$ Фермијева функција, $M_{\mu\nu}$ је матрични елемент тунеловања између стања ψ_{μ} и ψ_{ν} одговарајућих електрода (игле и узорка), E_{μ} и E_{ν} су енергије које одговарају ψ_{μ} и ψ_{ν} стањима. У случају малог преднапона и ниске температуре, формула (П.1) може бити поједностављена:

$$I = \frac{2\pi}{\hbar} e^2 V \sum_{\mu, \nu} |M_{\mu\nu}|^2 \delta(E_{\nu} - E_{\mu}) \delta(E_{\mu} - E_{\nu}) \quad (\text{П. 2})$$



Слика П.2. Једнодимензионална баријера између две металне електроде. Преднапон V се примењује између електрода.

Бардин (Bardeen) [118] је показао да се матрични елемент тунеловања у једначини (П.2) може изразити као:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} \int d\vec{S} \cdot (\psi_\mu^* \vec{\nabla} \psi_\nu - \psi_\nu^* \vec{\nabla} \psi_\mu) \quad (\text{П. 3})$$

где се интеграција врши по свим површинама које окружују област баријере. За процену величине $M_{\mu\nu}$, таласна функција узорка ψ_ν може се изразити преко генерализованог облика раванског таласа

$$\psi_\nu = \Omega_s^{-1/2} \sum_G a_G \exp[(k^2 + |\vec{k}_G|^2)^{1/2} z] \exp(i\vec{k}_G \cdot \vec{x}) \quad (\text{П. 4})$$

где је Ω_s запремина узорка, $k = \hbar^{-1}(2m\phi)^{1/2}$ је коефицијент распада таласне функције, ϕ је излазни рад, $\vec{k}_G = \vec{k}_{||} + \vec{G}$, $\vec{k}_{||}$ је површинска компонента Блоховог вектора, и \vec{G} је реципрочни вектор.

Да бисмо израчунали струју тунеловања, потребно је да знамо таласну функцију игле. Стварна атомска структура игле је непозната и њу је веома тешко израчунати због врло ниске симетрије. Најчешће се за описивање таласне функције игле STM микроскопа користи модел приказан на слици П.3, који је предложио Терсоф (Tersoff) [119].

Према овом моделу, таласна функција игле микроскопа дата је изразом:

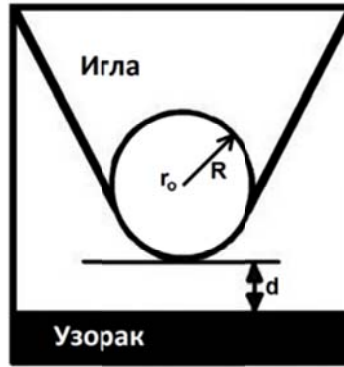
$$\psi_{\mu} = \Omega_t^{-1/2} c_t k R e^{kR} (k|\vec{r} - \vec{r}_0|)^{-1} e^{-k|\vec{r} - \vec{r}_0|} \quad (\text{П.5})$$

где је Ω_T запремина игле, а c_t је константа која зависи од оштрине игле и њене електронске структуре.

Због једноставности, при израчунавању се користи само s-таласна функција:

$$(k\vec{r})^{-1} e^{-k\vec{r}} = \int d^2q b(\vec{q}) \exp\left[-(k^2 + q^2)^{1/2} |z|\right] \exp(i\vec{q} \cdot \vec{x}), \quad (\text{П.6})$$

$$b(q) = (2\pi)^{-1} k^{-2} (1 + q^2/k^2)^{-1/2}. \quad (\text{П.7})$$



Слика П.3. Идеални модел за STM иглу. Претпоставља се да је врх игле сфера полупречника R , удаљеност од узорка је d , положај центра сфере је \vec{r}_0 .

Замењујући таласну функцију (П.5) у једначину (П.3) добија се израз:

$$M_{\mu\nu} = \frac{\hbar^2}{2m} 4\pi k^{-1} \Omega_t^{-1/2} k R e^{kR} \psi_{\nu}(\vec{r}_0) \quad (\text{П.8})$$

где је \vec{r}_0 позиција центра игле. Заменом једначине матричног елемента прелаза (П.8) у једначину (П.2), добија се израз за струју тунеловања:

$$I = 32\pi^3 \hbar^{-1} e^2 V \phi^2 D_t(E_F) R^2 k^{-4} e^{2kR} \sum_{\nu} |\psi_{\nu}(r_0)|^2 \delta(E_{\nu} - E_F), \quad (\text{П.9})$$

где је $D_t(E_F)$ густина стања игле на Фермијевом нивоу.

Заменом типичне вредности за метале у једначини (П.9), за струју тунеловања добијамо:

$$I = V D_t(E_F) e^{2kR} \rho(r_0, E_F), \quad (\text{П.10})$$

где је:

$$\rho(r_0, E_F) = \sum |\psi_\nu(r_0)|^2 \delta(E_\nu - E_F), \quad (\text{П.11})$$

локална густина стања (енг. DOS) на Фермијевом нивоу E_F и на позицији r_0 ефективне кривине центра игле. Дакле, оно што је резултат STM мерења је изглед површине.

Пошто је $\rho_S(r, E_F) \sim |\psi_\nu(r_0)|^2 \approx e^{-2k(R+d)}$ следи да је $I \approx e^{-2kd}$. То значи да струја тунеловања експоненцијално опада са растојањем d . У типичном случају, струја тунеловања ће се променити за ред величине ако се растојање промени за само 1 \AA . Ово објашњава изузетно високу вертикалну резолуцију STM-а од $0,1 \text{ \AA}$. Из једначине (П.11), струја тунеловања на коначном преднапону V се може изразити као:

$$I \approx \int_0^{eV} \rho_S(E_f - eV + \varepsilon) \rho_T(E_f + \varepsilon) d\varepsilon \quad (\text{П.12})$$

$$I \approx VD_t(E_F) e^{2kR} \rho(r_0, E_F) \quad (\text{П.13})$$

где су ρ_S и ρ_T , локалне густине стања (DOS) узорка и игле, респективно.

Ако је ρ_T константно, што важи за метале од којих се конструишу STM игле, онда се диференцирањем једначине (П.12) добија израз за диференцијалну проводност:

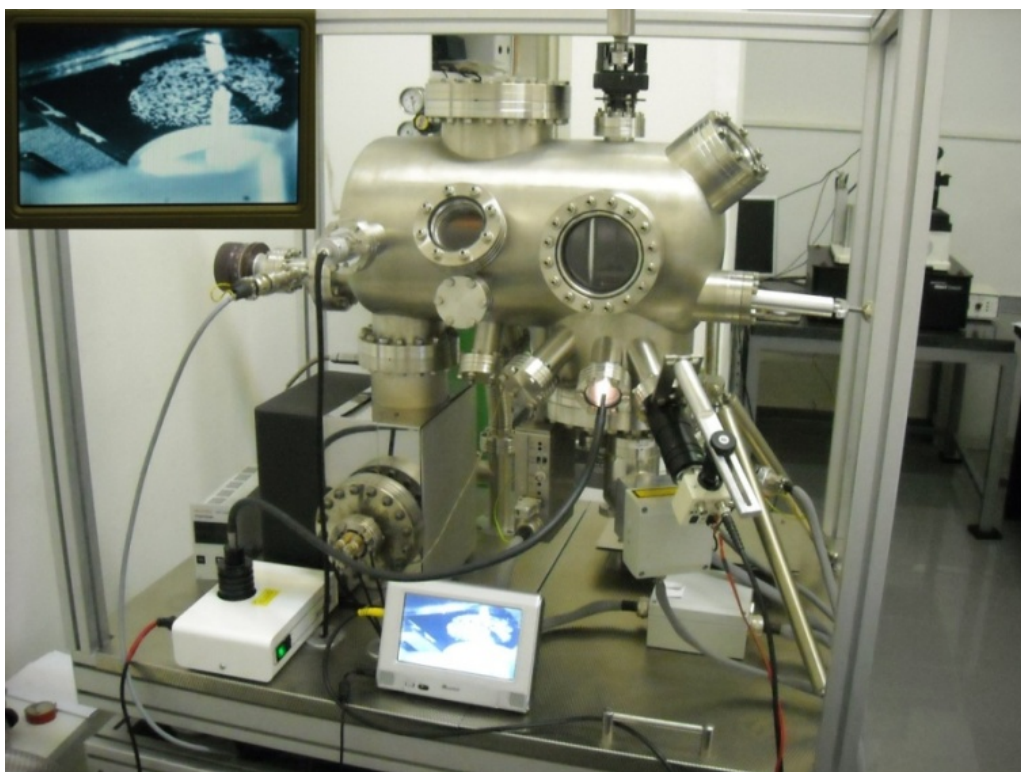
$$\frac{dI}{dV} \approx \rho_S(E_f - eV) + \varepsilon \quad (\text{П.14})$$

На основу овог израза можемо закључити да спектар диференцијалне проводности (dI/dV) у зависности од примењеног напона V , описује електронску густину стања испитиваног узорка. Техника којом се мери струјно напонска карактеристика позната је као скенирајућа тунелска спектроскопија (STS).

Мерења скенирајуће тунелске микроскопије и спектроскопије на нанокристалима церијум диоксида су извршена у Центру за Физику Чврстог Стања и Нове Материјале, у Београду. Коришћен је експериментални уређај Omicron B002645 SPM probe VT AFM 25 (слика П.4).

Уређај се састоји од вакумске коморе и микроскопа. Систем ради у ултрависоком вакууму (10^{-10} mbar). Микроскоп се састоји од главе скенера, носача узорка, игле за скенирање, пиезоконзоле.

Глава скенера се састоји од пиезоскенера и носача који изолује скенер од спољних вибрација уз помоћ магнетног поља. За високе резолуције скенирајуће микроскопије неопходна је изузетно добра изолација од вибрација, што се постиже постољем са четири меке опруге. Резонантна учестаност система ослањања опруге је око 2 Hz. Вибрације на систему су додатно сузбијене користећи механизам неперидичне вртложне струје. Мерења STM техником се врше у режиму константне струје и користи се игла од волфрама. На слици П.6 у горњем левом углу је приказан процес мерења где можемо видети припремљени узорак и иглу STM микроскопа.



Слика П.4. Микроскоп Omicron B002645 SPM probe VT AFM 25. У инсету слике је приказан процес мерења STM иглом на нанокристалном праху.

Литература

- [1] J. Scherzer and R. E. Rltter, *Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development* **17** (1978) 3.
- [2] H. C. Yao and Y. F. Yu Yao, *Journal of Catalysis* **86** (1984) 254.
- [3] J. Kašpar, P. Fornasiero, and M. Graziani, *Catalysis Today* **50** (1999) 285.
- [4] H. S. Gandhi, G. W. Graham, and R. W. McCabe, *Journal of Catalysis* **216** (2003) 433.
- [5] S. Abanades and G. Flamant, *Solar Energy* **80** (2006) 1611.
- [6] A. Trovarelli, *Catalysis Reviews* **38**(4) (1996) 439.
- [7] P. Concepción, A. Corma, J. Silvestre-Albero, V. Franco, and J. Y. Chane-Ching, *Journal of American Chemical Society* **126** (2004) 5523.
- [8] B. C. H. Steele, Angelika Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345.
- [9] B. C. H Steele, *Solid State Ionics* **129** (2000) 95.
- [10] S. J. Skinner and J. A. Kilner, *Materials Today* **6** (2006) 30.
- [11] S. C. Singhal, *Solid State Ionics* **135** (2000) 305.
- [12] A. Thurber, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, M. H. Engelhard, C. Wang, J. Hays, and A. Punnoose, *Physical Review B* **76** (2007) 165206.
- [13] Z. Qingna, D. Yuhong, W. Peng, and Z. Xiujian, *Journal of Rare Earths* **25** (2007) 64.
- [14] S. Yabe and S. Momose, *Journal of Society of Cosmetic Chemists of Japan* **32** (1998) 372.
- [15] P. Ji, J. Zhang, F. Chen, and M. Anpo, *Applied Catalysis B* **85** (2009) 148.
- [16] A. Corma, P. Atienzar, H. García, and J.-Y. Chane-Ching, *Nature Materials* **3** (2004) 394.
- [17] A. Verma, A. K. Bakhshi, and S. A. Agnihotry, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **90** (2006) 1640.
- [18] S. J. Duclos, Y. K. Vohra, A. L. Ruoff, A. Jayaraman, and G. P. Espinosa, *Physical Review B* **38**(11) (1988) 7755.
- [19] Y. Wang, H. Kageyama, T. Mori, H. Yoshikawa, and J. Drennan, *Solid State Ionics* **177**(19-25) (2006) 1681.
- [20] N. V. Skorodumova, R. Ahuja, S. I. Simak, I. A. Abrikosov, B. Johansson, and B. I. Lundqvist, *Physical Review B* **64** (2001) 115108.
- [21] F. Marabelli and P. Wachter, *Physical Review B* **36**(2) (1987) 1238.
- [22] P. Patsalas, S. Logothetidis, L. Sygellou, and S. Kennou, *Physical Review B* **68**(3) (2003) 035104.
- [23] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride, *Physical Review B* **48**(1) (1993) 178.
- [24] T. Gürel and R. Eryiğit, *Physical Review B* **74**(1) (2006) 014302.
- [25] C. J. Bradley and A. P. Cracknell, "The mathematical theory of symmetry in solids: Representation theory for point groups and space groups" (Clarendon Press, Oxford, UK 1972).
- [26] A. Nakajima, A. Yoshihara, and M. Ishigame, *Physical Review B* **50**(18) (1994) 13297.

- [27] J. F. Jerratsch, X. Shao, N. Nilius, H. J. Freund, C. Popa, M. V. Ganduglia-Pirovano, A. M. Burow, and J. Sauer, *Physical Review Letters* **106**(10) (2011) 246801.
- [28] X. Han, J. Lee, H. I. Yoo, *Physical Review B* **79**(10) (2009)100403.
- [29] L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Yimei Zhu, D. O. Welch, and M. Suenaga, *Physical Review B* **69**(12) (2004) 125415.
- [30] S. Tsunekawa, S. Ito, and Y. Kawazoe, *Applied Physics Letters* **85** (2004) 17.
- [31] P. Y. Yu and M. Cardona, “Fundamentals of Semiconductors-Physics and Materials Properties“ (Springer – Verlag Berlin Heidelberg 1996).
- [32] I. Kosacki and H. U. Anderson, *Ionics* **6** (2000) 294.
- [33] Зорана Д. Дохчевић-Митровић, Маја Ј. Шћепановић, Мирјана Грујић-Бројчин, Зоран В. Поповић, “Оптичка својства наноматеријала“ (Институт за физику, Академска мисао, Београд 2011).
- [34] C. V. Raman, *Indian Journal of Physics*, **2** (1928) 387.
- [35] D. J. Gardiner and P. R. Graves (Editors), “Practical Raman Spectroscopy” (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- [36] N. P. Brüesch, “Phonons: Theory and Experiments II”, Springer Series in Solid-State Sciences, Vol. 65, Edited by P. Fulde (Springer-Verlag, Berlin, 1986).
- [37] P. Y. Yu, M. Cardona, “Fundamentals of Semiconductors” (Springer Verlag, Berlin 1996).
- [38] H. Richter, Z. Wang, and L. Ley, *Solid State Communications* **39** (1981) 625.
- [39] I. H. Campbell and P. M. Fauchet, *Solid State Communications* **58** (1986) 739.
- [40] H. Kuzmany, “SolidState Spectroscopy. An Intoduction” (Springer Verlag, Berlin 1998).
- [41] D. W. Berreman and F. C. Unterwald, *Physical Review* **174** (1968) 791.
- [42] F. Gervais, *Materials Science and Engineering R* **39** (2002) 29.
- [43] F. Gervais and J.-L. Servoin, *Physical Review B* **47** (1993) 8187.
- [44] O. K. Kim and G. Spitzer, *Physical Review B* **20** (1979) 3258.
- [45] A. A. Kukharskii, *Solid State Communications* **13** (1973) 1761.
- [46] J. E. Spanier, I. P. Herman, *Physical Review B* **61** (2000) 10437.
- [47] I. Webman, J. Jortner, and M. H. Cohen, *Physical Review B* **15** (1977) 5712.
- [48] H. Fujiwara, “Spectroscopic Ellipsometry, Principles and Application” (National Institute of Advanced Industrial Science and Technology, Ibaraki, Japan, 2007).
- [49] J. Tauc, R. Grigorovic, and A. Vancu, *Physica Status Solidi* **15** (1966) 627.
- [50] A. S. Ferlauto, G. M. Ferreira, J. M. Pearce, C. R. Wronski, R. W. Collins, X. Deng, and G. Ganguly, *Journal of Applied Physics* **92** (2002) 2424.
- [51] G. E. Jellison Jr, and F. A. Modine, *Applied Physics Letters* **69**(3) (1996) 371.
- [52] F. Urbach, *Physical Review* **92**(5) (1953) 1324.
- [53] G. D. Cody, in *Semiconductors and Semimetals*, J. I. Pankove (Ed.) (Academic, Vol. 21B, USA, 1984).
- [54] P. Lautenschlager, M. Garriga, S. Logothetidis, and M. Cardona, *Physical Review B* **35**(17) (1987) 9174.
- [55] J. G. Albornoz, R. Serna, and M. Leon, *Journal of Applied Physics* **97** (2005) 103515.
- [56] V. R. Palkar, P. Ayyub, S. Chattopadhyay, and M. Multani, *Physical Review B* **53** (1996) 2167.

- [57] G. K. Williamson and W. H. Hall, *Acta metallurgica* **1** (1953) 22.
- [58] X. -D. Zhou and W. Huebner, *Applied Physics Letters* **79** (2001) 3512.
- [59] W. J. Zhang and D.E. Miser, *Journal of Nanoparticle Research* **8** (2006) 1027.
- [60] B. Matović, J. Dukić, B. Babić, D. Bučevac, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, S. Bošković, *Ceramics International* **39** (2013) 5007.
- [61] A. R. Denton and N. W. Ashcroft, *Physical Review A* **43** (1991) 3161.
- [62] J. E. Spanier, R. Robinson, F. Zhang, S.-W. Chan, and I. P. Herman, *Physical Review B* **64** (2001) 245407.
- [63] I. Kosacki, V. Petrovsky, H. U. Anderson, and P. Colomban, *Journal of American Ceramic-Society* **85**(11) (2000) 2646.
- [64] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, M. U. Grujić-Brojčin, Z. V. Popović, S. B.Bošković, B. M. Matović, M. V. Zinkevich, and F. Aldinger, *Solid State Communications* **137** (2006) 387.
- [65] B.Z. Matović, D.M. Bučevac, M. Rosić, B.M. Babić, Z.D. Dohcević-Mitrović, M.B. Radović, Z.V. Popović, *Ceramics International* **37** (2011) 3161.
- [66] I. O. Mazali, B. C. Viana, O. L. Alves, J. Mendes Filho, and A.G. Souza Filho, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **68** (2007) 622.
- [67] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson, *Physical Review Letters* **89**(16) (2002) 166601.
- [68] Z. V. Popovic, C. Thomsen, M. Cardona, R. Liu, G. Stanisic, R. Kremer, and W.König, *Solid State Communications* **66** (1988) 965.
- [69] D. L. A. de Faria, S. Venâncio Silva, and M.T. de Oliveira, *Journal of Raman Spectroscopy* **28** (1997) 873.
- [70] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, B. Matović, M. Zinkevich, F. Aldinger, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18** (2006) S2061.
- [71] B. Matovic, S. Boskovic, M. Logar, M. Radovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. V. Popovic, F. Aldinger, *Journal of Alloys and Compounds* **505** (2010) 235.
- [72] D. R. Ou, T. Mori, F. Ye, T. Kobayashi, J. Zou, G. Auchterlonie, and J. Drennan, *Applied Physics Letters* **89** (2006) 171911.
- [73] M. Meneghetti, C. Pecile, *Journal of Chemical Physics* **84** (8) (1986) 4149.
- [74] A. Graja, R. Lipiec, M. Polomska, *Journal of Molecular Structure* **555** (2000) 131.
- [75] Z. V. Popović, M. J. Konstantinović, R. Gajić, V. N. Popov, M. Isobe, Y. Ueda, and V. V. Moshchalkov, *Physical Review B* **65** (2002) 184303.
- [76] Z. V. Popović, M. J. Konstantinović, V. V. Moshchalkov, M. Isobe, and Y.Ueda, *Journal of Physics: Condensed Matter* **15** (2003) L139.
- [77] Z. D. Dohčević–Mitrović, N. Paunović, M. Radović, Z. V. Popović, B. Matović, B. Cekić, V. Ivanovski, *Applied Physics Letters* **96**(20) (2010) 203104. ; M. Radović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, M. Šćepanović, B. Matović, and Z. V. Popović, *Acta Physica Polonica A* **116**(1) (2009) 84.
- [78] P. B. Allen, *Solid State Communications* **14** (1974) 937.
- [79] Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović, *Physical Review B* **85** (2012) 014302.
- [80] N. I. Santha, M. T. Sebastian, P. Mohanan, N. McN. Alford, K. Sarma, R. C. Pullar, S. Kamba, A. Pashkin, P. Samukhina, and J. Petzelt, *Journal of American Ceramic Society* **87** (2004) 1233.

- [81] T. Ohsaka, Y. Nigara, K. Ishi, and Y. Shibata, *Journal of the Physical Society of Japan* **72** (2003) 2832.
- [82] Vicente Sánchez Escribano, Enrique Fernández López, Marta Panizza, Carlo Resini, José Manuel Gallardo Amores, Guido Busca, *Solid State Sciences* **5** (2003) 1369.
- [83] F. Esch, S. Fabris, L. Zhou, T. Montini, C. Africh, P. Fornasiero, G. Gomelli, R. Roseli, *Science* **309**(1) (2005) 752.
- [84] X. Liu, K. Zhou, L. Wang, B. Wang, and Y. Li, *Journal of American Chemical Society* **131** (2009) 3140.
- [85] S. Bošković, D. Djurović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, M. Zinkevich, and F. Aldinger, *Journal of Power Sources*, **145**(2) (2005) 237.
- [86] S. Aškračić, Z. D. Dohčević-Mitrović, V. D. Araújo, G. Ionita, M. M. Jr de Lima, and A. Cantarero, *Journal of Physics D - Applied Physics* **46** (2013) 495306.
- [87] Q. Chen and J. Wang, *Physical Chemistry and Chemical Physics* **15** (2013) 17793.
- [88] B. Choudhury, A. Choudhury, *Current Applied Physics* **13** (2013) 217.
- [89] J. P. Callan, A. M-T. Kim, C. A. D. Roeser and E. Mazur 2001 *Physical Review B*, **64** (2001) 073201.
- [90] J. B. Goodenough and S. L. Cooper, *Localized to Itinerant Electronic Transition in Perovskite Oxides Vol 98* (Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2001) p. 184
- [91] S. Tajima, S. Uchida, A. Masaki, H. Takagi, K. Kitazawa, and S. Tanaka, *Physical Review B* **32** (1985) 6302.
- [92] J. Wu, W. Walukiewicz, W. Shan, K. M. Yu, J. W. Ager III, E. E. Haller, H. Lu and W. J. Schaff, *Physical Review B* **66** (2002) 201403.
- [93] C. A. Hogarth and Z.T. Al-Dhhan, *Physica Status Solidi (b)* **137** (1986) K157.
- [94] T. Masui, K. Fujiwara, K.-i. Machida, G.-y. Adachi, T. Sakata, and H. Mori, *Chemistry of Materials* **9** (1997) 2197.
- [95] L. Fangxin, W. Chengyun, S. Qingde, Z. Tianpeng, and Z. Guiwen, *Applied Optics* **36** (1997) 2796.
- [96] A. Bensalem, J. C. Muller, and F. Bozon-Verduraz, *Journal of Chemical Society Faraday Transactions* **88** (1992) 153.
- [97] F. Goubin, X. Rocquefelte, M.-H. Whangbo, Y. Montardi, R. Brec, and S. Jobic, *Chemistry of Materials* **16** (2004) 662.
- [98] S. Guo, H. Arwin, S. N. Jacobsen, K. Järrendahl, and U. Helmersson, *Journal of Applied Physics* **77**(10) (1995) 5369.
- [99] M. Losurdo, *Thin Solid Films* **455** (2004) 301.
- [100] M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, V. Fruth, S. Preda, M. Šćepanović, Z. V. Popović, *Ceramics International* **39** (2013) 4929.
- [101] E. Burstein, *Physical Review* **93** (1954) 632.
- [102] I. Hamberg and C. G. Granqvist, K.-F. Berggren, B.E. Sernelius, and L. Engström, *Physical Review B* **30** (1984) 3240.
- [103] B. E. Sernelius K. -F. Berggren, Z. -C. Jin, I. Hamberg and C. G. Granqvist, *Physical Review B* **37** (1988) 10244.
- [104] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri and A. K. Pal, *Thin Solid Films* **204** (1991) 255.

- [105] M. A. Henderson, C. L. Perkins, M. H. Engelhard, S. Thevuthasan, and C. H. F. Peden, *Surface Science* **526** (2003) 1.
- [106] D. Muñoz Ramo, J. L. Gavartin, A. L. Shluger, G. Bersuker, *Physical Review B* **75** (2007) 205336.
- [107] T. König, G. H. Simon, H. P. Rust, G. Pacchioni, M. Heyde, and H. J. Freund, *Journal of American Chemical Society* **131** (2009) 17544.
- [108] N. Serpone, *Journal of Physical Chemistry B* **110** (2006) 24287.
- [109] M. Herrera-Zaldívar, J. Valenzuela-Benavides, and U. Pal, *Optical Materials* **27** (2005) 1276.
- [110] O. Voskoboynikov, C. P. Lee, and O. Tretyak, *Physical Review B* **63** (2001) 165306.
- [111] A. Sundaresan, R. Bhargavi, N. Rangarajan, U. Siddesh, and C. N. R. Rao, *Physical Review B* **74** (2006) 161306 (R).
- [112] S. P. Devarajan, J. A. Hinojosa Jr., J. F. Weaver, *Surface Science* **602** (2008) 3116.
- [113] S. Loughin, R. H. French, L. K. De Noyer, W-Y Ching and Y-N Xu, *Journal of Physics D: Applied Physics* **29** (1996) 1740.
- [114] L. R. Shah, B. Ali, H. Zhu, W. G. Wang, Y. Q. Song, H. W. Zhang, S. I. Shah, and J. Q. Xiao, *Journal of Physics: Condensed Mater* **21** (2009) 486004.
- [115] N. Paunović, Z. Dohčević-Mitrović, R. Scurtu, S. Aškračić, M. Prekajski, B. Matović, and Z. V. Popović, *Nanoscale* **4** (2012) 5469.
- [116] V. Fernandes, P. Schio, A. J. A. de Oliveira, W. A. Ortiz, P. Fichtner, L. Amaral, I. L. Graff, J. Varalda, N. Mattoso, W. H. Schreiner, and D. H. Mosca, *Journal of Physics: Condensed Mater* **22** (2010) 216004.
- [117] N. Yao and Z. L. Wang, “Handbook of Microscopy for Nanotechnology”, USA, Springer (2005).
- [118] J. Bardeen, *Physical Review Letters* **6**(2) (1961) 57.
- [119] J. Tersoff and D. R. Hamann, *Physical Review Letters* **50** (1983) 1998.

Биографија

Марко Радовић је рођен 04.05.1978. у Београду. Основну и средњу школу је завршио у Београду. Физички факултет у Београду, на смеру Примењена физика и информатика, завршио је 2005 године, са просеком 8.76. Дипломирао је на теми “Оптичке и диелектричне особине неких кристала мешовитих оксида $A_xB_yO_z$ ($A=\text{Sr}, \text{Y}$; $b=\text{Ti}, \text{Al}$)”.

Магистрирао је 2008 године на Физичком факултету у Београду, са темом “Структурна и вибрациона својства $\text{Ce}_{1-x}\text{A}_x\text{O}_{2-y}$ ($A=\text{Nd}, \text{Gd}, \text{Ba}$) нанокристала”.

Од 2006 године запослен је у Институту за Физику, прво као истраживач приправник, а од 2008 као истраживач сарадник.

Досадашњи истраживачки рад Марка Радовића обухвата Раманову и инфрацрвену спектроскопију, спектроскопску елипсометрију и скенирајућу микроскопију полупроводних и изолаторских наноматеријала.

Током досадашњег рада Марко Радовић има објављено 20 радова у међународним часописима.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Марко Радовић

број уписа D-21/2009

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Оптичка својства нанокристала церијум диоксида допираних 3d и 4f елементима

- 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, 17.11.2014

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Марко Радовић

Број уписа D-21/2009

Студијски програм Физика кондензованог стања материје

Наслов рада Оптичка својства нанокристала церијум диоксида допираних 3d и 4f елементима

Ментор др Зорана Дохчевић-Митровић

Потписани Марко Радовић

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, 11.17.2014

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Оптичка својства нанокристала церијум диоксида допираних 3d и 4f елементима

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, 11.17.2014

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.