

НАСТАВНО - НАУЧНОМ ВЕЋУ
ФИЗИЧКОГ ФАКУЛТЕТА
УНИВЕРЗИТЕТА У БЕОГРАДУ
СТУДЕНТСКИ ТРГ 12
11000 БЕОГРАД

На седници Наставно-научног већа Физичког факултета у Београду одржаној 17. септембра 2014. године одређени смо за чланове комисије за преглед и оцену докторске дисертације под насловом: „**ОПТИЧКЕ ОСОБИНЕ НАНОКРИСТАЛА ЦЕРИЈУМ ДИОКСИДА ДОПИРАНИХ 3d И 4f ЕЛЕМЕНТИМА**” коју је Физичком факултету Универзитета у Београду пријавио Марко Радовић магистар физичких наука. Докторска дисертација је предата Физичком факултету 28. октобра 2014. године. Након прочитане дисертације Наставно-научном већу подносимо следећи

ИЗВЕШТАЈ

Биографски подаци о кандидату

Марко Радовић је рођен 04.05.1978 у Београду. Основну и средњу школу је завршио у Београду. Студије на смеру примењена физика и информатика на Физичком факултету у Београду завршио је 2005. године, са просеком 8,76. Дипломирао је на тему “Оптичке и диелектричне особине неких кристала мешовитих оксида $A_xB_yO_z$ ($A=Sr, Y; B=Ti, Al$)” са оценом 10. Од 2006. године запослен је у Центру за физику чврстог стања и нове материјале у Институту за физику у Земуну. Магистрирао је 2009. године на Физичком факултету у Београду, са темом “Структурна и вибрациона својства $Ce_{1-x}A_xO_{2-y}$ ($A=Nd, Gd, Ba$) нанокристала”. Одлуком Научног већа Института за физику од 07.04.2009 године стекао је звање истраживач-сарадник Института за физику. Током досадашњег рада Марко Радовић има 19 радова објављених у међународним часописима. Списак радова је наведен на крају извештаја.

Предмет докторске дисертације

Предмет изучавања докторске дисертације је испитивање структурних, вибрационих, оптичких и електронских својства нестехиометријских нанокристала чистог CeO_2 и допираног 3d (као нпр. Fe, Cu) и 4f елементима (као нпр. Pr, Nd, Y). За синтезу узорака користиле су се хидротермална метода, самопропагирајућа синтеза на собној температури (СПРТ) и преципитација. Експерименталне методе које су се користиле за проучавање вибрационих и оптичких особина су Раманова спектроскопија, Фурије–трансформ инфрацрвена спектроскопија и спектроскопска елипсометрија. За проучавање електронске структуре нанокристала користио се метод скенирајуће тунелске микроскопије и спектроскопије. Посебна пажња је била посвећена примени теоријских модела који су на адекватан начин описали порозне и дефектне CeO_2 наноструктуре.

Садржај и закључци дисертације

Докторска дисертација је организована у пет поглавља уз прилог и списак коришћене литературе. Дисертација има стотину тридесет страна (од увода до литературе) и садржи шездесет четири слике, девет табела и стотину деветнаест референци.

У уводном поглављу је представљена мотивација за бављење изабраном тематиком, дат је хронолошки преглед досадашњег истраживања церијум диоксида и описан је циљ дисертације.

У другом поглављу су приказана основна физичка својства церијум диоксида, као што су: кристална и електронска структура, оптички активни фонони и дефекти, а такође је описан и утицај допирања на особине испитиваних материјала. Друго поглавље садржи и опис синтезе узорака.

У трећем поглављу су дате теоријске основе спектроскопских техника попут Раман и инфрацрвене спектроскопије и спектроскопске елипсометрије, које су коришћене приликом карактеризације узорака. Уз опис техника, ово поглавље садржи опис теоријских модела који су примењени у анализи експерименталних резултата, као и опис експерименталних уређаја коришћених у раду.

Четврто поглавље садржи резултате и дискусију. Резултати су груписани у логичке целине према испитивању различитих утицаја као што су: метода синтезе, калцинација и допирање, на структурна, вибрациона, оптичка и електронска својства нестехиометријских нанокристала церијум диоксида.

Закључци истраживања везаних за дисертацију су наведени у петом поглављу.

У прилогу је дат теоријски опис скенирајуће тунелске микроскопије и спектроскопије, као и опис експерименталног уређаја на којем су извршена мерења.

На основу карактеризације структурних својстава нанокристала церијум диоксида, методом дифракције рендгенског зрачења, установљено је да средња величина кристалита значајно зависи од процеса синтезе. Температурски третман $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорака, синтетисаних СПРТ методом, узрокује пораст величине кристалита уз смањење параметра решетке и микронапрезања, што је последица смањења концентрације кисеоничних ваканција и Ce^{3+} јона у решетки CeO_2 . Допирање 3d и 4f елементима доводи до стварања чврстих раствора.

Анализа резултата Раман спектроскопије указује да метода синтезе има значајан утицај како на присуство тако и на концентрацију кисеоничних ваканција у синтетисаним узорцима. Температурски третман доводи до смањењења концентрације кисеоничних ваканција што је утврђено ишчезавањем Раман мода на 600 cm^{-1} који се приписује овим дефектима. Допирање 3d и 4f елементима доводи до формирања додатног Раман мода, који потиче од различитих дефектних структура (метал-ваканција) које настају у решетки церијум диоксида. Изразито ширење F_{2g} Раман мода код $S\text{-CeO}_{2-y}$ узорка и промене у понашању F_{2g} мода код Fe -допираних узорка, у зависности од валенце Fe јона (Fe^{2+} и Fe^{3+}), указују на појаву електрон-молекулског спаривања. Присуство слободних носилаца наелектрисања у овим узорцима и њихова делокализација на $\text{Ce}(\text{Fe})\text{-O}(\text{V}_\text{O})\text{-Ce}(\text{Fe})$ орбиталама утичу на положај и ширину F_{2g} мода. Раман спектри испитиваних узорака су нумерички фитовани применом модела фононске локализације који урачунава допринос слободних носиоца наелектрисања, услед електрон-молекулског спаривања, на положај и ширину F_{2g} мода. Константа електрон-молекулског спаривања за F_{2g} мод у чистом и Fe допираним узорцима, као и густина наелектрисања на Фермијевом нивоу су одређени применом Аленове теорије.

Презентовани резултати су јасно демонстрирали да делокализација електрона у дефектном односно нестехиометријском церијум диоксиду и $\text{Fe}^{2+(3+)}$ -допираним CeO_{2-y} узорцима доводе до прелаза из полупроводног у металично стање.

Резултати инфрацрвене спектроскопије су показали да је за узорак синтетисан хидротермалном методом (H-CeO_{2-y}), са највећом величином кристалита, рефлексiona трака доста слична монокристалном узорку, док код S-CeO_{2-y} узорка и узорка синтетисаног методом преципитације (P-CeO_{2-y}) 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 концентрација дефеката у церијумовој решетки постане значајна. Слободни носиоци наелектрисања утичу на појаву плазмонског мода који се спреже са два LO фононска мода у церијум диоксиду. Појава 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 недопираним и Nd допираним CeO_{2-y} узорцима је испитивана 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 фона, 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 CeO_{2-y} узорцима указују да долази 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 дефектних стања формираних у CeO_{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. Поредице резултате за вредност енергетског процепа код узорака синтетисаних различитим методама закључено је да величина нанокристалита и концентрација кисеоничних ваканција имају доминантну улогу у понашању енергетског процепа. Температурски третман узрокује повећање енергетског процепа услед смањења концентрације дефектних електронских стања унутар забрањене зоне. Повећање енергетског процепа у узорцима допираним са Nd и Fe елементима настаје као последица појаве Бурнштајн-Мосовог ефекта. Комбиновањем модела критичних тачака који се користио за моделовање елипсометријских спектра, са резултатима скенирајуће тунелске спектроскопије пружен је детаљан увид у електронску структуру нанокристалног CeO_{2-y} и дефинисани су типови дефеката у виду F центара као и положај дефектних нивоа унутар енергетског процепа. 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 дефектних нанокристалних церијум диоксида.

На основу истраживања изведених у оквиру докторске дисертације објављена су четири рада у врхунским међународним часописима, један рад у истакнутом међународном часопису и један рад у међународном часопису (импакт фактори су наведени за годину у којој је рад објављен):

1. M_{21} , импакт фактор: 2.185
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. ISSN: 0021-8979
2. M_{21} , импакт фактор: 2.086
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. ISSN: 0272-8842
3. M_{21} , импакт фактор: 3.841
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. ISSN: 0003-6951
4. M_{21} , импакт фактор: 2.138
B. Matović, S. Bošković, M. Logar, M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović, F. Aldinger
Synthesis and characterization of the nanometric Pr-doped ceria
Journal of Alloys and Compounds **505** (2010) 235. ISSN: 0925-8388
5. M_{22} , импакт фактор: 1.463
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. ISSN: 1862-6300
6. M_{23} , импакт фактор: 0.433
M. Radović, N. Paunović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, B. Matović, Z. V. Popović
Effect of Fe^{2+} (Fe^{3+}) doping on structural properties of CeO_2 nanocrystals
Acta Physica Polonica A **116** (2009) 84. ISSN: 0587-4246

На основу претходно изнетих података и имајући у виду досадашњи рад и постигнуте резултате, оригиналност и квалитет резултата, Комисија предлаже Наставно-научном већу Физичког факултета Универзитета у Београду да кандидату мр Марку Радовићу прихвати докторску дисертацију „**ОПТИЧКЕ ОСОБИНЕ НАНОКРИСТАЛА ЦЕРИЈУМ ДИОКСИДА ДОПИРАНИХ 3d И 4f ЕЛЕМЕНТИМА**” и одобри јавну одбрану.

Комисија:

Др Зорана Дохчевић-Митровић,
научни саветник Института за физику

Проф. др Љубиша Зековић, редовни професор
Физичког факултета

Проф. др Иванка Милошевић, редовни професор
Физичког факултета

Проф. др Стеван Стојадиновић, ванредни професор
Физичког факултета

Прилог. Списак објављених радова мр. Марка Радовића

1. Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Radović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. V. Popović, B. Matović and S. Bošković:
„Temperature-dependent Raman study of $\text{Ce}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$ nanocrystals“
Applied Physics Letters, 91, 203118 (2007).
2. M. Radović, Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, B. Matović, S. Bošković and Z. V. Popović:
“Raman study of Ba doped ceria nanopowders”
Science of Sintering, 39, 281-286 (2007).
3. M. Radović, N. Paunović, Z. Dohčević- Mitrović, M. Šćepanović, B. Matović, Z. V. Popović:
„Effect of Fe^{2+} (Fe^{3+}) doping on structural properties of CeO_2 nanocrystals“
Acta Physica Polonica A, 116, 84 (2009).
4. R. Kostic, M. Miric, T. Radic, M. Radovic, R. Gajic, Z. V. Popovic:
„Optical Characterization of Graphene and Highly Oriented Pyrolytic Graphite“
Acta Physica Polonica A, 116, 718 (2009).
5. M. Radovic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, A. Golubovic, B. Matovic, M. Scepanovic, Z. V. Popovic:
„Hydrothermal Synthesis of CeO_2 and $\text{Ce}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_2$ Nanocrystals“
Acta Physica Polonica A, 116, 614 (2009).
6. M. M. Miric, M. B. Radovic, R. B. Gajic, Z. D. Dohcevic-Mitrovic, Z. V. Popovic:
„Characterisation of nanodimensional structures using spectroscopic ellipsometry“
Hemijska Industrija, 63, 227 (2009).
7. S. Aškračić, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, M. Šćepanović and Z. V. Popović:
„Phonon-Phonon interactions in $\text{Ce}_{0.85}\text{Gd}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ nanocrystals studied by Raman spectroscopy“
Journal of Raman Spectroscopy, 40, 650 (2009).
8. B. Matović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, Z. Branković, G. Branković, S. Bošković, Z. V. Popović:
„Synthesis and characterization of ceria based nanometric powders“
Journal of Power Sources, 193, 146 (2009).
9. Z. D Dohcevic-Mitrovic, N. Paunovic, M. Radovic, Z. V. Popovic, B. Matovic, B. Cekic, V. Ivanovski:
„Valence state dependent room-temperature ferromagnetism in Fe-doped ceria nanocrystals“
Applied Physics Letters, 96, 203104 (2010).

10. B. Matovic, S. Boskovic, M. Logar, M. Radovic, Z. Dohcevic-Mitrovic, Z. V. Popovic, F. Aldinger:
„Synthesis and characterization of the nanometric Pr-doped ceria“
Journal of Alloys and Compounds, 505, 235 (2010).
11. M. Prekajski, A. Kremenovic, B. Babic, M. Rosic, B. Matovic, A. Radosavljevic-Mihajlovic, M. Radovic:
„Room-temperature synthesis of nanometric alpha-Bi₂O₃“
Materials Letters, 64, 2247 (2010).
12. B. Matovic, B. Babic, A. Devecerski, M. Radovic, A. Minovic, M. Miljkovic and S. Boskovic:
„New synthetic route for nanocrystalline boron nitride powder“
Materials Letters, 65, 307 (2010).
13. Z. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, M. Radović, V. Fruth, A. Kremenović, A. Meden, B. Babić, M. Šćepanović and Z.V. Popović:
„Mesoporous CeO₂ nanopowders with different particle sizes“
Physica Status Solidi a, 208, 1399 (2011).
14. B. Z. Matović, D. M. Bučevac, M. Rosić, B. M. Babić, Z. D. Dohčević-Mitrović, M. B. Radović, Z.V. Popović:
„Synthesis and characterization of Cu-doped ceria nanopowders“
Ceramics International, 37 (2011) 3161–3165.
15. Aleksandar Golubović and Marko Radović:
„The growth of Mg₂TiO₄ single crystals by four-mirror furnace“
Journal of the Serbian Chemical Society, 76(11) 1561-1566 (2011).
16. Z. V. Popović, Z. D. Dohčević-Mitrović, N. Paunović, and M. Radović
“Evidence of charge delocalization in Ce_{1-x}Fe_x²⁺⁽³⁺⁾O_{2-y} nanocrystals (x = 0, 0.06, 0.12)”
Physical Review B, 85, 014302 (2012)
17. M. Prekajski, Z. Dohčević-Mitrović, M. Radović, B. Babić, J. Pantić, A. Kremenović, B. Matović:
„Nanocrystalline solid solution CeO₂-Bi₂O₃“
Journal of the European Ceramic Society, 32, 1983-1987 (2012)
18. M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Golubović, V. Fruth, S. Preda, M. Šćepanović, Z. V. Popović:
„Influence of Fe³⁺- doping on optical properties of CeO_{2-y} nanopowders”
Ceramics International, 39, 4929–4936 (2013).
19. 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.