

UNIVERZITET U BEOGRADU  
ELEKTROTEHNIČKI FAKULTET

Mirjana U. Grujić-Brojčin

**OPTIČKA SPEKTROSKOPIJA  
OKSIDNIH NANOPRAHOVA**

Doktorska disertacija

Beograd 2008

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF ELECTRICAL ENGINEERING

Mirjana U. Grujić-Brojčin

**OPTICAL SPECTROSCOPY  
OF OXIDE NANOPOWDERS**

Doctoral dissertation

Belgrade 2008

## **Komisija**

Prof. dr Zoran V. Popović  
Naučni savetnik  
Institut za fiziku Univerzitet u Beogradu

Dr Maja Šćepanović  
Viši naučni saradnik  
Institut za fiziku Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Vitomir Milanović  
Redovni profesor  
Elektrotehnički fakultet Univerzitet u Beogradu

Prof. dr Jovan Radunović  
Redovni profesor  
Elektrotehnički fakultet Univerzitet u Beogradu

**Datum odbrane**  
16.10.2008

## ZAHVALNOST

Ovaj rad je urađen pod rukovodstvom Prof. Dr Zorana V. Popovića u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku Univerziteta u Beogradu, kao deo aktivnosti na projektu 141047 Ministarstva nauke Republike Srbije, kao i OPSA-026283 FP6 projekta Evropske Unije.

Posebnu zahvalnost na velikoj pomoći tokom izrade ove teze dugujem kolegama i saradnicima:

Prof. Dr Zoranu V. Popoviću, na nizu korisnih sugestija, koje su doprinele kompletnosti ove teze.

Dr Maji Šćepanović, koja je rukovodila delom teze vezanim za karakterizaciju anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova.

Dr Zorani Dohčević-Mitrović, koja je rukovodila delom teze vezanim za karakterizaciju  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova.

Dr Snežani Bošković (Institut za nuklearne nauke, Vinča) i Dr Fritzu Aldingeru (Max-Planck-Institut für Metalforschung, Stuttgart, Nemačka), za sintezu uzoraka  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova.

Dr Branku Matoviću (Institut za nuklearne nauke, Vinča) za rezultate i analizu rendgenostrukturnih merenja nanoprahova koji su proučavani u ovoj tezi.

Kolegama i prijateljima, posebno Dr Slobodanki Galović i Dr Daliboru Čevizoviću (Institut za nuklearne nauke, Vinča), Dr Jovanu Hadživukoviću (Infineon Technologies, Nemačka), Dr Slobodanu Novokmetu (Medicinski fakultet, Univerzitet u Kragujevcu) i Mr Mariji Rašković (Old Dominion University, Norfolk, Virginia).

Staroj i novoj porodici, na svemu.

# Optička spektroskopija oksidnih nanoprahova

## Rezime

U ovom radu izloženi su rezultati istraživanja strukturnih i optičkih svojstava oksidnih nanoprahova primenom metoda ramanske, fotoluminescentne i infracrvene spektroskopije. Predloženi su fenomenološki modeli za analizu eksperimentalnih ramanskih i IC spektara, koji polaze od osnovnih svojstava odgovarajućih kristalnih materijala, a zatim uvode specifičnosti nanomaterijala, kako bi bliže odredili njihove karakteristike. U tom cilju razvijeni su numerički modeli i programi, koji su testirani u odnosu na eksperimentalne podatke o poznatim efektima u nanomaterijalima, a zatim su modelovani eksperimentalni spektri odabranih nanoprahova. Korišćeni su anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahovi, sintetisani laserski indukovanom pirolizom, kao i čist  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i dopirani  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahovi, sintetisani samopropagirajućom sintezom na sobnoj temperaturi. Takođe su izloženi su rezultati karakterizacije ispitivanih nanomaterijala metodama difrakcije X-zraka (XRD), merenja specifične površine (BET) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM), kao i osnovni literaturni podaci o strukturnim, simetrijskim i vibracijskim karakteristikama odgovarajućih kristalnih struktura, neophodno za modelovanje eksperimentalnih spektara. Dat je pregled defekata, koji mogu da nastanu u ovim materijalima i imaju uticaj na njihova strukturna i elektronska svojstva, sa posebnim osvrtom na defekte povezane sa promenom stehiometrije.

Razvijeni su, opisani i primenjeni numerički model i originalni softver za primenu modela fononskog ograničenja (MFO) za analizu ramanskih spektara nanostrukturnih materijala, koji se može koristiti za široku klasu nanostrukturnih materijala (nanoprahovi, kvantne tačke, kvantne žice, tanki filmovi). MFO modeluje efekte fononskog ograničenja, fononske disperzije, distribucije dimenzija nanočestica, mikronapreznja, nestehiometrije, kao i anharmonijski efekat. Model je primenjen na ramanske spektre anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, kao i čistih i dopiranih  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanoprahova, a rezultati su upoređeni sa eksperimentalnim spektrima. Na osnovu analize ramanskog pomeraja i asimetričnog širenja kod najintenzivnijeg anatas  $E_g$  moda i  $F_{2g}$  moda u  $\text{CeO}_2$ , izvedeni su zaključci o prisustvu, odnosno dominaciji pojedinih efekata u merenim uzorcima nanoprahova. Metoda ramanske spektroskopije posebno je primenjena u analizi defekata, koji se javljaju u navedenim nanoprahovima, usled nestehiometrije i/ili dopiranja. Prikazana je detaljna analiza uticaja pojedinih parametara MFO na položaj, širinu i oblik modelovanog ramanskog spektra nanomaterijala. Razmatrani su uticaji jačine i dimenzije fononskog ograničenja, fononski disperzija, simetrije i anizotropije Brillouin-ove zone, distribucije dimenzija nanočestica, usrednjenog i nehomogenog napreznja, odstupanja od stehiometrije i anharmonijskog efekta. Posebno je analiziran uticaj oblika raspodele dimenzije nanočestice, kroz primenu simetrične i asimetrične Gauss-

ove raspodele, kao i efekte usrednjenog, odnosno nehomogenog naprezanja kristalne rešetke na pomeranje i asimetrično širenje modelovanog ramanskog moda. Analizirana je temperaturna zavisnost ramanskog spektra nanomaterijala. Potvrđena je sposobnost ramanske spektroskopije da uspešno identifikuje i razlikuje lokalno okruženje defekata u kristalnoj strukturi.

Izloženi su i analizirani fotoluminescentni (FL) spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, koji imaju jaku emisiju u vidljivom delu spektra, sa ciljem da se odrede dominantni mehanizmi luminescencije. Predložen je model, koji omogućava razdvajanje učesća pojedinih FL mehanizama, povezanih sa radijativnom rekombinacijom posredstvom određenih lokalizovanih nivoa unutar zabranjene zone i daje mogućnost prepoznavanja dominantnih defekata u nanoprahovima na osnovu njihovih FL spektara. Fotoluminescencija u vidljivom delu spektra, pripisana je mehanizmima radijativne rekombinacije posredstvom kiseoničnih vakancija, površinskih stanja i samozarobljenih ekscitona, koji dolaze do izražaja u zavisnosti od uslova pobude i karakteristika samog nanopraha. Ovi mehanizmi detaljno su analizirani i predložen je model, kojim se razdvajaju njihov uticaj u FL spektrima. Razmotren je uticaj energije i snage pobude, kao i nestehiometrije i temperature na položaj i intenzitet FL spektara anatas nanopraha sa različitim dimenzijama nanočestice i naprežanjem kristalne rešetke. Prikazana fotoluminescentna svojstva anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova pobuđenih vidljivom svetlošću upućuju na mogućnost njihove primene u fotokatalizi, optičkim prevlakama i fotoelektrohemijskoj konverziji pomoću vidljive svetlosti.

Razvijeni su numerički modeli za analizu eksperimentalnih IC spektara široke klase poroznih nanoprahova i nanokompozita, zasnovani na fenomenološkim aproksimacijama efektivne sredine, koja uključuje parametre za modeliranje zapreminskog učesća nanopraha, veličine i oblika nanočestica, odnosno pora u njemu, i originalni softver za modelovanje IC spektara poroznih nanoprahova. Posebno je modelovan uticaj plazmon-fonon interakcije u nanoprahovima sa značajnom koncentracijom slobodnih elektrona u nestehiometrijskom anatas nanoprahu.

IC spektar anatas nanopraha modelovan je primenom generalisane Bruggeman-ove fenomenološke teorije efektivne sredine, polazeći od spektra odgovarajućeg monokristalnog materijala, i uzimajući u obzir polikristalni karakter nanopraha i poroznost nanopraha kao parametar. Poređenjem modelovanih sa eksperimentalnim IC spektrima refleksije, dobijene su vrednosti učestanost i prigušenja TO i LO modova. Procenjeno je zapreminsko učesće vazduha u nanoprahu, koje se može povezati sa poroznošću praha, a dobijene vrednosti su u skladu sa eksperimentalno određenom specifičnom površinom nanopraha dobijenom iz BET merenja. Primenom ovog modela takođe je procenjen oblik pora. Zapaženo je da smanjenje veličine kristalita, praćeno povećanjem poroznosti  $\text{TiO}_2$  nanopraha, dovodi do smanjenja intenziteta refleksivnosti u eksperimentalnim IC spektrima. U spektrima nestehiometrijskog anatas nanopraha registrovana je pojava jakog plazmanskog moda, koji ukazuje na prisustvo velikog broja slobodnih elektrona, usled povećane koncentracije nestehiometrijskih defekata (titanijumskih intersticija i kiseoničnih vakancija), koji igraju ulogu donora. Ovi spektri analizirani su primenom

generalisovanog Bruggeman-ovog modela modifikovanog Drudeovim članom, kojim se modeluje doprinos plazmanskog moda.

U ovom radu su posebno analizirani uticaji uslova merenja na oksidne nanoprahove. Iako su spektroskopske metode u osnovi nedestruktivne, kod oksidnih nanoprahova često dolazi do pojave gubitka kiseonika usled izlaganja vakuumu i pojačanim lokalnim zagrevanjem usled laserskog ozračivanja, što posebno dolazi do izražaja u nanomaterijalima.

Originalni rezultati numeričkih modela i eksperimentalnih metoda, prikazani u ovom radu, kao i njihova velika međusobna saglasnost, predstavljaju značajan korak u proučavanju optičkih svojstava oksidnih nanoprahova primenom spektroskopskih metoda. Prikazani eksperimentalni spektri, kao i njihova sistematska interpretacija, pokazali su da ramanska, FL i IC spektroskopija predstavljaju moćne metode za karakterizaciju oksidnih nanoprahova. Dobijene informacije o strukturnim i elektronskim svojstvima konkretnih oksidnih nanoprahova daju značajan doprinos razumevanju uticaja uslova sinteze na njihove željene karakteristike i potencijalnu primenu. Primena optičke spektroskopije, sistematizacija i teorijska analiza dobijenih rezultata doprinose formiranju kompletnije slike, kako o oksidnim nanoprahovima, tako i nanostrukturnim materijalima uopšte.

**Ključne reči:** oksidni nanoprahovi, titanijum dioksid, cerijum dioksid, ramanska spektroskopija, model fononskog ogrančenja, infracrvena spektroskopija, teorija efektivne sredine, fotoluminescentna spektroskopija

**Naučna oblast:** Elektrotehnika

**Uža naučna oblast:** Fizička elektronika

**UDK broj:** 621.3

# Optical spectroscopy of oxide nanopowders

## Abstract

In this work the research of structural and optical properties of oxide nanopowders by Raman, photoluminescence and infrared spectroscopy have been presented. The phenomenological models for analyzing experimental Raman and infrared spectra have been proposed, based on properties of corresponding bulk materials, and specific properties of nanomaterials have been introduced into models, in order to determine the properties of these particular nanopowders. Numerical models and corresponding software have been developed and tested regarding the experimental data of already known effects in nanomaterials, and than the experimental spectra of chosen nanopowders have been modeled. The  $\text{TiO}_2$  nanopowders in anatase phase, synthesized by laser induced pyrolysis, have been used, as well as the pure  $\text{CeO}_{2-\delta}$  and doped  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanopowders, synthesized by the method of self propagated room temperature. Investigated nanomaterials have also been characterised by the methods of X-ray diffraction (XRD), specific surface measurements (BET), and scanning tunneling microscopy (SEM), and basic literature data on structural, symmetry and vibrational characteristics of corresponding bulk crystal structures, important in the process of modeling the experimental spectra, have been presented. The review of defects, which can appear and influence the structural and electronic properties if these materials has also been given, with special attention to defectes related to the changes in stoichiometry.

Numerical model and original software for application of the phonon confinement model (PCM) to the Raman spectra of nanostructural materials have been developed, described and applied. This model may be applied to the wide class of nanostructural materials, such as nanopowders, quantum dots, nanowires, thin films. The PCM has been used to explore the effects of phonon confinement, phonon dispersions, particle size distribution, microstrain, nonstoichiometry, as well as the anharmonic effects. The model has been applied to calculate Raman spectra of anatase nanopowders and pure and doped  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanopowders, and compare the results with experimental spectra, in order to describe the effects present in particular oxide nanopowders, by analyzing the Raman shift and asymmetrical broadening of the most intensive  $E_g$  mode in anatase and  $F_{2g}$  mode in the spectra of  $\text{CeO}_{2-\delta}$  samples. The Raman spectroscopy has also been applied to analyze the defects, which have appeared in those nanopowders, due to nonstoichiometry and/or doping. The influence of PCM parameterers on the shift, linewidth and shape of Raman mode has been analyzed in details, with particular attention to the confinement strength, phonon dispersions, symmetry and anisotropy of Brillouin zone, particle size distribution, average and inhomogeneous strain, nonstoichiometry and anharmonic effects. The influence of the shape of particle size distribution (symmetrical and asymmetrical



Gauss distribution) on Raman shift and asymmetrical broadening has been discussed. The temperature dependence of Raman spectra has been successfully distinguished from phonon confinement effects. Also, the ability of Raman spectroscopy to successfully detect and distinguish local surrounding of defects in crystal structure has been confirmed.

The photoluminescence (PL) spectra of anatase nanopowders have been presented and analyzed, in order to determine dominant mechanisms of luminescence. Proposed model allows several PL mechanisms to be distinguished from PL spectrum. That way there is possibility for dominant defects in nanopowders to be recognized from PL spectra. Photoluminescence in visible part of spectrum is ascribed to the mechanisms of radiative recombinations through some localized levels in forbidden zone: oxygen vacancies, surface states and self-trapped excitons, which appear as a consequence of both excitation conditions and the properties of nanopowders. These mechanisms are thoroughly discussed and the model, which divides their influence on PL spectra is proposed. The influence of energy and excitation power, as well as the nonstoichiometry and temperature, on the position and intensity of PL bands in anatase nanopowder samples with different particle size and strain of crystal lattice, have been also analyzed. The PL properties of anatase nanopowders excited by visible light point to their application in photocatalysis, optical coatings and photoelectrochemical conversion.

Razvijeni su numerički modeli za analizu eksperimentalnih IR spektara široke klase poroznih nanoprahova i nanokompozita, zasnovani na fenomenološkim aproksimacijama efektivne sredine, koja uključuje parametre za modeliranje zapreminskog učešća nanopraha, veličine i oblika nanočestica, odnosno pora u njemu, i originalni softver za modelovanje IR spektara poroznih nanoprahova. Posebno je modelovan uticaj plazmon-fonon interakcije u nanoprahovima sa značajnom koncentracijom slobodnih elektrona u nestehiometrijskom anatase nanoprahu.

Infrared (IR) spectra of anatase nanopowders have been modeled by generalized Bruggeman effective medium approximation (EMA), based on the spectrum of corresponding bulk material, polycrystal character of the nanopowders and the porosity of nanopowder as a parameter. Calculated IR spectra are compared to the experimental, and the frequencies and damping parameters of TO and LO modes are obtained. The volume fraction of air in porous nanopowder has been estimated and correlated to specific surface area of powders, obtained experimentally from BET measurements. The shape of the pores in nanopowders has also determined by this model. It has been noticed that smaller crystallite size, followed by higher porosity, caused less intensive reflectivity spectra in experimental IR results. In the spectra of nonstoichiometric anatase nanopowder strong plasmon mode has been detected, due to increased concentration of nonstoichiometric defects, pointing to the presence of high concentration of free electrons (titanium interstitials and oxygen vacancies), taking the donor role. These spectra are analyzed by Bruggeman EMA with Drude term included to calculate plasmon contribution to IR spectra.

In this work the influences of experimental conditions on oxide nanopowders have been particularly addressed. Although spectroscopic experimental methods are

basically nondestructive, the loss of oxygen due to exposure to vacuum and increased local heating due to laser irradiation, is a common feature in oxide nanopowders.

Original results of numerical models and experimental methods, shown in this work, represent a significant step in studying optical properties of oxide nanopowders by spectroscopical methods. The experimental spectra, as well as their systematic interpretation, have confirmed the power of Raman, photoluminescence and infrared spectroscopy in characterization of oxide nanopowders. The information obtained on structural, optical and electronic properties of particular oxide nanopowders are important for better understanding of the influence of synthesis conditions on desired characteristics and corresponding application. Optical spectroscopy, systematization, and theoretical analysis of results make the picture, not only of nanopowders, but also nanostructural materials, more complete.

**Ključne reči:** oxide nanopowders, titanium dioxide, cerium dioxide, Raman spectroscopy, phonon confinement model, infrared spectroscopy, effective medium approximation, photoluminescence spectroscopy

**Scientific field:** Electrical engineering

**Research area:** Physical electronic

**UDC number:** 621.3

## Rezultati disertacije objavljeni u međunarodnim časopisima

1. M. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, M. Grujić-Brojčin, G. Stanišić, and Z. V. Popović (2005): Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders, *Materials Science Forum* 494, 265-270.
2. M. Grujić-Brojčin, M. J. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, B. Matović, G. Stanišić and Z. V. Popović (2005): Infrared study of laser synthesized anatase TiO<sub>2</sub> nanopowders, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 1415–1420.
3. M. J. Šćepanović, M. U. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, and Z.V. Popović (2006): Effects of Confinement, Strain and Nonstoichiometry on Raman Spectra of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders, *Materials Science Forum* 518, 101-106.
4. Z.V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, and M. Grujić-Brojčin (2006): Nanopowders Characterization using the Optical Spectroscopy Methods, *Advances in Science and Technology* 45, 327-336.
5. M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, and Z. V. Popović (2006): Infrared Study of Nonstoichiometric Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders, *Science of Sintering*, 38, 183-189.
6. 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 (2006): The size and strain effects on the Raman spectra of Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> (0.10<x<0.25) nanopowders, *Solid State Communications* 137, 387–390.
7. Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, B. Matović, M. Zinkevich and F. Aldinger (2006): Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S2061–S2068.
8. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, I. Bineva, D. Nesheva, Z. Aneva, Z. Levi, Z. V. Popović (2007): Raman study of ZnSe/SiO<sub>x</sub> multilayers, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9(1), 178 - 181.
9. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović (2007): Vibrational spectroscopy methods in the characterization of nanostructured materials, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 9(1), 30 - 36.
10. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović (2007): Temperature dependence of the lowest frequency  $E_g$  Raman mode in laser-synthesized anatase TiO<sub>2</sub> nanopowder, *Appl. Phys. A* 86, 365–371.
11. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, K. Vojisavljević, T. Srećković and Z.V. Popović (2007): The Effects of Nonstoichiometry on Optical Properties of Oxide Nanopowders, *Acta Physica Polonica A* 112(5), 1019-1024.
12. M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, and Z. V. Popović (2007): Characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy, *Science of Sintering* (u štampi).

# Sadržaj

UVOD	1
1. OKSIDNI NANOPRAHOVI	5
1.1. Titanijum dioksid ( $\text{TiO}_2$ )	6
1.1.1. Struktura i svojstva $\text{TiO}_2$	6
1.1.2. Nestehiometrija i defekti kod anatas $\text{TiO}_2$	13
1.1.3. Anatas $\text{TiO}_2$ nanoprahovi	15
1.1.3.1. Sinteza anatas nanoprahova	15
1.1.3.2. Karakterizacija anatas nanoprahova	16
1.2. Cerijum dioksid ( $\text{CeO}_2$ )	20
1.2.1. Struktura i svojstva $\text{CeO}_2$	20
1.2.2. Nestehiometrija i defekti kod $\text{CeO}_2$	24
1.2.3. $\text{CeO}_2$ nanoprahovi	26
1.2.3.1. Sinteza $\text{CeO}_2$ nanoprahova	26
1.2.3.2. Karakterizacija $\text{CeO}_2$ nanoprahova	27
2. RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA	30
2.1. Teorijske osnove ramanske spektroskopije	31
2.1.1. Klasična teorija ramanskog rasejanja	31
2.1.2. Kvantna teorija ramanskog rasejanja	34
2.1.3. Temperaturska zavisnost ramanskog spektra	37
2.2. Uređaj za ramansku spektroskopiju	38
2.3. Modelovanje ramanskih spektara nanomaterijala	41
2.3.1. Model fononskog ograničenja (MFO)	43
2.3.1.1. Jačina i dimenzija fononskog ograničenja u MFO	45
2.3.1.2. Uloga fononske disperzije u MFO	48
2.3.1.3. Modelovanje raspodele dimenzija nanočestica u MFO	53
2.3.1.4. Modelovanje nehomogenog naprezanja u MFO	58
2.3.1.5. Modelovanje anharmonijskog efekta	64
2.4. Ramanski spektri anatas $\text{TiO}_2$ nanoprahova	68
2.4.1. Primena MFO na ramanski spektar anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha	70
2.4.1.1. Uticaj fononskih disperzionih funkcija na modelovanje ramanskog $E_g$ moda anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha	72
2.4.1.2. Uticaj dimenzije nanočestice na ramanski $E_g$ mod anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha	73
2.4.1.3. Uticaj naprezanja na ramanski $E_g$ mod anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha	74
2.4.1.4. Uticaj nestehiometrije na ramanski $E_g$ mod anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha	77
2.4.1.5. Anharmonijski efekat u anatas $\text{TiO}_2$ nanoprahu	78

2.5. Ramanski spektri CeO <sub>2</sub> i Ce <sub>1-x</sub> Y(Nd) <sub>x</sub> O <sub>2-□</sub> nanoprahova	87
2.5.1. Primena MFO na ramanski spektar CeO <sub>2</sub> nanopraha	88
2.5.2. Primena MFO na ramanski spektar Ce <sub>1-x</sub> Y(Nd) <sub>x</sub> O <sub>2-□</sub> nanoprahova	91
<b>3. FOTOLUMINESCENTNA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA</b>	<b>95</b>
3.1. Teorijske osnove fotoluminescentne spektroskopije	95
3.1.1. Fotoluminescencija u niskodimenzionim sistemima	98
3.2. Fotoluminescentni spektri anatas TiO <sub>2</sub>	99
3.2.1. Eksperimentalni FL spektri anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	105
3.2.1.1. Uticaj pobudne energije lasera na FL spektre anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	107
3.2.1.2. Uticaj pobudne snage lasera na FL spektre anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	110
3.2.1.3. Uticaj nestehiometrije na FL spektre anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	112
3.2.1.4. Uticaj temperature na FL spektre anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	114
<b>4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA</b>	<b>118</b>
4.1. Teorijske osnove infracrvene spektroskopije	119
4.2. Opis uređaja za infracrvenu spektroskopiju	120
4.3. Numeričke metode analize IC spektara refleksije	124
4.3.1. Četvoroparametarski model	124
4.3.2. Četvoroparametarski model sa plazmon-fonon interakcijom	125
4.3.3. Fenomenološka teorije efektivne sredine	126
4.3.3.1. Bruggeman-ov model	127
4.3.3.2. Generalisani Bruggeman-ov model	127
4.4. Modelovanje IC spektara nanoprahova	128
4.4.1. IC spektar anatas TiO <sub>2</sub> monokristala	128
4.4.2. Modelovanje polikristalne prirode nanopraha	129
4.4.3. Modelovanje IC spektara poroznog anatas TiO <sub>2</sub> nanopraha	131
4.5. Poređenje eksperimentalnih i modelovanih IC spektara anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	135
4.5.1. Analiza IC spektara stehiometrijskih anatas TiO <sub>2</sub> nanoprahova	135
4.5.2. Analiza IC spektra nestehiometrijskog anatas TiO <sub>2</sub> nanopraha	140
<b>ZAKLJUČAK</b>	<b>144</b>
<b>LITERATURA</b>	<b>151</b>

# UVOD

Oksidni nanoprahovi predstavljaju posebnu klasu nanomaterijala<sup>1</sup>, sa česticama prečnika manjeg od 100 nm. Smanjenje dimenzija čvrstih oksidnih materijala za posledicu ima mogućnost promene njihovih svojstava i otvara perspektive za njihovu raznovrsnu primenu. Tako su do sada ovi materijali našli svoje mesto u proizvodnji mikroelektronskih kola, senzora, piezoelektričnih naprava, gorivnih ćelija, antikorozivnih i optičkih prevlaka, katalizatora itd.

Značajno povećanje odnosa površine i zapremine i pojava kvantnih efekata dva su osnovna faktora, koji čine da se svojstva nanomaterijala veoma razlikuju od svojstava odgovarajućih makroskopskih materijala. Naime, sa smanjenjem dimenzije nanočestica dolazi do povećanja broja atoma koji se nalaze na površini materijala u odnosu na broj atoma u njegovoj unutrašnjosti i pojave većeg broja nezasićenih veza.

Oksidni nanoprahovi sintetišu se pomoću niza različitih fizičkih i hemijskih postupaka, u kojima je u novije vreme ostvaren značajan napredak u pogledu homogenosti strukturnih i elektronskih svojstava i uniformnosti distribucije veličina nanočestica. Međutim, potpuna kontrola uticaja parametara sinteze na karakteristike oksidnih nanomaterijala još uvek nije postignuta. Istraživanje problema vezanih za stehiometriju oksida, odnosno prisustvo nečistoća i amorfnih faza koje koegzistiraju sa kristalnom, upućuju na to da strukturna i elektronska svojstva, kao i distribucija dimenzija nanočestica, veoma zavise od metoda sinteze. Zbog toga detaljna i potpuna karakterizacija pojedinih nanomaterijala, dobijenih specifičnim metodama sinteze, predstavlja jedan od osnovnih ciljeva u nanotehnologiji. Da bi se to postiglo, neophodno

---

<sup>1</sup> Pod nanomaterijalima predstavljaju materijale čije strukturne komponente imaju bar jednu prostornu dimenziju manju od 100 nm.

je dalje usavršavati eksperimentalne tehnike koje se primenjuju u ovoj oblasti (rentgenostrukturalne tehnike, mikroskopske metode, vibracijske i elektronske spektroskopije itd.), kao i odgovarajuće metode teorijske analize. Pri tome se prednost mora dati tehnikama za strukturalnu i elektronsku karakterizaciju, koje daju i mogućnost praćenja ponašanja oksidnih nanostrukturna kada se njihovo okruženje menja. Pravilna interpretacija eksperimentalnih rezultata dobijenih ovim tehnikama karakterizacije, svakako je jedan od najvažnijih zadataka, pa bi primena optičke spektroskopije, sistematizacija i teorijska analiza dobijenih rezultata, u tom smislu trebalo da doprinesu konačnom razumevanju uticaja uslova sinteze na željene karakteristike i potencijalnu primenu, kako oksidnih nanoprahova, tako i drugih nanomaterijala.

Cilj ovog rada je eksperimentalno i teorijsko proučavanje optičkih svojstava oksidnih nanoprahova primenom spektroskopskih metoda. Da bi se korektno interpretirali dobijeni eksperimentalni rezultati, u okviru ovog rada razvijeni su i opisani odgovarajući modeli za analizu ramanskih, fotoluminescentnih i infracrvenih spektara, koji omogućavaju sistematsko proučavanje strukturalnih i elektronskih svojstava, kako oksidnih, tako i velikog broja drugih nanomaterijala. Razvijeni modeli primenjeni su na infracrvene, ramanske i fotoluminescentne spektre anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova sintetisanih laserski indukovanom pirolizom, kao i spektre čistih  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i dopiranih  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova, sintetisanih samopropagirajućom sintezom na sobnoj temperaturi (SPRT). Zbog svojih specifičnih svojstava, ovi nanoprahovi poslednjih godina privlače veliku pažnju, pre svega u oblasti savremenih energijskih tehnologija (solarne i gorivne ćelije). Osim toga,  $\text{TiO}_2$  nanokristali imaju široku primenu kao fotokatalizatori, optičke prevlake i fotoelektrohemijske solarne ćelije, dok je  $\text{CeO}_{2-\delta}$  perspektivan materijal za katalizatore, senzore i elektrolite u čvrstim gorivnim ćelijama.

U skladu sa navedenim ciljevima, u **Glavi 1** ovog rada izloženi su rezultati karakterizacije ispitivanih nanomaterijala (anatas  $\text{TiO}_2$ , čistog i dopiranog  $\text{CeO}_{2-\delta}$ ) metodama difrakcije X-zraka (XRD), merenja specifične površine (BET) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Osim toga, ova glava sadrži i raspoložive literaturne podatke o osnovnim strukturalnim, simetrijskim i vibracijskim karakteristikama ovih materijala, čije poznavanje omogućava modelovanje njihovih ramanskih, fotoluminescentnih i infracrvenih spektara. Takođe je dat je pregled defekata, koji

nastaju u ovim materijalima, a koji mogu da imaju uticaj na njihova strukturalna i elektronska svojstva, sa posebnim osvrtom na defekte povezane sa promenom stehiometrije.

U **Glavi 2** su analizirani rezultati dobijeni primenom **ramanske spektroskopije** na anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahove i  $\text{CeO}_{2-\delta}$  čiste i dopirane nanoprahove. U tom cilju, razvijen je i opisan numerički model i originalni softver za analizu ramanskih spektara nanostrukturnih materijala. Model je primenljiv na široku klasu nanostrukturnih materijala, koja pored nanoprahova, uključuje i kvantne tačke, kvantne žice, tanke filmove itd. Ovaj model obuhvata sledeće efekte: fononsko ograničenje<sup>2</sup>, fononske disperzije, distribuciju dimenzija nanočestica, mikronaprezanje, nestehiometriju i anharmonijski efekat. Model je primenjen na ramanske spektre anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, kao i čistih i dopiranih  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanoprahova. Dobijeni rezultati su upoređeni sa eksperimentalnim spektrima i na osnovu toga izvedeni su zaključci o prisustvu, odnosno dominaciji pojedinih efekata u merenim uzorcima nanoprahova. Metoda ramanske spektroskopije posebno je primenjena u analizi defekata, koji se javljaju u navedenim nanoprahovima, usled nestehiometrije i/ili dopiranja.

U **Glavi 3** su izloženi i analizirani **fotoluminescentni (FL) spektri** anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, koji imaju jaku FL emisiju u vidljivom delu spektra, sa ciljem da se odrede dominantni mehanizmi luminescencije. Predložen je model, koji omogućava razdvajanje učešća pojedinih FL mehanizama, povezanih sa radijativnom rekombinacijom posredstvom određenih lokalizovanih nivoa unutar zabranjene zone. Ovaj model daje mogućnost prepoznavanja dominantnih defekata (kiseonične vakancije, površinska stanja, samozarobljeni ekscitoni) kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova na osnovu njihovih FL spektara, što ima veoma važnu ulogu u njihovoj primeni u fotokatalizatorima, optičkim prevlakama i fotoelektrohemijskoj konverziji pomoću vidljive svetlosti.

**Glava 4** sadrži analizu eksperimentalnih IC spektara anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova. Razvijeni su numerički model, zasnovan na fenomenološkim aproksimacijama efektivne sredine, koji uključuje parametre za modeliranje zapreminskog učešća nanopraha, veličine i oblika nanočestica, odnosno pora u njemu, i originalni softver za modelovanje IC spektara poroznih nanoprahova. Posebno je modelovan uticaj plazmon-

---

<sup>2</sup> *Phonon confinement.*



fonon interakcije u nanoprahovima sa značajnom koncentracijom slobodnih elektrona u nestehiometrijskom anatas nanoprahu. Ovaj model je primenljiv na široku klasu poroznih nanoprahova i nanokompozita.

Na kraju su dati Zaključak i Literatura. Slike preuzete iz literature su sa naznačenim izvorom, a sve ostale predstavljaju originalan rezultat ovog istraživanja.

Odeljci su numerisani za svaku glavu ponaosob, dok se u numeraciji jednačina i slika prvi broj odnosi na broj glave.

Sva spektroskopska merenja, čiji rezultati su prikazani u ovom radu, izvršena su Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Beogradu. Sinteza anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova obavljena je u Laboratoriji za fotohemiju Instituta CISE u Milanu (Italija), a  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova u Max Planck institutu za istraživanje metala (Laboratorija za metalurgiju prahova) u Štutgartu (Nemačka).

# 1. OKSIDNI NANOPRAHOVI

Metalni oksidi igraju veoma značajnu ulogu u mnogim područjima fizike, hemije i nauke o materijalima. Metali mogu da formiraju veliki broj raznovrsnih oksidnih jedinjenja, koja zavisno od strukture i elektronskih svojstava ispoljavaju metalne, poluprovodne ili izolatorske karakteristike. U tehnološkim primenama oksidi se koriste u proizvodnji mikroelektronskih naprava, senzora, piezoelektričnih naprava, gorivnih ćelija, prevlaka, katalizatora itd.

Usled ograničenih dimenzija i velike gustine površinskih stanja, oksidni nanomaterijali ispoljavaju jedinstvena strukturalna i elektronska svojstva. Promena strukture kod nanomaterijala uključuje promenu simetrije i parametara kristalne rešetke. Za razliku od zapreminskih oksida, koji su, po pravilu, sistemi sa dobro definisanom kristalografskom strukturom, kod oksidnih nanomaterijala povećanje broja površinskih i graničnih atoma sa smanjenjem dimenzija čestice dovodi do napreznja u materijalu i pratećih modifikacija parametara kristalne rešetke i/ili strukturalnih transformacija. Prisustvo diskretnih elektronskih nivoa, sličnih atomskim, u nanostrukturama dovodi i do pojave efekta tzv. elektronskog ograničenja<sup>3</sup>, što prouzrokuje promenu energijskog procepa [1].

Površinska svojstva nanostrukturnih oksida takođe su jako modifikovana u odnosu na odgovarajuća svojstva u zapreminskim oksidima. Promena stehiometrije, vezana za prisustvo velikog broja slobodnih i nezasićenih veza i defekata (kao što su kiseonične vakancije) ili prisustvo nečistoća u površinskim slojevima, koji su veoma izraženi kod oksidnih nanomaterijala, predmet su posebne pažnje u istraživanjima.

---

<sup>3</sup> *Electron confinement.*

Na osnovu uticaja nanometarskih dimenzija oksida na njihova strukturalna i elektronska svojstva, oksidi se mogu podeliti u dve grupe. Prva obuhvata materijale kod kojih se nanostrukturnom obliku stabilizuju specifične modifikacije, koje nisu stabilne kod zapreminskih kristala, dok druga grupa obuhvata one okside kod kojih i nanostrukturni i kristalni uzorci postoje u istoj modifikaciji [1]. Prva grupa je tipična za oksidne sisteme u kojima stabilna kristalna modifikacija sadrži gusto pakovane kiseonične strukture, kao što je slučaj sa titanijim dioksidom ( $\text{TiO}_2$ ). S druge strane, cerijum dioksid ( $\text{CeO}_{2-\delta}$ ) se zbog česte industrijske primene pojavljuje kao glavni predstavnik druge grupe oksidnih materijala. Po svojoj elektronskoj strukturi  $\text{TiO}_2$  i  $\text{CeO}_{2-\delta}$  pripadaju grupi širokozonskih poluprovodnika. U ovom radu će biti prikazana karakterizacija anatas  $\text{TiO}_2$  i čistog i dopiranih  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanoprahova, pri čemu će težište istraživanja biti u primeni metoda optičke spektroskopije, kao i analizi i sistematizaciji dobijenih rezultata.

### 1.1. Titanijum dioksid ( $\text{TiO}_2$ )

#### 1.1.1. Struktura i svojstva $\text{TiO}_2$

*Titanijum dioksid* spada u grupu širokozonskih poluprovodnika, transparentnih u vidljivom delu spektra elektromagnetskog zračenja, sa visokim indeksom prelamanja [2, 3]. Javlja se u tri strukturne modifikacije: rutil (tetragonalna,  $P4_2/mnm$ ,  $D_{4h}^{14}$ ), anatas (tetragonalna,  $I4_1/amd$ ,  $D_{4h}^{19}$ ) i brukit (ortorombična,  $Pbca$ ,  $D_{2h}^{15}$ ).

*Rutil* je najzastupljenija modifikacija  $\text{TiO}_2$  u prirodi [4] i do sada je teorijski i experimentalno najviše istraživana, kao najstabilnija i najkompaktnija faza  $\text{TiO}_2$  i jedina koja opstaje na visokim temperaturama ( $>800\text{ }^\circ\text{C}$ ) [5-7]. Anatas i brukit retko su izučavani u poređenju sa rutilom, pre svega zbog teškoća pri njihovoj sintezi u obliku makroskopskog kristala [6]. Na višim temperaturama anatas i brukit faza  $\text{TiO}_2$  ireverzibilnim procesom prelaze u rutilnu fazu, u temperaturnom opsegu između 500 i  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , u zavisnosti od uslova sinteze [3, 8].

Anatas  $\text{TiO}_2$  kristal je nestabilniji od rutila, zahvaljujući većoj oktaedarskoj distorziji, kao i većoj zapremini kristalne rešetke, odnosno manjoj gustini u odnosu na

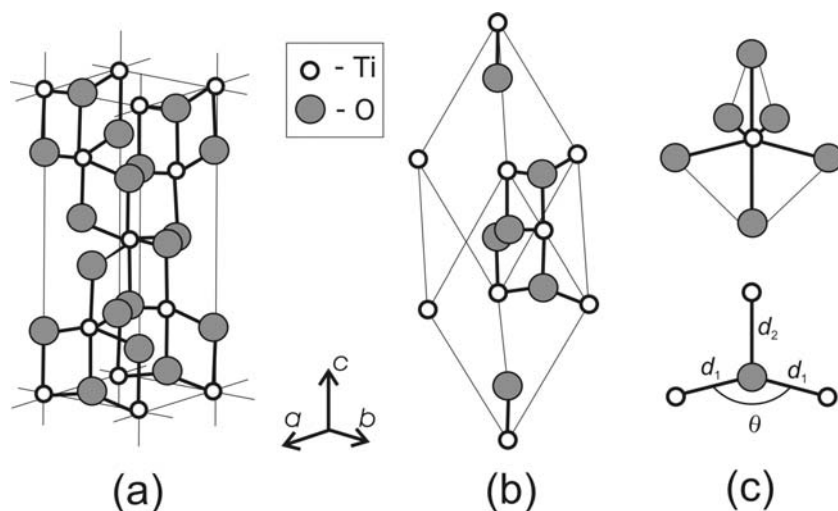
rutil [9]. Osim toga, nanostrukturalna anatas faza ima drugačija svojstva u poređenju sa odgovarajućim kristalnim materijalom [10]. U poslednje vreme, eksperimenti koji ispituju uticaj dimenzije nanočestice na svojstva materijala, pokazuju da je u  $\text{TiO}_2$  kristalima sa česticama prečnika ispod nekoliko desetina nanometara anatas faza stabilnija od rutilne, što se pripisuje uticaju površinskih efekata [11]. Istraživanja se u poslednje vreme više fokusiraju na anatas fazu, pre svega zbog veće efikasnosti u fotohemijским i fotoelektrohemijским primenama (elektrohemijske solarne ćelije, fotokatalizatori, optičke prevlake, pigmenti itd.) [1, 12-14]. Mnoge od ovih primena oslanjaju se na dobre karakteristike materijala na različitim temperaturama i pritiscima, pri izlaganju elektromagnetskom zračenju, površinskom reaktivnošću u kontaktu sa raznim hemijskim agensima. Mada je u poređenju sa rutilom anatas do nedavno privlačio mnogo manje pažnje, pre svega zbog uobičajenih pretpostavki o sličnosti elektronske strukture, novi eksperimentalni i teorijski rezultati podstiču dalja istraživanja strukturnih, elastičnih, elektronskih i optičkih svojstava anatas  $\text{TiO}_2$  [15].

Sa druge strane, elektronska struktura anatas  $\text{TiO}_2$  i dalje ostaje donekle nerazrešena [15]. Naime, ono u čemu se autori slažu, jeste da je anatas  $\text{TiO}_2$  širokozonski poluprovodnik sa interesantnim optičkim i elektronskim svojstvima, sa visokim indeksom prelamanja, koji iznosi 2.54 na oko 550 nm (u poređenju sa rutilom,  $n \sim 2.75$ ) i niskom apsorpcijom, što ga i čini veoma pogodnim materijalom za optičke prevlake, kao i visokom dielektričnom konstantom ( $\epsilon > 100$ ), što daje mogućnosti za primenu u integrisanim napravama [15, 16]. Pri tome, postoje neslaganja među najčešće korišćenim tehnikama za određivanje zonske strukture, čak do te mere, da neke od njih predviđaju direktan (Mikami et al. [5]), a neke od njih indirektan energijski procep (Asahi et al. [15], Mo and Ching [17])<sup>4</sup>. Mada oba materijala, i anatas i rutil  $\text{TiO}_2$  nalaze svoju primenu u fotokatalitičkim i fotoelektrohemijским aplikacijama, pokazalo se da anatas ima značajno drugačija elektronska i optička svojstva, gde je najznačajnija razlika veći energijski procep kod optičke apsorpcije i manja efektivna masa elektrona, što rezultuje većom pokretljivošću nosilaca naelektrisanja [17].

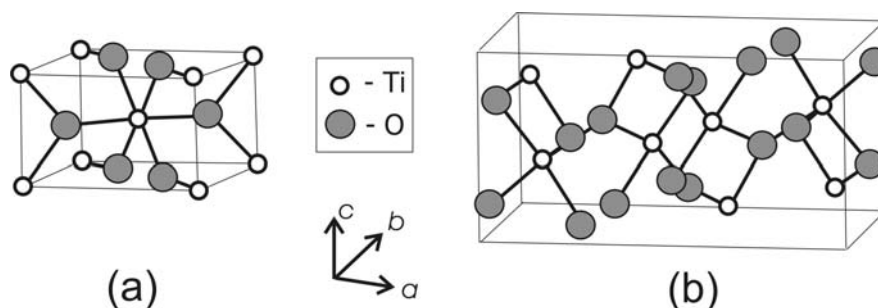
---

<sup>4</sup> Treba imati u vidu i da svi ovi proračuni predviđaju i dalje znatno manji energijski procep (1.4 eV), u odnosu na eksperimentalno određenu vrednost 3.2 eV [17, 18].

Parametri kristalne rešetke za sve 3 modifikacije prikazani su u Tabeli 1.1. U ovim strukturama svaki Ti atom okružen je sa 6 O atoma, a svaki O atom je povezan sa 3 susedna Ti atoma.



Slika 1.1. Ilustracija strukture anatas  $\text{TiO}_2$ : konvencionalna jedinična (a), primitivna ćelija (b) i lokalno okruženje Ti i O atoma (c) u kristalnoj rešetki [5, 18].



Slika 1.2. Ilustracija ostalih strukturinih modifikacija  $\text{TiO}_2$ : rutil (a) i brukit (b) [17].

Na Slici 1.1. prikazane su konvencionalna jedinična ćelija anatas  $\text{TiO}_2$  kristala, tj. zapreminski centrirana tetragonalna Bravaisova rešetka (a) i odgovarajuća primitivna ćelija (b), a ilustrovano je i lokalno okruženje Ti i O atoma u kristalnoj rešetki (c) [17]. U anatas fazi fragment  $\text{OTi}_3$  ima približan "T" oblik, gde ugao  $\theta$  (Ti-O-Ti) iznosi oko  $156^\circ$  [5]. Konvencionalna jedinična ćelija anatas  $\text{TiO}_2$  sadrži 4  $\text{TiO}_2$  jedinice (12 atoma), definisane sa 3 kristalografska parametra: dva parametra rešetke ( $a$  i  $c$ ) i sa jednim unutrašnjim parametrom koji se odnosi na položaj atoma kiseonika,  $u=d_2/c$ , gde je  $d_2$

dužina "vertikalne" Ti-O veze. Titanijumovi atomi u (0,0,0) zauzimaju Wyckoff-ovu poziciju 4a, svi kiseonikovi atomi su ekvivalentni među sobom i nalaze se u poziciji 8e (0,0,u). Lokalne simetrije atoma Ti i O su  $D_{2d}$  i  $C_{2v}$ , redom [15, 18]. Na Slici 1.2. prikazane su, ilustracije radi, kristalne rešetke druge dve faze kristalnog TiO<sub>2</sub>, rutila i brukita.

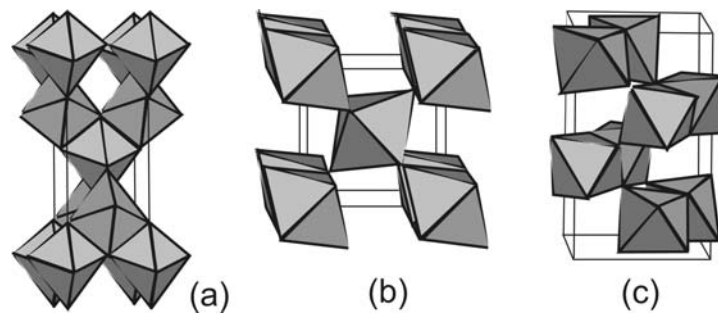
Tabela 1.1. Kristalne strukturne modifikacije TiO<sub>2</sub> [17].

		Rutil [19]	Anatas [19]	Brukit [20]
Kristalna struktura		Tetragonalna	Tetragonalna	Ortorombična
Konstanta rešetke [Å]	a	4.5936	3.784	9.184
	b			5.447
	c	2.9587	9.515	5.145
Prostorna grupa		$P4_2/mnm$	$I4_1/amd$	$Pbca$
Broj molekula po jed. ćeliji		2	4	8
Zapremina po molekulu [Å <sup>3</sup> ]		31.2160	34.061	32.172
Gustina [g/cm <sup>3</sup> ]		4.13	3.79	3.99
Dužina Ti-O veze [Å]		1.949(4)	1.937(4)	1.87-2.04
		1.980(2)	1.965(2)	
O-Ti-O ugao između veza		81.2	77.7	77.0-105.0
		90.0	92.6	

Uobičajeno je da se struktura materijala iz široke klase titanata (TiO<sub>2</sub>, BaTiO<sub>3</sub>, SrTiO<sub>3</sub> itd.) opisuju istom strukturnom jedinicom, deformisanim TiO<sub>6</sub> oktaedarima, tj. njihovim lancima, gde je titanijumov atom (katjon) u centru okružen sa 6 kiseonikovitih atoma (O<sup>2-</sup> anjona) smeštenih u vrhove oktaedara. Na Slici 1.3. ilustrovana je oktaedarska struktura anatas, rutil i brukit faze TiO<sub>2</sub>, sa različitim načinom lokalnog uređenja i povezivanja [3]. Oktaedri su povezani rogljevima (*vertex*) i dele naizmenične ivice. Svaku od ovih struktura karakteriše specifična distorzija oktaedra, koja se zasniva na tome da su 2 kiseonična atoma malo više udaljena od centralnog Ti atoma nego preostala 4 kiseonična atoma [21]. Oktaedar je blago deformisan tako da neki od O-Ti-O uglova odstupaju od 90°, a ova deformacija je jače izražena kod anatas modifikacije nego kod rutila i dovodi do povećanja zapremine jedinične ćelije kod anatas faze (anatas ima gotovo 10% manju gustinu od rutila [21]), a samim tim i njene manje stabilnosti

[18]. Stepen distorzije, odnosno sabijanja<sup>5</sup> tetraedra meri se ranije pomenutim unutrašnjim parametrom  $u$ , čija krajnja vrednost odgovara potpuno planarnoj konfiguraciji i iznosi  $u=1/4$  [18]. Kristalna struktura ovih modifikacija  $\text{TiO}_2$  se često u literaturi opisuje lancima  $\text{TiO}_6$  oktaedara koji dele naizmenične ivice [17]. Osnovna razlika između anatas i rutil strukture  $\text{TiO}_2$  nastaje u koordinaciji njihovih oktaedara  $\text{TiO}_6$ : rutil karakteriše manji koordinacioni broj ( $v=8$ ), jer susedni oktaedri dele po 4 ivice i 4 rogla, dok kod anatas faze ( $v=10$ ) dele 2 ivice i 8 rogjeva [22].

Efektivno naelektrisanje Ti jona u anatas fazi je veće nego nominalno jonsko naelektrisanje titanijuma ( $Z=+4$ ), što se objašnjava mešanjem jonske i kovalentne veze. Kada se pozitivni (Ti) atom izmešta ka negativnom (O) atomu, dolazi do transfera elektrona od negativnog ka pozitivnom atomu, a ovakva polarizacija dovodi do hibridizacije veza  $\text{Ti}(3d)\text{-O}(2p)$  [5, 18].



Slika 1.3. Oktaedarska struktura  $\text{TiO}_2$ : anatas (a), rutil (b) i brukit (c).

Svaka od modifikacija  $\text{TiO}_2$  kristala pripada različitoj prostornoj grupi i ima različite karakteristične normalne modove. *Rutil* pripada prostornoj grupi  $P4_2/mnm$  ( $D_{4h}^{14}$ ) sa  $Z=2$  jedinice  $\text{TiO}_2$  po primitivnoj ćeliji, a ireducibilna reprezentacija za optičke vibracijske modove u centru Brillouin-ove zone (BZ) je [3, 23, 24]:

$$\begin{aligned} \Gamma_{opt}^{RUTIL} = & A_{1g}(R) + A_{2g}(n) + B_{1g}(R) + B_{2g}(R) + E_g(R) + \\ & + A_{2u}(IC) + 2B_{1u}(n) + 3E_u(IC) \end{aligned} \quad (1.1)$$

<sup>5</sup> U anatas  $\text{TiO}_2$  postoje 4 popunjena  $\text{TiO}_6$  oktaedra po jediničnoj ćeliji. Ostatak prostora unutar jedinične ćelije može se opisati pomoć u anjonskih poliedara kojima nedostaju unutrašnji katjoni, tzv. *prazni poliedri*. Postoje takođe i 4 prazna  $\text{O}_6$  oktaedra (lokalne simetrije  $D_{2d}$ ) i 16 praznih  $\text{O}_4$  tetraedara ( $C_2$ ) [18]. Ovakva organizacija poliedara je ključna za kompresibilnost oktaedara: oktaedri  $\text{TiO}_6$  se teško sabijaju, pošto su potpuno popunjeni, dok  $\text{O}_6$  i  $\text{O}_4$ , kao "prazni", tj, bez centralnog katjona, trpe najveći deo naprezanja usled sabijanja ili širenja [18].

gde su sa  $R$  označeni Raman aktivni, sa  $IC$  modovi aktivni u infracrvenom spektru, a sa  $n$  optički neaktivni modovi. Monokristal rutila ima 4 Raman-aktivna moda (od kojih jedan dvostruko degenerisan) i 4 IC aktivna moda (3 dvostruko degenerisana  $E_u$  moda).

*Anatas* pripada prostornoj grupi  $I4_1/amd$  ( $D_{4h}^{19}$ ), sa  $Z=4$  i sledećim nerazloživim prikazivanjem optičkih modova [2, 3, 6]:

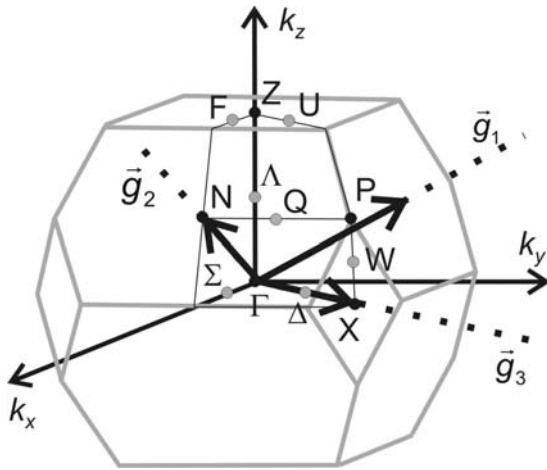
$$\Gamma_{opt}^{ANATAS} = A_{1g}(R) + 2B_{1g}(R) + 3E_g(R) + A_{2u}(IC) + B_{2u}(n) + 2E_u(IC) \quad (1.2)$$

sa 6 Raman aktivnih (od čega su 3 dvostruko degenerisana  $E_g$  moda) i 3 IC aktivna optička moda (2 dvostruko degenerisana  $E_g$  moda).

*Brukit* je, za razliku od prethodne dve tetragonalne faza - ortorombičan, sa  $Pbca$  ( $D_{4h}^{15}$ ) prostornom grupom, sa  $Z=8$  i nerazloživim prikazivanjem optičkih modova [2, 25]:

$$\Gamma_{opt}^{BRUKIT} = 9A_{1g}(R) + 9B_{1g}(R) + 9B_{2g}(R) + 9E_{3g}(R) + 9A_u(n) + 8B_{1u}(IC) + 8B_{2u}(IC) + 3E_{3u}(IC) \quad (1.3)$$

sa 36 Raman aktivnih i 19 IC aktivnih modova.



Slika 1.4. Prva Brillouin-ova zona anatas  $TiO_2$  sa karakterističnim tačkama i pravcima visoke simetrije [26].

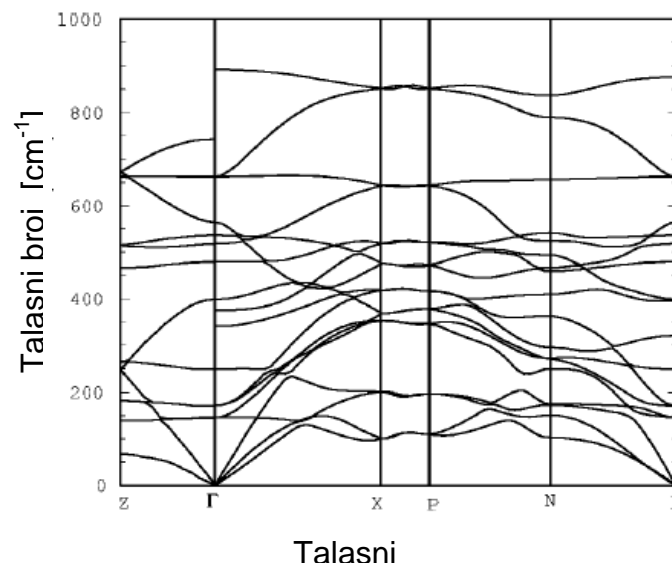
U slučaju anatas  $TiO_2$  strukture, direktna Bravais-ova zapreminski centrirana tetragonalna rešetka u recipročnom prostoru preslikava se u površinski centriranu BZ. Na Slici 1.4. prikazana je prva Brillouin-ova zona, koja odgovara primitivnoj ćeliji kristala anatas  $TiO_2$ , a karakteristične tačke, odnosno pravci visoke simetrije prikazani su u Tabeli 1.2 [26].



Tabela 1.2. Karakteristične tačke i pravci visoke simetrije u prvoj BZ anatas TiO<sub>2</sub> [26].

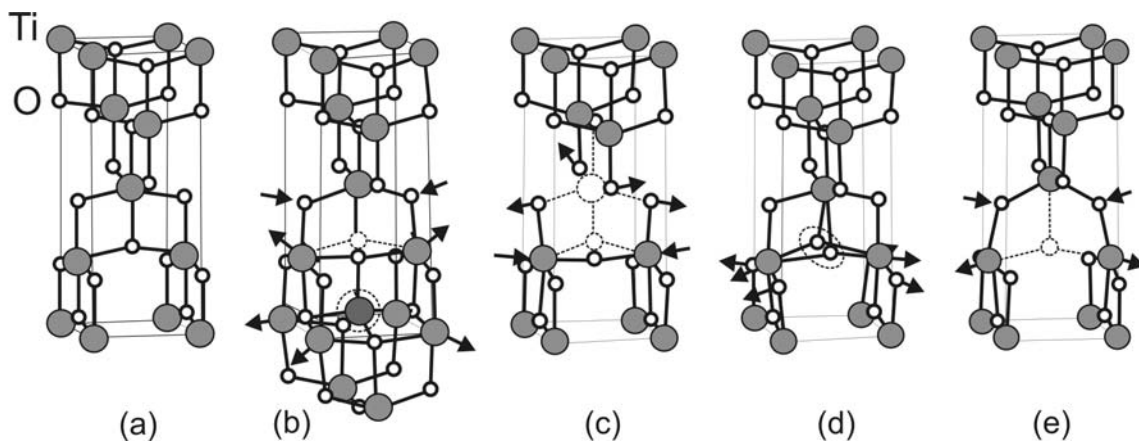
<i>Tačka</i>	<i>Koordinate</i>	<i>Pravac</i>	<i>Koordinate</i>	<i>Simetrija</i>
$\Gamma$	(0, 0, 0)	$\Delta (\Gamma-X)$	(0, 0, $\alpha$ )	$C_{2v}$
N	(0, 1/2, 0)	$\Lambda (\Gamma-Z)$	( $\bar{\alpha}$ , $\alpha$ , $\alpha$ )	$C_{2v}$
X	(0, 0, 1/2)	$\Sigma (\Gamma-\Sigma)$	( $\alpha$ , $\alpha$ , $\bar{\alpha}$ )	$C_{4v}$
P	(1/4, 1/4, 1/4)			
Z	(1/2, 1/2, -1/2)			

Za razliku od monokristala, kod kojih su vibracijska, odnosno optička svojstva određena samo uticajem fonona iz centra BZ, kod nanokristala u ovim procesima učestvuju fononi iz cele BZ. Imajući to u vidu, potrebno je detaljno poznavanje BZ, njenih dimenzija i karakterističnih pravaca. Na Slici 1.5. prikazane su teorijske fononske disperzione krive za anatas monokristal, tj. zavisnost učestanosti fonona od talasnog broja,  $\omega(q)$ . Ove funkcije su prvi predložili Mikami i saradnici [5] i to je jedini dostupan rezultat u do sada objavljenoj literaturi. S obzirom na veliki značaj koji ove funkcije imaju u ispitivanju optičkih svojstava nanomaterijala, posebno proračuna Ramanskih spektara, može se očekivati da će se u budućnosti pojaviti i odgovarajući eksperimentalni rezultati.

Slika 1.5. Fononske disperzije anataas TiO<sub>2</sub> monokristala [5].

### 1.1.2. Nestehiometrija i defekti kod anatas $\text{TiO}_2$

Efikasnost fotokatalitičkih procesa u kojima učestvuje vidljiva svetlost uglavnom zavisi od dva faktora: (1) apsorpcije poluprovodnika u vidljivoj oblasti, koja određuje početni broj nosilaca koji se stvaraju i (2) vremena koje je potrebno da se ekscitovani nosioci pokrenu do površine materijala, kako bi inicirali reakciju, u poređenju sa vremenom života nosilaca.  $\text{TiO}_2$  se uspešno primenjuje kao poluprovodnički fotokatalizator. Njegov veliki energijski procep predstavlja nedostatak, jer ne dozvoljava efikasnu apsorpciju vidljive svetlosti, što u velikoj meri ograničava njegovu primenu. Smanjivanje energijskog procepa može se postići dopiranjem ovog poluprovodnika, što je još uvek nedovoljno istraženo područje.



Slika 1.6. Struktura (a) kristalnog anatas  $\text{TiO}_2$ , (b)  $\text{Ti}_i^{4+}$ , (c)  $\text{V}_{\text{Ti}}^{4+}$ , (d)  $(\text{O}_2)_\text{O}$  i (e)  $\text{V}_\text{O}^{2+}$  defekti (velike sfere predstavljaju Ti atome, a male O atome) [27].

Manipulacija veličinom energijskog procepa pre svega zahteva razumevanje uloge sopstvenih defekata u anatas  $\text{TiO}_2$ . Koncentracija sopstvenih defekata obično zavisi od uslova sinteze, kao i od prisustva hemijskih nečistoća, što u mnogome otežava eksperimentalna istraživanja u ovoj oblasti. Na-Phattalung i saradnici [27] prikazali su proračun sopstvenih defekata u anatas  $\text{TiO}_2$ , koji daje detaljne informacije o atomskoj strukturi i elektronskim svojstvima titanijumskih vakancija ( $\text{V}_{\text{Ti}}$ ), kiseoničnih vakancija ( $\text{V}_\text{O}$ ), Ti intersticija ( $\text{Ti}_i$ ) i O intersticija ( $\text{O}_i$ ), koje imaju veoma malu, čak negativnu energiju formiranja, u zavisnosti od uslova sinteze. Atomska struktura navedenih defekata prikazana je na Slici 1.6. Ovi autori su zaključili da je  $\text{Ti}_i$  četvorostruki donor

sa veoma malom energijom formiranja i da je ovaj defekt verovatno najodgovorniji za sopstvenu provodnost  $n$  tipa zapaženu u  $\text{TiO}_2$ . S druge strane, iako  $V_O$  ima veću energiju formiranja od  $\text{Ti}_i$ , očekuje se da je kinetička barijera za stvaranje  $V_O$  iz savršenog  $\text{TiO}_2$  niža od one za stvaranje  $\text{Ti}_i$ . Odatle je naknadno formiranje  $V_O$  moguće, posebno nakon dugotrajnog zagrevanja uzorka. Naime,  $V_O$  defekti, kao dvostruki donori, iako nisu dominantni sopstveni defekti u uslovima sinteze bliskim ravnotežnim, mogu biti formirani u odgovarajućim procesima (kao što je odgrevanje, koje dovodi do stvaranja nestehiometrijskog  $\text{TiO}_2$ ) [27]. Četvorostruki akceptor  $V_{\text{Ti}}$  je akceptor najniže energije u  $\text{TiO}_2$ . Dakle, u nedopiranim uzorcima  $\text{Ti}_i$  i  $V_{\text{Ti}}$  bi trebalo da budu vodeći donor, odnosno akceptor. Formiranje  $\text{Ti}_i$  pojačano je u uslovima sinteze sa viškom Ti, dok formiranje  $V_{\text{Ti}}$  dominira u uslovima bogatim kiseonikom. Zaključeno je takođe da se intersticijski kiseonik  $O_i$  spontano veže za kiseonik u kristalnoj rešetki, formirajući električno neutralni  $O_2$ , koji zauzima mesto kiseonika u rešetki. Međutim, proračuni koje su izveli ovi autori [27] pokazali su da ni jedan od ovih niskoenergijskih defekata ne dovodi do pojave defektnih nivoa unutar zabranjene zone, što nije u skladu, kako sa rezultatima eksperimentalnih istraživanja, tako ni sa proračunima drugih autora.

Naime, mnogi autori smatraju da kiseonične vakancije ( $V_O$ ) igraju dvostruku ulogu u  $\text{TiO}_2$  materijalima, tako što svaka vakancija dodaje dva elektrona u sistem, ali i proizvodi lokalizovana stanja unutar energijskog procepa [28]. Ovi efekti posebno dolaze do izražaja u nestehiometrijskim uzorcima. Postojanje lokalizovanih stanja vezanih za kiseonične vakancije potvrđeno je, kako teorijskim proračunima gustine stanja [28, 29], tako i eksperimentalnim putem [30-32]. Pored toga, kao vid površinskih defekata, kiseonične vakancije neraskidivo su vezane sa Ti defektima na površini materijala, i ne samo da formiraju svoje energijske nivoe (i zone) unutar energijskog procepa, već i učestvuju u izgradnji složenijih defekata [33-36]. Ove pojave su posebno izražene u nanomaterijalima koje karakteriše veliki odnos površine i zapremine materijala.

### 1.1.3. Anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahovi

#### 1.1.3.1. Sinteza anatas nanoprahova

Laserska sinteza prahova, gde se kao polazne supstance koriste razne smeše gasova a kao izvor zračenja CO<sub>2</sub> laser, zasniva se na rezonantnoj apsorpciji infracrvene laserske energije od strane reagujućih gasova, što dovodi do njihovog zagrevanja u maloj reakcionoj zapremini. Lasersko zračenje je direktno apsorbovano gasnim molekulima, tako da se cela reakcija odvija duž laserskog snopa u ograničenoj zapremini. Kada gasni molekuli dostignu određenu temperaturu, dolazi do njihove disocijacije. Stvaraju se radikali u osnovnom ili pobuđenom stanju, koji se međusobno sudaraju. U sudaru tako dobijenih radikala dolazi do hemijske reakcije, koja je odgovorna za dalji proces stvaranja (nukleacije) i rasta čestica prahova. Ovaj proces je praćen vidljivim plamenom, što pokazuje da je hemijska reakcija u toku. Dovoljno je da u ovom procesu molekuli jednog od gasnih reaktanata apsorbuju lasersko zračenje, jer će se ostali pobuditi sudarima. Prednosti ove metode u tome što se za veoma kratko vreme (0.1 s i manje) postiže veoma visoka temperatura (> 1000 °C) neophodna za stvaranje radikala i početak hemijske reakcije, koja dovodi do formiranja prahova. Zahvaljujući koherentnosti laserskog snopa, reakciona zona je veoma dobro lokalizovana, pa je efikasnost reakcije veoma velika (skoro 100 %). Veličina, sastav i stehiometrija rastućih čestica se može precizno kontrolisati podešavajući osnovne parametre procesa kao što su: laserska snaga, pritisak u reaktoru, protok reagujućih gasova kao i ukupni protok gasova. Ovi parametri utiču na temperaturu reakcije od koje zavisi dalji tok reakcije kao i karakteristike proizvedenog praha. Odsustvo kontaminacije, precizna kontrola čitavog procesa, velika efikasnost reakcije, kao i reproducibilnost, glavne su karakteristike laserski indukovane pirolize. Zato se slobodno može reći da je laserska sinteza jedan od najboljih metoda za dobijanje ultrafinih prahova koji poseduju idealne karakteristike.

Nanoprahovi anatas TiO<sub>2</sub> sintetisani su metodom laserski indukovane pirolize. Kao polazna supstanca za dobijanje prahova koristila se gasna smeša: titanijum tetrahlorida (TiCl<sub>4</sub>) i izopropilnog (etilnog) alkohola, koristeći kao izvor zračenja kontinualni CO<sub>2</sub> laser (P(20) emisiona linija na  $\lambda=10.6 \mu\text{m}$ ) izlazne snage do 500 W,

marke Rofin Sinar RS 500. Detaljan opis aparature za dobijanje anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova dat je u referenci [37].

### 1.1.3.2. Karakterizacija anatas nanoprahova

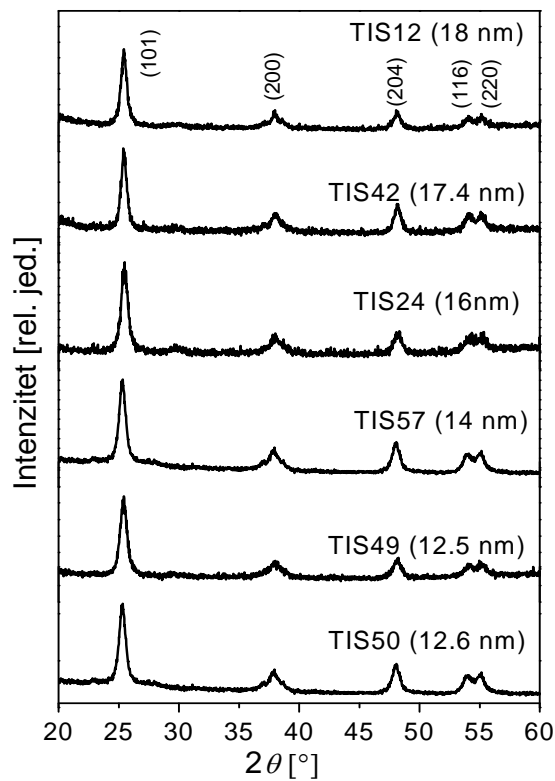
Kristalna struktura anatas nanoprahova određena je metodom difrakcije X-zraka (XRD), na Siemens D500/D501 difraktometru koristeći karakteristično CuK $\alpha$  zračenje na sobnoj temperaturi. XRD spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova, koji su dobijeni pri različitim osnovnim parametarima sinteze i imaju različite dimenzije kristalita, prikazani su na Slici 1.7. Difrakcioni pikovi karakteristični za anatas fazu su prisutni u svim spektrima, dok druge faze TiO<sub>2</sub> nisu registrovane ni u jednom od ovih uzoraka [38, 39]. Pojava slabih difrakcionih pikova na  $2\theta \approx 30^\circ$  u uzorcima TIS12, TIS24 i TIS49 upućuje na moguće prisustvo male količine čistog titanijuma [40]. Srednja dimenzija nanokristalita procenjena je iz glavnog (101) difrakcionog pika. Integralna širina difrakcionog pika  $\beta_{int}$  rezultat je širenja, koje nastaje usled male dimenzije kristalita i širenja usled naprezanja kristalne rešetke. Integralna širina na polovini visine pika izvedena je iz izmerene širine  $B$  i korigovana za instrumentalno širenje  $b$ . Ovde je uzeta tzv. *empirijska korekcija* u obliku  $\beta_{int} = B - b^2/B$ . Uticaji dimenzije čestice i naprezanja u nanokristalima mogu se razdvojiti primenom *Williams-Hall-ovih grafika* [41, 42], korišćenjem jednačine:

$$\beta_{int} = \beta_d + \beta_n = \frac{K\lambda}{\langle d \rangle_{XRD} \cos \theta} + 4\varepsilon \frac{\sin \theta}{\cos \theta}, \quad (1.4)$$

gde je  $\lambda$  talasna dužina CuK $\alpha$  zračenja (1.5418 Å),  $K$  je tzv. faktor oblika (sa vrednošću oko 0.9),  $\theta$  je Bragg-ov ugao refleksije,  $\langle d \rangle_{XRD}$  srednja veličina kristalita <sup>6</sup>, dok  $\varepsilon$  predstavlja relativnu promenu međuravanskog rastojanja u nanokristalnom uzorku u odnosu na monokristal, nastalu usled mikronaprezanja. Grafik zavisnosti  $\beta_{int} \cos \theta$  od  $4 \sin \theta$  daje veličinu kristalita  $\langle d \rangle_{XRD}$  na osnovu vrednosti odsečka na ordinati, a naprezanje ( $\varepsilon$ ) na osnovu nagiba [42]. Dimenzija  $\langle d \rangle_{XRD}$  i naprezanje izraženo u % ( $\varepsilon$ ) za sve uzorke anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha sa Slike 1.7. prikazani u Tabeli 1.3.

---

<sup>6</sup> Kada jednačina (1.4) ima samo prvi član, svodi se tzv. *Sherer-ovu jednačinu*.

Slika 1.7. XRD spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova.

Specifična površina  $S_{BET}$  sintetisanih nanoprahova određivana je BET<sup>7</sup> metodom i u velikoj meri zavisi od načina pripreme nanoprahova. Iz specifične površine procenjena je srednja dimenzija nanokristalita pomoću formule  $\langle d \rangle_{BET} = 6/(S_{BET} \cdot \rho)$ , gde je  $\rho = 3.79 \text{ g/cm}^3$  gustina anatas TiO<sub>2</sub> [17], uz pretpostavku da su sve čestice približno sfernog oblika i slične veličine. Vrednosti izmerene specifične površine i iz nje procenjene prosečne dimenzije nanočestice takođe su prikazane u Tabeli 1.3. Dobro slaganje veličine nanočestice  $\langle d \rangle_{BET}$  sa vrednostima  $\langle d \rangle_{XRD}$  dobijenim iz XRD merenja ukazuje na činjenicu da su pojedine nanočestice odmah po sintezi (*as-grown*) imale monokristalnu strukturu.

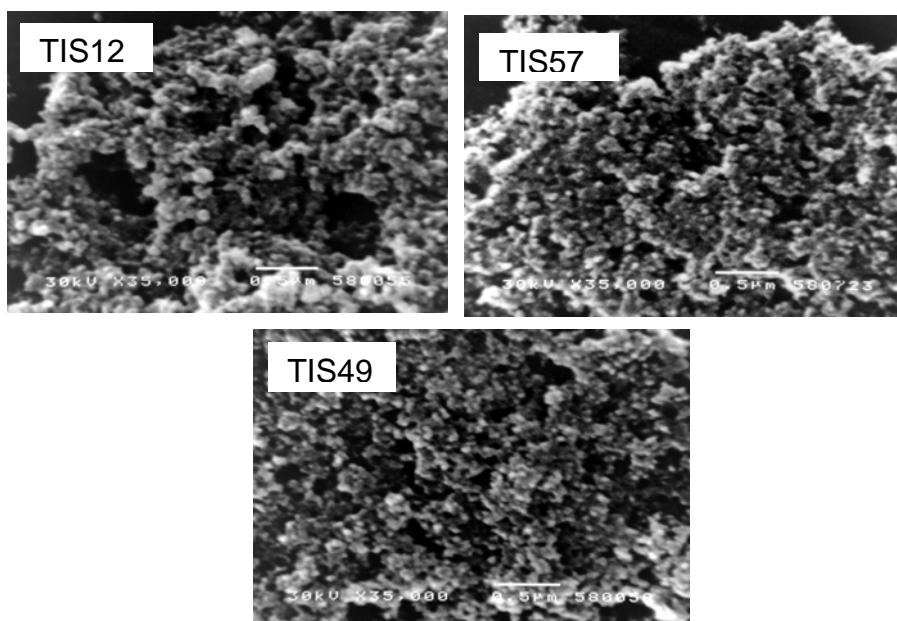
<sup>7</sup> BET, Brunauer-Emmett-Teller-ova metoda, zasnovana na adsorpciji molekula azota na površini čvrstog materijala.

Tabela 1.3. Srednja dimenzija nanočestice za anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahove, procenjena metodama XRD, BET i SEM.

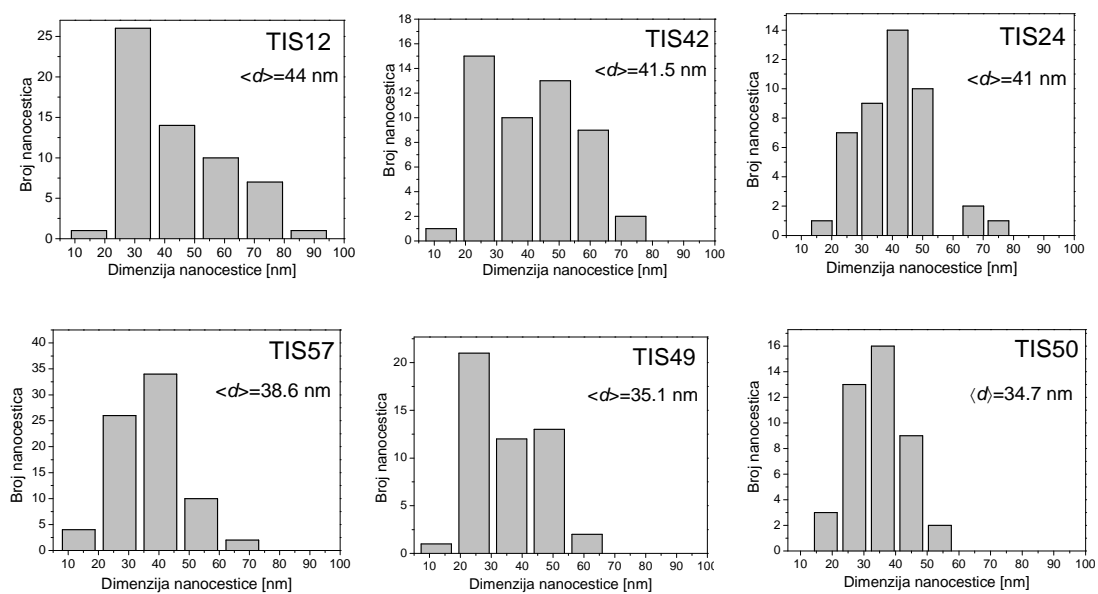
Uzorak TiO <sub>2</sub>	XRD		BET		SEM
	$\langle d \rangle_{XRD}$ [nm]	$\epsilon$ [%]	$S_{BET}$ [m <sup>2</sup> /g]	$\langle d \rangle_{BET}$ [nm]	$\langle d \rangle_{SEM}$ [nm]
TIS12	18	0.22	84	19.5	44.0
TIS42	17.4	0.17	77	20.6	41.5
TIS24	13.5	0.08	104	15.2	41.0
TIS57	13.7	0.80	110	14.4	38.6
TIS49	12.5	0.03	109	14.5	35.1
TIS50	12.6	0.19	93	17.0	34.7

Primenom JEOL-JSM-5300 skenirajućeg elektronskog mikroskopa (SEM), pri ubrzavajućem naponu od 30 kV, snimljena je površina anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova. Distribucija veličine nanočestice određena je sa SEM mikrografa pomoću programa GSD1 [43] razvijenog u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku. Na Slici 1.8. prikazani su odabrani SEM mikrografi uzoraka TIS12, TIS57 i TIS49. Odgovarajući rezultati procene distribucije i prosečne dimenzije nanočestice  $\langle d \rangle_{SEM}$  za sve uzorke prikazani su na Slici 1.9. Analizom SEM mikrografa za navedene uzorke, ustanovljeno da se prosečna dimenzija nanočestica kreće od  $\langle d \rangle_{SEM}=44$  nm za uzorak TIS12 do  $\langle d \rangle_{SEM}=34.7$  nm za TIS57. Pri tome je distribucija većine nanočestica izrazito asimetrična kod uzoraka TIS12, TIS42 i TIS49. Procenjeno je takođe da su čestice u svim uzorcima približno sfernog oblika.

Veće dimenzije nanočestica (2 do 3 puta) dobijene procenom SEM rezultata u odnosu na XRD i BET rezultate, posledica su aglomeracije nanopraha, što je i inače česta pojava kod nanoprahova [44]. Pri tome je uočeno da je stepen aglomeracije nešto izraženiji kod uzoraka sa manjom dimenzijom nanočestice, kod kojih je  $\langle d \rangle_{SEM}/\langle d \rangle_{XRD} \approx 3$ , za razliku od krupnijih prahova, kod kojih ovaj odnos iznosi  $\approx 2$ . (videti Tabelu 1.3)



Slika 1.8. SEM mikrografi odabranih anatase TiO<sub>2</sub> nanoprahova.



Slika 1.9. Distribucije dimenzije nanočestice za različite anatase TiO<sub>2</sub> nanoprahove procenjene iz odgovarajućih SEM mikrografa.



## 1.2. Cerijum dioksid (CeO<sub>2</sub>)

### 1.2.1. Struktura i svojstva CeO<sub>2</sub>

*Cerijum dioksid* pripada grupi oksida retkih zemalja (lantanidi). Kao materijal sa visokim indeksom prelamanja i visokom transparentnošću u vidljivoj i bliskoj IC oblasti, veoma je cenjen kod višeslojnih optičkih naprava. Spada u klasu širokozonskih poluprovodnika sa energijskim procepom  $E_g \sim 3.2$  eV [45], mada ga neki autori klasifikuju i kao izolator [46, 47]. Poslednjih godina ovaj materijal u nanometarskim dimenzijama privlači veoma mnogo pažnje, jer ima značajno drugačija svojstva od odgovarajućeg kristala. Dopiranje CeO<sub>2</sub> dovodi do stvaranja velikog broja anjonskih vakancija, zbog čega dolazi do povećanja jonske provodnosti [48], što otvara nove perspektive u primeni dopiranih nanoprahova. Zbog velike sposobnosti skladištenja kiseonika [49], CeO<sub>2</sub> i složeniji sistemi izvedeni iz njega koriste se u različitim oblastima, kao što su katalizatori, optičke prevlake, jonski provodnici, gasni senzori i, kao najvažnije, elektroliti u čvrstim gorivnim ćelijama<sup>8</sup> [45, 50-54]. Primena nanometarskog CeO<sub>2</sub> u oblastima katalize, superjonskih provodnika i čvrstih oksidnih gorivnih ćelija uticala je na dalja istraživanja, sa ciljem da se razjasne do sada neuobičajene pojave, posebno u zavisnosti od dimenzije nanočestice [42, 50].

Oksidi retkih zemalja su intenzivno istraživani za mnoge primene u optici i elektronici i katalizi, zahvaljujući pre svega prisustvu  $4f$  elektronske ljuske [47]. Cerijum je prvi element u periodnom sistemu sa delimično popunjenom  $f$  orbitalom, koja je eksperimentalno locirana kao uska zona između provodne i valentne zone [46]. Sposobnost CeO<sub>2</sub> da u katalitičkim procesima skladišti kiseonik popunjavajući vakancije u oksidacionim uslovima i da ga otpušta u redukcionim, povezana je sa kvantnim procesima lokalizacije i delokalizacije  $4f$  elektrona. Sva 4 valentna elektrona u CeO<sub>2</sub> napuštaju Ce atome i prelaze u  $p$  orbitalu dva kiseonična atoma [46, 47].

Otpuštanje velikog broj O atoma iz kristalne rešetke (redukcija) i ponovno popunjavanje njihova mesta (vakancije) novim O atomima (oksidacija), osnovno je

---

<sup>8</sup> *Solid oxide fuel cells* (SOFC).

svojstvo koje se zahteva od materijala za gorivne ćelije. Ovi procesi treba da budu brzi i visoko reverzibilni, tako da se serija redukcija i oksidacija materijala može obaviti mnogo puta. Do povećanja kapaciteta transporta kiseonikovih atoma dolazi i dopiranjem trovalentnim elementima retkih zemalja iz serije lantanida [55-57], kao i dvovalentnim dopiranjima, kao što su npr.  $\text{Ca}^{2+}$  [58] ili  $\text{Ba}^{2+}$  [59]. Pokazalo se da se fluoritna struktura  $\text{CeO}_2$  ne narušava značajno dopiranjem, te da je zbog toga pogodna za izučavanje uticaja dopiranja na mehanizme provođenja.

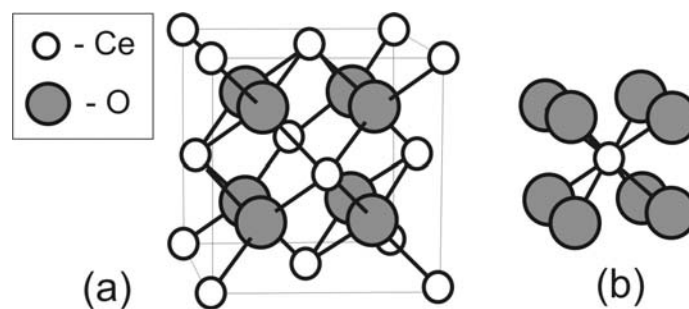
Senzorska svojstva ovog materijala zasnovana su na površinskim reakcijama, koje nastaju pri izlaganju gasovima, kojima posebno pogoduje nanokristalni oblik oksida, zbog velikog odnosa površine i zapremine u materijalu, zbog čega je ispitivanje veličine, oblika i sastava  $\text{CeO}_2$  sistema poslednjih godina privuklo veoma veliku pažnju [53, 60]. Sa druge strane, primena u srednetemperaturnim (400 - 700°C) čvrstim gorivnim ćelijama najavljuje čistu tehnologiju efikasnog elektrohemijskog generisanja elektriciteta, sa mnoštvom prednosti u poređenju sa tradicionalnom sistemima za konverziju energije, što uključuje visoku efikasnost i pouzdanost [61-63]. Većina ovih primena zasniva se na karakterističnoj jonskoj provodnosti  $\text{CeO}_2$  [57, 64], koja se modifikuje promenom svojstava materijala, dimenzijama nanočestice, kao i dopiranjem [56, 58]. Kod jonskih provodnika, proticanje struje je zasnovano na kretanju jona kroz kristalnu rešetku, pa je od izuzetne važnosti da u kristalu postoje nezauzete lokacije, tj. kiseonične vakancije. Pri tome povećavanje jonske, a smanjivanje elektronske komponente struje, predstavlja važan tehnološki zahtev u realizovanju ovakvih naprava [64]. Većina praktičnih primena  $\text{CeO}_2$  bazira se na reakciji redukcije između  $\text{Ce}^{4+}$  i  $\text{Ce}^{3+}$ , tako da je proučavanje zavisnosti svojstava nanomaterijala od dimenzije nanočestice postalo usko povezano sa određivanjem odnosa  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$  u nanometarskim  $\text{CeO}_2$  kristalima [42]. Pokazalo se i da se veća koncentracija  $\text{Ce}^{3+}$  jona očekuje u materijalu sa sitnijim nanočesticama [65].

$\text{CeO}_2$  kristališe kao kubična fluoritna struktura, prikazana na Slici 1.10(a), sa prostornom grupom  $Fm\bar{3}m$  ( $O_h^5$ ), gde primitivna ćelija sadrži samo jednu gradivnu jedinicu <sup>9</sup>  $\text{CeO}_2$ . Ce atom se nalazi na poziciji (0,0,0), dva O atoma na pozicijama  $\pm(1/4,1/4,1/4)$ , odnosno na Wyckoff-ovim pozicijama 4a i 8c, redom, sa lokalnim simetrijama  $O_h$  i  $T_d$ . Valentnost cerijuma u oksidima predstavlja važan parametar, tako

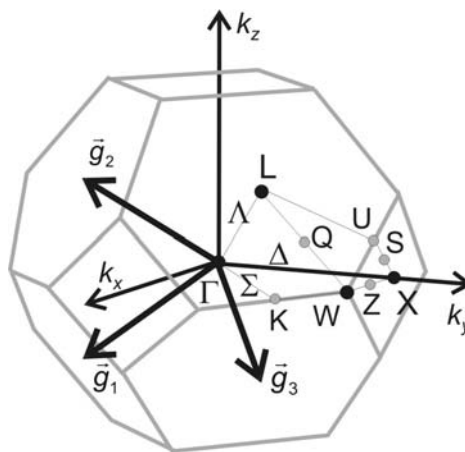
---

<sup>9</sup> Formula unit.

da četvorovalentni cerijum ( $\text{Ce}^{4+}$ ) po pravilu formira  $\text{CeO}_2$  (poznat i kao cerijum (IV) oksid) sa kubičnom fluoritnom rešetkom, dok trovalentni  $\text{Ce}^{3+}$  formira  $\text{Ce}_2\text{O}_3$  (cerijum (III) oksid), sa heksagonalnom rešetkom i prostornom grupom  $P\bar{3}m1 (D_{3d}^5)$  [26]. Obe oksidne strukture su optički transparentne u vidljivom i visoko apsorbujuće u ultraljubičastom spektru. Najčešći i uobičajeni cerijumov oksid je  $\text{CeO}_2$ , koji je stabilan i u substehiometrijskoj formi  $\text{CeO}_{2-x}$ , gde  $0 < x < 0.4$  [66]. Smatra se takođe da u kristalnom cerijum dioksidu prisustvo trovalentnog  $\text{Ce}^{3+}$  dovodi do smanjenja energijskog procepa [66].



Slika 1.10. Površinski centrirana kubična (fluoritna) rešetka  $\text{CeO}_2$ : jedinična ćelija (a) i lokalno okruženje Ce atoma (b).



Slika 1.11. Prva Brillouin-ova zona sa karakterističnim pozicijama i pravcima visoke simetrije [26].

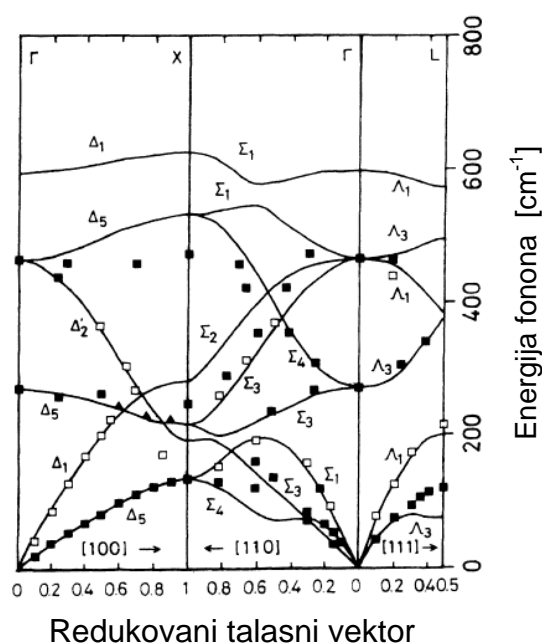
Kristalna struktura  $\text{CeO}_2$  ima 6 optičkih fononskih grana, sa 3 aktivne učestanosti u centru Brillouin-ove zone. Pregled pravaca visoke simetrije, zajedno sa karakterističnim tačkama prve Brillouin-ove zone prikazane na Slici 1.11. dat je u Tabeli 1.4. Analiza faktor grupe daje sledeće optičke vibracijske modove

$$\Gamma_{opt} = F_{2u} + F_{2g}, \quad (1.5)$$

gde je trostruko degenerisani  $F_{2g}$  mod jedini Raman aktivan (na  $465 \text{ cm}^{-1}$ ), dok je  $F_{2u}$  mod aktivan samo u IC spektru, (na oko  $272 \text{ cm}^{-1}$  (dvostruko degenerisani TO mod) i  $595 \text{ cm}^{-1}$  (nedegenerisani LO mod)) [49, 67].

Tabela 1.4. Karakteristične tačke i pravci visoke simetrije u BZ  $\text{CeO}_2$  [26].

Tačka	Koordinate	Simetrija	Pravac	Koordinate	Simetrija
$\Gamma$	(0, 0, 0)	$m3m (O_h)$	$\Delta (\Gamma-X)$	$(\alpha, 0, \alpha)$	$4mm (C_{4v})$
X	(1/2, 0, 1/2)	$4/mmm (D_{4h})$	$\Lambda (\Gamma-L)$	$(\alpha, \alpha, \alpha)$	$3m (C_{3v})$
L	(1/2, 1/2, 1/2)	$\bar{3}m (D_{3d})$	$\Sigma (\Gamma-\Sigma)$	$(\alpha, \alpha, 2\alpha)$	$mm2 (C_{2v})$
W	(1/2, 1/4, 3/4)	$\bar{4}2m (D_{2d})$	S (X-S)	$(1/2+\alpha, 2\alpha, 1/2+\alpha)$	$mm2 (C_{2v})$
			Z (Z-W)	$(1/2, \alpha, 1/2+\alpha)$	$mm2 (C_{2v})$
			Q (L-W)	$(1/2, 1/2-\alpha, 1/2+\alpha)$	$2 (C_2)$



Slika 1.12. Teorijske fononske disperzione krive u  $\text{CeO}_2$  kristalu (Nakajima i saradnici iz ref. [55]) sa eksperimentlanim rezultatima dobijenim neelastičnim neutronske rasejanjem [68].

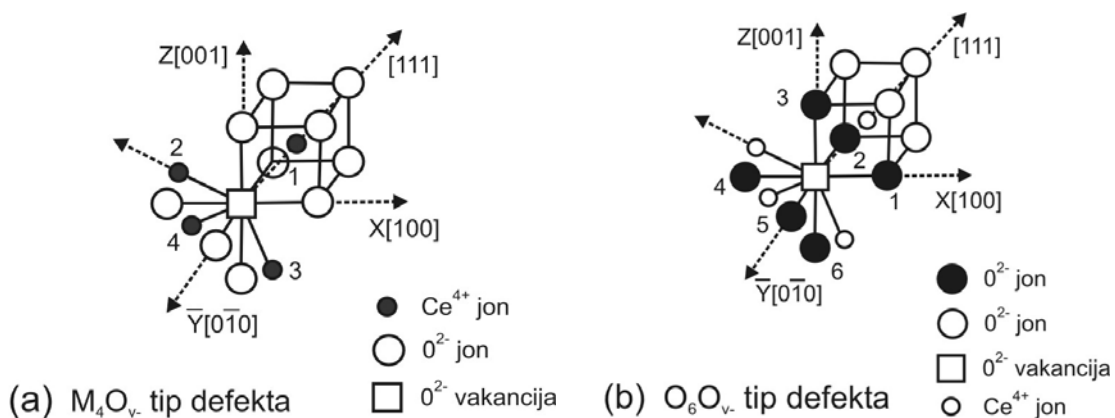
Na Slici 1.12. prikazane su fononske disperzione krive u  $\text{CeO}_2$  kristalu, računane duž pravaca visoke simetrije karakterističnih za fluoritnu strukturu. Nakajima i saradnici [55] su praktično prvi dobili dovoljno dobro slaganje teorijskih fononskih disperzija sa

eksperimentalnim rezultatima dobijenim primenom neutronske rasejanja. Ovi eksperimentalni rezultati, koje su dali Clausen i saradnici [68], prikazani su na istoj slici simbolima, gde puni kvadrati označavaju transverzalne, a otvoreni longitudinalne modove.

### 1.2.2. Nestehiometrija i defekti kod $\text{CeO}_2$

Poznavanje strukture defekata posebno je važno za realizaciju mehanizma jonskog provođenja. U literaturi su razmatrane dve vrste defekata kod  $\text{CeO}_2$ : dopanti i/ili kiseonične vakancije [46].

$\text{CeO}_2$  spada u materijale sa dobrom jonskom provodnošću, zahvaljujući svojstvu da se u kristalnoj rešetki mogu naći joni mešane valence ( $\text{Ce}^{3+}$  i  $\text{Ce}^{4+}$ ), pri čemu, da bi se očuvala elektroneutralnost kristalne rešetke, u rešetki istovremeno nastaju i tzv. *sopstvene (unutrašnje)* kiseonične vakancije. Zato se  $\text{CeO}_2$  danas često koristi kao elektrolit u čvrstim gorivnim ćelijama, jer nanokristalni  $\text{CeO}_2$ , zbog veće specifične površine i granice zrna, ima znatno veću jonsku provodnost u odnosu na monokristal. Budući da se provodnost povećava sa smanjenjem zrna, veoma je bitno da čestice imaju uniformne dimenzije i preciznu stehiometriju.

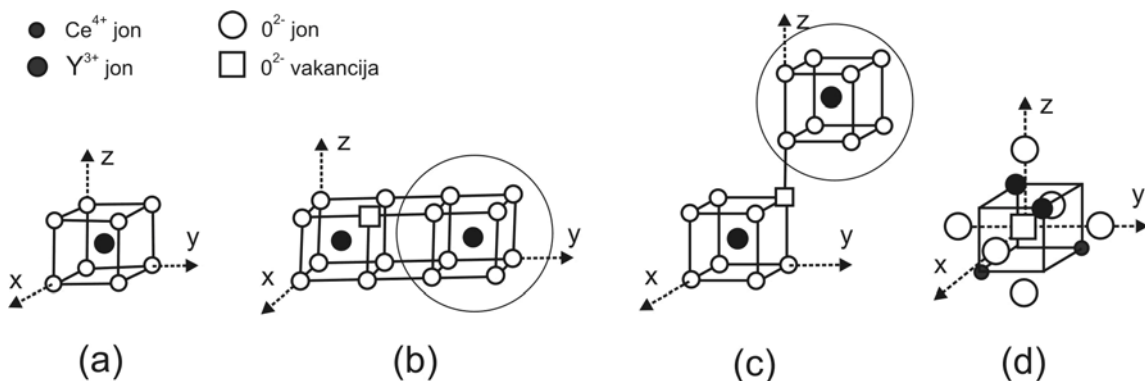


Slika 1.13.  $\text{M}_4\text{O}_v$  (a) i  $\text{O}_6\text{O}_v$  (b) tip defekata prema ref. [55].

Nakajima i saradnici [55] izložili su pretpostavku da je prostor defekta u  $\text{CeO}_2$  složen i da ga čine  $\text{O}^{2-}$  vakancija i 4 metalna jona ( $M$ ) kao prvi susedi (u ovom slučaju  $\text{Ce}$  joni,

kada se radi o pojavi unutrašnjih vakancija), dok se u poziciji sledećih suseda iste vakancije nalazi 6 kiseoničnih ( $O^{2-}$ ) jona. Vibracijska stanja defekata u velikoj meri zavise od toga da li su najbliži susedi vakancije metalni joni (tzv.  $M_4O_v$ - tip defekta sa simetrijom  $T_d$ , gde je  $O_v$ - vakancija  $O^{2-}$  okružena metalnim jonima, kako je prikazano na Slici 13(a) ili su to kiseonični joni (tzv.  $O_6O_v$ - tip defekta, sa simetrijom  $O_h$ , gde je vakancija okružena  $O^{2-}$  jonima, kao na Slici 13(b)).

Analizirajući vibracijske modove ovih defekata, Nakajima i saradnici [55] pokazali su da će se vibracijske učestanosti, koje potiču od tipa defekata  $M_4O_v$ - pojaviti samo u niskofrekventnom regionu ramanskog spektra ( $<250\text{ cm}^{-1}$ ), dok se vibracije  $O_6O_v$ - javljaju u celoj oblasti učestanosti, usled velike razlike u masama između  $Ce^{4+}$  i  $O^{2-}$  jona. Ova razlika omogućava međusobnu nezavisnost vibracija koje potiču od  $M_4O_v$ - i  $O_6O_v$ - tipova defekata, mada se može očekivati da linearna kombinacija ova dva modela najrealnije objašnjava eksperimentalni ramanski spektar [55].



Slika 1.14. Prikaz četiri vrste defekata, kakve se prema Nakajima et al. [55] mogu očekivati u  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ .

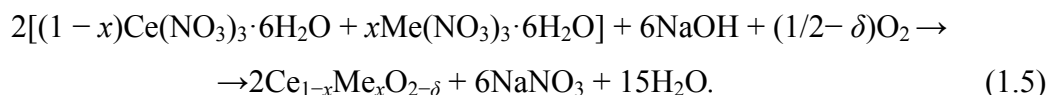
Na Slici 1.14. ilustrovani su defekti koji uključuju prisustvo katjona dopanta. Tip defekta  $MO_8$ -, gde je  $M$  katjon dopanta ( $Y$ ), sa očuvanom simetrijom fluoritne rešetke ( $O_h$ ) prikazan je na Slici 1.14(a). Ovaj defekt ne sadrži  $O^{2-}$  vakancije i Nakajima i saradnici [55] sugerišu da se ovaj tip defekta sa povećanjem koncentracije dopanta postepeno gubi u odnosu na druge tipove defekata. Na osnovu merenja neutronske raseljanje Anderson i Nowick [69] došli su do zaključka da se defektno stanje može, kao što je prikazano na Slici 1.14(b) i (c), razložiti na prostor koji sadrži  $O^{2-}$  vakanciju i prostor koji obuhvata tip defekta  $MO_8$ -. Ova oblast sa dopantom podseća na tip  $MO_8$ -.

(Slika 1.14(a)), od kog se razlikuje samo po tome, što usled uticaja susedne O<sup>2-</sup> vakancije, promena ravnotežnih položaja izvodi sistem iz O<sub>h</sub> simetrije. Defekt prikazan na Slici 1.14(d) ne može se razložiti na prethodno opisani način, pa se njegova vibracijska stanja razlikuju od stanja defekta tipa MO<sub>8</sub>. (Slika 1.14(a)).

### 1.2.3. CeO<sub>2</sub> nanoprahovi

#### 1.2.3.1. Sinteza CeO<sub>2</sub> nanoprahova

Uzorci čistog CeO<sub>2</sub> i čvrstih rastvora CeO<sub>2</sub> sa itrijumom (Y) i neodimijumom (Nd), koji su predmet ovog istraživanja, sintetisani su metodom *samopropagirajuće sinteze na sobnoj temperaturi*<sup>10</sup> [44]. Ova metoda pogodna je za dobijanje prahova sa uskom distribucijom dimenzija nanočestice. Kao polazni materijali korišćeni su cerijum nitrat i natrijum hidroksid, kao i itrijum/neodimijum nitrat kod dopiranih uzoraka. Priprema Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoprahova izvedena je mešanjem hemikalija u skladu sa relacijom:



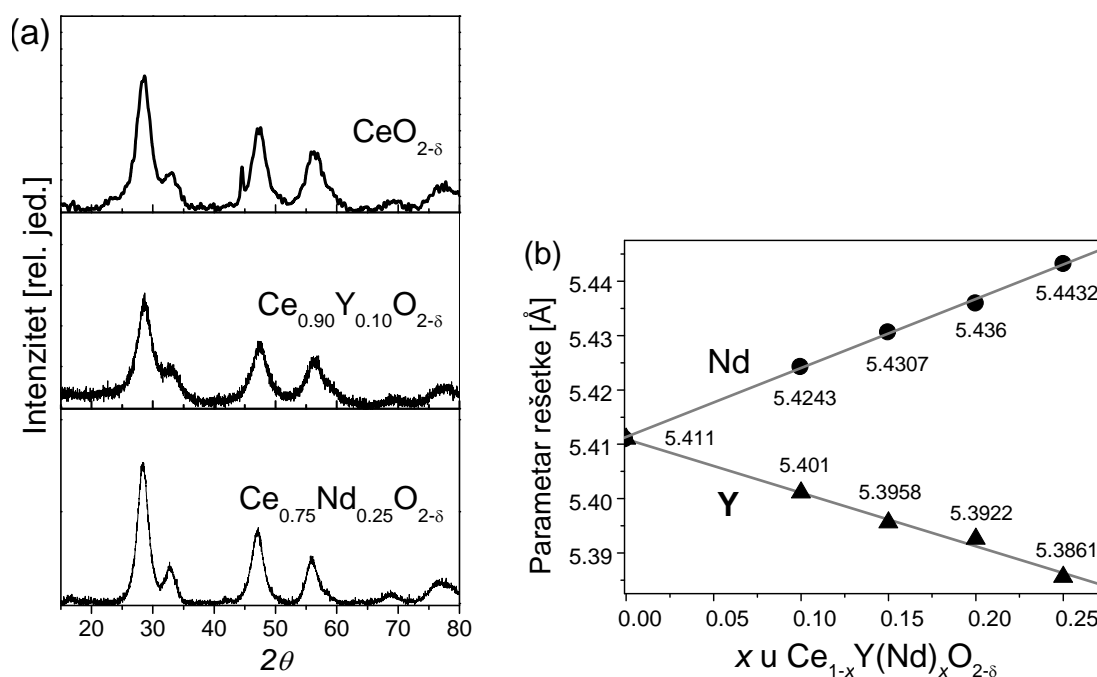
Količine metalnih nitrita, kao i natrijum hidroksida, izračunate su u cilju dobijanja nominalne kompozicije čvrstih rastvora. Kompozicije Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoprahova sintetisane su u opsegu x od 0 do 0.25. Ručno mešanje vršeno je sve dok mešavina nije dobila svetlo braon boju. Posle oko tri sata stajanja na vazduhu, mešavina je rastvorena u vodi. Ova procedura je ponavljana nekoliko puta, pre konačnog sušenja prahova. Uvođenjem mehaničke energije u sistem očekuje se da se reakcija ubrzano odvija na sobnoj temperaturi i na vazduhu. Oslobođanje vode iz nitrata čini ručnu homogenizaciju prahova lakšom i dovodi do bliskog kontakta reagujućih čestica tokom mešanja, što, sa druge strane, dovodi do ubrzavanja reakcije. Stajanje na vazduhu omogućava da se reakcija do kraja izvrši prema jednačini (1.5).

---

<sup>10</sup> *Self-propagating room temperature* (SPRT).

1.2.3.2. Karakterizacija CeO<sub>2</sub> nanoprahova

Nakon sušenja, struktura ovih čvrstih rastvora identifikovana je metodom XRD na Siemens D-5000 XRD difraktometru sa Cu K $\alpha$  zračenjem na sobnoj temperaturi. Srednja dimenzija nanočestica za čist CeO<sub>2</sub>, kao i za obe serije dopiranih uzoraka Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  nanoprahova, izračunata je iz (111) difrakcionog pika primenom Sherrer-ove formule. SEM analiza pomoću Zeiss DSM 982 Gemini skenirajućeg elektronskog mikroskopa potvrdila je da su dimenzije dobijenih prahova u nanometarskom opsegu.

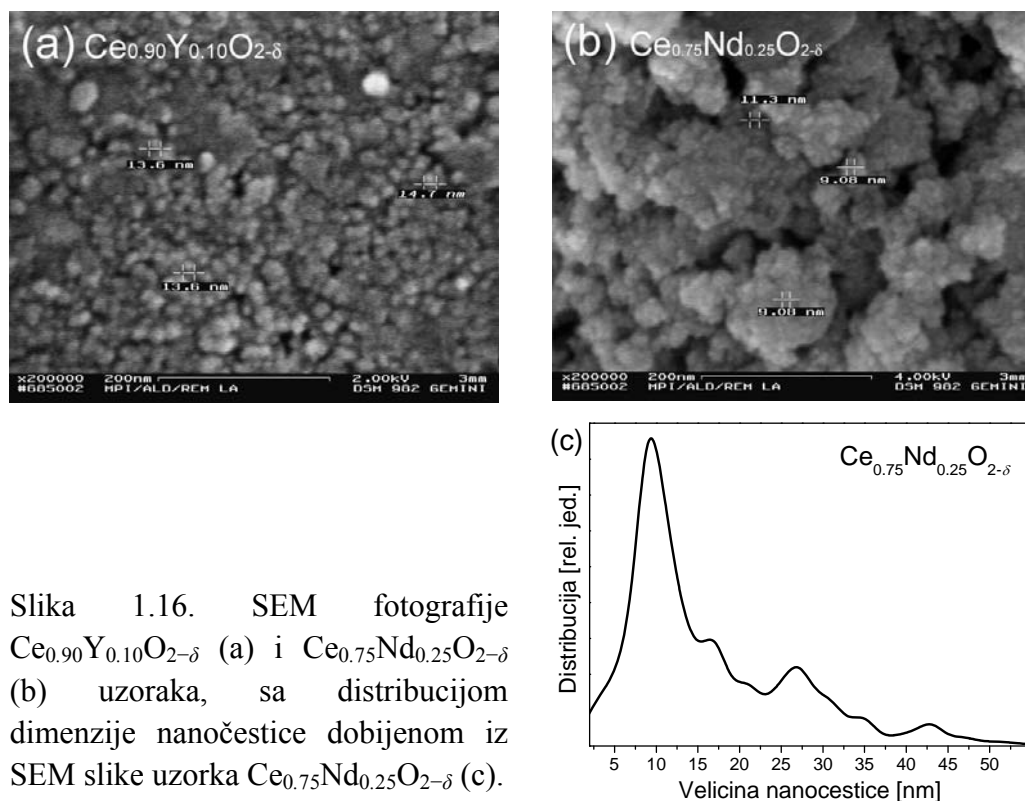


Slika 1.15. (a) XRD spektri uzoraka čistog CeO<sub>2</sub> i dopiranih nanoprahova Ce<sub>0.90</sub>Y<sub>0.10</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  i Ce<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  i (b) promena parametra kristalne rešetke u Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  nanoprahovima (0.10  $\leq$  x  $\leq$  0.25).

XRD rezultati za uzorke dopirane Y i Nd [44] pokazuju da su uzorci čvrsti rastvori u celom opsegu dopiranja, zadržavajući pri tome CeO<sub>2</sub> fluoritnu strukturu. Difrakcione linije Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> takođe nisu registrovane u celom opsegu dopiranja (x=0.1-0.25). Struktura XRD spektara izabranih dopiranih uzoraka Ce<sub>0.90</sub>Y<sub>0.10</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  i Ce<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  prikazana je na Slici 1.15(a), zajedno sa XRD spektrom CeO<sub>2- $\delta$</sub>  nanopraha. Širina XRD pikova sugeriše da su sintetisane čestice čistog i dopiranih



nanoprahova u okviru nanometarske skale, sa prosečnom dimenzijom kristalita između 4 i 6 nm (procenjene Williams-Hall-ove grafičke metode, kako je opisano u poglavlju 1.1.3.2.), dok kod termički tretiranih prahova na 600°C tokom 4 sata dolazi do značajne aglomeracije prahova, sa česticama dimenzija 13-27 nm [44, 70, 71].



Slika 1.16. SEM fotografije  $Ce_{0.90}Y_{0.10}O_{2-\delta}$  (a) i  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{2-\delta}$  (b) uzoraka, sa distribucijom dimenzije nanočestice dobijenom iz SEM slike uzorka  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{2-\delta}$  (c).

Promena parametra kristalne rešetke u zavisnosti od koncentracije dopanata (Y, Nd) prikazana je na Slici 1.15(b). Ona je u skladu sa Vegardovim zakonom, koji predviđa da se parametar rešetke linearno menja sa kompozicijom čvrstog rastvora [44, 56]. Pri tome, parametar kristalne rešetke direktno je proporcionalan veličini jonskog radijusa dopanta: veći dopant (Nd) dovodi do širenja kristalne rešetke, dok manji dopant (Y) izaziva njeno smanjivanje [72].

Odabrane SEM fotografije dopiranih nanoprahova  $Ce_{0.90}Y_{0.10}O_{2-\delta}$  i  $Ce_{0.75}Nd_{0.25}O_{2-\delta}$  prikazane su na Slici 1.16.(a) i (b). Analiza SEM rezultata pokazala je da je prečnik čestice u obe serije uzoraka ima usku raspodelu koja se grupiše oko srednje vrednosti od 10 nm, kako je prikazano distribucijom na Slici 1.16(c).

Tabela 1.5. Veličina kristalita (XRD), čestica (SEM) i specifična površina (BET) čistog CeO<sub>2</sub> i netretiranih dopiranih prahova Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> gde 0.10 ≤ x ≤ 0.25, kao i veličina kristalita (XRD) termički tretiranih dopiranih prahova [44, 71].

<i>Sastav</i>	$d_{XRD}^a$ [nm]	$d_{XRD}^b$ [nm]	$d_{SEM}^a$ [nm]	$S_{BET}^a$ [m <sup>2</sup> /g]
CeO <sub>2</sub>	4.2	26.7	16	106.9
Ce <sub>0.90</sub> Y <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	4.3	21.0	14	103.2
Ce <sub>0.85</sub> Y <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	4.2	20.1		137.1
Ce <sub>0.80</sub> Y <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>	5.0	18.8		109.7
Ce <sub>0.75</sub> Y <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	5.6	17.9		94.0
Ce <sub>0.90</sub> Nd <sub>0.10</sub> O <sub>2</sub>	4.4	17.0		118.4
Ce <sub>0.85</sub> Nd <sub>0.15</sub> O <sub>2</sub>	4.4	14.8		137.6
Ce <sub>0.80</sub> Nd <sub>0.20</sub> O <sub>2</sub>	4.2		10	141.5
Ce <sub>0.75</sub> Nd <sub>0.25</sub> O <sub>2</sub>	4.1	13.3		99.6

*a* - netretiran prah; *b* - termički tretirani prahovi na 600°C u vazduhu 4 sata

U Tabeli 1.5. prikazane su veličine kristalita dobijene iz XRD merenja, veličine čestica dobijene SEM merenjima i specifične površine (BET) čistog CeO<sub>2</sub> i netretiranih dopiranih prahova Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> gde 0.10 ≤ x ≤ 0.25, kao i veličina kristalita (XRD metod) termički tretiranih dopiranih prahova [44, 71]. Razlika, koja se uočava između XRD i SEM rezultata, može biti posledica činjenice da XRD sa Sherrer-ovom formulom daje prosečne dimenzije pojedinačnih kristalita, dok SEM mikrograf reflektuje dimenzije aglomerisanih čestica, koje se sastoje od više nanokristalita [44].

## **2. RAMANSKA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA**

Ramanska spektroskopija je metoda vibracijske spektroskopije značajna za karakterizaciju vibracijskih svojstava amorfni i kristalnih nanomaterijala. Budući da su vibracije kristalne rešetke veoma osetljive na interakcije najbližih suseda, ovom metodom mogu se detektovati lokalno atomsko uređenje i kratkodometno uređenje u nanosistemima, odnosno kristalna struktura i kvalitet materijala, čak i na vrlo niskim dimenzijama (reda parametra kristalne rešetke).

Merenja ramanskog rasejanja koriste se za analizu različitih nanomaterijala, kao što su kvantne tačke, kvantne jame, nanožice, nanoprahovi, nanokompoziti, novi keramički materijali, biometarijali itd. Iz promene položaja i širine ramanskog moda u odnosu na zapreminski kristal, može se dobiti informacija o dimenziji nanočestica, kao i njihovoj distribuciji, zatim o defektima i neuređenosti materijala, mikronaprezanju i Grüneisen-ovom parametru niskodimenzionih sistema, faznim prelazima u kvantnim sistemima, koncentraciji dopanata u poluprovodničkim nanomaterijalima itd [1, 73].

Na osnovu ramanskih intenziteta, koji odgovaraju nekim fononima, mogu se dobiti informacije o elektronskoj strukturi i elektron-fonon interakcijama u nanostrukturama. Iz ramanskog spectra moguće je kvantitativno opisati relativan odnos površinskih i zapreminskih fonona, proceniti stehiometriju materijala i predvideti mnogo novih termičkih, električnih, magnetskih i mehaničkih svojstava nanomaterijala.

## 2.1. Teorijske osnove ramanske spektroskopije

Broj vibracija koje se mogu pobuditi kod kristalnih čvrstih materijala metodama IC i ramanske spektroskopije iznosi  $3N-3$ , što je i najveći broj opservabilnih oscilacija u kristalu<sup>11</sup>. Neke od ovih oscilacija mogu biti simetrijski ekvivalentne (odnosno energijski degenerisane), pri čemu se neke od njih javljaju u IC, a neke u ramanskom spektru, a neke nisu aktivne ni u jednom, u skladu sa selekcionim pravilima [74]. Budući da je čak i vidljiva svetlost ima veliku talasnu dužinu u poređenju sa dimenzijama jedinične ćelije kristala, i IC i ramanska spektroskopija primarno pobuđuju vibracije koje su u fazi između različitih jediničnih ćelija (centar BZ). Ostale vibracije se mogu dobiti primenom eksperimenata sa kraćim talasnim dužinama, kao što je neutronske rasejanje. U tom slučaju se kraćom talasnom dužinom može karakterisati disperzija (promena energije) vibracija, jer periodičnost vibracija postaje duža od jedinične ćelije, pa se vibracije dešavaju dalje od centra BZ (kada vibracije susednih elementarnih ćelija nisu u fazi) [75]

### 2.1.1. Klasična teorija ramanskog rasejanja

Ramansko rasejanje je, za razliku od elastičnog Rayleigh-jevog rasejanja, *neelastičan proces* izazvan (nekim) kvazi-ekscitacijama u materijalu. To mogu biti vibracijski modovi u molekulu, fononi u kristalu, plazmoni, magnoni itd. [73, 76].

U klasičnoj teoriji ramanskog efekta molekuli se posmatraju kao skup atoma koji vrše proste harmonijske vibracije, pri čemu se kvantovanje vibracijske energije ne uzima u obzir [77]. U molekulu koji se nalazi u električnom polju elektroni se izmeštaju u odnosu na jezgro, što proizvodi električni dipolni moment. Ramansko rasejanje opisuje se promenom *polarizabilnosti* molekula.

Kada je molekul izložen promenljivom električnom polju

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \cos\left(\frac{2\omega_0 t}{\pi}\right), \quad (2.1)$$

---

<sup>11</sup> N atoma u jediničnoj ćeliji kristala, sa 3 translaciona stepena slobode cele elementarne ćelije koji pripadaju akustičkim (Brillouin-ovim oscilacijama).

gde je  $\vec{E}_0$  jačina polja u ravnotežnom položaju, a  $\omega_0$  ugaona učestanost zračenja, njegov dipolni moment dat je izrazom

$$\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E}, \quad (2.2)$$

gde  $\vec{\mu}$  predstavlja stalni dipolni moment, dok je  $\alpha \vec{E}$  dipolni moment indukovano delovanjem električnog polja, sa istom učestanošću vibracija. Polarizabilnost  $\alpha$  se u opštem slučaju predstavlja dvodimenzionalnim tenzorom,  $\alpha_{ij}$ , čija struktura zavisi od simetrije molekula [73, 74].

Kada se radi o malim vibracijama, koordinate oscilujućeg molekula mogu se aproksimirati sa  $q_n(t) = q_{n0} \cos(\omega_n t)$ , gde je  $q_{n0}$  amplituda, a  $\omega_n$  učestanost  $n$ -tog normalnog moda. Tada se ukupni dipolni moment predstavlja razvojem u Taylorov red [73]:

$$\begin{aligned} \vec{p} = & \vec{\mu}_0 + \alpha_{ij}(0) \vec{E}_0 \cos(\omega_0 t) + \\ & + \sum_{n=1}^{\rho} \left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} \cos(\omega_0 t) + \\ & + \frac{1}{2} \vec{E}_0 \sum_{n=1}^{\rho} \left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} [\cos(\omega_0 + \omega_n)t + \cos(\omega_0 - \omega_n)t], \end{aligned} \quad (2.3)$$

gde su u razvoju  $\vec{\mu}$  i  $\alpha \vec{E}$  po  $q_n$  praktično zadržani samo prvi članovi. Drugi član ove jednačine predstavlja elastično *Rayleigh-jevo rasejanje*, treći opisuje *infracrveni*, a četvrti član *ramanski proces*. Da bi vibracija bila Raman aktivna, neophodno je da se polarizabilnost menja tokom oscilovanja molekula [78], odnosno da bude ispunjen sledeći uslov

$$\left( \frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_{q=0} \neq 0, \quad (2.4)$$

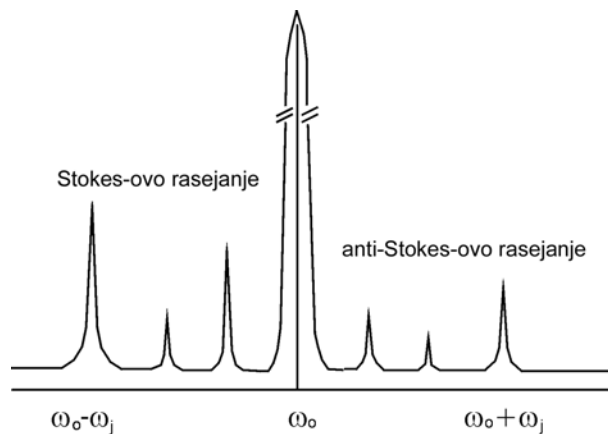
odnosno, da se menja dipolni moment, da bi vibracija bila aktivna u infracrvenom spektru

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_{q=0} \neq 0. \quad (2.5)$$

I ramanska i IC spektroskopija mere vibracijsku energiju, a da li će normalna vibracija biti aktivna u jednom ili drugom spektru, određeno je selekcionim pravilima [74]. Komplementarnost ramanskog i IC spektra zasniva se na ovim pravilima - kada su u

pitanju centralno simetrične strukture, tada ramanska i infracrvena spektroskopija registruju različite normalne vibracije, dok, ukoliko struktura nema centar simetrije, ove dve tehnike mogu da pobuđuju iste vibracijske nivoe [73, 74].

Merenje ramanskog spektra kristala jedna je od glavnih metoda za dobijanje informacije o vibracijama kristalne rešetke. Opšte tumačenje ramanskog efekta je odavno poznato, kao i mehanizmi nekih suptilnijih efekata u okviru ramanskog rasejanja [78, 79]. Najjednostavnije rečeno, upadni snop svetlosti može da interaguje sa kristalom tako što će stvoriti ili uništiti jedan ili više kvanata vibracija rešetke (fonona) i energija dobijena ili izgubljena u kristalnoj rešetki se kompenzuje ili smanjenjem ili povećanjem učestanosti rasejane svetlosti.



Slika 2.1. Šematski prikaz ramanskog spektra.

Vrednost intenziteta talasnog vektora  $\vec{k}$  Raman aktivnog fonona prvog reda ima malu vrednost u poređenju sa dimenzijama kristalne rešetke u kristalnom materijalu što daje mogućnost za velika pojednostavljenja u tumačenju [79]. Kada se kristal izloži dejstvu monohromatskog zračenja učestanosti  $\omega_0$ , u spektru rasejane svetlosti pojavljuje se jedan veoma jak mod na učestanosti  $\omega_0$  i serija mnogo slabijih na učestanostima  $\omega_0 + \omega_n$  i  $\omega_0 - \omega_n$ , gdje su  $\omega_n$  učestanosti *optičkih fonona*. Jak mod na  $\omega_0$  je posledica elastičnog ili Rayleigh-evog rasejanja, a modovi na  $\omega_0 \pm \omega_n$  potiču od neelastičnog rasejanja fotona na fononima i čine *ramanski spektar*. Ramanski modovi na  $\omega_0 - \omega_n$  su tzv. Stokes-ove, a modovi na  $\omega_0 + \omega_n$  anti-Stokes-ove linije. Anti-Stokes-ove linije su

mного slabijeg intenziteta od Stokes-ovih [78], kako je i ilustrovano na šematskom prikazu ramanskog spektra na Slici 2.1. Kao što je već rečeno, procesi Stokes-ovog i anti-Stokes-ovog rasejanja odgovaraju neelastičnom rasejanju fotona, pri čemu je deo njihove energije potrošen na neku od mogućih ekscitacija kristala. U opštem slučaju, ekscitacije ne odgovaraju samo *fononima* (elementarnim vibracijama kristalne rešetke), već i *magnonima* (elementarnim vibracijama magnetne rešetke), ekscitaciji kristalnog polja, i sl [78].

Treba naglasiti da klasična teorija daje dobre rezultate u pogledu predviđanja pojave i učestanosti pojedinih modova, ali ne i u vezi njihovih intenziteta. Jedan od prilaza u teorijskom izračunavanju intenziteta rasejane svetlosti zasniva se na tzv. *principu korespondencije*, prema kojem se dipolni moment indukovan u kristalu tretira kvantno-mehanički (koristeći standardni vremenski-zavisni perturbacioni metod), dok se svetlost emitovana od strane dipola (rasejana svetlost) opisuje klasično [78].

### 2.1.2. Kvantna teorija ramanskog rasejanja

Budući da je kompletna kvantna teorija rasejanja svetlosti veoma kompleksna [77, 78], ovde će biti dat samo kvalitativan pregled.

U terminima korpuskularne teorije svetlosti Rayleigh-ovo rasejanje odgovara elastičnom sudarnom procesu između fotona i kristala, dok ramansko rasejanje odgovara neelastičnom sudaru, u kojem foton gubi jedan ili više kvanata vibracijske energije (Stokes-ove linije), ili prima jedan ili više takvih kvanata (anti-Stokes-ove linije). U rasejanju prvog reda u ovaj proces je uključen samo jedan fonon, a u rasejanju drugog reda - dva fonona [74, 78].

Neka je parom  $(\omega_L, \vec{k}_L)$  označen upadni foton koji dolazi od lasera, gde je  $\omega_L$  učestanost,  $\vec{k}_L$  talasni vektor,  $(\omega_r, \vec{k}_r)$  rasejani foton, a  $(\omega_j, \vec{q})$  - optički fonon koji učestvuje u procesu rasejanja. Budući da važi zakon održanja energija i momenta između početnog i krajnjeg stanja sistema, za Rayleigh-ovo rasejanje važi [74, 78]:

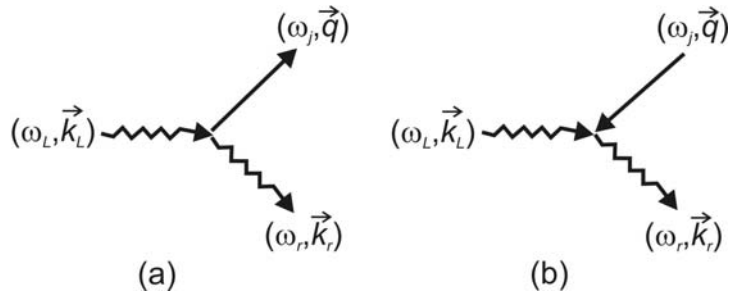
$$\omega_L = \omega_r \text{ i} \tag{2.6}$$

$$\vec{k}_L = \vec{k}_r, \tag{2.7}$$

dok je za ramansko rasejanje

$$\omega_L = \omega_r \pm \omega_j(\vec{q}) \quad \text{i} \quad (2.8)$$

$$\vec{k}_L = \vec{k}_r \pm \vec{q}. \quad (2.9)$$



Slika 2.2. Ilustracija Stokes-ovog (a) i anti-Stokes-ovog procesa (b) [78].

U Stokes-ovom procesu se stvara fonon  $(\omega_j, \vec{q})$  (znak "+" u jednačinama (2.8) i (2.9), dok u anti-Stokes-ovom procesu fonon nestaje (znak "-" u istim jednačinama). Ova dva procesa su ilustrovana na Slici 2.2. Kako je  $\omega_L \gg \omega_j(\vec{q})$ , iz jednačine (2.8) sledi da je  $\omega_L \cong \omega_r$ .

Uopšte posmatrano, eksperimenti se izvode na učestanostima na kojima u suštini nema disperzije indeksa prelamanja  $n$ , tj. u oblasti *transparentije* kristala. Kako su  $\vec{k}_L$  i  $\vec{k}_r$  talasni vektori unutar kristala, tada je

$$k_L = \frac{2\pi}{\lambda_L}, \quad (2.10)$$

$$k_r = \frac{2\pi}{\lambda_r}, \quad (2.11)$$

gde su

$$\lambda_L = \lambda_v / n(\omega_L), \quad (2.12)$$

$$\lambda_r = \lambda_v / n(\omega_r), \quad (2.13)$$

a  $n(\omega_L)$  i  $n(\omega_r)$  indeksi prelamanja koji redom odgovaraju upadnoj i rasejanoj svetlosti i  $\lambda_v$  talasna dužina u vakuumu. Iz odnosa  $c=v\lambda_v$ , dobija se

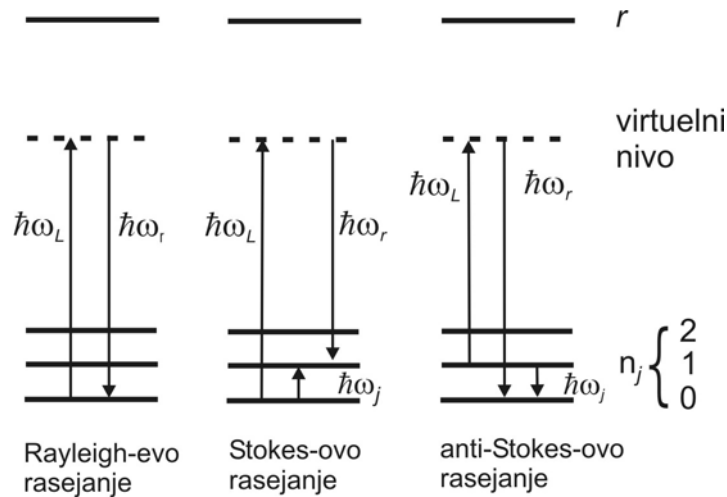


$$k_L = n(\omega_L) \frac{\omega_L}{c}, \quad (2.14)$$

$$k_r = n(\omega_r) \frac{\omega_r}{c}, \quad (2.15)$$

Kako je  $\omega_L \cong \omega_r$ , sledi da je i  $k_L \cong k_r$ . Osim toga, vrednosti  $\lambda_L$  i  $\lambda_r$  su mnogo veće od parametra rešetke  $a_0$ , pa su  $k_L$  i  $k_r$  mnogo manji od amplitude talasnog vektora na granici Brillouin-ove zone,  $\pi/a_0$ . Zbog toga, u skladu sa jednačinom (2.9) sledi da je  $q \ll \pi/a_0$ , što znači da u ramanskom rasejanju prvog reda mogu biti pobuđeni samo optički modovi za koje važi  $q \cong 0$  [78].

Na Slici 2.3. prikazani su prelazi kod Rayleigh-evog i Stokes-ovog i anti-Stokes-ovog rasejanja prvog reda.



Slika 2.3. Ilustracija prelaza kod Rayleigh-jevog rasejanja, Stokes-ovog rasejanja prvog reda i anti-Stokes-ovog rasejanja prvog reda [78].

Treba imati u vidu da je *virtuelni nivo* uveden u ovu diskusiju isključivo radi ilustracije procesa perturbacije elektronske talasne funkcije kristala usled ulaska fotona energije  $\hbar\omega_L$ . Naime, kada fotoni energije  $\hbar\omega_L$  padnu na površinu kristala, dolazi do njihove interakcije sa elektronima u kristalu, koji jedini mogu da prate brze promene elektromagnetnog polja. Dakle, fotoni vrše perturbaciju elektronske funkcije stanja, koja se može predstaviti kao linearna kombinacija svih mogućih talasnih funkcija neperturbovanog kristala sa vremenski zavisnim koeficijentima. Formalno gledano, kao da je kristal dobio nestacionarni energijski nivo više energije, pri čemu se smatra da

perturbacija pripada samom kristalu. Budući da ovo stanje ne odgovara ni jednom postojećem stacionarnom energijskom stanju, govori se o virtuelniom nivou, čijim posredstvom kao da kristal dospeva u neko od stacionarnih stanja kroz proces emitovanja fotona. Klasičnim jezikom rečeno, virtuelni nivo odgovara prinudnim oscilacijama elektrona sa učestanošću upadne svetlosti  $\omega_L$  [78].

U procesu rasejanja drugog reda upadni foton  $(\omega_L, \vec{k}_L)$  pobuđuje kristal iz početnog elektronskog i vibracijskog stanja u virtuelno stanje. Kristal tada emituje rasejani foton  $(\omega_r, \vec{k}_r)$  i prelazi iz virtuelnog stanja u konačno elektronsko i vibracijsko stanje koje se razlikuje od početnog stanja za *dva* vibracijska kvanta. U ovakvom procesu rasejanja uključeni fotoni mogu biti ili akustički ili optički, ili kombinacija optičkih i akustičkih. Kada su uključena dva optička moda reč je o *Ramanskom rasejanju drugog reda*. Treba napomenuti da ramanski spektri drugog reda uključuju doprinos parova fonona iz cele prve Brillouin-ove zone [78].

Ako se učestanost upadnog zračenja približava učestanosti elektronskog prelaza (elektronski nivo  $r$  na Slici 2.3), intenzitet ramanskih modova se jako pojačava. Ramanski spektri dobijeni sa pobudnim učestanostima blizu zona apsorpcije, tj. apsorpcionih prelaza nazivaju se *rezonantni ramanski spektri*.

### 2.1.3. Temperaturska zavisnost ramanskog spektra

Još jedno značajno svojstvo ramanskog spektra je jaka zavisnost anti-Stokes-ove komponente od temperature. Na visokim temperaturama Stokesova i anti-Stokes-ova komponenta spektra imaju uporedive intenzitete, dok sa snižavanjem temperature anti-Stoksova komponenta značajno gubi na intenzitetu. Kada temperatura nije previše visoka, usled veće popunjenosti osnovnog vibracijskog nivoa u odnosu na pobudjene nivoe (videti Sliku 2.3. u prethodnom poglavlju), u ramanskom spektru je intenzitet Stoksove komponente značajno veći od anti-Stoksove [78, 80], što znači da je znatno manja verovatnoća da upadno zračenje zatekne sistem u pobuđenom nego u osnovnom stanju. Imajući u vidu da anti-Stokes-ova i Stokes-ova komponenta ramanskog spektra redom odgovaraju apsorpciji i emisiji optičkog fonona, odnos njihovih intenziteta definisan je odnosom populacija fonona u osnovnom i pobuđenom stanju, odnosno

Bose-Einstein-ovom statistikom [78, 81] i proporcionalan je  $\exp(\hbar\omega_j/k_B T)$ . Zato se ovaj odnos koristi za određivanje lokalne temperature uzorka iz merenih intenziteta Stoksovog i anti-Stoksovog signala u ramanskom spektru [78, 80, 82]:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{anti-Stokes}} = \left( \frac{\omega_L - \omega_S}{\omega_L + \omega_S} \right)^4 \exp(\hbar\omega_S/k_B T), \quad (2.16)$$

gde je  $\omega_L$  učestanost laserskog zračenja,  $\omega_S$  učestanost Stoksove komponente ramanskog rasejanja,  $\hbar$  Planck-ova konstanta,  $k_B$  Boltzmann-ova konstanta i  $T$  lokalna temperatura uzorka. Treba imati u vidu da ova relacija isključivo važi u uslovima ravnoteže u adijabatskoj aproksimaciji, koji često nisu ispunjeni kod nanomaterijala [83]. Uobičajeno je da se lokalno zagrevanje realizuje povećavanjem snage lasera, kada nije moguće precizno eksperimentalno merenje temperature uzorka. Zbog toga ovaj način određivanja temperature često dovodi do grešaka, kada je procenjena temperatura uzorka po pravilu viša, ali se ova tehnika i dalje veoma često koristi, posebno kada nisu u pitanju mnogo visoke temperature [82, 83].

### 2.2. Uređaj za ramansku spektroskopiju

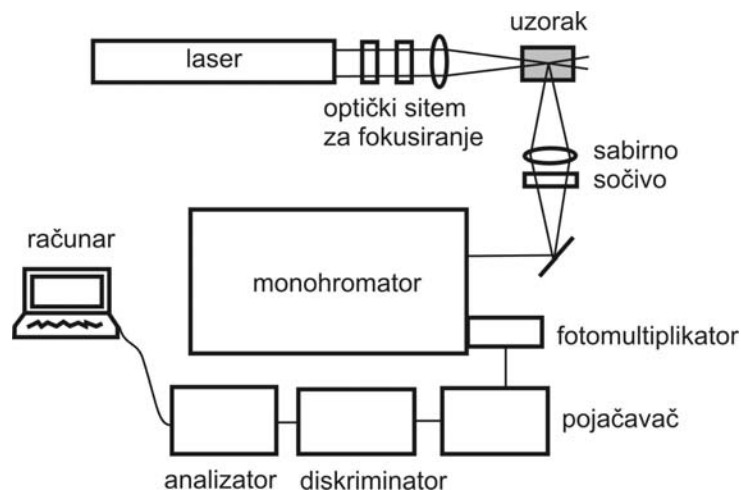
U ovom poglavlju će biti opisan uređaj za ramansku spektroskopiju, koji se nalazi u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku, na kome su dobijeni svi ramanski i fotoluminescentni spektri prikazani u ovom radu.

Kao izvor svetlosti u uređaju za snimanje ramanskog spektra korišćen je argonski (Ar) gasni laser, koji omogućava kontinualnu emisiju i veliki izbor linija iz vidljivog dela spektra. Laser kao izvor svetlosti ima niz prednosti u odnosu na druge izvore (npr. živinu lampu), kao što su dobra frekventna i prostorna kolimacija usled duge laserske šupljine, velika izlazna snaga i dobro definisana polarizacija. Glavni nedostatak ovih izvora svetlosti je pojava plazma linija gasnog pražnjenja, koje mogu zakloniti ramanske signale. Ove plazma linije se otklanjaju pomoću odgovarajućih filtera koji se postavljaju između lasera i uzorka.

Uređaj za snimanje Raman spektara šematski je prikazan na Slici 2.4. Monohromatska svetlost iz izvora (laser) prolazi kroz sistem ogledala i sočiva, čime se

fokusira na uzorak. Veličina i oblik fokusiranog snopa na uzorku zavise od vrste primjenjenog sočiva za fokusiranje: *cilindrično sočivo* daje linijski fokus, maksimalnih dimenzija reda  $0.5 \times 3$  mm), dok *sabirno sočivo* daje tačkasti fokus prečnika oko 0.1 mm. Svetlosni snop se rasejava na uzorku, a rasejana svetlost prikuplja objektivom i usmerava na ulaz monohromatora u kome se razlaže po učestanostima. Zatim se svetlost usmerava u detektor, gde se pretvara u električni signal, koji se dalje pojačava i odvodi u diskriminator [84]. Impulsi dobijeni iz diskriminatora se analiziraju u višekanalnom analizatoru i konačno obrađuju i smeštaju u memoriju računara. Konfiguracija kojom se upadni signal fokusira na uzorak zavisi od vrste uzorka (npr. da li je proziran ili ne), kao i od pojave koju želimo da ispitujemo (fononi, magnoni, polaroni itd.).

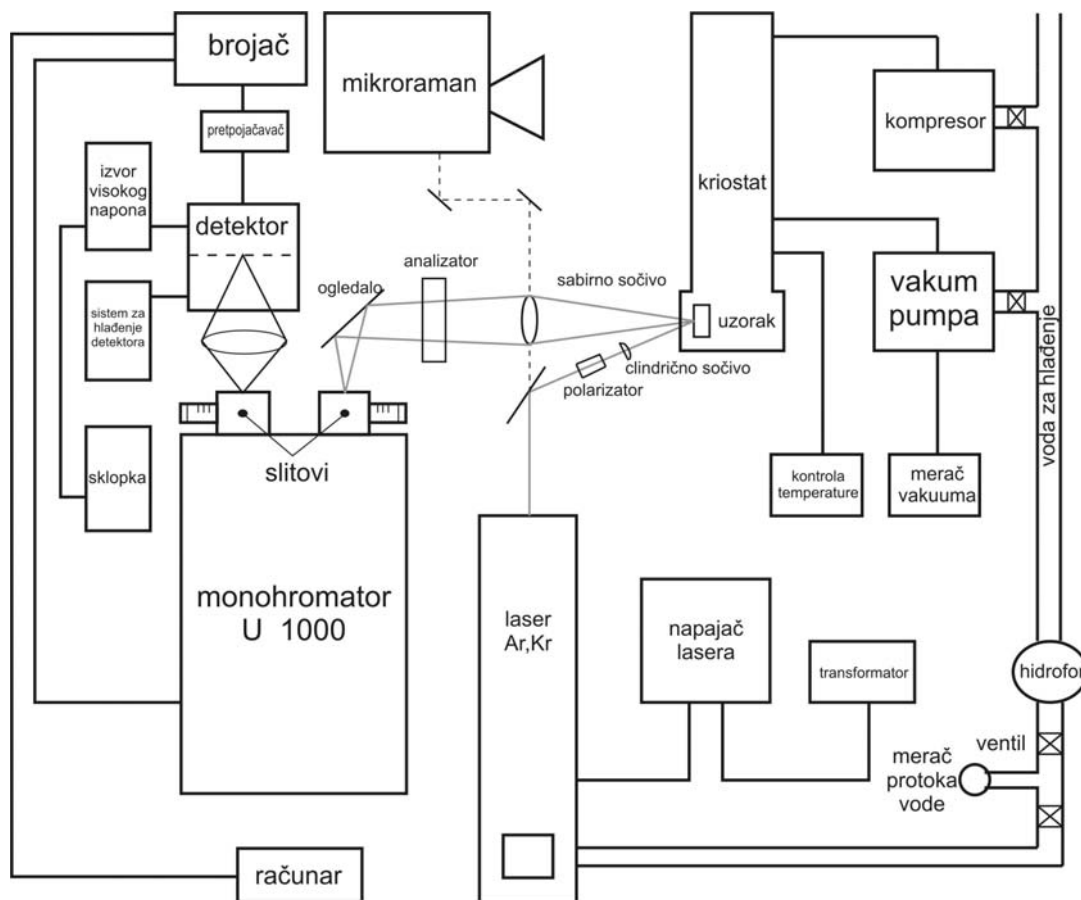
U okviru istraživanja prikazanih u ovom radu korišćen je U1000 Jobin Yvon monohromator sa dve holografski zapisane rešetke veličine  $110 \times 110$  mm<sup>2</sup> sa 1800 zarez/mm. Svetlost koja ulazi u monohromator razlaže se po talasnim dužinama sinhronim rotiranjem rešetaka, tako da je najmanji korak  $0.1$  cm<sup>-1</sup>. Rezolucija iznosi oko  $0.15$  cm<sup>-1</sup> na 579.1 nm (Hg linija), dok disperzija iznosi  $9.2$  cm<sup>-1</sup>/mm na 514.5 nm ( $0.243$  nm/mm).



Slika 2.4. Šematski prikaz uređaja za snimanje ramanskih spektara.

Detektorski sistem u opisanom uređaju za ramansku spektroskopiju čine RCA-C31034A fotomultiplikator sa kućištem, koji se hladi Peltier-ovim elementom, pojačavački i brojački uređaji. Kvantna efikasnost GaAs fotokatode je 25 %, uz skoro

linearnu spektralnu osetljivost u opsegu od 400-800 nm. Parametar, na koji treba posebno obratiti pažnju, je tzv. *struja mraka*, tj. signal dobijen na detektoru bez upadnog snopa. Struja mraka praktično predstavlja minimalan intenzitet signala, koji može biti detektovan fotomultiplikatorom. Glavni izvor ove struje je termalna emisija, koja u slučaju GaAs iznosi 10000 odbroja/s na temperaturi od 293 K i 10 odbroja/s na temperaturi od 253 K. Zbog toga je neophodno korišćenje Peltier-ovog elementa da bi se povećala osetljivost detektorskog sistema.



Slika 2.5. Detaljni šematski prikaz uređaja za ramansku spektroskopiju u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku.

Merenja opisana u ovom radu izvršena su u konfiguraciji koja je detaljno prikazana na Slici 2.5. Ovo je tzv. geometrija unazad (*backscattering*)<sup>12</sup>. Laserski snop

<sup>12</sup> U pravouj geometriji rasejanja unazad upadni i rasejani zrak treba da se prostiru suprotnim smerovima istog pravca.

je fokusiran cilindričnim ili sabirnim sočivom na samu površinu uzorka, pod što je moguće manjim uglom u odnosu na normalu na uzorak. Elastični deo rasejane svetlosti nije od interesa za ova merenja, već samo *neelastični deo*, koji se, kao što je napomenuto, objektivom kolimiše na ulazni prorez monohromatora, gdje se spektralno razlaže, a potom detektuje na detektoru. Finalni spektar registruje se na računaru koji se koristi i za vođenje celog eksperimenta.

Opisani uređaj za ramansku spektroskopiju snabdeven je Leybold kriostatom sa zatvorenim helijumskim sistemom hlađenja, koji omogućava merenje ramanskih spektara na niskim temperaturama (do 10K).

Osim ramanskih, na ovom uređaju i u istoj konfiguraciji, izvršena su i merenja fotoluminescencije (Poglavlje 3.), s tim što su zbog velike širine fotoluminescentnih modova ova merenja vršena u mnogo većem opsegu učestanosti i sa znatno manjom rezolucijom nego ramanska.

### 2.3. Modelovanje ramanskih spektara nanomaterijala

Za razliku od kristalnih materijala, fononi u nanostrukturama su po pravilu ograničeni i moguće ih je detektovati pomoću ramanske spektroskopije, kako optičke fonone, tako i akustičke. Pri tome treba imati u vidu da akustički fononi u monokristalima ne mogu biti registrovani u ramanskim spektrima, jer se usled vrlo niske učestanosti nalaze isuviše blizu laserskoj liniji, pa ih zaklanja intenzivno Rayleigh-evo rasejanje. Međutim, oni se pojavljuju u ramanskom spektru nanostrukture tj. niskodimenzionih sistema (u regionu  $<100 \text{ cm}^{-1}$ ), usled tzv. *efekta presavijanja BZ*<sup>13</sup> [73]. Za modelovanje fonona aktivnih u ramanskom spektru nanomaterijala koriste se dva modela, pomoću kojih je moguće odrediti dimenzije nanočestica. *Model elastične sfere* opisuje slobodne oscilacije homogene sfere i pogodan je za modelovanje niskofrekventnih ramanskih modova koji nastaju usled aktiviranja akustičkih fonona u niskodimenzionom materijalu [73]. Drugi model, tzv. *model fononskog ograničenja*<sup>14</sup>, pogodan je za opisivanje pomeranja i asimetričnog širenja ramanskih modova usled ograničavanja optičkih

---

<sup>13</sup> Manje dimenzije nanostrukture dovode do pomeranja akustičkih modova ka višim učestanostima.

<sup>14</sup> *Phonon confinement model* (PCM).

fonona unutar nanosfera malog prečnika  $L$  [73, 85]. U ovom radu biće detaljno razmatrano modelovanje optičkih fonona u ramanskom spektru nanomaterijala primenom ovog modela.

U procesu nastanka ili nestanka optičkog fonona usled interakcije sa spoljašnjim zračenjem, u ramanskom spektru prvog reda u *beskonačnom* kristalu učestvuju samo oni optički fononi sa vrednošću talasnog vektora  $\vec{q} \approx 0$ , odnosno fononi iz neposredne blizine centra Brillouin-ove zone (dalje u tekstu - BZ) <sup>15</sup>. Usled neuređenosti u kristalima, u smislu amorfности ili smanjene dimenzije sistema, u optičkim procesima se modifikuju selekciona pravila za talasni vektor. U *amorfnom materijalu*, usled nepostojanja dugodometnog uređenja, selekciona pravila, koja se inače primenjuju na  $\vec{q}$  više ne važe, tako da će struktura ramanskog spektra praktično podsećati na gustinu fononskih stanja, pa se nanokristalni materijal može posmatrati kao stanje između beskonačnog kristala i amornog materijala [1]. Uopšteno posmatrano, u slučaju nanodimenzionog materijala, čije dimenzije su uporedive sa talasnom dužinom fonona, ekscitacije elementarne ćelije kristala više se ne mogu opisivati ravanskim talasima. Talasni paket sa prostornom dimenzijom uporedivom sa veličinom kristalita dovodi do uključivanja fonona sa talasnim brojem znatno različitim od nule u proces ramanskog rasejanja. Tako sa smanjivanjem realne dimenzije materijala talasni paket postaje više lokalizovan u stvarnom prostoru. Pretpostavlja se da smanjivanje dimenzije uređenog domena materijala značajno utiče na selekciona pravila, ali ne menja značajno disperzione krive odgovarajućeg 3D kristalnog sistema [86].

Osnovni pristup koji se primenjuje u modelu fononskog ograničenja oslanja se na rad Richtera sa saradnicima [87]. Oni ukazuju da selekciona pravila održanja momenta fonona, koja važe u savršenom kristalu, prestaju da važe, pa se fononska talasna funkcija u beskonačnom kristalu zamenjuje odgovarajućom funkcijom, koja opisuje fonon ograničen u maloj zapremini kristalita. Ova lokalizacija uvodi se u model primenom Gauss-ove funkcije ograničenja. Campbell i Fauchet [88] kasnije proširuju

---

<sup>15</sup> U procesu ramanskog rasejanja u kristalnim materijalima važi zakon održanja energije i talasnog vektora  $\vec{k}$ . Vrednost talasnog vektora fotona  $k = 2\pi/\lambda$  veoma je mala u poređenju sa fononskim talasnim vektorom  $k = 2\pi/a$ , gde je  $\lambda$  talasna dužina fotona, a  $a$  parametar rešetke. Budući da dva fotona i jedan fonon učestvuju u procesu rasejanja, vrednost talasnog vektora emitovanog fonona, kao suma talasnih vektora fotona, takođe veoma mala. To znači da samo fononi sa  $q \approx 0$  učestvuju u procesu ramanskog rasejanja [78]. Isto važi i za Brillouin-ovo rasejanje.

ovaj model korišćenjem i drugih funkcija ograničenja i razmatranjem različitih oblika nanokristalita (sfera, žica ili tanak film), zadržavajući kao osnovu Gauss-ovu funkciju, sličnu onoj koju su koristili Richter i saradnici, kao posebno pogodnu za nanostrukturne poluprovodnike, ali sa manjom amplitudom na granicama BZ.

### 2.3.1. Model fononskog ograničenja (MFO)

U idealnom beskonačnom kristalu fonon sa talasnim vektorom  $\vec{q}_0$  opisuje se ravanskim talasom [87, 88]:

$$\Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 / \vec{r}). \quad (2.17)$$

Ukoliko smatramo da je fonon ograničen Gauss-ovom funkcijom  $W(\vec{r}, L)$  unutar sfere prečnika  $L$ , fononska talasna funkcija imaće oblik:

$$\begin{aligned} \Psi(\vec{q}_0, \vec{r}) &= W(\vec{r}, d) \cdot \Phi(\vec{q}_0, \vec{r}) = u(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}), \\ \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) &= W(\vec{r}, d) \cdot \exp(-i\vec{q}_0 / \vec{r}) \end{aligned} \quad (2.18)$$

gde su:  $W(\vec{r}, d)$  - težinska funkcija, a  $u(\vec{q}_0, \vec{r})$  periodična funkcija sa periodom rešetke.

Da bi se odredio uticaj fononskog ograničenja na ramanski spektar, funkcija  $\Psi'$  predstavlja se kao superpozicija svojstvenih funkcija talasnog vektora  $\vec{q}$  u okolini centra BZ sa Fourier-ovim koeficijentima kao težinskim faktorima:

$$\Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) = \int d^3\vec{q} \cdot C(\vec{q}_0, \vec{q}) \cdot \exp(i\vec{q}\vec{r}), \quad (2.19)$$

gde su Fourier-ovi koeficijenti dati kao

$$C(\vec{q}_0, \vec{q}) = \frac{1}{(2\pi^3)} \int d^3\vec{r} \cdot \Psi'(\vec{q}_0, \vec{r}) \cdot \exp(i\vec{q}\vec{r}). \quad (2.20)$$

Fononska talasna funkcija u mikrokristalu je superpozicija svojstvenih funkcija sa vektorima  $\vec{q}$  centriranim oko  $\vec{q}_0$ . Da bi se experimentalni rezultati kvalitetno interpretirali, potrebno je pravilno odabrati funkciju ograničenja. Campbell i Fauchet [88] su predložili težinske funkcije, kao osnovu kvalitativnog pristupa pri opisivanju evolucije ramanskog moda sa smanjenjem veličine nanočestice (Tabela 2.1). Neuniformna raspodela dimenzija čestice ili nesavršenost kristalita, o čemu će više reći biti kasnije, takođe mogu da dovedu do dodatnog ograničavanja fonona usled uticaja granica ovih mikrodomena ili samih defekata [1].



Kao što je ranije rečeno, usled nedostatka dugodometnog uređenja u nanomaterijalima, optički fononi izvan centra BZ, koji su određeni disperzionom relacijom  $\omega(\vec{q})$ , sa vrednostima talasnog vektora  $\vec{q} \neq 0$  (pri čemu je  $\Delta\vec{q} \approx 1/L$ ), takođe učestvuju u procesu ramanskog rasejanja prvog reda [1, 73, 89]. Uticaj ovih fonona povećava se kako se smanjuje veličina čestice nanokristala, dovodeći do asimetričnog širenja i pomeranja ramanskog moda u zavisnosti od nagiba fononske disperzione krive, o čemu će kasnije biti više reči. U skladu sa Richter-ovom, odnosno Campbell-ovom fenomenološkom teorijom [87, 88], rezultujući ramanski intenzitet za sfernu česticu prečnika  $L$  i Gauss-ovom funkcijom ograničenja  $|C(0, \vec{q})|^2 = \exp(-q^2 L^2 / 8\beta)$ , predstavlja se kao superpozicija lorencijana<sup>16</sup> centriranih u  $\omega(q)$  u celoj BZ [87, 88]. U slučaju konačnog kristala, ramanski intenzitet predstavljen je trostrukim integralom po BZ:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (2.21)$$

gde su:  $q$  talasni vektor izražen u jedinicama  $2\pi/a$  ( $a$  je parametar kristalne rešetke u odgovarajućem pravcu),  $L$  - dimenzija čestice,  $\beta$  - jačina fononskog ograničenja,  $\omega_i(q)$  - fononske disperzione funkcije (u skladu sa stepenom degeneracije ramanskog moda, gde je  $\omega_i(0) = \omega_0$  za  $i=1, m$ ),  $\Gamma$  - prirodna širina ramanske linije monokristala materijala

<sup>17</sup>. U slučaju beskonačnog kristala ( $L \rightarrow \infty$ ), intenzitet ramanskog moda  $I(\omega)$  praktično predstavlja lorencijan centriran na ramanskoj učestanosti  $\omega_0$  sa širinom  $\Gamma_0$ .

Jednačina (2.21) predstavlja osnovnu jednačinu modela fononskog ograničenja (MFO), koja uključuje uticaj dimenzije nanočestice u zavisnosti od fononske disperzije i graničnih uslova u različitim nanomaterijalima. U narednim poglavljima biće prikazana detaljna analiza uticaja ovih parametara MFO na položaj, širinu i oblik modelovanog ramanskog spektra nanomaterijala. Pored toga, MFO će biti proširen na modelovanje

<sup>16</sup> Uobičajeno je da se ramanski modovi opisuju jednim lorencijanom, koji je dat u sledećem obliku:  $I(\omega) = I_0 + \frac{A}{2\pi} \frac{\Gamma_0}{(\omega - \omega_0)^2 + (\Gamma_0/2)^2}$ , gde je  $I$  intenzitet ramanskog moda, a  $I_0$ ,  $A$ ,  $\omega_0$  i  $\Gamma_0$  parametri koji se podešavaju i odgovaraju pomeraju po  $y$ -osi, površini, centru i poluširini ramanskog pika, redom [78].

<sup>17</sup> Širina moda na polovini visine – *full width at half maximum* (FWHM).

uticaja distribucije dimenzija nanočestica, naprezanja u nanomaterijalu i anharmonijskog efekta usled promene temeprature. Sve ove analize biće sprovedene na primerima ramanskih modova konkretnih materijala, i to  $E_g$  moda anatas  $\text{TiO}_2$  i  $F_{2g}$  moda  $\text{CeO}_2$  nanoprahova. Iako su primeri modelovanja u narednim poglavljima izabrani tako da najbolje ilustruju pojedine efekte u MFO, zaključci koji slede iz njihove analize u opštem slučaju su primenljivi na široku klasu nanomaterijala.

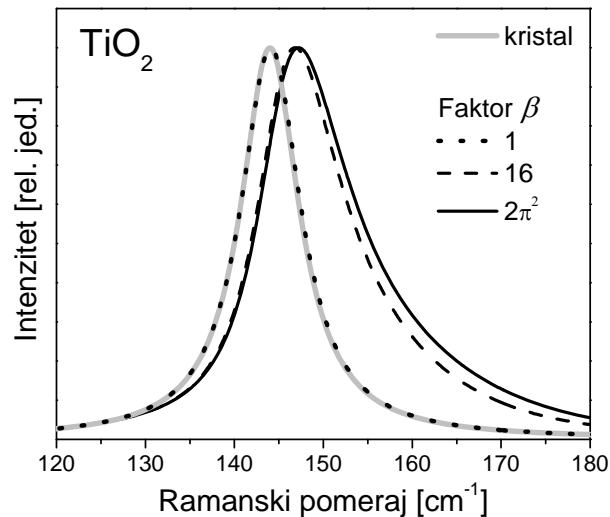
Tabela 2.1. Pregled težinskih funkcija i koeficijenata u fononskom ograničenju (videti jednačine (2.12-2.15), kao i ref. [87, 88]).

<i>Analogija</i>	<i>Težinska funkcija</i>	<i>Fourier-ov koeficijent</i> $ C(0, q) ^2$	<i>Težinski koeficijent</i> $W(r, L)$
<i>Osnovno stanje elektrona u čvrstoj sferi</i>	$\sin(\alpha r)/\alpha r$	$\frac{\sin^2(qL/2)}{(4\pi^2 - q^2L^2)^2}$	$\frac{\sin(2\pi r/L)}{2\pi r/L}$
<i>Talasi u sredini sa gubicima</i>	$\exp(-\alpha r)$	$\frac{1}{(16\pi^4 - q^2L^2)^4}$	$\exp(-4\pi^2 r/L)$
<i>Distribucija mnogo malih kristala</i>	$\exp(-\alpha r/L^2)$	$\exp(-q^2L^2/16\pi^2)$	$\exp(-8\pi^2 r^2/L^2)$

### 2.3.1.1. Jačina i dimenzija fononskog ograničenja u MFO

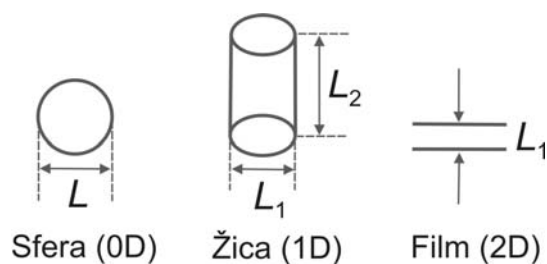
*Jačina fononskog ograničenja* ( $\beta$ ) odgovorna je za vrednost amplitude fonona na granicama BZ i uzima različite vrednosti u skladu sa graničnim uslovima u različitim nanomaterijalima. Karakteristične vrednosti, poznate iz literature, su  $\beta=1$  u Richter-ovom [87] i  $\beta=2\pi^2$  u Campbell-ovom MFO [88]. Veća vrednost faktora  $\beta$  dovodi do većeg pomeranja i asimetričnog širenja ramanskog moda u odnosu na položaj i širinu ovog moda u kristalnom materijalu, kao što je prikazano na Slici 2.6. Pri tome Ramanski mod dobijen pomoću Richter-ovog fononskog ograničenja ( $\beta=1$ ) veoma malo odstupa od ramanskog moda u kristalnom materijalu. U ovom primeru modelovan je najintenzivniji  $E_g$  ramanski mod u anatas nanoprahu, korišćenjem jednačine (2.21). Uz pretpostavku isotropne i sfernosimetrične BZ, integracija u navedenoj jednačini vršena je samo po gornjoj disperzionoj grani iz pravca  $\Gamma$ -X (videti BZ anatas  $\text{TiO}_2$  u Poglavlju 1.1.1.), koja je modelovana kosinusnom funkcijom ( $\omega = 144 + 102 \cdot (1 - \cos qa)$ ), gde je  $a$

parametar kristalne rešetke). Izabrane su dimenzija nanočestice  $L_0=12$  nm i širina  $\Gamma=8$  nm.



Slika 2.6. Prikaz zavisnosti položaja i poluširine ramanskog  $E_g$  moda u anatase  $\text{TiO}_2$ , dobijenog primenom MFO, od jačine fononskog ograničenja  $\beta$ .

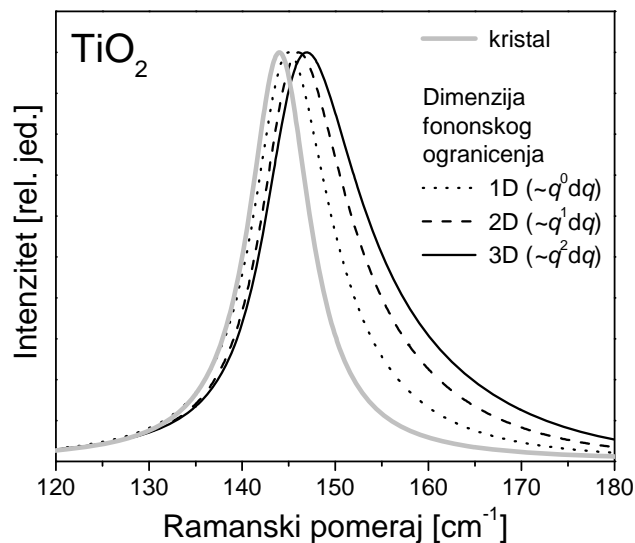
Na Slici 2.7. ilustrovani su primeri dimenzija realnih objekata (materijala) - kvantna tačka (sfera), žica i film, sa odgovarajućim dimenzijama u realnom prostoru. Na nanomaterijale ovih dimenzija može se primeniti MFO sa različitom *dimenzijom fononskog ograničenja*.



Slika 2.7. Grafički prikaz 0D, 1D i 2D materijala [88].

Kako je kod modelovanja ramanskih spektara uobičajeno da se proračun izvodi u sfernom koordinatnom sistemu, moguće je lako manipulirati i dimenzijom ograničenja modela [85, 87, 90]. Kada se modeluju ramanski spektri izolovanih ili slabo

povezanih nanočestica (nanoprahova) i kvantnih tačaka, odnosno nula-dimenzionih (0D) sistema u realnom prostoru, uzima se u obzir 3D MFO, u kome se zapreminski element u integralu u jednačini (2.21) uzima u obliku  $d^3q \propto q^2 dq$ . Kod kvantnih žica (1D objekata) koristi se 2D fononski ograničenja, u obliku  $d^3q \propto q dq$ . I na kraju, za vrlo tanke slojeve (filme) i kvantne jame, odnosno 2D materijale, koristi se 1D fononsko ograničenje, koji se u integralu predstavlja elementom  $d^3q \propto dq$ .



Slika 2.8. Prikaz zavisnosti položaja i poluširine ramanskog spektra najintenzivnijeg anatas  $\text{TiO}_2 E_g$  moda od dimenzije MFO.

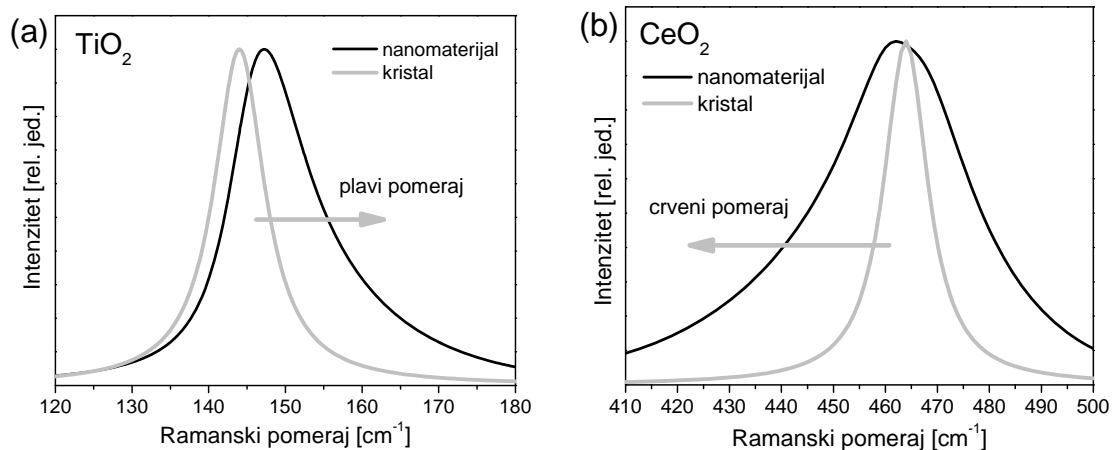
Uticaj dimenzionalnosti MFO na položaj, širinu i oblik ramanskog moda kod nanomaterijala prikazan je na Slici 2.8, takođe na primeru najintenzivnijeg  $E_g$  ramanskog moda kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, sa istim parametrima kao u prethodnom primeru (Slika 2.6), uz Campbell-ov faktor ograničenja ( $\beta=2\pi^2$ ). Kao što je i očekivano, sa povećanjem dimenzije fononskog ograničenja dolazi do većeg pomeranja i asimetričnog širenja ramanskog moda u odnosu na mod u kristalnom materijalu.

Na osnovu rezultata prikazanih na Slikama 2.6 i 2.8 može se zaključiti da smanjenje faktora ograničenja  $\beta$  ima sličan uticaj kao i smanjenje dimenzije ograničenja. Zbog toga su neki autori dobili dobro slaganje računatih sa eksperimentalnim rezultatima kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanočestica primenom Campbell-ovog faktora ograničenja  $\beta=2\pi^2$ , tako što su koristili 1D MFO [90], što nije sasvim

odgovarajuće pretpostavaka, imajući u vidu realne dimenzije materijala. Dakle, kako promene različitih parametara (dimenzije i jačine fononskog ograničenja) mogu dovesti do sličnih efekata, treba uvek imati u vidu fizičke karakteristike nanomaterijala, čiji se ramanski spektri modeluju, što će biti pokazano i u narednim poglavljima.

### 2.3.1.2. Uloga fononske disperzije u MFO

Kao što je već rečeno, uticaj fonona izvan centra BZ kod nanomaterijala uzima se u obzir preko disperzionih relacija duž glavnih pravaca visoke simetrije unutar BZ i ogleda se, pre svega, u smeru pomeranja ramanskog moda u odnosu na njegov položaj u kristalu. U slučaju pozitivnog nagiba disperzione krive, MFO predviđa pomeranje ramanskog moda ka višim učestanostima (tzv. plavi pomeraj, *blueshift*), dok se u slučaju negativnog nagiba disperzije predviđa pomeranje ka nižim učestanostima (crveni pomeraj, *redshift*). Na Slici 2.9. prikazan je uticaj nagiba fononskih disperzionih krivih na pomeranje i asimetrično širenje ramanskih modova kod anatas TiO<sub>2</sub> i CeO<sub>2</sub> nanoprahova, dobijen primenom MFO (2.21).



Slika 2.9. Prikaz uticaja fononske disperzije na smer pomeranja i asimetričnog širenja ramanskog moda dobijen primenom MFO za: (a) anatas TiO<sub>2</sub> E<sub>g</sub> mod ( $L_0=12$  nm,  $F=8$  nm,  $\beta=2\pi^2$ ,  $\omega_0=144\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma$ -X pravac) i (b) CeO<sub>2</sub> F<sub>2g</sub> mod ( $L_0=6$  nm,  $F=10$  nm,  $\beta=2\pi^2$ ,  $\omega_0=464\text{cm}^{-1}$ ,  $\Gamma$ -X pravac).

Pored nagiba disperzione funkcije, na veličinu pomeraja i asimetričnog širenja ramanskog moda može značajno da utiče i izbor simetrijskih pravaca u BZ i

disperzionih grana u slučaju degenerisanih modova, kao i sam oblik disperzionih grana. Veliki uticaj može da ima oblik BZ, tako da treba razmotriti opravdanost najčešće korišćene aproksimacije pri modelovanju fononskog ograničenja, gde se BZ najčešće posmatra kao sferna i izotropna. Zbog toga će ovde biti posvećena posebna pažnja uticaju parametara povezanih sa fononskom disperzijom na modelovanje ramanskog spektra.

U slučaju većine nanomaterijala, sam oblik fononske disperzije dovodi se u pitanje, pre svega zato što često ni za kristalne materijale u ovoj oblasti ne postoje relevantni eksperimentalni rezultati neelastičnog neutronskeg rasejanja. Pri tome treba imati u vidu da su uticaj dimenzija nanočestica na fononske disperzione funkcije i njihova temperaturna zavisnost za sada sasvim neistraženo područje, sa mnogo aproksimacija, čak veoma proizvoljnih, kako će se jasno pokazati u primerima koji slede. Problemom disperzionih relacija bavio se veći broj autora. Predložene su različite mogućnosti za modeliranje fononskih disperzionih funkcija kod nanomaterijala. U slučaju  $\text{TiO}_2$ , većina autora se slaže u izboru periodične (kosinusne ili sinusne) funkcije [89-92], dok je u slučaju  $\text{CeO}_2$  uobičajeno korišćenje polinomske disperzione relacije [50, 93, 94]. Broj i raznolikost do sada publikovanih modela, posebno kada je u pitanju anatas  $\text{TiO}_2$ , svoj uzrok ima, pre svega, u nedostatku eksperimentalnih podataka za fononsku disperziju, pa će ovde biti prikazan uticaj disperzionih relacija na MFO upravo na primeru anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha.

Iz potrebe da se sledi periodičnost, koja je svojstvena kristalnim strukturama, disperzione relacije najčešće se modeliraju kosinusnim, odnosno sinusnim funkcijama. Tako Zhu i saradnici [92] koriste aproksimaciju sferne i izotropne BZ prečnika  $2\pi/a$ , gde je  $a$  parametar kristalne rešetke anatas  $\text{TiO}_2$ , uz jednostavan model za fononske disperzije, zasnovan na teorijskim fononskim disperzijama, koje daju Mikami i saradnici<sup>18</sup> [5]. Ove disperzione relacije u  $\Delta$  oblasti BZ (grane  $\Gamma$ -X), s obzirom na dvostruku degeneraciju ramanskog  $E_g$  moda, imaju sledeći oblik:

$$\omega_i(q) = A_i + B_i \cdot [1 - \cos(q \cdot a)], \quad (2.22)$$

---

<sup>18</sup> Koliko je poznato, teorijski rezultati koje su dali Mikami i saradnici [5] do su sada jedini izvor informacija o fononskim disperzijama anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala.

gde su odgovarajući parametri za gornju granu disperzije  $B_1=102 \text{ cm}^{-1}$ , za donju  $B_2=28 \text{ cm}^{-1}$ , dok  $A_1=A_2=143 \text{ cm}^{-1}$  odgovara učestanosti ramanskog  $E_g$  moda u centru BZ  $\omega_{q=0}$ , na sobnoj temperaturi.

Bersani sa saradnicima [91] koristi iste aproksimacije, ali podatke o disperzionim relacijama preuzima iz eksperimentalnih podataka za srodnu modifikaciju  $\text{TiO}_2$ , rutil, za koji postoje eksperimentalni podaci dobijeni neelastičnim neutronske rasejanjem [95], koristeći pri tome identičnu funkciju kao Zhu i saradnici (2.22), za samo jednu disperzionu funkciju (ne uzimajući u obzir degeneraciju moda), sa parametrima  $A=144 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B=20 \text{ cm}^{-1}$ .

Ivanda i saradnici [89], takođe na osnovu pretpostavljene sličnosti između disperzija ramanskog  $E_g$  moda kod anatas i moda  $B_{1g}$  kod rutil  $\text{TiO}_2$  (na  $\sim 143 \text{ cm}^{-1}$  [23, 95]), kao aproksimaciju za fononsku disperziju za anatas koriste disperziju kristala rutila duž pravaca  $\Gamma$ -X (ili  $\Gamma$ -M) [95], modeliranu sinusnom funkcijom, na sledeći način:

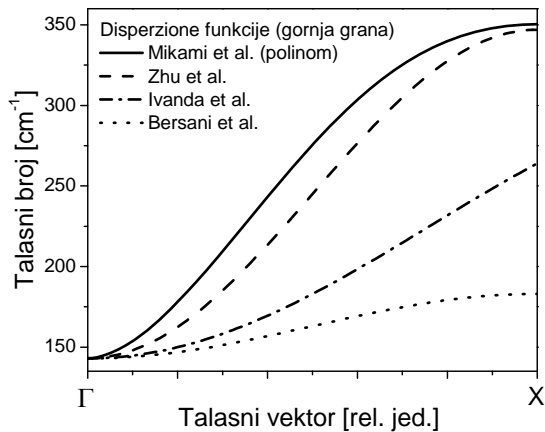
$$\omega(q) = A + B \sin^2(q\pi / x) , \quad (2.23)$$

gde  $A=143.5 \text{ cm}^{-1}$  određuje učestanost fonona u centru BZ, a  $B=164 \text{ cm}^{-1}$  definiše veličinu disperzije (parametar  $x=1.51779$ ). Talasni broj  $q$  takođe je izražen u jedinicama  $2\pi/a$ .

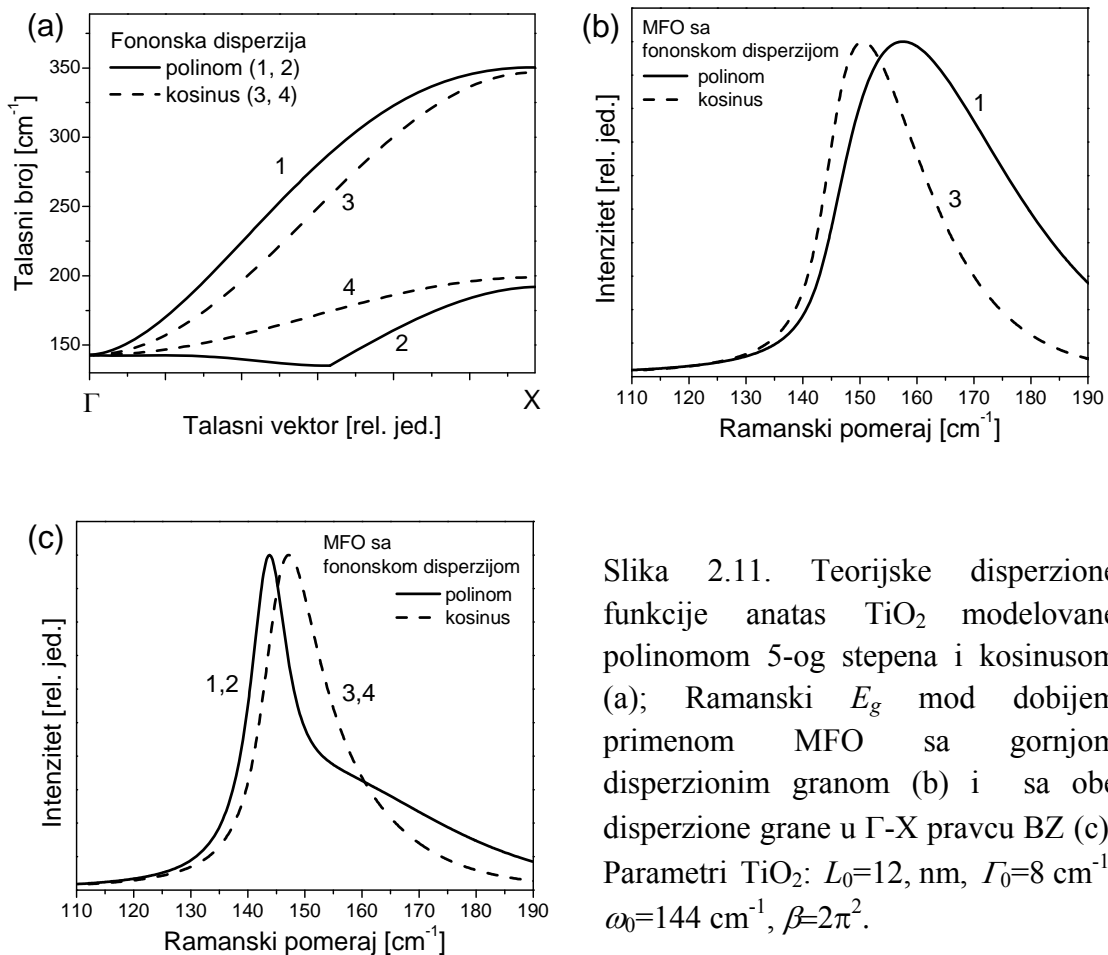
Na Slici 2.10. prikazane su disperzione funkcije navedenih autora za gornju disperzionu granu u  $\Gamma$ -X pravcu BZ anatas  $\text{TiO}_2$ . Očigledno je da se ove disperzione funkcije preklapaju samo neposredno oko centra BZ i da će, kako raste udaljenost od centra, i uticaj disperzionih funkcija biti veoma različit. Radi ilustracije, punom linijom je prikazana teorijska disperziona zavisnost [5], modelirana polinomom petog reda u obliku datom jednačinom:

$$\omega(q) = A + B_1q + B_2q^2 + \dots + B_5q^5 , \quad (2.24)$$

gde su parametri  $A$  i  $B_i$  birani tako da, što je moguće tačnije, reprodukuju odgovarajuću krivu  $\Gamma$ -X, prikazanu u Poglavlju 1.1.1. U slučaju  $\text{TiO}_2$ , parametri kosinusne disperzione relacije (2.22) izabrani su na uobičajeni način, tako da najpribližnije prate početak i kraj teorijskih disperzionih funkcija, koje predlažu Mikami et al. [5, 92]. Iako postoji izvesno odstupanje kosinusne funkcije, koju daju Zhu i saradnici, od polinomske teorijske krive (Slika 2.10.), ono je posebno izraženo kod disperzionih relacija koje predlažu Bersani i Ivanda i iznosi i preko  $100 \text{ cm}^{-1}$ .



Slika 2.10. Poređenje fononskih disperzionih relacija raznih autora za gornju granu u pravcu G-X kod anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala.



Slika 2.11. Teorijske disperzione funkcije anatas  $\text{TiO}_2$  modelovane polinomom 5-og stepena i kosinusom (a); Ramanski  $E_g$  mod dobijem primenom MFO sa gornjom disperzionim granom (b) i sa obe disperzione grane u  $\Gamma$ -X pravcu BZ (c); Parametri  $\text{TiO}_2$ :  $L_0=12$ , nm,  $\Gamma_0=8$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\omega_0=144$   $\text{cm}^{-1}$ ,  $\beta=2\pi^2$ .

Budući da kod nanomaterijala uticaj fonona izvan centra BZ nije zanemariv, jasno je da će se razlike javiti i između konačnih rezultata MFO sa kosinusom i polinomskom disperzijom. Na Slici 2.11(b) prikazani su spektri ramanskog  $E_g$  moda



anatas  $\text{TiO}_2$  dobijeni uz pretpostavku sferne i izotropne BZ, prema jednačini (2.21) integracijom po gornjoj disperzionoj grani u  $\Gamma$ -X pravcu BZ u polinomskom obliku (kriva "1" na Slici 2.11(a)) i kosinusnom obliku (kriva "3" na istoj slici). Na Slici 2.11(c) dati su modelovani spektri istog moda, dobijeni integracijom po obe disperzione grane u  $\Gamma$ -X pravcu BZ, u polinomskom obliku (krive "1" i "2" na Slici 2.11(a)) i kosinusnom obliku (krive "3" i "4" na istoj slici).

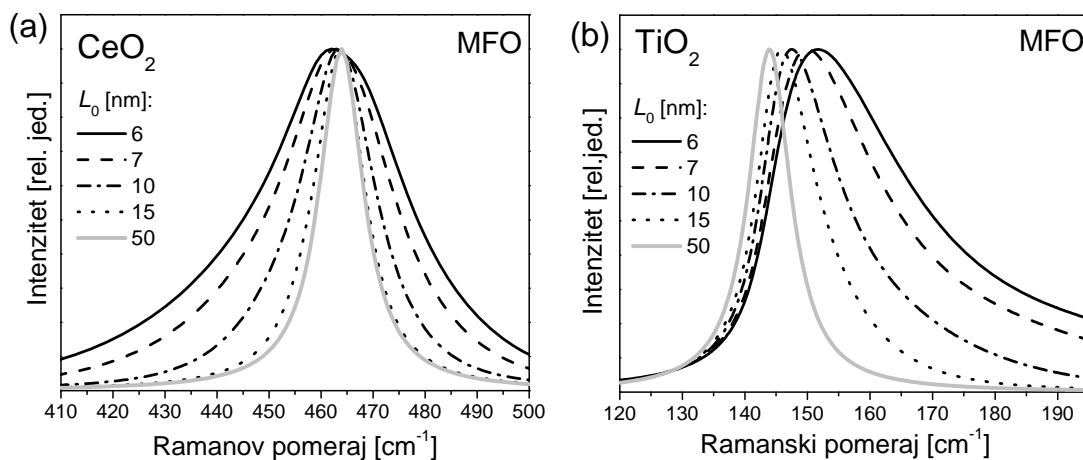
Kao što se vidi sa Slike 2.11, disperzione relacije unose različit pomeraj i širenje u ramanski spektar pri istoj vrednosti jačine ograničenja ( $\beta=2\pi^2$ ), pre svega usled različitih nagiba fononskih disperzionih krivih. Osim toga, promena nagiba polinomske disperzione relacije, označene brojem "2" na Slici 2.11(a), unosi deformaciju u modelovani ramanski spektar (kriva "1,2" na Slici 2.11(c)), koja nije u skladu sa oblikom eksperimentalnog spektra, o čemu će kasnije biti reči. Uvođenjem integracije po drugim pravcima visoke simetrije u BZ, može doći do dodatnog usložnjavanja oblika ramanskog spektra i smanjivanja opsega u kome bi taj model bio primenljiv. Zbog toga se u slučaju anatas  $\text{TiO}_2$ , većina autora odlučuje za model periodične funkcije, sa većom ili manjom preciznošću [89-92], iako polinomska funkcija mnogo vernije reprodukuje teorijske disperzione krive nego kosinusna. Nasuprot tome, kada postoje eksperimentalne fononske disperzije, kao na primer kod  $\text{CeO}_2$ , autori se radije odlučuju za polinomske modele, koji vernije reprodukuju izmerene zavisnosti [50, 55, 93, 94].

Pored ovih nepreciznosti u modelovanju disperzionih relacija, oblik i anizotropija BZ takođe predstavljaju problem za sebe, koji različiti autori rešavaju na različite načine. Kada su u pitanju nanomaterijali, pretpostavke o sferičnosti i izotropnosti BZ, koje su najčešće u modelovanju ramanskih spektara različitih materijala, mogu se opravdano dovesti u pitanje. Pri tome, naravno, treba imati u vidu i oblik i simetriju jedinične ćelije odnosno BZ kod konkretnog materijala. Kod  $\text{CeO}_2$  se praktično može zadržati sferičan oblik BZ, bez većeg ugrožavanja ispravnosti modela, budući da kristalna rešetka ima kubičnu simetriju. Međutim, kod  $\text{TiO}_2$ , zbog tetragonalne primitivne ćelije, u postupku modelovanja fononskih disperzionih funkcija, odnosno samog ramanskog spektra, mora se uzeti u obzir oblik BZ. Zbog toga će u Poglavlju 2.4.1.1 biti analizirani doprinosi pojedinih simetrijskih pravaca i disperzionih grana u BZ anatas  $\text{TiO}_2$  i njihov uticaj na modelovanje ramanskog  $E_g$  moda.

### 2.3.1.3. Modelovanje raspodele dimenzija nanočestica u MFO

Uticaj veličine nanočestice na položaj i širinu ramanskog moda već je dobro poznat i eksperimentalno utvrđen fenomen, u kome sa smanjivanjem čestice dolazi do pomeranja i asimetričnog širenja ramanskog moda, u skladu sa oblikom fononske disperzije.

Fenomenološki MFO (jednačina (2.21)) ima veliki uspeh u objašnjavanju oblika i položaja ramanskog moda kod nanokristalnih materijala. Na Slici 2.12(a) prikazan je primer zavisnosti položaja i poluširine ramanskog  $F_{2g}$  moda kod  $\text{CeO}_2$ , kao ilustracija pomeranja učestanosti i asimetričnog širenja ka manjim učestanostima sa smanjenjem dimenzije nanočestice. Na Slici 2.12(b) vidi se da se, kada se nanočestice smanjuju, učestanost najintenzivnijeg  $E_g$  moda u anatas  $\text{TiO}_2$  povećava i mod asimetrično širi ka višim učestanostima.



Slika 2.12. Prikaz zavisnosti položaja i poluširine ramanskog moda od dimenzije nanočestice  $L_0$  računat pomoću MFO:  $F_{2g}$  mod u  $\text{CeO}_2$ , (a) i  $E_g$  mod u  $\text{TiO}_2$ . Položaji i širine ovih modova  $\text{CeO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  za  $L_0$  od 6 i 50 nm dati su u Tabeli 2.2.

U slučaju anatas  $\text{TiO}_2$ , odabrane su dve disperzione grane sa pozitivnim nagibom iz  $\Gamma$ -X pravca BZ (videti prethodno poglavlje), koje usled jedinstvenog nagiba sa smanjenjem čestice izazivaju veliki plavi pomeraj ramanskog  $E_g$  moda u odnosu na kristal. Kod  $\text{CeO}_2$  su u izračunavanju korišćena 3 disperziona pravca BZ ( $\Delta$ ,  $\Lambda$ ,  $\Sigma$ ), pa usled različitih

nagiba (videti Poglavlje 1.2.1) disperzionih funkcija praktično dolazi do kompenzacije pomeranja ovog moda. U oba primera korišćen je Campbell-ov faktor ograničenja  $\beta=2\pi^2$  [88]. Učestanosti i širine ramanskih spektara računatih primenom MFO, prikazanih na Slikama 2.12 i 2.13, date su u Tabeli 2.2, zajedno sa podacima za odgovarajuće kristalne materijale.

Tabela 2.2. Pregled karakteristika ramanskog  $F_{2g}$  moda  $CeO_2$  i  $E_g$  moda anatas  $TiO_2$  u MFO sa uniformnom nanočesticom i nehomogenom distribucijom nanočestice.

	$L_0$	<i>Model</i>	$\omega$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\Gamma$ [cm <sup>-1</sup> ]
$CeO_2$ ( $F_{2g}$ )	<i>kristal</i> ( $\geq 50$ nm)		464	10
	6 nm	MFO	462	33
	6 nm ( $w=0.50L_0$ )	MFO + distribucija nanočestice	462	40
$TiO_2$ ( $E_g$ )	<i>kristal</i> ( $\geq 50$ nm)		144	8
	6 nm	MFO	152	27
	6 nm ( $w=0.50L_0$ )	MFO + distribucija nanočestice	152.5	35

Do sada u MFO nije uzimana u obzir raspodela dimenzija nanočestica. Različiti uslovi sinteze, a i sama priroda nanokristalnih sistema, sugerišu nužnost uključivanja heterogenosti i neuređenosti uzorka u ovaj model. Različite metode, kao što su transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), mikroskopija na bazi međjuatomske sila (AFM<sup>19</sup>) i slično, daju mogućnost da se veoma precizno detektuju različita svojstva nanostrukture, a posebno nehomogenost veličine nanočestice. Dakle, asimetrija ramanskog moda može da proistekne, ne samo iz fononskog ograničenja usled učešća fonona iz cele BZ u ramanskom rasejanju, već i iz raspodele dimenzije nanočestice. Zbog toga je osnovna jednačina MFO (2.21) modifikovana, kako bi uključila uticaj raspodele dimenzija nanočestica na sledeći način [96]:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^\infty \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - \omega_i(q))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (2.25)$$

<sup>19</sup> Atomic force microscopy.

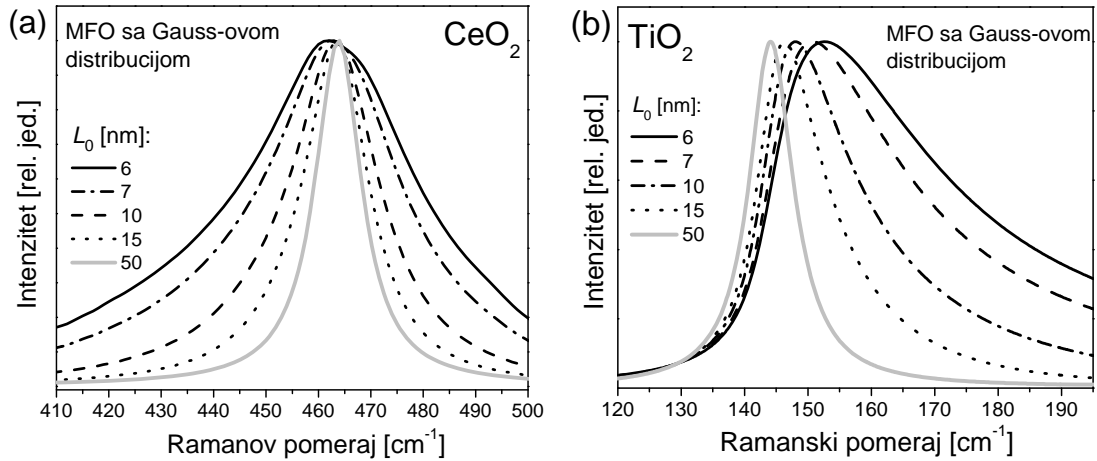
gde su:  $\rho(L)$  - distribucija dimenzije čestica, dok su ostali parametri definisani kao u jednačini (2.21).

Najjednostavnija i u modelovanju najčešće korišćena distribucija nanočestica je *Gauss-ova* [50, 97, 98]. Pod pretpostavkom sferne nanočestice, funkcija raspodele nanočestice  $\rho(L)$  u integralu (2.25) uzima oblik Gauss-ove (ili normalne) statističke distribucije u obliku [50, 96, 99]:

$$\rho(L) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(L-L_0)^2}{2\sigma^2}\right), \quad (2.26)$$

gde je  $L_0$  centralna vrednost raspodele, a  $\sigma$  njena standardna devijacija. Na primerima TiO<sub>2</sub> i CeO<sub>2</sub> nanoprahova ovde će biti prikazan uticaj srednje veličine nanokristalita i standardne devijacije Gauss-ove raspodele na položaj i asimetriju odgovarajućih ramanskih modova. U ovim izračunavanjima, standardna devijacija se zadaje posredno, preko širine raspodele na polovini visine ( $w$ ), koja za Gauss-ovu raspodelu ima oblik  $w = 2\sigma\sqrt{\ln 4} = 2.355\sigma$  [98].

Intenziteti ramanskog moda kod CeO<sub>2</sub> izračunati za različite vrednosti prosečne dimenzije nanočestice  $L_0$  i širinu distribucije od  $w=0.50L_0$  prikazani su na Slici 2.13(a), odakle se vidi da se usled prisustva nehomogene raspodele nanočestica pojačava asimetrija moda ka nižim učestanostima, dok je položaj moda određen u najvećoj meri prosečnom dimenzijom nanočestice  $L_0$ . U poređenju sa MFO sa uniformnom nanočesticom od 6 nm, može se uočiti da u slučaju CeO<sub>2</sub> ne dolazi do značajne promene položaja moda, ali se javlja dodatno širenje (videti Tabelu 2.2.) Na sličan način i sa istim parametrima Gauss-ove distribucije, pokazuje se i kod anatas TiO<sub>2</sub> (Slika 2.13(b)) da postoji snažan uticaj distribucije dimenzija nanočestice na širenje ramanskog moda sa smanjenjem srednje dimenzije, dok, u odnosu na MFO sa uniformnom dimenzijom nanočestice, do promene položaja moda prekično ne dolazi (Tabela 2.2.). Treba primetiti i da je asimetrija kod TiO<sub>2</sub> mnogo izraženija nego kod CeO<sub>2</sub>, što je u ovom primeru *direktna posledica nagiba disperzionih grana*, koje učestvuju u proračunu.



Slika 2.13. Prikaz zavisnosti položaja i poluširine ramanskog moda dobijeni pomoću MFO sa simetričnom Gauss-ovom distribucijom nanočestice sa standardnom devijacijom  $w = 0.50L_0$  za  $\text{CeO}_2$  (a) i  $\text{TiO}_2$  (b). Položaji i širine ovih modova  $\text{CeO}_2$  i  $\text{TiO}_2$  za  $L_0$  od 6 i 50 nm dati su u Tabeli 2.2.

Uticaj nehomogene raspodele nanočestice može se uključiti primenom nekih drugih raspodela. Ovde će biti ilustrovan primer *asimetrične Gauss-ove raspodele*, koja se koristi kada se pomoću nekih referentnih merenja (SEM, TEM, AFM) ustanovi da postoji asimetrična raspodela veličine čestice. *Step-funkcija*<sup>20</sup>, unosi neophodnu asimetriju u uobičajenu Gaussovu raspodelu, kao što je prikazano u sledećoj jednačini:

$$\rho(L) = \frac{C}{\sqrt{2\pi\sigma}} \left\{ [1 - h(L - L_0)] \exp\left(\frac{-(L - L_0)^2}{2\sigma_L}\right) + h(L - L_0) \exp\left(\frac{-(L - L_0)^2}{2\sigma_D}\right) \right\}, \quad (2.27)$$

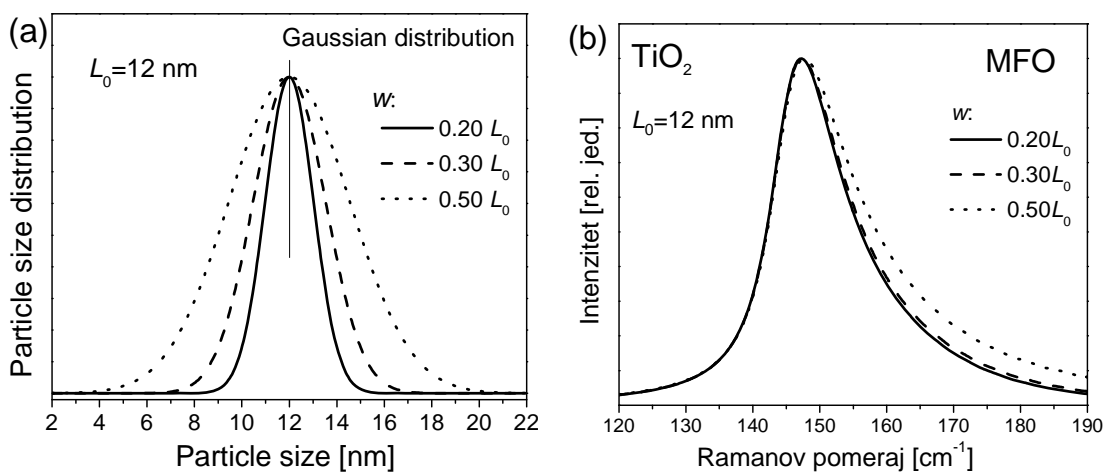
gde je step-funkcija definisana kao

$$h(L - L_0) = \begin{cases} 0 & L < L_0 \\ 1 & L > L_0 \end{cases}. \quad (2.28)$$

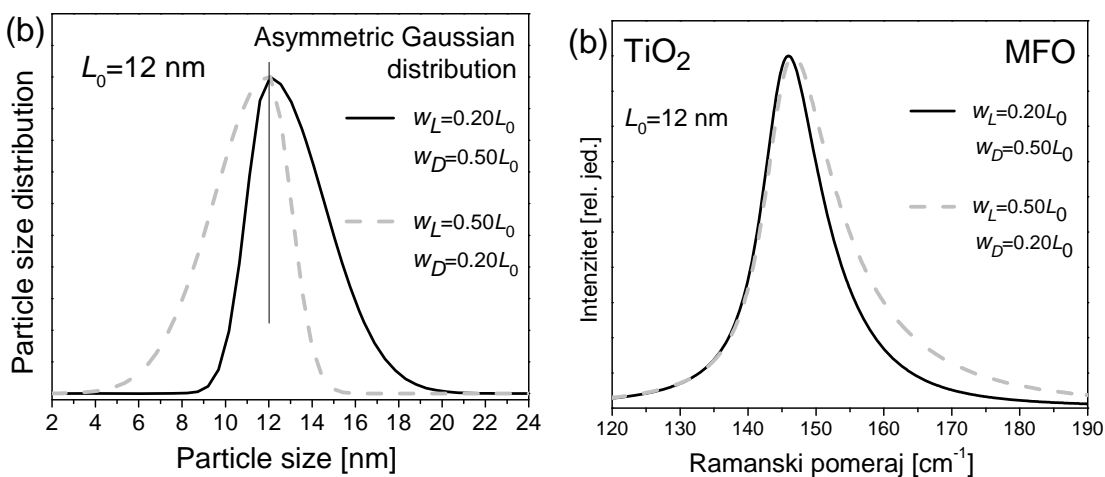
$L_0$  je centralna vrednost (maksimum) asimetričnog gausijana,  $\sigma$  je srednja poluširina definisana kao  $\sigma = (\sigma_L + \sigma_D)/2$  (gde su  $\sigma_L$  i  $\sigma_D$  standardne devijacije, koje odgovaraju levoj, odnosno desnoj strani asimetrične Gauss-ove krive), dok je  $C$  oblast ispod krive u normalizovanoj distribuciji. *Asimetrija* raspodele definiše se pomoću faktora  $A_G = (\sigma_L - \sigma_D)/(\sigma_L + \sigma_D)$ . Standardne devijacije  $\sigma_D$  i  $\sigma_L$  se u proračunima zadaju na isti način kao kod simetrične Gauss-ove raspodele, tj. kao odgovarajuće širine na polovini maksimuma raspodele,  $w_L$ , odnosno  $w_D$ .

<sup>20</sup> Poznata i kao *Heaviside*-ova funkcija.

Na Slici 2.14.(a) prikazan je primer tri simetrične Gauss-ove distribucije, sa širinama ( $w$ ), definisanim na isti način kao kod simetrične Gauss-ove raspodele:  $0.20L_0$ ,  $0.30L_0$  i  $0.50L_0$ . Ukupan opseg obuhvaćenih čestica iznosi od 2 do 50 nm, sa centralnom vrednošću  $L_0=12$  nm. Odgovarajući spektri ramanskog  $E_g$  moda anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha prikazani su na Slici 2.14.(b). U ovim proračunima korišćeni su isti parametri kao i kod dve prethodne slike. Sa porastom vrednosti standardne devijacije  $\sigma$ , odnosno širine  $w$ , može se uočiti asimetrično širenje ramanskog moda u smeru većih učestanosti, jer je proračunom obuhvaćen veći broj čestica manjih dimenzija, čije prisustvo je odgovorno za asimetrično širenje.



Slika 2.14. Primeri simetrične Gauss-ove distribucije (a) i odgovarajući ramanski spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, sa srednjom česticom dimenzije  $L_0=12$  nm (b).



Slika 2.15. Primeri asimetrične Gauss-ove distribucije (a) i odgovarajući ramanski spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, sa srednjom česticom dimenzije  $L_0=12$  nm (b).

Na Slici 2.15.(a) dat je primer dve asimetrične Gauss-ove distribucije, sa faktorima asimetrije  $A_G = -0.43$  ( $w_L = 0.20L_0$  i  $w_D = 0.50L_0$ ) i  $A_G = +0.43$  ( $w_L = 0.50L_0$  i  $w_D = 0.20L_0$ ). Pozitivan faktor asimetrije, kada u raspodeli učestvuje veći broj sitnijih čestica ( $w_L > w_D$ ), pomera spektar ka većim učestanostima, što odgovara asimetričnom širenju ramanskog moda, kao što je prikazano na Slici 2.15(b).

Mada Gauss-ova distribucija kod mnogih materijala veoma dobro modeluje ramanske spektre [50, 93, 99], mogu se koristiti i neke druge raspodele, kao što je log-normalna, koja uz odgovarajući izbor parametara može da da veoma slične rezultate kao simetrična Gauss-ova raspodela.

### 2.3.1.4. Modelovanje nehomogenog naprezanja u MFO

U vibracijskoj spektroskopiji je uobičajeno modelovanje normalnih vibracija primenom harmonijske aproksimacije. Međutim, uticaj temperature i pritiska na svojstva materijala, samim tim i normalne vibracije (u ovom slučaju ramanske modove, tj. njihovo pomeranje i/ili širenje) ne može se modelovati u ovoj aproksimaciji, imajući u vidu da su konstante sile konstantne i nezavisne od rastojanja između dve mase [100]. Uticaj pritiska i temperature na ramanski spektar materijala po svojoj prirodi je anharmonijski i merenje pomeraja učestanosti izazvanog delovanjem temperature ili pritiska praktično predstavlja merenje anharmonijskih efekata. Pritisak i/ili temperatura izazivaju izotropne ili anizotropne deformacije molekula i kristala, tako da je pomeraj učestanosti ramanskog moda  $\Delta\omega/\omega$  praktično određen *deformacijom*, odnosno promenom zapremine kristala  $\Delta V/V$ .

Pritisak utiče na ravnotežno rastojanje medju jezgrima, deformišući elektronski oblak, a na taj način i restitutionone sile, dok temperatura utiče na populaciju fonona na različitim nivoima ( $v=0,1,\dots$ ) kod svakog normalnog moda i usled neekvidistantnosti energijskih nivoa menjaju se prosečni položaji atoma [100]. Anharmoničnost potencijala po pravilu je povezana sa promenom parametra rešetke, a promene poluširine ramanskog moda, do kojih istovremeno dolazi pod uticajem pritiska, pripisuju se razbijanju datog fonona na 2 ili 3 nova fonona.

U velikom broju istraživanja registrovano je pomeranje učestanosti i cepanje ramanskog spektra usled naprezanja nastalog promenom temperature ili pritiska [100,

101]. Osnovni koncept u tumačenju promene spektralnih parametara sa temperaturom i pritiskom oslanja se na Grüneisen-ov model [100, 102], u kojem je, budući da se učestanost vibracijskog moda menja sa zapreminom jedinične ćelije, pretpostavljeno da je relativna promena učestanosti direktno proporcionalna relativnoj promeni zapremine ćelije. Grüneisen-ov parametar definiše zavisnost učestanosti fonona od zapremine kristala i određuje se posebno za svaki vibracijski mod. Pozitivan Grüneisen-ov parametar ukazuje na porast fononske učestanosti sa povećanjem pritiska. Eksperimentalne vrednosti ovog parametra dostupne su samo za fonone iz centra BZ [49, 66], a teorijsko predviđanje ponašanja Grüneisen-ovog parametra za različite vibracijske modove duž pravaca visoke simetrije u BZ za CeO<sub>2</sub> dali su nedavno Gürel i Eryiğit [49], ali je u literaturi i dalje uobičajeno da se, bar kada je u pitanju MFO, koristi isti Grüneisen-ov parametar za sve fonone iz BZ, koji učestvuju u modelu [50, 93, 94].

Grüneisen-ov parametar za kristalni materijal definisan je kao [50, 102, 103]:

$$\gamma_i = -\frac{\Delta\omega_i(q)}{\omega_i(q)} \cdot \frac{V}{\Delta V} = -\frac{d \ln \omega_i(q)}{d \ln V} = \frac{B}{\omega_i(q)} \cdot \frac{d\omega_i(q)}{dP}, \quad (2.29)$$

i daje osetljivost pojedinačnog moda na promenu zapremine kristala usled delovanja hidrostatičkog pritiska. Iz jednačine (2.29) se promena učestanosti usled promene zapremine izražava u obliku

$$\Delta\omega_i(q) = -\gamma_i \omega_i(q) \frac{\Delta V}{V}. \quad (2.30)$$

Sa smanjivanjem veličine nanočestice  $L$  usled efekta *mikronaprezanja*<sup>21</sup> u nanomaterijalima je registrovana promena parametara rešetke, a samim tim i zapremine jedinične ćelije [65, 78, 104]. Dakle, naprezanje utiče na parametre rešetke, odnosno zapreminu jedinične ćelije, a time i na položaj ramanskog moda, tako što se mod, koji se nalazi na učestanosti  $\omega_i$ , pomera za vrednost  $\Delta\omega_i$  (2.30), koja zavisi od veličine nanočestice  $L$ . Pomeraj ramanskog moda usled unutrašnjeg naprezanja u nanomaterijalu,  $\Delta\omega(q, L)$ , uvodi se u MFO na sledeći način:

$$I(\omega) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^\infty \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{\left(\omega - (\omega_i(q) + \Delta\omega(q, L))\right)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}, \quad (2.31)$$

<sup>21</sup> *Microstrain*.



gde su ostali parametri ranije definisani uz jednačine (2.21) i (2.25).

Imajući u vidu da je u slučaju kubne kristalne rešetke  $\Delta V/V = 3\Delta a/a_0$  (npr. kod CeO<sub>2</sub>), uvedeni pomeraj (2.30) svodi se na :

$$\Delta\omega_i(q, L) = -3\gamma_i(q)\omega_i(q)\frac{\Delta a}{a_0}, \quad (2.32)$$

gde je  $\Delta a = a - a_0$  relativna promena parametra rešetke u odnosu na vrednost u kristalu ( $a_0$ ). Pozitivan znak promene konstante rešetke  $\Delta a$  ukazuje na širenje rešetke, a negativan na njeno sabijanje. S druge strane, promena parametra rešetke može se povezati sa delovanjem hidrostatičkog pritiska  $P$  i u slučaju kubne rešetke iznosi  $\Delta a/a = -P/3B$ , gde je  $B$  moduo elastičnosti u kristalu [100]. Na osnovu ove veze, dva vida naprezanja - sabijanje i istežanje<sup>22</sup> povezani su sa negativnom odnosno pozitivnom relativnom promenom parametra rešetke  $\Delta a$ .

U slučaju uniformne dimenzije nanočestice  $L$ , korišćenjem pomeraja učestanosti prema jednačini (2.32) u MFO (2.31) modeluje se *usrednjeno naprezanje*<sup>23</sup>, kao popravka usvojene disperzione funkcije za konstantan iznos, koji odgovara dimenziji nanočestice  $L$ .

Sa druge strane, uključivanjem neuniformne distribucije dimenzije nanočestice  $\rho(L)$  u MFO, uključuje se i promena parametra rešetke na široj skali promene, čime se modeluje *nehomogeno naprezanje*<sup>24</sup>, tj. odgovarajuće širenje ramanskog moda, uz pretpostavku da je naprezanje unutar pojedinačne čestice uniformno [50].

Uobičajeno je da se kod promena parametra rešetke  $a$  sa promenom veličine nanočestice predstavlja analitički, najčešće kao nelinearna funkcija [50, 105]:

$$a(L) = a_0 \pm k / L^2, \quad (2.33)$$

gde je  $a_0$  vrednost parametra rešetke u kristalu, dok je  $k$  parametar koji definiše ponašanje kristalne rešetke. Tsunekawa i saradnici (ref. [65]) eksperimentalno su ustanovili povećavanje parametra rešetke sa smanjenjem dimenzije nanočestice kod nanokristalnog CeO<sub>2</sub>, što su kasnije potvrdili i drugi autori. Ova pojava se objašnjava povećanjem broja kiseoničnih vakancija u nanomaterijalu i prisustvom Ce<sup>3+</sup> jona, koji

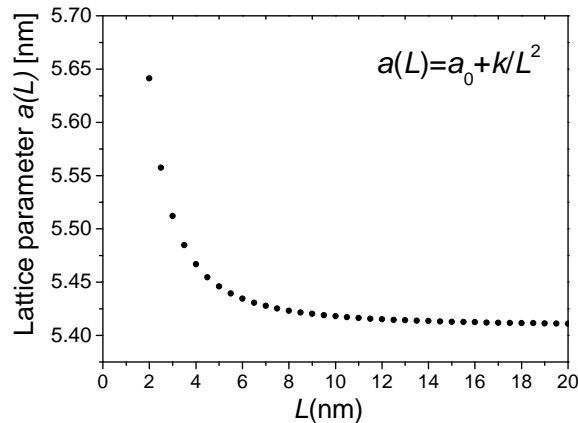
---

<sup>22</sup> *Compressive strain, tensile strain*, redom.

<sup>23</sup> *Average strain*.

<sup>24</sup> *Inhomogeneous strain*.

imaju veći jonski radijus od  $\text{Ce}^{4+}$  [42, 105, 106], o čemu će u narednim poglavljima biti više reči. Jedan primer zavisnosti date jednačinom (2.33), koji će biti korišćen u daljim proračunima, ilustrovan je na Slici 2.16.

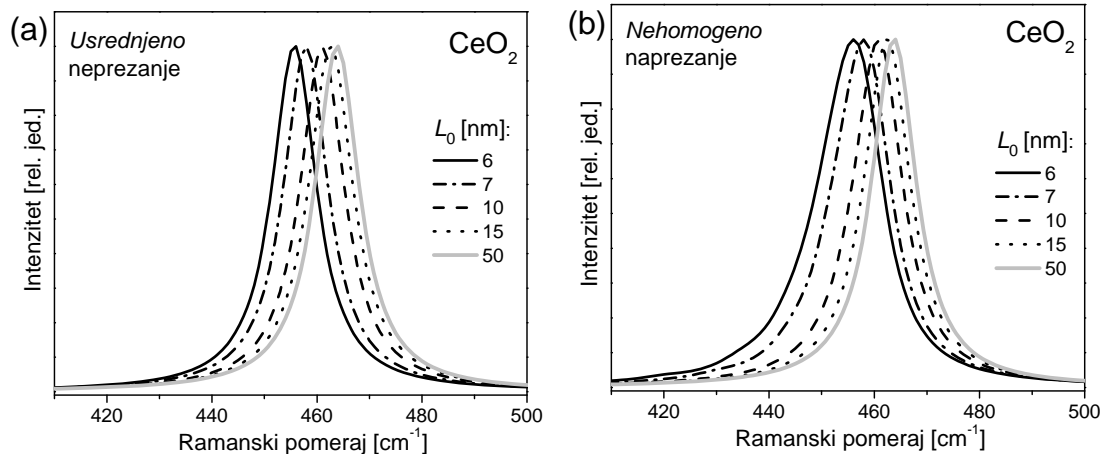


Slika 2.16. Zavisnost parametra rešetke od veličine nanočestice.  
 Parametri:  $a_0=0.54087$  nm,  $k=0.0939 \cdot 10^3$  nm<sup>3</sup> [50, 105].

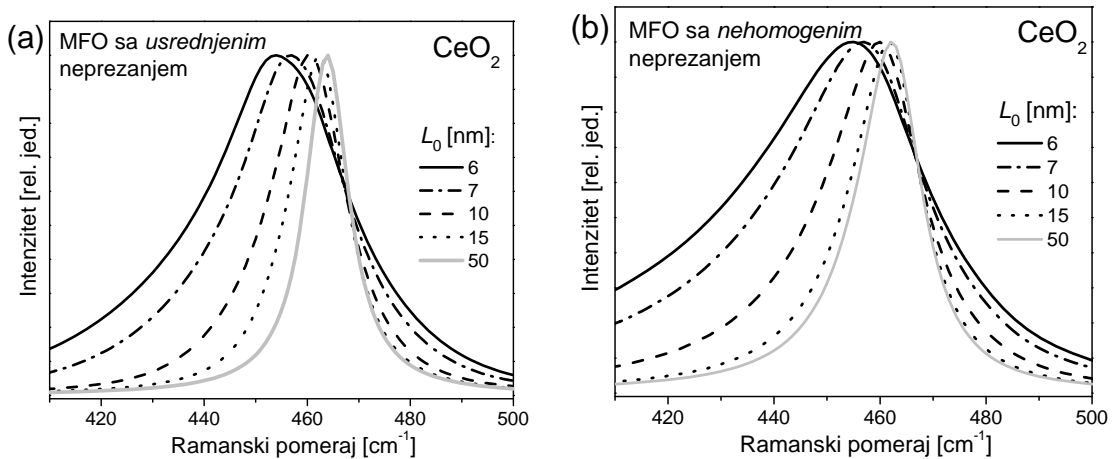
Na Slici 2.17(a) prikazani su ramanski spektri  $\text{CeO}_2$  nanokristala, modelovani prema jednačini (2.31), za odabrane uniformne vrednosti nanočestice, pri čemu je uračunat uticaj usrednjenog napreznja, a zanemaren uticaj fononskog ograničenja usled smanjivanja dimenzije nanočestice (korišćenjem faktora ograničenja  $\beta \ll 1$ ). Zavisnost parametra rešetke i popravka disperzione funkcije, kojom se uračunava napreznje u nanomaterijalu, uključeni su primenom jednačina (2.33) i (2.32), redom. Grüneisen-ov parametar za ramanski  $F_{2g}$  mod na  $464 \text{ cm}^{-1}$  ima vrednost  $\gamma=1.24$  za sve vrednosti talasnog vektora  $q$  u okviru BZ [50, 67]. Kao što se vidi sa Slike 2.17(a), smanjivanje dimenzije nanočestice dovodi uniformnog pomeranja ramanskog moda  $\text{CeO}_2$  ka nižim učestanostima, bez širenja u odnosu na kristalni materijal.

Za razliku od usrednjenog, kod nehomogenog napreznja uvodi se pretpostavka raspodele dimenzija nanočestica, u ovom slučaju Gauss-ove raspodele, gde svakoj dimenziji nanočestice, prema jednačini (2.33), odgovara drugi parametar rešetke, a samim tim i različit pomeraj fononske disperzione funkcije (2.32). Na Slici 2.17(b) prikazani su ramanski spektri računati pod istim uslovima kao na Slici 2.17(a), sa tom razlikom što su nanočestice grupisane oko srednje dimenzije nanočestice  $L_0$ , sa širinom  $w=0.50L_0$ . Ovde takođe dolazi do pomeranja položaja ramanskog  $F_{2g}$  moda sa

smanjivanjem srednje dimenzije nanočestice, ali i do njegovog izraženog širenja, pod uticajem distribucije veličine nanočestice, odnosno odgovarajućeg nehomogenog napreznaja.



Slika 2.17. Prikaz uticaja usrednjelog (a) i nehomogenog (b) unutrašnjeg napreznaja na modelovanje ramanskog  $F_{2g}$  moda u  $CeO_2$  nanoprahu. Kod nehomogenog napreznaja korišćena je simetrična Gauss-ova raspodela dimenzija čestica u granicama 2-50nm,  $w=0.50L_0$ , dok su ostali parametri proračuna dati u prethodnom poglavlju.



Slika 2.18. Prikaz MFO sa usrednjenim (a) i nehomogenim napreznajem (b) za ramanski  $F_{2g}$  mod u  $CeO_2$  nanoprahu. Korišćeni su parametri kao na prethodnoj slici, uz  $\beta=2\pi^2$ .

Na Slici 2.18. prikazani su ramanski spektri  $CeO_2$  nanopraha, dobijeni primenom MFO, koji uključuje fononsko ograničenje ( $\beta=2\pi^2$ ) i usrednjeno napreznaje (a), odnosno

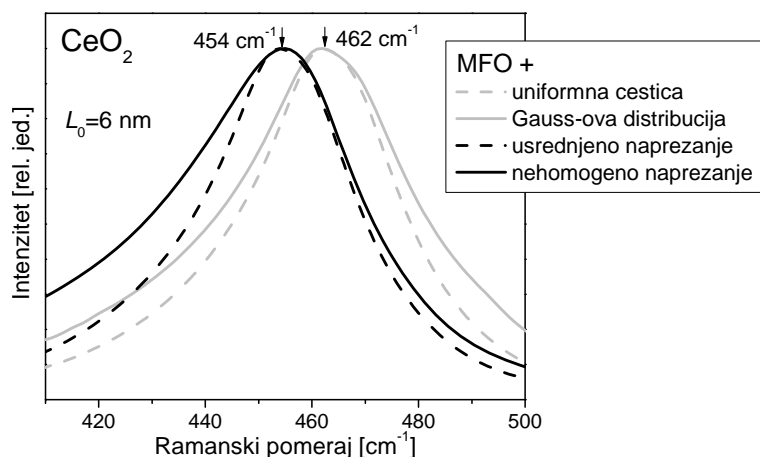
fononsko ograničenje i nehomogeno naprezanje (b). Spektri modelovani primenom MFO sa usrednjenim naprežanjem dobijeni su prema jednačini (2.31) za odabrane uniformne dimenzije nanočestice, sa uticajem usrednjenog naprežanja kao na Slici 2.17(a).

Tabela 2.3. Pregled karakteristika modelovanog ramanskog  $F_{2g}$  moda  $CeO_2$  sa usrednjenim i nehomogenim naprežanjem (Slika 2.17.)

	$L_0$	model	$\omega$ [ $cm^{-1}$ ]	$\Gamma$ [ $cm^{-1}$ ]
	<i>kristal</i> (>50 nm)		464	10
$CeO_2$ ( $F_{2g}$ )	6 nm (uniformna)	MFO	462	33
	6 nm ( $w=0.50L_0$ )	MFO + distribucija nanočestice	462	40
	6 nm (uniformna)	MFO+usrednjeno naprežanje	454	33
	6 nm ( $w=0.50L_0$ )	MFO+nehomogeno naprežanje	455	44

Sa druge strane, primena MFO sa nehomogenim naprežanjem (Slika 2.18(b)) obuhvata i Gauss-ovu distribuciju dimenzije nanočestice, prema jednačini (2.31), sa odgovarajućom promenom parametra kristalne rešetke, odnosno pomerajem fononske disperzije, u skladu sa jednačinama (2.33) i (2.32). U oba slučaja, sa smanjivanjem dimenzije nanočestice dolazi do značajnog pomeranja položaja ramanskog  $F_{2g}$  moda, ali i do izraženog asimetričnog širenja spektra. Ovo širenje je izraženije kod nehomogenog nego kod usrednjenog naprežanja, kako je prikazano za česticu dimenzije 6 nm u Tabeli 2.3.

U Tabeli 2.3. i na Slici 2.19. dato je poređenje rezultata MFO za ramanski  $F_{2g}$  mod  $CeO_2$  sa dimenzijom nanočestice od 6 nm. Ovim prikazom obuhvaćeni su značajni rezultati iz ovog i prethodnog poglavlja, sa ciljem da se ukaže na uticaj uniformne i Gauss-ove distribucije dimenzije nanočestice, kao i usrednjenog i nehomogenog naprežanja u materijalu. Rezultati dobijeni pomoću MFO sa uniformnom česticom i sa Gauss-ovom distribucijom dimenzije nanočestice (bez uticaja naprežanja), prikazani su ranije u Poglavlju 2.3.1.3. na Slikama 2.12(a) i 2.13.(a), redom. Pokazuje se da usrednjeno naprežanje unosi u MFO dodatno pomeranje, ali ne i širenje ramanskog  $F_{2g}$  moda (spektri dati na Slici 2.19. isprekidanim linijama). Sa druge strane, kod MFO koji uključuje i neuniformnu distribuciju dimenzije nanočestice, naprežanje, pored izraženog pomeranja moda, unosi i dodatno asimetrično širenje (spektri dati punim linijama).



Slika 2.19. Poređenje rezultata MFO za ramanski  $F_{2g}$  mod kod  $\text{CeO}_2$  nanopraha sa nanočesticom od  $L_0=6$  nm.

Treba napomenuti da se kod većine oksidnih nanoprahova, sa smanjivanjem nanočestice povećava parametar rešetke i to po nelinearnom (kao što je već prikazano kod  $\text{CeO}_2$  [107]) ili linearnom zakonu (u slučaju nanopraha rutila [108]). Nasuprot tome, kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, u zavisnosti od načina sinteze, sa smanjivanjem nanočestice može se ispoljiti drugačije ponašanje [104], o čemu će posebno biti reči u poglavlju koje se odnosi na analizu eksperimentalnih ramanskih spektara anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova.

### 2.3.1.5. Modelovanje anharmonijskog efekta

Temperaturska zavisnost ramanskog rasejanja široko je izučavana oblast, posebno kod poluprovodnih kristala, gde se već nekoliko decenija uglavnom primenuje Klemens-ov model [80, 109], u kome se uzima da je promena širine ramanskog moda posledica trofononskog procesa - raspada optičkog fonona na dva niskoenergijska akustička fonona iste učestanosti i suprotnih momenata, koji pripadaju istoj disperzionoj grani. Kasnije poboljšanje ove teorije nastaje iz potrebe da se preciznije modelira temperaturska zavisnost položaja i širine ramanskog moda na višim temperaturama<sup>25</sup>, uvodjenjem četvorofononske popravke [82, 110].

<sup>25</sup> Promena širine ramanskih i infracrvenih modova u materijalima može se koristiti za posredno procenjivanje vremena života jako interagujućih optičkih fonona, jer je širenje spektra obrnuto proporcionalno životu fonona [110].

Zavisnost položaja i širine ramanskog moda od temperature pripisuje se anharmonijskom članu u razvoju vibracijske potencijalne energije, gde usled anharmoničnih vibracija rešetke optički mod može da razmenjuje energiju sa drugim modovima rešetke i tako održava toplotnu ravnotežu sistema [82]. Balkanski, Wallis i Haro [82] definišu temperatursku zavisnost položaja i širine ramanskog moda u poluprovodniku ispod Debye-eve temperature kod optičkog LO moda u centru BZ kao niz anharmonijskih popravki, pa je učestanost ramanskog moda na temperaturi  $T$  definisana kao [50, 82]:

$$\omega(T) = \omega_0 + \Delta^{(1)}(T) + \Delta^{(2)}(T), \quad (2.34)$$

gde je  $\omega_0$  učestanost ramanskog moda, koja odgovara harmonijskoj aproksimaciji.

Drugi član razvoja,  $\Delta^{(1)}$ , predstavlja temperatursku popravku u obliku

$$\Delta^{(1)}(T) = \omega_0 [\exp(-3\alpha\gamma_i T) - 1]. \quad (2.35)$$

Ovaj izraz je vezan za toplotno širenje, gde je  $\alpha$  koeficijent toplotnog širenja, nezavisan od temperature, a  $\gamma_i$  Grüneisen-ov parametar, opisan u Poglavlju 2.3.1.4. Na višim temperaturama ova popravka dovodi do povećanja energije ramanskog pika proporcionalno temperaturi  $T$ .

Treći član razvoja je vezan za anharmonijsko sparivanje fonona i predstavlja se izrazom:

$$\Delta^{(2)}(T) = A_1 \left[ 1 + \sum_{j=1}^2 \frac{1}{\exp(x_j) - 1} \right] + A_2 \left[ 1 + \sum_{k=1}^3 \left( \frac{1}{\exp(y_k) - 1} + \frac{1}{(\exp(y_k) - 1)^2} \right) \right], \quad (2.36)$$

gde prvi član opisuje trofononski, a drugi član četvorofononski proces ( $A_1$  i  $A_2$  su nezavisni parametri koji se podešavaju na osnovu eksperimentalnih rezultata). *Trofononski proces* (kubna anharmoničnost) odnosi se na sparivanje optičkog fonona sa dva fonona niže energije, gde je  $x_1 = x_2 = \hbar\omega_0/2kT$ . Ovaj doprinos je na višim temperaturama srazmeran temperaturi  $T$  [50, 82, 109]. *Četvorofononski proces* predstavlja sparivanje optičkog fonona sa tri fonona niže energije, za koji važi  $y_1 = y_2 = \hbar\omega_0/3kT$ . Na višim temperaturama ovaj proces je srazmeran kvadratu temperature,  $\sim T^2$ .

Odgovarajuća širina ramanskog moda na temperaturi  $T$  definisana je relacijom [50, 92]:

---

$$\Gamma(T) = \Gamma_0 + \Delta\Gamma(T), \quad (2.37)$$

gde je  $\Gamma_0$  harmonijska širina, a  $\Delta\Gamma(T)$  anharmonijska popravka širine.  $\Gamma_0$  može da obuhvata i druge uzroke širenja ramanskog moda, koji ne zavise od generacije fonona u materijalu usled povećanja temperature, a mogu biti povezani sa rezolucijom mernog instrumenta ili karakteristikama materijala (npr. nehomogenog naprezanja) [50, 92]. Anharmonijska popravka  $\Delta\Gamma(T)$  ima praktično isti oblik kao anharmonijska popravka učestanosti ramanskog moda:

$$\Delta\Gamma(T) = B_1 \left[ 1 + \sum_{j=1}^2 \frac{1}{\exp(x_j) - 1} \right] + B_2 \left[ 1 + \sum_{k=1}^3 \left( \frac{1}{\exp(y_k) - 1} + \frac{1}{(\exp(y_k) - 1)^2} \right) \right], \quad (2.38)$$

gde se prvi i drugi član takođe odnose na trofononski i četvorofononski proces, redom, dok su  $B_1$  i  $B_2$  takođe parametri, koji se podešavaju u zavisnosti od eksperimentalnih rezultata. Prvi član, koji se odnosi na trofononski proces, na višim temperaturama daje znatno lošiju procenu širine moda, pa je tada opravdano uvođenje četvorofononskog procesa u temperatursku zavisnost [82, 109].

Kod nanomaterijala se očekuje da dimenzija nanočestice, koja ima veliki uticaj na njegova svojstva, dodatno modifikuje i temperatursku zavisnost ramanskog spektra. Smanjivanje dimenzije nanočestice udruženo sa anharmonijskim efektom, može da dovede do još izraženijeg pomeranja i širenja ramanskog moda. Pri tome je znatno teže odrediti doprinos koji širenju ramanskog moda daje sam anharmonijski efekat u heterostrukturalnim ili nanostrukturalnim materijalima, gde su uticaji defekata i nehomogenosti, tj unutrašnjih napezanja, mnogo izraženiji [50, 92].

Usled nedostatka adekvatnih informacija o anharmonijskom efektu kod nanokristalnih materijala, polazi se od pretpostavke da temperaturska zavisnost vibracijskih svojstava u nanokristalu ima isti oblik kao odgovarajuća zavisnost u kristalima. Međutim, kod nanomaterijala se mora uzeti u obzir da na učestanost i širinu ramanskog moda utiče i fononsko ograničenje, tako da se umesto temperaturski nezavisnih parametara  $\omega_0$  i  $\Gamma_0$  kod kristala, uvode odgovarajući parametri  $\omega_1$  i  $\Gamma_1$ , koji takođe ne zavise temperature, ali uključuju i pomeranje, odnosno širenje ramanskog moda, nastalo usled fononskog ograničenja:

$$\omega(T) = \omega_1 + \Delta^{(1)}(T) + \Delta^{(2)}(T), \quad (2.39)$$

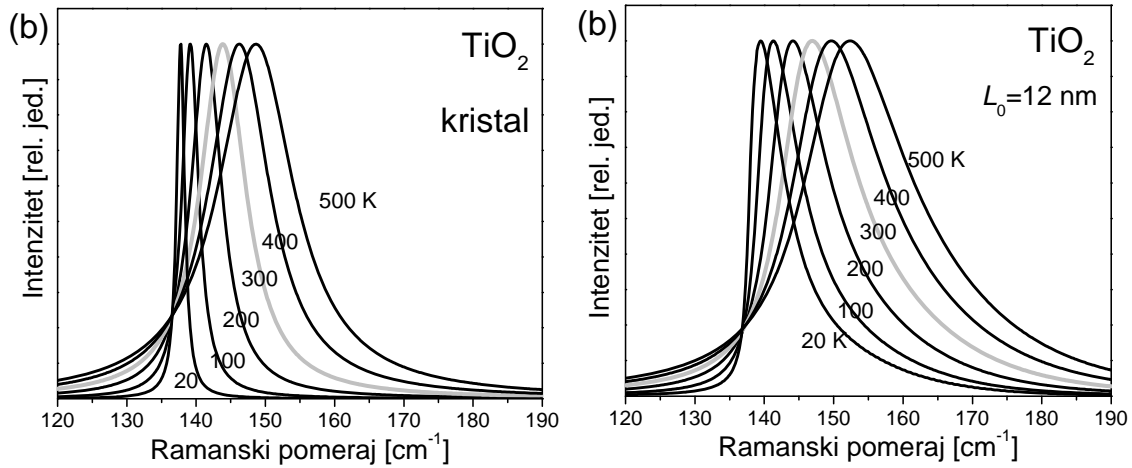
$$\Gamma(T) = \Gamma_1 + \Delta\Gamma(T), \quad (2.40)$$

gde su  $\Delta^{(1)}$ ,  $\Delta^{(2)}$  i  $\Delta\Gamma$  definisani jednačinama oblika (2.35), (2.36) i (2.38). Ovakav pristup izabrali su Zhu i saradnici [92] u analizi anharmonijskog efekta u anatas  $\text{TiO}_2$  nanokristalima i dobili da se parametri  $\omega_1$  i  $\Gamma_1$  drastično menjaju u zavisnosti od dimenzije nanokristala.

Pri modelovanju anharmonijskog efekta kod nanomaterijala može se razdvojiti uticaj fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta na položaj i širinu ramanskih modova. U tom slučaju, anharmonijski efekat se uključuje kao uticaj koji dodatno modifikuje ramanski spektar nanokristala, inače modelovan primenom MFO [92, 110, 111], Tada je intenzitet ramanskog moda dat u obliku:

$$I(\omega, T) \propto \sum_{i=1}^m \int_0^\infty \rho(L) dL \int_{BZ} \frac{\exp\left(\frac{-q^2 L^2}{8\beta}\right) d^3 q}{(\omega - (\omega_i(q, T) + \Delta\omega(q, L)))^2 + \left(\frac{\Gamma(T)}{2}\right)^2}, \quad (2.41)$$

gde svi parametri imaju isto značenje kao i u jednačini (2.31), s tom razlikom što disperzione funkcije  $\omega_i(q, T)$  i širina moda  $\Gamma(T)$  ovde uključuju i temperatursku zavisnost.



Slika 2.20. Prikaz ramanskih spektara na različitim temperaturama, dobijenih primenom MFO sa anharmonijskim efektom za anatas  $\text{TiO}_2$  kristal (a) i nanokristal sa česticom od 12 nm (parametri MFO preuzeti iz prethodnih poglavlja:  $L_0=12$  nm,  $\beta=2\pi^2$ ,  $\Gamma$ -X pravac BZ) (b).

Na Slici 2.20. prikazani su ramanski spektri anatas  $\text{TiO}_2$  modelovani primenom MFO sa anharmonijskim efektom (2.41) na temperaturama od 20 do 500 K, gde su korišćene



odgovarajuće anharmonijske popravke za položaj  $\omega(q, T)$  i širinu moda  $\Gamma(T)$ . Anharmonijski efekat uračunat je pomoću jednačina (2.34) i (2.36) za promenu učestanosti ramanskog moda, pri čemu je uticaj člana  $\Delta^{(1)}(T)$  zanemaren, a kod  $\Delta^{(2)}(T)$  uzet u obzir samo trofononski proces (prvi član). Širina ramanskog moda modelovana je pomoću jednačina (2.37) i (2.38), gde je takođe uzet u obzir samo trofononski proces u anharmonijskoj popravci širine  $\Delta\Gamma(T)$ . Pri tome su u navadenim jednačinama korišćeni parametri koji odgovaraju kristalnom anatas  $\text{TiO}_2$  [92]:  $\omega_1=136.46 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1=1.18 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_2=0$ ,  $\Gamma_1=0$ ,  $B_1=1.31 \text{ cm}^{-1}$  i  $B_2=0$ . Na Slici 2.20(a) prikazani su uticaj anharmonijskog efekta na pomeranje i širenje ramanskog  $E_g$  moda kod kristalnog anatas  $\text{TiO}_2$ , odakle se vidi da sa povećanjem temperature dolazi do ravnomernog pomeranja i simetričnog širenja ramanskog moda u kristalu. Na Slici 2.20(b) prikazani su ramanski spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanokristala sa česticom dimenzije 12 nm, modelovani primenom MFO prema jednačini (2.41). Kao što je očekivano, usled uticaja fononskog ograničenja kod nanokristala, osim pomeranja položaja moda, sa porastom temperature dolazi i do znantno većeg širenja. Pri tome je asimetrija izraženija na nižim temperaturama, gde je uticaj fononskog ograničenja veći od uticaja anharmonijskog efekta.

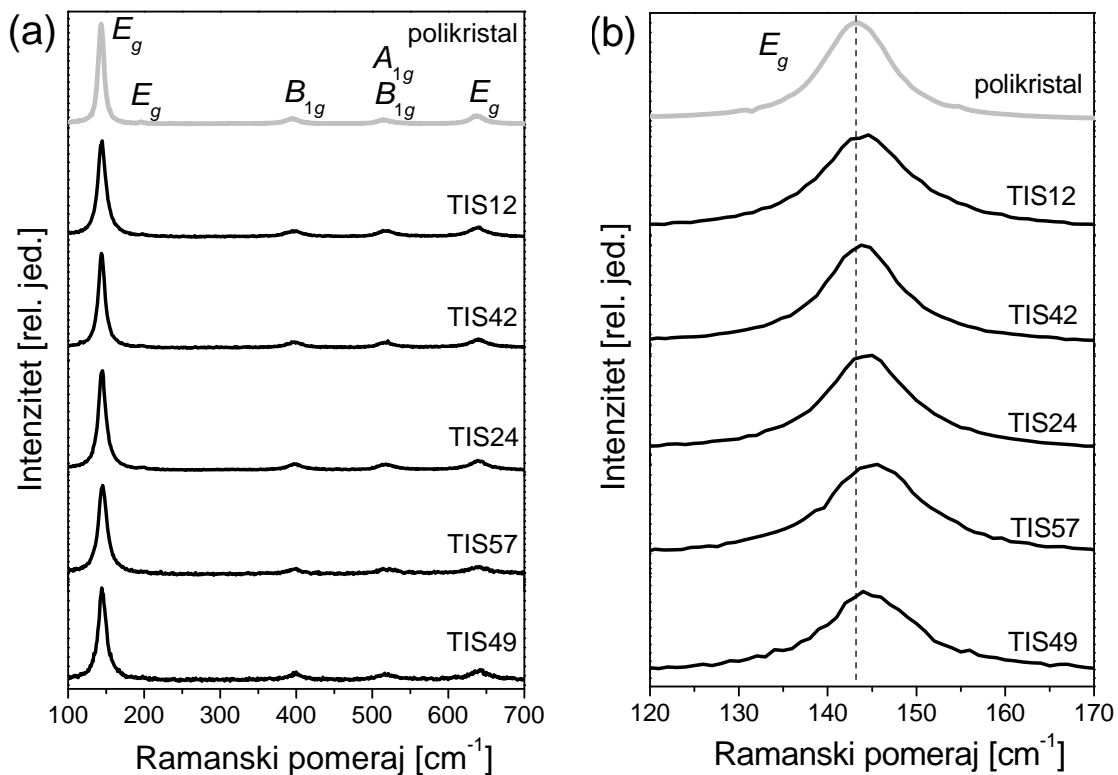
Rezultati prikazani u ovom poglavlju predstavljaju samo ilustraciju modelovanja anharmonijskog efekta u okviru MFO, a detaljna analiza anharmonijskog efekta i poređenje sa eksperimentalnim spektrima anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova biće prikazana u Poglavlju 2.4.1.5.

### 2.4. Ramanski spektri anatas $\text{TiO}_2$ nanoprahova

Ramanska merenja izvedena su u geometriji unazad koristeći zelenu liniju argonskog ( $\text{Ar}^+$ ) lasera talasne dužine 514.5 nm. Korišćeni su Jobin-Yvon U1000 dvostruki monohromator i fotomultiplikator kao detektor, a više konkretnih detalja o ovoj aparaturi dato je u Poglavlju 2.2. Dobijeni eksperimentalni spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova prikazani su na Slici 2.21(a), zajedno sa spektrom polikristalnog praha, gde su čestice veće od 50 nm [112]. Svi registrovani ramanski modovi mogu biti identifikovani na osnovu ramanskog spektra anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala [6]:  $\sim 144 (E_g)$ ,

197 ( $E_g$ ), 399 ( $B_{1g}$ ), 513 ( $A_{1g}$ ), 519 ( $B_{1g}$ ) i 639  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_g$ ). Očitani položaji pojedinih modova prikazani su u Tabeli 2.4, pri čemu treba imati u vidu da je položaj najintenzivnijeg  $E_g$  moda određen sa većom preciznošću od ostalih modova. Pored ovih rezultata, u Tabeli 2.4 dati su i eksperimentalni podaci o ramanskom spektru anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala [6], praha [8] i teorijski rezultati koji se odnose na monokristal [5]<sup>26</sup>.

Na Slici 2.21(b), na kojoj je izdvojen najintenzivniji  $E_g$  mod, uočava se njegovo pomeranje ka višim učestanostima u odnosu na polikristalni prah. Širina modova kod nanoprahova kreće se u opsegu  $\sim 10.5\text{-}13.5 \text{ cm}^{-1}$ , uz blagu asimetriju, pa je osim pomeranja, evidentno i širenje ovog moda u odnosu na njegovu širinu u polikristalnom prahu ( $8.5 \text{ cm}^{-1}$ ). Uzroci pomeranja i širenja ovog moda biće posebno analizirani u sledećem poglavlju.



Slika 2.21. Ramanski spektri (a) i  $E_g$  modovi (b) anatas  $\text{TiO}_2$  polikristala i nanoprahova.

<sup>26</sup> Osim navedenih rezultata, u literaturi se podaci za najintenzivniji ramanski mod  $E_g$  simetrije u kristalu kreću od  $141 \text{ cm}^{-1}$  [16] do  $144 \text{ cm}^{-1}$  [6].

Na osnovu spektara prikazanih na Slici 2.21(a) i odgovarajućih podataka iz Tabele 2.4, može se uočiti da se ostali modovi kod anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova ne razlikuju među sobom, niti mnogo odstupaju u odnosu na kristalni materijal. Osim toga, kako je preciznija analiza njihovog položaja i oblika otežana zbog malog intenziteta, oni neće biti predmet dalje analize.

Tabela 2.4. Eksperimentalni Raman aktivni modovi anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova i polikristalnog praha, kao eksperimentalni i teorijski rezultati drugih autora. Učestanosti su date u cm<sup>-1</sup>.

Mod	Eksperimentalni rezultati						Drugi autori		
	nanoprah					polikristalni prah	polikristalni prah	monokristal	
	TIS12	TIS42	TIS24	TIS57	TIS49		Exp. [8]	Exp. [6]	Teor. [5]
<i>E</i> <sub>1g</sub>	144	144	144.5	145.3	144.7	143.8	142.8	144	145.6
<i>E</i> <sub>1g</sub>	197	197	198	-	-	196	195.5	197	171.1
<i>B</i> <sub>1g</sub>	397	397	398	398	398	395	395.8	399	398.4
<i>A</i> <sub>1g</sub>	517	517	517	518	517	514	516.0	513	535.9
<i>B</i> <sub>1g</sub>	517	517	517	518	517	514	516.0	519	518.9
<i>E</i> <sub>1g</sub>	637	637	638	638	639	637	638.3	639	662.1

### 2.4.1. Primena MFO na ramanski spektar anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha

Karakteristike ramanskog spektra anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha zavise od njegove strukture: veličine nanočestica i njihove distribucije, postojanja mešanih faza (npr. anatas u kombinaciji sa rutilom i/ili brukitom u nezanemarljivim količinama), vrste i jačine napreznja, odstupanja od stehiometrije i slično. Mada se većina objavljenih istraživanja oslanja na fononsko ograničenje kao dominantni efekat u ramanskom spektru nanokristalnog anatas TiO<sub>2</sub> [91, 92, 97, 113-116], neki autori, u zavisnosti od karakteristika materijala, tumače rezultate i u korist nestehiometrije [91, 113, 117] ili unutrašnjeg i površinskog napreznja, kakvo je uočeno kod sličnih materijala [114, 118, 119]. Osim toga, posebno je razmatrana i temperaturska zavisnost ramanskog spektra

anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova, tj. anharmonijski efekat, povezan sa sprežanjem fonona kroz tro- i četvorofononski proces [92, 101, 111], kakav se obično registruje kod većine poluprovodnih kristala [92, 100, 110]. U slučaju nanokristala anharmonijski efekat je udružen sa uticajem smanjivanja dimenzije nanočestice.

U ovom poglavlju biće interpretirani ramanski spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha, i to u smislu pomeranja učestanosti i širenja najintenzivnijeg  $E_g$  moda, primenom MFO, koji uključuje uticaj fononskih disperzija, distribuciju veličine čestice i efekte naprežanja, kao i uticaj temperature.

### 2.4.1.1. Uticaj fononskih disperzionih funkcija na modelovanje ramanskog $E_g$ moda anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha

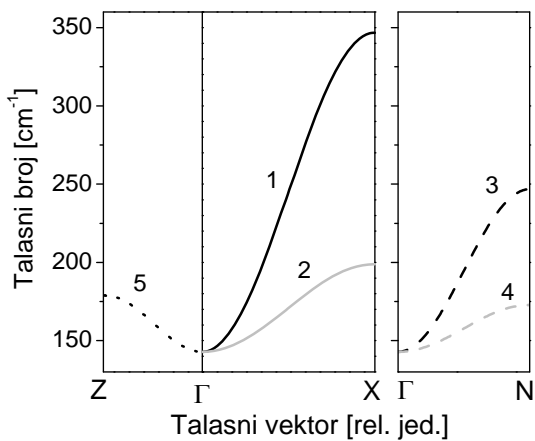
Razlike između eksperimentalnih i modelovanih spektara, kao i razlike između načina primene MFO, koje su povezane sa izborom fononskih disperzionih funkcija anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha, nastaju uglavnom iz sledećih razloga: (1) fononske disperzije za kristal anatas TiO<sub>2</sub> do sada nisu izmerene, (2) smatra se da se disperzione relacije ne menjaju sa smanjivanjem dimenzije nanočestice i (3) najčešće se primenjuje hipoteza izotropne BZ [90].

Budući da je u Poglavlju 2.3.1.2. već pokazano da kosinusna aproksimacija teorijskih disperzionih funkcija, koje je za kristalni anatas TiO<sub>2</sub> dao Mikami sa saradnicima [5], daje dobre rezultate u modelovanju ramanskog  $E_g$  moda u anatas TiO<sub>2</sub> nanokristalu, ovde će biti ispitana opravdanost hipoteze izotropne BZ i analizirani doprinosi pojedinih simetrijskih pravaca i disperzionih grana u BZ, kao i njihov uticaj na modelovanje ramanskog  $E_g$  moda.

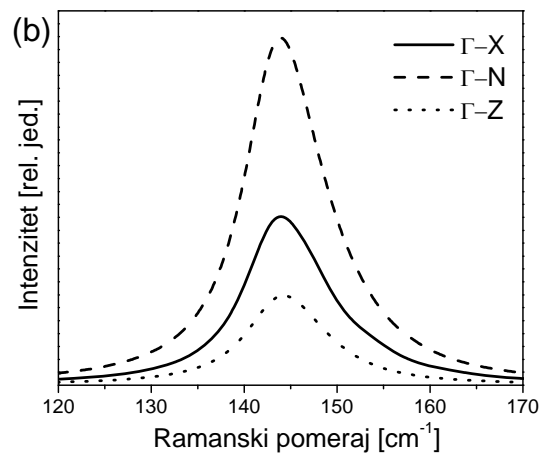
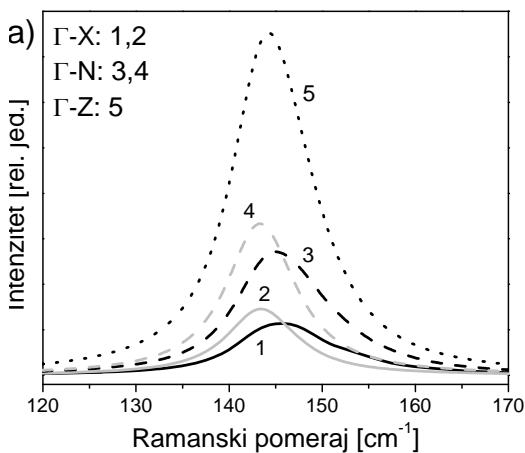
Imajući u vidu da je direktna prostorna rešetka anatas TiO<sub>2</sub> tetragonalna, sa parametrima u odnosu  $a/c \approx 1/3$ , odgovarajuća BZ se ne može aproksimirati izotropnom sferom. Da bi se dobili što precizniji doprinosi fonona izvan centra BZ, integracija po jednačini (2.25) (Poglavlje 2.3.1.) vrši se uzimajući u obzir stvarni oblik i dimenzije BZ.

Fononske disperzione grane po pravcima  $\Gamma$ -X,  $\Gamma$ -N i  $\Gamma$ -Z Brillouin-ove zone, modelovane kosinusnom funkcijom (2.22), prikazane su na Slici 2.22. U Tabeli 2.5, prikazani su odgovarajući parametri  $B_i$ , koji definišu nagib disperzione krive duž odgovarajućeg pravca BZ, odabrani tako da što približnije reprodukuju teorijske

disperzione krive [5, 92]. Na osnovu ovih disperzionih relacija, izračunati su modovi koji potiču od svake pojedinačne disperzione krive i prikazani na Slici 2.23(a), gde su uzete u obzir različite dimenzije BZ duž pravaca  $\Gamma$ -X,  $\Gamma$ -N i  $\Gamma$ -Z. Za parametre kristalne rešetke prema [19] ( $a_0=0.3874$  nm,  $c_0=0.9515$  nm), odgovarajuće karakteristične dužine na pravcima visoke simetrije u prvoj BZ stoje približno u sledećem odnosu:  $d_{\Gamma-X} / d_{\Gamma-N} / d_{\Gamma-Z} \approx 11.7/8.9/6.6$ . Oznake modova 1-5 odgovaraju oznakama disperzionih grana sa Slike 2.22. Zatim su na Slici 2.23(b) predstavljeni računati modovi, koji potiču od pojedinih pravaca visoke simetrije u prostoru talasnog vektora u BZ, pri čemu je uzet u obzir broj ekvivalentnih pravaca simetrije (2 pravca  $\Gamma$ -X, 4 pravca  $\Gamma$ -N i 1 pravac  $\Gamma$ -Z [26]). Na Slici 2.23(a) prikazan je ukupni doprinos u pravcu  $\Gamma$ -Z (kriva označena brojem 5), imajući u vidu dvostruku degeneraciju  $E_g$  moda.



Slika 2.22. Kosinusne disperzione relacije anatas TiO<sub>2</sub> u visokosimetričnim pravcima BZ prema Mikami et al. [5]. Parametri su prikazani u Tabeli 2.2.



Rezultati koji su ovde prikazani, dobijeni su primenom MFO, koji uključuje asimetričnu Gauss-ovu raspodelu dimenzija nanočestica (jednačina (2.25)), pri čemu su izabrani parametri koji odgovaraju uzorku TIS49 ( $L_0=12.5$  nm,  $\Gamma=8.5$  cm<sup>-1</sup>,  $\omega_{q=0}=142.8$  cm<sup>-1</sup>,  $w_L=0.25L_0$  i  $w_D=0.60L_0$ ).

Tabela 2.5. Parametri nagiba kosinusne disperzione relacije u različitim pravcima visoke simetrije BZ tetragonalne rešetke anatas TiO<sub>2</sub>.

<i>Disperziona grana</i>	$B_i$ [cm <sup>-1</sup> ]	Oznaka na slici
$\Gamma$ -X ( <i>gornja</i> )	102	1
$\Gamma$ -X ( <i>donja</i> )	28	2
$\Gamma$ -N ( <i>gornja</i> )	52	3
$\Gamma$ -N2 ( <i>donja</i> )	15	4
$\Gamma$ -Z ( <i>dvostruko degenerisana</i> )	18	5

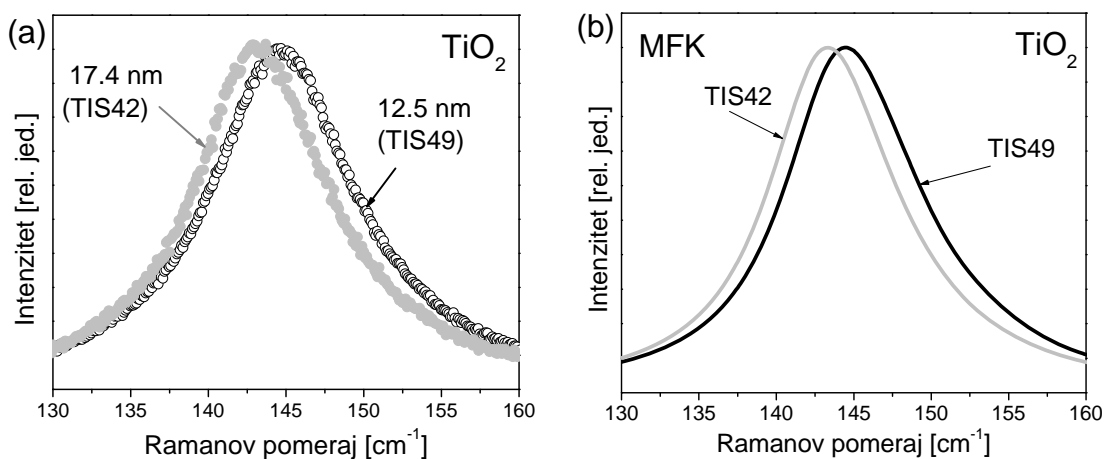
Sa Slike 2.23(a) vidi se da su doprinosi pojedinačnih disperzionih grana različiti po intenzitetu, položaju i obliku. Sa druge strane, ukupni doprinosi pojedinačnih simetrijskih pravaca imaju vrlo slično ponašanje u pogledu oblika i pozicije. Kako je  $E_g$  ramanski mod anatas TiO<sub>2</sub> računat po celoj BZ, proporcionalan *zbiru* doprinosa duž pojedinih simetrijskih pravaca, to će se njegov položaj i oblik malo razlikovati od položaja i oblika moda, koji bi se dobio integracijom po samo jednom od ovih pravaca (npr.  $\Gamma$ -X). To je verovatno glavni razlog zbog koga su rezultati različitih autora, dobijeni primenom MFO uz pretpostavku sferne i izotropne BZ, dali relativno dobra slaganja sa eksperimentalnim spektrima anatas TiO<sub>2</sub> nanokristala [90-92, 97, 113, 114].

Svi rezultati, koji će biti prikazani u narednim poglavljima, zasnivaju se na ovde izloženom modelu neizotropne BZ, gde su uzeti u obzir doprinosi sva tri simetrijska pravca BZ, dok su disperzione grane modelovane kosinusnim funkcijama, čiji parametri su prikazani u Tabeli 2.5.

#### 2.4.1.2. Uticaj dimenzije nanočestice na ramanski $E_g$ mod anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha

Ponašanje najintenzivnijeg ramanskog  $E_g$  moda kod anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova sa različitim dimenzijama nanočestice, obrađeno je na primeru uzoraka TIS42 i TIS49, čiji su modovi prikazani na Slici 2.24(a). Uticaj smanjivanja dimenzije nanočestice ogleda

se kroz veće pomeranje  $E_g$  moda i asimetrično širenje ka višim učestanostima, koje se javlja kod nanopraha sa manjim nanočesticama (TIS49 sa  $\langle d \rangle_{\text{XRD}}=12.5$  nm), u odnosu na nanoprah sa krupnijom nanočesticom (TIS42 sa  $\langle d \rangle_{\text{XRD}}=17.4$  nm). Na Slici 2.24(b) prikazani su rezultati modelovanja ovih spektara primenom MFO. Za centralne veličine nanočestica ovih uzoraka uzete su vrednosti dobijene na osnovu XRD rezultata, sa asimetričnim Gauss-ovim distribucijom nanočestica i to:  $w_L=0.25L_0$  i  $w_D=0.60L_0$  ( $A_G=-0.41$ ) za TIS49, odnosno  $w_L=0.45L_0$  i  $w_D=0.55L_0$  ( $A_G=-0.1$ ) za TIS42. Prirodna širina ramanskog moda je  $\Gamma=8.5$   $\text{cm}^{-1}$ , a disperzione relacije uzete su u kosinusnom obliku (Slika 2.22, odnosno Tabela 2.5), sa  $\omega_{q=0}=142$   $\text{cm}^{-1}$ , pri čemu je integracija vršena po svim pravcima visoke simetrije u BZ (videti prethodno poglavlje). Sa Slike 2.24. može se zaključiti da MFO sa asimetričnom Gauss-ovom distribucijom dimenzija nanočestica dobro opisuje uticaj smanjivanja nanočestice na položaj i širinu ramanskog moda.



Slika 2.24. Eksperimentalni spektri  $E_g$  ramanskog moda (a) i rezultati MFO sa asimetričnom Gaussovom distribucijom nanočestice (b) za uzorke TIS49 i TIS42 anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha.

### 2.4.1.3. Uticaj naprezanja na ramanski $E_g$ mod anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha

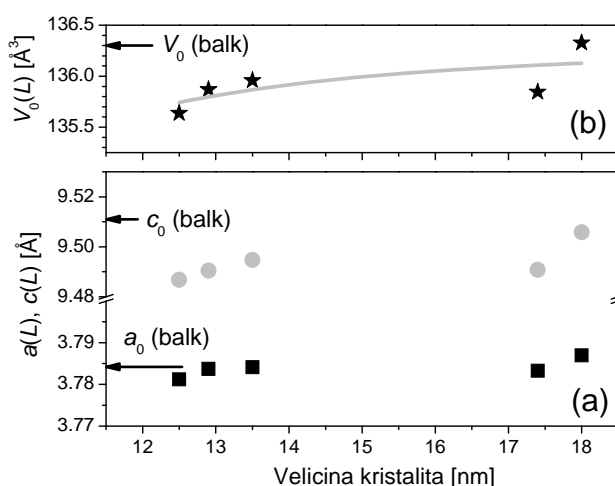
Ustanovljeno je da je ponašanje zapremine jedinične ćelije anatas  $\text{TiO}_2$  nanokristala u odnosu na kristal direktno zavisno od načina sinteze uzorka [104], pa su i podaci o ponašanju kristalne rešetke anatas  $\text{TiO}_2$  sa smanjivanjem dimenzije nanokristala u izvesnoj meri kontradiktorni. Li [108] i Swamy [104] sa saradnicima daju

podatke o nelinearnom smanjivanju jedinične ćelije anatas  $\text{TiO}_2$  sa smanjivanjem dimenzije nanokristalita <sup>27</sup>. Slični rezultati dobijeni su i u ovom radu i njihov uticaj na ramanske spektre i njihovo modelovanje biće izložen u tekstu koji sledi.

Iz XRD merenja ustanovljeno je da se parametri tetragonalne kristalne rešetke anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova smanjuju sa smanjivanjem dimenzije kristalita. Na Slici 2.25(a) predstavljene su zavisnosti parametara kristalne rešetke  $a(L)$  i  $c(L)$ , dobijene iz XRD merenja, od dimenzije nanokristalita za različite anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahove, koji su ovde ispitivani. Na Slici 2.25(b) prikazana je i zavisnost zapremine jedinične ćelije  $V(L)$  od dimenzije nanočestice, koja se može aproksimirati relacijom:

$$V(L) = V_0 - k_1 / L^{k_2}, \quad (2.42)$$

gde  $V_0$  odgovara zapremini tetragonalne jedinične ćelije u kristalnom materijalu ( $V_0 = a_0^2 c_0 = 136.28 \text{ \AA}^3$ ) 136.24, dok su  $k_1$  i  $k_2$  parametri koji se mogu podešavati [119].



Slika 2.25. Prikaz promene parametara kristalne rešetke (a) i zapremine jedinične ćelije (b) anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha sa promenom dimenzije kristalita (XRD); označene vrednosti parametara rešetke za anatas  $\text{TiO}_2$  u kristalu iznose  $a_0 = 3.784 \text{ \AA}$ ,  $c_0 = 9.515 \text{ \AA}$  [9].

Promena parametra rešetke sa smanjivanjem dimenzije nanočestice utiče na položaj ramanskog  $E_g$  moda pojavom nehomogenog naprežanja, na način opisan u Poglavlju 2.3.1.4. S obzirom da se radi o tetragonalnoj rešetki, promena učestanosti ramanskog moda, koja odgovara naprežanju kristalne rešetke, povezana je sa smanjivanjem zapremine jedinične ćelije (preko ranije date relacije (2.30)). Uticaj kontrakcije jedinične ćelije, odnosno naprežanja na sabijanje, s obzirom na pozitivnu vrednost Grüneisen-ovog parametra za  $E_g$ , prouzrokuje pozitivno pomeranje moda kod

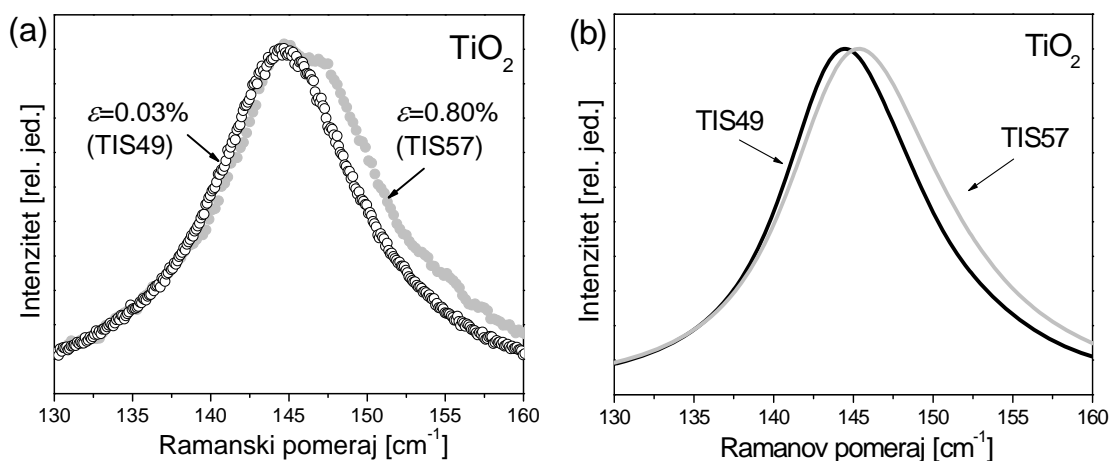
<sup>27</sup> Ovakvo ponašanje je suprotno ponašanju rutilne faze, kod koje dolazi do linearnog širenja kristalne rešetke sa smanjivanjem nanočestice. Nelinearna kontrakcija kristalne rešetke, koja se javlja kod anatas  $\text{TiO}_2$  je inače karakteristična za metalne nanočestice [104].



anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha. To se u ovom slučaju poklapa sa uticajem smanjivanja veličine nanočestice - mod se pomera i širi ka višim učestanostima.

Na Slici 2.26(a) prikazani su eksperimentalni spektri ramanskog  $E_g$  moda uzoraka TIS49 (sa  $\langle d \rangle_{\text{XRD}} = 12.5$  nm i praktično zanemarljivom vrednošću naprezanja  $\varepsilon = 0.03\%$ ) i TIS57 ( $\langle d \rangle_{\text{XRD}} = 13.7$  nm, sa velikom vrednošću naprezanja od  $\varepsilon = 0.80\%$ ). Može se uočiti da kod uzorka sa velikim naprezanjem (TIS57) dolazi do većeg pomeranja i asimetričnog širenja ovog moda, iako je u pitanju uzorak sa većom dimenzijom nanočestice. Rezultati primene MFO sa efektom nehomogenog naprezanja, prikazani na Slici 2.26(b), pokazuju dobro slaganje između merenih i računatih spektara za navedene uzorke.

Za uzorak TIS49 korišćeni su isti parametri kao na Slici 2.24(b), dok je kod TIS57 za dimenziju nanočestice uzeta vrednost dobijena XRD merenjem,  $L_0 = 13.7$  nm, sa asimetričnom Gauss-ovom distribucijom ( $w_L = 0.30L_0$ ,  $w_D = 0.70L_0$ ,  $A_G = -0.40$ ). Nehomogeno naprezanje je uračunato primenom relacije (2.30), a Grüneisen-ov parametar kod anatas TiO<sub>2</sub> ima vrednost  $\gamma_i = 4.23$  [114]. Prirodna širina ramanskog moda je  $\Gamma = 9$  cm<sup>-1</sup>, a disperzione relacije su uzete u kosinusnom obliku, sa  $\omega_{q=0} = 142$  cm<sup>-1</sup>, pri čemu je integracija takođe vršena po svim pravcima visoke simetrije u BZ.

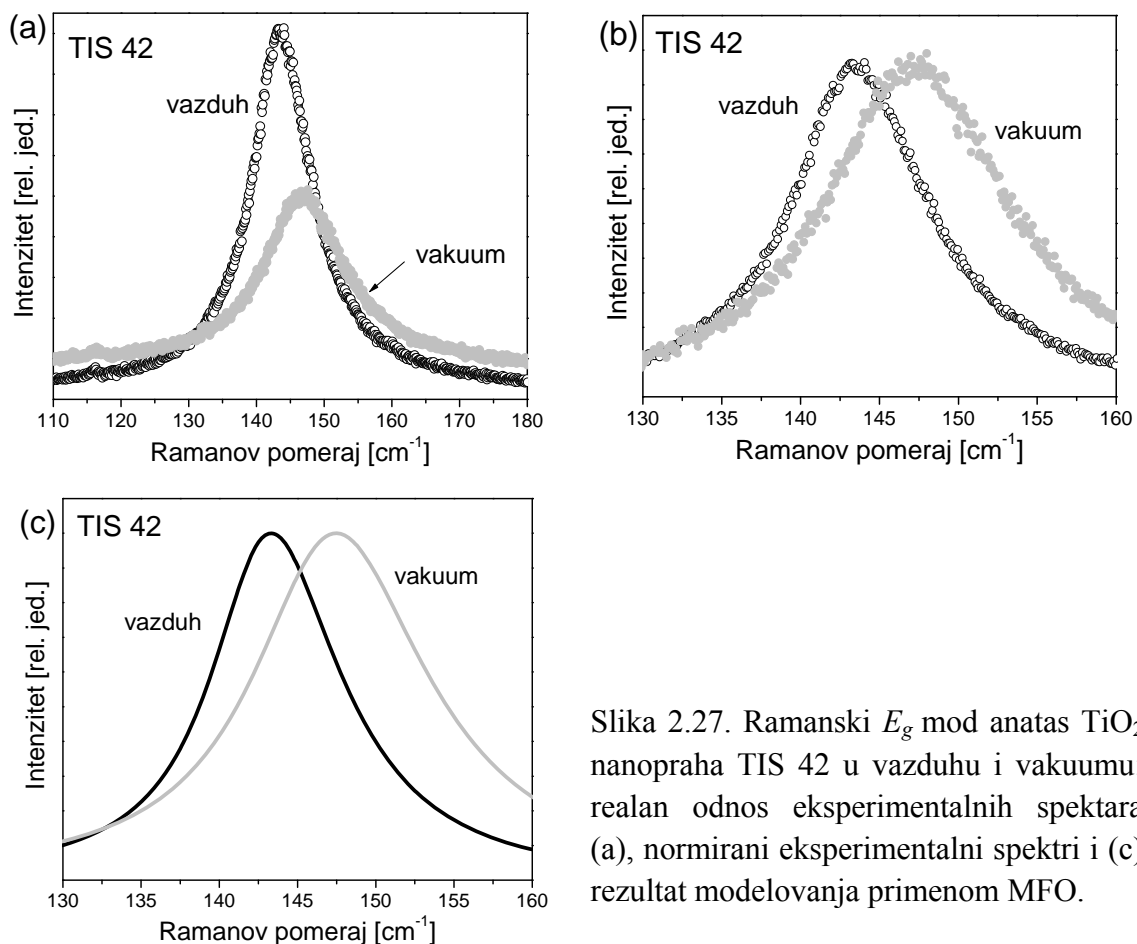


Slika 2.26. Eksperimentalni spektri  $E_g$  ramanskog moda (a) i rezultati MFO sa asimetričnom Gaussovom distribucijom nanočestice (b) za uzorke TIS49 i TIS57 anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha.

#### 2.4.1.4. Uticaj nestehiometrije na ramanski $E_g$ mod anatas $\text{TiO}_2$ nanopraha

Na smanjivanje odnosa O/Ti, odnosno pojavu nestehiometrije u anatas  $\text{TiO}_2$ , kao dominantan faktor, koji utiče na pomeranje i širenje ramanskog  $E_g$  moda ka višim učestanostima, ukazuju Parker i Siegel (ref. [117]) i Bassi sa saradnicima (ref. [90]).

Ovde je istraživana uticaj nestehiometrije izazvane laserskim ozračivanjem anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha u vakuumu. Lasersko ozračivanje anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha praćeno je promenom boje uzorka, koja se povezuje sa promenom stehiometrije [120]. Na Slici 2.27(a) prikazan je ramanski  $E_g$  mod uzorka nanopraha TIS42 meren u vazduhu i u vakuumu. Može se uočiti da u spektru snimljenom u vakuumu dolazi do snižavanja intenziteta ramanskog  $E_g$  moda, istovremeno sa pomeranjem i širenjem u odnosu na isti mod meren u vazduhu.



Slika 2.27. Ramanski  $E_g$  mod anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha TIS 42 u vazduhu i vakuumu: realan odnos eksperimentalnih spektara (a), normirani eksperimentalni spektri i (c) rezultat modelovanja primenom MFO.

Na Slici 2.27(b) ovi spektri su normirani, radi boljeg poređenja sa spektrima modelovanim pomoću MFO, koji su prikazani na Slici 2.27(c). Uticaj nestehiometrije na promene ramanskog  $E_g$  moda uveden je preko dodatnog pomeranja i širenja moda, koje se odražava na veće polazne vrednosti  $\omega_{q=0}$  i  $\Gamma$  u MFO. Ovi parametri za  $E_g$  mod u vakuumu iznose  $\omega(q=0)=146 \text{ cm}^{-1}$  i  $\Gamma=12 \text{ cm}^{-1}$ , što je za  $4 \text{ cm}^{-1}$ , odnosno  $3.5 \text{ cm}^{-1}$ , veće od odgovarajućih vrednosti za ovaj mod u vazduhu. Ovakve promene položaja i širine u odnosu na stehiometrijski uzorak (O/Ti=2) bi, prema rezultatima koje su dali Parker i Siegel [117], odgovarale pojavi nestehiometrije pri kojoj je odnos O/Ti=1.99.

Razdvajanje uticaja nestehiometrije od ostalih faktora (veličine nanočestice, njene distribucije, naprezanja), koji deluju na ramanski  $E_g$  mod, sprovedeno primenom MFO, otvara mogućnost da se na osnovu ramanskih spektara izvrši procena nestehiometrije kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova<sup>28</sup>.

### 2.4.1.5. Anharmonijski efekat u anatas $\text{TiO}_2$ nanoprahu

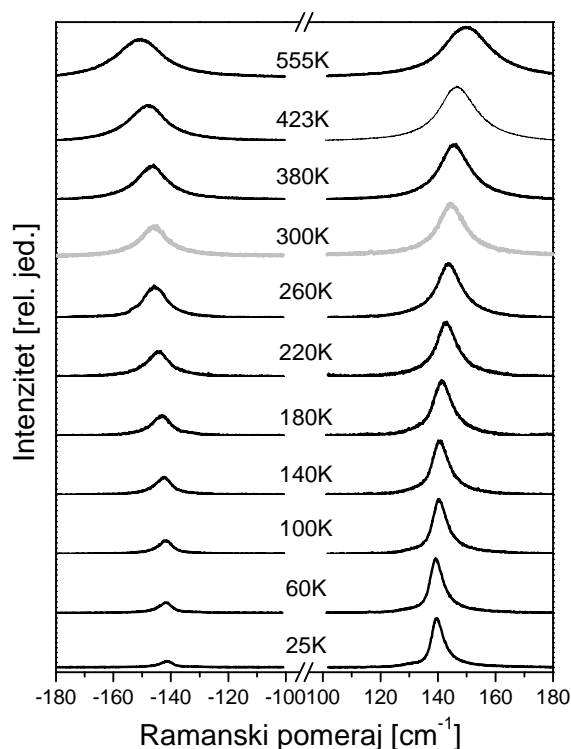
Mada je anharmonijski efekat široko izučavana oblast kod kristala, posebno kod poluprovodnika, rezultati kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova su još uvek dosta retki. Zhu sa saradnicima [92] je prvi prikazao ramanske spektre anatas  $\text{TiO}_2$  nanokristala u temperaturskom opsegu 83–293 K i razmatrao zavisnost položaja i oblika najintenzivnijeg ramanskog  $E_g$  moda, na  $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ . Pri tome je MFO primenjen samo na spektre nanopraha na sobnoj temperaturi, u zavisnosti od dimenzije nanočestica. Korišćen je uprošćen MFO, uz pretpostavku izotropne BZ i bez direktnog poređenja eksperimentalnog i modelovanog spektra. Hearne i saradnici [101] izučavali su stabilnost kristalnog i nanokristalnog anatas  $\text{TiO}_2$  sa prosečnom veličinom nanočestice 12 nm u zavisnosti od temperature i pritiska. Za razliku od uobičajenog pomeranja i širenja najintenzivnijeg ramanskog  $E_g$  moda u kristalu sa povećanjem temperature, ovi autori su kod nanomaterijala uočili da pomeraj i porast poluširine na visokim temperaturama (>800 K) ulaze u zasićenje. Ovo se pripisuje povećanju dimenzije nanočestice usled zagrevanja nanomaterijala. Detaljniji prikaz uticaja anharmonijskog

---

<sup>28</sup> Napomena: treba imati u vidu da se lasersko zagrevanje u vakuumu ne odražava na isti način na ramanske spektre svih uzoraka koji su ispitivani u ovom radu [121].

efekta i na ostale modove ramanskog spektra anatas TiO<sub>2</sub> nanokristala dali su Du i saradnici [122].

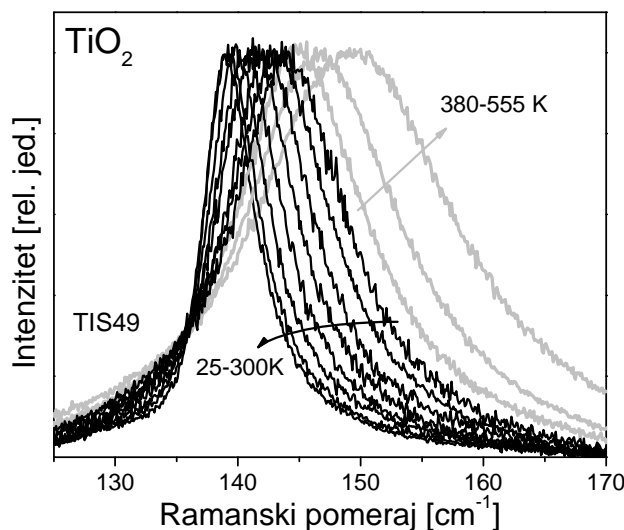
U ovom poglavlju će biti detaljno razmotreno ponašanje najintenzivnijeg ramanskog  $E_g$  moda pri hladjenju i zagrevanju nanokristalnog anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha TIS49.



Slika 2.28. Stoksove i anti-Stoksove komponente ramanskog  $E_g$  moda anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha TIS49 merene u temperaturskom opsegu 25-555K. Stoksove komponente su normirane na 1.

Stoksova i anti-Stoksova komponenta ramanskog spektra na različitim temperaturama, u opsegu od 25 do 550 K prikazane su na Slici 2.26. Niže temperature ( $T < 300$  K) realizovane su u kriostatu u vakuumu (videti konfiguraciju ramanskog eksperimenta, Poglavlje 2.2.). Više temperature dobijene su lokalnim zagrevanjem uzorka fokusiranim laserskim snopom izlazne snage od 100 do 700 mW. Ove temperature su određene računski, na uobičajeni način iz odnosa Stoksove i anti-Stoksove komponente, prema jednačini (2.16) datoj u Poglavlju 2.1.2.2. Kao što je očekivano, anti-Stokes-ove komponente ramanskog spektra na niskim temperaturama imaju mali intenzitet u poredjenju sa Stokes-ovim, dok se sa povećavanjem temperature

ove dve komponente praktično približavaju po intenzitetu, što se može videti i sa Slike 2.28.



Slika 2.29. Pregled temperaturske zavisnosti Stokes-ovih komponentni ramanskog  $E_g$  moda anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha TIS49 na temperaturama 25-555 K.

Na Slici 2.29. posebno je prikazana Stokes-ova komponenta ramanskog  $E_g$  moda na različitim temperaturama od 25 do 555 K, gde veliko pomeranje i širenje ramanskog  $E_g$  moda sa porastom temperature ukazuju na veliki anharmonijski uticaj. Za analizu ovih spektara biće primenjen MFO sa uračunatim anharmonijskim efektom.

Kao što je opisano u prethodnim poglavljima, u proračunu ramanskog  $E_g$  moda anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha TIS49, polazi se od pretpostavke da je srednja vrednost dimenzije kristalita u nanoprahu  $L_0=12.5$  nm (u skladu sa rezultatima XRD), dok je raspodela dimenzija čestica procenjena kao asimetrična Gauss-ova, sa faktorom asimetrije  $A_G=-0.41$ , odnosno širinama  $w_L=0.25L_0$  i  $w_D=0.60L_0$  (na osnovu SEM rezultata). Vrednost napreznja dobijena iz XRD merenja je relativno mala ( $\varepsilon\sim 0.03\%$ ), zbog čega je uticaj unutrašnjeg napreznja na karakteristike  $E_g$  moda zanemaren u proračunima koji slede.

Kao što je u Poglavlju 2.4.1.4. rečeno, nestehiometrija, koja nastaje usled ozračivanja laserom u vakuumu, takođe može da dovede do značajnog pomeranja i širenja ramanskih modova [90, 117, 119]. Međutim, ustanovljeno je da su ovi efekti u uzorku TIS49 veoma mali (položaj i širina moda merenog u vazduhu i vakuumu razlikuju se za manje od  $1\text{ cm}^{-1}$ ). Izgleda da prisustvo nestehiometrijskih defekata u

ovom uzorku pre izaziva pojavu novog moda, koji se na sobnoj temperaturi nalazi na  $\sim 137 \text{ cm}^{-1}$ , kao što je ukazano na Slici 2.30. Ovaj mod niskog intenziteta najverovatnije ukazuje na prisustvo male količine Ti nanočestica [40], što je u skladu (ili bar nije u suprotnosti) sa XRD rezultatima. Naime, u XRD spektru ovog uzorka, pojavljuje se mali pik na oko  $2\theta=29^\circ$ , koji se inače registruje u Ti filmovima nanometarske debljine [123], dok se glavni difrakcioni pik (002) čistog titanijuma na  $2\theta=38^\circ$  poklapa sa pikom (004) anatas  $\text{TiO}_2$  (videti Poglavlje 1.1.3.2.), te ni ne bi mogao doći do izražaja u XRD spektrima anatas  $\text{TiO}_2$ .

Treba napomenuti da usled lokalnog zagrevanja nanoprahova, izazvanog laserskim ozračivanjem, može doći do porasta veličine nanočestica, što sa svoje strane može uticati do pomeranje i promenu oblika ramanskih modova. Međutim, pri odgrevanju anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova na temperaturama nižim od 673 K nije registrovana promena dimenzije nanočestice [124]. Efekat ukрупnjavanja nanočestica pri lokalnom zagrevanju usled laserskog ozračivanja anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha zabeležen je tek na temperaturama većim od 673 K [112]. Kako su u ovom istraživanju najviše temperature postignute tokom laserskog zagrevanja procenjene na oko 555 K, može se smatrati da nije došlo do povećanja dimenzije nanočestice u posmatranom uzorku anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha. U prilog ovoj tvrdnji govori činjenica da ramanski spektar posmatranog uzorka (TIS49) na sobnoj temperaturi pre i posle zagrevanja do 555 K ima iste karakteristike (položaj i širina).

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da su uticaji naprezanja i nestehiometrije zanemarljivi i da u navedenim uslovima ne dolazi ni do ukрупnjavanja nanočestica, tako da se fononsko ograničenje i anharmonijski efekti mogu smatrati dominantnim razlozima za pomeraj i širenje ramanskog  $E_g$  moda u ovom uzorku. Jasno je da asimetričan oblik ovog moda na niskim temperaturama potiče od fononskog ograničenja, dok je simetričan oblik na visokim temperaturama posledica velikog anharmonijskog uticaja. Zato postoji potreba da se doprinosi fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta preciznije analiziraju i procene nezavisno jedan od drugog.

U tom cilju ramanski  $E_g$  mod anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha modeliran je primenom MFO (2.41) sa uključenim uticajem distribucije dimenzija nanočestica i temperaturskom zavisnošću učestanosti moda  $\omega_{q=0}(T)$  u centru BZ i širine moda  $\Gamma(T)$ , čije vrednosti su prikazane su u Tabeli 2.6. Vrednost faktora ograničenja procenjena je

kao  $\beta \approx 16$ . Disperzione relacije uzete su u kosinusnom obliku, kao i u prethodnim poglavljima, pri čemu je integracija vršena po svim pravcima visoke simetrije u BZ (videti Poglavlje 2.3.1.2). Eksperimentalni ramanski spektar na različitim temperaturama modelovan je sumom ramanskog  $E_g$  moda, dobijenog primenom MFO na gore opisan način, i dodatnog moda usled nestehiometrijskih defekata, koji je modelovan lorencijanom. Parametri lorencijana (položaj  $\omega_{Ti}$ , širina  $w_{Ti}$  i relativni intenzitet) u zavisnosti od temperature prikazani su u Tabeli 2.7. Poređenje eksperimentalnih i modelovanih spektara prikazano je na Slici 2.30.

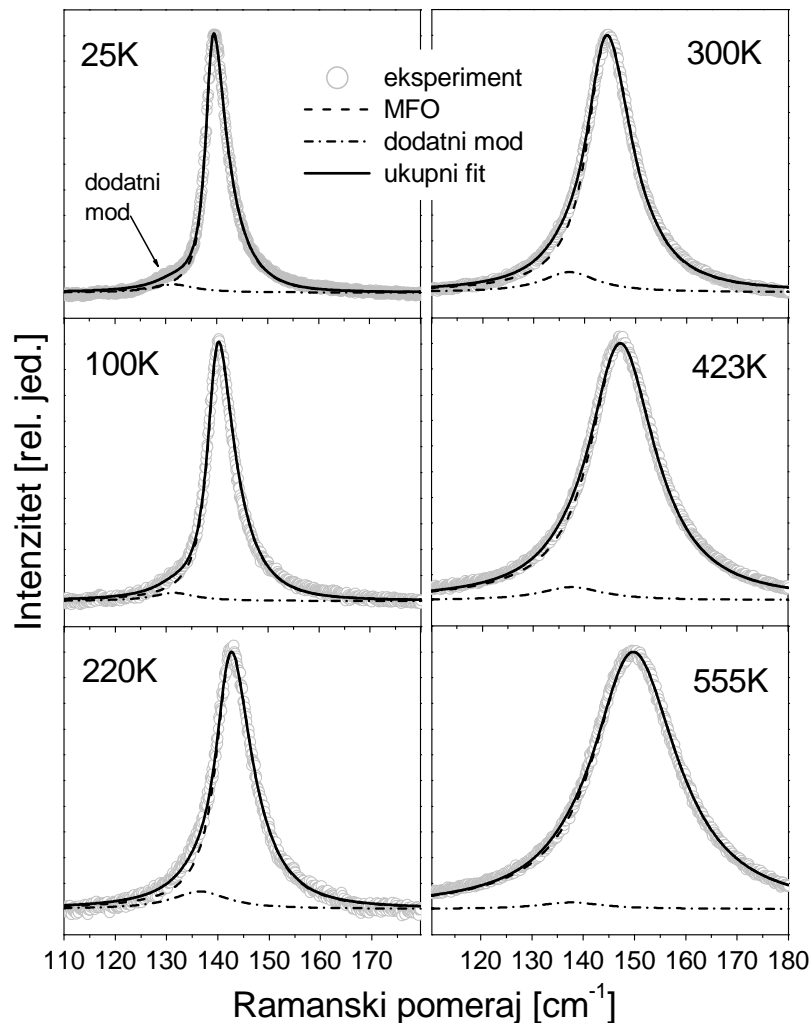
Tabela 2.6. Temperaturska zavisnost parametara MFO  $\omega_{q=0}(T)$  i  $\Gamma(T)$  koje se koriste u modelovanju ramanskog  $E_g$  moda, kao i temperaturska zavisnost položaja ( $\omega_{Ti}$ ), širine ( $w_{Ti}$ ) i relativnog intenziteta dodatnog ramanskog moda u spektru anatas  $TiO_2$  koji se pripisuje čistom titanijumu. Sve vrednosti date su u  $cm^{-1}$ , osim intenziteta u relativnim jedinicama.

$T$ [K]	Ramanski $E_g$ mod		Dodatni mod		
	$\omega_{q=0}(T)$	$\Gamma(T)$	$\omega_{Ti}$	$w_{Ti}$	Intenzitet
25	138.3	3.0	131.5	10	0.5
60	138.5	3.5	131.5	10	0.5
100	139.0	4.3	131.5	10	0.5
140	139.5	5.0	132.5	10	0.7
180	140.2	5.5	134.5	11	0.9
220	141.2	6.3	136.5	13	1.4
260	142.0	7.6	136.5	13	2.0
300	142.8	8.5	136.5	13	1.6
380 *	144.1	11.5	137.5	13	1.5
423 *	145.2	13.5	137.5	15	1.0
555 *	147.7	18.0	137.5	15	0.6

\* Temperature su računatae iz odnosa Stoksa i anti-Stoksa, prema jednačini (2.16).

Promena intenziteta dodatnog ramanskog moda sa temperaturom potvrđuje činjenicu da je ovaj mod povezan sa količinom nestehiometrijskih defekata u uzorku. Naime, opadanje njegovog intenziteta sa povećanjem temperature tokom procesa zagrevanja uzorka u vazduhu, može se objasniti činjenicom da se količina nestehiometrijskih defekata smanjuje sa dužinom laserskog ozračivanja velike snage u vazduhu. S druge strane, maksimalan relativni intenzitet ovog moda, registrovan na temperaturi od 260 K,

očekivan je kao posledica pojave najvećeg broja nestehiometrijskih defekata na početku procesa hlađenja uzorka u vakuumu.

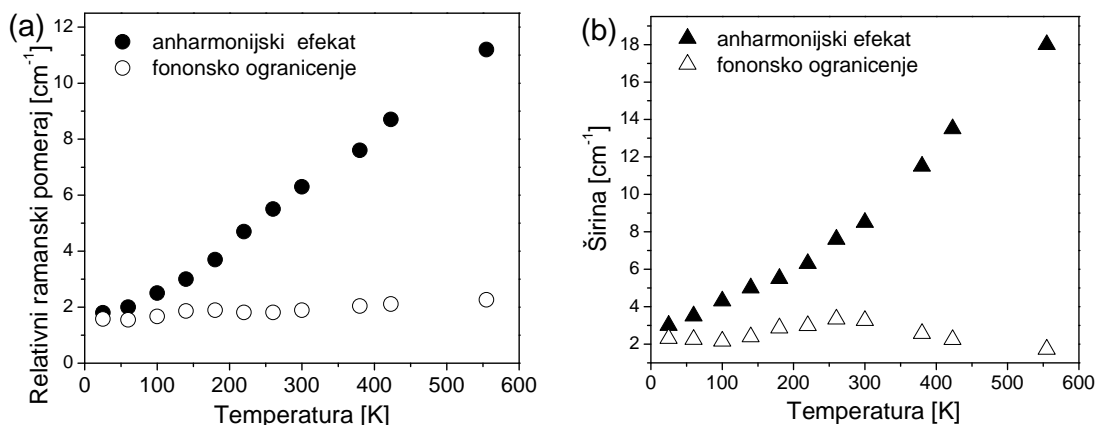


Slika 2.30. Eksperimentalni ramanski spektri anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha TIS49 na različitim temperaturama, modelovani kao suma  $E_g$  moda dobijenog primenom MFO sa uračunatim anharmonijskim efektom i dodatnog moda usled nestehiometrijskih defekata modelovanog lorencijanom.

Kao što je ranije rečeno, značajno pomeranje i širenje, kao i simetričan oblik ramanskog  $E_g$  moda na višim temperaturama, rezultati su izraženog anharmonijskog efekta. Na Slici 2.31 prikazani su odvojeno doprinosi fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta pomeraju ramanskog  $E_g$  moda i promeni širine u zavisnosti od temperature. Pri tome je relativni ramanski pomeraj računat u odnosu na položaj  $E_g$  moda u anatas  $\text{TiO}_2$  monokristalu na 0 K preuzet iz literature [92]. Kao što je očekivano, doprinosi usled fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta uporedivi su



na niskim temperaturama. Doprinos anharmonijskog efekta<sup>29</sup>, koji raste sa temperaturom, na visokim temperaturama daleko prevazilazi uticaj fononskog ograničenja. Osim toga, pomeraj ka višim učestanostima, koji potiče od samog ograničenja ima slične vrednosti (oko  $1.8 \text{ cm}^{-1}$ ) na svim posmatranim temperaturama (Slika 2.31(a)), dok se doprinos ograničenja asimetričnom širenju ramanskog  $E_g$  moda neznatno menja sa promenom temperature (Slika 2.31(b)). Najveće širenje ovog moda, koje potiče samo od fononskog ograničenja, događa se na temperaturi 260 K i ono može biti posledica pojave nestehiometrije u materijalu, usled ozračivanja laserom u vakuumu. Sa druge strane, ovo širenje je manje na višim temperaturama zbog uspostavljanja stehiometrije usled ozračivanja u vazduhu.



Slika 2.31. Doprinos fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta pomeranju (a) i promeni širine (b) ramanskog  $E_g$  moda na različitim temperaturama.

Na osnovu prikazanih rezultata, može se zaključiti da zanemarivanje anharmonijskog uticaja na  $E_g$  ramanski mod, čak i na sobnoj temperaturi, vodi ka velikom odstupanju rezultata MFO od eksperimentalnih i značajnih razlika u parametrima modela kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, koje su prisutne u literaturi [89, 90, 92].

Doprinos trofononskih anharmonijskih procesa pomeranju i širini ramanskog  $E_g$  moda za različite veličine nanočestica kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, na osnovu temperaturske zavisnosti ramanskih spektara, analizirali su Zhu i saradnici [92]. U

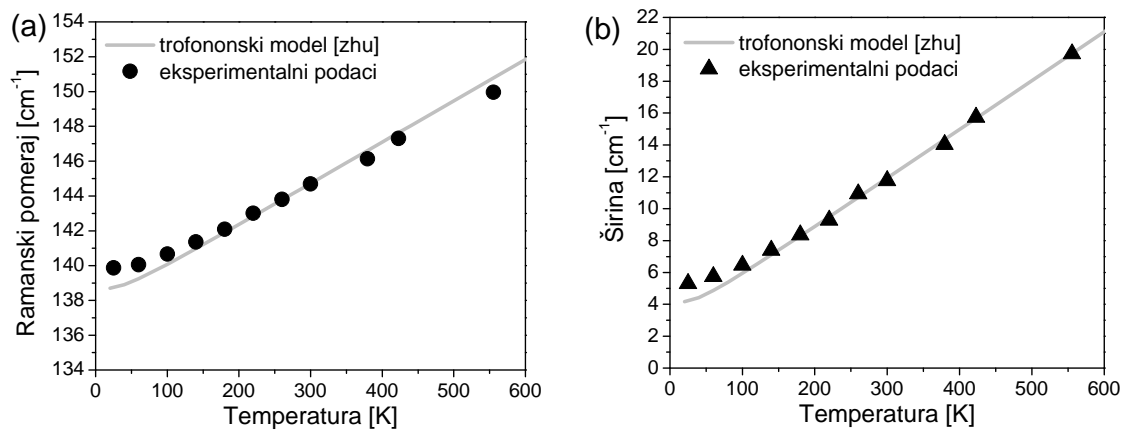
<sup>29</sup> Treba imati u vidu da relativno mali deo širenja ( $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$ ) pripisan anharmonijskom efektu može poticati od drugih tipova širenja koji ne zavise od temperaturski zavisne populacije fonona, kao npr. instrumentalno širenje moda i/ili neki drugi, unutrašnji uzroci [50].

skladu sa jednačinama (2.39), (2.40), (2.36) i (2.38), navedenim u Poglavlju 2.3.1.5, smatrajući da temperaturni nezavisni parametri  $\omega_1$  i  $\Gamma_1$  obuhvataju i efekte fononskog ograničenja. Oni su pokazali da se sparivanje fonona pojačava u anatas  $\text{TiO}_2$  nanokristalima u poređenju sa odgovarajućim kristalom i dali parametre trofononskog procesa za pojedine veličine nanočestice. Na Slici 2.32, položaji i širine ramanskog  $E_g$  moda, direktno očitani sa eksperimentalnih spektara za uzorak TIS49, upoređeni sa odgovarajućim podacima dobijenim primenom anharmonijskog modela, uzimajući u obzir samo trofononske procese [50, 92]. Vrednosti anharmonijskih parametara, koje odgovaraju nanoprahu sa veličinom čestice 12.7 nm, preuzete su iz ref. [92]:  $\omega_1=137.5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1=1.18 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_2=0$ ,  $\Gamma_1=2.62 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_1=1.52 \text{ cm}^{-1}$  i  $B_2=0$ , pri čemu oznake parametara odgovaraju anharmonijskim popravkama odgovaraju gore navedenim jednačinama. Dobro slaganje eksperimentalnih i računatih podataka na Slici 2.32 dobijeno je u temperaturnom opsegu od 150 do 300 K, dok izvan ovog opsega postoji izvesno odstupanje, koje se može pripisati kako uticaju fononskog ograničenja, tako i uticaju četvorofononskih procesa.

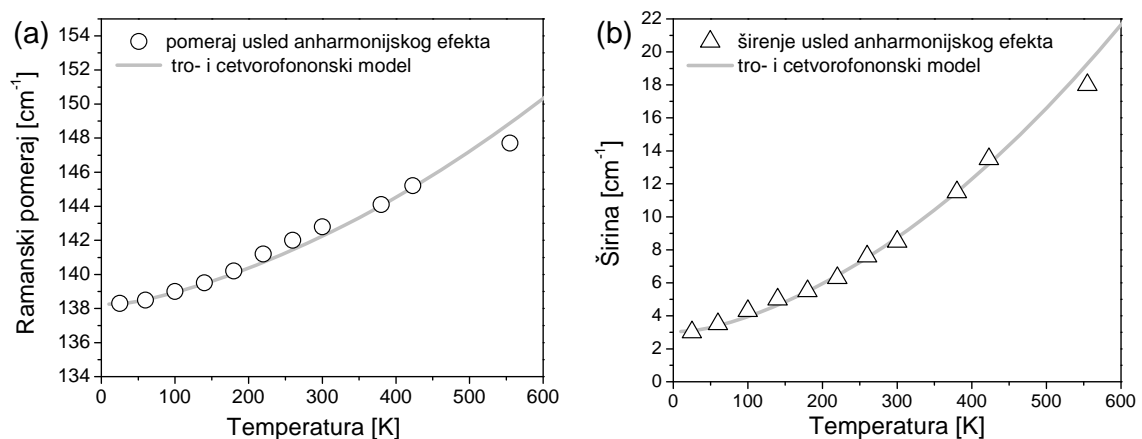
Popović i saradnici [125] su pri modelovanju anharmonijskog efekta kod polikristalnog anatas  $\text{TiO}_2$  i komercijalnog anatas nanopraha dimenzije nanočestice oko 5 nm, dobili dobro slaganje teorijske krive sa eksperimentalno dobijenom temperaturnom zavisnošću učestanosti ramanskog  $E_g$  moda, tako što su, pored trofononskog, uzeli u obzir i četvorofononski proces. Pri tome su zaključili da su anharmonijski parametri  $A_1$  i  $A_2$  prema jednačinama (2.34) i (2.36), kao i odnos  $A_2/A_1$ , veći u nanokristalnom nego u polikristalnom  $\text{TiO}_2$ , što pokazuje da je uticaj četvorofononskog procesa izraženiji u nanokristalnoj fazi.

Na Slici 2.33. prikazan doprinos anharmonijskog efekta pomeranju i širenju ramanskog  $E_g$  moda, bez doprinosa fononskog ograničenja. U modelovanje ovog efekta, pored trofononskog, morao je biti uključen i četvorofononski proces, prema jednačinama (2.34, 2.36-38). Parametri koji su korišćeni u ovom proračunu su:  $\omega_0=137.8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_1=0.42 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_2=0.03 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\Gamma_0=2.55 \text{ cm}^{-1}$ ,  $B_1=0.45 \text{ cm}^{-1}$  i  $B_2=0.055 \text{ cm}^{-1}$ , pri čemu ne treba izgubiti iz vida da parametri  $\omega_0$  i  $\Gamma_0$  ne obuhvataju efekte fononskog ograničenja.

Ova analiza, izvedena uz pomoć MFO, pokazuje da, za razliku od anharmonijskog efekta u anatas TiO<sub>2</sub> monokristalu, gde je zavisnost pomeranja i širenja ramanskog  $E_g$  moda gotovo linearna [92] i može biti modelovana samo trofononskim procesima, kod anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova moraju biti uzeti u obzir i četvorofononski procesi, kako bi se dobilo bolje slaganje između eksperimentalnih i modelovanih rezultata u širem temperaturskom opsegu. Uticaj četvorofononskog procesa, koji se procenjuje na osnovu odnosa anharmonijskih parametara četvorofononskog i trofononskog procesa [82], u slučaju nanopraha TIS49 je ipak relativno mali ( $A_2/A_1=0.071$  i  $B_2/B_1=0.122$ ).



Slika 2.32. Eksperimentalna zavisnost položaja (a) i širine (b) ramanskog  $E_g$  moda na različitim temperaturama u poređenju sa odgovarajućim podacima računatim primenom trofononske popravke anharmonijskog efekta [92].



Slika 2.33. Eksperimentalna zavisnost pomeraja (a) i širine (b) ramanskog  $E_g$  moda usled anharmonijskog efekta na različitim temperaturama u poređenju sa odgovarajućim podacima računatim primenom trofononske i četvorofononske popravke.

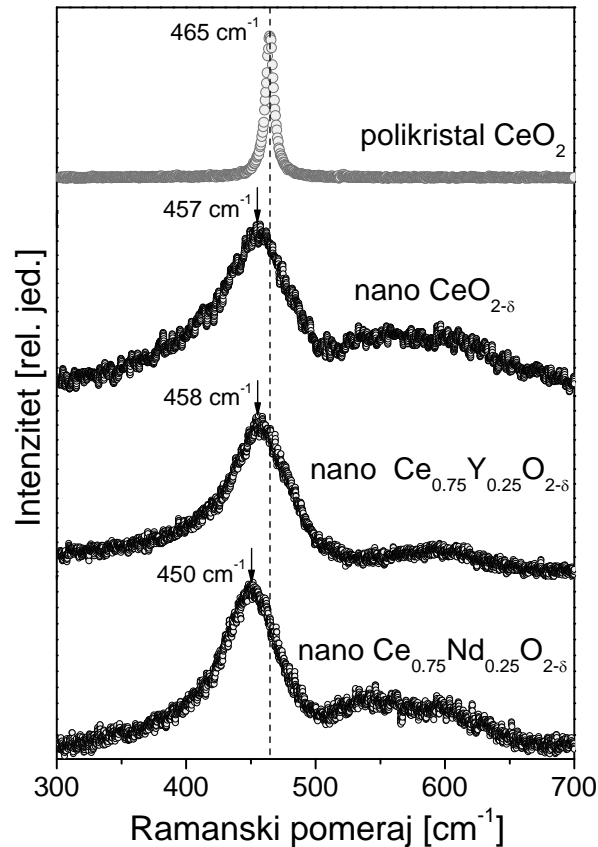
## 2.5. Ramanski spektri CeO<sub>2</sub> i Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoprahova

Ramanska merenja čistog i dopiranog cerijum dioksida izvedena su u geometriji unazad, pomoću plave linije Ar<sup>+</sup> lasera talasne dužine 488 nm. Korišćeni su Jobin-Yvon U1000 dvostruki monohromator i fotomultiplikator kao detektor (videti Poglavlje 2.2). Da bi se izbeglo zagrevanje uzoraka, korišćen je cilindrični fokus, sa izlaznom snagom laserskog zračenja manjom od 100 mW. Dobijeni eksperimentalni spektri CeO<sub>2</sub> polikristala i CeO<sub>2-δ</sub> nanopraha, kao i dopiranih Ce<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> i Ce<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoprahova prikazani su na Slici 2.34.

Monokristal CeO<sub>2</sub> ima trostruko degenerisani Raman aktivni mod simetričnog oblika, na ~465 cm<sup>-1</sup>, širine 9-10 cm<sup>-1</sup>, koji se manifestuje kao simetrična dišuća vibracija, u kojoj se kreću samo kiseonikovi joni, koji okružuju Ce<sup>4+</sup> katjon [56, 67]. U nanokristalnom CeO<sub>2-δ</sub> ovaj mod je registrovan na 457 cm<sup>-1</sup>, uz znatno veći pomeraj ka nižim učestanostima (crveni pomeraj), nego što pokazuju drugi autori [105, 126]. Širina ovog moda iznosi oko 57 cm<sup>-1</sup> uz izraženu asimetriju ka nižim učestanostima. Slično ponašanje ovaj mod pokazuje i kod dopiranih uzoraka.

Nekoliko faktora, kao što su fononsko ograničenje, naprezanje, nehomogena distribucija čestice, defekti i nestehiometrija doprinose promeni položaja i širine ramanskog F<sub>2g</sub> moda kod čistog i dopiranih CeO<sub>2-δ</sub> nanoprahova. Imajući to u vidu, detaljna analiza ponašanja ovog moda primenom MFO biće prikazana u sledećem poglavlju.

Pored F<sub>2g</sub> moda, u prikazanim ramanskim spektrima CeO<sub>2</sub> nanoprahova registrovana je i pojava dodatnih modova, na ~599 cm<sup>-1</sup> u čistom CeO<sub>2</sub> i na ~556 i 600 cm<sup>-1</sup> u Ce<sub>0.75</sub>Y<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub>, odnosno ~540 i 599 cm<sup>-1</sup> u Ce<sub>0.75</sub>Nd<sub>0.25</sub>O<sub>2-δ</sub> nanoprahu. Prisustvo ovih modova posledica je pojave kiseoničnih vakancija, koje potiču od nestehiometrije i dopiranja. Njihovo ponašanje u zavisnosti od dopiranja takođe će biti razmatrano u poglavljima koja slede.

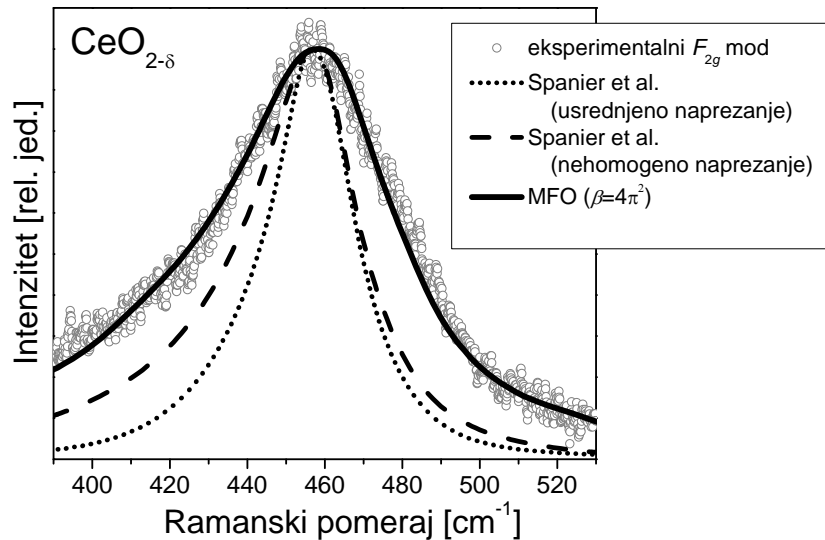


Slika 2.34. Eksperimentalni ramanski spektri  $\text{CeO}_2$  polikristala,  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanopraha i dopiranih  $\text{Ce}_{0.75}\text{Y}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$  i  $\text{Ce}_{0.75}\text{Nd}_{0.25}\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova.

### 2.5.1. Primena MFO na ramanski spektar $\text{CeO}_2$ nanopraha

Kod nanomaterijala se uticaj fonona izvan centra BZ na ramanski spektar povećava sa smanjivanjem dimenzije nanočestice i manifestuje kroz pomeranje i asimetrično širenje moda, što je detaljno analizirano kroz primenu fenomenološkog MFO u Poglavlju 2.3. Promena parametara kristalne rešetke sa veličinom nanočestice zahteva uvođenje nehomogenog naprezanja u MFO preko distribucije dimenzije nanočestice, kako je opisano u Poglavlju 2.3.1.4, što dodatno utiče na položaj i širinu modelovanog ramanskog spektra. Parametri rešetke  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanopraha usled efekata mikronaprezanja veći su od odgovarajućih vrednosti u kristalu i njihova zavisnost od dimenzije nanočestice prikazana je na Slici 2.16 u Poglavlju 2.3.1.4 [50, 105]. Zbog toga, kod analize ramanskog  $F_{2g}$  moda kod  $\text{CeO}_2$  nanopraha, jednostavan MFO, koji su

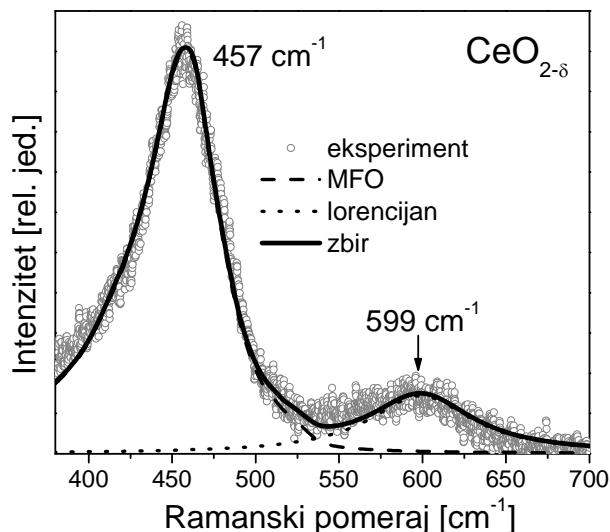
predložili Campbell i Fauchet [50], ne može dovoljno dobro da opiše eksperimentalne ramanske spektre dobijene kod  $\text{CeO}_2$  nanoprahova (videti npr. Sliku 2.12(a)).



Slika 2.35. Eksperimentalni ramanski  $F_{2g}$  mod  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanoprahova sa rezultatima dobijenih primenom Spanier-ovog [50] modela, kao i MFO sa nehomogenim unutrašnjim naprežanjem.

Prema Spanieru i saradnicima [50] naprežanje unutar svake nanočestice smatra se uniformnim i uvodi se u MFO na već opisan način, preko jednačina (2.31) i (2.32). Na Slici 2.35. prikazani su rezultati ovako definisanog MFO, gde je ramanski  $F_{2g}$  mod modelovan primenom MFO na dva načina: uz pretpostavku uniformne distribucije nanočestice - odnosno usrednjelog naprežanja (Slika 2.18(a)), kao i uvodeći u MFO Gauss-ovu distribuciju dimenzija nanočestica, tj. nehomogeno naprežanje u materijalu (2.18(b)). Međutim, bez obzira na ova poboljšanja, direktna primena Spanier-ovog modela ne daje dovoljno dobro slaganje sa eksperimentalnim spektrom  $\text{CeO}_2$  nanoprahova, kako je prikazano na Slici 2.35. Naime, iako je za srednju veličinu čestice  $L_0=7$  nm postignuto dobro slaganje između eksperimentalnog i modelovanog spektra kada se radi o položaju moda, širina eksperimentalno dobijenog moda mnogo je veća od modelovane. Pre svega, pokazalo se da je jačina fononskog ograničenja  $\beta=2\pi^2$ , koje koriste Spanier i saradnici, neodgovarajuća. Dobro slaganje eksperimentalnog i modelovanog spektra ovog  $\text{CeO}_2$  nanoprahova dobija se primenom većeg faktora ograničenja  $\beta=4\pi^2$  [93], kako je i prikazano na Slici 2.35. Pri tome je korišćena

simetrična Gauss-ova distribucija dimenzije nanočestice sa srednjom vrednošću  $L_0=7$  nm, ali sa izmenjenom širinom  $w=0.52L_0$ . Fononske disperzije  $F_{2g}$  moda,  $\omega_l(q)$ , modelovane su polinomskim funkcijama petog reda, po pravcima  $\Delta, \Sigma$  i  $\Lambda$ , uz pretpostavku sferne BZ, na način opisan u Poglavlju 2.3.1.2. Nehomogeno naprezanje modelovano je prema jednačinama (2.29) i (2.30) i odgovarajućim podacima datim u Poglavlju 2.3.1.4.



Slika 2.36. Eksperimentalni ramanski spektar CeO<sub>2-δ</sub> nanopraha modelovan zbirom  $F_{2g}$  moda računatog pomoću MFO i dodatnog moda na  $\sim 599$  cm<sup>-1</sup> fitovanog lorencijanom.

Kao što smo već rekli, pored opisanog  $F_{2g}$  moda na 457 cm<sup>-1</sup>, u ramanskom spektru čistog CeO<sub>2-δ</sub> nanopraha javlja se i jedan dodatni mod na oko 599 cm<sup>-1</sup>. Zbog toga je ovaj ramanski spektar prikazan na Slici 2.36. modelovan kao zbir  $F_{2g}$  moda dobijenog primenom MFO sa nehomogenim naprezanjem (kao na Slici 2.35.) i lorencijana, koji odgovara dodatnom ramanskom modu, sa sledećim parametrima:  $\omega_d=599$  cm<sup>-1</sup> i  $w_d=75$  cm<sup>-1</sup>. Dodatni mod može se pripisati ramanskom spektru drugog reda i povezan je sa prisustvom sopstvenih kiseoničnih vakancija u CeO<sub>2-δ</sub> [56, 126]. Pojava ovog moda je u skladu sa viđenjem koje daju Tsunekawa i saradnici [65, 107], koji su uočili da do širenja kristalne rešetke u nanokristalnom CeO<sub>2</sub> dolazi usled povećanja koncentracije kiseoničnih vakancija i prisustva Ce<sup>3+</sup> jona. Ovo širenje je posledica gubitka kiseonika sa površine CeO<sub>2</sub> čestica, odnosno pojave tzv. *svojstvenih*

ili *unutrašnjih*  $O^{2-}$  vakancija, koje potiču od povećane nestehiometrije u nanokristalnim  $CeO_2$  nanoprahovima sa smanjenjem dimenzije kristalita <sup>30</sup>.

### 2.5.2. Primena MFO na ramanski spektar

#### $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$ nanoprahova

Ramanski spektri prvog reda (na sobnoj temperaturi) nanokristalnog  $CeO_2$  dopiranog itrijumom ( $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$ ) i neodimijumom ( $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$ ), prikazani na Slici 2.37, imaju izražen  $F_{2g}$  mod, koji odgovara fluoritnoj strukturi  $CeO_2$  [55, 67]. Ovaj mod je, u odnosu na čist nanokristalni  $CeO_2$ , pomeren ka višim, odnosno nižim učestanostima, u skladu sa veličinom jonskog radijusa dopanta, Y, odnosno Nd. Na Slici 2.37 prikazani su eksperimentalni spektri ovih čvrstih rastvora, sa koncentracijama Y(Nd) dopanta  $x$  od 10, 15, 20 i 25%. Pored  $F_{2g}$  moda, u ramanskim spektrima se javljaju još dva dodatna moda, čije će poreklo biti posebno analizirano.

Pri modelovanju ramanskih spektara čvrstih rastvora  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) korišćen je isti metod kao i u slučaju  $CeO_{2-\delta}$  nanopraha, s tim što je u model uključena kontrakcija, odnosno dilatacija rešetke u zavisnosti od dopanta, u skladu sa promenom parametra rešetke dopiranih uzoraka prema Vegardovom zakonu, prikazanom u Poglavlju 1.2.3.2 na Slici 1.15(b). Modelovani spektri su dobijeni kao zbir  $F_{2g}$  moda modelovanog primenom MFO sa nehomogenim unutrašnjim naprezanjem i odgovarajućih lorencijana za dodatne modove. U MFO su korišćeni isti parametri kao u slučaju čistog  $CeO_{2-\delta}$  nanopraha, sa različitim širinama ( $w$ ) simetrične Gauss-ove raspodele, koje su označene na Slici 2.37.

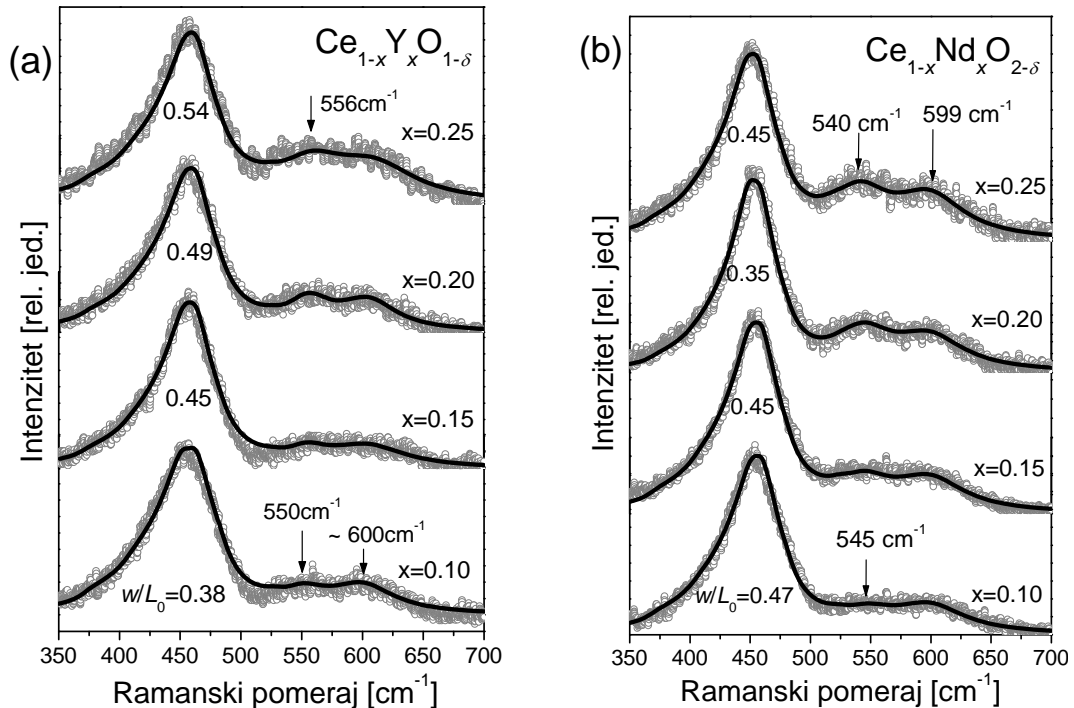
Kao što je pomenuto, u ramanskim spektrima ovih materijala na sobnoj temperaturi pojavljuju se dva dodatna moda. Prvi mod, koji se nalazi na  $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$ , zapažen je i u čistom  $CeO_{2-\delta}$  nanoprahu [93, 126] i pripisuje se defektima kristalne rešetke u vidu kiseoničnih vakancija [56, 128]. To su tzv. *sopstvene* ili *unutrašnje*  $O^{2-}$  vakancije, koje potiču od povećane nestehiometrije u  $CeO_{2-\delta}$  nanoprahovima. U

---

<sup>30</sup> Wu [127] i saradnici delimično su potvrdili ove pretpostavke, ukazujući na neuniformnu distribuciju  $Ce^{3+}$  i  $Ce^{4+}$  jona sa pripadajućim kiseoničnim vakancijama, koja se može u prvoj aproksimaciji predstaviti strukturom  $CeO_2(Ce^{4+})$  koju okružuje ljuska  $CeO_{1.5}(Ce^{3+})$ .



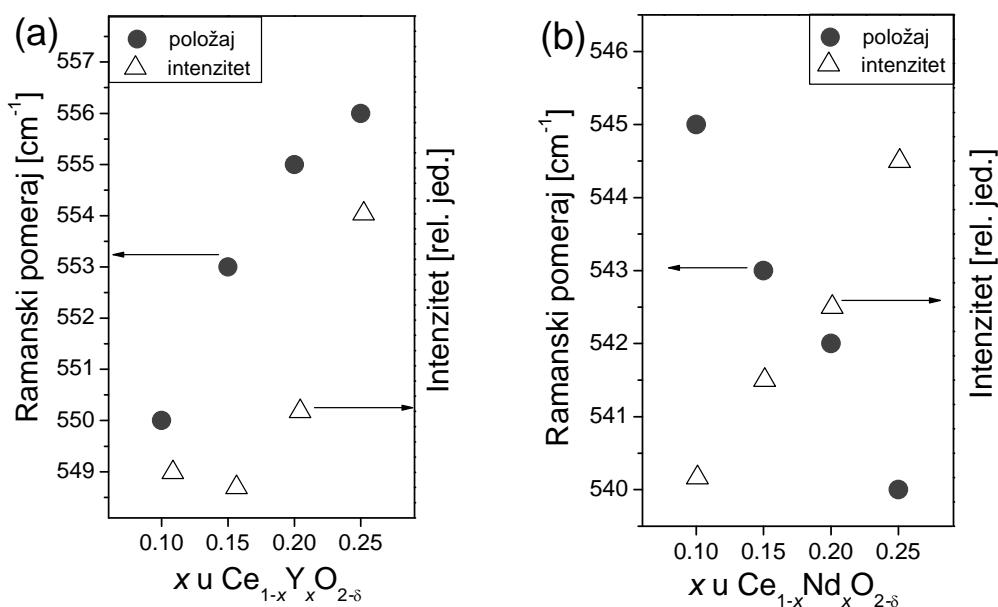
uzorcima dopiranim Y(Nd) ovaj mod se nalazi na gotovo istom mestu, a njegov intenzitet se ne menja mnogo sa stepenom dopiranja, kako je i prikazano na Slici 2.37.



Slika 2.37. Ramanski spektri čvrstih rastvora  $Ce_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$  (a) i  $Ce_{1-x}Nd_xO_{2-\delta}$  (b) sa koncentracijama dopanata  $0.10 \leq x \leq 0.25$ , zajedno sa modelovanim spektrima. Najintenzivniji ramanski modovi izračunati su primenom MFO sa nehomogenim naprežanjem, a dodatni modovi koji potiču od defekata lorencijanima.

U spektrima obe serije dopiranih uzoraka pojavljuje se još jedan mod na visokofrekventnoj strani  $F_{2g}$  moda, čiji intenzitet raste sa porastom koncentracije dopanta. Položaj ovog moda u Y-dopiranim uzorcima kreće se od  $\sim 550$  do  $556 cm^{-1}$  sa porastom koncentracije Y. Kod uzoraka dopiranih Nd, sa porastom koncentracije Nd, njegov položaj se pomera na suprotnu stranu, tj. od  $\sim 545$  ka  $540 cm^{-1}$ . Na Slici 2.38 prikazani su intenziteti i položaji ovog moda u  $Y^{3+}$  i  $Nd^{3+}$  dopiranim uzorcima u funkciji koncentracije dopanta  $x$ . Ovaj mod su u kristalu  $CeO_2$  dopiranom Y već registrovali Nakajima i saradnici [55], koji su uočili njegovo pomeranje od  $540$  do  $560 cm^{-1}$  pri varijaciji koncentracije dopanta  $0.09 \leq x \leq 0.18$ . Poreklo ovog moda pripisano je prisustvu defekata, koji, osim jona dopanta, sadrže i  $O^{2-}$  vakancije i njihova pozicija se menja u različitom atomskom okruženju. Naime, u ovakvim sistemima vibracijska stanja

defekata u mnogome zavise od lokalnog okruženja vakancija tj. od toga da li su najbliži susedi vakancije metalni joni (tzv.  $M_4O_v$ - kompleks), kiseonični joni (tzv.  $O_6O_v$ - kompleks) ili neka linearna kombinacija, kao što je prikazano na Slici 1.11 u Poglavlju 1.3.1.



Slika 2.38. Promena položaja i intenziteta dodatnog ramanskog moda u  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) (a) i  $\text{Ce}_{1-x}\text{Nd}_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $0.1 \leq x \leq 0.25$ ) (b) nanoprahovima.

Pojava vakancije na mestu  $\text{O}^{2-}$  jona dovodi do promene međuatomskih sila između okolnih jona. To dovodi do promene ravnotežnih položaja jona u blizini vakancije i do promene simetrije, tj. promene vibracijskih stanja. Zbog toga se očekuje da se vibracijska svojstva defektnih stanja, koja se mogu razložiti na prostor koji sadrži vakanciju i na onaj koji je ne sadrži (Slika 1.12(b) i (c)), razlikuju od defektnih stanja koja se ne mogu razložiti na ovaj način (Slika 1.12(d)). Odavde sledi i da promena vibracijskih stanja utiče na intenzitet i položaj ramanskih modova koji odgovaraju kiseoničnim vakancijama.

Lin i saradnici [128] su uočili prisustvo ovog moda i u čvrstom rastvoru  $\text{CeO}_2$  dopiranog Nd, sa česticama nanometarskih dimenzija ( $\sim 7.2$  nm), ali nisu objašnjavali njegovo poreklo. Na osnovu rezultata koje daju Nakajima [55] i Lin [128] sa saradnicima, zaključeno je da u našim uzorcima  $\text{CeO}_2$  nanoprahova dopiranih Y i Nd ovaj mod potiče od tzv. *uvedenih* vakancija, kada se  $\text{Ce}^{4+}$  joni zamene trovalentnim Y(Nd). Različiti položaj ovog moda može se objasniti različitim defektnim stanjima, tj.

različitim lokalnim okruženjem vakancija. Kod Y-dopiranih uzoraka defektna stanja su takva da su najbliži susedi kiseoničnoj vakanciji joni dopanta (defektno stanje dato na Slici 1.14(d)). Ovo potvrđuju i novija EXAFS (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*) merenja na cerijumovim jedinjenjima dopiranim sa  $Y^{3+}$  jonima [129], koja su pokazala da  $Y^{3+}$  joni imaju jaku tendenciju da se grupišu, formirajući tako bogat klaster oko vakancije. Za razliku od Y-dopiranih uzoraka, kod Nd-dopiranih uzoraka defektno stanje se najverovatnije može razložiti na prostor koji sadrži vakanciju i na onaj koji je nema, kako je ilustrovano na Slici 1.14(b) i (c).

Imajući u vidu ranije pominjane rezultate drugih autora, može se zaključiti da je pojava novog moda u Y(Nd) dopiranim  $CeO_2$  nanostrukturama povezana sa kiseoničnim vakancijama, koje nastaju u fluoritnoj rešetki radi očuvanja elektroneutralnosti, kada se  $Ce^{4+}$  joni zamenjuju trovalentnim katjonima  $Y^{3+}(Nd^{3+})$ . Različiti smer pomeranja ovog moda sa povećanjem koncentracije različitih dopanata u skladu je sa sabijanjem i širenjem kristalne rešetke do koga dolazi dopiranjem katjonima manjeg i većeg jonskog radijusa (kako je prikazano na Slici 1.15(b) u Poglavlju 1.2.3). Takođe se pretpostavlja da je položaj ovog moda povezan sa različitim tipom defekata, koji se javljaju u  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$  uzorcima, u zavisnosti od vrste dopanta. U uzorcima dopiranim irtijumom defekti obuhvataju  $O^{2-}$  vakanciju i dva katjona u najbližem susedstvu [69], dok se kod Nd dopiranih uzoraka defekti mogu razložiti na one sa  $O^{2-}$  vakancijama i bez njih [57].

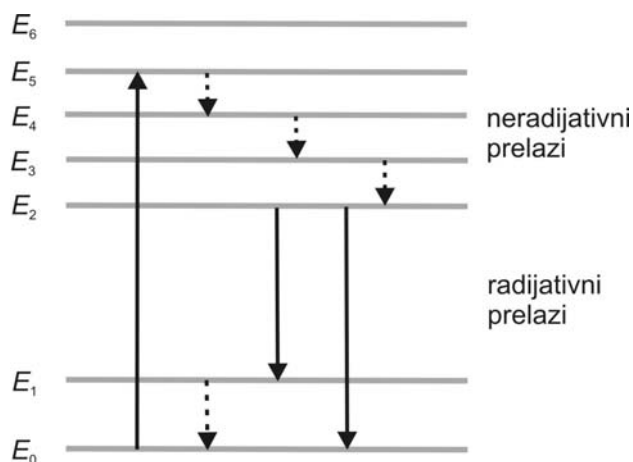
Sa druge strane, mod  $F_{2g}$ , čija učestanost je pridružena simetričnom "dišućem" modu  $CeO_8$  vibracijske jedinice, po pravilu bi trebalo da je osetljiv na bilo koji poremećaj kiseonične subrešetke [57]. Povećana koncentracija kiseoničnih vakancija po pravilu utiče na položaj, oblik i širinu ramanskog moda. Imajući u vidu asimetrično širenje  $F_{2g}$  moda, sa  $\sim 10\text{ cm}^{-1}$  karakterističnih za kristal na  $\sim 40\text{ cm}^{-1}$  za dopirani nanoprah, može se pretpostaviti da takvo širenje  $F_{2g}$  moda u  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$  čvrstim rastvorima mora poticati od visoke koncentracije kiseoničnih vakancija. Svi ovi rezultati potvrđuju sposobnost ramanske spektroskopije da uspešno identifikuje i razlikuje lokalno okruženje vakancija u fluoritnoj strukturi.

# 3. FOTOLUMINESCENTNA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA

## 3.1. Teorijske osnove fotoluminescentne spektroskopije

Uopšteno govoreći, luminescencija predstavlja emisiju elektromagnetnog zračenja, koja se kod neorganskih materijala obično odvija u vidljivoj ili bliskoj infracrvenoj oblasti. Luminescentna emisija uključuje radijativne prelaze između elektronskih energijskih nivoa i predstavlja karakteristiku datog materijala i temperature na kojoj se on nalazi [130]. Prelazi potiču od nekih pobuđenih elektronskih nivoa, pri čemu, nakon emisije fotona, elektron zauzme niži elektronski nivo. Kako intenzitet luminescencije zavisi od broja naseljenih pobuđenih stanja, veoma je bitno na koji način dolazi do pobuđivanja materijala. Ukoliko se materijal pobuđuje elektromagnetskim zračenjem, odnosno fotonima, rezultujuća emisija naziva se *fotoluminescencija* (FL).

Na Slici 3.1. prikazani su osnovni ekscitacioni i emisijski procesi. Osnovno stanje ima energiju  $E_0$  (i popunjeno je na niskim temperaturama, kada nema nikakvog mehanizma pobude), dok su  $E_1$  do  $E_5$  energije pobuđenih stanja. Proces ekscitacije odgovara prelasku iz osnovnog  $E_0$  u pobuđeno stanje  $E_5$ . Razmak između pojedinačnih stanja  $E_2 - E_5$  je mali, tako da se materijal iz najvišeg pobuđenog stanja  $E_5$  vraća u niža pobuđena stanja (do  $E_2$ ) kaskadnim *neradijativnim prelazima*, uz emisiju fonona, tj. oslobađajući energiju u vidu toplote [130], dok je *radijativni prelaz* praćen emisijom fotona i dešava se kada je razmak pobuđenog i susednog nivoa dovoljno veliki, kao npr. u slučaju procepa između nivoa  $E_2$  i  $E_1$  prikazanih na Slici 3.1.



Slika 3.1. Proces ekscitacije i luminescencija u hipotetičkom materijalu: šema elektronskih energijskih nivoa [130].

Telo koje emituje zračenje sastoji se od velikog broja atoma (jona), koji međusobno interaguju, što je mnogo složeniji sistem od izolovanih atoma. Zato energijski nivoi u čvrstom telu ne zavise samo od energijskih nivoa jona ili atoma koji ulaze u njegov sastav, već i od načina na koji se atomi ili joni kombinuju u datom materijalu. Pokazalo se da materijal, da bi emitovao FL spektar, treba da ima dovoljan energijski procep između dva susedna nivoa.

Neorganski luminescentni materijali su najčešće širokozonski poluprovodnici ili izolatori, koje karakterišu popunjena valentna i prazna provodna energijska zona, između kojih se nalazi zabranjena zona - energijski procep. Foton sa energijom jednakom ili većom od vrednosti energijskog procepa može ekscitovati valentni elektron kroz energijski procep u provodnu zonu. Apsorpcija se takođe javlja kada foton ekscituje elektron iz neutralnog donora u provodnu zonu ili iz valentne zone u neutralni akceptor, a moguće je indukovati i apsorpcioni prelaz iz valentne zone u jonizovani donor ili iz jonizovanog akceptora u provodnu zonu. Fotoluminescencija se javlja kada se elektron ekscitovan na neki od navedenih načina vraća u početno stanje. Ukoliko je ovaj proces praćen radijacijom, dolazi do emitovanja fotona, čija energija daje razliku između ekscitovanog i početnog stanja energija, a emisijski spektri pokazuju pikove povezane sa energijom svakog ekscitovanog nivoa. Pri tome treba imati u vidu da je rekombinacija neravnotežni proces, koji zahteva snabdevanje elektrona energijama koje su iznad ravnotežnih vrednosti.

Luminescencija kod *poluprovodnika* može biti u vidljivoj ili bliskoj infracrvenoj oblasti spektra, što prvenstveno zavisi od širine energijskog procepa, ali i od energije elektronskih nivoa, koji mogu da se nalaze unutar energijskog procepa, a indukovani su prisustvom defekata u materijalu. Kod *izolatora*, energijski procep odgovara energiji fotona iz ultraljubičastog dela spektra, tako da se luminescencija kod čistih izolatora ne očekuje u vidljivoj oblasti. Međutim, atomi nečistoća i defekti uvek su prisutni u materijalu, tako da se i u izolatorima, kao i u poluprovodnicima, mogu formirati elektronski nivoi odvojeni procepom čija širina odgovara energiji fotona vidljive svetlosti [130].

U uređajima za merenje fotoluminescencije izvor zračenja može biti bilo koji laser, čija energija fotona premašuje energijski procep ispitivanog materijala ili procep između elektronskih nivoa unutar energijskog procepa indukovanih prisustvom defekata u materijalu. HeCd ili  $\text{Ar}^+$  gasni laseri zadovoljavaju ovaj kriterijum za većinu poluprovodnih materijala. FL merenja se mogu vršiti sa istim optičkim uređenjem kao za ramanska merenja, mada se kod FL merenja najčešće koriste monohromatori sa jednom rešetkom, dok se kod merenja ramanskih signala, zbog potrebe za većom linearnom disperzijom, koriste monohromatori sa dve ili tri rešetke. Princip rada uređaja je sledeći: svetlosni zrak iz izvora pada na uzorak (u kriostatu, ukoliko se vrše merenja na niskim temperaturama), a zatim se FL signal fokusira na ulaz u monohromator. Monohromator bira talasne dužine koje se registruju detektorskim sistemom. FL spektri su znatno bolji na temperaturi nižoj od sobne - hlađenjem se dobijaju oštiri i prepoznatljiviji pikovi.

FL spektri predstavljeni u ovom radu dobijeni su primenom ramanske aparature prikazane na Slici 2.5 u Poglavlju 2.2, u istoj optičkoj konfiguraciji kao i kod ramanskih merenja. Razlike između FL i ramanskih merenja odnose se samo na postupak prikupljanja eksperimentalnih podataka i njihovu interpretaciju. Zbog velike širine FL pikova, FL merenja se vrše u mnogo većem opsegu učestanosti i sa znatno manjom rezolucijom nego ramanska. Pri tome, s obzirom na veliki intenzitet FL signala, nije potrebno višestruko skeniranje i usrednjavanje dobijenih spektara. U interpretaciji rezultata mora se voditi računa o činjenici da se ramanski pomeraj  $\omega$  određuje u odnosu na energiju  $E_L$  odgovarajuće linije pobudnog lasera. Zbog toga se merenje FL vrši u apsolutnim, a ne raletivnim jedinicama.

### 3.1.1. Fotoluminescencija u niskodimenzionim sistemima

Fotoluminescentna spektroskopija, kao važna nedestruktivna tehnika, omogućava dobijanje velikog broja informacija o materijalima. To je jedna od najkorisnijih optičkih metoda za karakterizaciju elektronske strukture, optičkih i fotoelektričnih svojstava materijala. Budući da je direktno povezana sa elektronskom strukturom i prelazima, FL spektroskopija predstavlja važnu dopunu spektroskopskim metodama, koje se oslanjaju na vibracije kristalne rešetke (kao što su ramanska i IC spektroskopija) [73, 131].

Kada su u pitanju nanomaterijali, FL spektroskopija daje važan doprinos pri izučavanju stepena kristaličnosti i naprezanja u materijalu, kompozicije i stehiometrije, optičkih svojstava i dimenzija nanomaterijala. Optička svojstva nanostrukturnih materijala razlikuju se u velikoj meri od svojstava kristala i amorfni materijala. Nanostrukturni materijali po pravilu pokazuju drugačija optička svojstva, zahvaljujući nanometarskim dimenzijama čestica i pojavi defekata i nečistoća, kao i izmenjenim simetrijskim uslovima [132].

Razlike u ponašanju elektrona u kristalnim i niskodimenzionim poluprovodnicima nastaju usled razlike u gustini stanja elektrona<sup>31</sup>. U poluprovodnim kristalima elektroni u valentnoj zoni apsorbuju fotone i prelaze u provodnu zonu, ostavljajući šupljinu u valentnoj zoni. Ovaj proces se javlja kada je ispunjen uslov  $\hbar\omega \geq E_g$ , gde je  $E_g$  širina energijskog procepa poluprovodnika, a  $\omega$  učestanost upadnog fotona. Neki od ovih ekscitovanih elektrona gube energiju putem neradijativnih prelaza i tada je moguće da sa dna provodne zone elektron pređe u šupljinu u valentnoj zoni putem radijativnog prelaza. Zbog toga se u FL spektru obično vide najniži energijski nivoi i učestanost emitovane FL je  $\omega_{FL} < \omega$ . Na taj način FL spektar poluprovodnog kristala u opštem slučaju odgovara njegovom energijskom procepu [73]. U niskodimenzionim sistemima, usled kvantizacije energijskih nivoa u provodnoj i valentnoj zoni po pravilu dolazi do povećanja energijskog procepa. Kako učestanost FL emisije odgovara prelazu ekscitovanih elektrona iz najnižeg stanja u provodnoj zoni u

---

<sup>31</sup> Na primer, gustina stanja elektrona,  $N(E)$ , u zapreminskom poluprovodniku (3D) ima kontinualnu zavisnost oblika  $N(E) \sim E^{1/2}$ , dok je u dvodimenzionim (2D) poluprovodnicima njena zavisnost u obliku *step* funkcije. U jednodimenzionim (1D) poluprovodničkim strukturama ona divergira sa energijom kao  $E^{-1/2}$ , dok je za 0D poluprovodnike *delta* funkcija energije [73].

najniže stanje u valentnoj zoni, FL pik u ovim sistemima pomenen je u odnosu na njegov položaj u kristalnim materijalima. Ovaj proces može biti direktan i indirektan, a karakteristična promena energijskog procepa sa smanjenjam veličine klastera može biti istražena na osnovu plavog pomeraja u položaju FL pika [73, 133]. Uz to se, kada je prečnik čestice veoma mali <sup>32</sup>, u nanomaterijalima može javiti fotoluminescencija, povezana sa ekscitonskim mehanizmom usled kvantnog fononskog ograničenja.

FL spektroskopija takođe daje informacije o gustini površinskih stanja preko promene intenziteta i širine spektra [135]. Površinska stanja su prouzrokovana prekidom periodičnog uređenja atoma, kao i prisustvom nečistoća na površini, čiji uticaj je, usled povećanja pokretljivosti elektrona i šupljina, dominantan čak i kada su prisutne u veoma malim količinama [130]. Ovaj efekat veoma je izražen kod nanostrukture zbog velikog odnosa površine i zapremine materijala. Pored toga, na graničnim površinama nanomaterijala javlja se mnogo veći broj visećih i nezasićenih veza nego u kristalnim materijalima, tako da usled prisustva defekata može doći i do formiranja nekih energijskih nivoa unutar energijskog procepa, usled čega se u FL spektrima nanomaterijala mogu pojaviti nove luminescentne trake. Ove FL trake mogu biti pobuđene i energijama fotona manjim od energije zabranjene zone.

## 3.2. Fotoluminescentni spektri anatas TiO<sub>2</sub>

FL spektroskopija je, kao veoma značajna tehnika, korišćena za proučavanje elektronske strukture, kao i optičkih, fotohemijskih i fotoelektričnih svojstava u rutilnoj i anatas fazi TiO<sub>2</sub> monokristala, tankih slojeva i polikristalnih prahova [136]. Istraživanja fotoluminescencije poslednjih godina rađena su i na TiO<sub>2</sub> nanokristalima, ali treba imati u vidu da FL procesi u TiO<sub>2</sub> nanokristalima još nisu u potpunosti razjašnjeni [131, 137].

Sekiya i saradnici [138-140] pokazali su da monokristal anatas TiO<sub>2</sub> ekscitovan energijom (3.4 eV) većom od energije zabranjene zone pokazuje široku luminescenciju na oko 2.3 eV. Oni su razložili ovaj FL spektar na 3 gausijana, koji odgovaraju

---

<sup>32</sup> Ekscitonski (Bohr-ov) radijus iznosi 1-10 nm. Kada bar jedna dimenzija nanomaterijala (nanočestice) postane uporediva sa ovim radijusom, tada ona ima značajan uticaj na elektronska, magnetska i optička svojstva materijala [134].



modovima na oko 1.95, 2.15 i 2.40 eV. Najniži FL mod na ~1.95 eV povezali su sa prisustvom kiseoničnih vakancija, mod na ~2.15 eV pripisali su relaksaciji samozarobljenih ekscitona (SZE)<sup>33</sup>, a za mod na ~2.40 eV pretpostavili su da potiče od ekscitona vezanih za delimično redukovani Ti jon. Za razliku od njih, Watanabe i saradnici [137, 142] su kod monokristalnog anatas TiO<sub>2</sub> registrovali FL mod pripisan radijativnoj rekombinaciji SZE na oko 2.3 eV. Na sličan način, Sildos i saradnici [143] su zaključili da ekscitacija monokristala i polikristalnog filma anatas TiO<sub>2</sub> do nivoa provodne zone dovodi do samozarobljavanja ekscitonskih stanja, što prouzrokuje dosta jaku SZE emisiju na oko 2.35 eV. FL mod koji potiče od SZE registrovan je i u anatas TiO<sub>2</sub> tankim filmovima na oko 2.3 eV [144], odnosno 2.4 eV [145]. Wakabayashi i saradnici [146] predložili su model ekscitaciono-relaksacionih procesa koji učestvuju u luminescenciji usled rekombinacije SZE u anatas TiO<sub>2</sub> monokristalu ekscitovanom energijom većom od energijskog procepa. Za razliku od ovih istraživanja, Forss i Schubnell [35] široku luminescentnu traku registrovanu između 2 i 3 eV pripisali su luminescenciji koja potiče od površinskih stanja u anatas TiO<sub>2</sub> prahu ekscitovanom energijom većom od  $E_g$ .

Luminescenciju anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha pobuđenu svetlošću energije bliske energijskom procepu istraživali su Zhu i Ding [147], koji su emisiju na oko 2.6 eV pripisali površinskim stanjima, dok su Ghosh i Adhikari [31] emisiju na oko 2.8 eV povezali sa prelazima elektrona iz provodne zone u šupljine zarobljenje na Ti<sup>3+</sup> intersticijama.

Sva do sada pomenuta istraživanja odnosila su se na ekscitaciju anatas TiO<sub>2</sub> svetlošću energije veće od širine energijskog procepa. Fotoluminescenciju pobuđenu vidljivom svetlošću sa energijom manjom od širine zabranjene zone kod nanokristalnog TiO<sub>2</sub> u anatas fazi ispitivali su Zhang i saradnici [131, 136]. Njihovi eksperimentalni rezultati ukazuju da je radijativna rekombinacija posredstvom lokalizovanih nivoa unutar zabranjene zone, povezanih sa površinskom defektima, odgovorna za pojavu vidljive FL emisije sa maksimumom između 2.15 i 2.29 eV.

Na osnovu do sada izloženih istraživanja može se zaključiti da luminescentni spektri anatas TiO<sub>2</sub> mogu poticati iz nekoliko izvora: (i) kiseoničnih vakancija, (ii) površinskih stanja i (iii) samozarobljenih ekscitona [148]. FL modovi vezani za ove

---

<sup>33</sup> *Self-trapped excitons* (STE). *Eksciton* je nestabilna električno neutralna čestica, koju čini par elektron-šupljina, a koja se može kretati kroz kristal i prenositi energiju [141].

processe mogu nastati kako pri ekscitaciji energijama fotona većim od energije zabranjene zone  $E_g$  (Slika 3.2), tako i kada je anatas  $\text{TiO}_2$  pobuđen vidljivom svetlošću energije manje od  $E_g$  (Slika 3.3). U ovom poglavlju biće više reči o svakom od ovih efekata, kao i o uslovima u kojima oni mogu doći do izražaja.

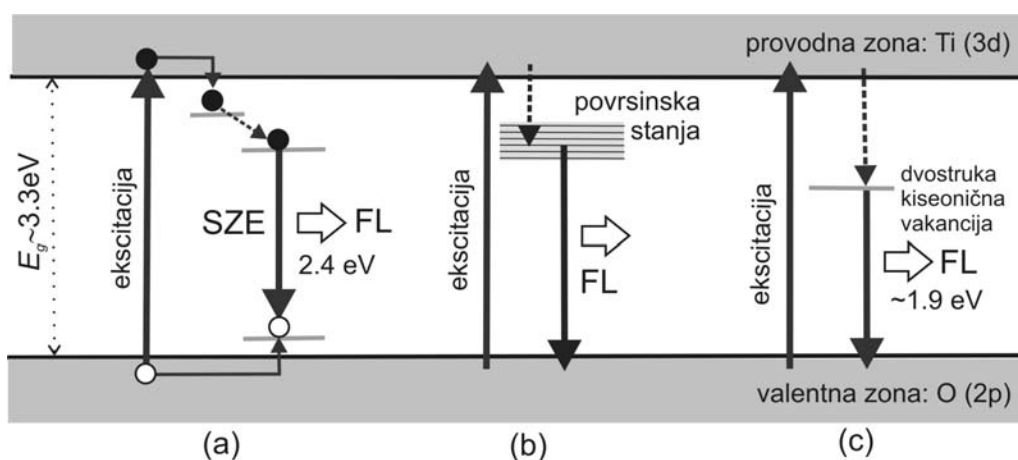
#### *Samozarobljeni ekscitoni*

Budući da i rutil i anatas imaju tetragonalne jedinične ćelije, dugo se verovalo da imaju ista elektronska svojstva, zbog čega je anatas  $\text{TiO}_2$  dugo bio zapostavljan u istraživanjima. Kako je prikazano u Poglavlju 1.1.1, različita koordinacija mreže  $\text{TiO}_6$  oktaedara karakterističnih za sve titatanate, iz koje proističe i različita gustina ovih materijala, predstavlja odlučujući faktor, koji doprinosi pojavi različitih uslova za lokalizovanje ekscitona, a samim tim, i različita fotoluminescentna svojstva [22, 149].

U skladu sa teorijom koju su izložili Toyozawa i saradnici [22, 150], ekscitaciju prate dva procesa – lokalizacija i delokalizacija ekscitona. U procesu lokalizacije pobuđeno stanje ima manju energiju ukoliko ostaje na mestu na kome je nastalo i karakteriše se energijom relaksacije kristalne rešetke ( $E_{RR}$ ). U procesu delokalizacije, pobuđeno stanje teži da snizi svoju energiju prelaskom u susedno stanje, formirajući tako ekscitonsku zonu širine  $2B$ , koja zavisi od koordinacionog broja  $\text{TiO}_6$  oktaedra [22] i energije potrebne za taj prelaz. Sistem tako snižava svoju energiju za iznos  $B$ . Ekscitoni su slobodni kada je zadovoljen uslov  $B > E_{RR}$ , što je slučaj kod rutila  $\text{TiO}_2$ . U suprotnom, kada je  $B < E_{RR}$ , dolazi do sparivanja ekscitona i fonona i samozarobljavanja ekscitona, što se dešava u anatas  $\text{TiO}_2$ . Ekscitonska zona obuhvata Ti  $3d$  nivo, i, kao i sama provodna zona, uža je kod anatas nego kod rutilne faze, čemu doprinose mnogi međusobno povezani razlozi, kao što su veća elementarna ćelija, manja gustina materijala, veća Ti-Ti udaljenost, niža simetrija  $\text{TiO}_6$  oktaedra koja dovodi do veće degeneracije i cepanja zone. Svi ovi razlozi doprinose favorizovanju procesa lokalizacije, odnosno samozarobljavanja ekscitona u anatas fazi  $\text{TiO}_2$  [22, 149].

Kao što je navedeno, u kristalima i tankim filmovima u anatas fazi, ekscitacija sa energijom većom od širine energijskog procepa prouzrokuje široku traku vidljive emisije, koja se upravo objašnjava radijativnom rekombinacijom SZE lokalizovanih unutar  $\text{TiO}_6$  oktaedra [22, 137-140, 142, 145, 149]. Karakteristična pojava za FL mod

koji potiče od SZE u anatas  $\text{TiO}_2$  je tzv. Stokes-ov pomeraj<sup>34</sup>, usled koga je energija, na kojoj se ovaj mod nalazi, za oko 0.9 eV manja od širine zabranjene zone, koja je za ovaj materijal procenjena iz merenja transmisije u ultraljubičastoj oblasti i iznosi oko 3.3 eV [22, 32, 137]. Mehanizam nastanka luminescencije usled rekombinacije direktno formiranog SZE<sup>35</sup> ilustrovan je na Slici 3.2(a) i uključuje ekscitaciju elektrona iz valentne zone preko energijskog procepa u provodnu zonu, sa formiranjem malog polarona<sup>36</sup>, koji, lokalizovan jakom interakcijom sa šupljinom, dovodi do formiranja SZE [146], čijom radijativnom rekombinacijom dolazi do FL emisije energije  $\sim 2.4$  eV.



Slika 3.2 Ilustracija FL mehanizama u anatas  $\text{TiO}_2$  pobuđenog energijom većom od  $E_g$ : proces radijativne rekombinacije koji uključuje SZE (a), površinska stanja (b) i dvostruke kiseonične vakancije (c).

#### *Lokalizovana površinska stanja*

Kod kristalnog  $\text{TiO}_2$  uočena je luminescencija sa spektralnom distribucijom ispod vrednosti energijskog procepa, što upućuje na to da se ona javlja na nivoima koji se nalaze unutar energijskog procepa [35]. Kao što je već rečeno, sa pojavom mnogo veće slobodne površine u nanomaterijalima, nego što je to slučaj u kristalima, dolazi do pojave mnogo različitih vrsta slobodnih i nezasićenih veza u nanomaterijalima, tj. defekata na površini i samim tim i nastanka novih energijskih stanja unutar zabranjene

<sup>34</sup> Stokes ov pomeraj definisan je kao razlika energije emisionog maksimuma i optičkog praga apsorpcije [22]

<sup>35</sup> Indirektno formiranje SZE obuhvata i određena zarobljena stanja neposredno iznad valentne zone [151].

<sup>36</sup> Mali polaron, kvazičestica koja obuhvata samozarobljeni elektron (lokalizovan u maloj oblasti čvrstog materijala, uporedivoj sa međuatomskim rastojanjem) i potencijal deformisane kristalne rešetke u kome je elektron zarobljen [141].

zone [132]. Kod ovih materijala FL procesi su blisko povezani sa stehiometrijom površine i vrstom površinskih stanja, tako da, uopšteno rečeno, postoje 2 mehanizma za relaksaciju elektrona zarobljenih u površinskim stanjima: jedan je radijativna rekombinacija iz površinskog stanja u valentnu zonu, a drugi je neradijativni raspad na nečistoćama rešetke i nestehiometrijskim slojevima na površini materijala [131, 132]. Popunjena valentna zona kod  $\text{TiO}_2$  u osnovi je zauzeta  $p$  elektronima kiseonika, a najniža provodna zona u većini formirana od titanijumskih  $3d$  orbitala [15, 137]. Ti atom na površini nanočestice, usled pojave kiseoničnih vakancija ili naprezanja u nanomaterijalu, može da pređe u stanje  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{2+}$  ili  $\text{Ti}^+$ . Tada dolazi do pojave više lokalizovanih energijskih nivoa, koji formiraju zonu unutar energijskog procepa, a dominantno potiču od Ti površinskih defekata i nalaze se neposredno ispod dna provodne zone [35, 140] i česta su pojava kod titanata koji formiraju  $\text{TiO}_6$  oktaedre ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$ ) [131]. Na Slici 3.2(b) prikazan je mehanizam nastajanja luminescencije posredstvom lokalizovanih površinskih stanja, koji uključuje ekscitaciju elektrona iz valentne zone preko energijskog procepa u provodnu zonu [35], praćenu neradijativnim prelazom na neki od lokalizovanih nivoa i radijativnim prelazom, odnosno FL emisijom energije oko 2.2 eV.

#### *Kiseonične vakancije*

Kao što je već rečeno, anatas  $\text{TiO}_2$  pripada grupi širokozonskih poluprovodnika i njegova električna provodnost može da se modifikuje dopiranjem, kao i promenom atomskog O/Ti odnosa [140].

Kiseonične vakancije dovode do značajnih promena u elektronskoj zonskoj strukturi i gustini stanja unutar zabranjene zone. U skladu sa tim, unutrašnji defekti u obliku kiseoničnih vakancija u većoj koncentraciji doprinose sužavanju energijskog procepa, povećanju broja nosilaca naelektrisanja i pojavi međuzona unutar zabranjene zone [36].

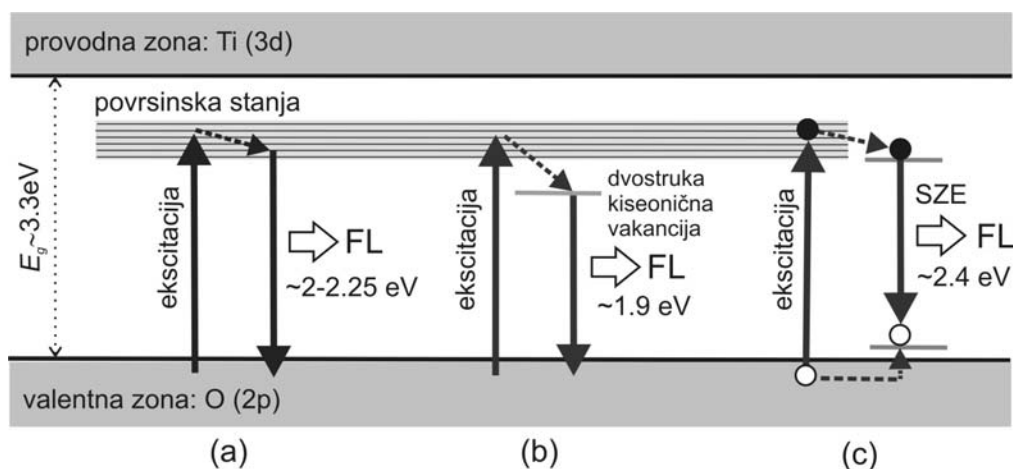
Kada je u pitanju lokacija energijskih nivoa unutar zabranjene zone, vezanih za kiseonične vakancije u  $\text{TiO}_2$ , razni autori daju različita tumačenja. Veliki broj autora se slaže, uz odgovarajuću ekspertimentalnu podršku, da su energijski nivoi kiseoničnih vakancija na sobnoj temperaturi locirani kao plitki nivoi unutar zabranjene zone na oko 0.7 do 0.9 eV ispod dna provodne zone [30, 32, 152, 153]. Da bi objasnio pojavu

optičkih prelaza sa energijama na oko 0.75 i 1.18 eV, Cronemeyer [30] uvodi pojam jednostrukih i dvostrukih kiseoničnih vakancija. Plitki nivoi mogu se povezati sa jednostrukim vakancijama, dok se dublji nivoi, vezani za dvostruke vakancije (tj. parovi vakancija) pojavljuju sa povećanjem koncentracije kiseoničnih vakancija u TiO<sub>2</sub>. Yu i Halley [29] takođe predviđaju postojanje jednostrukih i dvostrukih kiseoničnih vakancija u elementarnoj ćeliji TiO<sub>2</sub>, pri čemu jednostruke izazivaju izolovano stanje na ~0.7 eV ispod provodne zone, dok par vakancija formira dva odvojena nivoa (plitki na ~0.25 eV i duboki na oko ~1.2 eV), u zavisnosti od položaja vakancija u TiO<sub>6</sub> oktaedru. Pored toga, Takeda i saradnici [154] zaključuju da u uslovima velike koncentracije kiseoničnih vakancija, defekti povezani sa njima dovode do pojave novih energijskih nivoa na sredini zabranjene zone, koji mogu delovati kao rekombinacioni centri za fotogenerisane šupljine i elektrone. Međutim, treba imati u vidu da se većina opisanih rezultata odnosi na kristalne uzorke rutila, dok Lei sa saradnicima [148] za dva odvojena nivoa ispod dna provodne zone na oko 0.51 i 0.8 eV navodi da potiču od kiseoničnih vakancija kod kristalnog i nanokristalnog anatas TiO<sub>2</sub>.

Kako se energije plitkih nivoa u zabranjenoj zoni, koji delom potiču i od kiseoničnih vakancija, nalaze u opsegu energija površinskih stanja, to je i mehanizam nastanka luminescencije posredstvom ovih nivoa obuhvaćen procesom rekombinacije koji uključuje površinska stanja (Slika 3.2(b)). Na Slici 3.2(c) posebno je ilustrovan proces koji bi trebalo da odgovara radijativnoj rekombinaciji sa FL emisijom energije oko 1.9 eV, a uključuje energijski nivo koji se nalazi u sredini zabranjene zone, izazvan pojavom dvostrukih kiseoničnih vakancija.

Svi do sada opisani procesi odgovorni za FL u TiO<sub>2</sub> odvijaju se u uslovima ekscitacije energijom većom od  $E_g$ , koja uključuje ekscitaciju elektrona iz valentne u provodnu zonu (Slika 3.2). Za razliku od njih, fotoluminescencija, koja nastaje kao rezultat ekscitacije anatas TiO<sub>2</sub> vidljivom svetlošću energije manje od  $E_g$ , mora poticati od pobuđivanja nekih nivoa, koji su lokalizovani unutar energijskog procepa. Ovde je predložen model FL mehanizama, odgovornih za pojavu FL emisije kod anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova, koji je ilustrovan na Slici 3.3. On obuhvata već pomenute mehanizme FL emisije, koji potiču od površinskih stanja, dvostrukih kiseoničnih vakancija i SZE, s tim što se ekscitacija elektrona iz valentne zone ne odvija preko celog energijskog procepa,

već samo do nekog od nivoa lokalizovanih površinskih stanja u zavisnosti od energije fotona vidljive svetlosti.



Slika 3.3 Ilustracija FL mehanizama u TiO<sub>2</sub> nanoprahu eskcitovanom vidljivom svetlošću energije manje od  $E_g$ : proces radijativne rekombinacije, koji uključuje površinska stanja (a), dvostruke kiseonične vakancije (b) i SZE (c).

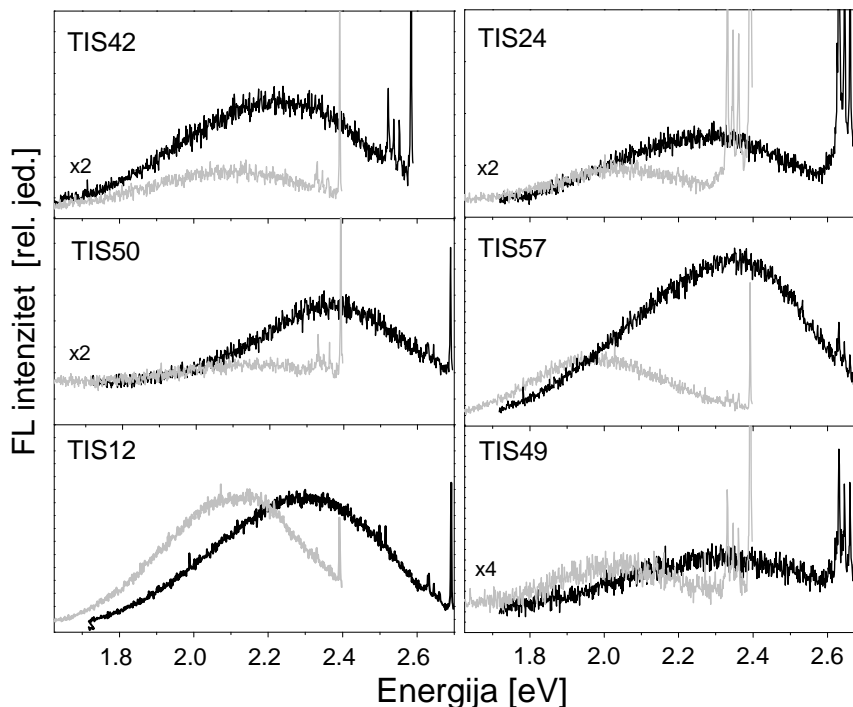
Kada su u pitanju navedeni uzroci FL emisije kod anatas TiO<sub>2</sub>, treba ipak imati u vidu i njihovu uslovnu klasifikaciju. Kiseonične vakancije, i same vid površinskih defekata, neraskidivo su vezane sa Ti defektima na površini materijala, koji čine većinu površinskih stanja, koja opet, pod odgovarajućim uslovima učestvuju u formiranju ekscitona i njihovom samozarobljavanju.

#### 3.2.1. Eksperimentalni FL spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova

U ovom poglavlju će biti detaljno opisani procesi, koji u anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahu pobuđenom energijom manjom od veličine energijskog procepa, dovode do pojave fotoluminescencije u vidljivom delu spektra. Takođe će biti razmotren uticaj energije i snage pobude, kao i temperature i nestehiometrije izazvane laserskim ozračivanjem u vakuumu, na položaj i intenzitet FL spektra anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova.

Fotoluminescentni spektri, prikazani u ovom poglavlju, ekscitovani su vidljivom svetlošću, pri čemu je korišćeno šest linija Ar<sup>+</sup> lasera sa energijama fotona između 2.41 i 2.71 eV. Gustina laserske snage na uzorku menjala se u intervalu od 0.05 do

0.8 W/cm<sup>2</sup>. FL spektri snimani su najpre na sobnoj temperaturi u vazduhu, a zatim i u vakuumu i na niskim temperaturama.



Slika 3.4. FL spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova pobuđeni laserskim linijama talasne dužine 2.41 eV, prikazani sivom linijom i 2.71 (2.60) eV, prikazani crnom linijom.

Na Slici 3.4. prikazani su FL spektri dobijeni na različitim anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahovima<sup>37</sup>. FL spektri ekscitovani su dvema linijama Ar<sup>+</sup> lasera talasne dužina 514.5 i 457.9 nm, odnosno energija 2.41 i 2.71 eV; uzorak TIS42 je, umesto linijom 457.9 nm, pobuđen linijom talasne dužine 476.5 nm (2.6 eV). Izlazna snaga lasera u svim slučajevima bila je relativno mala i iznosila je oko 5mW. Kao što se vidi na Slici 3.4, FL spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova ekscitovani vidljivom svetlošću navedenih energija sadrže široku FL traku sa maksimumom između 2.00 i 2.35 eV. Sa povećanjem energije pobude, kod svih uzoraka prisutno je značajno pomeranje maksimuma FL traka prema višim energijama. Takođe dolazi i do povećanja FL intenziteta kod većine uzoraka (izuzev TIS12 i TIS49). Pomeranje i promena intenziteta FL traka sa promenom energije pobude ukazuju da pri različitim energijama ekscitacije verovatno

<sup>37</sup> Na visokoenergijskoj strani spektara jasno se uočavaju ramanski modovi anatas TiO<sub>2</sub> opisani u Poglavlju 2.4.

dominiraju različiti centri (defekti) odgovorni za luminescenciju u anatas TiO<sub>2</sub>, pa će ova pojava biti detaljnije razmotrena na primerima uzorka TIS57 i TIS12, sa veličinom kristalita 13.7, odnosno 18 nm i naprezanjem 0.80 i 0.22%, procenjenim iz XRD merenja.

#### **3.2.1.1. Uticaj pobudne energije lasera na FL spektre anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova**

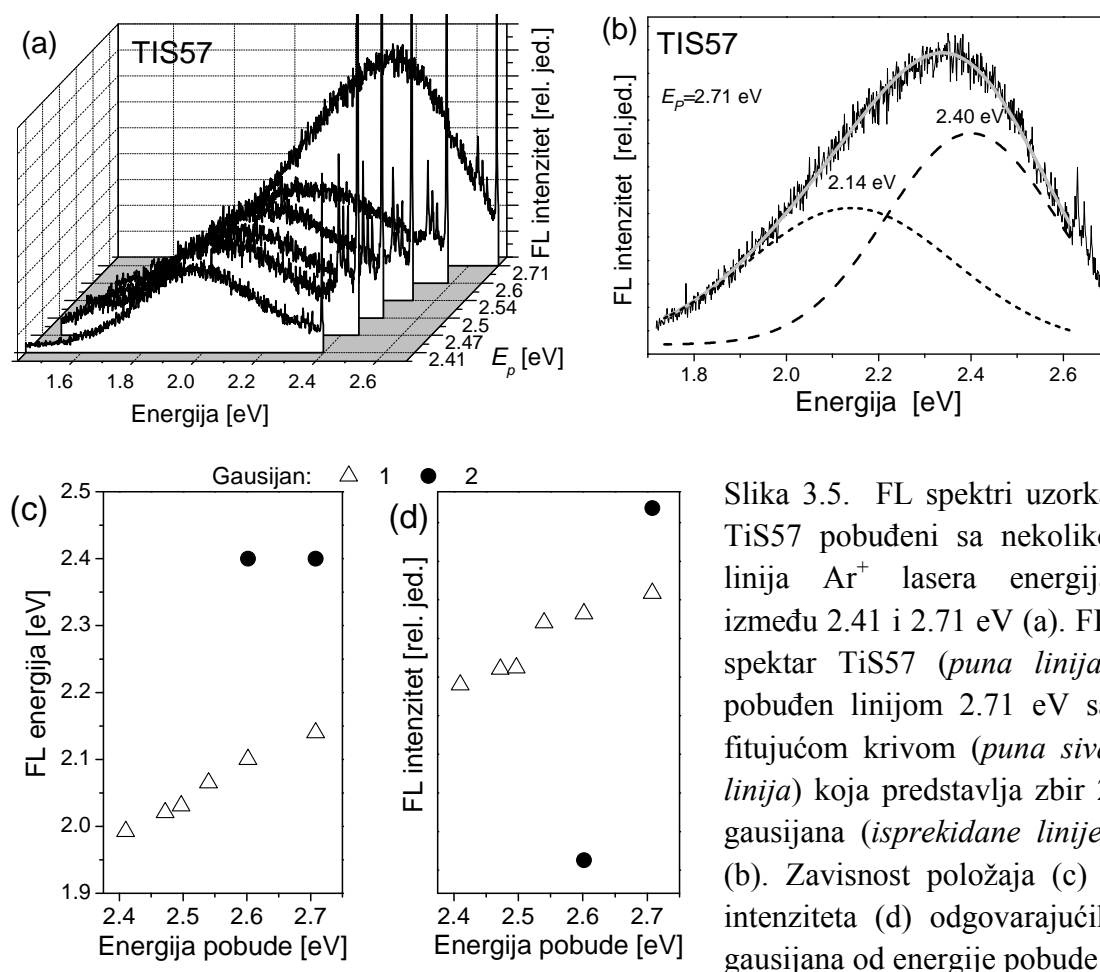
Na Slici 3.5.(a) prikazani su FL spektri uzorka TIS57 ekscitovani laserskim linijama Ar<sup>+</sup> lasera energija od 2.41 do 2.71 eV<sup>38</sup>, male snage (~5mW). Oblik i intenzitet FL spektra se očigledno menjaju sa povećanjem energije pobude. Pri najvećoj energiji (2.71 eV) oblik FL trake ukazuje na to da se ona ne sastoji samo od jednog FL moda. Ovaj spektar modelovan je zbirom dva gausijana i posebno je prikazan na Slici 3.5(b). Prvi gausijan je lociran na oko 2.14 eV i odgovara FL modu, koji bi mogao biti pripisan uticaju lokalizovanih površinskih stanja. Drugi gausijan na ~2.40 eV treba da odgovara FL modu povezanom sa pojavom SZE [138, 148]. Na sličan način fitovan je i spektar pobuđen energijom 2.60 eV, dok su ostali spektri fitovani samo jednim gausijanom, koji odgovara FL modu pripisanom rekombinaciji preko površinskih stanja. Na Slikama 3.5(c) i (d) prikazane su zavisnosti položaja i intenziteta ovih FL modova sa povećanjem energije pobude od 2.41 do 2.71 eV.

Kao što se vidi sa Slike 3.5(c), položaj prvog FL moda se kontinualno menja od 2.00 do 2.14 eV, dok se njegov intenzitet ne menja mnogo. Ovo upućuje na postojanje više lokalizovanih nivoa u okviru zabranjene zone, koji mogu da učestvuju u FL procesu, kao i na to da ovi nivoi verovatno imaju približno istu luminescentnu efikasnost [131, 136], što ukazuje da bi ovaj FL mod u spektru TIS57 zaista mogao da potiče od radijativne rekombinacije elektrona preko površinskih stanja u TiO<sub>2</sub> nanočesticama. Pozicija drugog FL moda, koji se javlja tek pri pobudama veće energije (2.60 i 2.71 eV), ne menja se sa energijom pobude i nalazi se na oko 2.40 eV. Njegov intenzitet značajno raste, kako se energija pobude približava širini zabranjene zone, što upućuje na to da se ovaj FL mod može pripisati vidljivoj luminescenciji usled emisije SZE [22].

---

<sup>38</sup> Energije laserskih linija Ar<sup>+</sup> lasera: 514.5 nm (2.41 eV), 501.7 nm (2.47eV), 496.5 nm (2.497 eV), 488 nm (2.54 eV), 476.5 nm (2.60 eV), 457.9 nm (2.71 nm).

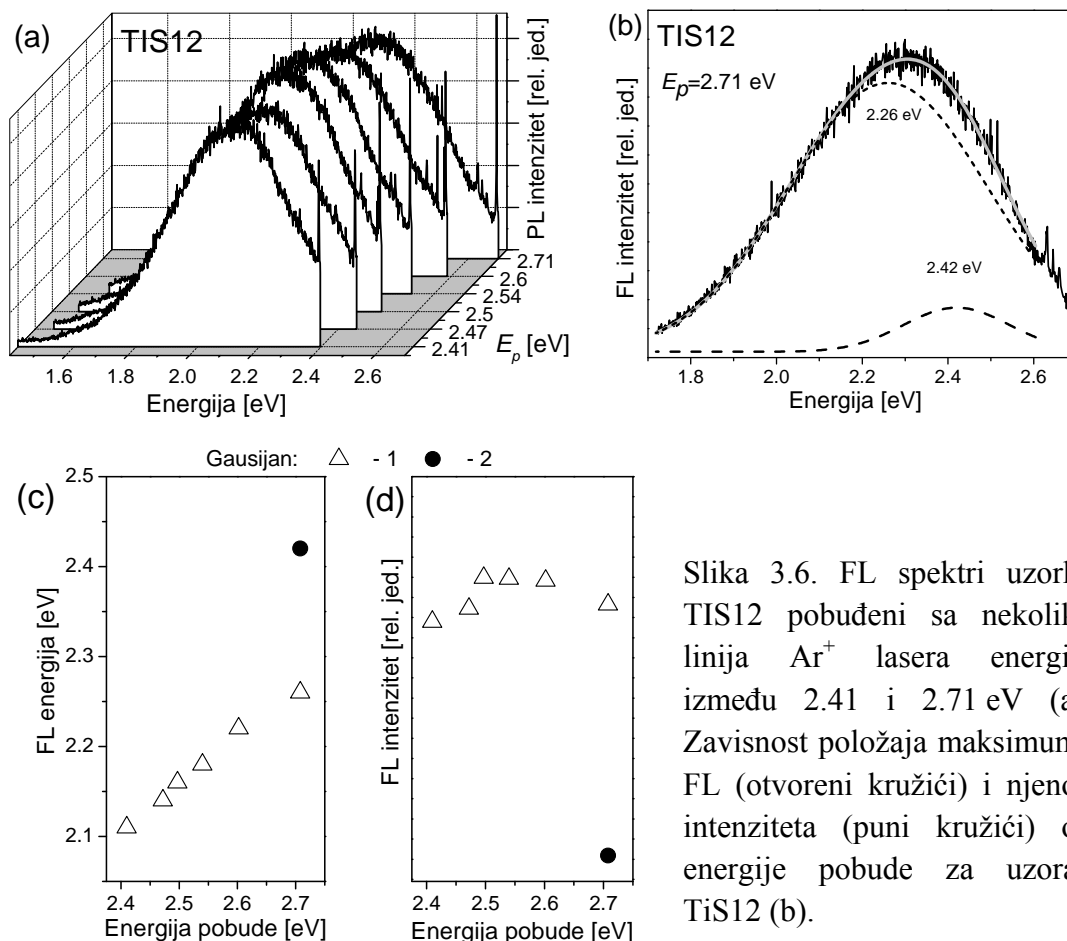




Slika 3.5. FL spektri uzorka TiS57 pobuđeni sa nekoliko linija  $\text{Ar}^+$  lasera energija između 2.41 i 2.71 eV (a). FL spektar TiS57 (puna linija) pobuđen linijom 2.71 eV sa fitujućom krivom (puna siva linija) koja predstavlja zbir 2 gausijana (isprekidane linije) (b). Zavisnost položaja (c) i intenziteta (d) odgovarajućih gausijana od energije pobude.

Na Slici 3.6(a) predstavljeni su FL spektri uzorka TIS12 pobuđeni linijama  $\text{Ar}^+$  lasera raznih energija i iste izlazne snage. Može se uočiti da, bez obzira na pobudu, svi spektri imaju sličan oblik. Zbog toga su oni, izuzev u slučaju pobude najveće energije, fitovani jednim gausijanom, koji odgovara FL modu koji se može povezati sa površinskim stanjima u anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahu. Pored ovog moda, u FL spektru pobuđenom energijom od 2.71 eV, javlja se i FL mod malog intenziteta na oko 2.42 eV, koji se može pripisati rekombinaciji SZE, kao što je prikazano na Slici 3.6(b). Zavisnosti položaja i intenziteta FL modova od energije pobude predstavljene su na Slikama 3.6(c) i (d). Kada se energija pobude povećava, prvi FL mod ima jasno izražen plavi pomerao od 2.11 ka 2.26 eV, bez značajne promene intenziteta. Očigledno je da je ponašanje FL spektra kod uzorka TIS12 pri svim energijama pobude određeno FL modom, koji se pripisuje površinskim stanjima. Promene ovog moda sa povećanjem

pobudne energije podsećaju na rezultate koje su prikazali Zhang i saradnici [131, 132]. Oni su pretpostavili da je za ovakvo ponašanje pri različitim energijama pobude odgovorna radijativna rekombinacija elektrona preko površinskih stanja.



Slika 3.6. FL spektri uzorka TIS12 pobuđeni sa nekoliko linija  $\text{Ar}^+$  lasera energija između 2.41 i 2.71 eV (a). Zavisnost položaja maksimuma FL (otvoreni kružići) i njenog intenziteta (puni kružići) od energije pobude za uzorak TiS12 (b).

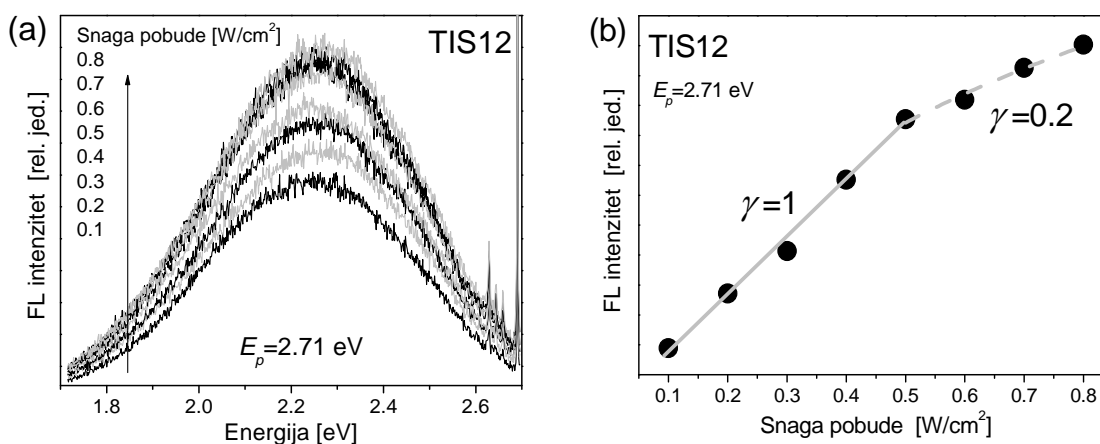
Treba imati u vidu da u ovim uzorcima nije registrovana pojava moda na  $\sim 1.9$  eV, koji se, kao što je već rečeno, može povezati sa prisustvom dvostrukih kiseoničnih vakancija. Ovo se moglo i očekivati, s obzirom da su prikazani FL spektri snimani na sobnoj temperaturi u vazduhu, te da zbog toga u uzorcima  $\text{TiO}_2$  nanoprahova ne postoji bitno odstupanje od stehiometrije.

Različito ponašanje FL spektara ova dva nanopraha ukazuje na različitu prirodu defekata koji dominiraju u njima. U FL spektrima nanopraha sa većim dimenzijama nanokristalita i manjim naprežanjem (TIS12) dominira radijativna rekombinacija elektrona preko sopstvenih površinskih stanja pri svim primenjenim energijama pobude. Nasuprot tome, ekscitacija uzorka sa manjim dimenzijama čestica i većim naprežanjem

(TIS57) pri većim energijama pobude, bližim energijskom procepu, uz očekivano prisustvo FL moda usled sopstvenih površinskih stanja, aktivira i luminescenciju izazvanu rekombinacijom SZE, koja je karakteristična za anatas TiO<sub>2</sub> kristal.

### 3.2.1.2. Uticaj pobudne snage lasera na FL spektre anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova

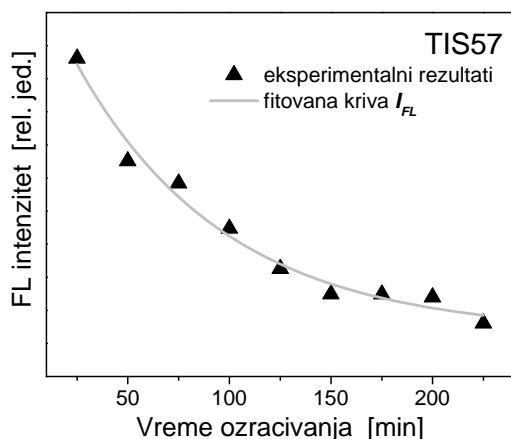
Slika 3.7(a) prikazuje FL spektre uzorka TIS12 pobuđene laserskom linijom energije 2.71 eV, pri čemu se izlazna površinska gustina snage lasera ( $P$ ) menja od 0.1 do 0.8 W/cm<sup>2</sup>. Intenzitet FL spektra povećava se sa porastom pobudne snage, pri čemu se oblik spektra ne menja bitno. Zavisnost intenziteta FL signala ( $I_{FL}$ ) od pobudne snage lasera FL prikazana je na Slici 3.7(b). Na istoj slici prikazana je i aproksimacija ove zavisnosti stepenom funkcijom oblika  $I_{FL} \propto P^\gamma$ . Može se zapaziti da je za manje snage pobude ova zavisnost *linearna* (puna linija,  $\gamma=1$ ), dok pri snažnijoj pobudi postaje *sublinearna* (isprekidana linija,  $\gamma=0.2$ ).



Slika 3.7. FL spektri nanopraha TIS12 pobuđeni linijom Ar<sup>+</sup> lasera energije  $E_p=2.71$  eV, različite izlazne snage, od 0.1 do 0.8 W/cm<sup>2</sup> (a). FL intezitet kao funkcija snage pobude (b).

Linearnu zavisnost FL intenziteta kod anatasa takođe registruju Tang i saradnici [22], pri pobudnim snagama manjim od 0.5 W/cm<sup>2</sup>, bez uticaja pobude na položaj i oblik spektra, što je i ovde slučaj. Uzorak TIS12 istovremeno pokazuje fotoluminescentna svojstva u zavisnosti od snage pobude, slična onima koje opisuju

Zhang i saradnici [136]. Sublinearna zavisnost FL intenziteta pri većim snagama pobude, kako ukazuju ovi autori, potvrđuje da se rekombinacija odvija preko određenih lokalizovanih površinskih nivoa, koji ulaze u zasićenje pri velikim snagama pobude i na taj način dopuštaju da se rekombinacija odvija preko odgovarajućih neradijativnih kanala.



Slika 3.8. Zavisnost FL intenziteta od vremena ozracivanja za TIS57 ( $E_p=2.71$  eV).

FL spektri nanopraha TIS57, mereni pod istim uslovima kao i u slučaju uzorka TIS12, pokazuju sasvim drugačije ponašanje. Naime, zavisnost njihovog intenziteta od snage pobude nema oblik stepene funkcije. Razlog takvog (neregularnog) ponašanja mogao bi se tražiti u činjenici da FL intenzitet kod TIS57 brzo opada sa vremenom ozracivanja. Eksponencijalno opadanje FL intenziteta sa vremenom ozracivanja  $t$ , prikazano na Slici 3.8, modelovano je funkcijom  $I_{FL}(t) = I_0 + A \exp(-t/t_1)$ , gde su  $I_0$ ,  $A$  i  $t_1$  parametri koji se podešavaju. Treba takođe napomenuti da znatno slabljenje FL signala u TIS57 sa vremenom ozracivanja može biti povezano sa promenom kompozicije materijala, kao i mogućim nastankom oštećenja na površini uzorka usled lokalnog pregrevanja prouzrokovanog dugotrajnim laserskim zračenjem [136], što je karakteristično za nanoprahove sa manjom veličinom čestice.

#### 3.2.1.3. Uticaj nestehiometrije na FL spektre anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova

Do sada prikazani spektri mereni su u vazduhu na sobnoj temperaturi. U ovom poglavlju će biti pokazano kako promena stehiometrije izazvana najpre ozračivanjem uzoraka u vakuumu, a zatim u vazduhu, utiče na oblik, položaj i intenzitet FL spektra kod anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova.

Na Slici 3.9(a) predstavljeni su FL spektri uzorka TIS12 snimani u vakuumu, pri čemu se vreme ozračivanja uzorka linijom Ar<sup>+</sup> lasera energije 2.71 eV povećavalo od 20 do 420 min. Kao što se može videti, ozračivanje u vakuumu najpre dovodi do drastičnog povećanja intenziteta luminescencije, da bi nakon ozračivanja dužeg od 300 min došlo do izvesnog zasićenja. Sa slike se uočava i da, pored promene intenziteta ukupnog FL spektra, dolazi do pomeranja maksimuma luminescencije ka nižim energijama. Svi FL spektri modelovani su zbirom tri gausijana, koji su na Slici 3.9(a), radi preglednosti, prikazani samo za jedan FL spektar (nakon 20 min ozračivanja u vakuumu). Ovi gausijani odgovaraju FL modovima na oko 1.98, 2.26 i 2.42 eV. Položaj pojedinih modova ne menja se mnogo sa dužinom ozračivanja, dok je promena njihovog intenziteta sa dužinom ozračivanja u vakuumu prikazana na levoj strani Slike 3.9(c).

Sa dužinom ozračivanja u vakuumu povećava se intenzitet *prvog FL moda* na oko 1.98 eV, što upućuje da bi se on mogao povezati sa prisustvom dvostrukih kiseoničnih vakancija. Naime, dugotrajno ozračivanje u vakuumu dovodi do nestehiometrije i drastičnog povećanja koncentracije kiseoničnih vakancija, zbog čega se znatno povećava i verovatnoća pojave parova kiseoničnih vakancija, tj. dvostrukih vakancija. Kao što je već rečeno, prisustvo dvostrukih kiseoničnih vakancija dovodi do aktiviranja odgovarajućih luminescentnih centara.

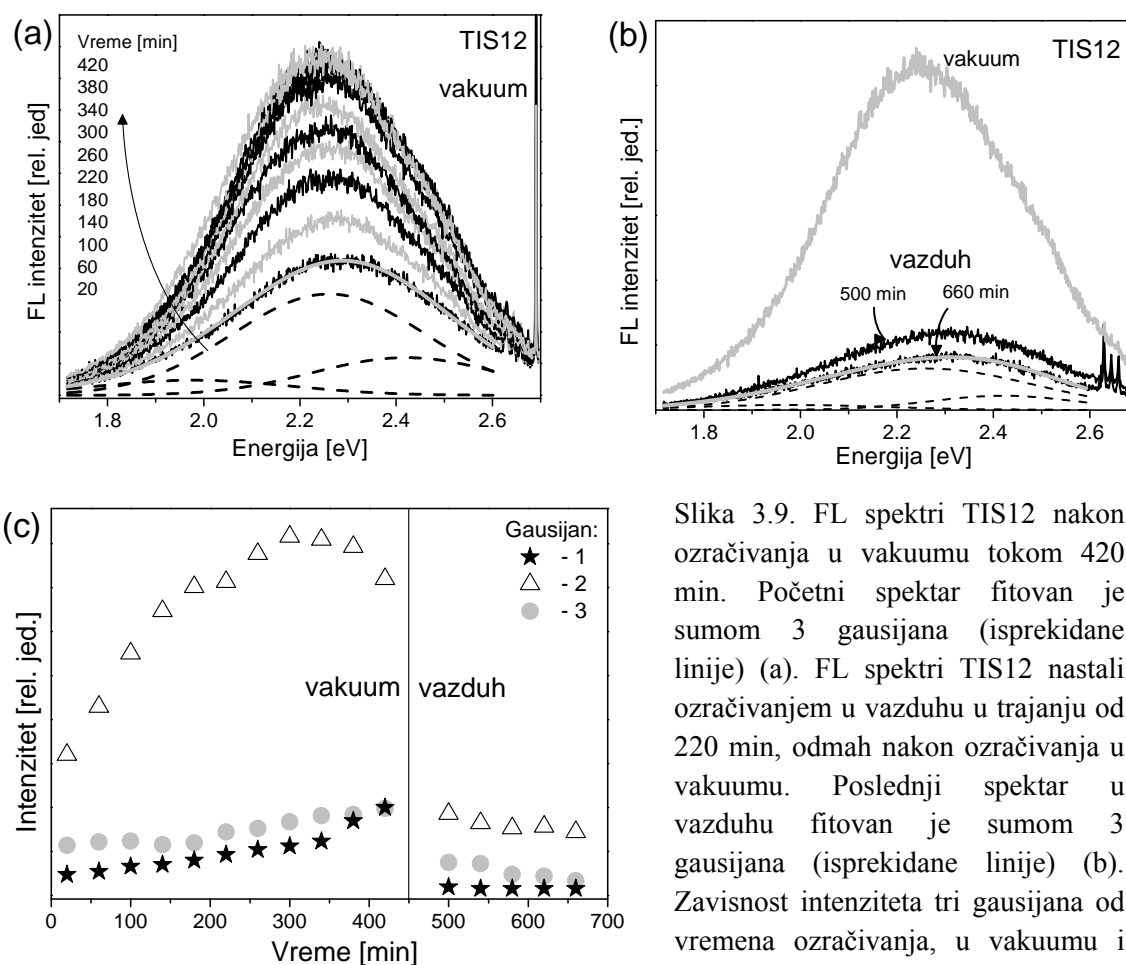
Intenzitet *drugog FL moda*, na oko 2.26 eV raste sa dužinom ozračivanja u vakuumu, ali posle ~300 min ulazi u zasićenje. Ovakvo ponašanje ovog FL moda potvrđuje da je njegovo poreklo vezano za rekombinaciju preko površinskih stanja, s obzirom na to da se sa povećanjem nestehiometrije povećava i broj površinskih defekata odgovornih za pojavu lokalizovanih energijskih nivoa unutar zabranjene zone. S druge strane, prestanak porasta FL intenziteta nakon dugog ozračivanja u vakuumu mogao bi

### 3. Fotoluminescentna spektroskopija oksidnih nanoprahova

biti prouzrokovan zasićenjem nekih lokalizovanih centara, koji učestvuju u radijativnim prelazima na sličan način kao što se to dešava i pri velikoj pobudnoj snazi (Slika 3.7).

Intenzitet *trećeg FL moda* na  $\sim 2.40$  eV i njegovo ponašanje ukazuju na to da on potiče od rekombinacije SZE. Blagi porast njegovog intenziteta sa vremenom ozračivanja u vakuumu mogao bi biti povezan sa povećanjem broja indirektnih SZE, usled povećanja koncentracije kiseoničnih vakancija tokom ozračivanja u vakuumu [33]. S druge strane, znatno manja osetljivost ovog moda na pojavu nestehiometrije, može se objasniti činjenicom da se emisija javlja usled rekombinacije SZE, za koje se smatra da potiču od sopstvenih defekata [140].

Opisana promena intenziteta pojedinačnih FL modova, kao i promena odnosa njihovih intenziteta sa dužinom ozračivanja u vakuumu dovodi do prikazanog povećanja intenziteta i pomeranja celog FL spektra na stranu modova koji potiču od kiseoničnih vakancija i površinskih defekata, odnosno - ka nižim energijama.



Slika 3.9. FL spektri TIS12 nakon ozračivanja u vakuumu tokom 420 min. Početni spektar fitovan je sumom 3 gausijana (isprekidane linije) (a). FL spektri TIS12 nastali ozračivanjem u vazduhu u trajanju od 220 min, odmah nakon ozračivanja u vakuumu. Poslednji spektar u vazduhu fitovan je sumom 3 gausijana (isprekidane linije) (b). Zavisnost intenziteta tri gausijana od vremena ozračivanja, u vakuumu i vazduhu (c).

Nakon ozračivanja u vakuumu, proces ozračivanja uzorka TIS12 nastavlja se u vazduhu tokom sledećih 220 minuta, a odgovarajući FL spektri prikazani su na Slici 3.9(b). Ozračivanjem u vazduhu smanjuje se intenzitet FL signala i dolazi do pomeranja FL spektara ka većim energijama. Ovi spektri u vazduhu vraćaju oblik i intenzitet, koji su imali pre tretiranja uzorka u vakuumu. I ovi spektri su modelovani zbirom tri gausijana, koji su, zbog preglednosti, na Slici 3.9(b) prikazani samo za jedan spektar (nakon 240 min ozračivanja u vazduhu). Na desnoj strani Slike 3.9(c) predstavljena je promena intenziteta pojedinih gausijana, koji odgovaraju ranije opisanim FL modovima. Naglo smanjenje intenziteta sva tri FL moda u vazduhu nesumnjivo nastaje kao rezultat popunjavanja kiseoničnih vakancija u uzorku anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha usled laserskog ozračivanja na vazduhu, do čega dolazi praktično odmah po izlaganju uzorka vazduhu.

Uticao laserskog ozračivanja u vakuumu na uzorak TIS57 ovde nije detaljno analiziran, s obzirom da je ono dovelo do ireverzibilnih promena, kako u FL spektrima, tako i u ramanskim<sup>39</sup> spektrima ovog uzorka. Ovakve promene ukazuju da je lasersko ozračivanje u vakuumu u ovom uzorku dovelo do strukturnih promena.

#### **3.1.2.4. Uticaj temperature na FL spektre anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova**

Uticaj temperature na FL spektre anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova analiziran je na uzorcima TIS57 i TIS12, sa ciljem da se pokaže uticaj hlađenja kako na FL spektre u celini, tako i na pojedine FL modove o kojima je bilo reči u prethodnim poglavljima. FL spektri pobuđivani su u vakuumu na temperaturama 300, 150 i 20K, plavom linijom Ar<sup>+</sup> laserska energije 2.71 eV. Nakon procesa hlađenja FL spektri su pobuđivani istom linijom na 300 K u vazduhu.

Kod uzorka TIS57 sa snižavanjem temperature dolazi do crvenog pomeraja, tj. pomeranja FL spektara ka nižim energijama. U cilju analize ovog pomeranja svi spektri fitovani su zbirom tri gausijana, kako je prikazano na Slici 3.10(a). Promena položaja i

---

<sup>39</sup> Primećeno je da se nakon ozračivanja uzorka TIS57, pored smanjenja intenziteta ramanskih modova koji pripadaju anatas TiO<sub>2</sub>, pojavljuju i dva nova moda na oko 596 i 885 cm<sup>-1</sup>, koji ne pripadaju nijednoj od faza TiO<sub>2</sub>, već najverovatnije potiču od nezasićenih Ti-O veza, odnosno nestehiometrijskog TiO<sub>x</sub> [122].

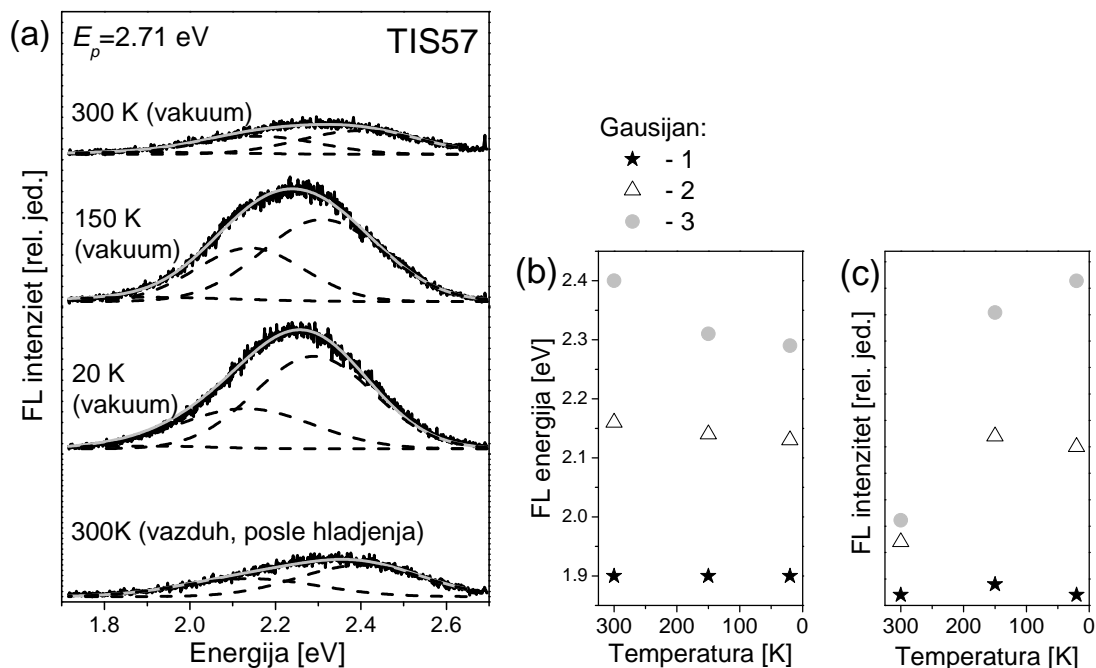
intenziteta odgovarajućih FL modova sa temperaturom prikazana je na Slikama 3.10(b) i (c). Intenzitet *prvog FL moda*, koji se pripisuje dvostrukim kiseoničnim vakancijama (~1.9 eV), u svim FL spektrima je veoma mali, a njegov se položaj ne menja bitno sa snižavanjem temperature. *Drugi FL mod* se sa snižavanjem temperature blago pomera ka nižim energijama (od 2.16 do 2.13 eV), dok njegov intenzitet raste do temperature od 150 K, a zatim blago opada. Ovakvo ponašanje odgovara FL emisiji, koja potiče od rekombinacije preko površinskih stanja u anatas TiO<sub>2</sub>, kada sa snižavanjem temperature dolazi do pomeraja moda ka nižim energijama i povećanja njegovog intenziteta, koji na oko 77 K postaje konstantan [35, 155]. Prikazana temperaturska zavisnost drugog FL moda još jedna je potvrda da je njegovo poreklo u ovim nanoprahovima povezano sa rekombinacijom preko površinskih stanja. Zapaža se da *treći FL mod* prikazan na Slici 3.10 ima najizraženiji pomeraj (od 2.4 eV na 300 K ka 2.29 eV na 20 K), kao i najveći porast intenziteta sa snižavanjem temperature. Kako su izraženi crveni pomeraj pri snižavanju temperature od ~300 do ~150 K [22], kao i kontinualno povećanje intenziteta sa snižavanjem temperature, karakteristike FL emisije anatas TiO<sub>2</sub> koja potiče od SZE<sup>40</sup> [22, 156], temperaturska zavisnost trećeg moda u ovim nanoprahovima potvrđuje da je njegovo poreklo zaista vezano za rekombinaciju preko SZE. Na osnovu do sada iznetih informacija, može se zaključiti da ponašanje FL spektara u zavisnosti od temperature u uzorku TIS57 određuje proces rekombinacije SZE, koji je u ovom uzorku dominantan pri navedenoj pobudi.

Promene intenziteta FL spektara kod uzorka TIS12 sa snižavanjem temperature odvijaju se na sličan način kao kod prethodnog uzorka TIS57, ali je pomeranje ovih spektara ka nižim energijama sa snižavanjem temperature znatno manje izraženo. Ovi spektri prikazani su na Slici 3.11(a) i takođe su fitovani zbirom tri gausijana, čije su promene položaja i intenziteta sa temperaturom date na Slikama 3.11(b) i (c). Za razliku od prethodnog uzorka, u FL spektrima uzorka TIS12 snimljenim u vakuumu, prisustvo *prvog FL moda*, pripisanog dvostrukim kiseoničnim vakancijama, znatno je izraženije na svim temperaturama, pri čemu su promene intenziteta i položaja ovog moda sa snižavanjem temperature relativno male.

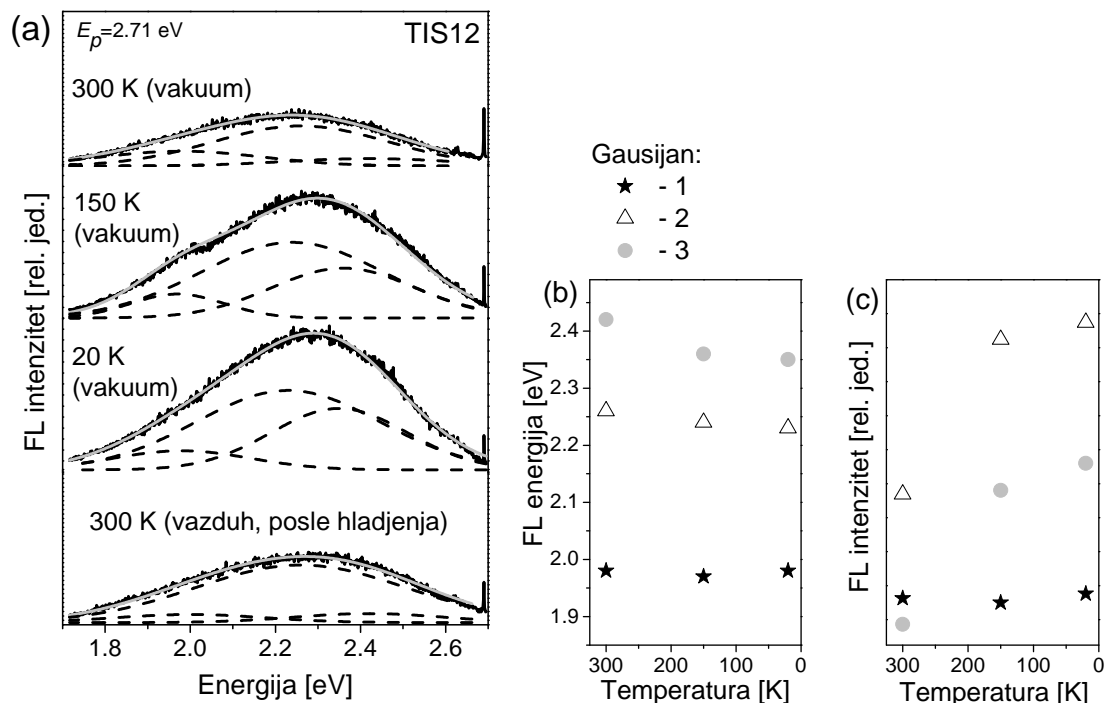
---

<sup>40</sup> Pomeranje FL moda, koji potiče od SZE, ka nižim energijama na niskim temperaturama pripisuje se lokalizaciji ekscitona na mestu njihovog nastanka u okviru TiO<sub>6</sub> oktaedra, dok se sa povećanjem temperature očekuje veća verovatnoća transfera ekscitona ka susednim lokacijama [22].





Slika 3.10. FL spektri uzorka TIS57 mereni u vakuumu na temperaturama 300, 150 i 20 K i u vazduhu nakon hladjenja na 300 K, fitovani sumom 3 gausijana (isprekidane linije) (a). Zavisnost položaja (b) i intenziteta (c) gausijana od temperature u vakuumu.



Slika 3.11. FL spektri uzorka TIS12 mereni u vakuumu na temperaturama 300, 150 i 20 K i u vazduhu nakon hladjenja na 300 K, fitovani sumom 3 gausijana (isprekidane linije) (a). Zavisnost položaja (b) i intenziteta (c) gausijana od temperature u vakuumu.

*Drugi mod*, pripisan rekombinaciji preko površinskih stanja, sa snižavanjem temperature ponaša se na sličan način kao odgovarajući mod u uzorku TIS57 - blago se pomera ka nižim energijama, dok do najvećeg porasta njegovog intenziteta dolazi pri promeni temperature sa 300 na 150 K. *Treći FL mod*, koji potiče od rekombinacije SZE, izrazitije se pomera ka nižim energijama, dok njegov intenzitet kontinualno raste sa snižavanjem temperature, što takođe odgovara ponašanju ovog moda u uzorku TIS57. Kako je u ovom uzorku intenzitet trećeg moda znatno manji od intenziteta drugog (što je posebno izraženo na sobnoj temperaturi), tako je temperaturna zavisnost FL spektara uzorka TIS12 određena prvenstveno ponašanjem drugog FL moda, pripisanog rekombinaciji posredstvom površinskih stanja.

Na osnovu prikazanih FL spektara može se zaključiti da u anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahu, u kojem dominira SZE mod (TIS57), dolazi do izraženog pomeranja luminescencije prema nižim energijama sa snižavanjem temperature, dok je u nanoprahu, u čijim FL spektrima dominira rekombinacija posredstvom površinskih stanja (TIS12), ovo pomeranje znatno manje izraženo.

Eksperimentalni FL spektri pobuđeni vidljivom svetlošću, prikazani u ovom poglavlju, kao i analiza njihovog ponašanja u zavisnosti od energije i snage pobude, nestehiometrije i temperature, potvrđuju opravdanost uvođenja modela koji omogućava razdvajanje učešća pojedinih FL mehanizama kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova. Primena predloženog modela daje mogućnost prepoznavanja dominantnih defekata u pojedinim nanoprahovima na osnovu njihovih FL spektara. Ovi rezultati govore u prilog pretpostavci da na sopstvene defekte u anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahovima pre utiču uslovi sinteze, nego svojstva određena nanostrukturom [1]. Pored toga, prikazana luminescentna svojstva anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova pobuđenih vidljivom svetlošću, potvrđuju mogućnost njihove primene u fotokatalizi i fotoelektrohemijskoj konverziji vidljive svetlosti.

## 4. INFRACRVENA SPEKTROSKOPIJA OKSIDNIH NANOPRAHOVA

Infracrvena (IC) spektroskopija je važna nedestruktivna optička metoda, koja se koristi za karakterizaciju materijala, tj. određivanja vibracijskih svojstva kristalne rešetke i slobodnih nosilaca, odnosno zonske strukture. Pogodna je za analizu defekata u materijalu, kao i mikrostrukture složenih materijala. Ova metoda pokriva veoma širok opseg talasnih dužina - *blisku* ( $14000-4000\text{ cm}^{-1}$ ), *srednju* ( $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) i *daleku* ( $400-10\text{ cm}^{-1}$ ) infracrvenu oblast. Srednja IC oblast se veoma često koristi u vibracijskoj spektroskopiji, jer obuhvata region bogat informacijama u kome se većina materijala, kako neorganskih, tako i organskih identifikuje na jedinstven način. Veoma je pogodna za detekciju fundamentalnih vibracija i vibracijsko-rotacionih struktura u materijalu. Daleka IC oblast, koja se graniči sa mikrotalasim regionom, primarno se koristi za detekciju postojanja veoma jakih veza, pre svega kod neorganskih materijala [157].

U poređenju sa ramanskom, IC spektroskopija daje komplementarne informacije. Proučavajući transverzalne i površinske optičke modove nanočestica i poredeći ih sa modovima odgovarajućeg kristalnog materijala, ovom tehnikom mogu da se dobiju sledeće informacije o nanomaterijalu: kristaličnost, uticaj dimenzije čestice, međuatomske veze koje učestvuju u formiranju nanočestice, hemijska priroda površinskih veza i površinskih grupa, moguće prisustvo nečistoća na površini nanomaterijala i površinske reakcije i poroznost nanomaterijala. Tačan opis vibracijskih modova nanokristalnih materijala neophodan je za razumevanje elektron-fonon interakcija. Ova tehnika takođe je veoma korisna za proučavanje energijskog procepa poluprovodnika i fotonih kristalnih struktura i naprava u bliskoj IC oblasti i vidljivoj oblasti spektra.

### 4.1. Teorijske osnove infracrvene spektroskopije

Kako je već opisano u Poglavlju 2.1, kod nekih vibracija kristalne rešetke dolazi do promene *dipolnog momenta* rešetke, pa one postaju aktivne u IC spektru. Učestanosti fonona aktivnih u IC spektru uglavnom su određene kratkodometnim silama u rešetki, dok na fonone sa talasnim dužinama velikim u poređenju sa parametrima rešetke, ove interakcije ne utiču. Tokom vibracijskog kretanja naelektrisanja može doći do periodične promene njegove raspodele, koja u opštem slučaju rezultuje odgovarajućom promenom dipolnog momenta<sup>41</sup>. Dipolni moment  $\mu$  za naelektrisanja  $+Z$  i  $-Z$ , koja se nalaze na međusobnom rastojanju  $d$ , u opštem obliku se definiše kao

$$\vec{\mu} = Z \cdot \vec{d}. \quad (4.1)$$

Iz razvoja ukupnog dipolnog momenta  $\vec{p} = \vec{\mu} + \alpha \vec{E}$  u Taylorov red, datog jednačinom (2.3) u Poglavlju 2.1, do aktivnosti u IC spektru, tj. do promene dipolnog momenta molekula pri vibraciji sa učestanošću  $\omega_n$ , dolazi kada je ispunjen uslov da je odgovarajući član razvoja prvog reda, izvod dipolnog momenta po normalnoj koordinati

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial q_n} \right)_{q=0} \neq 0, \quad (4.2)$$

gde je  $n$ -ta normalna koordinata oscilujućeg molekula sa amplitudom  $q_{n0}$  data izrazom  $q_n(t) = q_{n0} \cos(2\omega_n \cdot t / \pi)$ . Kao i u slučaju Ramanovog rasejanja, IC aktivnost strogo je definisana selekcionim pravilima u zavisnosti od strukture, odnosno simetrije kristalne rešetke [74, 158].

Na osnovu zakona održanja energije, intenzitet upadnog zračenja u uzorku ( $I_0$ ) povezan je sa apsorbovanim ( $I_A$ ), transmitovanim ( $I_T$ ) i reflektovanim ( $I_R$ ) zračenjem sledećom relacijom [78]:

$$I_R + I_T + I_A = I_0. \quad (4.3)$$

Deljenjem ove jednačine sa  $I_0$ , dobija se uobičajena veza  $R + T + A = 1$ , gde su relativne vrednosti:  $R$  - reflektivnost,  $T$  - transmitivnost i  $A$  - apsorptivnost uzorka. Merenjem  $R$  i  $T$  mogu se odrediti optičke konstante materijala, kao što su dielektrična propustljivost i indeks prelamanja. Kompleksna dielektrična propustljivost definisana je u obliku:

<sup>41</sup> Nije neophodno da struktura ima stalni dipolni moment da bi njene vibracije bile aktivne u IC spektru.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \cdot \varepsilon_2(\omega), \quad (4.4)$$

gde njen realni deo  $\varepsilon_1(\omega)$  opisuje disperzivne, a imaginarni  $\varepsilon_2(\omega)$  apsorpcione karakteristike materijala, dok je kompleksni indeks prelamanja dat sa:

$$\tilde{n}(\omega) = n(\omega) + i \cdot k(\omega), \quad (4.5)$$

gde je  $n(\omega)$  realni indeks prelamanja, a  $k(\omega)$  koeficijent ekstinkcije [78]. Realni i imaginarni deo kompleksne funkcije dielektrične propustljivosti i indeksa prelamanja povezani su na sledeći način:

$$\begin{aligned} \varepsilon_1(\omega) &= n(\omega)^2 - k(\omega)^2, \\ \varepsilon_2(\omega) &= 2n(\omega) \cdot k(\omega). \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ukoliko je IC zračenje reflektovano u "skoro" normalnom pravcu u odnosu na ravan uzorka, i pod uslovom da se transmitivnost može zanemariti, reflektivnost  $R(\omega)$  je povezana sa indeksima prelamanja  $n(\omega)$  i  $k(\omega)$  na sledeći način [78]:

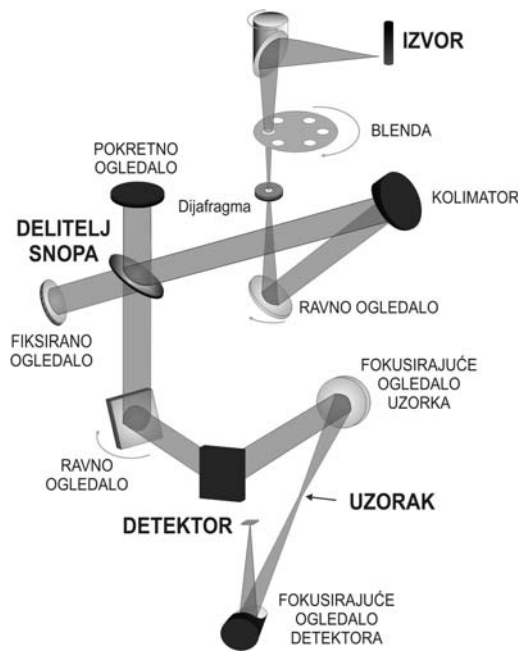
$$R(\omega) = \frac{(n(\omega) - 1)^2 + k(\omega)^2}{(n(\omega) + 1)^2 + k(\omega)^2}. \quad (4.7)$$

Zavisnost učestanosti dielektrične funkcije je ključna za razumevanje elektronskih i optičkih svojstava materijala, pri čemu je od posebnog interesa izučavanje nehomogenih dielektričnih mešavina, sa malom dimenzijom čestica u poređenju sa talasnom dužinom [159]. Analizom reflektivnosti u IC spektru, odnosno odgovarajućih dielektričnih funkcija, može se dobiti precizan uvid u strukturu materijala, odnosno karakteristične učestanosti vibracija rešetke, a znajući vibracijske učestanosti moguće je izračunati i međusobni položaj i jačine veza između atoma u kristalu [78].

## 4.2. Opis uređaja za infracrvenu spektroskopiju

Merenja spektara refleksije (transmisije) u infracrvenoj oblasti spektra elektromagnetnog zračenja najčešće se obavljaju uz pomoć Fourier-ovog spektrometra, koji kao disperzioni elemenat, umesto rešetke, koristi Michelsonov interferometar [157]. Prednost interferometrije nalazi se u činjenici da se interferometrom detektuje ceo spektralni opseg talasnih dužina, za razliku od disperzionog metoda gde se merenje vrši korak po korak "skenirajući" talasne dužine. Osnovni princip Fourierove spektroskopije,

odnosno Michelson-ovog interferometra zasniva se na interferenciji svetlosnih talasa. Opis optičkog puta svetlosti pri transmissionim merenjima kod BOMEM DA 8 spektrometra, koji je se nalazi u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku, prikazan je na Slici 4.1.



Slika 4.1 Optički put kod BOMEM DA 8 spektrometra.

Svetlosni snop se iz izvora usmerava kroz optički filter u interferencionu komoru. Tu se svetlost pomoću dielektričnog delitelja snopa deli na dva snopa jednakih intenziteta. Jedan deo svetlosnog snopa se usmerava na nepomično ogledalo, dok se drugi odbija od pokretnog ogledala i ponovo pada na delitelj. Snop svetlosti, koji pada na nepomično ogledalo, reflektuje se od njega i vraća na delitelj. Posle ponovnog prolaska kroz delitelj snopa, ova dva snopa interferiraju formirajući jedan snop, koji se fokusira na uzorak. Reflektovana (ili transmitovana) svetlost, koja napušta uzorak, usmerava se sistemom sočiva i ogledala na detektor. Interferencijski signal iz detektora se pojačava pojačavačem i obrađuje na računaru, gde je prikazan u vidu interferograma  $I(x)$ . Dva dela upadnog snopa prelaze različite optičke puteve, tako da je fazna razlika između njih  $2\pi\sigma x$ , gde je  $\sigma$  - talasni broj ( $\sigma = 1/\lambda$ ), a  $x$  - putna razlika dva zraka. Kada je putna razlika  $x = 0$ , to je uslov za konstruktivnu interferenciju i dva snopa, koja padaju na

uzorak, su u fazi. Tada se na detektoru registruje maksimalan signal. Pomeranjem ogledala menja se postepeno putna razlika, tako da u jednom trenutku signal koji dospeva u detektor pada na minimum. Signal prolazi kroz maksimume i minimume, pri čemu je svaki sledeći maksimum sve niži. Kriva koja se dobija na ovaj način predstavlja interferogram. Interferogram je dat izrazom [160]:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{\infty} S(\sigma) \exp(2\pi i \sigma x) \cdot dx \quad (4.8)$$

Fourieovom transformacijom interferograma uz pomoć odgovarajućeg softvera, kojim raspolaže kompjuter kao sastavni deo spektrometra, dobija se željeni spektar u obliku:

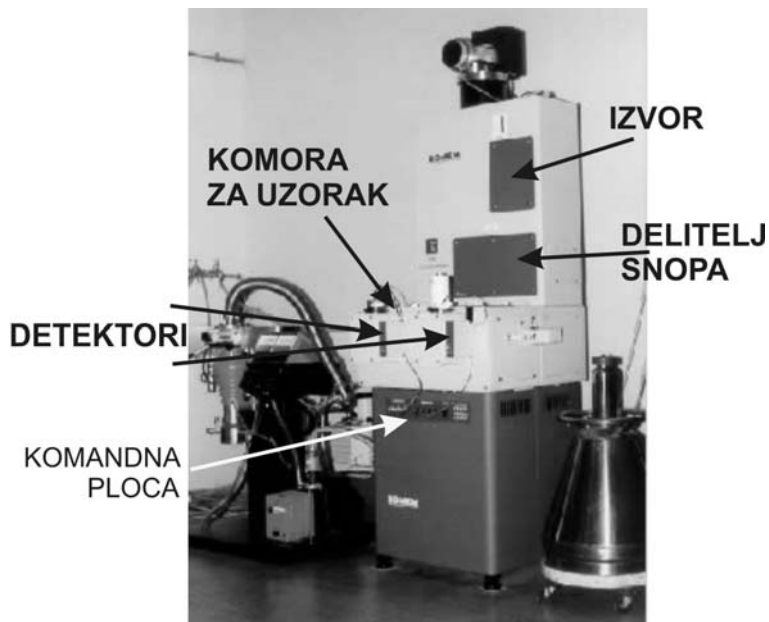
$$S(\sigma) = \int_{-\infty}^{\infty} I(x) \exp(2\pi i \sigma x) \cdot dx \quad (4.9)$$

Potrebno je uvek meriti dva spektra, jedan sa uzorkom i jedan bez njega. Količnik ta dva spektra u stvari je spektar merenog uzorka. Integral u jednačini (4.9) nije poznat za sve vrednosti  $x$  od  $-\infty$  do  $+\infty$ . Merenja se vrše samo u opsegu kretanja ogledala od  $-x$  do  $x$ , što i određuje rezoluciju Fourieovog spektrometra  $\Delta x \cong 1/x$  [160].

Spoljni izgled spektrometra BOMEM DA 8 dat je na Slici 4.2.

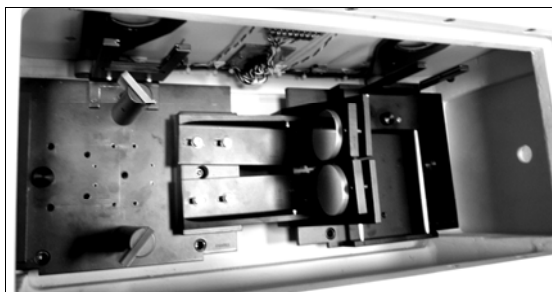
U gornjem delu instrumenta se nalazi izvor IC zračenja i delitelj snopa (*beamsplitter*). Izvor može biti živina lampa za daleku IC oblast, globar za daleku i srednju IC oblast i kvarcna lampa za vidljivi deo spektra. U srednjem delu spektrometra nalaze se refleksiona i transmisiona kutija sa nosačem uzorka i sistemom za fokusiranje upadnog snopa na uzorak i od uzorka na detektor. U donjem delu uređaja su izvor napajanja, vakuum izvodi i elektronika za kontrolu eksperimenta i obradu podataka. Merni opseg ovog spektrometra obuhvata daleku i srednju IC oblast (od 10 do 5000  $\text{cm}^{-1}$ ) sa maksimalnom rezolucijom 0.05  $\text{cm}^{-1}$ . Promenom izvora, delitelja snopa i detektora vrši se promena spektralnog opsega. Za IC oblast od 10-100  $\text{cm}^{-1}$  kao delitelj snopa koristi se MYLAR 25. Od 30-1000  $\text{cm}^{-1}$  koristi se HYPERSPLITTER, a od 400-5000  $\text{cm}^{-1}$  kalijum bromidni (KBr) delitelj snopa. Detektor DTGS koristi se za daleku IC oblast, a MCT za srednju IC oblast. Uređaj je povezan sa kompjuterom, čijim softverom se upravlja spektrometrom i obradom merenih podataka. Ovim uređajem mogu se vršiti merenja i polarisanom svetlošću u širokom temperaturnom opsegu od

4.2 K do 300 K, budući da je uređaj opremljen i kriostatom za niske temperature marke JANIS STDA 100 (LN<sub>2</sub> i LHe).



Slika 4.2. Izgled spektrometra BOMEM DA 8

Na Slici 4.3 prikazana je refleksijska kutija, koja služi za merenje spektara refleksije. Uzorak ili ogledalo se stavlja na nosač u centralnom delu u kome se nalazi i kriostat. Svetlosni zrak iz izvora odbija se o ravno ogledalo, pa zatim o sferno, koje ga fokusira na uzorak. Svetlost sa uzorka ide na drugo sferno ogledalo, koje usmerava zrak preko još jednog ravnog ogledala na detektor. Ovim uređajem moguće je meriti i transmisionne spektre.



Slika 4.3 Izgled refleksijske kutije BOMEM DA 8 spektrometra.



### 4.3. Numeričke metode analize IC spektara refleksije

#### 4.3.1. Četvoroparametarski model

Jedna od metoda za analizu spektara refleksije je *numeričko usaglašavanje* eksperimentalne krive refleksivnosti i teorijskog modela, bazirano na modelu kompleksne dielektrične funkcije  $\epsilon(\omega)$ , koje će biti detaljnije opisano u ovom poglavlju.

Na osnovu Maxwell-ovih jednačina, odnosno Lyddane-Sachs-Teller-ove relacije (LST), razvijen je *faktorizovani oblik dielektrične funkcije*, koji uzima u obzir mnoge vrste ekscitacija, registrovanih kod oksidnih materijala [7, 24, 78, 161-164]. Ovaj oblik podrazumeva da je dielektrična funkcija kompleksna, sa kompleksnim TO učestanostima kao polovima, a kompleksnim LO učestanostima kao nulama funkcije. Uobičajeno je da se za određivanje dielektrične funkcije koristi sledeća jednačina [7, 24, 164]:

$$\epsilon = \epsilon_{\infty} \prod_n \frac{\omega_{LOn}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOn}\omega}{\omega_{TO_n}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TO_n}\omega} = \epsilon_1 - i \cdot \epsilon_2, \quad (4.10)$$

gde su fitujućim parametri  $\omega_{TO_n}$  i  $\omega_{LO_n}$  TO i LO učestanosti  $n$  oscilatora, sa odgovarajućim faktorima prigušenja,  $\gamma_{TO_n}$ ,  $\gamma_{LO_n}$ , redom, dok je  $\epsilon_{\infty}$  visokofrekventna dielektrična konstanta. Ova metoda za analizu refleksionih spektara veoma se često koristi prilikom određivanja optičkih parametara oscilatora, a zbog broja parametara poznata je i pod imenom *četvoroparametarski model*. Prednosti ovog modela mnogo puta je potvrdio Gervais sa saradnicima [24, 161-163], primenjujući ga na velikom broju materijala, od kojih je jedan bio i rutil  $\text{TiO}_2$  [24]. Njegova primena kod većeg broja titanata ( $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{SrTiO}_3$  i  $\text{KTiO}_3$ ) [165] i samog  $\text{TiO}_2$  (rutil i anatas) [7], čiji IC refleksioni spektri kao zajedničku karakteristiku imaju široke refleksione krive, odnosno dovoljno razdvojene TO i LO učestanosti (jonski kristali), pokazala je veoma dobre rezultate. Jednostavnost ovog modela ogleda se najviše u tome što se TO i LO učestanosti dobijaju kao direktan rezultat procesa modeliranja dielektrične funkcije, tj. IC spektra refleksije: podešavanjem parametara oscilatora, teorijska kriva IC refleksije dovodi se do poklapanja sa eksperimentalnom krivom. Postupak modelovanja olakšan je činjenicom da su TO i LO učestanosti locirane na nisko- i visokofrekventnoj granici

odgovarajuće refleksione trake, a parametri prigušenja praktično su odgovarajući nagibi ovih ivica [7].

### 4.3.2. Četvoroparametarski model sa plazmon-fonon interakcijom

Dielektrična funkcija izotropnog sistema sa višestrukim modovima, koja opisuje sparivanje  $m$  plazmona i  $n$  LO fonona ima oblik [166]<sup>42</sup>:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\prod_{j=1}^{m+n} (\omega^2 - \omega_{LOj}^2 + i\gamma_{LOj}\omega)}{\omega^m \prod_{j=1}^m (\omega + i\gamma_{Pj}) \prod_{j=1}^n (\omega^2 - \omega_{TOj}^2 + i\gamma_{TOj}\omega)}, \quad (4.11)$$

gde su  $\omega_{LOj}$  i  $\gamma_{LOj}$  sopstvene učestanosti i koeficijenti prigušenja  $m+n$  spregnutih plazmon-LO fonon modova,  $\gamma_{Pj}$  je koeficijent prigušenja plazme, a  $\omega_{TOj}$  i  $\gamma_{TOj}$  sopstvene učestanosti i koeficijenti prigušenja  $n$  TO fononskih modova.

Iako interesantan sam po sebi, fenomen plazmon-LO fonon sparivanja maskira individualna svojstva plazmona i fonona u materijalu. Dielektrična funkcija ovakvog sistema može se razložiti na sumu dva nezavisna člana, od kojih jedan predstavlja čist fononski doprinos dat jednačinom (4.10), koji korektno opisuje fononsku refleksiju, a drugi daje doprinos čistog plazmona, predstavljen Drude-ovom formulom [24, 167]. U slučaju jednokomponentne plazme ( $m=1$ ), dielektrična funkcija se razlaže na sledeći način [167]:

$$\begin{aligned} \varepsilon(\omega) &= \varepsilon_1(\omega) - i \cdot \varepsilon_2(\omega) = \\ &= \varepsilon_{\infty} \left( \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LOj}}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TOj}} - \frac{\omega_P^2 + i\omega(\gamma_P - \gamma_0)}{\omega^2 - i\omega\gamma_0} \right), \end{aligned} \quad (4.12)$$

što je modifikacija već poznatog četvoroparametarskog modela iz jednačine (4.10). U jednačini (4.12) kod parametara plazmona postoji razlika između faktora prigušenja  $\gamma_P$  na učestanosti plazme  $\omega_P$  i "statičkog" faktora prigušenja  $\gamma_0$  na nultoj učestanosti, što predstavlja poboljšan oblik klasične Drudeove formule [167].

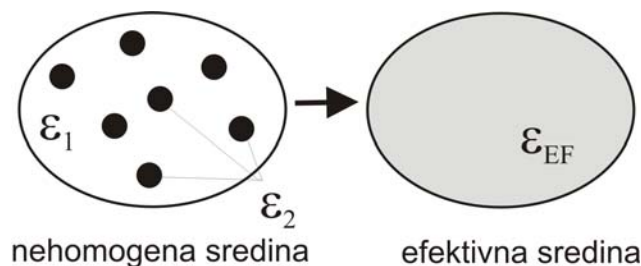
---

<sup>42</sup> Znaci u ovoj formuli odgovaraju obliku dielektrične funkcije  $\varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ .

### 4.3.3. Fenomenološka teorije efektivne sredine

Ukoliko je talasna dužina elektromagnetnog zračenja mnogo veća od dimenzije čestice, višekomponentni materijal se u klasičnoj teoriji nehomogene sredine može posmatrati kao homogena sredina sa efektivnom dielektričnom disperzionom funkcijom, kako je ilustrovano na Slici 4.4. Ova veličina zavisice od svojstava pojedinih materijala koji ulaze u sastav višekomponentnog materijala, kao i njihovog zapreminskog udela i dimenzija čestica [168].

Postoji nekoliko modela efektivne sredine, koji se široko koriste kod različitih mikrostruktura sa nehomogenim uređenjem [7, 159, 169], kao što su mešavina dva materijala sa sfernim česticama, čestice jednog materijala inkorporirane u matricu drugog materijala, lamelarne strukture itd. Ovi modeli se često koriste i za modelovanje neravne površine materijala, koja se posmatra kao kombinacija čvrstog materijala i vazduha u prostoru, sa različitim zapreminskim udelom u okviru slojeva materijala u površini. U narednim poglavljima biće prikazane Bruggeman-ova i generalisana Bruggeman-ova fenomenološka teorija efektivne sredine<sup>43</sup> (u daljem tekstu FTES), koje su korišćene za analizu refleksionih spektara anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova.



Slika 4.4. Ilustracija modelovanja dvokomponentne nehomogene sredine efektivnom sredinom.

<sup>43</sup> *Effective medium approximation (EMA).*

### 4.3.3.1. Bruggeman-ov model

Bruggeman-ova fenomenološka teorija efektivne sredine određuje efektivnu dielektričnu finkciju  $\varepsilon_{EF}(\omega)$  za binarni neuređeni materijal, koji se sastoji od 2 različita materijala,  $A$  i  $B$ , sa dielektričnim funkcijama  $\varepsilon_A(\omega)$  i  $\varepsilon_B(\omega)$  i koncentracijama (odnosno zapreminskim učešćem)  $f_A$  i  $f_B$  u sledećem obliku [159, 170]:

$$\left( \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{EF}}{\varepsilon_A + 2\varepsilon_{EF}} \right) f_A + \left( \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{EF}}{\varepsilon_B + 2\varepsilon_{EF}} \right) f_B = 0, \quad (4.13)$$

gde važi  $f_A + f_B = 1$ . Ova jednačina ispunjava samousaglašeni uslov  $\varepsilon_{EF}(0)=\varepsilon_0$  [159] i simetrična je u odnosu na materijale  $A$  i  $B$ , koji sačinjavaju mešavinu. Uzimajući u obzir da je dielektrična funkcija kompleksna, ovde se suočavamo sa rešavanjem kvadratne jednačine (ili jednačine većeg stepena, u slučaju mešavine 3 i više materijala). To zahteva pravilan izbor grane, tj. rešenja iz skupa mogućih kompleksnih rešenja, primenom odgovarajuće numeričke procedure na svakoj pojedinačnoj talasnoj dužini spektra [7, 169, 171]. Praktičan problem numeričkog rešavanja  $\varepsilon_{EF}(\omega)$  nije jednostavan, naprotiv, kod različitih kombinacija konkretnih materijala sa različitim svojstvima, često se rešavaju jedinstveni problemi, direktno vezani za svojstva mešavine i njenih konstituenata [7, 169].

### 4.3.3.2. Generalisani Bruggeman-ov model

Generalisane teorije efektivne sredine omogućavaju da se pri modelovanju dielektrične finkcije efektivnog materijala uzme u obzir i oblik čestica materijala. Kada se modeluje materijal sastavljen od komponenata  $A$  i  $B$ , takav da su čestice materijala  $B$  inkorporirane u materijal  $A$ , u generalisanoj Bruggeman-ovoj FTES koristi se još jedan dodatni parametar, tzv. *faktor depolarizacije*  $L$ . Za vrednost  $L=1/3$ , tj. kada su čestice materijala sfernog oblika, generalisani model svodi se na Bruggeman-ov model dat jednačinom (4.13). Za vrednosti  $1/3 < L < 1$ , odnosno izdužene sferoidne čestice materijala, Bruggeman-ova jednačina (4.12) dobija sledeći oblik [159]:

$$\left( \frac{\varepsilon_A - \varepsilon_{EF}}{\varepsilon_{EF} + L(\varepsilon_A - \varepsilon_{EF})} \right) f_A + \left( \frac{\varepsilon_B - \varepsilon_{EF}}{\varepsilon_{eff} + L(\varepsilon_B - \varepsilon_{EF})} \right) f_B = 0, \quad (4.14)$$

gde je  $A$  nanomaterijal sa dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_A(\omega)$  i zapreminskim udelom  $f_A$ , a čestice materijala  $B$ , opisuju se dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_B(\omega)$  i zapreminskim udelom  $f_B=1-f_A$ .

#### 4.4. Modelovanje IC spektara nanoprahova

Modelovanje IC spektara nanoprahova polazi od spektra odgovarajućeg monokristalnog materijala, uzima u obzir polikristalni karakter nanopraha i uključuje poroznost praha kao parametar. U ovom poglavlju biće prikazan razvoj ovog modela na primeru anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha.

##### 4.4.1. IC spektar anatas $\text{TiO}_2$ monokristala

Kao što je navedeno u Poglavlju 1.1.1, tri vibracijska moda su aktivna u IC spektru anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala:  $A_{2u}$  mod je aktivan kada je upadna svetlost polarizovana paralelno  $c$  osi ( $E \parallel c$ ), dok su  $E_u(1)$  i  $E_u(2)$  modovi aktivni u normalnoj polarizaciji svetlosti ( $E \perp c$ ) [2, 5-7].

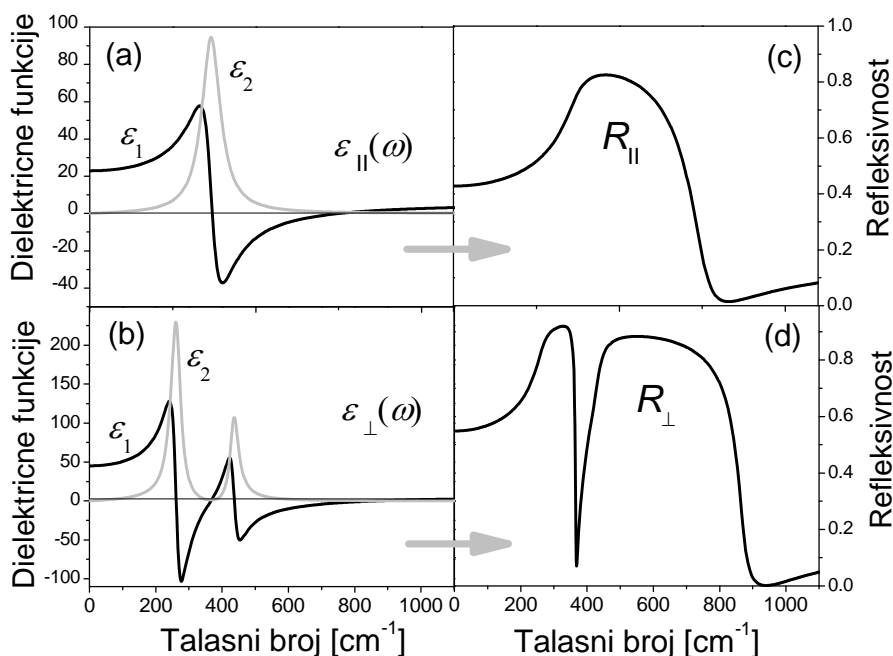
Tabela 4.1. Parametri oscilatora korišćeni u proračunima dielektričnih funkcija i IC refleksivnosti anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala u paralelnoj i normalnoj polarizaciji [2, 7].

Polarizacija	IC modovi	Parametri oscilatora			
		$\omega$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\gamma$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\varepsilon_\infty$	
Paralelna	$A_{2u}$	TO	367	68	5.41
		LO	755	79	
Normalna	$E_u(1)$	TO	262	36	5.82
		LO	366	4.1	
	$E_u(2)$	TO	435	32	
		LO	867	33	

Dielektrične funkcije, koje su vezane za paralelnu i normalnu polarizaciju i odgovaraju eksperimentalnim rezultatima koje su za anatas  $\text{TiO}_2$  monokristal dali Gonzalez, Zallen

i Berger [2], prikazane su na Slici 4.5. Ove funkcije dobijene su primenom četvoroparametarskog modela, odnosno jednačine (4.10). Na Slikama 4.5(a) i (b) prikazani su realni  $\varepsilon_1(\omega)$  i imaginarni  $\varepsilon_2(\omega)$  delovi odgovarajućih dielektričnih funkcija. Spektri IC reflektivnosti ( $R$ ) anatas TiO<sub>2</sub> u paralelnoj i normalnoj polarizaciji, računati u skladu sa jednačinama (4.4-4.7), prikazani su na Slikama 4.5(c) i (d).

Parametri oscilatora (TO i LO učestanosti, zajedno sa odgovarajućim faktorima prigušenja), koji odgovaraju anatas TiO<sub>2</sub> monokristalu u zavisnosti od primenjene polarizacije, prikazani su u Tabeli 4.1 [2]. Odgovarajuće visokofrekventne dielektrične konstante ( $\varepsilon_\infty$ ) takođe su preuzete iz literature [2, 7] i prikazane u Tabeli 4.1.



Slika 4.5. Dielektrične funkcije anatas TiO<sub>2</sub> monokristala u paralelnoj (a) i normalnoj polarizaciji (b) i spektri IC reflektivnosti u paralelnoj (c) i normalnoj polarizaciji (d), računate prema Gonzalez et al. (ref. [2]).

#### 4.4.2. Modelovanje polikristalne prirode nanopraha

Nanoprah se, usled slučajne orijentacije nanokristalita, pre svega mora posmatrati kao polikristal sastavljen od velikog broja različito orijentisanih kristalita. Zbog toga će u ovom poglavlju biti prikazana primena Bruggeman-ove FTES kod modelovanja IC spektara polikristalne strukture. Imajući u vidu ukupnu, statistički

slučajnu orijentaciju kristalita u polikristalnom materijalu, optička svojstva, koja su povezana sa svakom od uzajamno normalnih osa, daju jednak doprinos ukupnoj optičkoj aktivnosti [172, 173]. Budući da su kod uniaksijalnih kristala (kakav je i anatas TiO<sub>2</sub>) dve od tri ose ekvivalentne ( $a=b \neq c$ ), polikristal se može posmatrati kao materijal u kome je 1/3 kristalita orijentisana tako da se  $c$  osa poklapa sa pravcem upadne svetlosti, dok je 2/3 kristalita sa  $c$  osom normalnom na taj pravac [7, 172, 173].

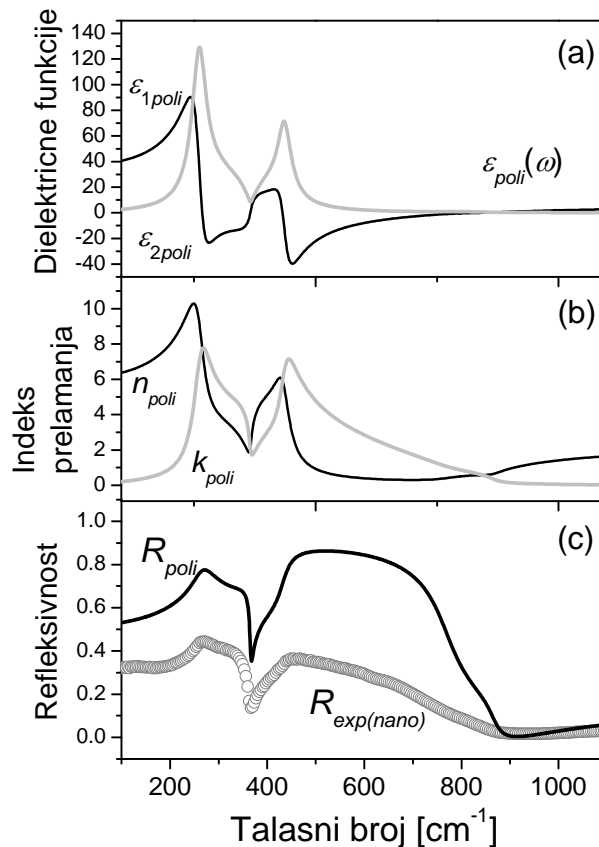
Za određivanje dielektrične funkcije kod polikristala sa sfernim kristalitim najčešće se koristi Bruggeman-ov model. Na osnovu tog modela, polikristal se posmatra kao fiktivni kompozit sastavljen od dva materijala: jednog sa dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_A = \varepsilon_{||}(\omega)$  i zapreminskim učešćem  $f_A = f_{||} = 1/3$  i drugog, sa  $\varepsilon_B = \varepsilon_{\perp}(\omega)$  i  $f_B = f_{\perp} = 2/3$ . [7, 172]. Tada se Bruggeman-ova jednačina (4.12) može predstaviti u obliku:

$$\left( \frac{\varepsilon_{||} - \varepsilon_{poli}}{\varepsilon_{||} + 2\varepsilon_{poli}} \right) \frac{1}{3} + \left( \frac{\varepsilon_{\perp} - \varepsilon_{poli}}{\varepsilon_{\perp} + 2\varepsilon_{poli}} \right) \frac{2}{3} = 0, \quad (4.15)$$

a njeno rešenje je kompleksna efektivna dielektrična funkcija polikristala  $\varepsilon_{poli}(\omega)$ . Dielektrične funkcije  $\varepsilon_{||}(\omega)$  i  $\varepsilon_{\perp}(\omega)$  odgovaraju dielektričnim funkcijama monokristala u paralelnoj i normalnoj polarizaciji. U slučaju anatas TiO<sub>2</sub> monokristala, ove funkcije su dobijene primenom četvoroparametarskog modela i prikazane su na Slikama 4.5.(a) i (b), a odgovarajući parametri oscilatora dati su u Tabeli 4.1. Na osnovu njih je dobijena efektivna dielektrična propustljivost  $\varepsilon_{poli}(\omega)$  polikristalnog anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha. Na Slici 4.6(a) prikazani su realni ( $\varepsilon_{1poli}$ ) i imaginarni ( $\varepsilon_{2poli}$ ) deo efektivne dielektrične funkcije polikristala, dobijene primenom jednačine (4.10). Odgovarajuće komponente kompleksnog indeksa prelamanja svetlosti ( $n_{poli}, k_{poli}$ ) dobijene iz jednačina (4.6) prikazane su na Slici 4.6.(b). Refleksioni IC spektar polikristala anatas TiO<sub>2</sub> ( $R_{poli}$ ), koji neposredno sledi iz krivih na Slikama (a) i (b), odnosno iz jednačine (4.7) iz Poglavlja 4.1. prikazan je na Slici 4.6(c).

Zajedno sa modelovanim spektrom refleksivnosti polikristala anatas TiO<sub>2</sub> prikazan je i eksperimentalni spektar jednog anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha. Pokazalo se da ne postoji takav izbor parametara oscilatora anatas TiO<sub>2</sub> kojim se ova dva spektra mogu dovesti do poklapanja. Kada su u pitanju polikristali i kompaktni kompoziti, tada je primena Bruggeman-ovog modela opravdana i dovoljna za modelovanje IC spektra. Međutim, kada je u pitanju porozni nanoprah, sa relativno velikom specifičnom

površinom, u modelovanje efektivne dielektrične funkcije mora se uključiti i odgovarajuća poroznost, odnosno prisustvo vazduha u materijalu.



Slika 4.6. Efektivna dielektrična funkcija (a), indeks prelamanja (b) i spektar refleksije (c) anatas TiO<sub>2</sub> polikristala, računati prema Gonzalez et al. (ref. [7]).

#### 4.4.3. Modelovanje IC spektara poroznog anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha

Analiza nanokristalnih materijala pomoću IC spektroskopije, pored informacija o površini i zapremini materijala, treba da da uvid i u njegovu nanostrukturu. Eksperimentalni i teorijski rezultati, koji se tiču primene ove metode za karakterizaciju anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova nesrazmerno su retki u literaturi, posebno u dalekoj IC oblasti. Gonzalez sa saradnicima [2, 7] praktično je prvi predstavio rezultate merenja IC refleksije u dalekoj oblasti na uzorcima anatas TiO<sub>2</sub> presovanog nanopraha, dobijenog sol-gel metodom. Oni su predložili model analize IC spektra, koji polazi od



dielektričnih funkcija monokristalnog anatas  $\text{TiO}_2$  i uvodi polikristalni karakter nanopraha primenom Bruggeman-ove FTES, na način opisan u prethodnim poglavljima. Specifičnost modelovanja nanokristala uvedena je preko efekta nepravilnosti površine, gde se pretpostavlja da se u površinskom sloju nanomaterijala učešće nanopraha i vazduha postepeno menja i gde je kao poseban parametar uvedena ukupna debljina površinskog sloja [7, 172]. Pokazalo se da je ova metoda pogodna za određivanje dielektrične funkcije tankih filmova, ali ne i za presovane nanoprahove [174]. Naime, ovom metodom jeste postignuto izvesno slaganje sa eksperimentalnim spektrom (ili su bar dobijene osnovne karakteristike), ali ne i dovoljno dobro kvantitativno slaganje sa eksperimentalnim rezultatima za porozni nanoprah [7, 174]. Generalisani Bruggeman-ov model, koji će biti prikazan u ovom poglavlju, osim boljeg slaganja, ima drugu važnu prednost - on obuhvata i mikrostrukturne karakteristike nanoprahova, kao što su poroznost nanopraha i oblik nanočestica i pora, te je zato pogodniji za interpretaciju IR spektra poroznog nanomaterijala.

Tabela 4.2. Parametri oscilatora korišćeni u proračunima dielektričnih funkcija i IC reflektivnosti u paralelnoj i normalnoj polarizaciju upadnog zračenja [174]. Ovi podaci se odnose na IC spektar uzorka TIS57.

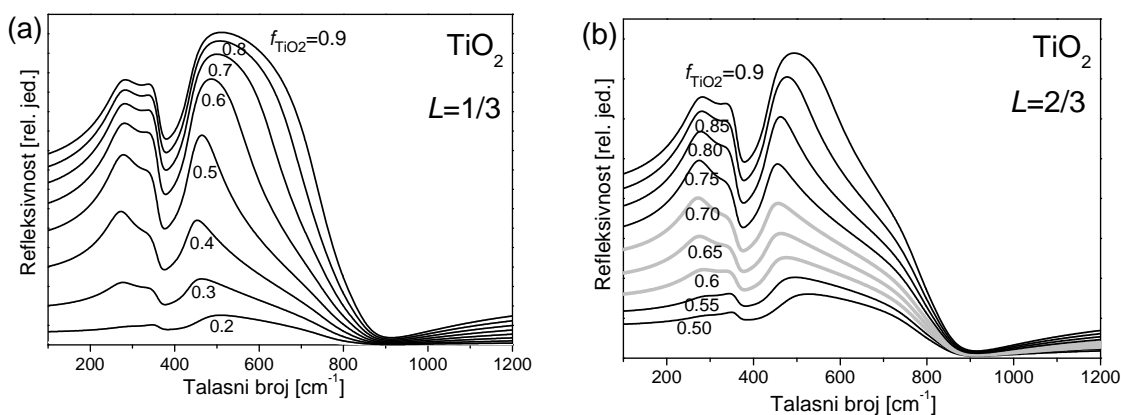
Polarizacija	IC modovi	Parametri oscilatora			
		$\omega$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\gamma$ [cm <sup>-1</sup> ]	$\epsilon_\infty$	
Paralelna	$A_{2u}$	TO	347	50	5.41
		LO	755	100	
	$E_u(1)$	TO	272	60	
		LO	365	2.8	
Normalna	$E_u(2)$	TO	438	50	5.82
		LO	850	100	

U ovom slučaju porozni nanoprah se posmatra kao kompozit polikristalnog materijala (u ovom slučaju anatas  $\text{TiO}_2$ ) sa dielektričnom funkcijom  $\epsilon_{\text{TiO}_2}(\omega)$  i vazduha ( $\epsilon_V(\omega)=1$ ). Tada ranije opisana Bruggeman-ova jednačina (4.14) dobija oblik:

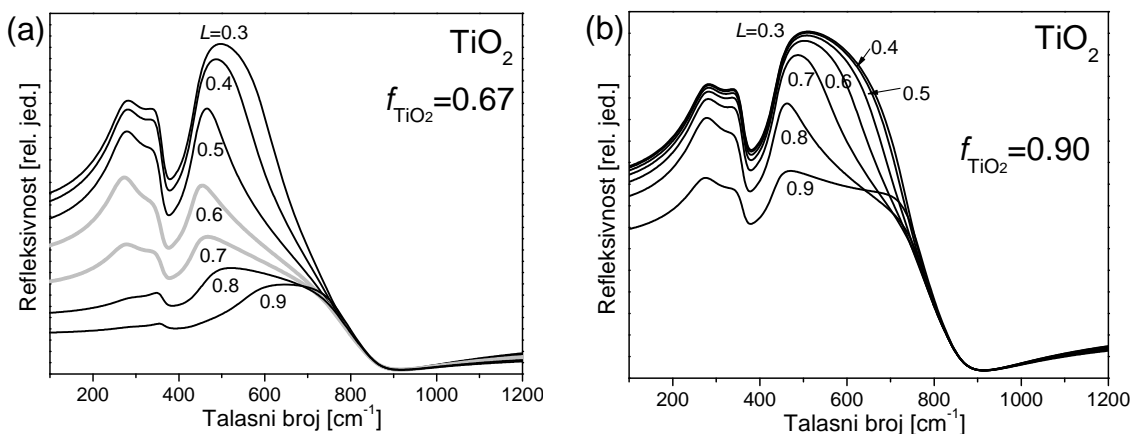
$$\left( \frac{\epsilon_{\text{TiO}_2} - \epsilon_{\text{nano}}}{\epsilon_{\text{nano}} + L(\epsilon_{\text{TiO}_2} - \epsilon_{\text{nano}})} \right) f_{\text{TiO}_2} + \left( \frac{\epsilon_V - \epsilon_{\text{nano}}}{\epsilon_{\text{nano}} + L(\epsilon_V - \epsilon_{\text{nano}})} \right) f_V = 0, \quad (4.16)$$

gde su  $f_{\text{TiO}_2}$  i  $f_V = 1 - f_{\text{TiO}_2}$  zapreminsko učešće  $\text{TiO}_2$  i vazduha,  $L$  faktor depolarizacije, tj. faktor oblika pora ispunjenih vazduhom, a  $\epsilon_{\text{nano}}(\omega)$  dielektrična funkcija poroznog nanopraha.

Uticaj uvedenih parametara na modelovane IC spektre biće analiziran na primeru jednog anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha (TIS57), čiji parametri oscilatora su prikazani u Tabeli 4.2.



Slika 4.7. Spektri refleksije poroznog anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha prema generalisanom Brugemanovom modelu efektivne sredine, za udeo praha od 0.20 do 0.90, kada su pore sfernog oblika,  $L=1/3$  (a) i udeo praha 0.50-0.90 i elipsoidni oblik pora,  $L=2/3$  (b).



Slika 4.8. Spektri refleksije poroznog anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha prema generalisanom Brugemanovom modelu efektivne sredine sa faktorom oblika  $L$  u opsegu od 0.33-0.90 i fiksiranim udelom nanopraha,  $f_{\text{TiO}_2} = 0.67$  (a) i 0.90 (b).

Uticaj promene zapreminskog učešća nanopraha  $f_{\text{TiO}_2}$  za dve odabrane vrednosti faktora oblika pora,  $L$ , prikazan je na Slici 4.7. Na Slici 4.7(a) dati su spektri refleksije za granični slučaj faktora  $L=1/3$ , gde su pore sfernog oblika ispunjenje vazduhom, kada se zapreminsko učešće  $\text{TiO}_2$  nanopraha menja u opsegu 0.20 do 0.90. Na Slici (b) prikazana je serija spektara računata sa dvostruko većom vrednošću faktora  $L=2/3$  i učešćem  $\text{TiO}_2$  nanopraha u opsegu od 0.50 do 0.90 i sa manjim korakom promene učešća nanopraha (0.05), da bi se preciznije uočio spektar refleksije koji odgovara realnim uzorcima anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, o kojima će kasnije biti više reči.

Na Slici 4.8. prikazane su dve serije spektara dobijene promenom faktora oblika pora sa vazduhom  $L$  od sfernog ( $1/3$ ) do potpuno izduženog oblika (0.9), gde je udeo nanopraha fiksiran, i to na vrednost  $f_{\text{TiO}_2} = 0.67$  na Slici 4.8(a), odnosno na  $f_{\text{TiO}_2} = 0.90$  na Slici (b). Nanoprahovi anatas  $\text{TiO}_2$  koji će biti razmatrani u ovom radu uglavnom pripadaju opsegu udela nanopraha  $f_{\text{TiO}_2}$  od 0.60 do 0.70, sa faktorom oblika  $L \sim 0.60-0.65$ . Na Slikama 4.7(b) i 4.8.(a) krive koje pripadaju ovom opsegu istaknute su sivim debljim linijama. Ovi rezultati ilustruju uticaj parametara koji se uvode u fenomenološke teorije efektivne sredine sa ciljem da se obuhvati što veći broj mogućih svojstava materijala i njihov uticaj na oblik i ponašanje refleksionih IC spektara. Na primeru anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha može se uočiti promena relativnog intenziteta modova i promene u širini spektra sa promenom parametara karakterističnih za generalizovanu Bruggeman-ovu fenomenološku teoriju.

Uopšteno posmatrano, smanjenje zapreminskog udela nanopraha u kompozitu ( $f_{\text{TiO}_2}$ ), u ovom slučaju poroznog anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha rezultuje smanjenjem intenziteta refleksivnosti, kao i širenjem refleksionih spektara, usled prisustva veće količine vazduha u materijalu, bez obzira na vrednost faktora oblika  $L$ , kao što je prikazano na Slici 4.7. Fizičko značenje ovakvog ponašanja nalazi se u činjenici da manji zapreminski udeo  $\text{TiO}_2$  nanopraha, odnosno veća poroznost, po pravilu odgovaraju prahovima sa manjom dimenzijom nanočestice. Poznato je takođe da usled manje dimenzije nanočestice dolazi do širenja spektara, pre svega usled anharmonijskog efekta [175].

Sa druge strane, pri fiksiranom udelu nanopraha, uticaj oblika pora sa vazduhom manifestuje se pre svega u izraženom uticaju na oblik spektra (Slika 4.8), porastu intenziteta kako se oblik pora približava sfernom [121, 174]. Povećavanje faktora  $L$  dovodi do sličnih efekata u IC spektru (pad intenziteta, širenje spektra), kakvi su već registrovani kod smanjenja koncentracije nanopraha, ali ova pojava još uvek nema jasno fizičko objašnjenje.

### **4.5. Poređenje eksperimentalnih i modelovanih IC spektara anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova**

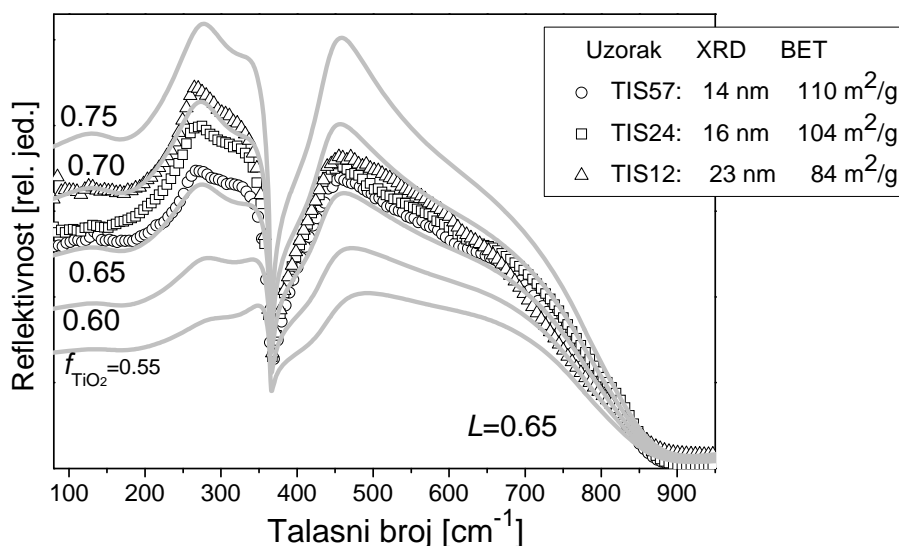
Kako je prikazano u prethodnim poglavljima, uticaj koncentracije nanopraha, odnosno vazduha u porama, i samog oblika pora na oblik IC spektra refleksije daje široke mogućnosti za primenu generalisanog Bruggeman-ovog modela u analizi spektara refleksije nanoprahova. U ovom poglavlju će biti prikazani eksperimentalni spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanokristala i njihova analiza primenom opisanog modela, kako u slučaju približno stehiometrijskog, tako i nestehiometrijskog poroznog nanopraha.

#### **4.5.1. Analiza IC spektara stehiometrijskih anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova**

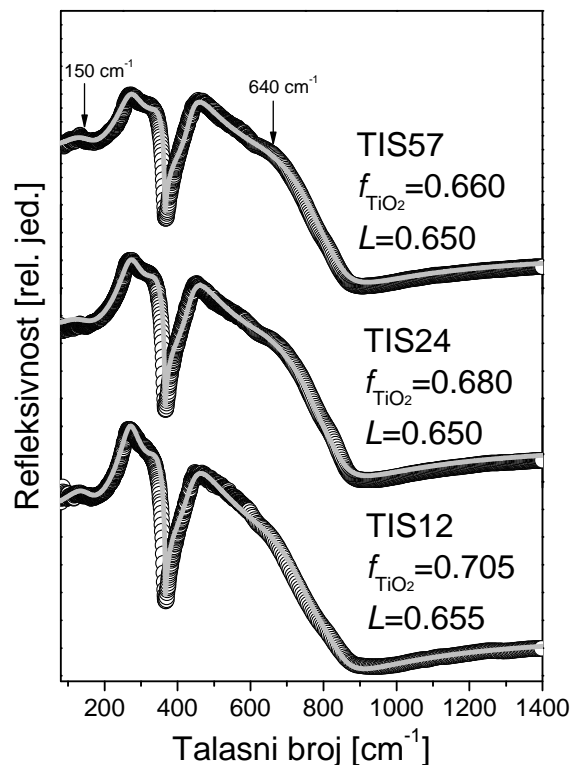
XRD spektri anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova prikazani su u Poglavlju 1.1.3.2, gde je pokazano da su karakteristični difrakcioni pikovi za anatas fazu TiO<sub>2</sub> prisutni u svim uzorcima. Srednje dimenzije nanokristalita, procenjene iz XRD spektara, su 14, 16 i 23 nm za TIS57, TIS24 i TIS12 redom, što se u velikoj meri poklapa sa rezultatima dobijenim BET merenjima, gde poroznosti, odnosno specifičnoj površini od 110, 104 i 84 m<sup>2</sup>/g odgovaraju redom dimenzije nanočestice od 14, 15 i 19 nm. Proračuni IC refleksivnosti zasnovani su na ovim procenama dimenzija nanočestica odnosno odgovarajućoj poroznosti nanoprahova [174]. SEM merenja uzoraka TIS12, 24 i 57, koji su predmet ovog istraživanja takođe su detaljno prikazana u Poglavlju 1.1.3.2. Analizom SEM

mikrografa za navedene uzorke, ustanovljeno da većina kristalita u ovim uzorcima ima približno sferni oblik.

Na Slici 4.9. prikazani su eksperimentalni spektri reflektivnosti uzoraka TIS57, TIS24 i TIS12 (predstavljani simbolima) zajedno sa rezultatima generalisane Bruggeman-ove FTES (puna linija), gde se za fiksiranu vrednost faktora oblika,  $L=0.65$ , koja približno odgovara ovim uzorcima, udeo nanopraha menja u opsegu od 0.55 do 0.75. Parametri oscilatora korišćeni u ovim proračunima prikazani su u Tabeli 4.2. Polikristalni karakter nanopraha i njegova poroznost dobijeni su primenom četvoroparametarskog modela, Bruggeman-ovog i generalisanog Bruggeman-ovog modela, na način opisan jednačinama (4.10), (4.15) i (4.16) u prethodnom poglavlju. Sa ove slike može se videti da smanjenje veličine kristalita, odnosno povećanje specifične površine  $S_{BET}$ , koje je po pravilu povezano sa povećanjem poroznosti  $\text{TiO}_2$  nanopraha [176], dovodi do smanjenja intenziteta reflektivnosti u eksperimentalnim IC spektrima. Rezultati modela prikazani na istoj slici pokazuju istu tendenciju sa smanjenjem zapreminskog učešća  $\text{TiO}_2$  nanopraha ( $f_{\text{TiO}_2}$ ), odnosno sa povećanjem prisustva vazduha, tj. makroskopske poroznosti.



Slika 4.9. Eksperimentalni spektri refleksije poroznih nanoprahova anatas  $\text{TiO}_2$  zajedno sa rezultatima generalisane Bruggeman-ove FTES.



4.10. Eksperimentalni spektri refleksije poroznih nanoprahova anatas  $\text{TiO}_2$  sa odgovarajućim spektrima dobijenim modelovanjem.

Na Slici 4.10. prikazani su precizniji rezultati generalisanog Bruggeman-ovog modela, sa oscilatorima koji odgovaraju pojedinačnim nanoprahovima, čiji parametri su prikazani u Tabeli 4.3 [174]. Ovi parametri dobijeni su numeričkim usaglašavanjem eksperimentalnih i teorijskih spektara refleksije. Kao što se može zapaziti iz Tabele 4.3, postoji mala varijacija u učestanostima i parametrima prigušenja za TO i LO modove različitih nanoprahova. U Tabeli 4.3. takođe su prikazane uporedne vrednosti TO/LO parametara oscilatora anatas modifikacije  $\text{TiO}_2$ , koje su publikovali različiti autori: Gonzalez i saradnici [2, 7] daju iste podatke za monokristal i tanki film anatas  $\text{TiO}_2$  dobijene na osnovu eksperimentalnih rezultata, dok Mikami i Nakamura [5] predstavljaju teorijske TO/LO učestanosti za monokristal. Visokofrekventne dielektrične konstante za paralelnu i normalnu polarizaciju preuzete su iz ref. [2] i date su u Tabeli 4.1. Može se videti da su parametri poroznih anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova, koji su dobijeni kao rezultat primene modela, slični do sada publikovanim eksperimentalnim i teorijskim parametrima za anatas  $\text{TiO}_2$  monokristal: učestanosti imaju slične vrednosti, dok su parametri prigušenja u slučaju anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova veći kod većine

oscilatora. Ovakav rezultat se u principu i očekuje, budući da je prigušenje, po pravilu, veće kod nanomaterijala nego u odgovarajućim kristalnim uzorcima, zato što se nanomaterijali mogu tretirati kao delimično amorfizovani [160].

Kada je u pitanju zapreminsko učešće anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha, procenjeno je da parametar  $f_{\text{TiO}_2}$  varira od 0.66 (za uzorak TIS57) do 0.705 (za uzorak TIS12), što znači da se poroznost dobijena u postupku modelovanja refleksionih IC spektara smanjuje, polazeći od uzorka TIS57 ka TIS12, što je u skladu sa ponašanjem specifične površine i odgovarajuće dimenzije nanočestice, koji su za ove uzorke dobijeni BET merenjima [174]. Vrednosti faktora oblika  $L$  su slične za sve uzorke, oko 0.65 i ukazuju da je oblik pora u ovim nanoprahovima praktično isti, tj. blago izdužen.

Tabela 4.3. Parametri oscilatora korišćeni u proračunima dielektričnih funkcija i IC refleksivnosti uzoraka TIS57, TIS24 i TIS12 anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova [174] i eksperimentalni i teorijski parametri anatas TiO<sub>2</sub> monokristala, prema drugim autorima. Učestanosti i parametri prigušenja dati su u cm<sup>-1</sup>.

Modovi	Eksperimentalni rezultati						Drugi autori			
	TIS57		TIS24		TIS12		Exp. [2, 7]		Teor. [5]	
	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	
$A_{2u}$	TO	347	50	340	50	343	50	367	68	375.3
	LO	755	100	755	100	720	100	755	79	743.1
$E_u(1)$	TO	272	60	272	54	270	50	262	36	246.8
	LO	365	2.8	365	2	365	2	366	4.1	340.6
$E_u(2)$	TO	438	50	438	58	438	70	435	32	497.9
	LO	850	100	850	100	850	100	867	33	892.2

Parametri	TIS57	TIS24	TIS12
$f_{\text{TiO}_2}$	0.66	0.68	0.705
$L$	0.65	0.65	0.655

Osim glavnih svojstava IC refleksivnosti anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha, u ovim spektrima javljaju se i dva dodatna slaba IC moda, na oko 150 i 640 cm<sup>-1</sup>, koji se mogu registrovati u svim eksperimentalnim spektrima i na Slici 4.10. označeni su strelicama. Zato je bolje kvantitativno slaganje sa eksperimentalnim spektrom dobijeno uključivanjem dva dodatna oscilatora u obe polarizacije. Odgovarajuće TO/LO

učestanosti ovih modova su  $150(165) \text{ cm}^{-1}$ , odnosno  $640(650) \text{ cm}^{-1}$ , a odgovarajući faktori prigušenja prikazani su u Tabeli 4.4. Treba imati u vidu da ni kristalni anatas  $\text{TiO}_2$  [5], a ni druge  $\text{TiO}_2$  modifikacije (rutil [23, 24], brukit [4]), odnosno drugi titanijumovi oksidi ( $\text{TiO}$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Ti}_2\text{O}_5$ ) i suboksidi, nemaju IC aktivne modove na ovim ili približnim učestanostima. Gonzalez sa saradnicima [2] registrovao je pojavu slabog moda na oko  $640 \text{ cm}^{-1}$  u anatas  $\text{TiO}_2$  makroskopskom kristalu, mada u tom trenutku nepoznatog porekla. U slučaju ovih nanoprahova, poreklo novih modova može se pripisati posledicama deformacije kristalne rešetke anatas strukture, koja se javlja u nanokristalu [174].

Tabela 4.4. Parametri oscilatora za dodatne modove u IC spektru anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova (TIS57, TIS24, TIS12) [174]. Učestanosti i parametri prigušenja dati su u  $\text{cm}^{-1}$ .

Dodatni modovi	TIS57		TIS24		TIS12	
	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$
TO	150	100	150	120	150	90
LO	165	105	165	165	165	98
TO	640	230	650	180	640	200
LO	650	250	640	220	645	230

Kako je već opisano u Poglavlju 1.1.1, anatas faza  $\text{TiO}_2$  ima 6 Raman aktivnih ( $A_{1g}+2B_{1g}+3E_g$ ) i 3 IC aktivna moda ( $A_{2u}+2E_u$ ), gde Ramanov  $E_g$  mod potiče od oscilacija kiseoničnih atoma [5, 6]. Pretpostavlja se da dodatne učestanosti u IC spektru, u skladu sa prirodom nanomaterijala, mogu poticati od modova zabranjenih selekcionim pravilima u IC spektru [24], budući da su učestanosti ovih oscilatora veoma slične najintenzivnijim  $E_g$  modovima u Ramanovom spektru anatas  $\text{TiO}_2$  monokristala [6, 113], koji se nalaze na 144, odnosno  $639 \text{ cm}^{-1}$ . Naime, prisustvo male količine  $\text{Ti}^{3+}$  na pozicijama  $\text{Ti}^{4+}$  jona može da dovede do lokalnog poremećaja elektroneutralnosti i blage deformacije kristalne rešetke, te pojave inače simetrijski zabranjenih  $E_g$  modova u IC spektru. Stanja  $\text{Ti}^{3+}$  vode poreklo od pojave nestehimetrije, odnosno manjka kiseonika u anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnoj rešetki, kao i različitih stanja i defekata na površini nanomaterijala [177]. Poznato je da i anatas  $\text{TiO}_2$ , uprkos svojoj visokoj energiji rešetke, oslobađa male količine kiseonika sa površine [120], što je praćeno pojavom žute boje uzorka [178]. Uzorci koji su opisani u ovom poglavlju, nakon presovanja



dobili su blago žutu boju, što potvrđuje da postoji izvesna količina  $Ti^{3+}$  stanja. U skladu sa ovim razmatranjima, može se zaključiti da bi prisustvo dodatnih modova u IC spektru anatas  $TiO_2$  nanoprahova moglo da bude povezano sa prisustvom kiseoničnih vakancija na površini nanokristalita, a u skladu sa tim i prisustvom površinskih  $Ti^{3+}$  stanja u ovom materijalu. Treba imati u vidu da su  $Ti^{3+}$  stanja u  $TiO_2$  aktivna u procesu fotokatalize (redukcije), te da povećanje fotokatalitičke aktivnosti  $TiO_2$  i nastaje usled povećanja koncentracije  $Ti^{3+}$  jona, do kojeg dolazi usled valentne promene titanijumovog jona iz  $Ti^{4+}$  u  $Ti^{3+}$  [179].

#### **4.5.2. Analiza IC spektra nestehiometrijskog anatas $TiO_2$ nanopraha**

Proučavanje strukturnih i električnih svojstava nanokristalnog anatas  $TiO_2$ , posebno uticaja defekata na električnu provodnost, ima veliki značaj kod praktične primene [180]. Zbog prisustva vakancija donorskog tipa,  $TiO_2$  se smatra širokozonskim poluprovodnikom *n*-tipa. Kao što je ranije rečeno, električna svojstva nanomaterijala se, usled dosta kompleksne strukture i velike površine materijala, znatno razlikuju od svojstava odgovarajućeg monokristala. Elektronska provodnost nanokristalnog anatas  $TiO_2$  srazmerna je koncentraciji kiseoničnih vakancija, koje opet zavise od pritiska kiseonika u okolini [180]. Pojava slobodnih elektrona usled prisutstva defekata u kristalnoj rešetki, kao i sparivanje plazmona sa LO optičkim fononima, registrovana je ranije kod  $TiO_2$  u rutilnoj fazi [166]. U ovom poglavlju biće prikazan uticaj nestehiometrije izazvane laserskim zračenjem u vakuumu na pojavu slobodnih nosilaca (elektrona) u anatas  $TiO_2$  nanoprahu, registrovan merenjem IC reflektivnosti [181].

Ovde je analiziran uzorak TIS49, čiji su strukturni parametri detaljno opisani u Poglavlju 1.1.3: srednja veličina nanokristalita  $\langle d \rangle = 12.5$  nm, procenjena iz XRD merenja, što takođe odgovara i veličini dobijenoj iz BET merenja (14.5 nm,  $S_{BET} = 109$  m<sup>2</sup>/g). SEM mikrograf nanopraha TIS49 pokazao je da su nanočestice uglavnom sfernog oblika, sa srednjim prečnikom od  $\langle d \rangle = 35$  nm, što je, kao i u prethodnim slučajevima direktna posledica aglomeracije nanopraha [174, 181]. Braon boja uzorka nakon ozračivanja, kao i u prethodnom slučajevima [174], upućuje na povećanje nestehiometrije u uzorku, usled gubitka kiseonika sa površine usled izlaganja

vakuumu i laserskom ozračivanju [121, 182]. Uticaj ovih defekata u nestehiometrijskom  $\text{TiO}_2$  obično se razmatra u vezi sa formiranjem jonskih defekata, kao što su titanijumske intersticije ili kiseonične vakancije, o čemu je više reči bilo u Poglavlju 1.1.2, posvećenom defektima kod anatas  $\text{TiO}_2$ . Kao što je rečeno, titanijumske intersticije  $\text{Ti}_i$ , kao četvorostruki donori, verovatno su najodgovornije za sopstvenu provodnost  $n$  tipa zapaženu u anatas  $\text{TiO}_2$ . Međutim, treba napomenuti da i kiseonične vakancije  $\text{V}_\text{O}^{2+}$ , kao dvostruki donori, mogu doprineti  $n$  provodnosti, tako što svaka vakancija dodaje dva elektrona u sistem. Pored toga, kiseonične vakancije proizvode lokalizovana stanja unutar energijskog procepa, o čemu je bilo dosta reči u Poglavlju 3.2 o fotoluminescentnim svojstvima nestehiometrijskih anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova.

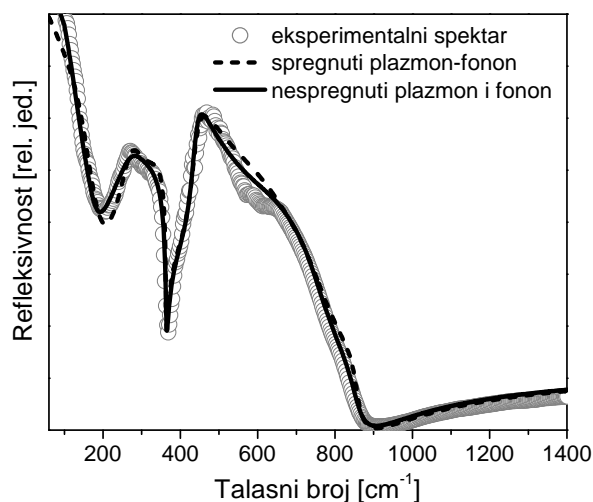
Eksperimentalni IC spektar snimljen nakon laserskog ozračivanja anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha prikazan je na Slici 4.11. Pojava jakog plazmanskog moda ukazuje na prisustvo velikog broja slobodnih elektrona, koji su nastali usled prisustva nestehiometrijskih defekata. Ovaj mod je, koliko je do sada poznato iz literature, ovde prvi put registrovan u anatas fazi  $\text{TiO}_2$  nanopraha [181].

Na sličan način kao u prethodnom poglavlju, u analizi IC spektra nestehiometrijskog anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, polazi se od dielektričnih funkcija, koje odgovaraju monokristalu anatas  $\text{TiO}_2$  u paralelnoj i normalnoj polarizaciji. Međutim, zbog prisustva slobodnih elektrona, neophodno je u faktorizovani oblik dielektričnih funkcija u obe polarizacije uključiti i doprinos plazmanskog moda, što je moguće uraditi na dva načina. U jednom slučaju dielektrična funkcija je računata pomoću četvoroparametarskog modela (4.11), koji odgovara *spregnutim* LO-fonon-plazmon modovima. Sa druge strane, dielektrična funkcija je modelovana primenom faktorizovanog oblika sa Drude-ovim članom, koji odgovara *nespregnutim* LO-fonon i plazmon modovima i dat je jednačinom (4.12). Ovaj pristup podrazumeva nezavisan izbor parametara TO/LO fonona kristalne rešetke i parametara plazmona.

Polikristalni karakter nanopraha i njegova poroznost modelovani su primenom Bruggeman-ovih jednačina (4.15) i (4.16), na način koji je sproveden u prethodnom poglavlju, kod uzoraka bez jasno izražene komponente slobodnih elektrona. Na Slici 4.11 modelovani su refleksijski spektri dobijeni na dva načina, sa i bez sparivanja fononskog i plazmanskog moda. Za generalisani Bruggeman-ov model (4.16) korišćeni su parametri poroznog nanopraha:  $f_{\text{TiO}_2} = 0.62$  i faktor oblika pora  $L=0.65$  [181].

Učestanosti i faktori prigušenja koji odgovaraju spregnutim i nespregnutim TO i LO modovima upoređeni su u Tabeli 4.5, a viskofrekventne dielektrične konstante date su ranije u Tabeli 4.1.

Sparivanje se manifestuje značajnim pomerajem učestanosti između spregnutog i odgovarajućeg nespregnutog IC moda. Ovaj efekat je registrovan kod LO modova na višim učestanostima, oko  $735$  i  $850\text{ cm}^{-1}$ , zbog čega se može zaključiti da je sparivanje plazmona sa ovim LO modovima mnogo jače nego sa drugim LO modom, koji se nalazi na  $363\text{ cm}^{-1}$ . Istovremeno se može uočiti da su TO učestanosti veoma slične onim u spektrima anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova kod kojih nije registrovan uticaj plazme [174, 181].



Slika 4.11. Eksperimentalni IC spektar (kružići) anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha (TIS49) i modelovani spektri dobijeni primenom generalisanog Bruggeman-ovog modela, sa nespregnutim (puna linija) i spregnutim (isprekidana linija) LO-fononskim i plazmanskim modovima.

Pored glavnih svojstava, koja se javljaju u IC spektru anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, i u ovom uzorku, kao i u prethodnim (TIS57, TIS24, TIS12), javljaju se dodatni modovi na oko  $150$  i  $640\text{ cm}^{-1}$ , za koje se smatra, kako je objašnjeno u prethodnom poglavlju, da potiču iz ramanskog spektra [174]. Parametri ovih modova prikazani su u Tabeli 4.6.

Analiza plazmanskog doprinosa ovde je izvedena bez posebnog uvida u specifična svojstva nanopraha. Usled toga, provodnost, računata uobičajenom procedurom [183] iz parametara čistog plazmona daje mnogo veće vrednosti od onih koje se inače dobijaju Hall-ovim merenjima nanokristalnih anatas  $\text{TiO}_2$  filmova [145, 179]. Moguće poboljšanje ovog modela u tom smislu bila bi primena generalizovanog

Drude-ovog modela, gde su parametri prigušenja frekventno zavisni [184]. Ovaj pristup bi bio zasnovan na prisustvu dva regiona u materijalu: uređene oblasti unutar kristalita i visokodeformisanih oblasti oko kristalita, koje obuhvataju granične i slobodne površine. Elektroni u ovim regionima imali bi različit odziv na primenjeno električno polje, i mogli bi biti posmatrani kao dve različite vrste nosilaca naelektrisanja, sa različitim gustinama, efektivnim masama i vremenom relaksacije, imajući u vidu kompleksnu strukturu poroznih nanoprahova, sa velikom specifičnom površinom, što je predmet budućih analiza.

Tabela 4.5. TO i LO fononske učestanosti i faktori prigušenja anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha (TIS49), dobijeni modelovanjem sa spregnutim i nespregnutim LO-fononskim i plazmanskim modovima. Učestanosti i parametri prigušenja dati su u cm<sup>-1</sup>.

IC modovi		TIS49			
		Spregnuti modovi		Nespregnuti modovi	
		$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$
$A_{2u}$	TO	347	72	349	70
	LO	735	120	620	90
$E_u(1)$	TO	269	55	265	50
	LO	363	2.4	351	2.2
$E_u(2)$	TO	438	35	438	28
	LO	850	30	740	20

Parametri plazme	Spregnuti plazmon	Nespregnuti plazmon
$\omega_{pl}$ [cm <sup>-1</sup> ]	190	480
$\gamma_{pl}$ [cm <sup>-1</sup> ]	95	60
$\gamma_0$ [cm <sup>-1</sup> ]	70	40

Tabela 4.6. Parametri oscilatora za dodatne modove u IC spektru anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova [181]. Učestanosti i parametri prigušenja dati su u cm<sup>-1</sup>.

Dodatni modovi	Spregnuti modovi		Nespregnuti modovi	
	$\omega$	$\gamma$	$\omega$	$\gamma$
TO	150	100	150	100
LO	165	105	165	105
TO	630	200	635	100
LO	640	200	645	150

# ZAKLJUČAK

U ovom radu izloženi su rezultati istraživanja strukturnih i optičkih svojstava oksidnih nanoprahova primenom metoda ramanske, fotoluminescentne i infracrvene spektroskopije. Predloženi su fenomenološki modeli za analizu eksperimentalnih ramanskih i IC spektara, koji polaze od osnovnih svojstava odgovarajućih kristalnih materijala, a zatim uvode specifičnosti nanomaterijala, kako bi bliže odredili njihove karakteristike. U tom cilju razvijen je odgovarajući numerički postupak sa originalnim softverom. Modeli su najpre testirani u odnosu na eksperimentalne podatke o poznatim efektima u nanomaterijalima, a zatim su rezultati formiranih numeričkih modela upoređeni sa eksperimentalnim spektrima uzoraka anatas  $\text{TiO}_2$ , čistog  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i dopiranih  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y(Nd)}_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahova, proučavanih u ovom radu.

Teorijska osnova proučavanja nanokristalnih oksida i njihovih spektralnih karakteristika pomoću **ramanske spektroskopije** oslanja se, pre svega, na model fononskog ograničenja (MFO). MFO je korišćen za opisivanje pomeranja i asimetričnog širenja ramanskih modova usled ograničavanja optičkih fonona unutar nanokristalita malog prečnika. Njegova primena polazi od činjenice da se selekciona pravila održanja momenta fonona, koja inače važe u savršenom kristalu, ne primenjuju kod nanokristala, pa se fononska talasna funkcija u beskonačnom kristalu zamenjuje odgovarajućom funkcijom, koja opisuje fonon ograničen u maloj zapremini kristalita.

Pokazalo se da, zbog većeg broja parametara MFO, čija promena dovodi do sličnih rezultata modelovanja, treba uvek imati u vidu fizičke karakteristike nanomaterijala čiji se ramanski spektri proučavaju. Zbog toga je prikazana detaljna analiza uticaja pojedinih parametara MFO na položaj, širinu i oblik modelovanog

ramanskog spektra nanomaterijala. Razmatrani su uticaji jačine i dimenzije fononskog ograničenja, fononske disperzije i anizotropije Brillouin-ove zone (BZ), distribucije dimenzija nanočestica, usrednjenog i nehomogenog naprezanja, odstupanja od stehiometrije i anharmonijskog efekta.

Kada je u pitanju jačina fononskog ograničenja ( $\beta$ ), pokazalo se da njeno smanjenje ima sličan efekat kao i smanjenje dimenzije ograničenja, te da se, pri modelovanju konkretnog nanomaterijala, mora početi od njegovih prostornih dimenzija, kojima je određena dimenzija fononskog ograničenja.

Uticaj fonona izvan centra BZ kod nanomaterijala uzima se u obzir preko disperzionih relacija duž glavnih pravaca visoke simetrije unutar BZ i pre svega se ogleda u smeru pomeranja učestanosti ramanskog moda. U slučaju pozitivnog nagiba disperzione krive, MFO predviđa pomeranje ramanskog moda ka višim učestanostima (tzv. plavi pomeraj), dok u slučaju negativnog nagiba disperzije predviđa pomeranje ka nižim učestanostima (crveni pomeraj), što je u skladu sa eksperimentalnim rezultatima kod različitih nanomaterijala. Pored nagiba disperzione funkcije, na veličinu pomeraja i asimetričnog širenja ramanskog moda značajno utiče izbor simetrijskih pravaca u BZ i odgovarajućih disperzionih funkcija. Kako veliki uticaj može da ima i oblik BZ, razmotrena je opravdanost najčešće korišćene aproksimacije u MFO, gde se BZ posmatra kao sferna i izotropna. Pokazalo se da kod  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanopraha (sa fluoritnom jediničnom ćelijom) jedino primena MFO sa sfernom i neizotropnom BZ dobro modeluje eksperimentalne ramanske spektre. S druge strane, u slučaju anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha (sa tetragonalnom jediničnom ćelijom), primena MFO sa neizotropnom BZ ne unosi značajna poboljšanja u modelovanju ramanskih spektara, u poređenju sa rezultatima zasnovanim na modelu izotropne BZ.

Pokazano je da MFO dobro modeluje uticaj veličine nanočestice na položaj i oblik ramanskog moda, koji se manifestuje kroz pomeranje i asimetrično širenje moda sa smanjivanjem nanočestice. Pri tome je posebno analiziran uticaj oblika raspodele dimenzije nanočestice, kroz primenu simetrične i asimetrične Gauss-ove raspodele.

Kako kod nanomaterijala smanjenje dimenzija čestica dovodi do naprezanja i pratećih promena parametara rešetke, MFO je modifikovan kako bi obuhvatio i efekte usrednjenog, odnosno nehomogenog naprezanja. Pokazalo se da usrednjeno naprezanje unosi dodatno pomeranje, ali ne i širenje modelovanog ramanskog moda. Nehomogeno

naprezanje, uvedeno sa neuniformnom distribucijom dimenzije nanočestice, pored izraženog pomeranja moda, unosi i dodatno asimetrično širenje modelovanog spektra.

Posebno je analizirana temperaturska zavisnost ramanskog spektra nanomaterijala, pri čemu je pokazano da dimenzija nanočestice bitno utiče na ponašanje ramanskih modova u zavisnosti od temperature. Kao što je očekivano, usled uticaja fononskog ograničenja kod nanokristala, osim pomeranja položaja moda, sa porastom temperature dolazi i do znatno većeg širenja ramanskog moda. Primenom MFO razdvojeni su doprinosi, koje pomeranju i širenju moda daju fononsko ograničenje i anharmonijski efekat i pokazano je da je asimetrija moda izraženija na nižim temperaturama, gde su doprinosi fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta međusobno uporedivi.

Uticaji dimenzije nanočestice, naprezanja, nestehiometrije i anharmonijskog efekta na ramanski  $E_g$  mod ( $\sim 144 \text{ cm}^{-1}$ ) anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova analizirani su primenom MFO i njegova uspešnost u modelovanju navedenih efekata potvrđena je dobrim slaganjem modelovanih sa eksperimentalnim spektrima. Zaključeno je da:

(1) MFO sa asimetričnom Gauss-ovom distribucijom dimenzija nanočestica dobro opisuje uticaj smanjivanja nanočestice pomeranje i asimetrično širenje ramanskog  $E_g$  moda ka višim učestanostima;

(2) kod uzorka sa većim naprezanjem dolazi do većeg pomeranja i asimetričnog širenja ramanskog  $E_g$  moda ka višim učestanostima, što je u skladu sa rezultatima XRD merenja, koji su pokazali da sa smanjenjem dimenzije kristalita analiziranih anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova dolazi do kontrakcije jedinične ćelije.

(3) nestehiometrija izazvana laserskim ozračivanjem anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha u vakuumu dovodi do snižavanja intenziteta ramanskog  $E_g$  moda, istovremeno sa pomeranjem i širenjem u odnosu na isti mod meren u vazduhu. Pri tome je pokazano da primena MFO omogućava razdvajanje uticaja nestehiometrije od ostalih faktora (veličine nanočestice, njene distribucije, naprezanja), što daje mogućnost da se na osnovu ramanskih spektara proceni nestehiometrija kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova i

(4) da su doprinosi fononskog ograničenja i anharmonijskog efekta na ramanski  $E_g$  mod kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha uporedivi na niskim temperaturama, dok na višim temperaturama doprinos anharmonijskog efekta daleko prevazilazi doprinos fononskog ograničenja. Zbog toga zanemarivanje anharmonijskog uticaja na ramanski  $E_g$  mod kod

anatas  $\text{TiO}_2$  nanopraha, čak i na sobnoj temperaturi, vodi ka velikom odstupanju rezultata MFO od eksperimentalnih. Pored toga, pokazalo se da, za razliku od anharmonijskog efekta u kristalnom anatas  $\text{TiO}_2$ , gde je zavisnost pomeranja i širenja ramanskog  $E_g$  moda gotovo linearna i može biti modelovana samo trofononskim procesima, kod anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahova moraju biti uzet u obzir i četvorofononski procesi.

Kod čistog  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanopraha nekoliko faktora, kao što su fononsko ograničenje, naprezanje, nehomogena distribucija čestice i defekti koji potiču od nestehiometrije, doprinose promenama položaja i širine ramanskog  $F_{2g}$  moda. Pokazalo se da MFO sa jakim fononskim ograničenjem i nehomogenim naprežanjem, povezanim sa distribucijom dimenzija nanočestica, veoma dobro objašnjava veliko pomeranje ( $\sim 457 \text{ cm}^{-1}$ ) i asimetrično širenje ovog ramanskog moda ka nižim učestanostima u odnosu na polikristal.

Dobro slaganje eksperimentalnog i modelovanog ramanskog  $F_{2g}$  moda kod dopiranih  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  ( $x=0.10-0.25$ ) dobijeno je primenom opisanog MFO, s tim što je uzeto u obzir i pomeranje ovog moda u odnosu na čist nanokristalni  $\text{CeO}_{2-\delta}$  ka višim, odnosno nižim učestanostima, u skladu sa veličinom jonskog radijusa dopanta Y, odnosno Nd.

Osim toga, pokazalo se da se u ramanskim spektrima ovih nanoprahova javljaju dva nova ramanska moda:

(1) mod u čistom  $\text{CeO}_{2-\delta}$  i dopiranim  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$  nanoprahovima na oko  $600 \text{ cm}^{-1}$ , pripisan ramanskom rasejanju drugog reda, koji se može povezati sa prisustvom sopstvenih kiseoničnih vakancija usled nestehiometrije;

(2) dodatni mod u spektrima obe serije dopiranih uzoraka  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}(\text{Nd})_x\text{O}_{2-\delta}$ , čiji intenzitet raste sa porastom koncentracije dopanata. Položaj ovog moda u Y-dopiranim uzorcima kreće se od  $550$  do  $556 \text{ cm}^{-1}$  sa porastom koncentracije Y. Kod uzoraka dopiranih Nd, sa porastom koncentracije dopanta njegov položaj se pomera na suprotnu stranu, tj. od  $545$  ka  $540 \text{ cm}^{-1}$ . Njegovo poreklo pripisano je prisustvu dodatnih  $\text{O}^{2-}$  vakancija, koje nastaju usled supstitucije  $\text{Ce}^{4+}$  jona  $\text{Y}(\text{Nd})^{3+}$  jonima. Položaj ovog moda zavisi od lokalnog atomskog okruženja vakancije u kristalnoj rešetki.

Ovi rezultati potvrđuju sposobnost ramanske spektroskopije da uspešno identifikuje i razlikuje lokalno okruženje kiseoničnih vakancija u fluoritnoj strukturi.



Naime, u uzorcima dopiranim Y defekti obuhvataju  $O^{2-}$  vakanciju i dva katjona u najbližem susedstvu, dok se kod Nd dopiranih uzoraka defekti mogu razložiti na one sa  $O^{2-}$  vakancijama i bez njih.

Procesi, koji u anatas  $TiO_2$  nanoprahovima pobuđenim vidljivom svetlošću energije manje od širine energijskog procepa, dovode do pojave **fotolumescencije** u vidljivom delu spektra, pripisani su mehanizmima radijativne rekombinacije posredstvom kiseoničnih vakancija, površinskih stanja i samozarobljenih ekscitona (SZE), koji dolaze do izražaja u zavisnosti od uslova pobude i karakteristika samog nanopraha. Ovi mehanizmi su detaljno analizirani i predložen je model koji razdvaja njihove uticaje u FL spektrima.

Takođe je razmotren uticaj energije i snage pobude, kao i nestehiometrije i temperature na položaj i intenzitet FL spektara dva anatas  $TiO_2$  nanopraha sa različitim dimenzijama nanočestice i naprezanjem. Ustanovljeno je da je kod krupnijeg nanopraha sa manjim naprezanjem dominantan uticaj FL moda, koji potiče od radijativne rekombinacije preko površinskih stanja, dok je kod sitnijeg nanopraha sa većim naprezanjem dominantan uticaj rekombinacije preko samozarobljenih ekscitona. Zapaženo je da dominacija FL moda koji potiče od SZE, dovodi do izraženijeg pomeranja lumescencije prema nižim energijama sa snižavanjem temperature, u odnosu na pomeranje FL spektara u kojima dominira rekombinacija posredstvom površinskih stanja. Pored toga, pokazano je da lasersko ozračivanje uzorka sa krupnijim nanočesticama u vakuumu dovodi do povećanja nestehiometrije, praćene pojačanjem intenziteta FL modova i pomeranjem FL spektara ka nižim energijama, usled povećanog uticaja FL modova koji potiču od kiseoničnih vakancija i površinskih stanja. Promene zapažene u ovom uzorku su reverzibilne, što znači da ozračivanjem u vazduhu FL spektri gube intenzitet i pomeraju se ka većim energijama, poprimajući oblik i intenzitet spektra pre tretiranja u vakuumu. Za razliku od ovih, strukturne promene nastale u uzorku sa sitnijim nanočesticama su ireverzibilne.

Ovi rezultati potvrđuju opravdanost uvođenja modela, koji omogućava razdvajanje učešća pojedinih FL mehanizama kod anatas  $TiO_2$  nanoprahova. Njegova primena daje mogućnost prepoznavanja dominantnih defekata u pojedinim nanoprahovima na osnovu njihovih FL spektara. Prikazana luminescentna svojstva

anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova pobuđenih vidljivom svetlošću upućuju na mogućnost njihove primene u fotokatalizi, optičkim prevlakama i fotoelektrohemijskoj konverziji vidljive svetlosti.

Modelovanje **IC spektara** nanoprahova primenom generalisane Bruggeman-ove fenomenološke teorije efektivne sredine (FTES), polazi od spektra odgovarajućeg monokristalnog materijala, uzima u obzir polikristalni karakter nanopraha i uključuje poroznost nanopraha kao parametar. Poređenjem modelovanih sa eksperimentalnim IC spektrima refleksije anatas TiO<sub>2</sub> nanoprahova, dobijene su vrednosti učestanosti i prigušenja TO i LO modova. Dobijeni rezultati pokazuju relativno malo odstupanje učestanosti TO i LO modova oscilatora u nanoprahovima u odnosu na odgovarajuće vrednosti u kristalnom anatas TiO<sub>2</sub>. Pri tome su vrednosti prigušenja modova po pravilu znatno veće u nanoprahovima nego u kristalu, što se moglo očekivati.

Osim pomenutih IC aktivnih modova, karakterističnih za kristalni anatas TiO<sub>2</sub>, u IC spektrima nanoprahova registrovani su i dodatni modovi malog intenziteta na oko 150, odnosno 640 cm<sup>-1</sup>, što odgovara učestanostima inače zabranjenih ramanskih  $E_g$  modova u anatas TiO<sub>2</sub>. Njihova pojava u IC spektru može biti povezana sa prisustvom male količine Ti<sup>3+</sup> jona na pozicijama Ti<sup>4+</sup> jona, usled nedostatka kiseonika, kao i različitih stanja i defekata na površini nanočestica. Pojava Ti<sup>3+</sup> stanja, karakteristična za široku klasu titanata, dovodi do lokalnog poremećaja elektroneutralnosti i blage deformacije kristalne rešetke, usled koje može doći do aktiviranja modova zabranjenih u IC spektru.

Primenom predloženog modela, procenjeno je zapreminsko učešće vazduha u nanoprahu, koje se može povezati sa poroznošću praha, a dobijene vrednosti su u skladu sa eksperimentalno određenom specifičnom površinom nanopraha dobijenom iz BET merenja. Takođe je zapaženo da smanjenje veličine kristalita, praćeno povećanjem poroznosti TiO<sub>2</sub> nanopraha, dovodi do smanjenja intenziteta refleksivnosti u eksperimentalnim IC spektrima.

U IC spektrima nestehiometrijskog anatas TiO<sub>2</sub> nanopraha registrovana je pojava jakog plazmanskog moda, koji ukazuje na prisustvo velikog broja slobodnih elektrona, usled povećane koncentracije nestehiometrijskih defekata (titanijumskih intersticija i kiseoničnih vakancija), koji igraju ulogu donora. Za analizu IC spektara

ovog nanopraha takođe je primenjen model generalisane Bruggeman-ove FTES, s tim što je uključen doprinos plazmanskog moda. Poređenjem rezultata koji odgovaraju spregnutim, odnosno nespregnutim (Drude-ov model) LO-fonon-plazmon modovima, uočeno je da je sparivanje plazmona sa LO modovima izraženije na višim učestanostima.

Treba istaći da su u ovom radu posebno analizirani uticaji uslova merenja na oksidne nanoprahove. Naime, iako se spektroskopske metode ubrajaju u nedestruktivne, kod oksidnih nanoprahova često se javljaju problemi povezani sa pojavom gubitka kiseonika usled izlaganja vakuumu i pojačanim lokalnim zagrevanjem usled laserskog ozračivanja, koje, zbog promenjenih termalnih karakteristika, posebno dolazi do izražaja u nanomaterijalima.

Originalni rezultati numeričkih modela i eksperimentalnih metoda, prikazani u ovom radu, kao i njihova velika međusobna saglasnost, predstavljaju značajan korak u proučavanju optičkih svojstava oksidnih nanoprahova primenom spektroskopskih metoda. Prikazani eksperimentalni spektri, kao i njihova sistematska interpretacija, pokazali su da ramanska, FL i IC spektroskopija predstavljaju moćne metode za karakterizaciju oksidnih nanoprahova. Primenom ramanske spektroskopije dobijene su informacije o srednjoj dimenziji i distribuciji dimenzija nanočestica, efektima naprezanja, stehiometriji uzoraka, strukturnim defektima i anharmonijskim efektima u anatas  $\text{TiO}_2$  i čistim i dopiranim  $\text{CeO}_{2-\delta}$  nanoprahovima. FL spektroskopija omogućila je uvid u elektronsku strukturu, nestehiometriju, prisustvo defekata i efekte površinskih stanja u anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahovima. Primenom IC spektroskopije procenjeni su veličina i oblik nanočestica, poroznost nanopraha i oblik pora, kao i prisustvo nestehiometrijskih defekata i slobodnih nosilaca u anatas  $\text{TiO}_2$  nanoprahovima.

Dobijene informacije o strukturnim i elektronskim svojstvima konkretnih oksidnih nanoprahova daju značajan doprinos razumevanju uticaja uslova sinteze na njihove željene karakteristike i potencijalnu primenu. Pored ovog tehnološkog cilja, primena optičke spektroskopije, sistematizacija i teorijska analiza dobijenih rezultata doprinose formiranju potpunije slike, kako oksidnih nanoprahova, tako i nanostrukturnih materijala uopšte.

# LITERATURA

- [1] M. Fernandez-Garcia, A. Martinez-Arias, J. C. Hanson, and J. A. Rodriguez (2004): Nanostructured Oxides in Chemistry: Characterization and Properties, *Chem. Rev.* 104, 4063-4104.
- [2] R. J. Gonzalez, R. Zallen and H. Berger (1997): Infrared reflectivity and lattice fundamentals in anatase TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 55, 7014-7017.
- [3] X. Bokhimi, A. Morales, M. Aguilar, J.A. Toledo-Antonio, F. Pedraz (2001): Local order in titania polymorphs, *International Journal of Hydrogen Energy* 26, 1279–1287.
- [4] Th. Posch, F. Kerschbaum, D. Fabian, H. Mutschke, J. Dorschner, A. Tamanai, and Th. Henning (2003): Infrared Properties of Solid Titanium Oxides: Exploring Potential Primary Dust Condensates, *The Astrophysical Journal Supplement Series* 149, 437-445.
- [5] M. Mikami, S. Nakamura, O. Kitao, H. Arakawa (2002): Lattice dynamics and dielectric properties of TiO<sub>2</sub> anatase: A first-principles study, *Phys. Rev. B* 66, 155213(1-6).
- [6] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki (1978): Raman spectrum of anatase, TiO<sub>2</sub>, *J. Raman Spec.* 7, 321-324.
- [7] R. J. Gonzalez (1996): Raman, Infrared, X-ray, and EELS Studies of Nanophase Titania, PhD thesis, Virginia Polytechnic Institute.
- [8] Y.-H. Zhang, C K. Chan, J. F. Porter, and W. Guo (1998): Micro-Raman spectroscopic characterization of nanosized TiO<sub>2</sub> powders prepared by vapor hydrolysis, *J. Mat. Res.* 13(9), 2602-2609.
- [9] A. Fahmi and C. Minot (1993): Theoretical analysis of the structures of titanium dioxide crystals, *Phys. Rev. B* 47(18), 11717-11724.
- [10] H. Gleiter, J. Weissmuller, O. Wollersheim and R. Wurschum (2001): Nanocrystalline materials: a way to solids with tunable electronic structures and properties?, *Acta Mater.* 49, 737-745.
- [11] A. A. Gribb, and J. F. Banfield (1997): Particle size effects on transformation kinetics and phase stability in nanocrystalline TiO<sub>2</sub>, *American Mineralogist* 82, 717-728.
- [12] M. Andersson, L. Osterlund, S. Ljungstrom, and A. Palmqvist (2002): Preparation of Nanosize Anatase and Rutile TiO<sub>2</sub> by Hydrothermal Treatment of Microemulsions and Their Activity for Photocatalytic Wet Oxidation of Phenol, *J. Phys. Chem. B* 106, 10674-10679.
- [13] B. Guo, Z. Liu, L. Hong, H. Jiang (2005): Sol gel derived photocatalytic porous TiO<sub>2</sub> thin films, *Surface & Coatings Technology* 198, 24– 29.
- [14] K. Kalyanasendevan and M. Gratzel (1999) in Eds. D. M. Roundhill and J. P. Fackler *Optoelectronics Properties of Inorganic Compounds*, pp. 169-194, Plenum, New York.
- [15] R. Asahi and Y. Taga, W. Mannstadt, A. J. Freeman (2000): Electronic and optical properties of anatase TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 61(11), 7459-7465.

- [16] Z. Wang, S. K. Saxena (2001): Raman spectroscopic study on pressure-induced amorphization in nanocrystalline anatase ( $\text{TiO}_2$ ), *Solid State Communications* 118, 75-78.
- [17] S. D. Mo and W. Y. Ching (1995) Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite, *Phys. Rev. B* 51(19) 13023-13032.
- [18] M. Catalayud, P. Mori-Sanchez, A. Beltran, A. M. Pendas, E. Francisco, J. Andres and J M Recio (2001): Quantum-mechanical analysis of the equation of state of anatase  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Rev. B* 64 184113(1-6).
- [19] V. H. Baur (1961): Atomabstände und Bindungswinkel im Brookit,  $\text{TiO}_2$ , *Acta Crystallographica* 14, 214-216.
- [20] J. Pascual, J. Camassel, and H. Mathieu (1978): Fine structure in the intrinsic absorption edge of  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Rev. B* 18, 5606-5614.
- [21] G. Cangiani (2003): Ab-initio study of the properties of  $\text{TiO}_2$  rutile and anatase polytypes, PhD Thesis, 'Ecole Polytechnique Federale de Lausanne.
- [22] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy, Photoluminescence in  $\text{TiO}_2$  anatase single crystals, *Solid State Commun.* (1993) 87(9), 847-850.
- [23] S. P. S. Porto, P. A. Fleury, and T. C. Damen (1967): Raman Spectra of  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ZnF}_2$ ,  $\text{FeF}_2$ , and  $\text{MnF}_2$ , *Physical Review* 154(2), 522-526.
- [24] F. Gervais, B. Piriou (1974): Temperature dependence of transverse- and longitudinal optic modes in  $\text{TiO}_2$  (rutile), *Phys. Rev. B* 10(4), 1642-1654.
- [25] G. A. Tompsett, G. A. Bowmaker, R. P. Cooney, J. B. Metson, K. A. Rodgers, J. M. Seakins (1995): The Raman spectrum of brookite,  $\text{TiO}_2$ , *Journal of Raman Spectroscopy* 26(1), 57 - 62.
- [26] C. J. Bradley and A. P. Cracknell (1972): The mathematical theory of symmetry in solids: Representation theory for point groups and space groups, Clarendon Press, Oxford, UK.
- [27] S. Na-Phattalung, M. F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S. B. Zhang, and S. Limpijumnong (2006): First-principles study of native defects in anatase  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Rev. B* 73, 125205(1-6).
- [28] V. I. Anisimov, M.A. Korotin, I. A. Nekrasov, A. S. Mynikova, A. V. Lukoyanov, J. L.Wang and Z. Zeng (2006): The role of transition metal impurities and oxygen vacancies in the formation of ferromagnetism in Co-doped  $\text{TiO}_2$ , *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 1695–1704.
- [29] N. Yu and J. Woods Halley (1995): Electronic structure of point defects in rutile  $\text{TiO}_2$ , *Phys. Rev. B* 51(8), 4768-4776.
- [30] D. C. Cronemeyer (1959): Infrared Absorption of Reduced Rutile  $\text{TiO}_2$  Single Crystals, *Phys. Rev. B* 113(5), 1222-1226.
- [31] H. N. Ghosh, S. Adhikari, Trap state emission from  $\text{TiO}_2$  nanoparticles in microemulsion solutions, *Langmuir* (2001) 17, 4129-4130.
- [32] N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov (1995): Size Effects on the Photophysical Properties of Colloidal Anatase  $\text{TiO}_2$  Particles: Size Quantization or Direct Transitions in This Indirect Semiconductor?, *J. Phys. Chem.* 99, 16646-16654.
- [33] M. Goto, N. Harada, K. Iijima, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa, and H. Sakama (2007): Influence of oxygen vacancies on time-resolved photo-luminescence in photocatalytic anatase  $\text{TiO}_2$  film, *AIP Conference Proceedings* 893, 161-162.

- [34] P. M. Kumar, S. Badrinarayanan, M. Sastry (2000): Nanocrystalline TiO<sub>2</sub> studied by optical, FTIR and X-ray photoelectron spectroscopy: correlation to presence of surface states, *Thin Solid Films* 358, 122-130.
- [35] L. Forss. M. Schubnell, Temperature dependence of the luminescence of TiO<sub>2</sub> powder, *Appl. Phys. B* (1993) 56, 363-366.
- [36] F. M. Hossain, G. E. Murch, L. Sheppard, J. Nowotny (2007): Ab initio electronic structure calculation of oxygen vacancies in rutile titanium dioxide, *Solid State Ionics* 178, 319–325.
- [37] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. J. Šćepanović, I. I. Hinić, and G. M. Stanišić (2004): Laser induced synthesis of ultrafine anatase TiO<sub>2</sub> powders, *Materials Science Forum* 453-454, 237-242.
- [38] T. Arlt, M. Bermejo, M. A. Blanco, L. Gerward, J. Z. Jiang, J. Staun Olsen, and J. M. Recio (2000): High-pressure polymorphs of anatase TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 61(21), 14414-14419.
- [39] A. Turković, A. Tonejc, S. Popović, P. Dubček, M. Ivanda. S. Musić, and M. Gotić (1997): Transmission electron microscopy, X-ray diffraction and Raman scattering studies of nanophase TiO<sub>2</sub>, *Fizika A* 6, 77-78.
- [40] R. J. Nemanich, C. C. Tsai, G. A. N. Connell (1980): Interference Enhanced Raman Scattering of Very Thin Titanium and Titanium Oxide Films, *Phys. Rev. Lett.* 44(4), 273-276.
- [41] Lj. Karanović (1996): *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu.
- [42] X.-D. Zhou and W. Huebner (2001): Size-induced lattice relaxation in CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 79(21), 3512-3514.
- [43] I. Hinić, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, G. M. Stanišić, Z. V. Popović (2005) Prikaz metode za određivanje raspodele pora i čestica po veličinama u nanodimenzionim materijalima, *Zbornik radova sa naučnog skupa Fizika i tehnologija materijala – FITEM'04*, 12-15 oktobar 2004, Čačak.
- [44] S. Bošković, D. Djurović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. Popović, M. Zinkevich and F. Aldinger (2005): Self-propagating room temperature synthesis of nanopowders for solid oxide fuel cells (SOFC), *J. Power Sources* 145, 237-242.
- [45] Z. Crnjak Orel (1999): Characterization of cerium dioxide dip-coated films by spectroscopic technique, *Internet J. Vib. Spec.* [www.ijvs.com] 3(4), 6.
- [46] D. A. Andersson, S. I. Simak, B. Johansson, I. A. Abrikosov, and N. V. Skorodumova (2007): Modeling of CeO<sub>2</sub>, Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and CeO<sub>2-x</sub> in the LDA+U formalism, *Phys. Rev. B* 75, 035109(1-6).
- [47] N.V. Skorodumova, S. I. Simak, B. I. Lundqvist, I. A. Abrikosov, and B. Johansson (2002): Quantum Origin of the Oxygen Storage Capability of Ceria, *Phys. Rev. B* 66(16), 166601(1-4).
- [48] A.K. Bhattacharya, A. Hartridge, K.K. Mallick, and J.L. Woodhead (1996): Low-temperature synthesis and characterization of ceria-based oxide ion conductors *J. Mater. Sci.* 31(19), 5005-5007.
- [49] T. Gürel and R. Eryiğit (2006): Ab initio pressure-dependent vibrational and dielectric properties of CeO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 74, 014302(1-5).
- [50] J. E. Spaneir, R. D. Robinson, F. Zhang, S. Chen and I. P. Herman (2001): Size-dependent properties of CeO<sub>2-y</sub> nanoparticles as studied by Raman scattering, *Phys. Rev. B* 64, 245407(1-8).

- [51] A. Atkinson (1997): Chemically-induced stresses in gadolinium-doped ceria solid oxide fuel cell electrolytes, *Solid State Ionics* 95, 249-258.
- [52] A. Trovarelli (1996): Catalytic Properties of Ceria and CeO<sub>2</sub>-Containing Materials, *Catal. Rev. Sci. Eng* 38(4), 439-520.
- [53] S. Wang, W. Wang, J. Zuo, and Y. Qian (2001): Study of the Raman spectrum of CeO<sub>2</sub> nanometer thin films, *Mater. Chem. Phys.* 68, 246-248.
- [54] P. Jasinski, T. Suzuki and H. U. Anderson (2003): Nanocrystalline undoped ceria oxygen sensor, *Sensors and actuators B* 95, 73-77.
- [55] A. Nakajima, A. Yoshihara and M. Ishigame (1994): Defect-induced Raman spectra in doped CeO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 50(18), 13297-13307.
- [56] J. R. McBride, K. C. Hass, B. D. Poindexter, and W. H. Weber (1994): Raman and x-ray studies of Ce<sub>1-x</sub>RE<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub>, where RE=La, Pr, Nci, Eu, Gd, and Tb, *J. Appl. Phys.* 76(4), 2435-2441.
- [57] I. Kosacki, T. Suzuki, H. U. Anderson and P. Colomban (2002): Raman scattering and lattice defects in nanocrystalline CeO<sub>2</sub> thin films, *Solid State Ionics* 149, 99– 105.
- [58] David A. Andersson, Sergei I. Simak, Natalia V. Skorodumova, Igor A. Abrikosov, and Borje Johansson (2006): Optimization of ionic conductivity in doped ceria, *PNAS* 103(10), 3518–3521.
- [59] M. Radović, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, B. Matović, S. Bošković, and Z. V. Popović, (2007): Raman study of Ba-doped ceria nanopowders, *Science of Sintering* (u štampi).
- [60] D. Barreca, A. Gasparotto, C. Maccato, C. Maragno, E. Tondello, E. Comini and G. Sberveglieri (2007): Columnar CeO<sub>2</sub> nanostructures for sensor Application, *Nanotechnology* 18, 125502-125507.
- [61] S.C. Singhal (2000): Advances in solid oxide fuel cell technology, *Solid State Ionics* 135, 305–313.
- [62] S. P. S. Badwal and K. Foger (1996): Solid Oxide Electrolyte Fuel Cell Review, *Ceramics International* 22, 257-265.
- [63] S. M. Haile (2003): Fuel cell materials and components, *Acta Materialia* 51, 5981–6000.
- [64] S. J. Skinner and J. A. Kilner (2006): Oxygen ion conductors, *Materials Today*, March, 30-37.
- [65] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya (2000): Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 85, 3440-3443.
- [66] G. A. Kourouklis, A. Jayaraman and G. P. Espinosa (1988): High-pressure Raman study of CeO<sub>2</sub> to 35 Gpa and pressure-induced phase transformation from the fluorite structure, *Phys. Rev. B* 37(8), 4250-4253.
- [67] W. H. Weber, K. C. Hass, and J. R. McBride (1993): Raman Study of CeO<sub>2</sub>: Second-order scattering, lattice dynamics, and particle-size effects, *Phys. Rev. B* 48(1), 178-185.
- [68] K. Clausen, W. Hayes, J. E. Macdonald, R. Osborn, P. G. Schnabel, M. T. Hutchings and A. Magerl (1987): Inelastic neutron scattering investigation of the lattice dynamics of ThO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*(83), 1109 - 1112.
- [69] M. P. Anderson, D. E. Cox, K. Halperin and A. S. Nowick (1983): Neutron diffuse scattering in Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>- and Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped CeO<sub>2</sub>, *Solid State Ionics* 9-10, 953-959.
- [70] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, B. Matović, M. Zinkevich and F. Aldinger (2006): Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>

- nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S2061–S2068.
- [71] M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, M. Zinkevich, F. Aldinger, B. Matović (2006): Ramanovo rasejanje na  $Ce_{1-x}Y(Nd)_xO_{2-\delta}$  nanoprahovima, *Metalurgija* 12(1), 61-67.
- [72] R. D. Shannon (1976): Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32, 751-767.
- [73] A. Singha, P. Dhar, A. Roy, A non-destructive analytic tool for nanostructured materials: Raman and photoluminescence spectroscopy, *American Journal of Physics* (2005) 73(3), 224(1-32).
- [74] G. Herzberg (1945): *Molecular Spectra and Molecular Structure, II. Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecule*, Van Nostrand Reinhold Company, New York.
- [75] Q. Williams (1995): *Infrared, Raman and Optical Spectroscopy of Earth Materials, Mineral Physics and Crystallography, A Handbook of Physical Constants*, p. 291-302, American Geophysical Union.
- [76] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin (1976): *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia.
- [77] D. J. Gardiner, P. R. Graves (Editors) (1989): *Practical Raman Spectroscopy*, Springer-Verlag, Berlin.
- [78] P. Brüesch (1986): *Phonons: Theory and Experiments II*, Springer-Verlag, Berlin.
- [79] R. Loudon (2001): The Raman effect in crystals, *Advances in Physics* 50(7), 813-864 (original (1964): *Advances in Physics* 13).
- [80] T.R. Hart, R.L. Agrawal, and B. Lax (1970): Temperature Dependence of Raman Scattering in Silicon, *Phys. Rev. B* 1(2), 638-642.
- [81] P. Brüesch (1982): *Phonons: Theory and Experiments I*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.
- [82] M. Balkanski, R.F. Wallis, E. Haro (1983): Anharmonic effects in light scattering due to optical phonons in silicon, *Phys. Rev. B* 28, 1928-1934.
- [83] M. J. Konstantinović, S. Bersier, X. Wang, M. Hayne, P. Lievens, R. E. Silverans, V. V. Moshchalkov (2002): Raman scattering in cluster-deposited nanogranular silicon films, *Phys. Rev. B* 66, 161311(1-4).
- [84] I. Hinić (1999): *Vibraciona spektroskopija aerogelnih oblika SiO<sub>2</sub>*, Doktorska disertacija, Fizički fakultet Univerziteta u Beogradu, Beograd.
- [85] A. K. Arora, M. Rajalakshmi, T. R. Ravindran and V. Sivasubramanian (2007): Raman spectroscopy of optical phonon confinement in nanostructured materials, *J. Raman Spectrosc.* 38, 604–617.
- [86] D. Nesheva (2005): Raman scattering from semiconductor nanoparticles and superlattices, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 7(1), 185 - 192.
- [87] H. Richter, Z.P. Wang, and L. Ley (1981): The one phonon Raman spectrum in microcrystalline silicon, *Solid State Commun.* 39, 625-629.
- [88] I. I. Campbell and P. M. Fauchet (1986): The effects of microcrystal size and shape on the one phonon Raman spectra of crystalline semiconductors, *Solid State Communication* 58(10), 739-741.
- [89] M. Ivanda, S. Musić, M. Gotić, A. Turković, A. M. Tonejc and O. Gamulin (1999): The effects of crystal size on the Raman spectra of nanophase TiO<sub>2</sub>, *J. Mol. Struct.* 480-481, 641-644.



- [90] A. Li Bassi, D. Cattaneo, V. Russo, C. E. Bottani, E. Barborini, T. Mazza, P. Piseri, P. Milani, F. O. Emst, K. Wegner, and S. E. Pratsinis (2005): Raman spectroscopy characterization of titania nanoparticles produced by flame pyrolysis: The influence of size and stoichiometry, *J. Appl. Phys.* 98, 074305(1-9).
- [91] D. Bersani, P. P. Lottici and X.-Z. Ding (1998): Phonon confinement effects in the Raman scattering by TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 72(1), 73-75.
- [92] K. R. Zhu, M. S. Zhang, Q. Chen and Z. Zin (2005): Size and phonon-confinement effects on low-frequency Raman mode of anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystal, *Phys. Lett. A* 340, 220-227.
- [93] 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 (2006): The size and strain effects on the Raman spectra of Ce<sub>1-x</sub>Nd<sub>x</sub>O<sub>□2-δ</sub> (0 ≤ x ≤ 0.25) nanopowders, *Solid State Communications* 137, 387–390.
- [94] Z. D. Dohčević-Mitrović, M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. V. Popović, S. Bošković, B. Matović, M. Zinkevich and F. Aldinger (2006): Ce<sub>1-x</sub>Y(Nd)<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub> nanopowders: potential materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, S2061–S2068.
- [95] J. Traylor, H. G. Smith, R. M. Nicklow and M. K. Wilkinson (1971): Lattice dynamics of rutile, *Phys. Rev. B* 3(10) 3457-3472.
- [96] D. R. Santos and I. L. Torriani (1993): Crystalite size determination in μc-Ge films by X-ray diffraction and Raman line profile analysis, *Solid State Commun.* 85, 307-310.
- [97] S. Kelly, F. H. Pollak, and M. Tomkiewicz (1997): Raman Spectroscopy as a Morphological Probe for TiO<sub>2</sub> Aerogels, *J. Phys. Chem. B* 101, 2730-2734.
- [98] S. Vukadinović (1978): *Elementi teorije verovatnoće i matematičke statistike* (Privredni pregled, Beograd).
- [99] Md. N. Islam and Satyendra Kumar (2001): Influence of crystallite size distribution on the micro-Raman analysis of porous Si, *Appl. Phys. Lett.* 78(6), 715-717.
- [100] G. Lucazeau (2003): Effect of pressure and temperature on Raman spectra of solids: anharmonicity, *J. Raman Spec.* 34(7-8), 478 - 496.
- [101] G. R. Hearne, J. Zhao, A. M. Dawe, V. Pishedda, M. Maaza, M. K. Nieuwoudt, P. Kibasomba, O. Nemraoui, D. Comins, and M. J. Witcomb (2004): Effect of grain size on structural transitions in anatase TiO<sub>2</sub>: A Raman spectroscopy study at high pressure, *Phys. Rev. B* 70, 134102(1-10).
- [102] J. W. Shaner (1973): Grüneisen  $\gamma$  of Rutile (TiO<sub>2</sub>), *Phys. Rev. B* 7(11), 5008-5010.
- [103] J. Fabian and P. B. Allen (1997): Thermal Expansion and Grüneisen Parameters of Amorphous Silicon: A Realistic Model Calculation, *Phys. Rev. B* 79(10), 1885-1888.
- [104] V. Swamy, D. Menzies, B. C. Muddle, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, Q. Dai, and V. Dmitriev (2006): Nonlinear size dependence of anatase TiO<sub>2</sub> lattice parameters, *Appl. Phys. Lett.* 88, 243103-1(3).
- [105] F. Zhang, S. W. Chan, J. E. Spanier, E. Apak, Q. Jin (2002): Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis, *Appl Phys. Lett.* 80(1), 127-129.
- [106] S. Deshpande, S. Patil, S. VNT Kuchibhatla, and S. Seal (2005): Size dependency variation in lattice parameter and valency states in nanocrystalline cerium oxide, *Appl. Phys. Lett.* 87, 133113(1-3).

- [107] S. Tsunekawa, K. Ishikawa, Z.-Q. Li, Y. Kawazoe, and A. Kasuya (2000) Origin of Anomalous Lattice Expansion in Oxide Nanoparticles, *Phys. Rev. B* 85(16) 3440-3443.
- [108] G. Li, J. Boerio-Goates, B. F. Woodfield, and L. Li (2004): Evidence of linear lattice expansion and covalency enhancement in rutile TiO<sub>2</sub> nanocrystals, *Appl. Phys. Lett.* 85(11), 2059-2061.
- [109] P. G. Klemens (1966): Anharmonic Decay of Optical Phonons, *Phys. Rev.* 148(2), 845-848.
- [110] P. Mishra and K. P. Jain (2000): Temperature-dependent Raman scattering studies in nanocrystalline silicon and finite-size effects, *Phys. Rev. B* 62(22), 14790-14795.
- [111] M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović (2007): Temperature dependence of the lowest frequency  $E_g$  Raman mode in laser-synthesized anatase TiO<sub>2</sub> nanopowder, *Appl. Phys. A* 86, 365–371.
- [112] M. J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, and Z. V. Popović (2007): Characterization of anatase TiO<sub>2</sub> nanopowder by variable-temperature Raman spectroscopy, *Science of Sintering* (u štampi).
- [113] W. F. Zhang, Y. L. He, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen (2000): Raman scattering study on anatase TiO<sub>2</sub> nanocrystals *J. Phys. D: Appl. Phys.* 33, 912-916.
- [114] V. Swamy, A. Kuznetsov, L. S. Dubrovinsky, R. A. Caruso, D. G. Shchukin, and B. C. Muddle (2005): Finite-size and pressure effects on the Raman spectrum of nanocrystalline anatase TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 71, 184302(1-11).
- [115] C. Y. Xu, P. X. Zhang, and L. Yan (2001): Blue shift of Raman peak from coated TiO<sub>2</sub> nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.* 32, 862-865.
- [116] A. Pottier, S. Cassaignon, C. Chaneac, F. Villain, E. Tronc, J-P. Jolivet (2003): Size tailoring of TiO<sub>2</sub> anatase nanoparticles in aqueous medium and synthesis of nanocomposites. Characterization by Raman spectroscopy, *J. Mater. Chem* 13, 877-882.
- [117] J. C. Parker and R. W. Siegel (1990): Calibration of the Raman spectrum to the oxygen stoichiometry of nanophase TiO<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 57, 943-945.
- [118] W. Ma, Z. Lu, and M. Zhang (1998): Investigation of structural transformations in nanophase titanium dioxide by Raman spectroscopy, *Appl. Phys. A* 66, 621-627 .
- [119] M. J. Šćepanović, M. U. Grujić-Brojčin, Z. D. Dohčević-Mitrović, and Z. V. Popović (2006): Effects of Confinement, Strain and Nonstoichiometry on Raman Spectra of Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders, *Materials Science Forum* 518, 101-106.
- [120] J. Weidmann, Th. Dittrich, E. Konstantinova, I. Lauermann, I. Uhlendorf and F. Koch (1999): Influence of oxygen and water related surface defects on the dye sensitized TiO<sub>2</sub> solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 56, 153-165.
- [121] M. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, G. Stanišić, Z. V. Popović, Kongres fizičara Srbije i Crne Gore, Petrovac na Moru, 3-5. jun 2004., Zbornik radova 4-145.
- [122] Y.L. Du, Y. Deng, and M.S. Zhang (2006): Variable-temperature Raman scattering study on anatase titanium dioxide nanocrystals, *Journal of Physics and chemistry of Solids* 67, 2405–2408.
- [123] K. Cai, M. Müller, J. Bossert, A. Rechtenbach, K. D. Jandt (2005): Surface structure and composition of flat titanium thin films as a function of film thickness and evaporation rate, *Appl. Surf. Sci.* 250, 252-267.

- [124] S. Balaji, Y. Djaoued and J. Robichaud (2006): Phonon confinement studies in nanocrystalline anatase-TiO<sub>2</sub> thin films by micro Raman spectroscopy, *J. Raman Spectrosc.* 37, 1416–1422.
- [125] Z. V. Popović, Z. Dohčević-Mitrović, A. Cros, and A. Cantarero (2007): Raman scattering study of the anharmonic effects in CeO<sub>2-y</sub> nanocrystals, *J. Phys.: Condens. Matter.* 19, 496209(1-9).
- [126] M. D. Hernandez-Alonso, A. Belen Hungria, A. Martinez-Arias, J. M. Coronado, J. C. Conesa, J. Soria and M. Fernandez-Garcia (2004): Confinement effects in quasi-stoichiometric CeO<sub>2</sub> nanoparticles, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 6, 3524–3529.
- [127] L. Wu, H. J. Wiesmann, A. R. Moodenbaugh, R. F. Klie, Y. Zhu, D. O. Welch, and M. Suenga (2004): Oxidation state and lattice expansion of CeO<sub>2-x</sub> nanoparticles as a function of particle size, *Phys. Rev. B* 69, 125415(1-9).
- [128] X. M. Lin, L. P. Li, G. S. Li and W. H. Su (2001): Transport property and Raman spectra of nanocrystalline solid solutions Ce<sub>0.8</sub>Nd<sub>0.2</sub>O<sub>2-d</sub> with different particle size, *Mater. Chem. Phys.* 69, 236-240.
- [129] H. Deguchi, H. Yoshida, T. Inganaki, and M. Horiuchi (2005): EXAFS study of doped ceria using multiple data set fit, *Solid State Ionics* 176, 1817-1825.
- [130] G. F. Imbush (1978): Inorganic luminescence, in Ed. M. D. Lumb Luminescence Spectroscopy, Academic Press, London.
- [131] W. F. Zhang, M. S. Zhang, and Z. Yin (2000): Microstructures and visible photoluminescence of TiO<sub>2</sub> Nanocrystals, *phys. stat. sol. (a)* 179, 319-327.
- [132] L. D. Zhang and C. M. Mo (1995): Luminescence in nanostructured materials, *Nanostruct. Mater.* 6, 831-834.
- [133] P. Moriarty (2001): Nanostructured materials, *Rep. Prog. Phys.* 64, 297–381.
- [134] Y. Liu and R. O. Claus (1997): Blue Light Emitting Nanosized TiO<sub>2</sub> Colloids, *J. Am. Chem. Soc.* 119, 5273-5274.
- [135] T. S Kim, S. D Lester and B.G. Streetman (1967): Photoluminescence study of heat-treated InP, *J. Appl. Phys.* 61 (9), 4598-4602.
- [136] W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin, and Q. Chen (2000): Photoluminescence in anatase titanium dioxide nanocrystals, *Appl. Phys. B* 70, 261-265.
- [137] M. Watanabe, T. Hayashi, H. Yagasaki, and S. Sasaki (2001): Luminescence process in anatase TiO<sub>2</sub> studied by time-resolved spectroscopy, *Int. J. Mod. Phys.* 15, 3997-4000.
- [138] T. Sekiya, S. Kamei, and S. Kurita (2000): Luminescence of anatase TiO<sub>2</sub> single crystals annealed in oxygen atmosphere, *J. Luminescence* 87-89, 1140-1142.
- [139] T. Sekiya, M. Tasaki, K. Wakabayashi, and S. Kurita (2004): Relaxation process in anatase TiO<sub>2</sub> single crystals with different colors, *J. Luminescence* 108, 69-73.
- [140] N. Hosaka, T. Sekiya, S. Kurita (1997): Excitonic state in anatase TiO<sub>2</sub> single crystal, *J. Luminescence* 72-74, 874-875.
- [141] C. Kittel (1986): Introduction to solid state physics (John Willey & Sons, New York).
- [142] M. Watanabe, S. Sasaki, and T. Hayashi (2000): Time-resolved study of photoluminescence in anatase TiO<sub>2</sub>, *J. Lumin.* 87-89, 1234-1236.
- [143] I. Sildos, A. Suisalu, J. Aarik, T. Sekiya, and S. Kurita (2000): Self-trapped exciton emission in crystalline anatase, *J. Lumin.* 87-89, 290-292.
- [144] V. Kiisk, I. Sildos, A. Suisalu, and J. Aarik (2001): Spectral narrowing of self-trapped exciton emission in anatase thin films, *Thin Solid Films* 400, 130–133.

- [145] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, F. Levy (1994): Electrical and optical properties of TiO<sub>2</sub> anatase thin films, *J. Appl. Phys.* 75(4), 2042-2047.
- [146] K. Wakabayashi, Y. Yamaguchi, T. Sekiya, and S. Kurita (2005): Time-resolved luminescence spectra in colorless anatase TiO<sub>2</sub> single crystal, *J. Luminescence* 112, 50-53.
- [147] Y. C. Zhu, C. X. Ding (1999): Investigation on the surface state of TiO<sub>2</sub> ultrafine particles by luminescence, *J. Solid State Chem.* 145, 711-715.
- [148] Y. Lei, L. D. Zhang, G. W. Meng, G. H. Li, X. Y. Zhang, C. H. Liang, W. Chen, S. X. Wang, Preparation and photoluminescence of highly ordered TiO<sub>2</sub> nanowire arrays, *Appl. Phys. Lett.* (2001) 78(8) 1125-1127.
- [149] H. Tang, F. Levy, H. Berger, and P. E. Schmid (1995): Urbach tail of anatase TiO<sub>2</sub>, *Phys. Rev. B* 52(11), 7771-7774.
- [150] Z. Toyozawa (1976): Elementary processes in luminescence, *J. Luminescence* 12/13, 13-21.
- [151] R. Leonelli, and J. L. Brebner (1986): Time resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate, *Phys. Rev. B* 33(12), 8649-8656.
- [152] J. He, R.K. Behera, M.W. Finnis, X. Li, E.C. Dickey, S.R. Phillpot, S.B. Sinnott (2007): Prediction of high-temperature point defect formation in TiO<sub>2</sub> from combined ab initio and thermodynamic calculations, *Acta Materialia* 55, 4325-4337.
- [153] M. Ramamorthy, R.D. King-Smith, D. Vanderbilt (1994): Defects on TiO<sub>2</sub> (110) surfaces, *Phys. Rev. B* 49, 7709 - 7715.
- [154] S. Takeda, S. Suzuki, H. Odaka, and H. Hosono (2001): Photocatalytic TiO thin film deposited onto glass by DC magnetron sputtering, *Thin Solid Films* 392, 338-344.
- [155] K. Hashimoto, M. Hiramoto, and T. Sakata (1988): Photoluminescence of TiO<sub>2</sub> powder and its relation with photocatalytic reactions, in *Proc. Symp. on Photoelectrochemistry and Photoelectrosynthesis on Semiconducting Materials*, 88-14, pp. 395, The Electrochem. Society, Pennington.
- [156] S. Guha, K. Ghosh, J. G. Keeth, S. B. Ogale, S. R. Shinde, J. R. Simpson, H. D. Drew, and T. Venkatesan (2003): Temperature-dependent optical studies of Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, *Appl. Phys. Lett.* 83(16), 3296-3298.
- [157] S. Perkowitz (1994): *Optical Characterization of Semiconductors: Infrared, Raman, and Photoluminescence Spectroscopy*, Academic Press, London.
- [158] W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevit, and F.F. Bentley (1972): *Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method*, John Wiley and Sons, New York.
- [159] J. E. Spanier and I. P. Herman (2000): Use of hybrid phenomenological and statistical effective-medium theories of dielectric functions to model the infrared reflectance of porous SiC films, *Phys. Rev. B* 61, 10437-10450.
- [160] Z. D. Dohčević-Mitrović (2001): Laserski indukovana sinteza Si/CN keramičkih prahova i njihova karakterizacija, Doktorska disertacije, Univerzitet u Beogradu.
- [161] F. Gervais and R. Lobbo (1997) Infrared reflectivity spectroscopy of electron-phonon interactions, *Z. Phys. B* 104, 681-686.
- [162] F. Gervais and B. Piriou (1975): Temperature dependence of transverse and longitudinal optic modes in the  $\alpha$  and  $\beta$  phases of quartz, *Phys. Rev. B* 11(10), 3944-3950.

- [163] F. Gervais (1983): *Infrared and Millimeter Waves*, Vol. 8 in Ed. K. J. Button, New York: Academic Press.
- [164] D. W. Berreman and F. C. Unterwald (1968): Adjusting Poles and Zeros of Dielectric Dispersion to Fit Reststrahlen of  $\text{PrCl}_3$  and  $\text{LaCl}_3$ , *Phys. Rev.* 174, 791 - 799.
- [165] K. Kamaras, K-L. Barth, F. Keilmann, R. Henn, M. Reedzk, C. Thomsen, J. Kircher, L. Richards, J. L. Stehle (1995): The low temperature infrared optical functions of  $\text{SrTiO}_3$  determined by reflectance spectroscopy and spectroscopic ellipsometry, *J. Appl. Phys.* 75(2), 1235-1240.
- [166] A. A. Kukharskii (1973): Plasmon-phonon coupling in GaAs, *Solid State Commun.* 13(11), 1761-1765.
- [167] J. F. Baumard and F. Gervais (1977): Plasmon and polar optical phonons in reduced rutile  $\text{TiO}_{2-x}$ , *Phys. Rev. B* 15(4), 2316-2323.
- [168] T. C. Choy (1999): *Effective Medium Theory, Principles and Applications*, Oxford University Press.
- [169] S. Bosch, J. Ferre-Borrull, N. Leinfellner, A. Canillas (2000): Effective dielectric function of mixtures of three or more materials: a numerical procedure for computations, *Surface Science* 453, 9–17.
- [170] D. A. G. Bruggeman (1935): Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen, *Ann. Phys. (Leipzig)* 24, 636.
- [171] Ph. J. Roussel, J. Vanhellmont, H. E. Maes (1993) Numerical aspects of the implementation of effective medium approximation models in spectroscopic ellipsometry regression software, *Thin Solid Films* 234, 423-427.
- [172] V. Hopfe, E. H. Korte, P. Klobes and W. Grählert (1993): Optical Data of Rough-Surfaced Ceramics: Infrared Specular and Diffuse Reflectance versus Spectra Simulation, *Applied spectroscopy* 47(4), 423-429.
- [173] T. G. Mayerhöfer, Z. Shen, R. Keding, and J. L. Musfeldt (2005): Optical isotropy in polycrystalline  $\text{Ba}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$ : Testing the limits of a well established concept, *Phys. Rev. B* 71, 184116(1-5).
- [174] M. Grujić-Brojčin, M. J. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, B. Matović, G. Stanišić and Z. V. Popović (2005): Infrared study of laser synthesized anatase  $\text{TiO}_2$  nanopowders, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38, 1415–1420.
- [175] S. Hayashi and H. Kanamori (1980): Infrared study of surface phonon modes in  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  microcrystals, *J. Phys. C: Solid State Phys.* 13 1529-1538.
- [176] S. Nakade S, Y. Saito, W. Kubo, T. Kitamura, Y. Wada and S. Yanagida (2003): Influence of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticle Size on Electron Diffusion and Recombination in Dye-Sensitized  $\text{TiO}_2$  Solar Cells, *J. Phys. Chem. B* 107, 8607-8611.
- [177] A. M. Eppler, I. M. Ballard, and J. Nelson (2002): Charge transport in porous nanocrystalline titanium dioxide, *Physica E* 14, 197-202.
- [178] X. Zhu and Z. Meng (1994): The optical nonlinearity and structure for a  $\text{PbO}$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ , and  $\text{K}_2\text{O}$  quaternary glass system, *J. Appl. Phys.* 75, 3756-3760.
- [179] J. Yu, X. Zhao, and Q. Zhao (2001): Photocatalytic activity of nanometer  $\text{TiO}_2$  thin films prepared by the sol-gel method, *Mat. Chem. Phys.* 69, 25-29.
- [180] B. Huber, G. Hubert, and C. Ziegler (2004): Electrical properties of nanocrystalline anatase  $\text{TiO}_2$  thin films with different crystallite size, *Surface Science* 566-568, 419-424.

- [181] M. Grujić-Brojčin, M. Šćepanović, Z. Dohčević-Mitrović, Z. V. Popović (2006): Infrared Study of Nonstoichiometric Anatase TiO<sub>2</sub> Nanopowders, *Science of Sintering* 38, 183-189.
- [182] M. Šćepanović, Z. D. Dohčević-Mitrović, I. Hinić, M. Grujić-Brojčin, G. Stanišić, and Z. V. Popović (2005): Photoluminescence of Laser-Synthesized Anatase Titanium Dioxide Nanopowders, *Mat. Sci. Forum* 494, 265-270.
- [183] Z. Popović (1985): Karakterizacija poluprovodnih materijala spektroskopskim metodama, *Elektrotehnika* 34(11), 1637-1644.
- [184] S. R. Nagel and S. E. Schnatterly (1974): Frequency dependence of the Drude relaxation time in metal films, *Phys. Rev. B* 9(4), 1299-1303.

## **BIOGRAFIJA**

Dr Mirjana Grujić-Brojčin rođena je 1970. godine u Kragujevcu.

Diplomirala 1996. godine na Odseku za fizičku elektroniku, Smer za elektrotehničke materijale i tehnologije Elektrotehničkog fakulteta u Beogradu.

Magistarski rad sa temom "Proračun molekularnih vibracija klastera jednoslojnih nanotuba" odbranila je 2001. godine na Elektrotehničkom fakultetu u Beogradu, smer Elektrotehnički materijali i tehnologije.

Dr Mirjana Grujić-Brojčin bavi se razvojem i usavršavanjem numeričkih modela vezanih za vibracionu spektroskopiju nanostrukturnih materijala i modelovanjem vibracionih spektara u infracrvenoj i Ramanovoj spektroskopiji. Do 2008. godine ima 51 naučnu referencu, od čega 21 rad u međunarodnim časopisima, 3 u nacionalnim, a 6 radova je izlagano po pozivu na međunarodnim i nacionalnim konferencijama.

Od 1996. godine radi u Centru za fiziku čvrstog stanja i nove materijale Instituta za fiziku u Zemunu.

## Prilog 1.

### Izjava o autorstvu

Potpisana Mirjana Grujić-Brojčin  
Broj indeksa 0760/50

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Optička spektroskopija oksidnih nanoprahova

---

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio/la autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

U Beogradu, 20.06.2013. godine

**Potpis doktoranda**



A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'M. Grujić', is written over a horizontal line.



**Prilog 2.**

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije  
doktorskog rada**

Ime i prezime autora Mirjana Grujić-Brojčin

Broj indeksa 0760/50

Studijski program

Naslov rada Optička spektroskopija oksidnih nanoprahova

Mentor prof. dr Zoran V. Popović

Potpisana Mirjana Grujić-Brojčin

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predala za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada.

Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

U Beogradu, 20.06.2013. godine

**Potpis doktoranda**



### Prilog 3.

#### Izjava o korišćenju

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

Optička spektroskopija oksidnih nanoprahova

---

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predala sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučila.

1. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuženih licenci, kratak opis licenci dat je na poleđini lista).

U Beogradu, 20.06.2013. godine

**Potpis doktoranda**



1. Autorstvo - Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. Autorstvo – nekomercijalno. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. Autorstvo - nekomercijalno – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. Autorstvo - nekomercijalno – deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. Autorstvo – bez prerade. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. Autorstvo - deliti pod istim uslovima. Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.