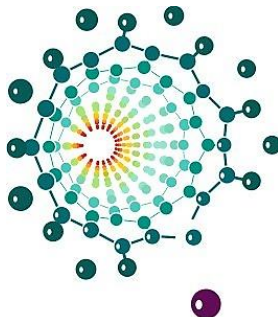


Универзитет у Београду

Факултет за физичку хемију



Јелена М. Митрић

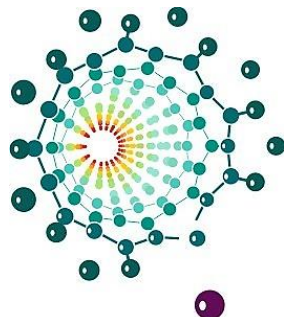
**СТРУКТУРНА И ОПТИЧКА СВОЈСТВА  
ПОЛУПРОВОДНИЧКИХ НАНОМАТЕРИЈАЛА:  
ГАДОЛИНИЈУМ – ЦИРКОНАТА И ИТРИЈУМ  
– ВАНАДАТА ДОПИРАНИХ ЕУРОПИЈУМОМ,  
КАДМИЈУМ – ТЕЛУРИДА И ЦИНК – ОКСИДА  
МОДИФИКОВАНОГ РУТЕНИЈУМОВИМ  
КОМПЛЕКСИМА**

Докторска дисертација

Београд, 2020.

University of Belgrade

Faculty of Physical Chemistry



Jelena M. Mitrić

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF  
SEMICONDUCTING NANOMATERIALS:  
EUROPIUM DOPED GADOLINIUM –  
ZIRCONATE AND YTTRIUM – VANADATE,  
CADMIUM – TELURIDE AND RUTHENIUM  
MODIFIED ZINC - OXIDE**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2020.



Универзитет у Београду  
**ФАКУЛТЕТ ЗА  
ФИЗИЧКУ ХЕМИЈУ**



УНИВЕРЗИТЕТ У БЕОГРАДУ | БЕОГРАД  
**ИНСТИТУТ ЗА ФИЗИКУ** | БЕОГРАД  
ИНСТИТУТ ОД НАЦИОНАЛНОГ  
ЗНАЧАЈА ЗА РЕПУБЛИКУ СРБИЈУ

Сва истраживања приказана у овој докторској дисертацији извршена су у *Лабораторији за истраживање у области електронских материјала* Института за физику у Београду, при националном пројекту бр. ИИИ 45003 „Оптоелектронски нанодимензиони системи – пут ка примени” чији је руководилац др Небојша Ромчевић, научни саветник Института за физику у Београду.

#### **МЕНТОРИ:**

др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор  
*Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду*

др Небојша Ромчевић, научни саветник  
*Институт за физику у Београду*

#### **ЧЛАНОВИ КОМИСИЈЕ:**

др Игор Пашти, ванредни професор  
*Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду*

др Славко Ментус, редовни професор у пензији и члан САНУ  
*Факултет за физичку хемију Универзитета у Београду*

др Јелена Трајић, виши научни сараник  
*Институт за физику у Београду*

Датум одбране: \_\_\_\_\_

## ЗАХВАЛНИЦА

Велику захвалност дугујем својим менторима,

др Ивани Стојковић Симатовић, ванредном професору, на несебичној помоћи и свим корисним саветима и сугестијама током израде ове дисертације;

а посебно др Небојши Ромчевићу, научном саветнику, из чијих идеја је и настала ова докторска дисертација. Хвала Вам на великој подршци, свим саветима и дискусијама током протеклих година.

Такође, искористићу прилику да се посебно захвалим својим колегама из Института за физику:

Др Маји Ромчевић, за свако прво читање радова које сам написала и за све сугестије које су их учиниле квалитетнијим; др Мартини Гилић, за бројна тумачења добијених резултата и заједничке месеце проведене у лабораторији за раманску спектроскопију; др Бранки Хаџић, експерту за цинк – оксид, за помоћ око тумачења добијених резултата и бројне дискусије; др Бориславу Васићу и др Урошу Ралевићу за помоћ при мерењима на микроскопу атомских сила; др Новици Пауновићу, за исцрпна мерења инфрацрвених спектра.

Хвала и др Данијелу Доброволском, са Института за физику Пољске академије наука и др Ибрахиму С. Јахији, са Кинг Калид Универзитета у Саудијској Арабији, на заједничком раду на танким филмовима кадмијум – телурида; као и колегама Фернандез – Искјердо и Хименез – Хернандез из Лабораторије за неорганску и општу хемију Универзитета у Хавани, Куба, на заједничком раду на наноплочицама цинк – оксида.

Хвала и свим осталим колегама, екипи из студентске канцеларије Института за физику, који су ми улепшали докторске студије, као и својим пријатељицама, Тањи, Јеленици и Магдаленчици, на подршци током рада на овој дисертацији.

*На крају, желим да се захвалим мојој породици, мом брату, мајци и оцу, за најчвршћи ослонац и највећу подршку коју сам имала током свог школовања. Ову докторску дисертацију посвећујем вама.*



**« *EVERYTHING IN LIFE IS VIBRATION* »  
*A. EINSTEIN***

---

**СТРУКТУРНА И ОПТИЧКА СВОЈСТВА ПОЛУПРОВОДНИЧКИХ  
НАНОМАТЕРИЈАЛА: ГАДОЛИНИЈУМ – ЦИРКОНАТА И ИТРИЈУМ – ВАНАДАТА  
ДОПИРАНИХ ЕУРОПИЈУМОМ, КАДМИЈУМ – ТЕЛУРИДА И ЦИНК – ОКСИДА  
МОДИФИКОВАНОГ РУТЕНИЈУМОВИМ КОМПЛЕКСИМА**

**РЕЗИМЕ**

У овој докторској дисертацији представљена је синтеза, као и структурна и оптичка карактеризација четири репрезентативна представника полупроводничких наноматеријала на бази халкогенида: гадолинијум – цирконата, хемијске формуле  $Gd_2Zr_2O_7$  и итријум – ванадата,  $YVO_4$ , допираних јонима еуропијума, кадмијум телурида,  $CdTe$ , и цинк – оксида,  $ZnO$ , модификованог рутенијумовим комплексима. За синтезу ова четири материјала коришћена су четири метода синтезе: метод сагоревања гела, за припрему  $Gd_2Zr_2O_7$ , метод сагоревања гела и синтеза реакцијом у чврстој фази, за припрему  $YVO_4$ , метод високовакуумског напаравања за припрему  $CdTe$  и преципитациони метод за припрему  $ZnO$ .

Ова докторска дисертација има за задатак регистровање и описивање нанообјеката у горе поменутих материјалима и разматрање утицаја смањења димензија на њихове структурне и оптичке особине, коришћењем претежно инфрацрвене и раманске спектроскопије. За потпуну карактеризацију синтетисаних наноматеријала коришћена је рендгенска дифракција, скенирајућа електронска микроскопија, микроскопија на бази атомских сила, као и фотолуминисцентна спектроскопија. Избор испитиваних материјала заснован је на наставку истраживања *Лабораторије за истраживања у области електронских материјала Института за Физику у Београду*, посебно из халкогенидне групе (VI групе) елемената, оксида и телурида.

За анализу гадолинијум – цирконата у инфрацрвеном делу спектра коришћена је теорија ефективне средине у апроксимацији Максвел Гарнета, како би се регистровала електрон – фонон интеракција која објашњава померање рефлексивних модова у односу на дубину фазе гадолинијум – цирконата. По први пут, асигнирани су нискофреквенцијски модови у далеком инфрацрвеном делу електромагнетног спектра, применом изотопског ефекта. Такође, установљени су услови за појаву две фазе, дефектне флуоритне и уређене пирохлорне у овом материјалу.

Код нанопраха итријум – ванадата, применом изотопског ефекта, објашњава се уградња јона допанта у кристалну решетку основног материјала и утицај уградње на рамански спектар нанопраха итријум – ванадата, као и утицај различитих метода синтезе. Промена у раманским спектрима овог наноматеријала поткована је детаљним прорачуном изотопског ефекта.

Применом теорије ефективне средине у апроксимацији Максвел Гарнета код танких филмова кадмијум – телурида регистрована је интеракција површински оптичког фонана и плазмона која потиче од смањења димензија кристала кадмијум телурида. За моделовање диелектричне функције користио се систем од три средине – супстрат, материјал и ваздух.

Код цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима откривена је интеракција модификатора и почетног материјала која проузрокује промене у раманским спектрима, а самим тим и промене у структурним и оптичким особинама овог материјала.

Повезивање свих својстава испитиваних структура које потичу од смањења димензија кристала до нанометарског нивоа, са методама синтезе, игра главну улогу у даљем развоју ових материјала за већ разнолике примене у науци, индустрији и технологији.

**Кључне речи:**

гадолинијум – цирконат, итријум – ванадат, кадмијум – телурид, цинк – оксид, електрон – фонон интеракција, оптичка својства, структурна својства

**Научна област:**

Физичка хемија

**Ужа научна област:**

Физичка хемија – хемијска термодинамика, материјали

Физичка хемија – спектрохемија

---

**STRUCTURAL AND OPTICAL PROPERTIES OF  
SEMICONDUCTING NANOMATERIALS: EUROPIUM DOPED  
GADOLINIUM – ZIRCONATE AND YTTRIUM – VANADATE,  
CADMIUM – TELURIDE AND RUTHENIUM MODIFIED ZINC - OXIDE**

**ABSTRACT**

In this doctoral dissertation, synthesis, as well as structural and optical properties of four chalcogenide semiconducting nanomaterials representatives were presented: europium doped gadolinium – zirconate, with chemical formula  $Gd_2Zr_2O_7$  and yttrium – vanadate,  $YVO_4$ , cadmium – telluride, CdTe, and ruthenium modified zinc – oxide, ZnO. For synthesis of these four materials four methods were used: solution combustion synthesis for  $Gd_2Zr_2O_7$ , solution combustion synthesis and classical ceramics method for  $YVO_4$ , thermal evaporation method for CdTe and precipitation method for ZnO.

The goal of this dissertation is to register and describe different nanoobjects in prepared nanomaterials and to explain the impact of reduced dimensions on structural and optical properties of semiconducting nanomaterials using mostly Infrared and Raman spectroscopy. For complete characterization, X – ray diffraction, Scanning Electron Microscopy, Atomic Force Microscopy and Fluorescent Microscopy were used. The choice of examined materials follows the work of *Laboratory for Electronic Materials from the Institute of Physics Belgrade*, especially from the chalcogenide (VI) group of elements, oxides and tellurides.

For analysis of gadolinium – zirconate in infrared part of the electromagnetic spectrum, theory of effective medium in Maxwell Garnett approximation was used in order to register electron – phonon interaction which explains the shifted modes of reflectance spectra of  $Gd_2Zr_2O_7$  nanopowders in comparison to bulk  $Gd_2Zr_2O_7$ . Low frequency modes were assigned for the first time following the rules of isotope effect. Also, optimal conditions for two crystal phases of  $Gd_2Zr_2O_7$ , ordered pyrochlore and disordered fluorite, were established.

For yttrium – vanadate, isotope effect was applied to explain the incorporation of europium ions in yttrium – vanadate lattice and its effect to Raman spectra. The detailed calculation of shifted modes was presented, as well as comparison of two methods of preparation.

Applying effective medium theory in Maxwell Garnett approximation in CdTe thin films, the surface optical phonon – plasmon interaction was registered. This interaction originates from reduced dimension of bulk CdTe. Numerical model for calculating the reflectivity coefficient for system which includes films and substrate has been applied.

For zinc – oxide nanoplatelets the ZnO – modifiers interaction was discovered which explains the differences in Raman spectra, which then has a great influence on structural and optical properties of these materials.

All of these properties of semiconducting nanomaterials which were registered as an influence of reduced dimensions of their bulk analogs have great application in further application of these materials in fundamental science, industry and technology.

**Key words:**

gadolinium – zirconate, yttrium – vanadate, cadmium – telluride, zinc – oxide, electron – phonon interaction, optical properties, structural properties

**Research field:**

Physical chemistry

**Main research field:**

Physical chemistry – Chemical thermodynamics and Material science

Physical chemistry – Spectrochemistry

---

## Садржај

<b>1. УВОД</b> .....	<b>12</b>
<b>2. НАНОМАТЕРИЈАЛИ</b> .....	<b>14</b>
<b>3. ИНТЕРАКЦИЈА ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОГ ЗРАЧЕЊА СА ПОЛУПРОВОДНИЦИМА</b> .....	<b>19</b>
3.1. Оптичке карактеристике и константе.....	19
3.2. Интеракција светлосних таласа са кристалном решетком .....	23
3.2.1. Појам фонона .....	23
3.2.2. Једнофононска и вишефононска апсорпција кристалне решетке.....	26
3.3. Класичан опис интеракције електромагнетног зрачења са осциловањем кристалне решетке (Модел Лоренца) .....	27
3.4. Интеракција електромагнетног зрачења са слободним носиоцима наелектрисања (плазмонима) .....	33
3.4.1. Допринос слободних носилаца наелектрисања на рефлексионе спектре .....	35
3.5. Интеракција електромагнетних таласа са плазмон – фононским модовима у објектима са редукованом димензионалношћу.....	38
<b>4. ТЕОРИЈА ЕФЕКТИВНЕ СРЕДИНЕ</b> .....	<b>46</b>
4.1. Модел Максвел Гарнета.....	49
<b>5. ДОПИРАЊЕ ПОЛУПРОВОДНИКА</b> .....	<b>51</b>
5.1. Јони лантаноида.....	51
5.2. Изотопски ефекат у вибрационим спектрима.....	52
<b>6. СИНТЕЗЕ</b> .....	<b>55</b>
6.1. Метода високовакуумског напаравања .....	55
6.2. Метода сагоревања гела за синтезу нанопрахова.....	56
6.3. Синтеза реакцијом у чврстој фази за припрему нанопрахова.....	58
3.1. Преципитациони метод.....	59
<b>7.1. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА</b> .....	<b>61</b>
7.1.1. Нанопрах гадолинијум – цирконата допиран јонима еуропијума, $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ ....	61
7.1.2. Припрема узорка нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ .....	62
7.1.1. Микроскопија на бази атомских сила нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ .....	62
7.1.1. Далека инфрацрвена спектроскопија нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ .....	64
7.1.2. Пирохлорна и дефектно – флуоритна фаза гадолинијум - цирконата.....	67
7.1.1. Квази – изотопски ефекат у нанопрашу $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ .....	70

7.2.	Нанопрах итријум – ванадата допиран јонима еуропијума, $YVO_4:Eu^{3+}$ .....	70
7.2.1.	Припрема узорака нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$ .....	71
7.2.2.	Микроскопија на бази атомских сила нанопрахова итријум - ванадата .....	71
7.1.1.	Рендгеноструктурна анализа нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$ .....	73
7.2.3.	Високорезолутивна скенирајућа електронска микроскопија (FESEM) нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$ .....	75
7.2.4.	Раманова спектроскопија и квази – изотопски ефекат нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$ .....	80
7.2.	Танки филмови кадмијум – телурида, CdTe .....	83
7.2.1.	Припрема узорака танких филмова CdTe .....	84
7.2.2.	Микроскопија на бази атомских сила танких филмова CdTe .....	84
7.2.3.	Дифракција X – зрака на танким филмовима CdTe .....	88
7.2.4.	Раманска спектроскопија танких филмова CdTe .....	89
7.2.5.	Далека инфрацрвена спектроскопија танких филмова CdTe .....	92
7.3.	Наноплочице цинк – оксида (ZnO) модификоване рутенијумовим комплексима .....	98
7.3.1.	Припрема узорака наноплочица ZnO .....	99
7.3.2.	Скенирајућа електронска микроскопија наноплочица ZnO .....	100
7.1.1.	Дифракција X – зрака на наноплочицама ZnO .....	101
7.3.3.	Фотолуминисцентна мерења наноплочица ZnO .....	103
7.3.4.	Раманска спектроскопија наноплочица ZnO .....	106
<b>8.</b>	<b>ЗАКЉУЧАК</b> .....	<b>112</b>
<b>9.</b>	<b>ЛИТЕРАТУРА</b> .....	<b>115</b>
	<b>БИОГРАФИЈА</b> .....	<b>132</b>
	<b>ПРИЛОЗИ</b> .....	<b>133</b>
	Прилог 1. ....	133
	Прилог 2. ....	134
	Прилог 3. ....	135

## 1. УВОД

Предмет ове докторске дисертације је испитивање утицаја смањења димензија одабраних полупроводничких наноматеријала на њихове оптичке и структурне особине. Избор испитиваних материјала заснован је на наставку истраживања *Лабораторије за истраживања у области електронских материјала* Института за физику у Београду, посебно из халкогенидне (VI) групе елемената, оксида и телурида.

Циљ ове докторске дисертације је регистровање различитих нанообјеката у различитим полупроводничким наноматеријалима, синтетисаним различитим методама; и описивање њихових структурних и оптичких промена које потичу од смањења димензија кристала. У оквиру ове тезе, испитивано је четири савремена полупроводничка материјала, чије ће анализирање допринети проширењу њихових примена у индустрији, технологији и привреди.

Комплексни халкогенидни полупроводнички наноматеријали имају широке примене у свим пољима индустрије и технологије. Интересовање за ове структуре започело је чак пре неколико деценија, али они не престају да налазе нове и модерније примене како у биомедицинским истраживањима [1], тако и у конверзији соларне енергије [2], наноелектронским уређајима [3], ласерској технологији [4], таласоводима [5], хемијским – [6] и биосензорима [7], суперасорберима [8], компонентама за војну опрему [9] и др. Како технологија напредује, ови материјали постаће све акутелнији, што сведоче бројни радови, објављени само у последњих неколико година [10].

Међу овим материјалима посебно се издвајају структуре изабране као предмет истраживања ове докторске дисертације, а које припадају групи халкогенидних материјала (оксида и телурида) и то: гадолинијум – цирконат, итријум – ванадат, кадмијум – телурид и цинк – оксид.

Гадолинијум – цирконат ( $Gd_2Zr_2O_7$ ), припада важној групи пирохлора, који имају бројне примене попут: складиштења нуклеарног отпада [11], електро/фото катализи [12], луминисценцији [13], хемисорпцији  $CO_2$  [14] и др. Пирохлори засновани на ретким земљама, попут гадолинијум – цирконата акутелни су због своје ниске термалне проводности [15] и високе фазне стабилности [16]. Јони ретких земаља често се користе као активатори оваквих пирохлора због своје високе чистоће боје [17], дугог времена луминисценције [18] и ниског емисионог профила [19]. Због свих предности које пружа овај материјал, изабран је као предмет испитивања ове докторске дисертације, имајући за циљ да детаљније истражи утицај смањења димензије кристала гадолинијум – цирконата на нанометарске димензије и како то утиче на његове оптичке и структурне особине. Разумевање оптичких и структурних особина овог наноматеријала омогућиће лакшу и ефикаснију примену овог пирохлора у многим пољима индустрије, технологије и привреде.

Итријум – ванадат допиран јонима еуропијума је ефикасни фосфор који емитује црвену боју, који се користи у плазма дисплејима [20], сцинтилаторима и детекторима [21], као и у многе биомедицинске сврхе [22]. Овај материјал се добро побуђује под УВ светлошћу, док фотолуминисцентни квантни допринос емисије еуропијума достиже до 70% [23]. Главна



предност итријум – ванадата у односу на друге материјале из исте групе оксида је његова ниска енергија формирања [24].

Један од најпопуларнијих халкогенидних полупроводника је кадмијум – телурид. Танки филм кадмијум телурида се користи у конверзији соларне енергије, због свог коефицијента оптичке апсорпције (филм дебљине 2  $\mu\text{m}$  ће апсорбовати скоро 100% упадног зрачења) [25] и због своје, скоро идеалне, вредности енергетског процепа за фотоволтаичну конверзију од 1,45 eV [26]. С друге стране, мање испитиван феномен, а свакако не мање значајан, је плазмон – фонон интеракција у овим материјалима. Један део ове дисертације је посвећен плазмон – фонон интеракцијама у танком филму кадмијум – телурида, што даље има утицај на оптичке и структурне особине и њихову примену, пре свега у електронским и оптоелектронским уређајима [27].

Цинк – оксид је заједно са титанијум – диоксидом најпопуларнији и највише истраживан полупроводнички материјал. Бројне предности овог материјала чине га веома популарним и применљивим, а због великог броја начина синтезе, поседује најбогатију разноликост структура [28]. Комплекси рутенијума често су коришћени комплекси у биомедицинским истраживањима [29]. Изузетна актуелност овог материјала, разлог је да се, као и претходни халкогенидни полупроводници, испитује када се синтетише у форми наноматеријала. На тај начин, испитиваће се његове структурне и оптичке особине што ће знатно утицати на проширење његових већ великих, примена. Такође, испитивано је како модификатори утичу на структурне и оптичке особине овог полупроводничког наноматеријала. Овакво испитивање води ка примени модификованог цинк – оксидног наноматеријала у биомедицинским истраживањима [30].

## 2. НАНОМАТЕРИЈАЛИ

Израз „нано” потиче од грчке речи „*νᾶνος*”, што значи „*патуљак*”. Нано представља величину од  $10^{-9}$ ; односно, нанометар ( $10^{-9}$  метара) је милијардити део метра, што је десет пута веће од пречника водониковог атома. Интернационална организација за стандардизацију (енг. *International Organization for Standardization, ISO*) дефинише изразе у науци о наноматеријалима на следећи начин (ISO/IEC 80004)<sup>1</sup>:

- нанодимензија – димензија која обухвата  $\sim 1 - 100$  nm
- наноматеријал – материјал са било којом спољашњом димезијом у наноскали или материјал који има димензије унутрашње или површинске структуре у наноскали.
- нанообјекат – дискретни део материјала са једном, две или три димензије у наноскали (друга и трећа димензија су управне на прву и управне су међусобно)
- наночестица – нанообјекат који има све три димензије у наноскали, где се дужине најдуже и најкраће осе знатно не разликују.
- наноплочица – нанообјекат који има једну димензију у наноскали.
- нанофилм – филм дебљине у наноскали.
- нанотехнологија – манипулација и контрола материјала (синтеза) претежно у наноскали, зарад примене материјала чије особине зависе од њихове величине и структуре.

Смањивање димензија кристала до нанометарског нивоа често утиче на већину физичкохемијских особина добијених наноматеријала (структурне, оптичке, магнетне, термалне, диелектричне особине) захваљујући ефектима површине и квантног конфинирања.

### **Квантно конфинирање**

*Ако се димензије полупроводничког кристала редукују до нанодимензија, то ће проузроковати ограничено кретање носиоца наелектрисања на једну раван у једном или више праваца. Овакав систем редуковане димензионалности се разматра са принципа квантне механике и полупроводницима се додељују дискретне вредности енергија које одговарају Де Брољевој таласној дужини:*

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{3\mu kT}}$$

*где је  $\lambda$  Де Брољева таласна дужина,  $h$  Планкова константа,  $k$  Болцманова константа, а  $\mu$  ефективна маса електрона.*

<sup>1</sup> ISO стандардизација дефинише мноштво појмова у науци о материјалима и нанотехнологији, али овде ће се дефинисати само појмови који су релевантни за дисертацију.

*Ограничавање носиоца наелектрисања (квантно квантовање) се врши формирањем и одабиром потенцијалних баријера, од којих зависи да ли се конфинирање врши у једном или више правца; ако се конфинирање врши у једном правцу, потенцијална баријера је јама (енг. Quantum Well, QW), у случају два правца, баријера је жица (енг. Quantum Wire, QWR), а код квантног конфинирања у сва три правца, баријера је тачка, односно кутија (Quantum Dot, QD). У дубини фазе кристала ови ефекти не постоје.*

*У оним правцима где нема квантног конфинирања, наелектрисања ће се кретати слободно. Тако долази до формирања електронског гаса. У случају квантних јама, електронски гас постоји у две димензије, па се ове структуре називају 2D структуре у случају квантних јама, 1D у случају квантних жица и 0D у случају квантних тачака.*

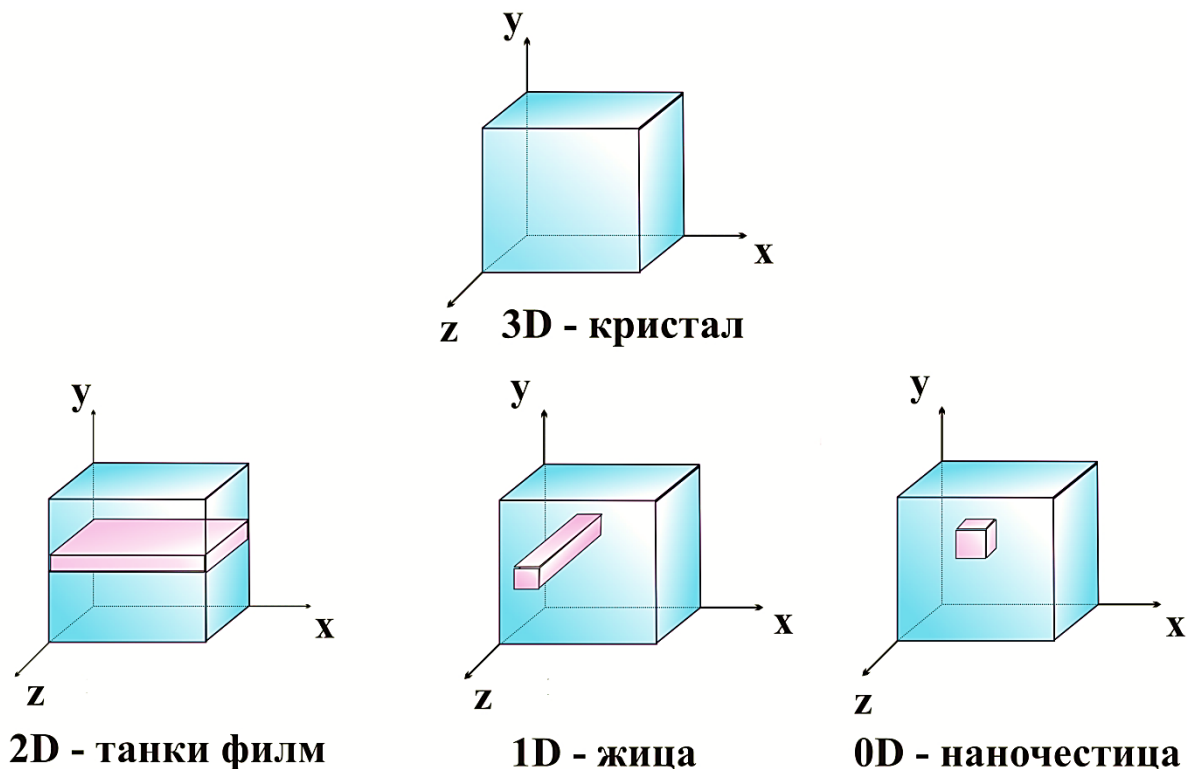
Захваљујући екстремно малим димезијама, ови материјали испољавају карактеристике које се фундаментално разликују, а често су и супериорне у односу на својства у дубини фазе кристала. На пример, материјали у нанометарским димензијама имају ниску тачку топљења и редуковане параметре решетке, пошто број атома или јона на површини постаје значајан удео укупног броја атома или јона, тако површинска енергија игра значајну улогу у термалној стабилности; кристалне структуре које су стабилне на повишеним температурама су стабилне на много нижим температурама када су у форми наноматеријала, па фероелектрици и феромагнетици могу изгубити свој фероелектрицитет и феромагнетизам када се материјал синтетиче у нанодимензијама [31]; полупроводници постају изолатори када се материјалу смање димензије на наноскалу [32]; злато не показује каталитичке особине, док се нанокристал злата користи као одличан катализатор на ниским температурама [33]. С обзиром на све ово, велики број истраживања је посвећен испитивању ефеката димензије на овакав тип материјала зарад примене у соларним ћелијама [34], катализаторима [35], светлостно емитујућим диодама (ЛЕД) [36], ласерима [37] и друго; а техника попут оптичке спектроскопије као неструктивне и бесконтактне методе показала се најпогоднијом техником за испитивање ефеката димензије оваквих структура. Стога, ова дисертација управо користи методе оптичке спектроскопије за испитивање ефеката смањења димензије у полупроводничким наноматеријалима.

Један од типова полупроводничких наноматеријала који показују знатно другачије структурне, оптичке и електричне особине у односу на њихову дубину фазе кристала, су фосфорни материјали. Ово се нарочито види код луминисцентних особина када им се дода (допира) одређена нечистоћа у виду, на пример, јона ретких земаља, у већ квантно конфинирани материјал. Нечистоћа, односно јон допираног елемента преусмерава доминантну, рекомбинациону путању са стања на површини, на јоне нечистоћа. Ако се прелаз који је узрокован нечистоћом може локализовати, као што је случај са елементима ретких земаља, радијативна ефикасност емисије која је проузрокована допирањем, значајно расте. Ово је посебно згодно за примену ових материјала у оптоелектронским уређајима [38].

За сваки наноматеријал карактеристична је такозвана критична величина испод које његове карактеристике више не зависе од његових димензија [39]. Генерално, критична величина је у опсегу нанометра до неколико стотина нанометара, али то варира од типа материјала. Ако су

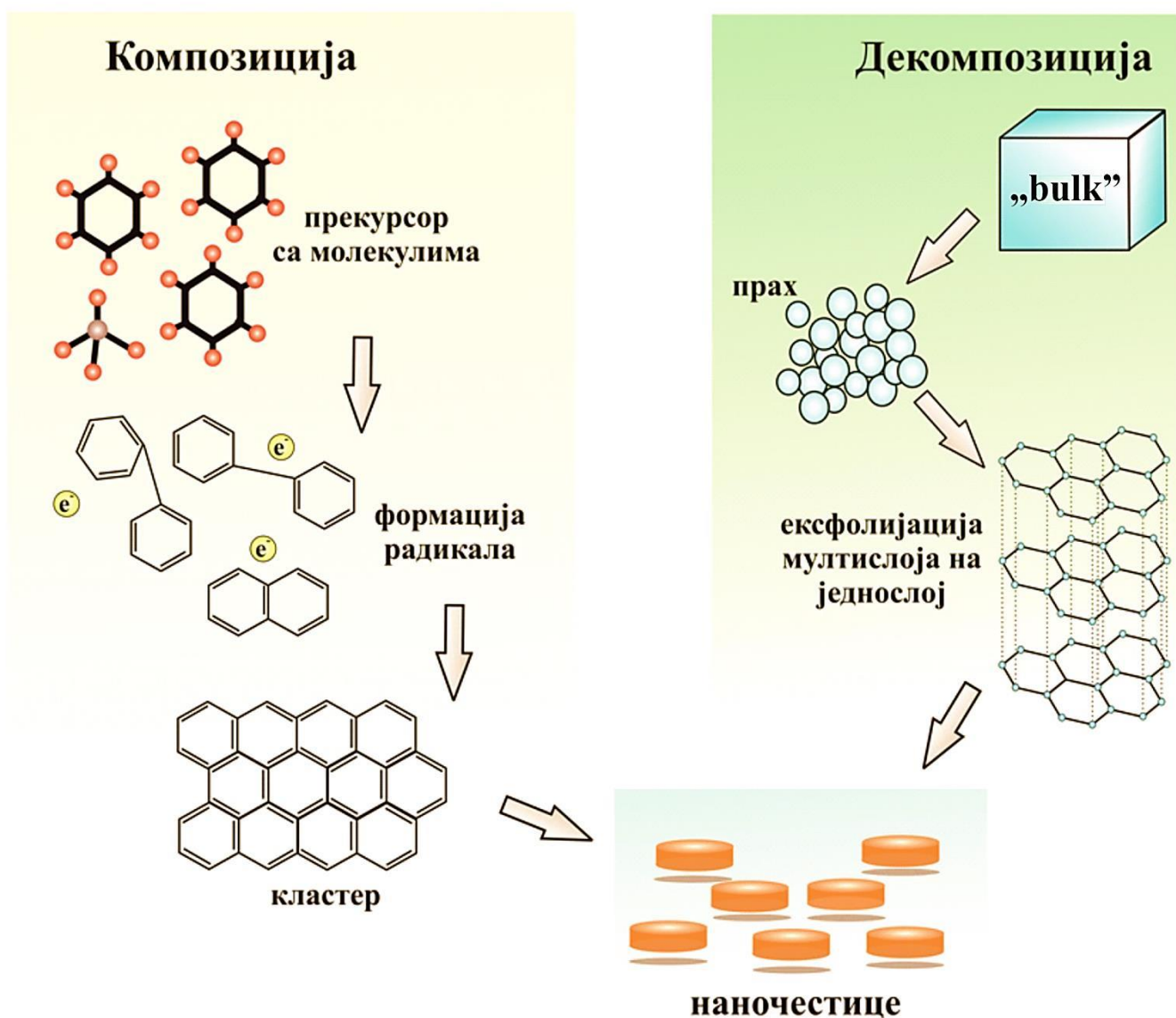
димензије материјала мање од 20 nm оне су упоредиве а таласном дужином електрона (Де Брољева таласна дужина) или бар неколико десетина њихове таласне дужине. Свакако, и веће честице, до неколико стотина нанометара би и даље биле предмет интересовања науке о наноматеријалима, ако би број њихових површинских атома био упоредив са бројем атома у дубини фазе кристала. Такве честице нису важне због ефеката димензије, већ због ефеката на њиховој површини [40-42] и од пресудног су значаја за катализу и каталитичке реакције [43-45]. При таквим величинама, материјали се не могу сматрати нити великим молекулима, нити као периодични или аperiodични кристали, па тако се њихове особине не могу описати ниједном конвенционалном молекулском или кристалном теоријом.

Као што је већ речено у делу о квантном конфинурању, када се материјал димензионо редукује у једном правцу, настаје танки филм; када се димензија смањује у два правца, добија се жица; а када се димензије редукују у сва три правца, резултат је тачка (слика 1). У дубини фазе неког материјала (3D), носиоци наелектрисања се слободно крећу у свим правцима, док је у планарном материјалу (2D), кретање носиоца наелектрисања ограничено на раван. Носиоци наелектрисања у 1D материјалу (жица), кретање је ограничено на један правац, док су носиоци наелектрисања у наночестици (квантној тачки, 0D), ограничени на веома мали регион простора. Ипак, иако се каже да су носиоци наелектрисања ограничени, што на раван, правац или тачку, ова правила у пракси не важе потпуно, из очигледних разлога – у реалности не постоји раван, жица или тачка без одређене дебљине. Међутим, ако је дужина редуковане димензије мања од дужине фазне кохеренције или дужине средњег слободног пута расејања електрона за дати материјал, услов за постојање 2D, 1D и 0D материјала је оправдан. На овај начин не може доћи до формирања стојећег таласа у опсегу редукованих димензија, те се ови материјали могу сматрати материјалима редуковане димензионалности.



Слика 1. Схематски приказ 3D, 2D, 1D и 0D материјала.

Постоје два главна приступа у синтези наноматеријала: композиција (*bottom – up*) и декомпозиција (*top – down*). Композиција подразумева изградњу материјала атом по атом, молекул по молекул или кластер по кластер, ковалентним или супрамолекуларним интеракцијама [46]. Ово се може замислити као изградња куће, циглу по циглу. С друге стране, декомпозиција представља, опет изградњу материјала, али нагризањем кристала, како би се добиле мање структурне јединице [47]. Овај процес се може гледати аналогно клесању скулптуре од једног великог парчета камена (ово је сликовито приказано на слици 2, на примеру угљеничних материјала). Млевење је типичан пример декомпозиције, док је колоидна дисперзија један од репрезентативних примера композиције. Литографија се може сматрати хибридном методом, пошто се раст танког филма сматра композицијом, а нагризање декомпозицијом. Оба приступа, наравно, имају својих предности и мана.



Слика 2. Пример метода композиције и декомпозиције код угљеничних материјала.

Највећи проблем декомпозиције су површински дефекти настали при синтези [48]. Технике које обухватају методе декомпозиције изазивају кристалографска оштећења, а потом и додатне несавршености које настају због нагризања. Такве неправилности могу имати значајан утицај на физичке особине и површинску хемију наноматеријала, пошто је специфична површина наноматеријала веома велика. Поред површинских дефеката, методе декомпозиције могу проузроковати и различита микронапрезања [49]. Ипак, методе декомпозиције широко су коришћене за синтезу наноматеријала, с обзиром на могућност производње узорака у великим количинама, депозицију узрока на велике супstrate, као и то да ове методе не захтевају хемијско пречишћавање [50-54]. С друге стране, методе композиције пружају боље шансе за добијање наноматеријала са мање дефеката и више хомогеним саставом. Разлог овоме је, што се методе композиције воде смањењем Гибсове слободне енергије, како би произведени наноматеријали били у стању ближег термодинамичкој равнотежи. Методе композиције пружају и контролисану дистрибуцију величине честица, параметри депозиције се могу лакше контролисати, па се као резултат могу добити ултра – фине наночестице, нанофилмови и др. Ипак, ове методе не пружају лакоћу производње у великим количинама, а захтевају и хемијско пречишћавање добијених наноматеријала [55-59]. У овој дисертацији биће коришћена оба приступа, методе композиције, као и методе декомпозиције за синтезу различитих наноматеријала – наночестица и нанофилмова.

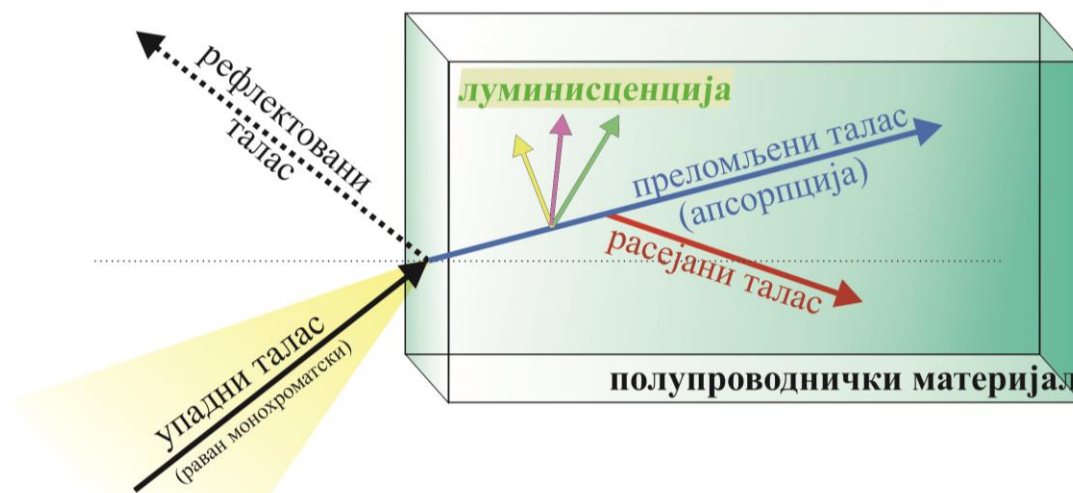


### 3. ИНТЕРАКЦИЈА ЕЛЕКТРОМАГНЕТНОГ ЗРАЧЕЊА СА ПОЛУПРОВОДНИЦИМА

#### 3.1. Оптичке карактеристике и константе

Полупроводници су материјали који се по особинама налазе између метала и диелектрика. По многим својим особинама, они су блиски диелектрицима; штавише, са теоријског аспекта, полупроводници и јесу диелектрици, али са не сувише великом ширином забрањене зоне [60]. Али, своју главну примену полупроводници остварују у могућности да проводе електричну струју.

Материјали који проводе струју поседују покретљиво наелектрисање. Спољашње електромагнетно поље примењено на такве материјале изазива кретање тог наелектрисања, т.ј. производи електричну струју. У датом случају, електромагнетни талас који пада на полупроводник представља спољашње електромагнетно поље. Електромагнетни талас, до упада на полупроводник, простире се кроз ваздух и представља раван монохроматски талас, т.ј. он је решење таласне једначине у ваздуху [61]. После пада на граничну површину ваздух – полупроводник, талас се делимично рефлектује, а делимично пролази у дубину полупроводника. Пролазећи кроз дубину полупроводника, електромагнетни талас губи своју енергију на стварање електричне струје. Смањење енергије таласа у процесу пропагације кроз материјал, назива се *апсорпција*. Одајући део енергије полупроводнику, електромагнетни талас наставља да пропагира кроз полупроводник, покоравајући се таласној једначини за дату средину, која, као што је већ речено, представља проводну средину која, поред везаног, садржи и слободно наелектрисање. Осциловање наелектрисања које производи овај електромагнетни талас са своје стране, доводе до секундарних електромагнетних таласа, који такође представљају решења таласних једначина за дату средину [62]. У оквиру линеарне теорије [63], сви таласи, и примарни и секундарни, не интерагују са собом при свом простирању, те се може независно проучавати њихово понашање приликом проласка кроз дату средину (слика 3).



Слика 3. Интеракција електромагнетног зрака са полупроводничким материјалом.

За пуну карактеризацију електромагнетног таласа, неопходно је задати пет независних величина: правац простирања, фреквенцију, амплитуду, фазу осциловања и поларизацију. При пролажењу таласа кроз граничну површину две средине, све те величине се, уопштено говорећи, мењају. Оптичке појаве које настају у том случају погодно је описивати помоћу енергијских коефицијената рефлектансе,  $R$ , и трансмитансе,  $T$ . Коефицијент  $R$  се дефинише као однос интензитета рефлектованог таласа и интензитета упадног таласа. Аналогно, део енергије таласа који је прошао кроз границу две средине, карактерисаће коефицијент прозачности, т.ј. трансмитанса,  $T$ . Као карактеристика смањења енергије таласа у узорку због апсорпције, понекад се уводи појам апсорпционе способности,  $A$ , која је једнака  $A = 1 - (R + T)$ .

У низу случајева за опис оптичких појава потребно је разматрати не само амплитуду, већ такође и фазне релације на граници две средине. Оне су одређене фазним помацама  $\delta_R$  и  $\delta_T$  који настају при рефлектовању и пролажењу таласа кроз узорак.

Величине  $R$ ,  $T$ ,  $A$ ,  $\delta_R$  и  $\delta_T$  обично се називају оптичке карактеристике средине. Оне зависе од природе материјала, упадног угла, таласне дужине и делимично од дебљине узрока [64]. Да би се разматрао карактер тих зависности, неопходно је разматрати карактер интеракције електромагнетног зрачења са кристалом. За изучавање оптичких карактеристика и њихових угаоних зависности, користи се једноставна феноменолошка теорија, заснована на Максвеловим једначинама [65]. Она повезује познате оптичке појаве (преламање, рефлектовање, апсорпције) са променом услова распрострањања електромагнетних таласа. Услови распрострањања су одређени трима параметрима: диелектричка пропустљивост,  $\epsilon$ , електропроводност,  $\sigma$  и магнетна пропустљивост,  $\mu$ . Задајући параметре  $\epsilon$ ,  $\sigma$  и  $\mu$  може се описати понашање електромагнетних таласа у произвољној средини.

Вектор јачине електромагнетног поља које се простире у вакууму (ваздуху) у правцу  $x$  – осе представља раван талас са фреквенцијом  $\omega$ .

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{x}{c} \right) \right] \quad (3.1)$$

где је  $\vec{E}_0$  амплитуда,  $c$  је брзина светлости у вакууму,  $\omega$  је кружна фреквенција и  $t$  време.

Ако талас улази у средину који представља идеални диелектрик ( $\sigma = 0$ ) мења се брзина и правац простирања, али форма остаје сачувана:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp \left[ i\omega \left( t - \frac{x}{v} \right) \right] \quad (3.2)$$

Брзина простирања таласа у овој средини је одређена релацијом  $v = c\sqrt{\epsilon\mu}$ . Ову промену брзине погодно је изразити преко индекса преламања,  $n$ . Његова величина се одређује преко релације  $n = \sqrt{\epsilon\mu}$ . За оптичке фреквенције и за немагнетне материјале,  $\mu = 1$ , па је  $n^2 = \epsilon$ .

За описивање основних оптичких појава у диелектрицима, довољно је знати само један параметар, т.ј.  $n$ . Тако, на пример, таласна дужина која је у вакууму једнака  $\lambda_0$ , у диелектрику се



мења до величине  $\lambda_0 = \lambda_0/n$ . Правац распростирања ( $\varphi'$ ) равног таласа прелазећи из ваздуха у диелектрик, одређен је Снелијусовим законом:

$$n \sin \varphi' = n \sin \varphi \quad (3.3)$$

Величина  $n$  такође одређује релативне амплитуде и интензитета рефлектованог и преломљеног таласа. На основу познатих Френелових формула, коефицијенти рефлексије за поларизовано зрачење су једнаки:

$$R_s = \frac{\sin^2(\varphi - \varphi')}{\sin^2(\varphi + \varphi')} \quad (3.4a)$$

$$R_p = \frac{\operatorname{tg}^2(\varphi - \varphi')}{\operatorname{tg}^2(\varphi + \varphi')} \quad (3.16)$$

где индекси  $s$  и  $p$  одговарају равни поларизације која је паралелна упадној равни и равни поларизације која је управна на њу, респективно. Изражавајући угао преламања  $\varphi'$  преко  $n$  из једначине (3.3) у оба случаја се добија зависност  $R = R(\varphi, n)$ . Специјално за нормални упадни угао ( $\varphi = 0$ ):

$$R_s = R_p = R = \left(\frac{n-1}{n+1}\right)^2 \quad (3.5)$$

Распростирање електромагнетног зрачења у проводној средини може се описати истим таласним једначинама као и у случају диелектрика, ако се  $\varepsilon$  замени комплексном величином која се означава са  $\tilde{\varepsilon}$  и једнака је:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon - i \frac{\sigma}{\varepsilon_0 \omega} \quad (3.6)$$

где је  $\varepsilon_0$  диелектрична пропустљивост вакуума. У решењу једначине, уместо  $n$ , може се увести комплексни индекс преламања  $\tilde{n}$  повезан са  $\tilde{\varepsilon}$  релацијом:

$$\tilde{\varepsilon} = \tilde{n}^2 \quad (3.7)$$

Представљајући  $\tilde{n}$  у облику:

$$\tilde{n} = n - i\kappa \quad (3.8)$$

за таласну једначину уместо (3.2) се добија:

$$\vec{E}_x = \vec{E}_0 \exp i\omega \left(t - \frac{x}{c} n\right) \exp\left(-\frac{\omega\kappa}{c} x\right) \quad (3.9)$$

Овај израз омогућава да се сагледа физички смисао комплексног индекса преламања. Први чинилац у једначини (3.9) представља раван талас који се у средини простире брзином  $v = c/n$ , те се тако  $n$  појављује као обичан индекс преламања. Други чинилац показује да амплитуда таласа експоненцијално опада са повећањем пређеног пута  $x$  у датој средини. Степен тог

слабљења се карактерише параметром  $\kappa$ , који се назива коефицијент пригушења или коефицијент екстинкције. Ипак, у експерименталним условима не мери се непосредно амплитуда, већ енергије таласа, т.ј. интензитет електромагнетног зрачења. Она представља усредњен по периоду, Појнтингов вектор  $[\vec{E}, \vec{H}]$ . Како су ове амплитуде  $\vec{E}$  и  $\vec{H}$  пропорционалне са  $\exp\left[-\frac{\omega\kappa}{c}x\right]$ , то се интензитет смањује са растојањем као  $\exp\left[-\frac{2\omega\kappa}{c}x\right]$ .

Величина:

$$\alpha = \frac{2\omega\kappa}{c}x \quad (3.10)$$

т.ј. експонент у претходном изразу (3.9) назива се **коефицијент апсорпције**. Физички смисао  $\alpha$  састоји се у томе да се енергија таласа смањује  $e$  пута на дужини пута  $x = \alpha^{-1}$ .

На тај начин проводна средина се карактерише двама оптичким константама,  $n$  и  $\kappa$  или  $n$  и  $\alpha$ . Уз њихову помоћ могу се писати ефекти рефлектовања, преламања и апсорпције електромагнетних таласа у полупроводницима. Тако, на пример, коефицијент рефлексије при нормалном упаду на материјал, уместо једначином (3.5) изражава се преко:

$$R = \left| \frac{\tilde{n} - 1}{\tilde{n} + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + \kappa^2}{(n + 1)^2 + \kappa^2} \quad (3.11)$$

Треба нагласити да се за описивање оптичких својстава неке средине могу користити и електрични параметри  $\varepsilon$  и  $\sigma$ . Често је уместо њих погодно разматрати параметре  $\varepsilon_1$  и  $\varepsilon_2$ . Ови параметри представљају реални и имагинарни део комплексне диелектричне пропустљивости,  $\tilde{\varepsilon}$  која у складу са једначином (3.6) може бити записана у облику:

$$\tilde{\varepsilon} = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2 \quad (3.12)$$

Сада, из једначина (3.6 – 3.8) и (3.12) следи:

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon = \varepsilon_1 \quad (3.13a)$$

$$n^2 - \kappa^2 = \varepsilon = \varepsilon_2 \quad (3.13b)$$

одакле се добија:

$$n^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} + \varepsilon_1}{2} \quad (3.14a)$$

$$\kappa^2 = \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2 + \varepsilon_2^2} - \varepsilon_1}{2} \quad (3.14b)$$

Иако је веза оптичких и електричних константи у форми (3.13) добијена уз претпоставку да  $\varepsilon$  и  $\sigma$  не зависе од фреквенције, ипак је она очувана и за произвољне фреквенције. Важно је само да се мерење свих параметара из једначина (3.13) изводи на истој фреквенцији [66].

## 3.2. Интеракција светлосних таласа са кристалном решетком

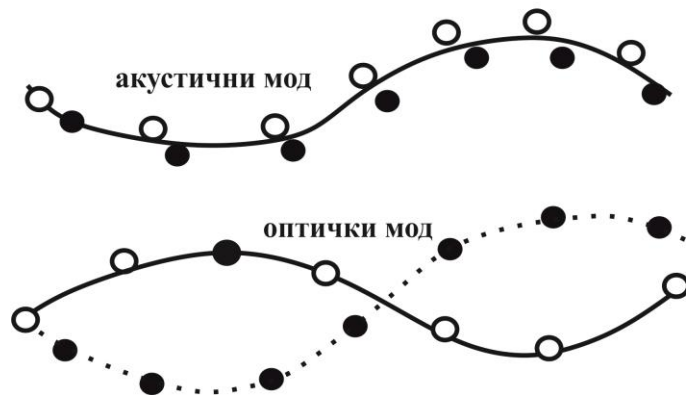
### 3.2.1. Појам фонона

Апсорбовање и рефлектовање електромагнетних зрачења чврстим телима је повезано са осциловањем кристалне решетке. При описивању осциловања кристалне решетке и интеракцији електромагнетног зрачења са њом, разматрају се процеси који се ту одвијају, како са аспекта таласних интеракција, тако и уз коришћење представе о квазичестицама.

При разматрању понашања кристалне решетке говориће се о егзистенцији у њој осцилаторних модова у класичном смислу или фонона, т.ј. посебних квазичестица, посебног вида који као такви представљају кванте осцилаторног кретања решетке у оквиру квантномеханичког приступа. Другим речима, осцилаторно кретање кристалне решетке које се одвија кроз запремину целог кристала, може се разматрати као резултат суперпозиције стојећих таласа или као скуп пропадајућих таласа који задовољавају одговарајуће граничне услове [67]. У другом случају, може се увести појам фонона као квазичестице која поседује енергију  $\hbar\omega$  и квази импулс,  $\hbar\vec{q}$ , где је  $\vec{q}$  квазиталасни вектор [68].

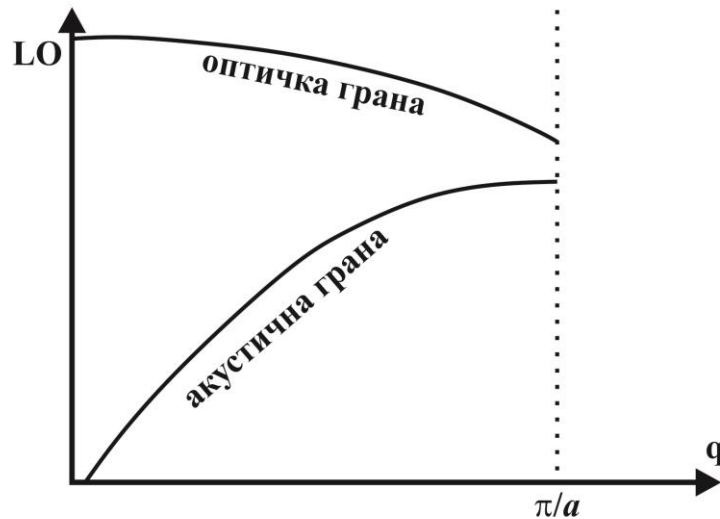
Разматрањем осциловања једнодимензионог ланца који је образован са два различита атома у елементарној ћелији са константом  $a$ , као периодом понављања, добија се одговарајуће решење једначине кретања које показује да свакој вредности квазиталасног броја,  $q$ , одговарају две вредности фреквенције. Према томе, у једнодимензионом кристалу са елементарном ћелијом у којој се налазе два различита атома, постоје два типа осциловања. Дата осциловања се називају оптичким и акустичним модовима или на језику квантне механике, оптичким и акустичним фононима [69-71]. При великим таласним дужинама, таквим да је  $\lambda \gg a$  (што је еквивалентно  $q \rightarrow 0$ ), у оптичком моду осциловање суседних атома се одвија у противфази. Атоми се крећу у супротним правцима, а центар масе сваке елементарне ћелије остаје непокретан (слика 4). У јонском кристалу, тако се понаша механички талас који је побуђен (ексцитован) електричним пољем електромагнетног зрачења. Из тог разлога се ова грана осциловања назива оптичка.

У истој апроксимацији,  $\lambda \gg a$ , у акустичном моду, осциловање суседних атома се одвија синфазно (истофазно), што одговара простирању еластичних деформација, т.ј. акустичном таласу (слика 4).



Слика 4. Шематски приказ осциловања честица једнодимензионалне кристалне решетке. (Због илустративности, лонгитудинални таласи компримовања и разређења су замењени трансверзалним).

На слици 5 је приказана зависност оптичких и акустичних мода осциловања честица у једнодимензионој кристалној решетки, која има два различита атома у елементарној ћелији, од квазиталасног броја. Ова зависност се такође назива законом дисперзије за аосциловање или дисперзионом фононском кривом или фононским спектром [72]. Аналоган назив стоји и за зависност енергије фонона од таласног броја. Дисперзиона крива је симетрична, т.ј. не мења облик при промени знака квазиталасног броја. Зато је на слици приказна само позитивна „грана“ криве.

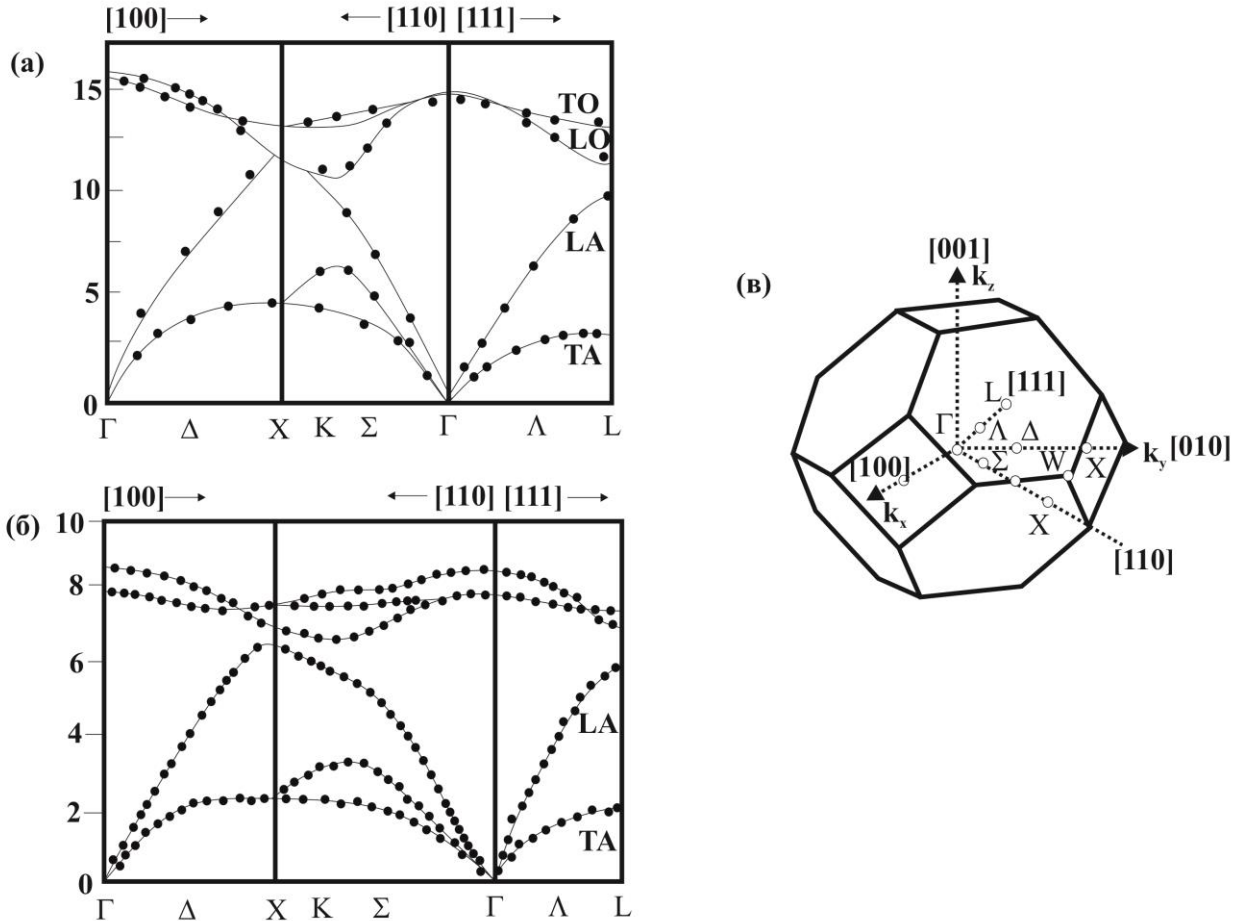


Слика 5. Дисперзиона крива оптичких и акустичких грана осциловања једнодимензионалне решетки која има два атома у елементарној ћелији. [72]

У тродимензионом кристалу који садржи  $s$  атома у елементарној ћелији, постоји, у општем случају,  $2s$  типова трансверзалних таласа и  $s$  типова лонгитудиналних таласа. Од њих, два мода осциловања одговарају трансверзалним акустичним фононима, ТА (сличним таласима деформационог померања) и један лонгитудинални акустични фонон, LA (сличан таласу компримовања и декомпримовања), а осталих  $(3s - 3)$  су трансверзални и лонгитудинални оптички фонони, ТО и LO [73].

Треба напоменути да за настајање оптичких фонона није неопходно да се елементарна ћелија састоји из атома различитих маса, довољно је да постоје различите константе еластичности. Такође, треба приметити да је, услед анизотропије потенцијалне енергије атома у кристалној решетки, строго разграничење фонона на трансверзални и лонгитудинални, могуће само за одређене правце у кристалу [74]. Илустративно је размотрити особеност фононских дисперзионих кривих на примеру два типа кристала. Кристали са решетком структурног типа дијаманта (Si, Ge, дијамант) и кристални сфалеритног структурног типа (већина полупроводника  $A^{III}B^V$  и  $A^{II}B^{VI}$ ) који имају површински центрирану Бравеову репетку и чија примитивна ћелија садржи  $s = 2$  атома, и зато су за њих карактеристични следећи типови фонона: један лонгитудинални акустични (LA), два трансверзална акустична (ТА), који су дегенерисани и три оптичка (ТО и LO) [69-71]. На слици 6а, приказани су фононски спектри силицијума и CdTe [75].

Вертикалне осе пресецају апсицну осу у тачкама високе симетрије Брилуенове зоне површински центриране решетке кристала (слика 6б):  $\Gamma$  – центар Брилуенове зоне,  $L$  – центар шестоугаоне стране,  $X$  – центар квадратне стране. Фононски спектри су приказани за правце високе симетрије и то: део дуж  $\Gamma\Delta L$  који одговара таласном вектору управљеном дуж кристалографског правца  $[111]$  и њему еквивалентним правцима. Аналогно је приказано и дуж правца  $\Gamma\Delta X$  –  $[100]$  и  $\Gamma\Sigma X$  –  $[110]$ . Знање карактеристичних црта фононских спектра је важно за разумевање својстава интеракције електромагнетних таласа са кристалном решетком. На слици 6 су уочљиве опште црте фононских грана: све три гране акустичних фонона налазе се испод грана оптичких фонона, а у центру Брилуенове зоне, њихове фреквенције постају једнаке и добијају нулту вредност.



Слика 6. Фононске дисперзионе криве (а) силицијума, (б) CdTe (в) прва Брилуенова зона површински центриране кубне решетке. Теоријске криве су приказане пуном линијом, а испрекидане линије представљају експерименталну криву. [75]

Дуж праваца високе симетрије (правци  $[100]$  и  $[111]$ ), фонони у датим полупроводницима могу се класификовати као трансверзални и лонгитудинални, у зависности од тога да ли су њихове елонгације нормалне или паралелене на правац квазиталасног вектора  $\vec{q}$ . То јест, дуж таквих праваца у решетку се могу простирати строго трасверзални или строго лонгитудинални таласи, који се независно могу побудити. Фонони који настају дуж других праваца не могу бити раздвојени на чисто трансверзални и чисто лонгитудинални [76].

У указаним правцима, трансверзални акустични (ТА) фонони су дегенерисани (т.ј. имају једнаку енергију или фреквенцију при фиксираним квазиталасном броју), тако да брзина трансверзалних осциловања у свим кубичним кристалима не зависи од оријентације деформационе елонгације у односу на кристалографске осе. Фреквенција лонгитудиналних акустичких фонона,  $\omega_{LA}$ , већа је од фреквенције трансверзалних акустичких фонона,  $\omega_{TA}$ , јер је брзина лонгитудиналних у тим материјалима већа од брзине трансверзалних еластичних таласа, пошто је Јунгов модул (који одређује деформацију растезања) већи од модула клизања (смицања) [77]. Што се тиче оптичких фонона, трансверзални (ТО) фонони код оба типа полупроводника у указаним правцима [100] и [111], такође су дегенерисани. У правцу [110] и њему еквивалентним правцима, дегенерација попречних грана и акустичких и оптичких се укида [76].

Ипак, постоји разлика у фононским спектрима разматраних кристала. Код силицијума, као и код свих осталих кристала са кристалном решетком типа дијаманта, веза међу двома једнаким системима у елементарној ћелији је чисто ковалентна, ефективно наелектрисање на атомима је једнако нули, ћелија је симетрична у односу на операцију инверзије, а оптички фонони у центру Брилуенове зоне су троструко дегенерисани. Код кристала сфалеритног типа, у близини центра Брилуенове зоне, фреквенција лонгитудиналних оптичких (ЛО) фонона је већа од трансверзалних (ТО) фонона. Узрок овога је делимични јонски карактер везе у тим кристалима.

При делимично јонском карактеру везе код лонгитудиналних оптичких фонона, долази до релативног померања равни у којима су распоређени позитивна и негативна ефективна наелектрисања (у јонским кристалима – јони), дуж правца квазиталасног вектора. При томе се растојање међу позитивно и негативно наелектрисаним равнима мења и настаје допунска повратна сила, условљена међусобним кулоновским привлачењем. Та повратна сила доводи до увећања фреквенције ЛО – фонона у односу на фреквенцију која је повезана са еластичним деформацијама решетке. Другим речима, као резултат релативног померања наелектрисања настаје поларизација, која прави уздужно макроскопско електрично поље управљено у супротну страну у односу на квазиталасни вектор (може се показати на основу анализе и решења Максвелових једначина да за настајање тог уздужног променљивог електричног поља, није нужно спољашње електрично поље). Код ТО – фонона при трансверзалним осциловањима позитивних и негативних наелектрисања у односу на правац квазиталасног вектора, долази до отклањања равни у којима се налазе позитивна и негативна наелектрисања, путем клизања једне у односу на другу. Те равни се померају једна у односу на другу без промене растојања међу њима, што не доводи до настајања допунских сила [69-71].

### 3.2.2. Једнофононска и вишефононска апсорпција кристалне решетке

У складу са класичном електродинамиком, резонантна апсорпција електромагнетних таласа је могућа код структура код којих процес осциловања мења диполни моменат. У случају чврстих тела, при томе је потребно да је извод поларизације у односу на елонгацију атома из равнотежно положаја различит од нуле [77].

У складу са квантномеханичким приступом, апсорпција електромагнетног зрачења се може представити као интеракција фотона и фонона, при којој се испуњен закон о очувању енергије и импулса (за фотон је  $\vec{p} = \hbar\vec{q}$ ) и селекционо правило по парности при прелазу из основног у

побуђено стање, т.ј. при креацији фонона (у диполној апроксимацији допуштени прелази су међу нивоима различите парности).

Ако се апсорпција може представити као интеракција упадног фотона са једним фононом, онда се назива **једнофононска апсорпција** или једнофононска резонанца. При једнофононској резонанци сваки упадни фотон у кристалу креира један фонон. При томе, пошто је импулс фотона близак нули (инфрацрвени фотон), тада креирани фонон има занемарљиво мали квазиимпулс. На тај начин, креирани фотон, који је настао као резултат интеракције фотона, мора одговарати центри Брилуенове зоне. У центру Брилуенове зоне (где је  $\vec{q} = 0$ ) енергија било ког акустичног фонона је једнака нули. Значи, да би био испуњен закон очувања енергије, при апсорбовању једног кванта електромагнетног зрачења, мора настати један од оптичких фонона чија је енергија различита од нуле у датој тачки Брилуенове зоне. Како је електромагнетни талас трансверзалан, тада и креирани фотон мора такође бити трансверзалан. Из тога следи да трансверзални оптички фотон мора задовољавати селекционо правило парности, т.ј. функција стања датог фонона мора бити непарна [78].

Ако у апсорпцији учествује неколико фонона, тада се она назива вишефононском. Говорећи језиком класичне физике, захваљујући вишефононском механизму, настају сложене траке апсорпције и овертони (енг. *overtone*). Фреквенција сложених трака грубо одговара збиру или разлици фреквенција појединачних фонона (основних осцилација), а овертон двострукој фреквенцији појединачних фонона. При вишефононском механизму апсорпције, сваки апсорбовани фотон доводи до настајања два, три или више, како оптичких, тако и акустичних фонона, чији је збир квазиимпулса близак нули и збир енергија једнак енергији фотона [79].

У општем случају интеракција фотона истовремено са неколико фонона значајно је мање вероватнија од једнофононске резонанце, зато што је вишефононска апсорпција мала и тим мања што већи број фотона учествује у процесу интеракције кваната зрачења са кристалном решетком.

### 3.3. Класичан опис интеракције електромагнетног зрачења са осциловањем кристалне решетке (Модел Лоренца)

На језику класичне механике, понашање кристалне решетке се под дејством инфрацрвеног зрачења може, у првој апроксимацији, разматрати као одзив (реакција) скупа идентичних, независних хармонијских осцилатора, који су равномерно распоређени по читавом простору, на електрично поље електромагнетних таласа. Тако описан модел назива се Лоренцов модел.

Овај модел урачунава еластичну поларизацију решетке која обухвата померање једних наелектрисаних јона у односу на друге (јонска поларизација) и допринос у поларизацији који подразумева померање електронског облака атома у односу на језгра (електронска поларизација) под утицајем електромагнетног поља. Модел не урачунава границе кристала (његову површину), фонон – фононске и електрон – фононске интеракције [69, 80 – 82]. Треба нагласити да дати модел (на квантномеханичком језику) описује једнофононску резонанцу при којој фотон интерагује са једним трансверзалним оптичким фононом, који има квазиталасни



вектор близак нули,  $\vec{q} \approx 0$ , и сви односи кој се добију из овог модела су испуњени у тој области фононског спектра.

У случају материјала са јонском (или делимично јонском) везом који имају два атома у примитивној елементарној ћелији, овај формално уведени хармонијски осцилатор може се описати као систем описан једначинама кретања два јона маса  $m_1$  и  $m_2$  и наелектрисања  $+q$  и  $-q$  на које делује електромагнетни талас и квазиеластична сила пропорционална релативној елонгацији јона  $\vec{\xi} = \vec{\xi}_1 - \vec{\xi}_2$  [80, 83]. Овај систем се може свести на једну једначину за релативну елонгацију јона  $\vec{\xi}$ , т.ј. формално се може увести наелектрисани хармонијски осцилатор масе  $M$  (то је редукована маса јона) и ефективна величина јонског наелектрисања,  $Q$ . Овакви хармонијски осцилатори се побуђују приликом распрострањавања равног трансверзалног електромагнетног таласа кроз дату средину. Под дејством примењеног поља наелектрисања  $Q$ , масе  $M$  се отклања из равнотежног положаја за величину  $\vec{\xi}$ . Тада једначина тог кретања, урачунавајући и пригушење, има облик:

$$M\ddot{\vec{\xi}} = -M\omega_{TO}^2\vec{\xi} - \frac{M}{\tau_l}\dot{\vec{\xi}} + Q\vec{E} \quad (3.15)$$

где је  $\omega_{TO}$  одговарајућа фреквенција осциловања хармонијског осцилатора, која је одређена константом еластичне везе,  $\tau_l$  је феноменолошки параметар пригушења,  $\vec{E}$  макроскопско средње поље у средини.

Пошто се разматра интеракција електромагнетног поља са кристалном решетком  $\omega_{TO}$ , која је уведена као својствена фреквенција осцилатора, има смисао својствених фреквенција трансверзалних оптичких осциловања (трансверзалних оптичких фонона). Индекс  $l$  (од енглеског, *lattice*) параметра пригушења  $\tau_l$ , наглашава да се разматра процес осциловања решетке.

Јачина електричног поља које делује на сваки осцилатор, може се записати преко израза:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (3.16)$$

Тада се успостављено стање осцилатора може описати решењем једначине (3.15) у облику израза:

$$\vec{\xi}(\vec{r}, t) = \vec{\xi}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (3.17)$$

Стављањем овог решења у једначину (3.15) добија се израз за амплитуду осциловања:

$$\vec{\xi}_0 = \frac{Q\vec{E}_0}{M[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.18)$$

Вектор поларизације средине,  $\vec{P}(t)$  је такође променљиви вектор [80], а пошто се наелектрисање у разматраном хармонијском осцилатору помера за једнаку величину, његова амплитуда ће бити једнака:



$$\vec{P}_0 = NQ\vec{\xi}_0 = \frac{NQ^2\vec{E}_0}{M[(\omega_{T0}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.19)$$

где је  $N$  број хармонијских осцилатора у јединици запремине.

Полазећи од дефиниције диелектричне пропустљивости за материјалне средине  $\vec{D} = \epsilon\epsilon_0\vec{E}$  и вектора електричне индукције:

$$\vec{D} = \epsilon\vec{E} + \vec{P} \quad (3.20)$$

добива се израз за диелектричну пропустљивост  $\tilde{\epsilon}_l$ , која је условљена елонгацијом наелектрисаних јона:

$$\tilde{\epsilon}_l(\omega) = 1 + \frac{NQ^2}{\epsilon_0 M[(\omega_{T0}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.21)$$

због присуства пригушења диелектрична пропустљивост је комплексна величина.

Ако се систем састоји од неколико типова хармонијског осцилатора са различитим својственим фреквенцијама,  $\omega_{jT0}$ , тада ће диелектрична пропустљивост укључитвати сумирање по свим типовима осцилатора,  $j$ :

$$\tilde{\epsilon}_l(\omega) = 1 + \sum_j \frac{N_j Q_j^2}{\epsilon_0 M_j[(\omega_{jT0}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.22)$$

У својству два типа осцилатора у Лоренцовом моделу може се разматрати осцилатор јонског типа и осцилатор облака везаних електрона. Тада постоје два вектора поларизације која збирно дају укупан вектор поларизације  $\vec{P} = \vec{P}_{ion} + \vec{P}_{val}$  и која одређују укупну диелектричну пропустљивост:  $\tilde{\epsilon} = \tilde{\epsilon}_l + \tilde{\epsilon}_e$ , где  $l$  представља индекс решетке и  $e$  електрона.

При томе је  $\vec{P}_{val}$ , аналогно једначини (3.19), једнако:

$$\vec{P}_{val} = \frac{Ne^2\vec{E}_0}{m[(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.19a)$$

где је  $\omega_0$  резонантна фреквенција електронског облака која одговара ултраљубичастом делу спектра.

При ниским фреквенцијама,  $\omega \ll \omega_{T0}$ , амплитуда осциловања хармонијског осцилатора тежи нунулној константној величини, а одговарајућа диелектрична пропустљивост тежи ка статистичкој (нискофреквентној) вредности,  $\epsilon(0)$  која се понекад означава и са  $\epsilon_s$ , што се јасно уочава из једначина (3.21) и (3.19a).

При високим фреквенцијама,  $\omega \gg \omega_{T0}$ , амплитуда померања јона (па и амплитуда поларизације,  $\vec{P}_{pol}$ ) тежи нули (јони не успевају да прате променљиво електрично поље) тако да

и удео диелектричне пропустљивости који потиче од јонског осциловања тежи нули. Међутим, облак везаних електрона који поседује мању инертност (као што је речено, њена резонантна фреквенција,  $\omega_0$ , се налази у ултраљубичастом делу спектра) продужава давање доприноса диелектричној пропустљивости која се означава са  $\epsilon_\infty$ . Величина  $\epsilon_\infty$  се уобичајено назива високофреквентна (оптичка) диелектрична пропустљивост, јер означава диелектричну пропустљивост средине при фреквенцијама много већим од својствених фреквенција осциловања решетке. Из једначине (3.19a) уочава се да је у инфрацрвеном спектру величина  $\epsilon_\infty$  константна.

Узимајући ово у обзир, једначина (3.22) се може написати у облику:

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_\infty + \frac{NQ^2}{\epsilon_0 M[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} \quad (3.23)$$

Једначина (3.23) омогућава да се размотри још једна фреквенција. Наиме, у складу са (3.23), статистичка вредност диелектричне пропустљивости има облик:

$$\epsilon(0) = \epsilon_\infty + \frac{const}{\omega_{TO}^2} \quad (3.24)$$

Ако се искористи величина  $\epsilon(0)$ , једначина за диелектричну пропустљивост (3.23) добија облик:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\omega_{TO}^2 [\epsilon(0) - \epsilon_\infty]}{\epsilon_0 M[(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}]} = \epsilon_0 \left[ 1 + \frac{\omega_{TO}^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty} - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} \right] \quad (3.24)$$

Ако се уведе ознака  $\omega_{LO}$ , таква да је:

$$\omega_{LO}^2 = \omega_{TO}^2 \frac{\epsilon(0)}{\epsilon_\infty} \quad (3.25)$$

тада се (3.24) може записати као:

$$\tilde{\epsilon}(\omega) = \epsilon_0 \left[ 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\omega\tau_l^{-1}} \right] \quad (3.26)$$

У изразу (3.26) моће се раздвојити реални и имагинарни део:

$$\epsilon_r = \epsilon_\infty \left[ 1 + \frac{(\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)(\omega_{TO}^2 - \omega^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) + \omega^2\tau_l^{-2}} \right] \quad (3.27)$$

$$\varepsilon_i = \varepsilon_\infty \frac{\omega \tau_l^{-1} (\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2)}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)^2 + \omega^2 \tau_l^{-2}} \quad (3.28)$$

На фреквенцији  $\omega_{LO}$ , која је формално уведена изразом (3.25), при одсуству пригушења, реални део диелектричне пропустљивости добија вредност нуле. Фреквенција  $\omega_{LO}$  може се кореспондирати са фреквенцијом лонгитудиналних оптичких фонона за мале таласне бројеве [84,85], пошто је, при нултој вредности диелектричне пропустљивости уз истовремено ненулту амплитуду електричног поља, могуће постојање лонгитудиналних таласа. Израз (3.25) може се представити у другом облику:

$$\frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{TO}^2} = \frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} \quad (3.29)$$

која је позната као релација Лидан – Сакс – Телер [85], која повезује фреквенцију трансверзалних и лонгитудиналних оптичких фонона.

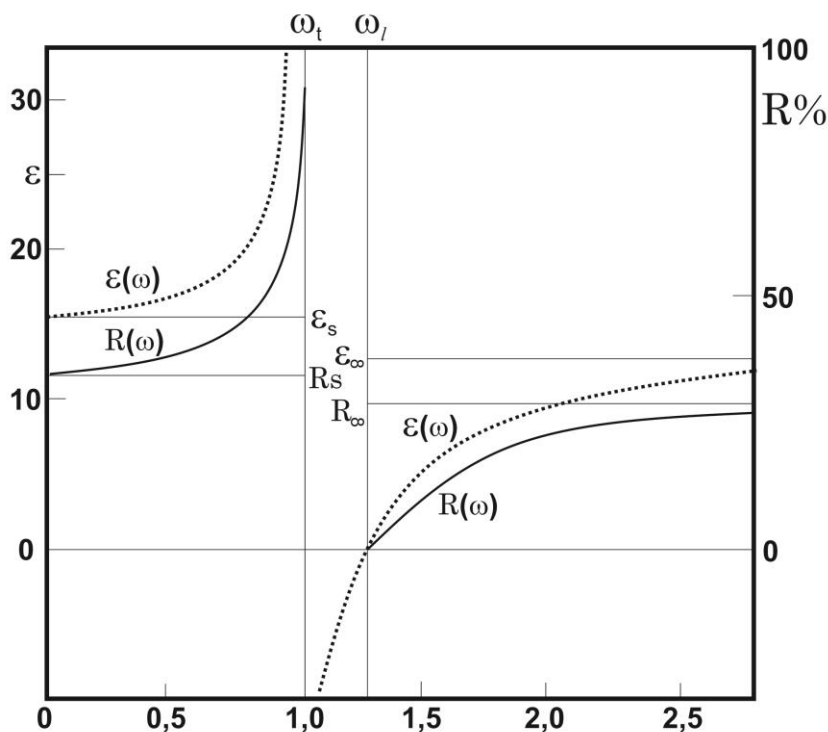
Услед инертности средине,  $\varepsilon(0)$  укључује у себе јонски и електронски удео, а  $\varepsilon_\infty$  само електронски. Код чисто ковалентних полупроводничких кристала IV групе је  $\varepsilon(0) = \varepsilon_\infty$ ; т.ј. постоји једнакост трансверзалних и лонгитудиналних оптичких фонона у центру Брилуенове зоне (слика 7). При делимичном или потпуном јонском карактеру везе, са растом ефективног јонског наелектрисања, повећава се однос нискофреквентне (статистичке) и високофреквентне (оптичке) пропустљивости.

Помоћу Лоренцовог модела може се анализирати фреквентна зависност диелектричне пропустљивости  $\varepsilon(\omega)$ , коефицијента пригушења,  $\alpha(\omega)$ , и рефлектансу  $R(\omega)$  изотропне полубесконачне средине у вакууму при нормалном упаду електромагнетног таласа. Први случај одсуства пригушења  $\tau_l = 0$ ; диелектрична пропустљивост је реална величина. Као што се види из израза (3.24) и (3.27) у идеалном случају одсуства пригушења, диелектрична пропустљивост се повећава са растом фреквенције  $\varepsilon(0)$  за  $\omega \rightarrow 0$  до  $\varepsilon(\omega) \rightarrow \infty$  за  $\omega \rightarrow \omega_{TO}$ . Затим при пролазу кроз  $\omega_{TO}$  вредност  $\varepsilon(\omega)$  трпи прекид и скоковито се мења од  $+\infty$  до  $-\infty$ ; У опсегу  $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$  она је негативна, а за  $\omega = \omega_{LO}$  постаје једнака нули:  $\varepsilon(\omega_{LO}) = 0$ ; на даље је растућа и позитивна величина.

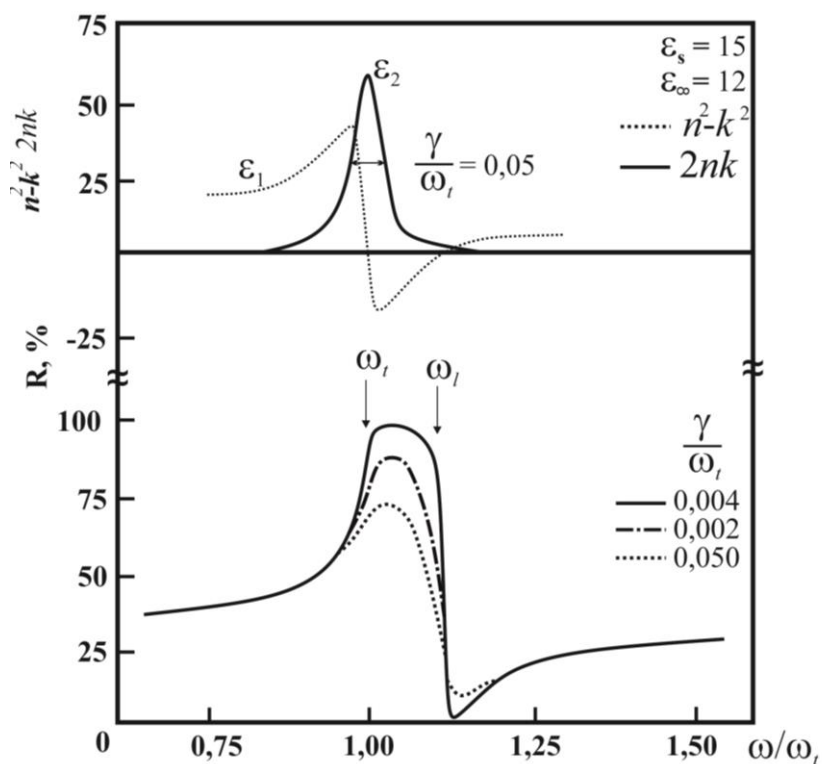
Рефлективност се при томе увећава (једначина) од нискофреквентне вредности,  $R(0)$ , у облику ниских фреквенција,  $\omega \ll \omega_{TO}$ :

$$R(0) = \frac{(\sqrt{\varepsilon(0)} - 1)^2}{(\sqrt{\varepsilon(0)} + 1)^2} \quad (3.30)$$

до  $R = 1$  у опсегу фреквенција  $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ . У том опсегу фреквенција, величина  $\varepsilon(\omega)$  је негативна, зато је индекс преламања (одређен као корен диелектричне пропустљивости) у овом опсегу чисто имагинарна рефлективност  $R(\omega)$  и доћи ће до тоталног рефлектовања укупног упадног зрачења које пада на средину. Блискост рефлективности ка јединици у интервалу  $\omega_{TO} < \omega < \omega_{LO}$ , омогућава да се издвоји из спектра ова фреквенцијска област, помоћу вишеструког рефлектовања од површине плоча направљених од одређених материјала. Из овог разлога, дати интервал у спектру добио је назив трака преосталог зрачења (нем. *Reststrahlen*). (слика 8) [86].



Слика 7. Фреквентна зависност  $\epsilon(\omega)$  и  $R(\omega)$  израчуната по осцилаторном моделу без пригушења за  $\epsilon(0)=15$  и  $\epsilon_\infty=12$ , фреквенције  $\omega_l$  и  $\omega_t$  одговарају  $\omega_{L0}$  и  $\omega_{T0}$ ,  $\epsilon_s = \epsilon(0)$ . [85]



Слика 8. Фреквентна зависност реалне,  $\epsilon_1 \equiv \epsilon_r$  и имагинарне,  $\epsilon_2 \equiv \epsilon_i$ ; (а) рефлексивности (б) израчунате по осцилаторном моделу (фреквенције  $\omega_l$  и  $\omega_t$  одговарају  $\omega_{L0}$  и  $\omega_{T0}$ ,  $\gamma \equiv \tau^{-1}$ ) [Маделунг]. [86]

### 3.4. Интеракција електромагнетног зрачења са слободним носиоцима наелектрисања (плазмонима)

Интеракција електромагнетних таласа са слободним носиоцима наелектрисања у полупроводницима, т.ј. електронима проводне зоне и шупљинама валентне зоне, може бити описана Друдеовим моделом који је предложен за класичан опис електричних својстава метала [87]. У складу са овим моделом, кретање слободних носилаца може се разматрати као кретање наелектрисаних честица са ефективном масом,  $m^*$  [80, 88-90], под дејством електричног поља електромагнетног таласа. При томе, на носиоце наелектрисања делује нека закочна сила пропорционална брзини честице.

У циљу добијања израза за диелектричну пропустљивост по Друдеовом моделу, користи се једначина кретања слободних носилаца у класичној апроксимацији [91]. Према томе, сматра се да на све слободне носиоце наелектрисања делује једнако електрично поље, са јачином једнакој јачини макроскопског средњег поља  $\vec{E}$ . Тада, једначина кретања сваког носиоца наелектрисања има облик:

$$m^* \ddot{\vec{\zeta}} + \frac{m^*}{\tau_l} \dot{\vec{\zeta}} = q\vec{E} \quad (3.31)$$

где је  $\vec{\zeta}$  отклон из равнотежног положаја,  $q$  је алгебарска величина наелектрисања,  $\tau_l = 1/\gamma_c$  је време релаксације квазиимпулса и  $\gamma_c$  је коефицијент пригушења квазиимпулса слободног носиоца наелектрисања. Са позиције класичне физике у Друдеовом моделу, време релаксације квазиимпулса је феноменолошки параметар који је условљен сударима носиоца наелектрисања једних са другим, са фононима, а такође са примесима и дефектима решетке и одређује покретљивост носиоца.

Користећи једначину (3.31) може се добити израз за комплексну диелектричну пропустљивост. Као прво, потребно је јачину електричног поља равног таласа који делује на носиоце наелектрисања изразити у облику (једначина (4.16)):

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)]$$

Тада ће се решење једначине (3.31) тражити у облику:

$$\vec{\zeta}(\vec{r}, t) = \vec{\zeta}_0 \exp[i(\vec{k}\vec{r} - \omega t)] \quad (3.32)$$

Уврштавајући ово решење у диференцијалну једначину (3.31) добија се израз за амплитуду елонгације осцилујућих носилаца наелектрисања:

$$\vec{\zeta}_0 = \frac{q\vec{E}_0}{m^*(-\omega^2 - i\omega\tau_l^{-1})} = \frac{-q\vec{E}_0}{m^*\omega(\omega + i\tau_c^{-1})} \quad (3.33)$$

У складу са моделом под дејством електричног поља електромагнетног таласа [92], долази до једнаког отклона свих слободних носилаца наелектрисања. Вектор поларизације средине  $\vec{P}_{slob}$

који настаје захваљујући померању слободних носилаца у односу на непокретне јоне решетке, биће променљива величина са амплитудом:

$$\overrightarrow{P_{0slob}} = Nq\overrightarrow{\zeta_0} \quad (3.34)$$

где је  $N$  запреминска концентрација слободних носилаца. Тада се добија израз за комплексну диелектричну пропустљивост средине, условљену померањем слободних носилаца наелектрисања:

$$\tilde{\epsilon} = 1 - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} \quad (3.35)$$

Укупна поларизација средине одређена је доприносом како слободних, тако и везаних (валентних) електрона, а такође и јонске решетке [93]:

$$\vec{P} = \overrightarrow{P_{slob}} + \overrightarrow{P_{val}} + \overrightarrow{P_{ion}} \quad (3.36)$$

Међутим, ако фреквенција електромагнетног таласа задовољава опсег  $\omega \gg \omega_{TO}, \omega_{LO}$ , тада се еластична поларизација решетке може занемарити [94]. Осим тога, као што је разматрано у ранијем одељку, разматра се апроксимација  $\hbar\omega \ll E_g$ , при којој електромагнетни талас не доводи до јонизације атома, а допринос валентних електрона може бити урачунат увођењем високофреквентне диелектричне пропустљивости,  $\epsilon_\infty$  [94].

У тој области апроксимација се може записати израз за диелектричну пропустљивост средине урачунавајући поларизацију слободних и везаних електрона, т.ј. позиције Друдеовог и Лоренцовог модела истовремено:

$$\tilde{\epsilon} = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} = \epsilon_\infty \left[ 1 - \frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^* (\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} \right] = \epsilon_0 \left[ 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega^2 + i\omega\tau_c^{-1})} \right] \quad (3.37)$$

где је у изразу (4.37) формално уведена величина  $\omega_p$  таква да је:

$$\omega_p^2 = \frac{Nq^2}{\epsilon_0 \epsilon_\infty m^*} \quad (3.38)$$

која се назива плазмена фреквенција.

Ако се раздвоји реални,  $\epsilon_r$ , од имагинарног,  $\epsilon_i$  дела комплексне диелектричне пропустљивости, добијају се следећи изрази:

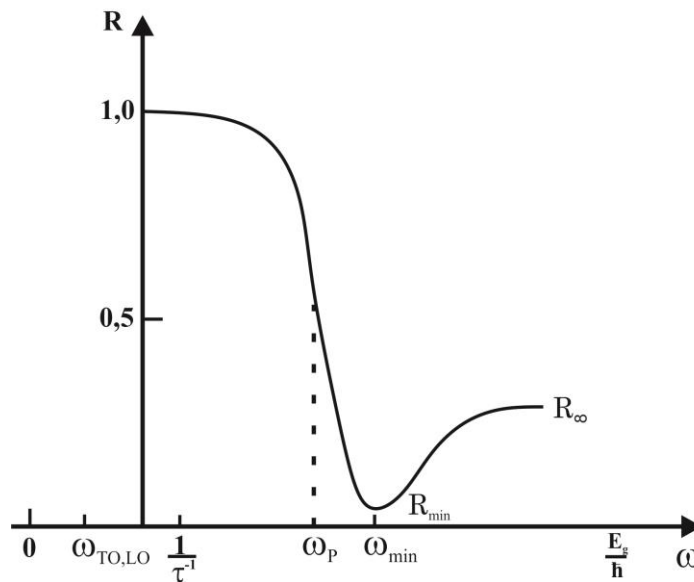
$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_0 \left[ 1 - \omega_p^2 \frac{\tau_c^2}{\omega^2 \tau_c^2 + 1} \right] \quad (3.39)$$

$$\epsilon_i(\omega) = \frac{\epsilon_\infty \omega_p^2}{\omega} \frac{\tau_c}{\omega^2 \tau_c^2 + 1} \quad (3.40)$$

Једначина (3.39) омогућава да се сагледа физички смисао  $\omega_p$ . Наиме, плазмена фреквенција се уводи као фреквенција при којој реални део диелектричне пропустљивости постоја нула у случају апроксимације слабог пригушења, т.ј.  $\omega_p^2 \tau^2 \gg 1$ . Понекад се величина  $\omega_p$  која карактерише понашање слободних носилаца у полупроводницима, назива фреквенција екранирања диелектричне пропустљивости  $\epsilon_\infty$  [95].

### 3.4.1. Допринос слободних носилаца наелектрисања на рефлексионе спектре

У овом одељку ће бити разматране карактеристике рефлектовања електромагнетних таласа од полубесконачне полупроводничке средине са слободним носиоцима наелектрисања у оквиру Друде – Лоренцовог модела [96], т.ј. анализираће се спетрална зависност рефлектансе,  $R$ , такве полубесконачне средине у вакууму (слика 9). На фреквентној скали могу се издвојити неколико делова разграничених коефицијентом пригушења  $\gamma_c = 1/\tau_c$  и плазмене фреквенције,  $\omega_p$ .



Слика 9. Спектар рефлектансе легираног полупроводника, у апроксимацији  $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$ . [96]

### Област високих фреквенција $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$

У овој области могу се занемарити релаксације квазиимпулса, пошто за време између судара, слободни носиоци наелектрисања успевају да изврше много принудних осцилација. При томе, као што следи из једначине (3.39), реални део диелектричне пропустљивости не зависи од времена релаксације:

$$\epsilon_r(\omega) = \epsilon_\infty \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right) \quad (3.41)$$

А имагинарни део, у складу са (3.40), даје израз:

$$\varepsilon_i(\omega) \approx \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2}{\omega^3 \tau_c} \quad (3.42)$$

Област високих фреквенција се може изделити на три дела у којима  $n$ ,  $\kappa$  и  $R$  имају различито понашање.

*Интервал фреквенција далеко од плазмене фреквенције (при  $\omega \gg \omega_p$ )*

У складу са (3.41) и (3.42) реални део диелектричне пропустљивости из Друде – Лоренцовог модела у том интервалу, тежи  $\varepsilon_\infty$  при расту фреквенције (ово значи да не настаје поларизација средине условљена слободним носиоцима наелектрисања). Имагинарни део диелектричне пропустљивости при томе тежи нули. Коefицијент екстинкције,  $\kappa$ , са растом фреквенције такође тежи нули јер:

$$\kappa = \sqrt{\frac{1}{2}(-\varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2})} \quad (3.43)$$

Рефлектанса,  $R$ , у овој области расте, а растом фреквенције и тежи константи (једначина):

$$R \xrightarrow{\omega \rightarrow \infty} R_\infty \approx \frac{(\sqrt{\varepsilon_\infty} - 1)^2}{(\sqrt{\varepsilon_\infty} + 1)^2} \quad (3.44)$$

*Интервал фреквенција  $\omega \geq \omega_p$*

При приближавању плазменој фреквенцији (при  $\omega \geq \omega_p$ ), али још увек у области високих фреквенција  $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$ , могу се такође користити апроксимативне формуле (3.41) и (3.42) [97]. Из ових односа је уочљиво да се са приближавањем плазменој фреквенцији са стране већих фреквенција реални део диелектричне пропустљивости  $\varepsilon_r(\omega)$  смањује док у исто време имагинарни део као и пре остаје мали и услед тога је рефлективност једнака:

$$R = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2} \quad (3.45)$$

Када индекс преламања  $n \rightarrow 1$ , рефлектанса  $R \rightarrow 0$  и спектар рефлексије показује минимум. Из једначине (3.41) следи да се то дешава на фреквенцији упадног зрачења:

$$\omega_{min} = \frac{\omega_p}{\sqrt{(\varepsilon_\infty - 1)/\varepsilon_\infty}} \quad (3.46)$$

При даљем приближавању ка  $\omega_p$ :

$$\varepsilon_r(\omega) \approx n^2 \xrightarrow{\omega \rightarrow \omega_p} 0 \quad (3.47)$$



Према томе, индекс преламања  $n \xrightarrow{\omega \rightarrow \omega_p} 0$ , а рефлектанса  $R \xrightarrow{\omega \rightarrow \omega_p} 1$ . Када је  $n = 0$ , простирање енергије кроз полупроводник се не одвија. У многим полупроводницима, фреквенце  $\omega_p$  и  $\omega_{min}$  су блиске једна другој; према томе, у интервалу фреквенција:

$$\omega_p < \omega < \frac{\omega_p}{\sqrt{(\varepsilon_\infty - 1)/\varepsilon_\infty}} \quad (3.48)$$

долази до оштре промене рефлектансе,  $R$ . За тај део се каже да је то плазмени крај рефлексије. У минимум рефлектансе  $R$ , индекс преламања  $n \rightarrow 1$ , а величина  $\varepsilon_i = 2n\kappa$  је блиска, али не и једнака нули. У складу са дефиницијом рефлектансе [98], њена вредност у минимуму спектра зноси:

$$R_{min} = \frac{\kappa^2}{4} \quad (3.49)$$

### **Интервал фреквенција $\omega \leq \omega_p$**

При  $\omega \leq \omega_p$  (и даље при услову  $\omega^2 \tau_c^2 \gg 1$ ) реални део диелектричне пропустљивости,  $\varepsilon_r$ , постаје негативан у складу са једначином (4.41). У складу са једначином (3.42) величина  $\varepsilon_i$  је као и пре, блиска нули. Али, сада индекс преламања:

$$n = \sqrt{\frac{1}{2} \left( \varepsilon_r + \sqrt{\varepsilon_r^2 + \varepsilon_i^2} \right)} \quad (3.50)$$

тежи брже нули него коефицијент екстинкције (једначина (3.43)).

У складу са реченим, једначина (4.41), која се може преписати у облику  $n^2 - \kappa^2 = \varepsilon_\infty \left(1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}\right)$ , прелази у релацију:

$$\kappa^2 \approx \varepsilon_\infty \left( \frac{\omega_p^2}{\omega^2} - 1 \right) \quad (3.51)$$

При томе је рефлектанса  $R \approx 1$ . То значи да као што је речено раније, да се електромагнетним талас не простира у разматрану полупроводничку средину. Талас се пригушује близу површине и тим оштрије, што је фреквенција мања. Полупроводник се понаша као метал на овим фреквенцијама [99].

### **Област ниских фреквенција $\omega^2 \tau_c^2 \ll 1$**

У области ниских фреквенција за реални и имагинарни део диелектричне пропустљивости, исправне су друге апроксимације:

$$\varepsilon_r(\omega) \approx \varepsilon_\infty (1 - \omega_p^2 \tau_c^2) \quad (3.52)$$

$$\varepsilon_i(\omega) \approx \frac{\varepsilon_\infty \omega_p^2 \tau_c^2}{\omega} \quad (3.53)$$

Како је  $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$ , тада је реални део диелектричне пропустљивости у тој апроксимацији константно негативна величина,  $\varepsilon_r(\omega) \ll -1$ , т.ј.  $\kappa \gg n$ , а  $\varepsilon_r(\omega) \xrightarrow{\omega \rightarrow 0} \infty$ .

При томе су компоненте комплексног индекса преламања  $n$  и  $\kappa$  много веће од јединице. У складу са (4.43) и (4.50) у овој овласти:

$$R = \frac{(n-1)^2 + \kappa^2}{(n+1)^2 + \kappa^2} \approx \frac{n^2 + \kappa^2}{n^2 + \kappa^2} = 1 \quad (3.54)$$

Изведена анализа омогућава да се прикаже фреквентна зависност рефлектансе,  $R$ , полупроводника у опсегу фреквенција  $\omega_{LO}, \omega_{TO} \ll \omega \ll E_g/\hbar$  у апроксимацији  $\omega_p^2 \tau_c^2 \gg 1$  (слика 9). У складу са оним што је анализирано на малим фреквенцијама, рефлектанса је приближно једнака јединици. Са растом фреквенције, величина рефлектансе оштро пада од 1 до  $R \rightarrow 0$  у опсегу фреквенција од  $\omega \approx \omega_p$  до  $\omega = \omega_{min}$ . При  $\omega = \omega_{min}$  у спектру се уочава минимум рефлектансе и назива се плазменом фреквенцијом. На даље, рефлектанса полубесконачне средине у вакууму расте до величине  $R_\infty$  која је одређена високофреквентном пропустљивошћу (једначина (3.44)). На тај начин се из величине рефлектансе  $R_\infty$  полупроводника у области високих фреквенција (али за  $\ll E_g/\hbar$ ) може добити  $\varepsilon_\infty$ . [100]

### 3.5. Интеракција електромагнетних таласа са плазмон – фононским модовима у објектима са редукованом димензионалношћу

До сада су разматрани рефлексионни спектри изразито легираних полупроводника (велике концентрације слободних носилаца) са претежним доприносом плазмона, т.ј. лонгитудиналних осцилација електронског гаса у односу на јоне кристалне решетке, као и рефлексионни спектри чистих кристала где је претежан утицај осциловања кристалне решетке, односно фонона на дисперзионе релације. У оквиру класичног модела, могуће је истовремено укључити и диелектричну пропустљивост, еластичну поларизацију решетке, валентне и слободне електроне, када је допринос слободних носиоца наелектрисања и осциловања кристалне решетке упоредљив у дисперзионој релацији [101].

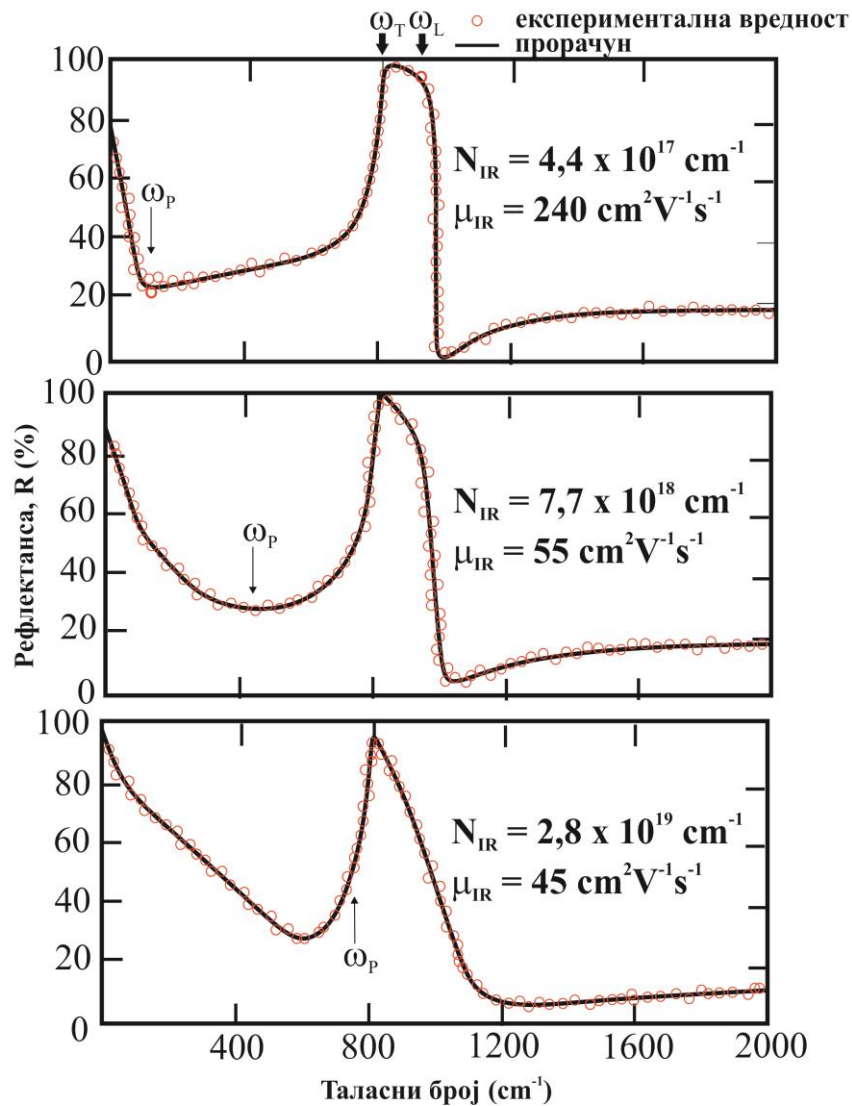
Користећи једначине (3.21) и (3.37), добија се општепозната Хелмхолц – Кетлерова формула за дисперзиону функцију диелектричне пропустљивости:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 + \sum_{j=1}^n \frac{\varepsilon_\infty^{-1} S_j \omega_{jTO}^2}{\omega_{jTO}^2 - \omega^2 - i\gamma_{jTO}\omega} + \sum_{j=1}^m \frac{\omega_{jP}^2}{\omega(\omega + i\gamma_{jP})} \right) \quad (3.55)$$

У случају једног типа осцилатора и једног типа слободних носилаца и увођењем лонгитудиналних фононских осциловања са фреквенцијом  $\omega_{LO}$  преко једначине (3.25), из једначине (3.55) добија се:

$$\tilde{\varepsilon}(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2) - i\gamma_{TO}\omega} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2 + i\gamma_P\omega} \right) \quad (3.56)$$

Пример коришћења ове једначине демонстриран је на слици 10. Ту су приказани рефлексioni спектри плоче монокристалног  $\alpha$  – типа силицијум карбида (6H – SiC) са различитим концентрацијама слободних носилаца наелектрисања. Теоријска зависност (пуна линија) добијена је на основу израза (4.52). Уочљиво је да на горња два графика експерименталне тачке леже на теоријској кривој. Међутим, са повећањем концентрације слободних носилаца до  $2,8 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ , пуна линија на доњем спектру одступа од низа експерименталних тачака. Разлика између експерименталних тачака и теоријских резултата при високим концентрацијама слободних носилаца наелектрисања условљена је интеракцијом између плазмона и фонона у запремини материјала. Суштина овога се састоји у томе да код поларних полупроводника који садрже слободне носиоце наелектрисања, плазмони и дуготаласни лонгитудинални оптички (LO) фонони, интерагују преко поларизованог таласа (он је генерисан осциловањем вектора поларизације) који је спрегнут са обома типовима ексцитација.



Слика 10. Инфрацрвени спектри мерени за 6H – SiC вејфере различитих концентрација носилаца на собној температури (празни кружићи). Пуна линија представља теоријски израчунат спектар [102].

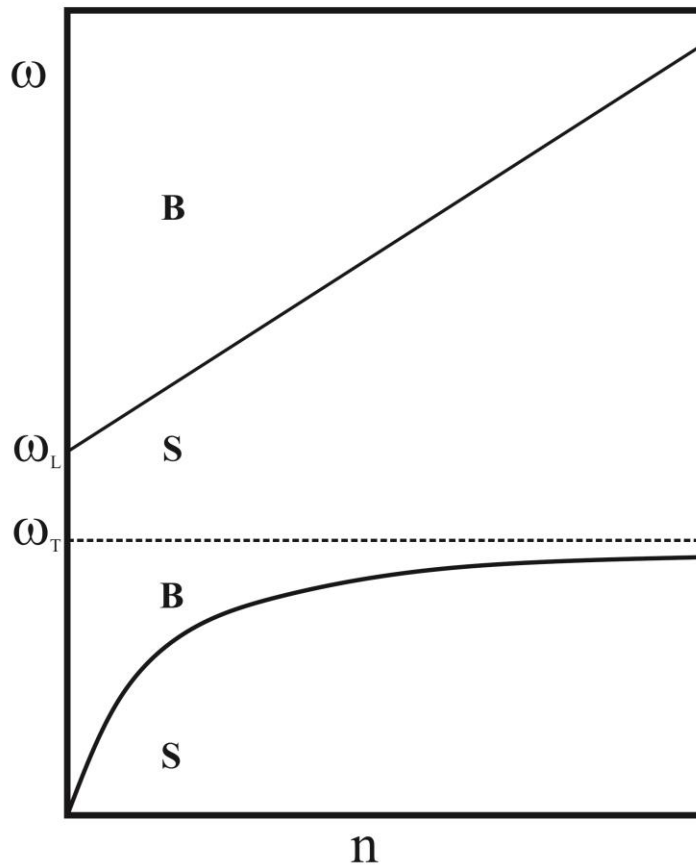
Као резултат, појављују се сложени (купловани) плазмон – LO фононски модови осциловања које носи истовремено плазмонски и фононски карактер. Таква интеракција је посебно јака када је фреквенција плазмонског осциловања блиска фреквенцији лонгитудиналних оптичких фона, што се и уочава на доњем графику (слика 10 [102]). За добијање израза за нормалне фреквенције плазмено – LO – фононских концентрација, користи се слична логика као и код формалног увођења  $\omega_{LO}$ , дато у одељку 3.3. Као прво, разматра се израз (3.52) при одсуству пригушења и посматрају се фреквенције на којима  $\varepsilon(\omega)$  има специјално понашање. У том смислу се тражи вредност  $\omega$ , за коју диелектрична пропустљивост има вредност нула.

Тако:

$$1 + \frac{\omega_{LO}^2 - \omega_{TO}^2}{(\omega_{TO}^2 - \omega^2)} - \frac{\omega_P^2}{\omega^2} = 0 \tag{3.57}$$

У складу са том једначином, фреквенција лонгитудиналне резонанце, куплованих плазмон – фонон LO – фононских осцилација, даје два решења који представљају везане плазмон - LO – фононске модове,  $\omega_{\pm}$ :

$$\omega_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left\{ \omega_{LO}^2 + \omega_P^2 \pm [(\omega_{LO}^2 + \omega_P^2)^2 - 4\omega_P^2\omega_{TO}^2]^{1/2} \right\} \tag{3.58}$$



Слика 11. Схема мода из дубине фазе кристала (B) и површинског (S) мода као функција концентрације слободних носиоца. [103]

На слици 11 [103] је шематски приказана зависност  $\omega_+$  и  $\omega_-$  високофреквентног и нискофреквентног мода, од концентрације слободних носилаца. Две криве на слици 11 се никада не секу. Горња крива одговара синфазном осциловању јонске и електронске компоненте мода, док у исто време у нискофреквентној грани,  $\omega_-$ , те компоненте се налазе у супротним фазама.

За мале концентрације носилаца наелектрисања, т.ј. за  $\omega_p^2 < \omega_{LO}^2$ , високофреквентна грана има у основи LO – фононски карактер са  $\omega_+^2 < \omega_{LO}^2$  (што у основи означава одсуство интеракције присуства плазмона), а нискофреквентна грана,  $\omega_-$ , одговара плазменим осциловањима екранираним нискофреквентном диелектричном пропустљивошћу,  $\epsilon_s$ , т.ј.  $\omega_-^2 \approx \omega_p^2 \frac{\omega_{LO}^2}{\omega_{LO}^2} = \omega_p^2 \frac{\epsilon_\infty}{\epsilon_s}$ .

У области високих концентрација слободних носилаца наелектрисања, т.ј. за  $\omega_p^2 \gg \omega_{LO}^2$ , високофреквентна грана,  $\omega_+$ , има у основи плазмени карактер и  $\omega_+^2 = \omega_p^2$ , а ниско фреквентна грана,  $\omega_-$ , одговара LO – фононима, екранираним слободним носиоцима наелектрисања, тако да је вектор поларизације једнак нули и  $\omega^2 \approx \omega_{TO}^2$ . [104]

Као што је већ речено, формула (3.55), односно (3.56), будући да су изведене из модела независних осцилатора, не могу у свим случајевима добро да опишу фреквентну зависност диелектричне пропустљивости, па према томе и остале величине које су са њом повезане. Показано је да се при одређеним условима пригушења полазних плазмона и фонона они почињу зависити један од другог [105], тако да њихов допринос у функцији диелектричне пропустљивости престаје да носи адитивни карактер, као у једначинама (3.55) и (3.56). Опису поларонских, плазмено – фононских и плазмено – циклотрон – фононских ексцитација, посвећена је опширна литература [106]. У многим радовима се претпостављало да је пригушење полазних модова занемарљиво мало, што увек није оправдано при мешању лонгитудиналних оптичких LO фонона и плазмона LP у материјалима са малом покретљивошћу слободних носилаца наелектрисања. Код свих различитих осцилаторских система, закономерност њихових интеракција има својеврсни универзални карактер, тако да су резултати добијени за плазмено – фононске спектре конкретних полупроводника, применљиви изван граница описаних појава. Овај закључак важи и у супротном смеру.

Поларизациони таласи, чија је таласна дужина мања од димензије узорка, али много већа од константе решетке (т.ј. таласни вектор је занемарљиво мали), могу бити подељени у изотропном кристалу [107], на лонгитудинални (LO) и трансверзални (TO). Тада, као што следи из Максвелових једначина [108], у случају линеарне везе вектора електричне индукције и јачине електричног поља, комплексна диелектрична пропустљивост  $\epsilon$ , једнака је нули или бесконачности, при ексцитовању LO и TO модова у датој средини, респективно.

За разумевање овог резултата, погодно је  $\epsilon$  представити као функцију комплексне фреквенције  $\omega = \omega_1 + i\omega_2$ , где  $Re\omega$  одређује реалну фреквенцију, а  $Ie\omega$  пригушење осцилаторног система. Береман (Bereman) и Унтервалд (Unterwald) су проучавали веома општу дисперзиону релацију за сваку просторну компоненту фреквентно зависног диелектричног тензора:

$$\varepsilon = \frac{\prod_{m=1}^M (\omega - \Omega_m)}{\prod_{n=1}^N (\omega - \Theta_n)} \quad (3.59)$$

где је  $\omega$  фреквенција упадног зрачења, а  $\Omega_m$  и  $\Theta_n$  нуле и полови комплексне функције  $\varepsilon$  у комплексној равни  $\omega$ . Они су показали да је мало вероватно да било каква реална дисперзиона функција диелектричне пропустљивости не може бити добро апроксимирана, у крајњем случају дуж реалне осе, односом полинома релативно малог степена. Дошли су до закључка да је релација (3.59) најопштија једнозначна форма комплексне дисперзионе функције која не садржи есенцијалне сингуларитете и непрекидне линије сингуларитета.

Непосредно из принципа каузалности, у складу са којим спољашња интеракција мора претходити диелектричној реакцији средине, следи закључак [109] да за представљање периодичног члана у форми  $\exp(-i\omega t)$  све нуле и полови (број једних и других је једнак) леже у нижој полуравни  $\omega$ , или при одсуству пригушења на оси  $\omega_1$ , а њихов распоред има својство огледалске симетрије у односу на осу  $\omega_2$ . Узевши у обзир оно што је речено и означивши координате нула и полова са  $\Omega_j = \pm\Omega_{1j} - i\Omega_{2j}$  и  $\Theta_j = \pm\Theta_{1j} - i\Theta_{2j}$ , није тешко у складу са једначином (3.59) описати фреквентну дисперзију диелектричне пропустљивости као производ низа полинома:

$$\frac{\varepsilon(\omega)}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=1}^{2n} \frac{\omega - \Omega_j}{\omega - \Theta_j} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega^2 + 2i\Omega_{2j}\omega - (\Omega_{1j}^2 + \Omega_{2j}^2)}{\omega^2 + 2i\Theta_{2j}\omega - (\Theta_{1j}^2 + \Theta_{2j}^2)} \quad (3.60)$$

где константа  $\varepsilon_\infty$  означава допирнос на вишим фреквенцијама у односу на радни спектрални интервал.

За  $\omega = 0$ , израз (3.60) мора прелазити у опште познату релацију Линден – Сахса – Телера [83].

$$\frac{\varepsilon(0)}{\varepsilon_\infty} = \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_{1j}^2 - \Omega_{2j}^2}{\Theta_{1j}^2 - \Theta_{2j}^2} = \prod_{j=1}^n \frac{\Omega_j \Omega_j^*}{\Theta_j \Theta_j^*} = \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{jLO}^2}{\omega_{jTO}^2} \quad (3.61)$$

где је  $\varepsilon(0)$  статистичка диелектрична пропустљивост,  $\omega_{jLO}$  и  $\omega_{jTO}$  су својствене фреквенције непригушених LO и TO осцилација; звездаца у суперскрипту означава комплексно – конјуговану величину.

У складу са једначином (3.60) за  $n = 1$ , растојање нула (полова) од координатног почетка у комплексној равни  $\omega$ , једнозначно одговара својственој фреквенцији LO (TO) фонона, а координате специјалних тачака (пол или нула) по осам  $\omega_1$  и  $\omega_2$ , одређују њену реалну фреквенцију пригушења. Ако се допусти да иста таква интерпретација важи и за  $n > 1$ , тада вредности  $|\Omega_j| = \omega_{jLO}$ ,  $|\Theta_j| = \omega_{jTO}$  и  $2\Omega_{2j} = \gamma_{jLO}$ ,  $2\Theta_{2j} = \gamma_{jTO}$  треба разумети као својствене фреквенције и пригушења LO и TO осциловања које настају као резултат интеракције полазних модова које доводе до опбразовања сложеног система. Имајући то у виду, једначина (3.60) се може написати у следећем облику:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega - \omega_{jLO}^2}{\omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega - \omega_{jTO}^2} \quad (3.62)$$

одакле јасно следи да је:

$$\Omega_j = \pm \left( \omega_{jLO}^2 - \frac{\gamma_{jLO}^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} - i \frac{\gamma_{jLO}}{2} \quad (3.63)$$

$$\Theta_j = \pm \left( \omega_{jTO}^2 - \frac{\gamma_{jTO}^2}{4} \right)^{\frac{1}{2}} - i \frac{\gamma_{jTO}}{2} \quad (3.64)$$

при чему негативан знак пред заградом одговара тачкама лево од имагинарне осе  $\omega_z$ , где је испуњен идентитет  $\varepsilon(-\omega^*) \equiv \varepsilon(\omega^*)$ . Једначину (3.62) није тешко уопштити и на случај плазмених осциловања густине поља слободних носилаца наелектрисања у кристалу, пошто је формирана теорија којој је горе изведена исправка у оптичком спектру фреквенција, како за диелектрике, тако и за полупроводнике.

Размотримо случај вишемодног система у коме је ексцитовано  $2m$  плазмонских и  $2n$  фононских осциловања. Као резултат њихове интеракције настаје  $2(m+n)$  сложених плазмено – фононских модова лонгитудиналног типа у вези са чиме облик записа бројиоца разломка (3.62) се очувава док се у исто време у имениоцу појављује  $m$  допунских чланова са нултом резонантном фреквенцијом.

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty \frac{\prod_{j=1}^{m+n} (\omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega - \omega_{jLO}^2)}{\omega^m \prod_{j=1}^m (\omega + i\gamma_{jP}) \cdot \prod_{j=1}^n (\omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega - \omega_{jTO}^2)} \quad (3.65)$$

Није се тешко уверити да форма диелектричне пропустљивости (3.65) има једнак број нула и полова, пошто има  $2(m+n)$  нула у нижој половини  $\omega$ ; поред тривијалних  $2n$  полова ТО модова, постоји и пол реда  $m$ , у координатном почетку и  $m$  полова на имагинарној оси у тачкама  $\omega_2 = -\gamma_{jP}$ . Параметре у бројиоцу једначине (3.65) треба сматрати фреквенцијама и пригушењима  $2(m+n)$  лонгитудиналних плазмон – фононских таласа (LP + LO) које настају као резултат интеракције почетних модова. Параметри у бројиоцу одговарају на аналоган начин карактеристикама ТО осцилацијама, док  $\gamma_{jP}$  описује коефицијент пригушења LP – модова на граници нултих фреквенција, а константа  $\varepsilon_\infty$  допринос ексцитација на високим фреквенцијама у односу на спектрални интервал који је од интереса.

Једначина (3.65) је заснована на добро познатом ставу у складу са којим лонгитудинални и трансверзални таласи у чврстим телима могу постојати само на фреквенцијама када  $\varepsilon(\omega)$  пролази кроз нулу или пол, тим редом. Такође се претпоставља да процес који доводи до пригушења поларизационих таласа не деформише својствене фреквенције система. Корисно је упоредити диелектричну пропустљивост добијену пррема једначини (3.65) која ће бити означена са  $\varepsilon_f(\omega)$  и ону добијену преко широко коришћене класичне формуле Хелмхолц – Кетлера која ће се означити у овом случају са  $\varepsilon_s(\omega)$ . Ако су коефицијенти пригушења свих модова једнаки нули, тада је  $\varepsilon_f(\omega) \equiv \varepsilon_s(\omega)$ , за  $\varepsilon(\omega_{jLO}) = 0$ ;  $\varepsilon(\omega_{jTO}) = \infty$  и дисперзиона функција диелектричне пропустљивости у спектралној области тих својствених фреквенција мора бити идентична у складу са физичким феноменом []. Према томе, диелектричне функције (3.65) и (3.55) морају бити описане полиномима једнаког степена по фреквенцији, што је могуће



само у случају  $m = 1$  или  $m = 0$  (без плазмона уопште). У супротном случају, кулоновска интеракција различитих модова плазми, формирана у границама једне енергетске зоне, јединствену колективну ексцитацију која се појављује у оптичком експерименту са својственом фреквенцијом једнакој:

$$\omega_p = \left[ \sum_{j=1}^n \omega_{jP}^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (3.66)$$

У ствари су рефлексioni инфрацрвени спектри моноплазмених и мултиплазмених система који се реализују код легираних полупроводника савршено идентични један другом и одређене разлике је могуће приметити само при мерењу кинетичких коефицијената кад све ексцитације треба разматрати као индивидуалне [110].

Изједначавајући једначине (3.55) и (3.65) после једноставних алгебарских трансформација (за случај  $\gamma_j = 0$ ) долази се до резултата да за вишемодни плазмено – фононски систем важи следећа релација:

$$\prod_{j=1}^{n+1} (\omega_{jLO}^2 - \omega^2) = (\omega_p^2 - \omega^2) \prod_{j=1}^n (\omega_{jLO}^2 - \omega^2) - \omega^2 \sum_{j=1}^n \varepsilon_0^{-1} S_j \omega_{jTO}^2 \prod_{k=1}^n (\omega_{kTO}^2 - \omega^2) \quad (3.67)$$

која на ниским фреквенцијама ( $\omega = 0$ ) прелази у релацију коју треба интерпретирати као проширење Лидан – Сакс – Телер (Lyddane – Sachs – Teller) релације за случај плазмено – фононских система:

$$\prod_{j=1}^{n+1} \omega_{jLO}^2 = \omega_p^2 \prod_{j=1}^n \omega_{jTO}^2 = \sum_{j=1}^n \omega_{jP}^2 \prod_{j=1}^n \omega_{jTO}^2 \quad (3.68)$$

Пошто се процес дисипације разматра као дисторзија својствених фреквенција, тада (3.67) и (3.68) морају важити када је коефицијент пригушења различит од нуле, па према томе једначина (3.68) може бити изражена у општијем облику:

$$\prod_{j=1}^{n+1} |\Omega_j|^2 = \omega_p^2 \prod_{j=1}^n \omega_{jTO}^2 \quad (3.69)$$

где су  $\Omega_j$  нуле функције  $\varepsilon(\omega)$  која одређује, као што је већ речено, лонгитудиналну фреквенцију модова ( $|\Omega_j| = \omega_{jLO}$ ). Из свега овога може се закључити да се дисперزيونи израз за сваку компоненту фреквентно зависног тензора диелектричне пропустљивости плазмено – фононског вишемодног система, може изразити на следећи начин:

$$\varepsilon(\omega) = \frac{\varepsilon_\infty \prod_{j=1}^{n+1} (\omega^2 + i\gamma_{jLO}\omega - \omega_{jLO}^2)}{(\omega + i\gamma_{jP}) \prod_{j=1}^n (\omega^2 + i\gamma_{jTO}\omega - \omega_{jTO}^2)} \quad (3.70)$$



и да важе корелације између својствених ефективних фреквенција плазмон – фононских система и инцијалних ексцитација, дате једначинама (3.68) и (3.69).

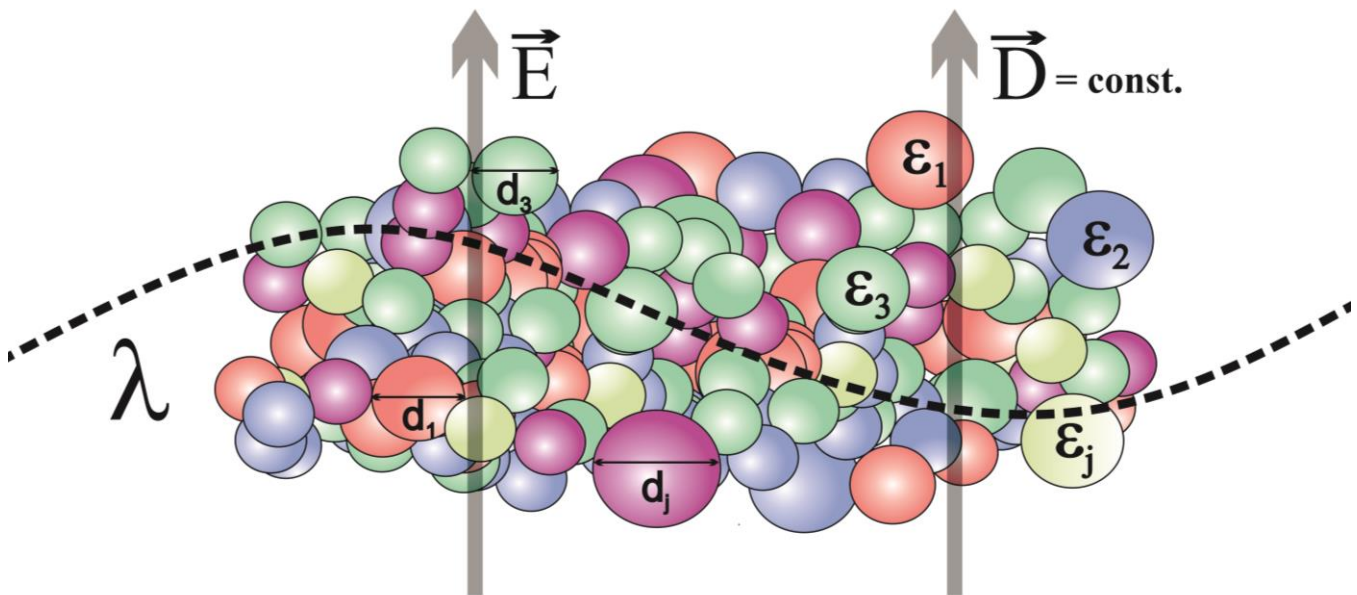
Једначина (3.70) која је добијена коришћењем једне веома опште дисперзионе релације, даје боља поклапања теоријских и експерименталних података него модел независних осцилатора репрезентован једначином (3.55). Диелектрична функција  $\epsilon(\infty)$  уведена на овај начин, не зависи од параметара почетних модова, већ одражава коначни стадијум њиховог купловања, те практично она у себе укључује било који модел произвољних повезаних осцилатора. [111]  
Практично све што је горе речено важи, не само за изотропне средине, већ је примењиво на кристалографске класе са не мањом симетријом од орторомбичне.

## 4. ТЕОРИЈА ЕФЕКТИВНЕ СРЕДИНЕ

Предмет ове дисертације су изразито нехомогени материјали. Они су изграђени од уграђених компоненти којима се могу доделити макроскопска својства, попут диелектричне пропустљивости. Када се овакав материјал озрачи електромагнетним зрачењем, ове компоненте могу расејавати или апсорбовати светлост, и на тај начин спречити да се део зрачења детектује. Овај појам се назива екстинкција. Средина у којој се диелектричне пропустљивости компоненти и средине у коју су урођени може заменити једном величином, ефективном диелектричном пропустљивости система, назива се ефективна средина, а теорија која је описује, теорија ефективног медијума. Другим речима, у оквиру овог модела, хетерогени систем се на већој скали разматра као хомогена средина, која поседује сопствене макроскопске карактеристике. Макроскопске карактеристике таквог хетеросистема често се називају ефективним, наглашавајући чињеницу да на скали димензија саставних компоненти, овај систем се не може сматрати нехомогеним. [112]

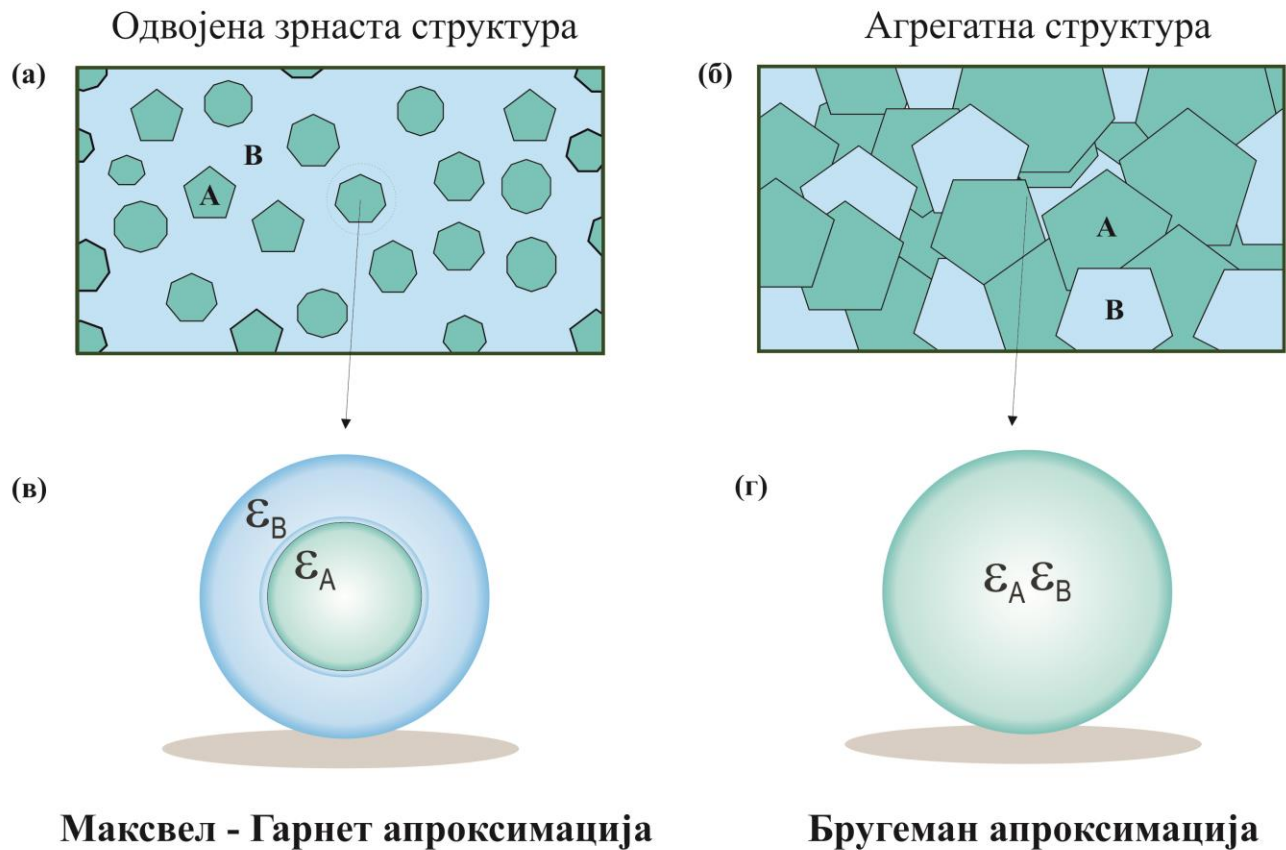
Ако је карактеристична димензија компоненти,  $a$ , хетерогеног система, много мања од таласне дужине,  $\lambda$ , примењеног електромагнетног таласа (слика 12), оптичка својства система се могу окарактерисати ефективном диелектричном пропустљивошћу,  $\epsilon_{eff}$  (или ефективним индексом преламања,  $n_{eff}$ ) [113]. Измерене величине тада могу бити изражене помоћу тих ефективних параметара. Тако, коефицијент рефлексије при управно упадном зраку на границу хетерогеног система, из вакуума, се може изразити преко ефективног индекса преламања, следећом формулом:

$$R = \left| \frac{(n_{eff} - 1)}{(n_{eff} + 1)} \right|^2 \tag{4.1}$$



Слика 12. Хетерогени систем који се састоји од сферних честица различитог пречника, на који се примењује електромагнетно зрачење одређене таласне дужине и на који вектор јачине електричног поља и електромагнетне индукције делује управно.

Као основни апроксимативни модели у теорији ефективне средине, често се разматрају два типа хетерогених система. Први је матрични хетерогени систем – одвојена зрнаста структура, где се могу уочити елементарна зрна, која су са свих страна окружена неком средином (матрицом), при чему се може (због њихове релативно велике удаљености) занемарити њихова међусобна електромагнетна интеракција (слика 13а). Ова апроксимација теорије ефективног медијума се назива и Максвел Гарнетова апроксимација [114]. Запремински удео зрна (фактор попуњености) у овој апроксимацији је много мањи од јединице. Други је, тзв. статистички хетеросистем (агрегатна структура) где је немогуће издвојити матрицу и зрна, пошто је фактор попуњености свих компоненти близак, те су саме компоненте систематски равноправне (слика 13б). Ова апроксимација се назива и Бругеманова апроксимација [115]. Модел ефективне средине је примењив ако су карактеристичне димензије зрна, као и њихова растојања у матричном хетерогеном систему (односно, димензије саставних компоненти у статистичком хетеросистему), мали у односу на таласну дужину примењеног електромагнетног зрачења. На пример, порозни полупроводници у нанокристалу, са димензијом 2 – 50 nm, се добро описују помоћу модела ефективне средине у блиском и средњем инфрацрвеном делу спектра. За описивање својстава макропорозних полупроводника, код којих је величина пора реда дела милиметра, модел ефективне средине је примењив за далеки инфрацрвени спектар.



Слика 13. Два основна апроксимативна модела теорије ефективне средине. (а) Максвел – Гарнетова апроксимација и (б) Бругеманова апроксимација.

Налажење ефективне диелектричне пропустљивости помоћу модела ефективне средине разматра се само за систем код којег су карактеристичне димензије компонената толико велике да не морају бити укључени квантни ефекти који потичу од редуковања димензије кристала. Другим речима, сматра се да за сваку тачку у компоненти важе исте једначине као за дубину фазе кристала.

У том случају се ефективна диелектрична пропустљивост,  $\epsilon_{eff}$ , хетерогеног система може изразити преко једначина:

$$\langle \vec{D} \rangle = \epsilon_0 \epsilon_{eff} \langle \vec{E} \rangle$$

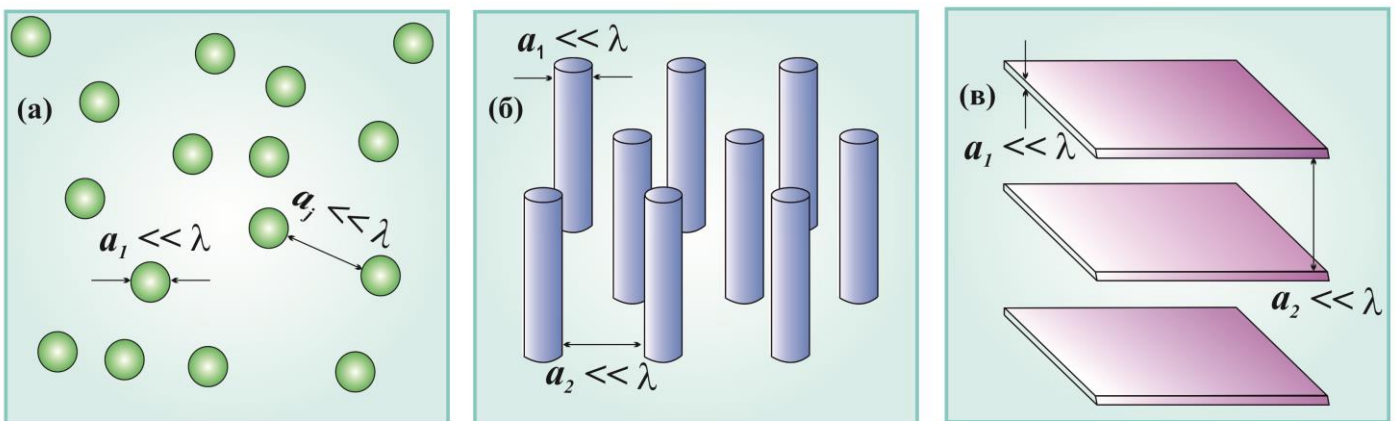
или (4.2)

$$\epsilon_{eff} = \frac{1}{\epsilon_0} \frac{\langle \vec{D} \rangle}{\langle \vec{E} \rangle}$$

где је  $\langle \vec{D} \rangle$  средња макроскопска (усредњено по запремини) величина вектора електромагнетне индукције;  $\langle \vec{E} \rangle$  је средња величина (по запремини) вектора јачине електричног поља у средини. У општем случају за налажење  $\epsilon_{eff}$  неопходно је извести усредњавање по запремини,  $V$ , која се изводи на следећи начин:

$$\langle \vec{D} \rangle = \frac{1}{V} \int \vec{D}_{lok}(\vec{r}) dV = \frac{1}{V} \epsilon_0 \iiint \epsilon(\vec{r}) \vec{E}_{lok}(\vec{r}) dV$$
(4.3)

где су  $\vec{D}_{lok}$ ,  $\vec{E}_{lok}$  и  $\epsilon(\vec{r})$  локалне (у тачки са радијус вектором  $\vec{r}$ ) вредности електромагнетне индукције, јачине електричног поља и диелектрична пермеабилност, тим редом.



Слика 14. Симетрије честица хетерогеног система (а) сферна, (б) цилиндрична и (в) плочаста

За интеграљење једначине (4.3) неопходно је знати расподелу локалних поља код хетерогених система. Међутим, форма, расподела и размере компонената код хетерогених система су обично непознате и за израчунавање диелектричне пермеабилности, нужно је користити различите апроксимације [116]. Ради лакшег рачунања, овде се користе два важна поједностављења. Као прво, компоненте хетерогеног система се у овом моделу разматрају као честице са високом симетријом – сферном, елиптичном, цилиндричном или плочастом (слика 14).

Као друго, због мале вредности  $a/\lambda$ , при којем се поље електромагнетног таласа на скали појединачних компоненти може сматрати константним, за одређивање локалног поља у појединачној честици, задатак се своди на електростатички.

Такав један једноставан модел је случај изоловане кугле са диелектричном пермеабилности,  $\epsilon_1$ , која је урођена у хомогено електрично поље, диелектричне пермеабилности  $\epsilon$ . За овај случај се добија једноставна једначина:

$$\vec{E}_1 = \frac{3\epsilon}{2\epsilon + \epsilon_1} \vec{E} \quad (4.4)$$

Користећи ову једначину, може се одредити вектор поларизације унутар кугле,  $\vec{P}_1$ :

$$\vec{P}_1 = 3\epsilon_0 \frac{\epsilon_1 - \epsilon}{2\epsilon + \epsilon_1} \vec{E}. \quad (4.5)$$

## 4.1. Модел Максвел Гарнета

За хетерогени систем који чине изолована зрна урођена у матрицу, т.ј. другу средину, енглески научник Џејмс Клерк Максвел Гарнет (енг. *James Clerk Maxwell Garnett*) је почетком 20. века предложио следећу апроксимацију.

Разматра се средина (матрица) са диелектричном пермеабилности  $\epsilon$  у којој се налазе изоловане кугле (сфере) од материјала са диелектричном пермеабилности  $\epsilon_1$  (слика 15а). Ако се ограничи неком замишљеном сфером, неколико оваквих кугли у оквиру модела ефективне средине, сматра се да овакви макроскопски делови хетерогеног система имају једнака макроскопска својства, т.ј. свака таква изолована сфера имаће исту диелектричну пермеабилност,  $\epsilon_{eff}$ , која карактерише хетерогени систем у целини (слика 15б). [114]

Због разређености сферних зрна у матрици, у Максвел Гарнетовој апроксимацији се претпоставља да поларизација у једном сферном зрну ни на који начин не утиче на поларизацију другог зрна, као и на поларизацију матрице далеко од њега. У том случају може се сматрати да се издвојена сфера налази у хомогеном електричном пољу,  $\langle \vec{E} \rangle$  и да је окружена средином са диелектричном пермеабилношћу  $\epsilon$ . Тада се у складу са једначином (4.3) поларизација,  $P$ , унутар издвојене сфере (слика 4б) може се изразити:

$$\vec{P} = 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon} \langle \vec{E} \rangle \quad (4.6)$$

Са друге стране, поларизација се може добити сумирањем поларизација сферних зрна унутар сфере:

$$P = \frac{1}{V} \sum_k 3\varepsilon_0 \frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon} \langle \vec{E} \rangle \cdot \Delta V_k = 3\varepsilon_0 f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon} \langle \vec{E} \rangle \quad (4.7)$$

где је  $f_1 = \frac{1}{V} \sum_k \Delta V_k$ , запремински удео (фактор попуњености) сферних зрна и  $k$  индекс који пребројава зрна.

Из једначине (4.3) и (4.4) следи:

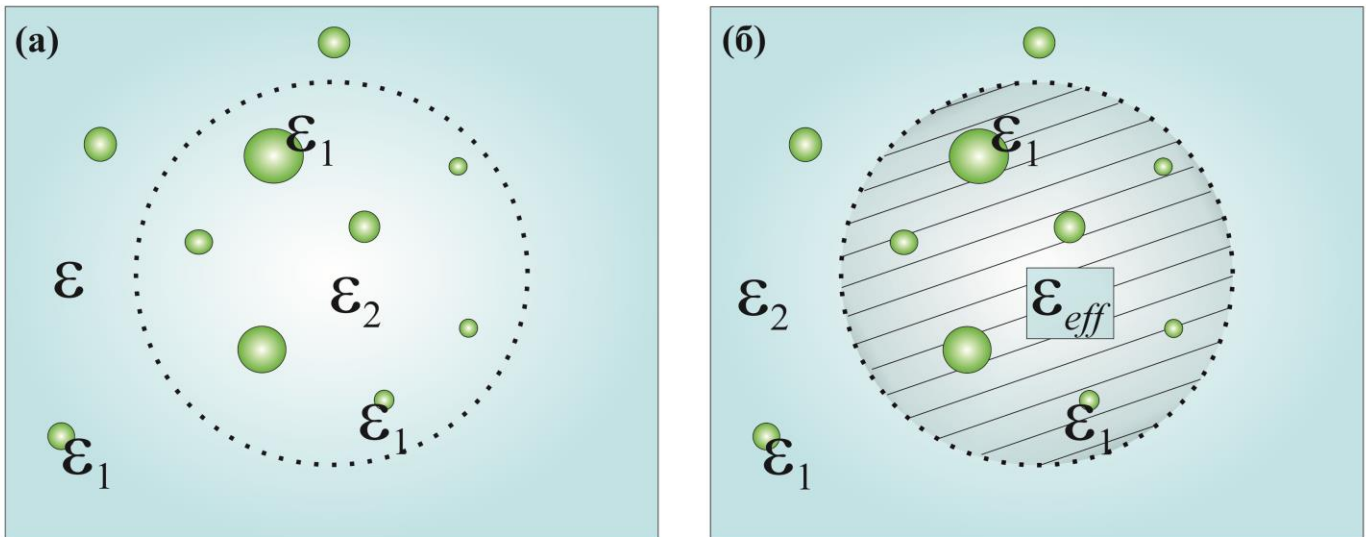
$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon} = f_1 \frac{\varepsilon_1 - \varepsilon}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}$$

или

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon \frac{\varepsilon_1(1 + 2f_1) + 2\varepsilon(1 - f_1)}{(1 - f_1)\varepsilon_1 + (2 + f_1)\varepsilon} \quad (4.8)$$

У случају јако разређеног система,  $f$  тежи нули, а онда израз за ефективну диелектричну пермеабилност добија облик:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon + 3f_1 \frac{\varepsilon(\varepsilon_1 - \varepsilon)}{\varepsilon_1 + 2\varepsilon}. \quad (4.9)$$



Слика 15. Модел Максвел Гарнета теорије ефективне средине.



## 5. ДОПИРАЊЕ ПОЛУПРОВОДНИКА

### 5.1. Јони лантаноида

Јони лантаноида (ретких земаља) попуњавају први ред  $f$  – блока у периодном систему. Често се још називају и унутрашњи прелазни елементи, због тога што се налазе између  $s$  – и  $d$  – блока елемената. У сагласности са *Ауфбау правилу* [117] и *Маделунговим принципом попуњавања* [118], код ових елемената почињу да се попуњавају  $4f$  љуске.  $4f$  орбитале су скривене од координационе околине  $5s$  и  $5p$  орбиталама, што је случај и код лантаноида у њиховим атомским, као и вишим оксидационим стањима. Ово знатно утиче на хемију, као и спектроскопске и магнетне особине ових елемената [119].

Захваљујући повећаним релативистичким и нерелативистичким електромагнетним привлачењима (привлачењима електрона из орбитала и протона из језгра истог атома), код атома са тежим језгром, почећи од трећег реда периодног система елемената, долази до контракција  $s$  и  $p$  орбитала, док се  $d$  и  $f$  орбитале (већ дифузне и мање продируће) даље шире захваљујући томе што су заклоњене од језгра [120]. Ово води ка електронској конфигурацији у којој свих 15 лантаноида дели ксенонско језгро,  $[Xe]: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$ . Преостали, валентни, електрони се онда смештају у  $6s$  орбиталу и, уз изузетак La, Ce, Gd и Lu у  $4f$  орбиталу, како је разлика у енергијама  $4f$  и  $5d$  орбитала велика. Ипак, La, Ce, Gd и Lu смештају један електрон у  $5d$  орбиталу, у конфигурацију која је повољна јер води до празне  $4f^0$  (La), полупопуњене  $4f^7$  (Gd) и потпуно попуњене  $4f^{14}$  (Lu) орбитале, а на даље је потпомогнута релативистичким разматрањима, чиме се објашњава електронска конфигурација Ce. Код ових елемената,  $4f$  електрони су високо локализовани, док су  $5s$  и  $5p$  орбитале више енергије и просторно су шире. Тако, док  $4f$  електрони преносе атомима и јонима интересантне магнетне и спектроскопске особине, у металном стању, њихово хемијско и физичко понашање је диктирано  $5d$  и  $6s$  валентним електронима [121]. Ови електрони формирају проводну траку, заједно са одређеним доприносом  $4f$  електрона, док преостали електрони формирају локализовано језгро наелектрисања  $3^+$ . Међутим, еуропијум и итербијум дају само два електрона проводној траци, стога у металном стању постоји језгро са оксидационим бројем  $2^+$  за ова два елемента.

Најстабилније оксидационо стање за све елементе ретких земаља је  $3^+$ . Иако је нулта валенца такође позната за неке комплексе ретких земаља, чешће се проналазе  $2^+$  и  $4^+$  оксидациона стања, мада је и ово ограничено на само неке од елемената лантаноида. Емисија електромагнетног зрачења јона ретких земаља потиче од оптичких прелаза унутар  $4f^n$  конфигурације [122].  $4f$  орбитала лежи унутар јона и добро је скривена попуњеним  $5s^2$  и  $5p^6$  орбиталама које је окружују, па на електроне из  $4f$  љуске мање утиче околина лантаноида. Као резултат,  $f - f$  емисиони спектри се састоје од уских и оштрих спектралних линија. Неки елементи ипак поседују широке емисионе траке, попут  $Ce^{3+}$ . У овом случају, емисија одговара  $5d - 4f$  оптичким прелазима. У случају јона еуропијума,  $Eu^{3+}$ , главне емисионе линије потичу између  $^5D_0$  и  $^7F_1$  мултиплета. Плава емисија овог јона потиче од  $^5D_3$  нивоа ка  $^7F_1$  мултиплетима. Валентне  $4f$  орбитале лантаноида не поседују тачну симетрију за оваква преклапања, као што се може видети на граничним површинама. Додатно, оне су ефикасно уграђене унутар  $5s$  и  $5d$  орбитала и

не шире се у регион везивања на периферију атома. Тако, ковалентна преклапања и стабилизацију коју доносе виша и нижа оксидациона стања нису могућа код лантаноида, где је везивање, суштински, електростатичке природе [123].

## 5.2. Изотопски ефекат у вибрационим спектрима

При изотопној замени атома у молекулу, међуатомско растојање се не мења (пошто оно зависи од расподеле електрона која овом заменом у високом степену приближности остаје непромењена), већ само редукована маса молекула [124]. Ако су амплитуде вибрације молекула мале, може се сматрати да повећање и смањење њиховог међусобног растојања,  $r$ , у односу на равнотежно растојање,  $r_e$ , слично истезању и компресији еластичне опруге, следи Хуков закон:

$$F = -kx \quad (5.1)$$

где је  $F$  повратна сила, сразмерна растојању од равнотежног положаја  $x$  ( $\equiv r - r_e$ ). Фактор пропорционалности  $k$  је константа силе – величина сразмерна чврстини опруге, односно јачини везе између атома, која је повезана са вибрационом фреквенцијом осцилатора,  $\nu_{osc}$  преко релације:

$$k = 4\pi^2 \mu \nu_{osc}^2 \quad (5.2)$$

где је  $\mu$  редукована маса дефинисана једначином:

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2} \quad (5.3)$$

где су  $m_1$  и  $m_2$  масе молекула који се изотопски измењују.

Једначина (5.2) указује да је вибрациона (класична) фреквенција молекула пропорционална константи силе, а обрнуто пропорционална редукованој маси молекула. То значи да се њена вредност мора разликовати за изотопне молекуле, или генерално, молекуле различитих маса. Односно, разлика потиче од различитих редукованих маса ових молекула, пошто је константа силе у високом степену апроксимације иста за изотопне молекуле, јер како је раније речено, она зависи од расподеле електрона и ако нема веће расподеле електрона у систему, она приближно остаје иста. Ово не мора бити случај само за изотопне атоме, већ и за атоме који се измењују у структури, истог наелектрисања, код којих у току измене не долази до различите расподеле електрона, већ практично допантни јон који замењује други јон у домаћинској решетки долази на његово место без нарочито другачије расподеле наелектрисања. Једино у чему се ови измењени јони или атоми разликују су њихове масе [125].

Измена два атома (јона или молекула), допанта и домаћинске решетки, при чему не долази до прерасподеле наелектрисања, већ долази само до измене масе измењивачких јона, се назива изотопски ефекат [126], јер су овакви атоми (јони или молекули) у највећем броју случајева, изотопи. Међутим, ова докторска дисертација приказује и случај измене јона допанта и јона домаћинске решетки који нису изотопи, али су слични због свог наелектрисања, па тако не



долази до прерасподеле наелектрисања приликом њихове измене – те се стога овај ефекат у овој докторској дисертацији назива квази – изотопски ефекат. Услов за примену овог ефекта је да се ови јони разликују само у маси, али да не долази до промене константе силе у структури, што је овде и случај, јер, као што је и речено, нема прерасподеле наелектрисања због исте валенце измењивачких јона. (Квази)изотопски ефекат једнак је збиру три изотопска ефекта: електронском, вибрационом и ротационом. С обзиром да су предмет ове дисертације вибрациони спектри, неће се даље разматрати електронски изотопски ефекат.

Свакако, вибрациони изотопски ефекат је знатно већи од електронског, пошто вибрационе константе директно зависе од редуковане масе атома (јона или молекула) [127]. У тексту који следи, посветиће се пажња вибрационо –ротационом изотопском ефекту (када се каже вибрациони ефекат, или генерално вибрациони спектар, подразумева се да је то вибрационо – ротациони ефекат, како су ротациони спектри у саставу вибрационих спектра).

Као пример, нека се узму два молекула,  $M_1$  и  $M_2$ , са редукованим масама,  $\mu_1$  и  $\mu_2$ . Ови молекули могу бити изотопи, али могу бити и два слична молекула, истог наелектрисања. Њихове вибрационе фреквенције су одређене једначинама:

$$v_{osc}^1 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_1}} \quad (5.4)$$

$$v_{osc}^2 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_2}} \quad (5.5)$$

Однос ових фреквенција дат је:

$$\frac{v_{osc}^1}{v_{osc}^2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (5.6)$$

Ако је  $M_1$  тежи молекул, тада је  $\mu_1 \gg \mu_2$ , а  $v_{osc}^1 \ll v_{osc}^2$ .

Имајући у виду да је вибрациона константа  $\omega_e = v_{osc}/c$ , једначина изнад постаје:

$$\frac{\omega_e^1}{\omega_e^2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} = \rho \quad (5.7)$$

одакле следи да је:

$$\omega_e^1 = \omega_e^2 \rho \quad (5.8)$$

Према томе, вибрациони нивои (квази)изотопног ефекта (занемарујући анхармоничност) се могу представити:

$$G^i(v) = \omega_e^1 \left( v + \frac{1}{2} \right) = \rho \omega_e^2 \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (5.9)$$

Једначина (5.9) показује да су вибрациони нивои тежег атома истог квантног броја  $v$  нижи од нивоа лакшег, за износ који се зове изотопско померање нивоа:

$$\Delta G^i(v) = G(v) - G^i(v) = \omega_e^2 \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e^1 \left( v + \frac{1}{2} \right) = (1 - \rho) \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) \quad (5.10)$$

Померање нивоа проузрокује у спектру вибрациони изотопски ефекат:

$$\Delta \tilde{\nu}_v^i = \tilde{\nu}_v^2 - \tilde{\nu}_v^1 \quad (5.11)$$

који се огледа у померању траке тежег атома према нижим вредностима таласних бројева. Померање основне траке тежег атома (ако се занемари анхармоничност) је дато релацијом:

$$\Delta \tilde{\nu}_v^i = (1 - \rho) \omega_e \quad (5.12)$$

Вибрационо – ротациони спектар представља суму вибрационог и ротационог изотопског ефекта:

$$\Delta \tilde{\nu}_{vr}^i = \Delta \tilde{\nu}_v^i + \Delta \tilde{\nu}_r^i \quad (5.13)$$

R линије се у вибрационо – ротационој траци тежег изотопа налазе на страни нижих вредности таласних бројева у односу на линије истог J лакшег изотопа, а P линија на страни виших вредности. Оваква померања рефлектују се згушњавањем линија у вибрационо – ротационој траци тежег изотопа која на тај начин постаје умањена у односу на траку лакшег.

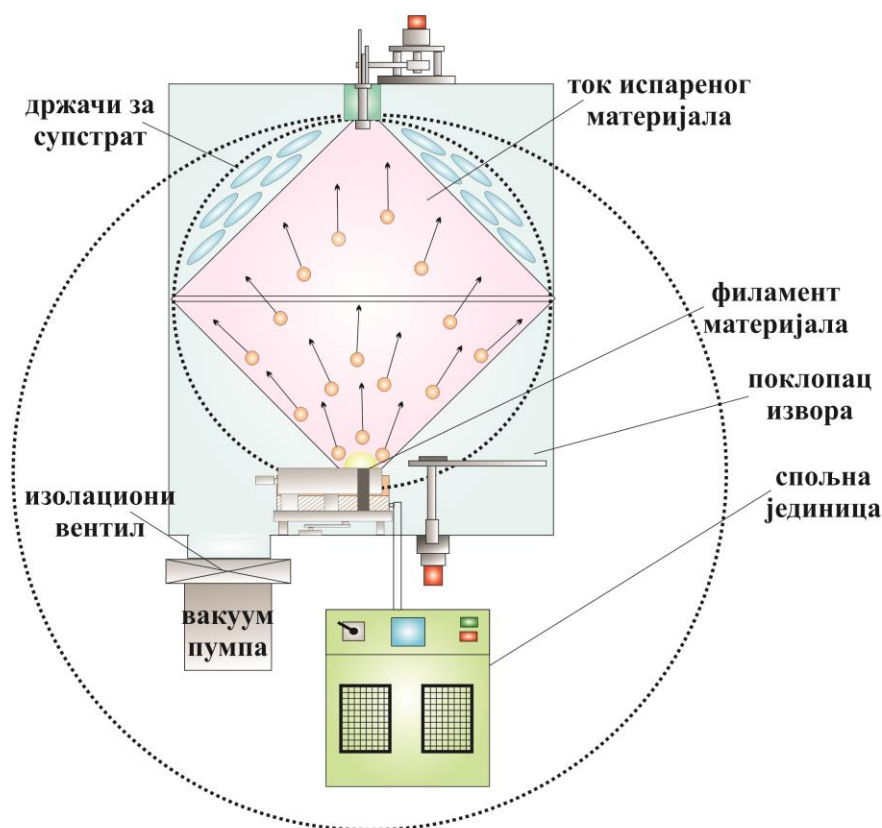
Прецизним мерењем вибрационог и ротационог изотопског ефекта може се добити однос редукованих маса (квази)изотопних молекула са тачношћу која је упоредива са тачношћу коју пружа метода масене спектрометрије. [128]

## 6. СИНТЕЗЕ

### 6.1. Метода високовакуумског напаравања

Најчешће коришћене методе прављења танких филмова су оне које припадају групи вакуумских метода депозиције, односно физичке депозиције паре [129] (енг. *Physical Vapor Deposition*, PVD). Методе физичке депозиције паре карактерише прелазак материјала из кондензоване фазе у пару (гас), па опет након тога у кондензовану фазу у облику танког филма. Један од најчешћих метода физичке депозиције паре је метода високовакуумског напаравања. Ова метода је вакуумска технологија наношења танког слоја одређеног материјала на различите површине, различитих објеката. Танки слојеви, који се још називају и филмови, обично су дебљине у опсегу од ангстрема до микрона и могу бити према саставу један материјал или више материјала у слојевитој структури [130]. На слици 16 је приказана схема инструмента за високовакуумско напаравање.

Материјали који се користе у методи високовакуумског напаравања могу бити чисти атомски елементи, укључујући и метале и неметале, али могу бити и молекули, попут оксида или нитрида. Објекат на који се наноси танки филм, назива се супстрат и може бити, на пример, неки полупроводнички танки материјал (популарно назван вејфер (енг. *wafers*)), соларна ћелија, оптичка компонента или неки од мноштво других објеката.



Слика 16. Схема инструмента за високовакуумско напаравање.

Методe високовакуумског напаравања подразумевају загревање чврстог материјала унутар коморе под високим вакуумом, доводећи је на температуру која је довољна да изазове притисак паре. Унутар коморе, чак и релативно низак притисак паре је довољан да изазове настајање облака паре унутар коморе. Овако испарени материјал се сада састоји од једног тока паре, која се креће кроз комору и удара на супстрат, на који се лепи као танки слој или филм (слика 16).

Пошто се у већини случајева високовакуумског испаравања материјал греје до своје тачке топљења и постаје течан, обично се због тога налази на дну коморе, најчешће у неком усправно постављеном лончићу, док се супстрат налази на супротном крају, обрнут тако да ток паре може слободно да пада на њега, добро фиксиран за други крај коморе.

При методи високовакуумског напаравања морају се направити одређени кораци при припреми, како би се осигурала добра адхезија материјала за супстрат. Срећом, овај метод пружа прилагодљивост бројних параметара, како би се експериментаторима пружила могућност добијања прецизних података у смислу дебљине филма, униформности, снаге адхезије, микронапрезања, структуре зрна, оптичких и електричних особина и др [131].

Постоје две примарна начина грејања материјала који представља извор. Један метод, који се често назива испаравање филамента, је једноставан електрично оппорни елемент који се загрева (филамент). Постоје бројне различите физичке конфигурације ових филамената, укључујући и оне који се називају бродови – танки метални лист материјала, метала прилагођеног на високе температуре (попут волфрама) са формираним удубљењима или малим коритом у који се поставља материјал [132]. Филамент ради на ниском напону, али веома високим струјама, обично неколико стотина ампера.

Други, често коришћени извор загревања је електронски сноп (е – сноп). Ово је више метода високе технологије загревања материјала, и подразумева високе напоне (обично 10 000 V), па овај систем увек долази за додатним особинама за спречавање било какве хаварије. Извор је пиштољ електронског снопа, где мали и веома врућ филамент кључа и избацује електроне, након чега се они убрзавају високим напоном, формирајући електронски сноп знатно високе енергије.

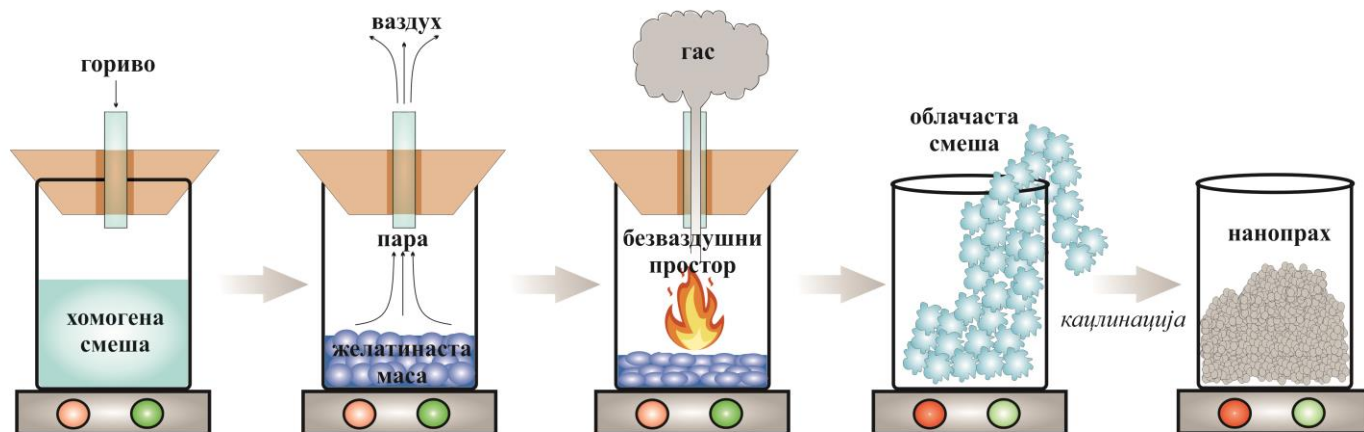
## 6.2. Метода сагоревања гела за синтезу нанопрахова

Метода сагоревања гела или аутоигниција је такав процес синтезе кристалних керамичких нанопрахова у којој се користе прекурсори. У овим техникама, интермедијарно аморфно стање се формира из течног прекурсора. Жељена кристална фаза се формира директно из аморфног стања локалним померањима јона без интердифузијских врста. Реч сагоревање у овој методи потиче из технологија ракетног горива и састоји се од оксидационог средства и горива. Процес је контролисан брзином загревања, стохиометријом, масом смеше која се загрева, запремине контејнера у коме се врши загревање и горивом [133]. Карактеризација реакције је посебно потребна за материјале код којих се нуклеација и раст дешава током сагоревања.

Међутим, механизам реакције у гасној смеси је много више комплексан него у обичном кондензованом систему и добијени производи високе чистоће се састоје од слабо везаних агломерата [134]. Синтеза је схематски приказана на слици 17.

Синтеза сагоревањем је техника у којој се користе егзотермне реакције како би се добили разни керамички прахови. Процес се заснива на томе да се егзотермна реакција, након што се иницира спољашњим извором (електричном жицом или пламеном), постаје самоодржива и након кратког времена даје крајњи производ.

Ова техника је крајње једноставан, сигуран и брз начин за добијање керамичких нанопрахова, а њене потенцијалне предности су те да захтева мање енергије него друге конвенционалне керамичке методе, као и то да је време синтезе редуковано на само неколико минута [135]. Такође, висока температура сагоревања осигурава избацавање испарљивих нечистоћа из узорака, повећавати вероватноћу за њихову већу чистоћу. Показано је да се ова брза и директна метода може користити за производњу хомогених, кристалних оксидних прахова високе чистоће [136]. Метод подразумева егзотермну хемијску реакцију између жељене металне соли и одговарајућег органског горива.



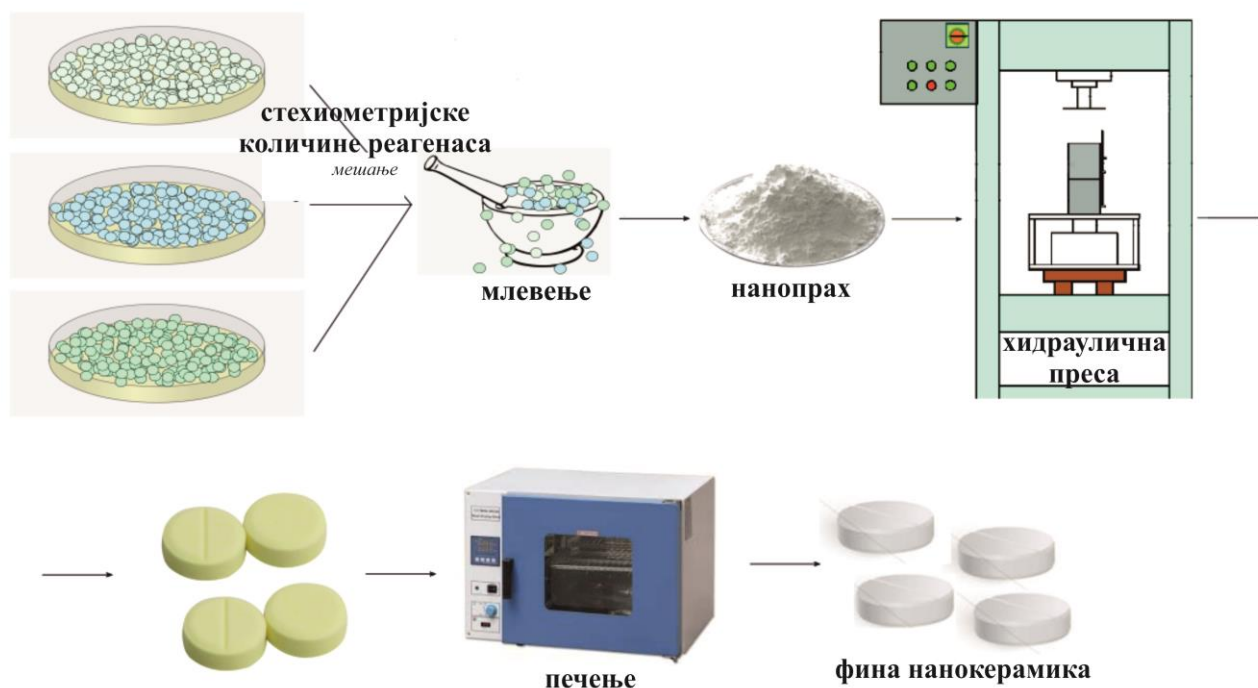
Слика 17. Поступак добијања нанопраха методом сагоревања гела.

Механизам синтезе сагоревањем метално нитритне смеше са органским горивом укључује и дехидратацију, декомпозицију, отицање и сагоревање. У случају када је гориво уреа,  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , на пример, могући механизам укључује топљење и дехидратацију у првих неколико минута, потом се смеша разграђује, па потом бубри, што може бити последица формације метал –  $(\text{OH})(\text{NO}_3)_2$  гела, заједно са другим производима попут  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (уреа нитрат),  $(\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CO}-\text{NH}_2)$  (биурет),  $\text{HNCO}$  и  $\text{NH}_3$  [137]. Након тога, смеша почиње да пени, због гасне декомпозиције продукта интермедијера, изазивајући знатно отицање реакционих продуката. Продукт гасне декомпозиције је смеша  $\text{N}_2$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{HNCO}$ , који су сагориви. Пена се обично састоји од полимера попут цијанурне киселине  $(\text{HNCO})_3$  и полимерних нитрата, који су такође сагориви. Коначно, акумулација сагориве смеше гасова проузрокује да пена букне у пламен и сагори до усијања, па потом даље отиче, дајући оксидни нанопрах.

Након што реакција започне, горе описан метод је самоодржив, достижући високе температуре које осигуравају кристализацију и формацију оксида за кратко време и отпуштајући велике количине гасова, које спречавају агломерацију формираних честица [138]. Овај метод се, стога, сматра једноставним, јер укључује само неколико корака. Као резултат, добијају се кристалне структуре жељене композиције. Температура и брзина реакције су два најважнија фактора која контролишу фазну трансформацију током процеса сагоревања [139]. Оптимална температура и дужина трајања варирају у зависности од материјала који се синтетише.

### 6.3. Синтеза реакцијом у чврстој фази за припрему нанопрахова

Најчешћа метода за припрему прахова металних оксида и других чврстих материјала је синтеза реакцијом у чврстој фази, који подразумева млевење прахова оксида, карбоната, оксалата и других једињења који садрже релевантне компоненте, па након тога загревање смеше на одговарајућој температури. Приликом ове синтезе компоненте се термички разлажу, али се не топе. Током припреме јако је важно уситњавање материјала (односно, разбијање агломерата), како би се добио што компактнији материјал. Пре загревања прах се обично формира у таблете. Схематски је ова врста синтезе приказана на слици 18. Обично, познавање фазног дијаграма за одговарајући материјал је корисно, зарад бирања оптималних услова за добијање жељеног праха наноматеријала. Прах који се добије овом методом обично садржи честице неправилног облика (или пак, неправилнијег у односу на, на пример, методу сагоревања гела) [140,141].



Слика 18. Поступак добијања нанопраха реакцијом у чврстој фази.

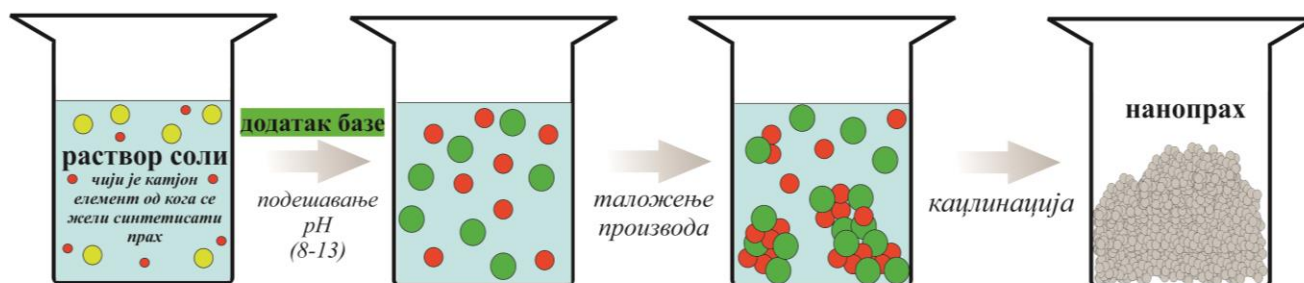


Ове керамичке методе имају својих мана. Како, упркос високим температурама током целог експеримента не долази до стварања било какве отопине, цела реакција се дешава у чврстом стању. Током ових реакција дифузије много дуже трају, па успоравају време синтезе [142]. Ипак, ово се може превазићи прављењем малих пауза током печења, како би се узорак додатно измleo. Такође, не постоји лак начин праћења реакције у синтезама ове врсте, што се тиче контролираних услова за величину кристалита или морфологије. Ово се решава само методом пробе и покушаја – наметнути одређене услове, направити узорке, па потом урадити дифракцију X – зрака на праху и друге анализе. Ако узорци немају жељене карактеристике, мењају се услови синтезе. Због овога, ова метода, иако је једноставна, некада може бити прилично исцрпна док се не добију узорци одређених карактеристика. Због овога се прибегава разним техникама како би се ове препреке превазишле. Насупрот овим манама, ова метода се често користи као једноставна и јефтина, а ако се одаберу оптимални услови и поуздана метода за прављење нанопрахова.

### 3.1. Преципитациони метод

Метод преципитације (таложења) је један од честих метода за синтезу наночестица. Ова метода је брза и једноставна, а за узврат даје добро дефинисане честице, контролираних физикохемијских карактеристика [143]. Такође, ова метода се често користи у индустрији, за добијање великих количине материјала, не само због брзине и једноставности, него и због своје економичности.

Метод преципитације користи се за добијање чистог кристалног праха одређених једињења, таложењем одговарајуће соли из воденог раствора. У раствору се налази со која садржи катјонски облик елемента од којег се жели синтетисати наноматеријал, као и хидроксидни анјони, који обично потичу од неке базе која се додаје у раствор. Овим се обезбеђује рН вредност раствора (од 8 до 13), погодан за интеракцију растворених јона, а након тога и таложења самог производа. Производ може бити коначан, чист, кристални прах или неки интермедијарни производ. Како би се избегло стварање било каквог међупроизвода, добијени талог се подвргава калцинацији (до 500 °C). Све заостале нечистоће испирају се етанолом и дестилованоом водом [144]. Схематски је ова врста синтезе приказана на слици 19.



Слика 19. Поступак добијања нанопраха методом преципитације.

Једне од најчесталијих мана преципитационе методе је стварање агломерата, јер растворене честице се током таложења лако агломеришу. Ово се решава додавањем једињења у реакциони систем, која имају функцију површински активних молекула (сурфактанти) [145]. Такође, једне од мана су, као и у случају керамичке методе, могуће неконтролисане величине кристалита [146]. Ово се, као и у претходном случају, решава методом пробе и покушаја. Када се успоставе оптимални услови синтезе и потом изврше дифракциона мерења, сваки следећи пут осигурава све прецизније морфолошке карактеристике добијених наночестица.



## 7.1. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЈА

### 7.1.1. Нанопрах гадолинијум – цирконата допиран јонима еуропијума, $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$

Гадолинијум – цирконат,  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ , припада породици једињења типа  $A_2^{3+}B_2^{4+}O_7^{2-}$ , где је А тровалентни јон лантаноида, а В припада IVB групи прелазних метала, попут  $Ti^{4+}$ ,  $Zr^{4+}$  и  $Hf^{4+}$ . Гадолинијум – цирконат је један од важних инжењерских материјала у многим пољима науке и технологије, због својих изузетних физичкохемијских својстава попут ниске термалне проводности [147], високе јонске проводљивости за чврсте оксидне горивне ћелије [148], занимљиве магнетне особине [149], суперпроводности [150], као и због изузетног радијационог отпора који је погодан за отклањање радиоактивног отпада и складиштења [151].

Према теорији Субраманиана (*Subramanian*) [152], овај материјал поседује две изометријске структуре – уређену пирохлорну и неуређену флуоритну. Многа истраживања посвећена су баш појави ове две структуре у гадолинијум – цирконату, како његове хемијске и физичке особине знатно зависе од овог фазног прелаза, што касније има изразит утицај на његову примену. Уређена пирохлорна структура гадолинијум – цирконата има знатан утицај на примену овог материјала у складиштењу нуклеарног отпада [151]. Пирохлорна фаза такође важи за погодну кристалну решетку за уградњу јона, како једино може да покаже прелазак у флуоритну фазу, али не прелази у аморфно стање чак ни на 100 дпа [153]. Ипак, нека истраживања показују да је флуоритна фаза можда чак и повољнија за примене складиштења нуклеарног отпада [154]. Међутим, међу истраживачима и даље постоји недоумица око коегзистирања ове две фазе у гадолинијум – цирконату под одређеним температурским условима. Ипак, закључак је да је температура одлучујући фактор за настајање ове две фазе [155]. И још важније, начин регистравања ове две фазе и даље није установљен, како се некад дифракцијом на праху нису могли регистровати обе фазе.

У овом делу истраживања синтетисан је нанопрах гадолинијум – цирконата допиран јонима еуропијума. Гадолинијум – цирконат изабран је да буде синтетисан методом сагоревања гела, због бројних предности које нуди ова метода (описано у поглављу 6). Задатак овог дела дисертације је испитивање структурних и оптичких особина гадолинијум – цирконата. Циљ при истраживању овог материјала је откривање потенцијалних феномена унутар наноскале и откривање потенцијалне електрон – фонон интеракције која настаје због смањења димензија кристала до нанометарског нивоа. Описане оптичке особине омогућиће још већу примену овог материјала у науци, технологији и индустрији. Један део истраживања гадолинијум – цирконата биће посвећен и испитивању његових структурних особина у виду постојања уређено – неуређене пирохлор – флуоритне фазе. Као што је напоменуто, коегзистирање ове две фазе и даље је непознаница – температура на којој се јавља, као и њено регистравање, а овај део дисертације даће додатна објашњења о постојању ове две фазе у нанопраху гадолинијум – цирконата.

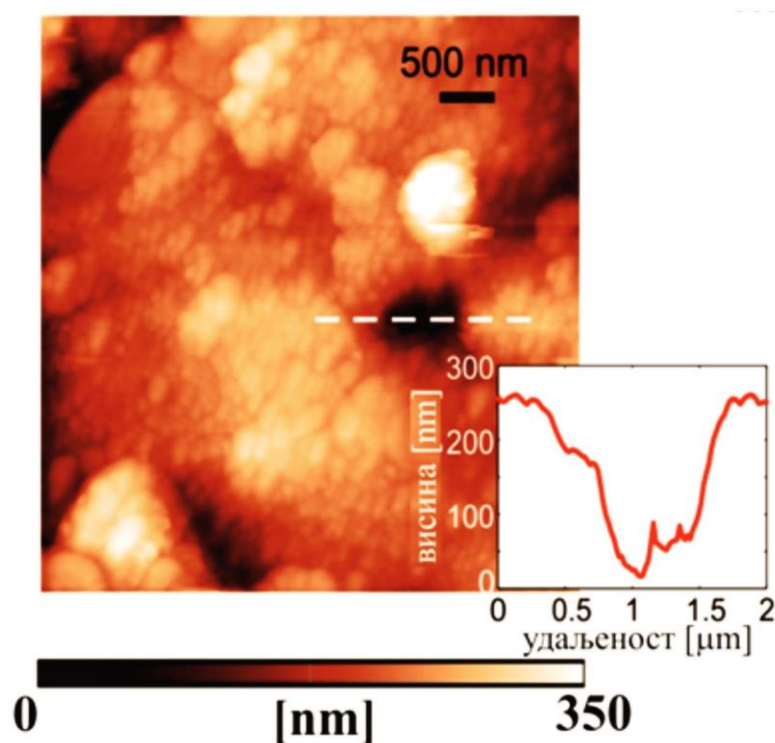
### 7.1.2. Припрема узорка нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$

Нанопрахови  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  припремљени су методом сагоревања гела. Почетне хемикалије су  $Gd(NO_3) \cdot 6H_2O$ ,  $Zr(NO_3)_2 \cdot H_2O$ ,  $Eu(NO_3) \cdot 6H_2O$ , чистоће 99,99%, купљене од компаније ABCR,  $Gd_2O_3$ , чистоће 99,99%, купљене од фирме NOAH Technologies и уреа,  $(NH_2)_2CO$ , купљену од фирме Sigma Aldrich.

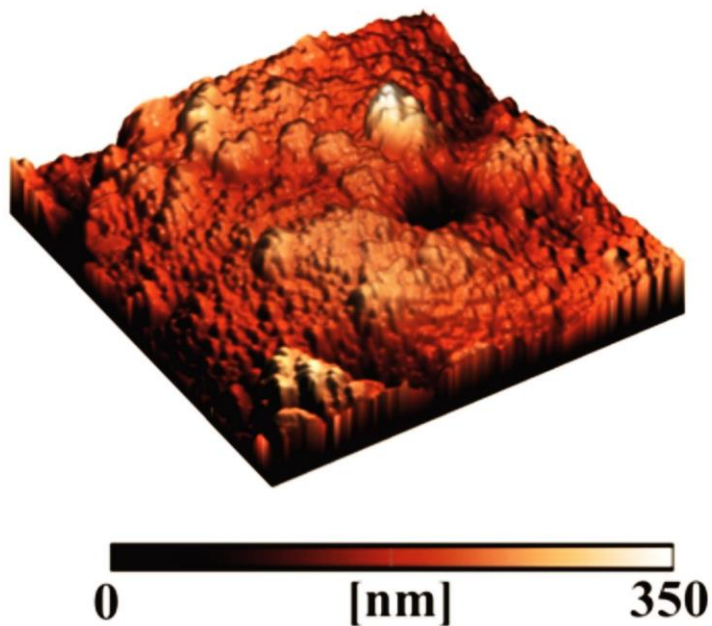
Узорци су припремљени као што је описано у поглављу 6.2. Након синтезе, нанопрахови су одгревани у ваздуху, на 1200 °C, током 2h, како би се постигла боља кристалинност. Концентрација  $Eu^{3+}$  јона у  $Gd_2Zr_2O_7$  је 2%. Ова концентрација се проналази у литератури као оптимална у многим применама овог нанопраха [156].

#### 7.1.1. Микроскопија на бази атомских сила нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$

Дводимензионе и тродимензионе топографије испитиваног узорка приказане су на слици (20a) и (20b), тим редом. Величина скенирајуће слике је  $5 \times 5 \mu m^2$ . Као што се види са слике 20a, узорак је већинским делом раван, са карактеристичним празнинама (рупама) које су представљене тамном бојом. Попречни пресек једне карактеристичне рупе (приказан дуж испрекидане линије на слици (20a)) дат је у углу слике (20a). Ширина и дубина рупе је око 1  $\mu m$  и 200 nm, тим редом.

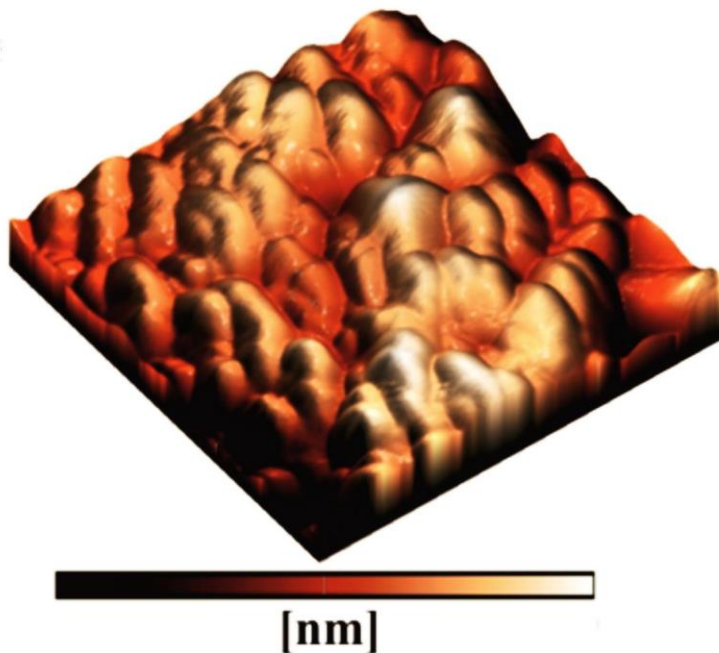


Слика 20a. Дводимензионална топографија узорка нанопраха гадолинијум – цирконата.



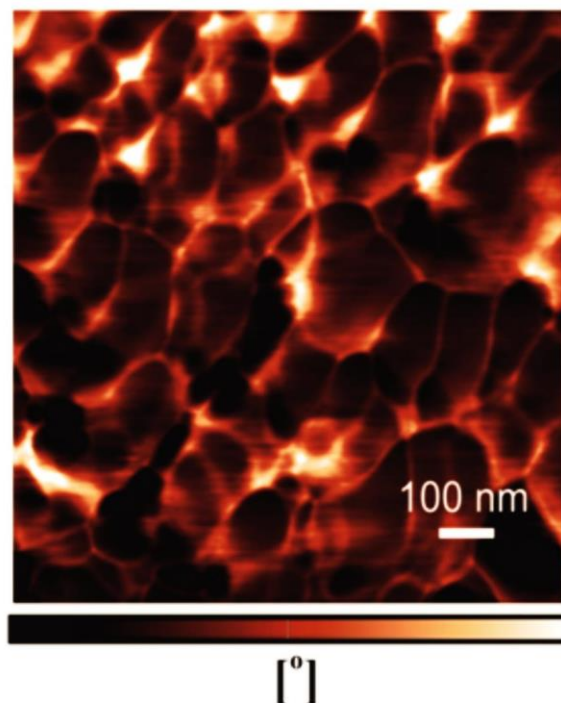
**Слика 20б.** Тродимензионална топографија узорка нанопраха гадолинијум – цирконата.

Осим карактеристичних празнина, узорак се састоји од ситних зрна, које су боље представљене на слици (20в) и (20г), које приказују контрастну фотографију увећаног дела (величина скенирајућег дела је  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ ).



**Слика 20в.** Тродимензионална топографија узорка нанопраха гадолинијум – цирконата. Увећан део са слике 20а. Величина скенирајуће слике је  $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ .

Зрна се јасно виде, као и њихове ивице у фазно контрасној фотографији, како је фазно контрасна фотографија осетљива на нагле промене у топографији. Дисперзија величине честица је релативно широка, али се може закључити да је карактеристична величина зрна реда 100 nm.



Слика 20г. Одговарајућа фазно контрасна фотографија увећаног региона са слике 20а.

### 7.1.1. Далека инфрацрвена спектроскопија нанопраха $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$

Када видљива светлост, таласне дужине  $\lambda$ , интерагује са полупроводничким наночестицама (карактеристичне величине  $d$  и диелектричне пропустљивости  $\epsilon_2$ ), које су дистрибуиране у средини диелектричне пропустљивости  $\epsilon_1$ , у границама  $\lambda \gg d$ , хетерогени композит се може сматрати хомогеном средином и може се применити теорија ефективне средине. Постулати ове теорије детаљно су приказани у поглављу 4. Предложени су многи модели за моделовање ефективне диелектричне пропустљивости [157], али пошто припремљени нанопрах  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  одликују сферна и јасно одвојена зрна (што је показано микроскопијом на бази атомских сила), може се применити апроксимација Максвел Гарнета [158] (одељак 4.1):

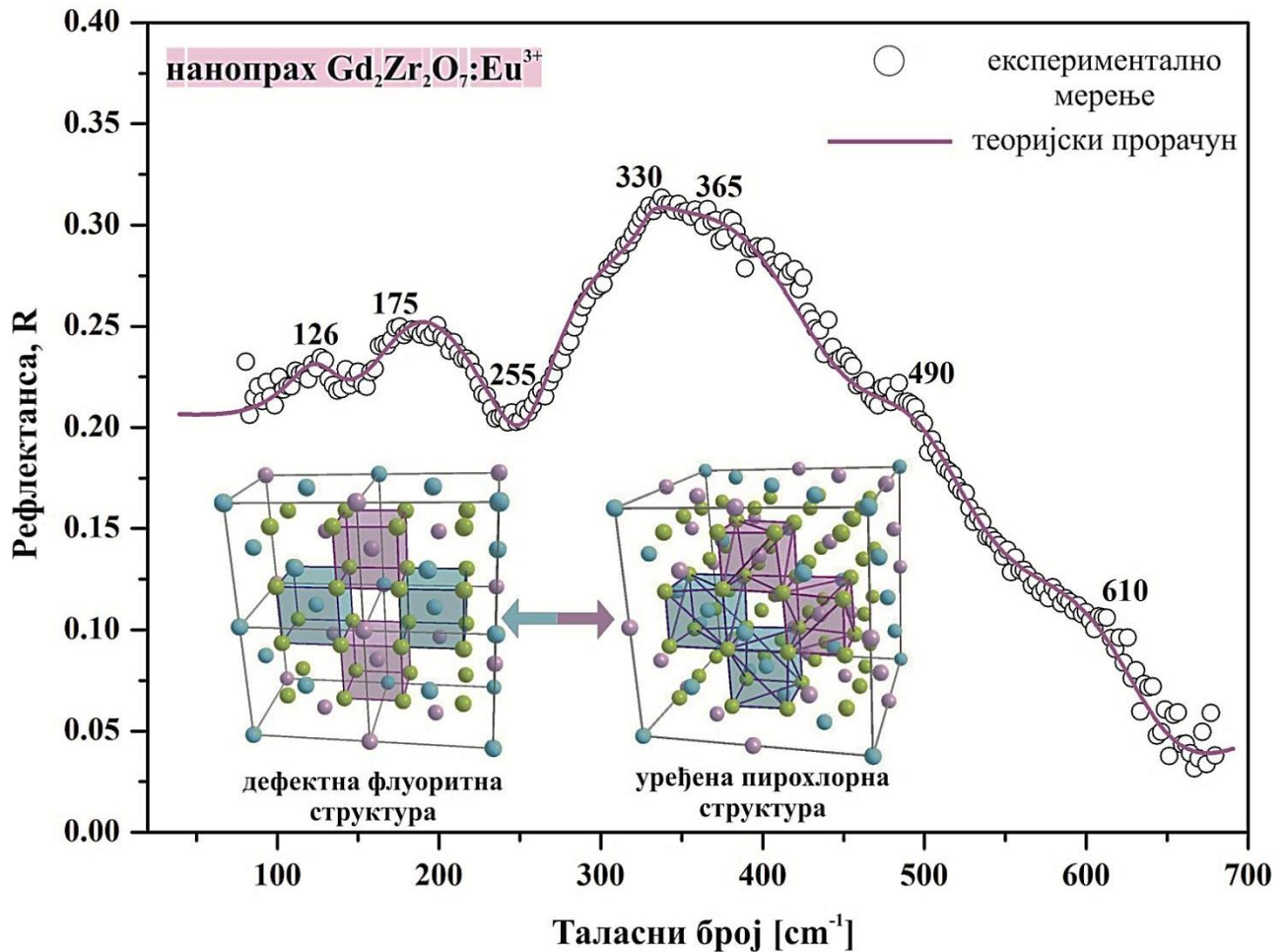
$$\epsilon_{eff} = \epsilon_1 + 3f\epsilon_1 \frac{\epsilon_2 - \epsilon_1}{\epsilon_2 + 2\epsilon_1 - f(\epsilon_1 - \epsilon_2)}$$

У овом случају, сфере диелектричне пропустљивости  $\epsilon_2$ , налазе се насумично распоређене у хомогеној средини диелектричне пропустљивости  $\epsilon_1$  и заузимају запремински део  $f$ .

Испитиване наночестице се налазе у ваздуху, па је стога  $\epsilon_1 = 1$ . За диелектричну пропустљивост посматраних наночестица ( $\epsilon_2$ ) коришћен је стандардни модел [159]:

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_\infty \left( \prod_{k=1}^n \frac{\omega_{LOk}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOk}\omega}{\omega_{TOk}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOk}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega - i\tau^{-1})} \right)$$

где је  $\epsilon_\infty$  допринос заробљеног наелектривања и сматра се константом,  $\omega_{TOk}$  и  $\omega_{LOk}$  су трансверзална и лонгитудинална фреквенција,  $\gamma_{TOk}$  и  $\gamma_{LOk}$  су њихова пригушења,  $\omega_p$  је плазмена фреквенција, а  $\tau$  је релаксационо време слободних носилаца наелектривања. Први члан у горњој једначини је допринос решетке, а други члан је Друдов израз за допринос слободних носилаца диелектричној константи. У овом случају,  $\omega_{TOk}$  ће се сматрати као карактеристична фреквенција материјала ( $\nu_k$ ), а  $\omega_{LOk}$  повезује са осцилаторном снагом ( $S_k \sim \omega_{LOk}^2 - \omega_{TOk}^2$ ) која нема важан утицај на даљу дискусију.



Слика 21. Далеко – инфрацрвени спектар нанопраха гадолинијум – цирконата допираног еуропијумовим јонима. Експериментално мерење приказано је празним кружићима. Пуне линије представљају теоријски израчунат спектар добијен користећи параметре приказане у табели 1, као и једначине (4.8) и (4.9).



Далеко инфрацрвени спектар нанопраха  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  у спектралном опсегу  $80 - 650 \text{ cm}^{-1}$  је приказан на слици 21. Експериментално измерени подаци су представљени празним кружићима, док пуна линија представља теоријски израчунат спектар користећи претходно описани модел. У табели 1 су приказани параметри који најбоље одговарају теоријским (уфитованим) подацима. Вредности за монокристал  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  узете су из литературе [156, 160-163].

Од 26 нормалних модова ( $\Gamma = A_{1g} + E_g + 2F_{1g} + 4F_{2g} + 3A_{2u} + 3E_u + 8F_{1u} + 4F_{2u}$ ) само су  $F_{1u}$  вибрације активне у инфрацрвеном делу спектра [164]. Један од осам  $F_{1u}$  модова је повезан са три степена слободе трансляције јединичне ћелије и односи се на акустичну грану кристалних вибрација, а преосталих седам су инфрацрвено активни оптички модови [163]. Резултати који следе потврђују свих седам активних вибрација и њихове асигнације су приказане у табели 1. Такође, резултати показују да фактори анхармоничности нису од значаја. Анализа [164,165] предвиђа да су шест вибрација,  $A_{1g}$ ,  $E_g$  и  $4F_{2g}$  рамански активне.

Што се тиче селекционих правила, преостали модови ( $F_{1g}$ ,  $A_{2u}$ ,  $E_u$  и  $F_{2u}$ ) су и рамански и инфрацрвено неактивни. Према прорачунима који прате теорију група, сви атоми кристалне решетке  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  су укључени у седам инфрацрвено активних вибрација (и шест рамански активних модова) [163-165].

Пратећи рад раније објављених радова [156,165] у овој тематици, анализа је започета од дубине фазе кристала  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ , јер разумевање особина овог материјала води ка бољем објашњењу особина малих честица. Очекује се да ће се модови припремљеног наноматеријала у односу на модове из дубине фазе кристала померити и проширити.

Сви модови припремљеног материјала су померени у односу на модове из дубине фазе кристала. Ове промене не потичу од допирања материјала јоном еуропијума, јер тако мала концентрација не може променити фононски спектар  $Gd_2Zr_2O_7$ .

Овим резултатом потврђени су ранији радови наше групе [164] где је коришћена раманска спектроскопија како би се добили модови на  $177 \text{ cm}^{-1}$  и  $268 \text{ cm}^{-1}$  који се знатно разликују од радова који су ове асигнације приписали  $\sim 140 \text{ cm}^{-1}$  и  $\sim 220 \text{ cm}^{-1}$  које одговарају О – А – О и О – В – О вибрацијама, тим редом.

Користећи далеку инфрацрвену спектроскопију добијени су модови на  $175 \text{ cm}^{-1}$  и  $255 \text{ cm}^{-1}$  који описују О – А – О и О – В – О вибрације, респективно. Разлог овом померању је електрон – фонон интеракција и појава нових фонона у флуоритној структури спектра пирохлора  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  [156].

**Табела 1.** Параметри за добијање далеко – инфрацрвеног спектра нанопраха гадолинијум – цирконата.

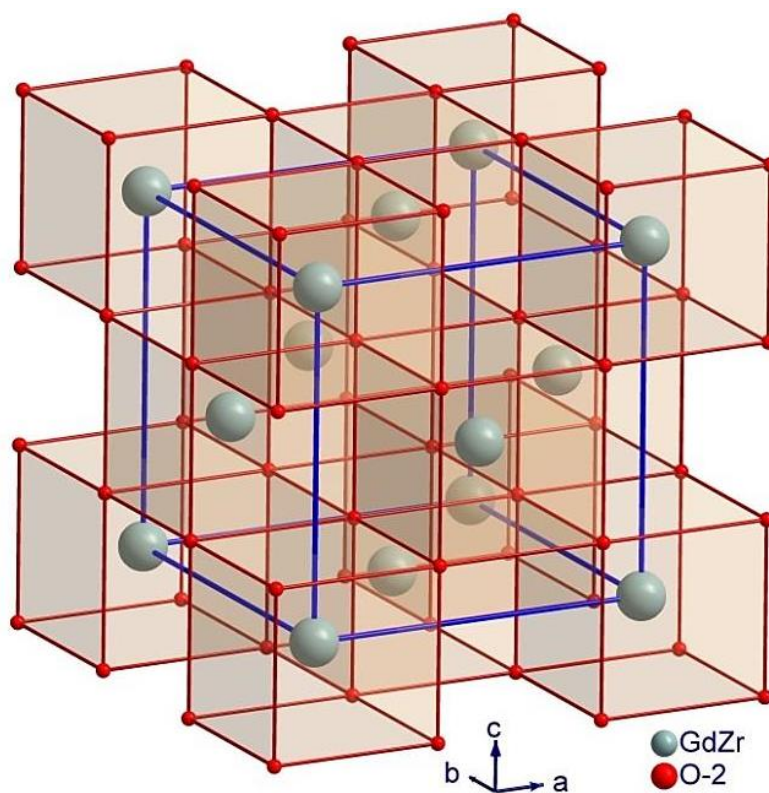
Експериментална мерења – нанопрах $Gd_2Zr_2O_7: Eu^{3+}$	Литература – монокристал $Gd_2Zr_2O_7: Eu^{3+}$	Асигнација
50	-	O'-Gd-O' савијајућа вибрација
126	-	Gd-ZrO <sub>6</sub> истежућа вибрација
175	177 <sup>[11]</sup>	O-Gd-O савијајућа вибрација
255	268 <sup>[11]</sup>	O-Zr-O савијајућа вибрација
330	310 <sup>[20]</sup> , 315 <sup>[21]</sup>	Zr-O + O-Zr-O вибрациони мод (O-Zr-O савијајућа вибрација)
365	370 <sup>[19]</sup> , 400 <sup>[21]</sup>	Вибрације GdO <sub>8</sub> полиедра
490	500 <sup>[19]</sup> , 538 <sup>[21]</sup>	Zr-O истежућа вибрација, вибрације ZrO <sub>6</sub> полиедра
610	599 <sup>[20]</sup> , 592 <sup>[21]</sup>	Zr-O' истежућа вибрација

### 7.1.2. Пирохлорна и дефектно – флуоритна фаза гадолинијум - цирконата

#### Флуоритна фаза $Gd_2Zr_2O_7$

Флуоритна фаза  $Gd_2Zr_2O_7$  кристалише у кубичном структурном типу CaF у 225. површински центрираној просторној групи,  $Fm\bar{3}m$ . У овом структурном типу јони гадолинијума заузимају, на случајан начин, половину 4а кристалографских Викофових позиција, са локалном симетријом  $m\bar{3}m$ , а другу половину, на истом кристалографком месту, заузимају јони Zr.

Јони кисеоника заузимају 8с кристалографске положаје, са локалном симетријом  $\bar{4}3m$  (и то делимично, са окупацијом 0,875, те се овај систем често и назива дефектно флуоритни). С геометријског аспекта, јони гадолинијума (цирконијума) се налазе у теменима и центрима страна кубне решетке. Јони кисеоника се налазе у аналогним позицијама у две подрешетке, померених у односу на катјонску подрешетку дуж велике дијагонале за  $\frac{1}{4}$  и  $\frac{3}{4}$  велике дијагонале, респективно. Они заузимају 0,875 тетрадарских шупљина у катјонској решетки. Сваки кисеоников јон је окружен са четири гадолинијумова (цирконијумова) јона који су распоређени по теменима правилних тетраедара. Док се сваки гадолинијум (цирконијум) налази унутар координационе сфере од осам кисеоникових јона, који образују правилну коцку, које деле заједничке ивице (слика 22).



Слика 22. Дефектна флуоритна фаза гадолинијум – цирконата.

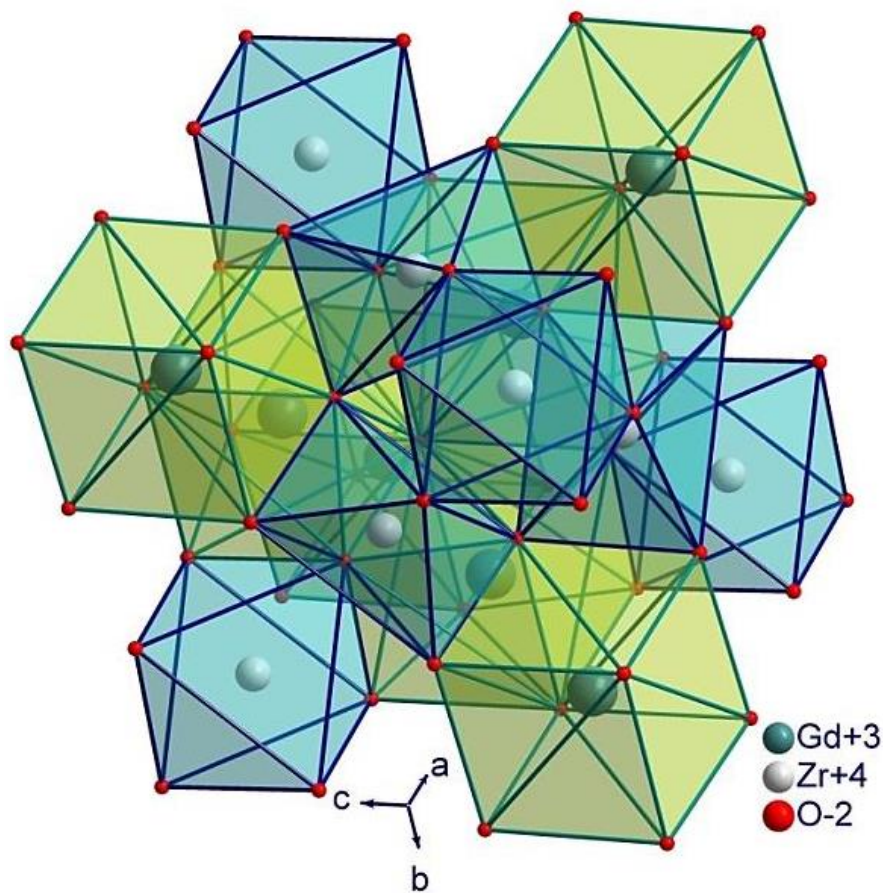
### Пирохлорна фаза $Gd_2Zr_2O_7$

Пирохлорна фаза  $Gd_2Zr_2O_7$  кристалише у кубичном структурном типу у 225. површински центрираној просторној групи,  $Fd\bar{3}m$ . У овом структурном типу јони Gd и Zr, за разлику од флуоритне структуре тог истог једињења, распоређују се по различитим кристалографским положајима, тако да јони Gd заузимају 6d кристалографско место,  $[\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}]$ , са локалном симетријом  $-3m$ , док јони Zr заузимају 16c кристалографско место,  $[[0, 0, 0]]$ , исте локалне симетрије. Јони кисеоника распоређени су у два различита кристалографска места и то 8b,  $[[\frac{1}{8}, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ , локалне симетрије  $\bar{4}3m$  и кристалографским местом 48f,  $[[x, \frac{1}{8}, \frac{1}{8}]]$ , локалне симетрије  $2mm$ . Координациони полиедар око гадолинијума је мало деформисана коцка, док се цирконијум налази у октаедарском координационом окружењу. Координациони полиедри гадолинијума су међусобно повезани заједничким ивицама, а такође деле и заједничке ивице са цирконијумским октаедрима. Октаедри цирконијума међусобно деле заједничка темена (слика 23). Далеко инфрацрвени спектар показује два карактеристична мода пирохлорне структуре, на  $365\text{ cm}^{-1}$  и на  $490\text{ cm}^{-1}$ , иако су релативно слаби [160]. Ова два мода одговарају вибрацијама  $GdO_8$  и  $ZrO_6$  полиедара, тим редом. Ово потврђује неке раније назнаке да у оваквим пирохлорима коегзистирају пирохлорна (P) и флуоритна (F) фаза [160]. Дефектна



флуоритна фаза за  $Gd_2Zr_2O_7$  је потврђена [166]. Ипак, познато је да пироклори типа  $Ln_2Zr_2O_7$  (Ln представљају елементе лантаноида) поседују уређену структуру пироклора на ниским температурама [156,166].

Постоји много истраживања посвећених овој фазној трансформацији, а које дискутују о оптималној температури на којој се она дешава. [167] каже да се когзистенција ове две фазе догађа на 1530 °C. Међутим, друга истраживања [168,169] тврде да је оптимална температура 1550 °C или више од 1575 °C. Неки пак [170] тврде да се ово дешава на 1200°C, што су потврдили и [148], [171] и [172], што се слаже са параметрима постављеним у овој дисертацији.



Слика 23. Уређена пироклорна фаза гадолинијум – цирконата.

Рамански активни модови ових пироклора потичу од кисеоничних вибрација, и само се четири траке могу видети у једињењима типа  $Ln_2Zr_2O_7$  (табела 1) [162]. У уређеној структури, пак, нема мода на  $125\text{ cm}^{-1}$  као што измерени експериментални спектар на слици 21 показује. Ствар је у томе да, код једињења попут  $Ln_2Zr_2O_7$ , може доћи до настанка уређено – дефектног прелаза из уређене пироклорне структуре у дефектну флуоритну и обратно, када дође до пораста температуре [162]. Ово потврђује да у  $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$  когзистирају две фазе: уређена пироклорна и дефектна флуоритна [160]. У почетку, ово се није могло видети рендгенском дифракцијом на праху, како ова метода анализира узорак по целој запремини, док далека

инфрацрвена спектроскопија се бави рефлектованом светлошћу са површине, те може детектовати одређене кристалне фазе на површини. Модови на  $330\text{ cm}^{-1}$  и  $610\text{ cm}^{-1}$  су јасно видљиви у обе фазе и одговарају  $\text{Zr} - \text{O} + \text{O} - \text{Zr} - \text{O}$  вибрационим модовима.

### 7.1.1. Квази – изотопски ефекат у нанопраху $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$

Остатак инфрацрвено активних (савијајућих) вибрација,  $\text{O} - \text{Gd} - \text{O}$  и  $\text{O}' - \text{Gd} - \text{O}'$  ( $\text{O}'$  представља 8(a) место кисеоничног јона), нису још увек асигниране за  $\text{Gd} - \text{цирконтате}$  у литератури. Досадашња анализа претпоставља да ове вибрације одговарају модовима на  $50\text{ cm}^{-1}$  и  $126\text{ cm}^{-1}$ , тим редом. Јасно је да се мод на  $50\text{ cm}^{-1}$  не може измерити у опсегу којим је припремљени материјал измерен,  $80 - 650\text{ cm}^{-1}$ , али се ова асигнација претпоставља на основу модела који је детаљно објашњен у 7.1.1. Вредност од  $50\text{ cm}^{-1}$  за  $\text{Gd} - \text{цирконтат}$  је и очекивана с обзиром на табелу у литератури [171], која показује  $\text{O}' - \text{Ln} - \text{O}'$  асигнације за серију лантаноида од  $\text{La}$  до  $\text{Sm}$ , али не и за  $\text{Gd}$ . Одговор се налази у квази – изотопском ефекту описаном у 5.2. Промена у спектру је условљена масом језгра, а ако је маса измењеног јона већа од оног са којим се тај јон измењује, спектралне линије ће се померити у сметру нижих вредности таласног броја. Стога, узимајући у обзир повећање масе од јона  $\text{La}$  до  $\text{Gd}$ , претпоставља се да претходно неутврђена вредност мода вибрације  $\text{O}' - \text{Gd} - \text{O}'$  одговара  $50\text{ cm}^{-1}$  (вредности таласног броја од  $\text{La}$  до  $\text{Gd}$  опадају). Такође, квази – изотопски ефекат објашњава мод на  $126\text{ cm}^{-1}$  за који се користећи горе поменуто анализу, претпоставља да одговара  $\text{O} - \text{Gd} - \text{O}$  вибрацијама, као и да наговештава могућност нарушавања локалне симетрије за нека кристалографска места. Овој тврдњи доприносе и претпоставке о уређено пирохлорној – дефектно флуоритној структури [173].

## 7.2. Нанопрах итријум – ванадата допиран јонима еуропијума, $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Итријум – ванадат је један од акутелнијих представника групе ванадата, због својих широких примена у фотокатализи [174], фотолуминисценцији и генерално, фотохемији. Веома је погодна решетка за уградњу јона ретких земаља, а у овом случају, јона еуропијума [175]. Јони итријума се лако могу изменити јонима еуропијума у структури итријум – вандата због исте валенце и сличности у пречнику јона [176]. Ова чињеница доводи до квази – изотопског ефекта, који описује измену јона, у апроксимацији непромењене константе силе [177]. Овако приказан механизам измене указује на физичкохемијске процесе у оваквим материјалоима и омогућава лакше разумевање структурно – оптичких особина оваквих материјала, а самим тим и њихову примену у одређеним пољима науке, нарочито у фотохемији [178]. У овом делу дисертације, циљ је испитивање феномена унутар наноскале који се тиче измене допантног јона са јоном у решетки основног материјала. Задатак је доказати зашто и како долази до квази – изотопског ефекта и како то утиче на структурне и оптичке особине овог материјала. Такође, биће разматран утицај две различите методе синтезе – методе сагоревања гела и синтезе реакцијом у чврстој фази. Ове методе су детаљније описане у одељку 6.2 и 6.3. [133,134,140,141].

### 7.2.1. Припрема узорка нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$

За припрему узорка коришћене су две методе, метода сагоревања гела (одељак 6.2) и синтеза реакцијом у чврстој фази (одељак 6.3).

Када је у питању метод сагоревања гела, концентрација еуропијума била је 1%. Узорци су добијени коришћењем следећих стехиометријских количина почетних хемикалија:  $Y(NO)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $NH_4VO_3$ ,  $NH_4NO_3$  и  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , чистоће 99,99%. Све хемикалије купљене су од фирме ABCR, а уреа,  $(NH_2)_2CO$ , од фирме Sigma Aldrich. Сува смеша 0,357 g  $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ , 4,676 g  $NH_4VO_3$  и 15,32 g  $Y(NO)_3 \cdot 6H_2O$  мешана је са 4,8 g  $NH_4NO_3$  и 3,003 g  $(NH_2)_2CO$  који се користе као органско гориво. Када су припремљене све смеше, раствор се сагорева на  $\sim 500^\circ C$ . Након синтезе, нанопрахови су одгревани у ваздуху, на  $\sim 1200^\circ C$ , током 2h, како би се постигла боља кристалинност узорка. Овај узорак, припремљен методом сагоревања раствора, обележен је са YVS.

Што се тиче друге методе, реакцијом у чврстој фази припремљени су узорци чистог  $YVO_4$  и итријум – ванадата допираног еуропијумом,  $YVO_4:Eu^{3+}$ . Коришћене су стехиометријске количине почетних хемикалија:  $Y_2O_5$ ,  $Y_2O_3$  и  $Eu_2O_3$ , чистоће 99,99%, купљене од фирме ABCR. Прахови су уситњени и печени на  $900^\circ C$  током 5 сати. Концентрација еуропијума је и у овим узорцима била такође 1%. Припрема недопираног узорка је иста као и за допирани, без додатка  $Eu_2O_3$ .

Недопирани узорак означен је словом YV а допирани узорак припремљен реакцијом у чврстој фази, означен је словом YVC. На овај начин добијена су два типа морфолошки различитих узорка, помоћу којих се могу упоредити две различите (али једноставне и брзе) методе.

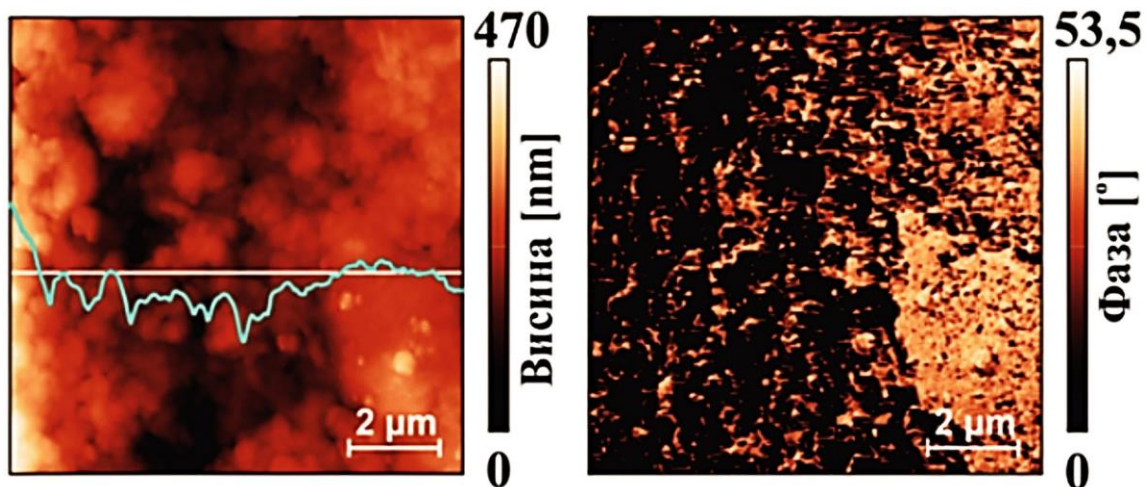
### 7.2.2. Микроскопија на бази атомских сила нанопрахова итријум - ванадата

Резултат AFM мерења приказан је на слици 24(а-в). Узорци YV (слика 24а) и YVC (слика 24б) поседују грануласту структуру, док је узорак YVS (слика 24в) изграђен од већински равних површина одвојених празнинама (рупама) дубине до неколико стотина нанометара.

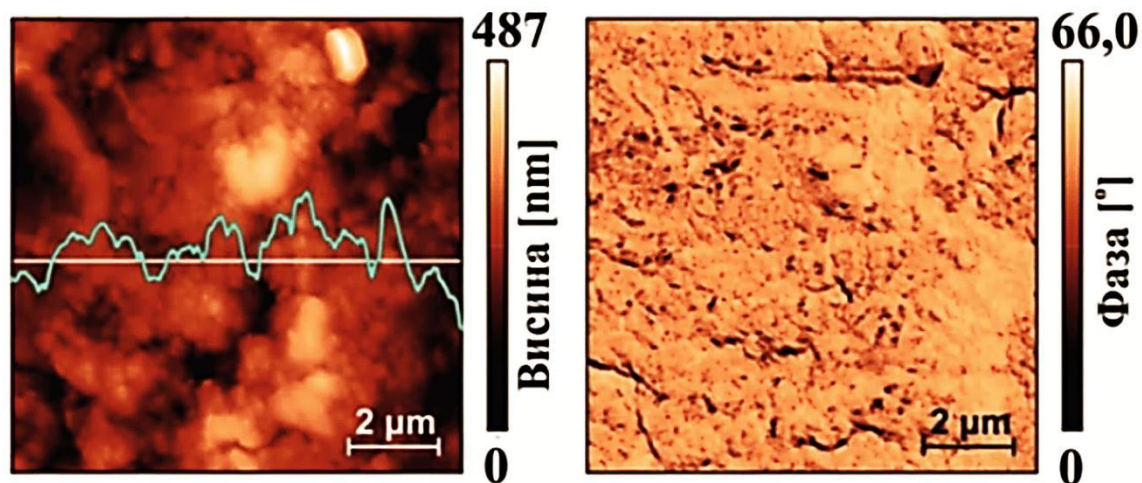
Латерална димензија равних површина је у просеку 3 – 4  $\mu m$ . Границе зрна и равних домена су видљиве у одговарајућим фазно контрастним сликама, чији велики контраст потиче од наглих промена у топографији на овим границама. Просечна величина зрна синтетисаних узорка се не може одредити AFM мерењима, како AFM игла није у могућности да продре довољно дубоко између зрна због њиховог густог паковања. Ово пак, не представља проблем за рендгенску дифракцију помоћу којих ће се одредити величина кристалита.

Параметри храпавости су 67,2 nm и 67,8 nm за узорке YV и YVC, тим редом, док узорак YVS има параметар храпавости 64,5 nm. Дакле, узорци припремљени реакцијом у чврстом раствору су нешто храпавији од узорка припремљеног методом сагоревања гела.

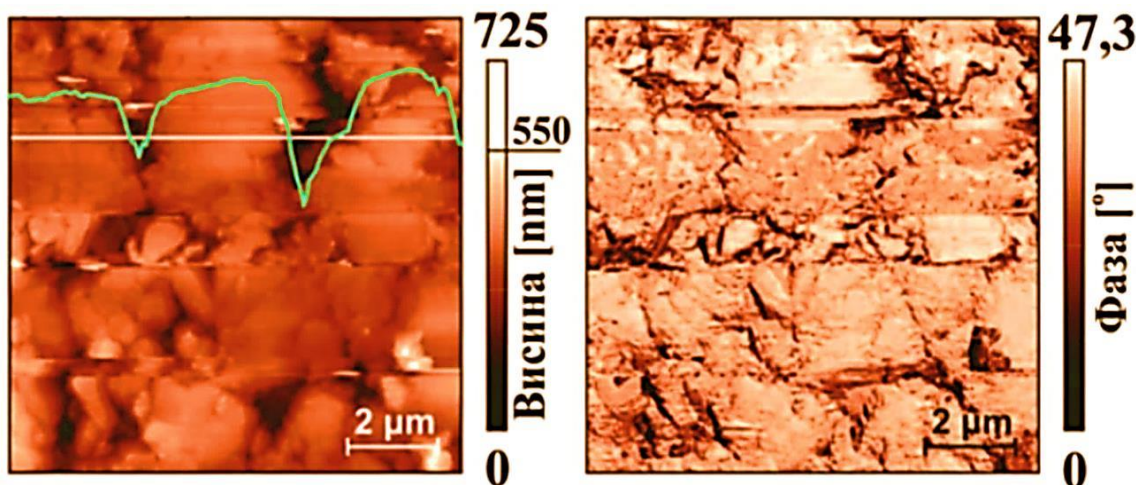




Слика 24а. AFM топографије и одговарајуће фазно контрадне фотографије за недопирани прах итријум – ванадата.



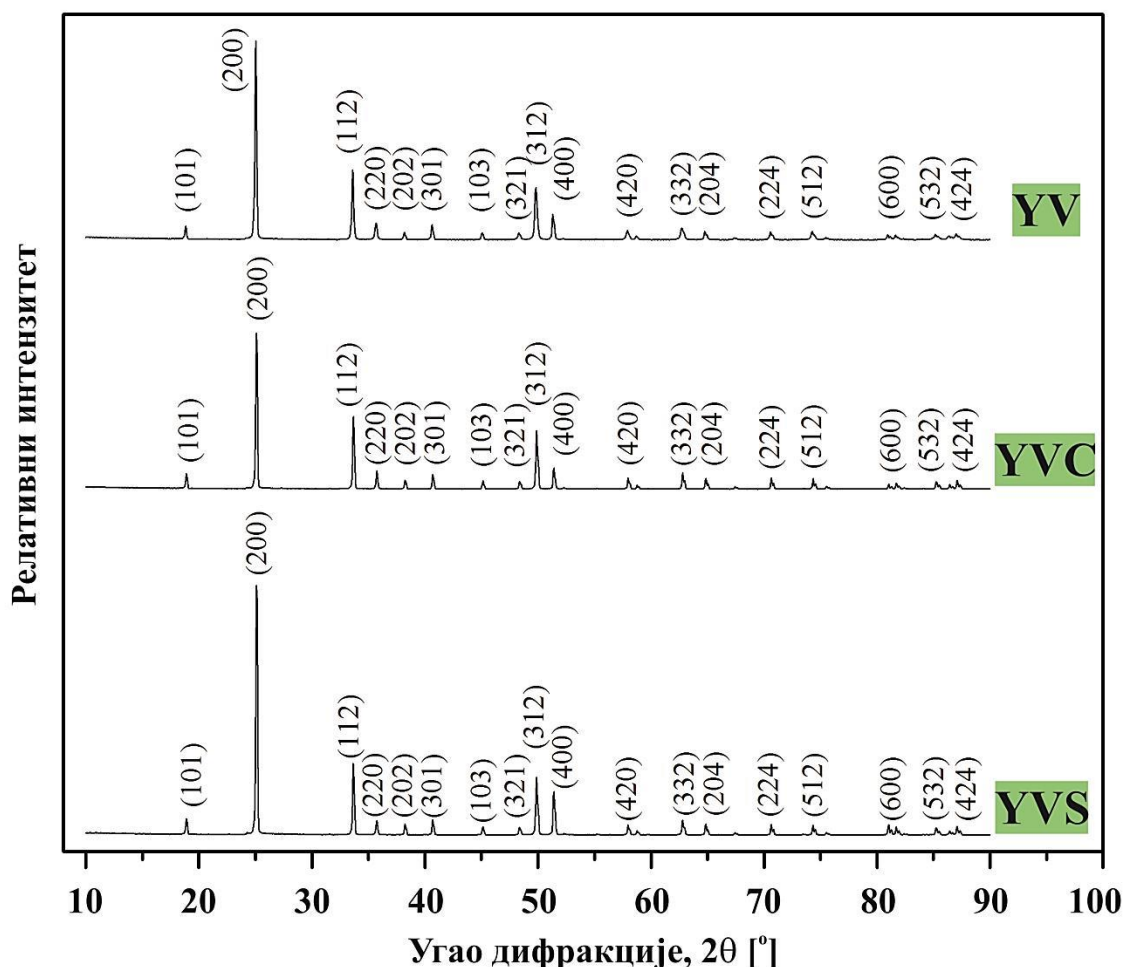
Слика 24б. AFM топографије и одговарајуће фазно контрадне фотографије за допирани прах итријум – ванадата припремљен реакцијом у чврстој фази.



Слика 24в. AFM топографије и одговарајуће фазно контрадне фотографије за допирани прах итријум – ванадата припремљен методом сагоревања гела.

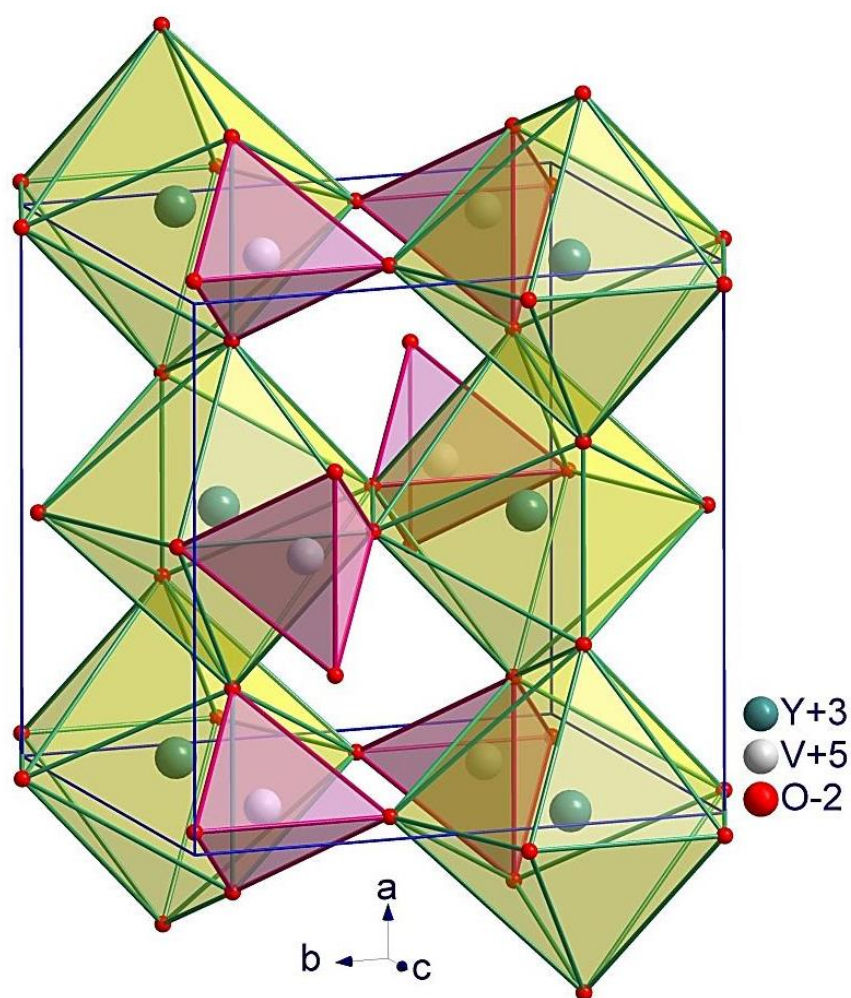
### 7.1.1. Рендгеноструктурна анализа нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$

Структуре синтетисаних узорка YV, YVC и YVS окарактерисане су и дифракцијом рендгенских зрака на праху, као што је приказано на [слици 25](#). Све добијене рефлексије су у добром слагању са теоријским дифрактограмом приказаним у JCPDS картици 17 – 0341. Сви узорци су искристалисали монофазно у површински центрираној тетрагоналној решетки у цирконатном типу структуре ([слика 26](#)). Дифрактограм на [слици 26](#) доказује да нема других рефлексија осим оних који припадају  $YVO_4$  типу структуре. Ово потврђује да се допирањем јоном еуропијума не мења структура почетног узорка. Ово је и очекивано, како је концентрација еуропијума 1%, а рендгеноструктурна анализа не региструје нечистоће изнад 5% молске концентрације. Величине кристалита су 52, 53 и 58 nm, за узорак YV, YVC и YVS, тим редом. Очекивано је било да узорак YV и YVC имају сличне величине кристалита, како су синтетисане истом методом. Овим је показано да се синтеза реакцијом у чврстој фази даје узорке мањих величина кристалита у поређењу са методом сагоревања гела.



**Слика 25.** Дифрактограми нанопрахова итријум – ванадата. Од горе ка доле: недопираног праха итријум – ванадата, допираног праха итријум – ванадата припремљеног методом сагоревања гела и допираног праха итријум – ванадата припремљеног реакцијом у чврстој фази.

$YVO_4$  кристалише тетрагонално у 141. просторној групи,  $I41/amd$ , у цирконатном структурном типу. У овом структурном типу, јони Y заузимају 4a кристалографску позицију са локалном симетријом  $4m\bar{2}$ , координата  $[[0, \frac{3}{4}, 1/8]]$ . Јони V заузимају кристалографско место 4b, са истом локалном симетријом, координата  $[[0, 1/4, 3/8]]$  док јони O заузимају кристалографско место 16h, са локалном симетријом, координата  $[[0, y, z]]$ . Ова структура припада Лауеовој класи  $4/mmm$ , где је оса четвртог реда јединствена оса симетрије. Као и структура ZnO, ова структура има изражену анизотропију физичких својстава. Јони ванадијума се налазе у тетрадарском окружењу кисеоника, док се око јона итријума налази кисеонична координациона сфера која се састоји од осам јона кисеоника који граде веома деформисане коцке. Тетрадарски координациони полиедри међусобно немају заједничких елемената, док са итријумовим координационим полиедрима деле заједничка темена. Итријумови координациони полиедри међусобно су повезани заједничким ивицама градећи тако мрежу у a,b – равни (слика 26).

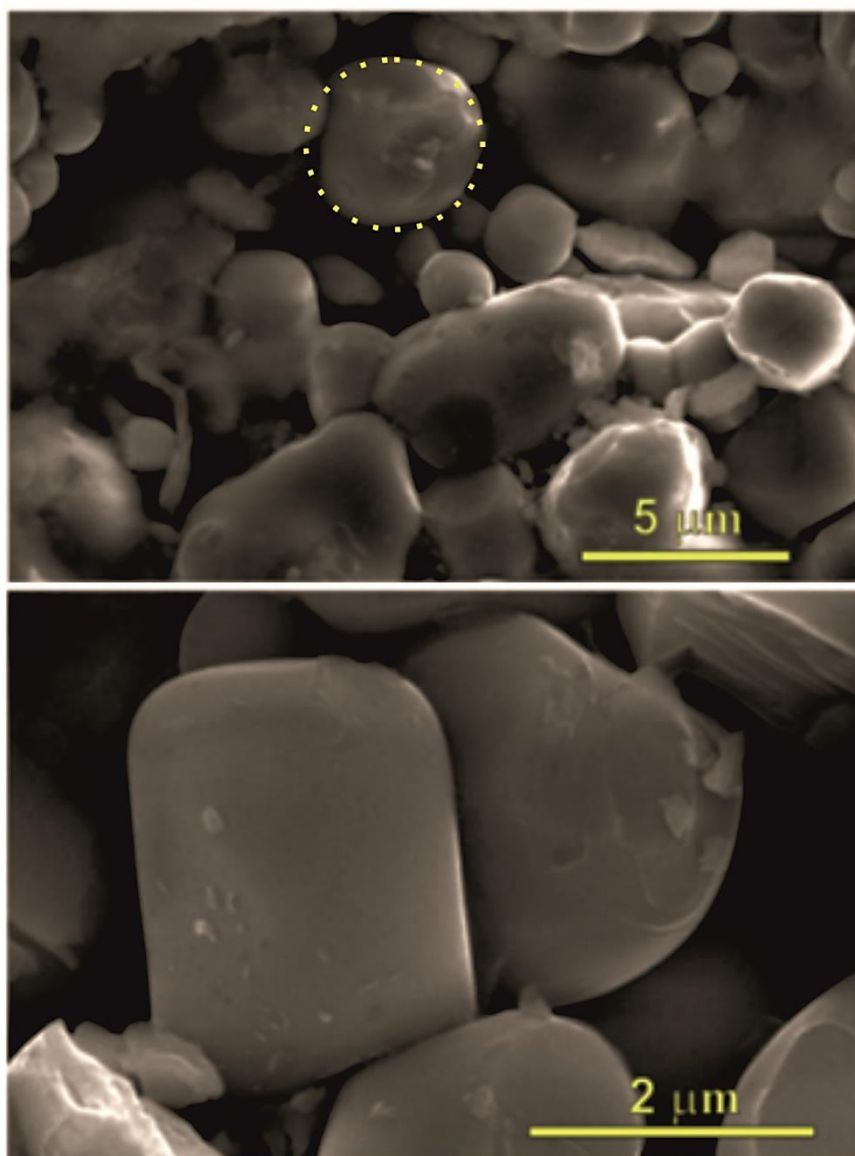


Слика 26. Кристална структура итријум – ванадата.



### 7.2.3. Високорезолутивна скенирајућа електронска микроскопија (FESEM) нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$

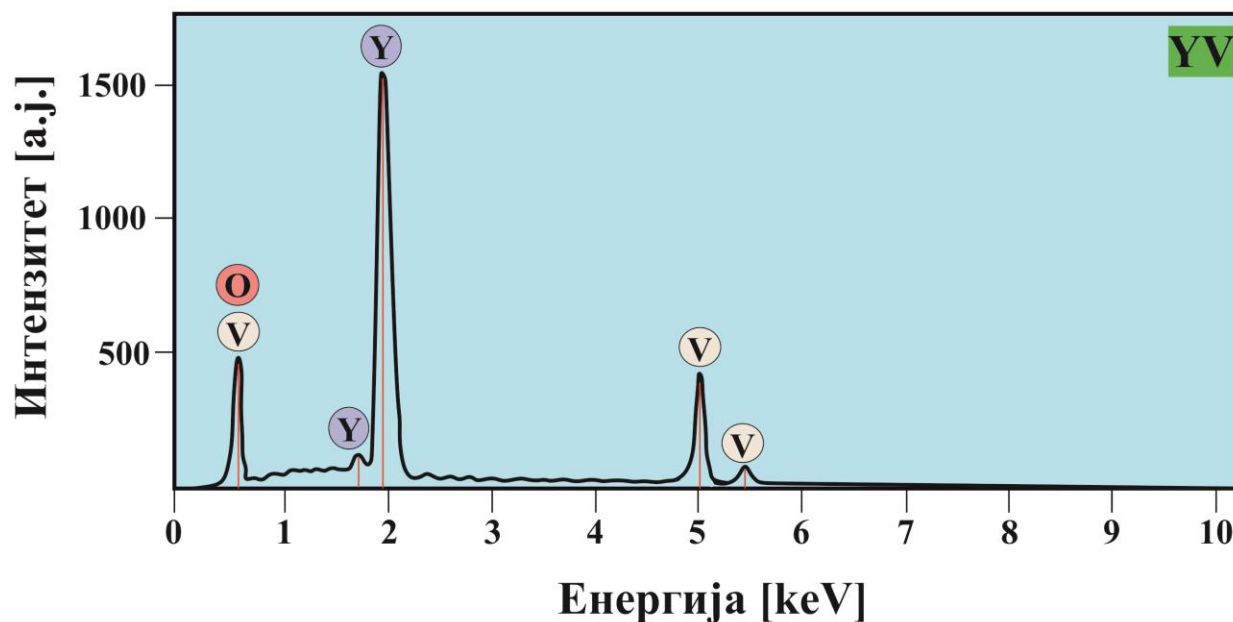
Површинска морфологија припремљених узорака је испитивана високорезолутивном скенирајућом електронском микроскопијом. Резултати су приказани на сликама 27-29(а-б). На слици 27а приказане су FESEM фотографије различитог увећања недопираног праха итријум – ванадата. Величина честица је око 2  $\mu m$ . Ова величина је знатно већа од оне добијене дифракцијом зрака на праху итријум – ванадата. Разлог овоме је тенденција честица да агломеришу. Честице су приближно сферног облика, јасно одвојених зрна, а узорак је генерално добро кристалиничан.



Слика 27а. FESEM фотографије недопираног узорка праха итријум – ванадата.



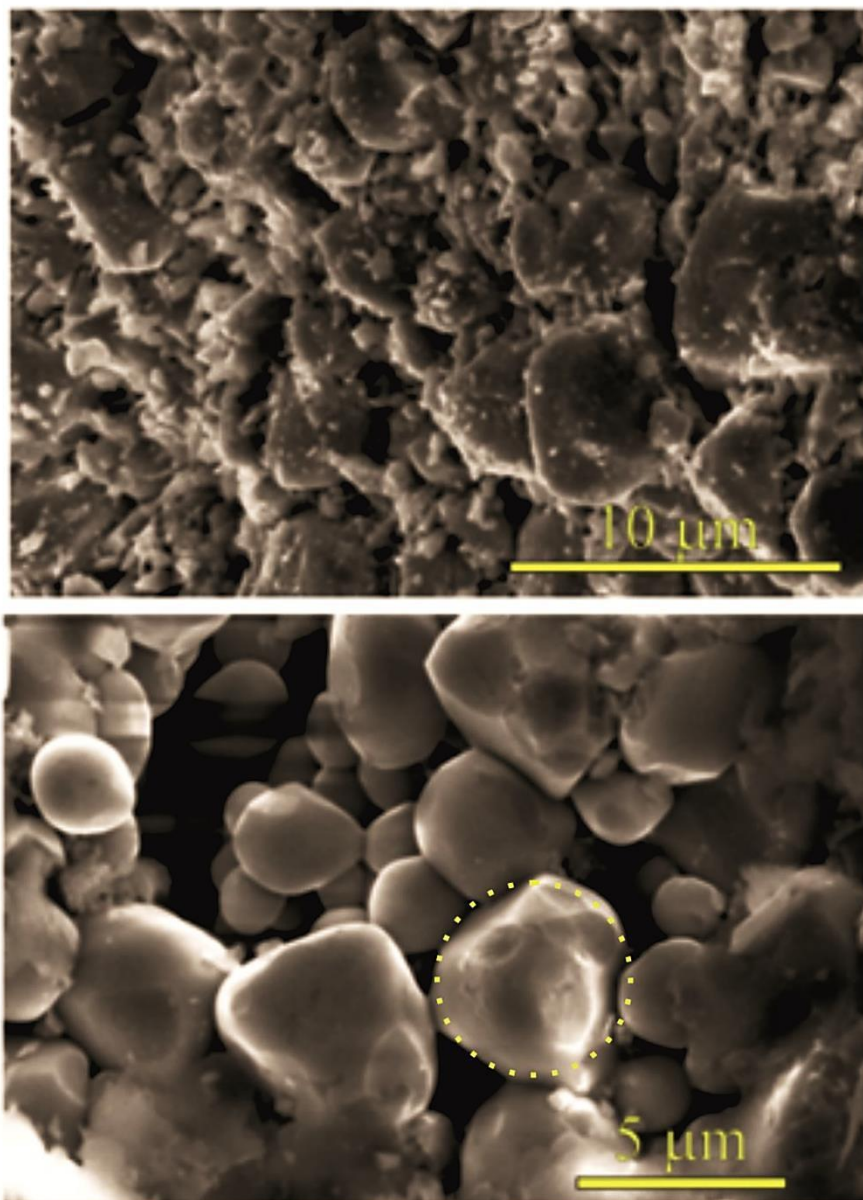
На слици 276 је приказана EDX анализа недопираног праха итријум – ванадата, чије су фотографије приказане на слици 27а. EDX спектар потврђује добро синтетисан узорак, у коме се налазе искључиво јони итријума, ванадијума и кисеоника.



Слика 276. EDX анализа недопираног праха итријум – ванадата.

На слици 28а су приказане FESEM фотографије за узорак нанопраха итријум – ванадата допираног еуропијумом, припремљеног реакцијом у чврстој фази. Честице су искристалисале претежно сферно, величине око 3  $\mu\text{m}$ . Такође, као и у претходном случају, честице имају тенденцију да агломеришу, па је то разлог разлике у величини кристалита добијене овом методом и методом дифракције на праху. Зрна су јасно одвојена, видљивих ивица, а узорак добро кристалиничан.

С обзиром да је недопирани прах итријум – ванадата припремљен реакцијом у чврстој фази, морфологија тог узорка слична је морфологији честица узорка YVC. Стога, кристалиничност оба узорка је слична. Класична керамичка метода, као што је и речено у одељку 6.3. пружа могућност за добијање добро кристалиничних узорака. Недопирани узорак нанопараха итријум – ванадата има нешто мање величине кристалита од допираног нанопраха итријум – ванадата припремљеног истим методом из јасних разлога – уградње еуропијумових јона у кристалну решетку итријум – ванадата. Ово, као што је и очекивано, не нарушава целокупну симетрију структуре, што је и приказано у одељку 7.3.3.

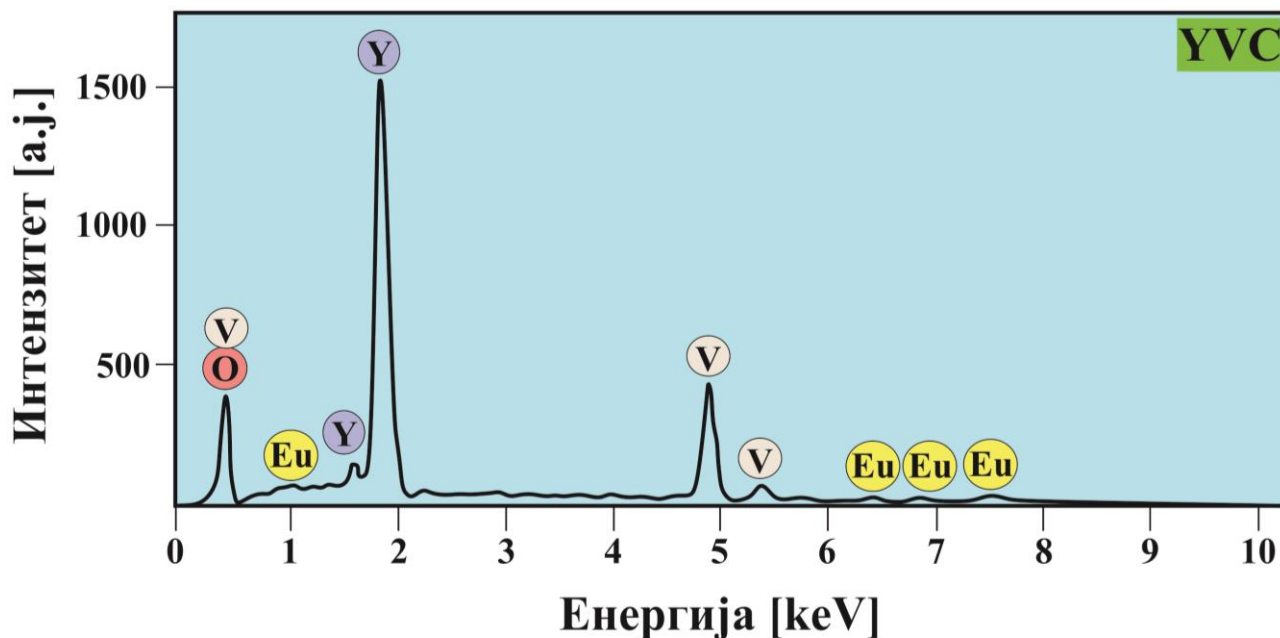


Слика 28а. FESEM фотографије допираног узорка праха итријум – ванадата припремљеног реакцијом у чврстом раствору.

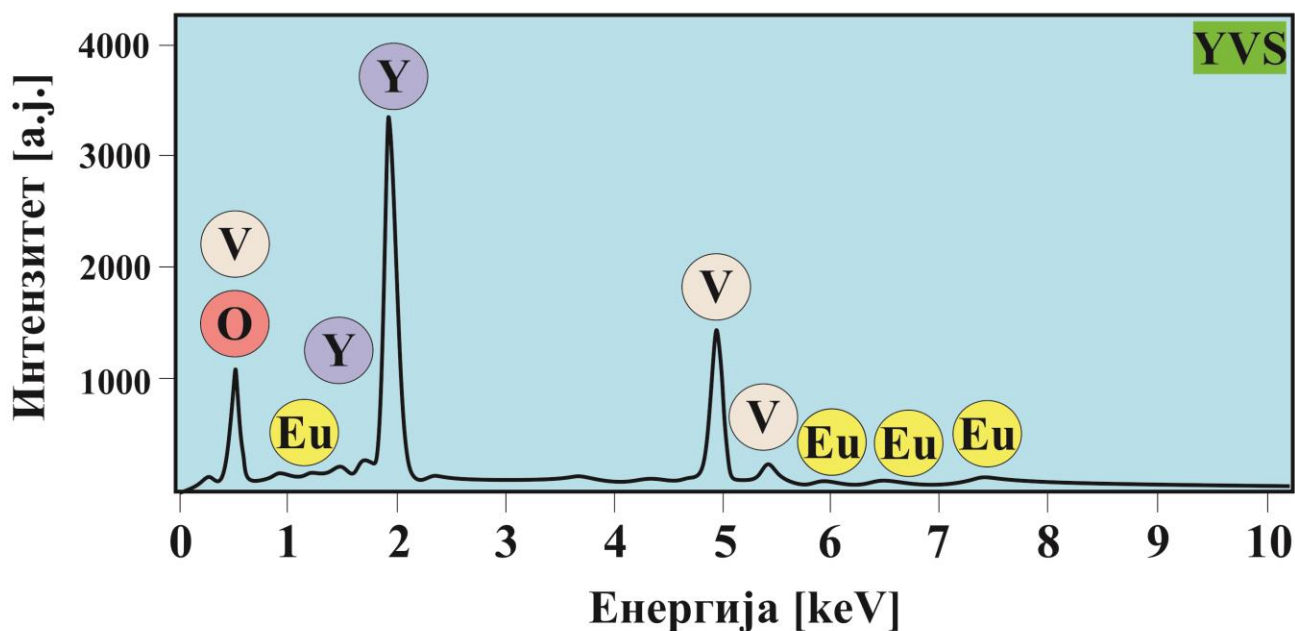
На слици 28б је приказана EDX анализа нанопраха итријум – ванадата допираног јонима еуропијума, припремљеног реакцијом у чврстом раствору. EDX спектар потврђује добро синтетисан узорак, у коме се нааза искључиво јони итријума, ванадијума, кисеоника и еуропијума.

На слици 29а су приказане FESEM фотографије различитог увећања, праха итријум – ванадата допираног јонима еуропијума, припремљеног методом сагоревања гела. Величина честица је око 3 μm.

Методом сагоревања гела добијају се нешто веће честице него реакцијом у чврстом раствору. Као и у претходна два случаја, и ови узорци агломеришу. За разлику од узорака припремљених реакцијом у чврстом раствору, структура овог узорка је мање кристалинична (како се жаргонски каже, облачаста, енг. *cloudly – like*).

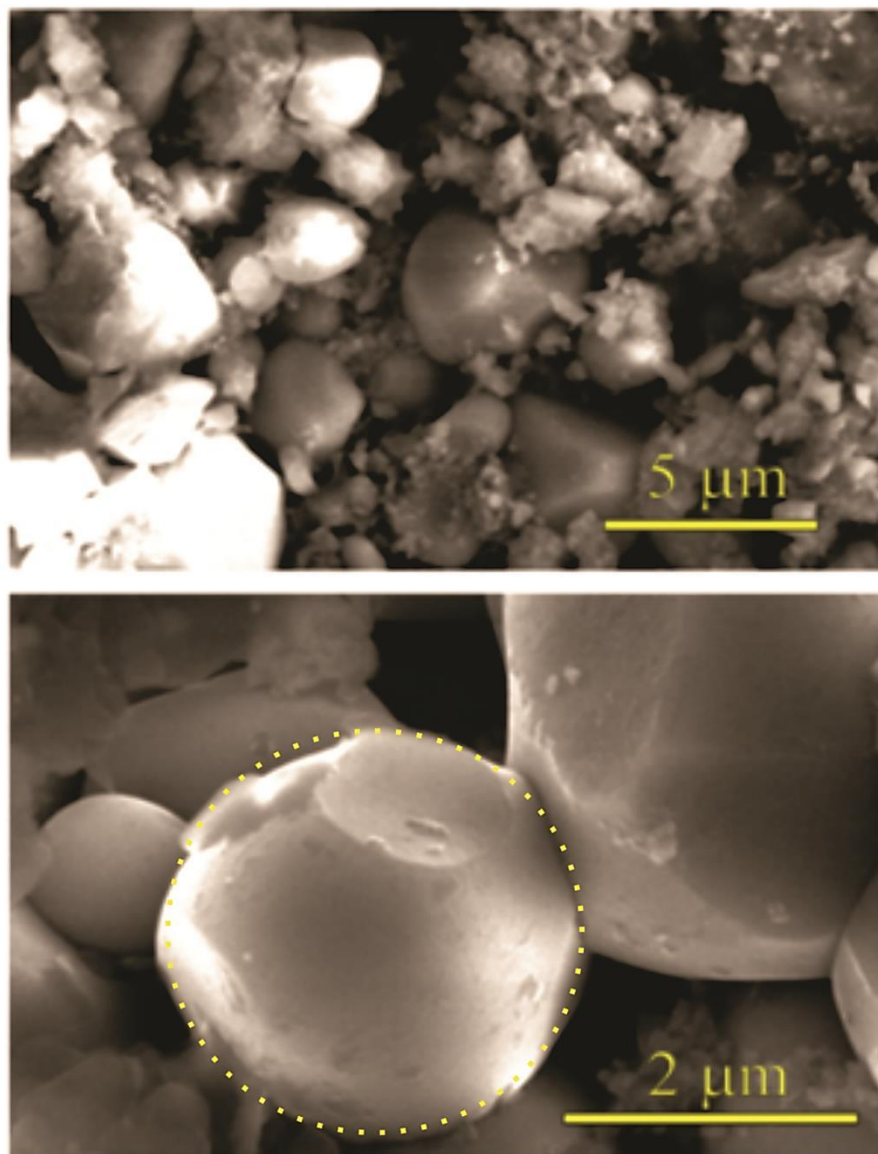


Слика 286. EDX анализа допираног праха итријум – ванадата припремљен реакцијом у чврстој фази.



Слика 296. EDX анализа допираног праха итријум – ванадата припремљен методом сагоревања гела.

На слици 29б је приказана EDX анализа нанопраха итријум – ванадата допираног јонима еуропијума, припремљеног методом сагоревања гела. EDX спектар потврђује добро синтетисан узорак, у коме се налазе искључиво јони итријума, ванадијума, кисеоника и еуропијума.

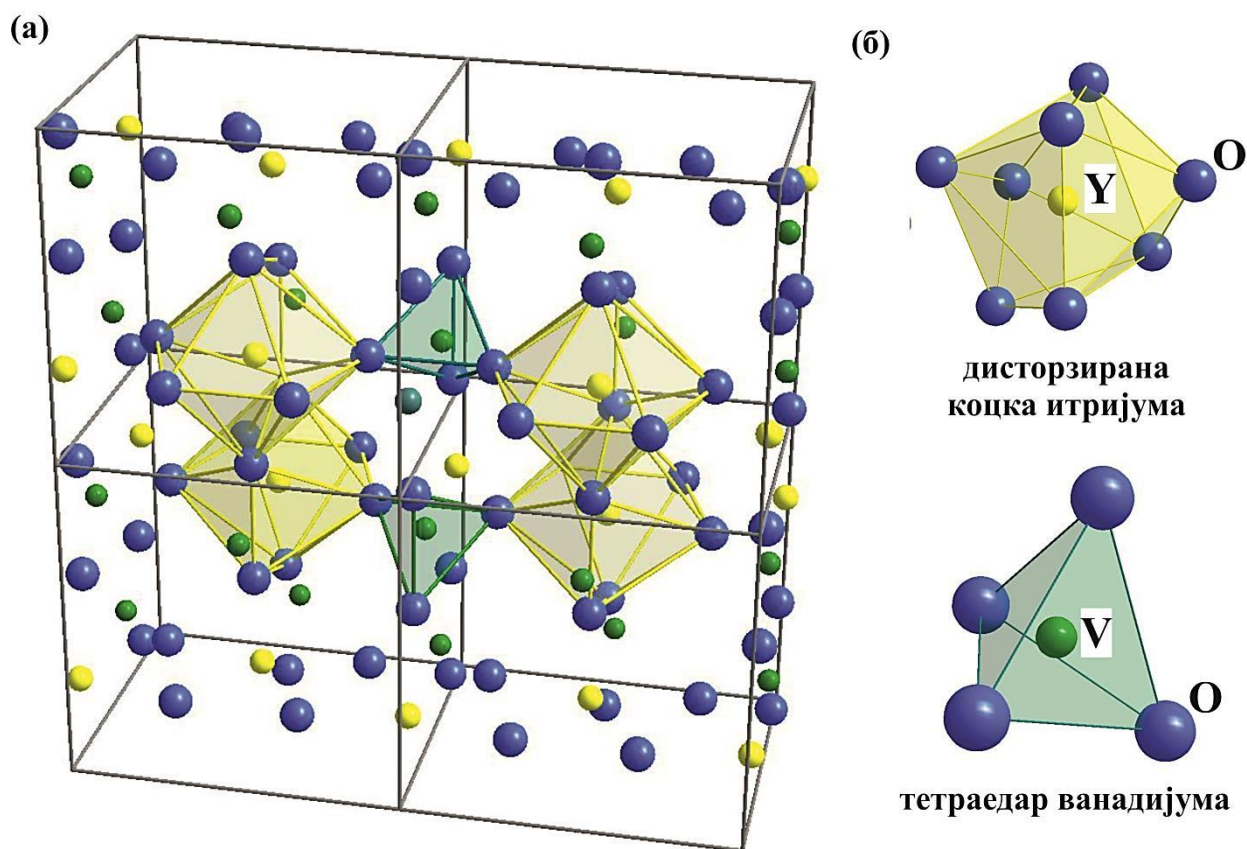


Слика 29а. FESEM фотографије допираног узорка праха итријум – ванадата припремљеног методом сагоревања гела.



### 7.2.4. Раманова спектроскопија и квази – изотопски ефекат нанопрахова $YVO_4$ и $YVO_4:Eu^{3+}$

Примитивна ћелија  $YVO_4$  се састоји од 12 атома (слика 30), где су приказане 4 примитивне ћелије), која подржава 36 мода вибрације, од којих су 12 рамански активни и могу се поделити на спољашње и унутрашње. Спољашњи модови потичу од транслација  $(VO_4)^{3-}$  и  $R^{3+}$  јона и либрационих мода целокупног  $(VO_4)^{3-}$  тетраедра, док унутрашњи модови потичу од вибрационих мода кисеоника унутар тетраедарних група  $(VO_4)^{3-}$  [179-180]. Седам од дванаест рамански активних мода су унутрашњи и обележени су са –  $2A_{1g}$ ,  $2B_{1g}$ ,  $1B_{2g}$ ,  $2E_g$ , а четири су познати као спољашњи модови -  $2B_{1g}$ ,  $2E_g$ .



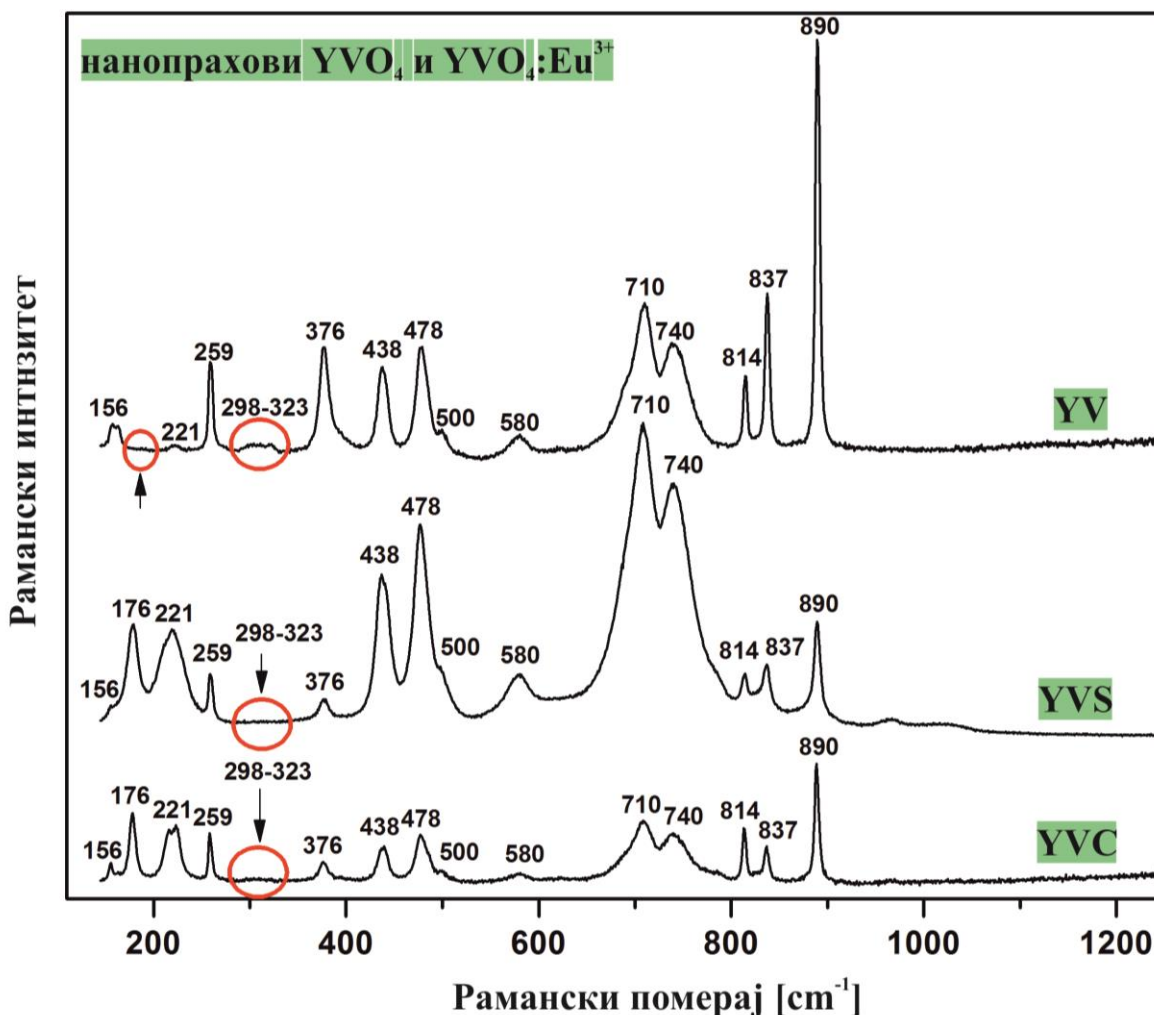
Слика 30. Четири спојене примитивне ћелије итријум – ванадата. Са десне стране приказана су кисеонична окружења катјона, итријума и ванадијума.

Слика 31 приказује неполаризовани рамански спектар добијен за три узорка итријум - ванадата. Асигнације мода приказане су у табели 2. Већина рамански активних мода потиче од  $YVO_4$  структуре, спољашњих и унутрашњих вибрација, а неколико мода настају или су појачани допирањем еуропијумовим јонима. У структури  $YVO_4:Eu^{3+}$ , јон еуропијума се може сматрати нечистоћом где се јон итријума замењује јоном нечистоће, еуропијумом. Мод нечистоће може настати због комплексног механизма електрон – фонон интеракције [182] или једноставно због

разлике у масама измењених јона (квази – изотопски ефекат, одељак 6.2) [183]. У делу дисертације 7.1, код нанопраха гадолинијум – цирконата показана је електрон – фонон интеракција која проузрокује промене у вибрационом спектру, а у овом случају, промена, односно мод нечистоће, настаје једноставно због разлике у масама измењених јона.

Као што је детаљније објашњено у одељку 5.2. за ову анализу апроксимација је да константа силе приликом измене два јона остаје непромењена. Константа силе дата је једначином (5.2). Из једначина (5.4) и (5.5) је јасно да је осцилаторна фреквенција пропорционална константи силе и обрнуто пропорционална маси јона. Ово значи, да ако нема промене у константи силе, промена вибрационе (осцилаторне) фреквенције зависи само од масе посматраних молекула (јона). Користећи једначине (5.7) и (5.8) добија се вредност фреквенције помереног мода који се појављује када се деси измена лакшег јона тежим.

Мод на  $176\text{ cm}^{-1}$  са слике 31 појављује се када се јоном еуропијума допира почетна структура итријум – ванадата. Ово се објашњава горе поменутих разматрањем и рачуном користећи једначине (5.4 – 5.8). Ове једначине потврђују померање мода са  $221\text{ cm}^{-1}$  на  $176\text{ cm}^{-1}$  у опсегу грешке, уз знатно повећање интензитета. Ово се дешава због интеракције мода на  $221\text{ cm}^{-1}$  и  $176\text{ cm}^{-1}$ , што је такође последица допирања еуропијумовим јонима. Такође, на слици 31 се види још један, широки мод у опсегу  $298 – 323\text{ cm}^{-1}$  који нестаје након допирања еуропијумом.



Слика 31. Рамански спектри три узорка нанопраха итријум – ванадата.

Табела 2. Асигнације вибрационих модова нанопраха итријум – ванадата.

Вибрациони мод [cm <sup>-1</sup> ]	Асигнација
156	<b>V<sub>1g</sub></b> ; <u>спољашња вибрација</u> ; вибрасциони модови атома кисеоника унутар (VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> тетраедара; [179,180]
176	вибрација изазвана допирањем јонима Eu <sup>3+</sup> ;
221	појачана вибрација допирањем јонима Eu <sup>3+</sup> ;
259	<b>V<sub>2g</sub></b> ; <u>спољашња вибрација</u> ; симетрична истежућа вибрација у (VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> тетраедру; [179,180]
376	<b>A<sub>1g</sub></b> ; <u>унутрашњи мод</u> ; симетрична деформишућа вибрација у (VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> тетраедру; [179,180]
438	<u>унутрашња вибрација</u> ; појачана код YVS, а ослабљена у YVC;
478	<b>V<sub>1g</sub></b> ; <u>унутрашња вибрација</u> ; антисиметрична истежућа вибрација у (VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> тетраедру [179,180]
500	<b>V<sub>1g</sub></b> ; <u>унутрашња вибрација</u> ;
580	<u>унутрашње вибрације</u> ; појачане или ослабљене допирањем, у
710	зависности од метода синтезе
740	<u>појачане код YVS</u> , а ослабљене у YVC;
814	<b>V<sub>1g</sub></b> ; <u>унутрашња вибрација</u> ;
837	<b>E<sub>g</sub></b> ; <u>унутрашња вибрација</u> ; антисиметрична истежућа деформациона вибрација у (VO <sub>4</sub> ) <sup>3-</sup> тетраедру;
890	<b>A<sub>1g</sub></b> ; <u>унутрашња вибрација</u> ;

**Разматрање интензитета раманских модова под утицајем допирања еуропијумовим јонима**

Рамански спектри испитиваних допираних узорача показују да модови истог типа симетрије имају тенденцију да смање или повећају свој интензитет. Тако, модови симетрије A<sub>1g</sub> на 890 cm<sup>-1</sup> и 376 cm<sup>-1</sup> оба показују смањење у интензитету након допирања еуропијумовим јонима. Исто се дешава и са модовима симетрије B<sub>1g</sub> и B<sub>2g</sub>, на 159, 259 и 814 cm<sup>-1</sup>, који показују знатно смањење у интензитету након допирања. A<sub>1g</sub> модови су унутрашњи и представљају симетричне деформишуће вибрације у (VO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> тетраедрима; B<sub>1g</sub> и B<sub>2g</sub> су антисиметричне и симетричне истежуће вибрације у (VO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup>; E<sub>g</sub> је антисиметрични истежућидеформациони мод у (VO<sub>4</sub>)<sup>3-</sup> тетраедру. Иредуцибилне репрезентације А и В су једнодимензионе, а E<sub>g</sub> је дводимензиона.



Модови на 438, 580, 710 и 740  $\text{cm}^{-1}$  до сада нису асигнирани у литератури. Претпоставка је, пратећи досадашњу анализу, да они потичу од вибрација  $(VO_4)^{3-}$  тетраедара и појачавају се или слабе у зависности од типа синтезе. Ови модови се појачавају када су узорци припремљени реакцијом у чврстом раствору, а нешто ослабљени када се узорци припремају методом сагоревања гела. Модови узорка YVS, припремљеним методом сагоревања гела су нешто шири у поређењу са узорцима YV и YVS, што се објашњава бољом кристаличношћу узорака YV и YVS. Ово свакако нема утицаја на квази – изотопски ефекат и померање модова проузрокованих изменом јона допанта и јона кристалне решетке почетног материјала,  $YVO_4$ .

## 7.2. Танки филмови кадмијум – телурида, CdTe

Полупроводници из II – VI групе, а нарочито танки филмови, постали су веома популарни због својих примена у бројним електронским и оптоелектронским уређајима. Због приступачне цене, танки филмови данас имају велику улогу, како у фундаменталним истраживањима, тако и технологији и индустрији.

Интересовање за танке филмове кадмијум – телурида нарочито је оправдано, како овај материјал игра важну улогу у растућим применама у интегрисаној оптици, оптоелектроници [184], као и у уређајима за конверзију соларне енергије [185]. Такође, једноставност фабрикации филмова и приступачна цена чине овај материјал веома траженим међу полупроводницима II – VI групе.

С обзиром на велику популарност танких филмова кадмијум – телурида, развијене су многе технике његове синтезе, попут епитаксије молекуларног снопа [186], пулсне ласерске депозиције [187], сукцесивне јонске ласерске адсорпције [188], металне органске хемијске депозиције паре [189], високовакуумског напаравања [190] и многих других. Метода високовакуумског напаравања показује бројне предности у односу на остале: минимализација нечистоћа пропорционалних на растући слој филма, смањена шанса за оксидацију, као и пожељан смер пропагације (дешаван се од извора ка супстрату) [191]. Такође, ова метода је брза, не захтева велику количину сировог материјала и приступачне је цене [192]. Све ово чини методу високовакуумског напаравања погодним методом и разлог је што је он изабран за синтезу танких филмова кадмијум – телурида у овој дисертацији.

У случају кристала релативно малих димензија, попут овог који је синтетисан у овом делу дисертације, у фреквенцијском опсегу између лонгитудиналне фреквенције дубине фазе кристала ( $\omega_{LO}$ ) и трансверзалне оптичке фреквенције фонона ( $\omega_{TO}$ ), појављује се нови мод по називом површински фонон [193,194]. Познато је да у случају реалног кристала, када су његове димензије релативно мале, површински модови и други ефекти димензије ће бити придодати нормалним модовима бесконачне решетке. Међутим, када се кристал смањи на екстремно мале димензије, једино шта преостаје су модови површинског фонона [193-195].

Електрон – фонон интеракције играју важну улогу у оваквим материјалима [196]. У претходним радовима наше групе регистрована је интеракција плазмона (колективне ексцитације електрона)

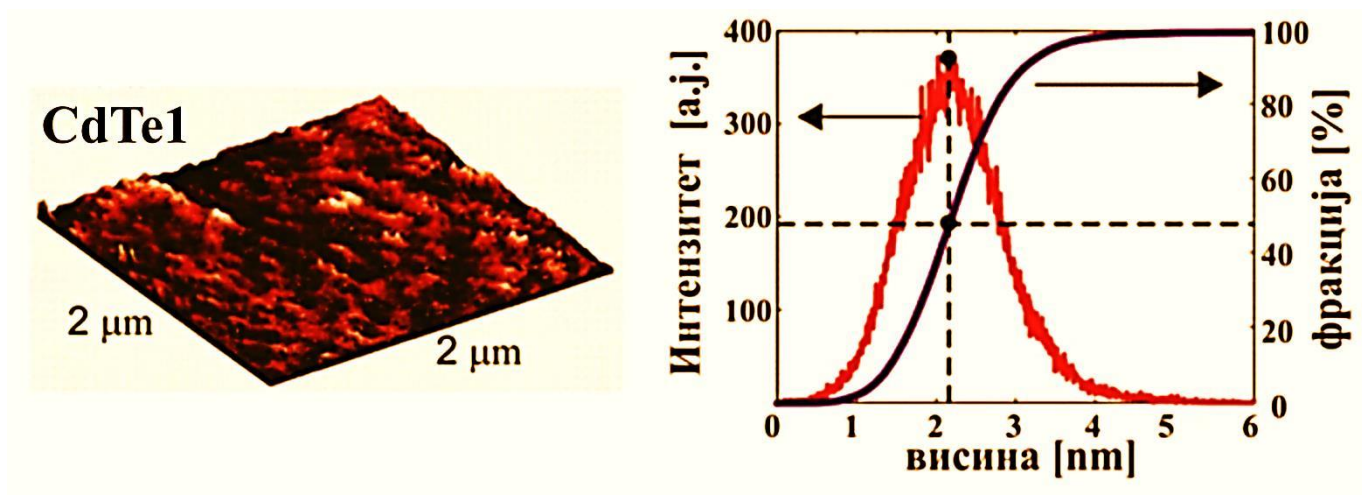
и LO фонона у различитим системима [197-200]. Поред тога, проучавани су утицаји пригушења на присуство интеракције [201], потом интеракције плазмона и различитих фонона [202,203], као и интеракција плазмона и модова нечистоћа локалних фонона [204-206].

### 7.2.1. Припрема узорка танких филмова CdTe

Монокристал кадмијум – телурида нарастан је Брицмановом техником. Различите дебљине танких филмова депозитоване су методом високовакуумског напаравања из термоотпорног лончића од кварцног стакла на стаклене супstrate, користећи високовакуумски напаравач. Филмови су нарастани при притиску од 106 Pa. При напаравању коришћен је ротирајући диск на који је намештен супстрат у циљу потпуно хомогеног nanoшења филма. Удаљеност између извора топлоте и супстрата је 21 cm, како би се избегао било какав проток топлоте од извора ка супстрату.

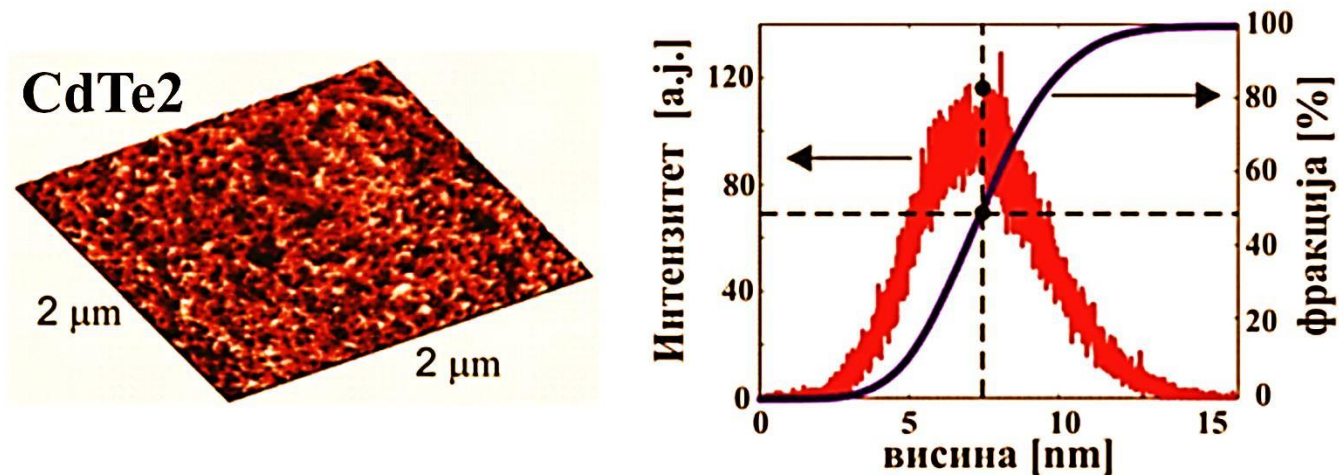
### 7.2.2. Микроскопија на бази атомских сила танких филмова CdTe

Тродимензионе топографске репрезентације сва четири узорка су приказане на левој страни слике 32 (а – г). Као што се може приметити, површине узорка су прилично равне, али се и даље састоје од светлих избочина (протрузија) и тамних рупа (које представљају ваздух), што резултира у ниској храпавости узорка, од свега неколико нанометара.

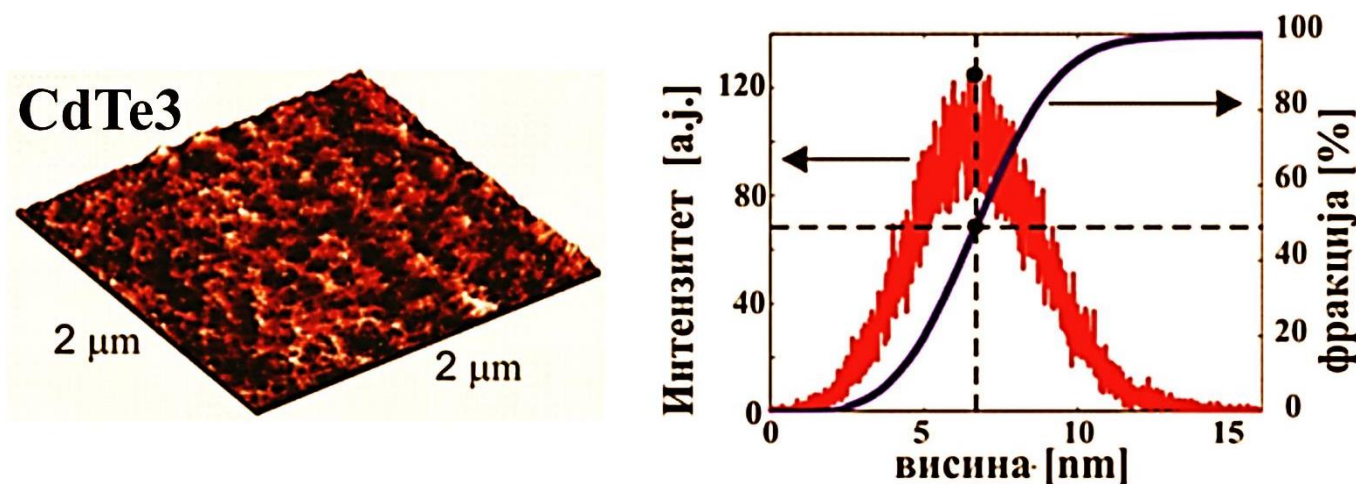


Слика 32а. АФМ топографије анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe1 (лево) и одговарајуће процентне криве расподеле висине у узорку CdTe1 (десно).

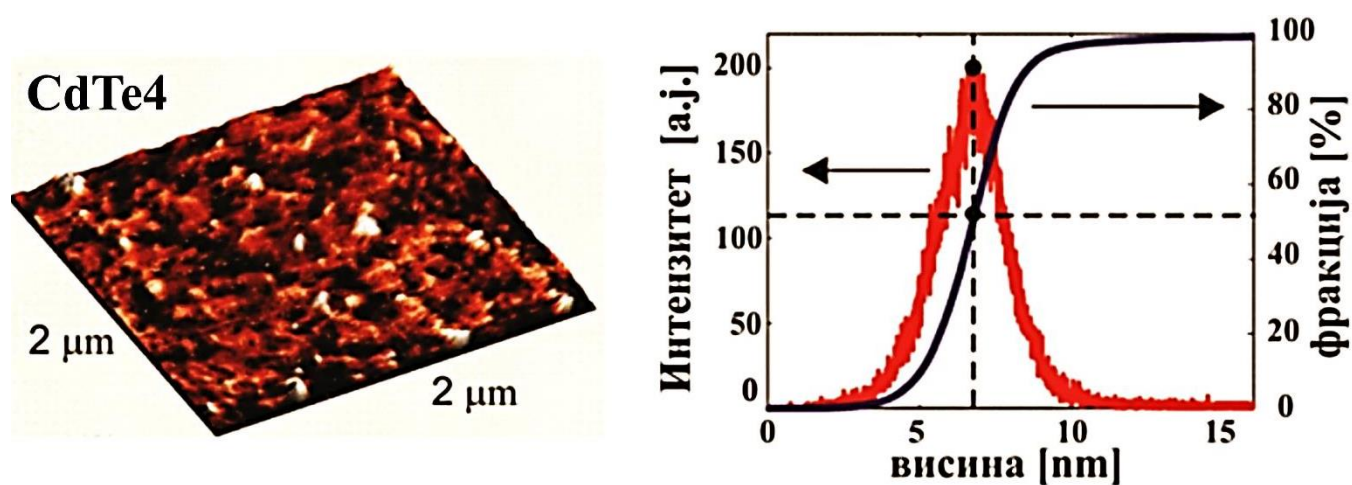
Како би се анализирао однос ове две топографске особине, статистичком анализом израчунати су хистограми и процентне криве расподеле висине у узорку. Резултати су приказани на десној страни слике 32 (а – г). Они показују да се пикови на хистограмима налазе у средини крива процентних расподела висине. Стога, из тих кривих се може закључити да је однос светлих избочина и тамних рупа сличан, око 50%. Ово је заправо фактор попуњености узорка.



Слика 32б. АФМ топографије анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe2 (лево) и одговарајуће процентне криве раподеле висине у узорку CdTe2 (десно).



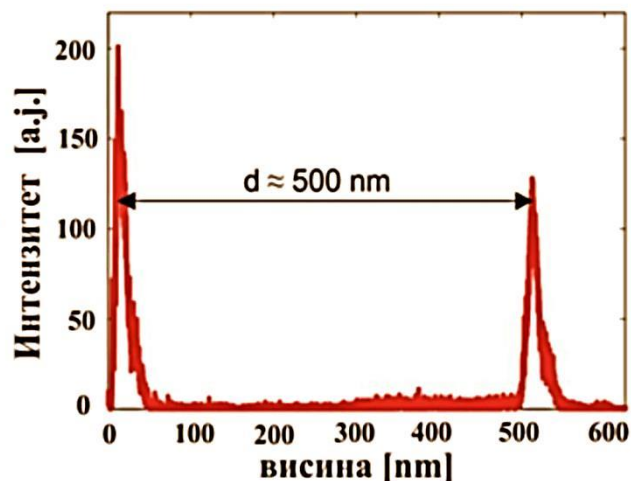
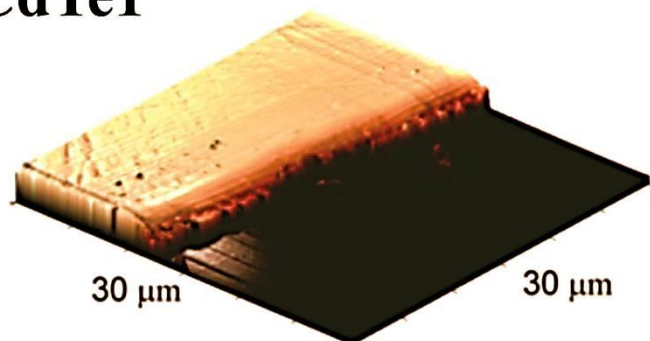
Слика 32в. АФМ топографије анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe2 (лево) и одговарајуће процентне криве раподеле висине у узорку CdTe3 (десно).



Слика 32г. АФМ топографије анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe4 (лево) и одговарајуће процентне криве раподеле висине у узорку CdTe4 (десно).

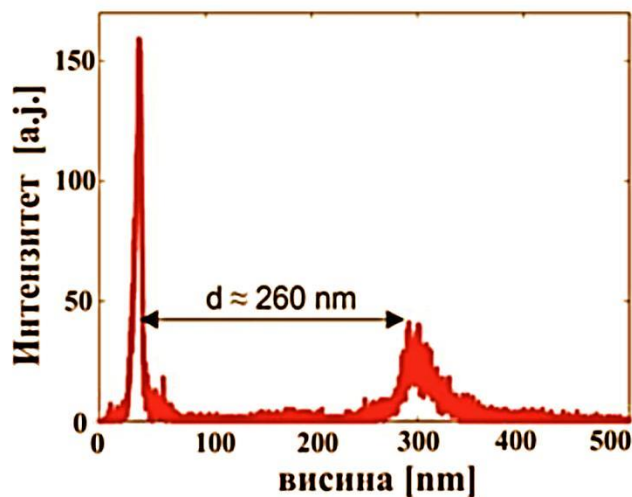
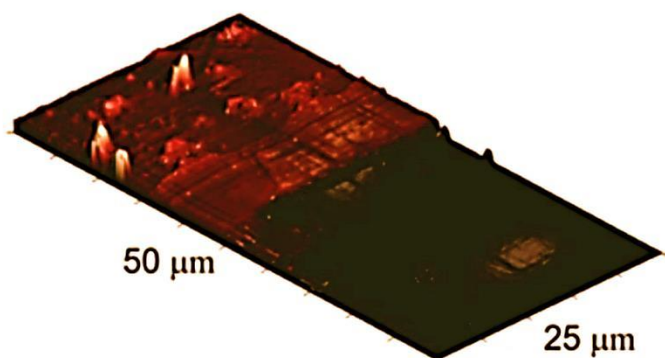
Да би се одредила дебљина испитиваних филмова, њихове вертикално засечене ивице мерене су АФМ техником. 3Д АФМ топографије ивица приказане су на десној страни *слике 33* (а – г). Филм је приказан светлијом, а супстрат тамнијом бојом. На основу АФМ слика, израчуната је дистрибуција висине и приказана на левој страни *слике 33*(а – г).

### CdTe1



**Слика 33а.** АФМ топографије ивица анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe1 (лево) и одговарајући график који показује висину филма (десно).

### CdTe2

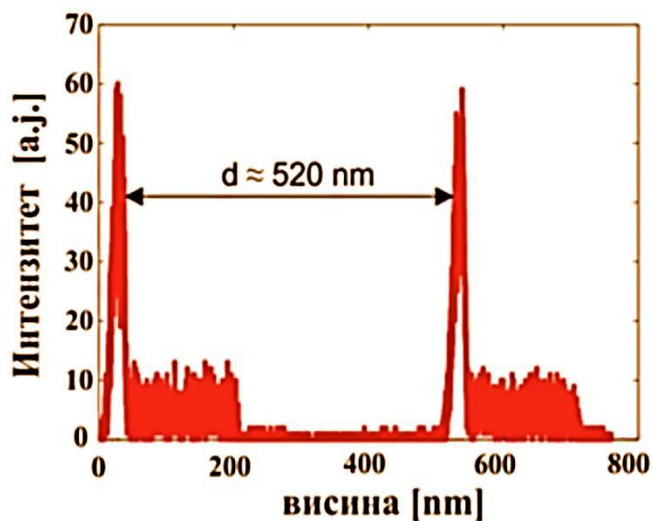
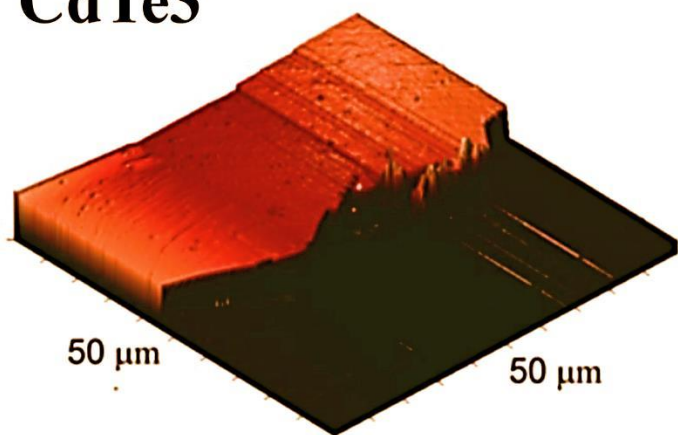


**Слика 33б.** АФМ топографије ивица анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe1 (лево) и одговарајући график који показује висину филма (десно).



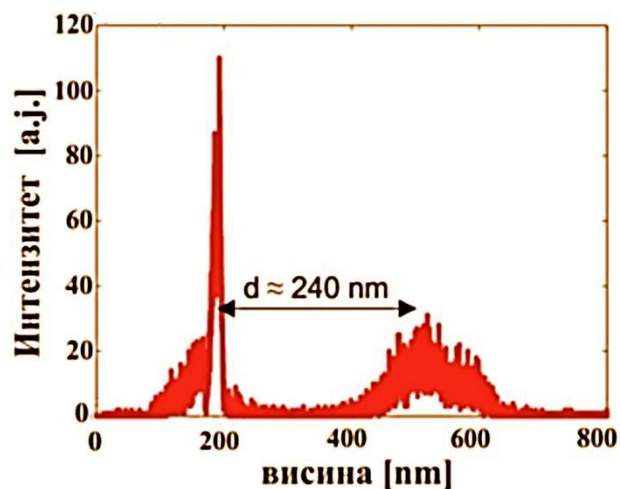
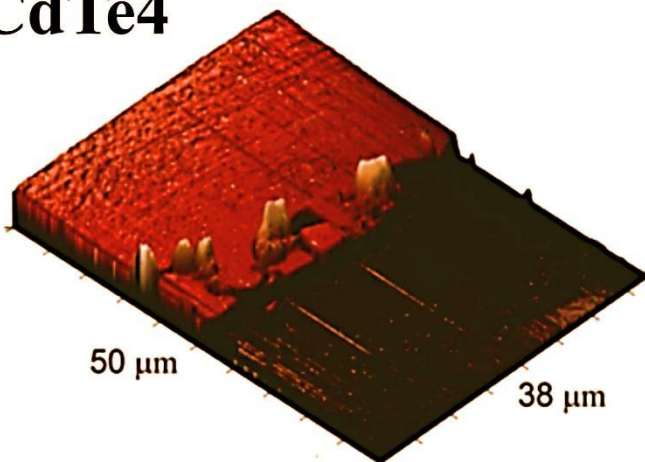
На свим графицима постоје два карактеристична пика: нижи представља супстрат, а виши представља филм. Стога, висина филма може бити приближно израчуната као разлика између та два пика. Процењене дебљине филма су дате на левој страни слике 33(а – г). Најрепрезентативнији пример за одређивање дебљине је узорак CdTe1, који је приказан на слици 33а, због своје равне површине, као што се може видети на слици 32а.

### CdTe3



Слика 33в. АФМ топографије ивица анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe3 (лево) и одговарајући график који показује висину филма (десно).

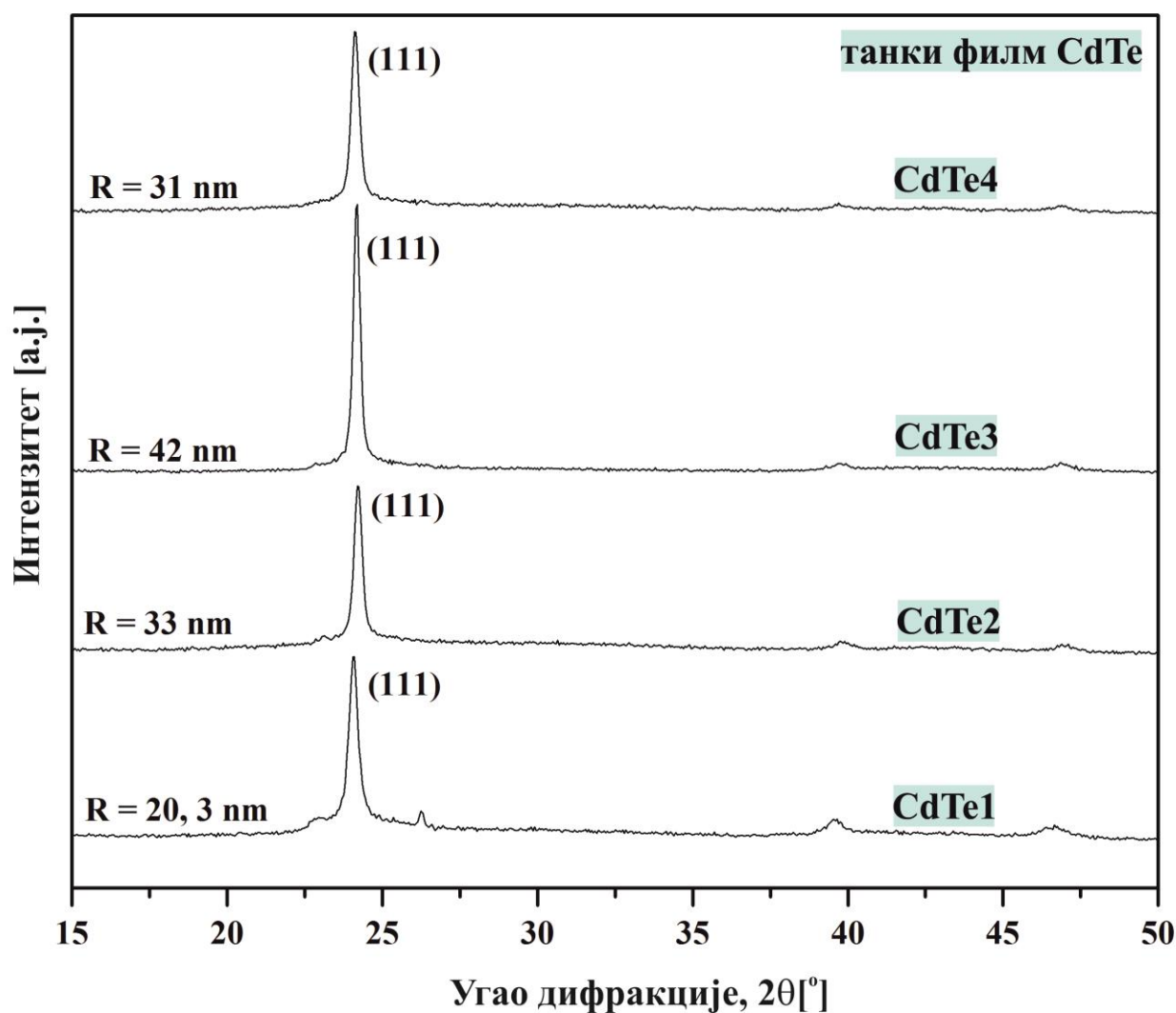
### CdTe4



Слика 33г. АФМ топографије ивица анализираних филмова кадмијум – телурида, узорка CdTe4 (лево) и одговарајући график који показује висину филма (десно).

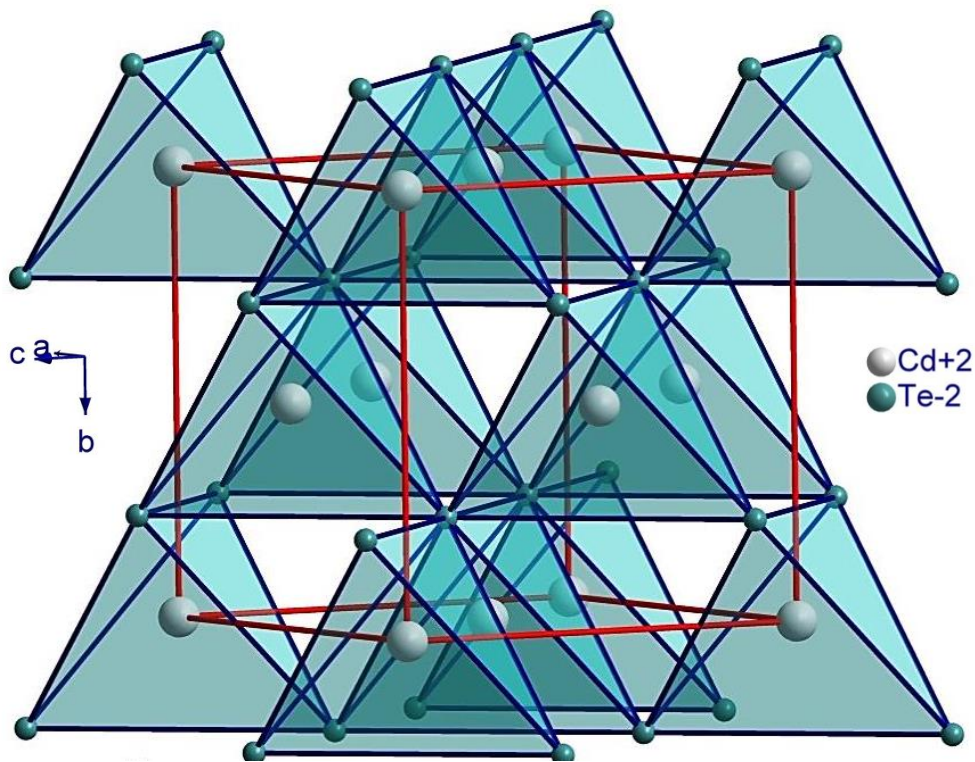
### 7.2.3. Дифракција X – зрака на танким филмовима CdTe

Структуре четири синтетисана филма кадмијум – телурида различитих дебљина су идентификоване XRD методом, а дифрактограми су приказани на слици 34. Резултати показују да су сви узорци монофазни и да су искристалисали у сфалеритном типу структуре, у 216. Просторној групи,  $F\bar{4}3m$ . Сви уочени дифракциони максимуми су индексирани према овој тачкастој групи симетрије и у добром су слагању са литературом. Стога, у измереним танким филмовима не постоји друга структура осим CdTe. У овом структурном типу, јони Cd заузимају 4a Викофову (Wyckoff) позицију  $[[0,0,0]]$  са локалном симетријом  $\bar{4}3m$ , док јони Te заузимају 4c Викофову позицију  $[[\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}]]$  исте локалне симетрије као и Cd јони. Cd јони су у тетраедарном окружењу Te јона и обрнуто. Тетраедри су правилни и деле заједничка темена. Ово је приказано на слици 35. Величина кристалита је одређена и приказана у табели 3.



Слика 34. Дифрактограми испитиваних узорака кадмијум – телурида. Величина кристалита за сваки узорак приказан је на одговарајућем дифрактограму.

CdTe кристалише у кубичном структурном типу,  $F\bar{4}3m$  у структурном типу сфалерита. У овом структурном типу јони Cd заузимају у потпуности 4a кристалографске Викофове позиције, са локалном симетријом -  $43m$ , док јони Te заузимају 4c кристалографске позиције са истом локалном симетријом. Сфалеритна структура у основи личи на дијамантску, т.ј. у површински центрирану подрешетку Te јона уграђена је идентична решетка Te јона која је померена за  $\frac{1}{4}$  дуж велике дијагонале. За разлику од дијамантске структуре, због различитих јона, овај структурни тип нема центар инверзије. Ова структура се може разматрати и као кубично густо пакована, ...ABCABC..., решетка Te јона у којој се у једној половини тетрадарских шупљина налазе јони Cd. И анјонски и катјонски координациони полиедри представљају правилне тетраедре који су повезани заједничким теменима, тако да је најмање растојање између два различита јона  $\frac{1}{4}$  велике дијагонале, односно  $d = a\sqrt{3}/4$  (слика 35).



Слика 35. Кристална структура кадмијум - телурида.

#### 7.2.4. Раманска спектроскопија танких филмова CdTe

Оптички модови се састоје од троструко дегенерисаног мода  $F_2$ , који је активан и у инфрацрвеном и у раманском спектру. Диполни мод  $F_2$  се дели на трансверзални (ТО) и лонгитудинални (ЛО) мод у вибрационом спектру. Познато је да смањење димензије кристала на наноксалу резултира у кршењу селекционих правила и дозвољава фононима са  $l \neq 0$  да



доприносе раманском расејању [207-211]. Последично, појављују се нови, забрањени, вибрациони модови (регион ниских фреквенција, акустични модови, регион високих фреквенција, површински оптички модови) због несавршености кристала, нечистоћа, мешања валентних трака и/или непотпуно сферне геометрије наноструктура [195].

ТО ( $142 \text{ cm}^{-1}$ ) и LO ( $170,5 \text{ cm}^{-1}$ ) модови су активни у раманском спектру кристала CdTe. Такође, модови близу траке  $120 \text{ cm}^{-1}$  одговарају фононима Те на површини CdTe и могу се видети у његовом раманском спектру [212].

Рамански спектри на собној температури четири синтетисана узорка танког филма CdTe, приказани су на слици 36. За анализу раманских спектра коришћен је Лоренцов профил. Пуне линије представљају њихове суме. У горњем десном углу представљен је рамански спектар за дубину фазе кристала CdTe преузет из литературе [212]. Посматрани рамански спектри показују карактеристични CdTe ТО мод на  $142 \text{ cm}^{-1}$  и фонон телура на површини CdTe, на  $127 \text{ cm}^{-1}$ , али и померај LO мода са  $170,5 \text{ cm}^{-1}$  на  $164 \text{ cm}^{-1}$ . Овај померај се може приписати ефекту површински оптичког фонона (енг. *Surface Optical Phonon*, SOP) [213-218]. Јасно је да се мод SOP фонона шири у поређењу са LO фононом дубине фазе кристала, као и кад се упореди са фононом нанодимензионог филма. Овај ефекат је повезан са интеракцијом SOP фонона и плазмона, о чему ће бити речи нешто касније.

Како би се анализирао површински оптички фенон, мора се узети у обзир да је део кристалита узорка окружен ваздухом. Зависност SOP мода од фактора попуњености ( $f$ ), мешаног материјала (кристал + ваздух) биће анализирана у наредном тексту.

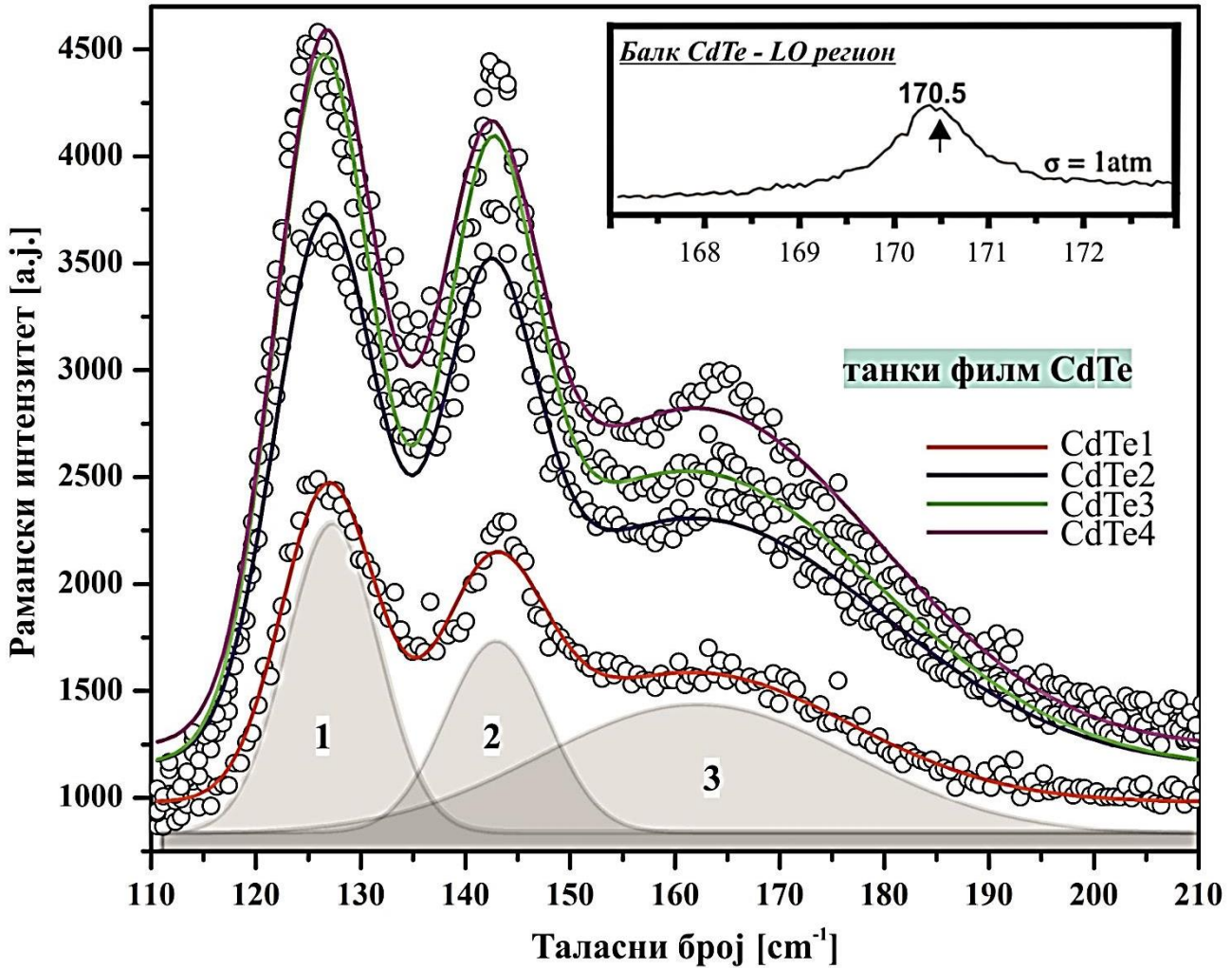
Површински фенон се може детектовати у системима где је величина честице много мања у поређењу са таласном дужином употребљеног зрачења [219]. Ови модови се могу добити за случај поларних кристала [220,221], тако да треба размотрити облик диелектричне функције која описује оптичке особине поларног полупроводника у инфрацрвеној области електромагнетног зрачења [194]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \varepsilon_\infty \left( 1 + \sum_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega_{TOj}^2}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOj}\omega} - \frac{\omega_p^2}{\omega(\omega + i\Gamma)} \right)$$

где су  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$  лонгитудинална и трансверзална оптичка фреквенција дубине фазе кристала, тим редом.  $\varepsilon_\infty$  је диелектрична константа на високим фреквенцијама,  $\omega_p$  је плазмена фреквенција, а  $\gamma$  и  $\Gamma$  су константе пригушења. Површински фонони се могу сматрати сличним фононима у бесконачним кристалним решеткама, али са прилагођеним таласним функцијама геометрији мале честице.

Сада ће на овај случај бити примењена теорија ефективне средине (одељак 4). Пошто је величина полупроводничких наночестица,  $\lambda$ , (диелектричне функције  $\varepsilon_2$ , које су распрострањене у средини диелектричне константе  $\varepsilon_1$ ) знатно мања од таласне дужине интерагујућег зрачења (видљиве светлости),  $\lambda$  ( $\lambda \gg L$ ), овај хетерогени композит се може сматрати хомогеном средином. Иако постоји много модела за ефективну диелектричну пропустљивост за овај тип мешавина, изабран је Максвел Гарнет модел (одељак 4.2), због тога

што су испитиване филмови добро дефинисани са одвојеним нанометарским зрнима. Према Максвел Гарнетовом правилу, ефективна пермитивност смеше [222,223], укључујући сферну геометрију честице дата је једначином 4.9.



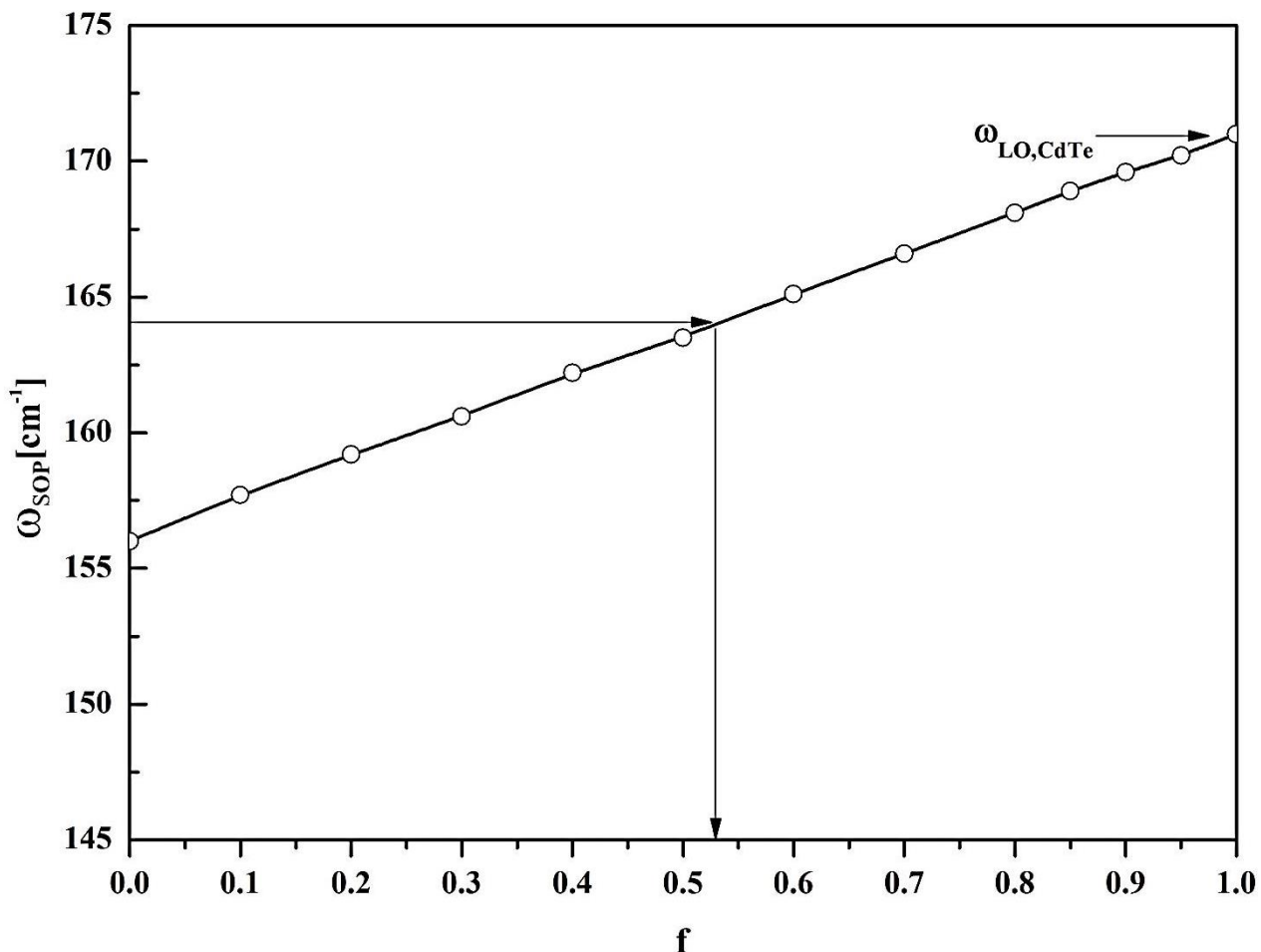
Слика 36. Рамански спектар танких филмова кадмијум – телурида различитих дебљина. Експериментални спектри приказани су празним кружићима, а теоријски израчунат спектар пуним линијама одговарајућих боја. Пуне линије су суме три Лоренцова профила. У горњем десном углу приказан је рамански спектар дубине фазе кристала кадмијум – телурида преузет из литературе [212].

У овом случају, наночестице су сфере са пропустљивости  $\epsilon_2$  и насумично су дистрибуиране у хомогеној околину, пропустљивости  $\epsilon_1$  и заузимају фактор попуњености  $f$ .

Позиције модова површински оптичког фонона (SOP) добијене су из [224]:

$$\omega_{SOP} = \max \left( I_m \left( -\frac{1}{\epsilon_{eff}} \right) \right) \quad (7.1)$$

Резултат је приказан на слици 37. Добијена је готово линеарна зависност. За фреквенције SOP мода добијених на слици 37, фактор попуњености  $f = 0.53$ . Овај резултат је у слагању са оним добијеним из AFM мерења.



Слика 37. Зависност позиције површински оптичког фонона од фактора попуњености (енг. filling factor).

### 7.2.5. Далека инфрацрвена спектроскопија танких филмова CdTe

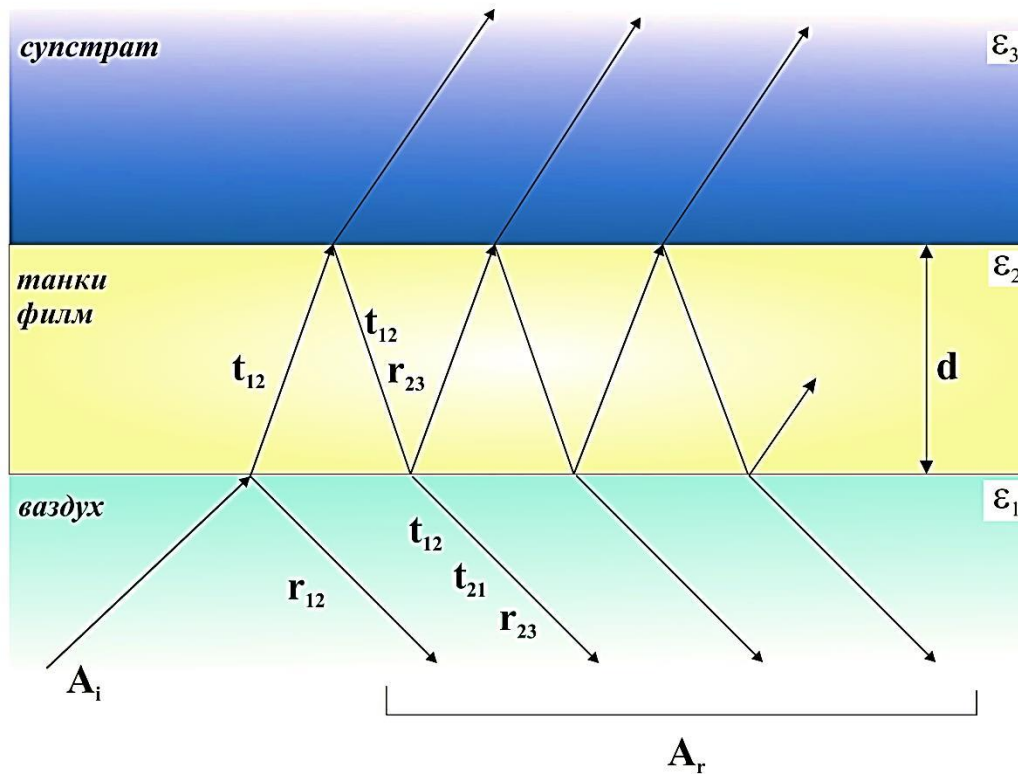
Дебљине испитивањих филмова су у опсегу од 390 nm до 720 nm, тако да рефлексioni спектри садрже информације о CdTe филму заједно са подацима о супстрату. Репрезентативна схема описане слојевите структуре је приказана на слици 38. Средина 1 је ваздух, средина 2 је танки филм, а средина 3 је супстрат (стакло), са диелектричним функцијама  $\epsilon_1$  ( $\epsilon_1 = 1$ ),  $\epsilon_2$  и  $\epsilon_3$ , тим редом. Може се затим написати [225]:

$$R_A = \frac{A_r}{A_i} = \frac{r_{12}e^{-i\alpha} + r_{23}e^{i\alpha}}{e^{-i\alpha} + r_{12}r_{23}e^{i\alpha}} \quad (7.2)$$

где  $r_{ij} = (n_i - n_j)/(n_i + n_j) = (\sqrt{\epsilon_i} - \sqrt{\epsilon_j})/(\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_j})$  описује Фрешелове коефицијенте,  $A_i$  и  $A_r$  представљају амплитуде упадног и рефлектујућег зрачења,  $n$  је комплексни индекс рефракције,  $\epsilon$  је диелектрична константа, а  $\alpha = 2\pi\omega d(\epsilon_2)^{1/2}$  је комплексна фаза повезана са апсорпцијом у кристалном слоју, дељине  $d$ .

Рефлектанса,  $R$  је дата са:

$$R = |R_A|^2$$



Слика 38. Схематска репрезентација трослојне структуре (супстрат + филм + ваздух).

У овом случају се узима у обзир диелектрична функција која унапред разматра постојање плазмон – фонон интеракције. Диелектрична пропустљивост CdTe кристала може се записати као:

$$\epsilon_2(\omega) = \epsilon_{\infty CdTe} \prod_{j=1}^n \frac{\omega^2 + i\gamma_{lj}\omega - \omega_{lj}^2}{\omega(\omega + i\Gamma_p)(\omega^2 + i\gamma_t\omega - \omega_t^2)}$$

$\omega_{lj}$  и  $\gamma_{lj}$  ( $j = 1, 2$ ) су параметри својствене фреквенције и коефицијент пригушења лонгитудиналних фонон – фонон (LP + LO) модова, који потичу као резултат иницијалног фонона ( $\omega_{LO,CdTe} = 170,5 \text{ cm}^{-1}$ ) и плазмона ( $\omega_p$ ). Параметри имениоца одговарају сличним карактеристикама трансверзалних вибрација ( $\omega_t$  и  $\gamma_t$ ) и плазмонских пригушења,  $\Gamma_p$ . Као резултат најбоље уфитованих параметара, добијен је мод куплованих фреквенција ( $\omega_{l1}$  и  $\omega_{l2}$ ).

Диелектрична функција стакленог супстрата може се представити као:

$$\epsilon_S(\omega) = \epsilon_{\infty S} \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOk}^2 - \omega^2 - i\gamma_{LOk}\omega}{\omega_{TOk}^2 - \omega^2 - i\gamma_{TOk}\omega}$$

где су  $\omega_{LO}$  и  $\omega_{TO}$  лонгитудиналне и трансверзалне оптичка вибрације, а  $\gamma_{LO}$  и  $\gamma_{TO}$  су параметри пригушења, тим редом.

У овом случају, слој 2 се састоји од CdTe кристала и ваздуха (слика 38). Величина кристалита (R) је дата на слици 34 и у табели 3. Ови кристалити су описани диелектричним функцијама  $\epsilon_2(\omega)$  и  $\epsilon_{eff}$  из (4.9), насумично се налазе у хомогеној средини  $\epsilon_1$  (ваздух) и заузимају запремински део  $f$ , па се може употребити ефективна теорија средине и Максвел Гарнетова апроксимација, дата у једначини (4.9).

Далеки инфрацрвени спектар стакленог супстрата и филмова је дат на слици 39. Израчунати спектар, представљен пуном линијом, добијен је користећи диелектричну функцију дату једначином за  $\epsilon_2(\omega)$ . Као резултат најбоље уфитованих параметара, добијена су три мода, чије су карактеристичне фреквенције:  $\omega_{TO1} = 60 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO1} = 140 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO2} = 441 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO2} = 443 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{TO3} = 471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO3} = 522 \text{ cm}^{-1}$ . Вредности фреквенције за ова три мода остале су исте током процеса фитовања за сва четири филма кадмијум – телурида.

Параметри добијени најбољим фитом експерименталних резултата и модели за танке филмове CdTe, представљени раније, дати су у табели 3. Далеки инфрацрвени спектар CdTe танких филмова у спектралном опсегу  $80 - 600 \text{ cm}^{-1}$ , на собној температури, представљени су на слици 39. Експериментални подаци су представљени празним кружићима, док су пуне линије израчунати спектар добијем процесом фитовања заснованим на моделу описаним раније. Експериментални и теоријски спектри показују одлично слагање.

Дебљина припремљених филмова добијена коришћењем инфрацрвене спектроскопије је за око 20% већа, него она добијена AFM мерењима, што је у оквиру грешке за обе технике. Када се далека инфрацрвена спектроскопија користи за рачунање дебљине слојевитих структура, уносе се одређене грешке у апсолутна мерења, због тога што се тада добијају вредности *ефективне дебљине*. Важна ствар је да тренд промене дебљине остаје исти, филмови се не разликују у релативној дебљини, т.ј. односи дебљина филмова остају исти када се дебљина рачуна преко далеке инфрацрвене спектроскопије и преко микроскопије на бази атомских сила.

Дебљина филмова (d) се мења у опсегу  $0,39 - 0,70 \text{ }\mu\text{m}$ . Док је дебљина филмова у регији око  $0,40 \text{ }\mu\text{m}$ , величина кристалита је око  $32 \text{ nm}$ , а за дебљину филма за регију од око  $0,70 \text{ }\mu\text{m}$ ,

постоје две дебљине, које се разликују за фактор 2. При том, из табеле 3, за дебље филмове (CdTe1 и CdTe3), позиција куплованог фонон – фонон мода  $\omega_{l1}$  је испод вредности за мод дубине фазе кристала CdTe  $\omega_{LO,CdTe} = 170,5 \text{ cm}^{-1}$ .

С друге стране, ове вредности су изнад  $\omega_{LO,CdTe}$  за филмове CdTe2 и CdTe4. У оба случаја, плазмонско пригушење ( $\Gamma_p$ ) је релативно мало.

Добијене својствене фреквенције плазмон – фонон куплованог мода за танке филмове кадмијум – телурида су представљене на слици 40. Као резултат најбољег фита са слике 39, добијене су фреквенције куплованих модова ( $\omega_{l1}$  и  $\omega_{l2}$ ) које су обележене празним кружићима и модови трансверзалних фреквенција које су означене са – x.

**Табела 3.** Параметри добијени XRD мерењима и рефлексијом у далеко – инфрацрвеном делу спектра.

Узорак	d [nm]	R [nm]	$\omega_{l1}(\omega_+)[\text{cm}^{-1}]$	$\omega_{l2}(\omega_-)[\text{cm}^{-1}]$	$\omega_p[\text{cm}^{-1}]$	$\omega_t[\text{cm}^{-1}]$	f
<b>CdTe4</b>	0,39	31,0	187	103	137,5	140,0	0,53
<b>CdTe2</b>	0,43	33,0	174	78	96,6	140,5	0,53
<b>CdTe3</b>	0,71	42,0	170	65	79,5	139,0	0,53
<b>CdTe1</b>	0,72	20,3	165	30	35,2	140,5	0,53

Вредности  $\omega_p$  су израчунате помоћу [197-199]:

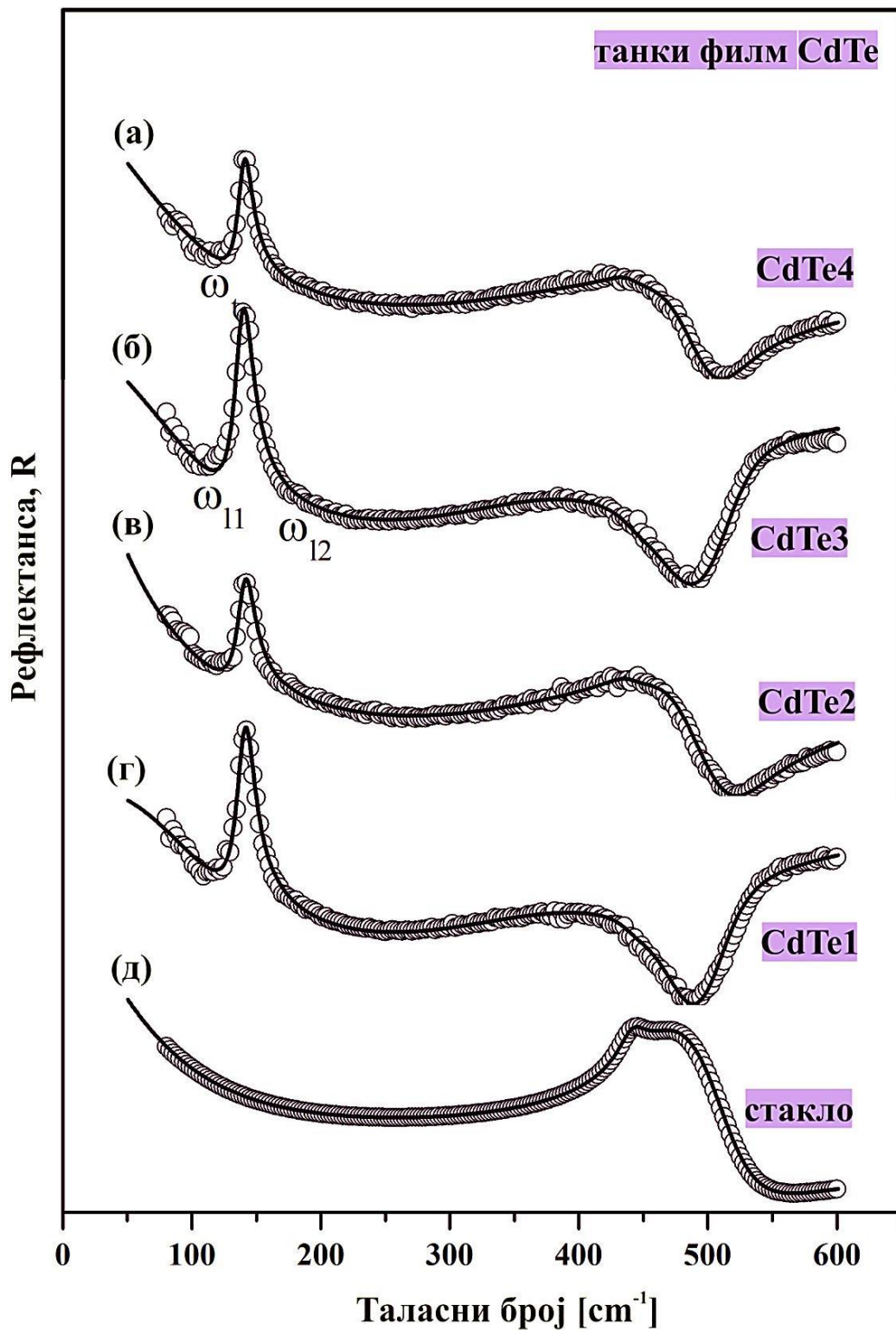
$$\omega_p = \frac{\omega_{l1}\omega_{l2}}{\omega_t} \quad (7.3)$$

Израчунате спектралне линије са слике 39 су реална решења некупловане диелектричне функције  $\epsilon_2(\omega)$ . Међутим, за плазмон – фонон интеракције, позиције модова се добијају:

$$\omega_{\pm} = \frac{\omega_p^2 + \omega_{LO}^2}{2} \pm \sqrt{\frac{(\omega_p^2 + \omega_{LO}^2)^2 - \omega_p\omega_{TO}}{4}} \quad (7.4)$$

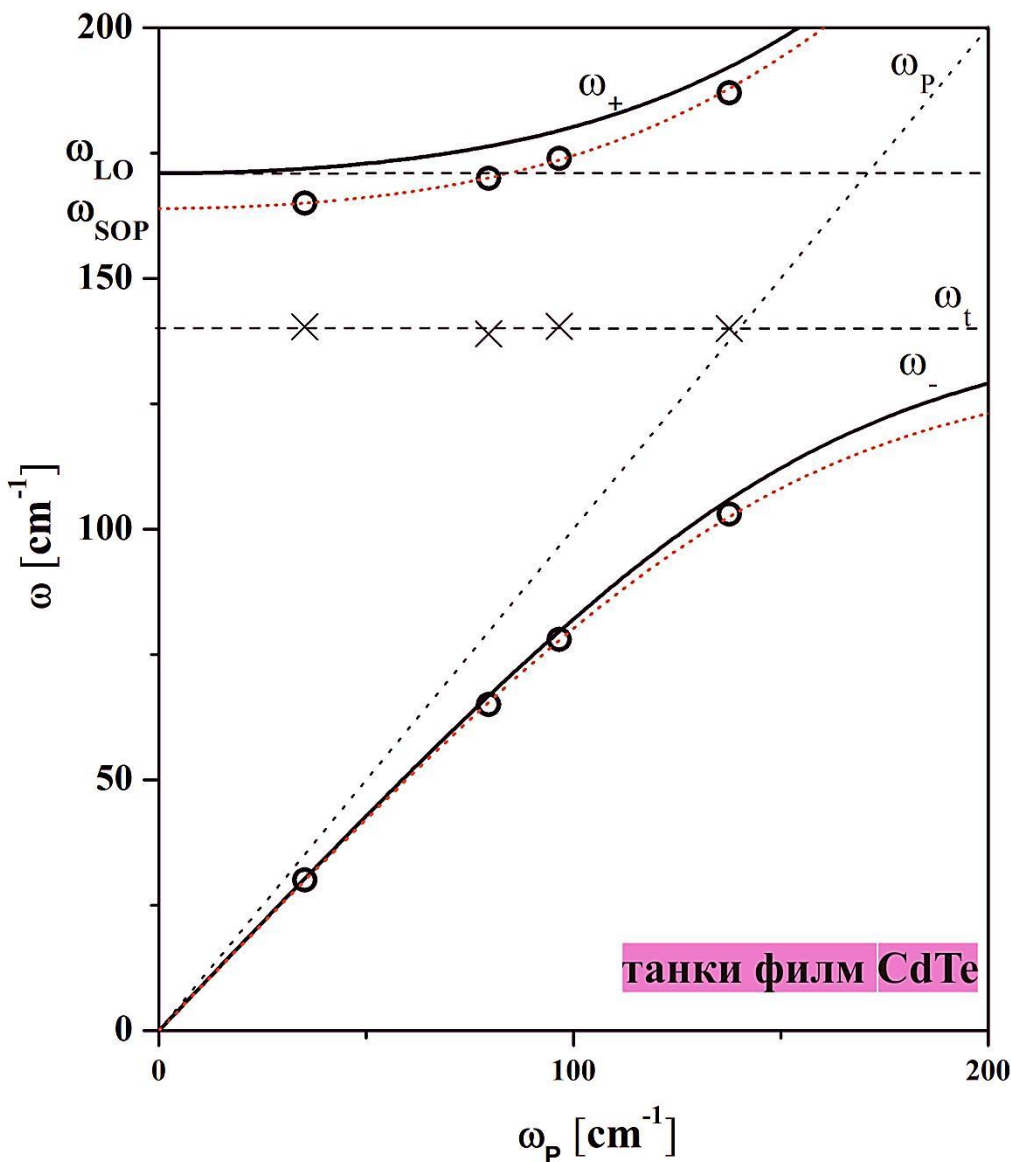
Пуне линије са слике 40 су добијене за  $\omega_{LO,CdTe} = 170,5 \text{ cm}^{-1}$ . Јасно је да су све вредности  $\omega_{l1}$  и  $\omega_{l2}$  добијене помоћу овог теоријског модела. Најбољи фит, испрекидана линија на слици 40, добијена је за  $\omega_{SOP} = 164 \text{ cm}^{-1}$  који у једначини (7.4) игра улогу лонгитудиналне фреквенције,  $\omega_{LO}$ . Регистрован је померај за око  $7 \text{ cm}^{-1}$ , исто као и приликом анализе раманских спектра. Као што је речено раније, померај LO фонона CdTe кристала, доприноси појави мода површински оптичког фонона (SOP).





Слика 39. Рефлексиони спектри у далеко – инфрацрвеној области танких филмова кадмијум – телурида. Експериментална мерења су приказана празним кружићима, а теоријски спектар пуном линијом.





Слика 40. Својствене фреквенције плазмон – фонон мода танких филмова кадмијум – телурида.

На основу свих резултата, јасно је да у случају танких филмова кадмијум - телурида, направљених методом високовакуумског напаравања, фактор попуњености ( $f$ ) је константан и не зависи од дебљине филмова и концентрације слободних носилаца у филму. У основи, танки филмови имају вишу концентрацију слободних носилаца ( $\sim \omega_p$ ) (погледати табелу 3). Линеарна зависност позиције SOP мода и фактора попуњености за последицу има модификовану плазмон – фонон интеракцију, где SOP има улогу LO фонона.

Наравно, постоји много модела који могу да опишу регистровани фреквенцијски померај LO фонона у танким филмовима [226,227] који би такође, дали добре резултате, али за честице од око 5 nm, што је далеко од случаја у овој дисертацији.

### 7.3. Наноплочице цинк – оксида (ZnO) модификоване рутенијумовим комплексима

Комплекси рутенијума често се користе у истраживањима повезаним са биомедицинским применима [228], а такође су у последње време и потенцијални кандидати за соларне ћелије осетљиве на боје [229]. У поређењу са конвенционалним неорганским кристалима, донор – акцепторски органски молекули са нелинеарним оптичким својствима пружају доста предности попут ниже диелектричне константе, брзо време одзива, подесиве оптичке особине хемијским модификаторима, као приступачност цена [230,231].

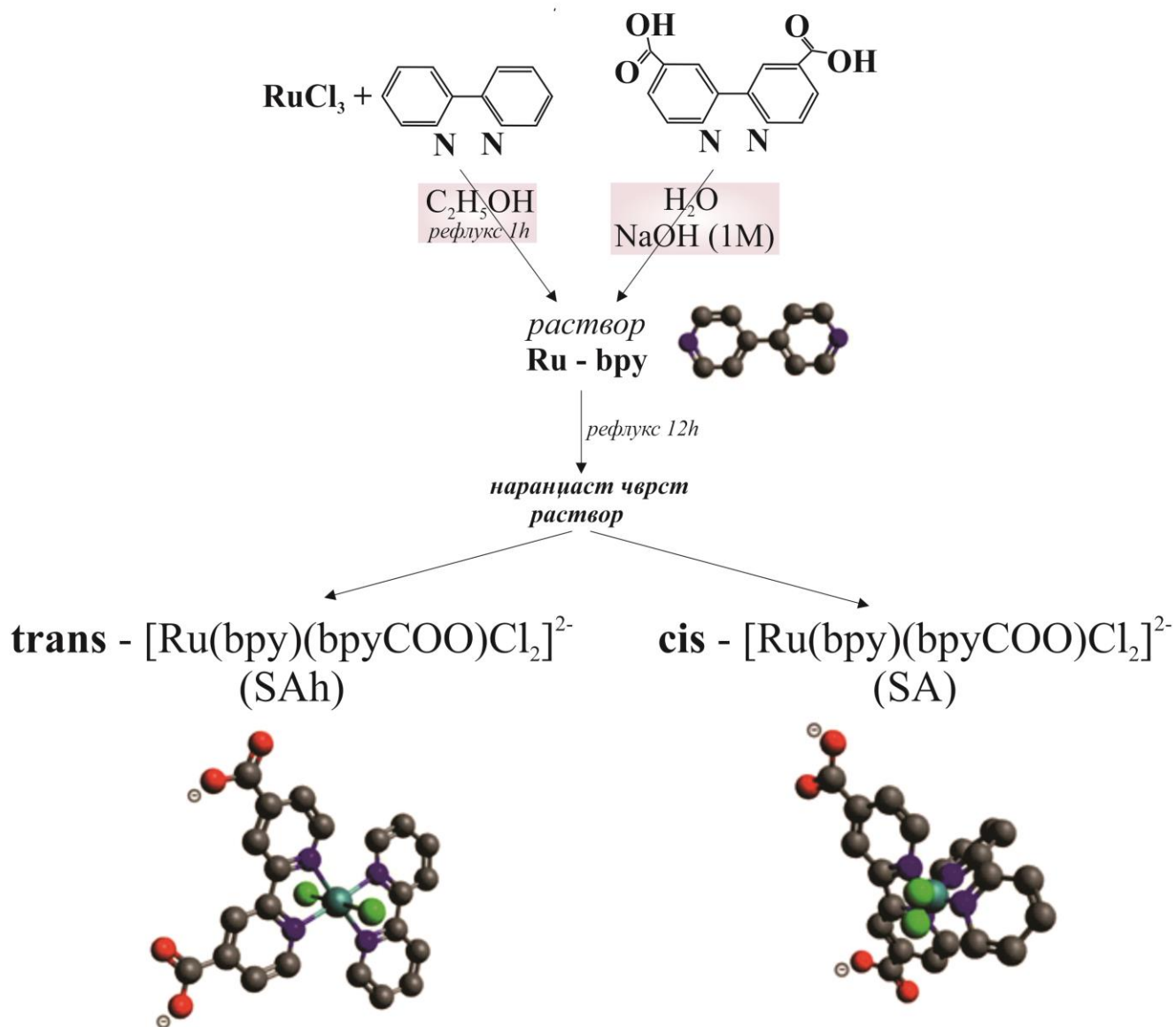
Цинк – оксид и титан – диоксид су најчешће коришћени полупроводници генерално у индустрији и технологији. Оба полупроводника имају исте електронске афинитете и готово исте енергије забрањене зоне; међутим, цинк оксид има много већу електронску дифузивност, високу електронску мобилност и високу ексцитациону енергију везивања; стабилан је на фотокорозију и лако доступан [232]. Такође, цинк – оксид има вероватно најбогатију разноликост наноструктура због бројних начина синтезе [233]. Разнолике наноструктуре попут наночестица, различитих агрегата, порозних филмова, наноплочица, наножица и сл., често се комбинују са бојама на бази рутенијума и јодид/тријодид редокс пара. Поред ове примене, боје на бази рутенијума проналазе примену у биомедицини [234-239]. Показано је да рутенијумови комплекси везују ДНК дефекте [239], као и да се могу користити као квантитативни ДНК детектори [235]. У скорије време се показало да се ове структуре могу потенцијално користити као фотодинамични агенси у терапији лечења рака [236-238], у ћелијском осликавању (енг. *imaging*) [239,240], при детекцији АТФ – а (аденозин – 5' – трифосфата) [228], у интеракцији са HSA (хуманим серумом албумин) [229], као и у тераностичким применама [241].

За анализу оваквих структура које проналазе бројне примене, најчешће се користи раманска спектроскопија, како би се добиле информације о квалитету узорка, као и да би се испитали специфични аспекти динамике решетке, посебно изотопног ефекта, времена живота фонона, позиције допантних јона у кристалној решетки решетке, као и присуство нечистоћа које се не могу детектовати дифракцијом X – зрака [242,243].

Циљ овог дела дисертације је карактеризација синтетисаних наноплочица цинк оксида модификованим рутенијумовим комплексима, како би се утврдило да ли је овакав тип материјала погодан за употребу у соларним ћелијама, као и у биомедицинске сврхе.

### 7.3.1. Припрема узорака нанопластица ZnO

Модификоване напличице ZnO припремљене су преципитационим методом, користећи 4 – 4' бипиримидин (4 – 4' – *bpy*) као сурфактант. 4 – 4' – *bpy* је такође коришћен и као мост у синтези рутенијумових (II) комплекса.

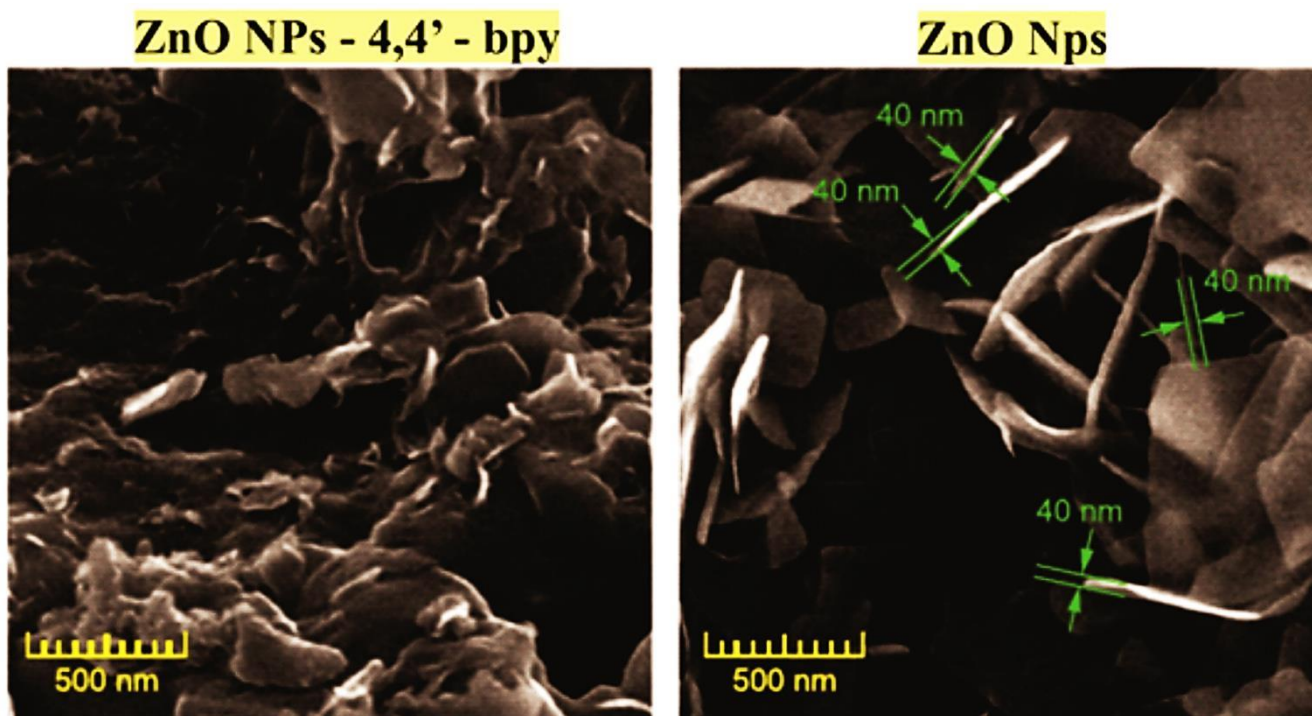


Слика 41. Схематски приказ синтезе рутенијумових комплекса.

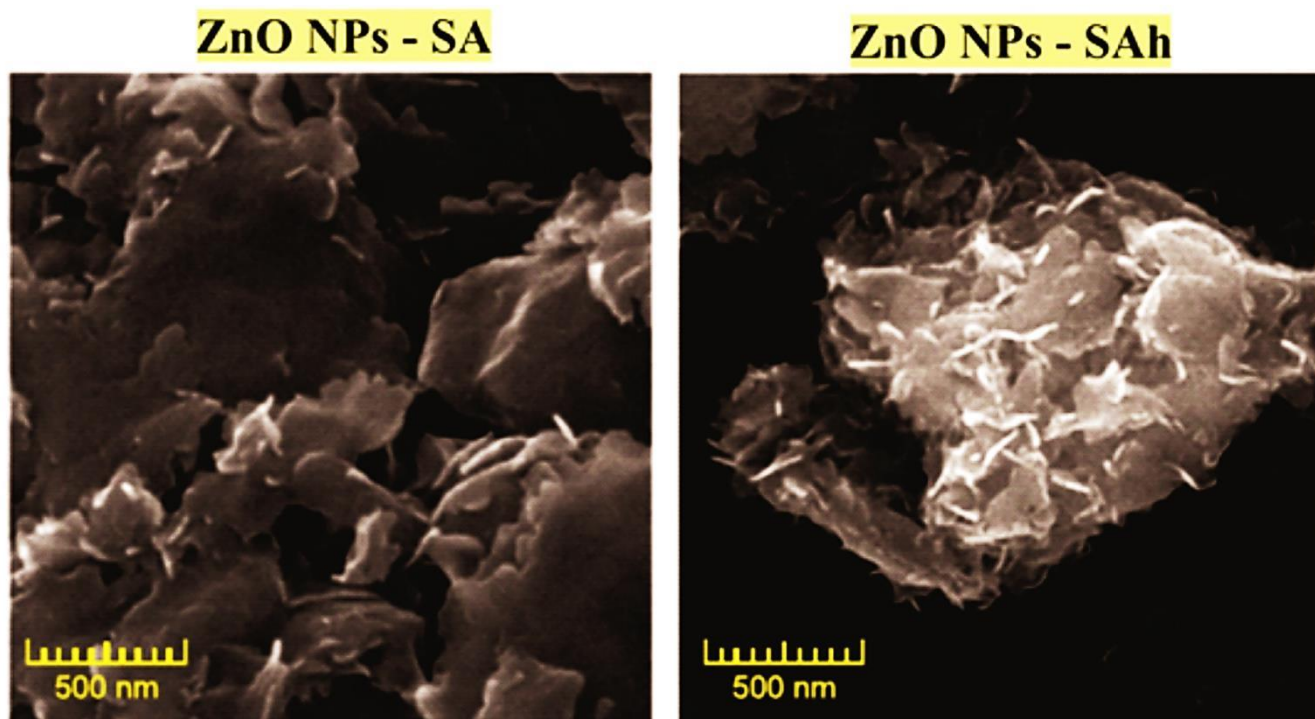
Рутенијумови (II) комплекси,  $trans - [Ru(bpy)(bpyCOO)Cl_2]^{2-}$  и  $cis - [Ru(bpy)(bpyCOO)Cl_2]^{2-}$  са 2 – 2' – бипиридином и 2 – 2' – бипиридином 4 – 4' – дикарбоксиличном киселином као лигандима добијени су као што је схематски приказано на слици 41 и касније формиране у наноплочице цинк – оксида. *Trans* и *cis* рутенијумови (II) комплекси означени су скраћеницама SAh и SA, тим редом, немодификовани цинк – оксид са ZnO NPs, а цинк – оксид са 4 – 4' бипиримидином као ZnO NPs – 4 – 4' – *bpy*. Структуре модификатора су приказане на слици 41.

### 7.3.2. Скенирајућа електронска микроскопија наноплочица ZnO

Репрезентативне SEM фотографије четири припремљена материјала наноплочица ZnO су приказане на слици 42. Немодификовани ZnO се може дефинисати као наноплочица, јер је његова дебљина реда 50 nm. Ово је потврђено и код остала четири узорка чије су дебљине једнаке или мање од 40 nm, што је приказано на сликама 42 (а-б). Са SEM фотографија се види да су наноплочице цинк – оксида обавијене модификаторима, 4 – 4' – *bpy*, SAh и SA. Такође, SAh и SA изазивају агломерацију, што је више изражено код ZnO NPs – SAh.



Слика 42а. SEM фотографије за четири анализирана узорка немодификованог и модификованог цинк – оксида 4 – 4' бипиримидином. Увећање је 133 000 пута.

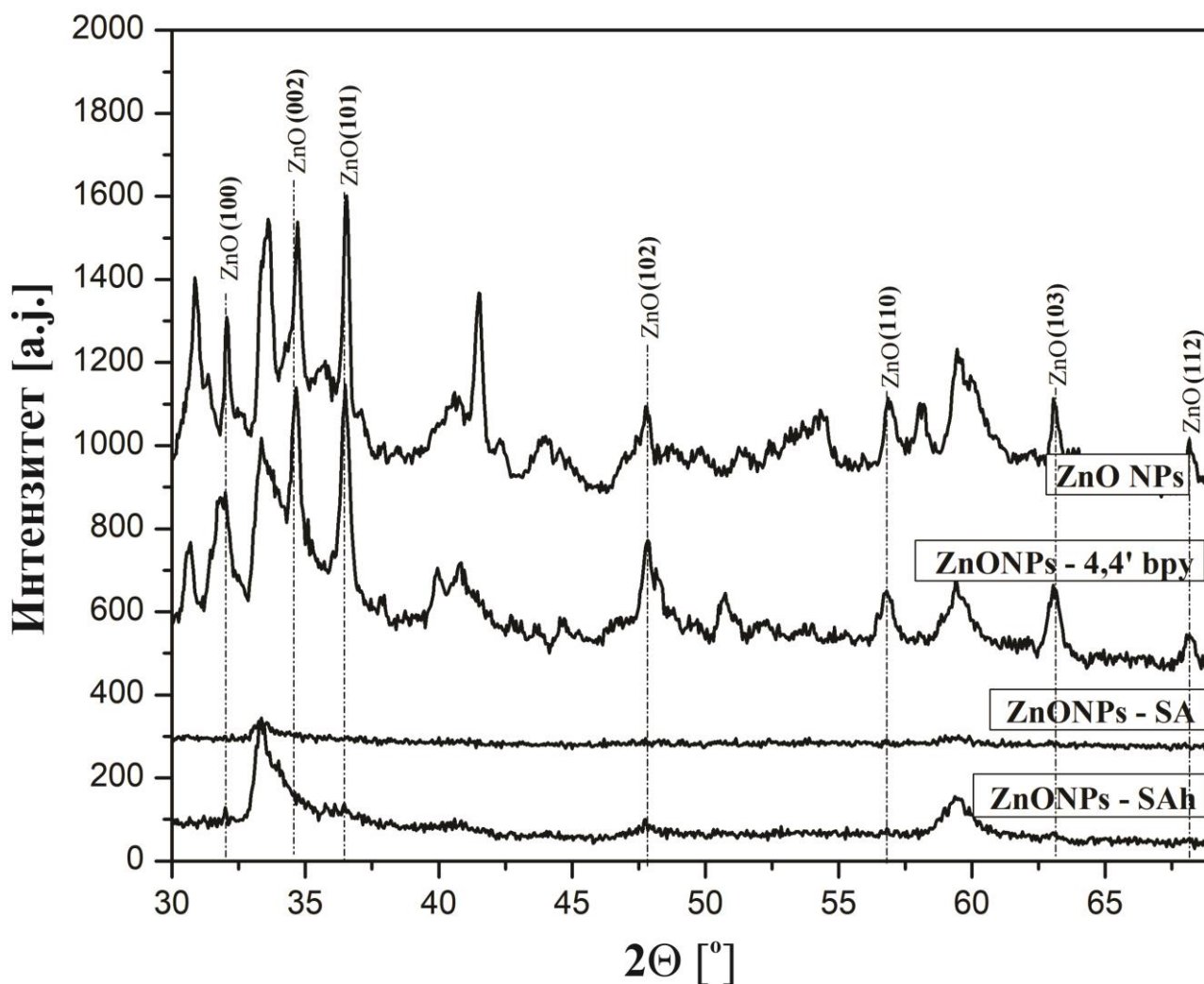


Слика 42а. СЕМ фотографије за четири анализирана узорка модификованог цинк – оксида цис – и транс – рутенијумовим комплексима. Увећање је 133 000 пута.

### 7.1.1. Дифракција X – зрака на наноплочама ZnO

Структура синтетисаних узорка анализирана је дифракцијом X – зрака на праху. Дифрактограми су приказани на слици 43. Дифрактограми показују интензивне пикове цинк – оксида који потичу од рефлексија равни (110), (002), (101), (102), (110), (103) и (112) и потврђују да су узорци искристалисали у хексагоналном, вурцитном типу структуре, просторне групе  $R\bar{6}3m$  (слика 44). Сви обележени пикови су у добром слагању са литературним подацима и картицом JCDPS 36 – 145. Сви остали пикови потичу од модификатора. Како је 4 – 4' – *bpy* коришћен као сурфактант, узорак NPs ZnO показује и пикове сурфактанта. Зато је овај узорак по дифрактограму сличан узорку NPs ZnO – 4 – 4' – *bpy*. Међутим, пикови који одговарају 4 – 4' – *bpy* су интензивнији у случају узорка ZnO NPs – 4 – 4' – *bpy*, како код овог узорка 4 – 4' – *bpy* није коришћен само као сурфактант при синтези, већ и као реагенс за спречање даљег раста наночестица, па се самим тим налази у већим количинама у овом узорку него у NPs ZnO. Израчуната је величина кристалита за све узорке, што је приказано у табели 4. Разумљиво, величина кристалита за немодификовани цинк – оксид је знатно мања него за узорак који садржи 4 – 4' – *bpy*. Израчунате величине кристалита за немодификовани цинк – оксид у поређењу са величином кристалита из резултата добијених скенирајућом електронском микроскопијом у добром слагању. Напротив томе, исти резултати за модификоване узорке показују веће величине кристалита добијене скенирајућом електронском микроскопијом, што доказује агрегацију честица у поменутих узорцима.

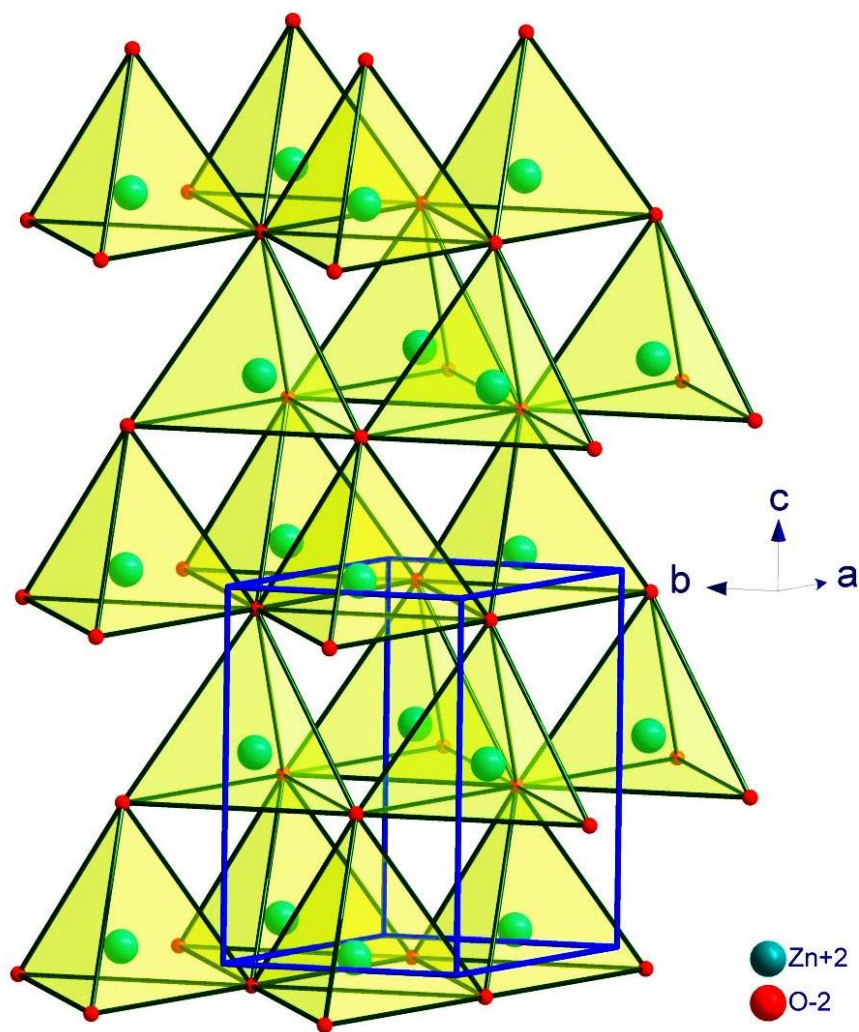




Слика 43. Дифрактограми анализираних узорака цинк – оксида.

Као што је већ речено, ZnO кристалише хексагонално, у 186. просторној групи,  $R\bar{3}m$ , у структурном типу вурцита. У овом структурном типу, јони Zn заузимају 2b кристалографску позицију са локалном симетријом  $3m$ , у положају  $[[1/3, 2/3, 0]]$ , док се јони O налазе у другом 2b кристалографском положају  $[[1/3, 2/3, z \approx 0.4]]$ . Структура вурцита одовара густом паковању, ...АВАВАВ..., дуж правца (001), јона кисеоника, где се у половини тетраедарских шупљина, налазе јони цинка. Вурцитна структура припада  $6mm$  Лауеовој класи симетрије, у којој оса  $b$  није само поларна, већ и јединствена оса симетрије. Зато, анизотропија физичких својстава у кристалима са структуром вурцита је још израженија него што је то код сфалерита. И анјонски и катјонски координациони полиедри у овој структури су скоро правилни тетраедри који су међусобно повезани заједничким теменима (слика 44).





Слика 44. Кристална структура цинк – оксида.

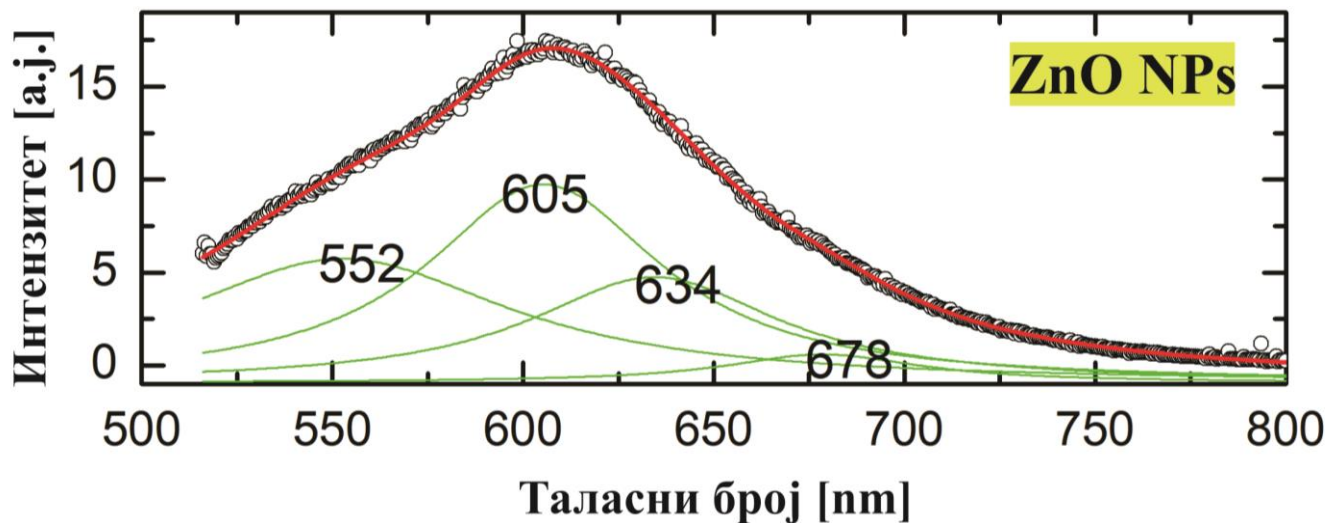
### 7.3.3. Фотолуминисцентна мерења наноплочича ZnO

Луминисцентни спектри четири синтетсана узорка цинк – оксида су приказани на слици 45(a – г). Како је ексцитациона таласна дужина коришћеног електромагнетног зрачења била 514,5 nm, анализе су ограничене на широки дуготаласни део спектра. Фотолуминисцентни спектри се често анализирају користећи конволуције функције Лоренцијана које су дате са:

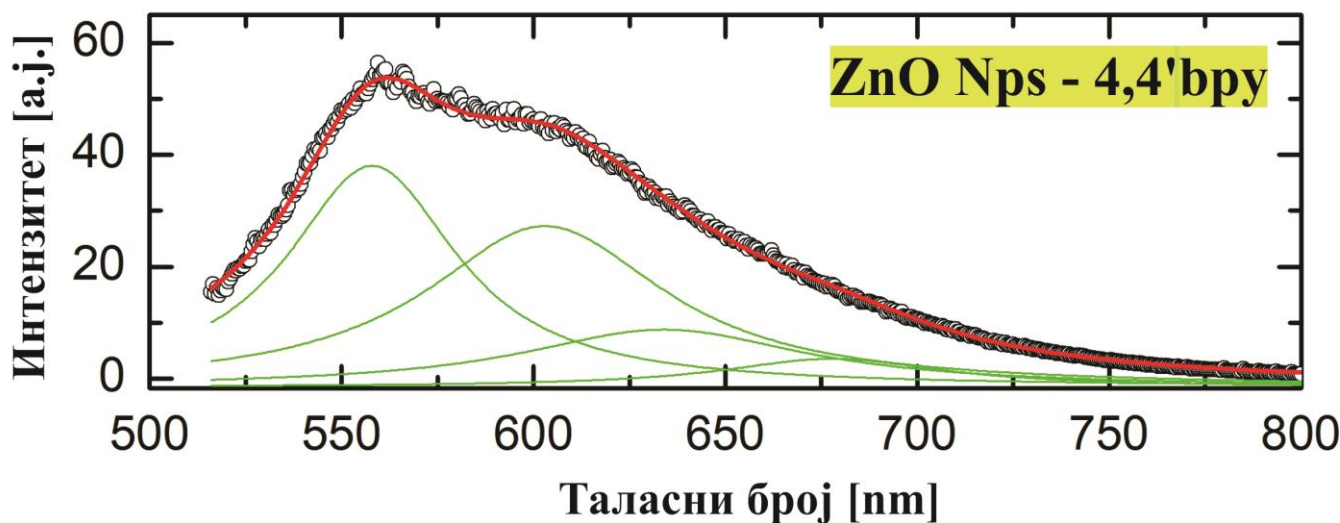
$$I(\omega) = \frac{2A}{\pi} \frac{W}{4(\omega - \omega_c)^2 + W^2} \quad (7.5)$$

Измерене вредности, приказане празним кружићима подржане су теоријским прорачунима приказаним црвеном пуном линијом, која представља збир компонената датих једначином (7.5) које су, појединачно приказане зеленим линијама.

Спектар ZnO NPs и модификованих ZnO NPs се може раздвојити на четири компоненте, позициониране на вредностима  $\omega_c$  на око 553, 605, 634, и 678 nm. Разне форме ZnO показују две луминисцентне траке, краткоталасну траку, која се налази близу апсорпционе ивице и широку, чији је максимум у зеленом опсегу електромагнетног спектра [244]. Нечистоће, ваканције цинка и кисеоника се сматрају разлогом зелене луминисценције [244]. У овом случају, ово је описано Лоренцовом функцијом, позиционираном на вредностима  $\omega_c$  на око 605, 634, и 678 nm.

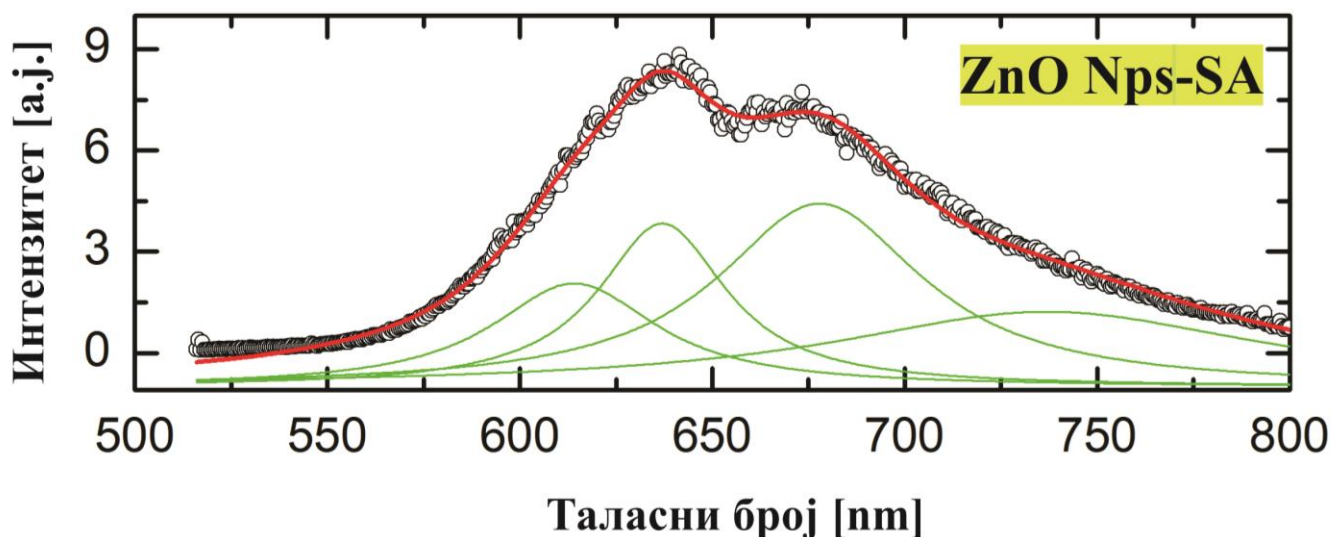


Слика 45а. Фотолуминисцентни спектри испитиваног узорка наноплочича цинк – оксида мерених на собној температури, са ексцитационим извором на 514,5 nm. Експериментална мерења су приказана празним кружићима, а теоријски спектар (који је сума три Лоренцова профила) приказан је пуном, црвеном линијом.

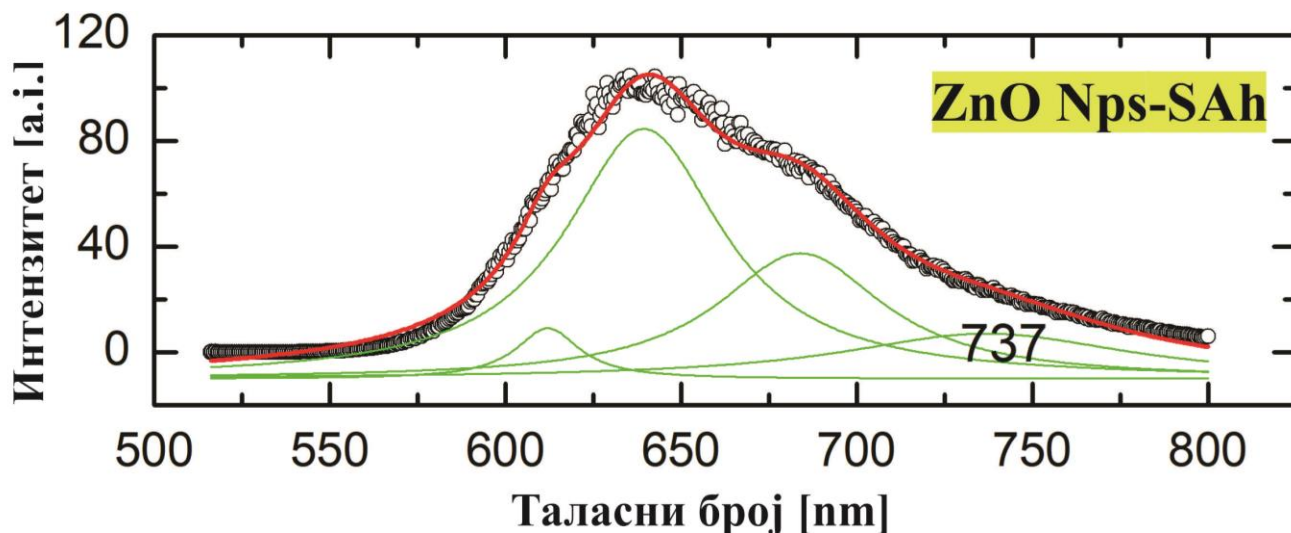


Слика 45б. Фотолуминисцентни спектар испитиваног узорка наноплочича цинк – оксида са 4 – 4' бипиримидином, мерених на собној температури, са ексцитационим извором на 514,5 nm. Експериментална мерења су приказана празним кружићима, а теоријски спектар (који је сума три Лоренцова профила) приказан је пуном, црвеном линијом.

Модификација 4 – 4' – бипиридином изазива значајно повећање релативног доприноса пику на 553 nm. Овај пик је видљив у спектру немодификованог ZnO због додавања 4 – 4' – бипиридина као сурфактанта приликом синтезе. Међутим, у спектру цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима, ZnO – SA и ZnO – SAh, компонента на 553 nm се не појављује. Уместо те компоненте, пик на 678 nm постаје много интензивнији. Пик на 737 nm потиче од метал – лиганд наелектрисања [245]. Као последица, изгледа да ZnO у ZnO – SA и ZnO – SAh постаје активнији због интеракције између ZnO и рутенијумових комплекса. У спектру који одговара ZnO – SAh, релативни интензитет пика на 637 nm постаје већи него што је то случај код ZnO – SA.



Слика 45в. Фотолуминисцентни спектар испитиваног узорка наноплочаца цинк – оксида модификованих цис – рутенијумовим комплексом, мерених на собној температури, са ексцитационим извором на 514,5 nm. Експериментална мерења су приказана празним кружићима, а теоријски спектар (који је сума три Лоренцова профила) приказан је пуном, црвеном линијом.

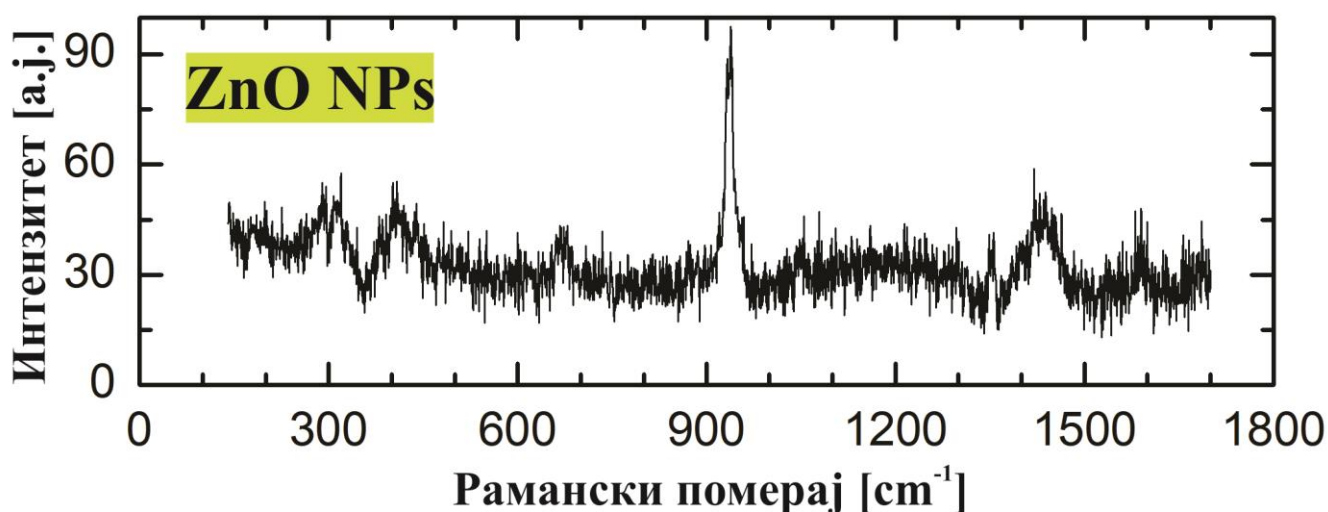


Слика 45г. Фотолуминисцентни спектар испитиваног узорка наноплочаца цинк – оксида модификованих транс – рутенијумовим комплексом, мерених на собној температури, са ексцитационим извором на 514,5 nm. Експериментална мерења су приказана празним кружићима, а теоријски спектар (који је сума три Лоренцова профила) приказан је пуном, црвеном линијом.

Флуоресцентни емисиони спектри  $Ru(bpy)_3^{2+}$  у силика – гелу који су испитивали Инћензи (*Inncenzi*) и његова група показују сличне резултате попут добијених у овој дисертацији, што се тиче структуре ZnO NPs –4 – 4' – *bpy*. Међутим, центар траке у поменутом раду је на 603 nm [245], а у овој дисертацији на 554 nm. За пет рутенијумових комплекса, који су анализирали Ји (Ji) и његова група, добијене су вредности таласних дужина 594, 626, 626/667/726, 631 и 620 nm [246]. Треба запазити да трећи комплекс има сличан центар попут комплекса из ове дисертације, SA и SAh. Са порастом спољашњег хидростатичког притиска, спектри два комплекса који су анализирали Панвиц (Pannwitz) и група, имају сличне карактеристике попут комплекса испитиваних у овој дисертацији, с тим што у поменутом раду, пикови се налазе на нешто већим вредностима таласних дужина [247]. С друге стране, Онер (Oner) и група добили су такве резултате да су ове вредности на нешто нижим таласним дужинама од оних приказаних у овој докторској дисертацији [248]. Најбоље слагање добија се са резултатима групе Мекконела (McConnell), који су вршили испитивања ДНК дефеката [239].

#### 7.3.4. Раманска спектроскопија наноплочица ZnO

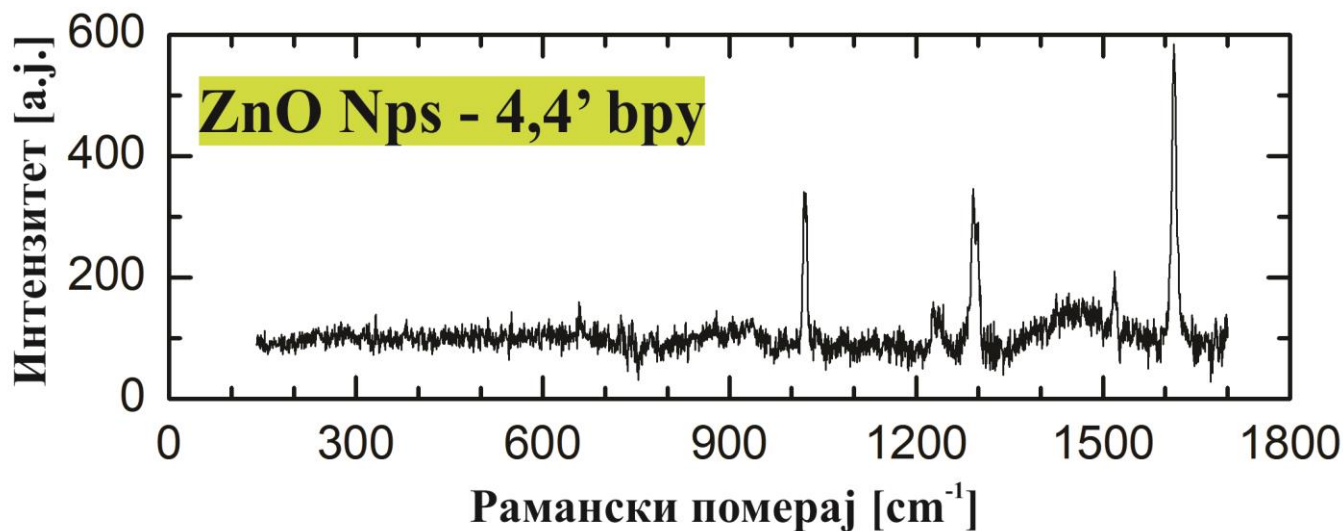
Рамански спектри и асигнације раманских трака дати су на слици 46 (а – г) и у табели 4, тим редом. На раманском спектру ZnO NPs (слика 46а) појављују се модови на 290, 319, 404, 440, 679, 937, 1048, 1353, 1435, и 1589  $cm^{-1}$ . Модови на 404 и 440  $cm^{-1}$  су добро познати, карактеристични модови цинк – оксида и одговарају  $E_1(ТО)$  и  $E_2$  вибрацијама, тим редом.  $E_2$  је мањег интензитета него обично, због високе луминисценције узорка. Сви остали модови су мултифононски или други хармоници (рамански модови другог реда). Добијени резултати су у добром слагању са претходно поменутом литературом за чист ZnO [243]. Рамански спектри цинк – оксида се обично снимају у опсегу 99 – 1160  $cm^{-1}$ , због мултифононских модова и других хармоника који се налазе изнад 618  $cm^{-1}$ . У овој дисертацији рамански спектри су снимани у још ширем опсегу због модова који одговарају модификаторима.



Слика 46а. Рамански спектар анализираниог узорка наноплочица цинк – оксида. Мерења су вршена на собној температури са ласерском линијом на 514,5 nm



Када се чист цинк – оксид модификује, долази до промене раманских спектра. Узорак цинк – оксида са 4 – 4' – *bpy* приказан је на слици 466. Већина модова који потичу од цинк – оксида нестају и модови који потичу од 4 – 4' – *bpy* почињу да доминирају. Део раманског спектра са слике 466, који се може приписати 4 – 4' – *bpy* садржи модове на 1022, 1232, 1297, 1521 и 1613  $\text{cm}^{-1}$ , као и широки мод центриран на 1460  $\text{cm}^{-1}$ . Мод на 1297  $\text{cm}^{-1}$  приписује се истезању унутар прстена ( $\Omega$ ), а пик на 1613  $\text{cm}^{-1}$  асигнира се истезању прстена (8a). Мод који представља деформацију у равни прстена (12) налази се на 1022  $\text{cm}^{-1}$  у раманском спектру, на слици 466; међутим, у радовима Кастеља – Вентуре и Касаба и групе [249], ови модови се налазе на 1000 и 1038  $\text{cm}^{-1}$ .



Слика 466. Рамански спектар анализираниог узорка наноплочича цинк – оксида са 4,4' бипиримидином. Мерења су вршена на собној температури са ласерском линијом на 514,5 nm

На спектру приказаном на слици 466, пик на 1232  $\text{cm}^{-1}$  представља савијајућу СН вибрацију (9a), а [249] су добили исти мод на позицији 1227 и 1235  $\text{cm}^{-1}$ . Мод на 1521  $\text{cm}^{-1}$  који је у спектру са слике 46а асигниран вибрацији у СН равни и истезања прстена (19a) се код [249] налази на 1523  $\text{cm}^{-1}$ . Широки трак са центром на око 1460  $\text{cm}^{-1}$  је последица три мода која представљају вибрације у равни СН прстена и истежуће вибрације прстена на 1406 (19b), 1424 (19b) и 1487  $\text{cm}^{-1}$  (19a) [249]. Код [249] не постоје подаци о коришћеној таласној дужини ласерске линије као ексцитационог извора, те то може бити разлог неслагања. Код [250] коришћен је инфрацрвени ласер таласне дужине 1064 nm, како би се уочили модови 4 – 4' – *bpy* на 999, 105, 1227, 1294, 1508, 1597 и 1616  $\text{cm}^{-1}$ , што је у добром слагању са резултатима добијеним у овој дисертацији. С друге стране, користећи ласерску линију таласне дужине 532 nm, [251] осу објавили су резултате који говоре да се модови 4 – 4' – *bpy* налазе на 1024, 1273, 1490, 1537 и 1630  $\text{cm}^{-1}$ . С обзиром на све поменуто, резултати добијени раманском спектроскопијом у овом делу дисертације показују добро слагање са литературом.

**Табела 4.** Асигнације вибрационих модова анализираних узорака цинк – оксида.

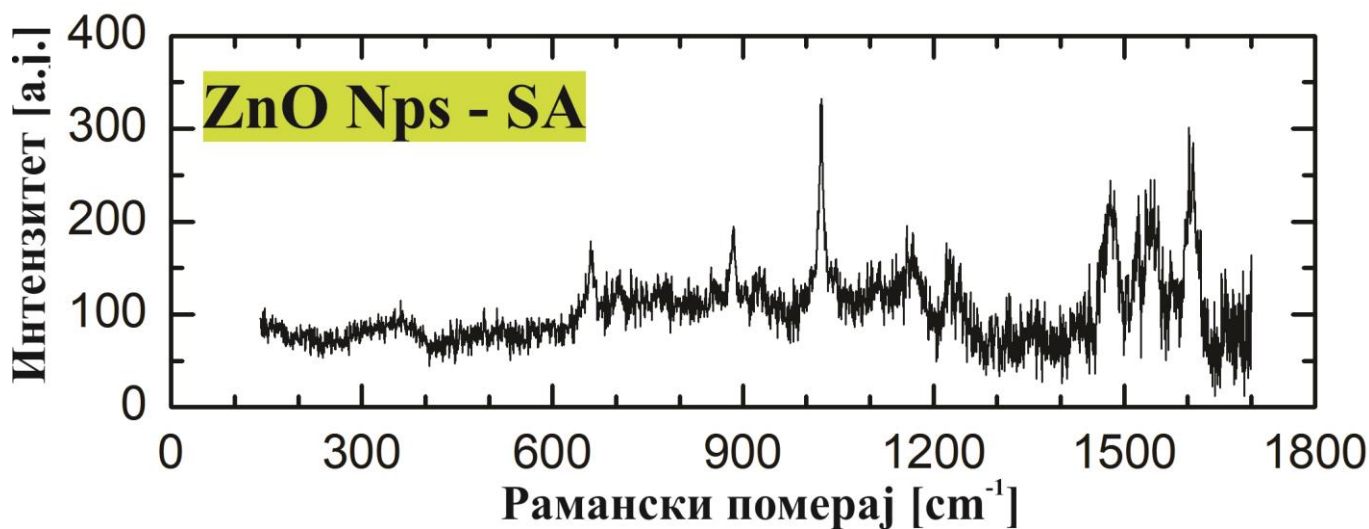
ZnO NPs	ZnO NPs – 4,4'-bpy	ZnO NPs – SA	ZnO NPs – SAh	Референца	Фаза	Асигнација
290				284 <sup>[243]</sup>	ZnO	$B_1^h - B_1^l$
319				333 <sup>[243]</sup>	ZnO	$E_1^h - E_1^l$
		360	358	333 <sup>[243]</sup>	ZnO	$E_1^h - E_1^l$
				306 <sup>[243]</sup> , 376 <sup>[246]</sup>	SA/SAh	Ru – N истежућа вибрација
				378 <sup>[243]</sup>	ZnO	$A_1$ (TO)
401				410 <sup>[243]</sup>	ZnO	$E_1$ (TO)
440				438 <sup>[243]</sup>	ZnO	$E_2^h$
		660	660	657 <sup>[254]</sup>	SA/SAh	
				657 <sup>[243]</sup> , 666 <sup>[243]</sup>	ZnO	TA + LO
679				666 <sup>[243]</sup>	ZnO	TA + LO
		703	703	692 <sup>[254]</sup>	SA/SAh	
				700 <sup>[243]</sup>	ZnO	LA + TO
		774		773 <sup>[243]</sup>	ZnO	LA + TO
				778 <sup>[242]</sup>	SA	Ru - O
		884	880	896 <sup>[254]</sup>	SA/SAh	
		927	927	934 <sup>[243]</sup>	SA/SAh	
				812 <sup>[243]</sup> , 980 <sup>[243]</sup>	ZnO	LA + LO, 2TO
937				812 <sup>[243]</sup> , 980 <sup>[243]</sup>	ZnO	LA + LO, 2TO
			1001	999 <sup>[251]</sup> , 1000 <sup>[254]</sup>	SAh	
	1022	1023	1023	1016 <sup>[253]</sup> , 1024 <sup>[252]</sup> , 1029 <sup>[243]</sup>	4 - 4' – bpy/SA/SAh	вибрација унутар равни, симетрична истежућа вибрација прстена
1048		1045		1029 <sup>[243]</sup> , 1031, 1038 <sup>[250]</sup>	SA	симетрична истежућа вибрација прстена,
				1044 <sup>[243]</sup>	ZnO	TO + LO



	1112	1112	1105 <sup>[243]</sup>	ZnO	2LO
			1114 <sup>[254]</sup> , 1119 <sup>[247]</sup>	SA/SAh	C – O – C
	1169	1169	1158 <sup>[243]</sup>	ZnO	2A <sub>1</sub> (LO), 2E <sub>1</sub> (LO), 2LO
			1169 <sup>[254]</sup>	SA/SAh	
1232	1225		1227 <sup>[251]</sup> , 1235 <sup>[249]</sup>	4 - 4' – bpy/SA	истезање у СН равни, истезање прстена
	1265		1264 <sup>[243]</sup> , 1273 <sup>[254]</sup>	SAh	СН истезање
	1293		1290 <sup>[254]</sup> , 1294 <sup>[249]</sup> , 1300 <sup>[243]</sup>	4 - 4' – bpy/SA	истежућа вибрација унутар прстена (Ω), СОО истезајућа вибрација
1353	1353			ZnO	вишефононска вибрација другог реда
		1403	1401 <sup>[254]</sup>	SAh	
	1428	1428	1424 <sup>[250]</sup>	SA/SAh	истезање у СН равни, истезање прстена
1435				ZnO	вишефононска вибрација другог реда
	1460		1406 <sup>[250]</sup>	4 - 4' – bpy	истезање у СН равни, истезање прстена
			1424 <sup>[250]</sup>	4 - 4' – bpy/SA	истезање у СН равни, истезање прстена
			1487 <sup>[250]</sup>	4 - 4' – bpy/SA	истезање у СН равни, истезање прстена
	1478	1478	1456 <sup>[254]</sup> , 1477 <sup>[243]</sup> , 1484 <sup>[254]</sup>	SA/SAh	асиметрична истежућа вибрација СС + CN
	1521		1511 <sup>[250]</sup> , 1523 <sup>[251]</sup> , 1531 <sup>[250]</sup>	4 - 4' – bpy	истезање у СН равни, истезање прстена
	1542	1538	1545 <sup>[243]</sup>	SA/SAh	асиметрична истежућа вибрација СС + CN

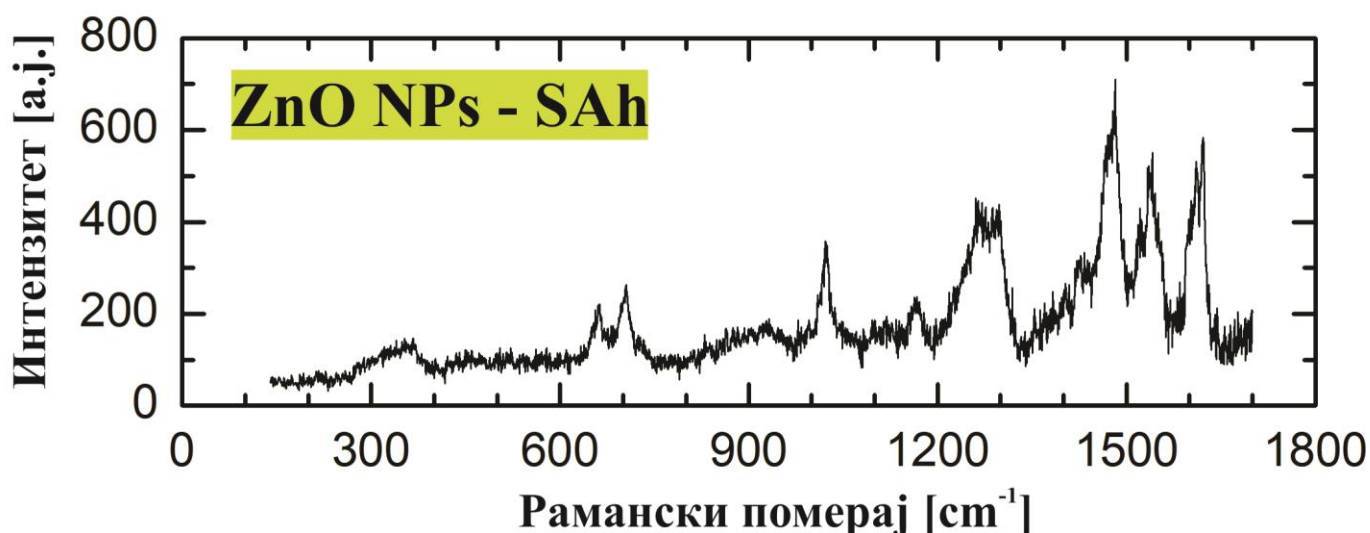
1589				ZnO	вишефононска вибрација другог реда
	1574			SA	
	1606			SA	
1613	1617	1614 <sup>[243]</sup> , 1615 <sup>[254]</sup>		SAh	симетрична истежућа вибрација CC + CN

У раманском спектру ZnO – SA (слика 46в) појава пикова који потичу од обе фазе је очигледна. Поред широког мода на око 360 cm<sup>-1</sup>, појављују се модови на 660, 703, 774, 884, 927, 1023, 1045, 1112, 1169, 1225, 1353, 1428, 1478, 1542, 1574 и 1606 cm<sup>-1</sup>. Обе фазе имају неколико модова на веома сличним позицијама, што проузрокује да модови на тим позицијама буду широки и асиметрични, што отежава спектралну анализу. Треба уочити широки мод са центром на око 360 cm<sup>-1</sup>. [252] тврде да мод на 360 cm<sup>-1</sup> припада SA. Међутим, ZnO има мултифононски мод на 333 cm<sup>-1</sup> и A1 (TO) мод на 378 cm<sup>-1</sup> [243]. Асиметрија мода на 660 cm<sup>-1</sup> са раманском спектра са слике 46в, потиче од коегзистенције ZnO мултифононског мода на 660 cm<sup>-1</sup>, као и SA мода на 657 cm<sup>-1</sup>. Мод на 774 cm<sup>-1</sup> настаје интеракцијом мултифононског мода на 773 и SA мода на 781 cm<sup>-1</sup>. Модови на 884, 927 и 1023 cm<sup>-1</sup> су модови који потичу од SA. Мод на 1045 cm<sup>-1</sup> се састоји од SA мода на 1031 cm<sup>-1</sup> и мултифононског мода ZnO на 1044 cm<sup>-1</sup>. Мод на 1112 cm<sup>-1</sup> се састоји од мултифононског ZnO мода на 1105 cm<sup>-1</sup> и SA мода на 1114 cm<sup>-1</sup>, док је мод на 1169 cm<sup>-1</sup> смеша ZnO мултифононског мода на 1158 cm<sup>-1</sup> и SA мода на 1169 cm<sup>-1</sup>. Модови на 1225, 1353, 1478, 1574 и 1606 cm<sup>-1</sup> припадају SA фази. Разлике у позицијама модова SA фазе добијених у овој дисертацији и у литератури потичу од различите таласне дужине ексцитационог извора. Код [252] су коришћени инфрацрвени ласери на 632 и 1064 nm, а у овој дисертацији је коришћена ласерска линија таласне дужине 514 nm. Избор ласерске линије може бити разлог постојања два мода на 1542 cm<sup>-1</sup> и 1428 cm<sup>-1</sup> који се приписују SA. Мод на 1542 cm<sup>-1</sup> је превеликог интензитета да би био други хармоник мода на 774cm<sup>-1</sup>.



Слика 46в. Рамански спектар анализираниог узорка нанопластица цинк – оксида модификованог цис – рутенијумовим комплексом. Мерења су вршена на собној температури са ласерском линијом на 514,5 nm

У поређењу са раманским спектром ZnO – SA, спектар ZnO – SAh (слика 46г) има бољи однос сигнала и шума, као и више симетричне модове. Разлог овоме може бити дебљина слоја модификатора око наночестице. Приказани спектар има два широка асиметрична мода са центром на око  $358$  и  $927$   $\text{cm}^{-1}$  и модове на  $660$ ,  $703$ ,  $880$ ,  $1001$ ,  $1023$ ,  $1112$ ,  $1165$ ,  $1265$ ,  $1293$ ,  $1403$ ,  $1428$ ,  $1478$ ,  $1538$  и  $1617$   $\text{cm}^{-1}$ . Широки модови су састављени од модова који припадају обема фазама, ZnO и SAh. Модови ZnO на  $333$  и  $378$   $\text{cm}^{-1}$  и SAh мод на  $360$   $\text{cm}^{-1}$  формирају широки мод са центром на око  $358$   $\text{cm}^{-1}$ , док широки мод са центром на око  $927$   $\text{cm}^{-1}$  је састављен од SAh мода на  $934$   $\text{cm}^{-1}$  и ZnO мода на  $980$   $\text{cm}^{-1}$ . ZnO модови на  $333$  и  $980$   $\text{cm}^{-1}$  су мултифононски модови, док је мод на  $378$   $\text{cm}^{-1}$  A1 (TO). Сви остали модови у спектру са слике 46г потичу од SAh и показују добро слагање са литературом. Мале разлике у позицијама модова потичу од другачије изабране таласне дужине ласерске линије која је коришћена као ексцитациони извор. Изабрана ласерска линије може бити и разлог постојања модова на  $1428$  и  $1538$   $\text{cm}^{-1}$ , док је мод на  $1456$   $\text{cm}^{-1}$  потврђен у литератури [252].



Слика 46в. Рамански спектар анализираниг узорка наноплочича цинк – оксида модификованог цис – рутенијумовим комплексом. Мерења су вршена на собној температури са ласерском линијом на  $514,5$

Флуоресцентни спектри синтетисаних узорака цинк – оксида показали су да је ексцитациона таласна дужина у видљивом делу спектра; стога, модификоване наноплочиче цинк – оксида рутенијумовим комплексима, могу се разматрати за потенцијалну употребу у конверзији соларне енергије. Такође, будуће студије обећавају да би овај материјал могао да нађе своју примену у ДНК анализи. На пример, може се разматрати да се овако синтетисан и модификован цинк – оксид може користити као измењивачка електрода у ћелији за електрохемијуминисцентне спектре, као што су се добро показале угљеничне нанотубе у експериментима [234]. Примена ових материјала за детектовање ДНК дефеката обећава, како су измерени фотолуминисцентни спектри у овој дисертацији на собној температури, за разлику од других експеримената [239] који су вршени на  $77$  K.

## 8. ЗАКЉУЧАК

Наночестице се разликују од честица из дубине фазе кристала због своје специфичне површине (односа површине и запремине), што узрокује структурне и електронске промене. Ове разлике зависе од величине честица, облика и површинских карактеристика. Изразито велика специфична површина оваквих структура доводи до повећања активности електрона и шупљина и утиче на хемијску реакциону динамику. Важна особина полупроводничких нанокристала је ефекат квантног конфинирања, који доводи до просторног ограничења носиоца наелектрисања унутар нанокристала.

Ова докторска дисертација је настала као резултат изучавања структурних и оптичких својстава полупроводничких материјала, нанопрахова гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних јонима еуропијума, танких филмова кадмијум – телурида и наноплочица цинк – оксида модификованих рутенијумовим комплексима, као представницима полупроводничких материјала на бази халкогенида. У следећим пасусима дати су најзначајнији допирноси ове дисертације:

### Нанопрах гадолинијум – цирконата допираног јонима еуропијума ( $Gd_2Zr_2O_7:Eu^{3+}$ )

- Узорак нанопраха гадолинијум – цирконата допираног јона еуропијума синтетисан је методом сагоревања гела, концентрације еуропијума 2%. Ова метода дала је добро искристалисане узорке, правилне дистрибуције зрна, карактеристичне величине око 100 nm.
- Рефлексиони спектар нанопраха гадолинијум - цирконата у далеко – инфрацрвеној области показује померање позиција свих модова у односу на дубину фазе кристала гадолинијум – цирконата. Овај померај приписан је појави електрон – фонон интеракције која настаје као последица смањења димензије кристала гадолинијум – цирконата до нанометарског нивоа. Теоријски рефлексиони спектар који описује електрон – фонон интеракцију, израчунат је користећи теорију ефективног медијума у апроксимацији Максвел Гарнета.
- Регистровани су и асигнирани нискофреквенцијски фонони на  $50\text{ cm}^{-1}$  и  $126\text{ cm}^{-1}$  прорачуном (квази) изотопског ефекта. Ови модови до сада нису били познати у литератури. Ова два мода на  $50\text{ cm}^{-1}$  и  $126\text{ cm}^{-1}$ , асигнирана су  $O - Gd - O$  и  $O' - Gd - O'$ , тим редом.
- У нанопраху гадолинијум – цирконата регистроване су две изометријске структуре – дефектна флуоритна и уређена пирохлорна. Дефектна флуоритна структура регистрована је за целокупну структуру, док је уређена пирохлорна структура карактеристична за површину овог материјала. Такође, установљена је оптимална температура, од  $1200^\circ\text{C}$ , за

синтезу овог нанопраха како би се добила коегзистенција ове две структуре. Ово потврђује неке раније радове из литературе. Регистравање ове две структуре било је могуће само уз двоструку структурну анализу дифрактометријом праха, за целокупну структуру и рефлексионом спектрометријом за површину узорака.

### Нанопрах итријум - ванадата допираног јонима еуропијума ( $YVO_4:Eu^{3+}$ )

- Нанопрахови недопираног и еуропијумом допираног нанопраха итријум – ванадата синтетисани су два методама, методом сагоревања гела и методом реакције у чврстој фази. Обе методе омогућиле су добијање квалитетних нанопрахова добро дистрибуираних величина кристалита. Метода сагоревања гела даје нешто веће величине кристалита и нешто мање храпаве узорке од синтезе реакцијом у чврстој фази. Ови резултати потичу од микроскопије на бази атомских сила. FESEM анализа показала је да оба узорка имају тенденцију да агломеришу. Ипак, узорци припремљени синтезом реакције у чврстој фази су више кристалинични, док узорци синтетисани методом сагоревања раствора имају нешто аморфнију структуру.
- Детаљно је анализирана уградња еуропијумових јона у решетку итријум – ванадата, а то је теоријски описано (квази) изотопским ефектом, чији је детаљан рачун приказан. Еуропијумови јони се измењују без већих нарушавања симетрије осим благе дисторзије  $(VO_4)^{3-}$  тетраедара. Такође, метода синтезе не утиче на појаву квази изотопског ефекта, тачније, величина кристалита и морфологија узорка не утичу на уградњу допантног јона еуропијума у кристалну решетку основног материјала итријум – ванадата. На квази изотопски ефекат не утиче ни запажена агломерација синтетисаних узорака.
- Фононски модови истих симетрија показују исту тенденцију смањења/повећања интензитета након допирања решетке итријум – ванадата јонима еуропијума. Ово потиче од благог нарушавања симетрије  $(VO_4)^{3-}$  тетраедара.
- Структурне и оптичке особине овако синтетисаног материјала нанопраха итријум – ванадата омогућавају његову примену посебно у фотохемији и фотокатализи.

### Танки филмови кадмијум - телурида ( $CdTe$ )

- Танки филмови кадмијум – телурида различитих дебљина синтетисани су методом високовакуумског напаравања. Узорци добијени овом методом су добро искристалисани, равни филмови, мале храпавости од само неколико нанометара. Показано је да се овом техником добијају танки филмови високог квалитета, а посебно нешто дебљи филмови већих величина кристалита.

- Откривена је интеракција површински оптичког фонона и плазмона која настаје због смањења димензија кристала кадмијум – телурида до нанометарског нивоа. Ова интеракција приказана је на рефлексивним инфрацрвеним и раманским спектрима. За прорачун теоријских инфрацрвених спектра коришћена је теорија ефективног медијума у апроксимацији Максвел Гарнета, која цео систем третира као хомогену смешу са сферним инклузијама. У овој апроксимацији узет је трослојни модел који се састоји од три средине: супстрата, танког филма и ваздуха.
- Показано је да фактор попуњености (*filling factor*) не зависи од дебљине филма, величине кристалита, ни концентрације слободних носилаца, а линеарно зависи од позиције површински оптичког фонона.
- Структурне и оптичке особине овако синтетисаног материјала танког филма кадмијум - телурида омогућавају широку примену танког филма кадмијум – телурида у електронским и оптоелектронским уређајима, соларним ћелијама и интегрисаној оптици.

### Наноплочице цинк – оксида модификоване рутенијумовим комплексима (CdTe)

- Анализирани су наноплочице цинк – оксида са три модификатора – два рутенијумова комплекса и 4 – 4' – бипиримидином које су синтетисане преципитационим методом. Овај метод дао је добро искристалисане узорке. У модификованом цинк – оксиду, наноплочице цинк – оксида су мање и прекривене модификаторима.
- У узорку ZnO модификованим SA и SAh рутенијумовим комплексима, регистрован је метал – лиганд пренос наелектрисања који за последицу има промене у раманском спектру, а потом и промене у оптичким особинама овог наноматеријала у односу на дубину фазе кристала цинк – оксида.
- У флуоресцентном спектру модификованог ZnO запажене су три важне промене: пик који потиче од 4 – 4' – бипиримидина, на 553 nm нестаје, пик који одговара метал – лиганд преносу наелектрисања на 737 nm се појављује и пик на 678 nm који је карактеристичан за ZnO постаје знатно интензивнији. То за последицу има активнију интеракцију између цинк – оксида и рутенијумових комплекса.
- Сви добијени резултати за наноплочице цинк – оксида модификоване рутенијумовим комплексима сведоче о томе да је веома значајно наставити истраживање у овом смеру, како би овај материјал нашао још значајнију примену у биомедицини, а посебно ДНК анализи.



## 9. ЛИТЕРАТУРА

- [1] J. Zhao, D. Zhong, S. Zhou, NIR – I – to – NIR – II fluorescent nanomaterials for biomedical imaging and cancer therapy, *J. Mater. Chem. B*, 6, 349 – 365, **2018**.
- [2] V. Mlinar, Engineered nanomaterials for solar energy conversion, *Nanotechnology* 24, 042001, **2013**.
- [3] C. M. Lieber, Semiconductor nanowires: A platform for nanoscience and nanotechnology, 3<sup>rd</sup> International Nanoelectronics Conference (INEC), Hong Kong, 5 – 6, **2010**.
- [4] H. Zeng, Xi. –W. D, S. C. Singh, S. A. Kulinich, S. Yang, J. He, W. Cai, Nanomaterials via Laser Ablation/Irradiation in Liquid: A Review, *Adv. Funct. Mater.*, 22, 1333 – 1353, **2012**.
- [5] F. Gu, P. Wang, H. Yu, B. Guo, L. Tong, Optical quenching of photoconductivity in CdSe single nanowires via waveguiding excitation, *Opt. Express*, 19 (11), 10880 – 10885, **2011**.
- [6] M. F. Frasco, N. Chaniotakis, Semiconductor Quantum Dots in Chemical Sensors and Biosensors, *Sensors*, 9, 7266 – 7286, **2009**.
- [7] Y. Zang, J. Fan, Y. Ju, H. Xue, H. Pang, Current Advances in Semiconductor Nanomaterial – Based Photoelectrochemical Biosensing, *Chem. Eur. J.*, 24 (53), **2018**.
- [8] Y. Yu, L. Huang, L. Cao, Semiconductor Solar Superabsorbers, *Sci. Rep.* 4, 4107, **2014**.
- [9] J. Ramsden, Nanotechnology for military applications, *Nanotechnol. Percept.*, 8 (2), 99 – 131, **2012**.
- [10] J. Li, K. Pu, Semiconducting Polymer Nanomaterials as Near – Infrared Photoactivatable Protherapeutics for Cancer, *Acc. Chem. Res.*, 53 (4), 752 – 762, **2020**.
- [11] C. Fischer, S. Finkeldei, F. Brandt, D. Bosbach, A. Luttge, Direct measurement of surface dissolution rates in potential nuclear waste forms: the example of pyrochlore, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7 (32), 17857 – 17865, **2015**.
- [12] M. C. Hsieh, G. C. Wu, W. G. Liu, W. A. Goddard, C. M. Yang, Nanocomposites of tantalum – based pyrochlore and indium hydroxide showing high and stable photocatalytic activities for overall water splitting and carbon dioxide reduction, *Angew. Chem. Int. Ed.* 53 (51), 14216 – 14220, **2014**.
- [13] J. Parrondo, M. George, C. Capuano, K. E. Ayers, V. Ramani, Pyrochlore electrocatalysts for efficient alkaline water electrolysis, *J. Mater. Chem. A* 3 (20), 10819 – 10828, **2015**.
- [14] R. J. Walker, et. al., Surface termination and CO<sub>2</sub> adsorption onto bismuth pyrochlore oxides, *Chem. Mater.* 28 (1), 90 – 96, **2016**.
- [15] J. Wu, et. al., Thermal – barrier – coating applications, *J. Am. Ceram. Soc.* 35, 3031 – 3035, **2002**.

- [16] T. Kondo, et. al., Quadratic Fermi node in a 3D strongly correlated semimetal, *Nat. Commun.* 6, 10042, **2015**.
- [17] S. K. Gupta, P. S. Ghosh, C. Reghukumar, N. Pathak, R. M. Kadam, Experimental and theoretical approach to account for green luminescence from  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore: exploring the site occupancy and origin of host – dopant energy transfer in  $Gd_2Zr_2O_7$ , *RSC Adv.* 6 (50), 44908 – 44920, **2016**.
- [18] K. –J. Hu, Z. –G. Liu, J. –Y. Wang, T. Wang, J. – H. Ouyang, Synthesis and photoluminescence properties of  $Eu^{3+}$  - doped  $Gd_2Zr_2O_7$ , *Mater. Lett.* 89, 421 – 425, **2008**.
- [19] Y. S. Chang, H. J. Lin, Y. L. Chai, Y. C. Li, Preparation and luminescent properties of europium – activated  $InGe_2O_7$  phosphors, *J. Alloys Compd.* 460 (1 – 2), 421 – 425, **2008**.
- [20] K. S. Sohn, W. Zeon, H. Chang, S. K. Lee, H. D. Park, Combinational Search for New Red Phosphors of High Efficiency at VUV Excitation Based on the  $YRO_4$  ( $R = As, Nb, P, V$ ) System, *Chem. Mater.*, 14 (5), 2140 – 2148, **2002**.
- [21] A. K. Levine, F. C. Palilla, A New Highly Efficient Red – Emitting Cathodoluminescent Phosphor ( $YVO_4:Eu$ ) for Color Television, *Appl. Phys. Lett.*, 5, 118, **1964**.
- [22] D. Giaume, M. Poggi, D. Casanova, J. –P. Boilot, Organic Functionalization of Luminescent Oxide Nanoparticles Toward Their Application as Biological Probes, *Langmuir*, 24 (19), 11018 – 11026, **2008**.
- [23] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*, Elsevier, Amsterdam, **1991**.
- [24] S. Choi, Y. –M. Moon, H. –K. Jung, Luminescence properties of PEG – added nanocrystalline  $YVO_4:Eu^{3+}$  phosphor prepared by a hydrothermal method, *J. Lumin.*, 130, 549 – 553, **2010**.
- [21] S. M. Rafiaei, A. Kim, M. Shokouhimehr, Effect of Solvent on Nanostructure and Luminescence Properties of Combustion Synthesized  $Eu^{3+}$  Doped Ytria, *Nanosci. Nanotechn. Lett.*, 6 (8), 692, **2014**.
- [22] D. Šević, M. S. Rabasović, J. Križan, S. Savić – Šević, M. Mitrić, M. Gilić, B. Hadžić, M. Romčević, Characterization and luminescence kinetics of  $Eu^{3+}$  doped nanopowders  $YVO_4$ , *Mater. Res. Bull.*, 88, 121, **2017**.
- [23] N. Romčević, J. Trajić, T. A. Kuznetsova, M. Romčević, B. Hadžić, D. R. Khokhlov, Far – infrared study of impurity local modes in Ni – doped  $PbTe$ , *J. Alloy Compd.*, 442, 324, **2007**.
- [24] M. Shokouhimehr, S. M. Rafiaei, Combustion synthesized  $YVO_4:Eu^{3+}$  phosphors: Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties, *Ceram. Int.*, 43, 11469, **2017**.
- [25] C. S. Ferekides, U. Balasubramanian, R. Mamazza, V. Viswanathan, H. Zhao, D. I. Morel, CdTe thin film solar cells device and technology issues, *Sol. Energy* 77, 823 – 830, **2004**.
- [26] S. Chandra Ray, K. Mallick, Cadmium Telluride ( $CdTe$ ) Thin Film for Photovoltaic Applications, *Int. J. Chem. Eng. Appl.*, 4, 183 – 186, **2013**.

- [27] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, Polycrystalline CdTe thin films for photovoltaic applications, *Prog. Cryst. Growth Ch.*, 52 (4), 247 – 279, **2006**.
- [28] J. A. Anta, E. Gullien, R. Tena – Zaera, ZnO – Based Dye – Sensitized Solar Cells, *J. Phys. Chem.*, C116, 11413, **2012**.
- [29] E. Babu, P. Muthu Mareeswaran, A. Ramdass, P. Ramesh, S. Rajagopal, *J. Lumin.*, 175, 267, **2016**.
- [30] N. Cacita, S. Nikolau, Studying the interaction between trinuclear ruthenium complexes and human serum albumin by means of fluorescence quenching, *J. Lumin.*, 169, 115, **2016**.
- [31] Md. G. Masud, A. Ghosh, J. Sannigrahi, B. K. Chaudhuri, Observation of relaxor ferroelectricity and multiferroic behavior in nanoparticles of the ferromagnetic semiconductor  $\text{La}_2\text{NiMnO}_6$ , *J. Phys. Condens. Matter.*, 24 (29), **2012**.
- [32] V. I. Belotelov, V. A. Kotov, A. K. Zvezdin, New magneto-optical materials on a nanoscale, *Phase Transit.*, 79, 1135 – 1171, **2007**.
- [33] A. Corma, H. Garcia, Supported gold nanoparticles as catalysts for organic reactions, *Chem. Soc. Rev.*, 37, 2096 – 2126, **2008**.
- [34] S. Kumar, K –H. Kim. Quantum – sized nanomaterials for solar cells applications, *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 73, 821 – 839, **2017**.
- [35] M. Hu, Z. Yao, X. Wang, Graphene – Based Nanomaterials for Catalysis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 56, 3477 – 3502, **2017**.
- [36] Z. Yin et. al., Preparation of  $\text{MoS}_2$  –  $\text{MoO}_3$  Hybrid Nanomaterials for Light – Emitting Diodes, *Angew. Chem. Int.*, 53, 1 – 7, **2014**.
- [37] W. Zhang, J. Yao, Y. S. Zhao, Organic Micro/Nanoscale Lasers, *Acc. Chem. Res.*, 49 (9), 1691 – 1700, **2016**.
- [38] D. Jariwala, V. K. Sangwan, L. J. Lauhon, T. J. Marks, M. C. Hersam, Carbon nanomaterials for electronics, optoelectronics, photovoltaics, and sensing, *Chem. Soc. Rev.*, 7, **2013**.
- [39] P. N. Njoki, I – Im. S. Lim. D. Mott, H. –Y. Park, B. Khan, S. Mishra, R. Sujakumar, J. Luo, C. –J. Zhong, Size Correlation of Optical and Spectroscopic Properties for Gold Nanoparticles, *J. Phys. Chem. C*, 111, 14664 – 14669, **2007**.
- [40] B. Issa, I. M. Obaidat, B. A. Albiss, Y. Haik, Magnetic Nanoparticles: Surface Effects and Properties Related to Biomedicine Applications, *Int. J. Mol. Sci.*, 14 (11), 21266 – 21305, **2013**.
- [41] F. Bodker, S. Morup, S. Linderoth, Surface effects in metallic iron nanoparticles, *Phys. Rev. Lett.* 72, 282, **1994**.
- [42] V. N. Nikiforov, A. N. Ignatenko, V. Yu. Irkhin, Size and surface effects on the magnetism of magnetite and maghemite nanoparticles, *J. Exp. Theor. Phys.*, 124, 304 – 310, **2017**.

- [43] A. Fukoka, P. L. Dhepe, Sustainable green catalysis by supported metal nanoparticles, *Chem. Rec.*, 9, 224 – 235, **2009**.
- [44] X. Liu, Y. Li, Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures, *Nanotoday*, 7 (5), 448 – 466, **2012**.
- [45] E. M. Chan, C. Xu, A. W. Mao, G. Han, J. S. Owen, B. E. Cohen, D. J. Milliron, Reproducible, High – Throughput Synthesis of Colloidal Nanocrystals for Optimization in Multidimensional Parameter Space, *Nano. Lett.*, 10, 1874 – 1885, **2010**.
- [46] V. M. Arole, S. V. Munde, Fabrication of nanomaterials by top – down and bottom – up approaches – an overview, *J. Adv. Appl. Sci. Techn.*, 1 (2), 89 – 93, **2014**.
- [47] T. P. Yadav, R. M. Yadav, D. P. Singh, Mechanical Milling: a Top Down Approach for the Synthesis of Nanomaterials and Nanocomposites, *J. Nanosc. Nanotechno.* 2 (3), 22 – 48, **2012**.
- [48] D. Mijatović, J. C. T. Eijkel, A. V. D. Berg, Technologies for nanofluidic systems: top – down vs. bottom – up – a review, *Lab Chip*, 5, **2005**.
- [49] A. D. Catherman, N. L. Kelleher, Top Down proteomics: Facts and perspectives, *Biochem. Bioph. Res. Co.*, 445 (4), **2014**.
- [50] P. G. Jamkhande, M. G. Kalaskar, Metal nanoparticles synthesis: An overview on methods of preparation, advantages and disadvantages, and applications, 53, *J. Drug. Deliv. Sci. Technol.*, 101174, **2019**.
- [51] P. Iqbal, J. A. Preece, P. M. Mendes, Nanotechnology: The “Top-Down” and “Bottom-Up” Approaches, *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*, John Wiley & Sons, Ltd, 2012.
- [52] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, F. Faupel, Advances in top–down and bottom–up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects, *Adv. Colloid. Interfac.*, 172 (1 – 2), 2 – 27, **2012**.
- [53] K. Dietrich, M. Zilk, M. Steglich, T. Siefke, U. Huebner, T. Pertsch, C. Rockstuhl, A. Tuennermann, E. B. Kley, Merging Top – Down and Bottom – Up approaches to Fabricate Aerificial Photonic Nanomaterials with a Deterministic Electric and Magnetic Response, *Adv. Funct. Mater.*, 30 (3), 1905722, **2020**.
- [54] M. Kwiat, S. Cohen, A. Pevzner, F. Patolosky, Large – scale ordered 1D – nanomaterials arrays: Assembly or not?, *Nanotoday*, 8 (6), 677 – 694, **2013**.
- [55] S. Ortega, M. Ibanez, Y. Liu, Y. Zhang, M. V. Kovalenko, D. Cadavid, A. Cabot, Bottom – up engineering of thermoelectric nanomaterials and devices from solution – processed nanoparticle building blocks, *Chem. Soc. Rev.*, 46, 3510 – 3528, **2017**.

- [56] A. Baron, D. Szewieczek, R. Nowosielski, Selected manufacturing techniques of nanomaterials, J. Achiv. Mater. Manuf. Eng., 20 (1 – 2), 83 – 86, **2007**.
- [57] B. K. Teo, X. H. Sun, From Top-Down to Bottom-Up to Hybrid Nanotechnologies: Road to Nanodevices, J. Clust. Sci., 17, 529 – 540, 2006.
- [58] Y. Yin, D. Talapin, The Chemistry of functional nanomaterials, Chem. Soc. Rev., 42, 2484 – 2487, **2013**.
- [59] V. K. Khanna, Bottom – up Nanofabrication, Integrated Nanoelectronics, Springer Link, 397 – 417, **2016**.
- [60] М. Борн, Э. Вольф, Основы оптики, 2 – е изд. / Пер с англ. Под ред. Г. П. Мотулевич.н М.: Наука, **1973**.
- [61] С. А. Ахманов, С. Ю. Никитин, Физическая оптика: Учебник. М.: Изд – во Моск. ун – та, **1998**.
- [63] П. К. Кашкаров, В. Ю. Тимошенко, Оптика твердого тела и систем пониженной размерности: Учебное пособие. М: Физический факультет МГУ, **2009**.
- [64] Ad. Lagendijk, J. G. Rivas, A. Imhof, F. J. P. Schuurmans, R. Sprik, Propagation of light in disordered semiconductor materials in C. M. Soukoulus, Photonic crystals and light localization in the 21<sup>st</sup> century, 447 – 473, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, **2001**.
- [65] Ю. И. Уханов, Оптические свойства полупроводников. Монография. М.: Наука, **1977**.
- [66] H. Looyenga, Dielectric constants of heterogeneous mixtures, Physica, 31 (3), 401 – 406, **1965**.
- [67] М. Кардона, Основы физики полупроводников / Пер с англ. И. И. Решиной. Под ред. Б. П. Захарчени. 3 – е изд. М.: ФИЗМАТЛИТ, **2002**.
- [68] Ч. Киттель, Введение в физику твердого тела / Пер. с 4 – го амер. изд. А. А. Гусева и А. В. Пахнева под общей ред. А. А. Гусева, Учебн. Руководство. М.: Наука, **1978**.
- [69] Дж. Слэтер, Диэлектрики, полупроводники, металл. / Пер. с англ. под ред. В. Л. Бонч – Бруевича. М.: Мир, **1969**.
- [70] К. В. Шалимова, Физика полупроводников. Учебник. 4 – е изд., стер. СПб.: Лань, **2010**.
- [71] C. F. Klingshirn, Semiconductor optics, 4<sup>th</sup> Edition, Springer, **2012**.
- [72] Н. Б. Брандт, В. А. Кульбачинский, Квазичастицы в физике конденсированного состояния. М.: ФИЗМАТЛИТ, **2005**.
- [73] Л. Новотный, Б. Хехт, Основы нанооптики / Пер. с англ. Под ред. В. В. Самарцева. М.: ФИЗМАТЛИТ, **2009**.
- [74] M. S. Dresselhaus, Solid State Physics. Part II Optical properties of solids, **2001**. [<http://web.mit.edu/course/6/6.732/www/6.732-pt2.pdf>]

- [75] PHONON DISPERSION RELATIONS DATABASE // <http://wolf.ifj.edu.pl/phonondb/cdte.htm/>
- [76] В. В. Брыскин, Д. Н. Мирлин, Ю. Фирсов, Поверхностные оптические фононы ионных кристаллах // УФН. – **1974**.
- [77] Ж. Панков, Оптические процессы в полупроводниках / Пер. с англ. под ред Ж. И. Алферова и В. С. Вавилова. М.: Мир, **1973**.
- [78] Р. Хохштрассер, Молекулярные аспекты симметрии / Пер. с англ. под ред. М. Е. Дяткиной, М.: Мир, **1968**.
- [79] Е. Ю. Перлин, Т. А. Вартамян, А. В. Федоров, Физика твердого тела, Оптика полупроводников, диэлектриков, металлов. Учебное пособие. СПб: СПбГУ ИТМО, **2008**.
- [80] Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Теоретическая физика, Том 8. Электродинамика сплошных сред. 2 – е изд., перераб. и доп. М.: Наука Гл. ред. физ. –мат. лит., **1982**.
- [81] Р. Смит, Полупроводники / Пер. с англ. под ред. Н. А. Пенина.: М.: Мир, **1982**.
- [82] R. Englman, R. Ruppin, Optical lattice vibrations in finite ionic crystals:I // J. Phys. C, 1, 614 – 629, **1968**.
- [83] К. Борен, Д. Хафмен, Поглощение и рассеяния света малыми частицами / Пер. с англ. М.: Мир, **1986**.
- [84] В. Л. Бонч – Бруевич, С. Г. Калашников, Физика полупроводников. М.: Наука, **1977**.
- [85] Дж. А. Стрэттон, Теория электромагнетизма. / Пер. с англ. М. С. Рабиновича и В. М. Харитоновна. Под ред. С. М. Рытова. М. –Л.: ГИТТЛ, **1948**.
- [86] R. Zallen, Symmetry and Restrahlens in Elemental Crystals, Phys. Rev, 174, 824, **1968**.
- [87] А. В. Соколов, Оптические свойства металлов, Физматгиз, **1961**.
- [88] Е. П. Рашевская и др. Эффективная масса электронов в арсениде галлия, ФТТ 8, 3135, **1966**.
- [89] Н. У. Lyden, Temperature Dependence of the Effective Masses in PbTe, Phys. Rev, 135A, 514, **1964**.
- [90] Н. Philipp, H. Ehrenreich, Optical Properties of Semiconductors, Phys. Rev. 129, 1550, **1963**.
- [91] А. А. Кухарский, Влияние затухания на плазменно – фононные спектры твердых тел. ФТТ 14, 1744, **1972**.
- [92] Н. В. Rosenstock, Sum Rule for Lattice Vibrations; Application to Forces in Diamond Structures, Phys. Rev 129, 1959, **1963**.
- [93] М. Борн, Х. Кунь, Динамическая теория кристаллических решеток, ИЛ, **1958**.



- [94] B. V. Varga, Coupling of Plasmons to Polar Phonons in Degenerated Semiconductors, Phys. Rev, 137A, 1896, **1965**.
- [95] A. S. Barker, Dielectric Dispersion and Phonon Line Shape in Gallium Phosphide, Phys. Rev, 165, 917, **1968**.
- [96] В. Н. Мурзин, В. сб. Длинноволновая инфракрасная спектроскопия, Мир, **1966**.
- [97] Е. П. Рашевская, В. И. Фистуль, Инфракрасные спектры полощения арсенида галлия, сильно легированные серой, селеном и теллуrom, ФТТ 9, 1835, **1967**.
- [98] В. А. Яковлев, Полощение инфракрасного излучения электронами в крении n – типа, ФТТ 2, 1624, **1960**.
- [99] E. Haga, Free – Carrier Infrared Absorption in III – V Semiconductors. IV. Inter Conduction Band Transitions, J. Phys. Soc. Japan 19, 1596, **1964**.
- [100] A. H. Kan, Theory of the Infrared Absorption of Carriers in Germanium and Silicon, Phys. Rev 97, 1647, **1955**.
- [101] H. B. Rosenstock, Sum Rule for Lattice Vibrations; Application to Forces in Diamond Structures, Phys. Rev 129, 1959, **1963**.
- [102] K. Narita, Y. Hijikata, H. Yaguchi, S. Yoshida, S. Nakashima, Characterization of carrier concentration and mobility in n – type SiC wafers using infrared reflectance spectroscopy // Jpn. J. Appl. Phys, 43 (8), 5151 – 5156, **2004**.
- [103] R. Ruppin, J. Nahum, Phonon – Plasmon modes in small GaN crystals // J. Phys. Chem. Solids, 35, 1311 – 1315, **1974**.
- [104] В. И. Иванов – Омский и др., Фонон – плазмонное взаимодействие и межзонные переходы в теллуриде ртути, ФТП 4, 417, **1970**.
- [105] R. J. Bell et. al., Longitudinal Optical Phonon – Plasmon Coupling in GaS, J. Appl. Phys. 39, 48, **1968**.
- [106] C. G. Olson, D. W. Lunch, Longitudinal – Optical – Phonon – Plasmon Coupling in GaS, Phys. Rev, 177, 1231, **1969**.
- [107] M. Lax, E. Burstein, Infrared Lattice Absorption in Ionic and Homopolar Crystals, Phys. Rev, 97, 39, **1955**.
- [108] Я. Тауц, Оптические спектры твердых тел, Мир, **1967**.
- [109] Х. Фэн, Фотон – электронное взаимодействие в кристаллах, Мир, **1969**.
- [110] E. Haga, H. Kimura, Free – Carrier Infrared Absorption and Determination of Deformation – Potential Constant in n – type InSb, J. Phys. Soc. Japan, 18, 777, **1963**.
- [111] Ч. Киттель, Квантовая теория твердых тел, Мир, **1967**.

- [112] J. E. Spanier, I. P. Herman, 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 (15), 10437 – 10450, **2000**.
- [113] Э. Ф. Венгер, А. В. Гончаренко, М. Л. Дмитрук, Оптика малих частинок и дисперсных средовищ, Наукова думка, **1999**.
- [114] J. C. Maxwell Garnett, Colours in metal glasses and in metallic films // *Phylos. Trans. R. Soc. London. Ser. A*, 51, 385 – 420, **1904**.
- [115] D. A. G. Bruggeman, Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten vpm eterpgemnem Substanzen, I. Dielektrizitaetskonstanten und Leifaehigkeiten der Mischoerper aus sotropen Substanzen // *Ann. Phys.*, 24, 636 – 679, **1935**.
- [116] А. П. Виноградов, Электродинамика композитных материалов / Под ред. Б. З. Каценеленбаума. М.: Эдиториал УРСС, **2001**.
- [117] J. H. L. Voncken, *The Rare Earth Elements An Introduction*, Springer, Cham, 2191 – 5369, **2016**.
- [118] D. A. Atwood, *The Rare Earth Elements: Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, **2013**.
- [119] A. J. Freeman, R. E. Watson, Theoretical Investigation of Some Magnetic and Spectroscopic Properties of Rare – Earth Ions, 127, 2058, **1962**.
- [120] J. M. Honig, On the band structure of rare earth chalcogenides and pnictides, *J. Solid State Chem.* 1, 19 – 27, **1969**.
- [121] K. N. R. Taylor, M. I. Darby, *Physics of rare earth solids*, **1972**.
- [122] P. Hansen, C. Clausen, G. Much, M. Rosenkranz, K. Witter, Magnetic and magneto – optical properties of rare – earth transition – metal alloys containing Gd, Tb, Fe, Co, *J. Appl. Phys.*, 66, 756, **1989**.
- [123] T. Nakajima, H. Kageyama, H. Yoshizawa, Y. Ueda, Structures and Electromagnetic Properties of New Metal – Ordered Manganites: R<sub>Ba</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>6</sub> (R = Y and Rare – Earth Elements), *J. Phys. Soc. Japan*, 71, **2012**.
- [124] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations: The Theory of Infrared and Raman Vibrational Spectra*, Dover Publications, Inc. New York, **1980**.
- [125] P. L. Polavarapu, *Vibrational Spectra: Principles and Applications with Emphasis on Optical Activity*, Elsevier, **1998**.
- [126] D. Papousek, M. R. Aliev, *Molecular vibrational – rotational spectra*, Netherlands: Elsevier Scientific, **1982**.

- [127] D. Hornig, The Vibrational Spectra of Molecules and Complex Ions in Crystals. I. General Theory, *J. Chem. Phys.* 16, 1063, **1948**.
- [128] M. Thomas, M. Brehm, R. Fligg, P. Voehringer, B. Kirchner, Computing vibrational spectra from ab initio molecular dynamics, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6608 – 6622, **2013**.
- [129] J. E. Mahan, *Physical Vapor Deposition of Thin Films*, John Wiley & Sons, Inc., **2000**.
- [130] N. H. Kim, H. W. Kim, Gallium oxide nanomaterials produced on SiO<sub>2</sub> substrates via thermal evaporation, *Appl. Surf. Sci.*, 242, 29 – 34, **2005**.
- [131] A. Rabhi, M. Kanzari, B. Rezig, Optical and structural properties of CuSbS<sub>2</sub> thin films grown by thermal evaporation method, *Thin Solid Films*, 517, 2477 – 2480, **2000**.
- [132] D. M. Mattox, *Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing*, Elsevier, **2010**.
- [133] A. Varma, A. S. Mukasyan, A. S. Rogachev, K. V. Mankuyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.*, 2016, 116 (23), 14493 – 14586, **2016**.
- [134] A. S. Mukasyan, P. Epstein, P. Dinka, Solution combustion synthesis of nanomaterials, *Proced. Comb. Inst.*, 31 (2), 1789 – 1795, **2007**.
- [135] T. Mimani, K. C. Patil, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Oxides and their Composites, *Mater. Phys. Mech.* 4, 134 – 137, **2001**.
- [136] A. S. Mukasyan, P. Dinka, Novel approaches to solution – combustion synthesis of nanomaterials, *Int. J. Self – Prop. High – Temp. Synth.*, 16, 23 – 25, **2007**.
- [137] W. Wen, J. –M. Wu, Nanomaterials via solution combustion synthesis: a step nearer to controllability, *RSC Adv.*, 4, 58090 – 58100, **2014**.
- [138] K. V. Manukyan, A. Cross, S. Roslyakov, S. Rouvimov, A. S. Rogachev, E. E. Wolf, A. S. Mukasyan, Solution Combustion Synthesis of Nano – Crystalline Metallic Materials: Mechanistic Studies, *J. Phys. Chem. C.*, 117, 24417 – 24427, **2013**.
- [139] M. Kavitha, R. Subramanian, K. S. Vinoth, R. Narayanan, G. Venkatesh, N. Esakkiraja, Optimization of process parameters for solution combustion synthesis of Strontium substituted Hydrpxyapatite nanocrystals using Design of Experiments approach, 271, 167 – 181, **2015**.
- [140] T. A. Ring, *Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis*, Elsevier, **1996**.
- [141] S. Gopalan, S. C. Singhal, Mechanochemical synthesis of nano – sized CeO<sub>2</sub>, *Scripta Materialia*, 42 (10), 993 – 996, **2000**.
- [142] A. Arora, *Ceramics in Nanotech Revolution*, *Adv. Eng. Mater.*, 6 (4), **2004**.
- [143] I. Mobasherpour, M. S. Heshajin, A. Kazemzadeh, M. Zakeri, Synthesis of nanocrystalline hydroxyapatite by using precipitation method, *J. Alloy Compd.*, 430 (1 – 2), 330 – 333, **2007**.

- [144] K. Petcharoen, A. Sirivat, Synthesis and characterization of magnetite nanoparticles via the chemical co – precipitation method, *Mater. Sci. Eng. B*, 177 (5), 421 – 427, **2012**.
- [145] C. Chen, P. Liu, C. Lu, Synthesis and characterization of nano – sized ZnO powders by direct precipitation method, *Chem. Eng. J.*, 144 (3), 509 – 513, **2008**.
- [146] G. Xu, X. Zhang, W. He, H. Liu, H. Li, R. I. Boughton, Preparation of highly dispersed YAG nano – sized powder by co – precipitation method, *Mat. Lett.*, 60 (7), 962 – 965, **2006**.
- [147] J. Feng, B. Xiao, C. L. Wan, Z. X. Qu, Z. C. Huang, J. C. Chen, R. Zhou, W. Pan, Electronic structure, mechanical properties and thermal conductivity of Ln<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu and Gd) pyrochlore, *Acta Mater.*, 59, 1742 – 1760, **2011**.
- [148] J. A. Diaz – Guillen, M. R. Diaz – Guillen, J. M. Almanza, A. F. Fuentes, J. Santamaria, C. Leon, Effect of La substitution for Gd in the ionic conductivity and oxygen dynamics of fluorite – type Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *J. Phys.*, 17, 356212, **2007**.
- [149] J. Snyder, J. S. Slusky, R. J. Cava, P. Schiffer, How ‘spin ice’ freezes, *Nature*, 413, 48 – 51, **2001**.
- [150] M. Hanawa, J. Yamaura, Y. Muraoka, F. Sakai, Z. Hiroi, Structural phase transition in the superconducting pyrochlore oxide Cd<sub>2</sub>Re<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *J. Phys. Chem. Solids*, 63, 1027 – 1030, **2002**.
- [151] S. X. Wang, B. D. Begg, L. M. Wang, R. C. Ewing, W. J. Weber, K. V. Govidan Kutty, Radiation stability of gadolinium zirconate: A waste form for plutonium disposition, *J. Mater. Res.*, 14, 4470 – 4473, **1999**.
- [152] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, Oxide pyrochlores – a review, *Prog. Solid State Chem.*, 15, 55 – 143, **1983**.
- [153] R. C. Ewing, W. J. Weber, J. Lian, Nuclear waste disposal – pyrochlore (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub>): Nuclear waste form for the immobilization of plutonium and ‘minor’ actinides, *J. Appl. Phys.*, 95, 5949 – 5971, **2004**.
- [154] L. Kong, I. Karatchevtseva, D. J. Gregg, M. G. Blackford, R. Holmes, G. Triani, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Nd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 33, 3273 – 3285, **2013**.
- [155] W. Jie, X. Wei, N. P. Padture, P. G. Klemens, M. Gell, E. Garcia, P. Miranzo, M. I. Osendi, *J. Am. Ceram. Soc.*, 85, 3031 – 3035, **2002**.
- [156] K. –J. Hu, Z. –G. Liu, J. –Y. Wang, T. Wang, J. –H. Ouyang, Synthesis and photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> - doped Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *Mater. Lett.*, 89 (15), 276 – 278, **2012**.
- [157] J. Trajić, M. S. Rabasović, S. Savić – Šević, D. Šević, B. Babić, M. Romčević, J. L. Ristić – Đurović, N. Paunović, J. Križan, N. Romčević, Far – infrared spectra of dysprosium doped yttrium aluminum garnet nanopowder, *Infrared Phys. Technol.*, 77, 226 – 229, **2016**.
- [158] V. A. Markel. Introduction to the Maxwell Garnett approximation: tutorial, 33 (7), 1244 – 1256, **2016**.

- [159] T. C. Choy, *Effective Medium Theory*, International Series Monographs on Physics, 2<sup>nd</sup> Edition, 165, Oxford Science Publications, **2016**.
- [160] L. Zhou *et al.*, “Thermal-Driven Fluorite–Pyrochlore–Fluorite Phase Transitions of  $Gd_2Zr_2O_7$  Ceramics Probed in Large Range of Sintering Temperature,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, pp. 1–8, **2015**.
- [161] K. K. T. Moriga, S. Emura, A. Yoshiasa, S. Kikkawa, F. Kanamaru, X-RAY AND RAMAN STUDY ON COORDINATION STATES OF FLUORITE- AND PYROCHLORE-TYPE COMPOUNDS IN THE SYSTEM  $ZrO_2$ - $Gd_2O_3$ , 50, 357–361, **1990**.
- [162] D. Michel, M. P. y Jorba, and R. Collongues, Study by Raman spectroscopy of order-disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite-related structures, *J. Raman Spectrosc.*, vol. 5 (2), 163–180, **1976**.
- [163] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, and G. V. Subba Rao, Oxide pyrochlores - A review, *Prog. Solid State Chem.*, 15 (2), 55–143, **1983**.
- [164] R. A. McCauley, Infrared-absorption characteristics of the pyrochlore structure, *J. Opt. Soc. Am.*, 63 (6), 721, **1973**.
- [165] L. Xia, J. H. Ouyang, and Z. G. Liu, Electrical properties of gadolinium-europium zirconate ceramics, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93 (4), 1074–1080, **2010**.
- [166] M. T. Vandendorpe and E. Husson, Comparison of the Force Field in Various Pyrochlore Families II. Phases Presenting Structural Defects, *J. Solid State Chem.*, 5359, 253 (2), **1984**.
- [167] D. Michel, M. Perez y Jorba, R. Collongues, Study by Raman spectroscopy of order – disorder phenomena occurring in some binary oxides with fluorite – related structures, *Mater. Res. Bull.*, 9, 1457 – 1468, **1974**.
- [168] B. P. Mandal, A. K. Tyagi, Preparation and high temperature – XRD studies on a pyrochlore series with the general composition  $Gd_{2-x}Nd_xZr_2O_7$ , *J. Alloys Compd.*, 437, 260 – 263, **2007**.
- [169] S. J. Patwe, B. R. Ambekar, A. K. Tyagi, Synthesis, characterization and lattice thermal expansion of some compounds in the system  $Gd_2Ce_xZr_{2-x}O_7$ , *J. Alloys Compd.*, 389, 243 – 246, **2005**.
- [170] Y. H. Lee, H. S. Sheu, J. P. Deng, H. C. I. Kao, Preparation and fluorite – pyrochlore phase transformation in  $Gd_2Zr_2O_7$ , *J. Alloys Compd.*, 487, 595 – 598, **2009**.
- [171] B. P. Mandal, S. K. Deshpande, A. K. Tyagi, Ionic conductivity enhancement  $Gd_2Zr_2O_7$  pyrochlore by Nd doping, *J. Mater. Res.*, 23, 911 – 916, **2008**.
- [172] C. Wang, Y. Wang, Y. Cheng, W. Huang, Z. Khan, X. Fan, Y. Wang, B. Zou, X. Cao, Preparation and thermophysical properties of nanosized  $Ln_2Zr_2O_7$  ( $Ln = La, Nd, Sm, \text{ and } G$ ) ceramics with pyrochlore structure, *J. Mater. Sci.*, 47, 4392 – 4399, **2012**.

- [173] L. Zhou, Z. Huang, J. Qi, Z. Feng, D. Wu, W. Zhang, X. Yu, Y. Guan, X. Chen, L. Xie, K. Sun, T. Lu, Thermal – Driven Fluorite – Pyrochlore – Fluorite Phase Transitions of  $Gd_2Zr_2O_7$  Ceramics Probed in Large of Sintering Temperature, *Metall. Matter. Trans. A*, 47A, 623 – 630, **2016**.
- [174] K. Zhang, X. Sun, G. Lou, X. Liu, H. Li, Z. Su, A new method for preparing  $V_2O_3$  nanopowder, *Mater. Lett.*, 59, 2729, **2005**.
- [175] S. M. Rafiaei, A. Kim, M. Shokouhimehr, Effect of Solvent on Nanostructure and Luminescence Properties of Combustion Synthesized  $Eu^{3+}$  Doped Ytria, *Nanosci. Nanotechn. Lett.*, 6 (8), 692, **2014**.
- [176] D. Šević, M. S. Rabasović, J. Križan, S. Savić – Šević, M. Mitrić, M. Gilić, B. Hadžić, M. Romčević, Characterization and luminescence kinetics of  $Eu^{3+}$  doped nanopowders  $YVO_4$ , *Mater. Res. Bull.*, 88, 121, **2017**.
- [177] N. Romčević, J. Trajić, T. A. Kuznetsova, M. Romčević, B. Hadžić, D. R. Khokhlov, Far – infrared study of impurity local modes in Ni – doped  $PbTe$ , *J. Alloy Compd.*, 442, 324, **2007**.
- [178] M. Shokouhimehr, S. M. Rafiaei, Combustion synthesized  $YVO_4:Eu^{3+}$  phosphors: Effect of fuels on nanostructure and luminescence properties, *Ceram. Int.*, 43, 11469, **2017**.
- [179] L. Q. Minh, T. Endo, T. T. Huong, N. T. Huong, L. Thi, K. Giang, L. D. Tuyen, D. X. Loc, T. K. Anh, Synthesis, Structures and Properties of Emission Nanomaterial Based on Lanthanide and Mix oxides, *Trans. Matter. Res. Soc. Japan*, 35 (2), 417 – 422, **2010**.
- [180] B. Fleury, M. –A. Neouze, J. –M. Guigner, N. Menguy, O. Spalla, T. Gacoin, D. Carriere, Amorphous to Crystal Conversion as a Mechanism Governing the Structure of Luminescent  $YVO_4:Eu$  Nanoparticles, *ACS Nano*, 8 (3), 2602 – 2608, **2014**.
- [181] R. W. Cheary, A. Coelho, A fundamental parameter approach to X – ray line – profile fitting, *J. Appl. Cryst.* 25, 109, **1992**.
- [182] A. A. Gogolin, E. I. Rashba, Mechanism of strong resonant ILO Raman scattering, *Solid State Commun.*, 19, 1177, **1976**.
- [183] N. Romčević, J. Trajić, T. A. Kuznetsova, M. Romčević, B. Hadžić, D. R. Khokhlov, *J. Alloy Compd.*, 442, 324, **2007**.
- [184] A. Bosio, N. Romeo, S. Mazzamuto, V. Canevari, Polycrystalline  $CdTe$  thin films for photovoltaic applications, *Progres. Cryst. Grow. Charact. Mater.*, 52 (4), 247 – 279, **2006**.
- [185] N. B. Chauri, A. P. Samantileke, I. M. Dharmadasa, The effects of inclusion of iodine in  $CdTe$  thin films on material properties and solar cell performance, *Sol. Energ. Mater. Sol. Cells*, 77 (3), 303 – 317, **2003**.
- [186] A. Arnoult, J. Cibert, Surface dynamics during  $CdTe$  growth by molecular beam epitaxy, *Appl. Phys. Lett.*, 66, 2397 – 2399, **1995**.



- [187] P. Bhattacharya, D. N. Bose, Pulsed laser deposition of CdTe thin films for heterojunctions on A. Singha, B. Satpati, P. V. Satyam and A. Roy, *J17*, 5967-5708, 2005. *silicon, Semicond. Sci. Technol.*, 6, 384 – 387, **1991**.
- [188] A. U. Ubale, D. K. Kulkarni, Studies on size dependent properties of cadmium telluride thin films deposited by using successive ionic layer adsorption and reaction method, *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 44, 254 – 259, **2006**.
- [189] T. I. Chu, S. S. Chu, C. Ferekides, J. Britt, C. Q. Wu, Thin – film junctions of cadmium telluride by metalorganic chemical vapor deposition, *J. Appl. Phys.*, 71, 3870, **1992**.
- [190] S. Lalitha, S. Zh. Karazhanov, P. Ravindran, S. Senthilarasu, R. Sathyamoorthy, J. Janavergenov, Electronic structure, structural and optical properties of thermally evaporated CdTe thin films, *Phys. B: Cond. Mater.*, 387 (1 – 2), 227 – 328, **2007**.
- [191] K. S. Rahman, F. Haque, 3rd International Conference of the Developments in Renewable Energy Technology (ICDRET), 29 – 31, **2014**.
- [192] S. Singh, R. Kumar, K. N. Sood, Structural and electrical studies of thermally evaporated nanostructured CdTe thin films, *Thin Solid Films*, 519, 1078 – 1081, **2010**.
- [193] D. S. Chuu, C. M. Dai, W. F. Hsieh and C. T. Tsai, Raman investigations of the surface modes of the crystallites in CdS thin films grown by pulsed laser and thermal evaporation, *J. Appl. Phys.*, 69, 12, **1991**.
- [194] A. Singha, B. Satpati, P. V. Satyam and A. Roy, Electron and phonon confinement and surface phonon modes in CdSe – CdS core – shell nanocrystal, *J. Phys.:Condens. Matter.*, 17, 5967-5708, **2005**.
- [195] M. Gilić, J. Trajić, N. Romčević, M. Romčević, D. V. Timotijević, G. Stanišić and I. S. Yahia, Optical properties of CdS thin films, *Opt. Matter.*, 35, 1112-1117, **2013**.
- [196] M. Cardona (Ed.), *Top. Appl. Phys. Vol.8*, Springer, Berlin, **1975**.
- [197] N. Romčević, M. Romčević, A. Golubović, Le Van Khoi, A. Mycielski, Đ. Jovanović, D. Stojanović, S. Nikolić, and S. Đurić, Far – infrared and Raman spectroscopy of  $Cd_{1-x}Te_{1-y}Se_y$ : Phonon properties, *Journal of Alloys and Compounds* 397, 52-57, **2005**.
- [198] M. Romčević, N. Romčević, and V.N. Nikiforov, Far – infrared spectra of  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  alloys, *Infrared Physics & Technology*, 42, 541-545, **2001**.
- [199] N. Romčević, M. Romčević, A. Milutinović, and S. Kostić, Plasmon – phonon interaction in  $Hg_{1-x}Mn_xSe$  alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 478 41-44, **2009**.
- [200] J. Trajić, M. Romčević, N. Romčević, B. Babić, B. Matović, P. Balaž, Far – infrared spectra of mesoporous ZnS nanoparticles, *Opt. Matter.*, 57, 225-230, **2016**.

- [201] N. Romčević et. al., Far – infrared spectroscopy of  $Zn_{1-x}Mn_xGeAs_2$  single crystals: Plasma damping influence on plasmon – phonon interaction, *Journal of Alloys and Compounds*, 649, 375-379, **2015**.
- [202] J. Trajić, N. Romčević, M. Romčević, and V. N. Nikiforov, Plasmon – phonon and plasmon – two different phonon interaction in  $Pb_{1-x}Mn_xTe$  mixed crystals, *Matter. Res. Bull.*, 42, 2192-2201, **2007**.
- [203] M. Romčević, N. Romčević, W. Dobrowolski, L. Kalinski, J. Trajić, D.V. Timotijević, E. Dynowska, I.V. Fedorchenko, S.F. Marenkin, Optical properties and plasmon – two different phonons coupling in  $ZnGeAs_2 + Mn$ , *J. Alloys Compd.*, 548, 33-37, **2013**.
- [204] N. Romčević, J. Trajić, T.A. Kuznetsova, M. Romčević, B. Hadžić, and D.R. Khokhlov, Far – infrared study of impurity local modes in Ni – doped PbTe, *J. Alloys Compd*, 442, 324-327, **2007**.
- [205] J. Trajić, N. Romčević, M. Romčević, D. Stojanović, R. Rudolf, T.A. Kuznetsova, D.R. Khokhlov, Far – infrared study of impurity local modes in Co – doped PbTe, *J. Alloys Compd*, 493, 41-46, **2010**.
- [206] J. Trajić, N. Romčević, M. Romčević, D. Stojanović, L.I. Ryabova, D.R. Khokhlov, Galvanomagnetic and optical properties of chromium doped PbTe, *J. Alloys Compd*, 602, 300-305, **2014**.
- [207] R. Triboulet & P. Siffert, 1<sup>st</sup> Edition, Elsevier, **2010**.
- [208] H. Zeng, W. Cai, B. Cao, J. Hu, Y. Li, P.s. Liu, Surface optical phonon Raman scattering in Zn/ZnO core – shell structure nanoparticles, *Appl. Phys. Lett.* 88, 181905, **2006**.
- [209] A. Ghosh and R. N. P. Chodhary, Phonon assisted photoluminescence and surface optical mode of Zn embedded ZnO nanostructure, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 42, 075416, **2009**.
- [210] F. Friedrich and N. H. Nickel, Resonant Raman scattering in hydrogen and nitrogen doped ZnO, *Appl. Phys. Lett.*, 91, 111903, **2007**.
- [211] J. Xu, W. Ji, X. B. Wang, H. Shu, Z. X. Shen, S. H. Tang, Temperature dependence of the Raman scattering spectra of Zn/ZnO nanoparticles, *J. Raman Spectrosc.*, 29, 613, 1998.
- [212] V. C. Stergiou, Y. S. Raptis, E. Anastassakis, N. Pelekaneos, A. Nahmani, J. Cibert, Raman Study of Elastically Strained Bulk and Layered Structures Based on CdTe, *Phys. Stat. Sol.*, 223, 237, 2001.
- [213] R. Rossetti, S. Nakahara and L. E. Bru, Quantum size effects in the redox potentials, resonance Raman spectra, and electronic spectra of CdS crystallites in aqueous solution, *J. Chem. Phys.*, 79, 1086, **1983**.
- [214] B. F. Variano, N. E. Schlotter, D. M. Hwangand, C. J. Sandroff, Investigation of finite size effects in a first order phase transition: high pressure Raman study of CdS microcrystallites, *J. Chem. Phys.* 88, 2848, **1988**.

- [215] A. V. Baranov, Y.S. Bobovich, N. I. Grebenschikova, V. I. Petrov and M. Y. Tsenter, Detection of resonance two – and three – photon scattering by submicroscopic semiconductor crystals, *Opt. Spectrosc.* 60, 685, **1986**.
- [216] H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczk, C. Delisle and R. J. Tremblay, CdS microcrystallites – doped thin – film glass waveguides, *Appl. Phys.*, 63, 957, **1986**.
- [217] E. F. Hilinski and P. A. Lucas, A picosecond bleaching study of quantum – confined cadmium sulfide microcrystallites in a polymer film, *J. Chem. Phys.* 89, 3435, **1988**.
- [218] J. Trajić, M. Gilić, N. Romčević, M. Romčević, G. Stanišić, B. Hadžić, M. Petrović and Y. S. Yahia, Raman spectroscopy of optical properties in CdS thin films, *Sci. Sinter.*, 47, 145-152, **2015**.
- [219] G. Irmer, Raman scattering of nanoporous semiconductors, *J. Raman Spectrosc.*, 38 634, **2007**.
- [220] K. Karkkainen, A. Saviola and K. Nikoskinen, *IEEE Transaction on geosciences and remote sensors* 39 (5) 1013, **2001**.
- [221] J. Li, G. Sun, C. T. Chan, Optical properties of photonic crystals composed of metal – coated spheres, *Phys. Rev. B*, 73, 075117, .
- [222] A. Saviola, I. Lindell, Dielectric Properties of Heterogeneous Materials PIER 6 Progres in Electromagnetic Research ed. A Priou, (Amsterdam: Elsevier), 101–15, **1992**.
- [223] B. Hadžić, N. Romcević, M. Romcević, I. Kuryliszyn-Kudelska, W. Dobrowolski, J. Trajić, D. V. Timotijević, U. Narkiewicz, D. Sibera, Surface optical phonons in ZnO (Co) nanoparticles: Raman study, *J. Alloys Compd.*, 540, 49-56, **2012**.
- [224] M. Gilić et al., Structural and optical properties of CuSe<sub>2</sub> nanocrystals formed in thin solid Cu – Se film, *Infrared Phys. Technol.*, 76, 276-284, **2016**.
- [225] J. Trajić, M. Gilić, N. Romčević, M. Romčević, G. Stanišić, Z. Lazarević, D. Joksimović and I. S. Yahia, Far – infrared investigations of the surface modes in CdS thin films, *Physica Scripta*, T162, 014031, **2014**.
- [226] R. Roca, C. Trallero-Giner, M. Cardona, Surface optical phonons in spherically capped quantum – dot/quantum – well heterostructures, *Phys. Rev. B*, 49, 13704, **1994**.
- [227] M.P. Chamberlain, C. Trallero-Giner, M. Cardona, Theory of one – phonon Raman scattering in semiconductor microcrystallites, *Phys. Rev. B*, 51,1680, **1995**.
- [228] X. Tang, D. Zhao, J. He, F. Li, J. Peng, M. Zhang, Quenching of the Electrochemiluminescence of Tris (2,2' – bipyridine) ruthenium (II) / Tri – n – propylamine by Pristine Carbon Nanotube and Its Application to Quantitative Detection of DNA, *Anal.Chem.*,85 , 1711, **2013**.
- [229] S. Shah, I. M. Noor, J. Pitawala, I. Albinson, T. M. W. J. Bandara, B. –E. Mellander, A. K. Arof, Plasmonic effects of quantum size metal nanoparticles on dye – sensitized solar cells, *Opt. Matter. Express*, 7, 2069, **2017**.

- [230] J. M. Hales, J. Matichak, S. Barlow, S. Ohira, K. Yesudas, J. L. Bradas, J. W. Perry, S. R. Marder, Design of Polymethine Dyes with Large Third – Order Optical Nonlinearities and Loss Figures of Merit, *Science*, 327 (5972)m 1485 – 1488, **2010**.
- [231] Y. Li, J. Li, R. Su, J. Cui, Nonlinear optical properties of dihydrobenzothiazolylidene and dihydroquinoinylidene, *Opt. Matter.*, 36, 437, **2013**.
- [232] R. Vittal, K. –C. Ho, Zinc oxide based dye – sensitized solar cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Reviews*, 70, 920, **2017**.
- [233] J. Xie, H. Wang, M. Duan, L. Zhang, Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method, *Appl. Surf. Sci.*, 227 (15), 6358 – 6363, **2011**.
- [234] S. M. Cloonan, R. B. P. Elmes, M. Erby, S. A. Bright, F. E. Poynton, D. E. Nolan, S. J. Quinn, T. Gunnaugsson, D. C. Williams, Detailed biological profiling of a photoactivated an apoptosis inducing pdppz ruthenium (II) polypyridyl complex in cancer cells, *J. Med. Chem.*, 58 , 4494, **2015**.
- [235] L. Zeng, P. Gupta, Y. Chen, E. Wang, L. Ji, H. Chao, Z. –S. Chen, The development of anticancer ruthenium (II) complexes: from single molecule compounds to nanomaterials, *Chem. Soc. Rev.*, 46 , 5771, **2017**.
- [236] J. Zhang, K. –L. Wong, W. –K. Wong, N. –K. Mak, D. W. J. Kwong, H. –L. Tam, *Org. Biomol. Chem.*, 9 , 6004, **2017**.
- [237] A. J. McConnell, M. H. Lim, E. D. Olmon, H. Song, E. E. Dervan, J. K. Barton, Luminiscent properties of ruthenium (II) complexes with sterically expansive ligands bound to DNA defects, *Inorg. Chem.*, 51, 12511, **2012**.
- [238] Q. –Ge. Zhao, J. Wang, Y. –P. Zhang, J. Zhang, A. – Na. Tang, D. –M. Kong, A ZnO – gated porphyrinic metal – organic framework – based drug delivery system for targeted bimodal cancer therapy, *J. Mater. Chem. B*, 47, **2018**.
- [239] W. –K. Tsui, L. –H. Chung, M. M. –K. Wong, W. –H. Tsang, H. S. Lo, Y. Liu, C. –H. Leung, D. –L. Ma, S. –K. Chiu, C. –Y. Wong, Luminiscent ruthenium (II) complex bearing bipyridine and N – heterocyclic carbene – based CANAC pincer ligand for live – cell imaging of endocytosis, *Sci. Rep. – UK*, 09070, **2014**.
- [240] N. Karaoun, A. K. Renfrew, A luminescent ruthenium(ii) complex for light-triggered drug release and live cell imaging, *Chem. Commun.*, 51, 14038, **2015**.
- [241] C. R. Cardoso, M. V. S. Lima, J. Cheleski, E. J. Peterson, T. Venâcio, N. P. Farrell, R. M. Carlos, Luminescent Ruthenium Complexes for Theranostic Applications, *J. Med. Chem.*, 57 , 4906, **2014**.
- [242] R. Cuscó, E. Alarcón-Lladó, J. Ibáñez, L. Artús, J. Jiménez, B. Wang, M.J. Callahan, Temperature dependence of Raman scattering in ZnO *Phys. Rev. B*, 75 , 165202, **2007**.

- [243] D. Grassechi, A. L. A. Parussulo, V. M. Zamarion, R. R. Guimares, K. Araki, H. E. Toma, SERS studies of isolated and agglomerated gold nanoparticles functionalized with a dicarboxybipyridine-trimercaptotriazine-ruthenium dye, *J. Raman Spectrosc.*, **45**, 78, **2014**.
- [244] P. A. Rodnyi, I. V. Khodyuk, Optical and luminescence properties of zinc oxide (Review), *Opt. Spectrosc.*, **111**, 776, **2011**.
- [245] P. Innocenzi, H. Kozuka, T. Yoko, Fluorescence Properties of the Ru(bpy)<sub>3</sub><sup>2+</sup> Complex Incorporated in Sol–Gel-Derived Silica Coating Films *J. Phys. Chem. B*, **101**, 2285, **1997**.
- [246] S. Ji, W. Wu, W. Wu, P. Song, K. Han, Z. Wang, S. Liu, H. Guo, J. Zhao, Tuning the luminescence lifetimes of ruthenium(II) polypyridine complexes and its application in luminescent oxygen sensing, *J. Mater. Chem.* **20**, 1953, **2010**.
- [247] A. Pannwitz, S. Poirier, N. Blanger-Desmarais, A. Prescimone, O. S. Wenger, C. Reber, Controlling Second Coordination Sphere Effects in Luminescent Ruthenium Complexes by Means of External Pressure, *Chem. Eur. J.*, **24**, 7830, **2018**.
- [248] I. Oner, C. Sahin, C. Varlikli, Electroluminescence from two new ruthenium (II) complexes as phosphorescent dopant: Positive effect of swallow-tail bipyridyl ligand, *Dyes Pigments*, **92**, 23, **2012**.
- [249] M. Castellà-Ventura, E. Kassab, Vibrational analysis of some transient species implicated in the photoreduction of 4,4'-bipyridine based on ab initio and density functional calculations *J. Raman Spectrosc.*, **29**, 511, **1998**.
- [250] A. Moissette, Y. Batonneau, C. Brémard, Conformation and Protonation of 2,2'-Bipyridine and 4,4'-Bipyridine in Acidic Aqueous Media and Acidic ZSM-5 Zeolites: A Raman Scattering Study *J. Am. Chem. Soc.*, **123**, 1232, **2001**.
- [251] C. Pérez León, L. Kador, B. Peng, M. Thelakkat, Characterization of the Adsorption of Ru-bpy Dyes on Mesoporous TiO<sub>2</sub> Films with UV–Vis, Raman, and FTIR Spectroscopies, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 8723, **2006**.
- [252] M. Hureau, K. S. Smirnov, A. Moissette, H. Jobic, Vibrational dynamics of the salicylideneaniline molecule in the solid phase and the confined state, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **16**, 7562, **2014**.

## БИОГРАФИЈА

Јелена Митрић је рођена 03. јула 1993. године у Београду, у Републици Србији. Основне студије на Факултету за физичку хемију Универзитета у Београду уписала је 2012. године, а завршила 2016. године одбраном дипломском рада под називом „*Оптимизација услова јонске измене  $Fe^{3+}$  јонима у циљу контролисања њихове дисперзије у зеолиту ZSM – 5*”. За исти рад добила је награду фондације Сестре Булајић за најбоље одбраћен дипломски рад у области физичке хемије. Исте године је уписала мастер академске студије Факултета за физичку хемију и завршила их 2017. године одбравивши рад „*Карактеризација сребром измењених и дехидратисаних зеолита типа А и X*”. 2017. године уписала је докторске академске студије на Факултету за физичку хемију.

На Институту за физику је запослена од 2018. године у Лабораторији за истраживања у области електронских материјала. Од 2017. године ангажована је на националном пројекту „*Оптоелектронски нанодимензиони системи – пут ка примени*” (ИИИИ 45003, руководилац др Небојша Ромчевић, научни саветник). У новембру и децембру 2016. године боравила је у Љубљани, у Словенији, у Јожеф Стефан институту у Лабораторији за нове материјале на студентској пракси. У априлу 2017. године је боравила у Загребу, у Институту за физику у Лабораторији за кохерентну оптику, а током 2019. године, пет месеци је провела у Гранади, у Шпанији, у Геолошком институту, у Лабораторији за кристалографију. До сада је била стипендиста Министарства образовања, науке и технолошког развоја Републике Србије у школским 2013/2014, 2014/2015 и 2015/2016 годинама. Коаутор је 15 научних радова и саопштења.



## ПРИЛОЗИ

### Прилог 1.

### Изјава о ауторству

Потписана Јелена Митрић

број индекса 2017/0307

#### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

*Структурна и оптичка својства полупроводничких материјала: гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима*

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

Потпис докторанда

У Београду, \_\_\_\_\_

**Прилог 2.****Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада**

Име и презиме аутора Јелена Митрић

Број индекса 2017/0307

Студијски програм докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Структурна и оптичка својства полупроводничких материјала: гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима

Ментори др Ивана Стојковић Симатовић, ванредни професор и др Небојша Ромчевић, научни саветник

Потписана Јелена Митрић

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

**Прилог 3.****Изјава о коришћењу**

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

*Структурна и оптичка својства полупроводничких материјала: гадолинијум – цирконата и итријум – ванадата допираних еуропијумом, кадмијум – телурида и цинк – оксида модификованог рутенијумовим комплексима*

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

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