

**Зорана Д. Дохчевић Митровић  
Маја Ј. Шћепановић  
Мирјана Грујић Бројчин  
Зоран В. Поповић**

# **Оптичка својства наноматеријала**

Институт за физику  
Академска мисао  
Београд 2011

др Зорана Д. Дохчевић Митровић  
др Маја Ј. Шћепановић  
др Мирјана Грујић Бројчин  
др Зоран В. Поповић

## **Оптичка својства наноматеријала**

Издавачи:  
Институт за физику - Београд  
Академска мисао - Београд

Рецензенти:  
Академик Зоран Љ. Петровић  
др Бранко Матовић

Лектор:  
Слађана Танасијевић

Тираж: 200 примерака

ISBN 978-86-7466-414-8

---

# Предговор

---

*Самом себи изгледам као дете које се игра на морском жалу и које се обрадује када нађе неки глаткији белурак или лепшу шкољку него обично, док се велики океан истине неиститан простире испред мене.*

*Исак Њутн*

Монографија «*Оптичка својства наноматеријала*» настала је као резултат вишегодишњих истраживања својстава материјала и структура нанометарских димензија, која се негују у Центру за физику чврстог стања и нове материјале Института за физику у Београду.<sup>1</sup> Тематски, ова Монографија усмерена је на приказ оптичких и спектроскопских техника за карактеризацију материјала на наноскали и резултате који су постигнути у примени ових техника у анализи својстава оксидних нанопрахова TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub> и ZnO, који су међу бројним наноструктурама до сада нашли најширу примену. Поред приказа техника и метода за карактеризацију материјала на наноскали, Монографија нуди и приказ теоријских модела за анализу резултата, као и саме резултате.

У уводној глави истакнуто је да не постоји стандардизована дефиниција појма наноука и нанотехнологија, чак ни подела материјала према димензијама. Илустровано је да се својства материјала на наноскали драстично разликују од својстава материјала у поли- и монокристалном облику (у облику волуменозних - запреминских кристала), што представља основи интерес за проучавање својстава наноматеријала.

Друга глава доноси приказ најчешће коришћених техника за карактеризацију материјала на наноскали. Посебно детаљно приказане су технике оптичке спектроскопије (Раманова спектроскопија, инфрацрвена спектроскопија, фотолуминесценција, спектроскопска елипсометрија) које су коришћене за карактеризацију оксидних нанопрахова.

Трећа глава приказује кристалографска, транспортна и оптичка својстава проучаваних нанooksида. Овде су приказани и поступци за синтезу ових наноструктура.

---

<sup>1</sup> Преглед активности Центра за физику чврстог стања и нове материјале Института за физику у Београду и резултата који су постигнути у последњих неколико деценија приказан је у две Монографије: Зоран В. Поповић: *Физика чврстог стања и физика материјала*, Институт за физику и Академска мисао, Београд, 2006. и Зоран В. Поповић: *Центар за физику чврстог стања и нове материјале*, Институт за физику и Академска мисао, Београд, 2011.

Четврта глава посвећена је примени Раманове спектроскопије у карактеризацији материјала на наноскали. Ова глава такође обухвата приказ теоријских модела који се користе у анализи раманских спектара, а који омогућују одређивање величине честица, као и њихову расподелу по величини. Поред тога, приказани су утицаји различитих ефеката (температуре, притиска, унутрашњих напрезања, примеса, дефеката, нестехиометрије) на фононска својства наноматеријала.

Пета глава посвећена је приказу примене фотолуминесцентне методе за карактеризацију наноматеријала и наноструктура, а шеста глава приказује моделе за анализу инфрацрвених спектара рефлексије и њихову примену у карактеризацији фононских својстава нанопрахова. Примена спектроскопске елипсометрије за одређивање електронске структуре нанопрахова дата је у глави 7. Монографија се завршава прилозима од којих први доноси приказ Максвелових једначина и извођење дисперзијских релација, а други Крамерс-Кронигове релације које се користе у анализи спектара рефлексије материјала. На крају Монографије је дат преглед коришћене литературе.

Захваљујемо се сарадницима: Мирели Муши (Mirella Musci), др Снежани Бошковић, др Татјани Срећковић, др Биљани Бабић, др Катарини Војисављевић, др Александру Кременовићу, као и нашим колегиницама и колегама из Института за физику: др Радмили Костић, др Александру Голубовићу, Соњи Ашкрабић, мр Марку Радовићу и Ненаду Лазаревићу, са којима смо успешно сарађивали у истраживањима која су приказана у овој Монографији. Захвалност дугујемо првом рецензенту овог рукописа, Академику Зорану Љ. Петровићу, научном саветнику Института за физику, на низу корисних сугестија. Посебно се захваљујемо другом рецензенту др Бранку Матовићу, научном саветнику Института Винча, који је и наш дугогодишњи сарадник у приказаним истраживањима. Неколико колега прочитало је текст монографије пре објављивања, помогло при изради графичких илустрација и у сређивању текста, што је значајно унапредило квалитет ове монографије. Захвалност дугујемо и Министарству за науку Републике Србије, које је финансијски помогло објављивање ове Монографије.

На крају, истичемо да је наша намера била да створимо интересантан текст, који ће читаоца увести не само у област спектроскопске карактеризације наноматеријала, већ и пружити солидну основу за разумевање многих ефеката, који су везани за промену својстава материјала у зависности од величине честица које га изграђују. Биће нам задовољство ако читалац закључи да смо у тој намери барем делимично успели.

У Београду,  
децембра 2011. године

Аутори

---

# Садржај

---

- Глава 1. Увод/1
- Глава 2. Технике за карактеризацију наноматеријала и наноструктура/5
- Глава 3. Оксидни наноматеријали - структура и својства/52
- Глава 4. Раманова спектроскопија у карактеризацији наноматеријала/91
- Глава 5. Фотолуминесцентна спектроскопија оксидних нанопрахова/170
- Глава 6. Инфрацрвена спектроскопија оксидних нанопрахова/194
- Глава 7. Примена спектроскопске елипсометрије за одређивање оптоелектронских својстава наноматеријала/209
  
- Прилози/227
  
- Литература/238



---

# 1. Увод

---

**Нанонауке и нанотехнологије (НТ)** означавају истраживање, развој и примену материјала и структура нанометарских димензија (од 0,1 до 100 nm) [1]. Оне обухватају низ техника и технологија у оквиру физике чврстог стања и физике материјала, био-инжењеринга, хемије и информатике који конвергирају “одозго” (*top-down*) или “одоздо” (*bottom-up*) ка наноскали [2]. Реч “нано” потиче од грчке речи *νανος*, што значи патуљак, а означава јединицу која је  $10^9$  пута мања од основне јединице. Када се ради о дужини, 1 nm износи  $10^{-9}$  m, што је, на пример, око 5 пута веће од димензије атома, 70 пута мање од величине црвених крвних зрнаца, или 10000 пута мање од пречника људске длаке.

Јединствена (стандардизована) дефиниција нанонауке и нанотехнологије још увек не постоји. У даљем тексту навешћемо неколико дефиниција које се могу наћи и на интернету:

„**Нанонаука** је истраживање појава и манипулација материјалима на атомском, молекулском и макромолекулском нивоу, где се својства материјала значајно разликују од истих на већој скали. **Нанотехнологије** су дизајн, карактеризација, израда и примена структура, направа и система контролисањем облика и величине на нанометарској скали“ [3].

„Нанотехнологија је стварање функционалних материјала, направа и система нанометарских димензија и коришћење нових појава и својстава (физичких, хемијских, биолошких, механичких, електричних,...) на наноскали“ (*Америчка свемирска агенција, www.ipf.arc.nasa.gov/nanotechnology.html*).

„Нанотехнологија обухвата истраживање и развој технологија на атомском, молекулском и макромолекулском нивоу на дужинској скали од 1 - 100 nm, која обезбеђује фундаментално разумевање феномена и материјала на нано-нивоу, креира и примењује структуре, уређаје и системе који имају нова својства и функције због своје мале и/или средње величине“ (*www.nano.gov*).

“Нанотехнологија, или као што се понекад назива *молекулско инжењерство*, је инжењерска грана која се односи на пројектовање и развој изузетно малих електронских кола и механичких направа на молекулском нивоу“ (*www.whatis.com*).

“Начин манипулације материјалом на атомској или молекулској скали, а посебно стварање микроскопских направа“ (*Miriam Webster Dictionary*).

Није стандардизована ни подела нано-објеката по димензионалности. Наиме, постоје две дефиниције у литератури. Према извештају Британског Краљевског друштва [3] наноструктуре се деле на три класе:

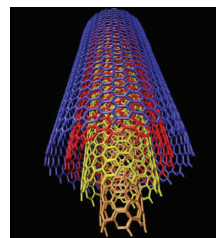
1. Наноскала дуж једне димензије (1-D): танки слојеви, слојеви и површине;
2. Наноскала дуж две димензије (2-D): нанотубе, наножице, биополимери;
3. Наноскала дуж све три димензије (3-D): наночестице, фулерени, квантне тачке.

Према Лојковском и Фехту (*Lojkowski, Fecht*) [4] наноматеријали и наноструктуре се деле на:

- (0-D) Наночестице, квантне тачке, нанотачке;
- (1-D) Наножице, наноштапиће, нанотубе (слика 1.1);
- (2-D) Превлаке, танке и мулти-слојеве;
- (3-D) Прахове.

У даљем тексту ћемо се држати ове друге класификације.

Европска комисија је нанонауке и нанотехнологије уврстила у приоритетне истраживачке области како у ОП6 тако и у ОП7 оквирном програму. Стратегија научног и технолошког развоја Републике Србије за период 2011-2014. године такође увршћује истраживања у области нанонаука и нанотехнологија у приоритетна у Србији.



Слика 1.1. Угљеничне вишецветне нанотубе

Нанонауке и нанотехнологије се деле на четири велике групе, а то су:

- наноелектроника,
- наноматеријали,
- молекулске нанотехнологије и
- нанодимензијска микроскопија.

Ричард Фејнман (*Richard P. Feynmann*), познати физичар и нобеловац, најчешће се наводи као „праотац“ нанонауке, јер је први наговестио могућност добијања материјала и структура на нивоу атома и молекула. У свом чувеном предавању: *“There is plenty of room at the bottom”*, које је одржао на скупу Америчког физичког друштва 29. децембра 1959. године је, поред осталог, рекао: *“The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom. It is not an attempt to violate any laws, it is something, in principle, that can be done, but in practice, it has not been done because we are too big”*.

Нанотехнологија је први пут уведена као појам 1974. године, од стране Норио Танигучија (*Norio Taniguchi*), јапанског истраживача токијског универзитета [5], којом се означава могућност израде материјала са нанометарском прецизношћу. Главни напредак у развоју НТ учињен је 1981. године проналаском сканирајуће тунелске микроскопије (scanning tunneling microscope - STM). STM омогућава визуелизацију области са високом густином електронских стања, и на тај начин учача позицију индивидуалног атома. Користи се за добијање слике површина проводних узорака. Резолуција ове технике је 0,2 nm. Године 1985. откривена је нова техника заснована на атомским силама, такозвана atomic force microscope – AFM. AFM спектроскопија не захтева посебне услове (вакуум или посебну припрему узорака) па се може користити и за биолошке системе. Ове две технике су незаобилазне технике за карактеризацију материјала на наноскали (види поглавље 2.3).

Својства материјала у нанофази се, по правилу, драстично разликују од својстава материјала у поликристалном или монокристалном стању (у даљем тексту ћемо ове узорке називати волуминозни или запремински). На пример, злато у стању у коме га ми познајемо



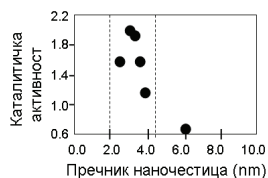
(волуминозни поликристални узорци) је жуте боје, хемијски инертно. При смањивању величине честица, не само да се боја злата мења, већ оно за величину честица од око 3 nm поседује активна каталитичка својства, што је приказано на слици 1.2.



Злато, волуминозан узорак, боја жута, неактивно-инертно.



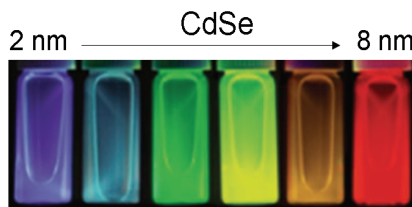
Честице злата пречника 1 nm, боја плава, мала реактивност.



Честице злата пречника 3 nm, боја црвенкаста, каталитички активне.

Слика 1.2. Својства злата се драстично мењају при смањивању димензија честица.

За примену су посебно интересантне промене хемијских (промена односа површина/запремина код наноматеријала и, с тим у вези, пораст површинске активности материјала), електронских (инжењерија енергијских зона, промена густине стања при смањењу димензија, електронско тунеловање), магнетских (гигантска магнетоотпорност нано мултислојева), оптичких (апсорпција и фотолуминесценција нанокристала, слика 1.3), механичких (пораст чврстоће и снижење тежине нанокомпозита), флуидних (повећање проточних својстава флуида са наночестицама) и термичких својстава материјала и структура нанометарских димензија.



Слика 1.3. Фотолуминесценција узорака квантних тачака CdSe различитих димензија.

Због чињенице да материјали имају потпуно друга својства у облику нанокристала у односу на волуминозне узорке, а и због могућности да се формирају потпуно нове (вештачке) структуре са жељеним карактеристикама технологијом «ређања» атом (молекула) по атом (молекула), истраживања и развој наноматеријала и нанотехнологија су данас доминантни истраживачки правци у многим научним дисциплинама. При томе треба имати у виду велике потенцијале нанотехнологије за практичну примену што омогућава стварање потпуно нове генерације производа за тржите, чија се вредност процењује на хиљаде милијарди долара. Предвиђа се да ће НТ бити кључне технологије у следећим областима: (1) медицина и здравље, (2) информацијске технологије, (3) производња и складиштење енергије, (4) нови материјали, (5) храна, вода и заштита животне средине, (6) нове инструменталне технике и (7) безбедност.

У овој монографији основна пажња усмерена је на проучавање својстава наноматеријала и наноструктура методама оптичке спектроскопије. Под оптичком спектроскопијом подразумевамо технике које користе електромагнетске (ЕМ) таласе од далеке инфрацрвене области спектра (3000-40  $\mu\text{m}$ ), преко видљиве области (0,8-0,4  $\mu\text{m}$ ) до ултраљубичасте (400-10 nm) области. У нашем случају то ће бити Фурије-трансформ инфрацрвена спектроскопија, мерења апсорпције (трансмисије, рефлексије) у видљивом делу спектра, Раманова спектроскопија, фотолуминесценција и спектроскопска елипсометрија.

На слици 1.4 шематски су приказане неке спектроскопске технике засноване на коришћењу електромагнетских таласа, као и енергијске области у којима се поједине технике примењују. Као што се са слике 1.4 види, коришћење појединих спектроскопских техника везано је за одређени спектрални опсег. С тим у вези, уобичајено је и коришћење различитих јединица за

енергију ЕМ зрачења. Тако на пример, учестаности, односно енергије, вибрацијских модова, које се одређују коришћењем инфрацрвене и Раман спектроскопије се изражавају у ( $\text{cm}^{-1}$ ), а енергије електронских прелаза, које се одређују из апсорпцијских, луминесцентних или елипсометријских мерења у видљивој или ултраљубичастој области спектра ЕМ зрачења, изражавају се у eV. Коришћење различитих јединица за енергију је уобичајено у литератури о оптичким својствима материјала. Коришћење јединице за енергију SI система џул (J) у спектроскопији би довело до потпуне конфузије. И ми смо се у овој монографији определили за уобичајену праксу. Ради лакшег коришћења различитих јединица за енергију у спектроскопији подсећамо читаоце да 1 meV приближно одговара  $\sim 8 \text{ cm}^{-1}$ , а 1  $\mu\text{m}$  одговара приближно 1,24 eV.



Слика 1.4. Спектроскопске технике у широком опсегу спектра ЕМ таласа.

На крају овог поглавља напоменимо да је за ЕМ талас оптичког дијапазона коришћен приказ раванским таласом (слика 1.5), односно да је електрична компонента ЕМ таласа просто-периодична функција времена у облику:

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) \cos(\vec{k}\vec{r} - \omega t), \quad (1.1)$$

или у комплексном облику

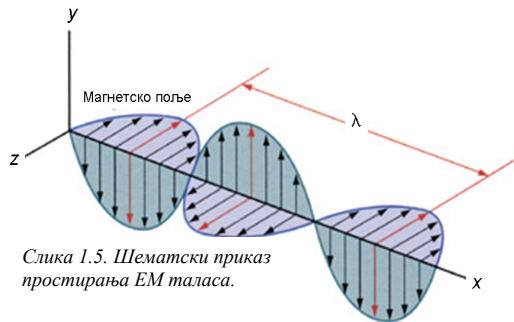
$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_0(\vec{r}, t) e^{j(\vec{k}\vec{r} - \omega t)}, \quad (1.2)$$

где је  $\vec{E}$  електрична компонента ЕМ<sup>1</sup> таласа који се простире у  $\vec{r}$  правцу, а

чија је амплитуда  $E_0$ ,  $\vec{k}$  -таласни вектор,  $\omega=2\pi f$  кружна учестаност. Веза између интензитета таласног вектора  $\vec{k}$ , таласне дужине  $\lambda$ , таласног броја  $\nu$  и кванта енергије зрачења  $\epsilon_j$

$$k = 2\pi / \lambda = 2\pi\nu = n\omega / c_0 = n\epsilon / \hbar c_0, \quad (1.3)$$

где је  $n=c_0/c$  индекс преламања (реални део) који се дефинише као однос брзине простирања светлости кроз вакуум и кроз материјал.



Слика 1.5. Шематски приказ простирања ЕМ таласа.

<sup>1</sup> У овој Монографији неће бити разматрани материјали који имају магнетска својства.

CIP - Каталогизација у публикацији  
Народна библиотека Србије, Београд

66.017/.018:543.42  
66.018:538.958

ОПТИЧКА својства наноматеријала / Зорана  
Д. Дохчевић Митровић ... [и др.]. - Београд :  
Академска мисао : Институт за физику, 2011  
(Београд : Планета принт). - 254 стр. :  
илустр. ; 24 cm

Тираж 200. - Напомене уз текст. -  
Библиографија: стр. 238-254.

ISBN 978-86-7466-414-8 (AM)

1. Дохчевић Митровић, Зорана Д., 1961-  
[аутор]

а) Наноматеријали - Спектроскопија  
COBISS.SR-ID 188411660