

Univerzitet u Beogradu  
Fakultet za fizičku hemiju

Martina D. Gilić

Optičke osobine nanodimenzionih sistema  
formiranih u plastično deformisanom bakru,  
tankim filmovima CdS i heterostrukturama  
CdTe/ZnTe

doktorska disertacija

Beograd, 2014

University of Belgrade  
Faculty of Physical Chemistry

Martina D. Gilić

Optical properties of nanoscale systems  
developed in plastically deformed copper, CdS  
thin films and CdTe/ZnTe heterostructures

PhD thesis

Belgrade, 2014

Mentori:

dr Jelena Radić – Perić , redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju;

dr Nebojša Romčević, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku.

Članovi komisije:

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju;

dr Goran Stanišić, naučni savetnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku;

dr Jelena Trajić, viši naučni saradnik, Univerzitet u Beogradu, Institut za fiziku.

Javna odbrana zakazana je za

Doktorska disertacija „Optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe“ je urađena u Institutu za fiziku u Zemunu u okviru mog angažovanja na projektu „Optoelektronski nanodimenzioni sistemi – put ka primeni“, koji finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a u okviru zadataka kojima rukovodi dr Jelena Trajić.

Naravno, postoje ljudi bez kojih izrada ove teze ne bi bila moguća, pa koristim priliku da im se zahvalim.

Zahvaljujem se mojoj mentorki, dr Jeleni Radić – Perić, na strpljenju, pažnji, korisnim sugestijama oko tumačenja Ramanovih spektara. Dalje, zahvaljujem se mentoru, dr Nebojši Romčeviću, na ukazanom poverenju i sveobuhvatnoj pomoći oko izrade ove teze, uz nadu da sam bar deo poverenja opravdala. Zahvaljujem se komentoru dr Jeleni Trajić, na pomoći oko obrade spektara i kritičkom čitanju rukopisa. dr Goranu Stanišiću se zahvaljujem zbog pomoći oko literature.

Zahvaljujem se saradnicima iz inostranstva, dr Ibrahimu Yahia, dr Danijelu Dobrowolskom i dr Rebeki Rudolf na visoko kvalitetnim uzorcima.

Zahvaljujem se kolegici iz kancelarije dr Branki Hadžić, na korisnim sugestijama tokom izrade teze. Od srca se zahvaljujem mojoj dragoj kumi i kolegici, dr Milici Petrović, na podršci i savetima tokom izrade ove teze. Takođe bih se zahvalila dragoj prijateljici Jovani Ćirković iz Instituta za multidisciplinarna istraživanja, na zajedničkom pretresanju problema vezanih za moju tezu *avec le vin rouge ou blanc*. I naravno, zahvaljujem se porodici i prijateljima na ljubavi, poverenju i podršci.

*„Sva nauka je ili fizika, ili skupljanje poštanskih maraka.“*

*Ernest Rutherford*

Optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe

**Rezime:** U ovoj doktorskoj disertaciji detaljno su izučavane optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u tri različita materijala: plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe. Optičke osobine plastično deformisanog bakra ispitivane su tehnikama spektroskopske elipsometrije i Ramanove spektroskopije, dok je površina uzorka ispitivana mikroskopijom atomske sile. Optičke osobine tankih filmova CdS različite debljine ispitivane su metodama daleke infracrvene spektroskopije i Ramanove spektroskopije, a površina uzorka ispitivana je mikroskopijom atomske sile. Optičke osobine heterostruktura CdTe/ZnTe ispitivane su metodama fotoluminescencije, Ramanove spektroskopije i daleke infracrvene spektroskopije.

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija – spektrohemijska

**UDK broj:**

## Optical properties of nanoscale systems developed in plastically deformed copper, CdS thin films and CdTe/ZnTe heterostructures

**Abstract:** In this PhD thesis the optical properties of nanoscaled systems developed in three different systems are thoroughly studied. The optical properties of plastically deformed copper are investigated by means of spectroscopic ellipsometry and Raman spectroscopy, and the samples surface was investigated by AFM measurements. Optical properties of CdS thin films of different thickness were investigated by means of Raman spectroscopy and far - infrared spectroscopy, and the surface of the samples was studied with AFM measurements. And finally, optical properties of CdTe/ZnTe heterostructures were investigated with photoluminescence, Raman spectroscopy and far - infrared spectroscopy.

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Specific scientific field (Scientific discipline):** Physical Chemistry – spectrochemistry

**UDK number:**

## Sadržaj:

1. Uvod.....	1
1.1. Niskodimenzione kvantno – konfinirane strukture.....	3
1.1.1. Kvantne tačke.....	5
1.1.1.1. Top – down pristup.....	6
1.1.1.2. Bottom – up pristup.....	11
1.1.2. Primena kvantnih tačaka.....	13
1.2. Poluprovodnici tipa $A^2B^6$ .....	14
1.2.1. Kristalna struktura jedinjenja tipa $A^2B^6$ .....	14
1.2.2. Zonska struktura i optičke osobine jedinjenja tipa $A^2B^6$ .....	17
1.3. Bakar: osobine i primena.....	19
2. Eksperimentalni deo.....	22
2.1. Epitaksija molekuskog snopa.....	22
2.2. Termalno naparavanje.....	24
2.3. Jednakokanalna ugaona presa.....	25
2.4. Merenje reflektivnosti u dalekom IC delu spectra.....	27
2.5. Mikroskopija atomske sile.....	29
2.6. Ramanov eksperiment.....	31
2.7. Fotoluminescentna spektroskopija.....	33
2.8. Spektroskopska elipsometrija.....	35
3. Modeli.....	38
3.1. Analiza spektara refleksije tankih filmova.....	38
3.2. Analiza Ramanovih spektara.....	41
3.3. Maxwell – Garnett – ova i Bruggeman – ova aproksimacija.....	43
4. Rezultati i diskusija.....	47
4.1. Heterostrukture CdTe/ZnTe.....	47
4.1.1. Dobijanje uzoraka.....	47
4.1.2. Fotoluminescentna merenja.....	48
4.1.3. Daleka infracrvena spektroskopija.....	57
4.1.4. Ramanova spektroskopija.....	62
4.2. Tanki filmovi CdS.....	70
4.2.1. Dobijanje uzoraka.....	70



4.2.2. AFM merenja.....	70
4.2.3. Ramanova spektroskopija.....	73
4.2.4. Daleka infracrvena spektroskopija.....	79
4.3. Plastično deformisani bakar.....	83
4.3.1. Dobijanje uzoraka.....	84
4.3.2. AFM merenja.....	85
4.3.3. Elipsometrijska merenja.....	87
4.3.4. Ramanova spektroskopija.....	91
5. Zaključak.....	94
6. Reference.....	97

# 1. Uvod

U ovoj disertaciji izučavane su optičke osobine tri nanodimenziona sistema koji su formirani u heterostrukturama CdTe/ZnTe, tankim filmovima CdS i u plastično deformisanom bakru. Ovi nanosistemi dobijeni su različitim metodama. Heterostrukture CdTe/ZnTe sa kvantnim tačkama CdTe (kvantne tačke su nanokristali prostorno ograničeni ili „konfinirani“ u tri dimenzije), dobijene su moćnom i modernom metodom epitaksije molekuskog snopa. Tanki filmovi CdS formirani su klasičnom metodom termalnog napanjanja. I najzad plastično deformisani bakar dobijen je mehaničkim putem, pomoću jednakokanalne ugaone prese.

Nanodimenzionim sistemom smatra se svaki sistem čija je bar jedna dimenzija reda veličine 100 nm ili manja. Ovakvi sistemi su intresantni za proučavanje jer se njihova elektronska zonska struktura, kao i električne i optičke osobine, razlikuju od „balk“ sistema. Kod nanodimenzionih sistema očekuju se kvantni efekti pa se oni teorijski tretiraju i kvantno mehanički.

Heterostrukture CdTe/ZnTe spadaju u grupu II – VI/II – VI kvantnih tačaka (Cd i Zn su elementi druge (II) grupe Periodnog sistema elemenata a Te šeste (VI)) i predstavljaju poluprovodničke (nano) kristalne materijale. Zbog teškoća koje se javljaju prilikom njihovog rasta, ova grupa kvantnih tačaka je manje ispitivana od npr. III – V/III – V grupe kvantnih tačaka koje nastaju kombinovanjem elemenata III i V grupe Periodnog sistema. Cilj je bio proveriti postojanje klastera jednog materijala u drugom, tj. CdTe u ZnTe. Prema podacima iz literature [1] Bohr–ov radijus ekscitona (prosečna razdaljina između elektrona i šupljine u ekscitonu) CdTe je 10 nm dok su kvantne tačke CdTe koje izučavamo u ovoj tezi po veličini znatno manje od Bohr – ovog radijusa. U takvim slučajevima prenosioci naelektriranja postaju prostorno ograničeni (konfinirani) pa očekujemo kvantne efekte u vidu npr. diskretnih elektronskih prelaza, koji bi, eventualno, ispoljavali i zavisnost od veličine nanokristala.

Poluprovodničke kvantne tačke su postale posebno zanimljive zbog njihovih brojnih tehnoloških i istraživačkih aspekata [2-7]. Poslednjih godina raste i interes za heterostrukturama baziranim na poluprovodničkim materijalima sa znatnim nepodudaranjem parametara kristalne rešetke. Ovakve strukture su okarakterisane povoljnim uslovima za kreaciju samoorganizujućih kvantnih tačaka.

Druga vrsta nanodimenzionog materijala, koji je predmet izučavanja ove teze, je tanki film CdS. CdS takođe pripada II – VI grupi poluprovodničkih materijala. Polikristalni poluprovodnički filmovi privlače veliku pažnju zbog rastućeg broja primena u raznim elektronskim i optoelektronskim uređajima. Tehnološki interes za uređaje na bazi polikristalnih filmova se javlja prvenstveno zbog njihove niske cene proizvodnje. Tako da danas, tanki filmovi zauzimaju značajno mesto u osnovnim istraživanjima i tehnologiji čvrstog stanja.

CdS je veoma koristan optoelektronski, piezoelektronski i poluprovodnički materijal. Tanki filmovi CdS su našli veliku primenu u proizvodnji heterospojnih solarnih ćelija [8]. To je zbog činjenice da CdS ima direktan energijski procep srednje veličine, solidnu konverzionu efikasnost, stabilnost i nisku cenu [9].

Cilj nam je bio da, u okviru ove teze, odredimo fonone koji se javljaju u tankim filmovima CdS i da ih uporedimo sa fononima prisutnim u balk kristalu CdS, a zatim i da objasnimo eventualnu pojavu novih fonona. Poznato je da se, kod realnog kristala relativno malih dimenzija, pored normalnih modova beskonačne rešetke mogu ispoljiti i površinski modovi kao i efekti povezani sa smanjenjem karakteristične dimenzije. Kada dimenzija kristala postane dovoljno mala, ostaju samo površinski modovi [10]. Ovi modovi su povezani sa osobinama nanokristala i igraju važnu ulogu u određivanju različitih fizičkih osobina nanokristala.

Predmet izučavanja ove disertacije je i plastično deformisani bakar. Bakar je provodnik za razliku od heterostruktura CdTe/ZnTe i tankih filmova CdS koje su poluprovodnički materijali. Plastičnom deformacijom materijala, u našem slučaju bakra, dobija se balk struktura sa nanokristalima, pri čemu se zrnasta struktura metala rafiniše tj. smanjuje. Cilj je bio ispitati mikrostrukturu i kristalnu strukturu koja se javlja usled ekstremne deformacije. Mikrostruktura čvrstih metalnih tela sastoji se iz zrna, koja se sastoje iz elementarnih ćelija u kojima su atomi uređeni na odrađeni način. Međutim, smerovi uređenja su različiti u susednim zrnima. Granice zrna su nepravilnog oblika, na nekim mestima dva atoma stoje mnogo bliže, na drugim mnogo dalje u odnosu na normalno rastojanje. Ovi defekti uzrokuju restrikciju kretanja dislokacija (defekata kristalne rešetke). U strukturi sa malim zrnima dislokacije se mogu kretati samo na maloj razdaljini pre nego što nalete na prepreku, tj. granicu zrna. Dakle, materijal je jači kada ima strukturu sa malim zrnima u odnosu na strukturu sa velikim.

Ova doktorska disertacija sastoji se od pet glava.

U prvoj glavi su opisane kvantno – „konfinirane“ strukture, sa posebnim osvrtom na kvantne tačke. Dalje, opisane su osobine poluprovodnika tipa A<sup>2</sup>B<sup>6</sup>, kojima pripadaju kako CdS tako i heterostrukture CdTe/ZnTe. Najzad, napisano je nekoliko reči o osobinama i primeni bakra.

U drugoj glavi dat je prikaz eksperimentalnih metoda korišćenih pri izradi ove disertacije.

U trećoj glavi opisani su matematički modeli korišćeni uz eksperimentalne tehnike, prilikom obrade rezultata merenja.

Eksperimentalni rezultati i njihova analiza i diskusija koje ih prate, prikazani su u glavi četiri.

U petoj glavi dat je zaključak i glavni doprinosi ove disertacije.

Spisak korišćene literature dat je na kraju.

## 1.1. Niskodimenzione kvantno – konfinirane strukture

Smanjivanje dimenzija sistema do reda veličine 100 nm i manje uzrokuje kvantne fenomene koji menjaju elektronsku zonsku strukturu, odnosno električne i optičke osobine materijala. Ako dimenzije sistema redukujemo tako da je kretanje nosioca naelektrisanja ograničeno u okviru veoma tankog sloja, u jednoj ili više prostornih dimenzija sistem se tretira kvantno mehanički.

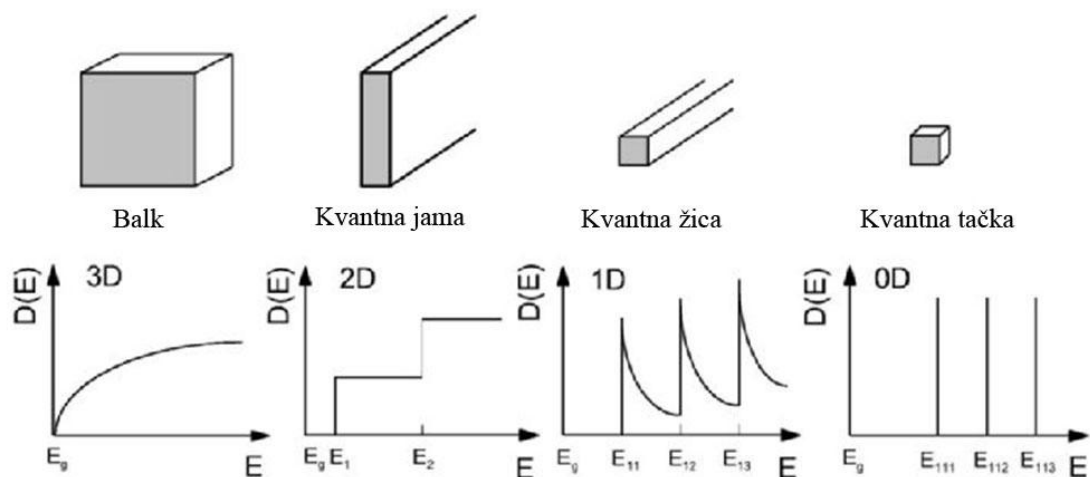
U poluprovodnicima diskretne vrednosti energija se postižu kad debljina posmatranog sloja odgovara de Brogli - evoj talasnoj dužini:

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{\sqrt{2m^*E}} = \frac{h}{\sqrt{3m^*k_B T}} \quad (1.1)$$

Iz izraza (1.1) može da se zaključi da talasna dužina zavisi od efektivne mase elektrona u poluprovodniku,  $m^*$ , i temperature  $T$ , pri čemu je  $h$  Planck - ova konstanta a  $k_B$  Boltzman – ova konstanta.

Kvantovanje energijskih stanja, odnosno prostorno ograničavanje nosilaca naelektrisanja se izvodi formiranjem potencijalnih barijera. U zavisnosti od izbora potencijalne barijere konfiniranje može da se vrši u jednom ili više pravaca, tako da se dobije tanak film, odnosno jama, zatim žica, i na kraju kvantna tačka odnosno kutija. Ako je potrebno da se dobije poluprovodnički film, prostorno ograničavanje se vrši u jednom pravcu (jednodimenziono kvantno konfiniranje). Žica je dvodimenziono kvantno – konfinirana struktura, dok se kod tačke kvantni efekat javlja u sva tri pravca. Na slici 1.1 dat je šematski prikaz ovih struktura, kao i balk poluprovodnik kod koga ne postoji ovaj efekat. Dati su i odgovarajući dijagrami zavisnosti gustine stanja od energije.

U pravcima slobodnim od kvantnog konfiniranja naelektrisanja se kreću slobodno, tako da se formira elektronski ili šupljinski gas. Kod kvantnih jama elektronski ili šupljinski gas se javlja u dve dimenzije, tako da se one nazivaju i 2D - strukture. Kvantne žice su 1D, a kvantne tačke 0D – strukture. Postojanje šupljinskog gasa kod kvantnih jama i žica uzrokuje formiranje energijskih podzona, dok se kod kvantnih tačaka javljaju diskretna stanja, analogna energijskim stanjima u atomu, pa se ove strukture nazivaju i veštački atomi.



Slika 1.1: Šematski prikaz kvantno konfiniranih struktura sa dijagramima zavisnosti gustine stanja od energije.  $E_g$  – širina zabranjene zone

### 1.1.1. Kvantne tačke

Kvantne tačke predstavljaju poluprovodne nanostrukture u kojima je kretanje elektrona ograničeno u sve tri dimenzije. To dovodi do kvantnih efekata, po kojima su i dobile naziv. Osobine ovakvih sistema se prilično razlikuju od osobina makroskopskih poluprovodnika.

Termin „kvantna tačka“ jeste relativno skorašnji, ali su efekti konfiniranja bili ispoljavani u mnogim ranijim eksperimentima. U '20 - im godinama prošlog veka, primećeno je da se pri zagrevanju stakala koja u sebi imaju koloide CdS, spektri apsorpcije i luminescencije pomeraju prema većim talasnim dužinama. To je ispravno pripisano rastu koloida CdS usled zagrevanja [11]. U '60 - im, zabeležene su razlike između apsorpcionih spektara koloidnih poluprovodničkih čestica i spektara odgovarajućeg balk materijala [12-14]. Uočeni pomeraj u apsorpcionoj krivoj je bio nejasan i pripisan distorzijama provodne i valentne zone blizu površine kristala, odnosno promenama u fononskom spektru uzrokovanim granicama kristala [12]. Najveći proboj se dogodio krajem '60 - ih, sa otkrićem epitaksije molekulskog snopa (tehnike dobijanja visokokvalitetnih slojevitih struktura) u Bell-ovim laboratorijama [15,16]. Ubrzo posle ovog otkrića, eksperimentalno su otkriveni kvantirani energijski nivoi konfiniranih nosioca naelektrisanja u 2D strukturama [17]. Zatim su istraživači dalje pokušavali da redukuju dimenzije tih sistema. '80 - ih je počelo i teorijsko ispitivanje efekta veličine na elektronsku strukturu, što je dovelo do razumevanja osobina nanokristala u uslovima kvantnog konfiniranja [18-20]. Nekoliko godina kasnije, smišljen je termin **kvantna tačka** [21].

Glavne tehnike izrade kvantnih tačaka su elektronska litografija, samoorganizacija i međupovršinska fluktacija. Samoorganizujuće kvantne tačke spontano mogu da nastanu pod određenim uslovima u toku epitaksije tankih slojeva ili metal – organskog naparavanja, prilikom nanošenja materijala na supstrat čije se kristalne rešetke ne podudaraju. Pri povećanju debljine kristalnih slojeva dolazi do pojačavanja napregnutosti, odnosno unutrašnjeg napona. Kako bi se kompenzovao unutrašnji napon, nakon dostizanja kritične vrednosti debljine sloja, formiraju se klasteri, odnosno trodimenzionalna ostrvca rastućeg kristala. O ovoj metodi će biti više reči pri opisu eksperimentalnog dela.

Većina makroskopskih fenomena koji karakterišu kvantne tačke se objasnjava uvođenjem kvantne mehanike: kvantna mehanika se vidi na delu!

Najvažnija karakteristika kvantnih tačaka, koja opisuje njihove osobine, je talasna funkcija elektrona i šupljina konfiniranih u kvantnim tačkama. Osobine se mogu sagledati pomoću dva pristupa: šta se dešava kada se veličina balk poluprovodnika smanjuje – „top – down“ pristup, i šta se dešava pri rastu klastera atoma – „bottom – up“ pristup.

### 1.1.1.1. „Top – down“ pristup

„Top – down“ pristup predstavlja konvencionalni način dobijanja kvantitativnih proračuna energijskih struktura kvantnih tačaka. Glavni cilj je pokazati kako se menja elektronska struktura idući od balka do kvantne tačke, od energijskih zona do diskretnih nivoa.

Posmatra se jedan elektron u kristalu. Vremenski nezavisna Schrödinger – ova jednačina za elektron se može napisati u obliku [22]:

$$-\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2\psi(x,y,z) + U(x,y,z)\psi(x,y,z) = E\psi(x,y,z) \quad (1.2)$$

gde je  $m_e$  masa slobodnog elektrona,  $E$  je kinetička energija, i  $\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$ , Laplace - ov operator.

U aproksimaciji slobodnog elektrona, potencijalna energija elektrona usled kristalne rešetke jezgara jona,  $U(x,y,z)$  se uzima kao konstanta. U tom slučaju, rešenje jednačine 1.2 je:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}}e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (1.3)$$

gde je  $\vec{r}$  vektor položaja  $(x, y, z)$  a  $\vec{k}$  talasni vektor  $(k_x, k_y, k_z)$ . Faktor  $\frac{1}{\sqrt{V}}$  se uvodi zbog uslova normiranja, po kome čestica mora biti u uzorku zapremine  $V$ . Jednačina za kinetičku energiju je:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e} \quad (1.4)$$

Okupiranost energijskih nivoa je u skladu sa Pauli - evim principom isključenja. Na  $0 K$ , svi energijski nivoi ispod Fermi - eve energije ( $E_f$ ) su popunjeni sa dva elektrona suprotnih spinova. Popunjenost elektronskih energijskih nivoa na termalnoj ravnoteži na  $T > 0$  se može izvesti iz statističke termodinamike. Verovatnoća da je energijski nivo  $E$  popunjen elektronom data je Fermi – Dirac –ovom funkcijom:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{(E-\mu_e)/k_B T}} \quad (1.5)$$

gde je  $\mu_e$  elektrohemijski potencijal (Fermi - ev nivo).

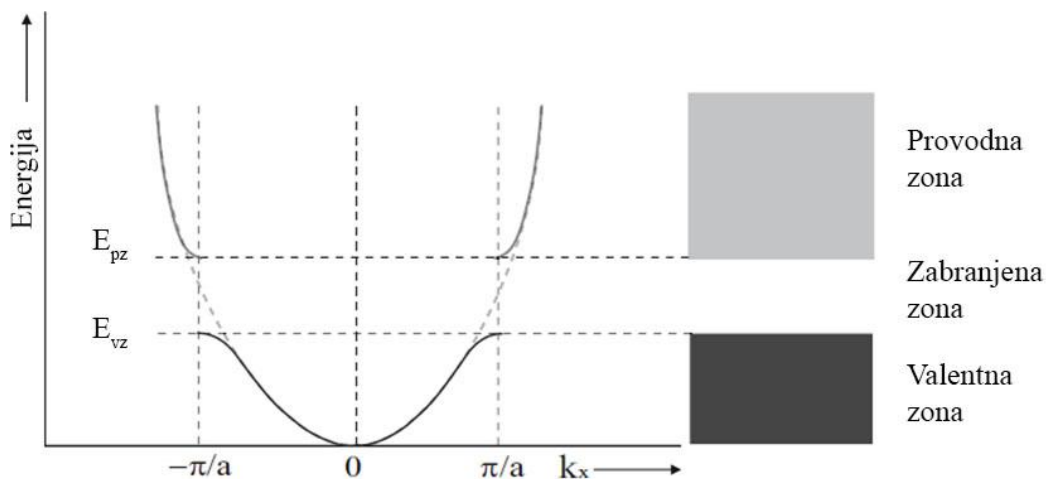
Međutim, u kristalu čestice nisu slobodne. Npr. u beskonačno dugoj monoatomske kristalnoj rešetki gde su atomi razdvojeni razdaljinom  $a$ , čestica oseća periodični potencijal od pozitivnih jezgara atoma,  $V(x) = V(x + a)$ . Talasne funkcije  $\psi(x)$  i  $\psi(x + a)$  zadovoljavaju istu Schrödinger - ovu jednačinu. Amplituda im je ista, jedino se razlikuju u fazi. Takva talasna funkcija se može napisati u obliku:

$$U_k(x) = e^{ikx} u_k(x) \quad (1.6)$$

gde je  $u(x) = u(x + a)$ . Jednačina 1.6 predstavlja Bloch – ovu teoremu po kojoj je talasna funkcija Schrödinger – ove jednačine za periodični potencijal ravan talas modulisan periodičnom funkcijom iste periodičnosti kao potencijal.

Talasne funkcije sa talasnim brojevima koji se razlikuju za  $2\pi n/a$ , gde je  $n$  ceo broj, su jednake. Ako uzmemo minimum za  $k = 0$ , sve fizičke i neekvivalentne vrednosti  $k$  se protežu u intervalima:  $-\pi/a < k < \pi/a$ ,  $\pi/a < k < 3\pi/a$  itd. Region u  $k$  – prostoru između  $-\pi/a$  i  $\pi/a$  je prva Brillouin – ova zona. Bragg – ove refleksije se dešavaju na  $k = \pm n\pi/a$ . Na ovim vrednostima  $k$ , talasne funkcije su stojeći talasi koji putuju na desno i na levo. Propagacija elektrona je, stoga, zabranjena, a kao posledica ovoga, na disperzionoj krivoj  $E_n(k)$  se javlja diskontinuitet na granici Brillouin – ove zone. To je ilustrovano na slici 1.2 za česticu u jednodimenzionalnoj periodičnoj rešetki. Diskontinuitet je taj koji dovodi do formiranja energijskih zona, razdvojenih zabranjenom zonom. Izvođenje za pravac  $x$  – ose se može na sličan način iskoristiti za  $y$  i  $z$  pravce.





Slika 1.2: Disperziona relacija čestice u jednodimenzionalnoj rešetki perioda  $a$ . Bragg – ove refleksije elektrona u periodičnoj rešetki kristala dovode do energijskih zona u makroskopskom poluprovodniku.  $k_x$  – komponenta talasnog vektora duž  $x$  – ose,  $E_{pz}$  – energija dna provodne zone,  $E_{vz}$  – energija vrha valentne zone

Energija čestice u blizini granice zone se može aproksimativno napisati:

$$E(\vec{k}) = \frac{\hbar^2(k - k_0)^2}{2m^*(k)} \quad (1.7)$$

gde je  $k_0$  talasni vektor na ekstremumu zonske strukture. Izraz je sličan onom datim jednačinom 1.4, za  $k_0 = 0$  i masa čestice je zamenjena efektivnom masom  $m^*$ . Efektivna masa je mera odgovora čestice na periodični potencijal kristala, i određena je zakrivljenošću zone [22]:

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2 E}{dk^2} \Big|_{k=k_0} \right)^{-1} \quad (1.8)$$

Nekoliko osobina efektivne mase proizilazi iz prethodne jednačine: različiti ekstremumi u zonama imaju različite efektivne mase, efektivna masa može biti anizotropna (zonska struktura ima različitu zakrivljenost u različitim kristalografskim pravcima, samim tim i različitu efektivnu masu), elektroni i šupljine imaju različitu efektivnu masu. U nekim poluprovodnicima efektivna masa može biti jako mala, reda desetina i čak stotine od mase slobodnog elektrona.

Iako je Bloch – ova teorema izvedena za velike kristale i periodične potencijale, primenjuje se i za kvantne tačke koje imaju kristalnu strukturu, ali su dimenzija nekoliko desetina konstanti rešetke [23]. U najjednostavnijem slučaju stanja provodne zone kod direktnih poluprovodnika, elektronska talasna funkcija ima oblik [23]:

$$\psi(x, y, z) = U_k(x, y, z)\Phi(x, y, z) \quad (1.9)$$

gde je  $U_k(x, y, z)$  Bloch – ova talasna funkcija materijala, a  $\Phi(x, y, z)$  funkcija obvojnica Shrödinger - ove jednačine:

$$-\frac{\hbar^2}{2m^*}\nabla^2\Phi(x, y, z) + V_{conf}(x, y, z)\Phi(x, y, z) = \varepsilon\Phi(x, y, z) \quad (1.10)$$

$V_{conf}(x, y, z)$  je potencijal konfiniranja koji definiše kvantnu kutiju.

Radi jednostavnosti, razmatra se kubna kutija stranica  $L$  okružena visokoenergijskim zidovima. Konfiniranje se vrši u sve tri prostorne dimenzije. Ako je potencijal konfiniranja na barijerama veliki, problem za najniža stanja se može aproksimovati beskonačnom kvadratnom jamom. Izvan kutije talasna funkcija mora biti nula. U kutiji, rešenja Shrödinger - ove jednačine su stojeći talasi. Ako ovo ne bi bilo ispunjeno, talasna funkcija bi izlazila iz nanokristala. Talasne funkcije su razdvojive u  $x$ ,  $y$  i  $z$  pravcu pa se rešenje Schrödinger - ove jednačine može napisati kao proizvod jednodimenzionalnih talasnih funkcija:

$$\Phi(\vec{r}) = X(x)Y(y)Z(z) \quad (1.11)$$

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \varepsilon_{n_x} + \varepsilon_{n_y} + \varepsilon_{n_z} \quad (1.12)$$

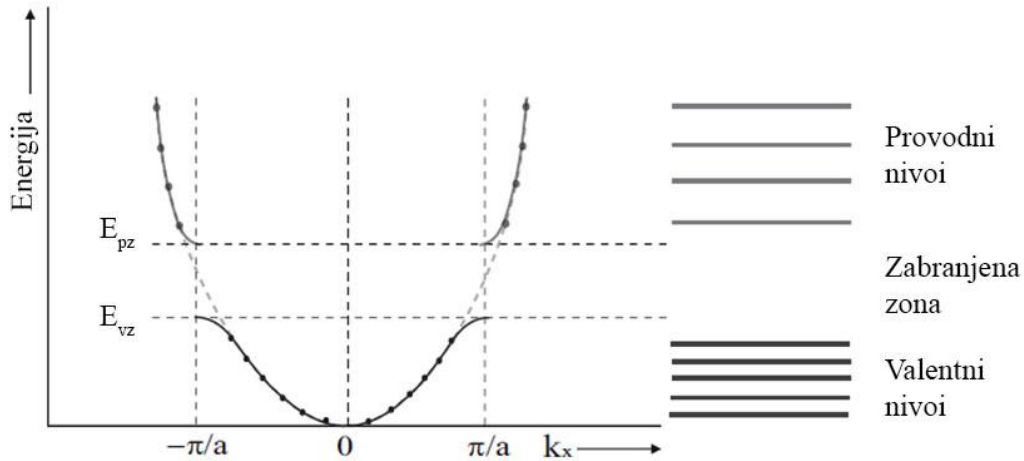
Ako se kao koordinatni početak izabere centar kutije, jednačina 1.10 može biti rešena za granične uslove  $X(x) = 0$  za  $x = \pm L/2$ . Postoje dve klase rešenja [23,24]:

$$k_n = \frac{n_x\pi}{L}, \quad X_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L/2}} \cos \frac{n_x\pi x}{L} \quad n_x = 1, 3, 5, \dots \quad (1.13)$$

i

$$k_n = \frac{n_x\pi}{L}, \quad X_n(x) = \frac{1}{\sqrt{L/2}} \sin \frac{n_x\pi x}{L} \quad n_x = 2, 4, 6, \dots \quad (1.14)$$

Uzimajući u obzir dve klase rešenja, vrednosti  $k$  su kvantirane,  $k_n = n_x\pi/L$  za  $n_x = 1, 2, 3, \dots$ . Odgovarajuće talasne dužine su  $\lambda_x = 2\pi/k_n = 2L/n_x$ , tako da se stojeći talasi stvaraju samo ako ceo broj ili polovina celog broja talasnih dužina mogu stati u kutiju. Kao rezultat redukovano broja stanja i konfiniranja elektronske talasne funkcije,  $E(k)$  kriva je zamenjena diskretnim tačkama što je prikazano na slici 1.3.



Slika 1.3: Disperziona relacija čestice u konfiniranom potencijalu. Redukovan broj stanja dovodi do formiranja diskretnih energijskih nivoa umesto energijskih zona.  $k_x$  – komponenta talasnog vektora duž  $x$  – ose,  $E_{pz}$  – energija dna provodne zone,  $E_{vz}$  – energija vrha valentne zone,  $a$  – parametar rešetke

Trodimenzionalne talasne funkcije su [23,24]:

$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\frac{L^3}{8}}} \cos \frac{n_x \pi x}{L} \cos \frac{n_y \pi y}{L} \cos \frac{n_z \pi z}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 3, 5, \dots \quad (1.15)$$

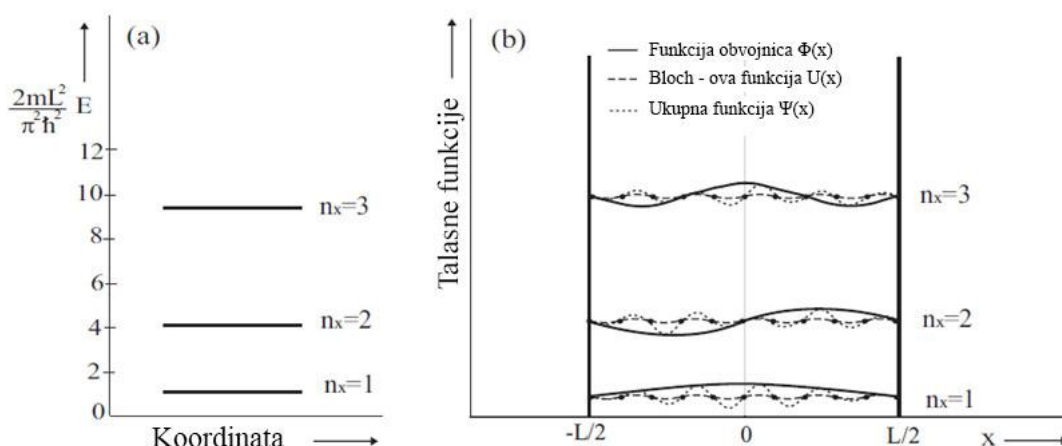
$$\Phi(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\frac{L^3}{8}}} \sin \frac{n_x \pi x}{L} \sin \frac{n_y \pi y}{L} \sin \frac{n_z \pi z}{L} \quad n_x, n_y, n_z = 2, 4, 6, \dots \quad (1.16)$$

Vrednosti energija date su sa [23,24]:

$$\varepsilon_{n_x n_y n_z} = \frac{\pi^2 \hbar^2 (n_x^2 + n_y^2 + n_z^2)}{2m^* L^2} \quad n_x, n_y, n_z = 1, 2, 3, 4, \dots \quad (1.17)$$

Glavna poslednica kvantnog konfiniranja je to da se elektronski spektar sastoji iz serije diskretnih energijskih nivoa. Energija i degeneracija energijskih nivoa zavisi od veličine i oblika kutije. U kubnoj kutiji osnovno stanje  $\varepsilon_{111}$  je dvaput degenerisano (uključujući spin) a prvo pobuđeno stanje ( $\varepsilon_{211}$ ,  $\varepsilon_{121}$ ,  $\varepsilon_{112}$ ) je šest puta degenerisano. Dakle, slična je situacija kao i kod atoma, kog koga je dva puta degenerisno  $S$  stanje i šest puta  $P$  stanje. Ovo je ilustrovano na slici 1.4 za prve tri vrednosti energije (a) i odgovarajuće talasne funkcije u beskonačnoj kvadratnoj jami (b). Prikazana talasna funkcija sastoji se od Bloch - ove funkcije pomnožene funkcijom obvojnicom. Vidimo da su za različite talasne brojeve Bloch – ove funkcije iste, a funkcije obvojnice različite.

Štaviše, za čestice u provodnoj i valentnoj zoni funkcija obvojnica može biti ista, ali se razlikovati Bloch – ova funkcija.



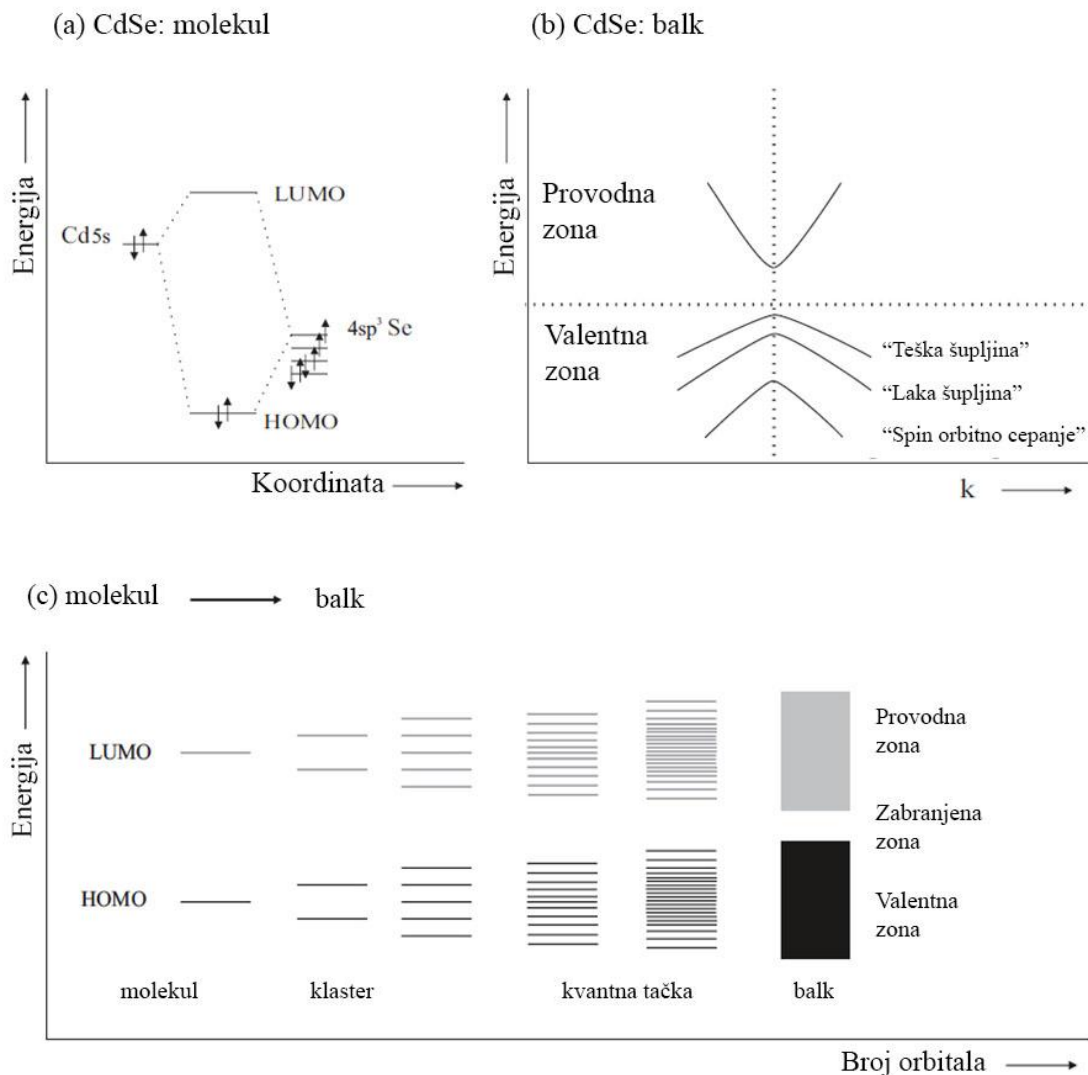
Slika 1.4: prva 3 energijska nivoa (a) i odgovarajuća talasna funkcija čestice u beskonačnoj potencijalnoj jami (b). na (b) je talasna funkcija sastavljena od Bloch – ove funkcije i pomnožena funkcijom obvojnica. L – stranica kubne kutije

#### 1.1.1.2. „Bottom – up“ pristup

Za određivanje osobina kvantnih tačaka „bottom – up“ metodom, elektronska struktura se dobija metodom linearne kombinacije atomskih orbitala (LCAO). Ovim pristupom, elektronske orbitale datog molekula izražene su kao linearna kombinacija atomskih orbitala koje okružuju svako jezgro u molekulu. Da bi se olakšalo razmatranje metode, razmotriće se slučaj CdSe.

Cd ima 2 elektrona u 5s valentnim orbitalama, dok Se ima  $4sp^3$  hibridizovane orbitale. Ove atomske orbitale se kombinuju i stvaraju najvišu popunjenu molekulsku orbitalu (HOMO) i najnižu nepopunjenu molekulsku orbitalu (LUMO), što je predstavljeno na slici 1.5 (a). Rezultujuće popunjene molekulske orbitale imaju nižu elektronsku energiju od popunjenih orbitala zasebnih atoma, stoga se Cd i Se spontano kombinuju i stvaraju CdSe molekul. Povećavanjem broja molekula, kuplovanje između HOMO i LUMO orbitala stvara još energijskih nivoa. U makroskopskom kristalu, razlika između nivoa postaje toliko mala da se eksperimentalno ne može primetiti, pa se formira zonska struktura. Šematski pristup elektronske strukture balk CdSe dat je na slici 1.5 (b). Poreklo valentne zone su  $4sp^3$  hibridizovana stanja Se, a provodne trake 5s stanja Cd. Provodna zona ima ugaoni moment jedinične ćelije  $J_z = 1/2$ . Valentna zona

ima tri podzone, jedna koja ima  $J_z = 3/2$  (energijski najviša) i dve koje imaju  $J_z = 1/2$ . Efektivna masa u provodnoj zoni je 0,1 dok je u valentnoj zoni efektivna masa najviše trake 1 (teška šupljina). Ispod ove trake nalazi se traka lakih šupljina. Zabranjena zona je oko 1,75 eV na sobnoj temperaturi [25]. Klasteri i kvantne tačke su između balk kristala CdSe i molekula CdSe. One imaju diskretne provodne i valentne nivoe, zabranjena zona je manja od HOMO – LUMO razlike slobodnog molekula, ali veća od zabranjene zone balk kristala. Slika 1.5 (c) prikazuje prelaz od molekulske elektronske strukture do zonske, uključujući relevantan režim konfiniranja.



Slika 1.5: Bottom – up pristup energijskim nivoima u kvantnoj tački u slučaju CdSe. Atomske valentne orbitale Cd i Se se kombinuju u molekulske orbitale molekula CdSe. LUMO – najniža nepopunjena molekulska orbitala, HOMO – najviša popunjena molekulska orbitala (a). Šema zonske structure balk CdSe, gde je valentna zona podeljena u 3 podzone koje se razlikuju u efektivnim masama (b), i kuplovanje molekularnih orbitala CdSe dovodi do pojave više energijskih nivoe, do pojave zona u makroskopskom kristalu. Intermedijer između molekula CdSe i balk kristala su klasteri i kvantne tačke (c).

LCAO je vrlo moćna metoda, i u principu sve osobine kristala se pomoću nje mogu dobiti. Međutim, za kristal od par hiljada atoma ili molekula, izračunavanje talasne funkcije nije trivijalno. To rade istraživačke grupe primenjujući različite metode teorijskih izračunavanja: metoda lokalizovanih elektrona (the tight – binding method, TB) [26-29], metoda pseudo – potencijala [30-32] i *ab initio* izračunavanja kod vrlo malih klastera [33].

### **1.1.2. Primena kvantnih tačaka**

Kvantne tačke imaju pred sobom blistavu budućnost. One su nova klasa materijala gde su poznati principi fizike kombinovani sa modernih tehnikama da bi proizvele optimalne osobine za željenu primenu. Ovde su navedene samo neke od primena kvantnih tačaka.

Verovatno najstarija primena kvantnih tačaka je formiranje obojenih stakala, tj. vitraža [34]. Kvantne tačke mogu pokazivati različitu boju, u zavisnosti od veličine nanočestice.

Kvantne tačke su našle primenu u medicini i biologiji, za detektovanje određenih vrsta ćelija. One se u organizmu mogu selektivno vezati za neke ćelije, npr. ćelije raka, ili za neke opasne bakterije, npr. ešerihiju koli. Ovako vezane za te molekule odnosno bakterije, kvantne tačke će pokazivati obojen ili fluorescentan signal. Utvrđeno je da su kvantne tačke 20 puta svetlije i 100 puta stabilnije od tradicionalnih fluorescentnih reportera [35]. Dakle, ako je ovakav signal detektovan u uzorku tretiranom kvantnim tačkama, ovo ukazuje na prisustvo traženih ćelija tj. bakterija. Odsustvo ovakvog signala, pak, ukazuje na nepostojanje ćelija ili bakterija. Ova primena kvantnih tačaka može pomoći prilikom dijagnostike oboljenja, ili utvrđivanja zagađenosti opasnom bakterijom.

U optoelektronici, kvantne tačke imaju budućnost u novoj generaciji svetlećih dioda (LED). Ove diode, u poređenju sa standardnim svetlećim diodama koje se danas koriste, imaće veću energijsku efikasnost i emitovaće jasnije i jače boje. Svetleće diode sa kvantnim tačkama su obećavajuća tehnologija za pravljenje displeja velike površine, što ima primenu kod televizora, mobilnih telefona i digitalnih kamera.

Još jedna potencijalna primena kvantnih tačaka je konverzija Sunčeve energije u solarnim ćelijama. Solarne ćelije napravljene od kvantnih tačaka mogu biti jeftine, fleksibilne i lake za napraviti. Zbog osobine kvantnih tačaka da apsorbuju različitu talasnu dužinu svetlosti u zavisnosti od veličine, solarne ćelije napravljene od kristala različite veličine bi apsorbivale svetlost mnogo većeg spektra boja u odnosu na klasične solarne ćelije od silicijuma. Trenutni nedostatak ovakvih solarnih ćelija je što je efikasnost konverzije svetla u elektricitet za sada mala [36].

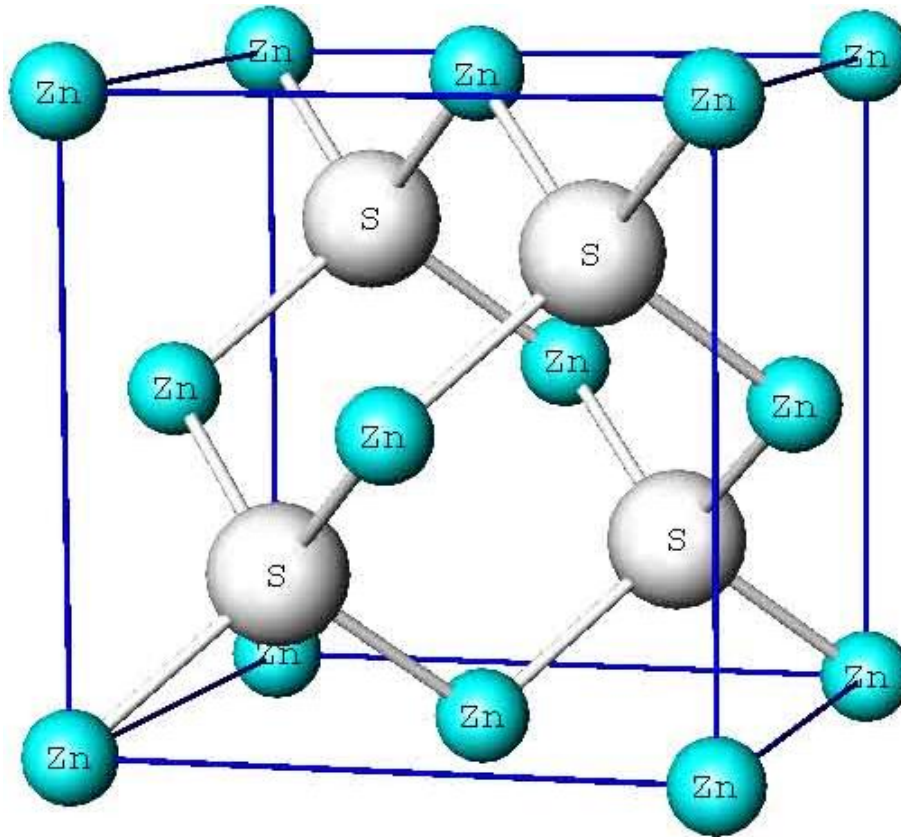
## **1.2. Poluprovodnici tipa $A^2B^6$**

### **1.2.1. Kristalna struktura jedinjenja tipa $A^2B^6$**

Poluprovodnici tipa  $A^2B^6$  najčešće kristališu u kubnu (sfaleritnu) strukturu, ili eventualno u heksagonalnu (vurcitu) strukturu. Sfalerit i vurcit su sulfidi cink gvožđa sa istom hemijskom formulom,  $(Zn, Fe)S$ , ali se razlikuju po kristalnoj strukturi te se nazivaju polimorfnim kristalima.

#### **Sfaleritna struktura**

Pored toga što sfaleritna struktura predstavlja stabilnu formu kod jonskih kristala tipa  $ZnS$ , ona je i tipična rešetka za poluprovodnike IV grupe sa kovalentnom vezom (C – dijamantska struktura, Si, Ge) kao i za III – V poluprovodnike (GaAs, GaP, InSb, InP,...). Sfalerit ima dijamantsku strukturu. Kad bi u dijamantu svaki drugi atom ugljenika zamenili sumporom, a ostale atome cinkom i gvožđem, dobili bismo sfaleritnu strukturu.



Slika 1.6: Sfaleritna kristalna struktura, predstavljena jediničnom ćelijom ZnS.

Sfaleritna struktura je prikazana na slici 1.6. Ona spada u kubnu prostornu grupu  $F\bar{4}3m$ , ili  $T_d^2$  i sastoji se od dve površinski centrirane kubne rešetke koje su pomerene jedna u odnosu na drugu za  $\frac{1}{4}$  dijagonale. Svaki atom je okružen tetragonalno sa četiri atoma druge vrste na rastojanju od  $\frac{a\sqrt{3}}{4}$ , gde je  $a$  parametar rešetke kubne strukture. Postoji i 12 drugih najbližih suseda atoma iste vrste, na rastojanju  $\frac{a\sqrt{2}}{2}$ . Sfaleritna struktura nema centar simetrije ni inverziju.

### Vurcitna struktura

Vurcitna kristalna struktura, imenovana po mineralu vurcitu, kristalna je struktura više binarnih jedinjenja. Primer je heksagonalnog kristalnog sistema. Pored minerala vurcita, među jedinjenjima koja imaju vurcitu strukturu nalaze se InN, AgI, ZnO, CdS, CdSe,  $\alpha$  – SiC, GaN, AlN i mnogi drugi poluprovodnici. Iako u većini ovih jedinjenja vurcit nije favorizovani oblik balk kristala, on je favorizovan u određenim nanokristalnim formama materijala.



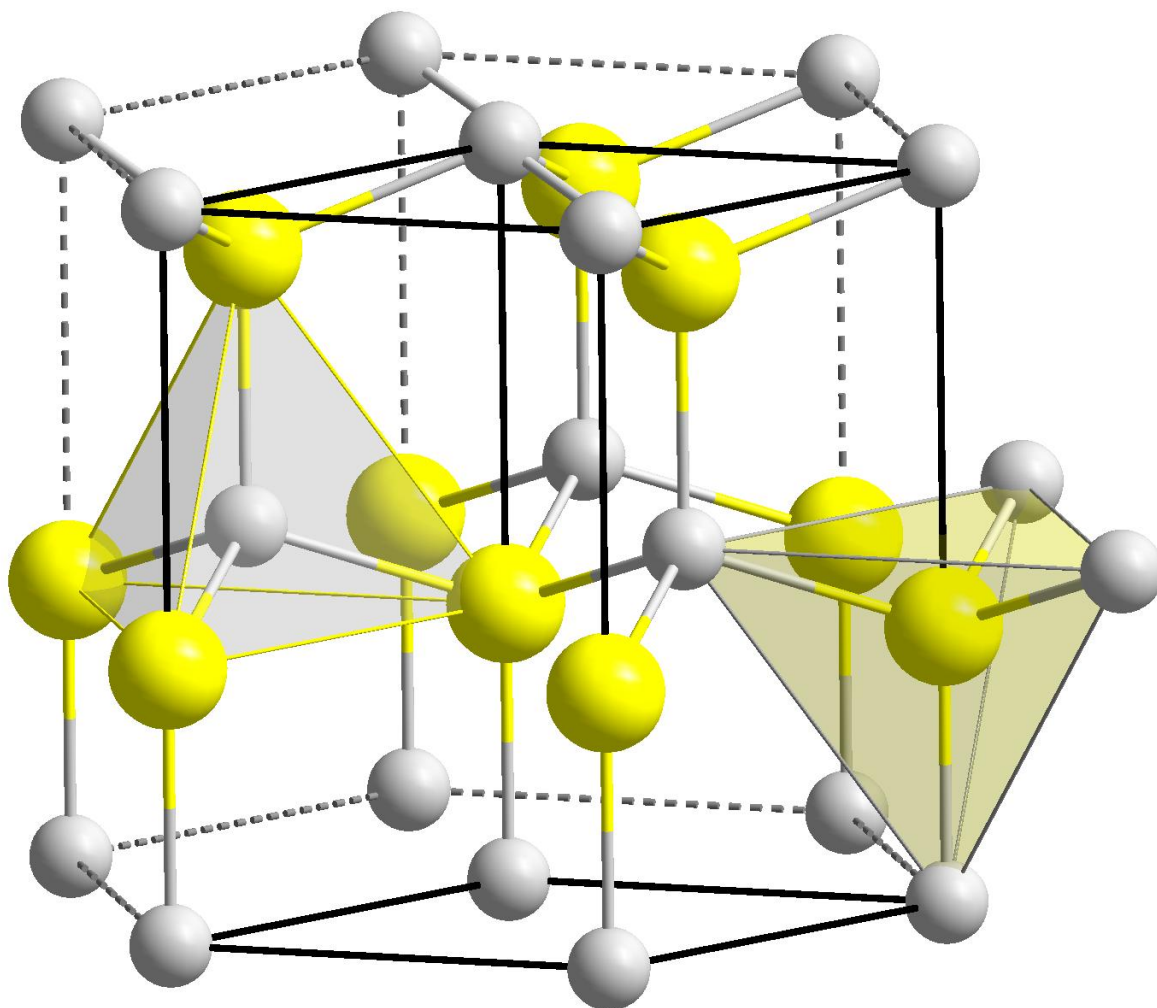
Vurcitna kristalna struktura prikazana je na slici 1.7. Svaki od dva pojedinačna tipa atoma formira podrešetku koja je heksagonalno gusto pakovana.

Vurcitna struktura nema centar simetrije. Tako da kristali ovog tipa pokazuju osobine piezoelektričnosti i piroelektričnosti, koje ne mogu imati kristali sa centrom simetrije.

Struktura vurcitnih kristala se može posmatrati kao da je sastavljena od dve gusto pakovane heksagonalne rešetke koje su pomerene duž ose simetrije tih heksagonalnih rešetki. U heksagonalnoj jediničnoj ćeliji nalaze se dva molekula sa po dva metalna jona u  $\left[000, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2}\right]$  i dva nemetalna jona u  $\left[00u, \frac{1}{3}\frac{2}{3}\frac{1}{2} + u\right]$  gde je  $u \approx \frac{8}{3}$ . Svaki atom je, kao i kod sfaleritne strukture, okružen sa četiri atoma druge vrste, a svaki jon ima dvanaest drugih suseda iste vrste. Odnosi među parametrima koji određuju vurcitu strukturu dati su sa:

$$a = d = \sqrt{\frac{3}{8}}c = \frac{\sqrt{3}}{4}b \quad (1.18)$$

gde je  $a$  – parametar rešetke,  $b$  – najkraće rastojanje među jonima suprotnog naelektrisanja,  $c$  – rastojanje između paralelnih ravni normalnih na osu heksagonalne strukture,  $d$  – najkraće rastojanje među jonima istog naelektrisanja.

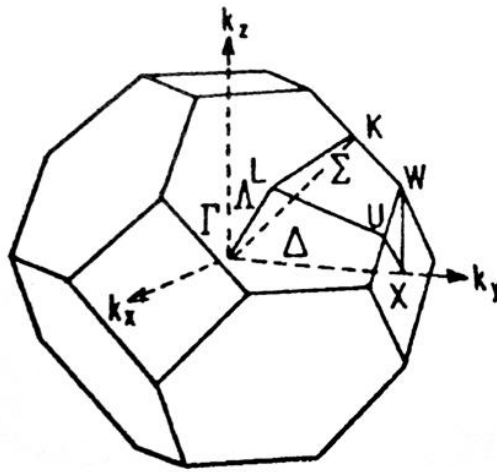


Slika 1.7: Vurcitna kristalna struktura, predstavljena jediničnom ćelijom InN (In – sive kuglice, N – žute kuglice)

### 1.2.2. Zonska struktura i optičke osobine jedinjenja tipa $A^2B^6$

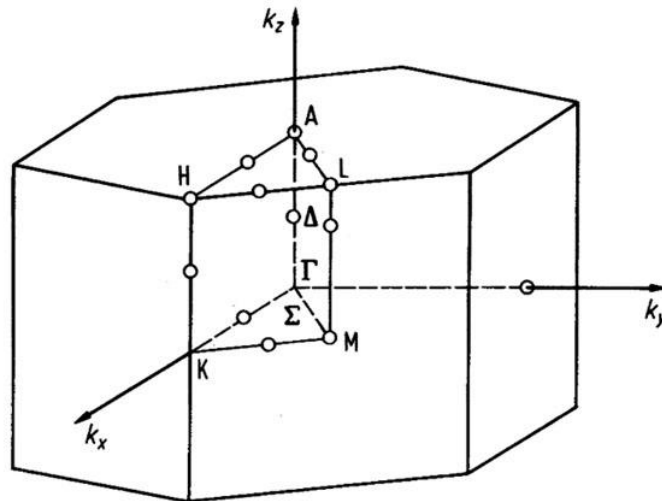
Prvo ćemo razmotriti sfaleritne kristale, zbog njihove jednostavnije strukture u odnosu na vurcitnu. Prva Brillouin - ova zona dijamantske (kubne) strukture, kao i za sfaleritnu strukturu, je zarubljen oktaedar, što je prikazano na slici 1.8. Mogu se izdvojiti najvažnije simetrijske tačke:  $\Gamma$  – centar zone, K – sredina ivice gde se susreću dve heksagonalne stranice, L – centar heksagonalne stranice, U – sredina ivice gde se susreću heksagonalna i kvadratna stranica, W – tačka na uglu, X – centar kvadratne

stranice. Tačke  $\Gamma$  i X spaja  $[100]$  – osa  $\Delta$ , tačke  $\Gamma$  i L spaja  $[111]$  – osa  $\Lambda$ , dok tačke  $\Gamma$  i K spaja  $[110]$  osa  $\Sigma$ .



Slika 1.8: Prva Brillouin - ova zona za sfaleritnu strukturu sa linijama i tačkama simetrije.  $\Gamma$  – centar zone, K – sredina ivice gde se susreću 2 heksagonalne stranice, L – centar heksagonalne stranice, U – sredina ivice gde se susreću heksagonalna i kvadratna stranica, W – tačka na uglu, X – centar kvadratne stranice. Tačke  $\Gamma$  i X spaja  $[100]$  – osa  $\Delta$ , tačke  $\Gamma$  i L spaja  $[111]$  – osa  $\Lambda$ , dok tačke  $\Gamma$  i K spaja  $[110]$  osa  $\Sigma$ .

Što se tiče vurcitne structure, ona je sastavljena od dve heksagonalno gusto pakovane rešetke koje se prožimaju, gde jedna sadrži katjone a druga anjone. Prva Brillouin - ova zona vurcitnih kristala prikazana je na slici 1.9. Jedinična ćelija vurcitnih kristala zapreminski je dvostruko veća od jedinične ćelije sfaleritnih kristala, stoga i njena prva Brillouin - ova zona iznosi pola zapremine sfaleritne zone. Glavne tačke simetrije prve Brillouin – ove zone vurcitne strukture su sledeće:  $\Gamma$  – centar zone, A – centar heksagonalne stranice, H – tačka u uglu, K – sredina ivice gde se susreću 2 pravougaone stranice, L – sredina ivice gde se susreću heksagonalna i pravougaona stranica, M – centar pravougaone stranice.



Slika 1.9: Prva Brillouin - ova zona kod vurtitnih kristala sa najvažnijim tačkama simetrije:  $\Gamma$  – centar zone, A – centar heksagonalne stranice, H – tačka u uglu, K – sredina ivice gde se susreću 2 pravougaone stranice, L – sredina ivice gde se susreću heksagonalna i pravougaona stranica, M – centar pravougaone stranice

Zonska energijska struktura  $A^2B^6$  jedinjenja je dobro poznata [37]. Nju određuju kristalno polje, tj. simetrija rešetke i spin – orbitalna interakcija. Zone  $A^2B^6$  jedinjenja imaju ekstremume u  $\Gamma$  tački usled simetrije sfaleritne i vurtitne strukture. Kod  $A^2B^6$  poluprovodnika sa sfaleritnom strukturom i širokim energijskim procepom, dno provodne zone opisuju talasne funkcije koje potiču od katjonskih  $s$  stanja i za  $k = 0$  imaju simetriju  $\Gamma_1$ . Najviša valentna zona uglavnom potiče od anjonskih  $p$  stanja, višestruko je degenerisana u  $\Gamma$  tački i ima simetriju  $\Gamma_{15}$ . Usled spin – orbitalne interakcije dolazi do delimičnog uklanjanja degeneracije u  $\Gamma$  tački i razdvajanja stanja  $\Gamma_{15}$  simetrije u četverostruko degenerisano stanje  $\Gamma_8$  simetrije ( $J = 3/2$ ) i energijski niže, dvostruko degenerisano stanje  $\Gamma_7$  simetrije ( $J = 1/2$ ). Razlika između ta dva stanja se naziva energija spin – orbitalnog razdvajanja i obeležava se sa  $\Delta$ . Za  $k \neq 0$ , stanja  $\Gamma_8$  simetrije se razdvajaju u zone teških i lakih šupljina. Pošto je  $\Gamma_1$  simetrija  $s$  tipa, na provodnu zonu spin – orbitalna interakcija nema uticaja. Po uračunavanju spin – orbitalne interakcije, ova simetrija se označava sa  $\Gamma_6$ .

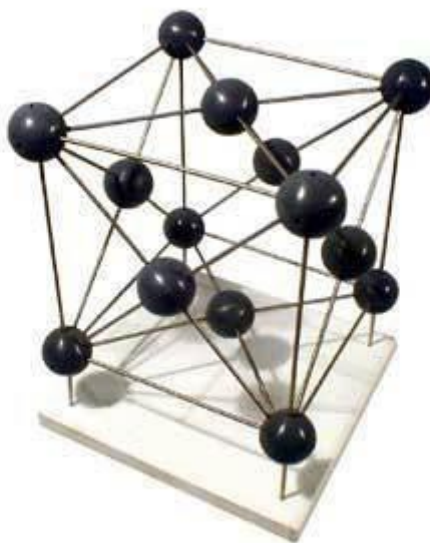
### 1.3. Bakar: osobine i primena

U modernom dobu primena bakra je ogromna, počev od novčića do pigmenta, stoga postoji i velika potreba za njim. Bakar se koristi kao toplotni i električni

provodnik, u raznovrsnim produktima domaćeg i industrijskog domena, a i kao sastojak mnogih metalnih legura, u stvaranju i prenosu energije, proizvodnji elektronskih uređaja [38]. Bakarni provodnici i instalacije su sastavni deo mnogih aparata, sistema za zatopljanje i hlađenje, kao i u telekomunikacionim vezama, što se svakodnevno koristi u domovima i preduzećima.

Najvažnija primena bakra je u električnim provodnicima. Među metalima, jedino srebro ima veću električnu provodljivost, ali je bakar mnogo jeftiniji i rasprostranjeniji. Može se dobiti u vrlo čistom obliku, jako sporo korodira, i lako se izvlači u tanke žice. Zbog ovih osobina, bakar se široko koristi kao elektroda u elektrohemijskim istraživanjima [39]. Lak je za upotrebu, jer je u isto vreme i rastegljiv i savitljiv, a lakoća sa kojom se izvlači u žice ga čini vrlo korisnim za električne radove, pored njegovih izuzetnih električnih osobina. Može se mašinski obrađivati, mada se koristi u obliku legure za komplikovanije delove poput onih sa navojem. Dobra toplotna provodljivost ga čini pogodnim za hladnjake i razmenjivače toplote. Bakar ima dobru korozivnu otpornost, doduše ne toliko dobru kao zlato [40].

Kristalna struktura bakra je površinski centrirana kubna, prikazana na slici 1.10. Grupa simetrije je  $Fm\bar{3}m$ . Svaki atom bakra okružen je sa 12 najbližih suseda. Zlato i srebro takođe imaju površinski centriranu kubnu kristalnu strukturu, i izostrukturalni su sa bakrom.



Slika 1.10: Kristalna struktura bakra



Slika 1.11: Bronzано doba

Boja uzoraka bakra je obično braon ili crvenkasta usled postojanja tankih slojeva na njihovoj površini, koji se postepeno stvaraju kada gasovi (posebno kiseonik) reaguju sa njima u prisustvu vazduha. Međutim, boja čiste površine je znatno svetlija - roze, boje kajsije ili svetlobraon. Pored osmijuma (koji je plavičast) i zlata (žuto), bakar je jedan od tri metala koji nisu sive ili srebrne boje [41]. Siva boja metala javlja se usled njihovog „mora elektrona“ koji su sposobni da apsorbuju i reemituju fotone duž širokog spektra frekvencija. Karakteristična boja bakra je rezultat elektronskih prelaza između popunjenih 3d i poluprazne 4s ljuske – energijska razlika između ovih ljuski je takva da odgovara narandžastoj svetlosti. Isti mehanizam uzrokuje žutu boju zlata [42]. Na slici 1.11 prikazana je drevna primena bakra kao sastojka za pravljenje noževa, vrhova strela itd.

## 2. Eksperimentalni deo

Optičke osobine heterostruktura CdTe/ZnTe ispitivane su metodama Ramanove spektroskopije, fotoluminescencije i daleke infracrvene spektroskopije (FIR). Uzorci su dobijeni metodom epitaksije molekulskog snopa.

Optičke osobine tankih filmova CdS ispitivane su metodama Ramanove spektroskopije, daleke infracrvene spektroskopije i mikroskopije atomske sile. Uzorci su dobijeni metodom termalnog naparavanja.

I najzad, optičke osobine palstično deformisanog bakra ispitivane su uz pomoć Ramanove spektroskopije, daleke infracrvene spektroskopije i elipsometrije. Uzorci su dobijeni pomoću jednakokanalne ugaone prese.

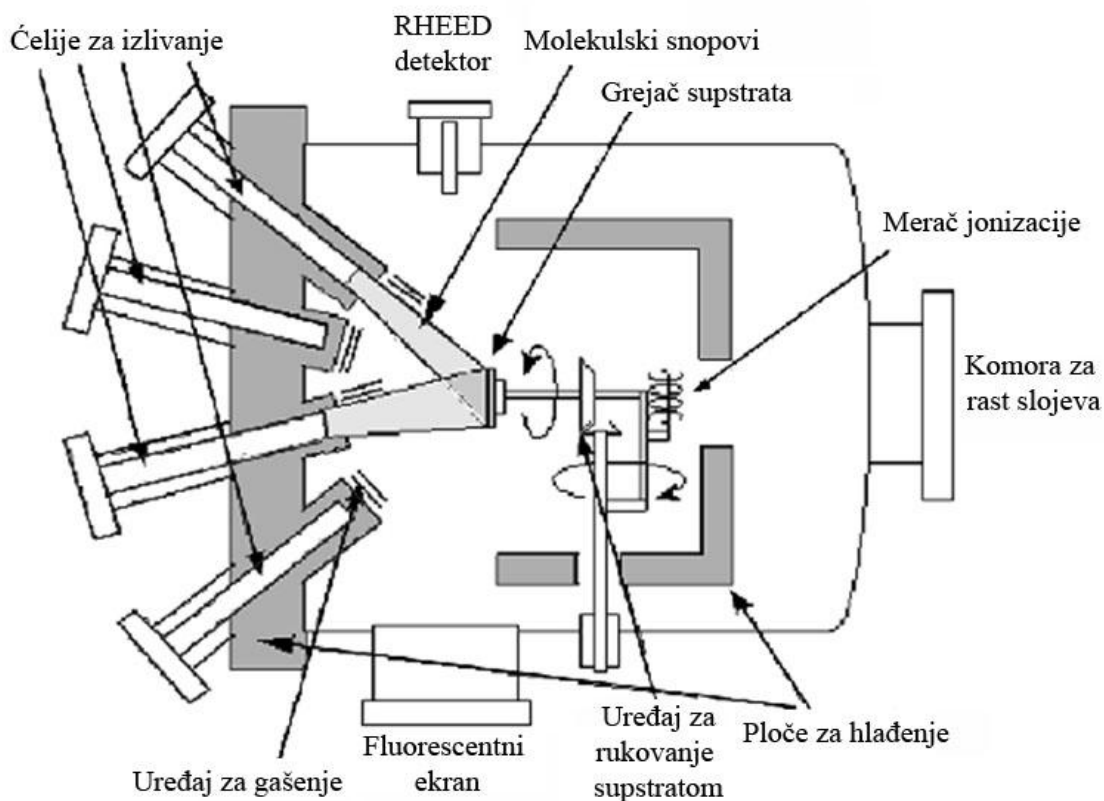
Svaka od ovih metoda će biti ukratko opisana u ovom poglavlju.

### 2.1. Epitaksija molekulskog snopa

Epitaksija molekulskog snopa (molecular beam epitaxy, MBE) je tehnika zasnovana na proizvodnji visokokvalitetnih slojevitih struktura sa kontrolom monosloja u ultravisokom vakuumu. Osmislili su je kasnih `60 – ih godina prošlog veka J. R. Arthur i Alfred J. Cho u Bell – ovim laboratorijama [43]. Od njenog uvođenja kao alatke za rast poluprovodničkih filmova visoke čistoće, epitaksija molekulskog snopa je evoluirala u jednu od najšire korišćenih tehnika za proizvodnju epitaksijalnih slojeva metala, izolatora kao i superprovodnika, kako u istraživačke svhe tako i za industrijsku proizvodnju. Osnovni princip nastajanja slojeva epitaksijom molekulskog snopa je relativno jednostavan. U osnovi se sastoji od atoma ili klastera atoma koji su proizvedeni zagrevanjem čvrstog izvora. Oni tada migriraju u ultravisokoj vakuumskoj sredini i udaraju u vruću supstratnu površinu, gde se rasipaju i na kraju formiraju nastajući film. Međutim, tehnička realizacija dobijanja materijala visoke čistoće, uniformnosti i omogućavanja kontrole međuslojeva i nije jednostavna.

Da bi se dobili slojevi visoke čistoće, izvorni materijal mora biti ekstremno čist i ceo proces se mora odigravati u ultravisokovakuumskom okruženju. Dalje, brzina rasta

treba da bude nekoliko Å/s uz mogućnost da snopovi budu ugašeni u deliću sekunde, dozvoljavajući gotovo atomski prekid prelaza iz jednog materijala u drugi.



Slika 2.1: Šema tipične komore rasta MBE sistema

Na slici 2.1 dat je šematski prikaz tipične komore za nastajanje MBE sistema. Osnovne komponente ovog sistema su:

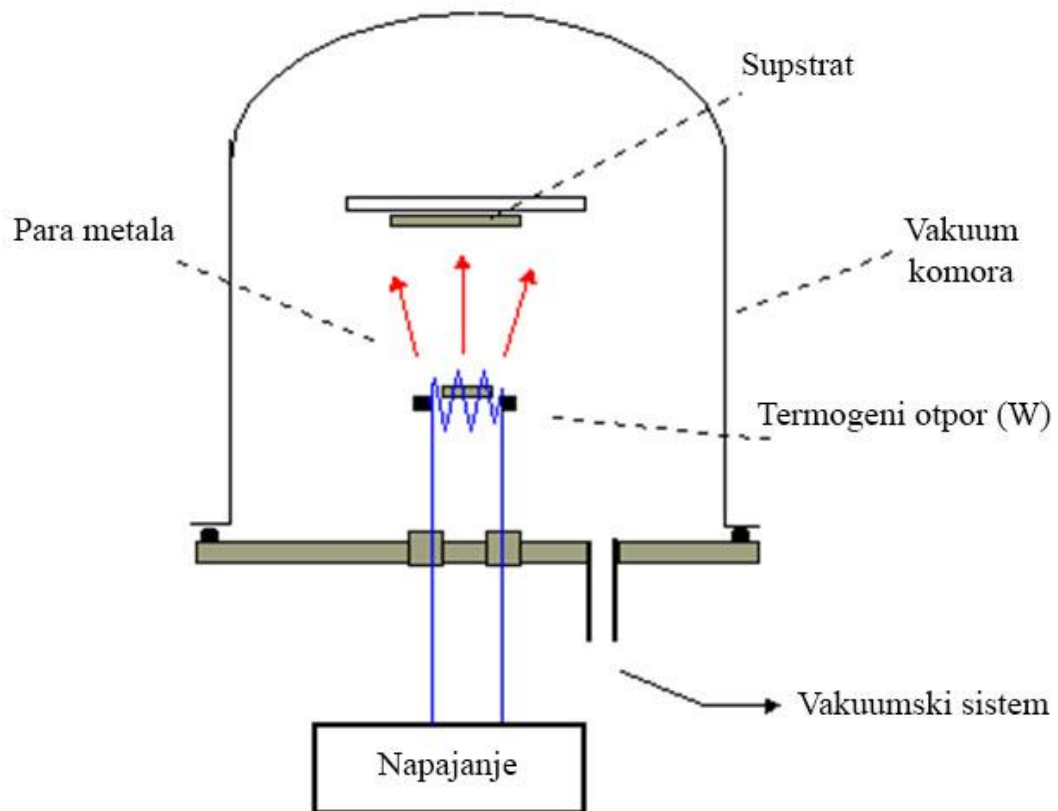
- Komora za rast slojeva, napravljena od nerđajućeg čelika. Komora je povezana sa vakuum – pumpom koja omogućava dostizanje ultravisokog vakuuma. Da bi se minimizirala količina gasa na unutrašnjim zidovima, komponente koje se nalaze u komori moraju biti sposobne da izdrže visoke temperature i do 200° C u dužem vremenskom periodu.
- Sistem pumpi, koji mora da bude sposoban da efikasno smanji preostale nečistoće na minimum.
- Ploče za hlađenje, sa tečnim azotom koje okružuju zid glavne komore sa unutrašnje strane i ivice izvora. Kako je MBE tehnika hladnog zida, ploče za



- hlađenje sprečavaju ponovno isparavanje sa delova koji nisu vruće ćelije. Takođe obezbeđuju i termalnu izolaciju među različitim ćelijama.
- Ćelije za izlivanje, za koje se može reći da su ključni deo sistema za MBE jer moraju da obezbeđuju visoku stabilnost i uniformnost fluksa i čistoću materijala. One moraju da izdrže vrlo visoke temperature (do 1400° C) u dužem vremenskom periodu. Zato je neophodan pažljiv izbor elemenata, materijala i geometrije koja se koristi. 6 do 10 ćelija je smešteno na obodu izvora i fokusirane su na grejač supstrata, sa ciljem optimizacije fluksa.
  - Uređaj za rukovanje supstratom koji omogućava kontinualnu azimutsku rotaciju oko njegovih osa, što poboljšava uniformnost temperature i minimizira utrošak snage i nastajanje nečistoća. Naspram držača supstrata nalazi se merač jonizacije koji se koristi kao monitor fluksa snopa za svakodnevnu kalibraciju intenziteta molekuskog snopa. Na držač supstrata se lepljenjem ili pričvrćivanjem uz pomoć prstena, montira bafer.
  - Za praćenje rasta kristala obično se koristi difrakcija refleksijom visokoenergijskih elektrona (RHEED). Visokoenergijski snop elektrona se usmerava na površinu uzorka pod uglom od nekoliko stepeni. Difrakcionu sliku dobijamo na fluorescentnom ekranu koji je simetrično postavljen. Ovom tehnikom je omogućeno dobijanje površinski osetljive difrakcione slike, jer se, zahvaljujući malom upadnom uglu, elektronski snop rasejava na prvim nekoliko atomskih slojeva. Tehnika je izuzetno pogodna za analizu u toku procesa rasta pošto je, usled tangentne geometrije, izbegnuta bilo kakva interferencija uređaja za RHEED sa atomskim snopom.

## **2.2. Termalno naparavanje**

Termalno naparavanje je često korišćena tehnika depozicije metala. Sastoji se od isparavanja čvrstog materijala, koji može biti čist metal ili smeša, zagrevanjem na dovoljno visokoj temperaturi, i njegovog ponovnog kondenzovanja na hladnijem supstratu da bi se formirao tanak film. Zagrevanje se dešava prolaskom struje kroz filamentni nosač (obično u obliku korpe ili čamca) koji ima konačni električni otpor. Tipični materijali korišćeni kao nosač – otpornik su Ta, Mo i W, sa naponom pare bliskim nuli na temperaturi isparavanja. Takođe je bitno da je materijal nosača inertan na hemijske reakcije sa evaporantom.



Slika 2.2: Šema komore za termalno neparavanje u vakuumu

Po isparavanju, para metala trpi sudare sa molekulima okružujućeg gasa unutar komore. Kao rezultat, deo molekula pare biva skrenut sa puta tokom prolaza kroz ambijentalni gas. Srednji slobodni put vazduha na 25° C je 45 cm i 4500 cm na pritiscima  $10^{-4}$  Torr ( $\sim 1,3 \times 10^{-2}$  Pa) i  $10^{-6}$  Torr ( $\sim 1,3 \times 10^{-4}$  Pa) respektivno. Stoga je u komori neophodno obezbediti pritisak niži od  $10^{-5}$  torr da bi se osigurao pravolinijski put za većinu materijala, pri razdaljini od izvora do supstrata 10 cm do 50 cm [44,45].

Napredna forma termalnog neparavanja je epitaksija molekuskog snopa, opisana u prethodnoj glavi. Njom je moguće naneti na supstrat čak samo jedan sloj željenih atoma.

### 2.3. Jednakokanalna ugaona presa

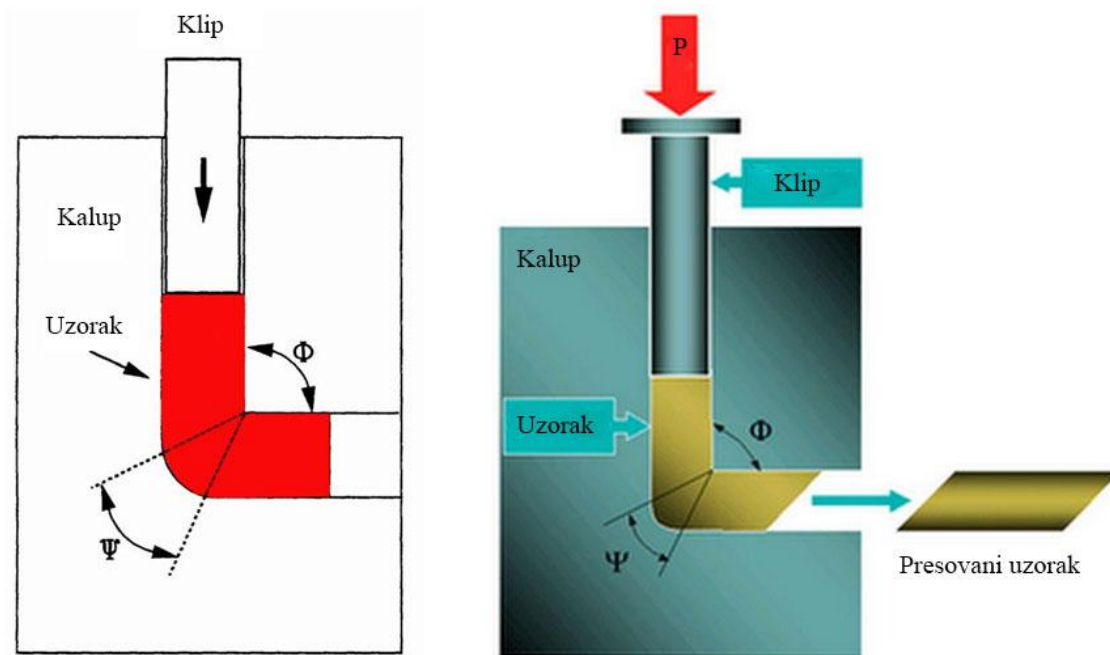
Jednakokanalna ugaona presa (ECAP) je uređaj koji se koristi za jaku plastičnu deformaciju gde uzorak sukcesivno prolazi kroz nekoliko kanala jednakog poprečnog preseka koji se seku pod određenim uglom (obično 90°). Razvijen je i patentiran u

bivšem SSSR-u, ranih '80-ih godina prošlog veka [46]. Metod se koristi za dobijanje nanostrukturnih materijala velike gustine, sa visokom morfološkom homogenošću zrna u plastično deformabilnim uzorcima.

Plastičnom deformacijom materijala, njegova kristalna mikrostruktura se rafiniše, tj. smanjuje, pri čemu se povećava njegova snaga. Ali za razliku od konvencionalnih metoda plastične deformacije, poput valjanja, kovanja, istiskivanja i izvlačenja, istezanje ovde ne vodi smanjenju površine poprečnog preseka (slika 2.3). Kod konvencionalnih metoda, višestruka smanjenja prvobitnog poprečnog preseka uzorka su ograničena geometrijskim promenama uzorka, zahtevaju velika opterećenja, što rezultuje neuniformnom deformacijom. Npr. kod valjanja, nivo istezanja potreban za dostizanje formacije ultrafinih zrna se dobija samo kod veoma tankih folija. Ovi problemi postavljaju znatna ograničenja za proizvodnju većih delova ili sintezu novih materijala, sa ciljem razvijanja specijalnih mikrostruktura i osobina.

Kod ECAP-a, poprečni presek uzorka se ne menja, pa se proces može ponavljati više puta da bi se postiglo istezanje željenog intenziteta, uz očuvanje veličine uzorka. Svaki uzastopni prolaz kroz presu pod uglom  $\Phi = 90^\circ$  povećava intenzitet naprezanja 1,15 puta. Deformacija smicanjem se dešava na mestu gde se dva kanala seku pod uglom. Ponavljanjem procedure dolazi do sistematskog povećanja deformacije, što dovodi do sukcesivnog smanjenja veličine zrna. Ova osobina omogućava plastičnu deformaciju ne samo plastičnih, već i metala i legura koji teško podležu deformaciji, a metoda se može koristiti i za sjedinjavanje metalnih prahova. Nađeno je da 4 i više prolaska dovode do homogene i stabilne mikrostrukture [47].

Redukcija kristalne mikrostrukture metala i legura dovodi do značajnog poboljšanja njihovih mehaničkih osobina, npr. povećava se zatezna snaga materijala što dovodi do superplastičnih osobina.



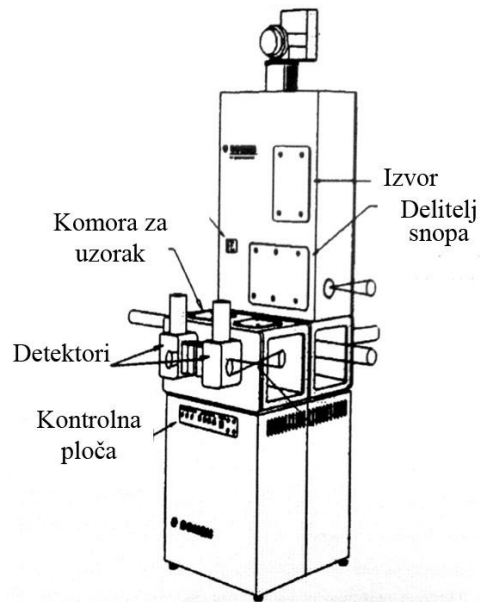
Slika 2.3: Šema jednakokanalne ugaone prese.  $\Phi$  – ugao unutrašnjeg kanala,  $\Psi$  – spoljni luk zakrivljenosti na mestu preseka dva kanala

Princip rada jednakokanalne ugaone prese prikazan je na slici 2.3. Unutrašnji kanal u kalupu je savijen pod uglom  $\Phi$ . Pored toga postoji i ugao  $\Psi$ , koji predstavlja spoljni luk zakrivljenosti na mestu preseka dva kanala. Uzorak u obliku kvadra ili valjka se pravi tako da se tačno uklopi u kanal, i prolazi kroz njega uz pomoć klipa trpeći deformaciju.

## 2.4. Merenje reflektivnosti u dalekom infracrvenom delu spektra

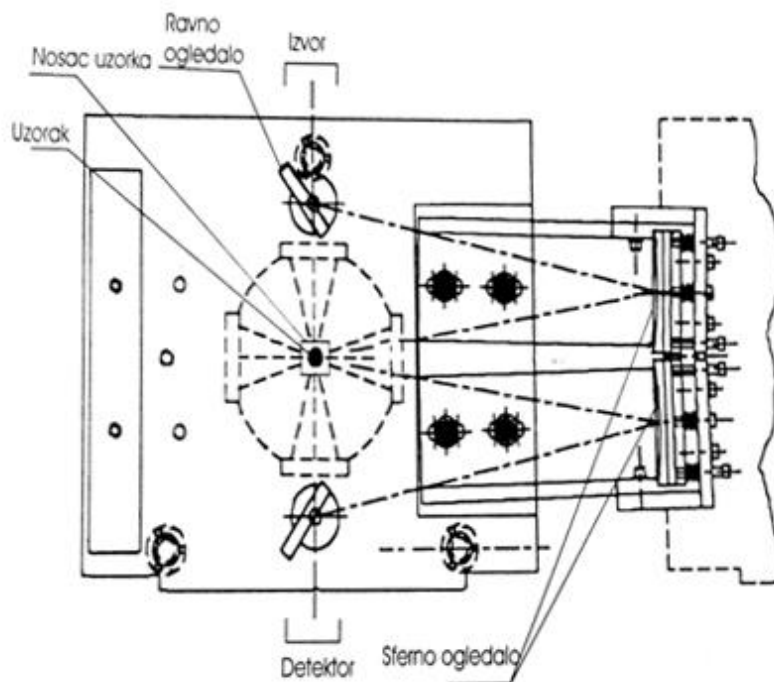
Za određivanje optičkih osobina materijala snimani su refleksioni spektri u dalekoj infracrvenoj oblasti (far infrared, FIR) na BOMEM spektrometru u Institutu za fiziku u Zemunu.

Na slici 2.4 prikazan je BOMEM spektrometar. Merenje spektara refleksije (transmisije) u IC oblasti obavlja se uz pomoć Fourier – ovog spektrometra. Kao izvor zračenja koristi se crno telo, a kao disperzioni element Michelson – ov interferometar. Mere se uvek dva spektra: jedan sa uzorkom i jedan sa ogledalom, i količnik ta dva spektra je u stvari refleksioni (transmisioni) spektar merenog uzorka.



Slika 2.4: BOMEM DA 8 spektrometar

U gornjem delu instrumenta se nalazi izvor IC zračenja i delitelj snopa. Kao izvor zračenja koriste se živina lampa, kvarcna lampa ili globalar. U srednjem delu spektrometra nalaze se refleksiona i transmisiona kutija sa nosačem uzorka, kao i sistemom za fokusiranje upadnog snopa na uzorak i od uzorka na detektor. U donjem delu uređaja nalaze se izvor napajanja, vakuum izvodi i elektronika za kontrolu eksperimenta i obradu podataka. Merni opseg ovog spektrometra obuhvata daleku i srednju IC oblast (od 2,5 do 5000  $\text{cm}^{-1}$ ), sa maksimalnom rezolucijom 0,05  $\text{cm}^{-1}$ . Promena spektralnog opsega vrši se promenom delitelja snopa i detektora. Što se tiče delitelja snopa, za spektralnu oblast od 2,5 do 100  $\text{cm}^{-1}$  koristi se MYLAR 25. Od 30 do 1000  $\text{cm}^{-1}$  koristi se MYLAR HYPERSPLITTER, a od 400 do 5000  $\text{cm}^{-1}$  kalijum bromidni (KBr) delitelj snopa. Za daleku IC oblast je DTGS detektor, a za srednju MCT detektor. Spektrometar je povezan sa računarom koji raspolaže odgovarajućim softverom za obradu merenih podataka. Takođe se ovim uređajem mogu vršiti merenja sa polarizovanom svetlošću i to u temperaturskom opsegu od 4,2 do 300 K, pošto uređaj raspolaže i kriostatom marke JANIS STDA 100 ( $\text{LN}_2$  i LHe).

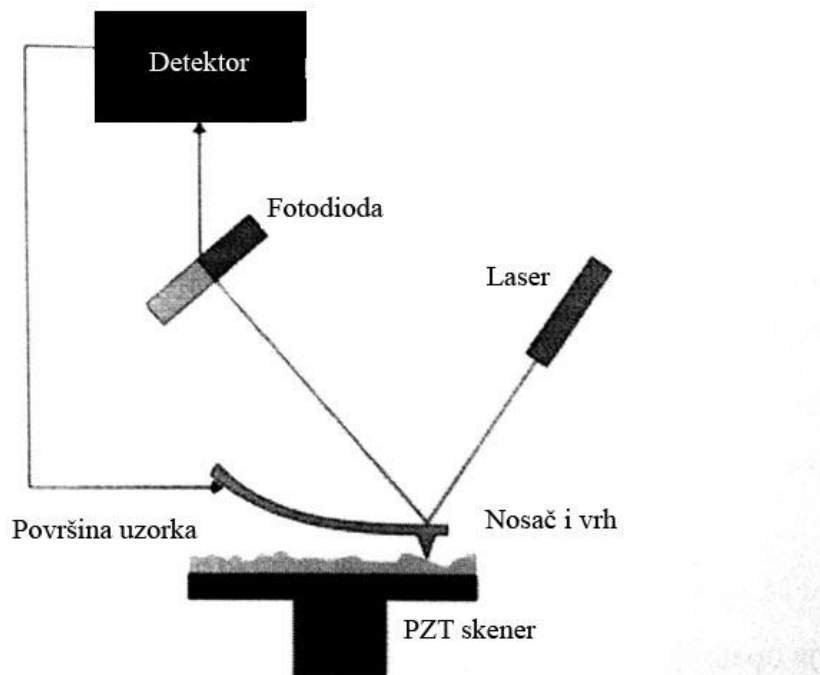


Slika 2.5: Izgled refleksione kutije BOMEM DA 8 spektrometra

Refleksiona kutija koja služi za merenje spektara refleksije prikazana je na slici 2.5. Uzorak (ili ogledalo) se stavlja na nosač. Svetlosni zrak iz izvora se odbija prvo o ravno ogledalo, pa o sferno koje ga fokusira na uzorak (ili ogledalo). Svetlost sa uzorka zatim ide na drugo sferno ogledalo, koje usmerava zrak preko još jednog ravnog ogledala na detektor.

## 2.5. Mikroskopija atomske sile

Mikroskopija atomske sile (Atomic Force Microscopy, AFM) je moćna tehnika koja oslikava površine čak do subnanometarskog nivoa (1000 puta bolje od optičkog difrakcionog limita) bez potrebe za dodatnom pripremom uzorka. Uređaj su napravili 1986. Godine Binnig, Quate i Gerber. Njegova blok šema prikazana je na slici 2.6.



Slika 2.6: Blok šema AFM uređaja

AFM se sastoji od poluge na čijem kraju se nalazi oštar vrh kojim se skenira površina uzorka. Poluga je najčešće napravljena od silicijuma ili silicijum nitrída. Kada se vrh približi površini uzorka, sile između vrha i uzorka dovode do savijanja poluge u skladu sa Hooke - ovim zakonom. U zavisnosti od situacije sile koje se mere AFM – om uključuju mehaničke kontaktne sile, Van der Waals - ovu silu, kapilarne sile, hemijske veze, elektrostatičke sile, magnetne sile... Savijanje se meri pomoću laserskog snopa reflektovanog sa površine poluge na set fotodioda.

Ako se skenira pri konstantnoj visini vrha, postojao bi rizik od sudara vrha i površine skeniranog uzorka. Zato se koristi povratni mehanizam podešavanjem razdaljine od vrha do površine uzorka, da bi se održala konstantna sila između vrha i površine uzorka. Ovo se može postići pričvršćivanjem uzorka na piezoelektrični kristal. Vrhom se skenira uzorak, i meri se vertikalni pomeraj  $s$  neophodan za održavanje konstantne sile. Rezultujuća mapa,  $s = f(x, y)$ , predstavlja topografiju uzorka.

Osnovni modovi rada AFM – a su kontaktni mod i dinamički mod. U kontaktnom modu, sila između vrha i površine uzorka se tokom skeniranja drži konstantnom, održavanjem konstantnog savijanja. U dinamičkom modu, pak, vrh biva oscilovan frekvencijom bliskom svojoj rezonantnoj. Oscilacije se modifikuju silama

interakcije između vrha i uzorka, i ove promene u oscilacijama nam daju informacije o osobinama uzorka. Rad u dinamičkom modu uključuje modulaciju frekvencije, ili češće, modulaciju amplitude.

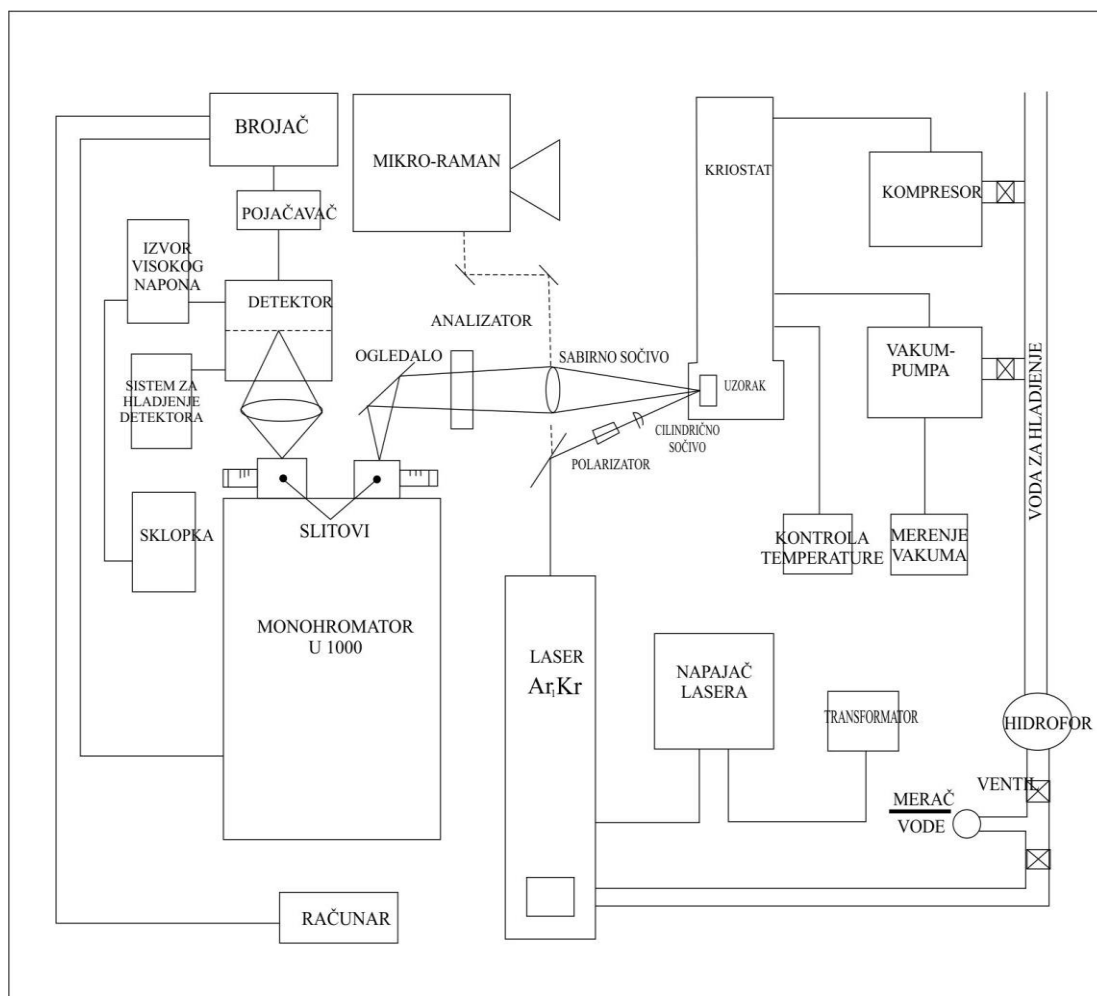
U poređenju sa elektronskim mikroskopom, AFM ima nekoliko prednosti. Za razliku od elektronskog mikroskopa kojim dobijamo 2D sliku uzorka, AFM – om dobijamo pravi, 3D profil površine. Dalje, za AFM nije potrebna nikakva priprema uzorka koja bi eventualno mogla da ošteti isti. Dok je za elektronski mikroskop potrebno skupo vakuumsko okruženje, AFM sasvim dobro radi u ambijentalnim, pa i tečnim uslovima.

Glavna mana AFM – a u odnosu na elektronsku mikroskopiju je veličina dobijene slike. Elektronskom mikroskopijom dobijamo površinu reda veličine mm × mm, dok je kod AFM – a ta površina znatno manja, reda veličine 100 μm × 100 μm, sa visinom reda veličine μm.

## **2.6. Ramanov eksperiment**

Šematski prikaz Ramanovog eksperimenta dat je na slici 2.7.





Slika 2.7: Šematski prikaz Ramanovog eksperimenta.

Osnovni princip Ramanovog eksperimenta je sledeći: monohromatska svetlost dobijena iz lasera se fokusira na površinu uzorka gde se rasejava. Sabirnim sočivom se zatim skuplja neelastično rasejana svetlost, koja se dalje spektralno razlaže pomoću monohromatora i detektuje. Dobijeni električni signal sa detektora se najpre pojačava a zatim se impulsi koji odgovaraju fluksu fotona na detektoru sakupljaju u računaru.

Kao izvor svetlosti se koristi Kr ili Ar gasni laser koji omogućava veliki izbor linija. U odnosu na druge izvore svetlosti (npr. živina lampa) laser ima sledeće prednosti: velika izlazna snaga, prostorno i frekvencijski mala veličina snopa, dobra kolimisanost usled duge laserske šupljine, i dobro definisana polarizacija. Glavni nedostatak lasera je pojava linija gasnog pražnjenja koje mogu proizvesti lažne Raman signale. Ovi signali se otklanjaju postavljanjem filtera plazma učestanosti između lasera i uzorka.

U eksperimentu je korišćen dvostruki U1000 Jobin Ivon monohromator sa holografski zapisanim rešetkama sa 1800 zareza po milimetru. Holografski zapisanom rešetkom se ostvaruje visoka rezolucija. Rotiranjem rešetke čiji najmanji korak daje osetljivost od  $0,1 \text{ cm}^{-1}$  se rasejana svetlost razlaže po talasnim dužinama. Disperzija, a samim tim i rezolucija, pri određenoj veličini razreza direktno zavise od reda difrakcije i fokalne dužine, a obrnuto proporcionalno rastojanju između zareza. Detektorski sistem čine RCA31034A fotomultiplikator sa kućištem, koji se hladi Pelletier – ovim elementom, kao i pojačivački i brojački uređaji. Kvantna efikasnost GaAs fotokatode je 25% uz visoku spektralnu osetljivost u opsegu od 200 – 800 nm. Treba posebno obratiti pažnju na struju mraka tj. signal dobijen na detektoru bez upadnog snopa. U praksi, struja mraka predstavlja minimalan intezitet Ramanovog signala koji može biti detektovan fotomultiplikatorom. Glavni izvor ove struje je termalna emisija, koja u slučaju GaAs iznosi 1000 odbroja/sec na temperaturi od 293 K, a na temperaturi od 253 K – 10 odbroja/sec. Zato je potrebno koristiti Pelletier – ov element, radi povećanja osetljivosti detektorskog sistema.

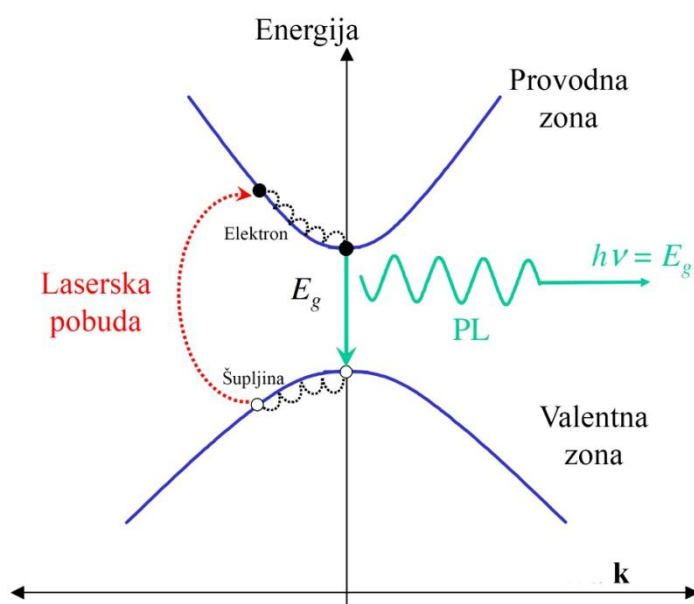
## **2.7. Fotoluminescentna spektroskopija**

Luminescencija je emisija elektromagnetnog zračenja koje sledi nakon prethodne apsorpcije energije. Postoji više vrsta luminescencije, zavisno od načina pobude tj. energije pretvorene u energiju elektromagnetnog zračenja. Prefiks ukazuje na metod kojim je izazvana ekscitacija. Konkretno, fotoluminescenciju (photoluminescence, PL) izaziva apsorpcija elektromagnetnog zračenja (najčešće laserskog pulsa). Kod hemiluminescencije se u hemijskoj reakciji formira pobuđeni molekul. Kod bioluminescencije se ovaj proces odvija u živim organizmima, energijom metaboličkih reakcija. Elektroluminescenciju izaziva električna struja, tribolumimnescencija se izaziva mehanički, mrvljenjem ili lomom, dok je radioluminescencija posledica pobude česticama visoke energije.

Fotoluminescencija je široko korišćena spektroskopska tehnika karakterizacije optičkih prelaza u poluprovodnicima. Fotoluminescentni spektar nam daje informacije o energijama prelaza, odakle sa mogu odrediti elektronski energijski nivoi. Iz intenziteta spektra se može izračunati relativan odnos radijativne i neradijativne rekombinacije.

Varijacije spektra sa spoljnjim parametrima poput temperature i primenjenog napona, se mogu iskoristiti za dalju karakterizaciju diskretnih elektronskih stanja i zona.

Tipični fotoluminescentni eksperiment u poluprovodnicima se može podeliti u tri etape, slika 2.8. Prvo, uzorak se pobuđuje laserskim snopom, iz osnovnog stanja koje je okarakterisano kompletno popunjenom valentnom zonom i praznom provodnom zonom. Laserskom pobudom stvaraju se parovi elektron – šupljina, usled transfera elektrona iz valentne u provodnu zonu. Inicijalna intrazonska relaksacija uzrokovana je transferom energije elektrona kristalnoj rešetki, npr. ekscitacijom vibracija kristalne rešetke što su na niskim temperaturama primarno LO fononi. Elektroni tako dospevaju na dno provodne zone, dok istovremeno i šupljine gube energiju na sličan način dospevajući na vrh valentne zone. I na kraju, parovi elektron – šupljina se rekombinuju uz emisiju svetlosti, što je fotoluminescentni proces. Emitovana svetlost je veće talasne dužine, tj. manje energije nego apsorbovana svetlost.



Slika 2.8: Nastajanje fotoluminescencije u poluprovodnicima

Fotoluminescencija (i svaka luminescencija) se prema vremenu provedenom u pobuđenom stanju deli na fluorescenciju i fosforescenciju. Prelazi koji su dozvoljeni selekcionim pravilima, a to su prelazi između nivoa iste multiplernosti ( $\Delta S = 0$ ), npr. prelazi sa singletnog na singletno stanje, imaju veliku verovatnoću za dati proces i njih

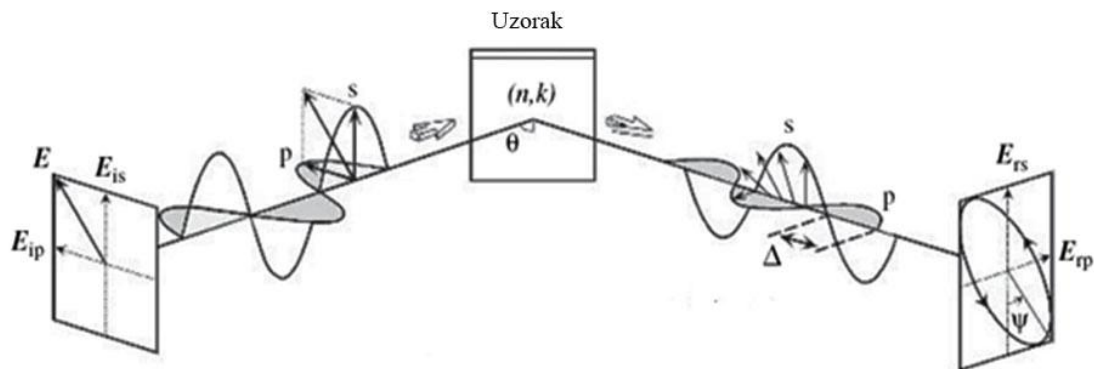
nazivamo fluorescencijom. Pobuđena stanja su ovde kratkoživuća, reda veličine nanosekunde, pa se stvara utisak da po prekidu pobude dolazi do istovremenog gašenja emisije svetlosti. Kod fosforescencije dolazi do prelaza koji nisu dozvoljeni selekcionim pravilima. Uključeni su nivoi različite multipletnosti, npr. sa tripletnog na singletno stanje. U ovom slučaju verovatnoća za dati proces je jako mala, pa ovde imamo slučaj sa dugoživućim nivoima reda milisekunde pa i do nekoliko sekundi i duže, stoga se uočava da prekidom pobude fosforescentni materijal i dalje svetli.

Glavno ograničenje fotoluminescentne analize je što se oslanja na radijativne događaje. Materijali sa slabom radijativnom efikasnošću, kao što su indirektni poluprovodnici lošeg kvaliteta, nisu laki za ispitivanje fotoluminescencijom. Slično, identifikacija nečistoća i defektnih stanja zavisi od njihove optičke aktivnosti.

## **2.8. Spektroskopska elipsometrija**

Elipsometrija je optička metoda koja se bazira na promeni polarizacije svetlosti nakon refleksije (transmisije) pod neupravnim uglom od ispitivanog uzorka. Promena polarizacije se predstavlja elipsometrijskim uglovima  $\Psi$  i  $\Delta$ . Mereni odgovor zavisi od optičkih osobina i debljine uzorka, tako da se ovom metodom može meriti debljina ultra tankih, tankih i debelih filmova i optičkih konstanti (indeksa prelamanja), ali i hrapavost, koncentracija smeše, sastav legura itd. Merenja su apsolutna, nije potreban referentni uzorak kao kod nekih drugih tehnika.

U elipsometriji gledamo kako se  $p$  i  $s$  komponente polarizovane svetlosti menjaju nakon refleksije od uzorka. Svetlost se klasifikuje na  $p$  i  $s$  polarizovanu u zavisnosti od pravca oscilovanja njenog električnog polja. Kod  $p$  – polarizacije, električna polja upadnog i reflektovanog talasa osciluju u istoj ravni – upadna ravan. Kod  $s$  – polarizacije, ova električna polja osciluju normalno na upadnu ravan. Upadna svetlost je uvek linearno polarizovana – fazna razlika između vektora  $p$  i  $s$  polarizovane svetlosti je nula. Svetlost koja je pretrpela refleksiju od uzorka je u opštem slučaju eliptično polarizovana, fazna razlika  $\Delta$  postoji.



Slika 2.9: Osnovni princip elipsometrijskih merenja.  $\theta$  – ugao pod kojim linearno polarizovana svetlost pada na uzorak,  $\Delta$  – fazna razlika između p i s polarizovane svetlosti nakon refleksije,  $\psi$  – ugao između amplituda reflektovanih p i s polarizacija.  $E$  - vektor električnog polja; indeksi p i s označavaju komponente vektora duž p i s polarizacije, a i r upadni i reflektovani zrak

Linearno polarizovana svetlost pada na uzorak pod određenim uglom  $\theta$ . Upadni ugao  $\theta$  je važan parametar i bira se tako da merenja budu što osetljivija. Npr. kod poluprovodničkih materijala se postiže najveća osetljivost pod upadnim uglom između  $70^\circ$  i  $80^\circ$ .

Osnovna jednačina elipsometrije je:

$$\rho = \tan\psi e^{i\Delta} = \frac{r_p}{r_s} = \left(\frac{E_{rp}}{E_{ip}}\right) / \left(\frac{E_{rs}}{E_{is}}\right) \quad (2.3)$$

$\rho$  je odnos refleksionih koeficijenata za p i s polarizovanu svetlost.

$\psi$  je ugao između amplituda reflektovanih p i s polarizacija  $r_p$  i  $r_s$ , i može imati vrednost od  $0^\circ$  do  $90^\circ$ :

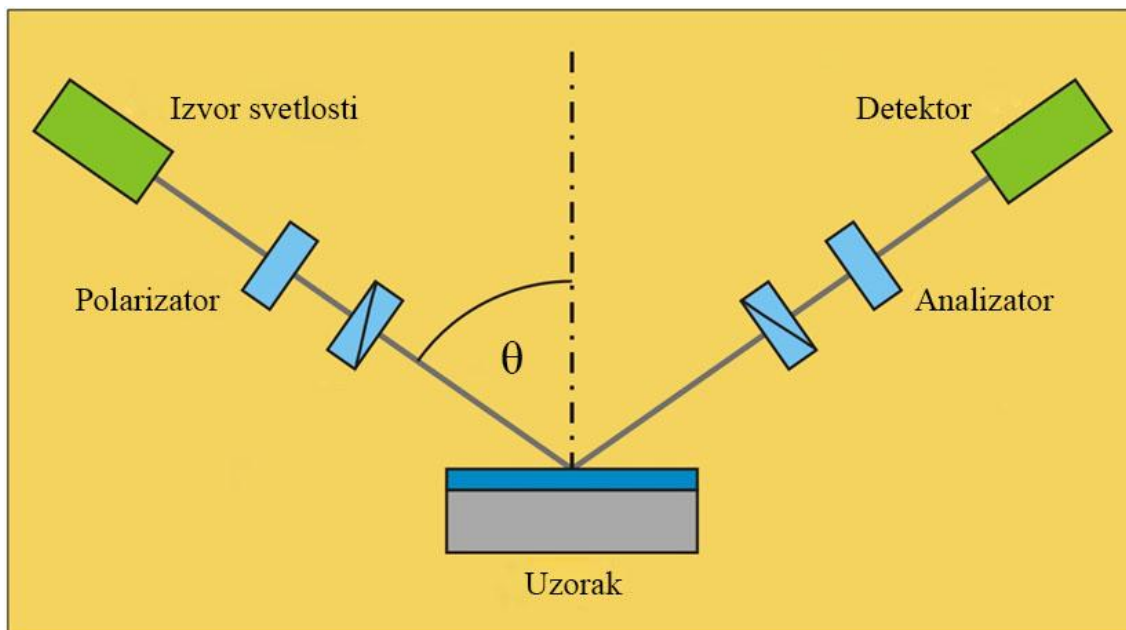
$$0^\circ \leq \psi \leq 90^\circ$$

$\Delta$  je fazna razlika između p i s polarizovane svetlosti, i može imati vrednost između  $0^\circ$  i  $180^\circ$ :

$$0^\circ \leq \Delta \leq 180^\circ$$

Kao izlazni signal dobija se  $\tan\psi$  i  $\cos\Delta$  u funkciji talasne dužine ili energije. Da bi iz ovih parametara dobili željenu veličinu, poput debljine, indeksa prelamanja ili npr. hrapavosti, potreban nam je odgovarajući model. Problem je što izbor pravog modela

nije uvek jednostavan, a posledica je što iz dobrih vrednosti za  $\tan\psi$  i  $\cos\Delta$  se mogu dobiti pogrešne vrednosti željenih parametara.



Slika 2.10: Blok šema elipsometra sa rotirajućim analizatorom

Na slici 2.9 prikazana je šema elipsometra sa rotirajućim analizatorom. Izvor svetlosti emituje nepolarizovanu svetlost koja zatim prolazi kroz polarizator. Polarizator dozvoljava da kroz njega prođe samo svetlost sa željenom orijentacijom električnog polja (linearno polarizovana svetlost). Osa polarizatora je usmerena između  $p$  i  $s$  ravni, tako da obe dospevaju na površinu uzorka. Linearno polarizovana svetlost se reflektuje o površinu uzorka, postaje eliptično polarizovana, i putuje kroz stalno rotirajući analizator. Polarizaciono stanje se dobija iz intenziteta svetlosti koja je prošla kroz analizator. Iza analizatora se nalazi detektor koji pretvara propuštenu svetlost u električni signal.

Treba napomenuti da prefiks SPEKTOSKOPSKA elipsometrija znači da izvor zračenja pokriva određeni spektralni opseg u infracrvenoj (IC), vidljivoj (VID) ili ultraljubičastoj (ULJ) spektralnoj oblasti, za razliku od jednofrekventne elipsometrije koja koristi monohromatski izvor.

### 3. Modeli

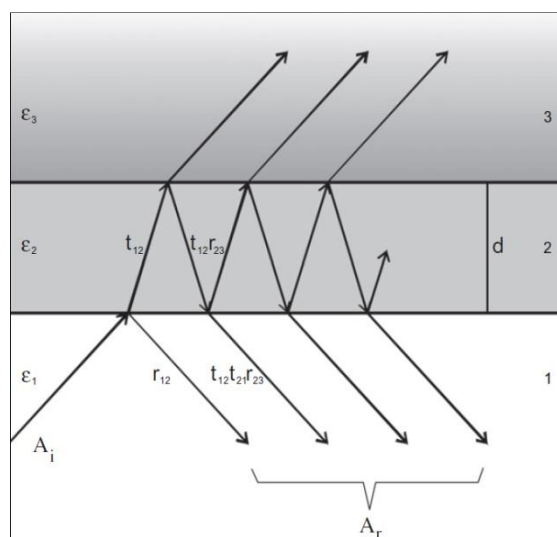
Daleka infracrvena refleksija i Ramanovo rasejanje su značajne metode koje se koriste za određivanje optičkih osobina materijala, tj. za određivanje osobina koje se javljaju usled elektron – fonon interakcije i eksciton – fonon interakcije. Među ove osobine spadaju fazna stanja, kolektivne ekscitacije, defekti, karakteristične osobine nosilaca, struktura, vrste hemijskih veza i druge.

Optičke osobine ispitivanih materijala određivane su analizom snimljenih spektara.

#### 3.1. Analiza spektara refleksije tankih filmova

Da bi se na osnovu infracrvenih spektara refleksije došlo do informacija o ispitivanom materijalu, koristi se postupak kojim se povezuju koeficijent refleksije i dielektrična propustljivost.

Dubina prodiranja elektromagnetnog talasa u netransparentan kristal je oko 3  $\mu\text{m}$ . Dakle, u slučaju tankih filmova debljine manje od gorepomenute, kao što su naši ispitivani, refleksioni spektar sadrži generalno informacije o filmu zajedno sa informacijama o supstratu, kao i o baferskom sloju ako ga uzorak sadrži.



Slika 3.1: Šematski prikaz troslojne strukture.  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  – dielektrične konstante sredina 1,2 i 3 respektivno,  $d$  – debljina filma,  $r_{12}, r_{21}, r_{23}, t_{12}$  i  $t_{21}$  - Fresnel - ovi koeficijenti refleksije i transmisije na površinama 1 - 2, 2 - 1 i 2 - 3 respektivno,  $A_i, A_r$  – amplitude upadnog i reflektovanog snopa

Ako je sredina 1 vazduh sa dielektričnom konstantom  $\varepsilon_1 (=1)$ , sredina 2 – tanak apsorbujući kristal dielektrične konstante  $\varepsilon_2$ , i sredina 3 supstrat sa dielektričnom konstantom  $\varepsilon_3$ , onda je amplituda reflektovanog elektromagnetnog zračenja [48,49]:

$$A_r = A_i [r_{12} + (t_{12}t_{21})r_{23}e^{2i\alpha} + (t_{12}t_{21})r_{12}r_{23}^2e^{4i\alpha} + (t_{12}t_{21})t_{21}^2r_{23}^3e^{6i\alpha} + \dots] \quad (3.1)$$

gde je  $A_i$  – amplituda upadnog snopa;  $\alpha = 2\pi\omega d(\varepsilon_2)^{1/2}$  je promena kompleksne faze koja je povezana sa apsorpcijom u kristalu debljine  $d = d_2$ ;  $r_{12}$ ,  $r_{21}$ ,  $r_{23}$ ,  $t_{12}$  i  $t_{21}$  su Fresnel - ovi koeficijenti refleksije i transmisije na površinama 1 - 2, 2 - 1 i 2 - 3 respektivno, koji se izražavaju kompleksnim indeksima prelamanja ( $n$ ) ili dielektričnim konstantama ( $\varepsilon$ ):

$$r_{21} = -r_{12} = \frac{n_2 - n_1}{n_2 + n_1} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_1}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_1}} \quad (3.2)$$

$$r_{23} = \frac{n_2 - n_3}{n_2 + n_3} = \frac{\sqrt{\varepsilon_2} - \sqrt{\varepsilon_3}}{\sqrt{\varepsilon_2} + \sqrt{\varepsilon_3}} \quad (3.3)$$

$$t_{12}t_{21} = 1 - r_{12}^2 = \frac{4n_1n_2}{n_1 + n_2} = \frac{4\sqrt{\varepsilon_1\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_1} + \sqrt{\varepsilon_2}} \quad (3.4)$$

Sabiranjem komponenti datih serijama koje uračunavaju efekte interakcije između više slojeva dobija se sledeći izraz:

$$R_A = \frac{A_r}{A_i} = \frac{r_{12}e^{-i\alpha} + r_{23}e^{i\alpha}}{e^{i\alpha} + r_{12}r_{23}e^{i\alpha}} \quad (3.5)$$

Odgovarajuća reflektansa ( $R$ ) je:

$$R = |R_A|^2 \quad (3.6)$$

Za reflektansu tankog kristalnog filma na izotropnom supstratu, posle uvođenja relacija (3.2) – (3.4), se dobija:



$$R = \left| \frac{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_3}}\right) \cos\alpha - i \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_3}} - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_2}}\right) \sin\alpha}{\left(1 - \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_3}}\right) \cos\alpha - i \left(\frac{\sqrt{\varepsilon_2}}{\sqrt{\varepsilon_3}} + \frac{1}{\sqrt{\varepsilon_2}}\right) \sin\alpha} \right|^2 \quad (3.7)$$

Kod višeslojnih struktura analiza reflektanse postaje nešto složenija. Fresnel – ov koeficijent  $r_{23}$  u jednačini (3.5) postaje  $r_{23}^*$ :

$$r_{23}^* = \frac{r_{23} e^{-i\beta} + r_{34}^* e^{i\beta}}{e^{-i\beta} + r_{23} r_{34}^* e^{i\beta}} \quad (3.8)$$

Koeficijenti sa zvezdicom predstavljaju refleksione koeficijente sa uključenim efektima interferencije. Dalje se refleksija u svakom narednom sloju uvodi iterativno,  $r_{34}^*$  se razvija na isti način kao i  $r_{23}^*$ , pa ako ima potrebe  $r_{45}^*$  i tako koliko slojeva ima. Uopšteno,

$$r_{ij} = \frac{\sqrt{\varepsilon_i} - \sqrt{\varepsilon_j}}{\sqrt{\varepsilon_i} + \sqrt{\varepsilon_j}} \quad (3.9)$$

Kod višeslojnih struktura dielektrična funkcija se izračunava za svaki sloj posebno.

Za supstrat se obično koristi formula:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj} \omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj} \omega} \quad (3.10)$$

kao što smo mi koristili u slučaju supstrata od stakla kod tankih filmova CdS i supstrata od GaAs kod heterostruktura CdTe/ZnTe. Ova formula se može primeniti za izračunavanje dielektrične funkcije širokozonskog bafera, kao u slučaju baferskog sloja ZnTe kod heterostruktura CdTe/ZnTe.  $\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  su transferzalne i longitudinalne optičke frekvencije,  $\gamma_{TO}$  i  $\gamma_{LO}$  njihova prigušenja a  $\varepsilon_\infty$  visokofrekventna dielektrična konstanta.

Za uskozonski bafer (kao u slučaju sloja CdTe kod heterostruktura CdTe/ZnTe) koristi se formula koja uključuje plazmon – fonon interakciju:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj} \omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj} \omega} \frac{\omega^2 + i\gamma_{l1} \omega - \omega_{l1}^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)(\omega^2 + i\gamma_{l2} - \omega_{l2}^2)} \quad (3.11)$$

Drugi term predstavlja kuplovanje jednog plazmon i jednog fononskog moda, gde su  $\omega_{l1}$  i  $\omega_{l2}$  longitudinalne plazmon – fonon frekvencije,  $\gamma_{l1}$  i  $\gamma_{l2}$  njihova prigušenja i  $\gamma_p$  plazmon prigušenje.

Pri analizi naših infracrvenih spektara, sloj tankog filma i sloj sa kvantnim tačkama shvaćeni su kao inkluzije jednog materijala u drugom, pa smo za izračunavanje dielektrične funkcije koristili Maxwell – Garnett – ovu formulu, bliže opisanu u glavi 3.3. U literaturi je poznato i izračunavanje dielektrične funkcije tankog filma formulom bliskom (3.11), sa dodatkom parametara vezanih za postojanje klastera [50].

### 3.2. Analiza Ramanovih spektara

Ramanovom spektroskopijom se može proučavati velika grupa elementarnih pobuđenja kod kristala, kao što su akustični i optički fononi, magnoni, plazmoni, spregnuta elektron – plazmon – fonon pobuđenja, kao i elektronska i fononska pobuđenja izolovanih jona u kristalu.

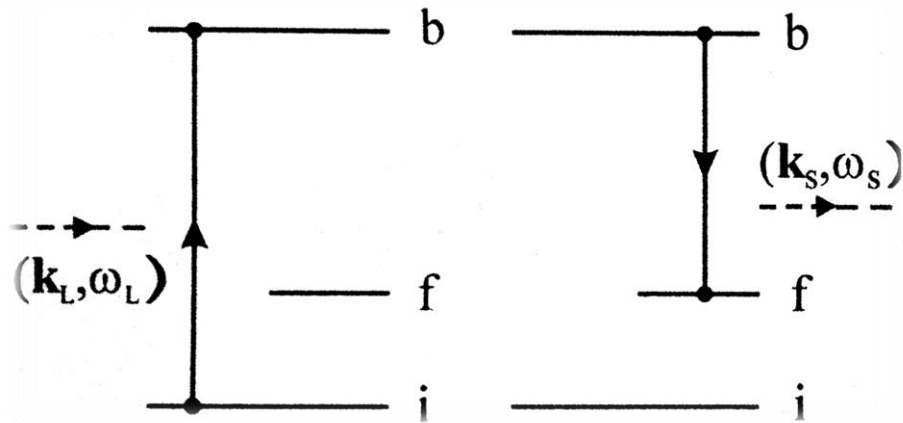
Pri neelastičnom rasejanju svetlosti dolazi do apsorpcije kvanta upadnog fotona i emisije kvanta rasejanog fotona, pri čemu dolazi do kreacije (Stokes – ov proces) ili anihilacije (anti – Stokes – ov proces) fonona. U Ramanovom rasejanju prvog reda učestvuje samo jedan fonon. Ovaj tip procesa je ujedno i najverovatniji, pa su i odgovarajuće linije, prvi red Stokes – ovog i anti – Stokes ovog rasejanja, intenzivnije od istorodnih linija višeg reda. Anti – Stokes – ov proces može postojati samo kad se kristal nalazi u pobuđenom stanju.

Za Ramanovo rasejanje važe zakoni o održanju energije i impulsa. Ako su  $\omega_L$  i  $\vec{k}_L$  frekvencija i talasni vektor upadnog fotona iz laserskog zraka, a  $\omega_S$  i  $\vec{k}_S$  frekvencija i talasni vektor rasejanog fotona, slika 3.2, onda važi:

$$\omega_L = \omega_S \pm \omega_j \quad (3.12)$$

$$\vec{k}_L = \vec{k}_S \pm \vec{q}_j \quad (3.13)$$

gde su  $\omega_j$  i  $\vec{q}_j$  frekvencija i talasni vektor optičkog fonona. Znaci + i –odgovaraju respektivno Stokes – ovom i anti – Stokes – ovom procesu.



Slika 3.2: Šematski prikaz Ramanovog rasejanja.  $\omega_L, \vec{k}_L$  - frekvencija i talasni vektor upadnog fotona;  $\omega_S, \vec{k}_S$  - frekvencija i talasni vektor rasejanog fotona

Talasni vektor upadnog odnosno rasejanog fotona je povezan sa svojom talasnom dužinom i indeksom prelamanja datog materijala sledećom relacijom:

$$\vec{k}_{L,S} = \frac{2\pi\vec{n}_{L,S}}{\lambda_{L,S}} \quad (3.14)$$

Maksimalna vrednost  $\vec{q}_j$  koja se dobija pri standardnim eksperimentima iznosi  $\sim 10^6 \text{ cm}^{-1}$ , što je mnogo manje od talasnog vektora koji odgovara kraju Brillouin – ove zone ( $\approx 10^8 \text{ cm}^{-1}$ ). Usled toga, u prvom redu neelastičnog rasejanja svetlosti dozvoljeno je samo proučavanje optičkih fonona u centru Brillouin – ove zone, što je glavno ograničenje ove tehnike. S obzirom da kada  $\vec{q} \rightarrow 0$ , učestanosti različite od nule imaju samo optički modovi, jedino oni mogu biti registrovani, što je u skladu sa izbornim pravilima koja daju Ramanski aktivne modove samo za  $\vec{q} = 0$ .

Ramanovom spektroskopijom se mogu proučavati i primeše i defekti. Kristal kubne strukture nema Ramanski aktivne modove prvog reda, jer je intenzitet rasejane svetlosti za svaki jon koji se nalazi u centru inverzije kristalne rešetke nula. Dodavanjem primesa narušava se translatorska simetrija kristala što dovodi do pojave novih modova u Ramanovom spektru, i do aktiviranja modova čistog kristala.

Intenzitet rasejane svetlosti po jedinici prostornog ugla se može napisati u obliku:

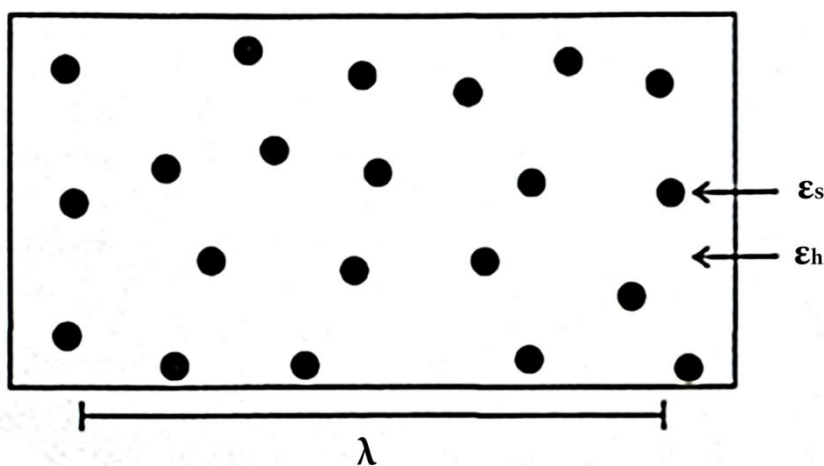
$$\frac{\partial S}{\partial \Omega} = \sigma n V \quad (3.15)$$

gde je  $\sigma$  – presek za rasejanje po jednom defektu ili primesi,  $n$  je koncentracija defekata ili primesa na kojima se obavlja rasejanje, i  $V$  je rasejavajuća zapremina. Iz jednačine (3.15) se vidi da ako je poznat presek za rasejanje i zapremina u kojoj se rasejanje obavlja, izmeren Ramanov intenzitet je direktno proporcionalan koncentraciji defekata ili primesa.

### 3.3. Maxwell – Garnett – ova i Bruggeman – ova aproksimacija

Makroskopske teorije mešanja se efektivno primenjuju prilikom predviđanja dielektričnih osobina smeša bez bavljenja mikroskopskim poljima. U aproksimaciji beskonačne talasne dužine, ili takozvanom „kvazistatičkom limitu“, efektivne električne osobine smeša se mogu opisati samo jednom, efektivnom, permeabilnošću. Aproksimacija beskonačne talasne dužine se može primeniti u praksi kad je pobuđivačka talasna dužina izvora mnogo veća od veličine čestice,  $\lambda \gg L$ .

Maxwell – Garnett – ova formula se primenjuje za izračunavanje efektivne dielektrične funkcije smeša koja se sastoji od izotropnog materijala „domaćina“ (materijal u velikom višku), i sfernih inkluzija „gosta“. Sferne inkluzije se tretiraju kao perturbacije materijala domaćina (slika 3.3).



Slika 3.3: Šematski prikaz smeše na koju se primenjuje Maxwell – Garnett – ova formula.  $\epsilon_s$  – permitivnost sfernih inkluzija,  $\epsilon_h$  – permitivnost domaćina,  $\lambda$  – pobuđivačka talasna dužina

Za izotropan materijal domaćina u koji je ugrađena grupa sfernih inkluzija gosta važi jednačina [51]:

$$\vec{p}_m = \alpha \varepsilon_0 \vec{E}_m \quad (3.16)$$

gde je  $\alpha$  – molekulska polarizacija pojedninačnog molekula,  $\vec{p}_m$  – indukovani dipolni moment, i  $\vec{E}_m$  - intenzitet indukovanog polja u tački molekula.

Pošto posmatramo uniformne sferne inkluzije, polarizabilnost postaje skalar, pa se  $\vec{E}_m$  izražava sa [52]:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \vec{E}_p + \vec{E}_{near} \quad (3.17)$$

$\vec{E}$  je usrednjeno električno polje balk domaćina,  $\vec{E}_p$  je električno polje na mestu molekula uzrokovano okružujućim koncentričnim sfernim ljuskama balka, i  $\vec{E}_{near}$  je polje nastalo usled asimetrije u okviru inkluzija. Međutim, u našem slučaju  $\vec{E}_{near}$  postaje nula jer su u pitanju inkluzije pravilne, sferne strukture. U daljoj aproksimaciji [52]:

$$\vec{E}_m = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \quad (3.18)$$

$\vec{P}$  je gustina polarizacije povezana sa uniformno polarizovanom sferom, a  $\varepsilon_0$  permitivnost vakuuma. Ako uvedemo brojčanu gustinu molekula u inkluziji,  $n$ :

$$\vec{P} = n\vec{p}_m \quad [51] \quad (3.19)$$

Kombinujući sa (3.16), dobijamo:

$$\vec{P} = n\alpha\varepsilon_0 \left( \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\varepsilon_0} \right) \quad (3.20)$$

Poznato je da za izotropan materijal važi:

$$\vec{P} = (\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.21)$$

gde je  $\varepsilon_r$  relativna permitivnost. Kombinujući (3.20) i (3.21) dobija se Lorentz – Lorentz – ova formula [53,54]:

$$\alpha = \frac{(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \vec{E}}{n\varepsilon_0 \left[ \vec{E} + \frac{(\varepsilon_r - 1)\varepsilon_0 \vec{E}}{3\varepsilon_0} \right]} = \frac{\varepsilon_r - 1}{n + \frac{n(\varepsilon_r - 1)}{3}} = \frac{3(\varepsilon_r - 1)}{3n + n(\varepsilon_r - 1)} = \frac{3(\varepsilon_r - 1)}{n(\varepsilon_r + 2)} \quad (3.22)$$

U posebnim slučajevima kad je permitivnost svake sićušne čestice  $\varepsilon_s$  a materijal domaćin vakuum ( $\varepsilon_r = 1$ ), i  $n = V^{-1}$  ( $V$  je zapremina sfernih inkluzija) jednačina postaje:

$$\alpha = 3V \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{\varepsilon_s - 2\varepsilon_0} \quad (3.23)$$

Kombinujući jednačine (3.28) i (3.29) dobijamo efektivnu permitivnost  $\varepsilon_{eff}$  konačne smeše [55]:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_r \varepsilon_0 = \varepsilon_0 + 3f \varepsilon_0 \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_0}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_0 - f(\varepsilon_s - \varepsilon_0)} \quad (3.24)$$

gde je  $f = nV$ , zapreminski udeo sićušnih integrisanih čestica u konačnoj smeši ( $0 \leq f \leq 1$ ). Ako je umesto vakuuma neki drugi domaćin materijal, sa permitivnošću  $\varepsilon_h$ , dolazimo do konačne Maxwell – Garnett- ove formule mešanja:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_h + 3f \varepsilon_h \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_h}{\varepsilon_s + 2\varepsilon_h - f(\varepsilon_s - \varepsilon_h)} \quad (3.25)$$

Ili alternativno, ako permitivnost domaćina označimo sa  $\varepsilon_1$  a permitivnost gosta sa  $\varepsilon_2$ , formula glasi:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + 3f \varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (3.26)$$

Treba još napomenuti da kad se inkluzije ne tretiraju više kao perturbacije materijala domaćina, tj. kad materijal „domaćin“ nije u velikom višku, koristi se Bruggeman – ova formula [56], gde su različite inkluzije ugrađene u domaćina (slika 3.4):

$$\frac{\varepsilon_{eff} - \varepsilon_0}{\varepsilon_{eff} + 2\varepsilon_0} = \sum_i f_i \frac{\varepsilon_i - \varepsilon_0}{\varepsilon_i + 2\varepsilon_0} \quad (3.27)$$

gde su  $f_i$  i  $\varepsilon_i$  zapreminski udeo i permitivnost  $i$  – te komponente.



Slika 3.4: Šematski prikaz smeše na koju se primenjuje Bruggeman – ova aproksimacija.  $\epsilon_i$  – permitivnost i - te inkluzije,  $\epsilon_h$  – permitivnost domaćina

## 4. Rezultati i diskusija

U ovoj glavi disertacije biće prikazani i detaljno analizirani rezultati eksperimentalnih merenja naših uzoraka. Najpre će biti nekoliko reči o njihovom dobijanju.

### 4.1. Heterostrukture CdTe/ZnTe

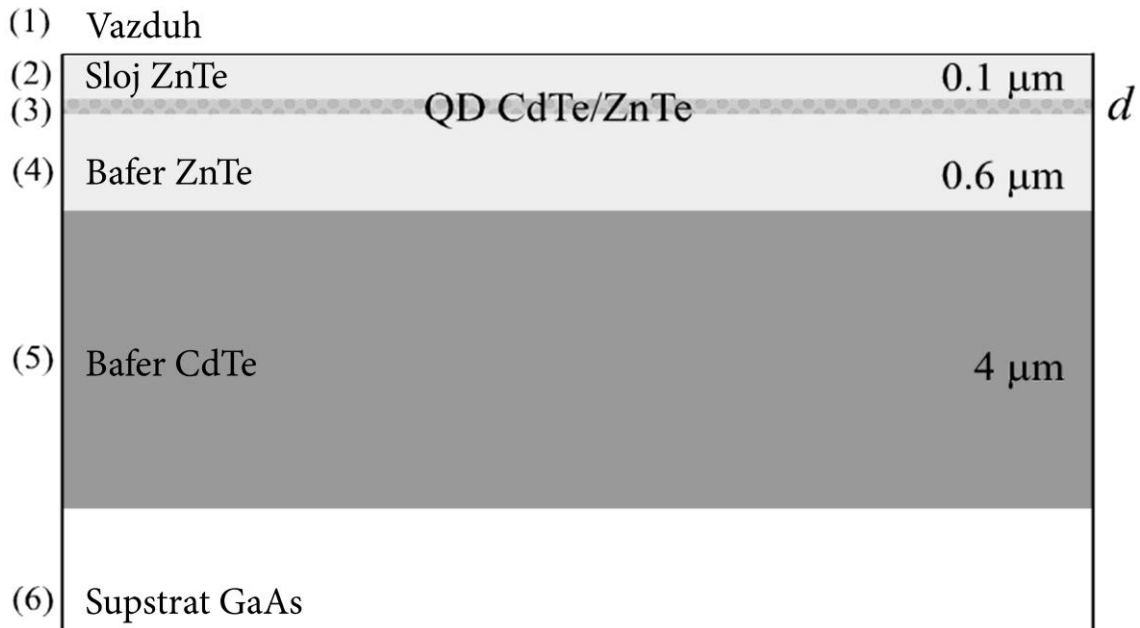
Određivane su optičke osobine 2 uzorka, sa 3 odnosno 12 monoslojeva (MS) CdTe između baferskog i pokrivnog sloja ZnTe. Pri tome su korišćene metode Ramanove spektroskopije, fotoluminescentne spektroskopije, kao i daleke infracrvene spektroskopije – refleksiona merenja. Spektri fotoluminescencije i Ramanove spektroskopije dobijeni su korišćenjem spektrometra Jobin – Yvon model 1000 monohromatora. Pobuda se vršila linijama Ar - lasera na 514,5 nm, 501,7 nm, 496,5 nm i 488 nm (oba uzorka) i linijom Kr – lasera na 647,5 nm (uzorak sa 3 MS CdTe). Merenja su vršena u temperaturskom intervalu od 20 do 300 K (uzorak sa 3 MS CdTe), odnosno od 20 do 200 K (uzorak sa 12 MS CdTe).

Sva merenja su izvršena u Institutu za fiziku u Zemunu.

#### 4.1.1. Dobijanje uzoraka

Proučavani uzorci su dobijeni metodom epitaksije molekuskog snopa (detaljnije opisane u glavi 2.1.) na supstratu od GaAs. Bafer sloj CdTe debljine 4  $\mu\text{m}$  je deponovan na supstrat. Nakon sloja ZnTe debljine 0,6  $\mu\text{m}$ , nanoseno je 3 odnosno 12 monoslojeva CdTe da bi formirali nasumičnu raspodelu kvantnih tačaka. Velika razlika u parametrima rešetke CdTe (6,482 Å) i ZnTe (6,104 Å) uzrokuju grupisanje molekula CdTe i stvaranje kvantnih tačaka. Na ovaj sloj je nanosen pokrivni sloj ZnTe debljine 0.1  $\mu\text{m}$ , što je šematski prikazano na slici 4.1.





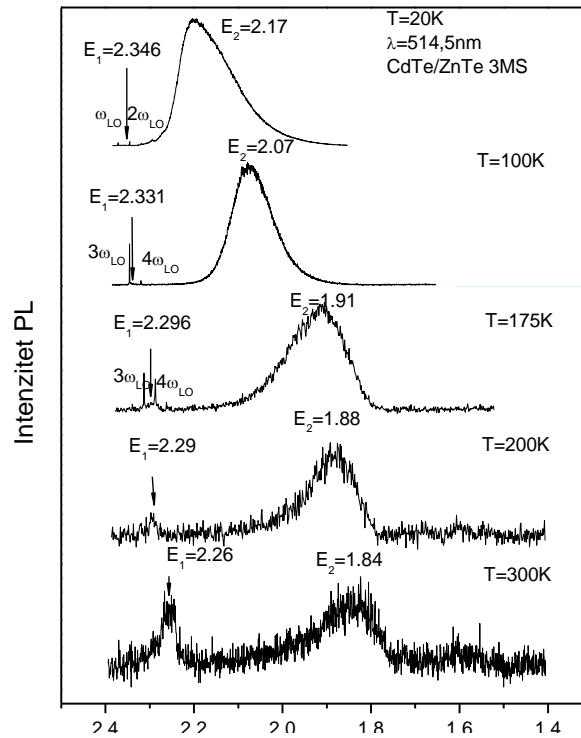
Slika 4.1: Šematski prikaz šestoslojne strukture. QD – kvantne tačke [60]

Uzorci su dobijeni u okviru saradnje sa Poljskom akademijom nauka.

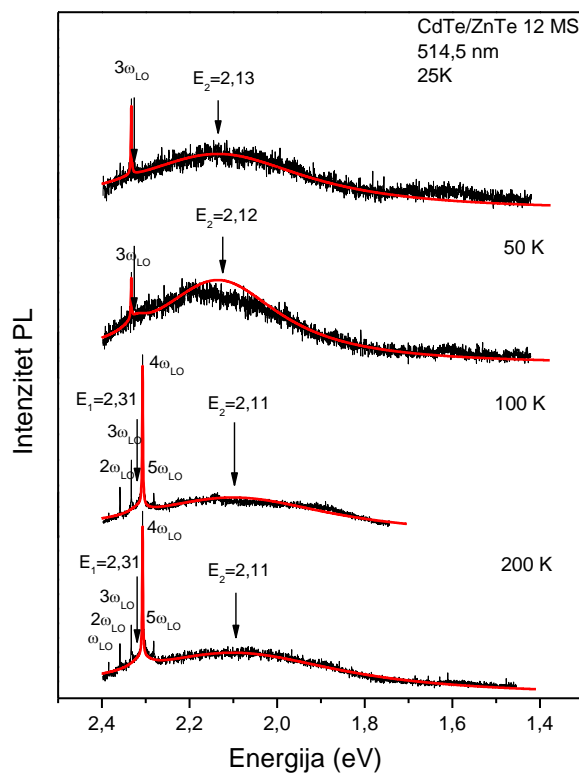
#### 4.1.2. Fotoluminescentna merenja

Elektronska struktura naših uzoraka okarakterisana je spektrom fotoluminescencije. Fotoluminescentni spektri zavise od energije pobuđivanja. U slučaju pobuđivanja argonskim laserom, na spektrima se uočavaju dve glavne emisijske linije. Maksimumi energije datih linija zavise od temperature. Fotoluminescentni spektri, pobuđeni laserskom linijom na 514,5 nm Ar – lasera i snimljeni na različitim temperaturama, predstavljeni su na slikama 4.2a i 4.2b, za uzorke od 3 i 12 MS respektivno. Registrovane linije kod uzorka sa 3 MS CdTe su lepo razdvojene i nije potrebna dodatna analiza dekonvolucijom da bi se pratila temperaturna zavisnost energija koje odgovaraju maksimumu emisije ovih pikova, za razliku od linija registrovanih kod uzorka sa 12 MS CdTe. Rezultati svih merenja dati su na slici 4.3.

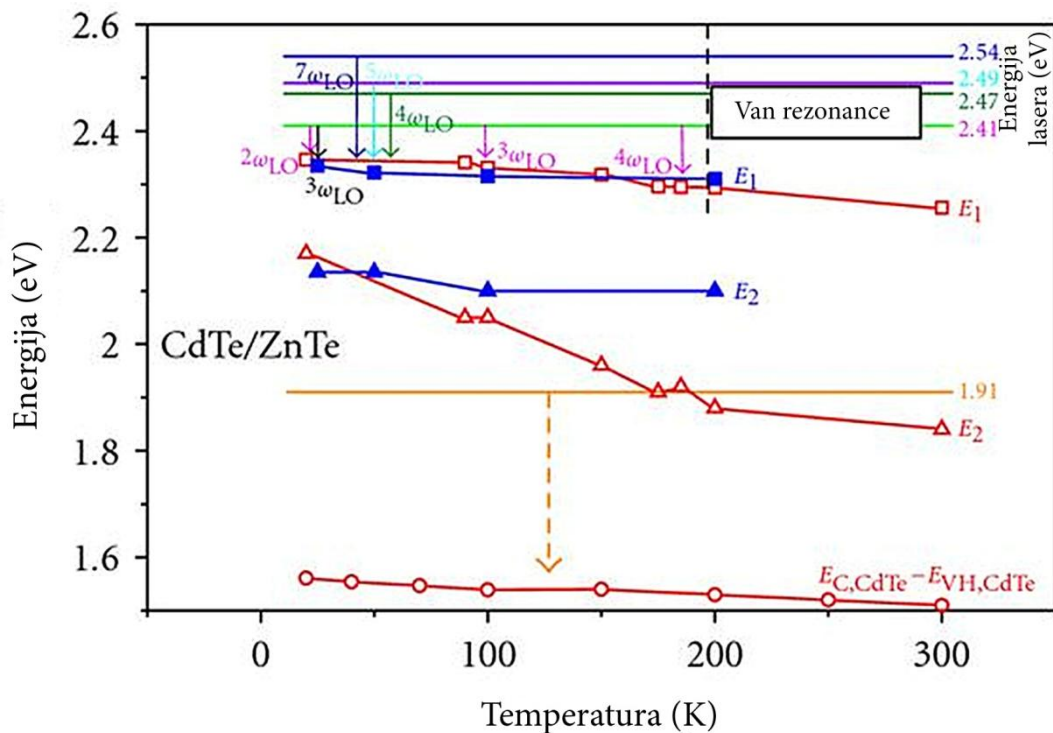
a)



b)



Slika 4.2: Fotoluminescentni spektri uzorka sa 3 MS CdTe [60] (a) i 12 MS CdTe (b) pobuđeni laserskom linijom na 514,5 nm na različitim temperaturama.  $E_1$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $E_2$  – pik povezan sa rekombinacijama u kvantnim tačkama CdTe,  $\omega_{LO}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona



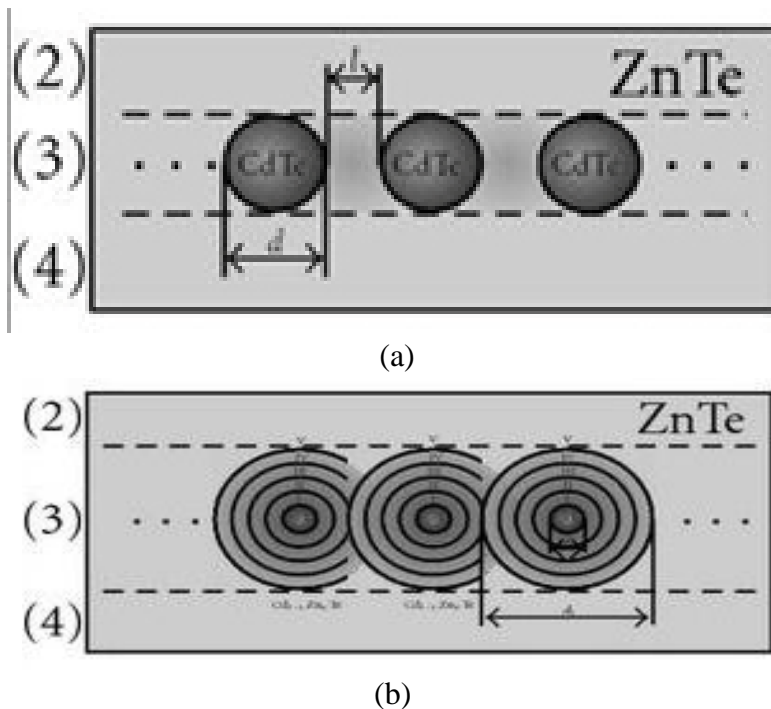
Slika 4.3: Rezultati svih merenja [61]. Šupljim simbolima prikazani su rezultati za 3 MS CdTe, dok su punim simbolima prikazani rezultati za 12 MS CdTe.  $E_1$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $E_2$  – pik povezan sa rekombinacijama u kvantnim tačkama CdTe,  $\omega_{LO}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona

Posmatrajmo položaje maksimuma pikova u zavisnosti od temperature. Kod uzorka sa 3 MS CdTe, na 300 K maksimumi se javljaju na 2,26 eV ( $E_1$ ) i 1,84 eV ( $E_2$ ), a na 20 K na 2,346 eV ( $E_1$ ) i 2,17 eV ( $E_2$ ). Energijska promena sa temperaturom kod  $E_1$  je oko 85 meV, a kod  $E_2$  je oko 330 meV. Crveni pomak kod visokoenergijskog pika  $E_1$  sa povećavanjem temperature je istog reda veličine kao očekivani pomak usled sužavanja zabranjene zone ZnTe sa povećanjem temperature. Crveni pomak niskoenergijskog pika  $E_2$  sa povećanjem temperature je mnogo veći od očekivanog pomaka usled sužavanja zabranjene zone CdTe sa povećanjem temperature [60].

Kod uzorka sa 12 MS CdTe, na 200 K pozicije pikova su 2,31 eV ( $E_1$ ) i 2,11 eV ( $E_2$ ), dok su njihove pozicije na 20 K 2,337 eV ( $E_1$ ) i 2,13 eV ( $E_2$ ). Promena u energiji kod  $E_1$  pika je 30 meV, a kod  $E_2$  je oko 20 meV. Crveni pomak oba pika sa temperaturom je ispod očekivanih vrednosti za pomak usled termalnog sužavanja zabranjenih zona ZnTe i CdTe.

Energije pikova se gotovo linearno menjaju sa temperaturom, što je ilustrovano na slici 4.3. Može se zaključiti da je visokoenergijski pik,  $E_1$ , povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere [57] i praćen je multifononskom emisijom optičkog fonona na  $204,2 \text{ cm}^{-1}$  (3 MS) odnosno  $207,3 \text{ cm}^{-1}$  (12 MS). Ovakav multifononski proces je dominantan za kvantne tačke sa visokom emisionom energijom, tj. malim radijusom, ali o to će detaljnije biti opisano prilikom analize spektara Ramanovog rasejanja. Niskoenergijski pik,  $E_2$ , povezan je sa rekombinacijom u kvantnim tačkama CdTe [58]. Njegova pozicija se sa dijametrom kvantne tačke može povezati na sledeći način:

Kod uzorka sa 3 MS CdTe predpostavljamo sfernu simetriju čestice, što znači da je pojedinačna sfera CdTe okružena sa ZnTe (slika 4.4a).



Slika 4.4: Šematski prikaz strukture kvantne tačke sa 3 MS CdTe (a) i sa 12 MS CdTe (b) [61]

Hamiltonijan ekscitona konfiniranog u kvantnoj tački sfernog oblika je:

$$\hat{H}_{ex} = \hat{H}_e + \hat{H}_h + E_g + E_C \quad (4.1)$$

gde su  $\hat{H}_e$  i  $\hat{H}_h$  Hamiltonijan elektrona i šupljine u kvantnoj tački (slika 4.5),  $E_g$  je zabranjena zona CdTe i  $E_C$  je Coulomb – ova energija.

Uz pretpostavku da su spektri elektrona i šupljina nastali usled kvantizacije veličine, stacionarna Schrödinger – ova jednačina za pojedinačnu česticu u aproksimaciji efektivne mase (EMA) se može predstaviti kao:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_i^*} \nabla^2 + V_i(r) \right) \Psi_i(\vec{r}) = E_i \Psi_i(\vec{r}) \quad i = e, h \quad (4.2)$$

Iz talasnih funkcija elektrona i šupljina može se izračunati Coulomb – ova interakcija elektrona i šupljine. Ova interakcija je:

$$E_C = -e^2 \iint \frac{|R^e(r_e)|^2 |R^h(r_h)|^2}{\varepsilon |r_e - r_h|} r_e^2 r_h^2 dr_e dr_h \quad (4.3)$$

$\varepsilon$  je dielektrična konstanta, a  $R^e$  i  $R^h$  radijalne talasne funkcije elektrona i šupljine.

Energija elektronskog prelaza ( $E_{10}$ ) je zbir energije zabranjene zone CdTe, odgovarajućih svojstvenih vrednosti elektrona i šupljina i Coulomb – ove energije:

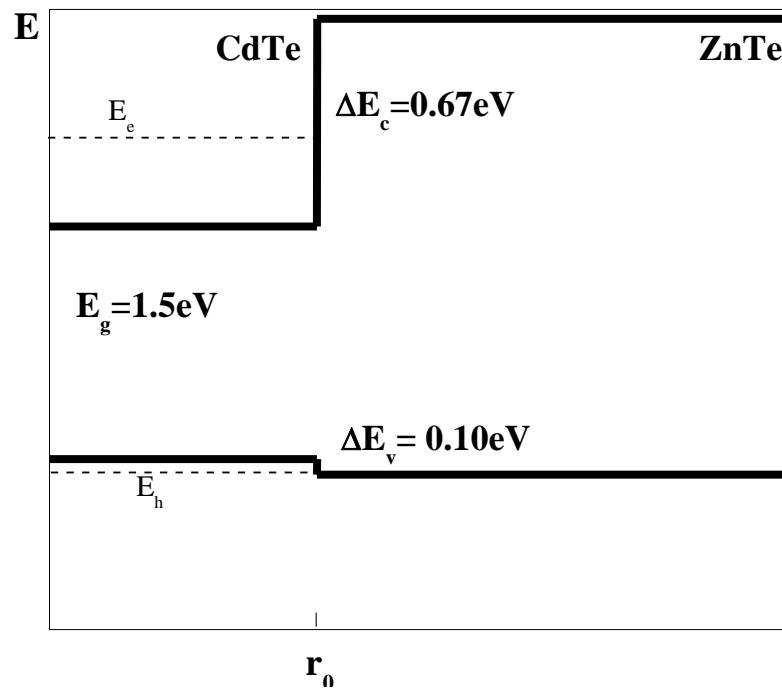
$$E_{10} = E_g + E_{10}^e + E_{10}^h + E_C \quad (4.4)$$

Fizički parametri kvantnih tačaka CdTe/ZnTe na 300 K, uzeti iz literature [59], su predstavljani u tabeli 4.1.

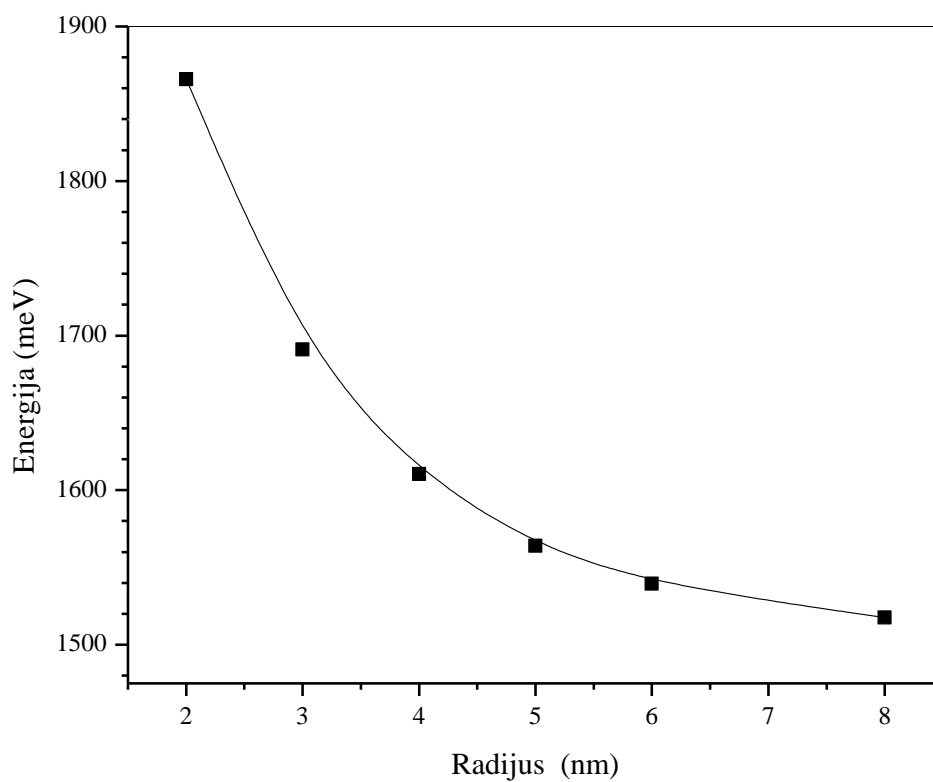
Tabela 4.1: Fizički parametri kvantnih tačaka:  $a$  – konstanta rešetke,  $E_g$  – širina zabranjene zone,  $\Delta E_c$ ,  $\Delta E_v$  - diskontinuitet provodne i valentne zone [60]

	$a(\text{Å})$	$E_g(\text{eV})$	$\Delta E_c(\text{eV})$	$\Delta E_v(\text{eV})$	$m_e^*/m_e$	$m_h^*/m_e$	$\varepsilon$
<b>CdTe</b>	6,478	1,5			0,0999	0,51	10,2
<b>ZnTe</b>	6,103	2,27	0,67	0,1	0,116	0,6	8,7

Izračunata je energija osnovnog stanja ekscitona teške šupljine, energije  $E_{10}$ , za radijus jezgra CdTe od 2 do 8 nm. Rezultati su predstavljeni na slici 4.6. Energije elektronskog prelaza su u intervalu od 1,53 do 1,87 eV. Izmerenoj energiji prelaza od 1,84 eV na temperaturi od 300 K odgovara dijametar kvantne tačke od 4,3 nm [60], što je znatno manje od Bohr - ovog radijusa ekscitona kod CdTe (10 nm).



Slika 4.5: Energijski dijagram CdTe/ZnTe kvantne tačke [60].  $\Delta E_C$ ,  $\Delta E_V$  – diskontinuitet provodne i valentne zone,  $E_e$ ,  $E_h$  – osnovno stanje elektrona i šupljine u kvantnoj tački



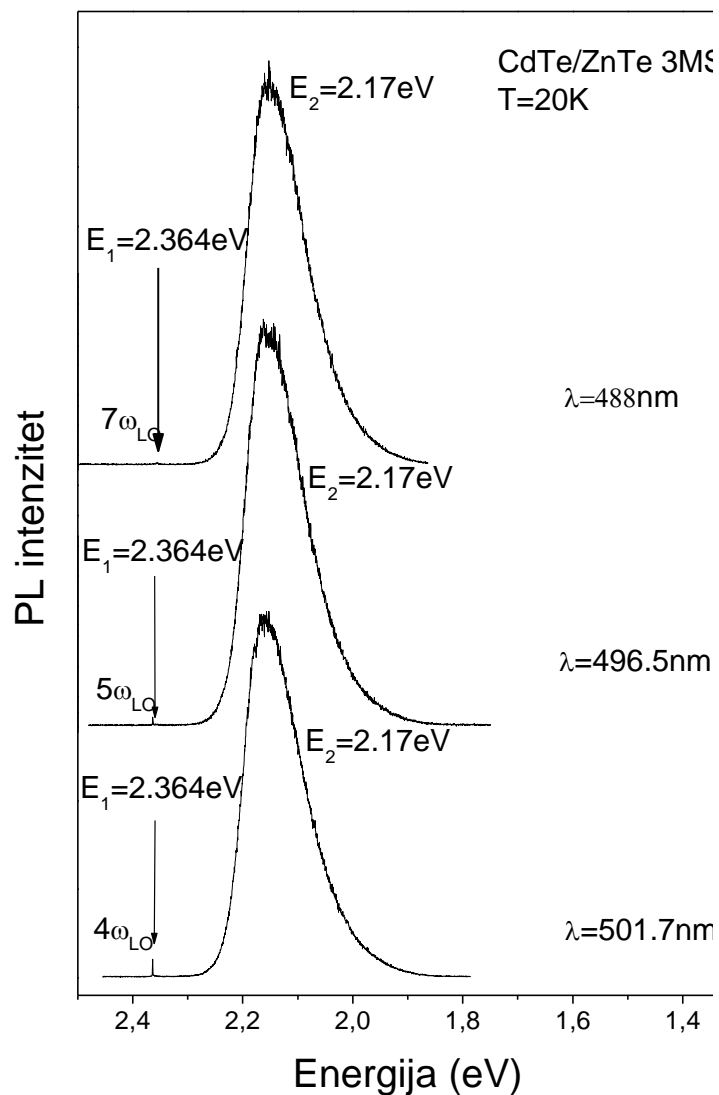
Slika 4.6: Zavisnost energije ekszitona od radijusa kvantne tačke [60]

Dodavanjem veće količine CdTe između dva sloja ZnTe, očekivalo bi se postojanje većih kvantnih tačaka. Kao posledica, vrednost energije  $E_2$  bi bila niža, što sa slike 4.3 vidimo da ovde nije slučaj. Za objašnjenje eksperimentalnih rezultata za uzorak sa 12 MS CdTe koristili smo model tipa jezgro/ljuska. Kod ovog modela kvantne tačke imaju gradijentnu strukturu. Jezgro CdTe radijusa  $r_c$  okruženo je koncentričnim sfernim slojevima  $Cd_xZn_{1-x}Te$  (slika 4.4b), pri čemu je  $x$  proporcionalno rastojanju sloja od centra. Poslednji sloj radijusa  $r_s$  ima sastav  $Cd_{0,1}Zn_{0,9}Te$ . Elektroni i šupljine u kvantnim tačkama su ovde u sfernoj stepenastoj energijskoj jami. Koncentracija Cd u okružujućim slojevima  $Cd_xZn_{1-x}Te$  postepeno opada do 10% ( $x = 0,1$ ), korak po korak. Pretpostavka je da se i fizički parametri elektrona i šupljina menjaju spazmerno sa  $x$ . Postojanje ovih intermedijernih slojeva, kao model stepenastog sastava, veoma utiče na spektre elektrona, šupljina i ekscitona. Za izmerene vrednosti  $E_2$ , dijametar jezgra je 1,55 nm i dijametar spoljašnje ljuske je 6,48 nm [61].

U slučaju uzorka sa 3 MS CdTe javlja se crveni pomak niskoenergijskog pika  $E_2$  sa povećanjem temperature, veći nego što bi se očekivalo usled temperaturnog sužavanja zabranjene zone CdTe. Smatramo da, čak i u slučaju uzorka sa 3 MS CdTe, usled interdifuzije dolazi do fluktacije hemijskog sastava i raspodele veličine kvantnih tačaka. Termalno indukovana preraspodela nosilaca u okviru ansambla tačaka uzrokuje primećeni energijski pomak fotoluminescentnih spektara. Suprotno tome, u uzorku sa 12 MS CdTe svi prelazi su očuvani zbog relativno homogene debljine sloja.

Kao što je već pomenuto, kod uzorka sa 3 MS CdTe pikovi su razdvojeni i uski u poređenju sa onima kod uzorka sa 12 MS CdTe. Sam izgled pikova nam ukazuje da su kvantne tačke u uzorku sa 3 MS dobro definisane i sa relativno jednakim dijametrima. U uzorku sa 12 MS, kvantne tačke su „razmrljane“ i formiraju reljefni profil, sastavljen od različitih malih ostrva sa većom koncentracijom CdTe od njihovog okruženja [62]. Široka traka  $E_2$  u ovom uzorku ukazuje na veliku disperziju veličine i sastava kantnih tačaka.

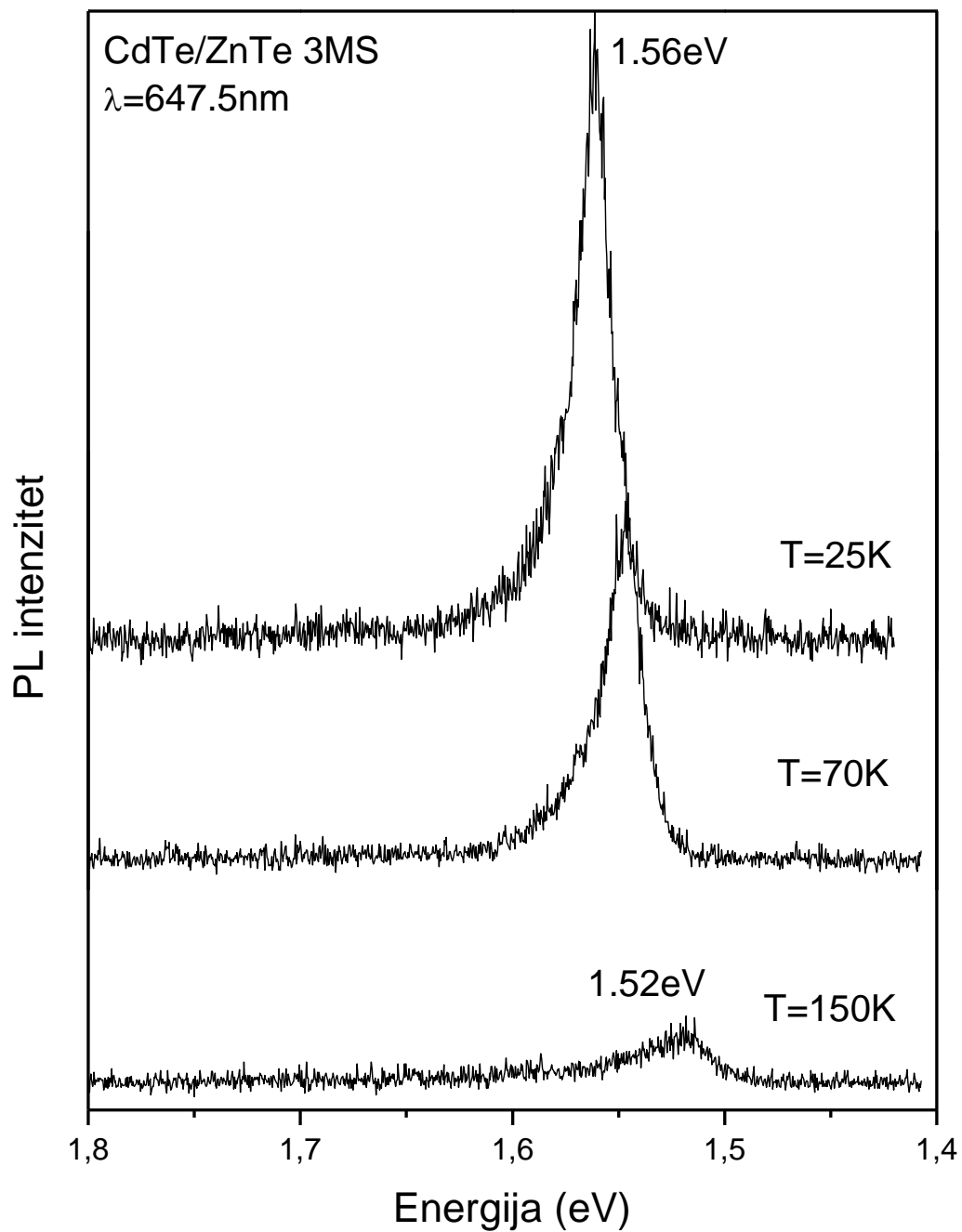
Na slici 4.7 prikazani su fotoluminescentni spektri pobuđeni različitim linijama Ar – lasera i snimljeni na  $T = 20$  K, za uzorak od 3 MS CdTe. Multifononski rezonantni procesi se i ovde jasno vide, kao što je ilustrovano i na slici 4.3, ali o tome će biti više reči pri analizi Ramanovih spektara.



Slika 4.7: Fotoluminescentni spektri uzorka sa 3 MS CdTe pobuđeni različitim linijama Ar – lasera i snimljeni na  $T = 20\text{ K}$  [60].  $E_1$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $E_2$  – pik povezan sa rekombinacijama u kvantnim tačkama CdTe,  $\omega_{LO}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona

U slučaju pobude laserskom linijom na  $647,5\text{ nm}$  ( $1,91\text{ eV}$ ) Kr – lasera, fotoluminescencija se odvija samo u bafer sloju CdTe. To se jasno vidi sa slika 4.8 i 4.3. Temperaturna zavisnost emisionih pikova i njihovi intenziteti identični su onima registrovanim za balk kristal CdTe.





Slika 4.8: Fotoluminescentni spektri uzorka sa 3 MS CdTe pobuđeni na laserskoj liniji  $\lambda = 647,5$  nm i snimljeni na različitim temperaturama [61]

### 4.1.3. Daleka infracrvena spektroskopija

Reflektansa složenih heterostruktura analizirana je pomoću modela prethodno detaljno opisanim u glavi 3.1. Ovde će se ukratko dati izvođenje za konkretan slučaj strukture koja sadrži bafer slojeve, kvantne tačke i dodatni spoljašnji sloj polubeskonačnog supstrata.

Uzimajući u obzir efekte višestruke interferencije dobija se sledeći izraz:

$$R_A = \frac{A_r}{A_i} = \frac{r_{12}e^{-i\alpha} + r_{23}^*e^{i\alpha}}{e^{-i\alpha} + r_{12}r_{23}^*e^{i\alpha}} \quad (4.5)$$

$r_{12}$  i  $r_{23}^*$  su Fresnel - ovi koeficijenti refleksije na spoju prvog i drugog kristalnog sloja (spoj vazduh – spoljašnji sloj ZnTe sa kvantnim tačkama) i drugog i trećeg kristalnog sloja (spoljašnji sloj ZnTe sa kvantnim tačkama – bafer ZnTe). Kristalni sloj bafer ZnTe je tanak, pa se efekti interferencije moraju uzeti u obzir kao i u prethodnoj jednačini:

$$r_{23}^* = \frac{r_{23}e^{-i\beta} + r_{34}^*e^{i\beta}}{e^{-i\beta} + r_{23}r_{34}^*e^{i\beta}} \quad (4.6)$$

Koeficijenti označeni zvezdicom označavaju refleksione koeficijente sa uključenim efektima interferencije.

Refleksija ostalih slojeva se uključuje iterativno, sloj po sloj:  $r_{34}^*$  je refleksioni koeficijent na spoju bafer slojeva ZnTe i CdTe;  $r_{45}^*$  je refleksioni koeficijent na spoju bafer sloja CdTe i supstrata GaAs. Fresnel - ovi koeficijenti refleksije su:

$$r_{ij} = \frac{\sqrt{\varepsilon_i} - \sqrt{\varepsilon_j}}{\sqrt{\varepsilon_i} + \sqrt{\varepsilon_j}} \quad (4.7)$$

gde su  $\varepsilon_i$  i  $\varepsilon_j$  kompleksne dielektrične funkcije odgovarajućih kristalnih slojeva.  $\alpha_i$  (kao i  $\beta_i$ ) je kompleksna faza koja se menja pri apsorpciji u kristalnom sloju debljine  $d_i$ :

$$\alpha_i = 2\pi\omega d_i \sqrt{\varepsilon} \quad (4.8)$$

Dielektrične funkcije bafer sloja ZnTe i supstrata GaAs su [63]:

$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \quad (4.9)$$

$\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  su transferzalne i longitudinalne optičke frekvencije fonona,  $\gamma_{TO}$  i  $\gamma_{LO}$  njihova prigušenja a  $\varepsilon_\infty$  visokofrekventna dielektrična konstanta. Za bafer sloj CdTe sa uskom zabranjenom zonom koristi se funkcija koja uključuje plazmon – fonon interakciju [64]:

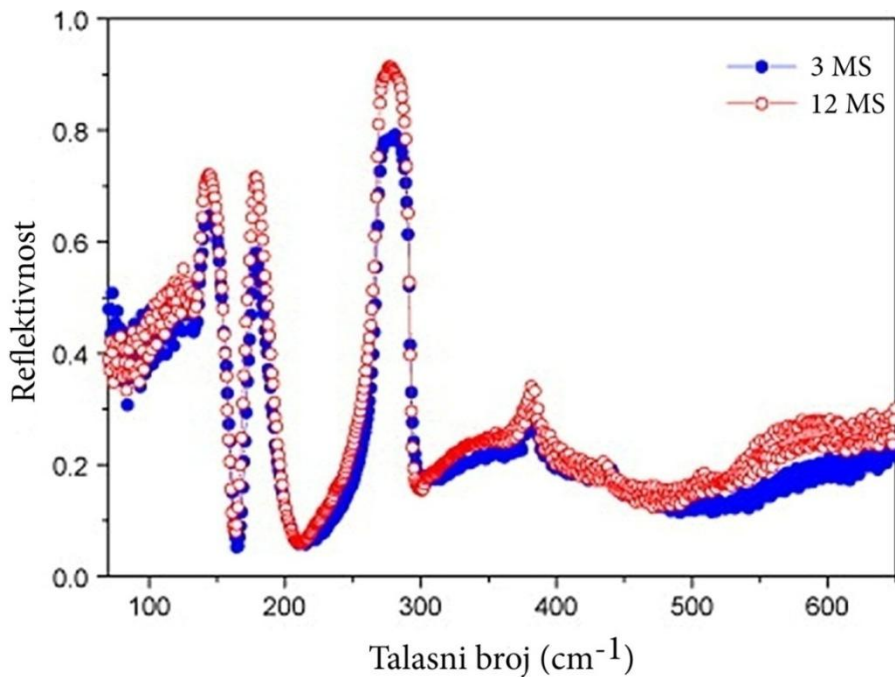
$$\varepsilon = \varepsilon_\infty \prod_{j=1}^n \frac{\omega_{LOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{LOj}\omega}{\omega_{TOj}^2 - \omega^2 + i\gamma_{TOj}\omega} \frac{\omega^2 + i\gamma_{l1}\omega - \omega_{l1}^2}{\omega(\omega + i\gamma_p)(\omega^2 + i\gamma_{l2} - \omega_{l2}^2)} \quad (4.10)$$

Drugi term predstavlja kuplovanje jednog plazmon i jednog fononskog moda, gde su  $\omega_{l1}$  i  $\omega_{l2}$  longitudinalne plazmon – fonon frekvencije,  $\gamma_{l1}$  i  $\gamma_{l2}$  njihova prigušenja i  $\gamma_p$  plazmon prigušenje.

Sloj sa kvantnim tačkama se tretira kao smeša homogenih sfernih inkluzija CdTe u ZnTe koji je u ovom slučaju domaćin, i fituje se Maxwell – Garnett – ovom formulom:

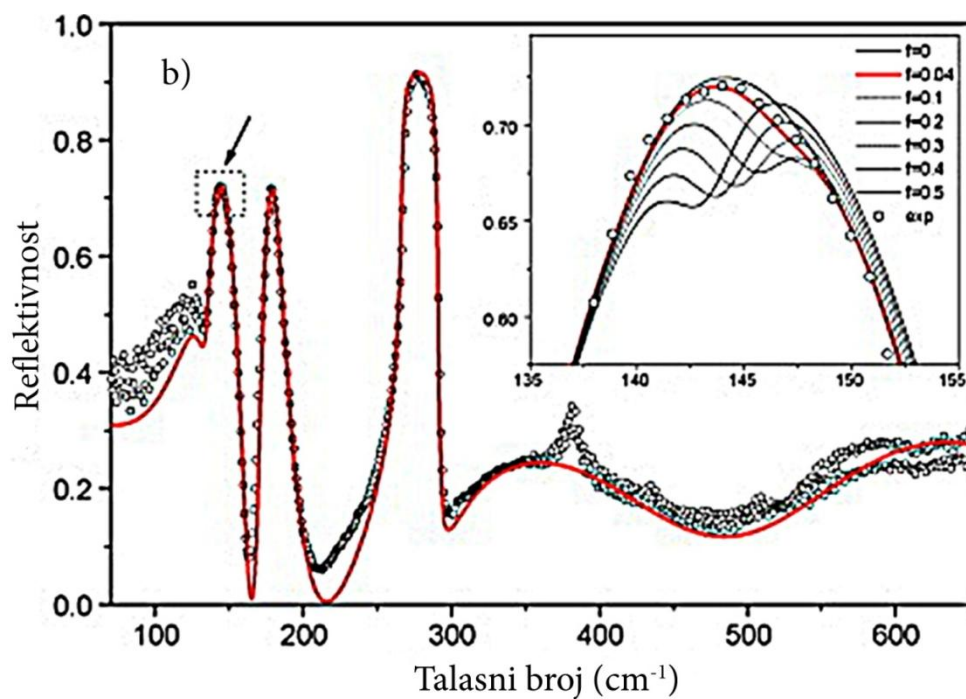
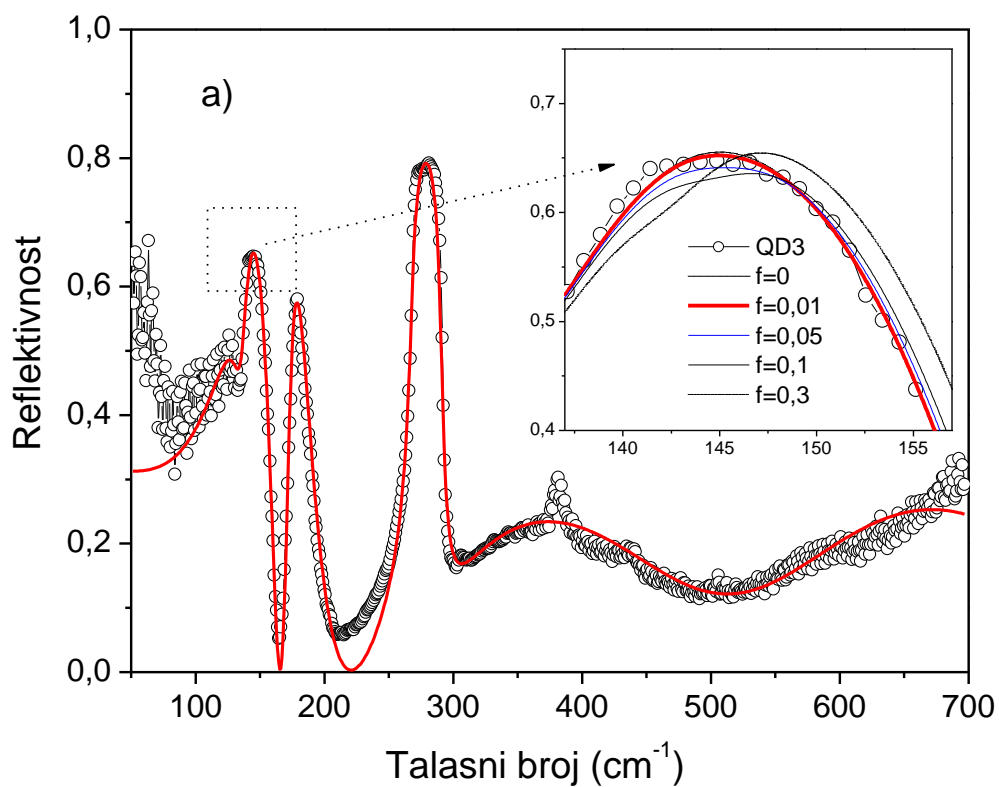
$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + 3f\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (4.11)$$

$\varepsilon_1$  je dielektrična funkcija domaćina,  $\varepsilon_2$  je dielektrična funkcija kvantne tačke, a  $f$  zapreminski udeo kvantnih tačaka. Prema očekivanjima, ova formula daje bolje rezultate za manje vrednosti  $f$  [65].



Slika 4.9: Refleksioni spektri uzorka sa 3 MS CdTe (puni kružići) i 12 MS CdTe (šuplji kružići) [72]

Na slici 4.9 prikazani su refleksioni spektri naših uzoraka. Spektar uzorka sa 3 MS CdTe predstavljen je punim kružićima, a spektar sa 12 MS CdTe – šupljim. Spektri dobijeni pomoću opisanog modela se jako dobro slažu sa onima eksperimentalno dobijenim. Kao što je već navedeno koristili smo model koji uključuje supstrat GaAs, baferske slojeve CdTe i ZnTe, i završni sloj ZnTe sa „ugrađenim“ kvantnim tačkama CdTe. Parametri neophodni za fitovanje su visokofrekventne dielektrične konstante za sve slojeve, debljine slojeva, TO i LO frekvencije i njihova prigušenja, plazma frekvencija i njeno prigušenje za baferski sloj CdTe, i zapreminski udeo kvantnih tačaka – ukupno 31 parametar. Iako su debljine slojeva poznate iz procesa rasta, a  $\epsilon_{\infty}$ ,  $\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  balk materijala iz literature, neophodni su bili mali pomaci (pored fitovanja parametara prigušenja) da bi dobili dobar fit. Greška fitovanja je ispod  $\pm 1\text{cm}^{-1}$  (ili ispod 1%) za modove i manja od 1% za fitovanje zapreminskog udela CdTe u poslednjem sloju ZnTe (male slike ubačene na slike 4.10a i 4.10b). Izračunati spektar za uzorak sa 3 MS CdTe dat je na slici 4.10a a sa 12 MS na slici 4.10b. Punim linijama predstavljen je najbolji fit. Na slike je ubačen uvećani deo spektra, gde je efekat zapreminskog udela kvantnih tačaka najevidentniji. Iako su vrednosti  $f$  u našim uzorcima veoma male, sićušne varijacije njihovih vrednosti imaju veliki uticaj na oblik vrha pika koji potiče od CdTe. Sa  $f > 0,005$ , nestaje simetrija vrha pika.



Slika 4.10: FIR spektar uzorka sa 3 MS (a) i 12 MS (b). (b) – [72]. Kružićima je prikazan izračunat, a punom linijom ufitovan spektar. Na uvećanom delu je prikazan uticaj zapreminskog udela  $f$  na oblik pika

Sa slike se vidi da je korišćeni model za daleki IC refleksioni spektar složenih slojevitih struktura u saglasnosti sa spektrima dobijenim eksperimentalnim putem.

Iako uzorci imaju bafer sloj CdTe, istog materijala kao i kvantne tačke, model se pokazao dovoljno osetljivim da registruje efekat kvantnih tačaka.

Kao što se vidi sa slika 4.9 i 4.10, na infracrvenim spektrima se uočavaju tri fononske grupe. Pik na  $120\text{ cm}^{-1}$  je posledica interferencije i prirodno rezultuje iz našeg modela za korišćene parametre fitovanja.

Najuočljiviji mod je onaj što potiče od supstrata GaAs, i nalazi se između  $\omega_{TO} = 268\text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{LO} = 292\text{ cm}^{-1}$  kod uzorka sa 3 MS CdTe, odnosno između  $267$  i  $271\text{ cm}^{-1}$  u slučaju uzorka sa 12 MS CdTe. Razlike su u granicama greške merenja ( $\pm 0,5\text{ cm}^{-1}$ ) i procedure fitovanja ( $\pm 1\text{ cm}^{-1}$ ).

Vrednosti dobijene procesom fitovanja za vibracije bafer sloja ZnTe i spoljašnjeg sloja ZnTe sa kvantnim tačkama su između  $176$  i  $199\text{ cm}^{-1}$  za uzorak sa 3 MS CdTe, i između  $177$  i  $202\text{ cm}^{-1}$  za uzorak sa 12 MS CdTe. Vrednosti  $\omega_{TO}$  su identične onima za napregnuti balk materijal ZnTe [66,67]. Vrednosti  $\omega_{LO}$  su niže nego one u napregnutom balku, gde je  $\omega_{LO} = 203 - 208,5\text{ cm}^{-1}$  [68-70]. Legiranje ZnTe i CdTe u međuslojevima može biti uzrok dodatnom pomeranju  $\omega_{LO}$  kod ZnTe. Zapaža se i da je vrednost  $\omega_{LO}$  pika koji potiče od ZnTe malo niža kod uzorka sa 3 MS CdTe nego kod uzorka sa 12 MS CdTe.

Vrednosti dobijene procesom fitovanja za vibracije CdTe koje potiču od bafer sloja CdTe i sloja sa kvantnim tačkama su između  $140$  i  $173\text{ cm}^{-1}$  za uzorak sa 3 MS CdTe, tj. između  $140$  i  $172\text{ cm}^{-1}$  za uzorak sa 12 MS CdTe. Vrednosti  $\omega_{TO}$  su samo za  $1\text{ cm}^{-1}$  više od onih zabeleženih za balk CdTe [70]. Gotovo ravna disperziona relacija balka za TO fonone duž pravca [001] i velika razlika u frekvencijama TO fonona u ZnTe i CdTe imaju za rezultat jako konfiniranje TO fonona. Prema [68], simetrični Coulomb – ov, međuspojni mod kvantnih tačaka, je na  $140\text{ cm}^{-1}$  i on se teško može razdvojiti od  $\omega_{TO}$  moda bafer sloja CdTe.

Vrednosti  $\omega_{LO}$  kod oba uzorka su nešto više od onih za balk CdTe koji iznosi  $170\text{ cm}^{-1}$  [71]. U slučaju višeslojnih struktura, gde zasigurno postoji napregnutost,

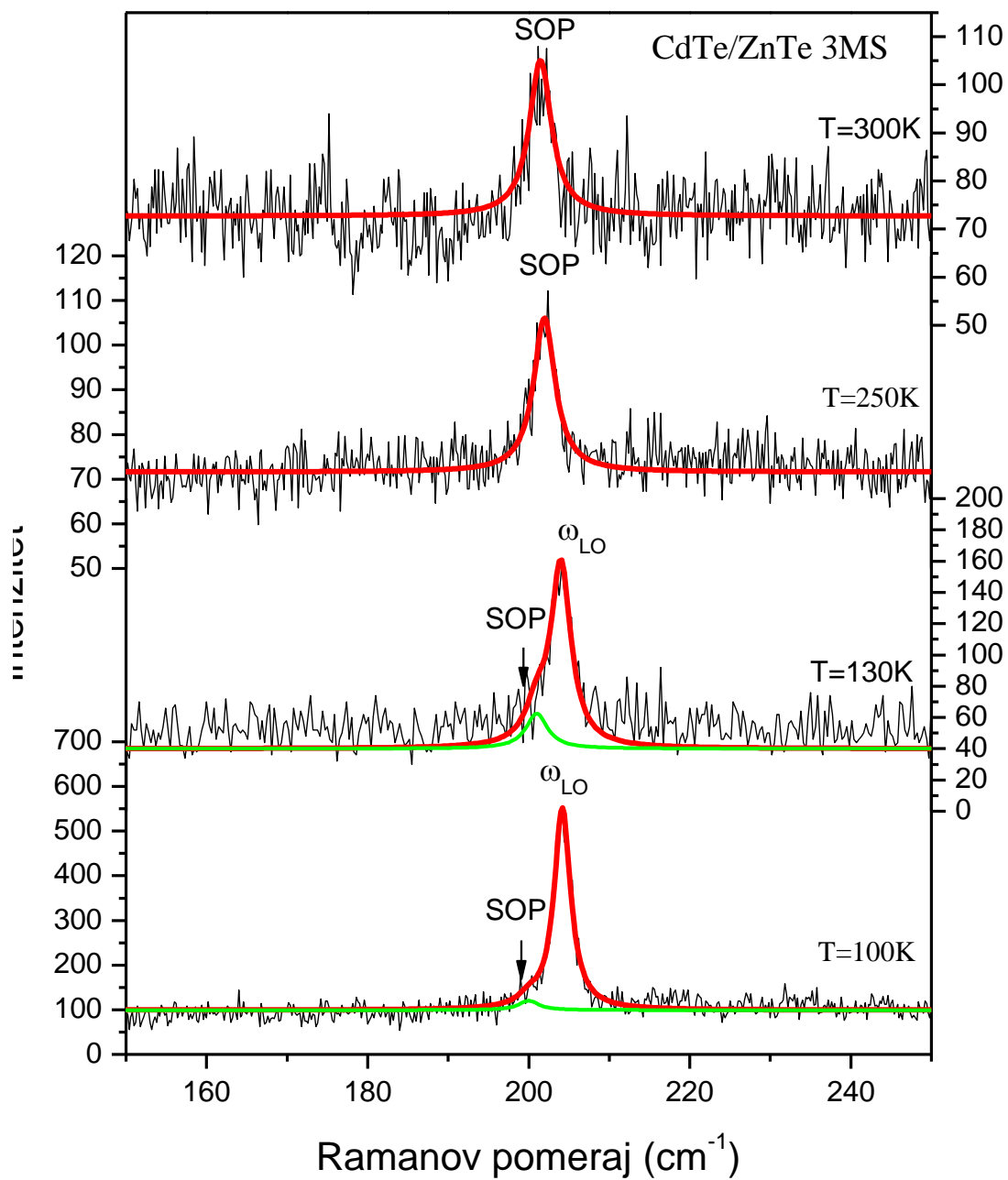
vrednost  $\omega_{LO}$  bliska balku ukazuje na to da povećanje  $\omega_{LO}$  usled napregnutosti biva kompenzovano smanjenjem  $\omega_{LO}$  usled legiranja CdTe i ZnTe u međusklopu 2 sloja.

Osim opisanih fonona, u spektru se vidi i mod drugog reda na oko  $382 \text{ cm}^{-1}$ . On odgovara kombinacionom modu  $\omega_{TO} + \omega_{LO}$  ZnTe.

Oba uzorka su rasla pod istim uslovima pa su i spojevi njihovih slojeva najverovatnije isti. Stoga možemo zaključiti da različit sadržaj CdTe u završnom sloju, kao i specifična organizacija atoma CdTe, uzrokuju razliku u vrednostima  $\omega_{LO}$  uzoraka od 3 i 12 MS CdTe. Viša vrednost  $\omega_{LO}$  kod CdTe i niža vrednost  $\omega_{LO}$  kod ZnTe znače da je napregnutost u uzorku sa 3 MS CdTe veća od napregnutosti u uzorku sa 12 MS CdTe, što je potvrda da su kvantne tačke u uzorku sa 3 MS bolje definisane. Registrovan zapreminski udeo kvantnih tačaka u uzorku sa 3 MS CdTe je 0,01, i mnogo je manji od udela u uzorku sa 12 MS CdTe, koji iznosi 0,04 [72].

#### **4.1.4. Ramanova spektroskopija**

U principu, Ramanov spektar heterostruktura CdTe/ZnTe se može podeliti na dva dela. Na temperaturi iznad 200 K, što je snimano samo za uzorak sa 3 MS CdTe, registrovan je jednofononski spektar. Ali na  $T < 200 \text{ K}$  javljaju se multifononski procesi, rezonantni sa energijom lasera i fotoluminescentnim prelazima. Ova dva mehanizma se preklapaju na  $T < 200 \text{ K}$ .



Slika 4.11: Ramanovi spektri uzorka sa 3 MS CdTe u opsegu između 150 i 250  $\text{cm}^{-1}$  snimljeni na različitim temperaturama [60]. SOP – površinski optički fonon,  $\omega_{\text{LO}}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona



Na slici 4.11 predstavljeni su Ramanovi spektri uzorka sa 3 MS CdTe u opsegu između 150 i 250  $\text{cm}^{-1}$ . U ovom opsegu se očekuje pojava modova balk kristala ZnTe i CdTe. Na 300 K se jasno vidi fonon na 201  $\text{cm}^{-1}$ , koji je veoma niskog intenziteta. Isti fonon se vidi i na  $T = 200$  K. Međutim, na  $T < 200$  K, u spektru uzorka sa 3 MS CdTe se pojavljuje još jedan fonon na 204,2  $\text{cm}^{-1}$  (koji odgovara fononu na 207,3  $\text{cm}^{-1}$  u spektru uzorka sa 12 MS CdTe), pored već pomenutog na 201  $\text{cm}^{-1}$ . Potonji fonon postaje dominantan u spektru na 130 K, a na 100 K gotovo sasvim zaklanja fonon na 201  $\text{cm}^{-1}$ . Fonon na 204,2  $\text{cm}^{-1}$  učestvuje u multifononskim procesima, što će biti detaljnije objašnjeno u nastavku teksta. Fonon na 201  $\text{cm}^{-1}$  pripisujemo površinskom optičkom fononu (surface optical phonon, SOP), a za objašnjenje i kvantitativnu analizu poslužili smo se teorijom efektivnog medijuma.

Prema ovoj teoriji, SOP se mogu uočiti kod čestica čija je veličina manja od pobuđivačke talasne dužine lasera. Ovi modovi se obično javljaju kod čestica polarnih kristala [73]. Površinska stanja igraju važnu ulogu u definisanju osobina nanokristala. Za ravan talas koji se kreće duž  $x$  – ose balk kristala, vremenska i prostorna varijacija talasa opisana je faktorom  $e^{i(\vec{k}x - \omega t)}$ , gde je talasni vektor  $\vec{k} = \frac{\omega}{c} \sqrt{\varepsilon(\omega)}$ . U frekvencijskom rangu između balk LO fonona  $\omega_{LO}$  i TO fonona  $\omega_{TO}$ ,  $\varepsilon(\omega) < 0$ , iz čega sledi da je  $\vec{k}$  imaginarno. Stoga, u ovom opsegu frekvencija talas eksponencijalno opada u medijumu, tj. ne može se prostirati kroz balk kristal, pa jedino površinski modovi postoje. Zbog povećanog odnosa površina – zapremina ovi modovi se pojavljuju u nanokristalima, i obezbeđuju relevantne informacije o površinskim stanjima [74].

Optičke osobine polarnog poluprovodnika u IC regionu date su njegovom dielektričnom funkcijom:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma} \quad (4.12)$$

Objašnjenja svih parametara u jednačini su ista onima u poglavlju gde su analizirani refleksioni spektri daleke infracrvene spektroskopije:  $\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  su frekvencije transferzalnih i longitudinalnih balk fonona respektivno,  $\varepsilon_{\infty}$  je visokofrekventna dielektrična konstanta i  $\gamma$  je konstanta prigušenja. Balk fononi u malim sistemima imaju slične karakteristike odgovarajućim fononima u beskonačnom kristalu, ali su njihove talasne funkcije prilagođene geometriji malih čestica.

Kada vidljiva svetlost reaguje sa poluprovodničkim nanočesticama karakteristične veličine  $L$  i dielektrične funkcije  $\varepsilon_2$ , koje su raspoređene u medijumu dielektrične konstante  $\varepsilon_1$ , ako važi uslov da je pobuđivačka talasna dužina mnogo veća od veličine čestica ( $\lambda \gg L$ ), heterogeni kompozit se može tretirati kao homogeni medijum pa se može primeniti teorija efektivnog medijuma. Formula za efektivnu permitivnost je više puta pomenuta Maxwell – Garnett – ova formula:

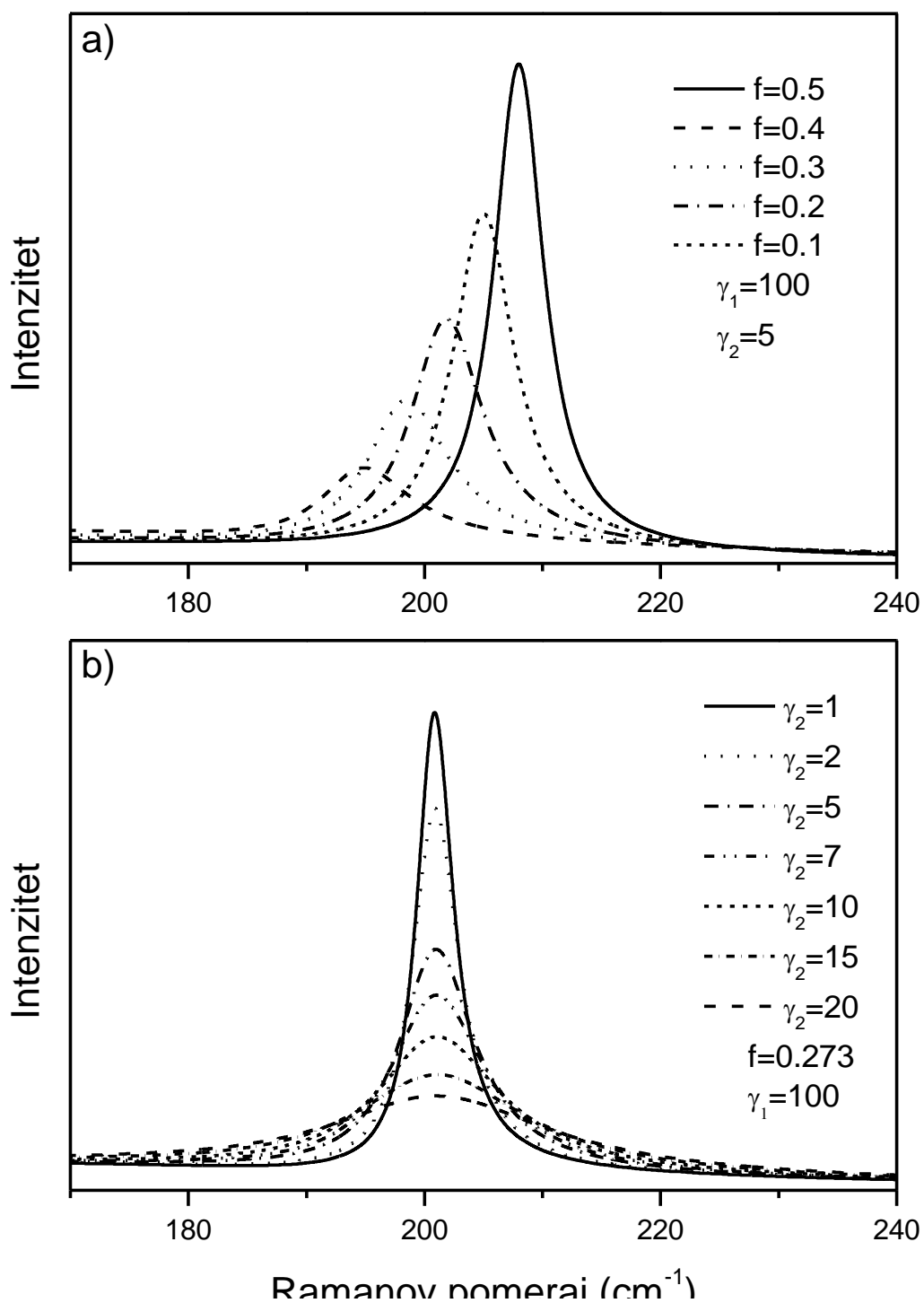
$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + 3f\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (4.13)$$

U našem slučaju, sfere CdTe permitivnosti  $\varepsilon_2$  su nasumično raspoređene u homogenom okruženju ZnTe permitivnosti  $\varepsilon_1$ , i zauzimaju zapreminski udeo  $f$ . Za CdTe, karakteristične frekvencije su  $\omega_{TO} = 148 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{LO} = 171 \text{ cm}^{-1}$ , dok su iste za ZnTe  $\omega_{TO} = 179 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{LO} = 208 \text{ cm}^{-1}$ .

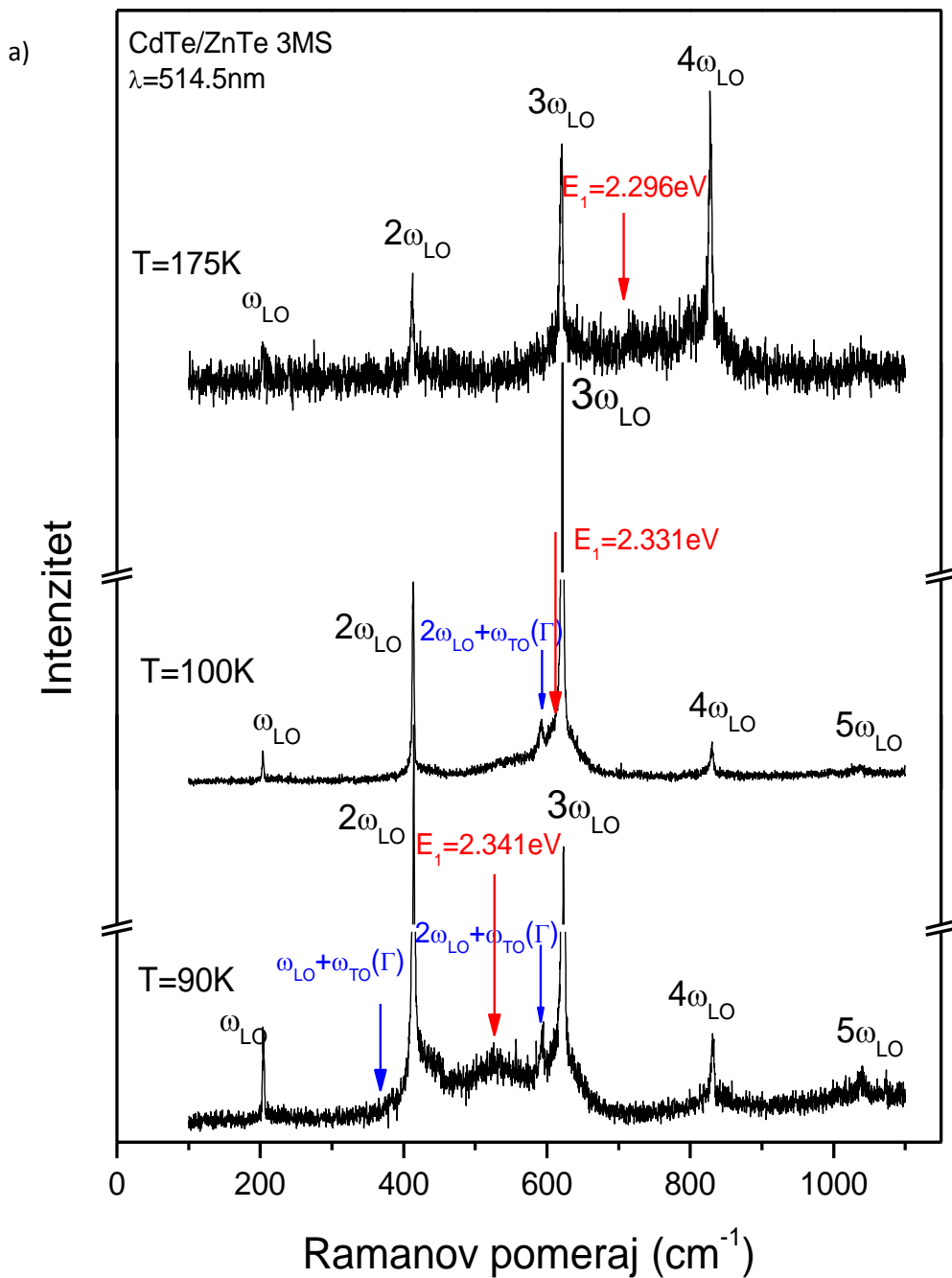
U cilju demonstracije uticaja različitih parametara na SOP, Ramanova linija za dielektričnu funkciju datu jednačinama (4.12) i (4.13) je prikazana na slici 4.12. U ovom slučaju, intenzitet linije usled ekscitacije dominantnih površinskih fonona je dat sa:

$$I \sim I_m \left( -\frac{1}{\varepsilon_{eff}} \right) \quad (4.14)$$

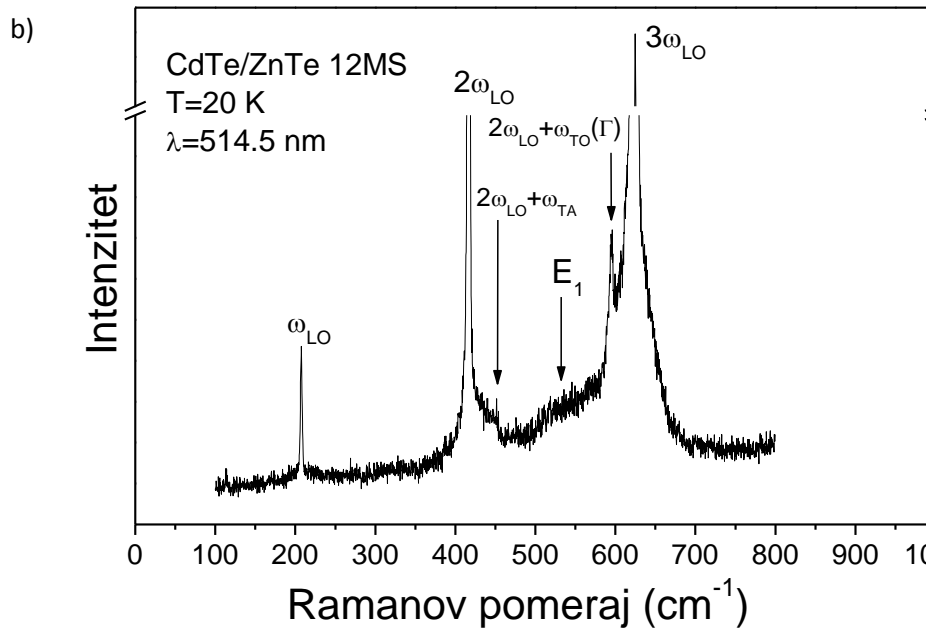
Po ovim izračunavanjima, predviđa se pojava jednog pika na talasnom broju između  $\omega_{LO \text{ ZnTe}}$  i  $\omega_{LO \text{ CdTe}}$ . Velika razlika u intenzitetu i obliku simuliranog SOP moda javlja se usled varijacije u faktoru ispunjenosti i stepenu prigušenja, kao što se vidi na slici 4.12. U našem slučaju, pozicija maksimuma SOP moda direktno prati promenu faktora ispunjenosti  $f$ , slika 4.12a, dok je uticaj prigušenja takođe registrovan, ali slabije, slika 4.12b. Iz najboljeg fita dobili smo da je faktor ispunjenosti 0,273 [60].



Slika 4.12: Pozicije SOP modova u zavisnosti od faktora ispunjenosti  $f$  (a) i prigušenja fonona  $\gamma$  (b) [60]



Slika 4.13a: Ramanovi spektri uzorka sa 3 MS CdTe pobuđeni laserskom linijom na 514,5 nm i snimljeni na različitim temperaturama [60].  $E_i$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $\omega_{LO}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona,  $\omega_{TO}$  – frekvencija transferzalnog optičkog fonona



Slika 4.13b: Ramanov spektar uzorka sa 12 MS CdTe pobuđenog laserskom linijom na 514,5 nm i snimljenog na 20 K.  $E_1$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $\omega_{LO}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona,  $\omega_{TO}$  – frekvencija transferalnog optičkog fonona

Na slici 4.13a predstavljeno je nekoliko Ramanovih spektara uzorka sa 3 MS CdTe, pobuđenih laserskom linijom na 514,5 nm i snimljenih u temperaturnom intervalu gde su registrovani multifononski procesi. Na  $T = 175$  K četvrti harmonik je rezonantno pojačan, na 100 K rezonantno pojačan je treći, a na  $T < 90$  K drugi harmonik. Svi oni potiču od fonona na  $204,2 \text{ cm}^{-1}$ . Osim ovih struktura, mogu se uočiti ostali harmonici fonona na  $204,2 \text{ cm}^{-1}$ , elektronski prelazi opisani pri analizi fotoluminescentnih spektara kao  $E_1$ , kao i dvofononski prelazi.

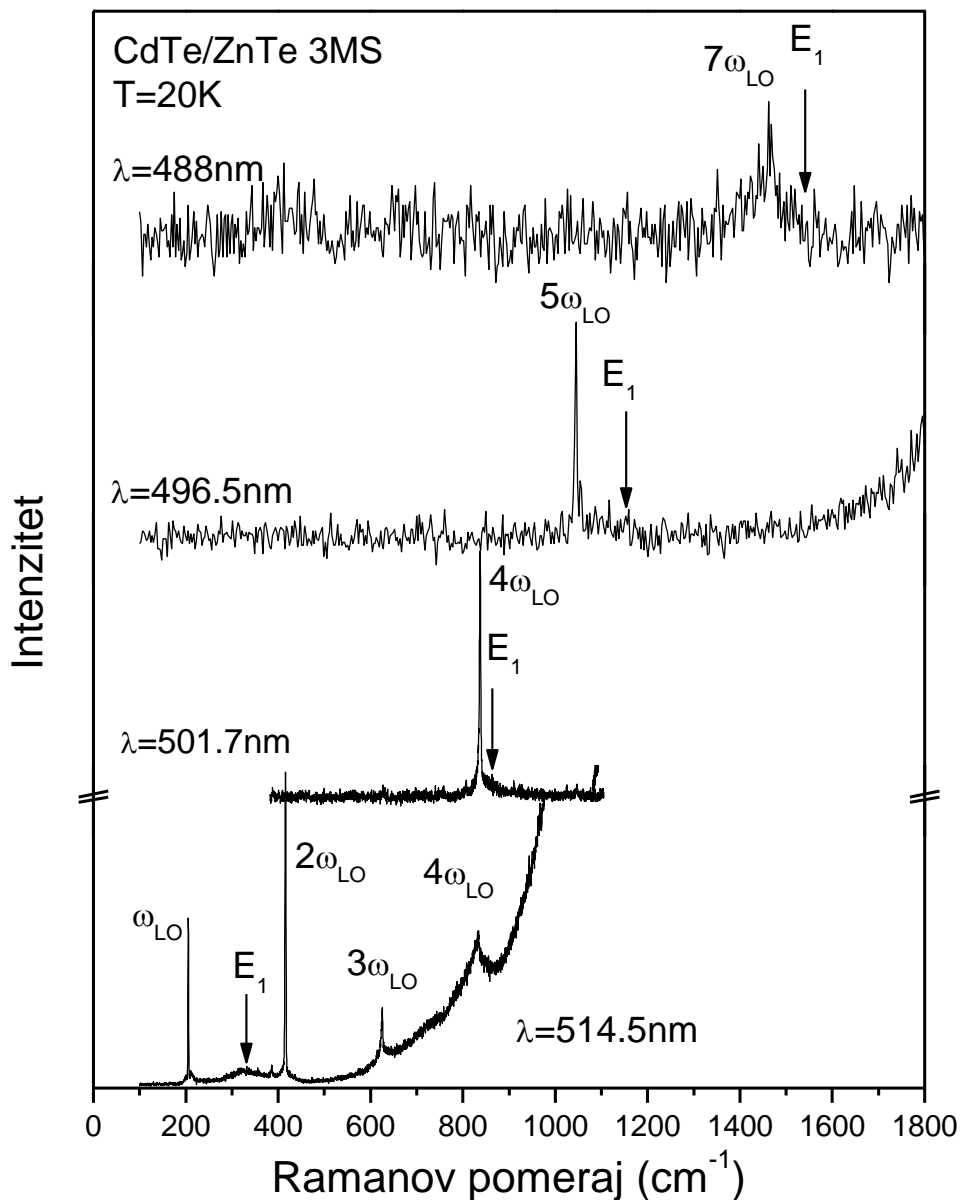
Na slici 4.13b predstavljen je Ramanov spektar uzorka sa 12 MS CdTe pobuđen laserskom linijom na 514,5 nm i snimljen na  $T = 20$  K. I ovde vidimo fonon na  $207,3 \text{ cm}^{-1}$  (koji odgovara onom na  $204,2 \text{ cm}^{-1}$  u spektrima uzorka sa 3 MS CdTe) i njegove harmonike koji dominiraju spektrom.

U principu, registrovani multifononski procesi se mogu opisati sledećom jednačinom:

$$E_{in} - K\hbar\omega = E \quad (4.15)$$

U ovoj jednačini,  $E_{in}$  je energija upadnog fotona,  $E$  je energija elektronskog prelaza,  $\hbar\omega$  je energija fonona i  $K$  je red multifononskog procesa. Proces

multifononske emisije su registrovani na temperaturama ispod 200 K (za energiju lasera 2,41 eV,  $K = 4$ ). Jednačina znači da kada se energija rasejanog fotona približi energiji  $E$ , Ramanova linija postaje rezonantno pojačana. Na  $T = 20$  K red rezonancije zavisi od ekscitacione energije lasera i iznosi 2, 4, 5 i 7 za laserske energije 2,41, 2,47, 2,49 i 2,54 eV (snimano samo za uzorak sa 3 MS CdTe, slika 4.14 a šematski je prikazano na slici 4.3).



Slika 4.14: Ramanovi spektri uzorka sa 3 MS CdTe pobuđeni različitim linijama Ar – lasera i snimljeni na  $T = 20$  K [60].  $E_1$  – pik povezan sa zabranjenom zonom ZnTe barijere,  $\omega_{\text{LO}}$  – frekvencija longitudinalnog optičkog fonona

## 4.2. Tanki filmovi CdS

Određivane su optičke osobine 4 uzorka tankih filmova CdS, debljine 1,6  $\mu\text{m}$ , 1,8  $\mu\text{m}$ , 2,0  $\mu\text{m}$  i 2,2  $\mu\text{m}$ . Pri tome su korišćene metode daleke infracrvene spektroskopije – refleksiona merenja i Ramanove spektroskopije. Za vizuelno praćenje površine uzoraka korišćena je mikroskopija atomske sile (AFM).

Ramanovi spektri dobijeni su korišćenjem spektrometra Jobin – Yvon T64000, opremljenog sa CCD (charged – couple – device) detektorom sa azotnim hlađenjem. Pobuda se vršila zelenom linijom Ar – lasera na 514,5 nm na sobnoj temperaturi. Infracrvena merenja su izvođena uz pomoć BOMEM DA – 8 FIR spektrometra, opremljenog sa DTGS pirolitičkim detektorom koji pokriva spektralnu oblast između 40  $\text{cm}^{-1}$  i 600  $\text{cm}^{-1}$ .

Sva merenja su izvršena u Institutu za fiziku u Zemunu.

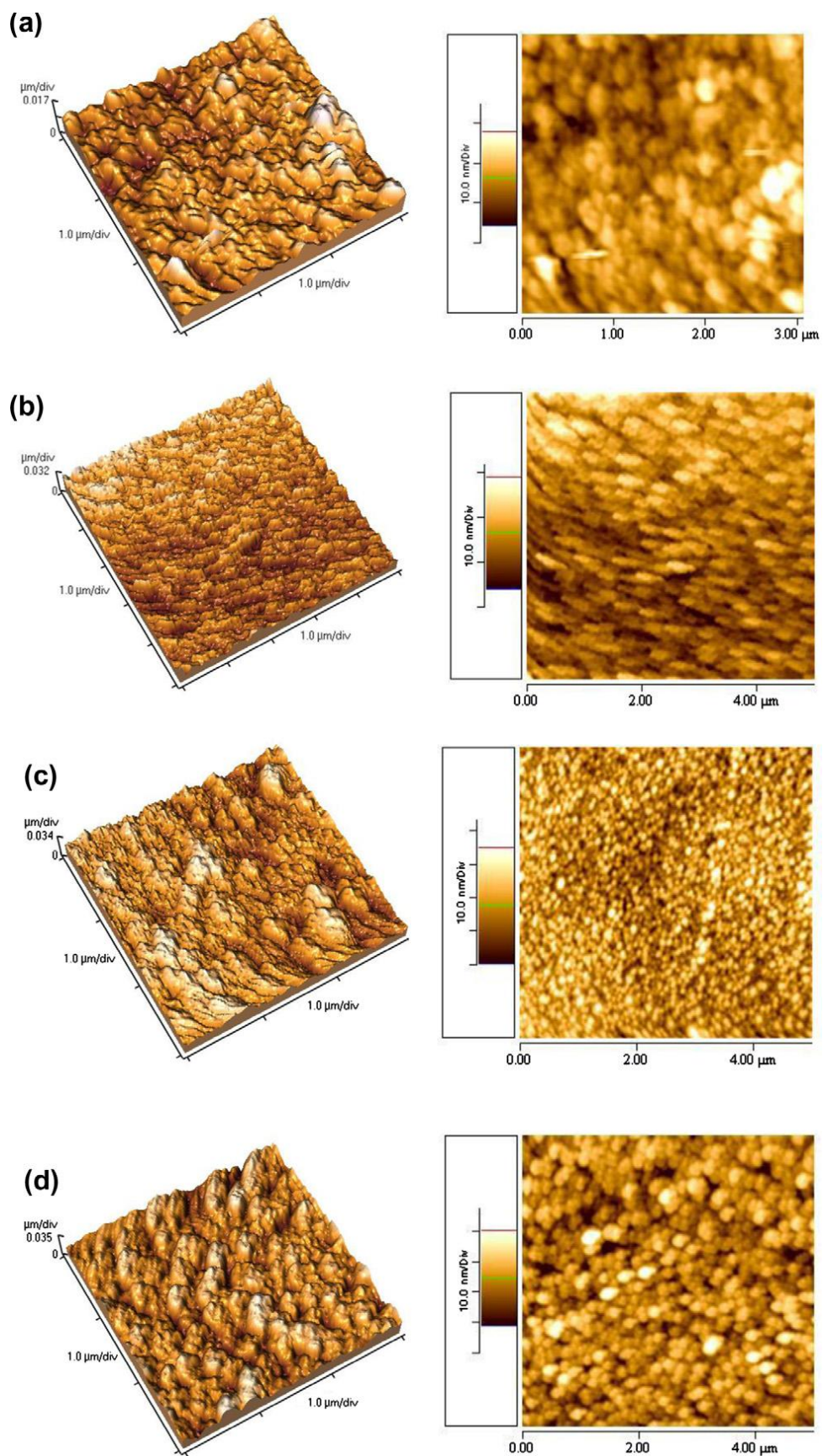
### 4.2.1. Dobijanje uzoraka

Naši uzorci su dobijeni tehnikom termalnog napanjanja, bliže opisanoj u glavi 2.2. Kupljen je prah CdS visoke čistoće. Tanki filmovi CdS različite debljine deponovani su na prethodno očišćen supstrat od stakla, termalnim napanjanjem na sobnoj temperaturi. Korišćen je visoki vakuum sa pritiskom  $2 \times 10^{-5}$  Torr ( $\sim 3 \times 10^{-3}$  Pa). Razdaljina između izvora napanjanja (molibdenskog kupatila) i nosača supstrata iznosila je oko 21 cm, da bi se izbegao protok toplote od izvora do supstrata. Stopa nanosa iznosila je 10 nm/s. Debljina filmova kontrolisana je uz pomoć monitora debljine tankog filma sa senzorom na bazi mikroravnoteže kvarcnog kristala (FTM4, Edwards). Dobijena su 4 tanka filma CdS, debljine 1,6  $\mu\text{m}$ , 1,8  $\mu\text{m}$ , 2,0  $\mu\text{m}$  i 2,2  $\mu\text{m}$ .

Uzorci su dobijeni u okviru saradnje sa Ain Shams univerzitetom u Kairu, Egipat.

### 4.2.2. AFM merenja

Morfologija tankih filmova CdS ispitivana je uz pomoć mikroskopije atomske sile, u cilju određivanja strukture ćelijskog zida kao i grupisanja komponenti u strukturi zida. Na slici 4.15 prikazane su slike AFM ispitivanih uzoraka.



Slika 4.15: AFM prikaz uzoraka tankih filmova CdS debljine 1,6 μm (a), 1,8 μm (b), 2,0 μm (c) i 2,2 μm (d) [76]



Kod svih uzoraka uočena su brdašca visine oko 30 nm, što je istaknuto i u tabeli 4.2. Takođe su analizirane i površinska topologija i prosečne vrednosti hrapavosti ( $R_a$ ), kao i srednji kvadratni koren hrapavosti (RMS).

Površinska hrapavost je mera teksture površine. Kvantifikuje se vertikalnim odstupanjem realne površine od svoje idealne forme. Ako su ta odstupanja velika, površinu zovemo hrapavom, ako su pak mala, zovemo je glatkom. Hrapavost igra važnu ulogu u određivanju kako će realan objekat interagovati sa svojom okolinom. Hrapave površine se obično brže habaju i imaju veći koeficijent trenja. Hrapavost je dobar predskazivač delovanja mehaničkih komponenti, jer nepravilnosti na površini mogu formirati mesta nukleacije za pukotine i koroziju.

Svaki od parametara hrapavosti se izračunava pomoću određene formule za opisivanje površine. Profil hrapavosti sadrži  $n$  uređenih, jednako udaljenih tačaka, a  $y_i$  je vertikalna razdaljina od srednje linije do  $i$  – te tačke. Visina se uzima da je pozitivna u smeru na gore.

Parametri koje smo koristili i njihove formule su:

-aritmetička sredina apsolutnih vrednosti,  $R_a$ :

$$R_a = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |y_i| \quad (4.16)$$

-srednji kvadratni koren,  $R_{RMS}$ :

$$R_{RMS} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i^2} \quad (4.17)$$

Tabela 4.2: Parametri hrapavosti uzoraka tankih filmova CdS različite debljine [76]

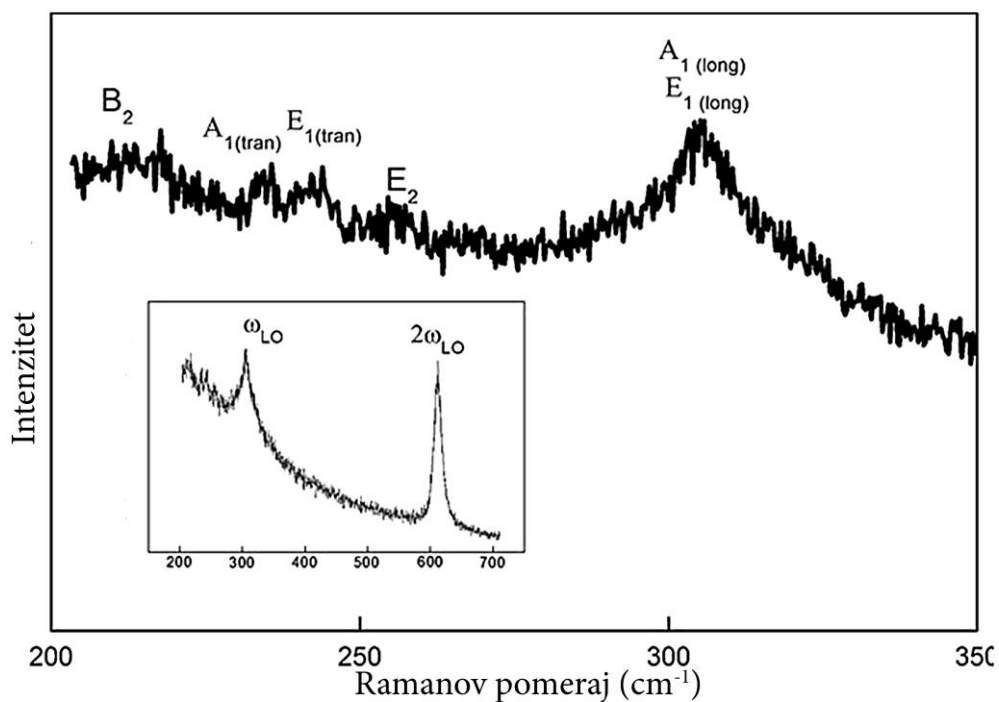
d(μm)	Prosečna visina (nm)	$R_a$ (nm)	$R_{RMS}$ (nm)
1,6	30,09	3,87	5,4
1,8	25,14	3,84	4,76
2,0	28,67	5,84	7,27
2,2	30,07	5,56	6,99

Prema rezultatima iz tabele, vidi se da su površine ispitivanih uzoraka relativno glatke i uniformne. AFM slike pokazuju da površine svih uzoraka imaju dobro definisana zrna reda veličine nanometra, kao i male vrednosti hrapavosti koje se kreću od 3,84 nm do 5,84 nm [76].

### 4.2.3. Ramanova spektroskopija

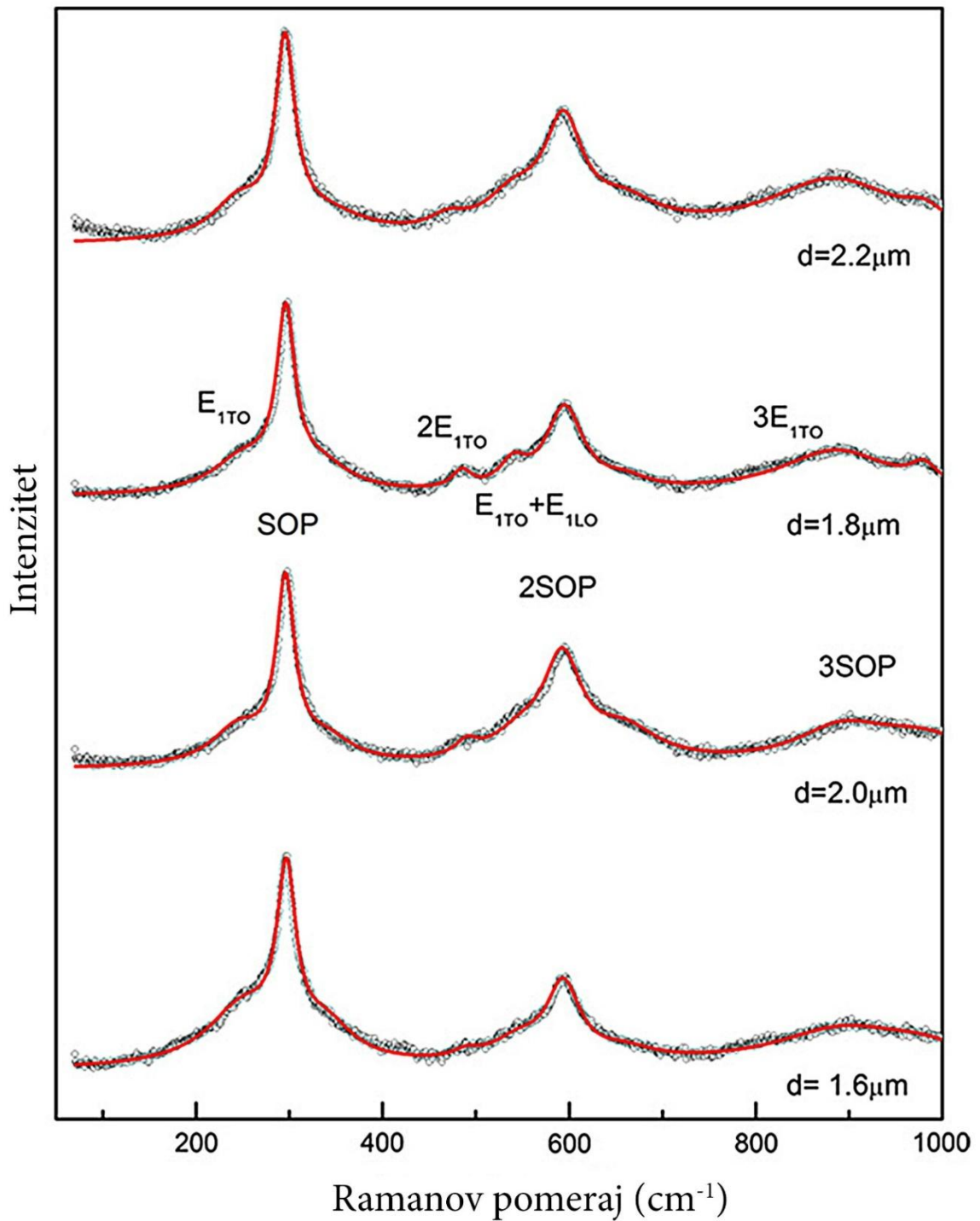
CdS ima vucitnu kristalnu strukturu, grupe simetrije  $C_{6v}$ , sa 4 atoma po jediničnij ćeliji. Prema teoriji grupa se u centru zone nalazi 9 optičkih grana: od toga su  $A_1$  i dvostruko degenerisana  $E_1$  i infracrveno i Ramanski aktivne; dve dvostruko degenerisane  $E_2$  grane koje pokazuju samo Ramansku aktivnost; i dve neaktivne  $B_1$  grane [77]. Za razliku od  $E_2$  fonona, i  $A_1$  i  $E_1$  su polarni modovi koji se cepaju na transferzalne (TO) i longitudinalne (LO) fonone usled makroskopskih električnih polja povezanih sa LO fononima. Ispitivani uzorci spadaju u domen nanomaterijala. Kao što je poznato, smanjivanjem dimenzija čestica do nanoskale dolazi do rušenja izbornih pravila, tako da i fononi sa  $q \neq 0$  ( $q$  – talasni vektor fonona) mogu doprinositi Ramanovom rasejanju. Stoga, neki novi vibracioni modovi (akustični modovi u niskofrekventnoj oblasti i površinski optički modovi u visokofrekventnoj oblasti) se mogu ispoljiti usled nesavršenosti rešetke, nečistoća, ili rušenja sferne geometrije.

Na slici 4.16 je prikazan tipičan Ramanov spektar balk kristala CdS. Modovi koji se uočavaju su karakteristični za vucitnu strukturu CdS [78-80]. To su: mod na  $212 \text{ cm}^{-1}$   $B_1$  simetrije, transferzalni mod na  $234 \text{ cm}^{-1}$   $A_1$  simetrije, mod  $E_1$  simetrije na  $245 \text{ cm}^{-1}$  i onaj na  $252 \text{ cm}^{-1}$   $E_2$  simetrije. Dominantna struktura na spektru je longitudinalan mod na  $305 \text{ cm}^{-1}$  i njegov drugi harmonik na  $611 \text{ cm}^{-1}$ , što je u skladu sa činjenicom da je jedna od karakteristika Ramanovog spektra CdS upravo impozantna serija viših harmonika LO fonona [81].



Slika 4.16: Ramanov spektar balk kristala CdS [76]. B<sub>2</sub>, A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> – simetrije modova

Na slici 4.17 prikazani su Ramanovi spektri naših uzoraka tankih filmova CdS debljina 1,6; 1,8; 2,0 i 2,2 μm. Ramanovi spektri svih uzoraka sadrže modove karakteristične za CdS, kao i njihove više harmonike, ali se vidi i crveni pomak LO fonona sa 305 cm<sup>-1</sup> na 297 cm<sup>-1</sup>, i sa 611 cm<sup>-1</sup> na 594 cm<sup>-1</sup>. Ovaj pomak LO fonona pripisuje se efektu površinskog optičkog fonona [81-87].



Slika 4.17. Ramanovi spektri tankih filmova CdS debljina 1,6, 1,8, 2,0 i 2,2  $\mu\text{m}$  [76]. Kružići – snimljeni spektri, puna linija – ufitovani spektri. SOP – površinski optički fonon.  $E_{1\text{TO}}$  – simetrija transferzalnog optičkog fonona,  $E_{1\text{LO}}$  – simetrija longitudinalnog optičkog fonona

Površinski fononski modovi se uočavaju kod čestica čija je veličina manja od pobuđivačke talaske dužine lasera. To je malo detaljnije opisano prilikom razmatranja Ramanovih spektara heterostruktura CdTe/ZnTe (strana 64,65).

Dielektrična funkcija u slučaju polarnog poluprovodnika je:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_{\infty} \prod_{i=1}^n \frac{\omega_{LOi}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i}{\omega_{TOi}^2 - \omega^2 - i\omega\gamma_i} \quad (4.18)$$

i ona opisuje njegove optičke osobine u IC oblasti.  $\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  su frekvencije transferzalnih i longitudinalnih optičkih balk fonona respektivno,  $\varepsilon_{\infty}$  je visokofrekventna dielektrična konstanta i  $\gamma$  je konstanta prigušenja. Balk fononi u majušnim česticama imaju osobine slične onima u beskonačnom kristalu, međutim njihove talasne funkcije su prilagođene geometriji male čestice.

Kad vidljiva svetlost talasne dužine  $\lambda$  interaguje sa poluprovodničkim nanočesticama (karakteristične dimenzije  $L$ , i dielektrične funkcije  $\varepsilon_2$ ) koje su raspoređene u medijumu dielektrične funkcije  $\varepsilon_1$ , u graničnom slučaju  $\lambda \gg L$ , heterogeni kompoziti mogu biti tretirani kao homogeni medijum, i može se primeniti teorija efektivnog medijuma.

Za efektivnu dielektričnu permitivnost ovakvih smeša postoje mnogi modeli [88]. Pošto svi naši uzorci imaju dobro definisana i jasno razdvojena nanozrna (videli smo u predhodnom odeljku sa rezultata AFM merenja), koristimo ponovo Maxwell – Garnett – ov model. Efektivna permitivnost izračunavamo prema formuli:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon_1 + 3f\varepsilon_1 \frac{\varepsilon_2 - \varepsilon_1}{\varepsilon_2 + 2\varepsilon_1 - f(\varepsilon_2 - \varepsilon_1)} \quad (4.19)$$

Sfere permitivnosti  $\varepsilon_2$  su nasumično raspoređene u homogenoj sredini permitivnosti  $\varepsilon_1$  i zauzimaju zapreminski udeo  $f$ .

U očekivanoj oblasti pojave SOP nalaze se dva fonona:  $\omega_{A1TO} = 233,5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{A1LO} = 305 \text{ cm}^{-1}$ ; i  $\omega_{E1TO} = 242 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{E1LO} = 308 \text{ cm}^{-1}$  [79]. Zbog niske pokretljivosti i niske koncentracije slobodnih nosioca naelektrisanja, možemo zanemariti uticaj plazmon – fonon interakcije.

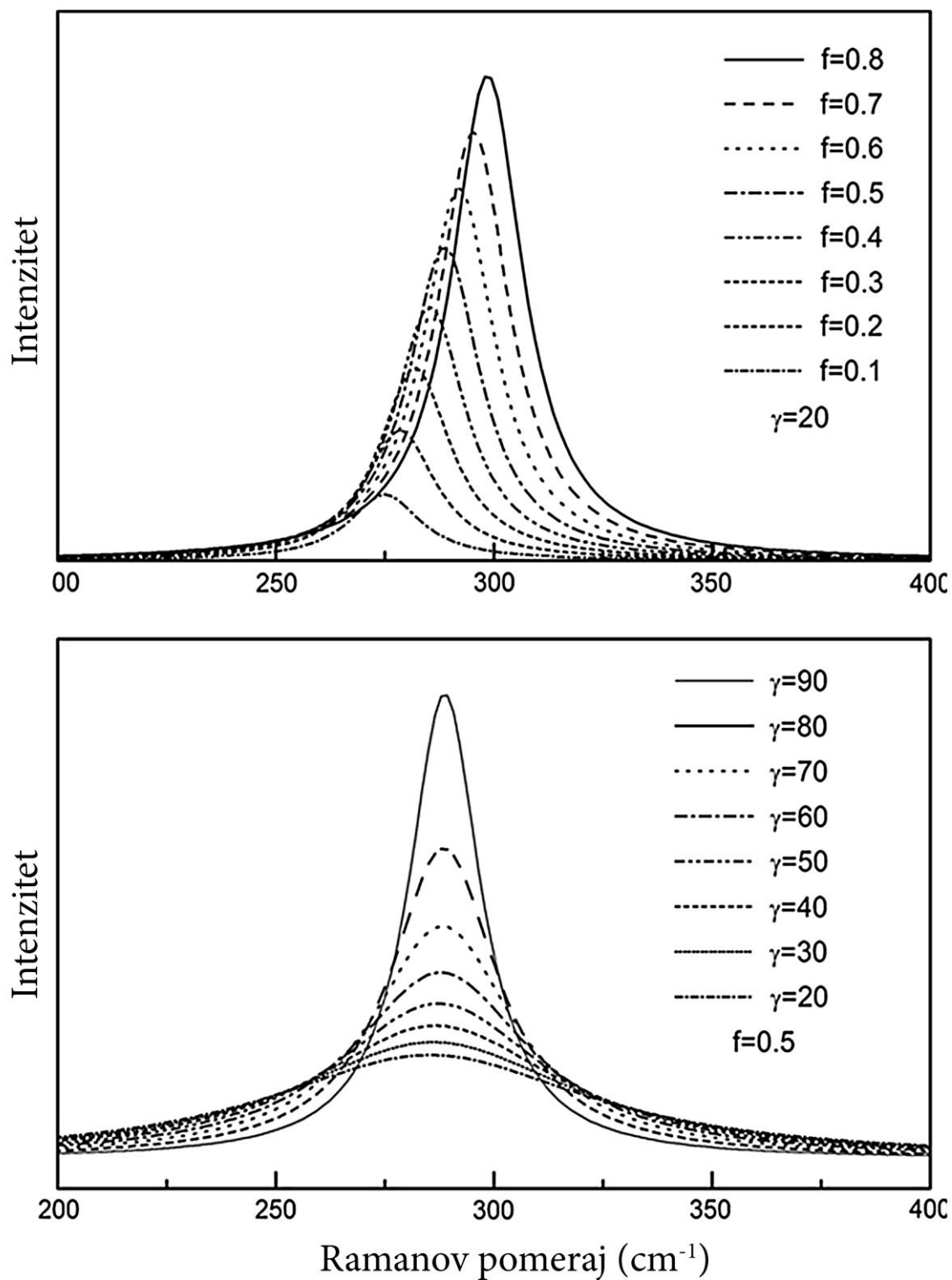
Naše nanočestice su nasumično raspoređene u prostoru, stoga i nasumično dostupne upadnoj svetlosti. Fonon  $E_1$  simetrije je registrovan u Ramanovim spektrima,

dok onaj  $A_1$  simetrije nije, pa zaključujemo da fonon  $A_1$  simetrije učestvuje u stvaranju SOP [76].

U cilju prikazivanja uticaja različitih parametara na SOP, pojava Ramanove linije za dielektričnu funkciju predstavljenu jednačinom 4.18 sa  $n = 1$  i fonona sa  $A_1$  simetrijom prikazana je na slici 4.18. Medijum u kome su raspoređene čestice je vazduh ( $\epsilon_1 = 1$ ). U ovom slučaju intenzitet Ramanove linije usled ekscitacije dominantnih fonona dat je sa:

$$I \sim I_m \left( -\frac{1}{\epsilon_{eff}} \right) \quad (4.20)$$

Ovakva izračunavanja predviđaju pojavu jednog asimetričnog pika talasnih brojeva ispod  $\omega_{A_{110}}$  u oblasti primenljivosti Maxwell – Garnett – ove formule. Stoga, razlika u intenzitetu i obliku linije simuliranih SOP modova je rezultat promene zapreminskog udela i faktora prigušenja, kao što je prikazano na slici 4.18.



Slika 4.18: Uticaj zapreminskog udela  $f$  (a) i faktora prigušenja  $\gamma$  (b) na položaj i oblik SOP moda [76]

U našem slučaju, pozicija maksimuma SOP moda direktno prati promenu faktora ispunjenosti, slika 4.18a. Sa slike 4.18b se vidi da promena faktora prigušenja menja oblik našeg pika, dok pozicija ostaje fiksna.

Ramanovi spektri se obično analiziraju uz pomoć Lorencijana ili Gausijana [89]. Mi smo pretpostavili da su sve fononske linije Lorentz – ovog tipa. Linije SOP su izračunavane uz pomoć jednačina 4.19 i 4.20, sa  $\varepsilon_1 = 1$  i  $n = 1$  u jednačini 4.18.

U tabeli 4.3 prikazani su zapreminski udeli dobijeni kao najbolji fit.

Tabela 4.3: Zapreminski udeli  $f$  dobijeni najboljim fitom [76]

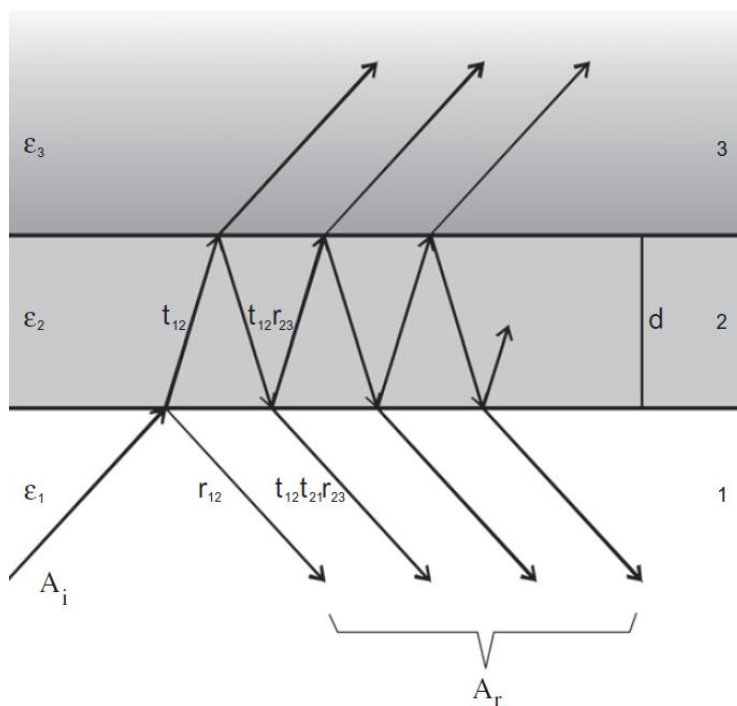
Tanki filmovi	$d = 1,6 \mu\text{m}$	$d = 1,8 \mu\text{m}$	$d = 2,0 \mu\text{m}$	$d = 2,2 \mu\text{m}$
<b>f</b>	0,75	0,73	0,71	0,71

#### 4.2.4. Daleka IC spektroskopija – refleksiona merenja

Refleksioni spektri naših uzoraka tankih filmova CdS različite debljine analizirani su pomoću modela detaljno opisanom u odeljku 3.1.

Dubina prodiranja infracrvenih zraka kroz neprovidan kristal je oko  $3 \mu\text{m}$ . Debljina naših filmova kreće se od  $1,6$  do  $2,2 \mu\text{m}$ , tako da refleksioni spektri sadrže informacije o filmovima CdS zajedno sa informacijama o supstratu. Na slici 4.19 je šematski prikazana troslojna struktura, gde je sredina 1 vazduh sa dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_1 = 1$ , sredina 2 je tanak kristalni sloj CdS sa odgovarajućom dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_2$ , i medijum 3 je supstrat od stakla sa dielektričnom funkcijom  $\varepsilon_3$ .





Slika 4.19: Šematski prikaz troslojne strukture  $\epsilon_1, \epsilon_2, \epsilon_3$  – dielektrične konstante sredina 1,2 i 3 respektivno,  $d$  – debljina filma,  $r_{12}, r_{21}, r_{23}, t_{12}$  i  $t_{21}$  - Fresnel - ovi koeficijenti refleksije i transmisije na površinama 1 - 2, 2 - 1 i 2 - 3 respektivno,  $A_i, A_r$  – amplitude upadnog i reflektovanog snopa.

U tom slučaju je:

$$R_A = \frac{A_r}{A_i} = \frac{r_{12}e^{-i\alpha} + r_{23}e^{i\alpha}}{e^{-i\alpha} + r_{12}r_{23}e^{i\alpha}} \quad (4.21)$$

gde su  $A_i$  i  $A_r$  amplitude upadnih i reflektovanih zraka,

$$r_{ij} = \frac{n_i - n_j}{n_i + n_j} = \frac{\sqrt{\epsilon_i} - \sqrt{\epsilon_j}}{\sqrt{\epsilon_i} + \sqrt{\epsilon_j}} \quad (4.22)$$

su Fresnel - ovi koeficijenti,  $n$  je kompleksni indeks prelamanja i  $\alpha = 2\pi\omega d\sqrt{\epsilon}$  je kompleksna promena faze povezana sa apsorpcijom u kristalnom sloju debljine  $d$ . Odgovarajuća reflektansa  $R$  je:

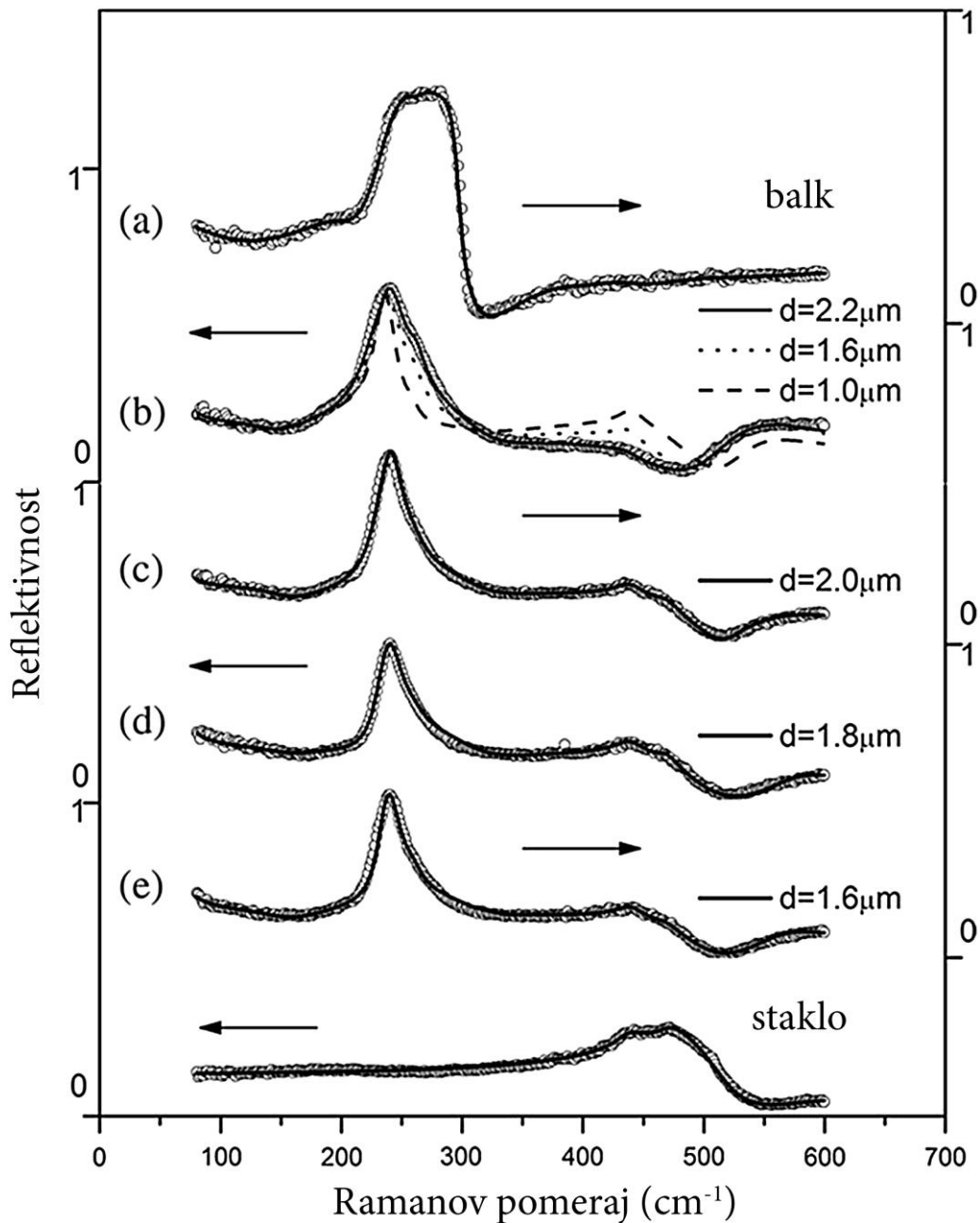
$$R = |R_A|^2 \quad (4.23)$$

Dielektrična funkcija supstrata od stakla je:

$$\epsilon_s(\omega) = \epsilon_{\infty sup} \frac{\omega_{LO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{LO}}{\omega_{TO}^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_{TO}} \quad (4.24)$$

gde su  $\omega_{TO}$  i  $\omega_{LO}$  transferzalne i longitudinalne optičke vibracije fonona, dok su  $\gamma_{TO}$  i  $\gamma_{LO}$  faktori prigušenja.

Tanke filmove CdS tretiramo kao smešu homogenih sfernih inkluzija, kao što je već pomenuto pri analizi Ramanovih spektara naših uzoraka. I pri analizi IC spektara primenjujemo Maxwell – Garnett – ovu formulu, a za vrednosti zapreminskih udela  $f$  koristimo one dobijene prilikom analize Ramanovih spektara, tabela 4.3.



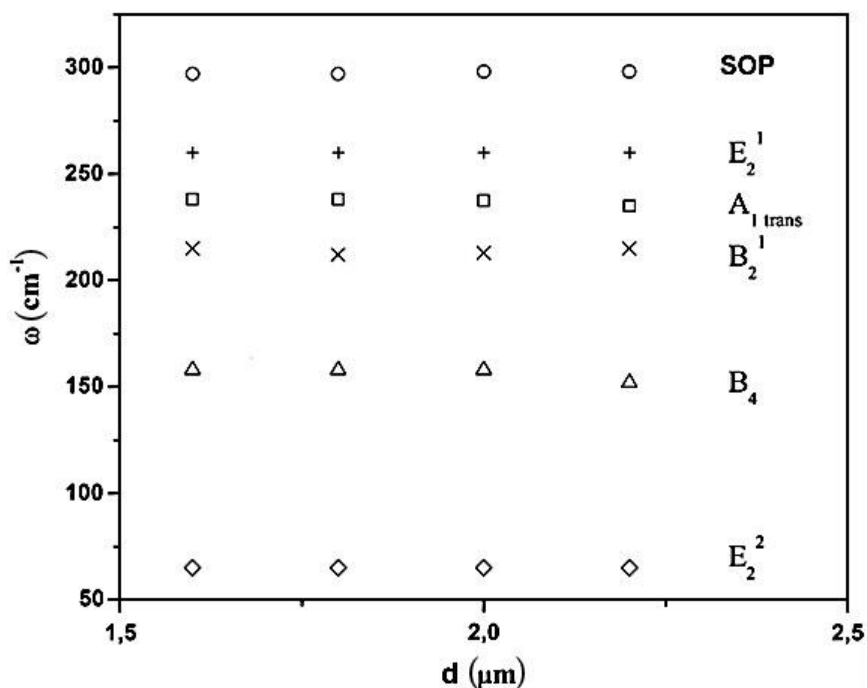
Slika 4.20: FIR spektri uzoraka tankih filmova CdS različite debljine [76]. Kružići – izmeren spektar, puna linija – ufitovan spektar

Na slici 4.20 prikazani su IC spektri tankih filmova CdS. Eksperimentalni podaci predstavljani su kružićima, dok su pune linije izračunati spektri dobijeni fitovanjem pomoću prethodno opisanog modela.

Na slici 4.20f prikazan je refleksioni spektar supstrata od stakla. Izračunati spektar, predstavljen punom linijom, dobijen je korišćenjem dielektrične funkcije date formulom 4.24. Kao rezultat najboljeg fita, dobijaju se dva moda karakterističnih frekvencija  $\omega_{TO1} = 438 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO1} = 439 \text{ cm}^{-1}$  i  $\omega_{TO2} = 471 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_{LO2} = 523 \text{ cm}^{-1}$ . Vrednosti frekvencija ovih modova se ne menjaju tokom procesa fitovanja spektara svih uzoraka tankih filmova CdS.

IC spektar balk kristala CdS prikazan je na slici 4.20a. Izračunati spektar, prikazan punom linijom, dobijen je korišćenjem dielektrične funkcije date jednačinom 4.18. Karakteristične frekvencije fonona dobijene analizom spektra, i njihove simetrije, su: transferzalni mod na  $234 \text{ cm}^{-1}$  ( $A_1$ ), longitudinalni na  $305 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_1$ ), i modovi na  $70 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^2$ ),  $170 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2^2$ ),  $214 \text{ cm}^{-1}$  ( $B_2^1$ ) i  $263 \text{ cm}^{-1}$  ( $E_2^1$ ), što je u skladu sa podacima iz literature [80-82].

IC refleksioni spektri tankih filmova CdS različite debljine na supstratu od stakla prikazani su na slikama 4.20b – 4.20e. Izračunati spektri, dobijeni fitovanjem pomoću jednačina 4.19, 4.20 – 4-23, prikazani su punim linijama. Uočene karakteristične frekvencije uzoraka odgovaraju onima za balk kristal, osim u slučaju LO moda. Neslaganje je uočeno u slučaju moda na  $305 \text{ cm}^{-1}$ , gde je registrovan pomak sa  $305$  na  $297 \text{ cm}^{-1}$ . Isti trend je registrovan na Ramanovim spektrima. Kao što je već rečeno, crveni pomak ka nižim frekvencijama se pripisuje efektu SOP [81,90].



Slika 4.21: Zavisnost frekvencija modova od debljine uzoraka [76]. SOP – površinski optički fonon.  $E_2^1$ ,  $A_1$ ,  $B_2^1$ ,  $B_4$ ,  $E_2^2$  - simetrije modova

Na slici 4.21 prikazane su frekvencije modova u funkciji debljine uzoraka. Kao što se može primetiti sa slike, frekvencije slabo variraju sa debljinom uzoraka.

Iz refleksionih IC merenja može se izvući i debljina uzoraka. Na slici 4.20b predstavljeni su izračunati spektri za različite debljine filmova. Izračunati spektar tankog filma CdS debljine 1,0  $\mu\text{m}$  predstavljen je isprekidanom linijom, debljine 1,6  $\mu\text{m}$  tačkastom linijom, i debljine 2,2  $\mu\text{m}$  punom linijom. Sa slike vidimo da se spektri tankih filmova CdS različite debljine među sobom znatno razlikuju. Za male vrednosti debljine filma, izračunati spektar je uporediv sa refleksionim spektrom stakla. Sa povećanjem debljine filma, spektri postaju sve više nalik spektru balk kristala CdS.

### 4.3. Plastično deformisani bakar

Određivane su optičke osobine 2 uzorka ekstremno plastično deformisanog bakra jednakokanalnom ugaonom presom: Cu 1.1 P – deformacije transferzalno na površinu i Cu 1.2 V – deformacije longitudinalno na površinu. Pri tome su korišćene metode elipsometrije i Ramanove spektroskopije. Za vizuelno praćenje površine uzoraka korišćena je mikroskopija atomske sile (AFM).

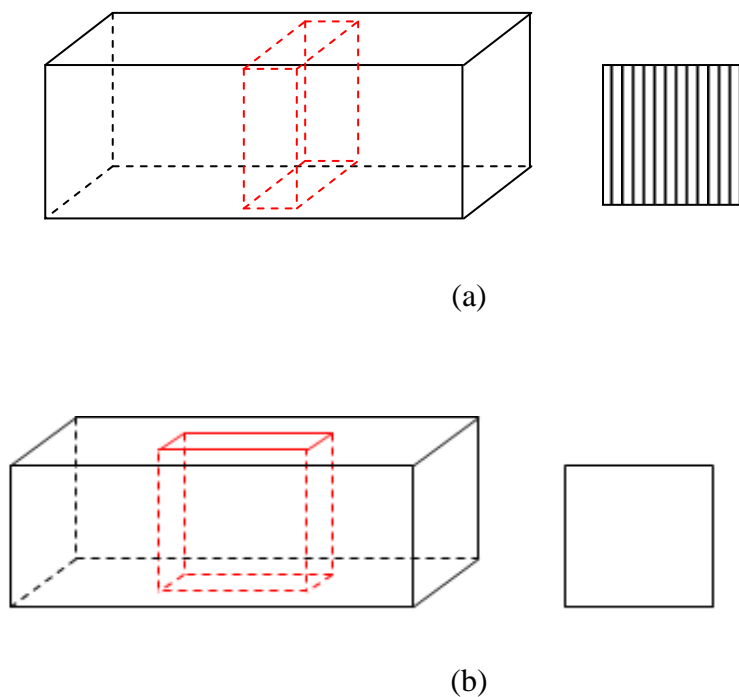
Ramanovi spektri dobijeni su korišćenjem spektrometra Jobin – Yvon T64000, opremljenog sa CCD (charged – couple – device) detektorom sa azotnim hlađenjem. Pobuda se vršila zelenom linijom Ar – lasera na 514,5 nm na sobnoj temperaturi. Elipsometrijska merenja su izvođena korišćenjem spektroskopskog elipsometra sa promenljivim uglom SOPRA GES5 – IR u konfiguraciji rotirajućeg polarizatora. Podaci su prikupljeni u opsegu od 1,5 – 4,2 eV sa korakom od 0,05 eV, pri tri različita upadna ugla: 65°, 70° i 75°. Ugao od 70° je izabran jer je pokazao najveću osetljivost na elipsometrijska merenja.

Sva merenja su izvršena u Institutu za fiziku u Zemunu.

#### **4.3.1. Dobijanje uzoraka**

Hemijski čist komad bakra (99,99%), dobijen valjanjem, kvadratnog poprečnog preseka 10 mm x 10 mm i dužine oko 50 mm, izložen je ekstremnoj plastičnoj deformaciji ponovljenom primenom jednakokanalne ugaone prese (ECAP). Metoda je bliže opisana u glavi 2.3.

Ekstremna plastična deformacija bakra rađena je u eksperimentalnoj hidrauličnoj presi, opremljenom alatom za jednakokanalnu ugaonu presu. Alat se sastoji iz dva kanala jednakog poprečnog preseka (10 mm x 10 mm) koja se seku pod uglom  $\Phi = 90^\circ$ . Geometrija ove alatke obezbeđuje deformaciju materijala prostim smicanjem pod idealnim uslovima bez trenja. Poprečni presek uzorka ostaje gotovo isti pre i posle svakog koraka procesa, tako da je moguće podvrgnuti jedan uzorak jednakokanalnoj ugaonoj presi nekoliko puta, u cilju dostizanja što višeg nivoa plastične deformacije. U konkretnom slučaju, uzorak hemijski čistog bakra je podvrgnut jednakokanalnoj ugaonoj presi osam puta, na sobnoj temperaturi (20 °C). Proces je vodio podeli prvobitno grubo zrnaste mikrostrukture u sistem ćelijskih blokova i dislokacijskih ćelija, i sa povećanjem istezanja materijala veličina ovih zrna se smanjuje. Za mikrostrukturna istraživanja dva uzorka su podvrgnuta deformaciji: Cu 1.1 P – deformacija transferzalno na površinu i Cu 1.2 V – deformacija longitudinalno na površinu.

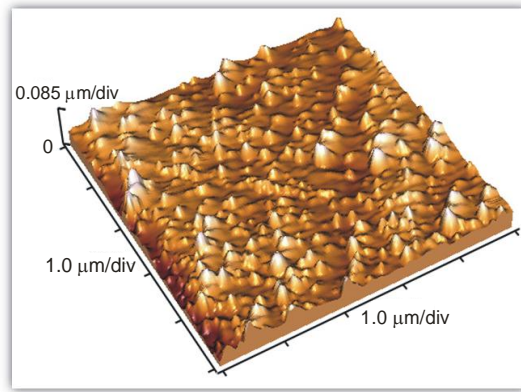


Slika 4.22: Dobijanje Cu 1.1 P – deformacije transverzalno na površinu (a) i Cu 1.2 V – deformacije longitudinalno na površinu (b)

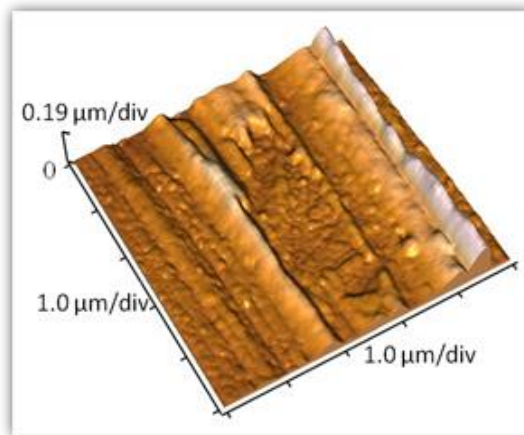
Uzorci su dobijeni u okviru saradnje sa Mašinskim fakultetom u Mariboru, Slovenija.

#### 4.3.2. AFM merenja

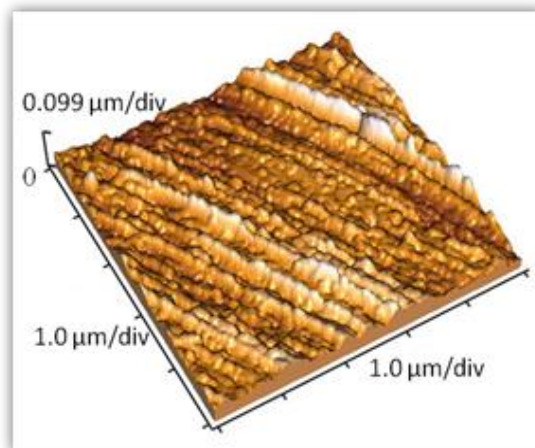
Površine uzoraka ispitivane su mikroskopijom atomske sile, u cilju određivanja strukture ćelijskog zida i grupisanja pojedinih komponenti. Na slici 4.23a prikazan je rezultat AFM merenja početnog, nedeformisanog uzorka bakra. Na slikama 4.23b i 4.23c prikazane su morfologije deformisanog uzorka u dva pravca, na slici 4.23b deformacije longitudinalno na površinu (uzorak 1.2 V), i na slici 4.23c deformacije transferzalno na površinu (uzorak 1.1 P).



(a)



(b)



(c)

Slika 4.23: AFM slike nedeformisanog bakra (a), Cu 1.2 V (b) i Cu 1.1 P (c) [94]

Na transferzalnoj površini se može uočiti više kontura, što bi verovatno odgovaralo nanokristalnim fazama. Na longitudinalnoj površini se uočava znatno manje faza, u poređenju sa transferzalnom površinom. Objašnjenje ovakvih slika površine uzoraka dobijamo analizom elipsometrijskih i Ramanovih merenja.

### 4.3.3. Elipsometrijska merenja

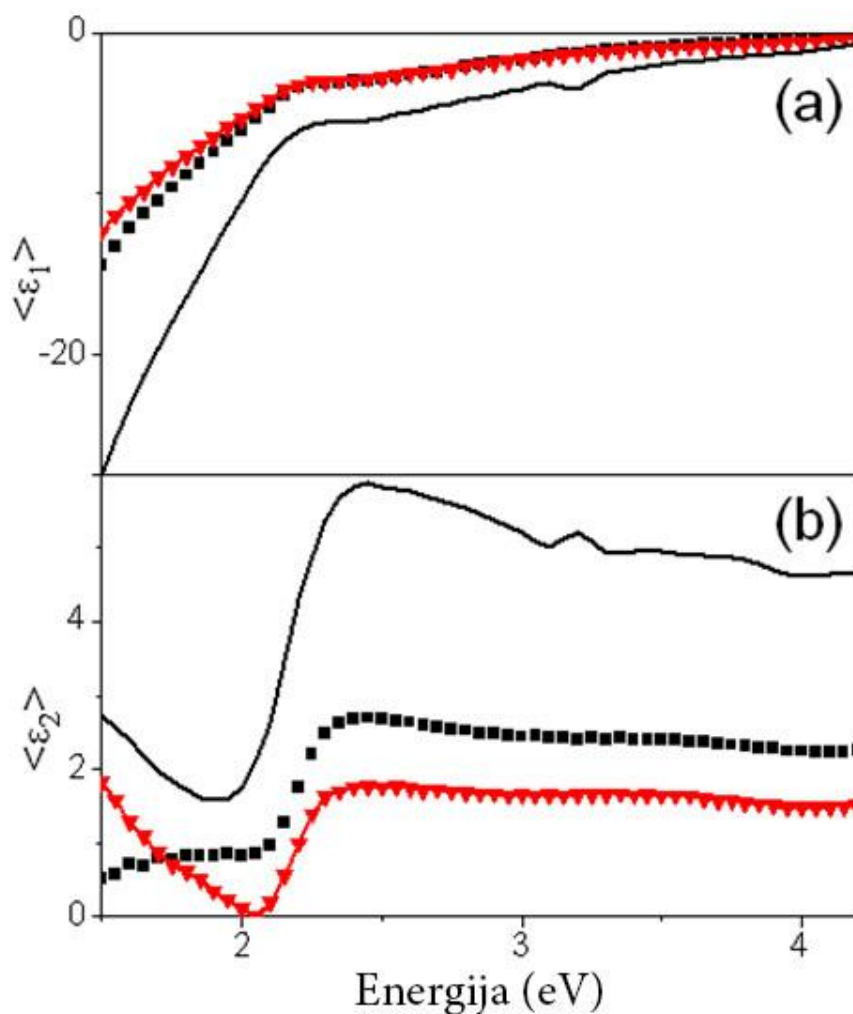
Spektroskopska elipsometrija je površinski osetljiva, nedestruktivna optička tehnika koja se koristi za karakterizaciju površinskih promena, optičkih konstanti kako balk tako i slojevitih materijala, debljine filmova i multislojnih struktura, kao i površinske hrapavosti, pobliže opisana u glavi 2.8. Meri se promena polarizacije svetlosti po refleksiji (alternativno transmisiji) od uzorka. Kao rezultat merenja dobijaju se dve veličine,  $\tan(\psi)$  i  $\cos(\Delta)$ .

Fitovanje modela rađeno je korišćenjem Levenberg – Marquardt – ovog algoritma, koji pruža rešenje minimizacije vrednosti funkcije [91,92]:

$$\chi^2 = \frac{1}{2N - P - 1} \sum_{i=1}^N \frac{(\langle \tan(\psi) \rangle_{exp} - \langle \tan(\psi) \rangle_{cal})^2}{\sigma_{1,i}^2} + \frac{(\langle \cos(\Delta) \rangle_{exp} - \langle \cos(\Delta) \rangle_{cal})^2}{\sigma_{2,i}^2} \quad (4.25)$$

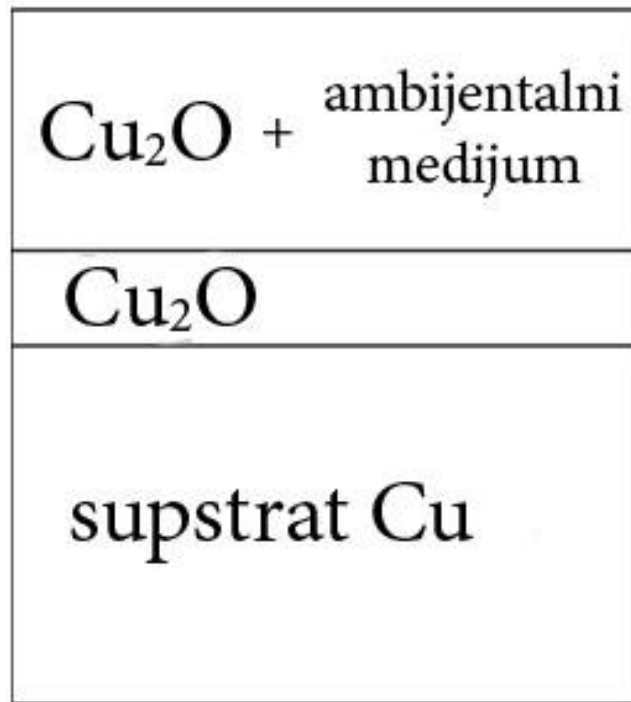
gde je  $N$  ukupan broj tačaka,  $P$  je broj fitovanih parametara,  $\langle \tan(\psi) \rangle_{exp}$ ,  $\langle \tan(\psi) \rangle_{cal}$  i  $\langle \cos(\Delta) \rangle_{exp}$ ,  $\langle \cos(\Delta) \rangle_{cal}$  predstavljaju eksperimentalne i izračunate vrednosti elipsometrijskih veličina  $\tan(\psi)$  i  $\cos(\Delta)$ .  $\sigma_i$  je greška svake merene veličine. Sva izračunavanja su urađena pomoću softvera Winelli\_II, verzija 2.0.0.0.





Slika 4.24: Realni (a) i imaginarni (b) deo pseudo – dielektrične funkcije uzorka 1.1. P (kvadratići), uzorka 1.2 V (trougličići) i balk bakra (puna linija) [94]

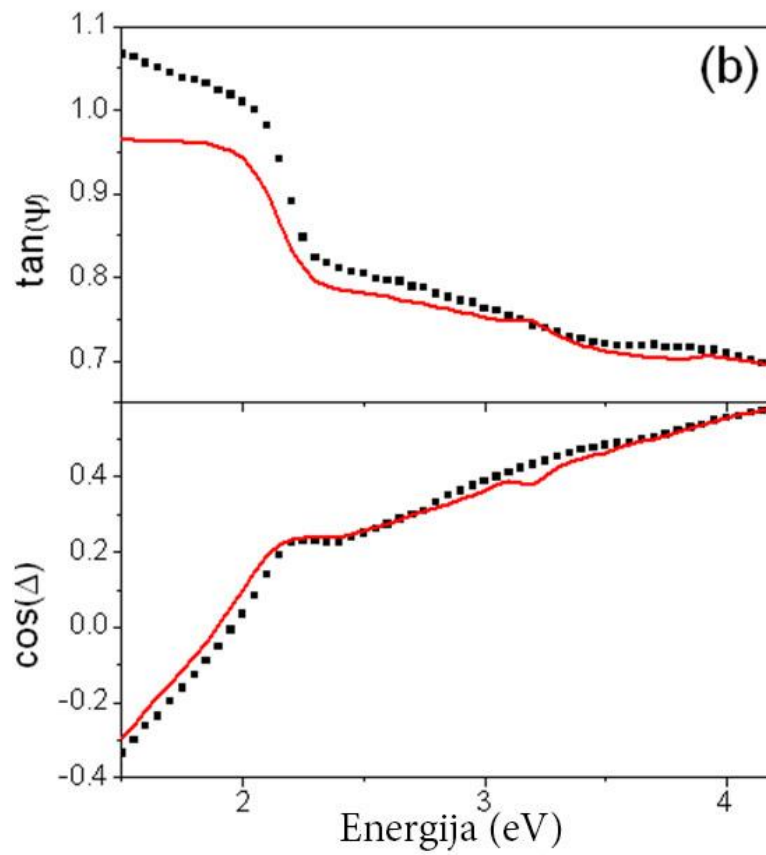
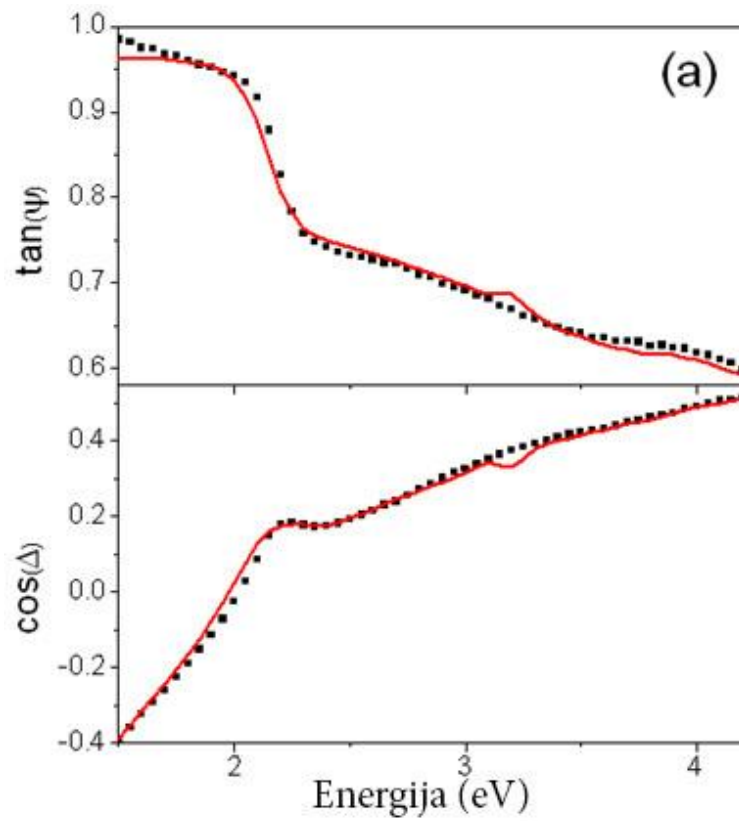
Kada je izložen kiseoniku, bakar spontano oksiduje u bakar (I) – oksid,  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Takođe se mora uzeti u obzir i uticaj površinskih neravnina, tj. hrapavost površine. Na slici 4.24 su prikazani realni i imaginarni deo pseudo – dielektrične funkcije kako balk bakra, tako i naših uzoraka, Cu 1.1 P i Cu 1.2 V. Stoga su spektri ( $\tan(\psi)$ ,  $\cos(\Delta)$ ) naša dva uzorka fitovani uz model dva filma: supstrat bakra, sloj formiranog bakar(I) –oksida i sloj površinskih neravnina, slika 4.25. Sloj površinskih neravnina sastavljen je od bakar(I) – oksida i ambijentalnog medijuma, tj. vazduha. Korišćenjem Bruggeman – ove aproksimacije efektivnog medijuma [92] izračunat je zapreminski udeo konstituenata.



Slika 4.25: Model dva filma korišćen za fitovanje uzoraka Cu 1.1 P i Cu 1.2 V [94]

Na slici 4.26a prikazani su eksperimentalni podaci i najbolji fit za uzorak Cu 1.1 P. Izračunata debljina Cu<sub>2</sub>O je ~ 1,5 nm, a sloj površinskih neravnina, sa 80% Cu<sub>2</sub>O i 20% vazduha je ~ 25,6 nm. Za energije iznad 2 eV dobio se bolji fit nego za energije ispod i oko te vrednosti. Ovo može značiti da je dielektrična funkcija supstrata uzorka različita od one za balk bakar, preuzete od Palik - a [93], i da se ove promene javljaju usled plastične deformacije uzorka.

Na slici 4.26b prikazani su eksperimentalni podaci i najbolji fit za uzorak Cu 1.2 V. Debljina Cu<sub>2</sub>O je ~ 1,7 nm, dok je debljina sloja površinskih neravnina, sa 81% oksida i 19% vazduha izračunata da je ~ 35 nm. Poredeći fitove analizirana 2 uzorka, vidi se da je model dva filma dao bolje rezultate u slučaju uzorka Cu 1.1 P u odnosu na uzorak Cu 1.2 V [94].



Slika 4.26: Eksperimentalni podaci (tačkice) i ufitovani podaci (puna linija) za uzorak Cu 1.1 P (a) i za uzorak Cu 1.2 V (b) [94]

#### 4.3.4. Ramanova spektroskopija

Za određivanje strukturnih karakteristika uzoraka plastično deformisanog bakra korišćena je i Ramanova spektroskopija, optička metoda pomoću koje se može naslutiti lokalno okruženje faza.

Pri analizi Ramanovih spektara mora se uzeti u obzir analiza faktora grupe. Čist bakar, u principu, kristališe u površinski centriranu kubnu strukturu  $O_h$  grupe simetrije, tako da Ramanovi modovi prvog reda nisu aktivni. Međutim, plastična deformacija i prodiranje kiseonika u uzorak dovode do snižavanja simetrije i pojave Raman aktivnih modova. Analiza faktora grupe daje [95]:

$$Cu(C_i): \Gamma = 3A_u + 3B_u \quad (4.26)$$

$$O(C_2): \Gamma = A_g + 2B_g + A_u + 2B_u \quad (4.27)$$

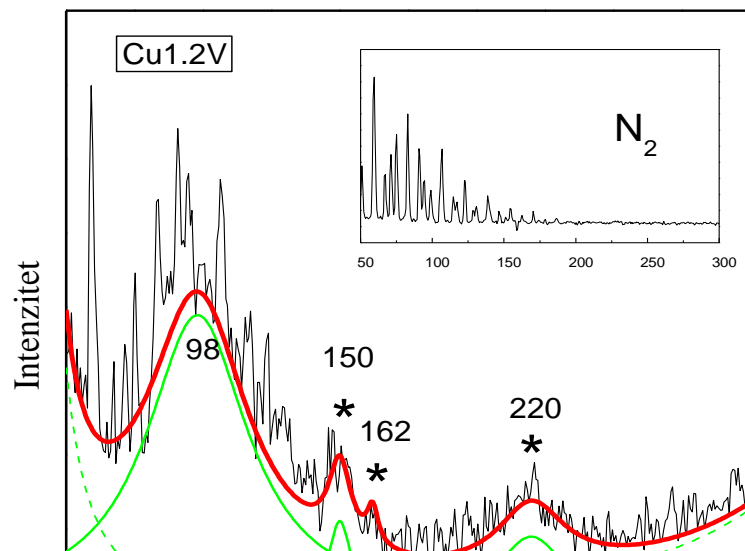
$$\Gamma_{CuO} = A_g + 2B_g + 4A_u + 5B_u \quad (4.28)$$

Od ovih modova, 1  $A_u(T_y)$  i 2  $B_u(T_x, T_z)$  su akustični. Aktivnosti preostalih optičkih modova su:

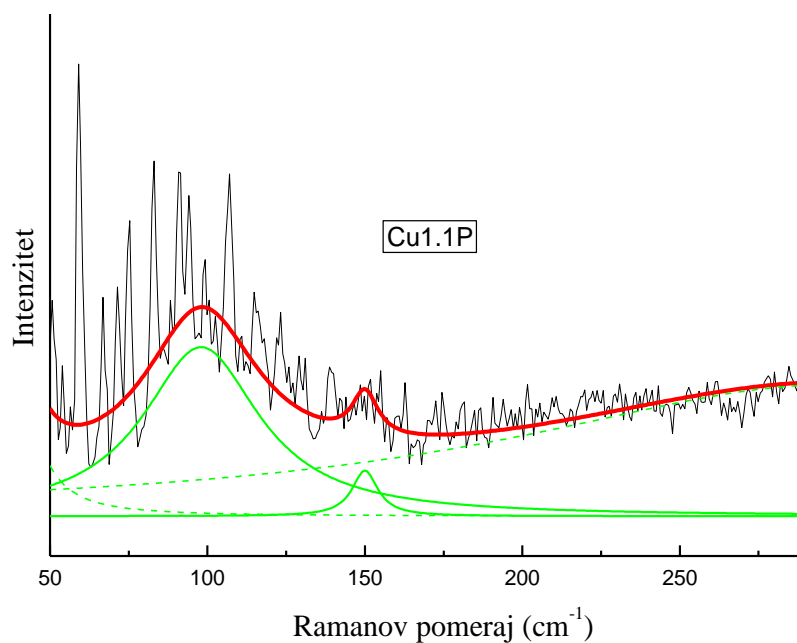
$$\Gamma_{CuO}^{vib} = A_g(R) + 2B_g(R) + 3A_u(IC) + 3B_u(IC) \quad (4.29)$$

Dakle, u spektrima CuO očekujemo pojavu tri Ramanova ( $A_g, B_g$ ) i šest infracrvenih ( $A_u, B_u$ ) modova.

Na slikama 4.27 i 4.28 prikazani su Ramanovi spektri uzoraka Cu 1.2 V i Cu 1.1 P. Pored veoma uskih linija (širine oko  $2 \text{ cm}^{-1}$ ), na spektrima se uočavaju dva tipa linija: uske, širine oko  $7 \text{ cm}^{-1}$ , i široke, širine oko  $40 \text{ cm}^{-1}$ . Veoma uske linije se javljaju pri talasnim brojevima do  $120 \text{ cm}^{-1}$ , i da bi se objasnila njihova priroda, na slicu 4.26 je ubačen spektar azota. Jasno se vidi da se pozicije ovih linija poklapaju sa pozicijama linija azota, pa smo zaključili da su te linije parazitne. Dalje, uske linije su dobro definisane, a za analizu širokih linija korišćena je metoda dekonvolucije, uz pretpostavku da su sve linije Lorentz – ovog tipa [96]. Oblik linija dobijen ovim putem je takođe prikazan na slikama 4.26 i 4.27. Isprekidane linije odgovaraju Rejljevom rasejanju i luminescenciji [97]. Lepo razdvojeni pikovi se pojavljuju na oko  $98, 150, 162$  i  $220 \text{ cm}^{-1}$  za uzorak Cu 1.2 V (slika 4.26), i na  $98$  i  $150 \text{ cm}^{-1}$  za uzorak Cu 1.1 P (slika 4.27). Razlike u spektrima potiču od različitih deformacija.



Slika 4.26: Ramanov spekter uzorka Cu 1.2 V. Ubačena slika: Ramanov spekter N<sub>2</sub> [94]



Slika 4.27: Ramanov spekter uzorka Cu 1.1 P [94]

Uske linije, označene zvezdicama na slici 4.26, potiču od kristalnih faza Cu i CuO. Pojava CuO modova je, kao što je već rečeno, posledica prodiranja kiseonika u uzorak. Registrovane linije potiču od Cu – Cu i Cu – O [95]. Široka linija na  $98\text{ cm}^{-1}$  je posledica amornog stanja, tj. potiče od CuO koji je usled deformacije postao amorfan. U ovom opsegu, gustina fononskih stanja CuO je velika [95], pa linija nije više uska.

Mod na  $220\text{ cm}^{-1}$  je posledica multifononskih procesa. Odsustvo ovih struktura u spektru Cu 1.1 P ukazuje na uticaj tretiranja materijala na strukture Cu i CuO. Postojanje dva tipa linija ukazuje da su nanokristalne faze Cu i CuO okružene u sve tri dimenzije amornim fazama, što znači da plastična deformacija uzorka nije dovela do potpune amorfizacije kristalnog bakra [94].

## 5. Zaključak

Ova teza je nastala kao rezultat izučavanja optičkih osobina tri različita nanosistema: plastično deformisanog bakra, tankih filmova CdS i heterostruktura CdTe/ZnTe. Ovde su dati najznačajniji naučni doprinosi ove teze.

### Heterostrukture CdTe/ZnTe

- Izučavane su optičke osobine 2 uzorka, sa 3 i 12 monosloja CdTe smeštenih u ZnTe, nastalih epitaksijom molekuskog snopa. Fotoluminescentna merenja su nam dala uvid u elektronsku strukturu naših uzoraka. Dva pika koja se javljaju pri pobudi Ar – laserom povezana su sa postojanjem kvantnih tačaka. Visokoenergijski pik  $E_1$  povezan je sa zabranjenom zonom ZnTe barijere, a niskoenergijski pik  $E_2$  sa rekombinacijom ekelektron – šupljina u kvantnim tačkama CdTe/ZnTe.
- Korišćenjem aproksimacije efektivne mase, izračunat je dijametar kvantnih tačaka CdTe kod uzorka sa 3 monosloja CdTe. Za energiju prelaza od 1,84 eV ( $E_2$  na 300 K), izračunati dijametar je 4,3 nm, što je znatno manje od Bohr – ovog radijusa ekscitona CdTe koji iznosi 10 nm. Kod uzorka sa 12 monoslojeva CdTe korišćen je model jezgro/ljuska, gde je pretpostavljena gradijentna struktura kvantnih tačaka. Za izmerene vrednosti  $E_2$ , izračunati dijametar jezgra je 1,55 nm dok je dijametar spoljašnje ljuske 6,48 nm.
- Pri analizi refleksionih IC spektara korišćen je numerički model za određivanje koeficijenata refleksivnosti kompleksnih sistema koji uključuju filmove, baferske slojeve i supstrat. Poslednji sloj shvaćen je kao smeša sfernih inkluzija CdTe u ZnTe i njegova dielektrična funkcija fitovana je uz pomoć Maxwell – Garnett – ove teorije efektivnog medijuma. Iako uzorci imaju bafer sloj CdTe, istog materijala kao kvantne tačke, model se pokazao dovoljno osetljivim da registruje efekat kvantnih tačaka. Registrovan zapreminski udeo kvantnih tačaka u uzorku sa 3 MS CdTe je 0,01, dok je taj udeo u uzorku sa 12 MS CdTe 0,04.
- Ramanovom spektroskopijom registrovan je površinski optički fonon kod uzorka sa 3 MS CdTe na  $201\text{ cm}^{-1}$ , koji je niskog intenziteta i izdvaja se na

spektru na  $T > 200$  K. Teorija efektivnog medijuma predviđa je pojavu ovih modova u nanokristalima. U našem slučaju, pozicija maksimuma površinskog optičkog fonona direktno prati promenu faktora ispunjenosti  $f$ , i dobijeno je da je faktor ispunjenosti 0,273.

- Registrovani su multifononski procesi koji zavise od temperature i energije pobuđivanja. Kad energija upadnog fotona dostigne energiju  $E_1$ , Ramanova linija postaje rezonantno pojačana.

### Tanki filmovi CdS

- Izučavane su optičke osobine tankih filmova CdS debljina 1,6  $\mu\text{m}$ , 1,8  $\mu\text{m}$ , 2,0  $\mu\text{m}$  i 2,2  $\mu\text{m}$  dobijenih termalnim naparavanjem. Topologija uzoraka ispitivana je mikroskopijom atomske sile. Utvrđeno je da su sve površine relativno glatke i uniformne, da imaju dobro definisana zrna reda veličine nanometra, kao i male vrednosti hrapavosti koje se kreću od 3,84 nm do 5,84 nm.
- Na Ramanovim spektrima naših uzoraka uočavaju se modovi karakteristični za vurticnu strukturu, ali i crveni pomak LO fonona sa 305  $\text{cm}^{-1}$  na 279  $\text{cm}^{-1}$ , kao i sa 611  $\text{cm}^{-1}$  na 594  $\text{cm}^{-1}$ . Ovaj pomak LO fonona pripisuje se efektu površinskog optičkog fonona. Prikazan je uticaj promene zapreminskog udela i faktora prigušenja na položaj i oblik ovog moda. Pokazano je da pozicija maksimuma SOP moda direktno prati promenu zapreminskog udela, dok promena faktora prigušenja ima manji značaj. Zapreminski udeli dobijeni kao najbolji fit za uzorke debljine 1,6  $\mu\text{m}$ , 1,8  $\mu\text{m}$ , 2,0  $\mu\text{m}$  i 2,2  $\mu\text{m}$  iznose 0,75, 0,73, 0,71 i 0,71 respektivno.
- Infracrveni spektri su analizirani pomoću numeričkog modela za određivanje koeficijenata reflektivnosti složenih sistema koji uključuju supstrat i film. Dielektrična funkcija tankog filma CdS fitovana je kao smeša homogenih sfernih inkluzija CdS u vazduhu korišćenjem Maxwell – Garnett – ove formule. Za vrednosti zapreminskih udela  $f$  korišćene su vrednosti dobijene analizom Ramanovih spektara. I na IC spektrima se uočavaju modovi karakteristični za balk kristal, osim u slučaju moda na 305  $\text{cm}^{-1}$  gde je uočen pomak sa 305  $\text{cm}^{-1}$  na 297  $\text{cm}^{-1}$ , što pripisujemo površinskom optičkom fononu.



## Plastično deformisani bakar

- Izučavane su optičke osobine 2 uzorka plastično deformisanog bakra: Cu 1.1 P – deformacija transferzalno na površinu, i Cu 1.2 V – deformacija longitudinalno na površinu. Površina uzoraka ispitivana je mikroskopijom atomske sile, u cilju određivanja strukture ćelijskog zida i grupisanja pojedinih komponenti. Na longitudinalnoj površini je uočeno znatno manje faza u poređenju sa transferzalnom površinom.
- Za obradu rezultata elipsometrijskih merenja korišćen je model dva filma: supstrat bakra, sloj formiranog bakar (I) – oksida i sloj površinskih neravnina. Određena je debljina ovih slojeva. Poslednji sloj sastavljen je od bakar (I) – oksida i vazduha, i korišćenjem Bruggeman – ove aproksimacije određen je zapreminski udeo konstituenta.
- Na Ramanovim spektrima naših uzoraka uočavaju se dva tipa linija: uske, širine oko  $7\text{ cm}^{-1}$ , i široke, širine oko  $40\text{ cm}^{-1}$ . Uske linije potiču od kristalnih faza Cu i CuO. Pojava CuO modova je posledica prodiranja kiseonika u uzorak. Široka linija na  $98\text{ cm}^{-1}$  je posledica amornog stanja, tj. potiče od CuO koji je usled deformacije postao amorfan. Postojanje dva tipa linija ukazuje da su nanokristalne faze Cu i CuO okružene u sve tri dimenzije amornim fazama, što znači da plastična deformacija uzoraka nije dovela do potpune amorfizacije kristalnog bakra.

## 6. Reference

- [1] C. S. Kim, M. Kim, S. Lee, J. K. Furdyna, M. Dobrovolska, H. Rho, L. M. Smith, H. E. Jackson, E. M. James, Y. Xin, N. D. Browning, *Phys. Rev. Lett.* 85, (2000) 1124.
- [2] H. Merchand, P. Desuardins, S. Guillon, H. Paultre, R. Mascut, *Appl. Phys. Lett.* 71 (1997) 527.
- [3] V. Ustinov, E. R. Weber, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 362.
- [4] H. Li, J. Wu, B. Xu, J. Liang, Z. Wang, *Appl. Phys. Lett.* 72 (1998) 2123.
- [5] L. Chu, M. Arzberger, A. Zrenner, G. Bohm, G. Absreiter, *Appl. Phys. Lett.* 75 (1999) 2247.
- [6] D. Leonard, M. Krishnamurthy, C. M. Reaves, S. P. Denbaars, P. M. Petroff, *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993) 3203.
- [7] A. Ponchet, A. Le Corre, H. L'Haridon, B. Lambert, S. Lalaun, *Appl. Phys. Lett.* 67 (1995) 1850.
- [8] T. L. Chu, S. S. Chu, J. Britt, C. Ferekids, C. Wang, C. Q. Wu, H. S. Ullah, *IEEE Electron. Dev. Lett.* EDL – 13 (1992) 303.
- [9] M. A. Mahdi, S. J. Kasem, J. J. Jassen, A. A. Swadi, J. Al – Ani, *Int. J. Nanoelectronics Matter.* 2 (2009) 163.
- [10] D. S. Chuu, C. M. Dai, W. F. Hsieh, C. T. Tsai, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 12
- [11] G. Jaeckel, *Z. Tech. Phys.* 6 (1926) 301.
- [12] C. R. Berry, *Phys. Rev.* 153 (1967) 989.
- [13] C. R. Berry, *Phys. Rev.* 161 (1967) 948.
- [14] E. J. Meehan, J. K. Miller, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1523.
- [15] J. R. Arthur, *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 4032.
- [16] A. Y. Cho, *J. Vac. Sci. Technol.* 8(5) (1971) S31.
- [17] R. Dingle, W. Weigmann, C. H. Henry, *Phys. Rev. Lett.* 33 (14) (1974) 827.
- [18] A. I. Ekimov, A. A. Onushchenko, *J. Exp. Teor. Phys. Lett.* 34 (1981) 345.

- [19] L. E. Brus, J. Chem. Phys. 79 (1983) 5566, *ibid* 80 (1984) 4403.
- [20] L. E. Brus, J. Chem. Phys. 80 (1984) 4403.
- [21] M. A. Reed, J. N. Randsll, R. J. Aggarwal, R. J. Matyi, T. M. Moore, A. E. Wetsel, Phys. Rev. Lett. 60 (6) (1988) 535.
- [22] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics / Eight Edition*, John Willey & Sons, New Caledonia (2005).
- [23] C. Delerue, M. Lannoo, *Nanostructures: Theory and Modelling, NanoScience and Technology*, Springer – Verlag, Berlin (2004).
- [24] B. H. Bransden, C. J. Joachain, *Quantum Mechanics / Second Edition*, Pearson Education Limited, Essex (2000).
- [25] O. Madelung, *Crystal and Solid State Physics*, Springer – Verlag, Berlin (1982).
- [26] G. Allan, C. Delerue, Phys. Rev. B 70 (2004) 245321.
- [27] Y. M. Niguét, C. Delerue, M. Lannoo, G. Allan, Phys. Rev. B 64 (2001) 113305.
- [28] G. Allan, Y. M. Niguét, C. Delerue, Appl. Phys. Lett. 77 (2000) 639.
- [29] M. Lannoo, C. Delerue, G. Allan, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 4315.
- [30] J. M. An, A. Franceschetti, S. V. Dudiy, A. Zunger, Nano Lett. 6 (2006) 2728.
- [31] A. Franceschetti, A. Williamson, A. Zunger, J. Phys. Chem. B 104 (2000) 3398.
- [32] L. W. Wang, A. Zunger, Phys. Rev. B 53 (1996) 9579.
- [33] S. V. Kilina, C. F. Craig, D. S. Kilin, O. V. Prezhdo, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 0669052.
- [34] Chung, Kenneth, *Tiny is Beautiful: Translating Nano into Practical*, The New York Times (2005).
- [35] P. Zrazhevskiy, X. Gao, Nanotoday vol. 4 issue 5 (2009) 414.
- [36] A. J. Nozik, Physica E 14 (2002) 115.
- [37] Landolt – Börnstein, New Series, Group III, Vol. 17 B, 22, 41 B (Ed. U. Rössler), Springer, Heidelberg (1999).

- [38] N. Habbache, N. Alane, S. Djerad, L. Tifouti, *Chemical Engineering Journal*, 152 (2009) 503.
- [39] G. Karim – Nezhad, R. Jafarloo, P. Seyed Dorraji, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 5721.
- [40] W. F. Smith, J. Hashemi, *Foundations of Materials Science and Engineering* (2003).
- [41] Chambers, William, Chambers, Robert, *Chambers`s Information for the People* (5th ed.) (1884).
- [42] G. L. Trigg, E. H. Immergut, *Encyclopedia of Applied Physics 4: Combustion to Diaagnetism*, VCH Publishers (1992) 267.
- [43] A. Y. Cho, J. R. Arthur, Molecular Beam Epitaxy; *Prog. Solid State Chem.* 10 (1975) 157.
- [44] K. L. Chopra, I. Kaur, *Thin Films Device Applications*, Plenum Press New York (1983) 14.
- [45] R. V. Stuart, Vacuum Technolodgy, Thin Films and Sputtering, Academic Press London (1983) 65.
- [46] V. M. Segal, V. I. Reznikov, A. E. Drobyshevskiy, V. I. Kopylov, *Russian Metallurgy*, Vol. 1 (1981) 99.
- [47] S. Ferrase, V. M. Segal, T. Hartwig, R. E. Goforth, "Microstructure and Properties of Copper and Alluminum Alloy 3003 Worked by Equal Channel Angular Extrusion", *Metallurgical and Material Transactions A*, Vol. 28A (1997).
- [48] Z. V. Popović, A. Cantaero, J. Kamacho, *Journal of App. Phys.* 83(2000) 5.
- [49] N. Romčević, A. Milutinović, R. Kostić, M. Romčević, B. Hadžić, G. Karczewski, R. R. Galazka, XXXVI International School on the Physics of Semiconducting Compounds, TuP14 111 Jaszowiec 2007.
- [50] Branka Hadžić, PhD Thesis, Belgrade 2009.
- [51] D. K. Cheng, *Field and Wave Electromagnetics*, Second Edition, Addison – Wesley Pub. Co., reading (1989).

- [52] E. M. Purcell, *Electricity and Magnetism*, Second Edition, Education Development Center, Inc., Massachusetts (1985).
- [53] H. A. Lorentz, *Ueber die Beziehung zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes und der Körperdichte*, *Annalen der Physik*, Vol. 245, No. 4 (1880) 641.
- [54] L. Lorentz, *Ueber die Refraktionsconstante*, *Annalen der Physik*, Vol. 247, No. 9 (1880) 70.
- [55] J. C. Maxwell Garnett, *Colours in Metal Glasses and in Metallic Films*, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character*, Vol. 203, (1904), 385 – 420, doi: 10.1098/rsta.1904.0024
- [56] D. A. G. Bruggeman, *Berechnung verschiedener physikalischer Konstanten von heterogenen Substanzen. I. Dielektrizitätskonstanten und Leitfähigkeiten der Mischkörper aus isotropen Substanzen*, *Annalen der Physik*, Vol. 416, No. 7 (1935) 636 – 664, doi: 10.1002/andp.19354160802
- [57] S. L. Shang, Y. T. Hou, M. Y. Shen, J. Li, S. X. Yuan, *Phys. Rev. B*, 47 (19) (1993) 12937.
- [58] T. A. Nguyen, S. Mackowski, H. E. Jackson et al, *Phys. Rev B*, 70 (12) (2004) Article ID 125306.
- [59] T. A. Nguyen, *Investigation of electronic structure and optical properties of 2 -6 self – assembled quantum dots*, M. S. Thesis, University of Cincinnati, Cincinnati, Ohio, USA (2006).
- [60] M. Gilic, N. Romcevic, M. Romcevic, D. Stojanovic, R. Kostic, J. Trajic, W. D. Dobrowolski, G. Karczewski, R. Galazka, *Journal of Alloys and Compounds*, 579 (2013) 330.
- [61] N. Romcevic, M. Romcevic, R. Kostic, D. Stojanovic, A. Milutinovic, J. Trajic, G. Karczewski, R. Galazka, *International Journal of Photoenergy* (2009) <http://dx.doi.org/10.1155/2009/358790>
- [62] S. Mackowski, G. Karczewski, T. Wojtowicz, J. Kossut, S. Kret, A. Szczepanska, P. Dluzewski, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3884.

- [63] F. Gervais, in: K. Burton (Ed.), *Infrared and Millimetre Waves*, vol. 8, Acad. Press, New York (1988)
- [64] J. Trajic, N. Romcevic, M. Romcevic, V. N. Nikiforov, *Mater. Res. Bull.* 42 (2007) 2192.
- [65] A. Sihvola, *Electromagnetic Mixing Formulae and Application*, IEE Electromagnetic Waves Series, vol. 47, Institution of Electrical Engineers (1999).
- [66] V. S. Bagaev, L. K. Vodop'yanov, V. S. Vinogradov, V. V. Zaitsev, S. P. Kozyrev, N. N. Mel'nik, E. E. Onishchenko, G. Karczewski, *Phys. Solid State* 46 (2004) 173.
- [67] T. Fromherz, F. Hauzenberger, W. Faschinger, M. Helm, P. Juza, H. Sitter, G. Bauer, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 1998.
- [68] L. K. Vodop'yanov, V. S. Vinogradov, N. N. Mel'nik, G. Karczewski, *JETP Lett.* 77 (2003) 143.
- [69] N. Vagelatos, D. Wehe, J. S. King, *J. Chem. Phys.* 60 (1974) 3613.
- [70] M. Rowe, R. M. Nicklow, D. L. Price, K. Zanio, *Phys. Rev. B* 10 (1974) 671.
- [71] D. J. Olego, P. M. Racciah, J. P. Faurie, *Phys. Rev.* 33 (1986) 3819.
- [72] N. Romcevic, M. Romcevic, R. Kostic et al., *Journal of Alloys and Compounds*, 481 (2009) 6.
- [73] G. Irmer, *J. Raman Spectrosc.* 38 (2007) 978.
- [74] R. Fuchs, K. L. Kliewer, *J. Opt. Soc. Am.* 58 (1968) 319.
- [75] J.G. V'azquez, A. Zehe, O. Zelaya, *Cryst. Res Technol.* 34 (1999) 949 . 77] A. I. Oliva, O. Solis-Canto, R. Castro-Rodr'iguez, P. Quintana, *Thin Solid Films* 391 (2001) 28.
- [76] M. Gilic, J. Trajic, N. Romcevic, M. Romcevic, D. V. Timotijevic, G. Stanisic, I. S. Yahia, *Optical Materials* 35 (2013) 1112.
- [77] B. Tell B, T.C. Damen, S.P.S. Porto, *Phys. Rev.* 144 (1966) 2.
- [78] M. A. Nusimovici, M. Balkanski, *Phys. Rev. B* 1 (1970) 595.
- [79] M. A. Nusimovici, J.L. Birman, *Phys. Rev.* 156 (1967) 925.

- [80] R. Marshal, S.S. Mitra, *Phys. Rev.* 134 (1964) A1019.
- [81] D. S. Chuu, C.M. Dai, W.F. Hsieh, C.T. Tsai, *J. Appl. Phys.* 69 (1991) 12.
- [82] J.F. Scott, T.C. Damem, *Opt. Commun.* 5 (1972) 410.
- [83] J. Nanda, *Chem. Phys.* 79 (1983) 1086.
- [84] B.F. Variano, N.E. Schlotter, D.M. Hwang, C.J. Sandroff, *J. Chem. Phys.* 88 (1988) 2848.
- [85] A.V. Baranov, Y.S. Bobovich, N.I. Grebenschikova, V.I. Petrov, M.Y. Tsenter, *Opt. Spectrosc.* 60 (1986) 685.
- [86] H. Jerominek, M. Pigeon, S. Patela, Z. Jakubczk, C. Delisle, R.J. Tremblay, *Appl. Phys.* 63 (1988) 957.
- [87] E. F. Hilinski, P. A. Lucas, *J. Chem. Phys.* 89 (1988) 3435.
- [88] K. Karkkainen, A. Saviola, K. Nikoskinen, *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* 39 (5) (2001) 1013.
- [89] H. Idink, V. Srikanth, W.B. White, E.C. Subbarao, *J. Appl. Phys.* 76 (1994) 1819.
- [90] Yu. M. Azhniuk, Yu. Hutyach, V. V. Lopushanski, A. G. Milekhin, A. V. Gomonnai, *Phys. Stat. Sol. C*, 6 (2009) 2039.
- [91] M. Losurdo, *Thin Solid Films*, 301 (2004) 455.
- [92] R. M. A. Azzam, N. N. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*, North – Holland, Amsterdam (1997).
- [93] E. D. Palik, *Handbook of Optical Constants of Solids*, Academic Press, USA (1985).
- [94] R. Rudolf, M. Gilić, M. Romčević, I. Anžel, *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 5(9) (2011) 932.
- [95] G. Kliche, Z. V. Popovic, *Phys. Rev. B*, 42 (1990) 1060.
- [96] Z. Ž. Lazarević, R. Kostić, M. J. Romčević, J. Trajić, B. Hadžić, D. Stojanović, N. Ž. Romčević, *Optoelectron. Adv. Mater. – Rapid Commun.* 5(2) (2011) 150.

[97] B. N. Henry, in: J. R. During (Ed.), *Raman Spectroscopy: Sixty Years On*, Vol. 10, Elsevier, Amsterdam (2008).



## **Biografija autora:**

Martina D. Gilić rođena je 22.07.1983. godine u Beogradu, gde je završila osnovnu školu i gimnaziju. Diplomirala je na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu aprila 2008. godine sa srednjom ocenom 9,1 i stekla zvanje diplomiranog fizikohemičara.

Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je oktobra 2008. godine.

Od septembra 2008. godine do danas zaposlena je u Institutu za fiziku u Beogradu i ima zvanje istraživač – saradnik. Njen naučni rad se odvija na projektu pod naslovom „Optoelektronski nanodimenzioni sistemi – put ka primeni“ (br. projekta III45003), koga finansira Ministarstvo za prosvetu, nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije u okviru integralnih interdisciplinarnih istraživanja.

Martina D. Gilić objavila je sedam naučnih radova u časopisima međunarodnog značaja.

## Izjava o autorstvu

Potpisana Martina D. Gilić

broj indeksa 305/08

### Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

Optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe

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

U Beogradu, 14.05.2014.

**Potpis doktoranda**

Martina D. Gilić

## Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora Martina Gilić

Broj indeksa 305/08

Studijski program Doktorskse studije

Naslov rada Optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe

Mentor dr Jelena Radić - Perić i dr Nebojša Romčević

Potpisana Martina Gilić

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu, 14.05.2014.

Martina Gilić

## Izjava o korišćenju

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

Optičke osobine nanodimenzionih sistema formiranih u plastično deformisanom bakru, tankim filmovima CdS i heterostrukturama CdTe/ZnTe

koja je moje autorsko delo.

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

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

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

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci).

**Potpis doktoranda**

U Beogradu, 14.05.2014.

Sumit Kapur