

UNIVERZITET U BEOGRADU  
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mila R. Vranješ

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA  
NANOČESTICA TITAN(IV) OKSIDA  
DOPIRANIH JONIMA  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  I  
 $\text{Cu}^{2+}$**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE  
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mila R. Vranješ

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION  
OF Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> AND Cu<sup>2+</sup> DOPED  
TITANIUM(IV) OXIDE NANOPARTICLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

***Mentori:***

**dr Ljilana Damjanović**

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

**dr Zoran Šaponjić**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”,  
Univerziteta u Beogradu

***Članovi komisije:***

---

**dr Ljilana Damjanović**

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Zoran Šaponjić**

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Nikola Cvjetićanin**

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,  
Univerziteta u Beogradu

---

**dr Jadranka Kuljanin-Jakovljević**

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”,  
Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

---

*Iskreno se zahvaljujem*

*mentoru dr Zoranu Šaponjiću na beskrajnom strpljenju, nesebičnoj pomoći i podršci, bez čijeg vođstva izrada ove doktorske disertacije ne bi bila moguća,*

*dr Jadranki-Kuljanin Jakovljević na bezuslovnoj podršci i pomoći, savetima i velikom razumevanju tokom izrade ove doktorske disertacije,*

*dr Ljiljani Damjanović vanrednom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na velikoj posvećenosti i korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije,*

*dr Nikoli Cvjetićaninu redovnom profesoru Fakulteta za fizičku hemiju na korisnim savetima i sugestijama tokom finalizacije doktorske disertacije.*

*Doktorska disertacija je urađena u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku u okviru projekata pod rukovodstvom dr Zorana Šaponjića i dr Jovana Nedeljkovića, kome se ovom prilikom srdačno zahvaljujem.*

*Posebnu zahvalnost dugujem svojim prijateljima dr Mariji Radoičić i Ivani Vukoje koje su olakšale izradu ove doktorske disertacije na mnogo načina.*

*Najveću zahvalnost dugujem svojoj porodici, roditeljima Radovanu i Nadi i sestri Borjani koji su mi najveća podrška u životu. Njima posvećujem ovu doktorsku disertaciju.*

---

---

# Sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida dopiranih jonima $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$

## *Rezime*

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije obuhvata sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitih oblika i veličina dopiranih jonima retkih zemalja ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ ) i prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ) novom metodom, kao i njihovu strukturnu, optičku i magnetnu karakterizaciju.

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  su sintetisane hidrotermalnom metodom uz upotrebu disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanta kao prekursora. Primajući hidrotermalnu transformaciju nanotuba u prisustvu jona dopanta za sintezu dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  izbegavaju se problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se, poznato je, javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi, čime se utiče na efikasnost čitavog procesa. Generalno, sinteza dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  koje predstavljaju predmet istraživanja ove doktorske disertacije se odvijala u dva koraka. Naime, prvi korak predstavljala je sinteza prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha  $\text{TiO}_2$ . Praćen je uticaj promene uslova u kojima se odvija hidrotermalni postupak, kao i postsintetskog tretmana, na oblik, veličinu i kristalnu strukturu rezultujućih nanotuba. Drugi korak u postupku sinteze predstavljala je hidrotermalna transformacija sintetisanih nanotuba u prisustvu jona dopanta, u krajnji produkt tj. dopirane nanočestice  $\text{TiO}_2$ . Primena ove metode omogućava sintezu nanočestica različitih veličina i oblika jednostavnom optimizacijom početnih uslova sinteze (promenom početne koncentracije nanotuba Ti(IV) oksida, pH vrednosti sredine, vremena trajanja hidrotermalnog tretmana i temperature).

Rad se tematski može podeliti u dve celine:

1. Sinteza i karakterizacija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima retkih zemalja ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ );
  2. Sinteza i karakterizacija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ).
-

---

Prvi deo teze odnosi se na ispitivanje strukturnih i optičkih svojstava nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima retkih zemalja (Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>) sintetisanih hidrotermalnom metodom uz upotrebu disperzije nanotuba Ti(IV) oksida i različitih koncentracija jona dopanta kao prekursora, pri različitim pH vrednostima sredine (pH=3 i pH=5). Oblik i veličina rezultujućih nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> kao i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> ispitivani su primenom transmisiona elektronske mikroskopije. Ovom metodom je utvrđeno da promena početnih uslova sinteze, konkretno pH sredine, uzrokuje i promene oblika sintetisanih nanočestica. Naime, nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Eu<sup>3+</sup> kao i nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Sm<sup>3+</sup> koje su sintetisane na pH=3, su nesferične, u obliku zasečene bipiramide, dok povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na pH=5 za posledicu ima formiranja elipsoidnih nanočestica znatno većih dimenzija nezavisno od toga da li su dopanti joni Eu<sup>3+</sup> ili Sm<sup>3+</sup>. Ispitivanjem kristalne strukture rendgenostrukturnom analizom utvrđeno je da svi uzorci nanočestica nezavisno od vrste i koncentracije dopanta, poseduju anatas kristalnu formu. Merenjem fotoluminescencije nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> sintetisanih i na pH=3 i na pH=5, utvrđeno je da se emisija ovih čestica sastoji od karakterističnih prelaza sa nivoa <sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>J</sub> (J=1-4) ugrađenih jona Eu<sup>3+</sup>. Ispitivan je uticaj postsintetskog tretmana ovih čestica, njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta, na emisione spektre. Merenjem fotoluminescencije nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> sintetisanih na pH=3 i pH=5, uočena je karakteristična narandžasto-crvena emisija koja je posledica f-f prelaza <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub>→<sup>6</sup>H<sub>J</sub> (J=5/2, 7/2 i 9/2) ugrađenih jona Sm<sup>3+</sup>. Ispitivan je uticaj postsintetskog tretmana nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup>, njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta na emisione spektre. Ispitivanja fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>, sintetisanih hidrotermalnom metodom, su pokazala da efikasnost senzibilizacije jona dopanta predstavlja složenu zavisnost kako oblika i veličine čestica, tako i spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO<sub>2</sub> matrice.

U drugom delu teze predstavljeni su rezultati ispitivanja strukturnih, optičkih i magnetnih karakteristika nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima prelaznih metala (Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>) sintetisanih hidrotermalnom metodom, takođe koristeći disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu različitih koncentracija jona dopanta i na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5), kao prekursora. Ispitivanjem oblika i dimenzija uzoraka

---

---

transmissionom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$  ili jona  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{pH}=3$  rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  relativno uniformnih dimenzija ( $d \sim 20$  nm) ili nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  prosečne dimenzije  $d \sim 15$  nm. Takođe, utvrđeno je da povećanje  $\text{pH}$  vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na  $\text{pH}=5$ , u procesu sinteze dopiranih nanočestica rezultuje promenom njihovog oblika tj. dolazi do formiranja i elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$  većih dimenzija. Optičke karakteristike su ispitivane UV-VIS spektrofotometrijom u refleksionom modu i uočen je pomeraj praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , nezavisno od njihovog oblika. Detaljnom analizom kristalne strukture rendegenostruktornom metodom, nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$ , kao i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$ , utvrđeno je prisustvo anatas kristalne faze  $\text{TiO}_2$  nezavisno od koncentracije jona dopanta i oblika nanočestica. U cilju ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  mereno je magnetno uređenje nanočestičnih filmova na staklenoj podlozi u zavisnosti od jačine magnetnog polja na sobnoj temperaturi. Uočene su pojave slabog feromagnetnog uređenja kao i različite vrednosti saturacione magnetizacije na sobnoj temperaturi, u svim sintetisanim uzorcima. Rezultati ispitivanja magnetnih svojstava sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  ukazuju na njihovu složenu zavisnost od vrste jona dopanta, odnosno načina hibridizacije između jona dopanta i susednih jona  $\text{O}^{2-}$ , zatim koncentracije jona dopanta, odnosno njihovog međusobnog položaja, kao i koncentracije kiseoničnih šupljina i njihovog rasporeda na površini i unutrašnjosti čestice.

**Ključne reči:**  $\text{TiO}_2$ , dopirane nanočestice, nanotube, hidrotermalna sinteza, fotoluminescencija, feromagnetizam

**Naučna oblast:** Fizička hemija

**Uža naučna oblast:** Fizička hemija materijala

**UDK broj:** 544.2

---

---

# Synthesis and characterization of $\text{Sm}^{3+}$ , $\text{Eu}^{3+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ and $\text{Cu}^{2+}$ doped titanium(IV) oxide nanoparticles

## *Summary*

The subject of this PhD thesis is the synthesis of rare earth ( $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) and transition metal ( $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) ions doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles of different shapes and sizes by a novel method and their structural, optical and magnetic characterization.

$\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were synthesized by hydrothermal method using dispersions of titania nanotubes in the presence of dopant ions, as precursors. Using hydrothermal transformation of nanotubes in the presence of dopant ions, the problems related to the nucleation stage and consequently self-purification of doped nanocrystals, that occur when molecular precursors used, could be avoided. Synthesis of doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles that are subject of this PhD thesis included a two-step procedure. Namely, the first step is the synthesis of precursor titania nanotubes by hydrothermal treatment of dispersion of commercial  $\text{TiO}_2$  powder. The effects of changes of the hydrothermal synthesis conditions on the shape, size and crystal structure of resulting nanotubes were investigated. The second step in the synthetic procedure is hydrothermal transformation of as synthesized nanotubes in the presence of dopant ions into the final product, i.e. doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. The use of such synthetic procedure enables the formation of doped nanoparticles of different sizes and shapes, simply by optimization of the initial synthetic conditions (changes in concentration of nanotubes in dispersion, or pH value of dispersion, or duration of hydrothermal treatment and temperature).

Subject of this work can be divided into two main units:

1. Synthesis and characterization of rare earth ions ( $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles;
2. Synthesis and characterization of transition metal ions ( $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles.

The first part of the thesis refers to the investigation of structural and optical properties of rare earth ( $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$ ) ions doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized

---



---

using hydrothermal treatment of a dispersion containing titania nanotubes at different pH (pH=3 and pH=5) in the presence of different concentrations of dopant ions, as the precursor. Size and shape of resulting  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy. Namely,  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized at pH=3 have nonspherical, bipyramidal shape, while increase the pH value of precursor dispersion of nanotubes to pH=5, resulted in the formation of prolate nanospheroids with notably larger dimensions regardless of the dopant species. Investigation of the crystal structure using X-ray diffraction analysis confirmed the presence of anatase  $\text{TiO}_2$  crystal phase in all samples independently of the dopant species and its concentration. Photoluminescence measurement have shown that the  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized at pH=3 and pH=5 exhibit characteristic emission that can be assigned to the  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$  ( $J=1-4$ ) transitions of  $\text{Eu}^{3+}$  ions. Photoluminescence measurements of the  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized at pH=3 and pH=5, have shown that these samples exhibit characteristic orange-red emission as a consequence of  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J=5/2, 7/2$  and  $9/2$ )  $f-f$  transitions of the  $\text{Sm}^{3+}$  ions. Influences of the post-synthetic treatment of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles, their shapes as well as the concentrations of dopant ions on the emission spectra were studied. Investigation of photoluminescent properties of  $\text{Eu}^{3+}$  and  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized by hydrothermal method revealed that the efficiency of sensitization of dopant ions is a complex function of particles shape and size and the spectral characteristics of the dopant ions and  $\text{TiO}_2$  matrix.

The second part of this thesis was devoted to the examination of structural, optical and magnetic properties of transition metal ions ( $\text{Ni}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$ ) doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles also synthesized by hydrothermal method using dispersion containing titania nanotubes at different pH (pH=3 and pH=5) in the presence of different concentrations of dopant ions, as precursor. Study of the sample morphology by transmission electron microscopy revealed that hydrothermal treatment of the nanotubes dispersion containing  $\text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Cu}^{2+}$  ions at pH=3, resulted in formation of nonspherical nanoparticles with relatively uniform size distribution with the average dimension of  $d \sim 20$  nm for  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles and  $d \sim 15$  nm for  $\text{Cu}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles. TEM analyses also confirmed that increasing the pH value of precursor

---

---

dispersion of nanotubes to pH=5, resulted in the formation of much larger Ni<sup>2+</sup> or Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> prolate nanospheroids. Optical characteristics were investigated using UV-VIS spectroscopy in reflection mode and a shifts of the absorption thresholds of Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> and Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals toward visible part of the spectrum were observed, independently of their shape. A detailed analysis of the crystal structure of Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles, and Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles revealed the presence of anatase crystalline phase of TiO<sub>2</sub> in all samples, independently of the concentration of the dopant ions and the shape of nanocrystals. In order to investigate the magnetic properties of Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles the magnetizations of films made of nanoparticles deposited on glass substrates, as a function of magnetic field strength, were followed at room temperature. Weak ferromagnetic ordering and different values of saturation magnetization were observed in all samples. Study of the magnetic properties of Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles and Cu<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles revealed their complex dependence on the type of dopant ions, i.e. type of hybridization between the dopant ions and neighboring O<sup>2-</sup> ions, the concentration of the dopant ions, i.e. their relative positions, as well as concentration of oxygen vacancies and their arrangement on the surface and inside of the particle.

**Keywords:** TiO<sub>2</sub>, doped nanoparticles, nanotubes, hydrothermal synthesis, photoluminescence, ferromagnetism

**Scientific field:** Physical Chemistry

**Specialized scientific field:** Physical Chemistry of Materials

**UDK number:** 544.2

---

# SADRŽAJ

<b>UVOD</b> .....	1
<b>1. TEORIJSKI UVOD</b> .....	2
<b>1.1. Poluprovodnici</b> .....	2
1.1.1. <i>Sopstveni poluprovodnici</i> .....	5
1.1.2. <i>Primesni poluprovodnici</i> .....	5
1.1.3. <i>Površinska stanja</i> .....	7
1.1.4. <i>Optičke osobine poluprovodnika</i> .....	8
1.1.4.1. <i>Apsorpcija poluprovodnika</i> .....	8
1.1.4.2. <i>Procesi rekombinacije u poluprovodniku</i> .....	9
1.1.5. <i>Direktni i indirektni poluprovodnici</i> .....	12
<b>1.2. Titan(IV) oksid</b> .....	13
1.2.1. <i>Defekti u TiO<sub>2</sub></i> .....	19
<b>1.3. Sinteza TiO<sub>2</sub></b> .....	24
1.3.1. <i>Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnom metodom</i> .....	25
1.3.2. <i>Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> hidrotermalnom metodom</i> .....	30
<b>1.4. Dopiranje TiO<sub>2</sub></b> .....	35
1.4.1. <i>Dopiranje TiO<sub>2</sub> jonima retkih zemalja</i> .....	38
1.4.2. <i>Mehanizmi prenosa energije</i> .....	45
1.4.2.1. <i>Ferster-Deksterov (Förster-Dexter) mehanizam prenosa energije</i> .....	45
1.4.3. <i>Dopiranje TiO<sub>2</sub> jonima prelaznih metala</i> .....	48
1.4.4. <i>Poreklo feromagnetizma u razređenim magnetnim poluprovodnicima (DMS)</i> .....	53
1.4.4.1. <i>Interakcije izmene u izolatorima: direktna i superizmena</i> .....	54
1.4.4.2. <i>Interakcija izmene posredstvom naelektrisanja</i> .....	55
1.4.4.3. <i>Vezani magnetni polaroni</i> .....	58
<b>2. CILJ RADA</b> .....	60
<b>3. EKSPERIMENTALNI DEO</b> .....	62
<b>3.1. Materijal</b> .....	62

---

---

<b>3.2. Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida</b> .....	62
<b>3.3. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup></b> .....	63
3.3.1. Sinteza nanočestica TiO <sub>2</sub> dopiranih jonima Eu <sup>3+</sup> i Sm <sup>3+</sup> .....	63
3.3.2. Sinteza nanočestica TiO <sub>2</sub> dopiranih jonima Ni <sup>2+</sup> i Cu <sup>2+</sup> .....	64
<b>3.4. Karakterizacija</b> .....	66
3.4.1. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD).....	66
3.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	66
3.4.3. Atomska emisiona spektroskopija .....	66
3.4.4. Spektrofotometrija .....	67
3.4.5. Magnetna merenja.....	67
<b>4. REZULTATI I DISKUSIJA</b> .....	68
<b>4.1. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima retkih zemalja (Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>)</b> .....	68
4.1.1. Nanočestice TiO <sub>2</sub> dopirane jonima Eu <sup>3+</sup> .....	71
4.1.1.1. Morfološka karakterizacija.....	71
4.1.1.2. Određivanje sadržaja Eu.....	74
4.1.1.3. Strukturna analiza.....	76
4.1.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije .....	78
4.1.2. Nanočestice TiO <sub>2</sub> dopirane jonima Sm <sup>3+</sup> .....	80
4.1.2.1. Morfološka karakterizacija.....	80
4.1.2.2. Određivanje sadržaja Sm.....	82
4.1.2.3. Strukturna analiza.....	82
4.1.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije .....	85
4.1.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO <sub>2</sub> dopiranih jonima retkih zemalja (Eu <sup>3+</sup> i Sm <sup>3+</sup> ) .....	86
4.1.3.1. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO <sub>2</sub> .....	86
4.1.3.2. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO <sub>2</sub> dopiranih jonima Eu <sup>3+</sup> .....	90

---

---

4.1.3.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Sm}^{3+}$ .....	96
<b>4.2. Nanočestice <math>\text{TiO}_2</math> dopirane jonima prelaznih metala (<math>\text{Ni}^{2+}</math> i <math>\text{Cu}^{2+}</math>) .....</b>	<b>102</b>
4.2.1. Nanočestice $\text{TiO}_2$ dopirane jonima $\text{Ni}^{2+}$ .....	105
4.2.1.1. Morfološka karakterizacija.....	105
4.2.1.2. Određivanje sadržaja Ni .....	108
4.2.1.3. Strukturna analiza.....	109
4.2.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije .....	114
4.2.2. Nanočestice $\text{TiO}_2$ dopirane jonima $\text{Cu}^{2+}$ .....	116
4.2.2.1. Morfološka karakterizacija.....	116
4.2.2.2. Sadržaj jona $\text{Cu}^{2+}$ u sintetisanim nanočesticama.....	120
4.2.2.3. Strukturna analiza.....	121
4.2.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije .....	125
4.2.3. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$ ) .....	127
4.2.3.1. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Ni}^{2+}$ ...	127
4.2.3.2. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Cu}^{2+}$ ..	131
<b>5. ZAKLJUČAK.....</b>	<b>137</b>
<b>LITERATURA .....</b>	<b>141</b>
<b>Prilog A.....</b>	<b>155</b>
<b>Biografija.....</b>	<b>160</b>

---

## UVOD

Nanomaterijali privlače značajnu pažnju zbog mogućnosti njihove tehnološke i industrijske primene. Nanočestice titan(IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) predstavljaju jedan od najispitivanijih poluprovodničkih materijala današnjice zahvaljujući svojoj niskoj ceni, netoksičnosti i širokoj primeni u hemijskoj industriji. Obzirom na veliki energetski procep  $\text{TiO}_2$  ( $E_g=3,2$  eV), dopiranje različitim jonima, uvođenje različitih defekata u strukturu  $\text{TiO}_2$ , kao i površinska modifikacija organskim molekulima se primenjuju ne bi li se poboljšale njegove optičke karakteristike i povećala fotokatalitička efikasnost. Posebno su interesantna istraživanja posvećena dopiranju nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima retkih zemalja u cilju dobijanja fotoluminescentnih nanomaterijala koji zbog njihove biokompatibilnosti imaju veliku mogućnost primene u biotehnologiji. Sa druge strane, takođe zbog velikog energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  i odgovarajuće kristalne strukture ovaj materijal je pogodan i za dopiranje jonima prelaznih metala u cilju dobijanja razređenih magnetnih poluprovodnika u kojima se može detektovati feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Ovakvi razređeni magnetni poluprovodnici se mogu koristiti za razvijanje tzv. spinske elektronike (eng. Spintronics), magneto-elektronskih uređaja u kojima se pored naleytrisanja koristi i spin elektrona.

U okviru ove doktorske disertacije realizovana su istraživanja koja se odnose na razvoj hidrotermalne metode za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitih oblika dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala, koristeći nanotubularne titan(IV) okside, kao prekursore. Izvršena je njihova strukturalna i morfološka karakterizacija i ispitivane su im optičke i magnetne osobine.

## 1. TEORIJSKI UVOD

Početak dvadesetog veka počela je komercijalna proizvodnja titan(IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) i njegova široka primena u hemijskoj industriji gde se koristi između ostalog kao beli pigment u bojama i kozmetičkim proizvodima, kao senzor za gasove, itd. Od otkrića fenomena fotokatalitičkog razlaganja vode na  $\text{TiO}_2$  elektrodi pod dejstvom UV zračenja, veliki trud je uložan u ispitivanje mogućnosti upotrebe ovog poluprovodničkog materijala u optici, proizvodnji fotovoltaičnih ćelija, foto/elektrohromnih uređaja, a posebno u fotokatalizi.<sup>1,2</sup>

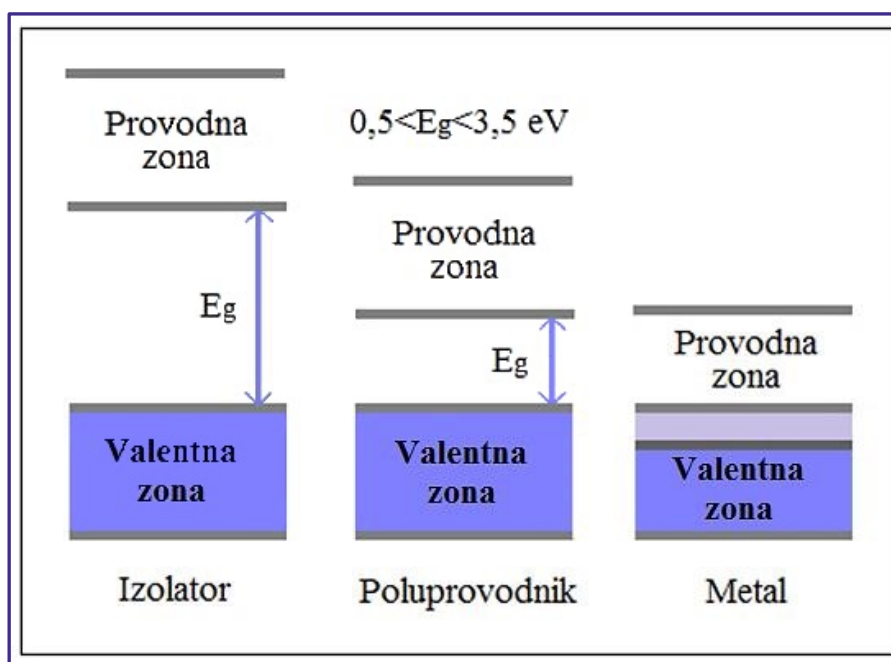
### 1.1. POLUPROVODNICI

Poluprovodnici su kristalni materijali koji se po svojim svojstvima nalaze između provodnika i izolatora. Njihova provodljivost može imati vrednosti od  $10^{-7} \text{ Sm}^{-1}$  do  $10^4 \text{ Sm}^{-1}$  na  $20^\circ \text{C}$ .<sup>3</sup> Osnovna karakteristika poluprovodnika, koja ih izdvaja kao posebni klasu materijala, je veličina energetske procepa između valentne i provodne zone koja se kreće u opsegu od 0,5 do 3,5 eV.<sup>4</sup> Razlike u položajima energetskih zona i veličinama energetskih procepa kod izolatora, poluprovodnika i metala predstavljene su na slici 1.1.1.

Kod metala, valentna i provodna zona se preklapaju, tako da energetska procepa praktično ne postoji. Da bi elektron prešao iz valentne u provodnu zonu dovoljna je termalna energija elektrona koju poseduju na sobnoj temperaturi.<sup>3</sup> Sa druge strane, kod poluprovodnika i izolatora popunjeni nivoi u valentnoj zoni odvojeni su od nepopunjenih nivoa u provodnoj zoni energetskim procepom.

U poluprovodnicima na apsolutnoj nuli svi energetska nivoi u valentnoj zoni su popunjeni, dok su svi energetska nivoi u provodnoj zoni prazni. Pri ovim temperaturnim uslovima, u poluprovodnicima se ne može javiti električna provodljivost, jer elektroni nemaju dovoljno energije da savladaju energetska procepa i pređu iz valentne u provodnu zonu. Sa porastom temperature raste i termalna energija elektrona, tako da pojedini elektroni mogu imati energiju potrebnu za prelaz iz valentne u provodnu zonu, ostavljajući za sobom šupljine. Šupljine predstavljaju nosioce

pozitivnog naelektrisanja i takođe mogu učestvovati u procesu provodljivosti. Nakon nasumičnog kretanja kroz kristalnu rešetku poluprovodnika, elektron nailazi na šupljinu i dolazi do njihove rekombinacije, koja rezultuje radijativnim ili neradijativnim procesima.<sup>5</sup> Ako je par elektron-šupljina u vezanom stanju tj. ukoliko između njih postoji Kulonova interakcija, on se naziva eksciton.<sup>5</sup>



Slika 1.1.1. Položaji energetske zone i veličine energetske procepa ( $E_g$ ) kod izolatora, poluprovodnika i metala

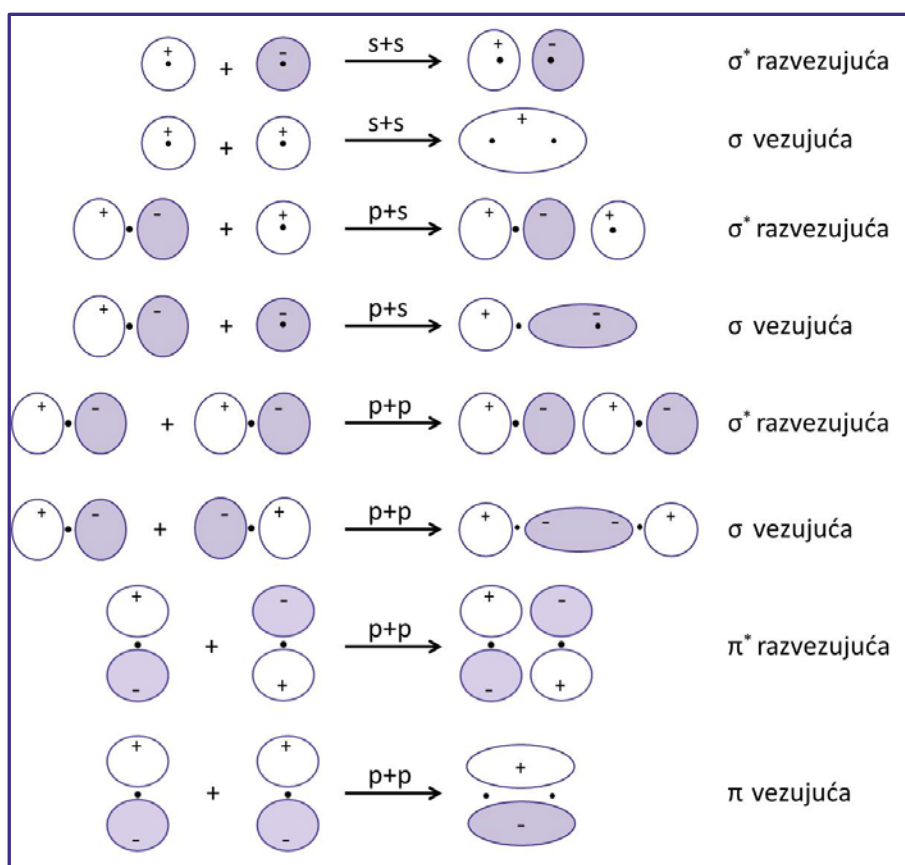
Razlike u provodljivosti i elektrohemijским osobinama metala, poluprovodnika i izolatora koje potiču od razlika u njihovim elektronskim strukturama, mogu se objasniti teorijom nastanka energetske zone linearnom kombinacijom atomskih orbitala.

Približavanjem dva atoma dolazi do preklapanja (linearne kombinacije) njihovih atomskih orbitala i stvaranja novih, molekulskih orbitala: vezujuće (simetrične) molekulске orbitale i razvezujuće (asimetrične) molekulске orbitale (slika 1.1.2.).<sup>5</sup>

Prema Paulijevom principu isključenja, svaka molekulska orbitala može biti zauzeta samo sa dva elektrona suprotnog spina. Novonastale molekulске orbitale se nalaze na energijama koje su različite od energija izgrađivačkih atomskih orbitala, pri čemu se vezujuća orbitala nalazi na nižoj, a razvezujuća na višoj energiji od početne. Kako se poluprovodnički kristali sastoje od velikog broja atoma, na svaki atom će delovati polje koje potiče od svih ostalih atoma koji se nalaze u njegovom okruženju.



Kao posledica delovanja kristalnog polja i Paulijevog principa isključenja doći će do degeneracije molekulskih orbitala u niz bliskih podnivoa. Na taj način formiraju se energetske zone u poluprovodniku. Vezujuće molekulske orbitale koje su popunjene elektronima formiraju valentnu zonu, dok razvezujuće, prazne molekulske orbitale formiraju provodnu zonu. Valentna i provodna zona se sastoje od dozvoljenih energetskih nivoa i međusobno su razdvojene oblašću zabranjenih energetskih nivoa, koja se naziva energetski procep.<sup>5</sup>



Slika 1.1.2. Linearne kombinacije atomskih orbitala

Da bi se kod poluprovodnika javila provodljivost neophodno je da elektroni iz valentne zone pređu u provodnu zonu. Energiju potrebnu za takav prelaz elektron može dobiti na različite načine: termalnim pobuđivanjem, optičkom ekscitacijom ili jonizacijom materijala naelektrisanim česticama. Energija i koncentracija provodnih elektrona kod poluprovodnika zavisi od temperature i povećava se sa porastom temperature.<sup>3</sup> Takođe, koncentracije elektrona i šupljina koje nastaju pri pobuđivanju zavise od toga da li se radi o sopstvenom ili primesnom poluprovodniku.

### 1.1.1. Sopstveni poluprovodnici

Poluprovodnici izuzetno velike hemijske čistoće kod kojih je koncentracija primesa ili defekata  $\leq 10^{-16} \text{ cm}^{-3}$ , nazivaju se sopstveni poluprovodnici.<sup>6</sup> Nosioци naelektrisanja, elektroni i šupljine, kod sopstvenih poluprovodnika nastaju isključivo termalnim pobuđivanjem, pri čemu su koncentracije ovako stvorenih nosilaca naelektrisanja međusobno jednake.<sup>3,7</sup> Koncentracije nastalih elektrona i šupljina statistički se opisuju Fermi-Dirakovom funkcijom raspodele:<sup>8</sup>

$$\text{za elektrone: } f_e(E) = \frac{1}{\left[\frac{\exp(E-E_F)}{k_B T}\right] + 1} \quad (1.1.1)$$

$$\text{za šupljine: } f_s(E) = 1 - f_e(E) = \frac{1}{\left[\frac{\exp(E_F-E)}{k_B T}\right] + 1} \quad (1.1.2)$$

gde je  $k_B$  Bolcmanova konstanta,  $T$  apsolutna temperatura, a  $E_F$  je Fermijeva energija (ili Fermijev nivo) koja je definisana kao energija na kojoj je verovatnoća nalaženja elektrona  $f(E_F) = 1/2$ .

Kada se na ravnotežnu koncentraciju elektrona i šupljina primene funkcija raspodele i zakon o dejstvu masa dobija se izraz za Fermijevu energiju:<sup>8</sup>

$$E_F = \frac{1}{2} E_g + \frac{3}{4} k_B T \ln\left(\frac{m_h^*}{m_e^*}\right) \quad (1.1.3)$$

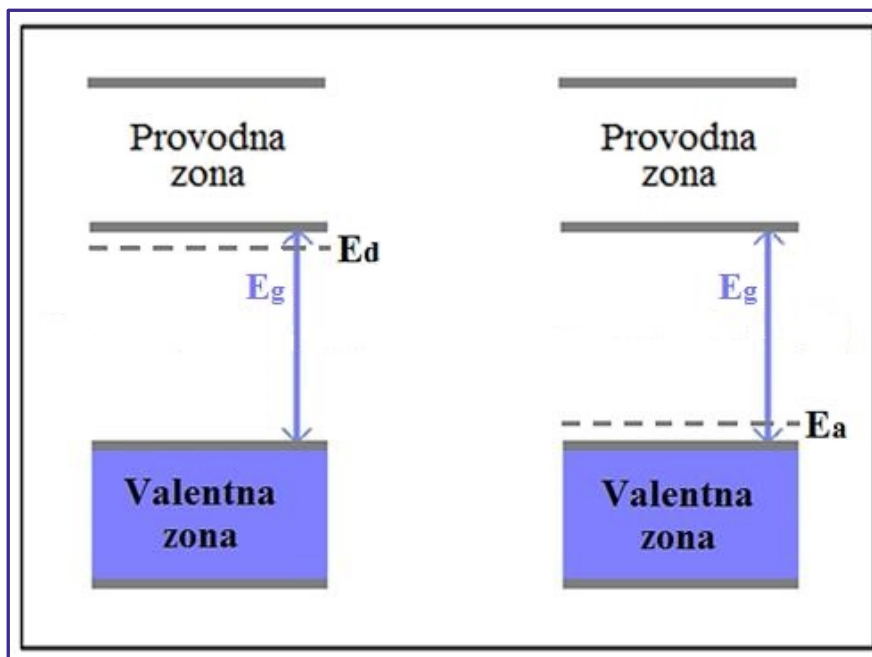
gde su  $m_e^*$  i  $m_h^*$  efektivne mase elektrona i šupljine, redom.

Ako bi vrednosti  $m_e^*$  i  $m_h^*$  bile međusobno jednake, onda bi se Fermijev nivo nalazio tačno na sredini energetskog procepa. Međutim, kako je u realnosti  $m_h^* > m_e^*$ , kod većine poluprovodnika Fermijev nivo je pomeren ka provodnoj zoni i sve više joj se približava sa porastom temperature.<sup>8</sup>

### 1.1.2. Primesni poluprovodnici

Na koncentraciju nosilaca naelektrisanja u valentnoj i provodnoj zoni značajno utiče prisustvo primesa ili defekata u kristalnoj strukturi poluprovodnika. U ovom slučaju, materijal se naziva primesni poluprovodnik, a proces uvođenja nečistoća u kristalnu rešetku poluprovodnika naziva se dopiranje. Nečistoće koje svojim prisustvom

povećavaju broj elektrona u provodnoj traci nazivaju se donori, dok se nečistoće koje doprinose broju šupljina u valentnoj traci nazivaju akseptori (slika 1.1.3.).<sup>3,5,8</sup>



Slika 1.1.3. Šematski prikaz donorskih ( $E_d$ ) i akceptorskih ( $E_a$ ) nivoa smeštenih u energetski procep poluprovodnika

I donorski i akceptorski elektronski nivoi su smešteni u energetskom procepu poluprovodnika (slika 1.1.3.). Donore predstavljaju supstitucione nečistoće čija je valenca veća od valence atoma kog zamenjuju u kristalnoj rešetki poluprovodnika. Na 0 K energetski nivoi donorskih primesa su popunjeni, dok su svi energetski nivoi unutar provodne zone prazni. Sa povećanjem temperature elektroni sa donorskog nivoa prelaze u provodnu zonu, ostavljajući za sobom pozitivno naelektrisane jone donora (na donorskim nivoima ne dolazi do formiranja šupljina kao nosioca naelektrisanja), slika 1.1.3. Na taj način povećava se koncentracija elektrona u provodnoj zoni koji mogu učestvovati u procesu provodljivosti. Poluprovodnici kod kojih kao nosioci naelektrisanja dominiraju elektroni nazivaju se poluprovodnici *n*-tipa.<sup>5,8</sup>

Akceptorske nečistoće imaju nižu valencu od valence atoma poluprovodnika. Na temperaturama iznad 0 K elektroni prelaze iz valentne zone na akceptorske nivoe. U valentnoj zoni ostaju pozitivno naelektrisane šupljine, a atom primeše postaje negativno naelektrisan jon, slika 1.1.3. Ovakav materijal kod kojeg dolazi do povećanja koncentracije šupljina u valentnoj zoni se naziva poluprovodnik *p*-tipa.<sup>5,8</sup>

Kod primesnih poluprovodnika položaj Fermijevog nivoa na 0 K je pomećen ka provodnoj zoni u slučaju *n*-tipa poluprovodnika, odnosno ka valentnoj zoni u slučaju *p*-tipa poluprovodnika. Kako je verovatnoća pronalaženja elektrona kod *n*-tipa poluprovodnika najveća u oblasti između donorskog nivoa i provodne zone, Fermijev nivo na 0 K lociran je na sredini između donorskog nivoa i dna provodne zone. Verovatnoća pronalaženja elektrona kod poluprovodnika *p*-tipa najveća je u oblasti između valentne zone i akceptorskog nivoa, te je stoga Fermijev nivo na 0 K kod ovog tipa poluprovodnika smešten na sredini između vrha valentne zone i akceptorskog nivoa.<sup>5</sup>

Energetski nivoi u energetskom procepu poluprovodnika mogu se kategorisati kao plitki i duboki, u zavisnosti od udaljenosti od najbliže ivice zone. Da bi elektron prešao sa plitkog donorskog nivoa u provodnu zonu, odnosno iz valentne zone na plitki akceptorski nivo, obično su potrebne energije reda veličine termalne energije.<sup>8</sup> “Duboke” nečistoće mogu biti centri efikasne rekombinacije nosilaca naelektrisanja, odnosno elektrona i šupljina.<sup>5,8</sup>

Pored procesa dopiranja, na provodljivost poluprovodnika se može uticati i stvaranjem defekata u kristalnoj rešetki poluprovodnika.

### 1.1.3. Površinska stanja

Struktura površine poluprovodnika u izvesnoj meri razlikuje se od strukture unutar njegove kristalne rešetke. Naime, nakon formiranja poluprovodnika, na njegovoj površini ostaje veliki broj nezasićenih veza koje potiču od površinskih atoma i nečistoća vezanih iz okoline. Sa smanjenjem veličine poluprovodničkog materijala povećava se broj atoma na površini, što za posledicu ima i povećanje broja nezasićenih veza. Dolazi do stvaranja tzv. površinskih stanja i njima odgovarajućih energetskih nivoa koji su smešteni u energetskom procepu poluprovodnika, kao i do “savijanja” energetskih zona na površini.

Kod *n*-tipa poluprovodnika donorski nivoi su smešteni odmah ispod provodne zone poluprovodnika. Elektroni iz provodne zone ili sa donorskih nivoa teže da popune elektronske nivoe površinskih stanja koji su smešteni na energijama nižim od energije Fermijevog nivoa poluprovodnika, što uzrokuje da površina ima negativno naelektrisanje. To dovodi do stvaranja jedne oblasti koja je u potpunosti osiromašena

elektronima, i koja stoga ima pozitivno naelektrisanje.<sup>6</sup> Usled ovog efekta javlja se jako električno polje usmereno ka površini koje sprečava dalje popunjavanje površinskih stanja elektronima, zbog čega je energija površine veća nego u ostatku materijala. Kod *n*-tipa poluprovodnika vrednost površinskog potencijala je dovoljno velika da pomeri valentnu i provodnu zonu toliko da valentna zona bude bliže Fermijevom nivou nego provodna zona. Tada se na površini menja priroda poluprovodnika, odnosno on postaje *p*-tip poluprovodnika. Postojanje ovog obrnutog sloja je karakteristika poluprovodnika koja je veoma važna za njihovu primenu.<sup>6</sup>

Površinska stanja su, takođe, i centri rekombinacije parova elektron-šupljina, što često ometa primenu poluprovodnika u uređajima.

Površinska stanja koja potiču od nezasićenih veza atoma na površini su poznata kao Tamova stanja i njihova gustina je reda veličine  $10^{11}$  stanja/cm<sup>2</sup>.<sup>9</sup>

#### 1.1.4. Optičke osobine poluprovodnika

##### 1.1.4.1. Apsorpcija poluprovodnika

Proces optičke apsorpcije poluprovodnika obuhvata više mehanizama i to: fundamentalnu apsorpciju, apsorpciju svetlosti uz stvaranje ekscitona, apsorpciju od strane dopanata i defekata, apsorpcija koja se javlja kao posledica prelaza unutar zona poluprovodnika i apsorpcija slobodnih nosilaca naelektrisanja.<sup>5,8</sup>

Kada poluprovodnik apsorbuje foton čija je energija veća ili jednaka energiji njegovog energetskog procepa, dolazi do ekscitacije elektrona iz valentne u provodnu zonu. Ovaj proces se naziva fundamentalna apsorpcija.

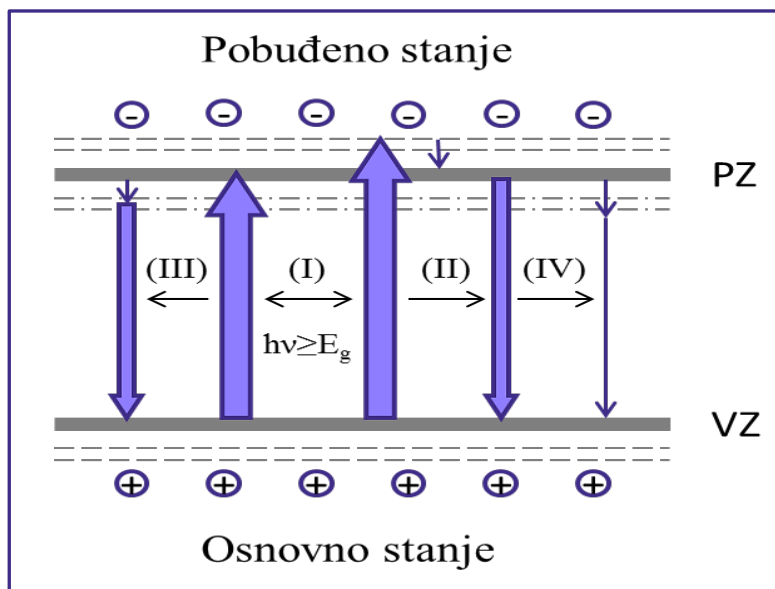
Nakon apsorpcije fotona čija energija je neznatno manja od vrednosti energetskog procepa, može doći do stvaranja ekscitona. Naime, nakon pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu, u valentnoj zoni ostaje šupljina. Između pobuđenog elektrona i šupljine postoji Kulonova interakcija, koja rezultuje time da su njihova kretanja u korelaciji. Ekscitonski nivoi se nalaze malo ispod provodne zone poluprovodnika. Eksciton, koji može da se kreće kroz kristal bez prenošenja naelektrisanja, može da se razgradi u termalnim procesima (u zavisnosti od temperature) ili može doći do rekombinacije para elektron-šupljina uz emisiju fotona.<sup>5,8</sup>

Apsorpcija svetlosti od strane dopanata javlja se kao rezultat prelaza između elektronskih nivoa zona poluprovodnika i elektronskih nivoa dopanata (iz valentne zone u akceptorske nivoe ili iz donorskih nivoa u provodnu zonu), kao i usled prelaza unutar elektronskih nivoa dopanta. Takođe, mogu se javiti elektronski prelazi između energetske nivoa koji potiču od defekata.<sup>5,8</sup>

#### 1.1.4.2. Procesi rekombinacije u poluprovodniku

Nakon pobuđivanja elektrona u provodnu zonu, sistemu je potrebno neko vreme da bi ponovo uspostavio termalnu ravnotežu. Proces kojim se postiže ponovno uspostavljanje ravnoteže je rekombinacija elektrona i šupljine. Sam proces može biti radijativan ili neradijativan, u zavisnosti da li nakon rekombinacije dolazi ili ne dolazi do emisije fotona.<sup>8,10</sup>

Opšte je poznato da fotoluminescencija poluprovodničkih materijala potiče od radijativne rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja (elektroni u provodnoj zoni i šupljine u valentnoj zoni). Što je manji intenzitet fotoluminescencije, manji je i stepen rekombinacije parova elektron-šupljina.<sup>11,12</sup> Na slici 1.1.4. prikazana su četiri glavna procesa rekombinacije u poluprovodniku pobuđenom svetlošću energije veće ili jednake energetske procepu.<sup>11</sup>



*Slika 1.1.4. Osnovni procesi rekombinacije u poluprovodniku pobuđenom svetlošću energije veće ili jednake energetske procepu (I- fotopobuđivanje, II- radijativni prelaz između PZ i VZ, III- radijativni prelaz između ekscitonskog nivoa i VZ, IV- neradijativni prelaz)<sup>11</sup>*

*Proces I* predstavlja proces pobuđivanja pri kome elektron nakon apsorpcije zračenja prelazi u različite više nivoe provodne zone, ostavljajući u valentnoj zoni šupljinu.<sup>11,13</sup>

*Proces II.* Nakon pobuđivanja elektron može neradijativnim procesom preći prvo u najniži nivo provodne zone, a zatim se rekombinovati sa šupljinom u valentnoj zoni, pri čemu dolazi do emisije fotona čija je energija jednaka vrednosti energetskeg procepa. Fotoni većih energija od energetskeg procepa se dobijaju prilikom direktnog prelaza elektrona sa viših nivoea provodne zone.<sup>11</sup>

*Proces III.* Takođe je moguće da elektron iz provodne zone neradijativnim procesom pređe u neki od nivoea koji se nalaze u energetskeg procepu, koji mogu poticati ili od kiseoničnih šupljina (kiseonične šupljine predstavljaju vrstu defekata koji su zastupljeni kod poluprovodnika na bazi kiseonika) i drugih defekata u kristalnoj strukturi, ili od dopanta, a zatim se rekombinovati sa šupljinom u valentnoj zoni. Energija fotona koji se emituje pri ovom procesu je manja od vrednosti energetskeg procepa.<sup>11,14</sup>

Kiseonične šupljine se ponašaju kao akceptori elektrona i prisustvo njihovih energetskeg nivoea u energetskeg procepu poluprovodnika dovodi ili do širenja emisionih traka ili do pojave novih traka u emisionom spektru.<sup>9,11</sup>

*Proces IV* predstavlja neradijativnu relaksaciju elektrona iz provodne trake.<sup>11</sup>

Mehanizmi fotoluminescencije su komplikovani i zavise od faktora kao što su energija pobuđivanja, veličina materijala, vrste dopanta i kristalne forme matrice.<sup>11</sup>

Kada se govori o poluprovodničkim materijalima u čestičnom obliku treba naglasiti da promena veličine čestice može uticati na promenu intenziteta emisije, dok sam oblik spektra može ostati nepromenjen. Naime, sa povećanjem veličine čestice smanjuje se broj kiseoničnih šupljina i defekata što dovodi do smanjenja intenziteta ekscitonske fotoluminescencije. Stoga kompaktan poluprovodni materijal može ispoljiti veoma slab fotoluminescentni signal ili ga čak i nemati.<sup>11,15,16</sup>

Što se tiče uticaja energije pobudnog zračenja na emisioni spektar, sa promenom energije pobuđivanja oblik spektra, tj. međusobni odnosi intenziteta pojedinačnih traka u spektru, kao i njihov broj može se značajno promeniti. Razlog ovome leži u činjenici da se sa pobuđivanjem različitim energijama elektroni mogu pobuditi na različite više nivoe provodne zone i iz njih relaksirati na više različitih načina, što rezultuje i

razlikama u obliku spektra. Sve ovo samo potvrđuje složenost mehanizma fotoluminescencije. Međutim, treba naglasiti da se položaji samih traka u spektru ne menjaju, što ukazuje na postojanje nekoliko relativno stabilnih ekscitonskih elektronskih nivoa i nivoa površinskih stanja.<sup>11,14</sup>

Dopantske vrste imaju veliki uticaj na procese razdvajanja i rekombinacije fotostvorenih nosilaca naelektrisanja u poluprovodničkim materijalima, te stoga mogu značajno uticati i na samu fotoluminescenciju. Takođe i količina samog dopanta je važan faktor u procesu fotoluminescencije.<sup>11</sup>

U prvu grupu spadaju dopantske vrste koje u stabilnom stanju imaju popunjene spoljašnje elektronske nivoe zbog čega ne mogu da primaju elektrone. Njihovo prisustvo u nanočestičnom poluprovodnom materijalu izaziva promene u površinskim strukturama. Broj površinskih defekata se povećava sa dopiranjem, a samim tim se povećava i intenzitet ekscitonske emisije.<sup>11</sup>

U drugu grupu dopanata spadaju elementi koji u stabilnom stanju lako hvataju elektrone prelazeći u drugo relativno stabilno stanje sa polu-punim ili punim spoljnim elektronskim nivoima. Na taj način elektroni zarobljeni od strane dopanta ne mogu se vezivati za površinske defekte, niti stvarati ekscitone, što dovodi do smanjenja ekscitonske fotoluminescencije. Što je slabija ekscitonska emisija, jači je kapacitet dopanta za vezivanje fotostvorenih elektrona.<sup>11</sup>

Treću grupu dopanata čine sami poluprovodnici. Kada se jedan poluprovodnik dopira drugim poluprovodnikom na dodirnoj površini između dva poluprovodnika formira se Šotkijeva (Schottky) barijera usled razlika u Fermijevim nivoima i elektronskoj strukturi, što značajno utiče na dinamičko ponašanje fotostvorenih naelektrisanja i samu fotoluminescenciju.<sup>11</sup> Razlike u položajima najnižih energetskih nivoa provodnih zona dva poluprovodnika omogućuju lak prenos fotostvorenih elektrona iz provodne zone poluprovodnika na negativnijem potencijalu u provodnu zonu dopanta tj. drugog poluprovodnika, ukoliko se ona nalazi na pozitivnijem potencijalu. Na ovaj način je omogućeno efikasno razdvajanje naelektrisanja. Verovatnoća vezivanja fotostvorenih elektrona za šupljine i defekte opada, što dovodi do smanjenja intenziteta ekscitonske fotoluminescencije.<sup>11</sup>

Rekombinacija parova elektron-šupljina se može odvijati i preko neradijativnih procesa (procesa u kojima ne dolazi do emisije fotona) i to kao: više-fononska emisija



(direktna konverzija energije elektrona u toplotu), Ožeov (Auger) efekat i rekombinacija na površinskim stanjima i defektima.<sup>9</sup>

Ožeov efekat je proces koji se može javiti usled neradijativne rekombinacije nosilaca naelektrisanja poluprovodnika i u kome učestvuju tri čestice. Naime, energija oslobođena rekombinacijom se prenosi nekom drugom nosiocu naelektrisanja (šupljini u  $p$ -tipu poluprovodnika, ili elektronu u  $n$ -tipu poluprovodnika, jer je verovatnoća prenosa energije proporcionalna gustini ovih slobodnih nosilaca naelektrisanja), koji zatim predaje energiju kristalnoj rešetki poluprovodnika, što rezultuje emisijom većeg broja fonona. Verovatnoća za odvijanje Ožeovog efekta raste sa porastom gustine nosilaca naelektrisanja tako da je on karakterističan za dopirane poluprovodnike.<sup>9</sup>

Površinska stanja i defekti kristalne rešetke su centri za neradijativnu rekombinaciju parova elektron-šupljina. Energetski nivoi ovih stanja su smešteni u energetskom procepu poluprovodnika, tako da se pri procesima rekombinacije na ovim nivoima oslobađa energija koja je znatno manja od vrednosti energetskog procepa poluprovodnika, i uglavnom biva utrošena na emisiju fonona. Kako je energija potrebna za kreiranje jednog fonona mnogo manja od energije oslobođene tokom rekombinacije, velika je verovatnoća emisije većeg broja fonona.<sup>9</sup>

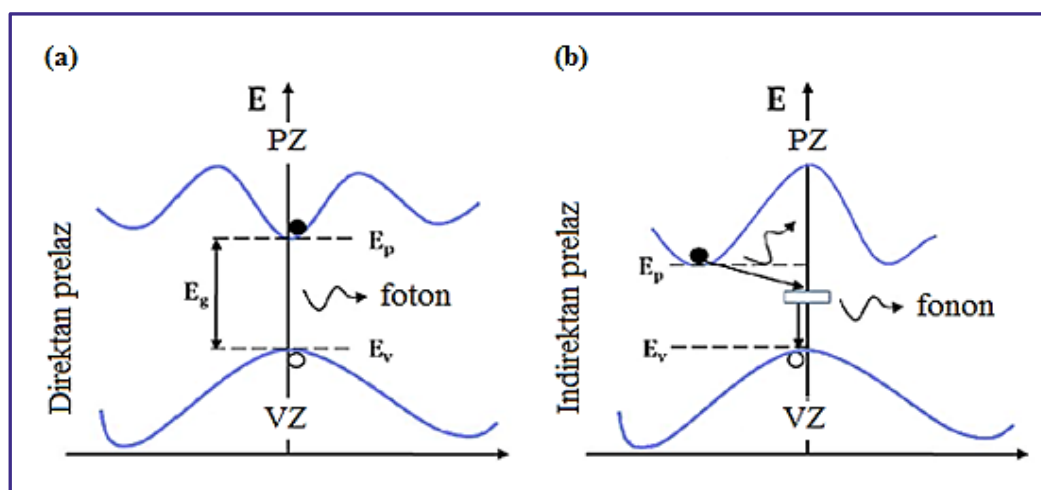
### 1.1.5. Direktni i indirektni poluprovodnici

Prema zakonima kvantne mehanike u procesu fundamentalne apsorpcije i ukupna energija i impuls moraju biti očuvani. Kako je moment impulsa fotona mnogo manji od momenta impulsa fonona kristalne rešetke, neophodno je voditi računa samo o momentu impulsa elektrona ( $\hbar k$ ). Promena energije elektrona ne dovodi do promene talasnog broja  $k$ . U zavisnosti od mehanizma očuvanja vrednosti talasnog broja  $k$ , razlikujemo dva tipa poluprovodnika: direktne i indirektno.<sup>5</sup>

Kada se maksimum valentne zone i minimum provodne zone poluprovodnika nalaze na istoj vrednosti talasnog broja,  $k$ , govorimo o "direktnim" poluprovodnicima. Nakon apsorpcije fotona odgovarajuće energije od strane direktnog poluprovodnika, doći će do direktnog prelaza, pri kom se talasni broja  $k$  ne menja, slika 1.1.5 (a).<sup>8</sup>

Kada se maksimum valentne i minimum provodne zone ne nalaze na istom talasnom broju  $k$  govorimo o indirektnim poluprovodnicima, a prelaz elektrona iz valentne u provodnu zonu naziva se indirektni prelaz. Kako pri prelazima mora biti

održana i energija i moment impulsa, neophodno je da u samom procesu pored elektrona i fotona bude uključen i fonon kristalne rešetke, slika 1.1.5. (b). Za razliku od fotona, fononi imaju nisku vrednost energije, ali relativno visoku vrednost momenta impulsa. Zato se, u indirektnim prelazima, očuvanje momenta impulsa postiže apsorpcijom ili emisijom fonona karakteristične energije.<sup>8</sup>



Slika 1.1.5. Šematski prikaz elektronskog prelaza kod direktnog (a) i indirektnog (b) poluprovodnika

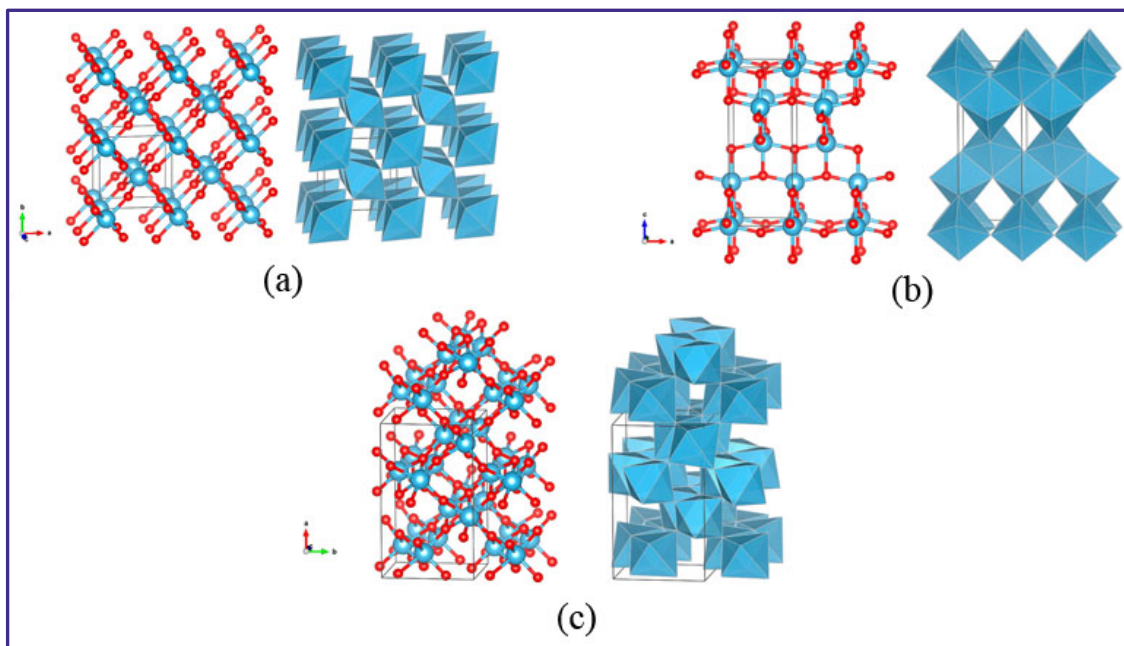
## 1.2. TITAN(IV) OKSID

Titan(IV) oksid ( $\text{TiO}_2$ ) je prirodni oksid titana i u prirodi se javlja u obliku četiri kristalne forme: anatas, rutil, brukit i monoklinični  $\text{TiO}_2(\text{B})$ .<sup>17</sup> Najviše zastupljen je rutil. Postoje još tri metastabilne, sintetski proizvedene forme  $\text{TiO}_2$  i pet formi stabilnih samo pod visokim pritiskom. U Tabeli 1.2.1. prikazane su osnovne kristalografske karakteristike za anatas, rutil, brukit i  $\text{TiO}_2(\text{B})$  kristalne forme  $\text{TiO}_2$ .<sup>18</sup>

Tabela 1.2.1. Kristalografske karakteristike rutil, anatas, brukit i  $\text{TiO}_2(\text{B})$  kristalnih formi  $\text{TiO}_2$ <sup>19</sup>

Kristalna struktura	Gustina ( $\text{kg/m}^3$ )	Kristalni sistem	Prostorna grupa	Parametri rešetke (nm)		
				a	b	c
<b>Rutil</b>	4248	Tetragonalan	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	0,4594	0,4594	0,2958
<b>Anatas</b>	3895	Tetragonalan	$D_{4a}^{19} - I4_1/amd$	0,3784	0,3784	0,9514
<b>Brukite</b>	4123	Romboedarski	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0,9184	0,5447	0,5145
<b><math>\text{TiO}_2(\text{B})</math></b>	3734	Monokliničan	$C_{2/m}$	1,2178	0,3741	0,6525

Jedinične ćelije, odnosno kristalne strukture rutila, anatasa i brukita prikazane su na slici 1.2.1.



Slika 1.2.1. Jedinične ćelije rutil (a), anatas (b) i brukit (c) kristalne forme  $TiO_2$ <sup>19</sup>

Glavna izgrađivačka jedinica kristalnih formi  $TiO_2$ : rutil, anatas i brukit, sastoji se iz jona  $Ti^{4+}$  okruženog sa šest jona  $O^{2-}$  u oktaedarskoj konfiguraciji. Slaganje ovih oktaedara u prostoru rezultuje formiranjem kristalne rešetke. Jedinične ćelije rutila, anatasa i brukita sastavljene su iz  $TiO_6$  oktaedara i razlikuju se samo po načinu njihovog slaganja u prostoru i njihovoj distorziji, kao što je prikazano na slici 1.2.1.<sup>18,1</sup>

Anatas i rutil imaju tetragonalnu kristalnu strukturu, a brukit rombičnu. Anatas kristalna forma ima oktaedarsku koordinaciju ( $O_h$ ) u kojoj je svaki jon  $Ti^{4+}$  okružen sa 6 jona  $O^{2-}$  u izduženoj oktaedarskoj geometriji ( $D_{2d}$ ) aksijalne simetrije.<sup>20</sup> Jedinična ćelija anatasa je zapreminski centrirana tetragonalna ćelija i pripada  $I41/amd$  prostornoj grupi.<sup>21</sup> Kod rutila ( $D_{2d}$ ) zbog Jan-Telerovog (Jahn-Teller) efekta dolazi do dodatnih distorzija dužina veza između atoma i uglova između veza, dok kod brukita izražene distorzije dovode do gubitka simetrije i formiranja  $TiO_6$  jedinica sa  $C_1$  simetrijom.<sup>20</sup> Jedinična ćelija rutila je tetragonalna i pripada  $P42/mnm$  prostornoj grupi, dok brukit ima ortorombičnu jediničnu ćeliju  $Pbca$  prostorne grupe.<sup>21</sup>

U kristalnoj formi anatas svaki oktaedar deli roglove i četiri ivice sa susednim oktaedrima formirajući cik-cak lanac duž (221) kristalne ravni, (slika 1.2.1. (b)), dok u

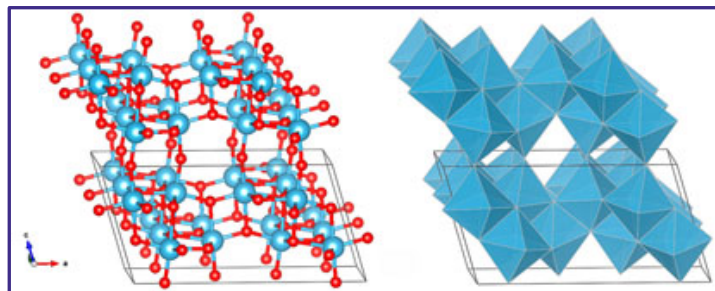
kristalnoj formi rutil svaki oktaedar deli rogljeve i dve ivice sa susednim oktaedrima formirajući linearni lanac paralelno sa (001) kristalnom ravni (slika 1.2.1. (a)). U kristalnoj formi brukit svaki oktaedar deli rogljeve i ivice sa susednim oktaedrima formirajući ortorombičnu strukturu (slika 1.2.1. (c)). Broj oktaedara po jediničnoj ćeliji se razlikuje kod tri kristalne forme  $\text{TiO}_2$  i iznosi 2, 4 i 8 kod rutila, anatasa i brukita, redom.<sup>19</sup> Dužina Ti–Ti veze u anatas kristalnoj formi je veća, dok je Ti–O veza kraća u poređenju sa dužinama istih veza u rutil kristalnoj formi  $\text{TiO}_2$ .<sup>1,17,20</sup> U kristalnoj formi brukit svih šest Ti–O veza je različite dužine.<sup>21</sup> Različita organizacija atoma u jediničnim ćelijama različitih kristalnih formi  $\text{TiO}_2$  određuje strukturu njihove površine, kao i strukturu energetske zone, što dalje utiče na sposobnost prenosa elektrona i redoks potencijale fotostvorenih nosilaca naelektrisanja kod  $\text{TiO}_2$ .<sup>1,17,20</sup>

Kristalna forma rutil je termodinamički stabilnija faza od anatasa. Anatas kristalna forma može biti stabilna do  $700\text{ }^\circ\text{C}$  u zavisnosti od dimenzije čestica i uslova sinteze, kada prelazi u rutil.<sup>1</sup> Stabilnost različitih faza  $\text{TiO}_2$  u čestičnom obliku zavisi i od veličine i od oblika tih čestica. Rutil je najstabilnija faza  $\text{TiO}_2$  za čestice čija je veličina veća od 35 nm, anatas kristalna forma je najstabilnija za čestice čija je veličina manja od 11 nm, dok je za brukit utvrđeno da je najstabilnija kristalna forma za čestice čija je veličina između 11 i 35 nm.<sup>2</sup> Za razliku od anatasa i rutila kristalnih formi  $\text{TiO}_2$ , brukit se ne koristi često u eksperimentalnim istraživanjima zbog poteškoća u njegovoj sintezi. Generalno govoreći kristalna forma anatas u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  je od velikog značaja za primenu u fotokatalizi i zaštiti životne sredine.<sup>20</sup> Za razliku od rutila, kod anatasa kristalne faze  $\text{TiO}_2$  provodna zona se nalazi na većim energijama, kao i položaj Fermijevog nivoa. Takođe, anatas forma ima veći afinitet za adsorpciju i manji stepen rekombinacije parova elektron-šupljina, što čini ovaj materijal pogodnijim za primenu u oblasti fotoelektronike.<sup>20</sup>

Monoklinična forma titan(IV) oksida jeste  $\text{TiO}_2(\text{B})$ , a njena struktura prikazana je na slici 1.2.2.

Osnovnu izgrađivačku jedinicu u strukturi  $\text{TiO}_2(\text{B})$  takođe čine  $\text{TiO}_6$  oktaedri koji se raspoređuju u prostoru tako da svaki oktaedar deli četiri ivice sa susednim oktaedrom. Broj oktaedara po jediničnoj ćeliji kod ove kristalne forme  $\text{TiO}_2$  iznosi 8.<sup>19</sup>  $\text{TiO}_2(\text{B})$  ima relativno otvorenu strukturu koju karakteriše dosta šupljina i kontinualnih kanala. Monoklinična faza,  $\text{TiO}_2(\text{B})$  javlja se uglavnom kod slojevitih formi  $\text{TiO}_2$ .<sup>18</sup>

Zahvaljujući ovim karakteristikama u strukturi, nanotube i nanožice na bazi  $\text{TiO}_2(\text{B})$  pokazale su se kao veoma pogodan materijal visokih performansi za izradu elektroda u litijumskim baterijama.<sup>22,23</sup> Veoma visoka fotokatalitička aktivnost takođe je uočena kod nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$  koji je u svojoj strukturi sadržavao i  $\text{TiO}_2(\text{B})$  fazu.<sup>18</sup>

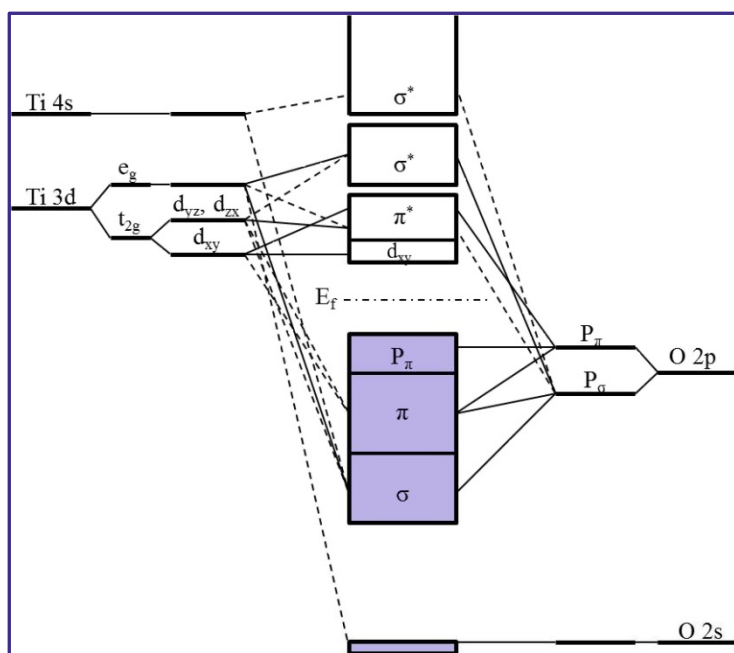


Slika 1.2.2. Kristalna struktura  $\text{TiO}_2(\text{B})$ <sup>19</sup>

Strukturu energetske zone nekog sistema određuje priroda izgrađivačkih atoma/jona i njihovi radijusi, jonska stanja, dužine veza i kristalografska geometrija.<sup>24</sup> U elektronskoj strukturi zona poluprovodničkog materijala kakav je  $\text{TiO}_2$ ,  $2p$  orbitale O doprinose popunjenoj valentnoj zoni, dok  $3d$ ,  $4s$  i  $4p$  orbitale Ti doprinose nepopunjenoj provodnoj zoni. Dno provodne zone  $\text{TiO}_2$  većinom čine  $3d$  orbitale Ti.<sup>17</sup> Asahi i autori su prezentovali detaljnu studiju hemijskog vezivanja u anatas kristalnoj formi  $\text{TiO}_2$  razlaganjem njegovog DOS (Densities of state) spektra na Ti  $e_g$  i  $t_{2g}$  ( $d_{yz}$ ,  $d_{zx}$  i  $d_{xy}$ ), O  $p_\sigma$  i  $p_\pi$  orbitale. Ovako razložen DOS spektar su zatim preveli u energetske dijagram vezivanja molekularskih orbitala, slika 1.2.3.<sup>25</sup>

Na dijagramu prikazanom na slici 1.2.3. može se videti da se valentna zona anatas kristalne faze  $\text{TiO}_2$  sastoji iz O  $p_\pi$  (oblast viših energija),  $p_\sigma$  i  $p_\pi$  (srednja oblast valentne zone) i  $p_\sigma$  (oblast nižih energija) orbitala. Provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  formiraju  $3d$  i  $4s$  energetska stanja Ti, gde oblast nižih energija provodne zone čine degenerisana  $t_{2g}$  i  $e_g$  stanja koja nastaju cepanjem  $3d$  energetske stanja Ti pod dejstvom kristalnog polja.<sup>24</sup> Zbog postojanja kristalnog polja u  $\text{TiO}_2$  dolazi do cepanja  $3d$  energetske stanja Ti u oktaedarskoj simetriji  $O_h$  na  $3t_{2g}$  i  $3e_g$  podnivoa. Međutim, u  $D_{2d}$  simetriji, koja je karakteristična za anatas kristalnu formu  $\text{TiO}_2$ , postoje razlike u dužini 6 ligandskih veza Ti, što dovodi do dodatnog cepanja  $t_{2g}$  i  $e_g$  orbitala svakog pojedinačnog  $\text{TiO}_6$  oktaedra na po 2 podnivoa. Kako po Paulijevom principu isključenja energetske nivo može biti zauzet samo sa 2 elektrona suprotnog spina, sa povećanjem broja  $\text{TiO}_6$

oktaedara u strukturi dolazi do dodatne degeneracije energetske stanja i formiraju se energetske podzone u  $\text{TiO}_2$ . Ove podzone čine provodnu zonu  $\text{TiO}_2$ .<sup>20</sup>



Slika 1.2.3. Detaljan energetski dijagram vezivanja molekulskih orbitala kod anatasa  $\text{TiO}_2$  izveden iz DOS spektra<sup>25</sup>

Titan(IV) oksid spada u poluprovodnike *n*-tipa i vrednost njegovog energetskog procepa iznosi 3,2 eV za anatasa, odnosno 3,0 eV za rutil. Ovolike vrednosti energetskih procepa u priličnoj meri ograničavaju njegovu tehnološku upotrebu kao fotoaktivnog materijala obzirom da je za fotoaktivaciju neophodna primena ultraljubičastog (UV) zračenja ( $\lambda < 380$  nm), koje čini samo malu frakciju Sunčeve energije (<10 %).<sup>1,2</sup>

Nakon apsorpcije zračenja energije jednake ili veće od energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ , u njemu dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj zoni (formiranje ekscitona). Fotostvoreni nosioci naelektrisanja mogu se rekombinovati (radijativno ili neradijativno), ili stupiti u dalje fotokatalitičke oksidoredukcijske reakcije sa različitim hemijskim vrstama adsorbovanim na površini poluprovodnika. Kompeticija ova dva procesa određuje mogućnost primene  $\text{TiO}_2$ . Detaljan prikaz primarnih reakcija u procesu heterogene fotokatalize, kao i vremenska skala njihovog odigravanja na površini  $\text{TiO}_2$ , dat je u Tabeli 1.2.1.<sup>2</sup>

**Tabela 1.2.2.** Primarni procesi i karakteristična vremena u procesima fotokatalitičke razgradnje zagađivača na površini  $TiO_2$

<i>Primaran proces</i>	<i>Karakteristično vreme</i>
<p><b>Stvaranje nosilaca naelektrisanja</b></p> $TiO_2 + h\nu \rightarrow h^+ + e^-$	fs (veoma brzo)
<p><b>“Zahvatanje” nosilaca naelektrisanja</b></p> $h^+ + >Ti^{4+}-OH \rightarrow \{>Ti^{4+}-OH^{\bullet+}\}^*$ $e^- + >Ti^{4+}-OH \rightarrow >Ti^{3+}-OH$	10 ns (brzo) 100 ps (plitki nivoi defekata; dinamička ravnoteža)
$e^- + >Ti^{4+} \rightarrow Ti^{3+}$	10 ns (duboki defektni nivoi)
<p><b>Rekombinacija nosilaca neelektrisanja</b></p> $e^- + \{>Ti^{4+}-OH^{\bullet+}\} \rightarrow >Ti^{4+}-OH$ $h^+ + >Ti^{3+}-OH \rightarrow >Ti^{4+}-OH$	100 ns (sporo) 10 ns (brzo)
<p><b>Prenos naelektrisanja na površini</b></p> $\{>Ti^{4+}-OH^{\bullet+}\} + \text{organski molekul} \rightarrow >Ti^{4+}-OH + \text{oksidovani molekul}$ $\{>Ti^{3+}-OH\} + O_2 \rightarrow >Ti^{4+}-OH + O_2^{\bullet-}$	100 ns (sporo) ms (veoma sporo)

\* - “>” stoji kao oznaka za nezasićenu vezu na Ti jonu na površini

Ukupnu kvantnu efikasnost prenosa neelektrisanja, a samim tim i brzinu fotokatalitičke reakcije, određuju dva kritična procesa. Kako se vidi iz Tabele 1.2.1. postoji kompeticija između procesa rekombinacije slobodnih nosilaca naelektrisanja i procesa njihovog “hvatanja”. Takođe, dolazi do kompeticije između procesa rekombinacije zahvaćenih nosilaca naelektrisanja i procesa prenosa naelektrisanja do adsorbovanih vrsta na površini. Da bi došlo do povećanja kvantne efikasnosti fotokatalitičkog procesa, neophodno je ili produžiti vreme poluživota reakcije rekombinacije slobodnih i zahvaćenih nosilaca naelektrisanja ili ubrzati proces prenosa naelektrisanja do vrsta adsorbovanih na površini.<sup>2</sup>

Smanjivanjem veličine čestica poluprovodnika na nanometarske dimenzije može se uticati na vreme poluživota nosilaca naelektrisanja. Naime, kod nanometarskih čestica difuzija fotostvorenih elektrona i šupljina ka površini čestice je proces koji se odvija brže nego u kompaktnom materijalu, pa se samim tim verovatnoća njihove rekombinacije smanjuje.<sup>1</sup>

Modifikacijom strukture nanočestica  $\text{TiO}_2$ , formiranjem defekata ili dopiranjem, može se značajno uticati na nedostatak koji se odnosi na oblast apsorpcije poluprovodnika, kao i na rekombinaciju nosilaca naelektrisanja.

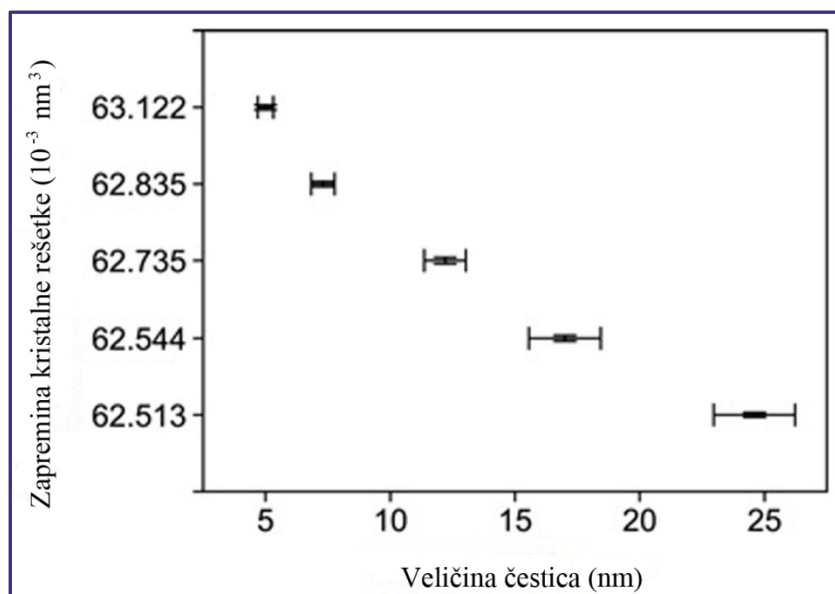
Postoji nekoliko načina za pomeranje praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala u vidljivu oblast. Prvo, dopiranje drugim elementima može imati efekat sličan smanjenju energetskog procepa i samim tim promeniti optičke osobine materijala. Drugo, površinska modifikacija organskim molekulima može poboljšati optičku aktivnost u vidljivoj oblasti. I konačno senzibilizacija  $\text{TiO}_2$  nanomaterijala drugim poluprovodnikom, odnosno sprezanje  $\text{TiO}_2$  sa poluprovodnikom koji ima manji energetski procep, može uticati na proces prenosa naelektrisanja između  $\text{TiO}_2$  i okoline.<sup>1,2,9</sup>

### 1.2.1. Defekti u $\text{TiO}_2$

Novija istraživanja su pokazala da na fizička i hemijska svojstva  $\text{TiO}_2$ , kao što su apsorpcija svetlosti, fotokatalitička aktivnost i selektivnost, kao i magnetne karakteristike, veoma utiče neuređenost kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  i prisustvo različitih defekata. Naime, prisutnost defekata u strukturi  $\text{TiO}_2$  ne mora nužno imati štetan efekat na karakteristike samog materijala, već naprotiv, ciljano i kontrolisano unošenje defekata u strukturu  $\text{TiO}_2$  može dovesti do poboljšanja željenih osobina materijala, pa čak i do pojave nekih novih funkcionalnosti koje "savršen" sistem ne poseduje.<sup>21,26</sup>

Li i saradnici su eksperimentalno pratili varijacije u parametarima i zapremini kristalne rešetke kao i u karakteristikama veza u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  kristalne forme rutil.<sup>27</sup> Njihovi rezultati su pokazali da smanjenje dimenzije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dovodi do pojave linearnog širenja kristalne rešetke, slika 1.2.4.





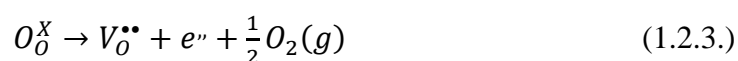
Slika 1.2.4. Zavisnost zapremine kristalne rešetke od veličine nanočestica rutila<sup>27</sup>

Takođe, eksperiment je pokazao da smanjenje dimenzije nanočestica rutila dovodi do povećanja udela kovalentnosti u Ti–O vezama. Li i saradnici predložili su model kako bi objasnili ove rezultate po kojem jake interakcije između površinskih dipola uzrokuju pojavu negativnog pritiska koji je odgovoran za širenje kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$ . Povećanje dužine veza Ti–O u proširenoj kristalnoj rešetki  $\text{TiO}_2$  odgovorno je za povećanje udela kovalentnosti veze.<sup>27</sup>

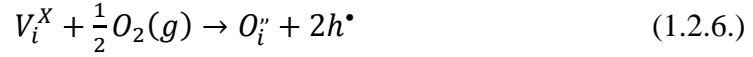
U zavisnosti od uslova sinteze,  $\text{TiO}_2$  može imati različitu strukturu, prirodu i tip defekata. Stvaranje različitih defekata u strukturi  $\text{TiO}_2$  otvara mogućnost modifikacije karakteristika samog  $\text{TiO}_2$ .

Za  $\text{TiO}_2$  su karakteristična četiri tipa unutrašnjih tačkastih defekata: kiseonična šupljina ( $V_O$ ), intersticijalni kiseonik ( $V_i$ ), titanijumska šupljina ( $V_{Ti}$ ) i intersticijalni titanijum ( $Ti_i$ ). Formiranje ovih tačkastih defekata može se predstaviti pomoću Kroeger-Vinkovih jednačina:<sup>21</sup>

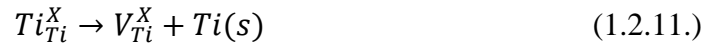
#### 1.) Formiranje kiseoničnih šupljina



## 2.) Formiranje intersticijalnog kiseonika



## 3.) Formiranje titanijumske šupljine

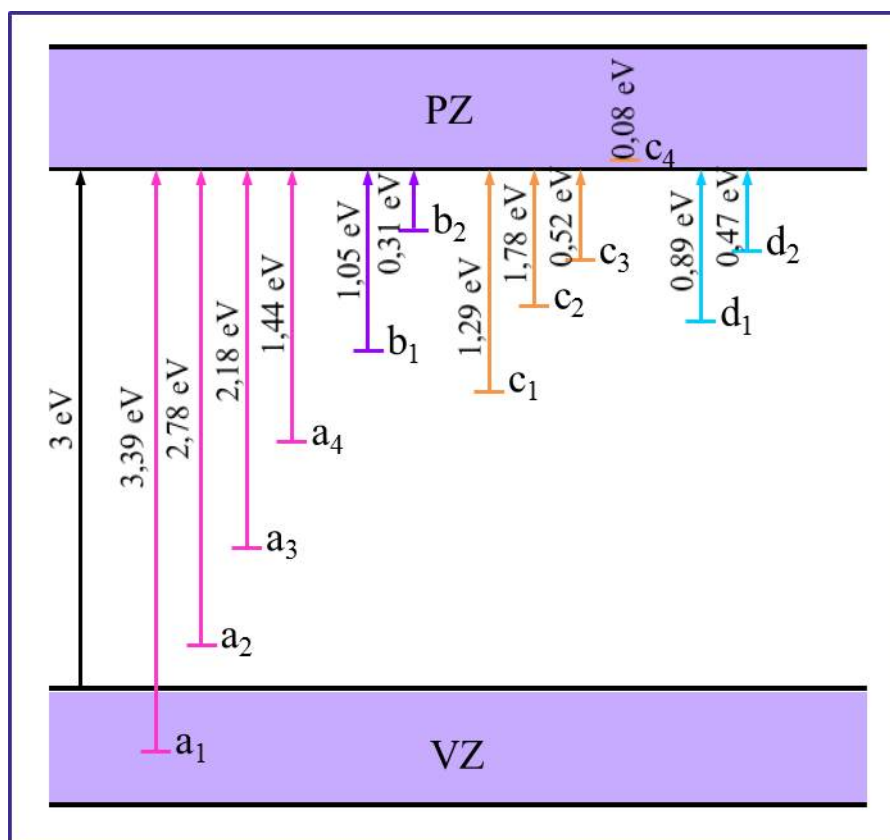


## 4.) Formiranje intersticijalnog titanijuma



Kroeger-Vinkovo obeležavanje se najčešće koristi za označavanje tačkastih defekata, njihovog naelektrisanja i položaja u kristalnoj rešetki. Opšti oblik Kroeger-Vinkove notacije je  $M_S^C$  u kojoj je sa M označena vrsta defekta (atom, šupljina, intersticija, e ili h), sa S pozicija u kristalnoj rešetki koju defekat zauzima, a sa C njegovo naelektrisanje (X označava nulto naelektrisanje, • označava pozitivno naelektrisanje, a ' označava negativno naelektrisanje).

Svaki od pomenutih tačkastih defekata ima diskretne energetske nivoe koji su pozicionirani ili unutar energetskog procepa ili uz ivice provodne i valentne zone  $\text{TiO}_2$ , slika 1.2.5. te stoga i različite energije formiranja.<sup>28</sup> Detekcija ovih energetskih nivoea eksperimentalnim putem uvek uključuje prelaze između različitih naelektrisanih stanja defekata i ključan je korak u njihovoj identifikaciji.



**Slika 1.2.5.** Proračunati termodinamički nivoi prelaza za titanijumske šupljine ( $V_{Ti}$ )  $a_1$ - $a_4$ ; intersticijalni kiseonik ( $O_i$ )  $b_1$  i  $b_2$ ; intersticijalni titanijum ( $Ti_i$ )  $c_1$ - $c_3$  i kiseonične šupljine ( $V_O$ )  $d_1$  i  $d_2$ , u rutilu.<sup>28</sup>

Fermijev nivo predstavlja kritičan parametar za određivanje koji od defekata i koje naelektrisano stanje defekta će imati najnižu energiju formiranja.<sup>28</sup>

Relativna stabilnost ovih tačkastih defekata može se drastično menjati kada postoji mogućnost variranja temperature i položaja Fermijeveg nivoa  $\text{TiO}_2$ . Pri redukcionim uslovima sinteze najstabilniji su defekti  $V_{\text{Ti}}''$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $V_i^{\bullet\bullet\bullet}$  i  $O_i^X$ , dok pri oksidacionim uslovima defekti kao što su  $V_{\text{Ti}}''$ ,  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$  i  $O_i^X$  imaju manje entalpije formiranja.<sup>21</sup> Ovo predstavlja jedan od razloga što u većini eksperimenata  $\text{TiO}_2$  ispoljava karakteristike poluprovodnika *n*-tipa. Stoga se može zaključiti da kiseonične šupljine i intersticijalni Ti predstavljaju dominantnu vrstu defekata u  $\text{TiO}_2$ .<sup>21,29</sup>

Tačkasti defekti ne mogu postojati kao samostalne vrste već se javljaju u obliku kompleksa kao što su Frenkelovi defekti ( $O_{\text{Ti}}''+V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $V_{\text{Ti}}''' + \text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ ) i Šotkijevi defekti ( $V_{\text{Ti}}^{\bullet\bullet\bullet} + 2V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $2\text{Ti}_i^{\bullet} + V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ). Frenkelovi defekti predstavljaju tačkaste defekte koji nastaju stvaranjem šupljine na katjonskom ili anjonskom mestu u kristalnoj rešetki uz istovremeno stvaranje intersticije vrste koja nedostaje. Drugim rečima, ovi defekti nastaju relokacijom anjona ili katjona. Šotkijevi tačkasti defekti nastaju stvaranjem istovremeno šupljine na katjonskom i anjonskom mestu u kristalnoj rešetki i uvek se javljaju u stehiometrijskom odnosu.<sup>21</sup>

Eksperimentalno je utvrđeno da prisustvo kiseoničnih šupljina veoma utiče na elektronsku strukturu, prenos naelektrisanja i svojstva površine materijala kakav je  $\text{TiO}_2$ .<sup>30</sup> Stvaranjem kiseoničnih šupljina nastaju nespareni elektroni ili  $\text{Ti}^{3+}$  centri koji mogu dovesti do formiranja donorskih energetske nivoa u elektronskoj strukturi  $\text{TiO}_2$ .<sup>31</sup> Takođe, prisustvo kiseoničnih šupljina u  $\text{TiO}_2$  utiče na proces rekombinacije parova elektron-šupljina u procesima fotokatalize, delujući kao centri rekombinacije i uzrokujući promene u brzinama hemijskih procesa koje zavise od prenosa naelektrisanja.<sup>32</sup> Teorijska ispitivanja i eksperimentalni rezultati ukazuju na to da višak elektrona koji je lokalizovan na energetskim stanjima kiseoničnih šupljina utiče na površinsku adsorpciju veoma bitnih adsorbata kao što su  $\text{O}_2$  i  $\text{H}_2\text{O}$  na  $\text{TiO}_2$ .<sup>33,34</sup>

Kao što je već napomenuto, formiranje kiseonične šupljine u  $\text{TiO}_2$  rezultuje formiranjem jednog ili dva elektrona lokalizovana na energetskim stanjima kiseonične šupljine. Ovi lokalizovani elektroni direktno utiču na elektronsku strukturu  $\text{TiO}_2$  na taj način što uzrokuju formiranje donorskog energetskog nivoa na 0,75-1,18 eV ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ .<sup>30</sup> Takođe, uklanjanje atoma O i formiranje šupljine može dovesti do redistribucije viška elektrona između susednih atoma Ti koji se nalaze u neposrednom okruženju kiseonične šupljine i formiranja donorskih stanja ispod

provodne zone  $\text{TiO}_2$  koji potiču od Ti  $3d$  orbitala.<sup>35</sup> Energije ovih donorskih stanja rastu sa porastom koncentracije kiseoničnih šupljina što može dovesti do njihovog preklapanja sa provodnom zonom  $\text{TiO}_2$ .<sup>36</sup> Ovo uzrokuje pomeranje Fermijevog nivoa  $\text{TiO}_2$  ka većim energijama.

Formiranje kiseoničnih šupljina u strukturi  $\text{TiO}_2$  dovodi ne samo do promena u elektronskoj strukturi, već i do promena u geometriji strukture.<sup>37</sup> Prisustvo kiseonične šupljine dovodi do reorganizacije atoma.<sup>38</sup> Uklanjanjem atoma O iz kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$ , tri najbliža atoma Ti težiće da se relaksiraju pomerajući se od šupljine radi jačanja veze sa ostatkom kristalne rešetke.<sup>39</sup> Ova relaksacija u strukturi dovodi do smanjenog preklapanja između tri slobodne veze Ti i uzrokuje smanjenje dužine veza Ti–O.<sup>40</sup>

Zahvaljujući širokom energetsom procepu,  $\text{TiO}_2$  može apsorbovati samo UV svetlost. Međutim, njegove optičke osobine mogu se modifikovati stvaranjem defekata u njegovoj strukturi. Stvaranjem kiseoničnih šupljina u  $\text{TiO}_2$  njegov prag apsorpcije može se pomeriti u vidljivu oblast, zahvaljujući formiranju lokalizovanih stanja defekata ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ . Na taj način se elektroni valentne zone pobuđuju na energetska stanja defekata koja potiču od kiseoničnih šupljina apsorpcijom svetlosti iz vidljivog dela spektra. Zbog toga se kiseonične šupljine sa jednim ili više elektrona nazivaju  $F$  centri, a izraz potiče od nemačke reči *farbe*, što znači boja.<sup>30</sup> Takođe, elektroni na mestu kiseonične šupljine mogu interagovati sa susednim  $\text{Ti}^{4+}$  formirajući  $\text{Ti}^{3+}$  centre.<sup>41</sup> Ovi defekti formiraju donorske nivoe ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$  koji takođe doprinose apsorpciji u vidljivoj oblasti.

### 1.3. SINTEZA $\text{TiO}_2$

Do danas je razvijen i optimizovan veliki broj različitih metoda za sintezu nanostrukturnog  $\text{TiO}_2$ , kao što su: hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, solvotermalna metoda, metoda mikroemulzija, elektrodepozicija, metoda micela i inverznih micela i mnoge druge.<sup>1</sup> Prednosti svake metode za sintezu se ogledaju u mogućnosti kontrole oblika, veličine i morfologije nanočestica kao i stepena njihove kristaliničnosti.

### 1.3.1. Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnom metodom

Hidrotermalna tehnika predstavlja jedan od načina za sintezu uglavnom metalnih oksida u vodenom rastvoru. Sintetski proces se odvija u specijalnom sudu, autoklavu (čelična boca pod pritiskom sa ili bez teflonskog uloška) u uslovima kontrolisane temperature i/ili pritiska. Može se posmatrati kao proces tokom kojeg dolazi do rastvaranja i rekristalizacije supstanci u vodenom rastvaraču u uslovima visokog pritiska i povišene temperature, inače nerastvornih ili slabo rastvornih pri normalnim uslovima. Byrappa i Yoshimura su definisali izraz *hidrotermalno* kao proces heterogene hemijske reakcije u prisustvu rastvarača (voda) na temperaturama iznad sobne i pritiscima iznad 1 atm u zatvorenom sistemu.<sup>42</sup> Količina rastvora u autoklavu i temperatura u najvećoj meri kontrolišu i unutrašnji pritisak. Ovo je metoda koja se uglavnom koristi za proizvodnju čestica mikro dimenzija u keramičkoj industriji. Hidrotermalna metoda predstavlja jedan od najvažnijih alata za sintezu novih materijala, posebno nanomaterijala. Ona omogućava dobijanje veoma uniformnih i homogenih nanočestica visoke čistoće i kristalichnosti, kontrolisanih fizičkih i hemijskih karakteristika, u značajnoj količini. Negativna strana primene ove tehnike za sintezu nanomaterijala je dobijanje prahova znatno aglomerisanih čestica koje u cilju dalje obrade moraju biti najčešće tretirane ultrazvukom ne bi li došla do izražaja njihova individualnost i slobodna površina.<sup>1,43</sup>

Na slici 1.3.1. prikazan je model najčešće korišćenog autoklava za sintezu materijala na laboratorijskom nivou u maloj zapremini.



Slika 1.3.1. Autoklav za sintezu materijala u maloj zapremini

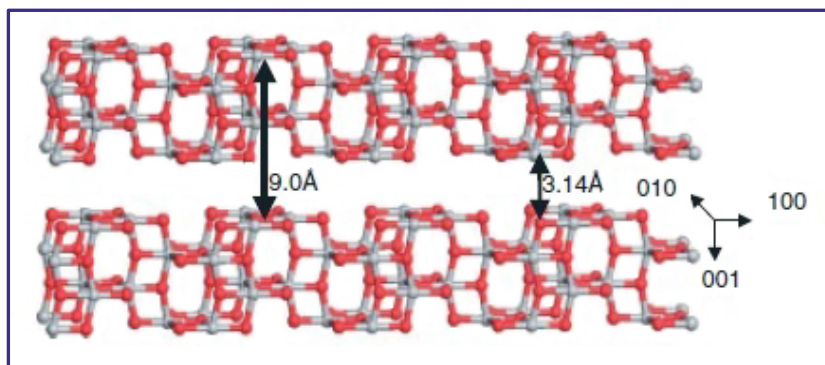
Tubularne forme Ti(IV) oksida mogu biti uspešno sintetisane hidrotermalnom metodom uz upotrebu komercijalnog praha  $\text{TiO}_2$  u visoko alkalnoj sredini.<sup>44</sup> Takođe,

eksperimentalno je utvrđeno da tubularne forme Ti(IV) oksida mogu biti sintetisane u istim uslovima i upotrebom drugačijih prekursora kao što su npr. koloidni rastvori približno sfernih čestica TiO<sub>2</sub> i vodeni rastvori titan tetraizopropoksida.<sup>45</sup>

Iako su se u poslednjih nekoliko godina mnogi autori u svojim istraživanjima bavili sintezom nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnom metodom i njihovom karakterizacijom, mehanizam njihovog nastanka, kao i kristalna forma tako dobijenih nanotuba i dalje nisu u potpunosti razjašnjeni jer njihova slojevita struktura otežava dobijanje direktnih eksperimentalnih dokaza koji bi nesumnjivo potvrdili predložene mehanizme formiranja nanotuba.<sup>46,47</sup> Iako je sam postupak sinteze naizgled jednostavan, svaki korak u sintezi uključujući izbor prekursora, uslova hidrotermalnog tretmana (temperature i vremena trajanja) i procesa postsintetskog ispiranja (broj ponovljenih ciklusa ispiranja, da li se ispiranje vrši samo sa vodom ili sa vodenim rastvorom kiseline kao i vrsta i koncentracija kiseline) ima važnu ulogu u kontroli strukture (kristalografija i morfologija) i fizičko-hemijskih svojstava krajnjeg produkta, odnosno nanotuba Ti(IV) oksida.<sup>47</sup>

Kasuga i saradnici su prvi primenili hidrotermalni tretman komercijalnog praha TiO<sub>2</sub> dispergovanog u rastvoru 10 M NaOH za sintezu nanotuba TiO<sub>2</sub>.<sup>44</sup> Ova grupa autora tvrdi da ovako sintetisane nanotube Ti(IV) oksida poseduju anatas kristalnu formu. Međutim, postoje oprečna mišljenja kada je kristalna struktura nanotuba Ti(IV) oksida u pitanju. Deng i saradnici sintetisali su nanotube Ti(IV) oksida za koje su smatrali da imaju kristalnu formu brukit, dok su Armstrong i saradnici sintetisali nanotube TiO<sub>2</sub>(B) forme.<sup>48,49</sup> Na osnovu rezultata dobijenih metodom difrakcije X-zraka i metodom elektronske difrakcije, Chen i saradnici, kao i Wu i saradnici su predložili za kristalnu strukturu nanotuba slojevitu titanatnu (H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>) monokliničnu formu.<sup>50,51</sup> Ove tvrdnje su bazirane na izračunatim *d* rastojanjima od 0,78 i 0,31 nm koja su u dosta dobrom slaganju sa vrednostima međuravanskih rastojanja (200) i (003) kristalnih ravni H<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>7</sub>. Nakahira i saradnici su na osnovu svojih rezultata predložili titanatnu H<sub>2</sub>Ti<sub>4</sub>O<sub>9</sub>xH<sub>2</sub>O strukturu nanotuba Ti(IV) oksida.<sup>52</sup> Šaponjić i saradnici su ispitivali kristalnu strukturu hidrotermalno sintetisanih nanotuba kombinovanom visoko rezolucionom (0,1 Å) sinhrotronskom tehnikom nisko i široko ugaone difrakcije X-zraka (SAXS/WAXS) kao i sinhrotronskom tehnikom apsorpcione spektroskopije X-zraka (XANES) i okarakterisali ih tzv. kvazianatas kristalnom formom obzirom da

položaji difrakcionih pikova ukazuju na anatas kristalnu strukturu sa modificovanim parametrima ćelije.<sup>45</sup>



Slika 1.3.2. Šematski prikaz slojevite strukture uvijenih nanotuba  $\text{TiO}_2$ <sup>45</sup>

Nanotube Ti(IV) oksida sastoje se iz više slojeva, kao što je utvrđeno visoko rezolucionom transmisionom elektronskom mikroskopijom (HRTEM), pri čemu je debljina svakog sloja reda jedne i po elementarne ćelije ( $\sim 5,9 \text{ \AA}$ ) koja odgovara anatas kristalnoj formi  $\text{TiO}_2$ , a rastojanje između slojeva  $3,14 \text{ \AA}$ , slika 1.3.2.<sup>45</sup>

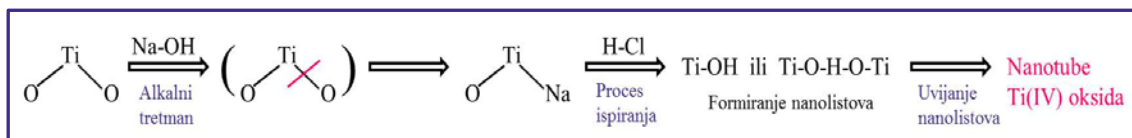
Do sada su predložena tri mehanizma formiranja nanotuba Ti(IV) oksida, međutim egzaktni mehanizam formiranja nanotuba tokom hidrotermalnog procesa još uvek nije utvrđen.

### ***Mehanizam formiranja nanotuba Ti(IV) oksida tokom procesa ispiranja kiselinom***

Kasuga i saradnici su pretpostavili da proces ispiranja nanotuba kiselinom predstavlja ključan korak u nastajanju tubularne strukture. Oni su predložili jednostavan mehanizam po kojem tretman nanotuba rastvorom kiseline ima za posledicu umanjeno elektrostatsko odbijanje što rezultuje formiranjem nanotuba iz lamelarnih slojeva nastalih tokom hidrotermalne reakcije.<sup>44,53</sup> Naime, prisustvo NaOH tokom hidrotermalnog tretmana uzrokuje kidanje Ti–O–Ti veze i dolazi do formiranja intermedijernih Ti–O–Na<sup>+</sup> i Ti–OH reakcionih vrsta. Ispiranje sintetisanih nanotuba dejonizovanim vodom i/ili rastvorom kiseline (HCl) uzrokuje spuštanje pH vrednosti disperzije. Tada dolazi do postepene zamene Na<sup>+</sup> jona H<sup>+</sup> jonom i formiranja Ti–O–H veza koje dalje u procesu dehidratacije podležu formiranju vodoničnih veza i kao posledica toga nastaju Ti–O---H–O–Ti veze koje dalje uslovljavaju formiranje tubularne



strukture  $\text{TiO}_2$ . Mehanizam nastajanja nanotuba  $\text{TiO}_2$  šematski je prikazan na slici 1.3.3.<sup>54</sup>



Slika 1.3.3. Šematski prikaz mehanizma nastajanja nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida

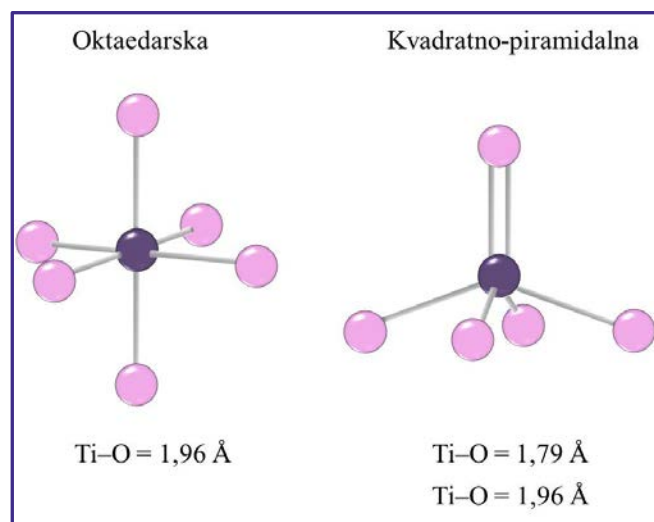
### Mehanizam raslojavanja-uvijanja

Nasuprot mehanizmu koj su predložili Kasuga i saradnici, postoje eksperimentalni rezultati koji ukazuju na to da sam hidrotermalni proces ima važniju ulogu u kontrolisanju formiranja nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida, od procesa postsintetskog ispiranja.<sup>55</sup> Na osnovu rezultata XRD i SEM merenja Chen i saradnici, kao i Zang i saradnici, su utvrdili da do formiranja tubularne strukture dolazi pre procesa ispiranja rastvorom kiseline, što ukazuje na to da je primarni efekat ispiranja u stvari uklanjanje nečistoća.<sup>56,57</sup> Takođe, postoje eksperimentalni rezultati koji su pokazali da proces postsintetskog ispiranja ne utiče na morfologiju  $\text{Ti(IV)}$  oksida.<sup>58</sup>

Mehanizam formiranja nanotuba  $\text{TiO}_2$  tokom hidrotermalnog procesa uključuje četiri faze: 1) rastvaranje prekursora  $\text{TiO}_2$  i raskidanje veza  $\text{Ti-O-Ti}$ ; 2) formiranje i rast slojevitih nanolistova; 3) odvajanje slojeva nanolistova i 4) rast nanolistova i porast tendencije njihovog uvijanja i formiranja tubularne strukture.<sup>45,50,59,60</sup>

Kada govorimo o mehanizmu formiranja nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida putem raslojavanja-uvijanja, glavno pitanje je šta zapravo obezbeđuje pokretačku silu odgovornu za uvijanje nanolistova. Naime, primenom spektroskopskih tehnika apsorpcije X-zraka na sinhrotronskim postrojenjima kao što su XANES i EXAFS, utvrđeno je prisustvo nekoordinisanih defektnih mesta (5-koordinisani Ti i nekoordinisani O) kojima se završavaju slojevi  $\text{TiO}_2$ . Ova mesta će težiti potpunoj koordinaciji na taj način što će se sparivati Ti i O iz susjednih slojeva čime će međusobno dopunjavati koordinaciju. Ovo, kao i težnja ka optimalnoj geometriji predstavlja pokretačku silu koja će izazvati uvijanje slojeva  $\text{TiO}_2$  u tube. Generalno govoreći površinska karakteristika svih čestica  $\text{TiO}_2$  dijametra manjeg od 20 nm je odsustvo oktaedarske koordinacije Ti atoma i prisustvo kvadratno-piramidalne koordinacije što se manifestuje postojanjem jedne dvostruke veze i skraćanjem

rastojanja između Ti i O (slika 1.3.4.). Ovakva nepotpuna koordinacija Ti na površini  $\text{TiO}_2$  nanočestica predstavlja veoma reaktivno mesto posebno za tzv. enediolne ligande (dopamin, katehol, itd.) koji formirajući kompleksnu strukturu sa česticom utičući na njene apsorpcione karakteristike.<sup>45</sup>



Slika 1.3.4. Tipovi koordinacije Ti atoma na površini  $\text{TiO}_2$  nanočestica  $d < 20 \text{ nm}$

Približno 40% površinskih atoma Ti u uvijenim nanotubama Ti(IV) oksida predstavljaju visokoreaktivna nekoordinisana Ti mesta raspoređena većinom na unutrašnjim slojevima, a delom i na spoljašnjoj površini tuba. Sa druge strane kod sfernih  $\text{TiO}_2$  nanočestica prečnika 2 nm procenat ovih nepotpuno koordinisanih Ti atoma na površini dostiže i 60%.

Teorijski proračuni su pokazali da pokretačku silu za uvijanje slojeva nanolistova Ti(IV) oksida u tubularnu strukturu može obezbediti asimetričan raspored atoma H na površinama obe strane nanolistova. Nedostatak atoma H na jednoj strani stvara površinski napon koji uzrokuje odvajanje, odnosno “ljušćenje” jednog sloja nanolista i njegovo uvijanje u tubularnu strukturu. Kako pokretačka sila uzrokovana nedostatkom H nije dovoljna da dovede do savijanja više slojeva nanolista odjednom, ovaj proces raslojavanja-uvijanja se odvija sloj po sloj.<sup>61</sup>

Postoji pretpostavka da mehanički stres koji nastaje tokom procesa rastvaranja  $\text{TiO}_2$  prekursora i kristalizacije nanolistova tokom hidrotermalnog procesa, može obezbediti pokretačku silu za uvijanje nanolistova. Bavykin i saradnici su potvrdili postojanje razlika u širinama različitih slojeva nanolistova koje nastaju tokom procesa

kristalizacije i rasta ovih slojeva.<sup>59</sup> Ove razlike u širinama slojeva nanolistova mogu dovesti do njihovog pomeranja i savijanja u cilju minimalizacije površinske energije.

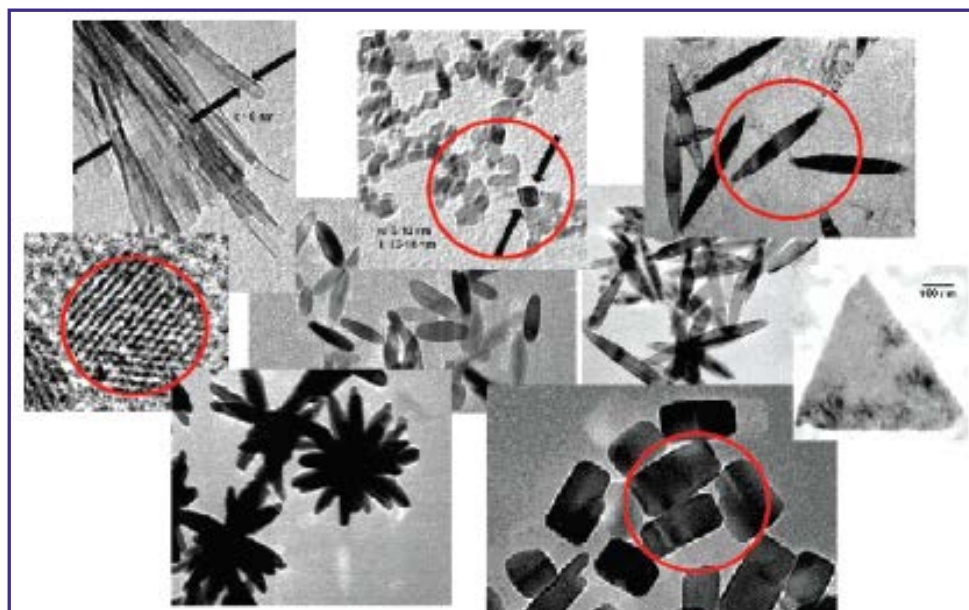
### ***Mehanizam formiranja klice i orijentisanog rasta kristalita***

Kukovecz i saradnici predložili su malo drugačiji mehanizam formiranja nanotuba tokom hidrotermalnog procesa, koji uključuje rekristalizaciju anatas kristalita u trititanatne listove, njihovo uvijanje u nanopetlje i konačno formiranje nanotuba putem orijentisanog rasta kristala uz pomoć  $\text{TiO}_6$  izgrađivačkih jedinica.<sup>62</sup> Teorija uvijanja nije mogla objasniti neka eksperimentalna zapažanja ovih autora: 1) umesto ljušćenja nanočestica sloj po sloj, u procesu transformacije dolazi do stepenastog zasecanja površine čestica; 2) nakon prvih 60 min reakcije pojavljuju se mali zakrivljeni objekti (nanopetlje dimenzije oko 10 nm) na površini anatas nanokristalita koji nestaju kada su nanotube formirane; 3) hidrotermalni tretman nanokristala  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  u istim uslovima dovodi do formiranja traka širine 20 nm i 4) velika distribuciju dužina nanotuba sintetisanih hidrotermalnim procesom.

### **1.3.2. Sinteza nanočestica $\text{TiO}_2$ hidrotermalnom metodom**

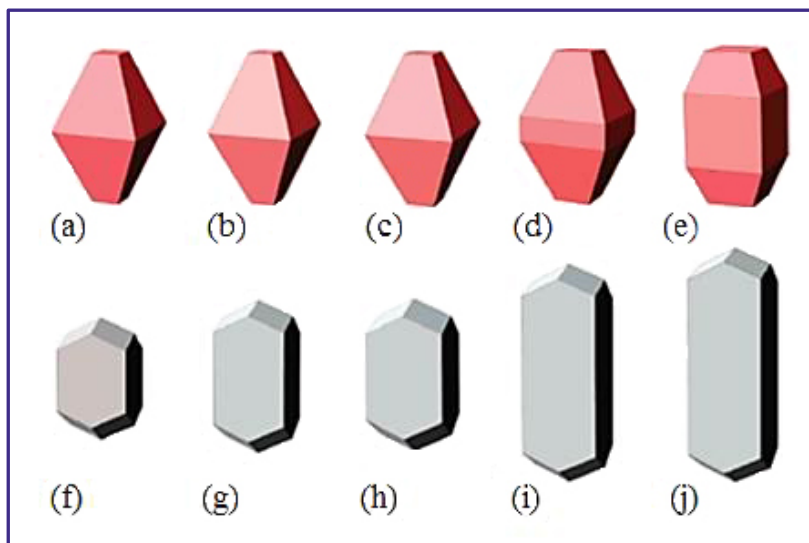
Pokazano je da nanotube Ti(IV) oksida predstavljaju idealan polazni materijal za transformaciju i dobijanje nanočestica  $\text{TiO}_2$  različite morfologije hidrotermalnom metodom jer imaju adekvatan odnos površinskih i unutrašnjih nekoordinisanih Ti mesta.<sup>45,63</sup> Primena hidrotermalnog tretmana na disperziju nanotuba Ti(IV) oksida omogućava sintezu nanočestica različitih veličina, oblika i struktura jednostavnom promenom koncentracije nanotuba u polaznoj disperziji, promenom pH vrednosti sredine, kao i vremena trajanja tretmana i temperature na kojoj se odvija, slika 1.3.5.<sup>63</sup>

Proces transformacije nanotuba Ti(IV) oksida odvija se putem reorganizacije  $\text{TiO}_6$  izgrađivačkih jedinica, te stoga stanje površine odnosno elektrostatičko naelektrisanje površine i koordinacija  $\text{TiO}_6$  oktaedara, koji zavise od pH sredine, imaju velikog uticaja na formiranje kristalne strukture i morfologiju nanočestica.<sup>64</sup>



Slika 1.3.5. TEM slike anatasa  $\text{TiO}_2$  nanočestica različite morfologije<sup>63</sup>

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da postoje poteškoće u sintezi nanočestica kristalne forme anatasa štapićastih (izduženih) oblika u direktnom hidrotermalnom procesu bez upotrebe površinski aktivnih supstanci (surfaktanata), za razliku od sinteze štapićastih nanočestica kristalne forme rutila koja ima veći afinitet ka formiranju ovih oblika.<sup>65</sup> Naime, poznato je da se kristali  $\text{TiO}_2$  forme anatasa u prirodi javljaju u obliku tetragonalne bipiramide ili zarubljene bipiramide, sastavljene od osam ekvivalentnih (101) kristalnih ravni i dve ekvivalentne (001) kristalne ravni.<sup>66</sup> U uslovima ravnoteže, površina koja poseduje najveću slobodnu energiju ispoljava najveću brzinu rasta. Stoga se u procesu kristalizacije prvo “eliminise” visokoenergetska oblast, pa je rast kristala u pravcu normalnom na ovu površinu ograničen. (001) kristalna ravan anatasa ima veću površinsku energiju od (101) kristalne ravni, što u većini slučajeva dovodi do formiranja nanočestica u obliku bipiramide sa osom duž (001) pravca. Ove specifičnosti (razlike) u slobodnim energijama različitih kristalnih ravni onemogućavaju rast i formiranje izduženih, štapićastih oblika anatasa nanočestica duž (001) pravca bez pomoći surfaktanata.<sup>65,66</sup> Bernard i saradnici su u svojim teorijskim ispitivanjima primenom termodinamičkog modela baziranog na površinskim energijama predložili morfologije nanočestica  $\text{TiO}_2$  kristalnih formi anatasa i rutila u zavisnosti od pH sredine, slika 1.3.6.<sup>66</sup>



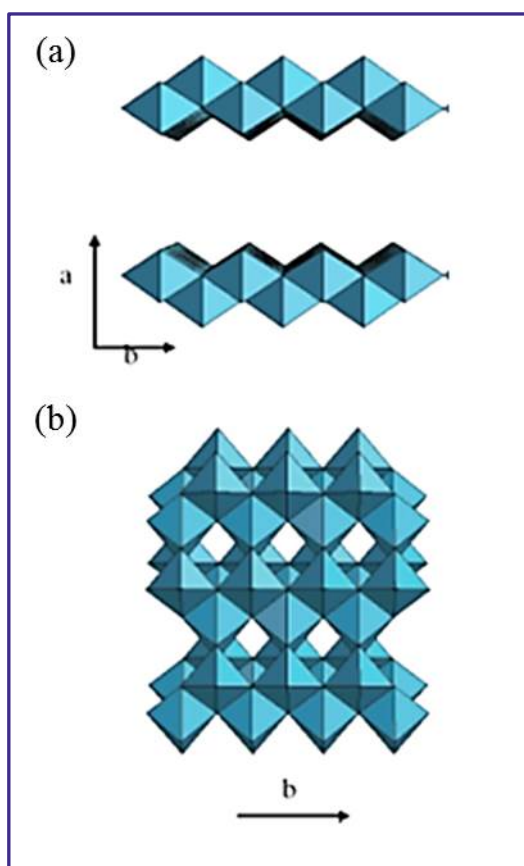
*Slika 1.3.6. Predložene morfologije za anatas (gore) i rutil (dole)  $\text{TiO}_2$  nanočestice u zavisnosti od pH sredine: kisela sredina (a) i (f), slabo kisela sredina (b) i (g), neutralna sredina (c) i (h), slabo bazna sredina (d) i (i) i bazna sredina (e) i (j)*<sup>66</sup>

Nian i saradnici sintetisali su izdužene, štapićaste nanočestice  $\text{TiO}_2$  anatas kristalne forme sa dužom i kraćom osom duž (001) i (100) pravca i predložili mehanizam njihovog nastanka.<sup>65</sup> Ovi autori su takođe ispitivali uticaj pH sredine na morfologiju nanočestica i utvrdili da su dimenzije nanočestica duž oba pravca najmanje pri veoma kiselim uslovima i da rastu sa porastom pH, da bi dostigli svoju maksimalnu vrednost pri neutralnim uslovima, a zatim naglo opadaju sa daljim povećanjem pH. U opsegu  $\text{pH} < 7$  rast nanočestica sa porastom pH je anizotropan, tj. preferentan rast nanočestica je duž (001) pravca.

Nian i saradnici su predložili da je mehanizam transformacije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida u nanočestice različite morfologije i strukture analogan  $\text{TiO}_2$ -sol peptizaciji koja uključuje i rastvaranje i rekristalizaciju  $\text{TiO}_2$ .<sup>65,67</sup> Proces peptizacije ubrzava se u kiseloj sredini i primenom visokih temperatura. Kako su ovi autori vršili sintezu na  $175^\circ\text{C}$  za očekivati je bilo da će doći do brze nukleacije i kristalizacije  $\text{TiO}_2$  nakon razaranja nanotuba. U ovim uslovima rast kristalita kontrolisan je kinetikom pre nego termodinamikom, što dovodi do formiranja metastabilne anatas kristalne forme nanočestica.<sup>68</sup> Kako je izoelektrična tačka čestica kristalne forme anatas u opsegu pH vrednosti od 4,7 do 6,7, u uslovima eksperimenta na pH vrednostima daleko od izoelektrične tačke elektrostatičko odbijanje nukleusa ograničava rast nanočestica, dok na pH blizu izoelektrične tačke privlačne Van der Valsove sile dovode do agregacije

anatas nukleusa, odnosno rasta nanočestica.<sup>65,68</sup> Međutim, ovo nije bilo dovoljno da objasni preferentan rast nanočestica duž (001) pravca, već je pretpostavljeno da on ima veze sa ograničenjima nametnutim konfiguracijom i kristalnom strukturom prekursorskih nanotuba.<sup>65</sup>

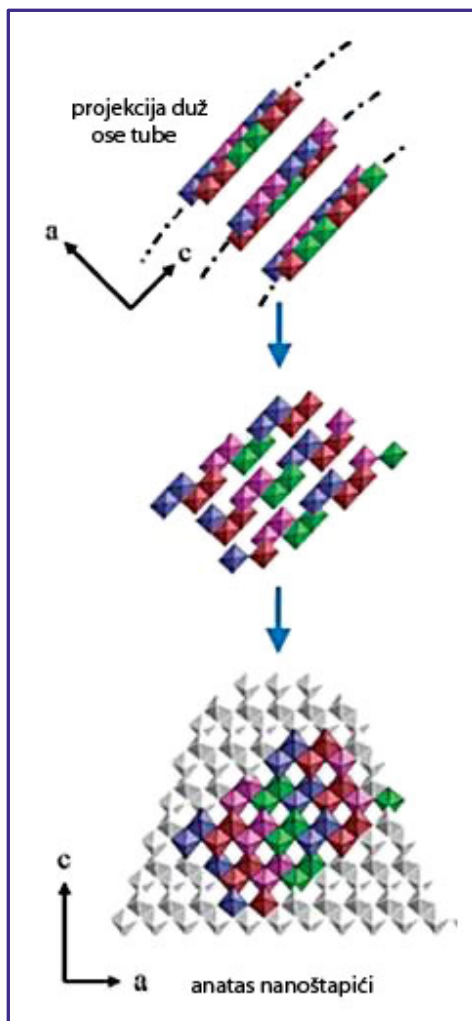
Tokom hidrotermalnog tretmana nanotuba dolazi do razaranja strukture i njihovog rastvaranja, što je praćeno reorganizacijom dobijenih fragmenata i formiranja anatas nanočestica. Cik-cak konfiguracija  $\text{TiO}_6$  oktaedara koji dele ivice i koji čine zidove titanatnih nanotuba, slika 1.3.7. (a) sa projekcijom duž (001) pravca, slična je pojedinačnim frakcijama anatas strukture projektovane duž (101) pravca, slika 1.3.7. (b).<sup>65</sup>



*Slika 1.3.7. Strukturni modeli  $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  projektovanog duž (001) pravca (a) i anatas  $\text{TiO}_2$  projektovanog duž (101) pravca (b) <sup>65</sup>*

Pretpostavka je da tokom hidrotermalnog procesa dolazi do lokalnog skupljanja nanotuba i smanjivanja rastojanja između slojeva tuba i transformacije u anatas  $\text{TiO}_2$

strukturu. Na slici 1.3.8. je prikazana šema predloženog mehanizma transformacije nanotuba Ti(IV) oksida.<sup>65</sup>

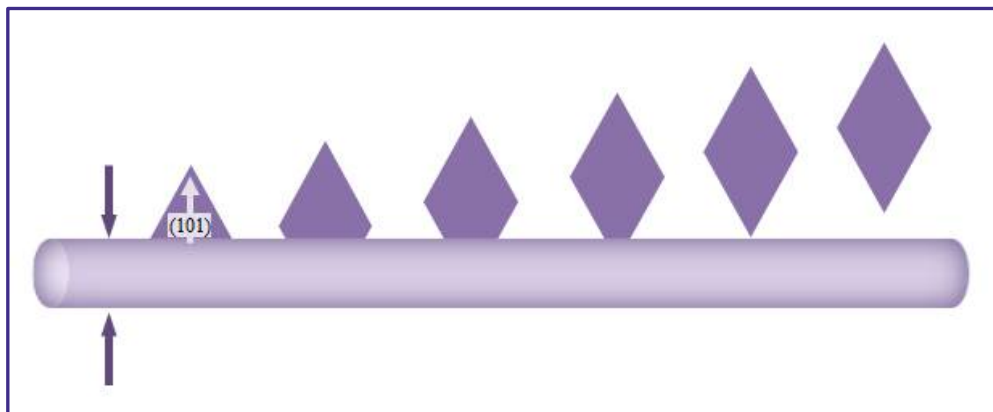


Slika 1.3.8. Šema predloženog mehanizma transformacije nanotuba u anatase  $\text{TiO}_2$  nanočestice<sup>65</sup>

Pored lokalnog skupljanja tuba ključan korak u nastajanju nanočestica  $\text{TiO}_2$  je i reorganizacija  $\text{TiO}_6$  oktaedara u svakom sloju tuba. Ovi procesi dešavaju se istovremeno na različitim delovima nanotuba, što dovodi do njihovog prekidanja (pucanja) i stvaranja anatase kristalita koji dalje rastu na račun preostalih fragmenata nanotuba koji se rastvaraju tokom hidrotermalnog procesa.<sup>65</sup>

Wang i saradnici sintetisali su anatase nanočestice hidrotermalnim tretmanom  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  nanotuba.<sup>69</sup> Ovi autori su utvrdili da tokom hidrotermalnog procesa strukturni defekti na zidovima nanotuba dovode do pojave lokalnog naprezanja koji uzrokuje neuređenost atoma. Ovi atomi se zatim reorganizuju u uređenu strukturu i počinje rast

anatas  $\text{TiO}_2$  nanočestica na zidovima nanotuba. Ovi procesi se odvijaju simultano na više mesta i rezultuju potpunom transformacijom nanotuba u anatas nanočestice, slika 1.3.9.



Slika 1.3.9. Šematski prikaz transformacije nanotuba  $\text{H}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$  u anatas nanočestice <sup>69</sup>

## 1.4. DOPIRANJE $\text{TiO}_2$

Veliki broj elemenata iz periodnog sistema je uspešno ugrađen u različite forme  $\text{TiO}_2$  nanočestica u cilju povećanja njihove fotoreaktivnosti. Prilikom dopiranja može se supstituisati bilo metalna (titan) ili nemetalna komponenta (kiseonik). Međutim, pokazalo se da je znatno jednostavnija supstitucija katjona  $\text{Ti}^{4+}$  u  $\text{TiO}_2$  sa drugim prelaznim metalom, nego zamena anjona  $\text{O}^{2-}$  sa drugim anjonima usled razlika u jonskim radijusima i naelektrisanju. Takođe je neophodno prilikom dopiranja očuvati kristalnu strukturu domaćina, a u isto vreme proizvesti željene promene u elektronskoj strukturi.<sup>1</sup>

### *Dopiranje nemetalima*

Teorijska i eksperimentalna istraživanja su pokazala da se pomeranje praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$  u vidljivi deo spektra, odnosno sužavanje njegovog energetskog procepa, može postići dopiranjem jonima nemetala.

Asahi i saradnici su uradili proračun elektronske strukture energetskih zona  $\text{TiO}_2$  supstituciono dopiranog jonima nemetala (C, N, F, P ili S).<sup>70</sup> Prema ovoj studiji dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa C dovodi do formiranja novih dubokih energetskih nivoa



pozicioniranih ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ . Međutim, supstituciono dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa N najviše utiče na smanjenje energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ , jer se  $p$  stanja N mešaju sa  $2p$  stanjima O. Di Valentin i saradnici su takođe potvrdili da dopiranje kristalne forme anatas, ali i rutil sa N dovodi do formiranja lokalizovanih  $2p$  stanja N odmah iznad  $2p$  stanja O na vrhu valentne zone  $\text{TiO}_2$ .<sup>71,72</sup> U kristalnoj formi anatas ovi dopantski nivoi uzrokuju tzv. crveni pomeraj praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$ , tj. ka vidljivoj oblasti spektra, dok kod rutila dolazi do plavog pomeraja, izazvanog kontrakcijom valentne zone.<sup>71</sup> Eksperimentalni rezultati su potvrdili proračune koji su ukazali da dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa N za posledicu ima formiranje lokalizovanih energetskih nivoa unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  odmah iznad  $2p$  stanja O na vrhu valentne zone.<sup>73</sup> Dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa S dovodi do sličnih efekata kao i dopiranje sa N, odnosno  $3p$  stanja S mešaju se sa energetskim stanjima valentne zone  $\text{TiO}_2$  što doprinosi povećanju širine valentne zone i posledično tome smanjenju veličine energetskog procepa.<sup>70,74,75</sup> Kada se u kristalnoj rešetki  $\text{TiO}_2$ , O zameni sa F,  $2p$  stanja F se lokalizuju ispod  $2p$  stanja O u valentnoj zoni  $\text{TiO}_2$  bez mešanja sa stanjima u valentnoj ili provodnoj zoni, te stoga ne doprinose optičkim karakteristikama  $\text{TiO}_2$ .<sup>76</sup> Međutim, dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa F uzrokuje promene u elektronskoj strukturi pri dnu provodne zone  $\text{TiO}_2$ , odnosno odmah ispod ivice provodne zone  $\text{TiO}_2$  formiraju se dodatna energetska stanja koja potiču od zauzetog nivoa sastavljenog od  $t_{2g}$  stanja  $3d$  orbitala Ti. Zapravo, smatra se da dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa F proizvodi sličan efekat kao i prisustvo kiseoničnih šupljina, odnosno da dovodi do efektivnog smanjenja veličine energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  i poboljšanja njegove fotoreaktivnosti u vidljivoj oblasti.<sup>76</sup>

Prah  $\text{TiO}_2$  dopiranog nemetalima uobičajeno ima promenjenu boju, i ta promena ide od bele (za nedopiran i dopiran u vrlo niskoj koncentraciji) do žute ili čak i svetlo sive boje i karakteriše ga pomeraj praga apsorpcije ka većim talasnim dužinama tj. vidljivoj oblasti spektra. Dopiranje nanokristala  $\text{TiO}_2$  jonima N može dovesti do pomeranja praga apsorpcije i do  $\lambda=600$  nm.<sup>77</sup> Istovremeno dopiranje (kodopiranje)  $\text{TiO}_2$  jonima N i F, tehnikom sprej pirolize, dovodi do pomeranja praga apsorpcije svetlosti ovih uzoraka do  $\lambda=550$  nm. Uzorci  $\text{TiO}_2$  dopiranog S ispoljavali su intenzivnu apsorpciju u oblasti od  $\lambda=400-600$  nm.<sup>78,79</sup> Takođe je pokazano i da dopiranje sa Cl i Br jonima znatno poboljšava optičku aktivnost  $\text{TiO}_2$  u vidljivoj oblasti.<sup>80</sup> Joni različitih nemetala su se pokazali kao vrlo pogodan dopantski materijal. Dopiranje  $\text{TiO}_2$  jonima

nemetala za posledicu, ima znatno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica i nanostrukturnih filmova  $\text{TiO}_2$ , posebno aktivacijom u vidljivoj oblasti spektra. Asahi i koautori su pokazali da  $\text{TiO}_2$  dopiran jonima azota ima mnogo veću efikasnost u fotorazgradnji metilensko plavog pod dejstvom vidljive svetlosti, što je bilo za očekivati, u odnosu na nedopirani  $\text{TiO}_2$ , dok pod dejstvom UV zračenja pokazuje smanjenu fotoreaktivnost.<sup>81</sup> Takođe ustanovljeno je i da  $\text{TiO}_2$  dopiran sumporom pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj oblasti, a manju u UV oblasti.<sup>79,82,83</sup> Yu i koautori su pokazali da  $\text{TiO}_2$  dopiran jonima F ima veću fotoreaktivnost u procesu oksidacije acetona do  $\text{CO}_2$ , u odnosu na komercijalni prah  $\text{TiO}_2$ , Degussa P25.<sup>84</sup>

### **Dopiranje metalima**

U poslednjih nekoliko decenija intenzivno se radilo i na sintezi materijala baziranih na  $\text{TiO}_2$  dopiranom jonima različitih metala u svrhu poboljšanja njegovih fotokatalitičkih preformansi u procesu razgradnje različitih organskih zagađivača pod dejstvom vidljive svetlosti. Umabayashi i saradnici su uradili proračun elektronske strukture  $\text{TiO}_2$  dopiranog jonima V, Cr, Mn, Fe, Co i Ni.<sup>85</sup> Prema njihovim istraživanjima dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa V, Cr, Mn, Fe ili Co dovodi do formiranja popunjenog, lokalizovanog energetskeg nivoa unutar energetskeg procepa ili na vrhu valentne zone  $\text{TiO}_2$ , koji potiče od  $t_{2g}$  stanja jona dopanta. Sa porastom rednog broja dopanta ovaj lokalizovani energetski nivo pomera se ka manjim energijama. U slučaju dopiranja  $\text{TiO}_2$  sa Co energija ovog dopantskog nivoa je dovoljno niska te se on nalazi na vrhu valentne zone, dok se u slučaju dopiranja sa drugim metalima ovaj energetski nivo nalazi dalje unutar energetskeg procepa  $\text{TiO}_2$ . Dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa Ni dovodi do delokalizacije elektrona Ni koji u ovom slučaju značajno doprinose formiranju valentne zone zajedno sa  $p$  elektronima O i  $3d$  elektronima Ti. Crveni pomeraj praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$ , Umabayashi i saradnici su pripisali prelazu usled prenosa neelektrisanja između  $d$  elektrona dopanta i provodne (ili valentne) zone  $\text{TiO}_2$ .<sup>85</sup> Li i saradnici pokazali su da dopiranje  $\text{TiO}_2$  sa 1,5 at.% Nd uzrokuje smanjenje veličine energetskeg procepa  $\text{TiO}_2$  za čak 0,55 eV, što su pripisali supstitucionoj ugradnji Nd jona u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  i formiranja elektronskih stanja unutar njegovog energetskeg procepa.<sup>86</sup> Eksperimentalno je potvrđeno da  $\text{TiO}_2$  dopiran jonima V, Cr, Mn, Fe i Ni, sintetisan metodom jonske implantacije, ima značajno pomeren prag apsorpcije ka vidljivoj oblasti, pri čemu je

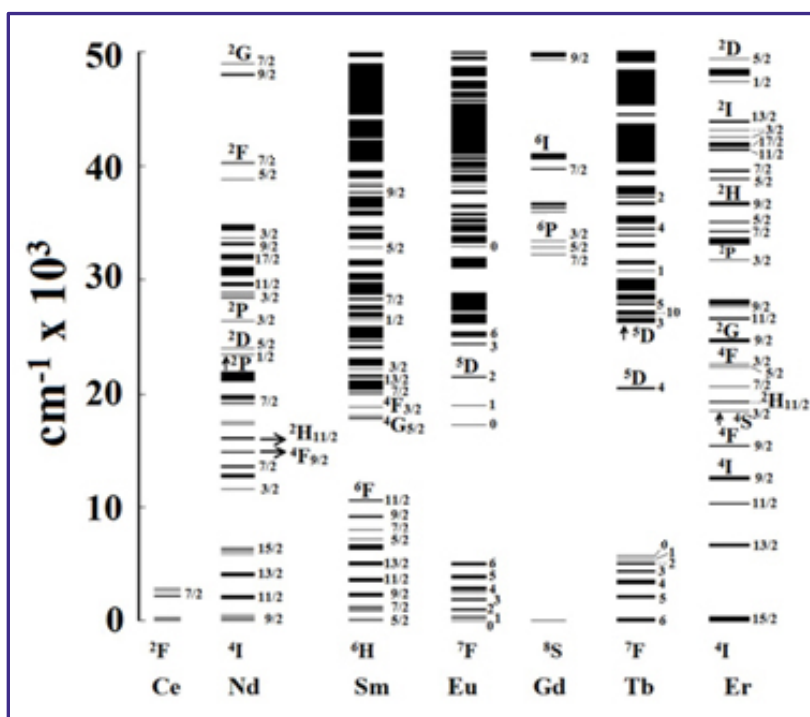
najveći pomerač ispoljio  $\text{TiO}_2$  dopiran V, zatim redom  $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$ .<sup>87-92</sup> Anpo i saradnici su potvrdili da  $\text{TiO}_2$  dopiran jonima Cr apsorbuje u vidljivoj oblasti i da pomeranje granice apsorpcije zavisi od koncentracije dopanta.<sup>91</sup>

Choi i saradnici su ustanovili da, poredeći sa nedopiranim  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  dopiran jonima Fe, Mo, Ru, Os, Re, V ili Rh pokazuje povećanu efikasnost pri fotodegradaciji  $\text{CHCl}_3$ , nakon osvetljavanja vidljivom svetlošću, dok dopiranje  $\text{TiO}_2$  jonima Co i Al znatno smanjuje njegovu fotoreaktivnost.<sup>93</sup> Ovi autori su utvrdili da je fotokatalitička aktivnost  $\text{TiO}_2$  povezana sa elektronskom konfiguracijom jona dopanta i da su dopanti sa popunjenom elektronskom ljuskom imali malo ili čak nimalo efekta na aktivnost  $\text{TiO}_2$ .<sup>93,94</sup> Prisustvo metalnog jona u  $\text{TiO}_2$  matrici značajno utiče na stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja i brzinu prenosa elektrona. Martin i saradnici su pokazali da nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima V pokazuju smanjenu fotoreaktivnost u procesu oksidacije 4-hlorofenola u odnosu na čist  $\text{TiO}_2$ .<sup>95</sup> Bessekhoud i saradnici su pokazali da  $\text{TiO}_2$  nanočestice dopirane sa alkalnim jonima (Li, Na, K) predstavljaju obećavajuće materijale za degradaciju organskih zagađivača.<sup>96</sup> Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima Fe ispoljavaju veću fotokatalitičku aktivnost u procesu tretmana otpadnih voda zaostalih prilikom prerade papira, poredeći sa nedopiranim  $\text{TiO}_2$ .<sup>97</sup> Takođe, ovaj sistem se pokazao kao efikasan i u fotoelektrokatalitičkoj dezinfekciji tj. pokazao je baktericidno dejstvo prema *E. Coli*.<sup>98</sup> Naime, ne pokazuju svi materijali bazirani na  $\text{TiO}_2$  dopiranom metalnim jonima povećanu fotoreaktivnost iz čega se može zaključiti da ona predstavlja vrlo složenu funkciju koncentracije samog dopanta, njegove  $d$  elektronske konfiguracije, načina na koji on utiče na procese rekombinacije, kao i rasporeda energetskih nivoa u okviru  $\text{TiO}_2$  rešetke i dr.<sup>1</sup>

#### 1.4.1. Dopiranje $\text{TiO}_2$ jonima retkih zemalja

Dopiranje nanočestičnog  $\text{TiO}_2$  jonima retkih zemalja se pokazalo kao efikasan način za pojačanje emisije ovih jona. Kristalna rešetka  $\text{TiO}_2$  je kandidat za dopiranje zbog povoljnih optičkih i termalnih osobina, širokog energetskog procepa i male apsorpcije u vidljivoj oblasti. Direktno pobuđivanje zabranjenih intra- $f$  elektronskih prelaza jona retkih zemalja je neefikasno. Zato je očekivano da se ugradnjom ovih jona u kristalnu rešetku poluprovodnika njihova luminescencija može efikasno senzibilizovati, odnosno pojačati, preko ekscitonske rekombinacije u strukturi

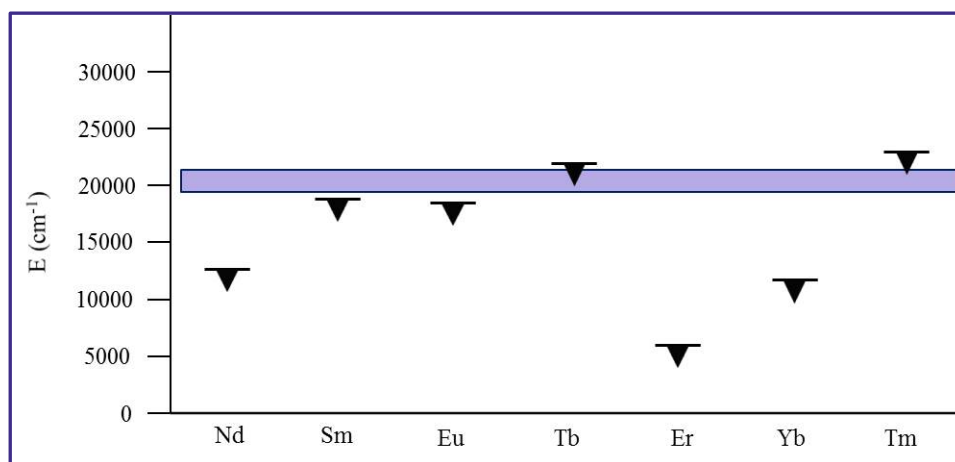
domaćina. Poluprovodni nanostrukturni metalni oksidi dopirani emiterima su privukli veliku pažnju kao potencijalna nova klasa luminescentnih materijala sa mogućnošću široke primene u industriji i tehnologiji.<sup>99,100</sup> Luminescenciju ovih materijala karakteriše stabilna, oštra emisija na sobnoj temperaturi sa fiksnim linijama u spektru čiji je položaj određen elektronskom strukturom jona dopanta i koja je skoro nezavisna od strukture matrice, slika 1.4.1.<sup>101,102</sup> Međutim, različita istraživanja su pokazala da širina i intenzitet emisijonih linija često zavise od morfologije i kristalne simetrije matrice u kojoj se nalazi jon retke zemlje.<sup>103-106</sup>



Slika 1.4.1. Dijagrami energetske strukture jona retkih zemalja<sup>102</sup>

U zadnjih nekoliko godina u velikom broju radova predstavljeni su rezultati ispitivanja fotoluminescencije  $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$  mezoporoznih filmova, pravih filmova, zatim nanočestica, nanoštapića i drugih oblika, sintetisanih različitim metodama.<sup>107-112</sup> Frindell i saradnici su utvrdili da fotoluminescencija mezoporoznih filmova dopiranih različitim jonima retkih zemalja potiče od prenosa energije sa kristalne rešetke domaćina na jone dopanta.<sup>113</sup> Oni su predložili model prenosa energije po kojem nakon pobuđivanja  $\text{TiO}_2$  energijom jednakom ili većom od vrednosti njegovog energetskog procepa dolazi do relaksacije pobuđenog stanja na energetska stanja koja potiču od površinskih defekata, što je zatim praćeno prenosom energije na pobuđene nivoe jona

retke zemlje. Položaj energetskih nivoa defekata je od velike važnosti u procesu prenosa energije, jer ukoliko su emitujuća stanja jona dopanta na većim energijama, neće doći do senzibilizovane luminescencije.<sup>113</sup> Određivanje gornje granice energije nivoa defekata sa kojih je moguć efikasan prenos energije, predstavlja složen problem i veoma zavisi od tipa prenosa energije koji se odigrava. Na primer, kod Deksterovog (Dexter) mehanizma prenosa energije neophodan dodatni uslov je da postoji preklapanje talasnih funkcija akceptora i donora, nakon čega je uz uslov da su energetske nivoe defekata na energijama jednakim ili većim od energija emitujućih stanja jona retke zemlje, moguće očekivati luminescenciju uzrokovanu prenosom energije.<sup>114,115</sup> Na slici 1.4.2. je dat šematski prikaz energetskih nivoa defekata u TiO<sub>2</sub> i pobuđenih stanja jona retkih zemalja.<sup>113</sup>

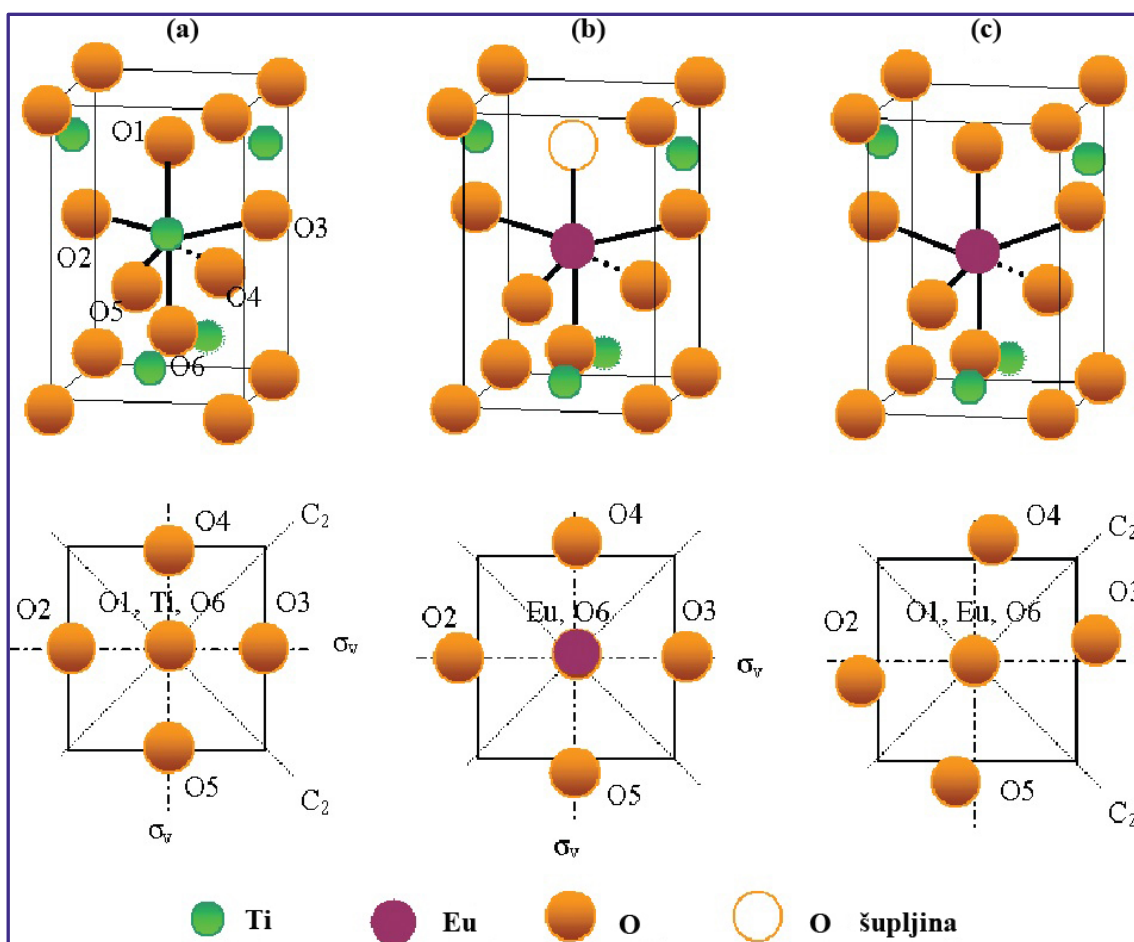


*Slika 1.4.2. Pobuđena stanja jona retkih zemalja označena su sa ▼. Osenčen deo predstavlja predloženi položaj energetskih nivoa defekata u TiO<sub>2</sub>.<sup>113</sup>*

Na osnovu šeme prikazane na slici 1.4.2. može se zaključiti da se senzibilizovana luminescencija može postići za jone Nd<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Eu<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup> i Yb<sup>3+</sup>, dok je kod jona Tb<sup>3+</sup> i Tm<sup>3+</sup> prenos energije sa matrice onemogućen jer se njihova emitujuća stanja nalaze na relativno visokim energijama u odnosu na energetske nivoe defekata u TiO<sub>2</sub>.<sup>113</sup>

Sol-gel metoda predstavlja jednu od najčešće primenjivanih metoda sinteze ovih sistema. Park i saradnici sintetisali su sol-gel metodom nanotube TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Sm<sup>3+</sup> koje su ispoljavale crvenu fotoluminescenciju.<sup>116</sup> Hu i saradnici sintetisali su nanokristalne prahove TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Sm<sup>3+</sup> i utvrdili da optimalna koncentracija jona Sm<sup>3+</sup> za optičku emisiju iznosi 0,75 mol%.<sup>117</sup>

Veoma detaljna optička ispitivanja nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  izvršili su Luo i saradnici.<sup>118</sup> Nihovi uzorci ispoljavali su veoma intenzivnu i oštru emisiju karakterističnu za jone  $\text{Eu}^{3+}$ . Primenom SSF spektroskopije (*Site-selective fluorescence spectroscopy*) utvrdili su postojanje tri neekvivalentna mesta za ugradnju jona  $\text{Eu}^{3+}$  u nanokristal  $\text{TiO}_2$  i to: na površini nanočestice (mesto I) i dva različita kristalografska mesta unutar kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$  (mesto II i III). Na slici 1.4.3. prikazan je predložen model deformacije kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$  i snižavanja simetrije.<sup>119</sup>



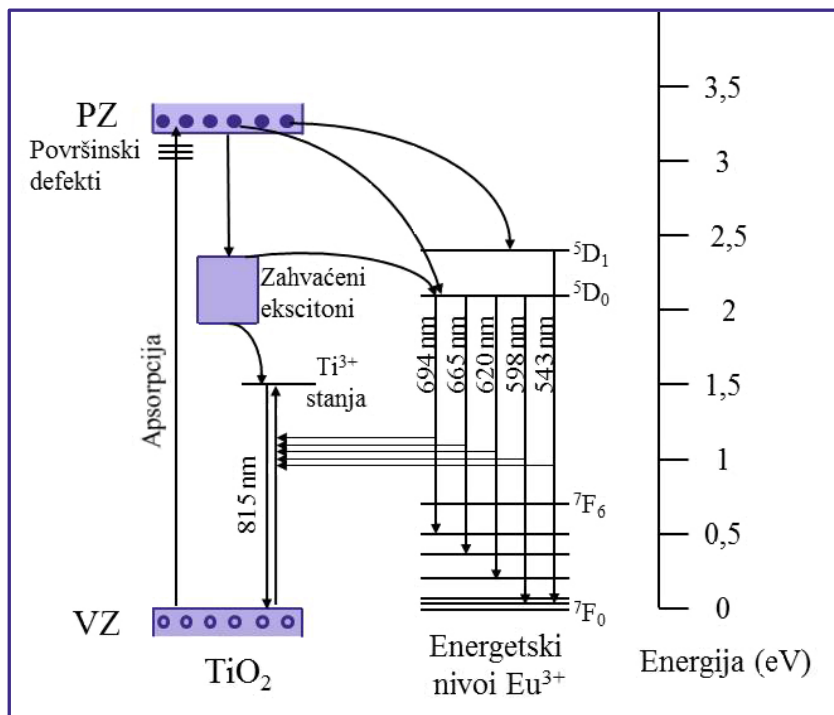
**Slika 1.4.3.** Šematski prikaz jedinične ćelije kristalne forme anatas  $\text{TiO}_2$ , u kojoj jon  $\text{Ti}^{4+}$  zauzima mesto sa  $D_{2d}$  simetrijom (mesto I) (a), jedinične ćelije u kojoj je jon  $\text{Ti}^{4+}$  zamenjen jonom  $\text{Eu}^{3+}$  koji zauzima mesto sa  $C_{2v}$  simetrijom (mesto II) (b) i jedinične ćelije anatasu u kojoj je jon  $\text{Ti}^{4+}$  zamenjen jonom  $\text{Eu}^{3+}$  koji zauzima mesto sa  $D_2$  simetrijom (mesto III) (c). Šest najbližih O obeleženo je sa O1 do O6. Na slici su prikazane i projekcije elementarne ćelije sa šest najbližih O na kojima su obeleženi operatori simetrije ( $C_2$  i  $\sigma_v$ ). Širenje kristalne rešetke reprezentovano je na slici pomeranjem O1, O2, O3, O4, O5 i O6 (b) i (c)<sup>119</sup>

Ovi autori su zatim pokazali da spektroskopske karakteristike tj. dinamika luminescencije jona  $\text{Eu}^{3+}$  veoma zavisi od simetrije, odnosno koordinacije jona dopanta. Zahvaljujući tome utvrđeno je da joni  $\text{Eu}^{3+}$  locirani na mestu II (ili III) imaju  $C_{2v}$  (ili  $D_2$ ) simetriju, dok joni  $\text{Eu}^{3+}$  koji se nalaze na mestu I imaju veoma neuređeno okruženje sa najnižom simetrijom  $C_1$ . Naime, supstituciona ugradnja jona  $\text{Eu}^{3+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  na mesto jona  $\text{Ti}^{4+}$  čija je simetrija  $D_{2d}$ , dovodi do smanjenja lokalne simetrije (na  $S_4$ ,  $C_{2v}$  i  $D_2$ ) usled deformacije kristalne rešetke izazvane razlikama u jonskim radijusima između  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>119,120</sup>

Kada se jon  $\text{Eu}^{3+}$  nalazi na mestu II, slika 1.4.3. (b), formira se kiseonična šupljina i dolazi do ravnomernog istezanja elementarne ćelije u različitim pravcima, što dovodi do spuštavanja lokalne simetrije na  $C_{2v}$ . Međutim, kada jon  $\text{Eu}^{3+}$  zauzima mesto III u kristalnoj rešetki  $\text{TiO}_2$  ne dolazi do formiranja kiseonične šupljine i elementarna ćelija se izdužuje neravnomerno duž specifičnih pravaca, gube se dve vertikalne ravni simetrije,  $\sigma_v$  i dolazi do snižavanja lokalne simetrije na  $D_2$ , slika 1.4.3. (c).<sup>119</sup>

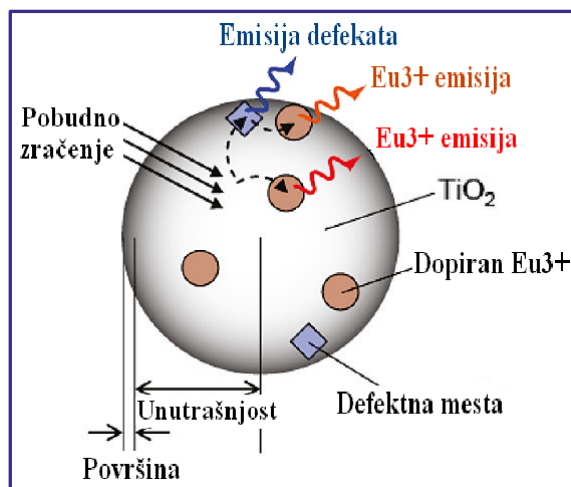
Kiisk i saradnici su merenjem temperaturne, ali i vremenske zavisnosti fotoluminiscencije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  utvrdili da preovlađuje supstituciona ugradnja jona  $\text{Sm}^{3+}$  u rešetku  $\text{TiO}_2$ , pri čemu dolazi do narušavanja lokalne simetrije.<sup>121</sup> Takođe u ovom radu predložen je Ferster-Deksterov (Förster-Dexter) mehanizam kao potencijalno objašnjenje za prenos energije sa  $\text{TiO}_2$  na jone  $\text{Sm}^{3+}$ , odnosno pobuđivanje jona  $\text{Sm}^{3+}$ .

Jia i saradnici su ispitivali filmove  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Eu}^{3+}$  pripremljene sol-gel metodom.<sup>99</sup> Ovi autori su predložili mehanizam pobuđivanja jona  $\text{Eu}^{3+}$  putem rezonantnog prenosa energije sa energetske stanja ekscitona zahvaćenih na  $\text{TiO}_6$  oktaedrima. Naime, pobuđivanjem  $\text{TiO}_2$ , fotostvoreni elektron i šupljina uzrokuju lokalnu deformaciju  $\text{TiO}_6$  oktaedra i stvaranje lokalizovanih energetske stanja unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Takođe, ovi autori su uočili i emisiju na  $\lambda=815$  nm koju su pripisali prelazima sa energetske stanja koji potiču od  $\text{Ti}^{3+}$  defekata i utvrdili da ona predstavlja konkurentski proces emisiji jona  $\text{Eu}^{3+}$ . Na slici 1.4.4. dat je šematski prikaz predloženog mehanizma pobuđivanja jona  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{TiO}_2$  filmovima.<sup>99</sup>



*Slika 1.4.4. Mehanizmi pobuđivanja i emisije jona  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{TiO}_2$  filmovima. Zakrivljene strelice predstavljaju neradijativne prelaze koji uključuju i prenos fonona, pravolinijske strelice predstavljaju apsorpciju ili radijativni prelaz<sup>99</sup>*

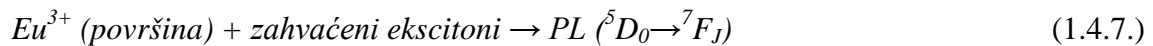
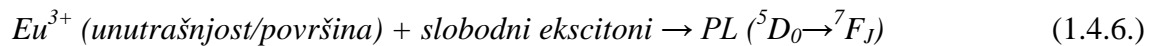
Tashikawa i saradnici su utvrdili da postojanje više tipova defekata i njima pridruženih energetskih stanja, ima važnu ulogu u procesu prenosa energije između  $\text{TiO}_2$  matrice i jona  $\text{Eu}^{3+}$ , te stoga lokacija dopanta u domaćinu jako utiče na njegovu luminescenciju.<sup>122</sup> Na slici 1.4.5. prikazana je šema mehanizma senzibilizacije jona  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{TiO}_2$  koji su predložili ovi autori.<sup>122</sup>



*Slika 1.4.5. Ilustracija energetskog prenosa sa  $\text{TiO}_2$  domaćina na jone  $\text{Eu}^{3+}$ <sup>122</sup>*



Prvo, pobuđivanjem nanočestica  $\text{TiO}_2$  energijom većom od vrednosti energetskog procepa nastaju slobodni ekscitonski parovi (elektroni ( $e^-_{slob}$ ) i šupljine ( $h^+_{slob}$ )). Elektroni zahvaćeni ( $e^-_{trap}$ ) na defektnim mestima, kiseoničnim šupljinama, obrazuju vidljive centre obojenosti (reakcija 1.4.2.). Kako slobodni tako i zahvaćeni elektroni mogu se zatim rekombinovati sa fotostvorenim šupljinama pri čemu nastaje fotoluminescencija u UV i vidljivoj oblasti, redom (reakcije 1.4.3. i 1.4.4.). Suzbijanje slobodnih elektrona od strane  $\text{O}_2$  molekula (reakcija 1.4.5.) rezultuje u smanjenju fotoluminescencije koja potiče od zahvaćenih ekscitona (reakcija 1.4.6.). Slobodni ekscitoni bi trebalo da pobuđuju kako u unutrašnjosti locirane jone  $\text{Eu}^{3+}$ , tako i one locirane na površini čestica, dok bi ekscitoni zahvaćeni na površini trebalo da pobuđuju samo površinski locirane jone  $\text{Eu}^{3+}$  (reakcije 1.4.6. i 1.4.7.).<sup>122</sup>



Pobuđivanje jona retkih zemalja ugrađenih u matricu poluprovodničkog  $\text{TiO}_2$ , prenosom energije sa poluprovodnika nije uvek moguć. Naime, pokazano je da samo joni retkih zemalja čija je energija pobuđenog stanja manja od 2,5 eV mogu biti efikasno pobuđeni putem prenosa energije sa  $\text{TiO}_2$  matrice. Stoga je predložen mehanizam prenosa energije u kojem dolazi do relaksacije pobuđenih elektrona  $\text{TiO}_2$  na energetska stanja defekata prouzrokujući tako prenos energije na  $^6\text{H}_J$  stanja jona  $\text{Sm}^{3+}$ , što je praćeno efikasnom fotoluminescencijom.<sup>113</sup>

Postoji više modela koji se bave opisivanjem prenosa energije sa materijala matrice na inkorporirane jone retkih zemalja. Pored gore navedenih mehanizama, moguć je i proces zahvatanja parova elektron-šupljina na nivoima defekata na mestima

ugradnje jona retke zemlje u kristalnu rešetku. Na taj način stvaraju se vezani ekscitoni koji se kasnije mogu rekombinovati neradijativno i dovesti do pobuđivanja jona retke zemlje u Augerovom procesu prenosa energije.<sup>123,124</sup>

## 1.4.2. Mehanizmi prenosa energije

Kao što je već napomenuto, direktno pobuđivanje zabranjenih intra-*f* elektronskih prelaza jona retkih zemalja predstavlja veoma neefikasan proces. Zato je senzibilizovana emisija ovih jona koja se postiže njihovom ugradnjom u kristalnu rešetku poluprovodnika mnogo efikasniji proces.

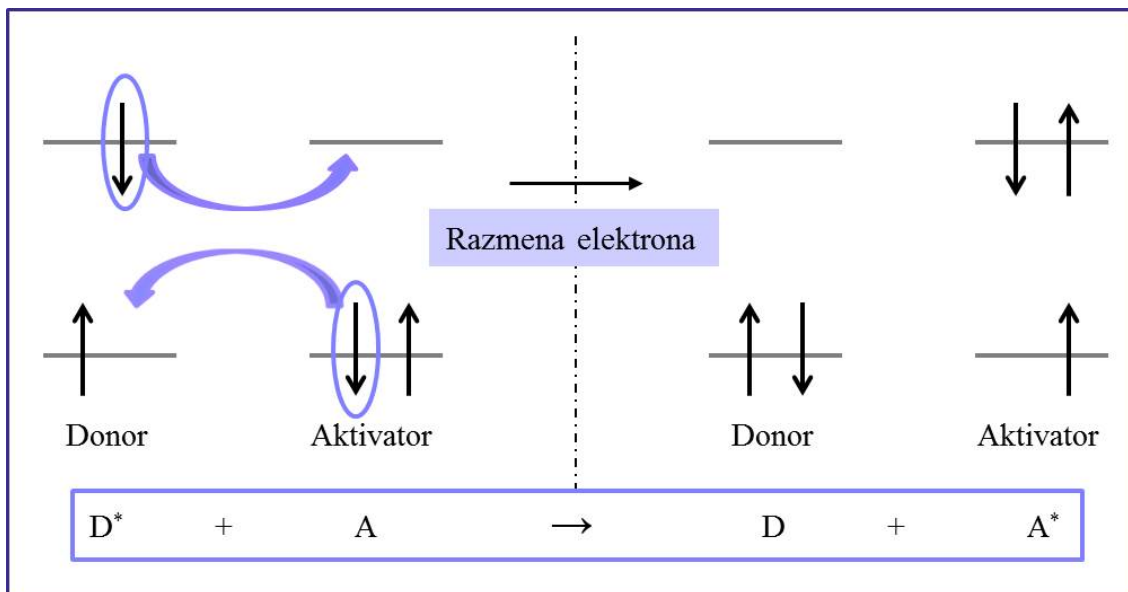
Senzibilizovana emisija predstavlja proces u kome dolazi do emisije vrste koja slabo apsorbuje (akceptor ili aktivator) nakon procesa apsorpcije i prenosa energije od strane vrste koja jako apsorbuje (donor).

### 1.4.2.1. Ferster-Deksterov (Förster-Dexter) mehanizam prenosa energije

#### *Deksterov model*

Deksterov mehanizam prenosa energije predstavlja proces neradijativnog prenosa energije putem interakcije izmene (prvi put opisan kod neorganskih čvrstih materijala) koji uključuje prenos elektrona.<sup>125</sup> U ovom procesu dolazi do razmene elektrona između donora (senzibilizatora) i aktivatora, te stoga ovaj proces zahteva preklapanje elektronskih orbitala donorske i aktivatorske vrste. Na taj način dolazi do luminescencije aktivatora tj. akceptorske vrste koji inače ne apsorbuje ili veoma slabo apsorbuje u datoj oblasti spektra pobudnog zračenja. Iako ovaj model uključuje razmenu elektrona, baziran je na teoriji rezonantne energije ali ne uključuje mehanizme fotoprovodljivosti. Na slici 1.4.6. dat je šematski prikaz Deksterovog mehanizma prenosa energije.<sup>125</sup>

Obzirom da zahteva preklapanje talasnih funkcija aktivatorske i donorske vrste, Deksterov mehanizam prenosa energije je kratkog dometa.



Slika 1.4.6. Deksterov mehanizam prenosa energije. Prenos energije se odigrava putem razmene elektrona između donorske i aktivatorske vrste

Brzina prenosa energije putem izmene elektrona je eksponencijalna funkcija rastojanja između aktivatora i donora:

$$k_{Dexter} = K J e^{-2\frac{R_{DA}}{L}} \quad (1.4.8.)$$

gde se  $K$  odnosi na specifičnu orbitalnu interakciju,  $J$  predstavlja integral normalizovanog spektralnog preklapanja.  $R_{DA}$  predstavlja relativno rastojanje aktivator-donor u odnosu na njihove Van der Valsove ili Borove radijuse,  $L$  (u zavisnosti od sistema koji se razmatra).<sup>125</sup>

Takođe treba napomenuti da ovaj mehanizam prenosa energije zavisi od temperature:

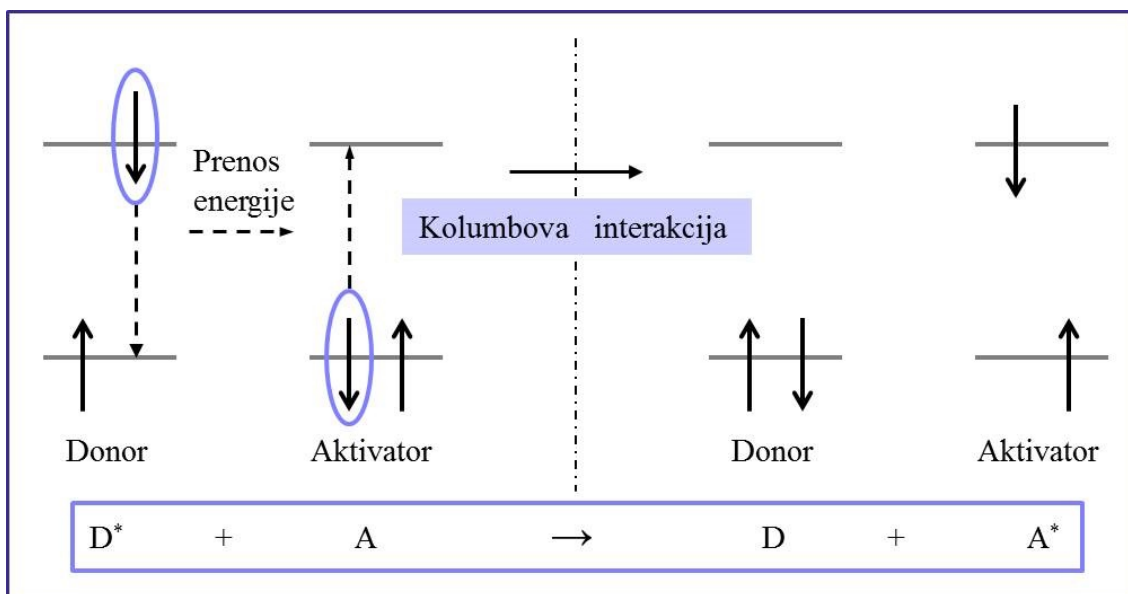
$$k_{Dexter} = \frac{2|H_{AD}|^2}{h} \frac{\pi^3}{\lambda RT} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1.4.9.)$$

gde  $H_{AD}$  predstavlja matricu elektronskog sprežanja,  $T$  je temperatura,  $\Delta G$  predstavlja razliku u energijama između energetskog procepa senzibilizatora i aktivatora.

Prema jednačini (1.4.9.) da bi proces prenosa energije bio termodinamički povoljan ekscitaciona energija donora mora biti veća od ekscitacione energije aktivatora.<sup>125</sup>

**Fersterov model**

Fersterov proces predstavlja mehanizam neradijativne interakcije dipol-dipol koji se bazira na teoriji rezonantnog prenosa energije (ne elektrona), u kojem se deaktivacijom donorske vrste  $D^* \rightarrow D$  stvara električno polje koje indukuje oscilaciju dipola aktivatorske vrste, odnosno formiranje  $A^*$ . Drugim rečima, energija oslobođena nakon deekscitacije donorske vrste može se neradijativno preneti i pobuditi aktivatoru, odnosno akceptorsku vrstu. Ovaj proces naziva se rezonancija.<sup>125</sup>



*Slika 1.4.7. Fersterov mehanizam prenosa energije. Usled Kolumbove interakcije između elektrona dolazi do rezonantnog prenosa energije između donora i aktivatora*

Proces rezonantnog prenosa energije između donora i aktivatora povezan je sa Kolumbovom interakcijom između elektrona. Stoga, rastojanja između para donor-aktivator pri kojima je prenos energije efikasan mogu biti veća jer ovaj proces ne zahteva orbitalno preklapanje elektrona, za razliku od Deksterovog mehanizma prenosa energije. Kolumbova interakcija zahteva spektralno preklapanje između donora i aktivatora. U ovoj dipol-dipol interakciji brzina prenosa energije zavisi od kvadrata energije interakcije ( $U$ ) kao i od  $R^{-6}$ :

$$k \propto U^2 \propto \left( \frac{\mu_S \mu_A}{R^3} \right)^2 = \frac{\mu_S^2 \mu_A^2}{R^6} \quad (1.4.10.)$$

gde  $R$  predstavlja rastojanje između donora, odnosno senzibilizatora i aktivatora.<sup>125</sup>

Oba modela prenosa energije predstavljaju jednostepeni fotoindukovani proces neradijativnog prenosa energije koji se dešava između donorske vrste (senzibilizatora) i akceptorske vrste (aktivatora). Ovi procesi mogu se tretirati kao rezonantna kvantno mehanička interakcija koja uključuje razmenu virtuelnog fotona (energija se prenosi bez emitovanja fotona). Ferster je prvi razvio pristup baziran na električnoj dipol-dipol interakciji, koji je kasnije proširio Dekster uključujući multipol reakcije višeg reda i interakciju izmene, pa otuda ovaj mehanizam prenosa energije i nosi naziv Ferster-Deksterov mehanizam.<sup>126,127</sup>

Osnovna razlika između dva opisana modela prenosa energije jeste domet interakcija. Deksterov mehanizam prenosa energije je efikasan na malim rastojanjima ( $<10 \text{ \AA}$ ) jer zahteva orbitalno preklapanje između donora i aktivatora, dok kod Fersterovog mehanizma proces prenosa energije se može odigravati na većim rastojanjima ( $<10 \text{ nm}$ ) i jako zavisi od spektralnog preklapanja emisionog spektra donora i apsorpcionog spektra aktivatora.<sup>125</sup>

Brzina prenosa energije putem mehanizma izmene elektrona postaje zanemarljivo mala (u poređenju sa vremenom života donora) sa povećanjem rastojanja između donorske i aktivatorske vrste, što čini Deksterov mehanizam prenosa energije neefikasnim na rastojanjima većim od  $10 \text{ \AA}$ .<sup>125</sup>

### 1.4.3. Dopiranje $\text{TiO}_2$ jonima prelaznih metala

Pored uticaja na njihove elektronske, optičke i katalitičke osobine, dopiranje poluprovodnika na bazi metalnih oksida, kao što je  $\text{TiO}_2$ , jonima prelaznih metala može uticati i na njihove magnetne osobine. Naime, pokazalo se da dopiranje metalnih oksida širokog energetskog procepa ( $E_g > 3,2 \text{ eV}$ ), kao što su  $\text{ZnO}$  i  $\text{TiO}_2$ , jonima prelaznih metala, otvara mogućnost za sintezu tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika nanometarskih dimenzija. Ovi materijali se mogu upotrebiti kao delovi elektronskih uređaja budućnosti u kojima se osim struje naelektrisanja može kontrolisati i spin elektrona (spinska elektronika-*eng.* spintronics). A takođe mogu naći primenu i u optičkoj elektronici, magnetnoj elektronici i mikrotalasnim uređajima.<sup>128</sup>

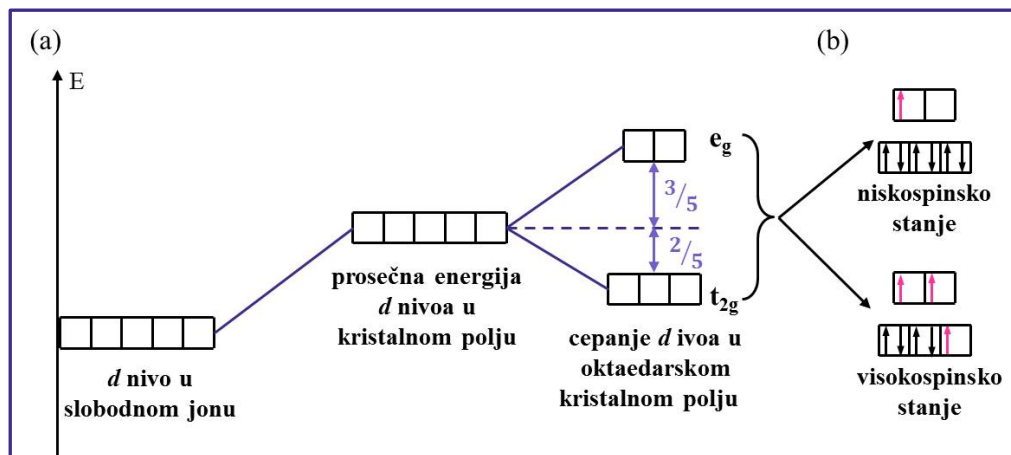
Dopiranje nanočestičnog  $\text{TiO}_2$  paramagnetnim jonima kao što je Mn, dovodi do interesantnog magnetnog i optičkog ponašanja čestica u zavisnosti od toga da li se joni Mn nalaze vezani na površinskim nekoordinisanim mestima, što rezultuje njihovim

učešćem u fotoekscitujućim procesima, ili supstituišu jon Ti u unutrašnjosti čestice (nalaze se na mestu oktaedarske koordinacije), što rezultuje superparamagnetizmom.<sup>129</sup> Hail i koautori su pokazali da praškasti uzorci TiO<sub>2</sub> dopirani jonima Mn, V, Co, dobijeni hidrotermalnom metodom, pokazuju feromagnetizam na sobnoj temperaturi i objasnili ovu pojavu kao posledicu supstitucione ugradnje ovih jona na mesto Ti u kristalnoj rešetki TiO<sub>2</sub>.<sup>130</sup> Zhang sa saradnicima je ispitivao Nb-Fe kodopiran TiO<sub>2</sub> sintetisan termalnom plazmom. Uzorak je pokazivao slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi koji je poticao od Nb, dok je sa povećanjem sadržaja Fe uzorak postao paramagnetan.<sup>131</sup>

U poslednjih deset godina postignut je veliki napredak u dizajniranju razređenih magnetnih poluprovodnika i ispitan je veliki broj različitih poluprovodničkih materijala kao potencijalnih matrica za dopiranje.<sup>128</sup> Teorijska predviđanja identifikovala su poluprovodnike sa velikim energetske procepom na bazi metalnih oksida (TiO<sub>2</sub>, ZnO) kao pogodne materijale koji bi nakon dopiranja jonima prelaznih metala pokazivali feromagnetna svojstva na sobnoj temperaturi. Skorija istraživanja su pokazala da razređeni magnetni poluprovodnici bazirani na TiO<sub>2</sub> dopiranom jonima Co, Fe, Mn i Ni pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi.<sup>132-138</sup>

Matsumoto i saradnici su među prvima zapazili feromagnetizam na sobnoj temperaturi u filmovima TiO<sub>2</sub> dopiranim jonima Co.<sup>139</sup> Vrednost saturacione magnetizacije iznosila je 0,32  $\mu_B$ /Co, što je sugerisalo da se Co nalazi u niskospinskom stanju. Nakon ovoga usledilo je objavljivanje mnoštva radova na ovu temu, koji su se bavili različitim metodama sinteze dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> i poreklom uočenog feromagnetizma. Različite grupe autora utvrdile su da se supstitucioni Co u TiO<sub>2</sub> nalazi u +2 oksidacionom stanju.<sup>133,140-144</sup> Međutim, različita su mišljenja vezano za to da li je osnovno jonsko stanje Co<sup>2+</sup> visokospinsko ( $3d^7$ ,  $S=3/2$ ) ili niskospinsko ( $3d^7$ ,  $S=1/2$ ), slika 1.4.8.<sup>133,140</sup> Veoma širok opseg eksperimentalno dobijenih vrednosti magnetnih momenata obuhvata obe konfiguracije.

Eksperimentalni rezultati ukazuju na to da postoje dva moguća uzročnika feromagnetnog uređenja magnetnih momenata Co: interakcija posredstvom naelektrisanja ili direktna spin-spin interakcija.<sup>128</sup>



Slika 1.4.8. Cepanje  $d$  nivoa u oktaedarskom kristalnom polju (a) i šeme mogućeg rasporeda elektrona za  $Co^{2+}$  ( $3d^7 4s^0$ ) jon<sup>1</sup> (b)<sup>128</sup>

Balagurov i saradnici merili su magnetizam tankih filmova  $Ti_{0,92}Co_{0,08}O_{1-\delta}$  na  $SrTiO_3$  (001) substratu, u zavisnosti od otpornosti.<sup>143</sup> Uzorci sa malim sadržajem O ispoljavali su kubičnu  $TiO$  strukturu, dok je pri većim koncentracijama O dolazilo do formiranja kako anatas, tako i rutil faze  $TiO_2$ . Pokazalo se da niti filmovi čiste (amorfne) metalne legure  $Ti_{0,92}Co_{0,08}$ , kao ni izolatorski filmovi  $Ti_{0,92}Co_{0,08}O_2$  nisu ispoljavali feromagnetne osobine. Sa druge strane, u poluprovodnim kubičnim i anatas  $Ti_{0,92}Co_{0,08}O_2$  filmovima izmereni su magnetni momenti od  $0,87 \mu_B/Co$  i  $0,57 \mu_B/Co$ , redom, nezavisno od provodljivosti. Na osnovu ovakvog ponašanja uzoraka, autori su došli do zaključka da je uočeni feromagnetizam posledica mehanizma izmene bez posredstva naelektrisanja.<sup>143</sup>

Chambers i saradnici su došli do suprotnih zaključaka na osnovu svojih istraživanja. Oni su takođe sintetisali  $TiO_2$  filmove dopirane Co na  $LaAlO_3$  substratu pri različitim brzinama rasta, različitim odnosima Ti i O i na različitim temperaturama.<sup>141</sup> Nedopirani  $TiO_2$  filmovi su u zavisnosti od odnosa Ti/O ispoljavali osobine od veoma provodnih poluprovodnika  $n$ -tipa do izolatora. Pri malim koncentracijama Co (do nekoliko atomskih procenata) dopirani uzorci su zadržavali osobine poluprovodnika  $n$ -tipa. Međutim pri većim koncentracijama Co, filmovi su postajali izolatorski, najverovatnije zbog remećenja atomske strukture filmova usled prisustva jona Co. Pokazalo se da samo uzorci koji su bili poluprovodnici  $n$ -tipa,  $Ti_{1-x}Co_xO_{2-\delta}$ , a ne izolatori, ispoljavaju značajniji magnetizam sa izmerenim magnetnim momentima od

1,2-1,4  $\mu_B/\text{Co}$ , ukazujući da je uočeni feromagnetizam posledica mehanizma izmene posredstvom naelektrisanja.<sup>141</sup>

Eksperimentalno dobijene vrednosti magnetnog momenta uzorka  $\text{TiO}_2$ , kristalnih formi anatas ili rutil, koji su supstituciono dopirani Fe, nalaze se u opsegu od 0,14 preko 0,62 do 2,4  $\mu_B/\text{Fe}$ .<sup>144-146</sup> Ovi rezultati sugerišu da Fe u različitim uzorcima ima različita spinska stanja i veoma teško je uočiti zavisnost između kristalne strukture matrice i dobijenih vrednosti magnetnog momenta.

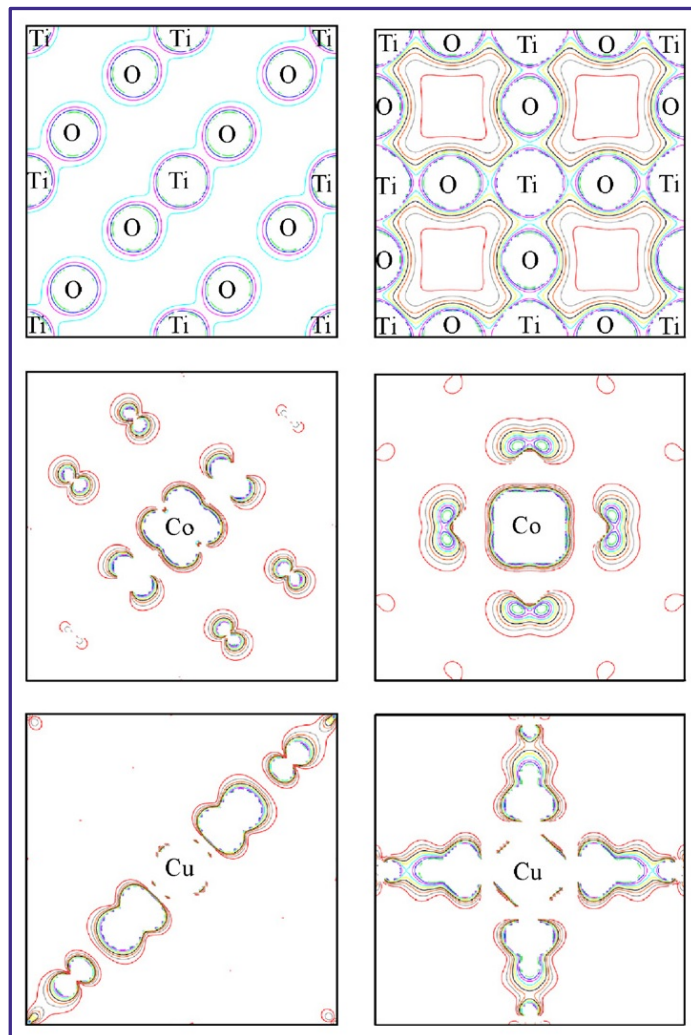
Hong i saradnici su ispitivali magnetne karakteristike filmova  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas, sintetisanih na  $\text{LaAlO}_3$  substratu, dopiranih sa V, Cr, Fe, Co i Ni i uočili trend opadanja vrednosti magnetnih momenata idući od V ka Ni.<sup>146</sup> Sličan trend uočili su i Erico i saradnici, koji su uradili teorijski proračun vrednosti magnetnih momenata Mn, Fe, Co i Ni ugrađenih u  $\text{TiO}_2$  kristalne forme rutil.<sup>147</sup>

Hou i saradnici su ispitivali uticaj kiseoničnih šupljina na feromagnetizam tankih filmova  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima Ni, deponovanih na  $\text{SiO}_2$  substratu.<sup>148</sup> Nekoliko grupa autora je pretpostavilo da kiseonične šupljine imaju važnu ulogu u poreklu magnetnog uređenja u razređenim magnetnim poluprovodnicima na bazi oksida. Uzorci koje su sintetisali Hou i saradnici na amorfnom  $\text{SiO}_2$  substratu imali su anatas kristalnu strukturu. Svi uzorci su ispoljavali feromagnetne osobine na sobnoj temperaturi sa dobijenim vrednostima magnetnih momenata od 0,61-1  $\mu_B/\text{Ni}$ . Poboljšanje feromagnetnih karakteristika pripisano je unošenju većeg broja kiseoničnih šupljina žarenjem uzoraka pri niskim pritiscima.<sup>148</sup>

U velikom broju radova predstavljeni su rezultati ispitivanja mehanizma feromagnetnog uređenja u  $\text{TiO}_2$  različitih kristalnih formi dopiranog različitim nečistoćama (kiseonične šupljine i joni prelaznih metala) uz upotrebu računске *ab initio* metode. Weissman i saradnici su u svom radu ispitivali magnetne karakteristike  $\text{TiO}_2$  kristalnih formi anatas i rutil, dopiranih jonima Co i Cu.<sup>149</sup> Rezultati teorijskog proračuna ovih autora su pokazali da je u slučaju  $\text{TiO}_2$  dopiranog jonima Co magnetni moment skoro nezavisan od koncentracije dopanta, kao i distribucije dopanta u matrici  $\text{TiO}_2$ . Međutim, u slučaju  $\text{TiO}_2$  dopiranog jonima Cu, magnetizam je uočen samo za male koncentracije dopanta i veoma zavisi od međusobnog rastojanja jona Cu. Takođe, proračuni ovih autora predviđaju i pojavu magnetnog momenta u nedopiranom  $\text{TiO}_2$ . Pojava magnetizma u nedopiranom  $\text{TiO}_2$  pripisana je prisustvu kiseoničnih šupljina i



relaksijama u strukturi koje kiseonične šupljine izazivaju. Na slici 1.4.10. prikazane su izračunate spinske i elektronske gustine u (001) kristalnoj ravni anatas i rutil kristalnih formi  $\text{TiO}_2$  dopiranog jonima Co i Cu.<sup>149</sup>



**Slika 1.4.9.** Proračunate elektronske (gornje slike) i spinske (srednje i donje slike) gustine u (001) kristalnoj ravni rutil (levo) i anatas (desno) formi  $\text{TiO}_2$  dopiranog jonima Co i Cu<sup>149</sup>

Razlike u hibridizaciji i lokalizovanosti spinova (spinskoj gustini) između Co i Cu, kao i između anatas i rutil kristalnih formi  $\text{TiO}_2$  (slika 1.4.9.), ukazuju na to da je mehanizam za dugodometno feromagnetno uređenje različit za različite jone dopanta.<sup>149</sup>

Većina dosadašnjih radova fokusirana je na ispitivanje feromagnetizma tankih filmova  $\text{TiO}_2$  dopiranih prelaznim metalima, dok je malo pažnje posvećeno ispitivanju nanočestica. U radu Kuljanin i saradnika, prikazana je po prvi put mogućnost sinteze nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima kobalta hidrotermalnom metodom uz upotrebu

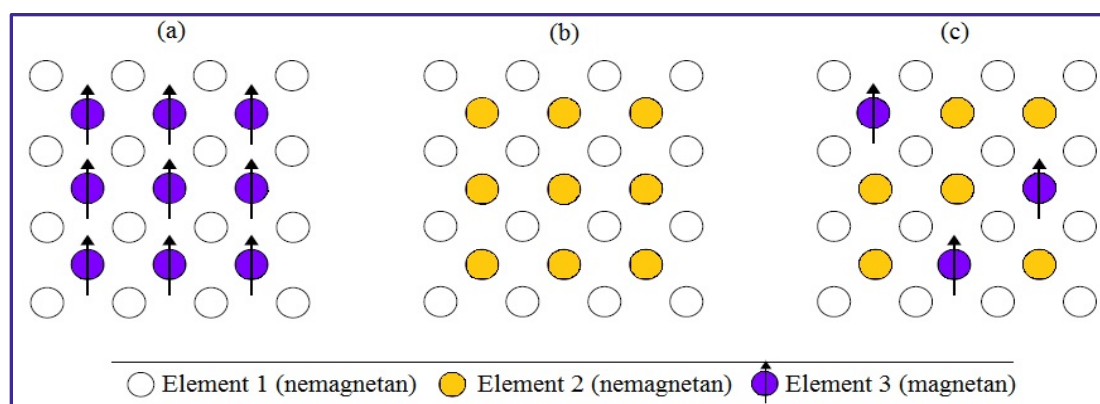
tubularnih  $\text{TiO}_2$  prekursora.<sup>150</sup> Dobijene dopirane čestice imale su anatas kristalnu formu. Merenjem magnetizacije u funkciji jačine magnetnog polja utvrđeno je da čestice ispoljavaju feromagnetni odgovor, a nedostatak temperature blokiranja isključio je grupisanje jona Co u uzorku kao mogući uzrok uočenog feromagnetizma. Kao moguće objašnjenje za feromagnetni odgovor u dopiranim nanočesticama pretpostavljen je mehanizam indirektno interakcije izmene putem kiseoničnih šupljina.<sup>150</sup>

Patel i saradnici su ispitivali magnetna svojstva titanata i anatas  $\text{TiO}_2$  nanoštapića dopiranih jonima Cu sintetisanih hidrotermalnom metodom i predložili da se uočeni feromagnetizam može objasniti modelom interakcije vezanih magnetnih polarona bez posredstva naelektrisanja.<sup>135</sup>

U svojim novijim istraživanjima Bahadur i saradnici su pretpostavili da feromagnetizam uočen kod čestica  $\text{TiO}_2$  koje su posedovale anatas i rutil kristalne forme, potiče od spinskog uređenja putem interakcije izmene između šupljina zahvaćenih na  $2p$  orbitalama O najbližeg jonu dopanta.<sup>151</sup>

#### 1.4.4. Poreklo feromagnetizma u razređenim magnetnim poluprovodnicima (DMS)

Razređeni magnetni poluprovodnik u osnovi predstavlja nemagnetni poluprovodni materijal u kojem su katjoni zamenjeni sa magnetnim nečistoćama, u koncentraciji do nekoliko atomskih procenata, slika 1.4.10. Nakon dopiranja neki od ovih materijala mogu ispoljavati veoma interesantne magnetne i magnetnooptičke osobine, kao što je npr. feromagnetizam na sobnoj temperaturi i druge.<sup>128</sup>



Slika 1.4.10. Šematski prikaz magnetnog poluprovodnika (a), nemagnetnog poluprovodnika (b) i razređenog magnetnog poluprovodnika (c)<sup>128</sup>

U daljem tekstu opisni su modeli koji se najčešće primenjuju za opisivanje magnetnih interakcija u razređenim magnetnim poluprovodnicima. Neke od njih kao što je interakcija duple izmene, dovode isključivo do feromagnetnog uređenja, dok većina njih može rezultovati kako feromagnetnim tako i antiferomagnetnim uređenjem. Ovo u mnogome zavisi od vrste hemijske veze, geometrije, strukture defekata i/ili koncentracije nosilaca naelektrisanja.

Inerakcije izmene predstavljaju samu srž fenomena dugodometnog magnetnog uređenja i u suštini su elektrostatičke interakcije.<sup>128,152,153</sup>

#### 1.4.4.1. Interakcije izmene u izolatorima: direktna i superizmena

##### *Direktna izmena*

Kao što sam naziv govori, ovaj model predviđa direktnu interakciju izmene dva elektrona susednih magnetnih atoma. Iako na prvi pogled ovo deluje kao najočigledniji put za interakciju izmene, u realnim sistemima stvari su retko kad tako jednostavne.

Direktna interakcija izmene spinova,  $s_i$ , lokalizovanih elektrona u izolatoru može se opisati Hajzenbergovim (Heisenberg) Hamiltonianom.<sup>128,154</sup>

$$H_{ex} = - \sum_{ij} J_{ij} s_i \cdot s_j \quad (1.4.11.)$$

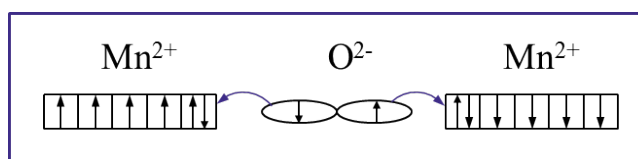
Ukoliko su dva stanja koja se sprežu integralom izmene  $J_{ij}$  elektronska stanja u istom atomu, onda  $J_{ij}$  teži da bude pozitivno i spinovi se uređuju paralelno, što je u saglasnosti sa Hundovim prvim pravilom. Ukoliko se interakcija dešava između dva elektrona lokalizovana na dva različita susedna atoma,  $J_{ij}$  teži da bude negativno. Ovo odgovara situaciji kada se elektroni uređuju antiparalelno. U čvrstim materijalima sa nesparenim elektronima,  $J_{ij}$  može u principu biti kako pozitivno, tako i negativno. Tipično negativni udeo dominira, što dovodi do antiferomagnetnog uređenja susednih spinova.<sup>128,152,153</sup>

Vrlo često direktna izmena ne može biti glavni mehanizam u kontroli magnetnih osobina usled nedovoljnog preklapanja orbitala susednih magnetnih atoma. Na primer, u retkim zemljama  $4f$  elektroni su strogo lokalizovani i nalaze se veoma blizu jezgra. Ovo znači da će direktna interakcija izmene u retkim zemljama teško biti efektna. Čak i kod prelaznih metala, kao što su Fe, Co i Ni, kod kojih se  $3d$  orbitale prostiru dalje od jezgra, jako je teško opravdati uočene magnetne osobine samo direktnom interakcijom

izmene. Obzirom da su ovi materijali metali, uloga provodnih elektrona nikako se ne može zanemariti.<sup>128,152,153</sup> Zato je u mnogim magnetnim materijalima potrebno uzeti u obzir neku vrstu indirektno interakcije izmene.<sup>128,152,153,155</sup>

### Superizmena

U mnogim oksidima prelaznih metala, interakcije između jona prelaznih metala tj. dopanata dešavaju se posredstvom anjona. Ovakav tip magnetnog spreznja poznat je kao superizmena. Javlja se jer snižava energetska sadržaj sistema, slika 1.4.11.



Slika 1.4.11. Šematski prikaz mehanizma superizmene u MnO

Slika 1.4.11. pokazuje antiferomagnetno spreznje koje snižava energiju sistema na taj način što dozvoljava delokalizaciju elektrona kroz celu strukturu, snižavajući tako kinetičku energiju.<sup>128,152,153,155</sup>

Superizmena se takođe može opisati Hajzenbergovim Hamiltonianom, a znak  $J_{ij}$  je određen uglom veze metal-kiseonik-metal i  $d$  elektronskom konfiguracijom prelaznog metala. Ove zavisnosti sumirane su u poluempirijskim Gudenau (Goodenough)-Kanamori-Andersonovim pravilima.<sup>128,156</sup>

U nekim slučajevima superizmena može biti feromagnetna. Posmatrajmo primer gde se spreznje preko kiseoničnog jona dešava između popunjene  $e_g$  orbitale jednog magnetnog jona i nepopunjene  $e_g$  orbitale drugog magnetnog jona. Energetski je povoljnije da prilikom prelaska elektrona u nepopunjenu orbitalu  $e_g$ , njegov spin zauzme orijentaciju paralelnu sa spinovima  $t_{2g}$  elektrona (Hundovo pravilo). Na taj način je u ovom slučaju superizmena feromagnetna, ali je ovaj vid interakcije dosta slabiji i ređi u odnosu na uobičajenu antiferomagnetnu interakciju.<sup>128,152,153,155</sup>

#### 1.4.4.2. Interakcija izmene posredstvom naelektrisanja

Ovaj tip interakcije odnosi se na interakciju između lokalizovanih magnetnih momenata posredstvom slobodnih naelektrisanja u sistemu. U daljem tekstu opisana su tri granična slučaja: RKKY interakcija, Zenerova izmena posredstvom naelektrisanja i

Zenerova dupla izmena. Većina realnih sistema ispoljava osobine dva ili čak sva tri modela.<sup>128,153</sup>

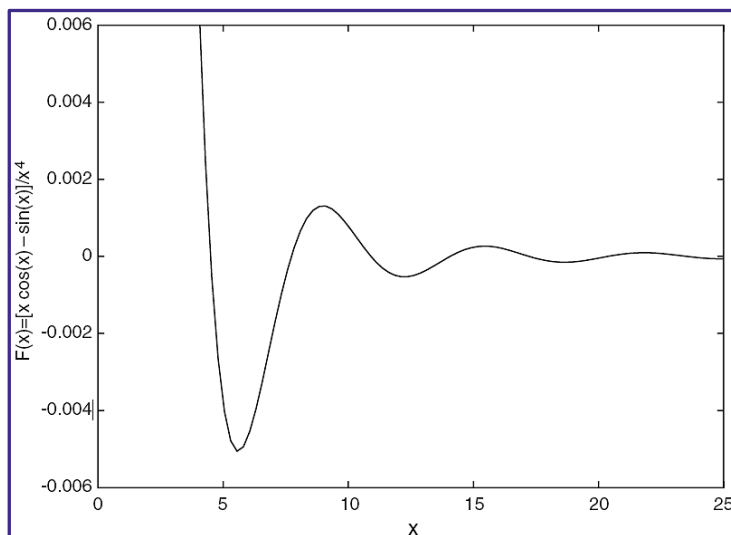
Ruderman-Kitel-Kasuja-Josida (RKKY) interakcija opisuje magnetnu interakciju između jednog lokalizovanog magnetnog momenta i slobodnog elektronskog gasa.<sup>157</sup> Ovaj sistem može se tretirati kvantno-mehanički i pokazalo se da znak interakcije izmene,  $J$ , osciluje sa rastojanjem od lokalizovanog momenta,  $R$ , kao i sa gustinom elektrona u elektronskom gasu:

$$J(R) = \frac{m^* k_F^4}{\hbar^2} F(2k_F R) \quad (1.4.12.)$$

gde  $m^*$  predstavlja efektivnu masu, a  $k_F$  Fermijev talasni vektor elektronskog gasa. Oscilatorna funkcija:

$$F(x) = \frac{x \cos x - \sin x}{x^4} \quad (1.4.13.)$$

je prikazana na slici 1.4.12.  $x$  je proporcionalno proizvodu Fermijevog talasnog vektora i rastojanju od lokalizovanog momenta.



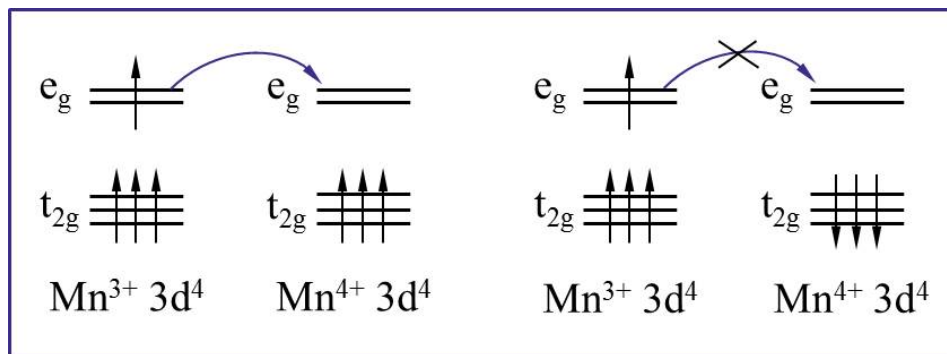
Slika 1.4.12. Oscilatorni deo RKKY energije interakcije  $x$ ,  $x=k_F R$ <sup>128</sup>

RKKY interakcija predstavlja veoma važan mehanizam koji obezbeđuje sprezanje lokalizovanih magnetnih momenata elektrona u metalu, koji se u nekim slučajevima može primeniti kao model za opisivanje magnetnih interakcija u razređenim magnetnim poluprovodnicima. Jedan magnetni moment proizvodi

oscilatornu magnetizaciju elektronskog gasa, koja zatim može interagovati sa drugim lokalizovanim magnetnim momentom. Interakcija može biti kako feromagnetna, tako i antiferomagnetna zavisno od rastojanja između dva momenta.<sup>128,153</sup>

U sistemima koji poseduju i lokalne magnetne momente i “šetajuća” naelektrisanja (kao u slučaju razređenih magnetnih poluprovodnika), ova naelektrisanja upravo mogu posredovati u feromagnetnoj interakciji između lokalnih momenata-Zenerova izmena posredstvom naelektrisanja.<sup>128</sup>

U nekim oksidima, zbog postojanja mešanih valenci magnetnog jona, može doći do feromagnetne interakcije izmene. Primer ovakvog slučaja predstavlja jon Mn koji se može nalaziti u dva različita oksidaciona stanja,  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{4+}$ . Zenerov model duple izmene prvi put je predložen radi objašnjenja eksperimentalno uočenog feromagnetizma u dopiranim manganitima,  $La_{1-x}A_xMnO_3$ , gde je  $A=Ca, Sr$  ili  $Ba$ . Pri srednjim vrednostima  $0 < x < 1$  prisutni su kako  $Mn^{4+}$  (sa tri  $3d$  elektrona), tako i  $Mn^{3+}$  (sa četiri  $3d$  elektrona).<sup>158</sup> Kinetička energija sistema je niža ako se magnetni momenti orijentišu paralelno, pošto paralelno uređenje dozvoljava prenos elektrona sa  $Mn^{3+}$  na  $Mn^{4+}$ . Ovakvom indirektnom sprezanju posreduju joni kiseonika između susednih jona  $Mn^{3+}$  i  $Mn^{4+}$ , ali se razlikuje od superizmene po tome što u ovom procesu učestvuju i naelektrisanja, slika 1.4.13.



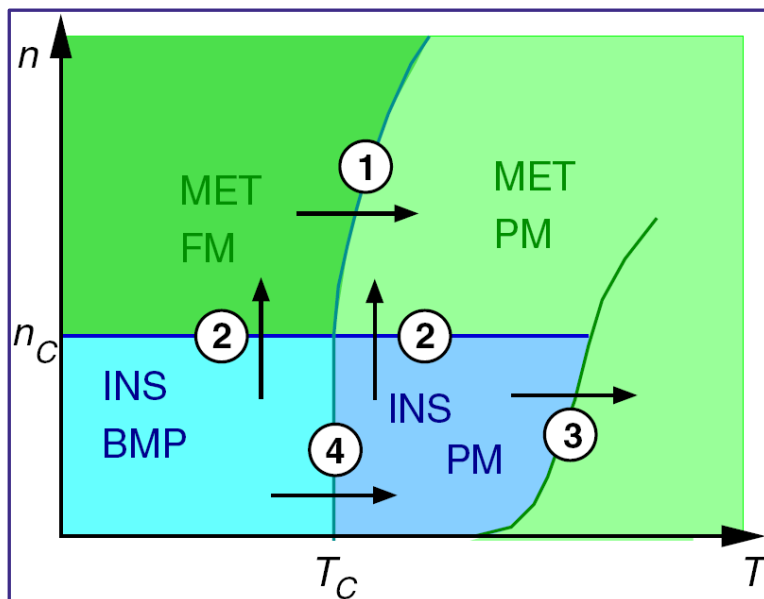
Slika 1.4.13. Šematski prikaz mehanizma duple izmene na primeru jona Mn

Kao što se sa slike 1.4.13. vidi, prenos elektrona sa  $e_g$  nivoa jona  $Mn^{3+}$  na prazan  $e_g$  nivo jona  $Mn^{4+}$  moguć je samo ako je njegov spin paralelan sa spinovima  $t_{2g}$  elektrona jona  $Mn^{4+}$ . Kako prenos elektrona sa jednog jona na drugi omogućava sniženje kinetičke energije, sistem se uređuje feromagnetno.<sup>128,153</sup>

### 1.4.4.3. Vezani magnetni polaroni

Koncept vezanih magnetnih polarona prvi put je uveden radi objašnjenja niskotemperaturnog prelaza metal-izolator kod EuO sa nedostatkom kiseonika.<sup>159</sup> Po ovom modelu kiseonične šupljine mogu biti i donori elektrona i akseptori koji vezuju elektrone zadržavajući na taj način izolatorske karakteristike. Svaki zarobljen elektron spreže feromagnetno lokalne magnetne momente katjona kristalne rešetke matrice koji se nalaze unutar njegove orbite, stvarajući vezan polaron sa velikim ukupnim magnetnim momentom. Ako ne postoji jača interakcija između susednih polarona nastaje paramagnetno, izolatorsko stanje. Međutim, na određenim rastojanjima između polarona i kombinacijama konstanti elektron-elektron i elektron-lokalni moment, polaroni se mogu spregnuti feromagnetno.<sup>160,161</sup> Veoma je teško dati bilo kakva kvantitativna predviđanja, ali kritično rastojanje iznad kojeg interakcija između dva vezana magnetna polarona postaje feromagnetna, je reda veličine nekoliko Borovih radijusa.<sup>161</sup> Amplituda interakcije izmene iznad ove kritične vrednosti opada drastično sa rastojanjem. Iznad neke kritične vrednosti elektronske gustine, privlačni potencijal šupljine je zaklonjen. Elektroni donori tada prelaze u nevezano stanje, a ceo sistem u metalno i u zavisnosti od temperature, paramagnetno ili feromagnetno stanje.<sup>162</sup> Šematski prikaz teorijskog faznog dijagrama vezanih magnetnih polarona prikazana je na slici 1.4.14.<sup>128</sup>

Vezani magnetni polaroni u BMP fazi mogu se urediti feromagnetno. Obeleženi prelazi su: 1) feromagnet-paramagnet (FM-PM) prelaz u metalnoj fazi (MET) na  $T_c$ ; 2) izolator-metal (INS-MET) prelaz pri zaklanjanju šupljina za  $n \geq n_c$ ; 3) izolator-metal prelaz pri termalnom pobuđivanju elektrona u provodnu traku i 4) prelaz iz vezanih magnetnih polarona u atomske paramagnetno uređene spinove.



Slika 1.4.14. Šematski fazni dijagram poluprovodnika sa manjkom kiseonika, dopiranog magnetnim nečistoćama. Prikazane su različite faze kao funkcija gustine naelektrisanja i temperature  $T$ <sup>128</sup>



## 2. CILJ RADA

Dopiranje nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima retkih zemalja kao što su  $\text{Sm}^{3+}$  ili  $\text{Eu}^{3+}$  predstavlja način za pojačanje emisije ovih jona, a sve u cilju sinteze luminescentnih materijala koji su privukli veliku pažnju zbog brojnih mogućnosti primene (displeji, LED, senzori, laseri, medicinska dijagnostika, itd). Generalno govoreći, direktno pobuđivanje zabranjenih intra- $f$  elektronskih prelaza jona retkih zemalja je neefikasno, zbog čega je očekivano da se ugradnjom ovih jona u kristalnu rešetku poluprovodnika njihova luminescencija može efikasno senzibilizovati putem ekscitonske rekombinacije u strukturi domaćina i prenosa energije na jon dopanta. Ispitan je veliki broj različitih poluprovodničkih materijala kao potencijalnih matrica za dopiranje, međutim skorija teorijska istraživanja, su ukazala da  $\text{TiO}_2$  predstavlja povoljan materijal za dopiranje, između ostalog, zbog svojih optičkih karakteristika tj. male apsorpcije u vidljivoj oblasti uzrokovane relativno velikim energetske procepom.

Sa druge strane, nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima prelaznih metala spadaju u grupu tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika. Veliku praktičnu motivaciju za ispitivanje razređenih magnetnih poluprovodnika nanometarskih dimenzija, predstavlja mogućnost kombinovanja poluprovodničkih karakteristika matrice sa magnetnim osobinama jona dopanata što je otvorilo novo polje u oblasti magneto-elektronskih uređaja, preciznije rečeno uređaja u kojima je pored protoka naelektrisanja moguće kontrolisati i spin elektrona.

Osnovni cilj ove doktorske teze je sinteza nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima retkih zemalja ( $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ ) i jonima prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ) hidrotermalnom metodom i njihova strukturalna, optička i magnetna karakterizacija. Kao prekursori u sintezi korišćiće se disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanata. Poznato je da hidrotermalna tehnika predstavlja jedan od načina za sintezu nanočestica metalnih oksida uniformne raspodele veličina, visoke čistoće i kristaliničnosti u različitim rastvaračima. Međutim, hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu odgovarajućeg jona dopanta, predstavlja sintetski postupak koji će u ovoj doktorskoj disertaciji po prvi put biti korišćen za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitih oblika dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$ . Između ostalog cilj ove teze jeste i da

se pokaže da nanotube Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanta predstavljaju pogodan prekursorski materijal za transformaciju (jednostavnom promenom koncentracije nanotuba i pH vrednosti u polaznoj disperziji) i sintezu dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> različitih oblika hidrotermalnom metodom, čime se izbegavaju problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi.

U cilju ispitivanja oblika i veličine prekursorskih nanotuba, nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima retkih zemalja (Sm<sup>3+</sup> i Eu<sup>3+</sup>), kao i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima prelaznih metala (Ni<sup>2+</sup> ili Cu<sup>2+</sup>) primeniće se transmisiona elektronska mikroskopija. Detaljno će se ispitati kristalna struktura prekursorskih nanotuba kao i rezultujućih dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> metodom difrakcije rendgenskih zraka. Strukturni parametri kristalnih rešetki će biti određivani pomoću Ritveldove metode. UV-VIS spektroskopijom u refleksionom modu će se ispitati optičke karakteristike dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub>. Precizno određivanje koncentracije jona dopanata ugrađenih u kristalnu rešetku nanočestica TiO<sub>2</sub> će se uraditi metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ISP-OES).

Uspešnost ugradnje jona retkih zemalja (Sm<sup>3+</sup> i Eu<sup>3+</sup>) u kristalnu rešetku nanočestica TiO<sub>2</sub> će se utvrditi i fotoluminescentnom spektroskopijom. Naime, pratiće se promena fotoluminescentnih svojstava u zavisnosti od polazne koncentracije jona dopanta kao i njihove pozicije, oblika, veličine i strukture rezultujućih nanočestica TiO<sub>2</sub>.

Kada je u pitanju dopiranje nanočestica TiO<sub>2</sub> jonima prelaznih metala (Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>), cilj je sinteza dopiranih nanočestica koje pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Ispitivaće se uticaj koncentracije jona prelaznih metala, oblika i veličine nanočestica na magnetne karakteristike.

### 3. EKSPERIMENTALNI DEO

#### 3.1. MATERIJAL

Sve korišćene hemikalije bile su komercijalni proizvod i najveće dostupne čistoće: nanočestični  $\text{TiO}_2$  (>99 % Fluka),  $\text{NaOH}$  (>97 % Aldrich),  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (>99,9 % Aldrich),  $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$  (>99,9 % Alfa Products),  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$  (>98,5 % Aldrich),  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$  (>98 % Aldrich). Voda korišćena u sintezi i pri dijaliziranju uzoraka je dobijena prečišćavanjem destilovane vode pomoću Milli-Q Water sistema sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Ovakva voda odgovara četiri puta destilovanoj vodi (4D). Kvalitet vode proveravan je merenjem provodljivosti koja je iznosila  $4-6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ .

#### 3.2. SINTEZA NANOTUBA Ti(IV) OKSIDA

Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida je vršena modifikovanom hidrotermalnom metodom po Kasugi na dva načina.<sup>53</sup> U prvom slučaju je 250 mg praha  $\text{TiO}_2$  (Fluka) dispergovano u 10 ml 10 M rastvora  $\text{NaOH}$  i hidrotermalno tretirano u teflonskom sudu zapremine 25 ml u peći na  $150^\circ\text{C}$  tokom 20 h. Po završetku tretmana rastvor iznad taloga je odbačen, a talog je redispergovan u 50 ml vode. Dobijena disperzija nanotuba  $\text{TiO}_2$  je zatim tretirana u ultrazvučnom kupatilu 30 min nakon čega je centrifugiranjem izdvojen talog. Proces ultrazvučnog tretmana, centrifugiranja i redispergovanja u vodi su ponavljani u cilju oslobađanja od viška jona  $\text{Na}^+$  i snižavanja pH vrednosti disperzije do  $\text{pH}=7$ . Na kraju je izvršeno sušenje nanotuba na vazduhu na temperaturi od  $70^\circ\text{C}$ .

U drugom slučaju je 2 g praha  $\text{TiO}_2$  (Fluka) dispergovano u 50 ml 10 M rastvora  $\text{NaOH}$  i hidrotermalno tretirano u teflonskom sudu zapremine 120 ml u peći na  $120^\circ\text{C}$  tokom 48 h. Po završetku tretmana/procesa rastvor iznad taloga je odbačen, a talog je redispergovan u 250 ml 1 M  $\text{HCl}$  i tretiran u ultrazvučnom kupatilu 2 h. Zatim je centrifugiranjem odvojen talog koji je nakon odbacivanja rastvora iznad taloga redispergovan u vodi. Dalje ispiranje nanotuba vršeno je samo vodom sve do postizanja

pH vrednosti 7 ponavljanjem istih postupaka kao u prethodno opisanoj metodi. Na kraju procesa ispiranja nanotube Ti(IV) oksida su sušene na vazduhu na temperaturi od 70 °C.

### 3.3. SINTEZA NANOČESTICA TiO<sub>2</sub> DOPIRANIH JONIMA Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>

Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao prekursori su korišćene prethodno sintetisane nanotube Ti(IV) oksida i odgovarajuće soli jona dopanta: Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

#### 3.3.1. Sinteza nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>

Za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup> korišćene su nanotube Ti(IV) oksida koje su nakon sinteze ispirane samo sa vodom.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Eu<sup>3+</sup> su sintetisane na sledeći način: 25 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora 6,4 x 10<sup>-4</sup> M Eu(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. pH tako dobijene disperzije podešena je na vrednost 2,5-3 sa 1 M HNO<sub>3</sub>. Disperzija je zatim tretirana u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega je kontinuirano mešana na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa disperzija je prebačena u teflonsku posudu zapremine 25 ml i hidrotermalno tretirana u peći na 250 °C tokom 90 min.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Sm<sup>3+</sup> u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 25 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora 8,92 x 10<sup>-4</sup> M Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u prvom slučaju i 5 x 10<sup>-3</sup> M Sm(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> u drugom slučaju. pH vrednost 2,5-3, tako dobijenih disperzija podešavana je sa 1 M HNO<sub>3</sub>. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup>.

Za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> elipsoidnog (štapicaštog) oblika dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup> korišćene su nanotube Ti(IV) oksida ispirane samo vodom nakon sinteze.

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  elipsoidnog oblika dopirane jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisane su na sledeći način: po 25, 50 ili 75 mg praha nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida dispergovano je u po 10 ml vodenog rastvora  $6,4 \times 10^{-4}$  M  $\text{Eu(NO}_3)_3$ . pH vrednost svih disperzija je podešavana na vrednost između 5,5 i 6 uz upotrebu 1 M  $\text{HNO}_3$ . Vodene disperzije su zatim tretirane u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega su kontinuirano mešane na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa disperzije su prebačene u teflonsku posudu zapremine 25 ml i hidrotermalno tretirane u peći na  $250^\circ\text{C}$  u trajanju od 90 min.

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  elipsoidnog oblika dopirane jonima  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisane su na sledeći način: 25 mg praha nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora  $5 \times 10^{-3}$  M  $\text{Sm(NO}_3)_3$ , pH=5,5-6. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica  $\text{TiO}_2$  elipsoidnog oblika dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ .

U cilju uklanjanja viška jona dopanata sa površine dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sve sintetisane disperzije, nezavisno od koncentracije i vrste dopanata, su nakon sinteze prebacivane u crevo za dijalizu (Spectra/Por Dialysis Membrane, MWCO: 3500 (Spectrum Laboratories, Inc. Rancho Dominguez, CA) i dijalizirane tri dana u 10 puta većoj zapremini vode na pH=3, odnosno pH=5 u slučaju elipsoidnih nanočestica i temperaturi od  $4^\circ\text{C}$ . Voda za dijalizu menjana je svakodnevno. Na deo uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  je umesto dijalize primenjen postupak filtracije. Uzorci su profiltrirani kroz membranski filter (sartorius) sa veličinom pora 100 nm.

### 3.3.2. Sinteza nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Ni}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$

Za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  korišćene su nanotube  $\text{Ti(IV)}$  oksida koje su nakon sinteze prvo ispirane u 1 M  $\text{HCl}$ , a zatim do kraja vodom.

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora  $6,23 \times 10^{-4}$  M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  u prvom slučaju i  $2,5 \times 10^{-3}$  M  $\text{Ni(NO}_3)_2$  u drugom slučaju. pH vrednost dobijenih disperzija podešena je na vrednost između 2,5-3 sa 1 M  $\text{HNO}_3$ . Disperzije su nezavisno od koncentracije soli zatim tretirane u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega su kontinuirano mešane na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa

disperzije su prebacivane u teflonsku posudu zapremine 120 ml, i hidrotermalno tretirane u peći na 250 °C tokom 90 min.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Cu<sup>2+</sup> u tri različite koncentracije sintetisane su na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10<sup>-4</sup> M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u prvom slučaju; 6,23 x 10<sup>-4</sup> M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u drugom slučaju i 12,46 x 10<sup>-4</sup> M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u trećem slučaju. pH vrednost dobijenih disperzija podešena je na vrednost između 2,5-3 sa 1 M HNO<sub>3</sub>. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup>.

Za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> elipsoidnog oblika dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> korišćene su nanotube Ti(IV) oksida koje su nakon sinteze prvo ispirane u 1 M HCl, a zatim do kraja vodom.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> elipsoidnog oblika dopirane jonima Ni<sup>2+</sup> u tri različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10<sup>-4</sup> M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u prvom slučaju, 6,23 x 10<sup>-4</sup> u drugom slučaju i 9,34 x 10<sup>-4</sup> M Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> u trećem slučaju. pH vrednost svih disperzija je podešavana na vrednost između 5,5 i 6 uz upotrebu 1 M HNO<sub>3</sub>. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnog tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO<sub>2</sub> elipsoidnog oblika dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>.

Nanočestice TiO<sub>2</sub> elipsoidnog oblika dopirane jonima Cu<sup>2+</sup> u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10<sup>-4</sup> M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i pH 5,5-6, u prvom slučaju, i 6,23 x 10<sup>-4</sup> M Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> i pH 5,5-6, u drugom slučaju. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnog tretmana disperzija su bili isti kao i u prethodnom slučaju.

U cilju uklanjanja viška jona dopanata sa površine dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> sve sintetisane disperzije, nezavisno od koncentracije i vrste dopanata, su dijalizirane na već pomenuti način.

### 3.4. KARAKTERIZACIJA

#### 3.4.1. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Kristalna struktura sintetisanih nanotuba Ti(IV) oksida i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>, određivana je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka na instrumentu BRUCER D8 ADVANCE pri teta/teta geometriji sa paralelnom optikom. Intezitet difrakcije meren je skenirajućom tehnikom u opsegu  $2\theta=10-80^\circ$  sa korakom od  $0,05^\circ$  i vremenom zadržavanja 10 s po koraku. Kristalna struktura nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>, određivana je na Philips PW 1050 difraktometru sa Ni filtriranim Cu K $\alpha$  zračenjem ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) u opsegu  $2\theta=10-120^\circ$  sa korakom od  $0,02^\circ$  i vremenom zadržavanja 12 s po koraku. Utačnjavanje kristalne strukture i određivanje strukturnih parametara vršeno je korišćenjem KOALARIE programskog paketa pomoću Ritveldove (Rietveld) metode.

#### 3.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Oblik i veličina nanotuba Ti(IV) oksida i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> su ispitivani na transmisionom elektronskom mikroskopu Hitachi H-7000 FA pri radnom naponu od 125 kV, dok je karakterizacija nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> vršena na JEOL 1210 transmisionom elektronskom mikroskopu pri radnom naponu od 120 kV. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Eu<sup>3+</sup> i Cu<sup>2+</sup> ispitivane na JEOL 100 CX transmisionom elektronskom mikroskopu pri radnom naponu od 100 kV. Uzorci za TEM merenja pripremani su tako što su sintetisane nanočestice najpre dispregovane u vodi i tretirane oko 1 h u ultrazvučnoj kadi, a zatim nakapavane na bakarne mrežice prekrivene slojem ugljenika.

#### 3.4.3. Atomska emisiona spektroskopija

Sadržaj titana i dopanata u sintetisanim uzorcima određivan je metodom optičke emisije spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ISP-OES), na instrumentu ICAP 6000 Thermo Electron Corporation. Priprema uzoraka za merenje vršena je tako što je 2-5 mg praha uzorka dispergovano u 3 ml koncentrovane sumporne kiseline i hidrotermalno tretirano na  $250^\circ \text{C}$  tokom 60 min. U ICP-OES analizi korišćene su

spektralne linije jednostruko jonizovanog titana Ti II 336,121 nm, europijuma Eu II 381,97 nm, samarijuma Sm II 360,949 nm, nikla Ni II 352,454 nm i bakra Cu II 324,754 nm.

#### 3.4.4. Spektrofotometrija

U cilju određivanja optičkih svojstava sintetisanih uzoraka korišćena su UV-VIS spektrofotometrijska merenja u refleksionom modu. Refleksioni spektri praškastih uzoraka nedopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> snimani su na instrumentu Thermo Scientific Evolution 600 UV-VIS Spectrophotometer, na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih dužina od 200 do 600 nm. Za korekciju signala pre svakog merenja uzoraka korišćen je standard: Labsphere 00390-0110, SRS-99-010 AS-01160-060.

Emisioni spektri nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> snimani su na instrumentu Perkin-Elmer LS-45 Spectrometer u fosforescentnom modu sa vremenom odlaganja detekcije od 0,04 ms. Fotoluminescentni i ekscitacioni spektri uzoraka nedopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub>, kao i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> mereni su na sobnoj temperaturi na spektrofluorimetru Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 Model FL3-22 sa detektorom TBX-04-D PMT. Za merenje emisionih spektara korišćena je Xe lampa, dok je za merenje vremena života emisije korišćena Xe-Hg lampa.

#### 3.4.5. Magnetna merenja

Zavisnost magnetizacije od intenziteta magnetnog polja na sobnoj temperaturi, uzoraka nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> merena je na SQUID magnetometru (Quantum Design). Uzorci su pripremani u obliku filmova na staklenom substratu uzastopnim nakapavanjem disperzije dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> i sušenjem tokom 2 min na 100 °C. Mase uzoraka su izmerene nakon nakapavanja. Dijamagnetni doprinos oduzet je od ukupne magnetizacije u svim uzorcima. Magnetizacija u zavisnosti od temperature je merena u magnetnom polju jačine 1000 Oe (ZFC merenje).

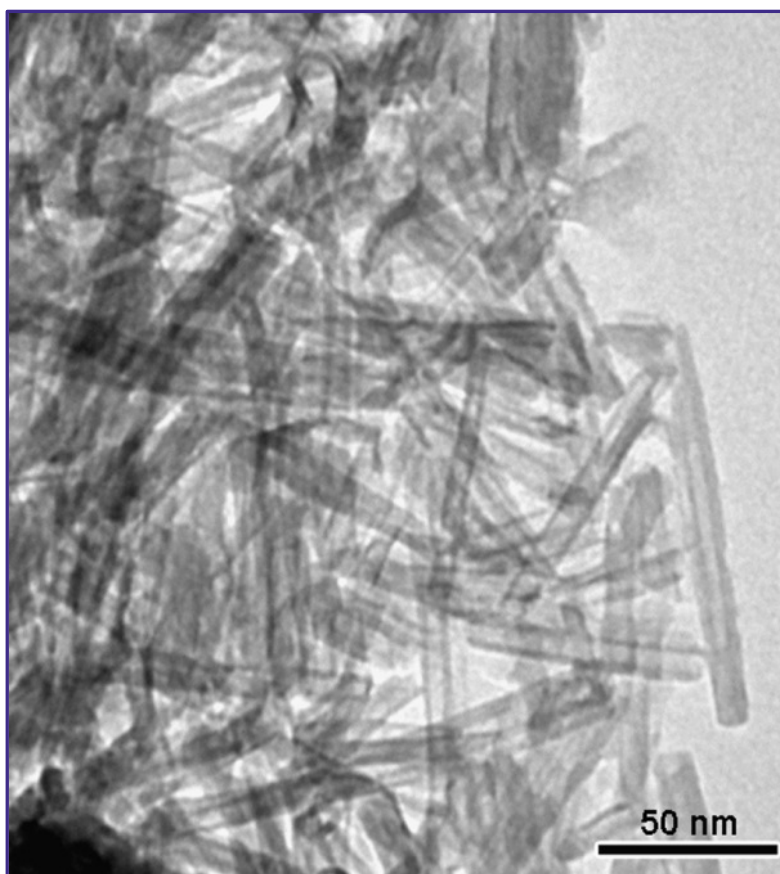


## 4. REZULTATI I DISKUSIJA

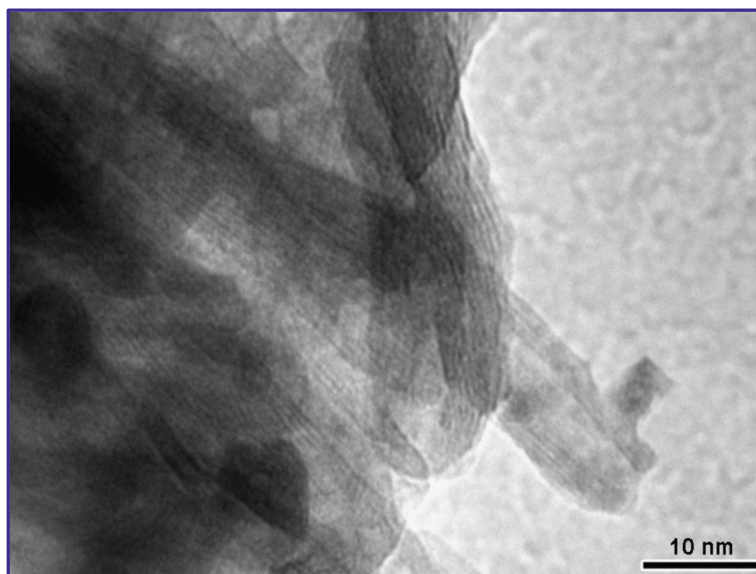
### 4.1. NANOČESTICE $\text{TiO}_2$ DOPIRANE JONIMA RETKIH ZEMALJA ( $\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Sm}^{3+}$ )

#### *Nanotube Ti(IV) oksida*

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisane su hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida. Prekursorske nanotube su sintetisane hidrotermalnom metodom i nakon sinteze su ispirane samo vodom. Na slici 4.1.1. i 4.1.2. predstavljene su transmisione elektronske mikrografije prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida snimljene na različitim uvećanjima.



*Slika 4.1.1. TEM mikrografija nanotuba  $\text{TiO}_2$  sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom*

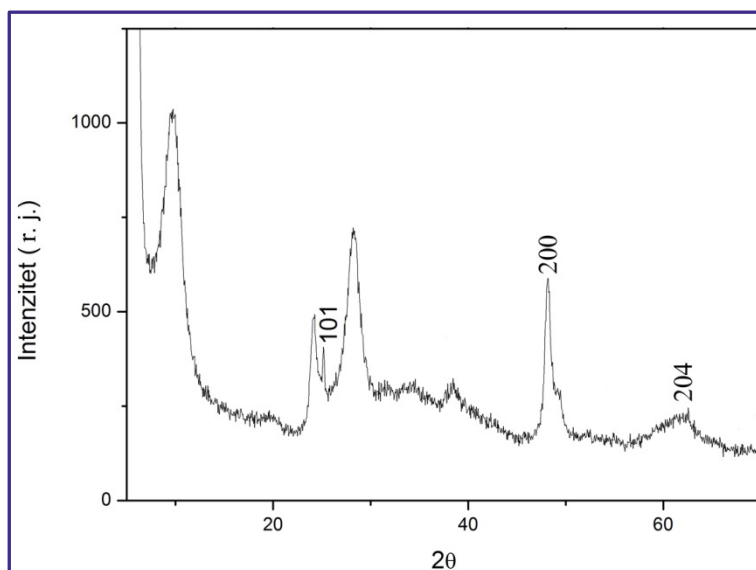


*Slika 4.1.2. TEM mikrografija nanotuba  $TiO_2$  sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom*

Analizirajući transmisionu elektronsku mikrografiju prikazane na slici 4.1.1. i 4.1.2. uočava se uniformna distribucija veličina nanotuba Ti(IV) oksida, otvoreni krajevi kao i njihova slojevita struktura. Dužina tuba iznosi i do nekoliko stotina nanometara, njihov spoljni dijametar je 10-12 nm, a unutrašnji 3-4 nm. Šaponjić i saradnici su izvršili detaljnu karakterizaciju nanotuba Ti(IV) oksida sintetisanih istom metodom i utvrdili da se zidovi nanotuba sastoje od 5 slojeva sa razmakom između njih od ~0,3-0,4 nm, kako je određeno visokorezolucionom skenirajućom elektronskom mikroskopijom.<sup>45</sup> Takođe, treba pomenuti i da je rastojanje između slojeva (od sredine do sredine) oko 0,9 nm.<sup>45</sup> Unutrašnji dijametar kao i rastojanje između slojeva sintetisanih nanotuba omogućava nesmetanu inkorporaciju različitih vrsta jona.

Kristalna struktura nanotuba Ti(IV) oksida određena je metodom difrakcije rendgenskih zraka. Difraktogram praha nanotuba prikazan je na slici 4.1.3.

Kristalna struktura nanotuba sintetisanih hidrotermalnom metodom se u literaturi definiše na različite načine i to od titanatne forme  $H_2Ti_2O_5 \cdot x H_2O$  do anatas kristalne forme  $TiO_2$ .<sup>53,163,164</sup> Obzirom da se sinteza nanotuba vrši u koncentrovanom rastvoru NaOH (10 M), prisustvo nečistoća u vidu jona  $Na^+$  uticala je na to da mnogi autori povezuju kristalnu strukturu nanotuba i sa  $Na_2Ti_2O_5 \cdot xH_2O$  formom.<sup>53,165</sup>



*Slika 4.1.3. Difraktogram nanotuba  $\text{TiO}_2$  sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom. Na slici su obeležene pozicije pikova i Milierovi indeksi karakterističnih ravni anatas kristalne strukture  $\text{TiO}_2$*

Difrakcioni maksimumi koji se uočavaju na difraktogramu prikazanom na slici 3.1.2. na  $2\theta=9,6^\circ$  i  $2\theta=28,2^\circ$  se ne javljaju u difraktogramu  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas. Međutim  $d$  rastojanja koja odgovaraju pomenutim difrakcionim uglovima od 0,92 i 0,316 nm, redom, su u dobrom slaganju sa vrednostima razmaka između slojeva i rastojanjima od sredine do sredine susednih slojeva u nanotubama određenih TEM analizom.<sup>45</sup> Uočljiva mala razlika u rastojanju između središta susednih slojeva, dobijenom iz XRD merenja i literaturne vrednosti dobijene TEM merenjima je posledica uslova merenja tj. visokog vakuuma u komori mikroskopa što za posledicu ima odstranjivanje molekula vode iz međuslojeva i konačno manju vrednost rastojanja.<sup>45</sup> Ovde treba pomenuti da se prisustvo pika na  $2\theta=28,2^\circ$ , od strane nekih autora tumači i kao potvrda postojanja monoklinske kristalne forme  $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$  koja ukazuje na trititanatnu slojevitou strukturu nanotuba.<sup>166</sup> Refleksija koja se javlja na  $2\theta=24,2^\circ$ , ukazuje na prisustvo monoklinske  $\text{TiO}_2(\text{B})$  kristalne faze (JCPDS 74-1940). U literaturi je opisano da pik koji se javlja na  $2\theta=24,2^\circ$  takođe može biti tumačen i kao difrakcija sa kristalne ravni (101) anatas  $\text{TiO}_2$  koji je pomeren ka većim  $d$  rastojanjima ( $d=3,67\text{Å}$ ) usled zakrivljenosti nanotuba u odnosu na nanočestice  $\text{TiO}_2$  i kompaktni (bulk)  $\text{TiO}_2$ .<sup>45</sup> Difrakcioni maksimum na  $2\theta=25,2^\circ$  nesumnjivo se može pripisati refleksiji sa kristalne ravni (101) anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$  (PDF 89-4921),

dok se pik na  $2\theta=48,1^\circ$  i široki pik nižeg intenziteta na  $2\theta=62^\circ$  mogu pripisati refleksijama sa (200) i (204) kristalnih ravni  $\text{TiO}_2$  forme anatas. Iz literature je poznato da nanotube kao aksijalno anizotropni objekti imaju uvijenu formu i da do uvijanja slojeva Ti(IV) oksida nastalih tokom hidrotermalnog procesa, dolazi usled prisustva nekoordinisanih površinskih Ti defekata na njihovoj površini koji uzrokuju uvijanje u cilju postizanja međuslojne koordinacije nekoordinisanih defekata (mesta) i sledstveno tome povećane stabilnosti.<sup>45</sup> Uzimajući u obzir sve navedene podatke kristalna forma hidrotermalno sintetisanih nanotuba ispiranih samo vodom u postsintetskom postupku bi mogla da se tumači i kao anatas  $\text{TiO}_2$ , ali sa modifikovanim parametrima kristalne rešetke ili drugim rečima kao kvazi-anatas kristalna struktura, ali sa primesama trititanata.

#### 4.1.1. Nanočestice $\text{TiO}_2$ dopirane jonima $\text{Eu}^{3+}$

##### 4.1.1.1. Morfološka karakterizacija

Vodena disperzija nanotuba Ti(IV) oksida predstavlja idealan prekursor za sintezu dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  hidrotermalnom metodom. Primena ove metode, omogućava sintezu čestica različitih veličina, oblika i struktura jednostavnim promenom koncentracije prekursorskih nanotuba u polaznoj disperziji, promenom pH vrednosti sredine, kao i vremena trajanja tretmana i temperature na kojoj se proces odvija.<sup>129,167</sup>

Primenjujući hidrotermalnu transformaciju nanotuba u prisustvu jona dopanta za sintezu dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  izbegavaju se problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi.<sup>168</sup> Naime, poznato je da proces dopiranja nanočestica polazeći od atomskih ili molekulskih prekursora može biti neefikasan. Sinteza nanočestica iz prekursorskih rastvora pojedinačnih jona ili molekula (monomera) je dvostepeni proces. Prvi korak je stvaranje (nukleacija) kristalnih jezgara (nukleusa) iz aktivnih vrsta, monomera. Drugi korak je rast formiranih nukleusa u veće forme- nanokristale. Pokretačku silu za formiranje kristalne rešetke predstavlja razlika u slobodnim energijama rastvorene i kristalne forme monomera,  $\Delta F_v$  (proces formiranja kristalne rešetke je egzoterman). Dodatak dopanta u reakcionu smešu utiče na smanjenje

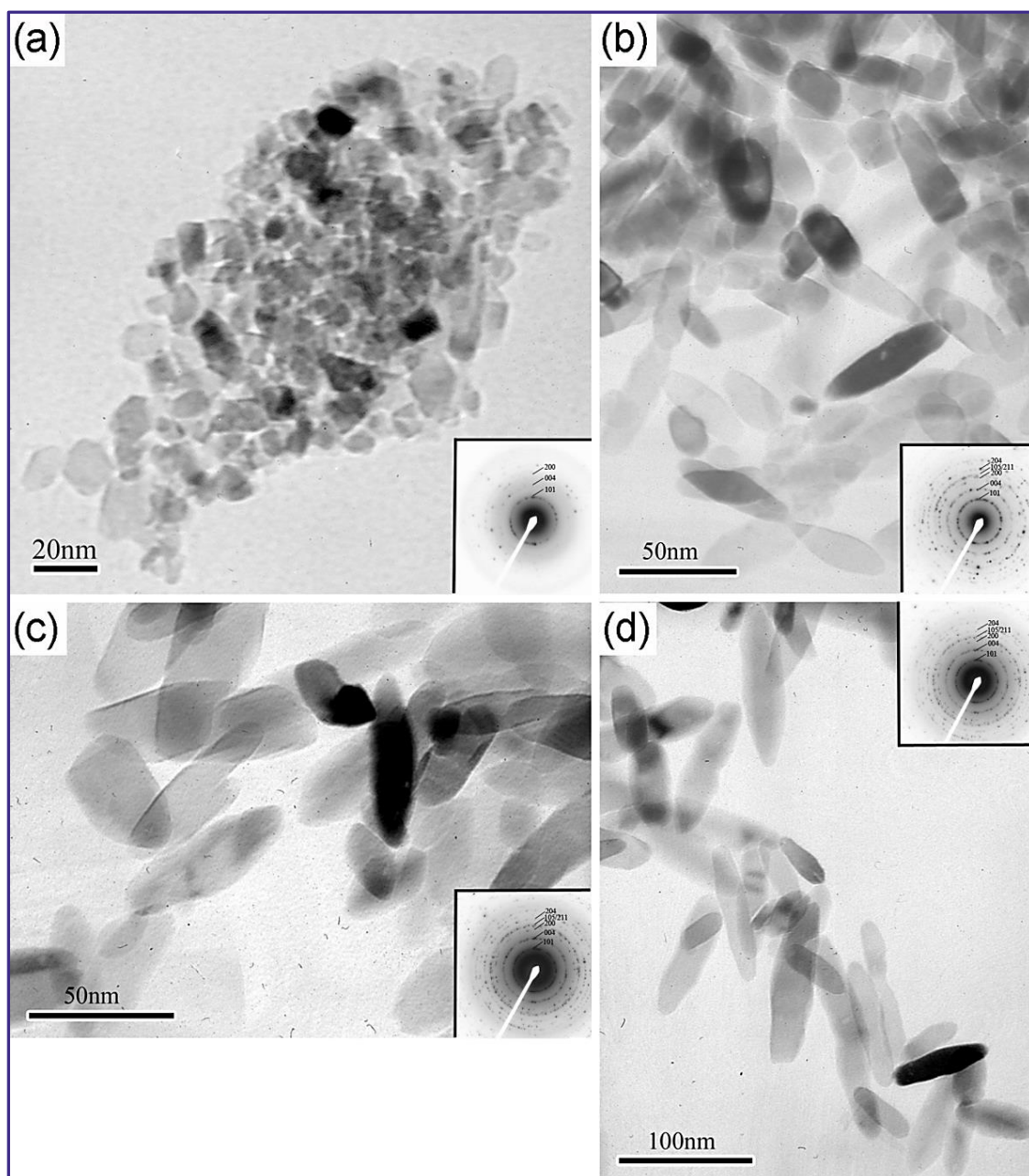
$\Delta F_v$ , povećanje aktivacione barijere, odnosno veličine kritičnog radijusa jezgara. Shodno tome nukleacija dopiranog kristala je proces koji će se odigravati znatno teže nego nukleacija čistog kristala u odsustvu nečistoća, odnosno kristalizacija čistog uzorka je energetski povoljniji proces. Što je veća nekompatibilnost dopanta sa domaćinom (veća razlika u jonskim radijusima, naelektrisanjima, itd.) to je manja verovatnoća formiranja kritičnog jezgra koji će sadržati dopant.<sup>168</sup> Hidrotermalnim tretmanom nanotuba Ti(IV) oksida sa prethodno adsorbovanim jonima dopanta na njihovoj površini i u međuslojevima, kao prekursora, zaobilazi se pomenuti proces nukleacije tokom njihove transformacije i omogućava postizanje visokog nivoa kristaliničnosti dopiranih nanočestica.

U procesu sinteze dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub>, hidrotermalnom tretmanu prethodi faza mešanja disperzije nanotuba i soli jona dopanta u trajanju od 3h. Tokom ove faze sinteze postoji mogućnost prodiranja jona dopanata u prostor između slojeva nanotuba koji su dovoljno veliki za inkorporaciju i većih jona, kao što su joni retkih zemalja, npr. jona Eu<sup>3+</sup> čiji radijus u oktaedarskoj koordinaciji iznosi 0,1087 nm ili jona Sm<sup>3+</sup> čiji je radijus u oktaedarskoj koordinaciji 0,1098 nm.<sup>45,169,170</sup> Nakon inkorporacije jona dopanata unutar slojeva nanotuba dolazi do njihove adsorpcije na defektima koji postoje i na unutrašnjim i na spoljašnjim površinama nanotuba. Adsorpcija jona dopanta na površinu nanotuba predstavlja neophodan uslov za njihovu ugradnju u kristalnu strukturu rezultujućih nanočestica TiO<sub>2</sub> u procesu hidrotermalne transformacije nanotuba Ti(IV) oksida. Ovi defetki predstavljaju površinske atome Ti koji poseduju kvadratno-piramidalnu koordinaciju.<sup>8,45,171,172</sup>

Transmisiona elektronske mikrofografije nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih različitim koncentracijama jona Eu<sup>3+</sup>, sintetisanih u hidrotermalnom procesu pri različitim pH vrednostima početne disperzije nanotuba Ti(IV) oksida (pH=3 i pH=5), prikazane su na slici 4.1.4.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Eu<sup>3+</sup> na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica (slika 4.1.4. (a)). Rezultati TEM analize pokazuju relativno uniformnu raspodelu veličina nanočestica čija dimenzija iznosi ~13 nm. Elektronski difraktogram ovih nanočestica ukazuje na njihovu značajnu kristaliničnost što je bilo za očekivati obzirom na uslove sinteze. Analiza

elektronskog difraktograma ukazuje na anatas kristalnu forma nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ .



**Slika 4.1.4.** TEM mikrografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,42 at.% (b); 0,18 (c) i 0,041 (d) at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$ . Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima

Povećanje  $\text{pH}$  vrednosti prekursorske disperzije nanotuba  $\text{TiO}_2$  na  $\text{pH}=5$  kao i njihove koncentracije (25 mg/10 ml; 50 mg/10 ml; 75 mg/10 ml) pri čemu su zadržani temperatura (250 °C) i vreme trajanja (90 min) hidrotermalnog procesa, dovelo je do

formiranja nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  elipsoidnog, štapićastog oblika, slika 4.1.4. (b, c i d). Analizom transmisionih elektronskih mikrofotografija prikazanih na slici 4.1.4. (b, c i d) može se uočiti da prosečna dimenzija elipsoidnih nanočestica zavisi od početne koncentracije prekursorskih nanotuba  $\text{TiO}_2$ . Naime, hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida najmanje koncentracije (25 mg/ml) za rezultat ima sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  čija je dužina u opsegu od 40 do 50 nm, dok je njihova poprečna (lateralna) dimenzija 14-16 nm, slika 4.1.4. (b).

Povećanje koncentracije prekursorske disperzije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida na 50 mg/ml, ne dovodi do značajne promene u dimenzijama rezultujućih elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , slika 4.1.4. (c). Međutim, dalje povećanje (75 mg/ml) koncentracije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida u prekursorskoj disperziji rezultiralo je formiranjem elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  većih dimenzija i sa širom raspodelom veličina. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi 15-20 nm, dok je njihova dužina između 50-80 nm, slika 4.1.4. (d).

Povećanje dimenzija elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , u skladu je sa smanjenjem apsolutne koncentracije jona  $\text{Eu}^{3+}$  kod ovih čestica obzirom da je u prekursorskoj disperziji povećavana samo koncentracija nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida dok je koncentracija jona dopanta bila nepromenjena. Sa druge strane, utvrđeno je da prisustvo jona  $\text{Eu}^{3+}$  tj. povećanje njihove koncentracije može uticati na smanjenje veličine čestica  $\text{TiO}_2$ . Naime, formiranje  $\text{Eu-O-Ti}$  veza na površini ili u unutrašnjosti čestica može omesti rast čestica  $\text{TiO}_2$ .<sup>173,174</sup>

#### 4.1.1.2. Određivanje sadržaja Eu

Sadržaj Ti i Eu u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  dopiranim jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , sintetisanim hidrotermalnom metodom na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ , koje su nakon sinteze filtrirane ili dijalizirane, u cilju oslobađanja od viška jona dopanta, određivan je ISP-OE spektroskopijom.

Metode filtracije i dijalize disperzija dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , kao postsintetski tretmani, su primenjivane u cilju ispitivanja uticaja pozicije jona dopanta na fotoluminescentna svojstva, obzirom da njihova primena ostavlja jone dopanta ugrađene na različitim pozicijama u nanočesticama. Naime, u procesu dijalize disperzija dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  u odnosu na vodu ( $\text{pH}=3$  ili  $\text{pH}=5$ ), dolazi do efikasne

eliminacije viška jona  $\text{Eu}^{3+}$  adsorbovanih na površini čestica kao i do eliminacije jona dopanta ugrađenih na nekoordinisanim Ti defektima u površinskom sloju nanočestica koji su slabije vezani za anatas kristalnu rešetku.<sup>129</sup> Ovaj proces predstavlja veoma važan korak jer omogućava da se prilikom ispitivanja optičkih osobina ovih sistema prati odziv koji potiče upravo od jona dopanta koji su ugrađeni u matricu  $\text{TiO}_2$ . Sa druge strane, postsintetski tretman filtriranjem disperzija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , bez dodatnog ispiranja, podrazumeva zadržavanje dopanta i na površini čestica, što znači istovremeno prisustvo različito koordinisanih jona  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{TiO}_2$  matrici.

Koncentracija Eu u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim na  $\text{pH}=3$ , koje su filtrirane nakon sinteze, iznosila je 0,7 at.% u odnosu na Ti dok je u dijaliziranom uzorku koncentracija Eu iznosila 0,24 at.% u odnosu na Ti. Efikasnost procesa dijalize vodenih disperzija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , primenjenog nakon njihove sinteze, je potvrđena na ovaj način, obzirom da je dobijena koncentracija (0,24 at.%) višestruko niža u odnosu na početnu koncentraciju. Takođe, veća efikasnost dijalize kao postsintetskog postupka koji je primenjivan u cilju uklanjanja viška tj. neugrađenih jona dopanta, u odnosu na postupak filtracije je takođe potvrđena. Dijalizom disperzija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  je postignut cilj tj. eliminisani su joni dopanta sa površine nanočestica  $\text{TiO}_2$  i iz okruženja, pri čemu su zaostali samo joni dopanta koji su ugrađeni supstituciono ili intersticijalno u kristalnu rešetku tj. u unutrašnjosti nanočestice  $\text{TiO}_2$ . Stabilnost jona dopanta u kristalnoj rešetci je proveravana ponovljenim procesom dijalize nakon čega je ISP-OES merenjima utvrđena nepromenjena vrednost koncentracije jona dopanta što je ukazivalo na nemogućnost njihovog kvantitativnog eliminisanja.

Koncentracija Eu u elipsoidnim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  iz disperzija koje su, nakon sinteze na  $\text{pH}=5$ , filtrirane iznosila je: 0,5; 0,34 i 0,2 at.% u odnosu na Ti, za uzorke koji su sadržali 25, 50 i 75 mg nanotuba Ti(IV) oksida/10 ml u prekursorskoj disperziji, redom. Koncentracija Eu u elipsoidnim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  iz disperzija koje su nakon sinteze na  $\text{pH}=5$ , dijalizirane iznosila je: 0,42; 0,18 i 0,041 at.% u odnosu na Ti, za uzorke koji su sadržali 25, 50 i 75 mg nanotuba  $\text{TiO}_2$ /10 ml u prekursorskoj disperziji, redom.

U prethodno pomenutim podacima uočava se razlika u izmerenim koncentracijama Eu (0,24 at.% i 0,42 at.%) ugrađenih u nanočestice  $\text{TiO}_2$  koje su

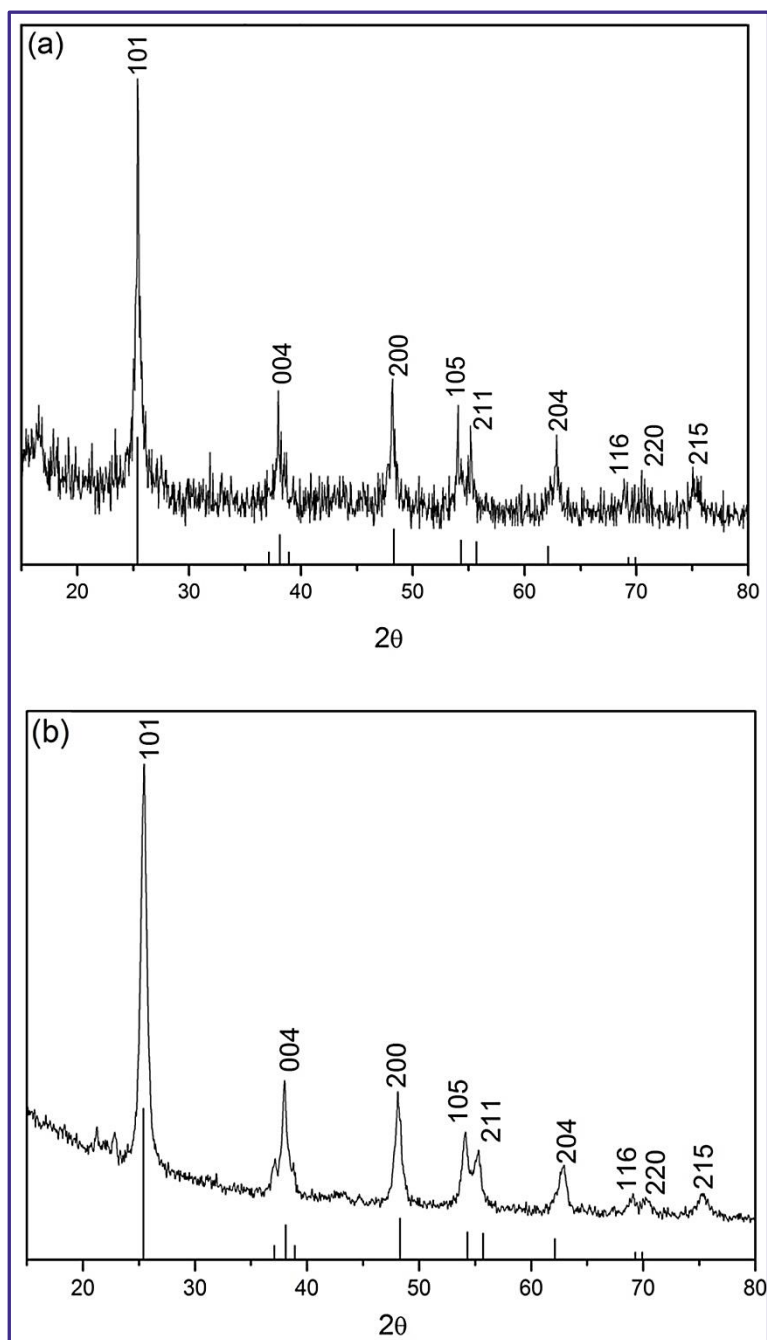


sintetisane na dve različite pH vrednosti (pH=3 i pH=5) prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida iste koncentracije (25 mg nanotuba Ti(IV) oksida/10 ml) na koje je primenjena dijaliza kao postsintetski tretman. Ova razlika u efikasnosti procesa dopiranja jona  $\text{Eu}^{3+}$  ukazuje na različit broj dopiranih jona u pentakoordinisanim defektima na površini obe vrste nanočestica kao i u prvih nekoliko unutrašnjih slojeva nanočestice u kojima se oni javljaju.<sup>129</sup> Generalno govoreći, dopirane nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane na pH=3 zbog svog oblika i veličine (veći odnos površina/zapremina) poseduju veći broj nepotpuno koordinisanih (nekoordinisanih) površinskih defekata pa se može očekivati da će se veći broj jona  $\text{Eu}^{3+}$  nalaziti na površini ovih čestica i biti podložniji eliminaciji tokom dijalize kao postsintetskog tretmana disperzije dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$ .<sup>129,174</sup> Na osnovu prethodno navedenog za očekivati je da je koncentracija jona dopanta u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim na pH=3 manja u odnosu na koncentraciju jona dopanta u elipsoidnim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim na pH=5.

#### 4.1.1.3. Strukturna analiza

Za određivanje kristalne strukture nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  korišćena je pored metode elektronske difrakcije i metoda difrakcije rendgenskih zraka. Na slici 4.1.5. prikazani su difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursor disperzije nanotuba Ti(IV) oksida i jona  $\text{Eu}^{3+}$ , na pH=3 i pH=5.

Analizom difraktograma prikazanih na slici 4.1.5. može se zaključiti da je u dijaliziranim uzorcima nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  nezavisno od pH sredine prekursorske disperzije prisutna anatas kristalna faza (JCPDS 89-4921), bez primesa drugih za  $\text{TiO}_2$  karakterističnih kristalnih faza ili drugih produkata (oksida europijuma, mešanih oksida Ti-Eu). Na ovakav zaključak navodi prisustvo difrakcionih pikova karakterističnih za sledeće ravni u kristalnoj rešetki anatas  $\text{TiO}_2$ : (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), uz istovremeno zadržan i odnos njihovih međusobnih intenziteta.



**Slika 4.1.5** Difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,42 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b). Na slici su obeležene pozicije pikova i Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatase kristalne strukture  $\text{TiO}_2$

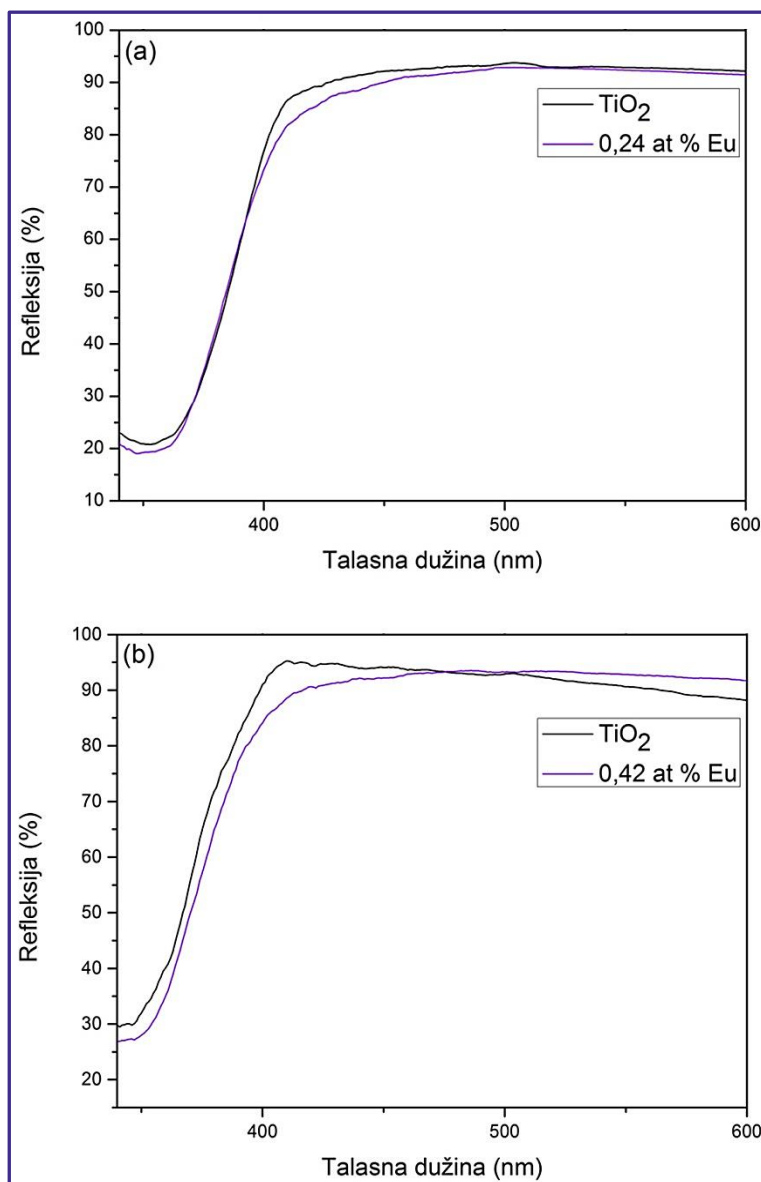
Blago širenje difrakcionih maksimuma ukazuje na nanometarske dimenzije dobijenih čestica. Međutim, i pored toga što nije uočen poremećaj anatase kristalne forme dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  i dalje postoji mogućnost prisustva lokalizovanih

distorzija u kristalnoj strukturi usled ugrađivanja jona  $\text{Eu}^{3+}$  bilo da je to supstituciono ili intersticijalno. Uzimajući u obzir vrednosti  $2\theta$  uglova na kojima se javljaju difrakcioni maksimumi karakteristični za kristalne ravni (101) i (004) ( $2\theta_{101}=25,356$  i  $2\theta_{004}=37,846$ ; JCPDS 89-4921) kod čiste  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas, uočava se (slika 3.1.5.) neznatno pomeranje položaja difrakcionih maksimuma karakterističnih za (101) i (004) kristalne ravni dijaliziranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ( $2\theta_{101}=25,345$  i  $2\theta_{004}=37,807$  za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=3$  i  $2\theta_{101}=25,404$  i  $2\theta_{004}=37,99$  za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=5$ ). Ovakav neznatan pomeraj difrakcionih maksimuma je posledica promene  $d$  rastojanja između pomenutih ravni i posledica je lokalne deformacije anatas kristalne rešetke usled ugradnje jona  $\text{Eu}^{3+}$  čiji je jonski radijus (0,1087 nm), kada se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji, veći od radijusa jona  $\text{Ti}^{4+}$  (0,0745 nm) u istom tipu koordinacije.<sup>170</sup> Ovde treba uzeti u obzir i različito naelektrisanje jona domaćina i jona dopanta kada se govori o mogućim razlozima za izduživanje elementarne ćelije u kristalnoj rešetki nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ . Upravo pomenute razlike u jonskim radijusima  $\text{Ti}^{4+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$  ograničavaju rastvorljivost jona  $\text{Eu}^{3+}$  u anatas kristalnoj rešetki  $\text{TiO}_2$ . U literaturi se može naći podatak da maksimalna koncentracija jona  $\text{Eu}^{3+}$  koja se može uspešno ugraditi u  $\text{TiO}_2$  kristalnu rešetku iznosi 0,5 at.%, i iznad koje može doći do formiranja jedinjenja  $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  pirohlora kao konačnog produkta.<sup>169</sup>

Generalno posmatrajući, joni  $\text{Eu}^{3+}$  se mogu ugraditi u kristalnu rešetku nanočestice  $\text{TiO}_2$  na više mesta sa različitim energijama vezivanja i to: supstituciono, ali sa manjom verovatnoćom usled razlike u radijusima između jona  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Ti}^{4+}$ , na nekoordinisanim površinskim defektima koji se protežu unutar prvih nekoliko atomskih slojeva u čestici, i mogu se ugraditi intersticijalno.<sup>118,129</sup>

#### 4.1.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

U svrhu optičke karakterizacije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  mereni su UV-VIS spektri praškastih uzoraka u refleksionom modu. Na slici 4.1.6. prikazani su refleksioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ .



**Slika 4.1.6.** Refleksioni spektri nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,42 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)

Na osnovu refleksionih spektara prikazanih na slici 4.1.6. može se uočiti neznatna promena u refleksionim karakteristikama nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  u odnosu na nedopirane nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane pri istim uslovima uz upotrebu tubularnih prekursora. Prisustvo jona dopanta nije značajno uticalo na pomeraj praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$ , odnosno vrednost energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  ostala je skoro nepromenjena.<sup>123,176</sup> Takođe, bela boja praha nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$

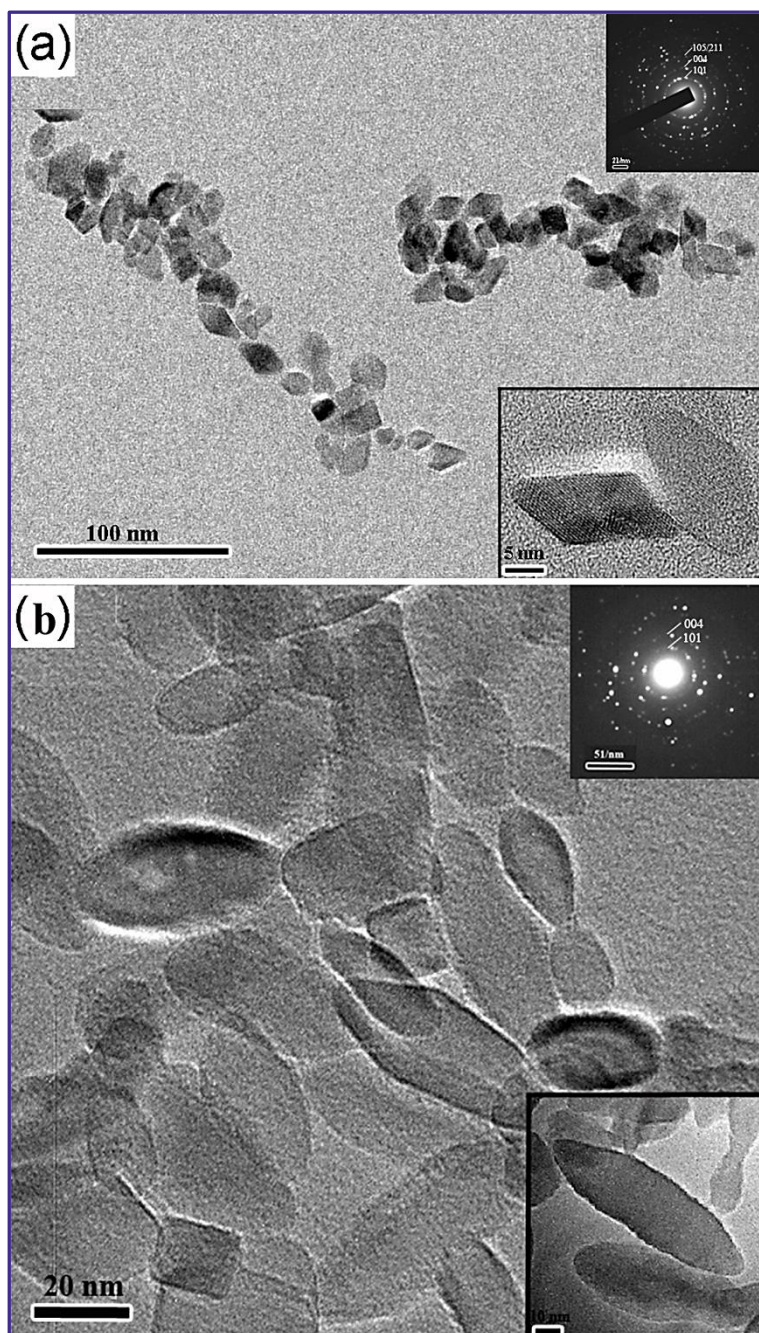
ukazuje na to da nezavisno od oblika, dopirane nanočestice ne sadrže ni veći broj kiseoničnih šupljina.<sup>177</sup>

#### 4.1.2. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Sm<sup>3+</sup>

##### 4.1.2.1. Morfološka karakterizacija

Kada se primenjuju konvencionalne metode sinteze iz molekulskih prekursora proces tzv. samočišćenja nanočestica od jona dopanta, u fazi njihovog rasta, sprečava njihovo efikasno dopiranje i ometa njihov konačan razvoj. Jedan od načina za prevazilaženje ovog problema jeste inicijalno adsorbovanje jona dopanta na površinu visoko stabilnog jezgra (nukleacionog centra, nukleacionog klastera) čestica.<sup>178</sup> Imajući u vidu da energija formiranja defekata raste sa smanjenjem veličine čestice, mehanizam samoprečišćavanja predstavlja glavni razlog efikasne eliminacije jona dopanta tokom procesa dijalize.<sup>179</sup> Naime, iz literature je poznato da se jon dopanta može ugraditi u kristalnu rešetku nanočestice samo ukoliko je vreme zadržavanja adsorbovanog jona dopanta na površini jezgra čestice uporedivo sa recipročnom brzinom rasta same čestice.<sup>178</sup> Radijus jona Sm<sup>3+</sup> u oktaedarskoj koordinaciji je 0,1098 nm, što je znatno manje od rastojanja između slojeva nanotuba Ti(IV) oksida (0,73 nm).<sup>170</sup> Zbog toga se može očekivati prodiranje jona Sm<sup>3+</sup> u prostor između slojeva nanotuba i njihova adsorpcija na visokoreaktivnim nekoordinisanim defektima.<sup>129,150,169</sup> Uzimajući u obzir sve gore navedeno možemo zaključiti da se upotrebom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Sm<sup>3+</sup> kao prekursora u sintezi dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> izbegavaju problemi vezani za proces nukleacije i samoprečišćavanja nanočestica.

Transmisiona elektronska mikrofografija nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> sintetisanih hidrotermalnom metodom na pH=3 i pH=5, prikazane su na slici 4.1.7.



**Slika 4.1.7.** TEM mikrografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b). Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima

Rezultati TEM merenja pokazuju da su hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona  $\text{Sm}^{3+}$  na  $\text{pH}=3$ , sintetisane nesferične nanočestice u obliku zasečene bipiramide sa relativno uniformnom rasporedelom veličina, u opsegu od 12 do 14 nm. Povećanje  $\text{pH}$  vrednosti prekursorske disperzije

nanotuba i rastvorenih jona  $\text{Sm}^{3+}$  na  $\text{pH}=5$  za posledicu ima promenu oblika sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ . Kao što se vidi na slici 4.1.7. (b) dolazi do formiranja elipsoidnih nanočestica čija se dužina nalazi u opsegu između 25 i 70 nm. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi između 10 i 20 nm.

#### 4.1.2.2. Određivanje sadržaja Sm

Za određivanje sadržaja Sm u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  u odnosu na Ti, primenjena je ISP-OE spektroskopija.

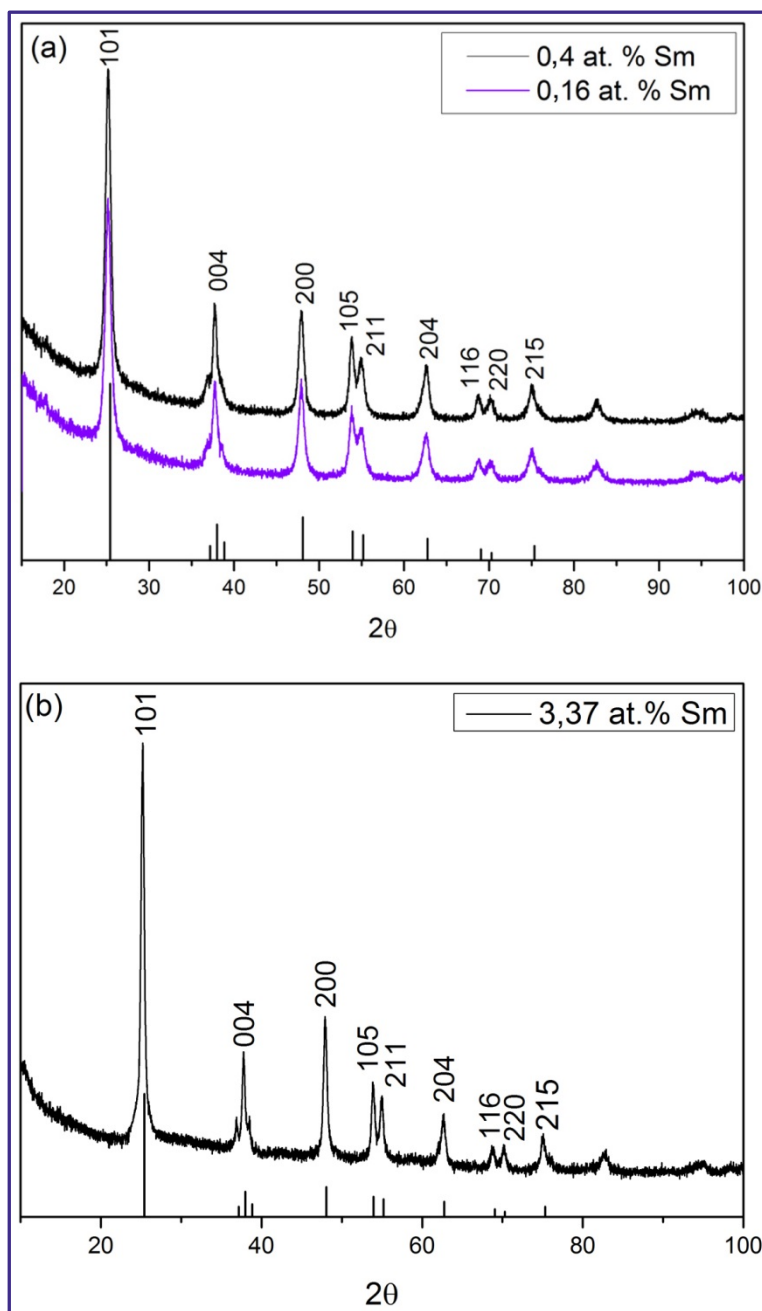
Proces dijalize disperzije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  je primenjen, kao postsintetski tretman, u cilju uklanjanja viška jona  $\text{Sm}^{3+}$  fisorbovanih na samoj površini nanočestica  $\text{TiO}_2$  kao i jona  $\text{Sm}^{3+}$  iz nekoliko (prvih tri do pet) unutrašnjih atomskih slojeva nanočestica koji obiluju nekoordinisanim defektima.<sup>45</sup> Joni  $\text{Sm}^{3+}$  koji zaostaju u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  nakon dijalize su najverovatnije supstituciono i intersticijalno ugrađeni u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .

Koncentracija Sm u dva uzorka dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , nakon dijalize iznosila je 0,16 i 0,4 at.% u odnosu na koncentraciju Ti. Koncentracija Sm u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  elipsoidnog oblika, sintetisanih na  $\text{pH}=5$  nakon dijalize iznosila je 3,37 at.% u odnosu na koncentraciju Ti.

#### 4.1.2.3. Strukturna analiza

Kristalna struktura nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  analizirana je metodom difrakcije rendgenskih zraka. Na slici 4.1.8. prikazani su difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih hidrotermalnom metodom na  $\text{pH}=3$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 3,37 at.% sintetisanih istom metodom, ali hidrotermalnim tretmanom prekursorske disperzije na  $\text{pH}=5$ .

Iz rezultata prikazanih na slici 4.1.8. se vidi da svi sintetisani uzorci nanočestica  $\text{TiO}_2$ , bez obzira na koncentraciju dopanta, oblik nanočestica i  $\text{pH}$  vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu. Uočava se i odsustvo primesa drugih kristalnih faza karakterističnih za  $\text{TiO}_2$  ili drugih produkata. Prisustvo svih karakterističnih maksimuma difrakcije sa očuvanim odnosom intenziteta ukazuje na izotropnu distribuciju jona  $\text{Sm}^{3+}$  u sintetisanim nanočesticama.



**Slika 4.1.8.** Difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b). Na slici su obeležene pozicije pikova i Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatase kristalne strukture  $\text{TiO}_2$

Anatas kristalna forma pripada tetragonalnom kristalnom sistemu i to  $I4_1$  prostornoj grupi  $I4_1/amd$  (JCPDS 89-4921). Supstitucija jona  $\text{Ti}^{4+}$  u anatas kristalnoj rešetki jonom  $\text{Sm}^{3+}$  može dovesti do smanjenja lokalne simetrije na jednu od podgrupa  $D_{2d}$ :  $S\bar{4}$  ( $\bar{4}$ ),  $C_{2v}$  ( $mm2$ ) ili  $D_2$  ( $v$ , 222).<sup>118</sup> U anatas kristalnoj strukturi postoje dva



kristalografska mesta dovoljno prostorna za ugradnju velikih jona kao što je jon  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>180</sup> Prvo kristalografsko mesto jeste  $4a$  i u anatas kristalnoj rešetki predstavlja poziciju jona  $\text{Ti}^{4+}$ . Njegova lokalna simetrija je  $D_{2d} (\bar{4}2m)$  i smešten je u centru tetragonalnog disferoida ( $\text{TiO}_6$  oktaedar). Karakterišu ga sledeći elementi simetrije: inverzna osa simetrije četvrtog reda ( $\bar{4}$ ), dve ose drugog reda ( $2_x, 2_y$ ) i dve ravni simetrije ( $\delta_1, \delta_2$ ). Prilikom ugradnje jona  $\text{Sm}^{3+}$  na ovo kristalografsko mesto dolazi do ortorombične distorzije tetragonalnog disferoida, koji onda prelazi u rombični disfenoid. Usled distorzije gube se neki elementi simetrije ( $\bar{4}, \delta_1, \delta_2$ ), odnosno dolazi do spuštanja lokalne simetrije sa  $D_{2d}$  na  $C_{2v}$ .<sup>180</sup> Drugo moguće kristalografsko mesto za ugradnju jona  $\text{Sm}^{3+}$  jeste  $4b$  i u anatas kristalnoj strukturi je nepopunjeno (oktaedar bez jona  $\text{Ti}^{4+}$ ). Njegova lokalna simetrija je takođe  $D_{2d} (\bar{4}2m)$ , ali je nešto veće zapremine (usled izduženja duž ose simetrije četvrtog reda) u odnosu na mesto  $4a$ . Prilikom ugradnje jona  $\text{Sm}^{3+}$  na ovo mesto opet dolazi do prostorne distorzije-nastaje rombična piramida, gube se elementi simetrije ( $\bar{4}, 2_x, 2_y$ ) i lokalna simetrija se spušta na  $D_2$ .<sup>180</sup>

Gore pomenuti oktaedri su tako smešteni u prostor kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$  da dele jednu ivicu, pri čemu je oktaedar sa šupljinom okružen sa 8  $\text{TiO}_6$  oktaedara. Uzimajući u obzir malu rastvorljivost jona  $\text{Sm}^{3+}$  u kristalnoj rešetki  $\text{TiO}_2$  usled razlika u naelektrisanjima i jonskim radijusima jona  $\text{Ti}^{4+}$  (0,0745 nm) i  $\text{Sm}^{3+}$  (0,1098 nm) i činjenici da  $\text{TiO}_6$  oktaedri imaju manju zapreminu, za očekivati je da će se joni  $\text{Sm}^{3+}$  pored supstitucione ugradnje ugrađivati i intersticijalno u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .

Parametri rešetke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  izračunati su primenom Rietveldove metode utučnjavanja i KOALARIE programskog paketa pogodnog za uzorke sa izraženim mikrostrukturnim parametrima. Izračunati parametri rešetke ( $a$  i  $c$ ) i zapremina ( $V$ ) jedinične ćelije prikazani su u Tabeli 3.1.1.

**Tabela 4.1.1.** Parametri rešetke ( $a$  i  $c$ ) i zapremina ( $V$ ) jedinične ćelije, za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisane na  $\text{pH}=3$  i  $5$

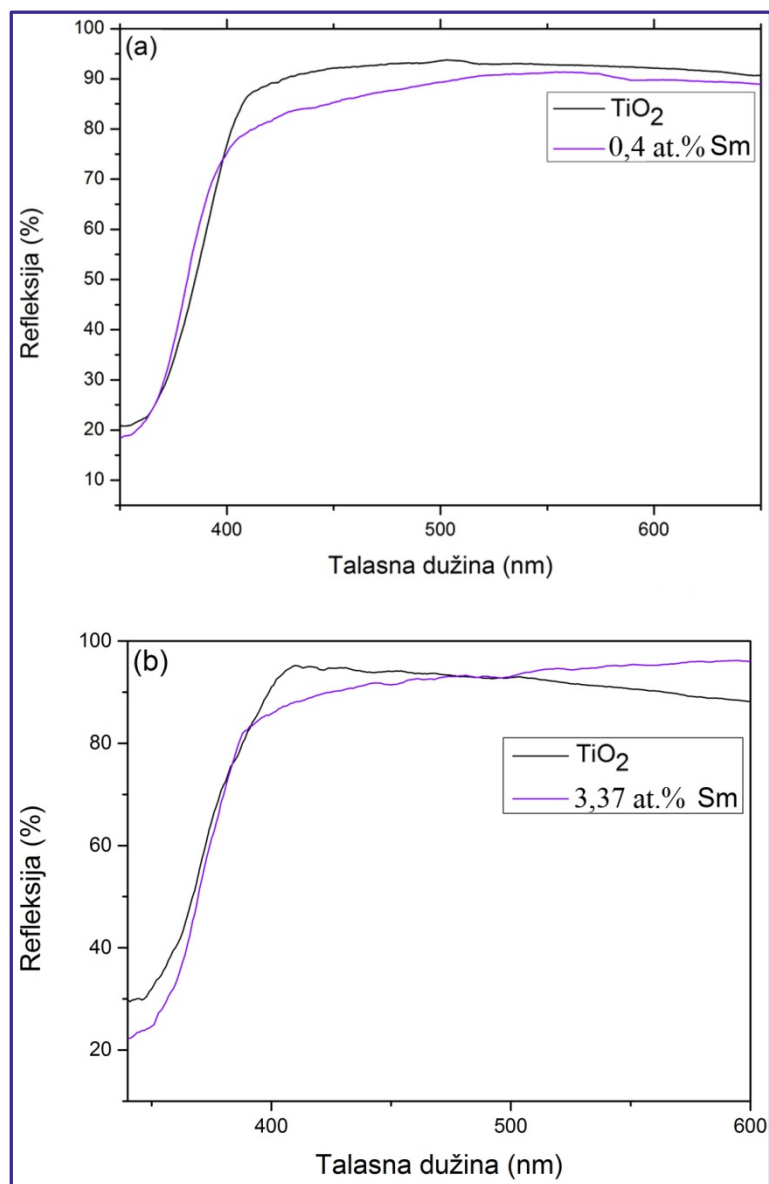
	At. % $\text{Sm}^{3+}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{pH}=3$	0,16	3,78782	9,49797	136,2730
	0,40	3,79000	9,50651	136,5525
$\text{pH}=5$	3,37	3,79513	9,50988	136,9712

Vrednosti parametara rešetke  $a$  i  $c$  za anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnu strukturu prema referentnoj kristalografskoj tablici iznose 3,777 i 9,501 Å, redom (JCPDS 89-4921). Rezultati utičnjavanja strukturnih parametara predstavljeni u Tabeli 3.1.1. su pokazali da dolazi do promene u vrednostima parametara kristalne rešetke i vrednosti  $V$ . Blagi porast vrednosti parametara rešetke i zapremine jedinične ćelije predstavljaju indicaciju ugradnje jona dopanta u kristalnu rešetku nanočestica  $\text{TiO}_2$ .<sup>181,182</sup>

#### 4.1.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

UV-VIS spektri u refleksionom modu uzoraka praha nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursor disperziju nanotuba Ti(IV) oksida i rastvorenih jona  $\text{Sm}^{3+}$  na različitim pH (pH=3 i pH=5) prikazani su na slici 4.1.9.

Refleksioni spektri dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$ , prikazani na slici 4.1.9. ukazuju na neznatne promene njihovih optičkih osobina u vidljivoj oblasti (>400 nm) u poređenju sa optičkim karakteristikama nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Takođe, koncentracije jona  $\text{Sm}^{3+}$  ugrađenih u nanočestice  $\text{TiO}_2$  nemaju značajnog uticaja na pomeranje praga apsorpcije nanočestica  $\text{TiO}_2$ , odnosno na vrednost energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  ( $E_g \sim 3,2$  eV).<sup>113</sup> Bela boja uzoraka nakon sinteze takođe ukazuje na to da sintetisane nanočestice ne sadrže značajnu količinu kiseoničnih šupljina.<sup>177</sup>



*Slika 4.1.9. Refleksioni spektri nedopiranih i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na pH=3 (a) i nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na pH=5 (b)*

### 4.1.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima retkih zemalja (Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>)

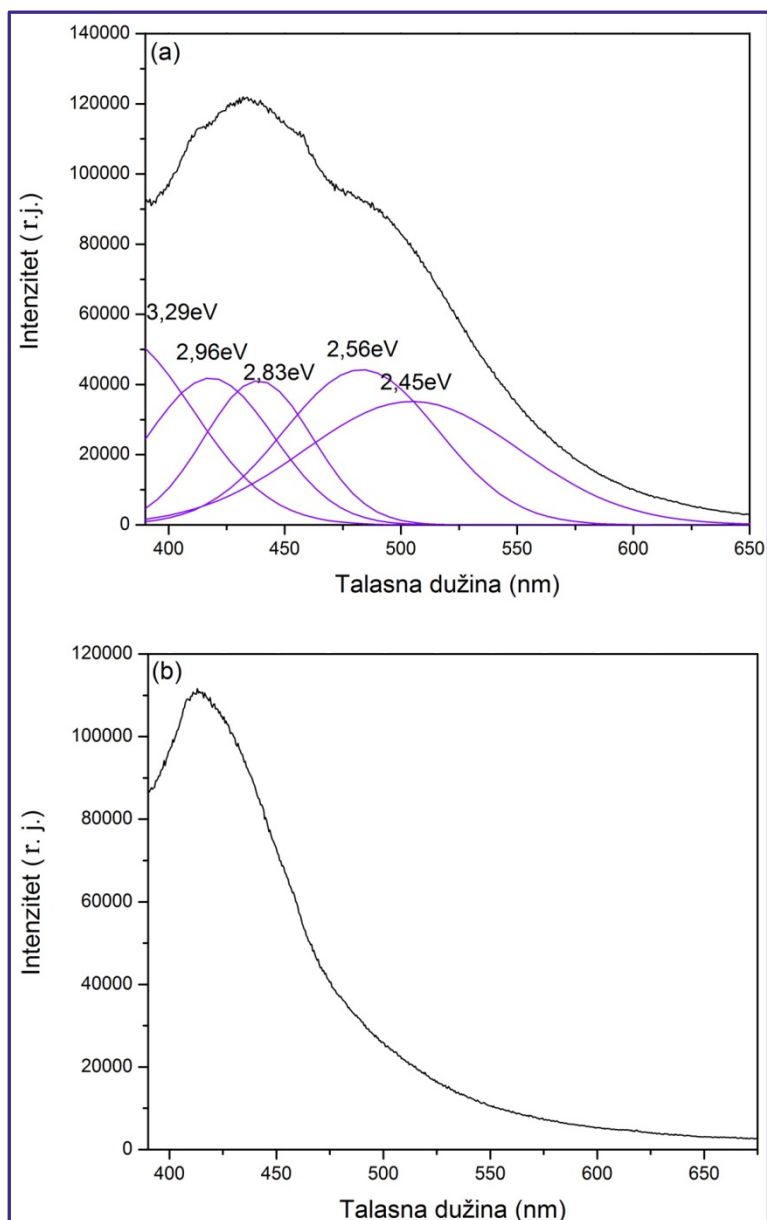
#### 4.1.3.1. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO<sub>2</sub>

Nakon pobuđivanja TiO<sub>2</sub> energijom jednakom ili većom od vrednosti njegovog energetskog procepa (>3,2 eV) dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj

zoni (formiranje ekscitona). Takođe, elektroni iz provodne zone mogu biti zahvaćeni na nekom od nivoa energetske pozicioniranih unutar energetske procepa koji potiču upravo od različitih površinskih defekata ili defekata kristalne rešetke  $\text{TiO}_2$ . Fotostvoreni nosioci naelektrisanja mogu se rekombinovati radijativno ili neradijativno, s tim što je radijativna luminescencija  $\text{TiO}_2$  uglavnom prilično slaba. Fotoluminescencija  $\text{TiO}_2$  posledica je prelaza sa energetske nivoa defekata koji se nalaze unutar energetske procepa  $\text{TiO}_2$  i ujedno predstavlja indicaciju o efikasnosti transporta naelektrisanja.<sup>183,184</sup> Sa druge strane, neradijativna rekombinacija naelektrisanja je dominantna kod  $\text{TiO}_2$  usled veoma jakog sprezanja talasnih funkcija zahvaćenih elektrona i šupljina sa fononima kristalne rešetke.<sup>185</sup>

Na slici 4.1.10. prikazani su emisijski spektri nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih hidrotermalnim tretmanima prekursorskih disperzija nanotuba na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ . Talasna dužina pobuđujuće svetlosti je bila  $\lambda_{pob}=365$  nm.

Analizirajući emisijski spektar prikazan na slici 4.1.10. (a), uočava se da emisiju nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , karakteriše relativno širok i slabo (strukturiran) razložen emisijski spektar sa pikom na oko 450 nm (2,76 eV). Razlaganjem (dekonvolucijom) emisijskog spektra nanočestica  $\text{TiO}_2$  pomoću komercijalnog programa OriginPro 7.5. uz upotrebu Multiple Peak Fit opcije i Gauss-ove Peak Shape funkcije (PSF) i na osnovu podataka iz literature, dobija se pet definisanih pikova na sledećim energijama: 3,29 eV (377 nm), 2,96 eV (419 nm), 2,83 eV (438 nm), 2,56 eV (484 nm) i 2,45 eV (506 nm).<sup>9,186</sup> Ovakav rezultat razlaganja (dekonvolucije) spektra ukazuje na postojanje energetske nivoa pozicioniranih unutar energetske procepa  $\text{TiO}_2$  koji su posledica prisustva defekata u kristalnoj strukturi nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Dobijeni rezultati su u dobrom slaganju sa rezultatima objavljenim u radovima drugih autora koji su ispitali energetske nivoe defekata u nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , sintetisanim drugim metodama.<sup>9,186-189</sup> Generalno govoreći, do emisije poluprovodnika nakon eksitacije energijom većom od energetske procepa, dolazi usled rekombinacije zahvaćenih ekscitona (kod direktnih poluprovodnika), ili deeksitacije elektrona sa postojećih defektnih stanja (kiseonične šupljine, površinski defekti, itd).



**Slika 4.1.10.** Emisioni spektri nedopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisanih na pH=3 (a) i pH=5 (b)

Postoje tri razloga koji dovode do emisije TiO<sub>2</sub> kristalne forme anatas: postojanje zahvaćenih ekscitona na TiO<sub>6</sub> oktaedrima, prisustvo kiseoničnih šupljina u kristalnoj rešetki i prisustvo površinskih defekata.<sup>190</sup>

Nestruktuirana traka na 419 nm (2,96 eV) u emisionom spektru nedopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> hidrotermalno sintetisanih na pH=3, slika 4.1.10. (a) odgovara najnižem indirektnom prelazu iz centra na ivicu Brillouine (Brillouin) zone,  $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$ .<sup>188</sup> Mc Hale i saradnici su utvrdili da se emisijski pik na približno 420 nm (2,95 eV) može pripisati emisiji sa energetskega nivoa koji se nalaze uz provodnu zonu, koja je uglavnom

neosetljiva na okruženje, što dalje ukazuje da ovaj prelaz predstavlja karakterističan prelaz za  $\text{TiO}_2$ .<sup>184,190</sup> Lei i saradnici su takođe potvrdili da traka na 425 nm potiče od sopstvenih stanja  $\text{TiO}_2$ , odnosno ekscitona lokalizovanih na  $\text{TiO}_6$  oktaedrima, dok su emisione trake na 460 i 530 nm pripisali prelazima sa nivoa koji potiču od površinskih defekata/kiseoničnih šupljina.<sup>191</sup> Takođe, traka na 438 nm (2,83 eV) i široka traka iznad 484 nm (2,56 eV) ukazuju da emisija na nižim energijama potiče od prelaza sa energetske nivoa unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Ovakve trake su potvrda postojanja defekata u kristalnoj rešetki i/ili površinskih defekata u nanočestici. Slične pozicije ovakvih nivoa smeštenih neposredno uz provodnu zonu  $\text{TiO}_2$  potvrdili su i drugi autori.<sup>9,187-189</sup> Kumar i saradnici su energetski nivo na 2,59 eV pripisali jonima  $\text{Ti}^{4+}$  koji se nalaze neposredno uz kiseoničnu šupljinu.<sup>185</sup> Colombo i saradnici potvrdili su postojanje ovog elektronskog nivoa uz pomoć femtosekundne spektroskopije.<sup>192</sup> Takođe, Saraf i saradnici su traku na 442 nm (2,8 eV) pripisali rekombinaciji zahvaćenih ekscitona lokalizovanih na  $\text{TiO}_6$  oktaedrima.<sup>193</sup> Luo i saradnici su detektovali široku traku na oko 400 nm (3,1 eV) u temperaturno zavisnom fotoluminescentnom spektru nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Er}^{3+}$  i pripisali je prelazima sa energetske nivoa defekata koji nastaju ugradnjom Er u  $\text{TiO}_2$ , koji su rezultat distorzija u kristalnoj rešetki i kompenzacije u naelektrisanju.<sup>194</sup>

Emisioni spektar nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih hidrotermalnom metodom na pH=5, prikazan je na slici 4.1.10. (b). Na prikazanom emisionom spektru uočava se intenzivna traka sa pikom na 2,95 eV (420 nm), dok se ne uočavaju pikovi na energijama 2,83 eV (438 nm), 2,56 eV (484 nm) i 2,45 eV (506 nm) karakteristični za prelaze sa nivoa koji se nalaze unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Odsustvo traka na nižim energijama ukazuje na to da one potiču od prelaza sa površinskih stanja defekata, za razliku od trake na 2,95 eV (420 nm) što potvrđuje da je ovaj prelaz sopstveni fenomen  $\text{TiO}_2$ . Ova razlika u emisionim spektrima nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5) prekursorske disperzije ukazuje na činjenicu da elipsoidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane na pH=5 poseduju znatno manje defekata. Naime, oblik (smanjena zakrivljenost površine) nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na pH=5, kao i njihova veća dimenzija (smanjen odnos površina/zapremina), u odnosu na nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane na pH=3, uzrokuju i manji broj površinskih defekata.

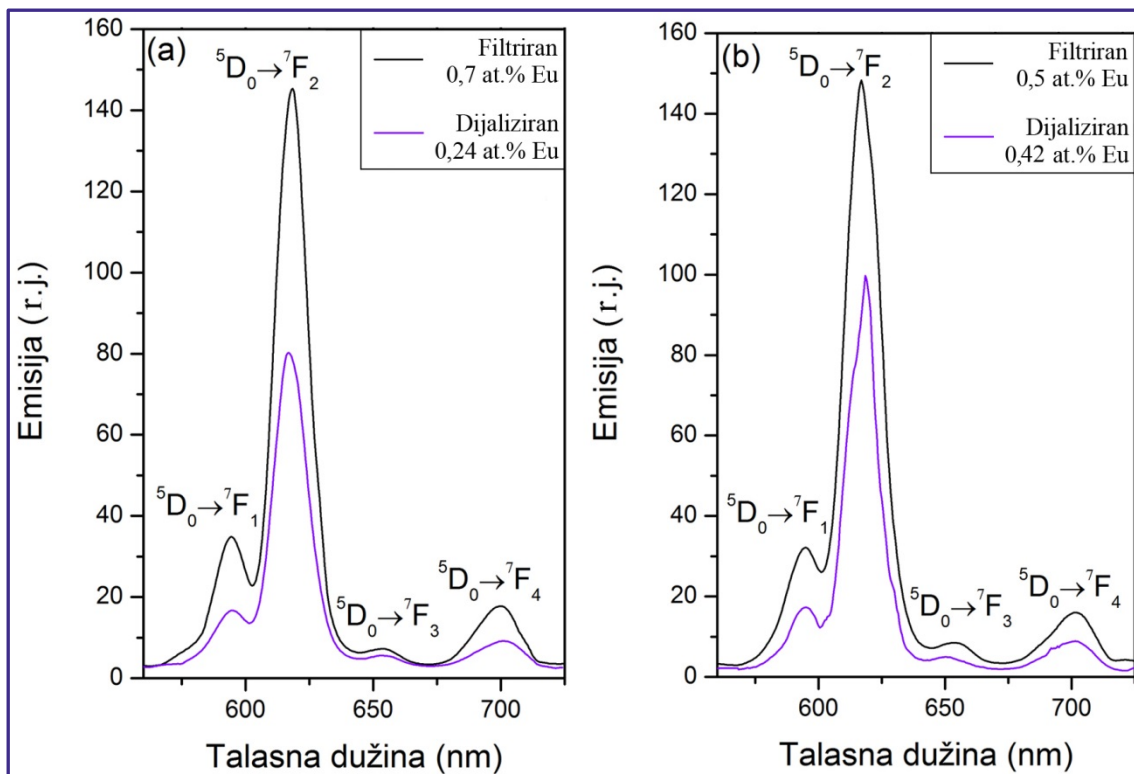
#### 4.1.3.2. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Eu}^{3+}$

$\text{TiO}_2$  predstavlja pogodan materijal za dopiranje zbog povoljnih optičkih i termalnih osobina, širokog energetskeg procepa i male apsorpcije u vidljivoj oblasti. Dopiranje nanočestičnog  $\text{TiO}_2$  jonima retkih zemalja je adekvatan način za senzibilizaciju, odnosno pojačanje emisije ovih jona obzirom da je direktna ekscitacija zabranjenih unutrašnjih  $f$  elektronskih prelaza jona retkih zemalja neefikasna. Do pojačanja emisije dolazi preko ekscitonske rekombinacije i prenosa energije sa matrice  $\text{TiO}_2$  na jon dopanta.

Razlike koje postoje u hemijskim karakteristikama između jona matrice  $\text{TiO}_2$  i jona dopanta (retke zemlje) mogu dovesti do precipitacije u slučaju veće koncentracije, odnosno, joni dopanta se adsorbuju na površini nanočestice. U slučaju kada je površina nanočestice pokrivena hidroksilnim grupama, što je i karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$ , verovatnoća za neradijativnu relaksaciju jona dopanta je veća.<sup>195</sup>

Emisioni spektar jona  $\text{Eu}^{3+}$  sastoji se od traka lociranih pretežno u crvenom delu spektra u oblasti između 590 i 750 nm. Emisija jona  $\text{Eu}^{3+}$  potiče od unutrašnjih  $4f$  elektronskih prelaza sa pobuđenih  ${}^5D_1$  i  ${}^5D_0$  nivoa na neki od  ${}^7F_J$  ( $J=0-4$ ) podnivoa.<sup>196</sup> Generalno, elektroni u  $4f$  energetskim nivoima su zaštićeni od strane spoljašnjih  $5s$ ,  $5p$  i  $5d$  elektrona i na njih ne utiče mnogo priroda rešetke matrice. Međutim, izborna pravila i verovatnoće datih prelaza zavise od efekta kristalnog polja, odnosno intenziteti prelaza između različitih  $J$  nivoa zavise od lokalne simetrije jona  $\text{Eu}^{3+}$ . Cepanje energetskih nivoa na  $2J+1$  podnivoa posledica je delovanja lokalnog kristalnog polja okruženja u kojem se nalazi jon  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>197</sup>

Na slici 4.1.11. prikazani su emisioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5). Rezultujuće disperzije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  su postsintetski filtrirane i dijalizirane. Talasna dužina pobuđivanja kod svih uzoraka bila je  $\lambda_{\text{pob}}=396$  nm.



**Slika 4.1.11.** Emisioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,7 i 0,24 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koncentracije 0,5 i 0,42 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)

Iz merenja fotoluminescencije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  koje su sintetisane na  $\text{pH}=3$ , može se zaključiti da se emisija ovih čestica, slika 4.1.11. (a), sastoji od četiri karakteristična prelaza sa nivoa  $^5D_0$  nezavisno od primenjenog postsintetskog tretmana. Pikovi u emisionim spektrima koji se javljaju na talasnim dužinama  $\lambda=594$ ,  $\lambda=617$ ,  $\lambda=653$  i  $\lambda=700$  nm se pripisuju sledećim prelazima:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , redom.

Poređenjem emisionih spektara nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  čije su disperzije u postsintetskim postupcima dijalizirane ili filtrirane lako se uočava da su intenziteti pikova koji se pojavljuju na talasnim dužinama  $\lambda=594$ ,  $\lambda=617$  i  $\lambda=700$  nm u spektrima dopiranih nanočestica nakon dijalize manji u odnosu na intenzitete istih pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon filtriranja. Međutim, intenziteti emisije koje potiču od prelaza  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  ( $\lambda=653$  nm) u filtriranim i dijaliziranim uzorcima, se neznatno razlikuju. Smanjenje intenziteta fotoluminescencije kod dijaliziranih uzoraka je posledica uklanjanja viška jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su bili adsorbovani na površini čestice, kao i jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su supstituisali jon  $\text{Ti}^{4+}$  u



površinskim nekoordinisanim (pentakoordinisanim) defektima.<sup>198</sup> Postojanje ovih površinskih defekata je karakteristika nanočestica TiO<sub>2</sub> dijametra manjeg od 20 nm.<sup>199,200</sup> Usled slabog vezivanja jona dopanta na površinskim nekoordinisanim mestima i maloj dimenziji čestice joni dopanta se mogu lako ukloniti primenom dijalize nakon sinteze nanočestica.<sup>167</sup>

Emisija najvećeg intenziteta, koja se javlja na  $\lambda=617$  nm, slika 4.1.11. (a), potiče od  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  hiperosetljivog električno-dipolnog prelaza koji je dozvoljen samo ukoliko se jon Eu<sup>3+</sup> nalazi na mestu sa niskom simetrijom, bez centra inverzije.<sup>201</sup> Dvostruko smanjenje vrednosti intenziteta prelaza koje se može uočiti na spektru dijaliziranog uzorka, predstavlja indicaciju delimičnog uklanjanja jona Eu<sup>3+</sup> sa mesta sa niskom simetrijom. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da dijaliza nakon sinteze predstavlja mnogo efikasniji način prečišćavanja dopiranih nanočestica u odnosu na filtraciju.<sup>167</sup> Međutim, atomi Eu (kao i svi drugi dopanti) koji supstituišu atome Ti sa oktaedarskom koordinacijom u unutrašnjosti nanočestice TiO<sub>2</sub> jače su vezani za anatas kristalnu rešetku i ne mogu se isprati dijalizom.

Na magnetno-dipolni prelaz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  ( $\lambda=594$  nm) ne utiče neposredno okruženje jona Eu<sup>3+</sup> i njegov intenzitet je manji od intenziteta električno-dipolnog prelaza ( $\lambda=617$  nm), kako u slučaju uzoraka koji su filtrirani nakon sinteze, tako i kod uzoraka koji su dijalizirani nakon sinteze.<sup>118</sup>

Analizirajući fotoluminescentne spektre predstavljene na slici 4.1.11. (a i b), može se uočiti da je smanjenje intenziteta emisije prelaza  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  kod dijaliziranih uzoraka dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=3, veće u poređenju sa smanjenjem intenziteta istog prelaza kod dijaliziranih uzoraka dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=5. Ovo može ukazivati na inicijalno manju količinu jona Eu<sup>3+</sup> pozicioniranih na nekoordinisanim površinskim defektima u nanočesticama TiO<sub>2</sub> sintetisanim na pH=5.<sup>198</sup> Jone Eu<sup>3+</sup> locirane na defektima karakteriše  $C_{4v}$  simetrija i oni mogu biti uklonjeni dijalizom.<sup>167</sup> Dopirane elipsoidne nanočestice odlikuje manji broj površinskih nekoordinisanih defekata nego dopirane nanočestice sintetisane na pH=3, a glavni razlog tome jeste veća dimenzija ovih čestica i manje zakrivljenje površine.<sup>175</sup> Ovi navodi dodatno su potvrđeni uočenim većim smanjenjem u koncentraciji jona Eu<sup>3+</sup> zaostalih u nanočesticama nakona dijalize (0,24 at.% Eu<sup>3+</sup>) kod dopiranih nanočestica

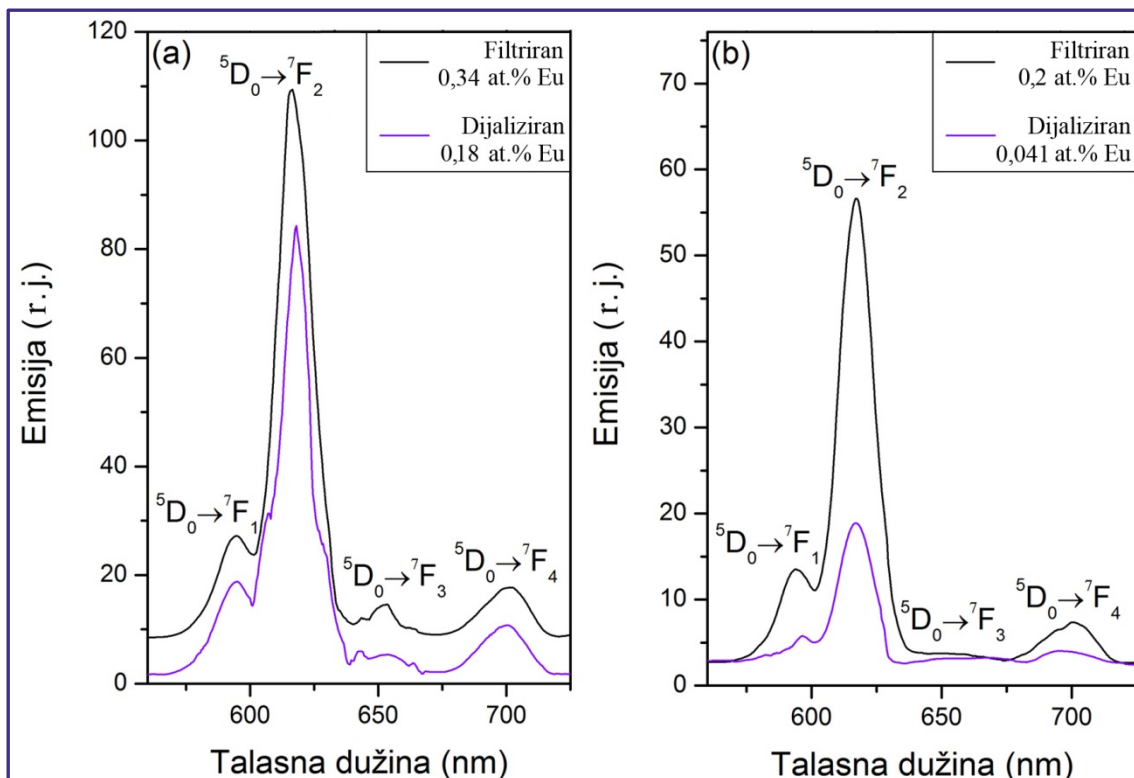
TiO<sub>2</sub> sintetisanih na pH=3 u odnosu na smanjenje koncentracije jona Eu<sup>3+</sup> (0,42 at.% Eu<sup>3+</sup>) u nanočesticama sintetisanim na pH=5.

Na slici 4.1.12. prikazani su emisijski spektri nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> sintetisanih na pH=5 koristeći različite početne koncentracije nanotuba Ti(IV) oksida u prekursorskim disperzijama: 50 mg/10 ml i 75 mg/10 ml.

Emisijski spektri filtriranih i dijaliziranih uzoraka nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> sintetisanih na pH=5 prikazani su na slici 4.1.12. Emisiju elipsoidnih nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> takođe karakteriše veći intenzitet hiperosetljivog prelaza  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  sa maksimumom na  $\lambda=617$  nm u odnosu na ostale prelaze u spektru. Na osnovu ovoga može se zaključiti da u uzorcima nanočestica TiO<sub>2</sub> preovlađuju joni Eu<sup>3+</sup> pozicionirani u kristalnoj rešetki TiO<sub>2</sub> na mestima sa niskom simetrijom. Joni Ti<sup>4+</sup> u anatas kristalnoj rešetki locirani su na mestima sa lokalnom simetrijom  $D_{2d}$ . Supstitucija jona Ti<sup>4+</sup> jonima Eu<sup>3+</sup> dovodi do snižavanja lokalne simetrije na neku od podgrupa  $D_{2d}$  ( $S_4$ ,  $C_{2v}$  ili  $D_2$ ) usled distorzije kristalne rešetke TiO<sub>2</sub> koje nastaju ugradnjom jona većeg radijusa (Eu<sup>3+</sup>) na mesto jona Ti<sup>4+</sup>.<sup>119,202</sup> Stvaranje defekata kao što su kiseonične šupljine (zbog kompenzacije naelektrisanja) tokom supstitucije jona Ti<sup>4+</sup> jonima Eu<sup>3+</sup>, praćeno je distorzijama kristalne rešetke TiO<sub>2</sub> i povećanjem asimetrije.

Odnosi intenziteta pikova u spektrima na slici 4.1.12. koji su karakteristični za prelaze  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , su očuvani kod filtriranih i kod dijaliziranih uzoraka.

Posmatrajući emisijske spektre prikazane na slici 4.1.12. vidi se smanjenje intenziteta prelaza  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  kod dijaliziranih uzoraka nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> (0,18 i 0,041 at.% Eu<sup>3+</sup>) u odnosu na filtrirane uzorke (0,34 i 0,18 at.% Eu<sup>3+</sup>), što ukazuje na prvobitno veću količinu jona Eu<sup>3+</sup> pozicioniranih na mestima sa nižom simetrijom. Ovi joni Eu<sup>3+</sup> lako su uklonjeni procesom dijalize uzoraka, što je razlog smanjenja intenziteta prelaza na spektru.



**Slika 4.1.12.** Emisioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$  koncentracije 0,34 i 0,18 at.% i početne koncentracije nanotuba 50 mg/ml (a) i 0,2 i 0,041 at.% i početne koncentracije nanotuba 75 mg/10 ml (b)

Analizom fotoluminescentnih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom (slike 4.1.11. i 4.1.12.) može se zaključiti da ove čestice karakteriše mnogo veći intenzitet električno-dipolnog prelaza u odnosu na magnetno-dipolni prelaz. Ovo sugeriše da se joni  $\text{Eu}^{3+}$  u anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnoj rešetki većinom nalaze na mestima sa niskom simetrijom bez centra inverzije.<sup>198</sup>

Stepen neuređenosti u neposrednom okruženju jona  $\text{Eu}^{3+}$  i gubitka inverzione simetrije može se odrediti iz odnosa intenziteta prelaza  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ , takozvanog asimetričnog odnosa,  $R$ .<sup>122</sup> Što je veći stepen neuređenosti i manja simetrija u neposrednom okruženju jona  $\text{Eu}^{3+}$ , to je veća vrednost parametra  $R$ . Takođe, povećanje vrednosti  $R$  ukazuje na jačanje kovalentnog karaktera veze  $\text{Eu}-\text{O}$ , odnosno smanjenja dužine veze  $\text{Eu}-\text{O}$ .<sup>100</sup>

U cilju analiziranja lokalne simetrije jona  $\text{Eu}^{3+}$  u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  određivan je parametar  $R$  iz odnosa intenziteta prelaza  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ . Dobijene vrednosti

parametra  $R$  i koncentracije jona  $\text{Eu}^{3+}$  u filtriranim i dijaliziranim uzorcima dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  prikazani su u Tabeli 4.1.2.

**Tabela 4.1.2.** Vrednosti  $R$  parametara i koncentracije jona  $\text{Eu}^{3+}$  u uzorcima filtriranih i dijaliziranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  i nanočestica sintetisanih na  $\text{pH}=5$  i početnim koncentracijama nanotuba  $\text{TiO}_2$  25, 50 i 75 mg/10 ml (početna koncentracija jona  $\text{Eu}^{3+}$  je bila svuda ista)

	$C_{\text{nanotuba}}$	$C_{\text{filtriran}}$ (at. % $\text{Eu}^{3+}$ )	$C_{\text{dijaliziran}}$ (at. % $\text{Eu}^{3+}$ )	$R_{\text{filtriran}}$	$R_{\text{dijaliziran}}$
<b><math>\text{pH}=3</math></b>	25 mg/10 ml	0,70	0,240	4,18	4,80
<b><math>\text{pH}=5</math></b>	25 mg/10 ml	0,50	0,420	4,62	4,77
	50 mg/10 ml	0,34	0,180	4,03	4,52
	75 mg/10 ml	0,20	0,041	4,19	3,36

Analizirajući rezultate prikazane u Tabeli 4.1.2. može se reći da su kod svih dijaliziranih uzoraka dobijene veće vrednosti parametara  $R$  u odnosu na vrednosti za filtrirane uzorke, izuzev u slučaju uzorka nanočestica sintetisanih na  $\text{pH}=5$  i sa koncentracijom 75 mg/10 ml nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida u prekursorskoj disperziji. Vrednosti parametra  $R$  veće od 4 kod svih uzoraka su u skladu sa njihovom kristalnom strukturom i mogućim prisustvom  $\text{OH}$  grupa na površini nanočestica.<sup>122</sup> Dobijena vrednost za  $R \sim 4$  u saglasnosti je sa rezultatima koje je dobio Dossot sa saradnicima za jone  $\text{Eu}^{3+}$  delimično prekrivene  $\text{OH}$  grupama, odnosno sa  $\text{Eu-OH}$  vezama u uzorcima stakla dopiranog  $\text{Eu}^{3+}$ .<sup>201</sup>

U slučaju nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  čija je disperzija postsintetski filtrirana, joni dopanta su istovremeno raspoređeni kako na površini, tako i u unutrašnjosti nanočestica. Skoro iste vrednosti za  $R$  dobio je i Tachikawa ispitujući nanočestice  $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$  u polivinil alkoholu (PVA), odnosno kada je površina čestica bila pokrivena sa hidroksilnim grupama. Međutim, nakon modifikacije površine nanočestica sa oktadecil-trimetoksi-silanom došlo je do povećanja vrednosti parametra  $R$  u poređenju sa vrednostima dobijenim kada su čestice bile pokrivena sa PVA.<sup>122</sup> Manja vrednost parametra  $R$  kod filtriranih uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  u odnosu na vrednosti parametra  $R$  kod dijaliziranih uzoraka može biti posledica prisustva

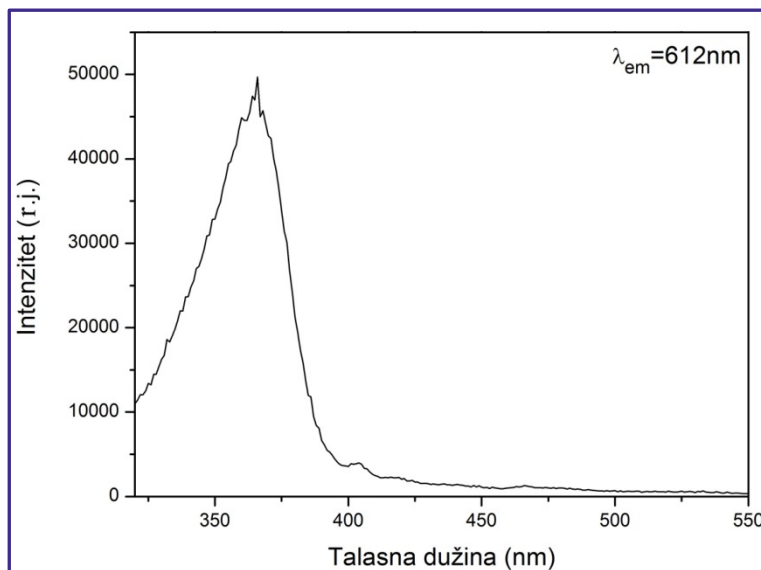
različitih vrsta OH grupa (nehomogenost površine anatas nanočestica, odnosno prisustvo različitih površinskih defekata uzrokuje formiranje energetski neekvivalentnih površinskih grupa) i fizisorbovanih molekula vode na površini čestice koji mogu uticati na fotoluminescentna svojstva jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji se nalaze na površini čestice.<sup>21,203,204</sup>

Veća vrednost parametra  $R$  može se objasniti i stvaranjem kiseoničnih šupljina i distorzijama kristalne rešetke nakon supstitucije jona  $\text{Ti}^{4+}$  jonima  $\text{Eu}^{3+}$  u  $\text{TiO}_2$  matrici. Takođe, postojanje veza  $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$  i činjenica da  $\text{Ti}^{4+}$  ima veći radijus i manju elektronegativnost od  $\text{O}^{2-}$  dovode do porasta stepena kovalentnosti veze  $\text{Eu}-\text{O}$ .<sup>204</sup> Vrednosti parametra  $R$  oko 4, kako tvrde Grausem i saradnici, ukazuju na to da je došlo do gubitka centra simetrije i povećanja neuređenosti u neposrednom okruženju jona  $\text{Eu}^{3+}$ . Međutim, on je pokazao da je ovde stepen neuređenosti značajnije manji u poređenju sa amorfnom fazom uzorka stakla dopiranog jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , gde je dobijena vrednost  $R=7,69$ .<sup>201</sup>

#### 4.1.3.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Sm}^{3+}$

$\text{TiO}_2$  matrica predstavlja takođe adekvatnog domaćina i za jone  $\text{Sm}^{3+}$  i deluje kao senzibilizator/antena koji apsorbuje svetlost energije jednake ili veće od vrednosti njegovog energetskog procepa i vrši njen prenos na jone  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>205</sup> Prenos apsorbovane energije moguć je zbog niže energije fonona  $\text{TiO}_2$  kao i pozicije energetskih stanja defekata u  $\text{TiO}_2$  koja su na višim energijama u odnosu na emitujuća stanja  $^4G_{5/2}$  jona  $\text{Sm}^{3+}$ . Frindell i saradnici su predložili model za prenos energije po kojem se pobuđeni elektroni u  $\text{TiO}_2$  relaksiraju na stanja defekata prouzrokujući prenos energije na energetska stanja ( $^6H_7$ ) jona  $\text{Sm}^{3+}$ , što je praćeno efikasnom fotoluminescencijom.<sup>113</sup> Ovi autori su utvrdili da se najniži energetski nivoi površinskih defekata u  $\text{TiO}_2$ , sa kojih bi bio moguć prenos energije na jone  $\text{Sm}^{3+}$ , nalaze između 2,36 eV (525 nm) i 2,59 eV (475 nm).<sup>113</sup>

Na slici 4.1.13. prikazan je ekscitacioni spektar nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  dobijen praćenjem emisije prelaza  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  na talasnoj dužina  $\lambda_{em}=612$  nm.

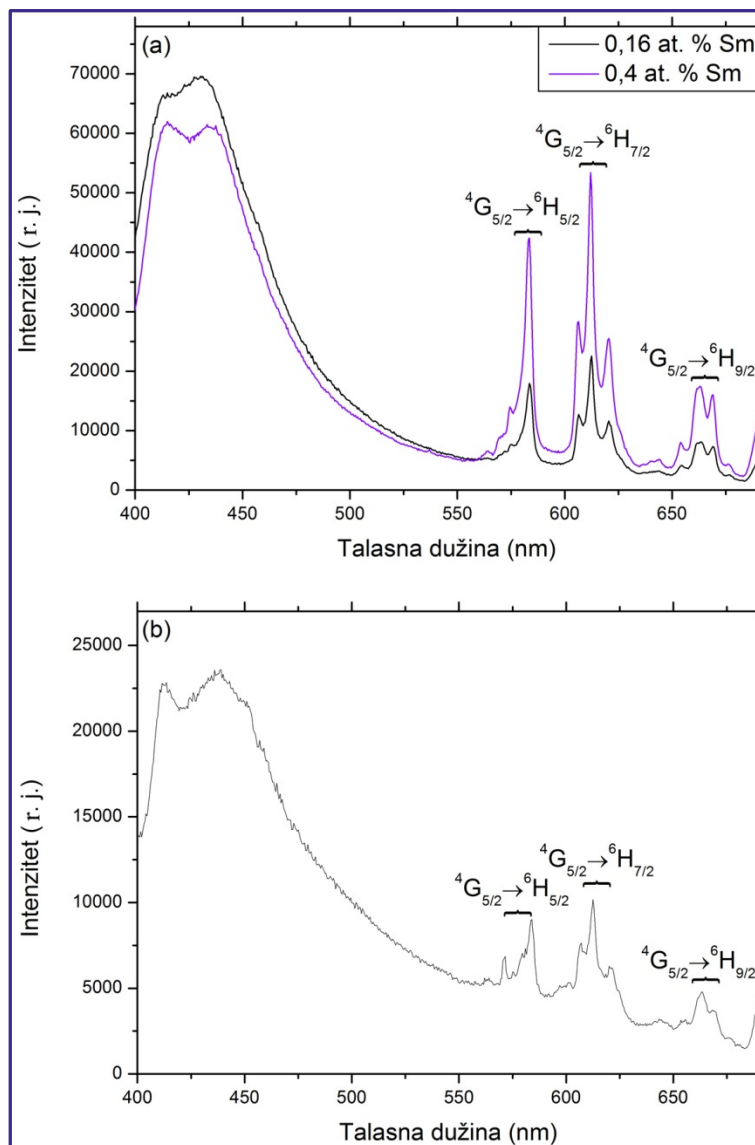


*Slika 4.1.13. Ekscitacioni spektar nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  dobijen praćenjem emisije na  $\lambda_{em}=612\text{ nm}$*

Na prikazanom ekscitacionom spektru vidi se široka i intenzivna apsorpciona traka, sa pikom na  $\lambda=365\text{ nm}$ , karakteristična za anatas kristalnu formu  $\text{TiO}_2$ . Apsorpcioni pik na  $\lambda=365\text{ nm}$  u ekscitacionom spektru, ukazuje na apsorpciju  $\text{TiO}_2$ , odnosno na otvorenu mogućnost za indirektno pobuđivanje jona  $\text{Sm}^{3+}$  neradijativnim prenosom energije sa para elektron-šupljina iz  $\text{TiO}_2$ , što rezultuje emisijom  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>206</sup> Zahvaljujući velikoj energiji vezivanja ekscitona u  $\text{TiO}_2$  mogućnost pobuđivanja jona  $\text{Sm}^{3+}$  procesom Augerovog prenosa energije može biti efikasan način pobuđivanja koji dovodi do oštre i intenzivne emisije na sobnoj temperaturi.<sup>123,124</sup> Osim toga, dobro preklapanje između emisionog spektra  $\text{TiO}_2$  i apsorpcionog (ekscitacionog) spektra jona  $\text{Sm}^{3+}$  zadovoljava preduslov za Ferster-Deksterov tip prenosa energije.<sup>207</sup> Nedostatak pikova u ekscitacionom spektru koji potiču od stanja defekata  $\text{TiO}_2$  verovatno je posledica efikasnije neradijativne rekombinacije koja ograničava prenos energije na jone  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>123</sup>

Manje izraženi ekscitacioni pik na oko 410 nm može se pripisati direktnom pobuđivanju jona  $\text{Sm}^{3+}$ , koje odgovara prelazu  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^6G_{7/2}$ .<sup>117</sup> Ekscitacione linije koje potiču od drugih  $f-f$  prelaza jona  $\text{Sm}^{3+}$  u ekscitacionom spektru su slabo uočljive zbog zabranjene prirode  $f-f$  prelaza, što upućuje da je senzibilizovana emisija mnogo efikasniji put u odnosu na direktno pobuđivanje jona  $\text{Sm}^{3+}$ .

U cilju potvrđivanja prenosa energije u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , izvršena su fotoluminescentna merenja. Na slici 4.1.14. prikazani su emisijski spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ . Talasna dužina pobuđivanja bila je  $\lambda_{pob}=365$  nm.



**Slika 4.1.14.** Emisioni spektri nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)

Na prikazanim emisionim spektrima kod svih uzoraka vidi se karakteristična narandžasto-crvena emisija koja je posledica  $f-f$  prelaza  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$  ( $J=5/2, 7/2$  i  $9/2$ ) jona  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>113,117,123,208,209</sup> Oblici emisionih linija  $\text{Sm}^{3+}$ , kao i njihovi položaji ostaju nepromenjeni kod svih uzoraka. Fina struktura tri dobro razložena emisiona pika jona

$\text{Sm}^{3+}$  koji se pojavljuju u spektru na 582, 612 i 662 nm je posledica cepanja  ${}^6H_J$  nivoa na  $2J+1$  podnivo u kristalnom polju  $\text{TiO}_2$ , što ukazuje na ugradnju jona  $\text{Sm}^{3+}$  u relativno uređeno okuženje.<sup>113</sup> Pikovi koji odgovaraju prelazu  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  su najizrazitiji u spektrima, što je u slaganju sa izbornim pravilom  $\Delta J = \pm 1$ . Takođe, na spektrima prikazanim na slici 4.1.14. nema razlika u finoj strukturi  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ,  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  i  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$  prelaza što je karakteristično za sve uzorke. U emisionim spektrima nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ , sintetisanih na pH=3, vidi se da intenzitet emisije raste sa porastom koncentracije jona  $\text{Sm}^{3+}$ . Intenzitet emisije nanočestica sintetisanih na pH=3 veći je od intenziteta emisije elipsoidnih čestica sintetisanih na pH=5, slika 4.1.14. (b). Uzimajući u obzir da je maksimum koncentracije jona  $\text{Sm}^{3+}$  u nanočesticama sintetisanim na pH=3, 0,4 at.% možemo reći da su dobijeni intenziteti emisije veliki, slika 4.1.14. (a). Poznato je da visoka kristaliničnost uzorka indukuje intenzivnu fluorescenciju.<sup>210,211</sup> U slučaju nekubičnog kristalnog polja  ${}^6H_{5/2}$  osnovno stanje jona  $\text{Sm}^{3+}$  trebalo bi da se cepa na tri Štarkova nivoa, što se ogleda u vidu tri linije u emisionom spektru usled prelaza sa  ${}^4G_{5/2}$  nivoa. Kao što se može videti u emisionim spektrima, slika 4.1.14. uočavaju se pomenute linije, što ukazuje na tetragonalnu anatas kristalnu formu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ .

Poredeći spektre prikazane na slici 4.1.10. i 4.1.14. može se videti da se oblik emisionih pikova koji potiču od  $\text{TiO}_2$  matrice značajno menja nakon dopiranja  $\text{TiO}_2$ . Emisioni pikovi  $\text{TiO}_2$  na većim talasim dužinama, koji potiču od prelaza sa energetskih stanja defekata, nestaju, a pojavljuju se oštri intenzivni pikovi karakteristični za jone  $\text{Sm}^{3+}$ . Ovo može biti indikacija uspešnog prenosa energije između matrice  $\text{TiO}_2$  i jona  $\text{Sm}^{3+}$ . Posmatrajući emisione spektre nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ , slika 4.1.14. mogu se uočiti dva nedovoljno razložena pika na 415 nm (2,99 eV) i 432 nm (2,86 eV). Pik koji se vidi na 415 nm pripisuje se najnižem indirektnom prelazu  $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$ , dok se pik na 432 nm može pripisati prelazima koji potiču od kiseoničnih šupljina. Kao moguć put za prenos energije sa  $\text{TiO}_2$  matrice na jone  $\text{Sm}^{3+}$  predložen je Ferster-Deksterov mehanizam.<sup>206</sup> Ferster-Deksterov mehanizam predstavlja mehanizam senzibilizacije, odnosno prenosa energije sa donora koji jako apsorbuje na ekceptor koji slabo apsorbuje (npr. joni retkih zemalja usled zabranjenih  $f-f$  prelaza). Naime, Ferster je predvideo da je brzina prenosa energije veoma osetljiva na rastojanje između akceptorskog i donorskog jona, kao i od stepena preklapanja između emisionog spektra



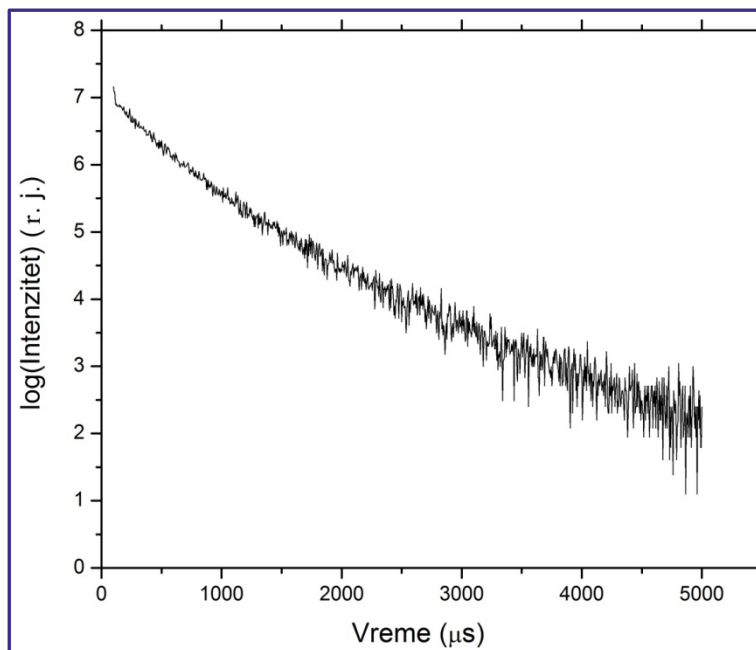
donora i apsorpcionog spektra akceptora.<sup>212,213</sup> Haugland i saradnici potvrdili su ovu teoriju ispitujući dve hromofore.<sup>212</sup>

Jon  $\text{Sm}^{3+}$  ima dva glavna ekscitaciona pika na oko 410 i 470 nm, koji potiču od  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$  i  ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$  prelaza, redom. Posmatrajući spektre prikazane na slici 4.1.13. i 4.1.10. može se uočiti da je preklapanje ekscitacionog spektra jona  $\text{Sm}^{3+}$  sa emisionim spektrom  $\text{TiO}_2$  mnogo bolje u slučaju dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ . Ovo uslavljava efikasniji prenos energije sa  $\text{TiO}_2$  na jone  $\text{Sm}^{3+}$ , čime se postiže senzibilizacija jona  $\text{Sm}^{3+}$  i pojačanje njihove emisije. Manje preklapanje ekscitacionog spektra jona  $\text{Sm}^{3+}$  sa emisionim spektrom  $\text{TiO}_2$  u slučaju dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  elipsoidnog oblika sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , dovodi do slabijeg prenosa energije sa  $\text{TiO}_2$  na jone  $\text{Sm}^{3+}$  i može biti uzrok slabijeg intenziteta fotoluminescencije koji je uočen kod ovih čestica (slika 4.1.14 (b)).<sup>207</sup>

Jon  $\text{Eu}^{3+}$  ima glavni ekscitacioni pik na 396 nm koji potiče od  ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$  prelaza. Ono što se odmah uočava jeste da se ekscitacioni spektar jona  $\text{Eu}^{3+}$  slabo preklapa sa emisionim spektrom nanočestica  $\text{TiO}_2$ , slika 4.1.10. Shodno tome, direktno pobuđivanje jona  $\text{Eu}^{3+}$  u ispitivanim uzorcima nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ , pokazalo se kao mnogo efikasniji proces, odnosno senzibilizacija jona dopanta je u ovom slučaju manje efikasan proces.

Mehanizam pobuđivanja jona retke zemlje u matrici  $\text{TiO}_2$  može se potvrditi merenjem vremena života emisije jona dopanta. Oblik krive vremena života, kao i izmerena vrednost vremena života predstavljaju dodatni pokazatelj načina pobuđivanja jona dopanta u matrici  $\text{TiO}_2$ . U tu svrhu određeno je vreme života jona  $\text{Sm}^{3+}$  u uzorku dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ . Kriva vremena života jona  $\text{Sm}^{3+}$  dobijena praćenjem prelaza  ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$  na  $\lambda=612$  nm i na sobnoj temperaturi, prikazana je na slici 4.1.15. Talasna dužina pobuđivanja bila je  $\lambda_{pob}=365$  nm.

Analizom krive prikazane na slici 4.1.15. može se videti da oblik krive vremena života nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ , ukazuje na postojanje više puteva deekscitacije za jone  $\text{Sm}^{3+}$ .



**Slika 4.1.15.** Kriva vremena života nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  koncentracije 0,4 at. % sintetisanih na  $\text{pH}=3$

Kriva vremena života se ne može opisati jednom eksponencijalnom funkcijom. Efektivno vreme života je izračunato po sledećem izrazu:<sup>214</sup>

$$\tau_{eff} = \frac{\int tI(t)dt}{\int I(t)dt} \quad (4.1.1.)$$

gde  $I(t)$  predstavlja intenzitet emisije u trenutku vremena  $t$ , a integraljenje se vrši u opsegu  $0 < t < t_m$  pri čemu je  $t_m \gg \tau_{eff}$ . Koristeći ovaj izraz izračunato vreme života  ${}^4G_{5/2}$  emisije na  $\lambda=612$  nm je 970  $\mu\text{s}$ . Dobijena vrednost nalazi se u opsegu vrednosti koje su dobili drugi autori prilikom ispitivanja različitih matrica dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ .<sup>214,215</sup> Važno je dodati da prelaz koji potiče od stanja defekata koji poseduje konstantu vremena života od nekoliko mikrosekundi može takođe doprineti emisiji na 612 nm.<sup>53</sup> Chen i saradnici, kao i Hu i saradnici izmerili su vreme života emisije  ${}^4G_{5/2}$  od oko 350  $\mu\text{s}$  na 10 K.<sup>117,123</sup> Produženo vreme života (preko 5000  $\mu\text{s}$ ), slika 4.1.15. može ukazivati na takozvani efekat produženog sjaja (emisije) koji je karakterističan za prahove  $\text{TiO}_2:\text{Sm}$  kod kojih se pobuđivanje vrši energijama većim od energije energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ .<sup>121</sup>

Neeksponencijalni oblik krive vremena života aktivatora ( $\text{Sm}^{3+}$ ) uobičajen je kada dolazi do neradijativnog prenosa energije sa jona  $\text{Sm}^{3+}$  na defekte u njihovom

neposrednom okruženju. Takođe, uzimajući u obzir postojanje više od jednog mogućeg mesta za ugradnju trovalentnog jona samarijuma u nanočestici TiO<sub>2</sub> kristalne forme anatas, uočeno neeksponencijalno vreme života može biti posledica superpozicije različitih vremena života sa različitih mesta.<sup>123</sup> Treba napomenuti takođe da neeksponencijalno vreme života može biti posledica procesa prenosa energije kao što je kros-relaksacija, ali ovo važi samo u slučaju kada su koncentracije jona dopanta velike.<sup>123</sup> Mogućnost uticaja efekta koncentracionog gašenja (quenching) na vreme života jona Sm<sup>3+</sup> je u našem slučaju isključeno zbog relativno male koncentracije jona dopanta. Prema Annapurna i saradnicima multifononska relaksacija <sup>4</sup>G<sub>5/2</sub> nivoa takođe igra važnu ulogu u izmerenom vremenu života.<sup>216</sup>

Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup> sintetisanih hidrotermalnom metodom, pokazala su da efikasnost senzibilizacije jona dopanta zavisi od morfologije čestica, ali i od spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO<sub>2</sub> matrice.

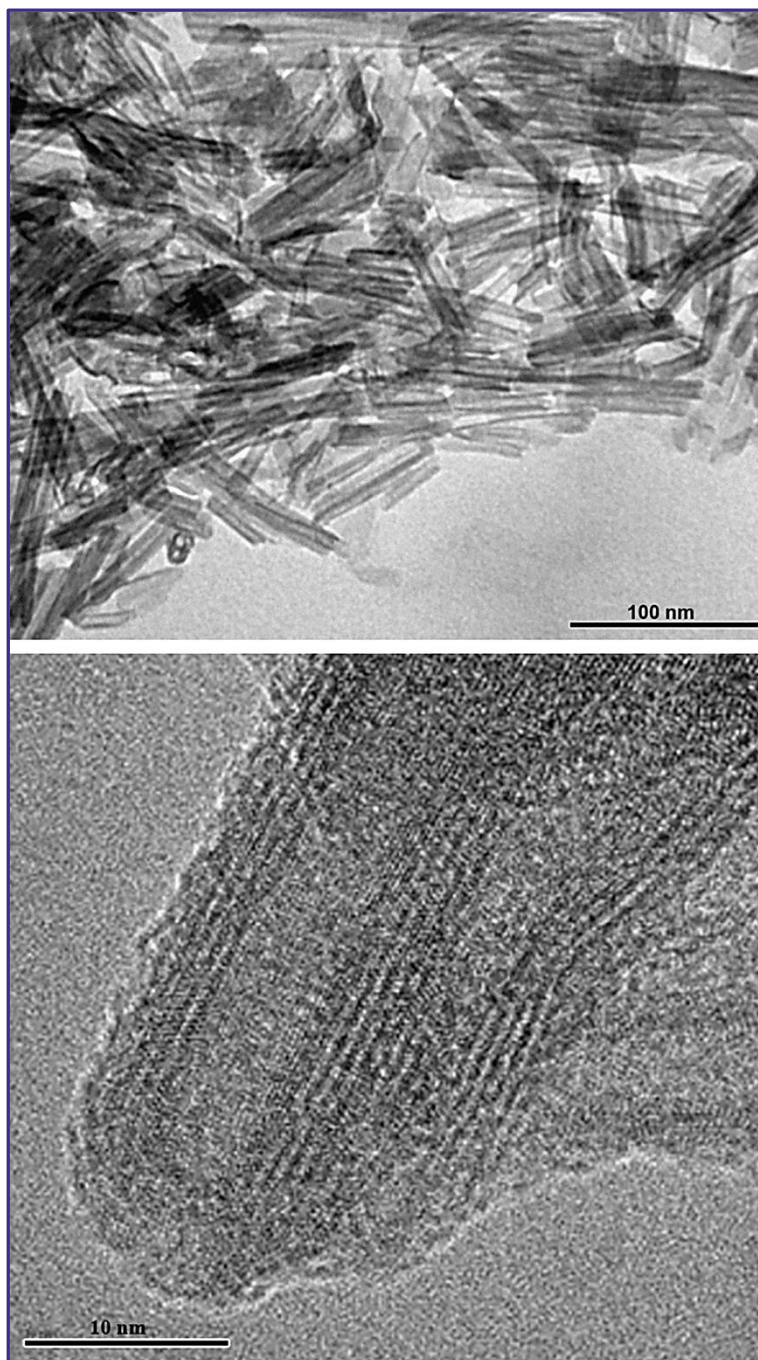
## 4.2. NANOČESTICE TiO<sub>2</sub> DOPIRANE JONIMA PRELAZNIH METALA (Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>)

Drugi deo ove doktorske teze bavi se ispitivanjem strukturnih i magnetnih svojstava nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>. Istraživanja su pokazala da poluprovodnici sa velikim energetskim procepom kao što su TiO<sub>2</sub> i ZnO, predstavljaju pogodne materijale koji bi nakon dopiranja jonima prelaznih metala ispoljavali feromagnetizam na sobnoj temperaturi.<sup>132-138</sup>

### *Nanotube Ti(IV) oksida*

U ovom radu su nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Ni<sup>2+</sup> ili Cu<sup>2+</sup> sintetisane hidrotermalnom metodom koristeći disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona prelaznih metala, kao prekursore.

Prekursorske nanotube Ti(IV) oksida su sintetisane modifikovanom hidrotermalnom metodom, opisanom u poglavlju 3.2. Sintetisane nanotube su nakon sinteze isprane sa 1 M HCl i 4D vodom. Transmisiona elektronska mikrografija nanotuba Ti(IV) oksida sintetisanih na pomenuti način je prikazana je na slici 4.2.1.

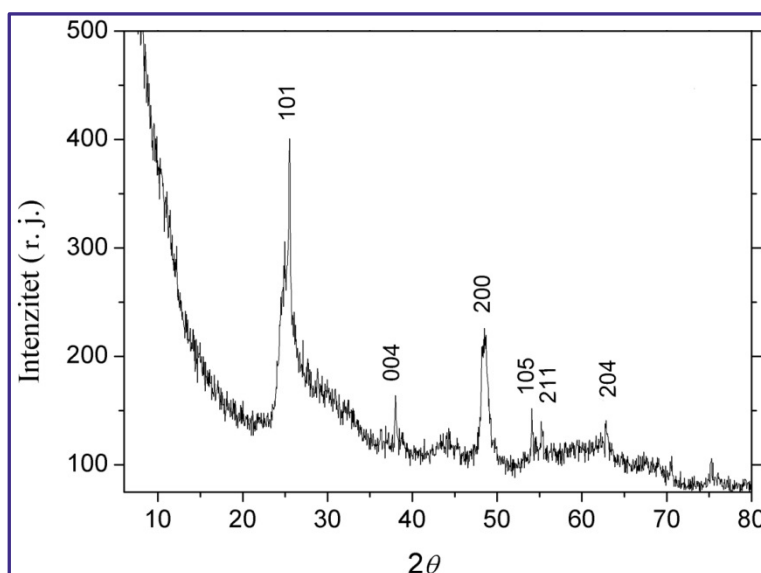


*Slika 4.2.1. TEM mikrografija nanotuba TiO<sub>2</sub> sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 1 M HCl i 4D vodom na različitim uvećanjima*

Analizom transmisione elektronske mikrografije, slika 4.2.1. može se videti slojevita struktura uvijenih nanotuba koje su otvorene na krajevima. Takođe, nanotube imaju relativno uniformnu distribuciju veličina. Spoljašnji dijametar nanotuba Ti(IV) oksida iznosi oko 10 nm, unutrašnji dijametar je oko 4 nm, dok njihova dužina doseže i

do nekoliko stotina nanometara. Može se zaključiti da proces ispiranja rastvorom kiseline nije značajno uticao na morfologiju sintetisanih nanotuba Ti(IV) oksida.

U cilju ispitivanja kristalne strukture nanotuba Ti(IV) oksida, urađena je rendgenostrukturalna analiza. Na slici 4.2.2. prikazan je difraktogram nanotuba Ti(IV) oksida sintetisanih modifikovanom hidrotermalnom metodom.



*Slika 4.2.2. Difraktogram nanotuba  $\text{TiO}_2$  sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 1 M HCl i 4D vodom. Na slici su obeleženi Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatas kristalne strukture  $\text{TiO}_2$*

Ako uporedimo rezultate rendgenostrukturalne analize nanotuba Ti(IV) oksida sintetisanih na višoj temperaturi ( $150\text{ }^\circ\text{C}$ ) i u kraćem hidrotermalnom procesu (20 h) koje su nakon sinteze ispirane od viška jona  $\text{Na}^+$  samo destilovanom vodom, slika 4.1.3. sa rezultatima prikazanim na slici 4.2.2. može se zaključiti da su modifikovani hidrotermalni postupak sinteze kao i postsintetski tretman nanotuba uticali na promene u njihovoj kristalnoj strukturi.

Pikovi koji se javljaju u difraktogramu nanotuba prikazanom na slici 4.2.2. na vrednostima  $2\theta$  uglova:  $25,4^\circ$ ;  $38^\circ$ ;  $48,3^\circ$ ;  $54^\circ$ ;  $55,2^\circ$  i  $62,9^\circ$  mogu se nesumnjivo pripisati refleksijama sa kristalnih ravni  $\text{TiO}_2$  tetragonalne anatas kristalne forme i to: (101), (004), (200), (105), (211) i (204), redom (JCPDS 84-4921). Refleksije nižeg intenziteta na  $2\theta=24,5^\circ$  ukazuje i na prisustvo, u manjoj meri, monoklinične titanatne strukture (JCPDS 74-1949) koja je izgrađena od oktaedara međusobno povezanih deleći rogljeve i ivice slično strukturi anatas  $\text{TiO}_2$ .<sup>217,218</sup> Takođe treba napomenuti da neki autori pojavu ovog pika pripisuju prisustvu monoklinične titanatne kristalne forme i to najčešće kada

je praćen pojavom pika na  $28,3^\circ$  što ovde nije slučaj, obzirom da je difraktogram nanotuba Ti(IV) oksida u tom opsegu  $2\theta$  uglova nestrukturiran.<sup>219</sup>

Postsintetsko ispiranje nanotuba Ti(IV) oksida rastvorom 1M HCl i destilovanom vodom dovelo je do efikasnijeg uklanjanja jona  $\text{Na}^+$  na šta ukazuje povećanja intenziteta pikova koji potiču od anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$  i potpunog smanjenja intenziteta/nestajanje pikova u difraktogramu koji se mogu pripisati titanatnoj formi  $\text{TiO}_2$ , konkretno natrijum-titanatima ( $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ).<sup>65,219,220</sup>

Poudel i saradnici ispitivali su uticaj uslova hidrotermalne sinteze (temperatura, vreme trajanja sinteze, faktor punjenja teflonskog suda), kao i procesa postsintetskog ispiranja nanotuba Ti(IV) oksida, na njihovu strukturu i nivo kristaliničnosti.<sup>219</sup> Sinteza čiste faze visoke kristaliničnosti zahteva optimizaciju pomenutih faktora. Optimalni uslovi za sintezu nanotuba Ti(IV) oksida kristalne forme anatas bez primesa su kada je faktor punjenja teflonskog suda 90 %, a tube isprane rastvorom 1 M HCl i destilovanom vodom nakon sinteze. U našem slučaju faktor punjenja teflonskog suda je bio 40 % što objašnjava relativno slabu kristaliničnost sintetisanih nanotuba, kao i prisutnost druge kristalne faze u uzorku. Međutim, ispiranjem nanotuba Ti(IV) oksida rastvorom 1M HCl i destilovanom vodom nakon sinteze postiže se potpuno uklanjanje jona  $\text{Na}^+$ , čak i kada su ostali uslovi sinteze daleko od optimalnih. Ovo se manifestuje povećanjem udela anatas kristalne forme u strukturi nanotuba Ti(IV) oksida, što potvrđuje povećanje intenziteta pikova na difraktogramu karakterističnih za anatas formu odnosno nestajanja pikova na difraktogramu koji potiču od  $\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ .<sup>219</sup>

#### 4.2.1. Nanočestice $\text{TiO}_2$ dopirane jonima $\text{Ni}^{2+}$

##### 4.2.1.1. Morfološka karakterizacija

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisane su hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursore disperzije nanotuba na dve različite pH vrednosti, pH=3 i pH=5, u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$ . Kao i u prethodno opisanim slučajevima dopiranja nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima retkih zemalja različitih koncentracija, inicijalna adsorpcija jona  $\text{Ni}^{2+}$  na nekoordinisanim defektima prisutnim na površini i u unutrašnjim slojevima nanotuba Ti(IV) oksida predstavlja neophodan uslov za ugradnju dopanata u rezultujuće

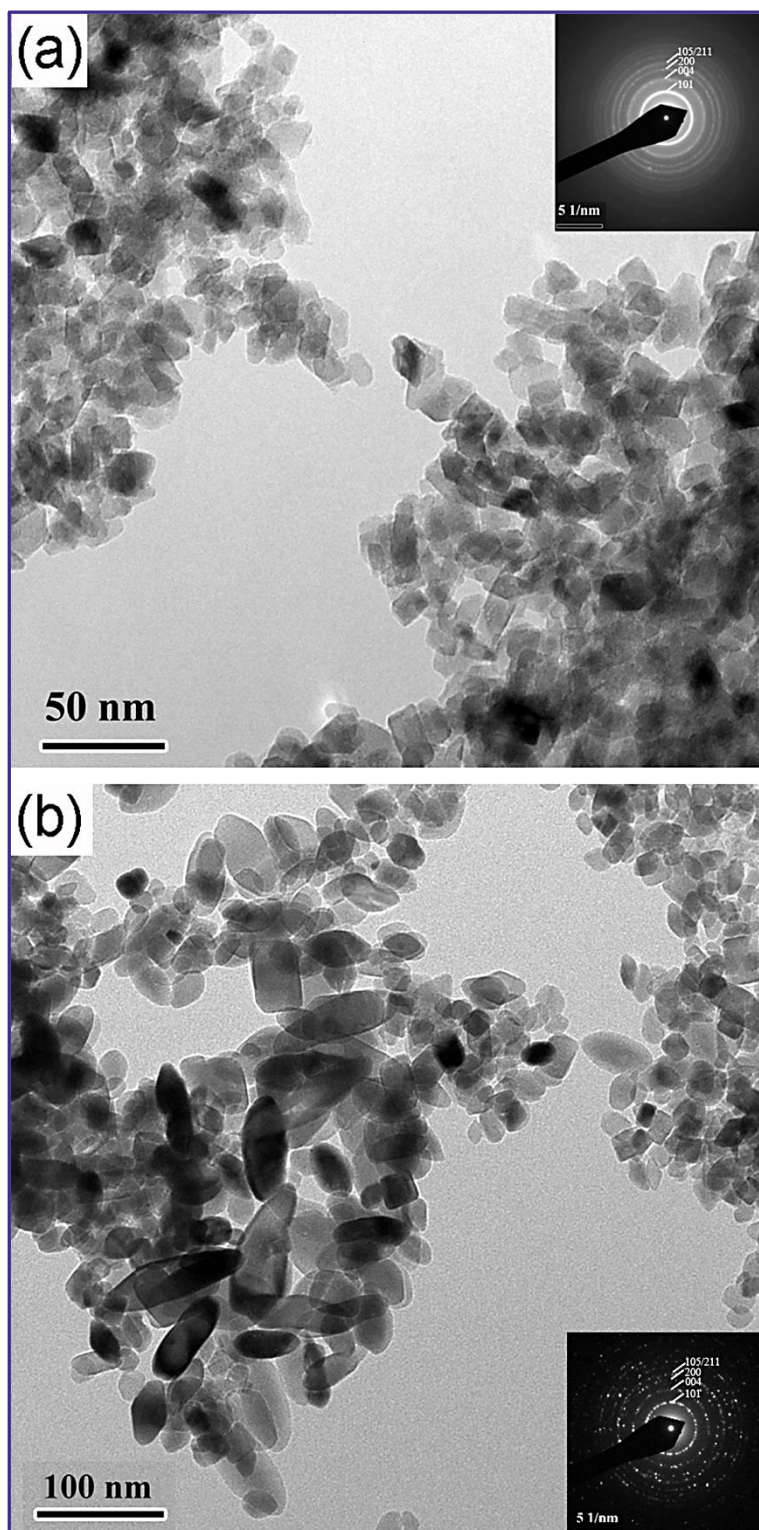
nanočestice  $\text{TiO}_2$  u procesu strukturne i morfološke transformacije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida.<sup>45,150</sup>

Za ispitivanje oblika i dimenzija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  različitih koncentracija, korišćena je metoda transmisione elektronske mikroskopije. TEM mikrografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  prikazane su na slici 4.2.3.

Analizom transmisione elektronske mikrografije prikazane na slici 4.2.3. (a) može se zaključiti da dopirane nanočestice sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$ , na  $\text{pH}=3$ , imaju relativno uniformnu distribuciju veličina. Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,25 at.% su nesferičnog oblika prosečne dimenzije oko 20 nm. Elektronski difraktogram prikazan kao umetnuta slika na slici 4.2.3. (a) ukazuje na značajnu kristaliničnost sintetisanih nanočestica i prisustvo anatas kristalne forme  $\text{TiO}_2$ .

Sa druge strane, povećanje  $\text{pH}$  vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na  $\text{pH}=5$ , rezultuje sintezom dopiranih nanočestica različitih oblika. Pored nesferičnih nanočestica oblika zasečene bipiramide, na transmisionoj elektronskoj mikrografiji, slika 4.2.3. (b), mogu se uočiti i anizotropne, elipsoidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  većih dimenzija 50-90 nm. Visoka kristaliničnost ovih nanočestica  $\text{TiO}_2$  je utvrđena metodom elektronske difrakcije. Elektronski difraktogram prikazan kao umetnuta slika na slici 4.2.3. (b) ukazuje na veću kristaliničnost uzorka hidrotermalno sintetisanog iz prekursorske disperzije na  $\text{pH}=5$  u odnosu na uzorak dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , a takođe ukazuje i na prisustvo tetragonalne kristalne forme anatas u ovom uzorku.

Rezultati morfološke karakterizacije sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  potvrđuju da hidrotermalni tretman disperzije nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida na različitim  $\text{pH}$  vrednostima sredine, za krajnji efekat ima formiranje dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas različitih oblika isto kao što je bilo i u slučaju sinteze nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima rektih zemalja uz upotrebu iste metode.<sup>167</sup>



**Slika 4.2.3.** TEM mikrografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,25 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 1,48 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b). Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima



Transformacija nanotuba Ti(IV) oksida u nanočestice predstavlja posledicu prostornog rearanžiranja  $\text{TiO}_6$  oktaedara tokom hidrotermalnog procesa.  $\text{TiO}_6$  oktaedri predstavljaju osnovnu strukturnu jedinicu  $\text{TiO}_2$ , nezavisno od kristalne strukture, kao i titanata.<sup>220,221</sup> Rastvaranje prekursorskog praha  $\text{TiO}_2$ , grejanjem ili dodavanjem kiseline, praćeno je rekristalizacijom u anatas ili rutil kristalnu formu  $\text{TiO}_2$ .<sup>68</sup> Wang i saradnici ispitivali su mehanizam transformacije nanotuba (za koje su smatrali da poseduju titanatnu strukturu) u nanočestice  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas tokom hidrotermalnog tretmana disperzije nanotuba u kiseljoj sredini.<sup>69</sup> Naime, oni su pretpostavili da postojanje strukturnih defekata na spoljašnjim zidovima nanotuba uzrokuje lokalno naprezanje koje prati neuređenost u slaganju atoma na površini nanotuba. Tokom hidrotermalnog procesa dolazi do reorganizacije neuređenih atoma, odnosno strukturnih jedinica i formiranja i rasta anatas  $\text{TiO}_2$  nanočestica na površini nanotuba. Proces reorganizacije atoma u uređenu strukturu dešava se simultano na više mesta na površini nanotube, što rezultuje potpunom transformacijom nanotube u anatas nanočestice.<sup>69</sup> Formiranje anatas nanočestica dodatno je podstaknuto sličnostima u strukturi između titanatne i anatas forme  $\text{TiO}_2$ . Kristalne rešetke i jedne i druge kristalne faze formiraju se od  $\text{TiO}_6$  oktaedara koji dele četiri ivice i formiraju cik-cak lance.<sup>223-225</sup> U reakciji sa kiselinom dolazi do dehidratacije nanotuba, veliki strukturni delovi nanotube ostaju gotovo nepromenjeni, odnosno dolazi do njihove reorganizacije u anatas kristalnu rešetku.<sup>226</sup>

#### 4.2.1.2. Određivanje sadržaja Ni

U cilju uklanjanja viška jona dopanta adsorbovanog na površini nanočestica, kao i onih slabo vezanih jona na površinskim nekoordinisanim defektima u anatas kristalnoj rešetki nanočestica  $\text{TiO}_2$ , primenjen je proces dijalize nakon sinteze na sve uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>129</sup> Ovakav pristup omogućava da samo joni  $\text{Ni}^{2+}$  koji su ugrađeni u unutrašnjost nanočestice i koji ne mogu biti isprani dijalizom, doprinose magnetnim karakteristikama nanočestica.<sup>129</sup>

Sadržaj Ni u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 i na pH=5, određen je ISP-OE spektroskopijom.

Koncentracije Ni u uzorcima sintetisanim na pH=3 su iznosile 0,09 i 0,25 at.% u odnosu na Ti. Koncentracije Ni u uzorcima sintetisanim na pH=5 su iznosile: 0,86; 1,48 i 1,8 at.% u odnosu na Ti. Izmerene koncentracije Ni višestruko su niže od početnih koncentracija, što između ostalog potvrđuje efikasnost procesa dijalize primenjenog na vodene disperzije nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup>.

Iz rezultata merenja ISP-OE spektroskopijom uočava se da je koncentracija ugrađenih jona Ni<sup>2+</sup> veća kod nanočestica TiO<sub>2</sub> mešanih oblika sintetisanih na pH=5 u poređenju sa dopiranim nanočesticama sintetisanim na pH=3. Zahvaljujući svojoj morfologiji, dopirane nanočestice TiO<sub>2</sub> sintetisane na pH=3 imaju veći odnos površina/zapremina, pa samim tim poseduju veći broj nepotpuno koordinisanih (nekoordinisanih) površinskih defekata. Zbog toga se može očekivati da će se veći broj jona Ni<sup>2+</sup> nalaziti na površini ovih čestica i biti podložniji eliminaciji u procesu dijalize kao postsintetskom tretmanu uzoraka.<sup>129,175</sup> Na ovaj način se mogu objasniti razlike u izmerenim koncentracijama ugrađenog jona Ni<sup>2+</sup> kod dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisanih na dve različite pH vrednosti prekursorskih disperzija.

#### 4.2.1.3. Strukturna analiza

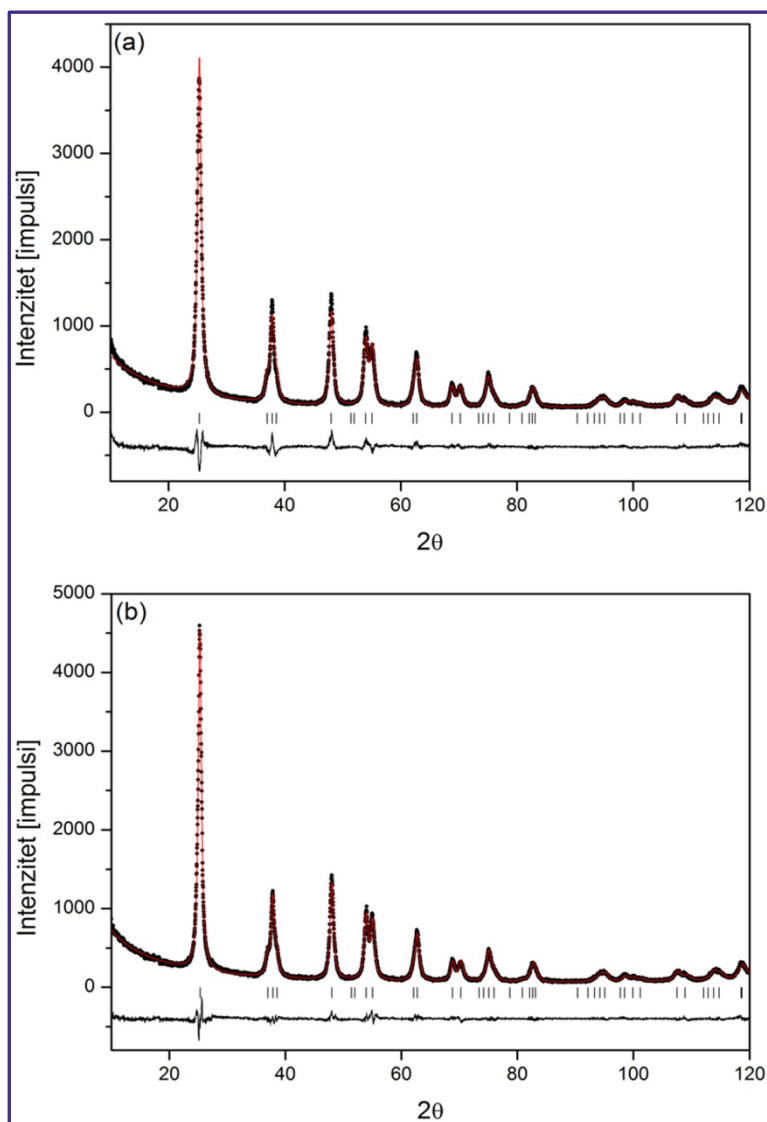
Veoma često je teško odrediti poreklo feromagnetizma kod nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima prelaznih metala. Da bi se isključilo formiranja klastera dopanata i omogućilo da se magnetne karakteristike uzoraka pripišu isključivo 3d supstituentu u TiO<sub>2</sub> matrici, bilo je neophodno uraditi detaljnu rendgenostrukturu analizu uzoraka.

Kristalna struktura nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> određivana je Ritveldovom (Rietveld) metodom za utučnjavanje kristalnih struktura iz eksperimentalno dobijenih podataka metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku. Generalno govoreći, primenom Ritveldove metode moguće je utučnjavanje parametara elementarne ćelije, atomskih parametara, kvantitativna fazna analiza, određivanje mikrostrukturnih parametara, mikronaprezanja, itd.<sup>227</sup> U osnovi Ritveldove metode je fitovanje eksperimentalnih podataka na određeni (zadati) oblik krive, metodom najmanjih kvadrata. Drugim rečima, fitovanje se vrši sve do postizanja najboljeg slaganja između difraktograma dobijenih računskim putem, na osnovu predloženog modela utučnjavanja, i difraktograma dobijenih eksperimentalnim putem, pri tome je iz

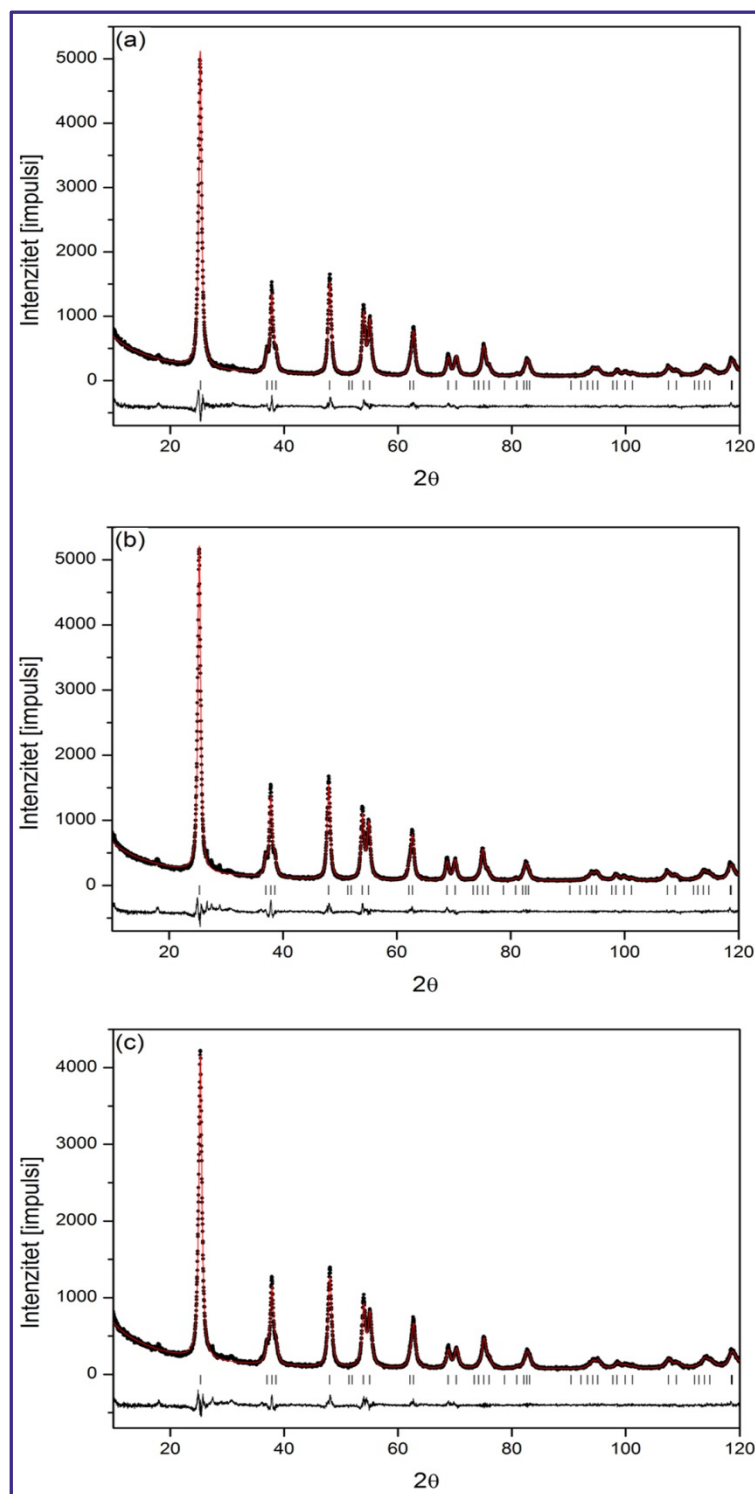
parametara fitovanja moguće dobiti podatke o kristalnoj i magnetnoj strukturi materijala.

Na slici 4.2.4. i 4.2.5. prikazani su difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ , kao i rezultati utajavanja strukture Ritveldovom metodom.

Rezultati rendgenostrukturne analize potvrdili su da je u svim sintetisanim uzorcima nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranim jonima  $\text{Ni}^{2+}$  prisutna anatas kristalna faza, nezavisno od koncentracije jona dopanta i oblika sintetisanih nanočestica, tj.  $\text{pH}$  vrednosti prekursorske disperzije. Analizom difraktograma prikazanih na slici 4.2.4. i 4.2.5. pored toga što se uočavaju samo difrakcioni pikovi karakteristični za anatas kristalnu strukturu  $\text{TiO}_2$ , može se konstatovati da je istovremeno zadržan i odnos njihovih međusobnih intenziteta. Na difraktogramima se ne vidi nijedan pik koji potiče od nečistoća kao što su metalni Ni, nikel titanat ( $\text{NiTiO}_3$ ) ili oksidi nikla ( $\text{NiO}$ ,  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Ni}_2\text{O}_3$ ), u granicama detekcije instrumenta. Joni  $\text{Ni}^{2+}$  svojim prisustvom nisu uticali na proces kristalizacije matrice  $\text{TiO}_2$ , na šta ukazuje i očuvan odnos intenziteta difrakcionih pikova, a takođe nije primećeno ni širenje pikova. Bahadur i saradnici, kao i Jing i saradnici su potvrdili da prisustvo Ni u  $\text{TiO}_2$  inhibira formiranje rutil kristalne faze  $\text{TiO}_2$ .<sup>151,228</sup> Teorijski proračuni i analiza elektronske strukture  $\text{TiO}_2$  pokazali su da dopiranje  $\text{TiO}_2$  3d metalima dovodi do povećanja elektronske gustine oko jona dopanta u valentnoj zoni. Na taj način dolazi do jačanja interakcije između jona metala i kiseonika, što može otežati faznu transformaciju, odnosno drugim rečima, prisustvo dopanta može stabilizovati anatas kristalnu fazu  $\text{TiO}_2$ .<sup>85,151</sup>



*Slika 4.2.4. Difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,09 (a) i 0,25 at.% (b) sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , sa rezultatima utajnjavanja strukture Rietveldovom metodom. Crvenom bojom označeni su difraktogrami dobijeni računskim putem, a crnom eksperimentalno dobijeni difraktogrami. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma*



**Slika 4.2.5.** Difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,86 (a); 1,48 (b) i 1,8 (c) at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , sa rezultatima utajavanja strukture Rietveldovom metodom. Crvenom bojom označeni su difraktogrami dobijeni računskim putem, a crnom eksperimentalno dobijeni difraktogrami. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma

U Tabeli 4.2.1. prikazani su mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> koji su izračunati nakon analize podataka dobijenih XRD merenjima.

**Tabela 4.2.1.** Parametri rešetke (*a* i *c*) i zapremina (*V*) jedinične ćelije, za nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Ni<sup>2+</sup> sintetisanih na pH=3 i 5

	At. % Ni <sup>2+</sup>	<i>a</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )
<i>pH=3</i>	0,09	3,790	9,507	136,595
	0,25	3,786	9,499	136,201
<i>pH=5</i>	0,86	3,788	9,503	136,364
	1,48	3,789	9,505	136,519
	1,80	3,789	9,503	136,438

Referentne vrednosti parametara rešetke *a* i *c*, za kristalnu strukturu anatas TiO<sub>2</sub> prema kristalografskoj tablici iznose 3,777 i 9,501 Å, redom (JCPDS 89-4921). Iz rezultata prikazanih u Tabeli 4.2.1. vidi se da dolazi do pomeranja vrednosti parametra rešetke *a* ka većim vrednostima kod svih uzoraka nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> u poređenju sa referentnom vrednošću. Takođe se uočava smanjenje vrednosti zapremine jedinične ćelije sa povećanjem koncentracije jona Ni<sup>2+</sup> u uzorcima. Varijacije u vrednostima parametra *c*, uzimajući u obzir da radijus jona Ni<sup>2+</sup> može biti manji ili veći od radijusa jona Ti<sup>4+</sup> (0,745 Å) u zavisnosti od koordinacije, ukazuju na mogućnost da joni Ni<sup>2+</sup> i supstituciono zamenjuju jone Ti<sup>4+</sup> u TiO<sub>2</sub> matrici. Iz literature je poznato da promene (smanjenje) vrednosti parametra rešetke *c* ukazuju, na primer, da joni Ni<sup>2+</sup> supstituciono zamenjuju jone Zn u ZnO filmovima pošto je radijus jona Ni<sup>2+</sup> (0,69 Å) manji od radijusa jona Zn<sup>2+</sup> (0,74 Å).<sup>85,229-232</sup>

Uzimajući u obzir disbalans u naelektrisanju između jona dopanta (Ni<sup>2+</sup>) i jona domaćina (Ti<sup>4+</sup>), neutralnost u naelektrisanju u kristalnoj rešetki nanočestica TiO<sub>2</sub> nakon ugradnje jona Ni<sup>2+</sup> (dva jona Ni<sup>2+</sup> su potrebna za jedan jon Ti<sup>4+</sup>) održava se nastajanjem dve kiseonične šupljine prema sledećem izrazu:



gde  $O_i^{2-}$  predstavlja kiseoničnu šupljinu, a  $Ti_{Ti}^0$  jon titana u kristalnoj rešetki sa neutralnim naelektrisanjem. Formiranje kiseoničnih šupljina u  $TiO_2$  takođe dovodi do dodatne distorzije njegove elementarne ćelije, a samim tim i do promene u vrednostima parametara rešetke.<sup>233</sup>

Šupljine koje se formiraju tokom dopiranja nanočestica jonima prelaznih metala dovode do relaksacije u strukturi razređenih magnetnih poluprovodnika i sledstveno tome magnetna svojstva se mogu poboljšati u poređenju sa drugim sistemima.<sup>133,234-237</sup>

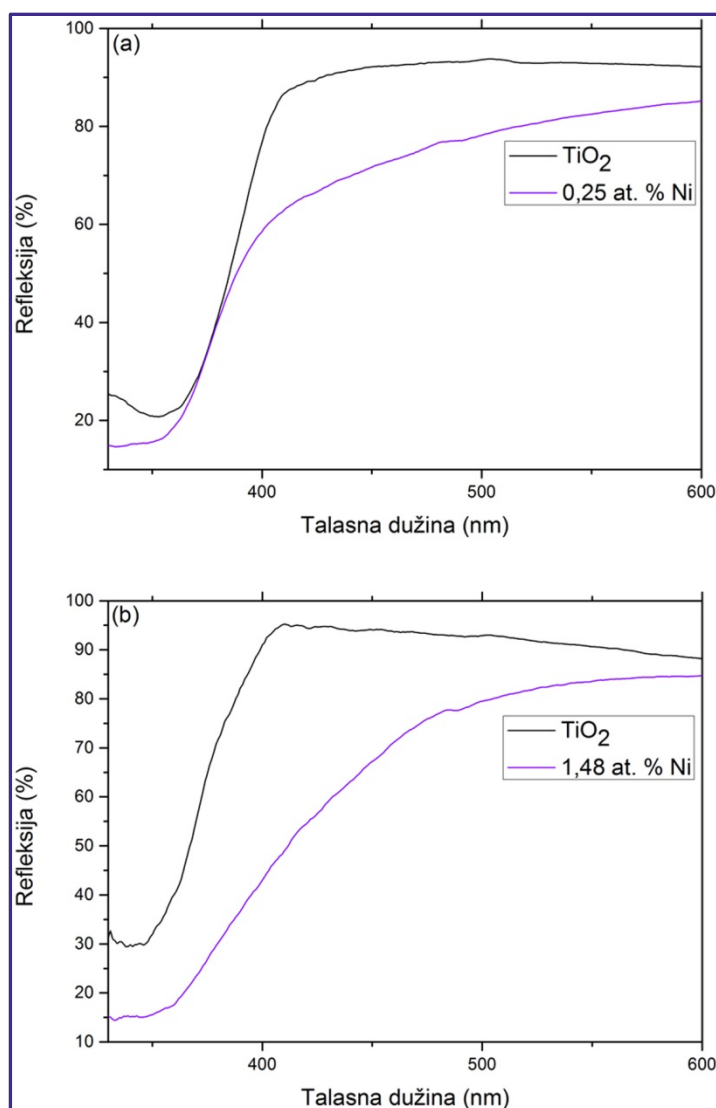
Elektroni sparni sa defektima u oksidima zauzimaju Borovu orbitalu velikog radijusa (0,480 nm) i imaju tendenciju formiranja elektronskih nivoa nečistoća koji se mogu sprežati sa  $3d$  stanjima jona dopanta. Na taj način omogućava se feromagnetno uređenje.<sup>234,238</sup>

#### 4.2.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

Dopiranje nanomaterijala  $TiO_2$  različitim jonima može dovesti do poboljšanja njegovih optičkih karakteristika u vidljivoj oblasti spektra. Joni dopanata dovode do formiranja lokalizovanih energetske nivoa unutar energetske procepa  $TiO_2$ , a čiji položaji zavise od atomskog broja dopanta. Apsorpcija u vidljivoj oblasti, do koje dolazi nakon dopiranja  $TiO_2$  metalima pripisivana je prelazima koji potiču od prenosa naelektrisanja između  $d$  elektrona dopanta i provodne (ili valentne) zone  $TiO_2$ .<sup>2,239</sup> Serpone i saradnici tvrde da formiranje kiseoničnih šupljina i pojava centara obojenosti ima većeg udela u pomeranju apsorpcije  $TiO_2$  ka vidljivom delu spektra.<sup>41</sup> Naime, zahvatanjem elektrona na kiseoničnim šupljinama dolazi do formiranja  $F$ ,  $F^+$  i  $F^{++}$  centara obojenosti koji apsorbuju svetlost u vidljivom delu spektra. Elektroni zahvaćeni na kiseoničnim šupljinama mogu interagovati sa susednim jonima  $Ti^{4+}$  i formirati  $Ti^{3+}$  centre koji su takođe odgovorni za apsorpciju svetlost u vidljivom delu spektra.<sup>41</sup> Prisustvo određenog broja kiseoničnih šupljina dovodi do formiranja uske zone energetske nivoa defekata pozicioniranih na  $\sim 2-2,5$  eV iznad valentne zone. Prisustvo ovih nivoa je i eksperimentalno potvrđeno, a oni su pripisani slobodnim  $Ti^{3+}$  stanjima.<sup>41,240-242</sup>

Promena u boji uzoraka nakon dopiranja sa jonima  $\text{Ni}^{2+}$  ukazuje na to da je došlo do pomeranja praga apsorpcije nanočestica  $\text{TiO}_2$  i postojanje velikog broja defekata (kiseoničnih šupljina) u ovim uzorcima.

Da bi se dodatno potvrdila integracija jona  $\text{Ni}^{2+}$  u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ispitivane su njihove optičke karakteristike. Na slici 4.2.6. prikazani su refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisanih hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ .



**Slika 4.2.6.** Refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,25 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nedopiranih i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 1,48 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)



U refleksionim spektrima, prikazanim na slici 4.2.6. se uočava pomeranje praga apsorpcije dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  ka vidljivom delu spektra. Povećanje apsorpcije ukazuje na to da atomi Ni učestvuju u procesu prenosa naelektrisanja izazvanog dejstvom svetlosti.<sup>129</sup> Takođe, ne treba zanemariti da stvaranje defekata/kiseoničnih šupljina usled dopiranja  $\text{TiO}_2$  uzrokuje nastajanje nivoa defekata unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  i na taj način doprinosi povećanju apsorpcije u vidljivom delu spektra.<sup>239</sup>

## 4.2.2. Nanočestice $\text{TiO}_2$ dopirane jonima $\text{Cu}^{2+}$

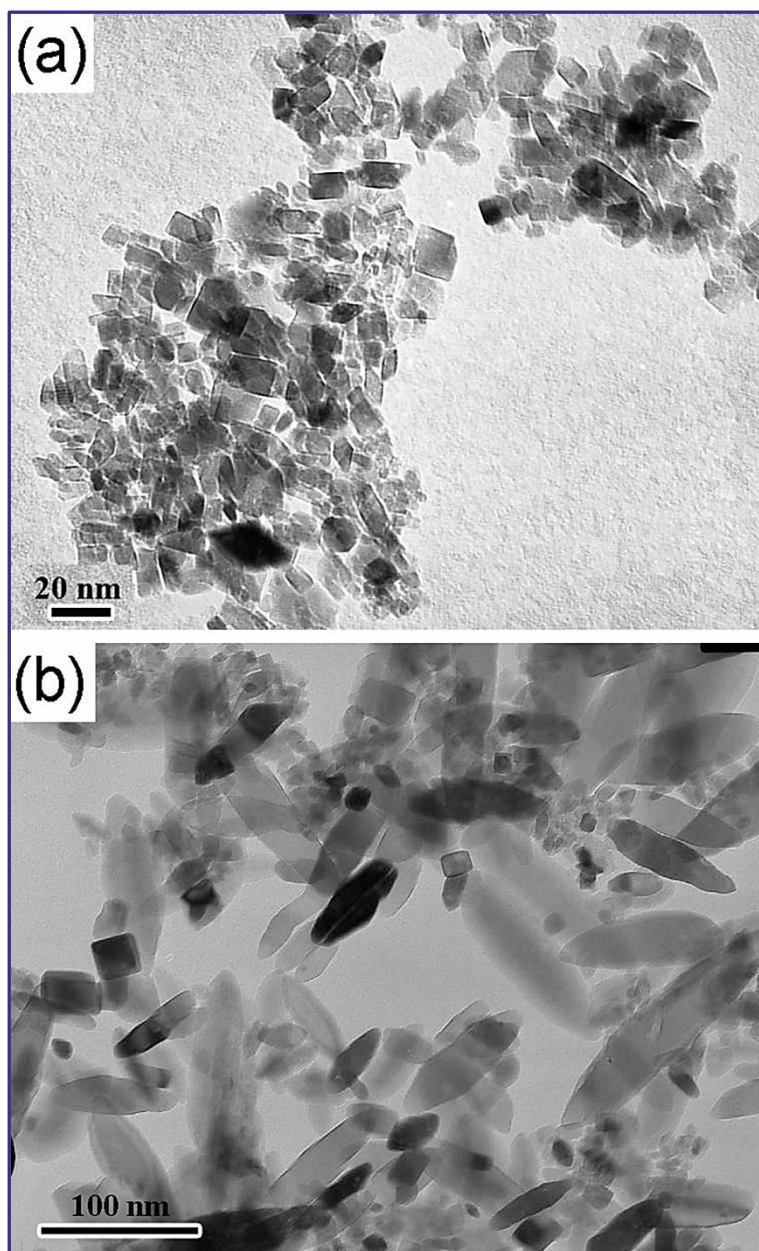
### 4.2.2.1. Morfološka karakterizacija

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisane su hidrotermalnim tretmanom, disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona  $\text{Cu}^{2+}$  na različitim pH vrednostima, pH=3 i pH=5.

Nanotube Ti(IV) oksida zahvaljujući svojoj morfologija i strukturi defekata koje poseduju, predstavljaju, kao što je već napomenuto idealan polazni materijal za preoblikovanje i sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  kristalne forme anatas različitih dimenzija jednostavnom kontrolom parametara sinteze kao što su pH disperzije, temperatura na kojoj se odvija hidrotermalni proces, vreme trajanja hidrotermalnog procesa i početna koncentracija nanotuba Ti(IV) oksida.

Na slici 4.2.7. prikazane su transmisione elektronske mikrofografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$ .

Posmatrajući transmisionu elektronsku mikrofografiju prikazanu na slici 4.2.7. (a), uočava se da nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisane na pH=3, poseduju relativno uniformnu raspodelu veličina. Takođe se vidi da su čestice višegaone i nesferičnog oblika sa prosečnom dimenzijom od 15 nm. Sa druge strane, posmatrajući elektronsku mikrofografiju nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$ , ali sintetisanih na pH=5, pri čemu su bili zadržani ostali parametri sinteze, slika 4.2.7. (b), može se uočiti prisustvo nanočestica elipsoidnog oblika većih dimenzija sa širom raspodelom veličina između 50-90 nm.



*Slika 4.2.7. TEM mikrografije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 0,34 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 1,03 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)*

Pretpostavka je da je mehanizam transformacije nanotuba Ti(IV) oksida u nanočestice različite morfologije i strukture analogan  $\text{TiO}_2$ -sol peptizaciji koja uključuje rastvaranje i rekristalizaciju  $\text{TiO}_2$ .<sup>65,67</sup> Proces peptizacije ubrzava se u kiseloj sredini i primenom visokih temperatura, pri čemu dolazi do prekidanja (pucanja) i brzog rastvaranja tuba Ti(IV) oksida praćenog procesom brze nukleacije i kristalizacije, odnosno reorganizacije  $\text{TiO}_6$  fragmenata nanotuba.<sup>65,67,68</sup> U ovim uslovima rast kristalita

kontrolisan je kinetikom pre nego termodinamikom, što dovodi do formiranja metastabilne anatas kristalne forme nanočestica.<sup>65,68</sup> Do daljeg rasta nanočestica dolazi kooperativnim dejstvom orijentisanog slaganja, odnosno stapanja susednih kristalita i Ostvaldovog zrenja, odnosno rasta jednog većeg kristalita na račun drugih manjih.<sup>67</sup> Takođe, veličina nanočestica koje se sintetišu hidrotermalnom transformacijom nanotuba Ti(IV) oksida, kao i u slučaju peptizacije zavisi od pH sistema tokom hidrotermalnog procesa.<sup>65</sup> Obzirom da je izoelektrična tačka nanokristala TiO<sub>2</sub> kristalne forme anatas, u zavisnosti od prirode čestica, u opsegu pH vrednosti disperzija od 4,7 do 6,7, u uslovima eksperimenta na pH vrednostima koje su daleko od izoelektrične tačke, elektrostatičko odbijanje nukleusa ograničava rast nanočestica, dok za disperzije čija je pH vrednost blizu izoelektrične tačke privlačne Van der Valsove sile dovode do agregacije anatas TiO<sub>2</sub> nukleusa, odnosno rasta nanočestica.<sup>65</sup>

Takođe, Bernard i saradnici su u svojim istraživanjima iskoristili termodinamički model baziran na slobodnim energijama nanokristala TiO<sub>2</sub> za predviđanje energetski najpovoljnijih morfologija anatas nanokristala u zavisnosti od hemijskog procesa na površini čestica.<sup>19,66,243</sup> U ovom modelu korišćene su teoretski izračunate vrednosti slobodne energije površina i površinskog naprezanja za (100), (001) i (101) kristalne ravni anatas TiO<sub>2</sub>, u slučajevima kada su ove ravni prekrivene adsorbatima koji reprezentuju kisele i bazne uslove sredine.<sup>244</sup> Zapravo, kao merilo kiselosti sredine u ovom slučaju uzet je odnos H i O, adsorbovanih na površinskim nekoordinisanim mestima u TiO<sub>2</sub> nanočesticama. Pokazalo se da stepen protonizovanja površine nanočestice može uticati na njenu morfologiju jer dovodi do promena u vrednostima slobodnih energija odgovarajućih površina. Naime, proračuni su pokazali da su vrednosti slobodnih energija (100), (001) i (101) kristalnih ravni anatasa veće kada na površini nanočestice dominira O, odnosno kada su uslovi sredine bazni. Ovo će dovesti do rasta nanočestice duž određenih kristalografskih ravni radi minimalizovanja površinske slobodne energije.<sup>19,66</sup> Međutim, rast nanočestica nije jednostavna funkcija pH vrednosti sredine, već predstavlja kompleksnu zavisnost od više faktora (dimenzije nanočestica, uslova sinteze, prisustva drugih vrsta u okruženju, itd.).<sup>19,66</sup>

Veliki broj defekata na površini nanotuba Ti(IV) oksida, uz kiselu sredinu i povišenu temperature omogućavaju njihovo brzo rastvaranje tokom hidrotermalnog procesa, odnosno kidanje tuba, koje je praćeno reorganizacijom dobijenih fragmenata u

anatas nanočestice.<sup>65</sup> Pretpostavka je bila da prilikom hidrotermalnog procesa dolazi do lokalnog skupljanja nanotuba smanjivanjem rastojanja između slojeva tuba i transformacijom u anatas kristalnu strukturu, što su Nian i saradnici, kao i drugi autori potvrdili.<sup>65,225,246</sup> Pored lokalnog skupljanja tuba ključan korak u nastajanju nanočestica TiO<sub>2</sub> je i reorganizacija TiO<sub>6</sub> oktaedara u svakom sloju tuba. Ovi procesi dešavaju se istovremeno na različitim delovima nanotuba, što dovodi do njihovog prekidanja (pucanja) i stvaranja anatas kristalita koji dalje rastu na račun preostalih fragmenata nanotuba koji se rastvaraju tokom hidrotermalnog procesa.<sup>65</sup>

Već je napomenuto da rast nanočestica i njihova morfologija zavisi od pH sistema. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Cu<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao polazni materijal u sintezi korišćene su nanotube Ti(IV) oksida sintetisane hidrotermalno i koje su ispirane nakon sinteze rastvorom 1 M HCl i destilovanom vodom. Nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup> sintetisane su takođe hidrotermalnim tretmanom nanotuba Ti(IV) oksida, ali su u ovom slučaju nanotube ispirane nakon sinteze samo sa destilovanom vodom. Podešavanje pH vrednosti prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 dovelo je u oba slučaja, tj. nezavisno od načina postsintetskog ispiranja, do formiranja manjih nesferičnih nanočestica. Povećanje pH vrednosti prekursorskih disperzija nanotuba na pH=5 za rezultat je imalo sintezu većih nanočestica elipsoidnog oblika u slučaju nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>, dok je u slučaju nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Cu<sup>2+</sup> i Ni<sup>2+</sup> došlo do formiranja mešanih oblika nanočestica, odnosno pored nanočestica elipsoidnog oblika formirale su se i nesferične čestice u obliku skraćene bipiramide manjih dimenzija. Postsintetsko ispiranje prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida rastvorom 1 M HCl, kao što je ranije napomenuto, predstavlja efikasnu metodu za potpuno uklanjanje nečistoća u vidu Na<sup>+</sup> jona adsorbovanih na površini i u unutrašnjim slojevima nanotuba i može dovesti do toga da veća količina H<sup>+</sup> jona bude zadržana u unutrašnjim slojevima nanotuba, u poređenju sa nanotubama ispiranim samo destilovanom vodom kada se moglo očekivati da određena količina nečistoća u vidu Na<sup>+</sup> jona zaostane. Takođe, kako su ispitivanja kristalne strukture sintetisanih nanotuba Ti(IV) oksida pokazala, ispiranje nanotuba kiselinom dovelo je do uklanjanja Na-titanatne forme nanotuba, što je dovelo do povećanja udela anatas kristalne forme TiO<sub>2</sub> u strukturi nanotuba kao i do moguće zamene sa H-titanatnom strukturom. Sve

navedeno može uticati na proces transformacije nanotuba tokom sinteze elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  (pH=5) i uzrokovati da u toku same sinteze dođe do blagih promena pH sistema, što će za posledicu imati prisustvo čestica različitih oblika.

#### 4.2.2.2. Sadržaj jona $\text{Cu}^{2+}$ u sintetisanim nanočesticama

Višak jona  $\text{Cu}^{2+}$  koji su adsorbovani na površini dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  ili slabo vezani na površinskim defektima, koji predstavljaju nepotpuno koordinisane (nekoordinisane/pentakordinisane) Ti atome, je eliminisan u procesu dijalize u odnosu na destilovanu vodu odgovarajuće pH vrednosti. Proces dijalize predstavlja, kao što je ranije napomenuto, izuzetno efikasnu metodu za uklanjanje viška jona dopanta sa površine nanočestice i otvara mogućnost praćenja magnetnih svojstava ovih sistema koja se mogu korelirati sa koncentracijom jona  $\text{Cu}^{2+}$  koji su inkorporirani u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  intersticijalno ili substituciono.

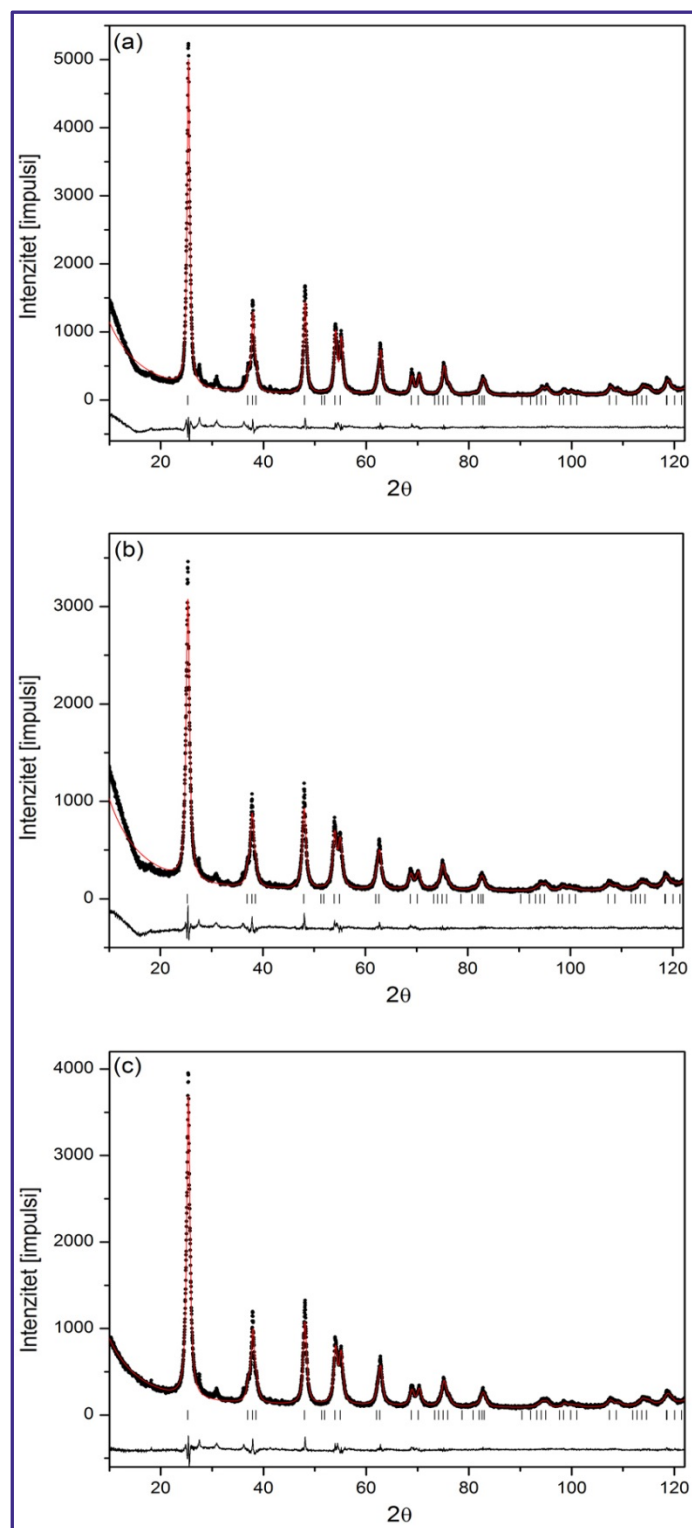
Primenom ISP-OE spektroskopije određen je sadržaj jona  $\text{Cu}^{2+}$  u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim u hidrotermalnim tretmanima disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 i pH=5. Koncentracije jona  $\text{Cu}^{2+}$  u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim na pH=3, nakon dijalize, iznosile su 0,26; 0,34 i 0,37 at.% u odnosu na atome Ti. Koncentracije jona  $\text{Cu}^{2+}$  u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  sintetisanim na pH=5, nakon dijalize iznosile su 0,83 i 1,03 at.% u odnosu na atome Ti.

Iz rezultata dobijenih ISP-OE spektroskopijom vidi se da je koncentracija jona dopanta veća kod dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na pH=5. Kako je ranije pokazano TEM merenjima, podešavanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na pH=5 rezultuje sintezom nanočestica različitih oblika: nesferičnih nanočestica manjih dimenzija i elipsoidnih nanočestica znatno većih dimenzija. Elipsoidne nanočestice zbog svoje morfologije i veličine imaju manji broj površinskih defekata kao i manji odnos površina/zapremina. Stoga je manji broj jona dopanta vezan za površinu ovih nanočestica i izložen procesu dijalize, odnosno procesu prečišćavanja sistema, dok je veća količina dopanta ugrađena u unutrašnjost nanočestice i ne može biti uklonjena dijalizom.

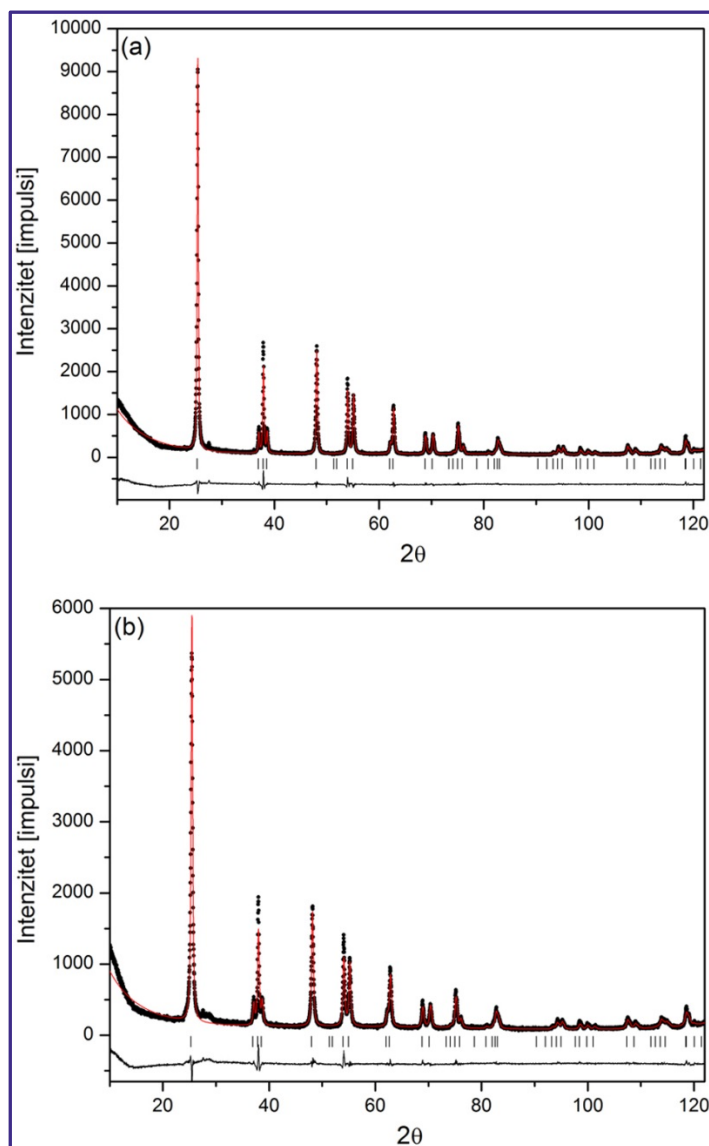
#### 4.2.2.3. Strukturna analiza

Ispitivanje kristalne strukture nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  izvršeno je metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku. Neophodno je bilo uraditi detaljnu rendgenostrukturnu analizu kako bi se isključilo prisustvo metalnih klastera Cu, kao i drugih jedinjenja bakra i na taj način omogućilo da se magnetne karakteristike nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  povežu samo sa efektima koji su posledica ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ . Na slici 4.2.8. i 4.2.9. prikazani su difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$ , koje su sintetisane hidrotermalnim procesuiranjem disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5), kao i rezultati utajavanja Ritveldovom metodom.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.2.8. i 4.2.9. može se uočiti da su u difraktogramima svih uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  prisutni svi difrakcioni maksimumi karakteristični za anatas kristalnu strukturu. Ne uočavaju se pikovi karakteristični za metalni Cu, okside bakra ( $\text{CuO}$ ,  $\text{CuO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ ) ili bakar titanata, što potvrđuje odsustvo drugih primesa u sintetisanim uzorcima nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranim jonima  $\text{Cu}^{2+}$ .



*Slika 4.2.8. Difraktogrami nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Cu<sup>2+</sup> koncentracije 0,26 (a); 0,34 (b) i 0,37 at.% (c) sintetisanih na pH=3 sa rezultatima utajnjavanja Rietveldovom metodom. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatase kristalne strukture TiO<sub>2</sub> i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma*



*Slika 4.2.9. Difraktogrami nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 0,83 (a) i 1,03 at.% (b) sintetisanih na  $\text{pH}=5$  sa rezultatima utaćnjavanja Rietveldovom metodom. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture  $\text{TiO}_2$  i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma*

Mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  izračunati su nakon analize podataka dobijenih XRD merenjima primenom Rietveldove metode najmanjih kvadrata i prikazani su u Tabeli 4.2.2.



**Tabela 4.2.2.** Parametri rešetke ( $a$  i  $c$ ) i zapremina ( $V$ ) jedinične ćelije, za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisane na  $\text{pH}=3$  i  $5$

	At. % $\text{Cu}^{2+}$	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{pH}=3$	0,26	3,79192	9,50816	136,6843
	0,34	3,79234	9,50603	136,7523
	0,37	3,79179	9,50786	136,7012
$\text{pH}=5$	0,83	3,78893	9,51087	136,5383
	1,03	3,78991	9,51279	136,6362

Rezultati prikazani u Tabeli 4.2.2. potvrdili su da prilikom dopiranja nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima  $\text{Cu}^{2+}$  dolazi do malih promena u vrednostima mikrostrukturnih parametara tj. parametara rešetke  $a$  i  $c$ . Ove promene u vrednostima mikrostrukturnih parametara mogu biti indicacija ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ . Analizirajući podatke prikazane u tabeli 4.2.2. može se uočiti da u uzorcima dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  prvo dolazi do blagog porasta vrednosti parametara  $a$  i  $c$  (0,34 at.%  $\text{Cu}^{2+}$ ), da bi sa daljim povećanjem koncentracije jona dopanta (0,37 at. %  $\text{Cu}^{2+}$ ) vrednost ovih parametara neznatno opala. U slučaju dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , iz rezultata prikazanih u tabeli 4.2.2. se vidi da sa povećanjem koncentracije jona dopanta dolazi do porasta u vrednostima parametara rešetke  $a$  i  $c$ .

Jonski radijus jona  $\text{Cu}^{2+}$  u zavisnosti od koordinacije u kojoj se nalazi može biti veći (0,87 Å kada se  $\text{Cu}^{2+}$  nalazi u oktaedarskoj koordinaciji) ili manji (0,71 Å kada se  $\text{Cu}^{2+}$  nalazi u tetraedarskoj koordinaciji) od jonskog radijusa  $\text{Ti}^{4+}$  (0,745 Å kada se  $\text{Ti}^{4+}$  nalazi u oktaedarskoj koordinaciji).<sup>170</sup> Takođe, supstituciona inkorporacija jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  dovodi do anizotropnih geometrijskih distorzija elementarne ćelije, gde se neke veze  $\text{Cu-O}$  skraćuju, a druge izdužuju.<sup>149</sup> Postojanje disbalansa u naelektrisanju između jona dopanta ( $\text{Cu}^{2+}$ ) i jona domaćina ( $\text{Ti}^{4+}$ ) dovodi do formiranja dve kiseonične šupljine radi održavanja neutralnosti u naelektrisanju u kristalnoj rešetki nanočestica  $\text{TiO}_2$  nakon ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  (dva  $\text{Cu}^{2+}$  jona potrebna su za jedan  $\text{Ti}^{4+}$  jon). Formiranje kiseoničnih šupljina takođe dovodi do dodatne distorzije elementarne ćelije  $\text{TiO}_2$ .<sup>233</sup> Sve ovo može biti razlog uočene nesimetrične promene odnosa parametara kristalne rešetke  $a$  i  $c$  kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$

sintetisanih na pH=3 i predstavlja indirektnu potvrdu ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .

#### 4.2.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

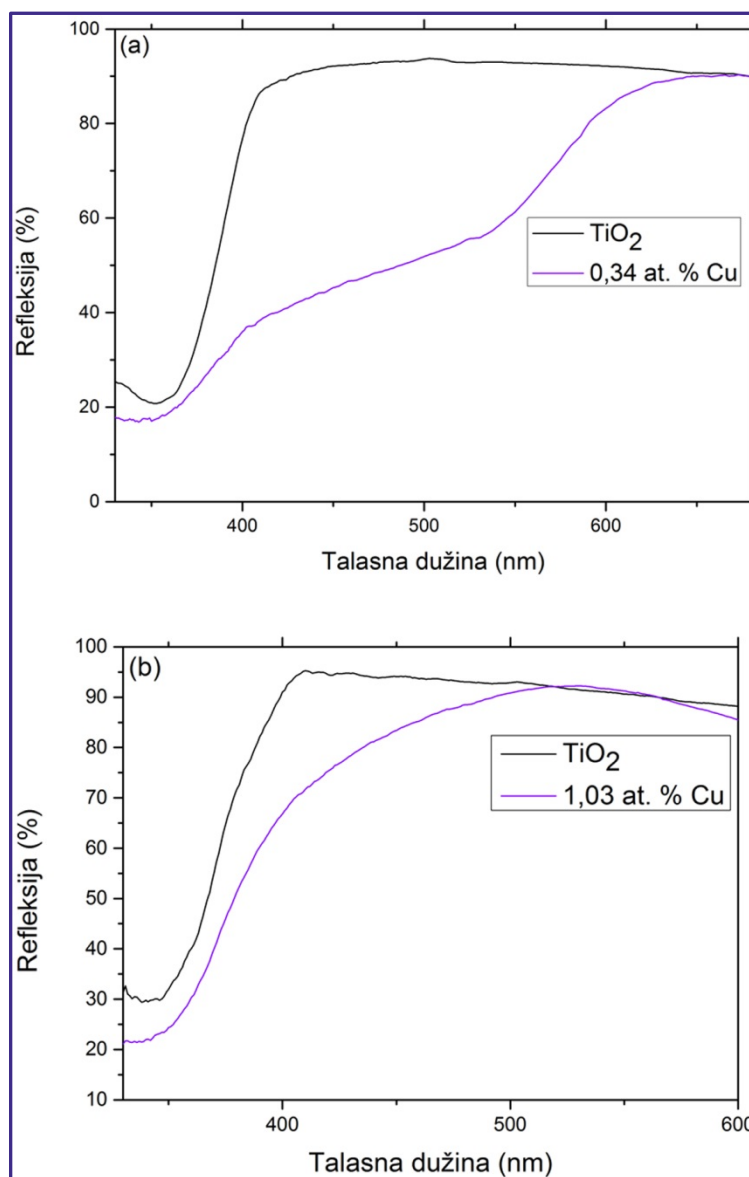
Dopiranjem nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima metala može se uticati na pomeranje praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$  ka vidljivom delu spektra, odnosno na smanjenje vrednosti energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Naime, prvobitna pretpostavka je bila da dolazi do sprezanja elektronskih stanja jona dopanta sa valentnom zonom  $\text{TiO}_2$  što je kasnije eksperimentalno opovrgnuto.<sup>1</sup> Umesto toga predložen je mehanizam po kome dolazi do formiranja lokalizovanih nivoa sa elektronima unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Sa povećanjem atomskog broja dopanta lokalizovani nivoi se pomeraju ka manjim energijama, gde imamo da npr. u slučaju dopiranja  $\text{TiO}_2$  sa Co nastaju lokalizovani nivoi na vrhu valentne zone  $\text{TiO}_2$ , dok se u slučaju dopiranja sa drugim metalnim jonima ti nivoi nalaze dublje unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Na taj način dolazi do pomeranja praga apsorpcije pobuđivanjem preko donorskih nivoa koji se nalaze u energetskom procepu  $\text{TiO}_2$ .<sup>1,2,85</sup>

Prisustvo defekata takođe može uticati na optičke osobine  $\text{TiO}_2$ , odnosno pomeranje praga apsorpcije i smanjenje vrednosti energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ . Eksperimentalno je utvrđeno da pri malim koncentracijama defekata dolazi do formiranja elektronskih stanja na 0,7-0,9 eV ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ , dok po nekim teorijskim predviđanjima ovi nivoi defekata mogu biti locirani na 1-2 eV ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ .<sup>239</sup> Takođe, prisustvo 4-koordinisanih i 5-koordinisanih Ti mesta na površini nanočestice dovodi do formiranja energetskih stanja unutar energetskog procepa i smanjenja energetskog procepa  $\text{TiO}_2$ .<sup>246</sup>

Promena boje nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$ , u odnosu na nedopirane nanočestice  $\text{TiO}_2$ , ukazuje na to da kod ovih uzoraka dolazi do formiranja defekata (kiseoničnih šupljina).

Optičke osobine uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koje su sintetisane hidrotermalnom metodom na pH=3 i na pH=5, ispitivane su merenjem UV-VIS spektara u refleksionom modu. Ova vrsta karakterizacije je izvršena u cilju dobijanja dodatne potvrde/indikacije ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .

Na slici 4.2.10. prikazani su refleksijski spektri nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ .



**Slika 4.2.10.** Refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 0,34 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (a) i nedopiranih i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 1,03 at.% sintetisanih na  $\text{pH}=5$  (b)

Analizom refleksijskih spektara prikazanih na slici 4.2.10. vidi se da proces dopiranja jonima  $\text{Cu}^{2+}$  dovodi do povećanja apsorpcije nanočestica  $\text{TiO}_2$  u vidljivoj oblasti spektra, posebno u slučaju dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  koje su sintetisane na  $\text{pH}=3$ . Ovakve promene u optičkim osobinama nanočestica  $\text{TiO}_2$  nakon dopiranja predstavljaju dodatnu indicaciju ugradnje jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ . Međutim,

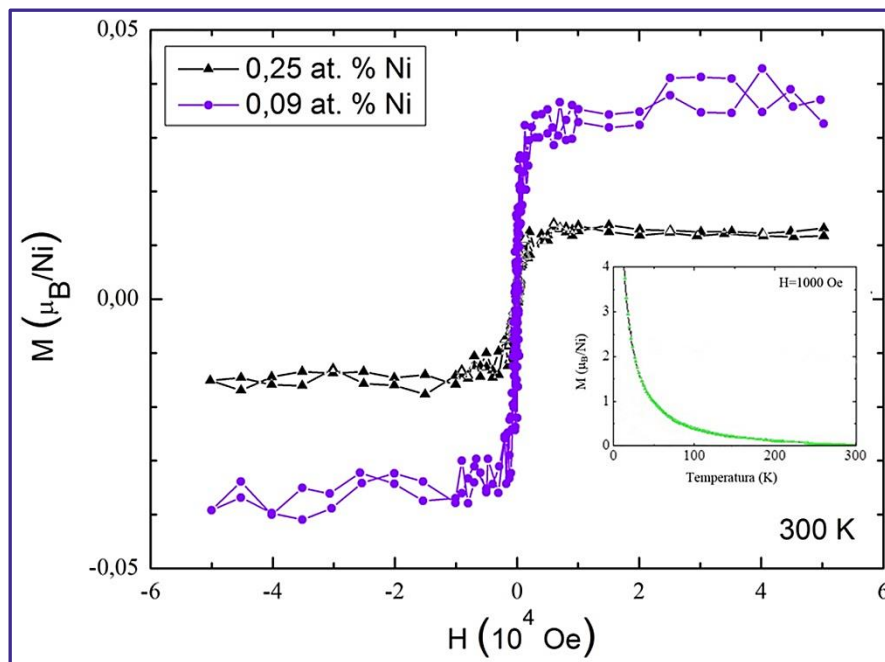
treba imati u vidu da je uzrok pomeranja praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$  kombinovan uticaj formiranja dopantskih nivoa unutar energetskog procepa  $\text{TiO}_2$  i prisustva defekata/kiseoničnih šupljina, odnosno energetskih nivoa defekata ispod provodne zone  $\text{TiO}_2$ . Takođe, na refleksionim spektrima prikazanim na slici 4.2.10. uočavaju se izraženije promene optičkih karakteristika dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  u poređenju sa optičkim svojstvima nanočestica mešanih oblika sintetisanih na  $\text{pH}=5$ . Ovo može biti posledica većeg broja defekata u površinskim i subpovršinskim slojevima kao i kiseoničnih šupljina u unutrašnjoj strukturi nanočestica sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , zbog manjeg odnosa površina/zapremina kao i njihove morfologije.

### **4.2.3. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$ i $\text{Cu}^{2+}$ )**

#### **4.2.3.1. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Ni}^{2+}$**

Proces magnetizacije u razređenim magnetnim poluprovodnicima veoma zavisi od koncentracije  $3d$  metala, veličine i stepena agregacije nanočestica, kao i od defekata na granici zrna.<sup>150,247,248</sup> Takođe, dobro je poznato da feromagnetizam u nanočesticama metalnih oksida, kao što je  $\text{TiO}_2$ , dopiranih  $3d$  metalima može biti aktiviran fuzijom defekata na granici zrna kao i nasumičnim rasporedom jona dopanta.<sup>150,249</sup> Sa druge strane, stvaranje pozitivno naelektrisanih kiseoničnih šupljina u dopiranim nanočesticama  $\text{TiO}_2$ , takođe dovodi do formiranja dodatnih nosilaca naelektrisanja čija je uloga posredovanje u interakcijama izmene između atoma magnetnog dopanta. Na taj način pojačavaju se magnetna svojstva nanočestica.<sup>250</sup>

Magnetno uređenje u nanočestičnim filmovima pripremljenim na staklenoj podlozi nakapavanjem disperzija nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  različitim koncentracijama, sintetisanih na  $\text{pH}=3$ , u funkciji jačine magnetnog polja je praćeno na sobnoj temperaturi. Rezultati magnetnih merenja prikazani su na slici 4.2.11.



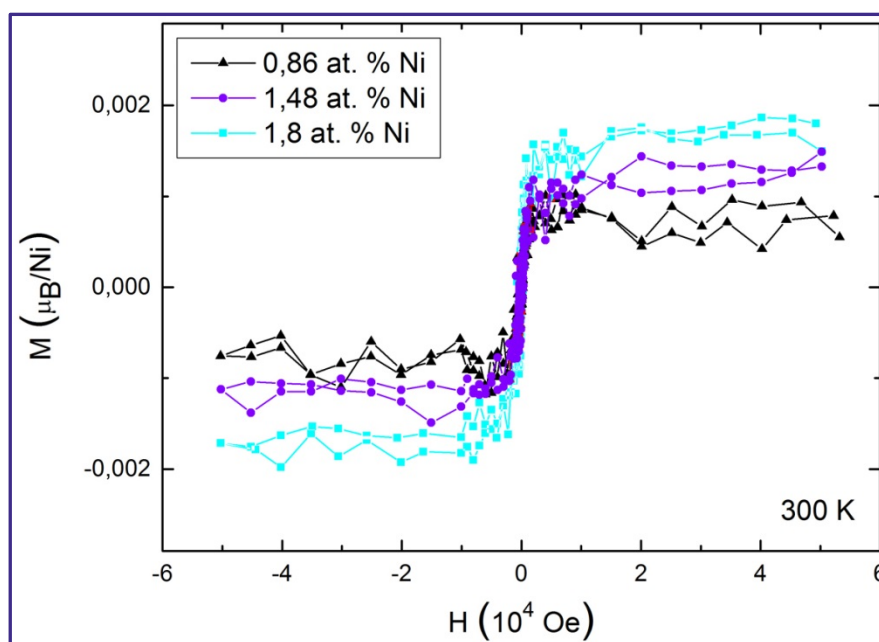
**Slika 4.2.11.** Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,09 i 0,25 at.% sintetisane na  $\text{pH}=3$ . Umetnuta slika: Temperaturna zavisnost magnetizacije nakon hlađenja u nultom polju, tzv. ZFC režim (Zero-field-cooled) merena pri polju jačine 1000 Oe

Iz rezultata prikazanih na slici 4.2.11. može se videti da nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisane na  $\text{pH}=3$  ispoljavaju slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi. Vrednost saturacione magnetizacije za uzorak nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih sa 0,09 at.%  $\text{Ni}^{2+}$  iznosi  $\sim 3,7 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$ , a za uzorak dopiran sa 0,25 at.%  $\text{Ni}^{2+}$  iznosi  $\sim 1,3 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja za oba uzorka  $H_{\text{C}} \sim 200$  Oe. Prisustvo metalnog Ni kao uzročnika uočenog feromagnetizma je isključeno kao mogućnost obzirom na primenjene uslove sinteze (oksidaciona i kisela sredina), a potvrđeno detaljnom rendgenostrukturalnom analizom uzoraka. Prisustvo klastera Ni koji bi takođe bili odgovorni za feromagnetno uređenje je odbačeno zbog nepostojanja temperature blokiranja prilikom merenja temperature zavisnosti magnetizacije u polju jačine 1000 Oe nakon hlađenja u nultom polju, ZFC kriva magnetizacije (umetnuta slika na slici 4.2.11.). Treba napomenuti da i kada bi feromagnetizam u filmovima  $\text{TiO}_2$  dopiranim jonima  $\text{Ni}^{2+}$  poticao od metalnih čestica Ni ili klastera, vrednost saturacione magnetizacije bi morala imati vrednost od oko  $0,6 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$ .<sup>251</sup> Takođe, kako svi oksidi Ni,

kao i mešani oksidi Ti-Ni nisu feromagnetici, nije teško isključiti prisustvo bilo kakve feromagnetne nečistoće u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  dopiranim jonima  $\text{Ni}^{2+}$ .<sup>148</sup>

Analizirajući histerezisne krive prikazane na slici 4.2.11. uočava se da vrednost saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  opada sa porastom koncentracije jona  $\text{Ni}^{2+}$ . Prema dobijenim vrednostima saturacione magnetizacije, ukupan broj magnetnih momenata smanjuje se za više nego dvostruko sa povećanjem koncentracije dopanta, što se slaže sa postavkom da proces magnetizacije zavisi od koncentracije  $3d$  metala. Bahadur i saradnici su pokazali da povećanje koncentracije kiseoničnih šupljina koje prati povećanje koncentracije jona  $\text{Ni}^{2+}$  u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  može izazvati narušavanje feromagnetnog uređenja.<sup>151</sup>

Rezultati magnetnih merenja za set uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , prikazani su na slici 4.2.12.



**Slika 4.2.12.** Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  koncentracije 0,86; 1,48 i 1,8 at.%, sintetisane na  $\text{pH}=5$

Ispitivanjem magnetnih karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$  utvrđeno je da ove čestice ispoljavaju slabo feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Vrednosti saturacionih magnetizacija za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih sa 0,86; 1,48 i 1,8 at.% Ni nalaze se u opsegu između  $\sim 8,7 \times 10^{-4}$  i  $1,65 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Ni}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja za sve uzorke  $H_C \sim 200$  Oe, slika 4.2.12.

Jasno se uočava da su vrednosti saturacione magnetizacije za jedan red veličine manje kod uzoraka kod kojih je koncentracija dopanta veća od 0,86 at.%, u odnosu na uzorke dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=3 u kojima su koncentracije dopanata bile: 0,09 i 0,25 at.% Ni<sup>2+</sup> u odnosu na Ti. Ovakve razlike u vrednostima saturacione magnetizacije mogu biti povezane sa malim razlikama u uslovima sinteze uzoraka (pH=5) koji utiču na oblik i veličinu nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup>, a sledstveno tome i na raspored jona dopanata u nanočesticama.<sup>252</sup>

Pošto je uočeno da vrednost saturacione magnetizacije opada sa porastom koncentracije jona Ni<sup>2+</sup>, može se isključiti mogućnost da je interakcija *d-d* superizmene između susednih atoma Ni odgovorna za uočeno feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi.<sup>151</sup> Uzimajući u obzir veći odnos površina/zapremina kod nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> koje su sintetisane na pH=3, kao i njihovu uniformnu morfologiju (veličina i oblik), može se očekivati veći broj defekata/kiseoničnih šupljina na površini i/ili u prvih nekoliko slojeva ispod površine nanočestica u odnosu na sve uzorke dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> mešanih oblika sintetisanih na pH=5. Prisustvo kiseoničnih šupljina u nanočesticama TiO<sub>2</sub> dopiranim jonima Ni<sup>2+</sup> je takođe potvrđeno promenama u refleksionim spektrima, slika 4.2.6. Obzirom da su kiseonične šupljine donorski tip defekata, uočena veća saturaciona magnetizacija može se objasniti njihovom ulogom u posredovanju u interakcijama izmene između atoma magnetnih dopanata. Takođe, prisustvo elipsoidnih nanočestica u uzorcima sintetisanim na pH=5 rezultuje magnetnom anizotropijom koja bi mogla biti dodatni razlog za niže vrednosti magnetizacije kod ovih čestica u poređenju sa vrednostima magnetizacije kod nanočestica sintetisanih na pH=3.<sup>234,252,253</sup> Magnetna anizotropija podrazumeva da u nanočesticama postoje ose lake magnetizacije. Ukoliko se pravac delovanja magnetnog polja ne poklapa sa ovim osama, magnetizacija duž pravca polja je onemogućena. Pretpostavljajući da su nanočestice TiO<sub>2</sub> dopirane jonima Ni<sup>2+</sup> elipsoidne forme nasumično orijentisane u pripremljenim filmovima, projekcija vektora magnetizacije u pravcu polja će verovatno biti manja.

Jedan od modela kojim se može objasniti mehanizam feromagnetnog uređenja kod nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima prelaznih metala jeste model vezanih magnetnih polarona. Kao što je već napomenuto, razlike u naelektrisanjima između jona Ti<sup>4+</sup> i Ni<sup>2+</sup> uzrokuju formiranje dve kiseonične šupljine, prilikom supstitucione ugradnje jona Ni<sup>2+</sup>

u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ , radi uspostavljanja neutralnosti u naelektrisanju u kristalnoj rešetki. Ovako nastale šupljine mogu zahvatati nosioce naelektrisanja koji usled jake interakcije fonon-elektron mogu formirati lokalizovane orbitale sa elektronima. Ove orbitale preklapaju se sa  $d$  orbitalama jona magnetnog dopanta koji se nalazi pored šupljine, dolazi do interakcije elektrona i na taj način formiraju se vezani magnetni polaroni. Formiranjem ovih polarona koje čine elektron vezan za kiseoničnu šupljinu i joni dopanta objašnjava se pojava feromagnetizma uočena kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima prelaznih metala.<sup>254</sup>

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisane na  $\text{pH}=3$ , kao što je već napomenuto, zbog svojih dimenzija i morfologije, verovatno poseduju mnogo više površinskih defekata/kiseoničnih šupljina u poređenju sa nanočesticama sintetisanim na  $\text{pH}=5$ . Ovakav raspored defekata na površini, u subpovršinskim slojevima i u unutrašnjosti nanočestice povećava zapreminu u kojoj dolazi do interakcije između kiseoničnih šupljina i jona  $\text{Ni}^{2+}$ , zbog čega je verovatno formiranje većeg broja vezanih magnetnih polarona i povećana je verovatnoća njihovog organizovanja u feromagnetne domene.<sup>135</sup> Uočena manja saturaciona magnetizacija kod uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , može biti posledica prisustva manjeg broja površinskih defekata kod ovih čestica. Takođe, ne treba zanemariti ni uticaj već pomenute magnetne anizotropije usled promena oblika nanočestica.

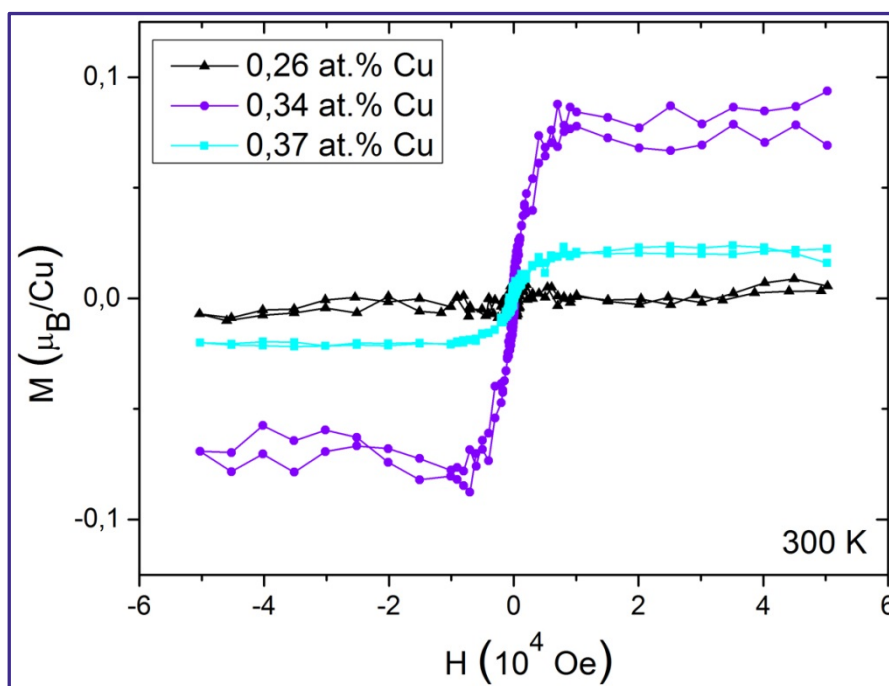
#### 4.2.3.2. Magnetne karakteristike nanočestica $\text{TiO}_2$ dopiranih jonima $\text{Cu}^{2+}$

Iako metalni Cu ne poseduje spontanu magnetizaciju, jon  $\text{Cu}^{2+}$  može se polarizovati u nekim jedinjenjima. Cu predstavlja potencijalni magnetni jon sa ukupnim spinom  $\frac{1}{2}$  po Hundovim pravilima i metalni Cu, kao i njegovi oksidi nemaju feromagnetna svojstva. Dopiranje  $\text{TiO}_2$  jonima  $\text{Cu}^{2+}$  donosi neke prednosti u odnosu na dopiranje jonima drugih metala.<sup>234</sup> Naime, atomi bakra nisu skloni formiranju klastera kao drugi metali i jedinjenja na bazi Cu nemaju feromagnetna svojstva, te se stoga magnetne karakteristike nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  veoma lako mogu pripisati ugradnji jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .<sup>234,255</sup> Zbog toga što je energija formiranja kiseoničnih šupljina mnogo niža kada se joni  $\text{Cu}^{2+}$  ugrađuju u kristalnu rešetku nanočestica  $\text{TiO}_2$ , u odnosu na dopiranje drugim elementima, dolazi do mnogo lakšeg formiranja ove vrste defekata.<sup>234,236</sup> Prisustvo kiseoničnih šupljina, veoma utiče



na feromagnetne karakteristike  $\text{TiO}_2$ , te se dopiranjem  $\text{TiO}_2$  sa jonima  $\text{Cu}^{2+}$  magnetna svojstva  $\text{TiO}_2$  mogu značajno promeniti.<sup>234</sup>

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisane su hidrotermalnim tretmanom na  $\text{pH}=3$  i na  $\text{pH}=5$ , a kao prekursori u sintezi upotrebljene su nanotube  $\text{Ti(IV)}$  oksida i joni  $\text{Cu}^{2+}$ . Magnetne karakteristike ovako sintetisanih nanočestica ispitivane su na sobnoj temperaturi. Zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  prikazane su na slici 4.2.13.

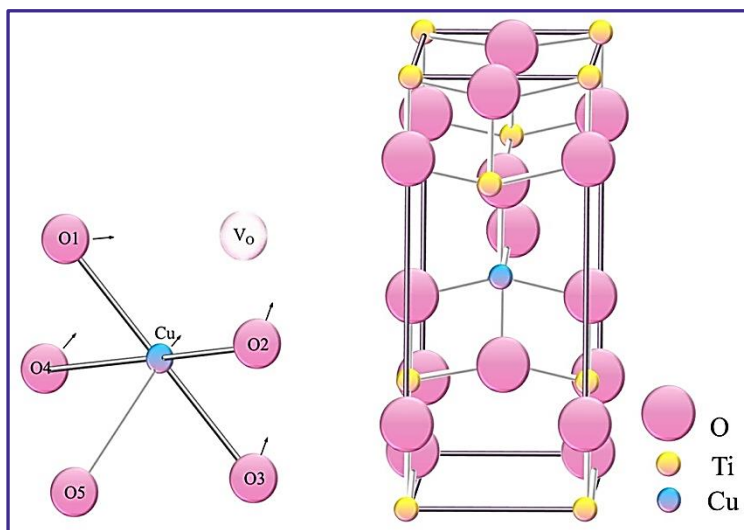


Slika 4.2.13. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 0,26; 0,34 i 0,37 at.% sintetisane na  $\text{pH}=3$

Posmatrajući krive magnetizacije prikazane na slici 4.2.13. uočava se pojava slabog feromagnetnog uređenja kod svih uzoraka dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$ . Vrednosti koercitivnog polja za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih sa 0,26; 0,34 i 0,37 at.% Cu su  $H_C \sim 200$  Oe, dok su vrednosti saturacionih magnetizacija u opsegu između  $\sim 3,6 \times 10^{-3}$  i  $8 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Cu}^{2+}$ .

Istraživanja su pokazala da samo prisustvo jona  $\text{Cu}^{2+}$  u nanočesticama  $\text{TiO}_2$  ne može biti razlog pojave magnetnog momenta u ovim sistemima, već da je za to neophodno formiranje kiseonične šupljine u neposrednom okruženju jona

dopanta.<sup>149,233,236,257</sup> Supstitucionna ugradnja jona  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$  u kombinaciji sa formiranjem kiseonične šupljine dovodi do distorzije i napreznja kristalne rešetke što uzrokuje polarizaciju Cu i susednih O i pojavu magnetnog momenta.<sup>149,233,236</sup> Duhalde i saradnici su pokazali da je energija formiranja kiseoničnih šupljina u  $\text{TiO}_2$  dopiranom jonima  $\text{Cu}^{2+}$  mnogo manja nego u nedopiranom sistemu i da one teže da budu što bliže jonu dopanta.<sup>236</sup> Li i saradnici su računskim putem potvrdili da je najstabilnije stanje kada se kiseonična šupljina formira u neposrednom okruženju jona  $\text{Cu}^{2+}$  koji je supstitucionno ugrađen u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .<sup>233</sup> Joni  $\text{Cu}^{2+}$  se u  $\text{TiO}_2$  lako vezuju sa nastalom kiseoničnom šupljinom pri čemu se formira  $\text{Cu}_{\text{Ti}}\text{-V}_\text{O}$  kompleksni defekt, koji se relaksira do forme  $\text{CuO}_4$  kompleksa u kojem je Cu jon magnetičan. Jon bakra i četiri kiseonična jona se pomeraju prema kiseoničnoj šupljini pri čemu dolazi do relaksacije u strukturi praćenoj distorzijom, slika 4.2.14. što za rezultat ima formiranje  $\text{CuO}_4$  kompleksa u kome su četiri jona kiseonika nekomplanarna.



*Slika 3.2.14. Struktura  $\text{CuO}_4$  kompleksa u kojoj dolazi do privlačenja jona  $\text{Cu}^{2+}$  i četiri najbliža jona  $\text{O}^{2-}$*

233

Magnetni moment je lokalizovan između jona  $\text{Cu}^{2+}$  i okružujućih jona  $\text{O}^{2-}$ .  $\text{Cu}^{2+}$  jon i okružujući  $\text{O}^{2-}$  joni ne formiraju kovalentnu vezu zbog elektronske hibridizacije između Cu i O jona i zauzeta stanja  $\text{Cu}^{2+}$  mogu interagovati sa okružujućim jonima  $\text{O}^{2-}$ , indukujući tako mnogo jaču magnetnu interakciju. Magnetni momenat u  $\text{CuO}_4$  kompleksu se može tumačiti i analiziranjem energetske stanja  $3d$  energetske stanja

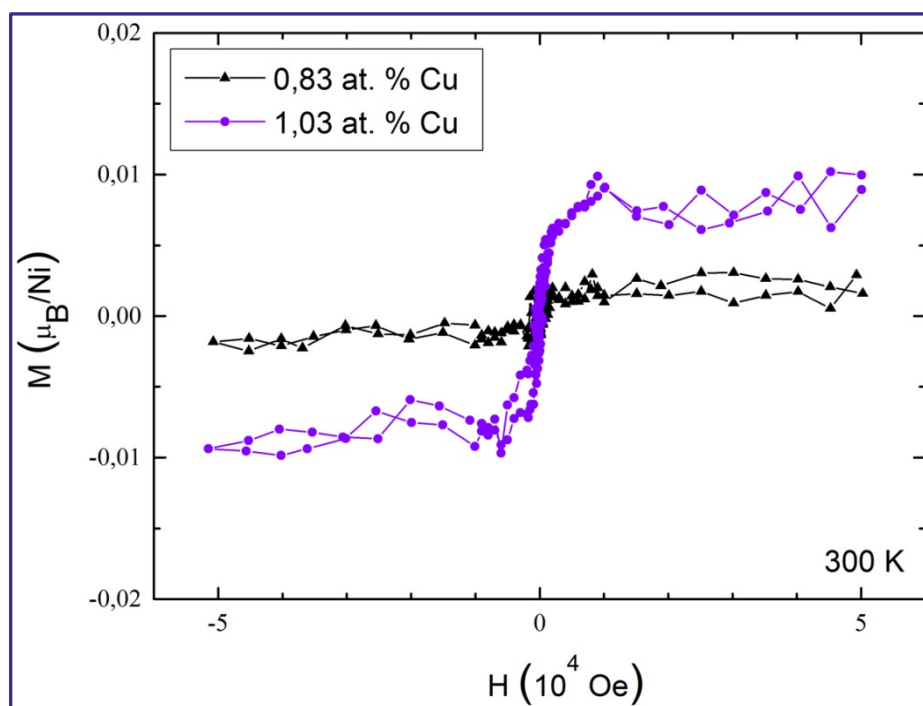
jona  $\text{Cu}^{2+}$  usled narušavanja oktaedarskog kristalnog polja zbog nedostajućeg kiseonika, umesto da se prosto pocepaju na  $t_{2g}$  i  $e_g$  nivoe, podležu mnogo kompleksnijoj promeni. Jedan deo magnetizacije obezbeđuju promene energetske nivoa  $2p$  orbitala O i  $3d$  orbitala Cu izazvane njihovom hibridizacijom, dok drugi deo obezbeđuje njihova ( $3d$  orbitale Cu i  $2p$  orbitale O) međusobna spinska polarizacija.<sup>233</sup>

Analizirajući rezultate prikazane na slici 4.2.13. može se uočiti da vrednost saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  prvo raste sa porastom koncentracije dopanta, da bi zatim sa daljim povećanjem koncentracije jona  $\text{Cu}^{2+}$  njena vrednost opala. Međusobno rastojanje jona  $\text{Cu}^{2+}$  ima važnu ulogu u feromagnetnim karakteristikama dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$ . Kada se dva jona  $\text{Cu}^{2+}$  nađu u neposrednom okruženju energetski povoljnije je antiferomagnetno stanje.<sup>255,257</sup> Povećanje koncentracije jona  $\text{Cu}^{2+}$  u našem uzorku nanočestica sintetisanih na  $\text{pH}=3$  može dovesti do smanjenja rastojanja između pojedinih jona  $\text{Cu}^{2+}$ , čime se objašnjava uočeno smanjenje u vrednostima saturacione magnetizacije. Weissmann i saradnici su došli do sličnih zaključaka i potvrdili su da magnetne karakteristike nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  predstavljaju složenu funkciju kako rastojanja između jona dopanta, odnosno njihove koncentracije, tako i od broja kiseoničnih šupljina.<sup>149</sup>

Rezultati magnetne karakterizacije za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$  prikazani su na slici 4.2.15.

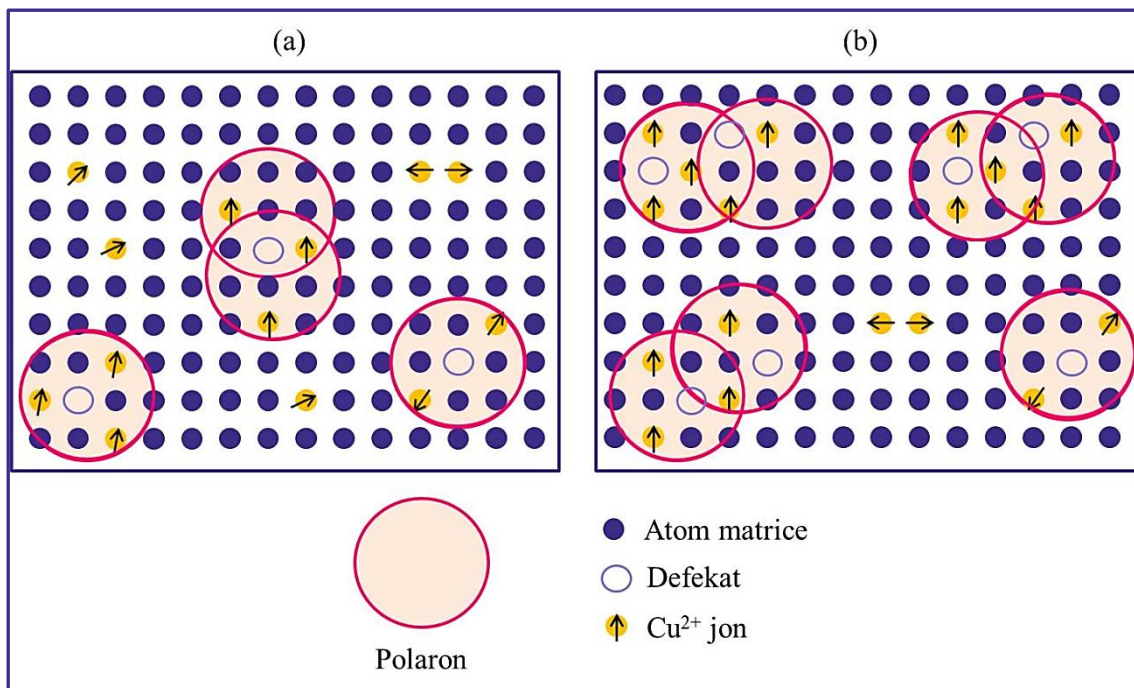
Vrednosti koercitivnog polja za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih sa 0,83 i 1,03 at.% Cu su  $H_C \sim 150$  Oe, dok su vrednosti saturacionih magnetizacija u opsegu između  $\sim 3 \times 10^{-3}$  i  $9 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Cu}$ . Analizirajući histerezisne krive uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , slika 4.2.15. može se videti da u poređenju sa rezultatima magnetnih merenja kod dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (slika 4.2.13), dolazi do smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije za skoro red veličine. Do smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije dolazi uprkos tome što su koncentracije jona  $\text{Cu}^{2+}$  kod nanočestica sintetisanih na  $\text{pH}=5$  znatno veće (0,83 i 1,03 at.% Cu) u poređenju sa koncentracijama dopanta kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  (0,26; 0,34 i 0,37 at.% Cu). Velika anizotropija oblika, što je slučaj kod dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$ , onemogućava magnetizaciju duž pravaca koji se ne poklapaju sa osama lake magnetizacije. Kako su nanočestice nasumično orijentisane,

projekcija vektora magnetizacije duž pravca delovanja magnetnog polja biće manja nego kod nanočestica (dopirane nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane na  $\text{pH}=3$ ) koje nemaju veliku anizotropiju oblika. Sa druge strane, “zamrzavanje” magnetnih domena u većim nanočesticama takođe može biti uzrok smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije.<sup>234</sup>



*Slika 4.2.15. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Cu}^{2+}$  koncentracije 0,83 i 1,03 at.% sintetisane na  $\text{pH}=5$*

Uočena pojava feromagnetog uređenja kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  može se objasniti modelom vezanih magnetnih polarona, odnosno feromagnetnim sprežanjem jona  $\text{Cu}^{2+}$  posredstvom kiseonične šupljine. Smanjenje vrednosti saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=5$  kod kojih se formiraju čestice različitih oblika, posledica je manjeg broja površinskih defekata/kiseoničnih šupljina u ovim česticama zahvaljujući njihovoj dimenziji i morfologiji. Na slici 4.2.16. dat je šematski prikaz mogućeg mehanizma formiranja i organizovanja vezanih magnetnih polarona kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ .



*Slika 4.2.16. Šematski prikaz formiranja i organizacije vezanih magnetnih polarona kod nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Cu<sup>2+</sup> sintetisanih pri pH=5 (a) i pH=3 (b) <sup>135</sup>*

Veći broj defekata na površini dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisanih na pH=3, pored defekata prisutnih u unutrašnjosti čestica obezbeđuje veću zapreminu u kojoj može doći do interakcije kiseoničnih šupljina i jona dopanta. Na taj način omogućeno je formiranje većeg broja vezanih magnetnih polarona i povećava se verovatnoća njihovog organizovanja u feromagnetne domene, za razliku od dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> sintetisanih na pH=5 kod kojih se zbog manje koncentracije defekata na površini čestica, magnetni polaroni pretežno formiraju u unutrašnjosti čestice, slika 4.2.16. <sup>135</sup>

Analizirajući rezultate ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> može se zaključiti da one predstavljaju složenu funkciju nekoliko faktora. Vrsta jona dopanta, odnosno način hibridizacije između jona dopanta i susjednih jona O<sup>2-</sup> imaju važnu ulogu u doprinosu magnetnim svojstvima TiO<sub>2</sub>. Zatim, koncentracija jona dopanta, odnosno njihov međusobni položaj zajedno sa koncentracijom kiseoničnih šupljina i njihovog rasporeda na površini i unutrašnjosti čestice mogu uticati na to da li će i kojoj meri doći do feromagnetnog uređenja kod ovih čestica.

## 5. ZAKLJUČAK

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima retkih zemalja ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ ) sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao prekursor u sintezi korišćena je disperzija nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida različitih koncentracija, na dve različite vrednosti pH sredine (pH=3 i pH=5) i sa različitim koncentracijama jona dopanta.

Nanotube  $\text{Ti(IV)}$  oksida koje su korišćene kao prekursor za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ , su sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha  $\text{TiO}_2$  u jako alkalnim uslovima i u postsintetskom procesu su ispirane samo vodom. Dužina nanotuba iznosi i do nekoliko stotina nanometara, spoljni dijametar je 10-12 nm, dok je unutrašnji dijametar 3-4 nm. Kristalna forma ovih nanotuba se može definisati kao kvazi-anatas sa primesama trititanata.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba u prisustvu jona  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$  na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ili nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ , relativno uniformnih raspodela veličina,  $d \sim 13$  nm.

Hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba u prisustvu jona  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$  na pH=5, za posledicu ima sintezu elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$ . Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi između 10 i 20 nm dok je njihova dužina između 25 i 80 nm.

Nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$ , bez obzira na vrstu i koncentraciju dopanta (u ispitivanom opsegu), oblik nanočestica i pH vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu.

Prisustvo jona dopanta u sintetisanim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  nije značajno uticalo na pomeraj praga apsorpcije u vidljivom delu spektra, nezavisno od toga da li su kao dopant u kristalnu rešetku ugrađeni joni  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$ .

Emisioni spektri nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih istom metodom, ali bez prisustva jona dopanta, na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5) prekursorske disperzije, ukazuju na različitu koncentraciju defekata u rezultujućim nanokristalima. Elipsoidne nanočestice  $\text{TiO}_2$  sintetisane na pH=5 poseduju manje defekata u poređenju sa nanočesticama sintetisanim na pH=3.

Iz merenja fotoluminescencije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$ , sintetisanih na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$ , utvrđeno je da se emisija ovih čestica potiče od četiri karakteristična prelaza sa nivoa  $^5D_0$  jona  $\text{Eu}^{3+}$ . Pikovi u emisionim spektrima koji se javljaju na talasnim dužinama  $\lambda=594$ ,  $\lambda=617$ ,  $\lambda=653$  i  $\lambda=700$  nm se pripisuju sledećim prelazima:  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$  i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ , redom. Intenziteti pikova u emisionim spektrima dopiranih nanočestica nakon dijalize manji su u odnosu na intenzitete istih pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon filtriranja. Smanjenje intenziteta fotoluminescencije kod dijaliziranih uzoraka je posledica uklanjanja viška jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su bili adsorbovani na površini čestice, kao i jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su supstituisali jon  $\text{Ti}^{4+}$  u površinskim nekoordinisanim (pentakoordinisanim) defektima. Emisioni spektar nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  nezavisno od njihovog oblika, karakteriše mnogo veći intenzitet hiperosetljivog električno-dipolnog  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  prelaza u odnosu na magnetno-dipolni prelaz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ , što sugeriše da se joni  $\text{Eu}^{3+}$  u anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnoj rešetki većinom nalaze na mestima sa niskom simetrijom bez centra inverzije.

Ispitivanjem fotoluminescencije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$ , utvrđeno je da emisiju ovih čestica odlikuje narandžasto-crvena emisija koja je posledica  $f-f$  prelaza  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$  ( $J=5/2, 7/2$  i  $9/2$ ) jona  $\text{Sm}^{3+}$ , nezavisno od njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta. Fina struktura tri dobro razložena emisiona pika jona  $\text{Sm}^{3+}$  koji se pojavljuju u spektru na  $\lambda=582$ ,  $\lambda=612$  i  $\lambda=662$  nm je posledica cepanja  $^6H_J$  nivoa na  $2J+1$  podnivo u kristalnom polju  $\text{TiO}_2$ , što ukazuje na ugradnju jona  $\text{Sm}^{3+}$  u relativno uređeno okruženje. Upoređivanjem emisionih spektara nedopiranih nanočestica i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  utvrđeno je da se oblik emisionih pikova koji potiču od  $\text{TiO}_2$  matrice značajno menja nakon dopiranja. Takođe, određeno je vreme života jona  $\text{Sm}^{3+}$  u uzorku dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na  $\text{pH}=3$  praćenjem prelaza  $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$  na  $\lambda=612$  nm i dobijena je vrednost od 970  $\mu\text{s}$ .

Ispitivanja fotoluminescentnih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom, pokazala su da efikasnost senzibilizacije jona dopanta zavisi od morfologije rezultujućih čestica, ali i od spektralnih karakteristika jona dopanta i same  $\text{TiO}_2$  matrice.

Nanotube  $\text{Ti(IV)}$  oksida koje su korišćene kao prekursor za sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , su sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha  $\text{TiO}_2$  u jako alkalnim uslovima, u produženom vremenu trajanja i

na nižoj temperaturi, a u postsintetskom procesu su ispirane rastvorom 1 M HCl i vodom, pri čemu proces ispiranja nije značajno uticao na oblik i veličinu sintetisanih nanotuba. U kristalnoj strukturi prekursorskih nanotuba dominira anatas kristalna forma  $\text{TiO}_2$  uz smanjenje primesa trititanata.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{pH}=3$ , rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  ili nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  u obliku zasečenih bipiramida relativno uniformnih raspodela veličina, dimenzija  $d\sim 20$  nm i  $d\sim 15$  nm, redom.

Hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$  na  $\text{pH}=5$ , za posledicu ima sintezu dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitih oblika. Pored formiranja nesferičnih dopiranih nanočestica dolazi i do formiranja elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  većih dimenzija između 50-90 nm.

Promene u kristalnoj strukturi prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida (usled promenjenih uslova sinteze) nisu uticale na kristalnu strukturu sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  i one bez obzira na vrstu i koncentraciju dopanta (u ispitivanom opsegu), oblik nanočestica i  $\text{pH}$  vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu  $\text{TiO}_2$ . Takođe, uočene su male promene u vrednostima mikrostrukturnih parametara tj. parametara rešetke  $a$  i  $c$ , koje ukazuju na ugradnju jona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ .

Prisustvo jona dopanta u sintetisanim nanočesticama  $\text{TiO}_2$  je uticalo na pomeraj praga apsorpcije u vidljivom delu spektra, nezavisno od toga da li su kao dopant u kristalnu rešetku ugrađeni joni  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$ .

Ispitivanje magnetnih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , je pokazalo da svi uzorci ispoljavaju slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi, nezavisno od oblika nanočestica. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  se kreću u opsegu između  $\sim 8,7 \times 10^{-4}$ - $3,7 \times 10^{-2}$   $\mu_B/\text{Ni}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja  $H_C \sim 200$  Oe. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  nalaze se u opsegu vrednosti od  $3 \times 10^{-3}$  do  $8 \times 10^{-2}$   $\mu_B/\text{Cu}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja  $H_C \sim 200$  Oe za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=3$  i  $H_C \sim 150$  Oe za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=5$ . Svi uzorci nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  koji se sastoje od nanočestica mešanog oblika ( $\text{pH}=5$ ) imaju manje vrednosti saturacionih magnetizacija u poređenju



sa uzorcima nanočestica uniformnog oblika i dimenzije (pH=3), što može biti posledica prisustva manjeg broja površinskih defekata kod ovih čestica, kao i magnetne anizotropije usled promena oblika nanočestica.

Rezultati ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> sintetisanih hidrotermalnom metodom, su pokazali da feromagnetno uređenje u ovim česticama zavisi od vrste i koncentracije dopanta, defekata u kristalnoj strukturi TiO<sub>2</sub> nanočestica i morfologije sintetisanih nanočestica.

---

**LITERATURA**

1. X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891
2. A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515
3. S. Božin, “*Elektromagnetizam i optika*”, Prirodno matematički fakultet u Beogradu, Beograd, 1984.
4. R. W. Kelsall, I. W. Hamley and M. Geoghegan, “*Nanoscale Science and Technology*”, John Wiley & Sons, Ltd, 2005.
5. P. Y. Yu and M. Cardona, “*Fundamentals of Semiconductors*”, Springer, 2005.
6. J. I. Pankove, “*Optical processis in semiconductors*”, Dover Publications, Inc, New York, 1975.
7. C. Kittel, “*Uvod u fiziku čvrstog stanja*”, Savremena administracija, Beograd, 1970.
8. B. G. Yacobi, “*Semiconductor Materials. An Introduction to Basic Principals*”, Kluwer Academic Publishers, 2003.
9. N. Abazović, “*Sinteza i karakterizacija nanomaterijala na bazi titanijum (IV) oksida*”, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2009.
10. G. Lutz, “*Semiconductor Radiation Detectors*”, Springer, 2007.
11. J. Liqiang, Q. Yichun, W. Baiqi, L. Shudan, J. Baojiang, Y. Libin, F. Wei, F. Honggang and S. Jiazhong, *Sol. En. Mat. Sol. Cells* 90 (2006) 1773
12. J. G. Yu, H. G. Yu, B. Chen, X. J. Zhao, J. C. Yu and W. K. Ho, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 13871
13. J. Soria, J. C. Conesa, V. Augugliaro, L. Palmisano, M. Schiavello and A. Sclafani, *J. Phys. Chem.* 95 (1991) 274
14. L. Q. Jing, F. L. Yuan, H. G. Hou, B. F. Xin, W. M. Cai and H. G. Fu, *Sci. Chin. B* 48 (2005) 25
15. W. F. Zhang, M. S. Zhang, Z. Yin and Q. Chen, *Appl. Phys. B* 70 (2000) 261
16. L. Q. Jing, X. J. Sun, W. M. Cai, Z. L. Xu, Y. G. Du and H. G. Fu, *J. Phys. Chem. Solids* 64 (2003) 615
17. Y. Ma, X. Wang, Y. Jia, X. Chen, H. Han and C. Li, *Chem. Rev.* (2014) dx.doi.org/10.1021/cr500008u, published online January 2014.

18. A. Khataee and G. A. Mansoori, “*Nanostructured Titanium Dioxide Materials: Properties, Preparation and Applications*”, World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. Singapore, 2012.
19. H. Zhang and J. F. Banfield, *Chem. Rev.* (2014) dx.doi.org/10.1021/cr500072j, published online February 2014.
20. T. Rajh, N. M. Dimitrijevic, M. Bissonnette, T. Koritarov and V. Konda, *Chem. Rev.* (2014) dx.doi.org/10.1021/cr500029g, published online January 2014.
21. L. G. She, L. L. Ping and Z. Jing, *Sci China Chem* 54 (2011) 876
22. A. R. Armstrong, G. Armstrong, J. Canales, R. Garcia and P. G. Bruce, *Adv. Mat.* 17 (2005) 862
23. A. K. Chakraborty, Z. Qi, S. Y. Chai, C. Lee, S. Park, D. J. Jang and W. I. Lee, *App. Cat. B: Environmental*, 93 (2010) 368
24. M. Kapilashrami, Y. Zhang, Y. S. Liu, A. Hagfeldt and J. Guo, *Chem. Rev.* (2014) dx.doi.org/10.1021/cr5000893, published online February 2014.
25. R. Asahi, Y. Taga, W. Mannstadt and A. Freeman, *J. Phys. Rev. B* 61 (2000) 7459
26. J. Su, X. Zou and J. S. Chen, *RSC Adv.* 4 (2014) 13979
27. G. S. Li, J. B. Goates, B. F. Woodfield and L. P. Li, *Appl. Phys. Lett.*, 85 (2005) 2059
28. J. He, R. K. Behera, M. W. Finnis, X. Li, E. C. Dickey, S. R. Phillpot and S. B. Sinnott, *Acta Materialia* 55 (2007) 4325
29. D. M. Smyth, “*The Defect Chemistry of Metal Oxides*”, Oxford: University Press, 2000
30. X. Pan, M. Q. Yang, X. Fu, N. Z. and Y. J. Xu, *Nanoscale* 5 (2013) 3601-3614
31. M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak and J. Nowotny, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 5275
32. J. Wang, P. Liu, X. Fu, Z. Li, W. Han and X. Wang, *Langmuir* 25 (2008) 1218
33. T. Thompson and J. Yates, Jr, *Top. Catal.* 35 (2005) 197
34. R. Schaub, P. Thostrup, N. Lopez, E. Lægsgaard, I. Stensgaard, J. K. Norskov and F. Besenbacher, *Phys. Rev. Lett.* 87 (2001) 266104
35. G. Liu, F. Li, D. W. Wang, D. M. Tang, C. Liu, X. Ma, G. Q. Lu and H. M. Cheng, *Nanotechnology* 19 (2008) 025606
36. G. U. von Oertzen and A. R. Gerson, *J. Phys. Chem. Solids* 68 (2007) 324

37. A. Naldoni, M. Allieta, S. Santangelo, M. Marelli, F. Fabbri, S. Cappelli, C. L. Bianchi, R. Psaro and V. Dal Santo, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 7600
38. J. C. Parker and R. W. Siegel, *J. Mater. Res.* 5 (1990) 1246
39. A. Janotti, J. B. Varley, P. Rinke, N. Umezawa, G. Kresse and C. G. Van de Walle, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 085212
40. B. J. Morgan and G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 2321
41. N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 24287
42. K. Byrappa and M. Yoshimura, “*Handbook of Hydrothermal Technology*”, Noyes Publications, New Jersey, USA, 2001
43. K. Byrappa and T. Adschiri, “*Hydrothermal technology for nanotechnology*”, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117
44. T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Langmuir* 14 (1998) 3160
45. Z. Šaponjić, N. Dimitrijević, D. Tiede, A. Goshe, X. Zuo, L. Chen, A. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss and T. Rajh, *Adv. Mater.* 17 (2005) 965
46. T. Brunatova, D. Popelkova, W. Wan, P. Oleynikov, S. Danis, X. Zou and R. Kuzel, *Mat. Charact.* 87 (2014) 166
47. N. Liua, X. Chen, J. Zhang and J. W. Schwank, *Catal. Today* 225 (2014) 34
48. Q. Deng, M. Wei, X. Ding, L. Jiang, B. Ye and K. Wei, *Chem. Commun.* 31 (2008) 3657
49. G. Armstrong, A. R. Armstrong, J. Canales and P. G. Broce, *Chem. Commun.* 19 (2005) 2454
50. Q. Chen, G. H. Du, S. Zhang and L. M. Peng, *Acta Crystallogr. B: Struct. Sci.* 58 (2002) 587
51. D. Wu, J. Liu, X. Zhao, A. Li, Y. Chen and N. Ming, *Chem. Mater.* 18 (2005) 547
52. A. Nakahira, W. Kato, M. Tamai, T. Isshiki and K. Nishio, *J. Mater. Sci.* 39 (2004) 4239
53. T. Kasuga, M. Hiramatu, A. Hoson, T. Sekino and K. Niihara, *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307
54. C. L. Wong, Y. N. Tan and A. R. Mohamed, *J. Environ. Manage.* 92 (2011) 1669-1680

55. L. Q. Weng, S. H. Song, S. Hodgson, A. Baker and J. Yu, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26 (2006) 1405
56. Q. Chen, W. Zhou, G. H. Du and L. M. Peng, *Adv. Mater.* 14 (2002) 1208-1211
57. M. Zhang, Z. Jin, J. Zhang, X. Guo, J. Yang, W. Li, X. Wang and Z. Zhang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 217 (2004) 203
58. R. Menzel, A. M. Peiró, J. R. Durrant and M. S. P. Shaffer, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6059
59. D. V. Bavykin, V. N. Parmon, A. A. Lapkin and F. C. Walsh, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 3370
60. M. Wei, Y. Konishi, H. Zhou, H. Sugihara and H. Arakawa, *Solid State Commun.* 133 (2005) 493
61. S. Zhang, Q. Chen and L. M. Peng, *Phys. Rev. B* 71 (2005) 014104
62. A. Kukovecz, M. Hodos, E. Horvath, G. Radnoczi, Z. Konya and I. Kiricsi, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 17781
63. N. M. Dimitrijević, Z. V. Šaponjić, B. M. Rabatić, O. G. Poluektov and T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14597
64. N. Murakami, T. Kamai, T. Tsubota and T. Ohno, *Cryst. Eng. Comm.* 12 (2010) 532
65. J. N. Nian and H. Teng, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 4193
66. A. S. Barnard and L. A. Curtiss, *Nano Lett.* 5 (2005) 1261
67. Y. Xu, X. Fang, J. Xiong and Z. Zhang, *Mat. Res. Bul.* 45 (2010) 799
68. B. L. Bischoff and M. A. Anderson, *Chem. Mater.* 7 (1995) 1772
69. N. Wang, H. Lin, J. Li, L. Zhang, C. Lin and X. Li, *J. Am. Ceram. Soc.* 89 (2006) 3564
70. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* 293 (2001) 269
71. C. Di Valentin, G. Pacchioni and A. Selloni, *Phys. Rev. B* 70 (2004) 085116/1
72. C. Di Valentin, G. Pacchioni, A. Selloni, S. Livraghi and E. Giamello, *J. Phys. Chem. B* 109 (2005) 11414
73. R. Nakamura, T. Tanaka and Y. Nakato, *J. Phys. Chem. B* 108 (2004) 10617
74. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 454
75. T. Umebayashi, T. Yamaki, S. Yamamoto, A. Miyashita, S. Tanaka, T. Sumita and K. Asai, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 5156

76. T. Yamaki, T. Umebayashi, T. Sumita, S. Yamamoto, M. Maekawa, A. Kawasuso, H. Itoh, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B* 206 (2003) 254
77. C. Burda, Y. Lou, X. Chen, A. C. S. Samia, J. Stout and J. L. Gole, *Nano Lett.* 3 (2003) 1049
78. D. Li, H. Haneda, S. Hishita and N. Ohashi, *Chem. Mater.* 17 (2005) 2596
79. T. Ohno, M. Akiyoshi, T. Umebayashi, K. Asai, T. Mitsui and M. Matsumura, *Appl. Catal. A* 265 (2004) 115
80. H. Luo, T. Takata, Y. Lee, J. Zhao, K. Domen and Y. Yan, *Chem. Mater.* 16 (2004) 846
81. R. Asahi, T. Morikawa, T. Ohwaki, K. Aoki and Y. Taga, *Science* 293 (2001) 5528
82. T. Ohno, *Water Sci. Technol.* 49 (2004) 159
83. T. Ohno, T. Mitsui and M. Matsumura, *Chem. Lett.* 32 (2003) 364
84. J. C. Yu, J. G. Yu, W. K. Ho, Z. T. Jiang and L. Z. Zhang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 3808
85. T. Umebayashi, T. Yamaki, H. Itoh and K. Asai, *J. Phys. Chem. Solids* 63 (2002) 1909
86. W. Li, Y. Wang, H. Lin, S. I. Shah, C. P. Huang, D. J. Doren, S. A. Rykov, J. G. Chen and M. A. Barteau, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 4143
87. M. Anpo, S. Kishiguchi, Y. Ichihashi, M. Takeuchi, H. Yamashita, K. Ikeue, B. Morin, A. Davidson and M. Che, *Res. Chem. Intermed.* 27 (2001) 459
88. M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1787
89. M. Anpo, *Pure Appl. Chem.* 72 (2000) 1265
90. M. Anpo and M. Takeuchi, *Int. J. Photoenergy* 3 (2001) 89
91. M. Anpo and M. Takeuchi, *J. Catal.* 216 (2003) 505
92. M. Takeuchi, H. Yamashita, M. Matsuoka, M. Anpo, T. Hirao, N. Itoh and N. Iwamoto, *Catal. Lett.* 67 (2000) 135
93. W. Choi, A. Termin, M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13669
94. W. Choi, A. Termin and M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 106 (1994) 1148
95. S. T. Martin, C. L. Morrison and M. R. Hoffmann, *J. Phys. Chem.* 98 (1994) 13695
96. Y. Bessekhoud, D. Robert, J. V. Weber and N. Chaoui, *J. Photochem. Photobiol. A* 167 (2004) 49

97. X. Q. Chen, J. Y. Yang and J. S. J. Zhang, *Cent. South Univ. Technol.* 11 (2004) 161
98. T. A. Egerton, S. A. M. Kosa, P. A. Christensen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 398
99. C. W. Jia, E. Q. Xie, J. G. Zhao, Z. W. Sun and A. H. Peng, *J. App. Phys.* 100 (2006) 023529
100. Z. Zhao, Q. G. Zeng, Z. M. Zhang and Z. J. Ding, *J. Lumin.* 122-123 (2007) 862
101. Q. G. Zeng, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, Y. Wang and Y. Q. Sheng, *Scripta Mat.* 57 (2007) 897
102. Q. M. Le, T. H. Tran, T. H. Nguyen, T. K. Hoang, T. B. Nguyen, K. T. Do, K. A. Tran, D. Hien Nguyen, T. L. Le, T. Q. Nguyen, M. D. Dang, N. A. T. Nguyen and V. M. Nguyen, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.* 3 (2012) 035003
103. A. V. Murugan, A. K. Viswanth, V. Ravi, B. A. Kakade and V Saaminathan, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2006) 123120
104. X. Bai, H. W. Song, G. Pan, Z. Liu, S. Lu, W. Di, X. Ren, Y. Lei, Q. Dai and L. Fan, *Appl. Phys. Lett.* 88 (2006) 143104
105. S. Nie and S. R. Emory, *Science* 275 (1997) 1102
106. M. Yada, M. Mihara, S. Mouri, M. Kuroki and T. Kijima, *Adv. Mat.* 14 (2002) 309
107. J. W. Stouwdam and F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 743
108. S. Komuro, T. Katsumata, H. Kokai, T. Morikawa and X. Zhao, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2002) 4733
109. Q. G. Zeng, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, Y. Wangb and Y.Q. Sheng, *Scr. Mater.* 57 (2007) 897
110. A. C. Gallardo, M. G. Rocha, I. H. Calderon and R. Pa. Merino, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 3436
111. B. K. Moon, I. M. Kwon, H. K. Yang, H. J. Seo, J. H. Jeong, S. S. Yi and J. H. Kim, *Colloid Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 82 (2008) 313
112. S. Jeon and P. V. Braun, *Chem. Mater.* 15 (2003) 1256
113. K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. R. Robinson, G. C. Bazan, A. Popitsch and G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 81
114. S. Sato and M. Wada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 1955
115. G. A. Crosby, R. E. Whan and R. M. Alire, *J. Chem. Phys.* 34 (1961) 743

116. D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, A. Hayashi, T. Kusunose and S. Tanaka, *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 2695
117. L. Hu, H. Song, G. Pan, B. Yan, R. Qin, Q. Dai, L. Fan, S. Li and X. Bai, *J. Lumin.* 127 (2007) 371
118. W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio and X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10370
119. X. Chen and W. Luo, *J. Nanosci. Nanotech.* 10 (2010) 1482
120. P. H. Butler, “*Point Group Symmetry Application: Method and Tables*”, Plenum, New York (1981)
121. V. Kiisk, V. Reedo, O. Sild and I. Sildos, *Optical Mat.* 31 (2009) 1376
122. T. Tachikawa, T. Ishigaki, Ji. G. Li, M. Fujitsuka and T. Majima, *Angew. Chem. Int.* 47 (2008) 5248
123. W. Luo, R. Li and X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 8772
124. M. Godlewski, K. Swiatek, A. Suchocki and J. M. Langer, *J. Lumin.* 48-49 (1991) 23
125. F. Lukarz, “*Silicon nanocrystals in erbium-doped silica for optical amplifiers*”, MSc. Project in Technologies for Broadband Communications, University College London, London UK 2003.
126. M. Burton, J.S. Kirby-Smith, J.L Magee, “*Th. Förster in: Comparative Effects of Radiation*”, Wiley, New York 1960.
127. D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* 21 (1953) 836
128. R. Janisch, P. Gopal and N. A. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter.* 17 (2005) 657
129. Z. V. Šaponjić, N. M. Dimitrijevic, O. G. Poluektov, L. X. Chen, E. Wasinger, U. Welp, D. M. Tiede, X. Zuo and T. Rajh, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 25441
130. N. N. Hai, N. T. Khoi and P. V. Vinh, *J. Phys.: Conference Series* 187 (2009)
131. C. N. Zhang, T. Ishigaki, M. Ikeda, M. Isobe, J. G. Li, Y. Moriyoshi, H. Hamanaka, T. Uchikoshi and T. Watanabe, *Proceedings of 19th International Symposium on Plasma Chemistry*, P2.11.28 (2009.7 Bochum, Germany)
132. N. Hong, W. Prellier, J. Sakai and A. Ruyter, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7378
133. J. Y. Kim, J. H. Park, B. G. Park, H. J. Noh, S. J. Oh, J. S. Yang, D. H. Kim, S. D. Bu, T. W. Noh, H. J. Lin, H. H. Hsieh and C. T. Chen, *Phys. Rev. Lett.* 90 (2003) 017401



134. R. Kennedy, P. Stampe, E. Hu, P. Xion, S. von Molár and Y. Xin, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2832
135. S. K. S. Patel and N. S. Gajbhiye, *Mat. Chem. Phys.* 132 (2012) 175
136. N. H. Hong, J. Sakai and W. Prellier, *J. Magn. Magn. Mater.* 281 (2004) 347
137. M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald, J. G. Lunney and J. M. D. Coey, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 177206
138. L. Yan, C. K. Ong and X. S. Rao, *J. Appl. Phys.* 96 (2004) 508
139. Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma, *Science* 291 (2001) 854
140. S. A. Chambers, S. Thevuthasan, R. F. C. Farrow, R. F. Marks, J. U. Thiele, L. Folks, M. G. Samant, A. J. Kellock, N. Ruzycski, D. L. Ederer, U. Diebold, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3467
141. S. A. Chambers, C. M. Wang, S. Thevuthasan, T. Droubay, D. E. Mc Cready, A. S. Lea, V. Shutthanandan and C. F. Windisch, *Thin Solid Films* 418 (2002) 197
142. M. Murakami, Y. Matsumoto, T. Hasegawa, P. Ahmet, K. Nakajima, T. Chikyow, H. Ofuchi, I. Nakai and H. Koinuma, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 5330
143. L. Balagurov, S. Klimonsky, S. Kobeleva, A. Orlov, N. Perov and D. Yarkin, *JETP Lett.* 79 (2004) 98
144. Z. Wang, W. Wang, J. Tang, L. Tung, L. Spinu and W. Zhou, *Appl. Phys. Lett.* 83 (2003) 518
145. Y. Kim, S. Thevuthasan, T. Droubay, A. Lea, C. Wang, V. Shutthanandan, S. Chambers, R. Sears, B. Taylor and B. Sinkovic, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 3531
146. N. Hong, W. Prellier, J. Sakai and A. Hassini, *Appl. Phys. Lett.* 84 (2004) 2850
147. L. Errico, M. Weissmann and M. Renteria, *Phys. Status Solidi B* 241 (2004) 2399
148. D. L. Hou, H. J. Meng, L. Y. Jia, X. J. Ye, H. J. Zhou and X. L. Li, *Phys. Lett. A* 364 (2007) 318
149. M. Weissmann, L. A. Errico, *Phys. B* 398 (2007) 179
150. J. K. Jakovljević, M. Radoičić, T. Radetić, Z. Konstantinović, Z. V. Šaponjić, and J. Nedeljković, *J. Phys. Chem. C* 113 (2009) 21029
151. N. Bahadur, R. Pasricha, Govind, S. Chand and R. K. Kotnala, *Mat. Chem. Phys.* 133 (2012) 471

152. S. A. Chambers and Robin F. C. Farrow, “*New Possibilities for Ferromagnetic Semiconductors*”, MRS Bulletin 2003.
153. S. Blundell, “*Magnetism in Condensed matter*”, Oxford University Press 2001.
154. R. White, “*Quantum Theory of Magnetism*”, Springer, Berlin 1983.
155. N. A. Spaldin, “*Magnetic Materials*”, Cambridge University Press 2003.
156. P. W. Anderson, “*Magnetism*”, Academic, New York 1963.
157. K. Yosida, “*Theory of Magnetism*”, Springer, Berlin 1996.
158. C. Zener, *Phys. Rev.* 82 (1951) 403
159. J. Torrance, M. Shafer and T. Mc Guire, *Phys. Rev. Lett.* 29 (1972) 1168
160. A. Durst, R. Bhatt and P. Wolff, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 235205
161. D. Angelescu and R. Bhatt, *Phys. Rev. B* 65 (2002) 075221
162. J. Köubler and D. Vigen, *Phys. Rev. B* 11 (1975) 4440
163. G. H. Du, Q. Chen, R. C. Che, Z. Y. Yuan and L. M. Peng, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 2704
164. S. Nosheen, F. S. Galasso and S. L. Suib, *Langmuir* 25 (2009) 7623
165. T. Bruntanova, D. Popelkova, W. Wan, P. Oleynikov, S. Danis, X. Zou and R. Kuzel, *Mat. Characterization* 87 (2014) 166
166. E. Morgado, M. A. S. De Abreu, O. R. C. Pravia, B. A. Marinković, P. M. Jardim, F. C. Rizzo and A. S. Araújo, *Solid State Sci.* 8 (2006) 888
167. Z. V. Saponjić, N. M. Dimitrijević, O. G. Poluektov, L. X. Chen, E. Wasinger, U. Welp, D. M. Tiede, X. Zuo and Tijana Rajh, *J. Phys. Chem B* 111 (2007) 14597
168. J. Daniel Bryan and Daniel R. Gamelin, *Progress in Inor. Chem.* 54 (2005) 57-63
169. J. G. Li, X. Wang, K. Watanabe, T. Ishigaki, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 1121
170. [www.webelements.com](http://www.webelements.com), preuzeto maj 2014.
171. I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, E. S. Džunuzović and J. M. Nedeljković, *Nanoscale Research Lett.* 5 (2009) 81
172. S. Yang, Y. Ishikawa, H. Itoh and Q. Feng, *J. Coll. Inter. Sci.* 356 (2011) 734-740
173. Q. G. Zheng, Z. J. Ding and Z. M. Zhang, *J. Lumin.* 118 (2006) 301
174. H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, F. Levy and G. Burri, *Solid State Comm.* 87 (1993) 847
175. B. M. Rabatić, N. M. Dimitrijević, R. E. Cook, Z. V. Saponjić, T. Rajh, *Adv. Mat.* 18 (2006) 1033

176. L. Diamandescua, F. Vasiliu, D. T. Mihaila, M. Federa, A. M. Vlaicu, C. M. Teodorescu, D. Macovei, I. Enculescu, V. Parvulescu and E. Vasile, *Materials Chem. Phys.* 112 (2008) 146
177. T. Sekia, K. Ichimura, M. Igarashi and S. Kurita, *J. Phys. Chem. Solids* 61 (2000) 1237
178. S. C. Erwin, L. Zu, M. I. Haftel, A. L. Efros, T. A. Kennedy and D. J. Norris, *Nature* 436 (2005) 91
179. G. M. Dalpian and J. R. Chelikowsky, *Phys. Rev. Lett.* 96 (2006) 226802
180. Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. G. Nikolić, M. M. Cincović, M. Mitrić, S. Polizzi and M. D. Dramićanin, *Mater. Chem. Phys.* 135 (2012) 1064
181. W. Li, A. I. Frenkel, J. C. Woicik, C. Ni and S. I. Shah, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 155315
182. J. C. Szancoski, L. S. Cavalcante, T. Badapanda, S. K. Rout, S. Panigrahi, V. R. Mastelaro, J. A. Varela, M. Siu L and E. Longo, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1160
183. C. Mercado, Z. Seeley, A. Bandyopadhyay, S. Bose and J. L. Mc Hale, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 3 (2011) 2281
184. F. J. Knorr, D. Zhang and J. L. Mc Hale, *Langmuir* 23 (2007) 8686
185. P. M. Kumar, S. Badrinarayanan and M. Sastry, *Thin Solid Films* 358 (2000) 122
186. N. Serpone, D. Lawless and R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 16651
187. Y. Liu and R. O. Claus, *J. Am. Chem. Soc.* 119 (1997) 5273
188. N. Daude, C. Gout and C. Jouanin, *Phys. Rev. B* 15 (1977) 3230
189. X. Rena, K. Senapatib, W. T. Jiangb and C. H. Jianga, *Mat. Chem. Phys.* 126 (2011) 1
190. F. J. Knorr, C. Mercado and J. L. Mc Hale, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 12786
191. Y. Lei and L. D. Zhang, *J. Mater. Res.* 16 (2001) 1138
192. D. P. Colombo, K. A. Roussel, J. Sach, D. E. Skinner, J. J. Cavaleri and R. M. Bowman, *Chem. Phys. Lett.* 232 (1995) 207
193. L.V. Saraf, S. I. Patil, S. B. Ogale, S. R. Sainkar and S. T. Kshirsager, *Int. J. Mod. Phys. B* 12 (1998) 2635
194. W. Luo, C. Fu, R. Li, Y. Liu, H. Zhu and X. Chen, *Small* 7 21 (2011) 3046
195. A. Bahtat, M. C. M. De Lucas, B. Jacquier, B. Varrel, M. Bouazaoui and J. Mugnier, *Optical Mat.* 7 (1997) 173

196. Z. Lu, J. Wang, Y. Tang and Y. Lia, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 3075
197. K. Riwozki and M. Haase, *J. Phys. Chem. B* 102 (1998) 10129
198. M. Vranješ, J. K. Jakovljević, T. Radetić, M. Stoilković, M. Mitrić, Z. Šaponjić and J. M. Nedeljković, *Cer. Int.* 38 (2012) 5629
199. L. Chen, T. Rajh, W. Jager, J. Nedeljković and M. C. Thurnauer, *J. Synch. Radiation* 6 (1999) 445
200. T. Rajh, L. X. Chen, K. Lukas, T. Liu, M. C. Thurnauer and D. M. Tiede, *J. Phys. Chem. B* 106 (2002) 10543
201. J. Grausem, M. Dossot, S. Cremel, B. Humbert, F. Viala and P. Mauchien, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 11259
202. Y. Liu, W. Luo, H. Zhu and X. Chen, *J. Lumin.* 131 (2011) 415
203. P. Ghosh and A. Patra, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 7004.7010
204. A. Cordoba and J. Luque, *Phys. Rev. B* 31 (1985) 8111
205. L. Li, C.K. Tsung, Z. Yang, G.D. Stucky, L.D. Sun, J.F. Wang and C.H. Yan, *Adv. Mater.* 20 (2008) 903
206. M. Vranješ, J. K. Jakovljević, S. P. Ahrenkiel, I. Zeković, M. Mitrić, Z. Šaponjić and J. M. Nedeljković, *J. Lumin.* 143 (2013) 453
207. E. De la Rosa-Cruz, L. A. D. Torres, P. Salas, R. A. Rodriguez and G. A. Kumar, *J. Appl. Phys.* 94 (2003) 3509
208. V. Kiisk, I. Sildos, S. Lange, V. Reedo, T. Tatte, M. Kirm and J. Aarik, *App. Surf. Sci.* 247 (2005) 412
209. M. Kiisk, V. Savel, A. Reedo, Lukner and I. Sildos, *Phys. Procedia* 2 (2009) 527
210. K. G. Cho, D. Kumar, P. H. Holloway and R. K. Singh, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 3058
211. S. Y. Kuo and W. F. Hsieh, *J. Vac. Sci. Technol. A* 23 (2005) 768
212. R. P. Hauglandt, J. Yguerabide and L. Stryert, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 63 (1969) 32
213. G. Zatoryb, A. Podhorodecki, J. Misiewicz, J. Wojcik and P. Mascher, *J. Nanotechnol.* (2009), Article ID 769142
214. R. Krsmanović, Ž. Antić, B. Bártoová, M.D. Dramićanin, *J. Alloys Compd.* 505 (2010) 224
215. A. Kumar, D. K. Rai and S. B. Rai, *Spectrochim. Acta Part A* 59 (2003) 917

216. K. Annapurna, R. N. Dwivedi, A. Kumar, A. K. Chaudhuri and S. Buddhudu, *Spectrochim. Acta Part A* 56 (1999) 103
217. M. Vranješ, Z. V. Šaponjić, L. S. Zivković, V. N. Despotović, D. V. Šojić, B. F. Abramović and M. I. Čomor, *App. Cat. B: Environmental* 160-161 (2014) 589
218. A. V. Delgado, F. G. Caballero, R. J. Hunter, L. K. Koopal and J. Lyklema, *J. Coll. Inter. Sci.* 309 (2007) 193
219. B. Poudel, W. Z. Wang, C. Dames, J. Y. Huang, S. Kunwar, D. Z. Wang, D. Banerjee, G. Chen and Z. F. Ren, *Nanotechnology* 16 (2005) 1935
220. T. H. T. Vu, H. T. Au, L. T. Tran, T. M. T. Nguyen, T. T. T. Tran, M. T. Pham, M. H. Do and D. L. Nguyen, *J. Mater. Sci.* (2014) 49:5617-5625 DOI 10.1007/s10853-014-8274-4
221. M. Gateshi, S. Yin, V. Ren and V. Petkov, *Chem. Mater.* 19 (2007) 2512-2518
222. T. Sasaki, M. Watanabe, H. Hashizume, H. Yamada and H. Nakazawa, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 8329
223. S. Andersson and A. D. Wadsley, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 194
224. J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson and J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 3639
225. Y. Q. Zheng, E. W. Shi, W. J. Li, Z. Z. Chen, W. Z. Zhong and X. F. Hu, *Sci. China, Ser. E* 45 (2002) 120
226. H. Y. Zhu, Y. Lan, X. P. Gao, S. P. Ringer, Z. F. Zheng, D. Y. Song and J. C. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 6730
227. H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* 2 (1969) 65
228. D. Jing, Y. Zhang, L. Guo, *Chem. Phys. Lett.* 415 (2005) 74
229. K. Karthik, S. K. Pandian and N. V. Jayatl, *Appl. Surf. Sci.* 256 (2010) 6829
230. D. L. Hou, R. B. Zhao, Y. Y. Wei, C. M. Zhen, C. F. Pan and G. D. Tang, *Curr. Appl. Phys.* 10 (2010) 124
231. Z. B. Gu, C. S. Yuan, M. H. Lu, J. Wang, D. Wu, S. T. Zhang, S. N. Zhu and Y. F. Chen, *J. Appl. Phys.* 98 (2005) 053908
232. H. Y. Xu, Y. C. Liu, C. S. Xu, Y. X. Liu and C. L. Shao, *J. Phys. Chem.* 124 (2006) 074707
233. Q. K. Li, B. Wang, C. H. Woo, H. Wang, Z. Y. Zhu and R. Wang, *EPL* 81 (2008) 17004

234. M. You, T. G. Kim and Y. M. Sung, *Cryst. Growth Des.* 10 (2010) 983
235. M. Venkatesan, C. B. Fitzgerald and J. M. D. Coey, *Nature* 430 (2004) 630
236. S. Duhalde, M. F. Vignolo, F. Golmar, C. Chilotte, C. E. Rodriguez Torres, L. A. Errico, A. F. Cabrera, M. Renteria, F. H. Sanchez and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 161313
237. L. A. Errico, M. Renteria and M. Weissmann, *Phys. Rev. B* 72 (2005) 184425
238. J. M. D. Coey, M. Venkatesan and C. B. Fitzgerald, *Nature* 4 (2005) 173
239. M. V. G. Pirovano, A. Hofmann and J. Sauer, *Surf. Sci. Rep.* 62 (2007) 219
240. A. A. Lisachenko, V. N. Kuznetsov, M. N. Zacharov and R. V. Michailov, *Kinet. Catal.* 45 (2004) 189
241. I. Nakamura, N. Negishi, S. Kutsuna, T. Ihara, S. Sugihara and K. Takeuchi, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 161 (2000) 205
242. A. G. Thomas, W. R. Flavel, R. Stockbauer, S. Patel, M. Gratzel, R. Hengerer, *Phys. Rev. B* 67 (2003) 035110
243. A. S. Barnard and P. Zapol, *J. Chem. Phys.* 121 (2004) 4276
244. A. S. Barnard, P. Zapol and L. A. Curtiss, *Surf. Sci.* 58 (2005) 2173
245. H. Zhu, X. Gao, Y. Lan, D. Song, Y. Xi and J. Zhao *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 8380
246. C. Dette, M. A. P. Osorio, C. S. Kley, P. Punke, C. E. Patrick, P. Jacobson, F. Giustino, S. J. Jung and K. Kern, *Nano Lett.* 14 (2014) 6533
247. D. A. Schwartz, N. S. Norberg, Q. P. Nguyen, J. M. Parker and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 125 (2003) 13205
248. P. V. Radovanović and D. R. Gamelin, *Phys. Rev. Lett.* 91 (2003) 157202
249. K. R. Kittilstved and D. R. Gamelin, *J. Am. Chem. Soc.* 127 (2005) 5292
250. T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand, *Science* 287 (2000) 1019
251. N. H. Hong, J. Sakai, W. Prellier and A. Ruyter, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 (2005) 816
252. M. Vranješ, Z. Konstantinović, A. Pomar, J. K. Jakovljević, M. Stoilković, J. M. Nedeljković and Z. Šaponjic, *J. Alloy. Com.* 589 (2014) 42
253. J. Wang, Q. W. Chen, C. Zeng and B. Y. Hou, *Adv. Mater.* 16 (2004) 137

254. J. Tiam, H. Gao, H. Deng, L. Sun, H. Kong, P. Yang and J. Chu, *J. Alloy. Com.* 581 (2013) 318
255. L. H. Ye, A. J. Freeman and B. Delley, *Phys. Rev B* 73 (2006) 033203
256. D. L. Hou, *Thin Solid Films* 516 (2008) 3223
257. X. Feng, *J. Phys.:Cond. Matt.* 16 (2004) 4251

---

## Prilog A

### *Bibliografija Mile Vranješ*

#### **M<sub>21</sub>- Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, T. Radetić, M. Stoilković, M. Mitrić, Z.V. Šaponjić, J. Nedeljković

*“Structure and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals and prolate nanospheroids synthesized by the hydrothermal processing”*

Ceramics International 38 (2012) 5629-5636

2. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, S.P. Ahrenkiel, I. Zeković, M. Mitrić, Z. Šaponjić, J.M. Nedeljković

*“Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized from nanotubular precursor luminescent and structural properties”*

Journal of Luminescence 143 (2013) 453-458

3. **M. Vranješ**, Z. Konstantinović, A. Pomar, J. Kuljanin Jakovljević, M. Stoilković, J. M. Nedeljković, Z. Šaponjić

*“Room-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized from nanotubular precursors”*

Journal of Alloys and Compounds 589 (2014) 42-47

4. **M. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, Lj. S. Živković, V. N. Despotović, D. V. Šojić, B. F. Abramović, M. I. Čomor

*“Elongated titania nanostructures as efficient photocatalyst for degradation of selected herbicides”*

Applied Catalysis B-Environmental 160 (2014) 589-596

5. I. D. Vukoje, T. D. Tomašević-Ilić, A. R. Zarubica, S. Dimitrijević, M. D. Budimir, **M. R. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković



---

“Silver film on nanocrystalline TiO<sub>2</sub> support: Photocatalytic and antimicrobial ability”  
Materials Research Bulletin 60 (2014) 824-829

**M<sub>33</sub>- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić  
“*Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*”  
10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 21-24, 2010, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-18-7), Volume II, p. 399
2. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, I. Zeković, Z. Konstantinović, M. Stoilković, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić  
“*Characterization of Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> and Ni<sup>2+</sup> doped nanocrystals*”  
11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-27-9), Volume I, p. 428
3. **M. Vranješ**, J. K. Jakovljević, Z. Konstantinović, T. Radetić, M. Stoilković and Z. Šaponjić  
“*Room-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals*”  
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 627
4. **M. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, M. Mitrić, B. Jokić and M. I. Čomor  
“*Morphology transformation induced by calcination: from titania nanotubes to nanoparticles*”  
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 647

---

**M<sub>34</sub>- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković  
“*Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanorods*“  
12th Conference “YUCOMAT 2010“, Herceg Novi, Montenegro, September 6-10, 2010, Book of Abstracts (ISBN: 978-86-80321-25-7), p. 144
2. Z. V. Šaponjić, **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, M. Mitrić, M. Stoilković M.  
“*Structure and Photoluminescence Properties of Sm<sup>3+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles*”  
NaNax 5, International Conference on Nanoscience with Nanocrystals, May 7-11, 2012, Fuengirola, Spain, Book of Abstracts, p. 196

***Radovi i saopštenja proistekli iz teze***

**M<sub>21</sub>- Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, T. Radetić, M. Stoilković, M. Mitrić, Z.V. Šaponjić, J. Nedeljković  
“*Structure and luminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals and prolate nanospheroids synthesized by the hydrothermal processing*”  
Ceramics International 38 (2012) 5629-5636
2. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, S.P. Ahrenkiel, I. Zeković, M. Mitrić, Z. Šaponjić, J.M. Nedeljković  
“*Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized from nanotubular precursor luminescent and structural properties*”  
Journal of Luminescence 143 (2013) 453-458
3. **M. Vranješ**, Z. Konstantinović, A. Pomar, J. Kuljanin Jakovljević, M. Stoilković, J. M. Nedeljković, Z. Šaponjić  
“*Room-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals synthesized from nanotubular precursors*”

**M<sub>33</sub>- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić  
“*Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanoparticles*”  
10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 21-24, 2010, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-18-7), Volume II, p. 399
2. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, I. Zeković, Z. Konstantinović, M. Stoilković, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić  
“*Characterization of Sm<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> and Ni<sup>2+</sup> doped nanocrystals*”  
11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Belgrade, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-27-9), Volume I, p. 428
3. **M. Vranješ**, J. K. Jakovljević, Z. Konstantinović, T. Radetić, M. Stoilković and Z. Šaponjić  
“*Room-temperature ferromagnetism in Ni<sup>2+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanocrystals*”  
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 627

**M<sub>34</sub>- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu**

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković  
“*Photoluminescence properties of Eu<sup>3+</sup> doped TiO<sub>2</sub> nanorods*”  
12th Conference “YUCOMAT 2010“, Herceg Novi, Montenegro, September 6-10, 2010, Book of Abstracts (ISBN: 978-86-80321-25-7), p. 144
2. Z. V. Šaponjić, **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, M. Mitrić, M. Stoilković M.

---

*“Structure and Photoluminescence Properties of Sm<sup>3+</sup> Doped TiO<sub>2</sub> Nanoparticles”*

NaNax 5, International Conference on Nanoscience with Nanocrystals, May 7-11, 2012,

Fuengirola, Spain, Book of Abstracts, p. 196

---

## Biografija

Mila Vranješ je rođena 20.05.1983. godine u Beogradu, Republika Srbija, gde je završila osnovnu i srednju školu. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, upisala je 2002. godine, a diplomirala juna 2009. godine, nakon čega upisuje master studije na istom fakultetu. Zvanje master fizikohemičar je stekla 2010. godine. Na doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, se upisala 2010. godine.

Od 2009. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke “Vinča”, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku (030), kao istraživač pripravnik na projektima: 1. “Sinteza i karakterizacija nanočestica i nanokompozita” br. 142066 (2006-2010), rukovodilac dr Jovan Nedeljković, naučni savetnik, Ministarstvo nauke i zaštite životne sredine Republike Srbije, 2. “Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita” br. ON172056 (2011-2014), rukovodilac dr Zoran Šaponjić, naučni savetnik, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije, 3. “Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” br. III45020 (2011-2014), rukovodilac dr Jovan Nedeljković, naučni savetnik, Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.

Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu upisala je 2010. godine. Njena istraživanja pripadaju oblasti Fizičke hemije materijala i obuhvataju najvećim delom sintezu i strukturnu karakterizaciju nanočestica titan(IV) oksida različitih oblika dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala i ispitivanje njihovih optičkih, magnetnih i fotokatalitičkih svojstava. Naučno-istraživački rad Mile Vranješ se od 2009. godine odvija pod rukovodstvom dr Zorana Šaponjića, naučnog savetnika Instituta za nuklearne nauke “Vinča” i dr Ljiljane Damjanović, vanrednog profesora Fakulteta za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu.

Прилог 1.

## Изјава о ауторству

Потписани-а \_\_\_\_\_ Мила Врањеш \_\_\_\_\_

број индекса \_\_\_\_\_ 2009/0316 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида допираних јонима

$\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

Прилог 2.

## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Мила Врањеш \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ 2009/0316 \_\_\_\_\_

Студијски програм \_\_\_\_\_ Физичка хемија материјала \_\_\_\_\_

Наслов рада \_\_\_\_\_ Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида \_\_\_\_\_  
\_\_\_\_\_ допираних јонима  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$  \_\_\_\_\_

Ментор \_\_\_\_\_ проф. др Љиљана Дамјановић и др Зоран Шапоњић \_\_\_\_\_

Потписани/а \_\_\_\_\_ Мила Врањеш \_\_\_\_\_

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

### Прилог 3.

## Изјава о коришћењу

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

Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида допираних јонима  
 $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

**Потпис докторанда**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.

2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.

3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.

4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.

5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.

6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.