

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Mina M. Medić

**MULTIFUNKCIONALNE NANOČESTICE
MAGNEZIJUM-ORTOTITANATA DOPIRANOG
JONIMA RETKIH ZEMALJA I PRELAZNIH METALA**

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Mina M. Medić

**MULTIFUNCTIONAL NANOPARTICLES OF
MAGNESIUM-TITANATE DOPED WITH RARE
EARTH AND TRANSITION METALS IONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori:

Dr Đorđe Janačković, red. prof

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Miroslav D. Dramićanin, red. prof

Univerzitet u Beogradu, Fizički fakultet

Naučni savetnik, Institut za nuklearne nauke Vinča

Članovi komisije:

Dr Rada Petrović, red. prof

Univerzitet u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vesna Đorđević, naučni saradnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: _____, Beograd

Doktorska disertacija urađena je pod rukovodstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN „Vinča“ i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Đorđa Janačkovića redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najiskrenije se zahvaljujem profesoru Dramićaninu što mi je omogućio da se bavim ovom aktuelnom tematikom i za nesebičnu pomoć koju mi je pružio u izradi disertacije u svim njenim fazama. Njegova stručnost, znanje i bezrezervna podrška su umnogome doprineli kvalitetu ove teze.

Veliku zahvalnost dugujem i profesoru Janačkoviću koji je prihvatio da bude mentor ove teze, na ukazanom poverenju i veoma korisnim savetima.

Dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu dugujem veliku zahvalnost na saradnji, stručnoj pomoći i savetima pri izradi ove teze.

Dr Vesni Đorđević, naučnom saradniku INN „Vinča“, izražavam veliku zahvalnost na posvećenom vremenu, sugestijama, korekcijama i savetima tokom pisanja i konačnog formulisanja ove disertacije.

Iskrenu zahvalnost dugujem Dr Željki Andrić, višem naučnom saradniku INN „Vinča“, na ogromnoj pomoći i nesebičnoj podršci koju mi je pružala od samog početka rada u ovoj grupi. Svojim idejama, sugestijama i korisnim komentarima izuzetno mi je pomogla kako u eksperimentarnom radu tako i u tumačenju dobijenih rezultata.

Najlepše hvala svim kolegama i saradnicima iz laboratorije „Gama“ na podršci, pomoći i strpljenju tokom izrade ove disertacije i kolegama koji su na bilo koji način pomogli u izradi ove disertacije.

Na kraju želela bih da se zahvalim svojoj porodici i prijateljima na razumevanju i nesebičnoj podršci.

REZIME

Multifunkcionalne nanočestice magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i prelaznih metala

Multifunkcionalni materijali se dizajniraju na taj način da mogu da ispune ciljane funkcije, prilagode se specifikacijama proizvoda i multifunkcionalnim primenama. Multifunkcionalni nanomaterijali koriste sprege između više svojih svojstava kako bi obavljali kompleksne funkcije. U ovoj doktorskoj disertaciji sintetisane su nanočestice magnezijum-ortotitanata, kao i nanočestice magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i jonima prelaznih metala sa multifunkcionalnim svojstvima. Navedeni prahovi predstavljaju odličan izbor za brojne primene. Korišćena je Pećini metoda sinteze koja se pokazala kao efikasna metoda za dobijanje nanočestica magnezijum-ortotitanata sa tačno određenom strukturom i morfologijom, svojstvima koji su od presudnog značaja za unapređenje funkcionalnih karakteristika ovih prahova. U ovoj doktorskoj disertaciji istražena su strukturna, morfološka, luminescentna i fotokatalitička svojstva ovih nanomaterijala.

U okviru ove doktorske disertacije korišćena je metoda Pećinijevog polimerizovanog kompleksnog rastvora za pripremu nanočestica Mg_2TiO_4 , nedopiranog i dopiranog jonima retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+}). Ispitivan je uticaj procesnih parametara na strukturu i svojstva navedenih prahova, a u cilju optimizacije sinteze uzorci su žareni u temperaturnom opsegu od 400 – 650°C. Rendgeno-strukturnom analizom utvrđena je kubna struktura inverznog spinela i veličina kristalita od svega nekoliko nanometara. Morfološke karakteristike sintetisanih uzoraka ispitivane su transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Utvrđeno je da su nanočestice aglomerisane i imaju nepravilan zaobljen oblik. Optička svojstva ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom i snimljeni su emisijski spektri svih sintetisanih uzoraka. Potvrđeno je da intenzitet emisije kod uzoraka dopiranih jonima retkih zemalja raste sa povećanjem temperature žarenja. Kod uzoraka magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja uočeni su svi karakteristični $f \leftrightarrow f$ prelazi, koji potiču od aktivnih centara Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$) i Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$). Proračunati su i analizirani Judd-Ofelt-ovi parametri za uzorak $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ koji karakterišu lokalnu strukturu i veze u okolini jona retke zemlje. Takođe je potvrđeno da najbolja luminescentna svojstva pokazuju nanočestice pripremljene na 600°C/1h.

Takođe, metodom Pećinijevog polimerizovanog kompleksa na temperaturi od 600°C/1h sintetisan je $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$ i dobijene su čestice veličine od oko 10 nm. Izvršene su strukturne, morfološke, spektroskopske analize, kao i analiza kristalnog polja ovog materijala. Uočeni su karakteristični $d \leftrightarrow d$ ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ elektronski prelazi kod uzorka dopiranog jonima prelaznog metala (Mn^{4+}) koji su odgovorni za intenzivnu crvenu emisiju čestica. Primenom modela razmene naelektrisanja dobijene su vrednosti parametara kristalnog polja Mn^{4+} u trigonalnom kristalnom polju Mg_2TiO_4 . Jasno se može uočiti slaganje između proračunatih vrednosti energetske nivoa i eksperimentalnih vrednosti eksitacionog i emisionog spektra.

Ispitivana su fotokatalitička svojstva čistog Mg_2TiO_4 i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 primenom bidentatnih benzenovih derivata, 5-amino salicilne kiseline i katehola. Na taj način formiran je kompleks prenosa naelektrisanja usled čega dolazi do pomeranja apsorpcije prema vidljivom spektralnom regionu. Fenomenom fizičke adsorpcije gasova na spoljnu i unutrašnju površinu nanopraha magnezijum-ortotitanata pomoću BET metode utvrđena je specifična površina i mezoporoznost ovog praha. Degradacija organske boje (kristal ljubičasta) korišćena je u cilju ispitivanja fotokatalitičkih svojstava čistog i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha pod osvetljenjem u različitim spektralnim regionima. Ekscitacijom pomoću UV svetlosti indukovana su po prvi put fotokatalitička svojstva ovih prahova. Takođe, ekscitacijom pomoću vidljive svetlosti ukazalo je na to da površinski modifikovani nanoprah magnezijum-ortotitanata ima bolje fotokatalitičke performanse zbog sniženja energije zabranjene zone nego što je to u slučaju kod čistog magnezijum-ortotitanata. Dobijeni eksperimentalni rezultati upoređeni su sa najviše proučavanim fotokatalitičkim materijalom TiO_2 (komercijalno Degussa P25).

Ključne reči: luminescentni materijali, magnezijum-ortotitanat, joni retkih zemalja, joni prelaznih metala, fotokatalitički materijali

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 620.3:546.46:546.824:546.650

ABSTRACT

Multifunctional nanoparticles of magnesium-orthotitanate doped with rare earth and transition metals ions

Multifunctional materials are designed in order to fulfill the causes of achieving aimed functions, adjusting to the specifications of products and being multifunctionally applied. Multifunctional materials use the relations among various characteristics of their own in order to complete complex functions. In this thesis nanoparticles of the magnesium-orthotitanate are synthesized, as well as nanoparticles of magnesium-orthotitanate doped with rare earth and transition metals ions with multifunctional properties. These materials represent an excellent choice for numerous applications. The Pechini method of synthesis was used which proved itself as an efficient method for emanating nanoparticles of the magnesium-orthotitanate with the precisely fixed structure and morphology, which are characteristics essential for improving of functional characteristics of these powders. Moreover, in this thesis, structural, morphological, luminescent and photocatalytic characteristics of synthesized materials were researched.

Within this doctoral thesis, for the preparation of nanoparticles of Mg_2TiO_4 , undoped and doped with the ions of rare earth (Eu^{3+} i Sm^{3+}), was used the Pechini's polymerizable complex solution method. There was investigated the effect of the processual parameters on structure and characteristics of the mentioned powders, and, in order to optimize the synthesis, the samples had been fired at a temperature range of 400 – 650°C. The application of the X-ray structural analysis identified the cubic structure of the inverse spinel and the crystallite size of only a few nanometers. Morphological characteristics of the synthesized samples were investigated via transmission electronic microscopy (TEM) and scanning electronic microscopy (SEM). As a result, it was established that nanoparticles are agglomerated and have an irregular orbicular shape. Optical characteristics were investigated by photoluminescence spectroscopy and there were recorded emission spectra of all synthesized samples. It was confirmed that the emission intensity of the samples doped by rare earth ions grows with the increase of the heating temperature. As far as samples of the magnesium-orthotitanate doped with the rare earth ions showed all characteristic peaks arising from $f \leftrightarrow f$ transitions, emanating from the active centers of Eu^{3+} ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$) and Sm^{3+} ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$) ions. Moreover, there have been calculated and

analysed Judd–Ofelt’s parameters for the sample of $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ which mark the local structure and relations within the environment of rare earth ions. In addition to this, it was confirmed that nanoparticles prepared at 600°C per hour show optimal luminescent characteristics.

The Pechini’s polymerizable complex method, there was also synthesized $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ at 600°C per hour and there were obtained particles of about 10 nm in size. There were performed structural, morphological and spectroscopic analyses, as well as the analysis of the crystal field. Moreover, there were observed characteristic $d \leftrightarrow d$ ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ electronic transitions on a sample doped with the transition metal ions (Mn^{4+}) which are responsible for the intensive red particle emission. The application of the charge-transfer model yielded the values of the parameters of the crystal field of Mn^{4+} ions within the trigonal crystal field of Mg_2TiO_4 . The matching between calculated values of energy levels and the experimental values of excitation and emission spectra can be noted.

Photocatalytic properties of pure Mg_2TiO_4 and surface modified Mg_2TiO_4 via application of bidentate benzene derivatives, a 5-amino salicylic acid and catechol, were researched. In this way there was formed the charge transfer complex, during which occurs the moving of the absorption towards the visible spectral area. By the application of the phenomenon of the physical adsorption of gases on the external and internal surface of the nanopowder of magnesium- orthotitanate via BET method there was established specific surface and mesoporosity of this powder. The degradation of the organic colour (crystal violet) was used in order to examine photocatalytic properties of the surface modified Mg_2TiO_4 nanopowder under the luminance in different spectral areas. Using the excitation, via UV luminance there were, for the first time, induced photocatalytic properties of this powder. Moreover, the excitation via the visible light pointed out that the surface modified nanopowder of magnesium-orthotitanate has better photocatalytic performances due to the lowering energy within the forbidden area compared with the pure magnesium-orthotitanate. The obtained experimental results were compared with the most frequently examined photocatalytic material TiO_2 (commercially called Degussa P25).

Keywords: luminescent materials, magnesium-orthotitanate, rare earth ions, transition metal ions, photocatalytic materials

Scientific field: Technical engineering

Major in: Materials engineering

UDC number: 620.3:546.46:546.824:546.650

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Luminescentni materijali, značaj i primena	1
1.2. Fosfori: definicija, značaj i primena	4
1.3. Fotokatalitički materijali: definicija, značaj i primena	5
1.4. Titanati	7
1.5. Aktuelnost teme	10
1.6. Motivacija i doprinos	11
2. TEORIJSKI DEO.....	12
2.1. Magnezijum-ortotitanat Mg_2TiO_4 : struktura, elektronska konfiguracija, energetski procep	12
2.2. Sinteze Mg_2TiO_4	13
2.3. Fotoluminescencija	16
2.3.1. Fotoluminescentni centri.....	17
2.4. Fotoluminescenca neorganskih materijala dopiranih jonima prelaznih metala i jonima retkih zemalja.....	26
2.4.1. Aktivator iz grupe sa $d \leftrightarrow d$ prelazima (Mn^{4+})	31
2.4.2. Aktivatori iz grupe sa $f \leftrightarrow f$ prelazima (Eu^{3+} i Sm^{3+}).....	37
2.5. Judd-Ofelt-ova teorija	43
2.6. Mehanizam fotokatalize i površinska modifikacija nanočestica	46
3. EKSPERIMENTALNI DEO	55
3.1. Materijali i hemikalije korišćeni u radu	55
3.2. Sinteza, dopiranje i površinska modifikacija prahova magnezijum-ortotitanata.....	55
3.2.1. Opis procedure za sintezu čistog i dopiranog magnezijum-ortotitanata	55
3.2.2. Opis procedure za modifikaciju površine čistog magnezijum-ortotitanata	58
3.3. Metode korišćene za karakterizaciju materijala.....	59
3.3.1. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza (TG/DTA)	60
3.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)	60
3.3.3. Rendgeno-strukturna analiza (XRD)	61
3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)	62
3.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)	64
3.3.6. Fotoluminescentna spektroskopija (PL)	65
3.3.7. Model razmene naelektrisanja (ECM-Exchange-charge model)	66
3.3.8. Difuzno-refleksiona spektroskopija	69

3.3.9. Određivanje specifične površine nanočestica (BET).....	70
3.3.10. Praćenje efikasnosti degradacije organskih boja pomoću čistog magnezijum-ortotitanata	71
4. Rezultati i diskusija.....	73
4.1. Termalna analiza (TG-DTA)	73
4.2. Infracrvena spektroskopija sa Furierovom transformacijom (FTIR).....	74
4.3. Mg ₂ TiO ₄ dopiran jonima retkih zemalja.....	76
4.3.1. Rezultati rendgenske difrakcije i morfološka analiza.....	76
4.3.2. Fotoluminescentna svojstva nanoprahova Mg ₂ TiO ₄ dopiranog Eu ³⁺ i Sm ³⁺	81
4.4. Judd-Ofelt (JO) proračun i rezultati	86
4.5. Mg ₂ TiO ₄ dopiran jonima mangana	92
4.5.1. Rezultati rendgenske difrakcije i morfološka analiza.....	92
4.5.2. Rezultati proračuna kristalnog polja i svojstva emisije nanočestica Mg ₂ TiO ₄ :Mn ⁴⁺ .	96
4.6. Fotokatalitička svojstva i površinska modifikacija magnezijum-ortotitanata	100
4.6.1. Analiza i određivanje specifične površine nanočestica (BET) magnezijum-ortotitanata	100
4.6.2. Optičke karakteristike površinski modifikovanog Mg ₂ TiO ₄ praha primenom 5-amino salicilne kiseline i katehola	101
4.6.3. Fotokatalitičke performance čistog i površinski modifikovanog Mg ₂ TiO ₄	103
5. ZAKLJUČAK	107
LITERATURA	110
PRILOG	

1. UVOD

Razvojem i napretkom tehnologije i tehnologije obrade materijala došlo je do potrebe da se materijali unapređuju kako bi ispunili sve ambiciozne zahteve proizvoda. Materijali se dizajniraju na takav način da mogu da ispune željene funkcije, prilagode se specifikacijama proizvoda i multifunkcionalnim primenama. Iz tog razloga radi se na prilagođavanju materijala, od njegove strukture do finalne obrade, dizajniraju se novi materijali i prevazilaze se ograničenja trenutno dostupnih materijala u cilju ispunjavanja zahteva performansi proizvoda i mnogobrojnih primena [1, 2]. Novi trend je istraživanje nanomaterijala sa ciljem da se performanse poboljšaju i do nekoliko puta, kao i da se funkcije već poznatih materijala zamene novim i efikasnijim materijalima. Sinteza i obrada nanomaterijala i nanostruktura su od suštinske važnosti za nanotehnologije. Moguće su i studije o novim fizičkim svojstvima i primenama ukoliko su sintetisani nanostrukturni materijali željenih dimenzija, morfologije, kristalne strukture, mikrostrukture i hemijskog sastava [3, 4].

U ovoj doktorskoj disertaciji su razmatrane multifunkcionalne nanočestice čvrstog praškastog materijala, magnezijum-ortotitanata (Mg_2TiO_4), čijom modifikacijom su utvrđena poboljšana luminescentna i fotokatalitička svojstva. Ovaj materijal predstavlja odličan izbor za brojne potencijalne primene. Mg_2TiO_4 se pokazao kao odlična matrica za dopiranje jonima retkih zemalja i jonima prelaznih metala. Do sada su po prvi put ispitana i pokazana fotokatalitička svojstva ovog materijala kao i uticaj njegove površinske modifikacije na fotokatalitička svojstva. Zbog toga je metoda sinteze za dobijanje nanočestica prahova magnezijum-ortotitanata sa tačno određenom strukturom i morfologijom od presudnog značaja za unapređenje funkcionalnih karakteristika ovih materijala. Podjednako je važno i razumevanje veze između strukture i svojstava ovog multifunkcionalnog materijala koje su analizirane različitim metodama.

1.1. Luminescentni materijali, značaj i primena

Luminescentni materijali imaju svojstvo da apsorbuju i konvertuju neki tip energije u elektromagnetno zračenje, najčešće u vidljivoj oblasti, mada se može javiti i u ultraljubičastom ili infracrvenom spektralnom regionu. Postoji više vrsta luminescencije koja može da se

klasifikuje prema načinu pobuđivanja, odnosno vrsti energije pretvorene u energiju elektromagnetnog zračenja (Tabela 1.1. Podela luminescencije prema metodi pobuđivanja) [5, 6].

Tabela 1.1. Podela luminescencije prema metodi pobuđivanja

Luminescentna tehnika	Metod pobuđivanja	Karakteristike
Fotoluminescencija	Apsorpcija elektromagnetnog zračenja.	U zavisnosti od trajanja svetlosti može se podeliti na <i>fluorescentnu</i> luminescenciju (brza pojava) i <i>fosforescentnu</i> luminescenciju (pojava sa dužim trajanjem).
Katodoluminescencija	Katodni zraci (elektronski snop)	Nastaje kao posledica interakcije snopa elektrona sa tankim slojem fluorescentne supstance kojom su presvučeni ekrani katodnih cevi. Može se sresti kod televizora, monitora, neonskog svetla itd.
Hemoluminescencija i bioluminescencija	Hemijski proces i biohemijski proces	Nastaje direktnim pretvaranjem hemijske energije u svetlosnu energiju u hemijskim reakcijama. Nastaje u živim organizmima, npr. meduze, svici, itd.
Radioluminescencija	Jonizujuće zračenje (α , β , γ , X-zraci)	Nastaje kao posledica jonizujućeg zračenja.
Elektroluminescencija	Električno polje	Nastaje usled izlaganja materijala električnom polju.
Termoluminescencija	Grejanje nakon skladištenja prethodno navedenih energija (npr.	Nastaje pod dejstvom toplotne energije; toplota nije primaran izvor energije, već samo okidač za oslobađanje energije koja je prvobitno došla iz drugog izvora

	radioaktivno pobuđivanje)	
Triboluminescencija	Primenom mehaničkih sila (npr. mrvljenje)	Neki materijali svetle pri udaru ili kada se ogrebu.
Sonoluminescencija	Ultrazvuk	Nastaje usled delovanja ultrazvučnih talasa u tečnostima.

Oblasti primena materijala sa luminescentnim svojstvima je navedeno u sledećoj tabeli (Tabela 1.2. Oblasti primena materijala sa luminescentnim svojstvima) [5 – 8]:

Tabela 1.2. Oblasti primena materijala sa luminescentnim svojstvima

Područje primene	
Funkcija	Oblast primene
Optički izbeljivači	Boja, papir, odeća, deterdženti.
Zaštita od falsifikata	Novčanice, poštanske marke, kreditne kartice, sertifikati, karte (ulaznice), itd.
Zaštita proizvoda	Farmacija, plastika, itd.
Sigurnosni obeleživači i signalizacija	Osvetljenja za izlaze u slučaju opasnosti, saobraćajna signalizacija, itd.
Reklame, osvetljenje enterijera i eksterijera	Sijalice, logotipi, osvetljenje prostorija, zgrade, ulična osvetljenja, energetski efikasno osvetljenje, itd.
Konverzija visoko-energetskog zračenja ili čestica	Rendgenski snimci, kompjuterska tomografija, pozitronska emisiona tomografija, tehnologija litografije sa ekstremnim ultraljubičastim talasnim dužinama, LED diode, scintilatori, laseri, konvertori solarne energije, optički pojačavači, itd.
Kozmetika	Stomatološka keramika, lampe za solarijum, itd.
Markeri za analize	Detekcija nukleinskih kiselina i protein, itd.
Litografija	Fotokopir mašine.

Fotohemija i biologija	Prečišćavanje vode, oplemenjivanje i dezinfekcija prostorija, kontrola zagađenja vazduha, itd.
Medicina	Dijagnostika, fotodinamička terapija, medicinski uređaji, itd.

Prvi luminescentni materijali otkriveni su još u X veku u Kini i Japanu, dok su u Evropi poznati još od srednjeg veka, a pronađeni su u prirodi (prirodno dopirani kristali vilemita, šelita, kalcita). I danas se istražuju i razvijaju novi ekscitacioni izvori, emisije boje i tipovi luminescentnih materijala [5, 9 – 12]. Luminescentni materijali koji emituju svetlost u opsegu talasnih dužina vidljivih golim okom (380 – 750 nm) takođe su i najkomercijalniji.

1.2. Fosfori: definicija, značaj i primena

Fosfori su klasa luminescentnih materijala koji ispoljavaju fenomen fosforescencije (pojava svetlosti sa dužim trajanjem). Najčešće se sastoje od matričnog materijala i jona aktivatora (jona retkih zemalja – RE ili prelaznih metala). Aktivatori se namerno uvode kao “nečistoće” u malim količinama, i oni mogu zameniti jone matrice i formirati optičke centre koji pokazuju luminiscentna svojstva kada se pobude adekvatnim ekscitacionim izvorom. Mnoge primene luminescentnih materijala zahtevaju visoku čistoću i homogenost raspodele aktivatora, kao i čestice nanometarskih dimenzija. Fosfori mogu biti u vidu prahova, tankih filmova, koloida, itd [5, 8, 9, 12]. U ovoj tezi obrazložena je ideja sinteze sistema Mg_2TiO_4 kao pogodne matrice za dopiranje jonima retkih metala i jonima prelaznih metala, kao i potencijalne primene ovog materijala kao fosfora.

Uređaji koji se zasnivaju na svojstvu luminescentnih fosfora imaju široku primenu i odavno su postali deo svakodnevnog života. Primene fosfora mogu se klasifikovati na sledeći način, a u tabeli su navedene samo neke od funkcija i materijala (Tabela 1.3. Funkcije, oblasti primene i materijali fosfora) [12 – 24]:

Tabela 1.3. Funkcije, oblasti primene i materijali fosfora

Funkcija	Oblast primene	Materijali
Svetlosni izvori	laseri, LED diode, fluorescentne lampe	BaSiO ₄ :Eu ²⁺ Sr ₂ BaAlO ₄ F:Ce ³⁺ Sr ₂ SiO ₂ N ₂ :Eu ²⁺ Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ GaAlAs, AlInGaP, InGaN, AlN, ZnO, ZnSe Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl):Sb ³⁺ , Mn ²⁺
Displeji	katodne cevi, plazma displeji, površinsko emisioni displeji, TFT displeji	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ ; Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺ ZnS:Ag
Detektorski sistemi	ekrani za rendgensku tomografiju i pozitronsku emisionu tomografiju, scintilatori	CdWO ₄ (Y,Gd) ₂ O ₃ :Eu ³⁺ Gd ₂ O ₂ S:Pr ³⁺ Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺
Ostale, jednostavnije aplikacije	luminescentne boje sa dugom i trajnom fosforescencijom	ZnS, SrAl ₂ O ₄

1.3. Fotokatalitički materijali: definicija, značaj i primena

Razvoj čistih tehnologija i alternativnih izvora energije, poslednje četiri decenije, postao je imperativ prevashodno zbog kontinualnog povećavanja zagađujućih materija u životnoj sredini i nestašice izvora energije. Zagađujuće supstance mogu biti biološkog, organskog i neorganskog porekla. Fotokataliza je proces sa višestrukom primenom za uklanjanje zagađujućih supstanci i

produkata goriva iz okruženja. Manifestuje se kao promena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori. Efikasna i uspešna primena fotokatalize zahteva da zagađujuća supstanca, katalizator i izvor svetlosti međusobno budu u neposrednoj blizini ili kontaktu. U ovom procesu svetlost služi kao izvor enegrije koji aktivira katalizator. Oblasti primene procesa fotokatalize su višestruki i prikazani su na slici (Slika 1.1. Primene fotokatalizatora) [25, 26].



Slika 1.1. Primene fotokatalizatora

Samo neki primeri fotokatalitičkih materijala koji su ispitivani, dizajnirani i pogodni za vršenje raznih fotokatalitičkih funkcija su dati u sledećoj tabeli (Tabela 1.4. Fotokatalitički materijali, funkcije i oblasti primene) [27 – 41]:

Tabela 1.4. Fotokatalitički materijali, funkcije i oblasti primene

Fotokatalitički materijali	Funkcije i oblasti primene
TiO ₂ (modifikovan sa elementima N,C i S ili Pt i Pd), SrTiO ₃ , NiO, RuO ₂ , WO ₃ , CaBi ₂ O ₄ , AgNbO ₃ , AgAlO ₂ , BiNbO ₄ , Pb ₃ Nb ₄ O ₁₃ , Pb ₃ MgNb ₂ O ₉ , LiInO ₂ ,	- fotoliza vode za dobijanje vodoničnih goriva, - tretiranje foto-dekomponovanjem ili foto-oksidacijom opasnih otpadnih

NaSbO_3 , CaIn_2O_4 , $\text{Ca}_2\text{Sb}_2\text{O}_7$, Ta_2O_5 , Ag_2O , AgCrO_2 , Ag_2CrO_2 , CdS (modifikovan elementima Pt, Pd i S), $\text{AgInZn}_7\text{S}_9$, ZnIn_2S_4 , $\text{Na}_2\text{S-Na}_2\text{SO}_3$, $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$, Ta_3N_5 , C_3N_4 , TaON , LaTiON , itd	materija, - otklanjanje neprijatnih mirisa, - deluje antibakterijski, - deluje na razgradnju eksplozivnog otpada, tretiranje naftnih mrlji i uklanjanje azotovih oksida, NO_x konverzijom u azotnu kiselinu, - prečišćavanju otpadnih voda, - veštačke fotosinteze, - fotoelektrohemijska konverzija, itd.
---	--

Najperspektivnija tehnologija kojom se na jednostavan način može iskoristiti energija prirodne sunčeve svetlosti ili veštačke svetlosti je fotokataliza koja se vrši poluprovodničkim materijalima. Poluprovodnički materijali koji učestvuju u heterogenim fotokatalitičkim reakcijama su prilagodljivi, jeftini i tehnološki tretman mnogih zagađujućih supstanci ovom vrstom katalizatora je ekološki bezbedan. Ova tehnologija je sada komercijalizovana u mnogim oblastima.

U ovoj tezi su ispitivana fotokatalitička svojstva nanopraha čistog magnezijum-ortotitanata i magnezijum-ortotitanata čija je površina modifikovana primenom bidentatnih benzenovih derivata. Rezultati analiza rađenih pod istim eksperimentalnim uslovima su upoređeni sa već dobro poznatim fotokatalizatorom titan(IV)-oksidom o čemu će biti reči u poglavlju Rezultati i diskusija.

1.4. Titanati

Titanati su jedinjenja koja sadrže titan, kiseonik i mogu sadržati najmanje jedan dodatni metalni element. Neki od najčešćih titanata su titan(IV)-oksid, stroncijum-titanat, barijum-titanat, kalcijum-titanat i disprozijum-titanat čije su karakteristike date u tabeli (Tabela 1.5. Titanati, karakteristike i energija zabranjene zone) [27, 41 – 49].

Tabela 1.5. Titanati, karakteristike i energija zabranjene zone

Naziv	Karakteristike i primena	Eg [eV]
Titan(IV)-oksid (TiO ₂)	Stabilan, netoksičan, postojan u više kristalnih formi. Uspešno se može dopirati jonima retkih zemalja, inertan je na hemijsko okruženje. Upotreba se uglavnom zasniva na fotokatalitičkim procesima. Ima različite primene: u izradi baterija, filtera, talasovoda, anti-reflektivnih i visoko reflektivnih premaza, itd.	3,0 – 3,2
Stroncijum-titanat SrTiO ₃	Paraelektrični materijal sa perovskitnom strukturom. Koristi se kao alternativa dijamantu, u preciznoj optici, u izradi naprednih keramika, itd.	3,2
Barijum-titanat BaTiO ₃	Feroelektrični keramički materijal sa fotorefraktivnim i piezoelektričnim svojstavima. Koristi se u nelinearnoj optici.	3,2
Kalcijum-titanat CaTiO ₃	Koristi se u integraciji biomaterijala poput implanata kostiju i zamene kuka, kao izolator u keramičkim kondenzatorima, itd. Ima veliki značaj u tehnološkim primenama jer im se električna i optička svojstva mogu menjati.	3,87 – 3,98
Aluminijum-titanat Al ₂ TiO ₅	Ima različite primene u elektronici, prehrambenoj i farmaceutskoj industriji, poljoprivredi, itd. Koristi se za efikasno uklanjanje nečistoća iz naftnih goriva. Tipične veličine čestica su manje od 25 nm. Čestice mogu biti suspendovane u rastvoru koji se mogu koristiti kao premazi. Može biti u obliku raznih nanostruktura i koristi se u nanoelektronici i optici, dijagnostici, kao biomarkeri i biosenzori, polimer, tekstil i u proizvodnji solarnih ćelija. Ovaj nanokristal može imati veliku specifičnu površinu pa je pogodan i kao katalizator.	3,6

Bizmut(III)-titanat $\text{Bi}_2\text{O}_7\text{Ti}_2$	Ima razne primene u elektronici i optici. Koristi se za uklanjanje sumpornih jedinjenja iz naftnih goriva. Ima takođe veliku primenu u nanotehnologijama i fotokatalizi. Kada se nalazi u obliku nanočestica, veličine čestica su oko 100 nm.	2,95
Kobalt(III)-titanat Co_2TiO_4	Koristi se u proizvodnji solarnih ćelija, kao fotokatalizator za prečišćavanje vode i vazduha, za proizvodnju energetski efikasnih prozora, senzora za gas, fotoluminescentnih materijala, itd. Takođe se istražuje feromagnetni kobalt-titanijum oksid sistem kao materijal za dinamičku memoriju.	1,3
Magnezijum-titanat MgTiO_3	Koristi se u optičkim i mikrotalasnim uređajima. Ima odlična dielektrična svojstva, nizak temperaturni koeficijent rezonantne frekvencije za temperaturno stabilna kola, itd.	3,7
Cink-titanat ZnTiO_3	Odličan kandidat kao mikrotalasni rezonator, senzor za gas, u mikroelektronici, kao metal-vazдушna prepreka, katalizator visokih performansi i pigmentna boja.	2,88 – 2,91

Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) se koristi kao toplotni otpornik, dielektrik za mikrotalasnu tehnologiju, kondenzator za kompenzaciju temperature i superprovodni tanki film, supstrat za visoke temperature, vatrostalni materijal, antene, itd. U poslednjih nekoliko godina, magnezijum i materijali na bazi magnezijuma su privukli veliku pažnju kao strukturni materijal koji ima superiorna svojstva koja uključuju visoku otpornost, nisku gustinu, dobru elektromagnetnu zaštitu, sposobnost reciklaže i mogućnost za laku mehaničku obradu. Mg_2TiO_4 pokazuje interesantna termodinamička, dielektrična, električna, sintetska i strukturna svojstva, a prema literaturnim podacima energija zabranjene zone iznosi 3,5 – 3,7 eV, što ga svrstava u red poluprovodnika [50 – 59].

1.5. Aktuelnost teme

Dizajn materijala je izazovan poduhvat jer su materijali složeni i sveobuhvatni sistemi. Proces dizajna materijala ima više nivoa koji su uglavnom integrisani i u korelaciji, od fiziko-hemijskog ponašanja pa sve do finalnih podobnosti za ciljane primene. Nanotehnologija i nauka o nanomaterijalima predstavlja relativno novu naučnu oblast i veštine koje obuhvataju dizajn, proizvodnju i primenu nanostrukture ili nanomaterijala (materijala nanometarskih dimenzija) i bavi se osnovnim razumevanjem odnosa između svojstava i dimenzija materijala kao i njihove primene. Svojstva materijala koja zavise od veličine čestice u kombinaciji sa značajnim poboljšanjem u metodama karakterizacije ovih materijala poslednjih decenija stimulisali su razvoj i proučavanje nanomaterijala. Takođe, proučavaju se i načini primene tako da takvi materijali budu funkcionalni i tehnološki korisni.

Važan aspekt je takođe i minijaturizacija (umanjivanje) postojećih i novih instrumenata, senzora i mašina koji imaju veliki uticaj na svet u kome živimo. Multifunkcionalne nanočestice kombinuju različita svojstva u jednom stabilnom sistemu nanodimenzija. Funkcionalizacijom nanočestica može se kontrolisati dobijanje željenih svojstava u cilju specifične primene. Neke od poznatih primera primene su računari velikih snaga koji mogu računati algoritme, biosenzori koji nas upozoravaju o ranoj fazi pojave bolesti, u nekim slučajevima poželjno je da budu na molekularnom nivou tako da ako su u vidu lekova mogu automatski napadati obolele ćelije, nanoroboti mogu da otklone unutrašnja oštećenja i uklone hemijske toksine u ljudskim telima, elektronika nanoveličina koja stalno prati naše okruženje, itd. Kontrolisanje i korišćenje svojstava interakcije svetlosti i materije i njihovo razumevanje nam omogućava razvoj telekomunikacione tehnologije, ekrane (displeje), biotehnologiju, medicinsku dijagnostiku, iskorišćenje solarne energije, itd. Ovako izuzetno širok spektar potencijalnih primena novih materijala, od nanoelektronike i optike do nanobioloških sistema i nanomedicine, zahteva formiranje i doprinos multidisciplinarnih timova koji se bave fizikom, hemijom, naukom o materijalima, inženjeringom, molekularnom biologijom, farmacijom, itd.

1.6. Motivacija i doprinos

Budući pravac multidisciplinarnih istraživanja su sistemi multifunkcionlnih materijala koji uključuju naučna dostignuća u polju fizike i hemije, nauke o materijalima, elektrotehnička i biološka istraživnja, itd. Potencijalna primena fosfora i katalizatora se u poslednjih nekoliko godina detaljno ispituje zajedno sa razvojem nanotehnologija. Uređaji koji se zasnivaju na svojstvu luminescentnih fosfora imaju široku primenu i odavno su postali deo svakodnevnog života. Razvoj nauke i tehnologije u domenu fosfora doprinelo je i čitavom razvoju industrije i razmeni znanja (engl. “*knowe how*”) o optimizaciji procesa.

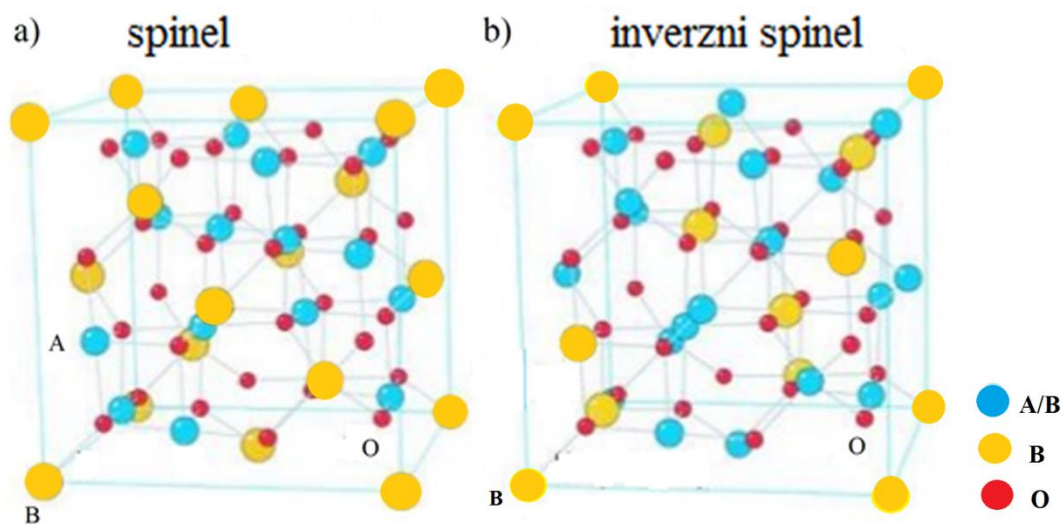
Najperspektivnija tehnologija kojom se na jednostavan način može iskoristiti energija prirodne sunčeve svetlosti ili veštačke svetlosti je fotokataliza koja se vrši poluprovodničkim materijalima. Fotokatalizatori koriste sunčevu i veštačku svetlost kako bi uklonili razne zagađujuće supstance uključujući organske materije, organske kiseline, pesticide, boje, sirovu naftu, mikrobe (uključujući i viruse) i organizme otporne na hlor, neorganske molekule poput oksida azota (NO_x), itd. U kombinaciji sa precipitacijom ili filtracijom, takođe mogu uklanjati metale.

Zadatak ove doktorske disertacije bio je da se istraži efikasan i ekonomičan način sinteze nanočestica magnezijum-ortotitanata (Mg_2TiO_4) kao pogodne matrice za dopiranje jonima retkih zemalja (Eu^{3+} , Sm^{3+}) i jonima prelaznih metala (Mn^{4+}), kako bi se ispitivala luminescentna svojstva ovih materijala. Takođe, važan aspekt ove disertacije jeste uspostavljanje korelacije između strukturnih, morfoloških i luminescentnih svojstava prahova magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i prelaznih metala. Rezultati ovih korelacija omogućavaju dobijanje prahova sa ciljanim i poboljšanim svojstvima. Po prvi put su ispitivana fotokatalitička svojstva sintetisanih nanočestica Mg_2TiO_4 . Takođe, radilo se na površinskoj modifikaciji čistog nanopraha magnezijum-ortotitanata primenom organskih molekula, primenom bidentatnih benzenovih derivata, kako bi se pospešili fotokatalitički procesi koji se odvijaju na površini nanočestica.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Magnezijum-ortotitanat Mg_2TiO_4 : struktura, elektronska konfiguracija, energetski procep

Spinel je naziv za grupu kristalnih sistema tipa normalnih spinela opšte formule AB_2O_4 ili inverznih spinela opšte formule B(AB)O_4 (gde je A – trovalentni ili četvorovalentni katjon, a B – divalentni katjon). Kod inverznih spinela jedna polovina katjona B je u tetraedarskim položajima, druga polovina je raspoređena zajedno sa katjonima A u oktaedarskim položajima [60, 61]. U okviru ove disertacije ispitan je magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) koji kristališe u strukturu inverznog spinela sa strukturnom formulom Mg[MgTi]O_4 u kojoj magnezijum zauzima tetraedarska i oktaedarska mesta dok titanijum zauzima samo oktaedarska mesta. Pripada kubnoj prostornoj grupi $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ (227). Na slici se može videti prostorni raspored jona i poređenje strukture inverznog spinela sa normalnom spinelnom strukturom. (Slika 2.1. Struktura: a) spinela, b) inverznog spinela).



Slika 2.1. Struktura: a) spinela, b) inverznog spinela

Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) kao keramički materijal veoma je perspektivan. Ovaj materijal ima male gubitke prilikom proizvodnje, jeftin je i ima široku primenu. Zbog svoje elektronske konfiguracije i radijusa jona, Mg_2TiO_4 veoma je pogodan za dopiranje. Kada se

dopira jonima retkih zemalja ili jonima prelaznih metala, ovaj materijal predstavlja odličan izbor za brojne primene, jer pokazuje luminescentna svojstva.

Energetski procep (engl. *band gap*) je oblast zabranjenih energetske nivoa koji se nalazi između zona dozvoljenih energetske nivoa, tj. između valentne i provodne zone. U odnosu na vrednost energije energetskog procepa (energije zabranjene zone), materijali se mogu svrstati u metale, poluprovodnike ili izolatore. Prema literaturnim podacima energija zabranjene zone Mg_2TiO_4 ima vrednost 3,5 – 3,7 eV, što ga svrstava u red poluprovodnika [62].

Kao poluprovodnički materijal Mg_2TiO_4 , u smislu potencijalne primene, od interesa su i potencijalna fotokatalitička svojstva jer se materijal aktivira apsorbujući svetlost (svetlost služi kao izvor energije) i katalizuje reakciju. Energija zabranjene zone navedenog materijala je relativno velika, ali bi njegova aktivacija vidljivom svetlošću mogla biti ostvarena površinskom modifikacijom.

Zbog svega navedenog, metoda sinteze za dobijanje nanočestica magnezijum-ortotitanata sa tačno određenom strukturom i morfologijom od presudnog je značaja za unapređenje funkcionalnih karakteristika ovog materijala.

2.2. Sinteze Mg_2TiO_4

U odnosu na željene karakteristike materijala i njihove moguće sinteze, dobijaju se materijali različitih svojstava. Zbog toga je veoma važno da se odabere adekvatna i efikasna metoda sinteze u odnosu na ciljane funkcije koje materijal treba da ima. Materijali magnezijum-ortotitanata do sada su sintetisani na visokim temperaturama kao prahovi sa velikim i neuniformnim česticama.

Nanostrukturni materijali su materijali čija je bar jedna dimenzija pripada nanometarskim veličinama. Uključuje nanočestice, nanošipke, nanoprovodnike i kompaktne materijale sagrađene od nanoblokova ili se sastoje od struktura nanovelicina. Da bi se istražila nova fizička svojstva, fenomeni i ostvarile nove mogućnosti primene nanostrukture i nanomaterijala, osnova je prvenstveno pronaći adekvatan način proizvodnje i procesuiranja.

Postoje dva principa pristupa sinteze nanomaterijala [3, 63 – 65]:

- „sa vrha naniže“ (engl. "*top-bottom*"): ideja ovog pristupa je da se nanočestice dobijaju procesima dispergovanja i agregacije, a prvenstveno je povezan sa fizičkim metodama dobijanja nanomaterijala, i
- „odozdo naviše“ (engl. "*bottom-up*"): ideja ovog pristupa je da se nanočestice izgrađuju polazeći od odvojenih atoma, a prvenstveno je povezan sa hemijskim metodama dobijanja nanomaterijala. Jedna ovakva metoda korišćena je u izradi ove teze.

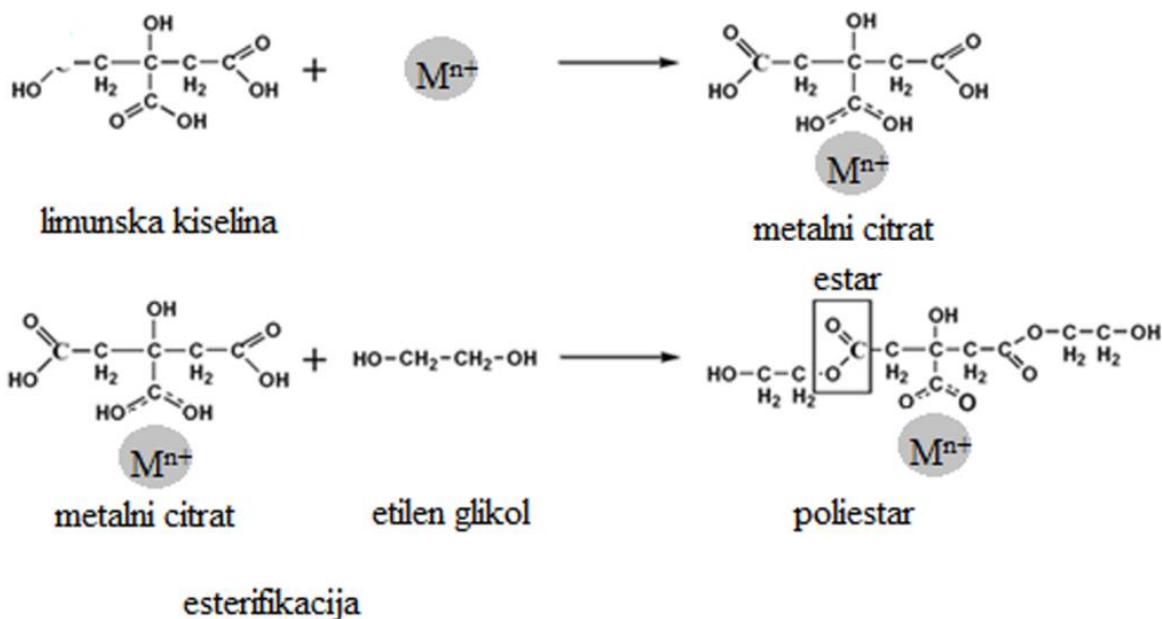
S obzirom na tematiku teze i da nema puno radova objavljenih na temu sinteze nanočestičnog magnezijum-ortotitanata, u nastavku će biti dat kratak pregled metoda i uslova koje su do sada korišćeni za sinteze ovog praha:

- mokrohemijske sinteze (sinteze koje se dešavaju na jonskom nivou uz pomoć sol-gela ili precipitacije, a napravljene strukture su stabilisane žarenjem u niskotemperaturskom opsegu od 500 – 700°C) [52 – 55];
- sinteze u čvrstoj fazi (sinteze u čvrstoj fazi koje mogu imati predaktivaciju procesom mlevenja, a napravljene strukture su stabilisane sinterovanjem u visokotemperaturskom opsegu od 900 – 1500°C) [56 – 59].

U ovoj tezi za sintezu čistog Mg_2TiO_4 kao i dopiranog ciljano je birana efikasna metoda sinteze kojom se dobijaju prahovi čije su čestice nano veličina, prevashodno zbog potencijalnih primena. Moguće primene ovog materijala kao luminescentnog izvora zahtevaju visoku čistoću i homogenost raspodele aktivatora, a materijal sintetisan kao nanoprah ima poboljšana strukturna, električna, magnetna i optička svojstva. Takođe, još jedan razlog za sintezu ovog nanopraha je moguća primena u fotokatalizi. Ukoliko su sintetisane čestice nano dimenzija povećava im se specifična površina, a samim tim veća je koncentracija aktivnih mesta, što dovodi do povećanja reaktivnosti.

Mokrohemijska metoda sinteze koja je odabrana u ovoj tezi, Pećini metoda, uticala je na fizičke karakteristike uzoraka, oblike i veličine nanočestica, odnosa površine i zapremine nanočestica,

kao i njihove funkcionalnosti. Ova metoda je do sada primenjena kao modifikovani sol-gel metod koji se koristi u sintezi homogenih multikomponentnih metal-oksidnih materijala [66]. Pećini metoda koja je korišćena za sintezu uzoraka u ovoj disertaciji uključuje kombinaciju procesa nastajanja metalnih helatnih kompleksa i polimerizacije. Zasniva se na razvoju kompleksa između zemnoalkalnog metala, prelaznih metala ili jona retkih zemalja, i helatnog agensa (agensi koji mogu da ostvare dve ili više koordinatne veze između višestruko vezanog liganda i jednog centralnog atoma). Da bi se proces izvršio koristi se R-hidroksikarboksilna kiselina, helatni agens, kao što je u ovom slučaju limunska kiselina, u cilju formiranja stabilnog metalnog kompleksa. Zatim, njihova poliestерifikacija sa polihidroksilnim alkoholom kao što je etilenglikol (EG) formira polimernu smolu. Polihidroksilni alkohol, u ovom slučaju etilenglikol (EG), dodaje se da stvori veze između helata čime se dobija reakciona smeša želatinske strukture. Imobilizacijom metalnih kompleksa u takvoj krutoj organskoj polimernoj mreži smanjuje segregaciju jona metala, obezbeđujući homogeni sastav. Na slici je prikazana opisana reakcija poliestерifikacije (Slika 2.2. Reakcija poliestерifikacije Pećini metode). Zagrevanjem reakcione smeše na temperaturu u opsegu 100°C – 150°C pokreće se proces poliestерifikacije koji vodi formiranju stabilnog gela.



Slika 2.2. Reakcija poliestерifikacije Pećini metode

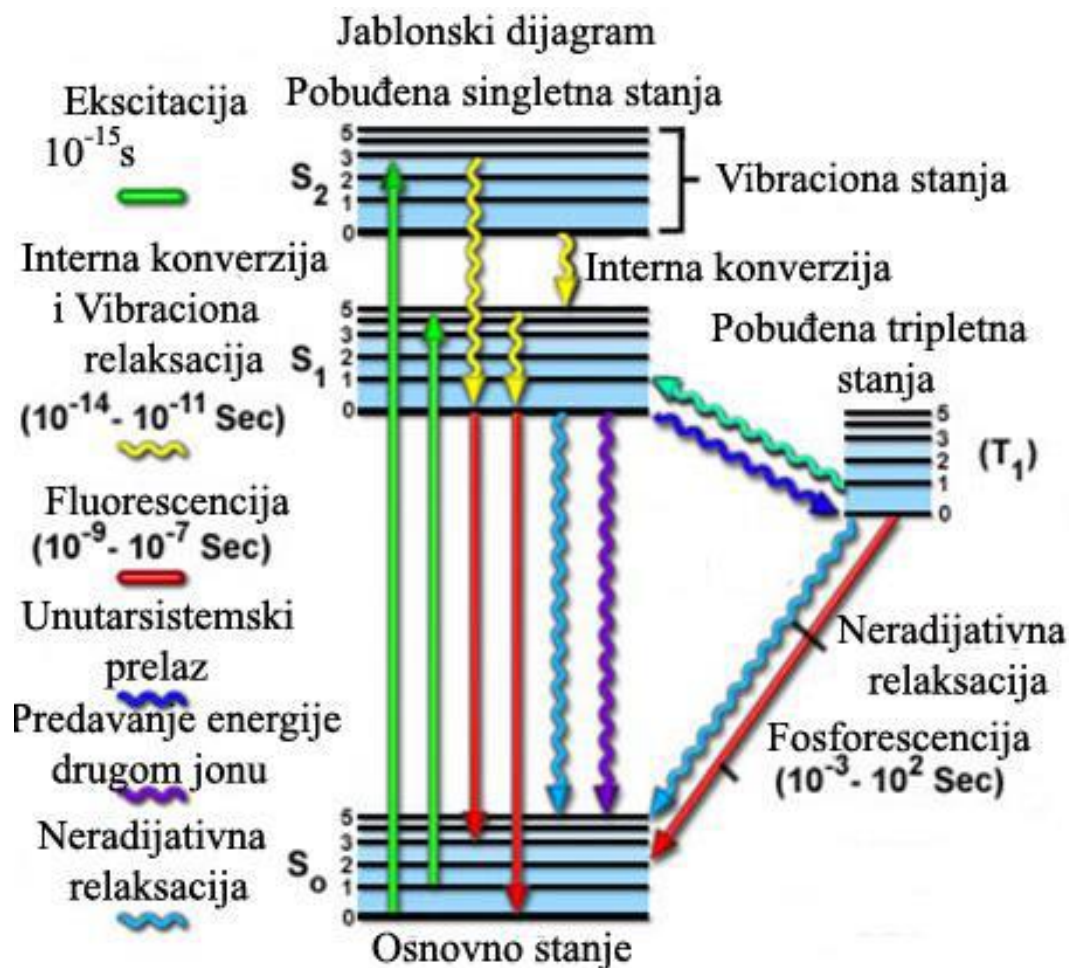
Gel se zatim zagreva do pirolize organskih vrsta čime se dobijaju aglomerisane submikronske oksidne čestice, koje se nakon toga žare na temperaturama od 450°C – 700°C, čime se dobija čista faza multikomponentnih metalnih oksida.

Uočeno je da je ovaj metod sinteze čistog i dopiranog magnezijum-ortotitanata veoma efikasan u odnosu na prethodne literaturne podatke u smislu dobijanja nanokristaliničnih prahova koji se efikasno mogu dopirati različitim jonima. Na ovaj način sintetisane su multifunkcionalne nanočestice od samo nekoliko nanometara željenih svojstava.

2.3. Fotoluminescencija

Veoma često u cilju karakterizacije i određivanja optičkih svojstava koristi se mehanizam fotoluminescencije. Mehanizam fotoluminescencije često se objašnjava pomoću dijagrama Jablonskog, koji je predložio poljski fizičar Aleksandar Jablonski (Slika 2.3. Jablonski dijagram) [67].

Apsorpcijom kvanta svetlosne energije joni prelaze u pobuđeno (ekscitovano) stanje. Uopšteno, elektron apsorbuje kvant određene energije i potom se prebaci u više elektronsko stanje gde se veoma kratko zadrži. Nakon određenih neradijativnih procesa, elektron se sa osnovnog pobuđenog nivoa vraća u osnovno stanje radijativnim procesom – fluorescencijom. Fluorescencija je brzi prelaz (sa S_1 nivoa, a efekat gašenja luminescence ima vrednosti od 10^{-8} do 10^{-6} s). Fosforescencija je proces vraćanja elektrona u osnovno stanje sa pobuđenog S_1 preko T_1 nivoa, a efekta gašenja luminescencije ovakvog prelaza ima vrednosti u opsegu od 10^{-3} s do nekoliko minuta, pa i duže, tako da ne prestaje po uklanjanju izvora zračenja.



Slika 2.3. Jablonski dijagram

2.3.1. Fotoluminescentni centri

Kada čvrst materijal apsorbira energiju koja se najčešće emituje u obliku svetlosti dešava se proces fotoluminescence koji se može klasifikovati prema mehanizmima elektronskih prelaza do kojih tada dolazi. Klasifikacija se može izvršiti podelom u dve grupe, i to na [5]:

- unutrašnju fotoluminescenciju, i
- spoljašnju fotoluminescenciju.

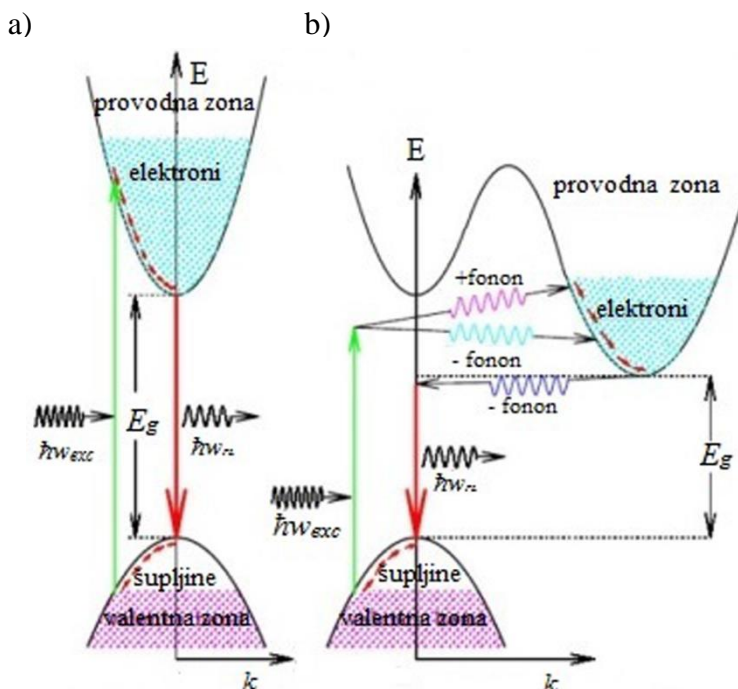
2.3.1.1. Unutrašnja luminescencija

Unutrašnja luminescencija je svojstvo koje se odnosi na stanje kada luminescencija potiče od elektronskih prelaza unutar samog materijala (matrice). Može biti grupisana u tri kategorije:

a) Međuzonska fotoluminescencija

Ova vrsta luminescencije nastaje usled rekombinacije elektrona iz provodne zone sa šupljinama u valentnu zonu, usled čega dolazi do međuzonskih prelaza, što se može posmatrati u veoma čistim materijalima na relativno visokim temperaturama, dok na nižim temperaturama prelazi u ekscitonsku luminescenciju.

Shematski prikaz zona i energetske zabranjenih prelaza u fotoluminescentnom procesu ukazuje na dva tipa prelaza između zona: direktan i indirektan (Slika 2.4. a) Direktan međuzonski prelaz b) indirektan međuzonski prelaz). Na E - k dijagramu za direktan prelaz E je kinetička energija elektrona ili šupljine, a k talasni broj (vektor momenta) elektrona ili šupljine ($E = k^2 \hbar^2 / 2m^*$, gde je $\hbar \equiv h / 2\pi$, h Plankova konstanta, m^* efektivna masa elektrona ili šupljine).



Slika 2.4. a) Direktan međuzonski prelaz b) indirektan međuzonski prelaz

Osenčen deo u dnu provodne zone i neosenčen deo na vrhu valentine zone, respektivno, predstavljaju elektrone i šupljine stvorene apsorpcijom fotona čija je energija $\hbar\omega_{exc} > E_g$. U direktnom prelazu, minimum provodne zone i maksimum valentine zone se javljaju na istim vrednostima talasnih brojeva k . Proces apsorpcije i emisije fotona (rekombinacija elektron-šupljina) može sačuvati moment bez pomoći fonona, dok moment apsorbovanog i emitovanog fotona je zanemarljiv u odnosu na moment elektrona. Zato je na slici 2.4.a), proces apsorpcije i emisije fotona predstavljen vertikalnim strelicama na $E-k$ dijagramu. U indirektnom prelazu, minimum provodne zone i maksimum valentine zone javljaju se na različitim vrednostima talasnih brojeva k . Kao rezultat toga, u cilju očuvanja momenta, proces apsorpcije fotona mora uključiti i apsorpciju (uvećanu za tu vrednost, označenu sa znakom “+”) ili emisiju (umanjenu za tu vrednost, označenu sa znakom “-“) fonona, dok fotoluminescentni proces zahteva emisiju fonona. Energija fonona ($\sim 0,01$ eV) je mnogo niža od fotoluminescentnog fotona, ali ima relativno visoku vrednost momenta. Energija fotona ima vrednost energije zabranjene zone E_g uvećanu ili umanjenu za energiju fonona. Verovatnoća direktnog prelaza je tri do četiri puta veća od indirektnog prelaza. Tipičan primer direktnih prelaza imaju elementi iz IIIb-Vb grupa, tj. materijali kao što su: GaAs, GaSb, AlAs i GaP, a indirektnih prelaza to su Si i Ge. Tipična primena ovakvog mehanizma emitovanja fotona je emisija svetlosti LE dioda (engl. *light-emitting diodes*) i poluprovodnički laseri.

b) Ekscitonska fotoluminescencija

Eksciton je veza para elektron-šupljina gde je pobuđeni elektron povezan Kulonovim interakcijama sa šupljinom. Eksciton može slobodno da se kreće kroz kristalnu rešetku prenoseći energiju, pa se rekombinacijom elektrona i šupljine emituje svetlost. U zavisnosti od stepena (veličine, obima) talasne funkcije, postoje dve vrste ekscitonskih modela: Wannier-ov i Frenkel-ov model.

Kod Wannier-og ekscitona, talasna funkcija elektrona i šupljine je mnogo veća od konstante kristalne rešetke. Sastoji se od elektrona u provodnoj zoni i šupljina u valentnoj zoni koji su povezani Kulonovim interakcijama i ponaša se analogno modelu atoma vodonika. Energija ekscitona je (1, 2):

$$E_{ex} = E_g - G_{ex} \quad (1)$$

$$E_{ex} = E_g - \frac{\mu e^4}{8\varepsilon^2 h^2} \frac{1}{n^2} \quad (2)$$

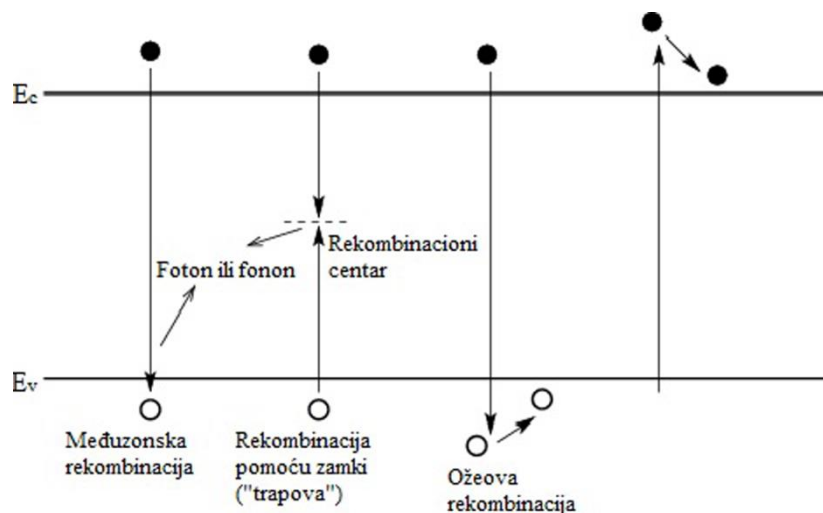
gde je E_{ex} – energija veze ekscitona, e – naelektrisanje, h – Plankova konstanta, ε – dielektrična konstanta i μ – redukovana masa ekscitona.

Eksciton se kreće kroz kristal ne prenoseći naelektrisanje, a oblast koju obuhvata talasna funkcija elektrona i šupljine u Wannier-ovom ekscitonu mnogo je veća od konstante rešetke. Ovaj model se može primeniti pre svega na elemente IIIb – Vb i IIb – VIb grupama periodnog sistema neorganskih poluprovodnika.

Kod Frenkel-ovog ekscitona talasna funkcija je manja ili ista kao i konstanta kristalne rešetke. Frenkel-ov ekscitonski model objašnjava eksciton kao vezu elektrona iz provodne zone i šupljine iz valentine zone pri čemu je oblast koju obuhvata talasna funkcija elektrona i šupljine niža od konstante rešetke i ovaj model se može primeniti na organske molekulske kristale, antracen i tetracen, neorganske kompleksne soli vanadata (YVO_4), volframate (CaWO_4), cijanoplatinate ($\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i uranijumske soli ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$).

c) Rekombinaciona fotoluminescencija

Rekombinacijom elektrona iz valentine trake i šupljine iz provodne trake (engl. *outermost core band*) javlja se rekombinaciona luminescencija (*cross-luminescencija*), što je tipično za halogenide zemno-alkalnih metala. Ova pojava se javlja samo ako je razlika energije između vrha valentne trake i provodne trake manja od energije zabranjene zone $E_{c-v} < E_g$. Ukoliko bi vrednosti energije imale obrnute vrednosti ($E_{c-v} > E_g$), došlo bi do Auger-ovog procesa. Ova vrsta rekombinacije uključuje tri učesnika: elektron i šupljinu, koji se rekombinuju u međuzonskom prelazu, i rezultujuću energiju koju emituju drugom elektronu ili šupljini (Slika 2.5. Mehanizam rekombinacije).



Slika 2.5. Mehanizam rekombinacije

Auger-ov efekat predstavlja emisiju sekundarnog elektrona iz atomskog omotača prouzrokovanu emisijom elektrona iz stanja sa velikom vezivnom energijom. Elektron u atomu svojim prelaskom popunjava upražnjeno mesto u unutrašnjoj ljusci uzrokujući emisiju drugog elektrona. Kada se elektron ukloni, ostavljajući upražnjeno mesto, elektron iz višeg energetskog nivoa (sa većom vezivnom energijom) može doći na upražnjeno mesto, što dovodi do oslobađanja (viška) energije. Iako se ponekad ova energija oslobađa u vidu emitovanog fotona, ona takođe može biti i prenešena na drugi elektron koji je izbačen iz atoma. Ovaj sekundarni izbačeni elektron se naziva Auger-ov elektron. Na taj način je moguće dobiti rendgenske zrake ili gama zračenje. Nakon izbacivanja, kinetička energija Auger-ovog elektrona odgovara razlici između energije početne elektronske tranzicije i jonizacije energije elektronske ljuske iz koje je Auger-ov elektron izbačen. Ovi nivoi energije zavise od vrste atoma i hemijskog okruženja u kom se atom nalazi.

2.3.1.2. Spoljašnja fotoluminescencija

Spoljašnja fotoluminescencija odnosi se na luminescenciju prouzrokovanu elektronskim prelazima do kojih dolazi namernim unosom (inkorporiranjem) nečistoća (aktivatora) i defekata u strukturu materijala. Materijali koji na ovaj način pokazuju luminescentna svojstva nazivaju se

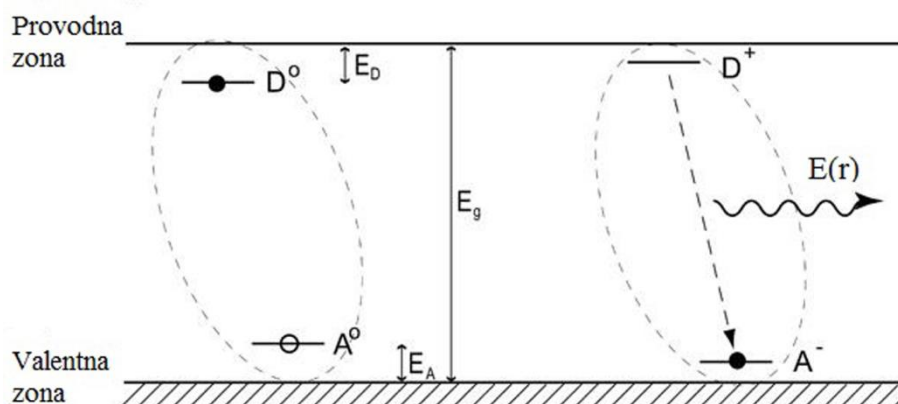
fosfori. Spoljašnju luminescenciju u jonskim kristalima i poluprovodnicima možemo klasifikovati u dve kategorije [18]:

a) Nelokalizovana fotoluminescencija

Kod nelokalizovane fotoluminescencije slobodni elektroni u provodnoj zoni i slobodne šupljine u valentnoj zoni domaćina kristalne rešetke takođe učestvuju u procesu luminescencije. U poluprovodnicima, najvažnije nečistoće (aktivatori) su donori i akceptori elektrona, što bitno utiče na svojstva poluprovodnika i oni se ponašaju kao luminescentni aktivatori. Ovde imamo dve vrste luminescentnih prelaza:

➤ **DAP (engl. *donor-acceptor pair*) fotoluminescencija**

Emisiona energija luminescencije para donor-akceptor zavisi od prostorne udaljenosti između donora i akceptora u paru. Početno stanje sa kog počinje emisija je kada se elektron nalazi na nivou donora, a šupljina na nivou akceptora (Slika 2.6. Shematski prikaz donor-akceptor fotoluminescencije).



Slika 2.6. Shematski prikaz donor-akceptor fotoluminescencije

Ako se za početno stanje energije uzme pozicija nivoa akceptora, energija ovog stanja E_i može se opisati jednačinom (3):

$$E_i = E_g - (E_d + E_a) \quad (3)$$

U konačnom stanju na donorskom nivou više nema elektrona tako da je efektivno naelektrisanje nivoa +1 dok je naelektrisanje akceptorskog nivoa -1, a donor i akceptor postaju jonizovani. Kao rezultat Kulonovih privlačnih interakcija između donora i akceptora, emitovaće se foton veće

energije nego što je razlika u energijama donora i akceptora. Energija konačnog stanja data je jednačinom (4):

$$E_f = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r} \quad (4)$$

gde je ϵ – dielektrična konstanta, a r – rastojanje para.

Wan der Waals-ove interakcije između neutralnog donor-akceptor para će smanjiti energiju emisije fotona za iznos (5):

$$E_{vaW} = \frac{6,5e^2}{\epsilon r} \left(\frac{a_D}{r}\right)^5 \quad (5)$$

gde je $a_D = \hbar/(2m_e E_D)^{1/2}$.

Energija emitovanog zračenja u funkciji od rastojanja para donor-akceptor se može predstaviti jednačinom (6):

$$E(r) = E_i - E_f = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r} - E_{vaW} \quad (6)$$

Iz jednačine sledi da kada je rastojanje između donora i akceptora malo energija emitovanog fotona je viša zbog jačih Kulonovih interakcija između para. Ukoliko je rastojanje dovoljno veliko tada će energija emitovanog fotona biti slična razlici energija između donora i akceptora. Obzirom da su navedena rastojanja diskretna i odgovaraju međuatomskim rastojanjima, fotoluminescentni spektri mogu za neke materijale pokazivati fine strukture na koje ukazuje razlika u energiji.

Uticaj rastojanja para donor-akceptor na energiju emitovanog zračenja se može objasniti na primeru poluprovodnika tipa GaP. Kada se u matricu uvode atomi Si i S (GaP:Si, S) uvedeni atomi zauzimaju mesto atoma P i postaju sastavni deo matrice, pri čemu Si ima ulogu akceptora, a atom S donora (tip I, izmena anjona matrice). U drugom slučaju kada se uvedu joni Zn i S (GaP:Zn, S), Zn ima ulogu akceptora i zauzima mesto Ga atoma, dok atom S ima ulogu akceptora i zauzima mesto P atoma (tip II, izmena anjona i katjona). U ova dva slučaja diskretne vrednosti r su različite pa se u skladu sa jednačinom očekuje različit spektar zbog razlike u energiji emisije [5, 68].

➤ **Fotoluminescencija usled izoelektronskih „zamki” (trapova)**

Ako se izoelektronskim elementom (element koji pripada istoj grupi periodnog sistema kao sastavni element i imaju istu valencu) zameni element matrice, slobodni elektron ili šupljina, on će biti privučena izoelektričnim elementom. Ovo se dešava zbog njihove razlike u elektronegativnosti. Ovakav izoelektronski element se zove izoelektronska “zamka”. Kada se elektron nađe u izoelektronskoj “zamci”, šupljina biva privučena na vrh “zamke” i usled Kulonovih sila koje deluju na kratkim rastojanjima dolazi do formiranja ekscitonske veze. Ovo stanje emituje svetlost koja je različita od svetlosti koju emituje donor-akceptor a koje su veze privučene Kulonovim silama na dužim rastojanjima. Talasne funkcije elektrona ili šupljine u izoelektronskim “zamkama” su lokalizovane što igra važnu ulogu kod poluprovodnika sa indirektnim prelazom [5, 69]. Tipični primeri su GaP:Cd,O; GaP:Zn,O; Zn-O, Cd-O, CdS:Te; ZnTe:O; CdTe:O, ZnSiP₂.

b) Lokalizovana spoljašnja fotoluminescencija

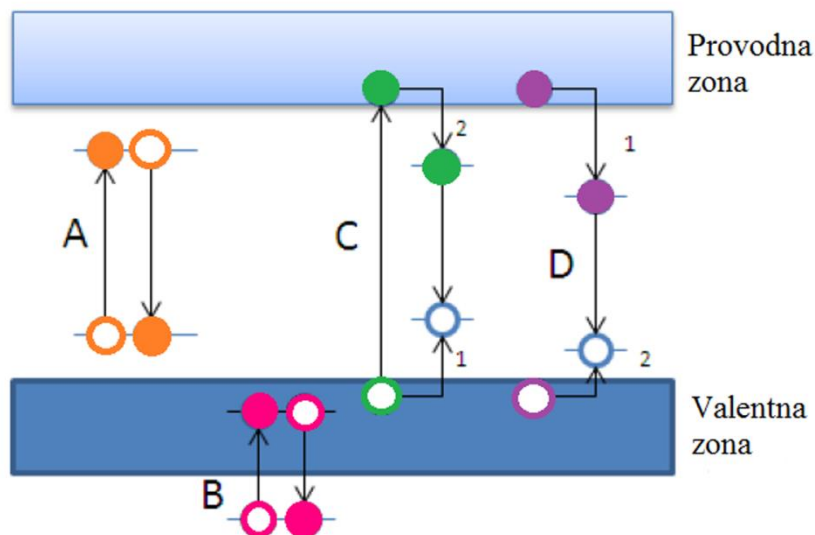
Različite vrste metalnih aktivatora (nečistoća) koji se namerno inkorporiraju (ugrađuju) u kristale i poluprovodnike često kreiraju lokalizovane luminescentne centre. Neke vrste defekata rešetke, takođe, mogu se ponašati kao lokalizovani luminescentni centri. Lokalizovani centari mogu se klasifikovati u zavisnosti od električno-dipolnih prelaza, do kojih dolazi kada energije nivoa nisu jednake. Kada se atom i joni inkorporiraju u kristale, zabranjeni karakter električno-dipolnog prelaza može se izmeniti perturbacijom kristalnog električnog polja, tako da zabranjeni prelazi postaju dozvoljeni do nekog stepena. Mnogi fosfori koji su važni sa stanovišta primene su sintetisani inkorporiranjem aktivatora koji imaju:

➤ dozvoljene elektronske prelaze:

- $s \leftrightarrow p$ prelaz – F centar (elektron je zarobljen u anjonskoj šupljini), Tl⁰,
- $s^2 \leftrightarrow sp$ prelaz – Tl⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Sb³⁺, Bi³⁺,
- $f \leftrightarrow d$ prelaz – Eu²⁺, Ce³⁺, i

➤ zabranjene elektronske prelaze:

- $d \leftrightarrow d$ prelaz – Ti³⁺, Cr³⁺, Cr⁴⁺, Mn²⁺, Mn⁴⁺, Fe²⁺, Fe³⁺,
- $f \leftrightarrow f$ prelaz – Pr³⁺, Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Er³⁺, Tm³⁺ (i drugi trovalentni joni retkih zemalja).



Slika 2.7. Energetski nivoi lokalizovanih centara i prelazi elektrona i šupljina

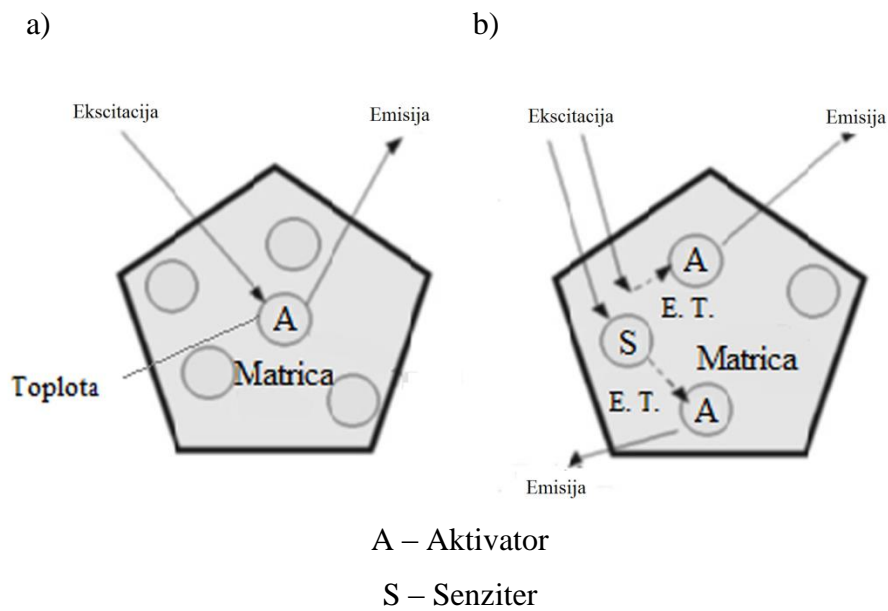
Na slici su prikazani energetski nivoi lokalizovanih centara i prelazi elektrona i šupljina (Slika 2.7. Energetski nivoi lokalizovanih centara i prelazi elektrona i šupljina). U slučaju A, u zabranjenoj zoni se nalaze osnovno i pobuđeno stanje lokalizovanog centra. U slučaju B, osnovno i pobuđeno stanje lokalizovanih centara se nalaze u valentnoj zoni ili ispod nje. Oba navedena slučaja imaju mnogo prelaznih (intermedijernih) stanja. U slučajevima C i D, u zabranjenoj zoni se nalaze lokalizovani centri i prilikom njihovog pobuđivanja dolazi do prelaza elektrona iz valentine u pobuđenu zonu. Tada u slučaju C, nastaje šupljina u valentnoj zoni zarobljena od strane centra, a potom je elektron zarobljen u provodnoj zoni nakon čega dolazi do emisije. U slučaju D, elektron je zarobljen u provodnoj zoni od strane centra, a potom je šupljina zarobljena u valentnoj zoni nakon čega dolazi do emisije. Takođe, lokalizovani centri mogu biti pobuđeni ekscitonom koji se kreće kroz kristal, dok u nekim slučajevima lokalizovani centri mogu biti pobuđeni neradijativnim transferom energije drugih lokalizovanih centara.

2.4. Fotoluminescenca neorganskih materijala dopiranih jonima prelaznih metala i jonima retkih zemalja

Pojava koja podrazumeva apsorpciju energije i naknadnu emisiju u vidu svetlosti klasifikovana je pod pojmom luminescencija. Fosfori su klasa luminescentnih materijala koji imaju svojstvo da apsorbuju i konvertuju neki tip energije u elektromagnetno zračenje, najčešće u vidljivoj oblasti, mada se može javiti i u ultraljubičastom ili infracrvenom spektralnom regionu. Ovi materijali su najčešće u obliku praha, filma, stakla ili keramike [6].

Fosfori materijali se sastoje od matričnog materijala i jona aktivatora (jona retkih zemalja – RE ili prelaznih metala). Aktivatori se namerno uvode kao “nečistoće” u malim količinama, koji zamenjuju jone matrice i formiraju optičke centre koji pokazuju luminescentna svojstva kada se pobude adekvatnim ekscitacionim izvorom. Joni nečistoća, koji se obično zovu dopantni joni, su optički aktivni centri. Izbor matrice, primesa i njihovih koncentracija je u skladu sa uslovima definisanim primenom materijala. Proces luminescencije fosfora može biti posmatran vezano za matricu i vezano za aktivator, a takođe mogu se posmatrati i interakcije matrice i aktivatora. Mnoge primene luminescentnih materijala zahtevaju visoku čistoću i homogenost raspodele aktivatora, kao i čestice nanometarskih dimenzija [70].

Postoje dva mehanizma luminescencije (Slika 2.8. Šematski prikaz a) Direktna ekscitacija aktivatora i b) Indirektna ekscitacija aktivatora praćena transferom energije preko senzitera ili matrice na aktivator). U slučaju direktne ekscitacije aktivatora rešetka matrice ne učestvuje u optičkom procesu, samo ima ulogu da “drži” jon aktivatora, dok aktivator apsorbuje energiju i emituje zračenje. U drugom slučaju dolazi do pobuđivanja rešetke matrice, a zatim dolazi do transfera energije ekscitacije na aktivator. Takođe, korelacija između apsorpcionog i ekscitacionog spektra pokazuju da energija pobude može biti apsorbovana od strane matrice ili od strane samog aktivatora [73].



E. T. – Transfer energije (engl. *Energy transfer*)

Slika 2.8. Šematski prikaz a) Direktne ekscitacija aktivatora i b) Indirektna ekscitacija aktivatora praćena transferom energije preko senzitera ili matrice na aktivator

Izbor matrice treba da bude u skladu sa zahtevima koje definišu oblast primene, energija ekscitacije, jačina apsorpcije, hemijsko okruženje, temperatura, itd. U tabeli su navedeni samo neki primeri matričnih materijala (Tabela 2.1. Vrste matrica i primeri matričnih materijala) [5, 6, 69 – 72]:

Tabela 2.1. Vrste matrica i primeri matričnih materijala

Vrsta matrice	Primeri matričnih materijala
oksidi	Y_2O_3 , $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , ZrO_2 , TiO_2 , LiGdO_2 , NaGdO_2 , LiYO_2
mešani oksidi	$(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$, $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$, ZnO-SiO_2
sulfidi	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$, ZnS
fluoridi	NaYF_4 , KMgF_3 , LiYbF_4 , YF_3 , NaLuF_4
silikati	Ln_2SiO_5 , $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
fosfati	KCaPO_4 , NaCaPO_4 , BaCaPO_4 , $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$
nitridi	CaAlSiN_3 , $\text{Sr}_2\text{Si}_5\text{N}_8$,

Izbor i koncentracija aktivatora zavise od matrice i polja primene materijala, kao što su rastvorljivost, pokretljivost, stabilnost oksidacionog stanja, mesto prenosa naelektrisanja, itd. Prema periodnom sistemu elemenata (Slika 2.9. Periodni sistem elemenata), aktivatori se mogu podeliti u dve grupe, prelazni metali (3 – 12 grupe periodnog sistema) i retke zemlje (koji se dalje mogu podeliti na lantanoide i aktinoide). U ovoj tezi kao aktivatori sa zabranjenim elektronskim prelazima u matricu inkorporirani su iz grupe prelaznih metala - Mn, a iz grupe retkih zemalja - Eu i Sm.

s - blok												p - blok					
H	He																
Li	Be																
Na	Mg																
K	Ca																
Rb	Sr																
Cs	Ba																
Fr	Ra																

jonima kristalne matrice i privlačenja jezgra kristalne matrice. Ako jone dopanta posmatramo kao centralne jone koji u kristalnoj strukturi zadržavaju svoju individualnost, a okolne jone (ligande) posmatramo kao negativno naelektrisanu tačkasta naelektrisanja raspoređena u prostoru koordinacionog poliedra koji ga okružuje, elektrostatičko polje koje oni pri tom stvaraju naziva se kristalno polje. Različite rešetke matrice imaju različit doprinos uticaja kristalnog polja na optička svojstva luminescentnih centara, kao što su razdvajanje (cepanje) određenih optičkih prelaza i uticaj cepanja polja simetrije. Teorija kristalnog polja je model koji se koristi za opisivanje cepanja valentnih orbitala centralnog jona usled dejstva elektrostatičkog polja nastalog uticajem okolnih jona. Usled dejstva ovog polja na dopantni jon, javlja se potencijal koji predstavlja perturbaciju energetskog stanja slobodnog jona.

Svi joni aktivatora lantanoida karakterisani su Xe jezgrom, nepopunjenom $4f$ orbitalom i drugim orbitalama koje štite $4f$ orbitalu od spoljašnjih uticaja kristalnog polja, što lantanoidima daje oštra i dobro definisana spektralna svojstva nalik slobodnim jonima. Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem $6s$ elektrona, ostavljajući optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjenih $5s$ i $5p$ ljuski. To znači da su one malog radijusa i delom zaštićene od spoljašnjeg uticaja atoma matrice. Joni prelaznih metala se formiraju kada se uklone elektroni iz spoljašnjih $4s$ orbitala neutralnih atoma. Na taj način se formiraju joni $3d$ konfiguracije, gde su $3d$ orbitale velikih radijusa i izložene uticaju okolnih atoma matrice. Kod aktivatora prelaznih metala, nepopunjena $3d$ orbitala nije zaštićena od uticaja kristalnog polja. Zato se može reći da optičke karakteristike jona prelaznih metala mnogo zavise od kristalne strukture matričnog materijala i optičke karakteristike se značajno razlikuju u odnosu na njihove slobodne jone. Prelazni metali su povezani sa kristalnom rešetkom i osetljivi su na vibraciona kretanja jona matrične rešetke. Energetski prelazi kod prelaznih metala su više vibraciono-elektronske prirode, dok su kod lantanoida više elektronske prirode.

Kristalno polje ima važnu ulogu na svojstva optičkog spektra kao i na Stark-ov efekat razdvajanja energetskih nivoa u jonima čvrstih materija. Zbog toga, navedeni uticaji na jonska stanja, prema selekcionim pravilima, čine ove prelaze mogućim. Suma svih navedenih uticaja može se posmatrati kao mreža električnog polja. Hamiltonian slobodnog jona obuhvata proračun

obima kristalnog polja koji utiče na razdvajanje energetske nivoa i koliko nivoa je obuhvaćeno datim kristalnim poljem (7):

$$H_F = -\frac{h^2}{2m} \sum_{i=1}^N \nabla_i^2 - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i<j}^N \frac{Ze^2}{r_{ij}} + \sum_{i=1}^N \varepsilon(r_i)(S_i \times I_i) \quad (7)$$

Prvi segment u izrazu (7) predstavlja sumu kinetičke energije svih elektrona $4f$ jona, druga suma predstavlja potencijalnu energiju svih elektrona u polju jezgara, treći segment je suma Kulonovih potencijala odbojnih interakcija između parova elektrona i poslednji segment je suma spin-orbitalnih interakcija.

Elektronske konfiguracije trovalentnih jona retkih zemalja date su u tabeli (Tabela 2.2. Elektronska konfiguracija jona retkih zemalja). Elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara normalnom ili Russel-Saunders-ovom modelu sprežanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprege). Oni se zbog malog radijusa $4f$ orbitala odlikuju izrazito jakim LS spregom. Orbitalni momenti pojedinih elektrona sabiraju se kao ukupni orbitalni moment atoma L , a na isti način i spinski momenti se sabiraju i daju ukupni spinski moment atoma S . U okviru modela LS sprege, spin-orbitalna interakcija dovodi do zavisnosti energije atoma od uzajamne orijentacije ukupnog orbitalnog i spinskog momenta, usled čega se pojavljuje skup podnivoa (multiplleta) čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja J – operatora ukupnog ugaonog momenta.

Tabela 2.2. Elektronska konfiguracija jona retkih zemalja

Atomski broj	Naziv elementa / Simbol	Elektronska konfiguracije neutralnog Ln	Broj $4f$ elektrona Ln
58	Cerijum, Ce	$1s^2 \dots 4f^1, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$	1
59	Praseodimijum, Pr	$1s^2 \dots 4f^3, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	2
60	Neodimijum, Nd	$1s^2 \dots 4f^4, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	3
61	Prometijum, Pm	$1s^2 \dots 4f^5, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	4
62	Samarijum, Sm	$1s^2 \dots 4f^6, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	5
63	Europijum, Eu	$1s^2 \dots 4f^7, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	6
64	Gadolijum, Gd	$1s^2 \dots 4f^7, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$	7
65	Terbijum, Tb	$1s^2 \dots 4f^9, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	8

66	Disprozijum, Dy	$1s^2 \dots 4f^{10}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	9
67	Holmium, Ho	$1s^2 \dots 4f^{11}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	10
68	Erbijum, Er	$1s^2 \dots 4f^{12}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	11
69	Tulijum, Tu	$1s^2 \dots 4f^{13}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	12
70	Iterbijum, Yb	$1s^2 \dots 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 6s^2$	13
71	Lutecijum, Lu	$1s^2 \dots 4f^{14}, 5s^2, 5p^6, 5d^1, 6s^2$	14

2.4.1. Aktivator iz grupe sa $d \leftrightarrow d$ prelazima (Mn^{4+})

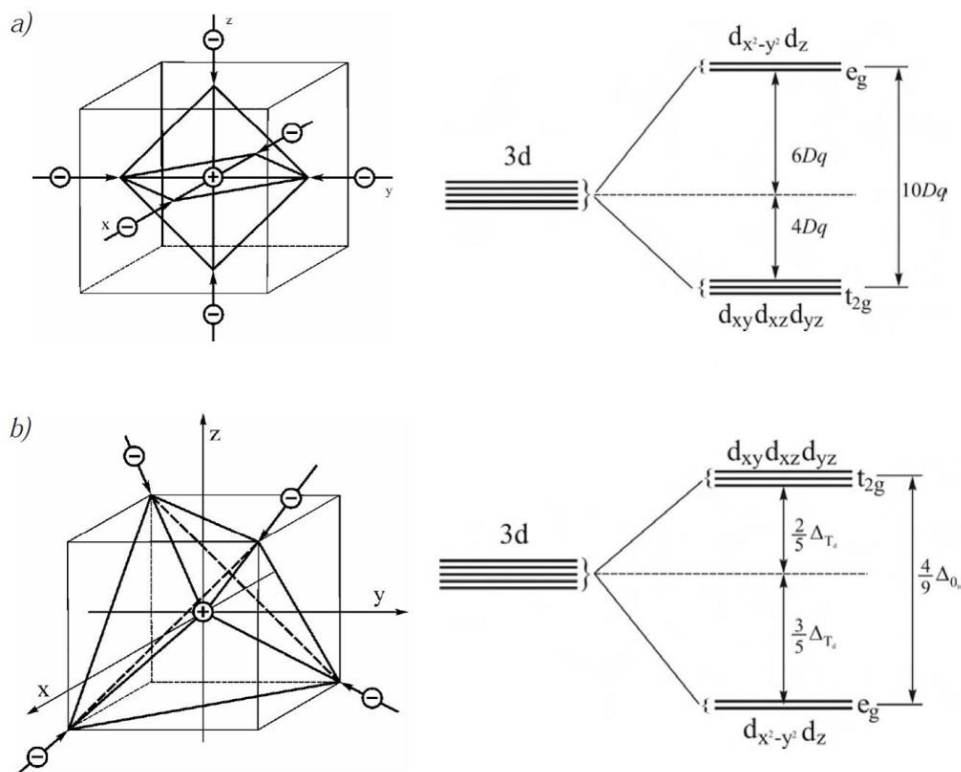
Prelazni metali koji imaju elektrone u spoljašnjoj $3d$ orbitali mogu biti inkorporirani u tečnim ili čvrstim materijalima. Na $3d$ orbitale veliki uticaj ima kristalno polje jer su ove orbitale relativno velikog radijusa i nalaze se na spoljašnjosti jona tako da nisu zaštićene, što za posledicu ima značajnu promenu u optičkim svojstvima u odnosu na njihove slobodne jone. U većini kristala, centralni katjon je okružen sa četiri ili šest liganada i mogu imati geometrijsku simetriju oktaedra (O_h) ili tetraedra (T_d), tako da se javlja elektrostatički uticaj liganada na centralni katjon. Ovo se bazira na činjenici da kristalna rešetka ima određenu simetriju koja može biti niža kada se prelazni jon (katjon sa svojim naelektrisanjem) inkorporira u kristal usled čega se javlja potencijal i dolazi do daljeg cepanja energetske nivoa. Kada je jon u slobodnom stanju d -orbitala je petostruko degenerisana. Ako je jon pod uticajem kristalnog polja kubne simetrije, orbitala će se razdvojiti na trostruko degenerisane $d\epsilon$ -orbitale i dvostruko degenerisane $d\gamma$ -orbitale. U slučaju oktaedarske simetrije, $d\epsilon$ ima nižu energiju, dok u slučaju tetraedarske simetrije $d\gamma$ je niže energije. Razlika u energiji razdvajanja $d\epsilon$ i $d\gamma$ nivoa je izražena parametrom koji pokazuje jačinu kristalnog polja $10Dq$, i aproksimiran je (8) [5]:

$$10Dq = \frac{5eqa^4}{3r^5} \quad (8)$$

gde je q – naelektrisanje liganada, a – poluprečnik d orbitale, r – udaljenost između jona metala i liganada.

Na slici je dat prikaz oktaedarskog i tetraedarskog polja, kao i način cepanja energetske nivoa jona prelaznog metala u tetraedarskom i oktaedarskom polju na dva: dublet (e_g), i triplet (t_{2g})

(Slika 2.10. Šematski prikaz a) oktaedarskog kristalnog polja i način razdvajanja $3d$ orbitale metalnog jona i b) tetraedarskog kristalnog polja i način razdvajanja $3d$ orbitale metalnog jona).



Slika 2.10. Šematski prikaz a) oktaedarskog kristalnog polja i način razdvajanja $3d$ orbitale metalnog jona i b) tetraedarskog kristalnog polja i način razdvajanja $3d$ orbitale metalnog jona

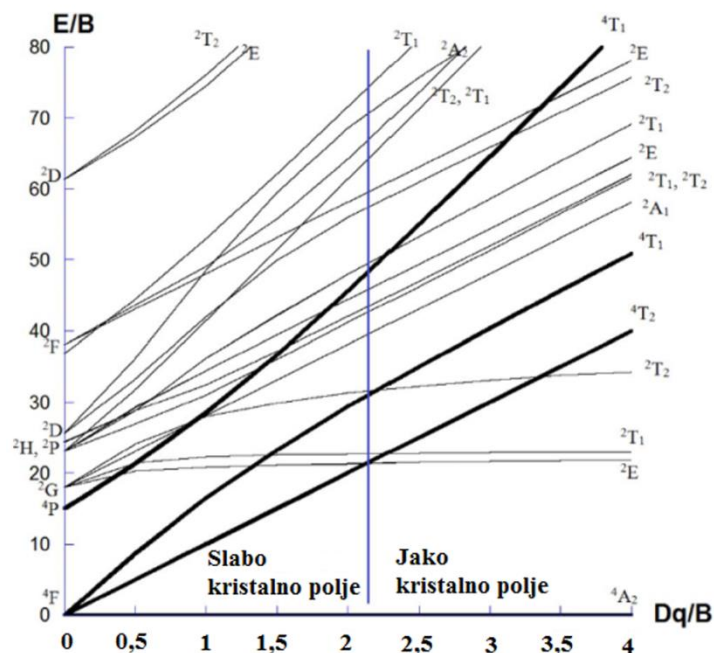
U velikom broju matrica luminescentni spektri se sastoje od linija koje su bliske infracrvenom regionu. U nekim matricama luminescentni spektri su trake koje variraju u širokom vidljivom regionu, od plave do crvene. Spektralne karakteristike jona prelaznih metala mogu se tumačiti teorijom kristalnog polja. Zanemarujući spin-orbitalnu interakciju, hamiltonijan slobodnog jona ima sledeći oblik (9):

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}} \quad (9)$$

gde je p_i – impuls kretanja elektrona, m i e – masa i naelektrisanje elektrona, respektivno, z – broj elektrona, r_i – rastojanje elektrona od jezgra, a $r_{i,j}$ – rastojanje između dva elektrona. Prva suma u jednačini (9) odnosi se na kinetičke energije elektrona i njihove potencijalne energije u odnosu na jezgro, a druga suma na međuelektronsku interakciju.

S obzirom da je u ovoj disertaciji korišćen aktivator Mn^{4+} koji ima d^3 konfiguraciju jona u daljem tekstu detaljnije će biti opisan taj slučaj. Energetske nivoe jona prelaznih metala u oktaedarskom kristalnom polju su odredili Tanabe i Sugano (Slika 2.11. Tanabe–Sugano dijagram za d^3 elektronsku konfiguraciju oktaedarskog kristalnog polja). Interakcija kristalnog polja utiče na $3d$ elektronsku konfiguraciju prelaznih metala i iznosi oko 10^{-4} cm^{-1} . Energija Kulonovih interakcija izražena je Racah-ovim parametrom B koji se neznatno menja sa promenom jačine kristalnog polja $10 Dq$. Dijagrami su teoretski izvedeni iz odnosa E/B koji je funkcija Dq/B , a E je energija svakog nivoa merena od najnižeg nivoa. Na ovaj način, dijagrami energetskih nivoa izraženi su odnosom E/B i Dq/B i sadrži sve d^n ($n = 2 - 8$) konfiguracije [18]. Takođe je pokazano da se d^3 i d^5 konfiguracije, koje su na najnižem pobuđenom nivou (nivoi koji emituju svetlost), nalaze u vidljivom spektralnom regionu. Jon u slobodnom stanju ($Dq = 0$) ima osam energetskih termova, 4F , 4P , 2G , $^2F...$, respektivno od najnižeg, koji potiču od Kulonovih interakcija između elektrona. Prisustvom kristalnog polja, dolazi do razdvajanja (cepanja) svakog terma. U slučaju oktaedarske simetrije, term sa najnižom energijom 4F se razdvaja na 4A_2 , 4T_2 i 4T_1 trake [5].

Za d^3 nivoe koji emituju svetlost, trake $^2E(^2G)$ i $^4T_2(^4F)$ se nalaze iznad i ispod prelaza preko vrednosti $Dq/B \sim 2,2$. Zavisnost $^2E(^2G)$ nivoa od jačine kristalnog polja je gotovo paralelna sa osnovnim nivoom što upućuje na to da talasna dužina emisije svetlosti ne zavisi mnogo od jačine kristalnog polja različitih matrica dok je $^4T_2(^4F)$ nivo ima značajan nagib u zavisnosti od jačine polja, tako da će pozicija takve emisione trake zavisiti od matričnog materijala u kome se jon nalazi [6, 69].

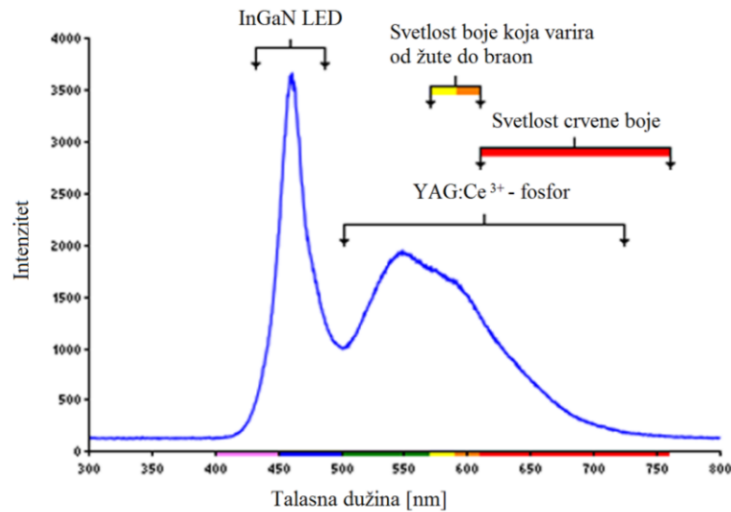


Slika 2.11. Tanabe–Sugano dijagram za d^3 elektronsku konfiguraciju oktaedarskog kristalnog polja

Mn⁴⁺

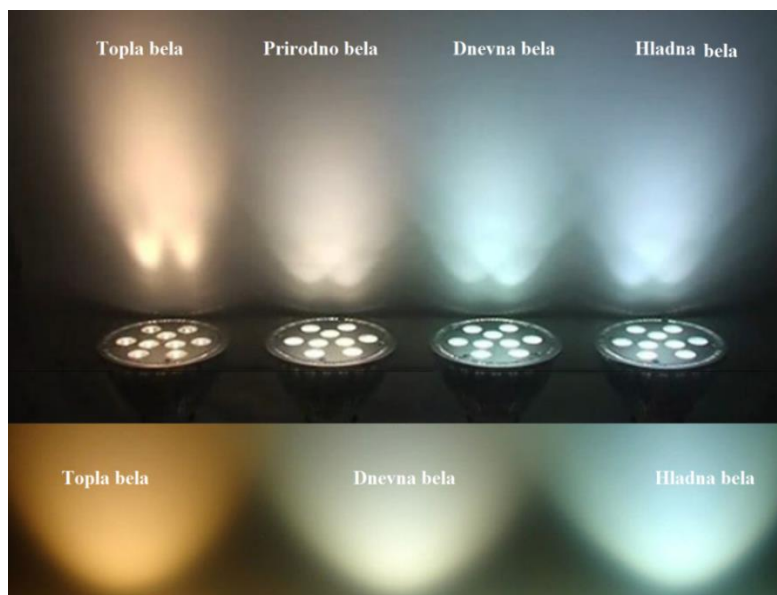
Luminescentne trake emisije Mn^{4+} se u većini matrica javljaju u opsegu talasnih dužina od 620 – 700 nm, dakle spektri se sastoje od linija koje se nalaze u crvenom i bliskom-infracrvenom spektralnom regionu. Spektar se sastoji od nekoliko širokih linija koje potiču od prelaza na koje značajan uticaj imaju vibracije rešetke.

Crvena emisija Mn^{4+} inkorporiranog u različite matrice ($3d^3$ konfiguracije) može imati razne primene kao što su osvetljavanje, holografsko snimanje, termoluminescentna dozimetrija, itd. Tetravalentni mangan je dobar kandidat da u budućnosti može zameniti već dobro poznati metal retke zemlje Eu^{3+} koji je aktivator u crvenim fosforima. Od posebnog značaja je njegova moguća primena kao korektora boje belih svetlosnih dioda koja se može ogledati u poboljšanju *color-rendering* indeksa (Slika 2.12. Slika 2.12. Spektar bele svetlosne diode) [6, 69] .



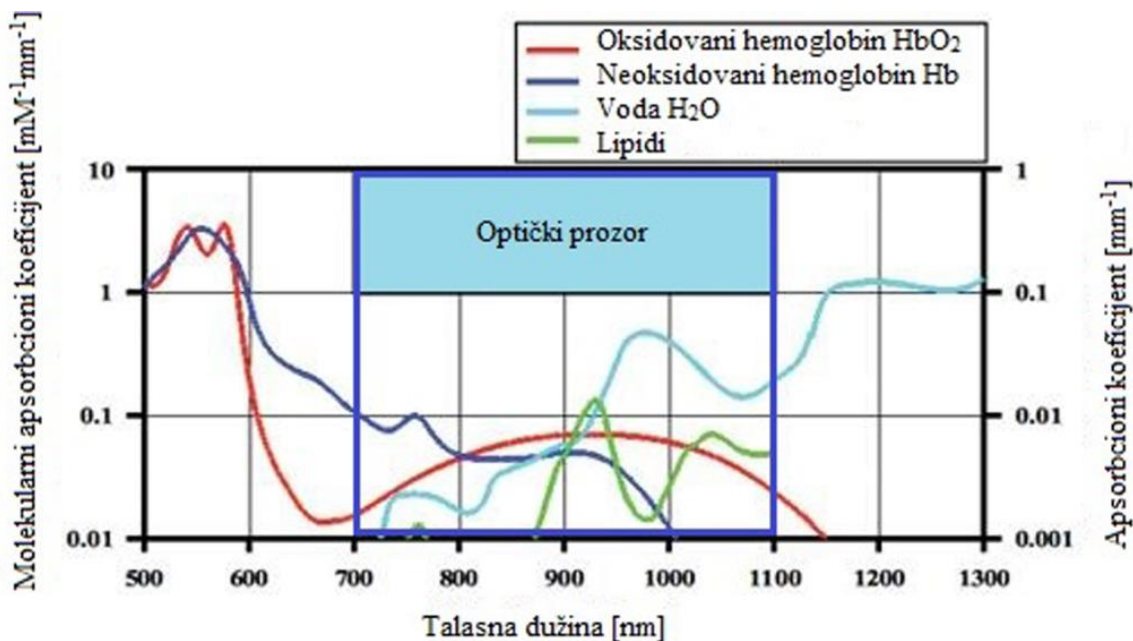
Slika 2.12. Spektar bele svetlosne diode

Postoji više načina za proizvodnju belih svetlosnih dioda. Jedna od metoda je da se pomeša više fosfornih materijala čije emisije, kada se iskombinuju, daju belu boju. Kvalitet InGaN u kombinaciji sa YAG:Ce³⁺ belom svetlosnom diodom može se poboljšati dodatkom crveno emitujućih fosfora koji mogu biti efikasno pobuđeni plavom svetlošću (~470 nm) (Slika 2.13. Boje belih svetlosnih dioda). Upravo ovaj uslov ispunjava Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺, koji je uspešno sintetisan i okarakterisan u okviru ove teze [72].



Slika 2.13. Boje belih svetlosnih dioda

Pored navedenog svojstva, kao i potencijalnog svojstva biokompatibilnosti, može imati primenu u biomedicini kao bioobeleživač. Biološki objekti (tkiva, ćelij, itd) apsorbiraju mnogo manje zračenja većih talasnih dužina, odnosno manjih energija, u vidljivom delu spektra. Četvorovalentni mangan u Mg_2TiO_4 emituje neposredno pre te oblasti tj. optičkog prozora tako da ispunjava uslov kao potencijalnog bioobeleživača (Slika 2.14. Apsorpcioni spektar tkiva).



Slika 2.14. Apsorpcioni spektar tkiva

Kada se Mg_2TiO_4 dopira primenom Mn^{4+} , pretpostavka je da Mn^{4+} zauzima oktaedarsku simetriju i da na taj jon kristalno polje ima jak uticaj zbog pozitivnog naelektrisanja ovog jona. Prema tome, u emisionom spektru Mn^{4+} uvek je dominantan spin-zabranjen prelaz ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ (oštra i uska spektralna linija i nalazi se u opsegu od 640 – 680 nm), dok su u apsorpcionom spektru dominantna dva široka maksimuma koja odgovaraju ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ i ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ spin-dozvoljenim prelazima. Iako struktura energetskih nivoa Mn^{4+} izgleda jednostavno, detaljna istraživanja literature ukazuje na veoma velike varijacije u energiji ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ emisionog prelaza [6, 73].

U tabeli su dati primeri, prikazani su parametri kristalnog polja i vremena života luminescence za Mn^{4+} koji se nalazi u različitim matricama (Tabela 2.3. Parametri kristalnog polja i vreme života luminescence jona Mn^{4+} koji se nalazi u različitim matricama) [73 – 75].

Tabela 2.3. Parametri kristalnog polja i vreme života luminescence Mn^{4+} koji se nalazi u različitim matricama.

Matrica	λ [nm]	D_q [cm^{-1}]	B [cm^{-1}]	C [cm^{-1}]	τ [ms]
$\alpha-Al_2O_3$	676,3 672,6vib.	2170	700	2800	0,8(N)
$Mg_2Ti_2O_4$	655,6 653,2 vib.	2096	848	3300	0,5(R)
$LiAl_5O_8$	716 702 vib.	2014	725	2900	0,2(N)
$3.5MgO \times 0.5MgF_2 \times GeO_2$	623 – 664 str.	2375	709	3080	3,3(R)
$Mg_6As_2O_{11}$	620 – 665 str.	2375	709	3080	2,8(R)

Gde je λ –maksimum spektra koji se nalazi na talasnoj dužini luminescence, τ -vreme života, (R) – sobna temperature, (N)–77K, vib–vibraciona struktura, str–strukturna traka

2.4.2. Aktivatori iz grupe sa $f \leftrightarrow f$ prelazima (Eu^{3+} i Sm^{3+})

Mnogi joni retkih zemalja (lantanoidi) od Ce^{3+} do Yb^{3+} efikasno proizvode luminescentne spektre koji potiču od $f \leftrightarrow f$ prelaza, od vidljivog do bliskog infracrvenog i bliskog ultraljubičastog spektarlnog regiona. Aktivatori Eu^{3+} koji ima crvenu i Tb^{3+} koji ima zelenu emisiju su veoma važni i korisni posebno sa stanovišta primene, u proizvodnji lasera, optičkih vlakana, displeja, biosenzora, itd [5].

Elektroni iz $4f$ orbitale se nalaze unutar popunjenih $5s$ i $5p$ orbitala koje služe kao štit. Uticaj kristalnog polja na $4f$ energetske nivoe je slab, a energetski nivoi slobodnih jona retkih zemalja prilikom ubacivanju u kristalnu rešetku nekog materijala razdvajaju se na više finih termova usled spin-orbitalne interakcije, definisani kvantnim brojevima L , S i J . Energetski nivoi $4f$, kod jona u čvrstim materijalima se ne razlikuju mnogo od $4f$ energetskih nivoa u slobodnim jonima, a

takođe se ne menjaju mnogo sa promenom matrične rešetke, dok je uticaj kristalnog polja mnogo manji nego kod jona sa $3d$ elektronskom konfiguracijom.

Tipičan luminescentni spektar jona retke zemlje čine oštre i uske spektralne linije, koje jasno pokazuju karakteristične linije koje potiču od spin zabranjenih $f \leftrightarrow f$ prelaza jona retke zemlje. Ovi prelazi imaju korisna optička svojstva jer apsorpcioni i emisioni spektri pokazuju maksimume u vidljivom, bliskom infracrvenom i bliskom UV regionu. Laportovo selekciono pravilo podrazumeva da su prelazi između stanja sa istom parnošću zabranjeni, a ovo pravilo se odnosi i na električno-dipolne prelaze (ED) (Tabela 2.4. Selekciona pravila za intrakonfiguracione $f \leftrightarrow f$ prelaze). Međutim, kada je jon lantanoida pod uticajem necentrosimetričnog ligandnog polja, interakcije omogućavaju mešanje elektronskih stanja suprotne parnosti u $4f$ talasnim funkcijama, što donekle dozvoljava odstupanje od selekcionog pravila i prelaz postaje delimično dozvoljen, indukovani električno-dipolni prelaz. Magnetno-dipolni prelazi (MD) su dozvoljeni i na njihov intenzitet ne utiče toliko simetrija kristalnog polja, jer su nezavisni od matrice u kojoj se nalaze [76]. Selekciona pravila za intrakonfiguracione $f \leftrightarrow f$ prelaze su data u tabeli:

Tabela 2.4. Selekciona pravila za intrakonfiguracione $f \leftrightarrow f$ prelaze

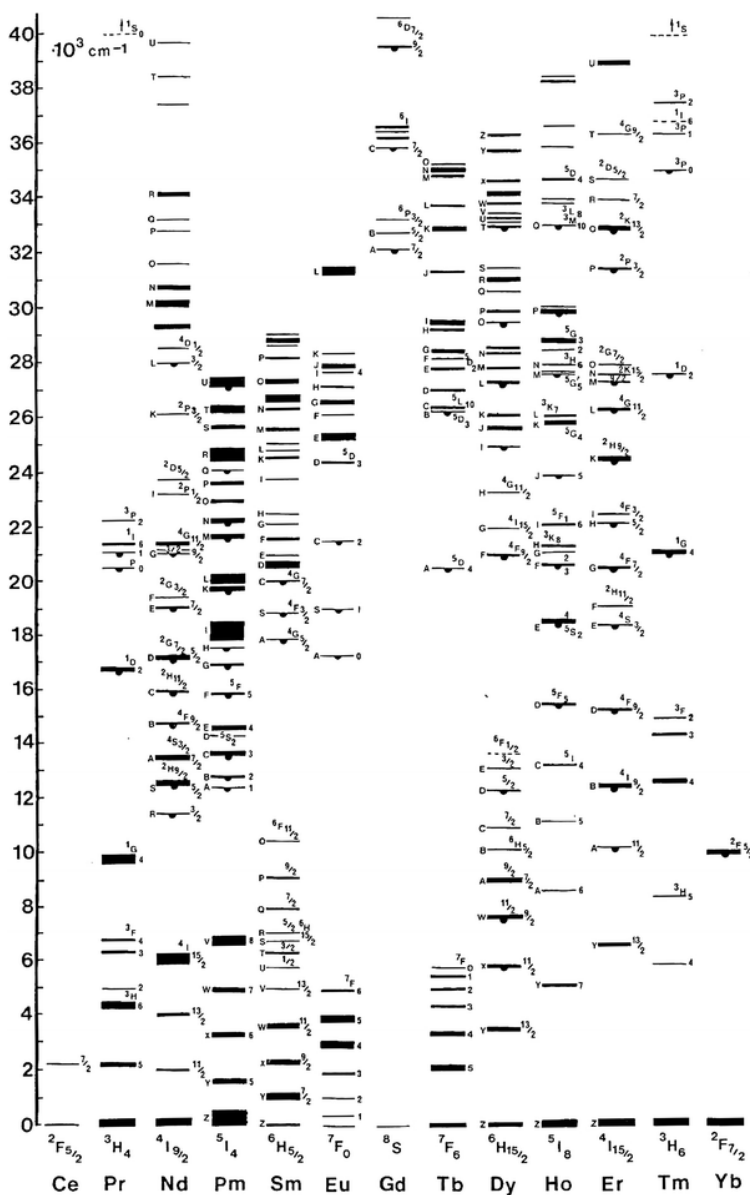
Indukovani električno-dipolni prelazi (ED)	Magnetno-dipolni prelazi (MD)
$ \Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
$ \Delta L \leq 6$	$\Delta L = 0$
$ \Delta J \leq 6$ i $ \Delta J = 2, 4, 6$ ako je $J = 0$ ili $J' = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$, ali $0 \leftrightarrow 0$ je zabranjen

Većina prelaza koji se posmatraju u luminescentnim spektrima su indukovani električno-dipolni prelazi, jer su posledica interakcija jona lantanoida i vektora električnog polja putem električnog-dipola. Intenzitet električno-dipolnog prelaza može se opisati Judd-Ofelt-ovom teorijom koja će biti razmatrana dalje u tekstu. Ova teorija opisuje intenzitet prelaza lantanoida i aktanoida u čvrstim materijama i rastvorima.

Zbog relativno malog radijusa $4f$ orbitala, elektronska struktura trovalentnih lantanoida se opisuje LS spregom (Rassel-Saunders-ovim modelom). Navedeni model opisuje spin-orbitalne interakcije usled čega se pojavljuje skup podnivoa (multiplet). Energetski nivoi se opisuju kvantnim brojem J (ukupni moment impulsa svih elektrona u atomu) koji se dalje razdvaja na

nekoliko podnivoa zbog uticaja električne komponente kristalnog polja, odnosno Stark-ovog efekta. Broj razdvajanja na podnivoje zavisi od simetrije kristalnog polja i njegova vrednost na maksimumu iznosi $(2J+1)$ ako je J ceo broj i $(J+1/2)$ ako je vrednost J polovina celog broja.

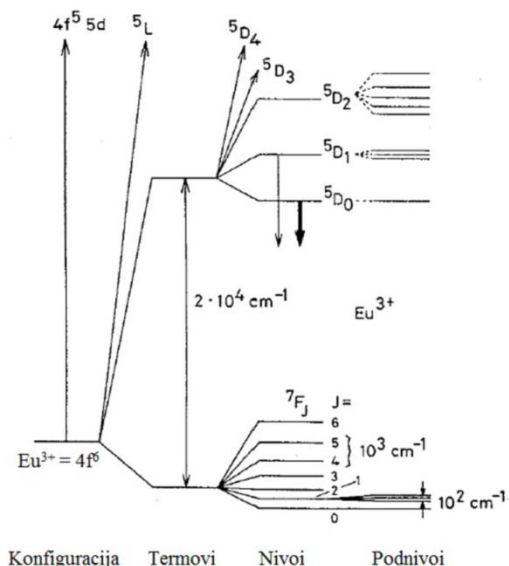
Karakteristični energetske nivoi $4f$ elektrona trovalentnih lantanoida dati su na Diek-ovom dijagramu (Slika 2.15. Diek-ov dijagram). Na dijagramu su predstavljeni podaci dobijeni eksperimentalnim putem. Polukrug na nivoima ukazuje na nivoe sa kojih se emituje svetlost [77].



Slika 2.15. Diek-ov dijagram

Eu³⁺

Trovalentni europijum (Eu^{3+}) pokazuje intenzivnu crvenu fotoluminescencu pod UV ekscitacijom i dobro je poznat i primenjivan kao izvor crvene boje. Elektronska konfiguracija može biti napisana $[\text{Xe}]4f^6$. Na degeneraciju ove $4f^6$ konfiguracije utiče odbijanje elektrona, spin-orbitalno spajanja, uticaj kristalnog polja i Zemanov efekat. Elektronsko odbijanje je elektrostatička interakcija između različitih elektrona u $4f$ orbitali. Spin-orbitalno sprezanje je rezultat interakcija između spin-magnetnog momenta elektrona i magnetnog polja nastalog kretanjem elektrona oko jezgra. Efekat kristalnog polja je prouzrokovan interakcijama između $4f$ elektrona i elektrona liganada. Degeneracija svakog terma je $(2S+1)(2L+1)$, gde je S ukupan spinski kvantni broj, a L je ukupan orbitalni kvantni broj momenta impulsa. ^{2S+1}L termovi konfiguracije $4f^6$ su razdvojeni spin-orbitalnim interakcijama na $^{2S+1}L_J$ nivoe, gde J predstavlja ukupan broj momenta impulsa, a čije vrednosti mogu biti $L+S$, $L+S-1$, $L+S-2$, ..., $|L-S|$. Konfiguracija $4f$ ima 6 nesparenih elektrona pa je na osnovu Hundovog pravila i pravila za određivanje kvantnih brojeva S , L i J sledi da je $S=3$, a $L=3$, pa su moguće vrednosti za $J = 6, 5, 4, 3, 2, 1$. Na osnovu svega navedenog je utvrđeno da je 7F_0 osnovni term za Eu^{3+} , a redosled energija nivoa 7F terma je $^7F_0 < ^7F_1 < \dots < ^7F_6$ (Slika 2.16. Cepanje energetskih nivoa europijumovog trovalentnog jona konfiguracije $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0$ usled dejstva različitih interakcija [6, 78].



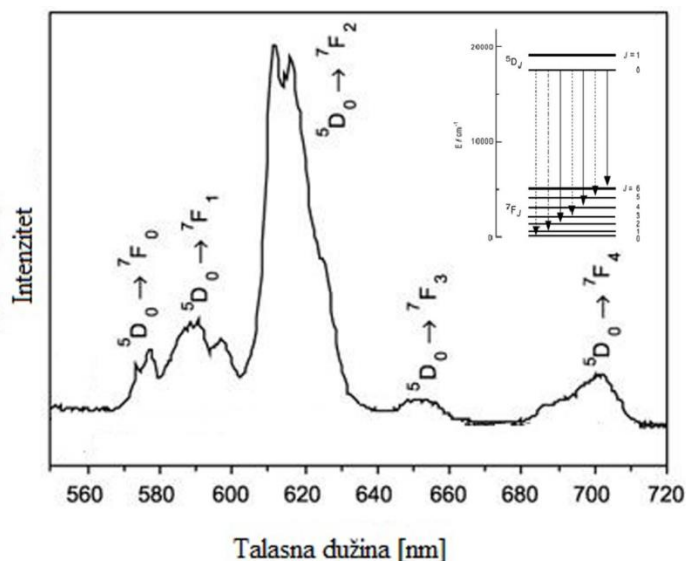
Slika 2.16. Cepanje energetskih nivoa europijumovog trovalentnog jona konfiguracije $[\text{Xe}] 4f^6 5d^0$ usled dejstva različitih interakcija

U ovoj disertaciji analiziran je emisijski spektar Eu^{3+} u matrici Mg_2TiO_4 dobijen ekscitacijom talasne dužine $\lambda_{\text{exc}} = 394 \text{ nm}$. Crveni emisijski spektri europijumovih jona daju više informacija, nego odgovarajući apsorpcijski spektri, i pokazuju intenzivnu emisiju usled $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ prelaza ($J = 0 - 6$). Navedeni prelazi i karakteristike su dati u tabeli (Tabela 2.5. Pregled prelaza posmatranih u luminescentnim spektrima europijumovih jedinjenja). Često su retke informacije o prelazima na $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{5,6}$ jer su im talasne dužine izvan postavljenog spektralnog opsega većine spektrofлуорimetara, što je posledica ograničenja samih mernih instrumenata [78].

Tabela 2.5. Pregled prelaza posmatranih u luminescentnim spektrima europijumovih jedinjenja

Prelazi	Dipolni karakter	Opseg talasne dužine [nm]	Relativni intenzitet	Napomena
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	ED	570 – 585	Veoma slab ka jakom	Zabranjen prelaz. Posmatran samo u C_n , C_{nv} i C_s simetrijama
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	MD	585 – 600	Jak	Intenzitet veoma zavisi od okruženja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	ED	610 – 630	Jak ka veoma jakom	Hipersenzitivni prelazi, intenzitet veoma zavisi od okruženja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	ED	640 – 660	Veoma slab ka slabom	Zabranjen prelaz
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	ED	680 – 710	Srednji ka jakom	Intenzitet zavisi od okruženja ali nije hipersenzitivan
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	ED	740 – 770	Veoma slab	Zabranjen prelaz
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	ED	810 – 840	Veoma slab ka srednjem	Retko meren i posmatran

Primer emisijskog spektra i shema energetskeg nivoa i prelaza data je na slici (Slika 2.17. Emisijski spektar europijumovog jona u čvrstoj matrici cink-aluminata ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$). Uprošćena shema energetskeg nivoa i prelaza prikazana je kao ubačeni deo [79]).



Slika 2.17. Emisioni spektar europijumovog jona u čvrstoj matrici cink-aluminata ($\text{ZnAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$) [31]. Uprošćena shema energetskih nivoa i prelaza prikazana je kao ubačeni deo.

Sm³⁺

Samarijum je emisioni centar koji ima višestruke strukture energetskih nivoa i visoku efikasnost fluorescencije [80]. Slično kao i kod Eu^{3+} , samarijum pripada grupi aktivatora sa zabranjenim $f \leftrightarrow f$ elektronskim prelazima. Samarijum ima nepopunjenu $4f$ orbitalu, a druge orbitale štite $4f$ orbitalu od spoljašnjih uticaja kristalnog polja. Zbog toga, energetski nivoi $4f$ jona samarijuma u čvrstim materijalima se ne razlikuju mnogo od $4f$ energetskih nivoa u slobodnim jonima i takođe se ne menjaju mnogo sa promenom matrične rešetke. Sm^{3+} čija je konfiguracija $[\text{Xe}] 4f^5$, ima jaku emisiju u vidljivom spektralnom regionu i relativno dugo vreme života pri niskim koncentracijama u matrici. Navedeni jon se mnogo manje istraživao zbog niske apsorpcije u čvrstoj matrici što je nepovoljno za efikasnost ekscitacije u postojećim izvorima, a povećanje njegove koncentracije dovodi do *cross*-relaksacije na međunivoima što vodi gašenju luminescence. Takođe, Sm^{3+} ima ulogu pomoćnog aktivatora u fosforima.

Poslednjih godina zabeležen je porast interesovanja za korišćenje fosfora koji daju crveno-narandžastu emisiju, a takva crvena luminescenca primećena je kod Sm^{3+} na ~ 610 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$) i ~ 650 nm ($^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{9/2}$) [81]. Istražuju se nove, jednostave i efikasne metode sinteza materijala fosfora čiji je aktivni jon samarijuma u cilju raznih potencijalnih primena [82].

Jon samarijuma sadrži bliske "termalno spregnute" energetske nivoe zbog čega ima svojstvo optičkog temperaturnog senzora tako da je jedna od potencijalnih primena materijala koji sadrže ovaj jon merenje temperature [83].

2.5. Judd-Ofelt-ova teorija

Iako imamo efekat zaštite $4f$ -orbitale postoje izuzeci $f \leftrightarrow f$ prelaza gde je intenzitet veoma osetljiv na male promene u okruženju, pod uticajem kristalnog polja. Većina prelaza koji se posmatraju u luminescentnim spektrima su indukovani električno-dipolni prelazi, jer su posledica interakcija jona lantanoida i vektora električnog polja putem električnog-dipola. Intenzitet električno-dipolnih prelaza (ED) i magnetno-dipolnih prelaza (MD) može se opisati Judd-Ofelt-ovom teorijom. Judd-Ofelt-ova teorija opisuje intenzitet prelaza lantanoida i aktanoida u čvrstim materijama i rastvorima, a Judd-Ofelt-ovi parametri karakterišu lokalnu strukturu i veze u okolini jona retkih zemalja. Ova teorija nam pruža informacije o jačini ED i MD oscilatora i svojstvima kao što su vreme života (τ), verovatnoća prelaza (A) i kvantna efikasnost (η).

U ovoj disertaciji Judd-Ofelt-ova teorija se primenjivala na interpretaciju emisionih spektara, tako da sledeće predstavljene formule koriste informacije koje potiču iz emisionih spektara. Ona nam omogućava da izračunamo snagu indukovanog električno-dipolnog prelaza f iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje, na sledeći način (10):

$$f = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \frac{n(n^2+2)^2}{9} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi' J' \rangle|^2 \quad (10)$$

gde je λ – talasna dužina prelaza, h – Plankova konstanta ($6,63 \times 10^{-27}$ erg s), $2J+1$ – degeneracija početnog stanja, n – indeks refrakcije, $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$ predstavlja Lorencov korekcionni faktor emisionog spektra, Ω_{λ} – Judd-Ofelt-ovi parametri i $|\langle \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi' J' \rangle|^2$ dvostruko redukovani matrični elementi tenzora čija vrednost ne zavisi od lokalnog okruženja jona.

Snaga dipola D je vezana za snagu oscilovanja i može se izračunati (11):

$$D = \frac{2,124 \times 10^6 f}{\nu} \quad (11)$$

Jako je teško eksperimentalno odrediti apsolutni intenzitet emisije. Kako bi izračunali snagu električno-dipolnih prelaza $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$) potrebe su nam vrednosti tri fenomenološka parametra, Judd-Ofelt-ova parametra. Judd-Ofelt-ovi parametri Ω_λ određuju snagu i prirodu kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje. Intenziteti parametara Ω_λ se mogu odrediti analizom apsorpcionih ili emisijonih spektara snimljenih na sobnoj temperaturi ako je poznata koncentracija jona dopanata i indeks refrakcije materijala. U ovoj disertaciji Judd-Ofelt-ovi parametri Ω_λ su određeni iz emisijonog spektra izražavajući intenzitete emisija kao površine područja ispod emisijonih traka u emisijonom spektru. Ω_2 parametar zavisi od stepena simetričnosti (asimetričnosti) okruženja jona retke zemlje i stepena kovalentnosti veze između jona retke zemlje i liganda. Vrednost ovog parametra se menja pod uticajem dinamike sprežanja između jona liganda i jona lantanoida. Sa porastom stepena kovalentnosti i asimetrije, vrednost ovog parametra raste [84, 85]. Ω_4 i Ω_6 parametri koji zavise od viskoznosti i rigidnosti materijala u koji se ugrađuje jon retke zemlje, kao što su rastvori, kristali ili staklo.

U specijalnim slučajevima jona Eu, kao što je slučaj i u ovoj disertaciji, apsolutna merenja je moguće zameniti relativnim, ako se uzme u obzir da je magnetno-dipolni $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ prelaz referentni prelaz koji potiče od 5D_0 pobuđenog stanja. Ovo je jedini prelaz koji nema udeo u električno-dipolnom prelazu, a takođe je nezavisan od okruženja jona. Intenzitet prelaza $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ je konstantan i nezavisan od matrice u kojoj se jon Eu nalazi i iznosi $D_{MD} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2 = 9,6 \times 10^{-6} \text{ Debye}^2$. Eksperimentalno, Ω_λ parametri se mogu izračunati iz odnosa površina ispod emisijonih pikova $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$) prelaza, $\int I_\lambda(\nu) d\nu$, i površine područja ispod emisijonog pika $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ prelaza, $\int I_1(\nu) d\nu$, koristeći formula (12):

$$\Omega_\lambda = \frac{D_{MD} \nu_1^3}{e^2 \nu_\lambda^3} \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2 |\langle \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi' J' \rangle|^2} \frac{\int I_\lambda(\nu_\lambda)}{\int I_1(\nu_1)} \quad (12)$$

gde je ν_I – srednji talasni broj $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ prelaza [cm^{-1}], ν_λ – srednji talasni broj $^5D_0 \rightarrow ^7F_\lambda$ prelaza [cm^{-1}]. Navedeni srednji talasni broj ν_λ predstavlja težišta pojedinačnih maksimuma u emisionom spektru i može da se izračuna prema formuli (13):

$$\nu_\lambda = \frac{\int \nu I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (13)$$

Elementi matrice $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2$ opisuju međuelektronsku interakciju, kada je međusobna odbojna interakcija između 4f elektrona istog reda veličine kao kod sprežanja spinskih i orbitalnih momenata.

Preostali prelazi ($\lambda = 2, 4, 6$) su isključivo indukovani električno-dipolni prelazi i snaga svih indukovanih dipolnih prelaza se može izračunati na osnovu tri fenomenološka parametra Ω_λ koristeći sledeću jednačinu (14):

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2 \quad (14)$$

gde su $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi' J' \rangle|^2$ redukovani matrični elementi čije vrednosti zavise od domaćina matrice.

Judd-Ofelt-ovi parametri se koriste za proračun verovatnoća radijativnih prelaza svih $A(\Psi J, \Psi' J')$ pobuđenih stanja (15):

$$A(\Psi' J'; \Psi J) = \frac{64\pi^4 e^2}{3h(2J'+1)\lambda^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{2} \right)^2 D_{ED} + n^2 D_{MD} \right] \quad (15)$$

gde je ν – srednja energija prelaza [cm^{-1}], h – Plankova konstanta ($6,63 \times 10^{-27} \text{ erg} \times \text{s}$), $(2J+1)$ – degeneracija početnog stanja (1 za 5D_0), D_{ED} i D_{MD} – jačine električnog i magnetnog dipola [$\text{erg}^2 \times \text{s}^2$], respektivno.

Na osnovu verovatnoće radijativnih prelaza i vremena života izmerenih eksperimentalnim putem, možemo izračunati koliki je udeo neradijativnih prelaza (16):

$$A_{NR}(\Psi J'; \Psi J) = \frac{1}{t} - A_{NR}(\Psi J'; \Psi J) \quad (16)$$

Kvantna efikasnost, η , predstavlja odnos između broja fotona emitovanih od strane jona koji emituje i onih koji su apsorbovani od strane jona koji emituje, u ovoj disertaciji je ispitivano kod Eu^{3+} , a izračunava se (17):

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (17)$$

Vrednosti verovatnoće radijativnih prelaza $A(\Psi J, \Psi' J')$ mogu da se koriste kako bi se izračunao odnos radijativnog granjanja $\beta_R(\Psi J, \Psi' J')$ sa nivoa J na nivo J' (18):

$$\beta_R(\Psi J, \Psi' J') = \frac{A(\Psi J, \Psi' J')}{\sum_{\Psi' J'} A(\Psi J, \Psi' J')} \quad (18)$$

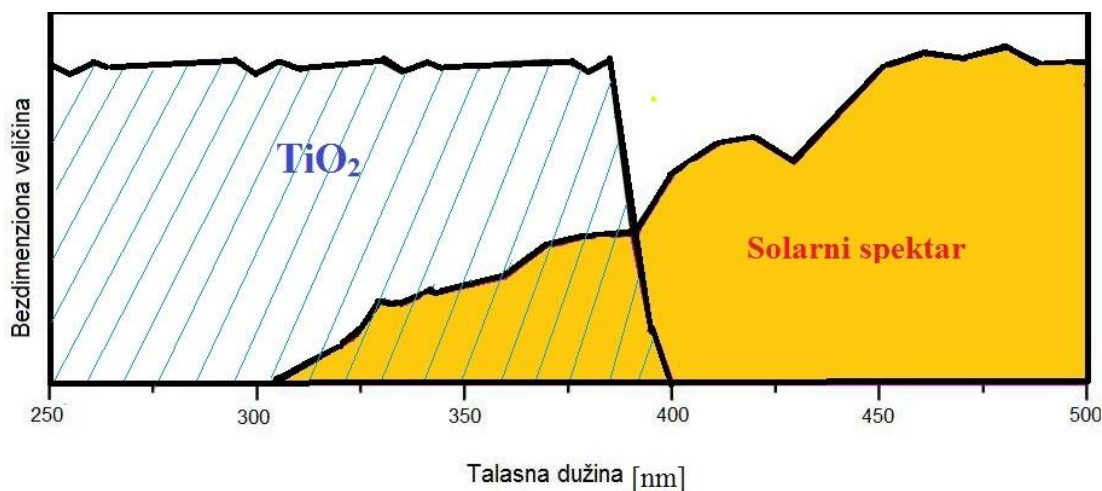
2.6. Mehanizam fotokatalize i površinska modifikacija nanočestica

Fotokatalizatori koriste sunčevu i veštačku svetlost kako bi uklonili razne zagađujuće supstance uključujući organske materije, organske kiseline, pesticide, boje, sirovu naftu, mikrobe i viruse, organizme otporne na hlor, neorganske molekule poput oksida azota (NO_x), itd. U kombinaciji sa precipitacijom ili filtracijom, takođe mogu uklanjati metale. Efikasna i uspešna primena fotokatalize zahteva da zagađujuće supstance, katalizator i izvor svetlosti međusobno budu u neposrednoj blizini ili kontaktu. Fotokataliza se definiše kao promena u brzini reakcije ili njenom iniciranju pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju fotokatalizatori. U ovom procesu svetlost služi kao izvor enegrije koji aktivira katalizator. Najperspektivnija tehnologija kojom se na jednostavan način može iskoristiti energija prirodne sunčeve svetlosti ili veštačke svetlosti je fotokataliza koja se vrši poluprovodničkim materijalima [86, 87].

Heterogeni fotokatalitički procesi se sastoje od najmanje pet koraka i uključuju:

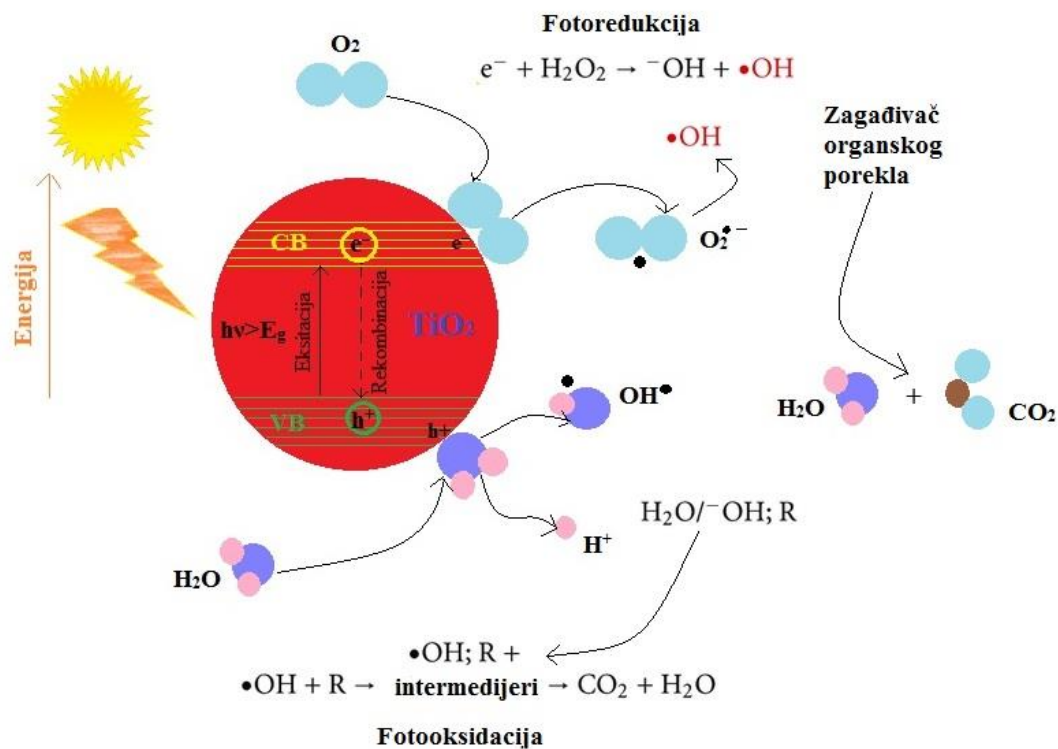
1. difuziju reaktanta na površinu poluprovodnika,
2. adsorpciju reaktanta na površinu poluprovodnika,
3. reakciju na površini poluprovodnika,
4. desorpciju proizvoda sa površine poluprovodnika, i
5. difuzija proizvoda sa poluprovodnika.

Jedan od najpoznatijih i najviše korišćenih fotokatalizatora je TiO_2 , a s obzirom na sličnosti svojstava ovog materijala sa svojstvima magnezijum-ortotitanata, principi i mehanizmi ovog procesa biće objašnjeni na primeru TiO_2 . Za aktiviranje TiO_2 potrebno je UV zračenje sunčeve ili veštačke svetlosti. Da bi se aktivirao proces degradacije, potrebna je foto-ekscitacija čistog TiO_2 sa svetlom čiji je energetski sadržaj fotona veći od njegove energije zabranjene zone kako bi se on mogao prevazići, što je u slučaju anatasa energija od 3, 2 eV. Prema tome potrebna talasna dužina je manja od 388 nm (Slika 2.18. TiO_2 apsorpcioni spektar i solarni spektar) [40].



Slika 2.18. TiO_2 apsorpcioni spektar i solarni spektar

Fotokatalitička reakcija pokrenuta apsorpcijom svetlosti koja ima energiju jednaku ili veću od energije zabranjene zone, ekscituje elektrone iz valentne zone u neokupiranu provodnu zonu, što dovodi do nastanka ekscitovanih elektrona u provodnoj zoni i pozitivnih šupljina u valentnoj zoni (Slika 2.19. Shematski prikaz ekscitacije poluprovodnika).



Slika 2.19. Shematski prikaz ekscitacije poluprovodnika

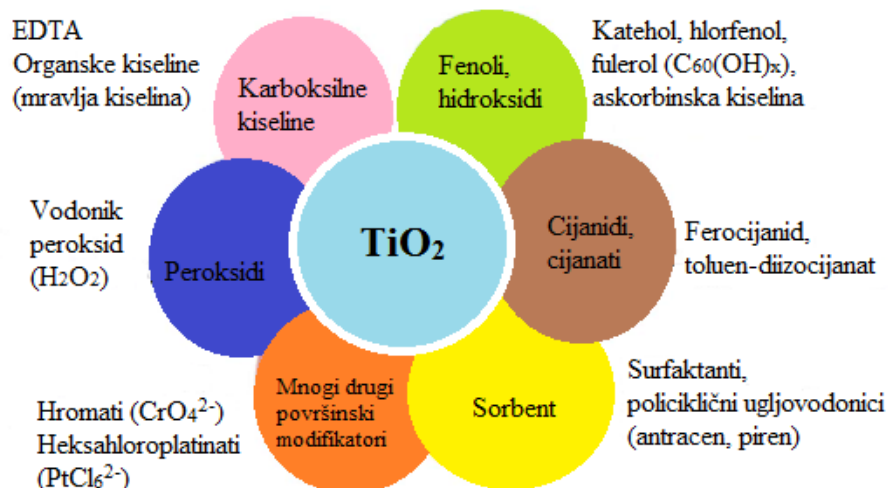
Ovakvi nosači naelektrisanja mogu da se rekombinuju, neradijativno ili radijativno, ili mogu ostati zarobljeni i reagovati sa donorima ili akceptorima elektrona koji su adsorbovani na površini katalizatora. U zavisnosti od ovih procesa utvrđuje se ukupna efikasnost primene TiO_2 nanočestica. Ovi fundamentalni procesi mogu se izraziti na sledeći način:

1. $\text{TiO}_2 + h\nu \rightarrow e^- + h^+$
2. $e^- + \text{Ti(IV)O} - \text{H} \rightarrow \text{Ti(III)O} - \text{H}^- (\text{X})$
3. $h^+ + \text{Ti(IV)O} - \text{H} \rightarrow \text{Ti(IV)O}^\bullet - \text{H}^+ (\text{Y})$
4. $h^+ + \frac{1}{2} \text{O}_{\text{rešetka}}^{2-} \leftrightarrow \frac{1}{4} \text{O}_2(\text{g}) + \text{šupljina}$
5. $e^- + \text{O}_{2,\text{s}} \rightarrow \text{O}_{2,\text{s}}^-$
6. $\text{O}_{2,\text{s}}^- + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{HO}_{2,\text{s}}$
7. $h^+ + \text{Ti(III)O} - \text{H}^- \rightarrow \text{Ti(IV)O} - \text{H}$
8. $e^- + \text{Ti(IV)O}^\bullet - \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti(IV)O} - \text{H}$
9. $\text{O}_{2,\text{s}} + \text{Ti(IV)O}^\bullet - \text{H}^+ \rightarrow \text{Ti(IV)O} - \text{H} + \text{O}_{2,\text{s}}$

Reakcija (1) predstavlja apsorpcioni proces, reakcije od (2 – 6) su redukcijske reakcije, dok su reakcije (7 – 9) predstavljaju rekombinacijske kanale.

Kao rezultat, TiO_2 se može ponašati kao donor i akceptor elektrona za molekule koji su u kontaktu sa ovim poluprovodnikom. Može doći do rekombinacije elektrona i šupljine koju treba sprečiti, jer se u tom slučaju apsorbirana svetlosna energija oslobađa u vidu toplote bez dešavanja hemijske reakcije. U drugom slučaju, TiO_2 može učestvovati u redoks reakcijama sa adsorbovanim vrstama tako što šupljine iz valentne zone jako oksiduju dok elektroni u provodnoj zoni jako redukuju. Na površini poluprovodnika, pobuđeni elektroni i šupljine mogu da učestvuju u redoks reakcijama sa vodom, hidroksilnim jonom, organskim jedinjenjima ili kiseonikom, što dovodi do redukcije zagađujuće supstance. Istraživanja pokazuju da naelektrisanje direktno reaguje sa adsorbovanim zagađujućim supstancama, ali preovlađuju reakcije sa vodom iz razloga što je mnogo više molekula vode nego molekula zagađujuće supstance u polutantu. Shodno tome, oksidacija vode ili hidroksilnog jona šupljinom stvara hidroksilni radikal ($\bullet\text{OH}$) koji je moćan oksidant. Hidroksilni radikali su u mogućnosti da na površini poluprovodnika brzo reaguju sa zagađujućom supstancom, a fotokataliza sa TiO_2 poluprovodnikom formira baš takve radikale.

Da bi bila omogućena aktivacija vidljivom svetlošću, a u cilju poboljšanja efikasnosti, TiO_2 se može modifikovati drugim poluprovodnikom, bojom, azotom, ugljenikom ili sumporom (Slika 2.20. Različite vrste površinskih modifikatora koji mogu da formiraju komplekse prenosa naelektrisanja na površini TiO_2 čestica). Takvi modifikovani fotokatalizatori pokazuju poboljšana fotokatalitička svojstva u odnosu na čiste TiO_2 nanočestice kao i povećanu efikasnost degradacije zagađujućih supstanci i baktericidnih reakcija.



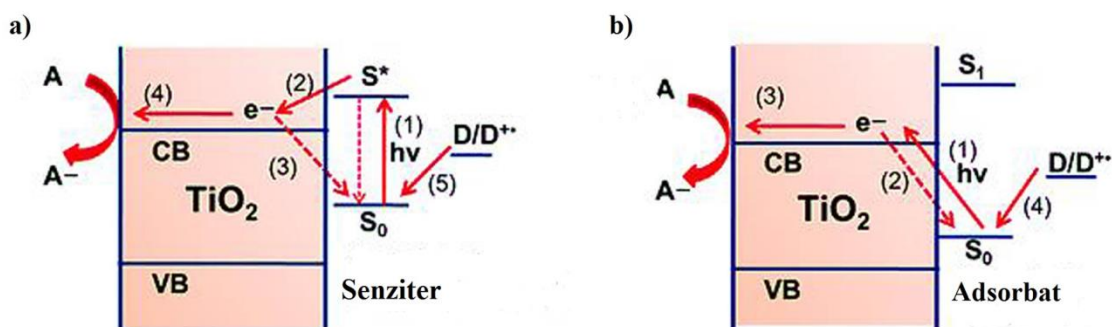
Slika 2.20. Različite vrste površinskih modifikatora koji mogu da formiraju komplekse prenosa naelektrisanja na površini TiO_2 čestica

Za sve katalitičke materijale prednost je ukoliko imaju veliku površinu jer samim tim imaju i veću koncentraciju aktivnih mesta na površini što dovodi do veće reaktivnosti. Prema tome, što je čestica manja, veća je specifična površina, što za posledicu ima porast ukupne površinske energije i broja aktivnih centara. Dakle, smanjenjem veličine čestica dolazi do povećanja reaktivnosti ovih sistema, a time se očekuje i veća aktivnost katalizatora. Kod atoma koji se nalaze na površini dolazi do promene elektrohemijskih svojstava u poređenju sa atomima koji se nalaze unutar čestice. Površinski atomi izmenjenih elektrohemijskih svojstava i velike zakrivljenosti površina nanočestica, koja se mogu smatrati defektnim mestima, imaju poboljšane mogućnosti da prihvate (vežu) rastvorene supstance iz medijuma koji ga okružuje. Povećanje veličine kristalita i promena mikrostrukture vodi smanjenju površine što takođe utiče i na fotokatalitička svojstva katalizatora.

Zbog relativno velike energije zabranjene zone kod TiO_2 (3,2 eV za anatas i 3,0 eV za rutil) apsorbuje se manje od 5% dostupnih solarnih fotona. Jedan od glavnih fokusa istraživanja je primena fotokatalitičkih poluprovodnika i njihovo unapređivanje sa ciljem razdvajanja naelektrisanja i optičkih odgovora u vidljivom delu spektralnog regiona. Novi pristup poboljšanja optičkih svojstava nanokristala (nanočestica) podrazumeva prenos naelektrisanja sa

površinskih modifikatora, dopiranjem ili ko-dopiranjem metalnim ili nemetalnim elementima, u provodnu zonu nanokristalnih TiO_2 čestica. Adsorbovanjem dopanata može doći do stvaranja energetskih podnivoa unutar energije zabranjene zone, koji indukuju apsorpciju vidljive svetlosti preko tranzicije elektrona na nivoe zone i nečistoće [88].

U cilju pomeranja praga apsorpcije TiO_2 u vidljivu oblast spektra vršeno je bojenje supstancama osjetljivim na svetlost. U ovom procesu vidljiva svetlost indukuje stvaranje kompleksa prenosa naelektrisanja i na slici je prikazana shema nekih od mogućih mehanizama na primeru TiO_2 (Slika 2.21. Shematski prikaz dva tipa osjetljivosti TiO_2 na vidljivu svetlost: a) Osjetljivost boje b) Ligand-metal prenos naelektrisanja).



Slika 2.21. Shematski prikaz dva tipa osjetljivosti TiO_2 na vidljivu svetlost: a) Osjetljivost boje b) Ligand-metal prenos naelektrisanja (S – senziter ili adsorbat, D- donor elektrona, A- akceptor elektrona, S_0 - osnovno stanje, S^* i S_1 - eksitovano stanje senzitera/adsorbata)

Fotoekscitacija molekula boje, koja je adsorbovana na površini TiO_2 , praćena je transferom elektrona sa eksitovanog molekula boje u provodnu zonu TiO_2 i odvija se prema mehanizmu na slici (Slika 2.21. a)):

- (1) ekscitacija apsorpcijom vidljive svetlosti,
- (2) transfer elektrona sa pobuđenog stanja boje u provodnu zonu TiO_2 ,
- (3) rekombinacija,
- (4) transfer elektrona prema akceptoru,
- (5) regeneracija senzitera (boje) elektronima donora.

Oksidovan molekul boje se zatim regeneriše i postaje pogodan donor elektrona.

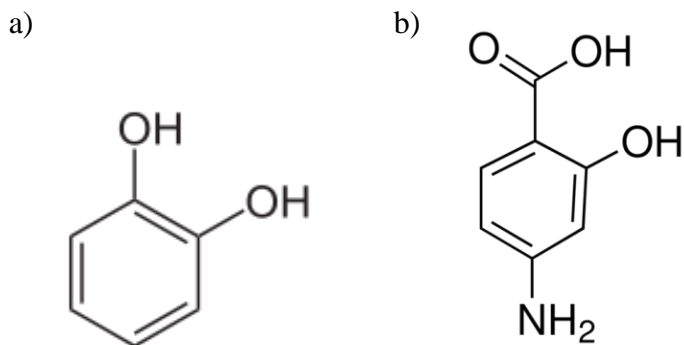
U drugom slučaju, elektron molekula adsorbata je direktno fotoekscitovan u provodnu zonu TiO_2 bez prelaska adsorbata u ekscitovano stanje i odvija se prema mehanizmu na slici (Slika 2.21. b)):

- (1) indukovanje ligand-metal prenosa naelektrisanja primenom vidljive svetlosti,
- (2) rekombinacija,
- (3) transfer elektrona prema akceptoru,
- (4) regeneracija adsorbanta elektronima donora.

Oksidovani adsorbat sa zaostalom šupljinom može dalje da degradira na manje molekule ili se može regenerisati fotoekscitovanim elektronom ili reakcijama sa dostupnim donorima elektrona koji se nalaze u medijumu. Različite boje su testirane u ove svrhe.

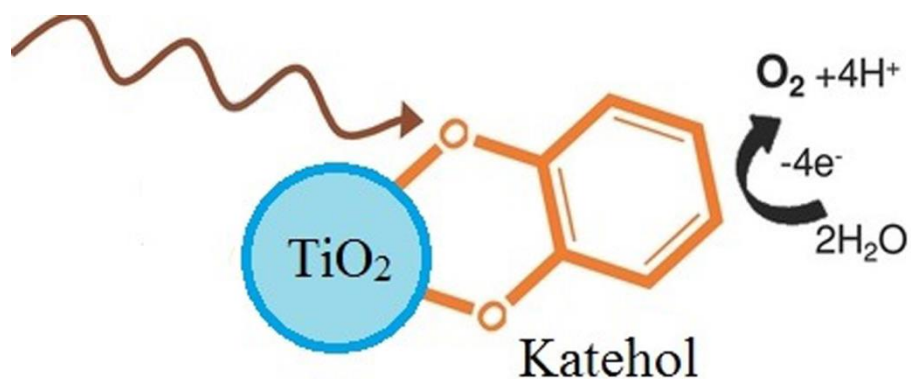
Ova metoda se sastoji u podešavanju elektronskih svojstava nanokristalnih čestica adsorpcijom elektron-donorskih bidentatnih liganada na površinu. Mnogi derivati benzene mogu da stvore veoma stabilne komplekse sa površinom TiO_2 , uključujući i zamenu površinskih hidroksilnih grupa deprotonovanjem liganada. Formiranje bidentatnih površinskih kompleksa moguće je samo ako ligandi poseduju dve grupe donora elektrona ili jednu grupu koja sadrži dva atoma donora elektrona.

U ovoj tezi, s obzirom na sličnost karakteristika TiO_2 i Mg_2TiO_4 , a u cilju ispitivanja potencijalne primene i fotokatalitičkih svojstava nanočestica Mg_2TiO_4 , formiran je kompleks prenosa naelektrisanja (engl. *CTC-charge transfer complex*) primenom bidentatnih derivata benzene na površinu nanočestica: katehola (CAT) i 5-aminosalicilne kiseline (5-ASA), (Slika 2.22. a) Katehol (CAT) i b) 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)).



Slika 2.22. a) Katehol (CAT) i b) 5-aminosalicilna kiselina (5-ASA)

Molekuli katehola koji su u ovoj tezi korišćeni za površinsku modifikaciju sintetisanog čistog Mg_2TiO_4 nanopraha, jedni su od najjednostavnijih i najmanjih senzitera koji se disocijativno adsorbuju i na površini TiO_2 deprotonovanjem hidroksilnih grupa (Slika 2.23. Modifikacija površine čestica TiO_2 kateholom). Energija zabranjene zone kada se površina TiO_2 na ovaj način modifikuje kateholom ima vrednost 1,96 eV [89].



Slika 2.23. Modifikacija površine čestica TiO_2 kateholom

Ukoliko se za površinsku modifikaciju TiO_2 koriste aromatične karboksilne kiseline kao što je benzoeva ili salicilna kiselina dolazi do stvaranja estarskih veza između $-\text{COOH}$ grupe i $-\text{OH}$ površinske grupe i dolazi do proširivanja opsega odziva na apsorbirane talasne dužine.

Također, s obzirom na sličnost karakteristika TiO_2 i Mg_2TiO_4 , a u cilju ispitivanja potencijalne primene i fotokatalitičkih svojstava Mg_2TiO_4 , upoređene su njihove fotokatalitičke karakteristike u cilju poboljšanja, što će biti objašnjeno u poglavlju Diskusija i rezultati.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali i hemikalije korišćeni u radu

Prilikom izrade doktorske teze, u okviru sinteze prahova, kao polazne supstance korišćene su hemikalije visoke čistoće. Oksidi retkih zemalja: europijum oksid (Eu_2O_3) i samarijum oksid (Sm_2O_3) čistoće $\geq 99,9\%$ su kupljeni od proizvođača Alfa Aesar, kao i mangan nitrat $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Etilen glikol (EG) je takođe nabavljen od proizvođača Alfa Aesar, kao i titan(IV)-izopropoksid čistoće 97% i magnezijum oksid (MgO) čistoće 96%. Azotna kiselina (koncentrovana, 65%) nabavljena je od proizvođača J.T. Baker, a limunska kiselina (CA) čistoće 99,5% od nabavljača Kemika.

3.2. Sinteza, dopiranje i površinska modifikacija prahova magnezijum-ortotitanata

3.2.1. Opis procedure za sintezu čistog i dopiranog magnezijum-ortotitanata

Pećini metodom, čiji je mehanizam opisan u teorijskom delu (poglavlje 2.2.), a shema data na slici (Slika 3.1. Shema sinteze Pećini metodom), u okviru ove teze sintetisani su sledeći uzorci:

- Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4);
- Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) dopiran jonima europijuma (Eu^{3+});
- Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) dopiran jonima samarijuma (Sm^{3+});
- Magnezijum-ortotitanat (Mg_2TiO_4) dopiran jonima mangana (Mn^{4+}).

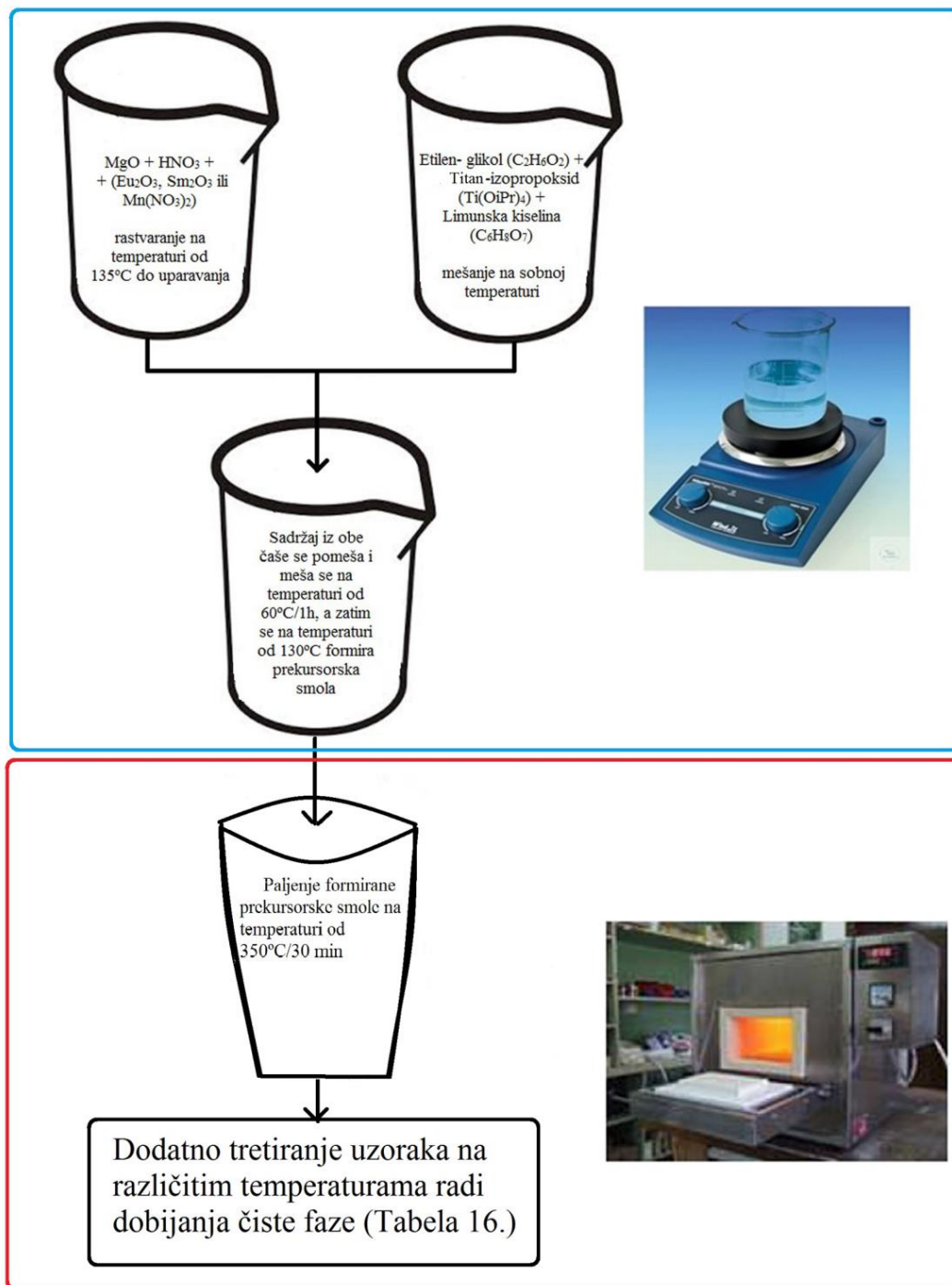
Molski odnos polaznih supstanci je:

magnezijum oksid:titan(IV)-izopropoksid:limunska kiselina (CA):etilen glikol (EG) = 2:1:5:20.

U prvom koraku, titan(IV)-izopropoksid se rastvara u etilen glikolu konstantnim mešanjem na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi. Zatim se u ovaj rastvor dodaje limunska kiselina i mešanje se nastavlja do potpunog rastvaranja. U drugoj čaši, odgovarajuća količina MgO i oksida odgovarajućeg dopanta se rastvara u vrućoj koncentrovanoj azotnoj kiselini i meša na magnetnoj mešalici sve do uparivanja do suva na temperaturi od oko 135°C . Na ovaj način se

ukupna količina oksida prevodi u odgovarajuće nitrare. U tako dobijene nitrare dodaje se rastvor titan(IV)-izopropoksid/(EG)/(CA). Za slučaj sinteze nedopiranog uzorka Mg_2TiO_4 , u potpuno uparenu količinu samog MgO i koncentrovane HNO_3 dodaje se rastvor titan(IV)-izopropoksid/(EG)/(CA). U sledećem koraku, smeša se greje na 60°C pri konstantnom mešanju u toku jednog sata dok rastvor ne postane proziran. Dobijeni potpuno bistri rastvori ukazuju na to da su sve polazne supstance rastvorene i da se retke zemlje ili prelazni metal nalaze u jonskom obliku rastvorenih soli nitrata, što omogućava formiranje metal/CA kompleksa. Nakon toga, temperatura se podiže na 130°C i mešanje se nastavlja narednih nekoliko sati, pri čemu dolazi do polimerizacije metal/CA kompleksa i etilen glikola, nastajanja viskozanog gela, odnosno prekursorske smole. Od tako dobijenog viskozno-smolastog prekursora mali deo korišćen je za karakterizaciju FTIR-om (objašnjeno u poglavlju 3.3.2.). Nastali gel se zatim stavlja u peć na temperaturu od 350°C u vremenskom periodu od 30 minuta i spaljuje u atmosferi vazduha, gde dolazi do egzotermnog sagorevanja, pri čemu se gubi značajan deo mase usled sagorevanja organske komponente. Na taj način nastaje tamno braon prah koji se dodatno sprži u avanu sa tučkom i naknadno dodatno tretira na različitim temperaturama radi dobijanja čiste faze željenog uzorka.

Do sada su ovom metodom uspešno sintetisane čiste faze prahova čistog Mg_2TiO_4 kao i dopiranog metalima retkih zemalja i prelaznog metala, a temperature i vremenski period naknadnog tretiranja prekursora uzoraka date su u tabeli (Tabela 3.1. Temperature i vreme žarenja sinteteisanih materijala).



Slika 3.1. Shema sinteze Pećini metodom

Tabela 3.1. Temperature i vreme žarenja sintetisanih materijala

Uzorak	Temperatura žarenja [°C]	Vreme žarenja [h]
Mg₂TiO₄	400	4
	450	2
	500	1
	550	1
	600	1
	650	1
	700	1
Mg₂TiO₄ : 2at% Eu³⁺	400	4
	450	2
	500	1
	550	1
	600	1
	650	1
	700	1
Mg₂TiO₄ : 1at% Sm³⁺	550	1
	600	1
	650	1
Mg₂TiO₄ : 1at% Mn⁴⁺	600	1

Korišćena je peć za žarenje (VIMS elektrik) maksimalne temperature 1200°C sa dimenzijama radnog prostora 15×15×15 cm. Usled veoma brzog i egzotermnog sagorevanja u peći, pri čemu se izdvaja velika količina gasova ugljenikovih i azotovih oksida usled sagorevanja ugljenika iz polimera i azota iz nitrata, dobija se porozan beli prah penaste strukture. Dobijeni beli prah se vrlo lako dodatno sprai u avanu sa tučkom i za dalju karakterizaciju se koristi kao prah ili kao tableta prečnika 13 mm dobijena komprimovanjem u hladnoj presi pod pritiskom od 5 tona.

3.2.2. Opis procedure za modifikaciju površine čistog magnezijum-ortotitanata

Izvršena je modifikacija površine čestica sintetisanog praha čistog magnezijum-ortotitanata žarenog na temperaturi od 600°C tokom jednog sata, koji je dobijen na način opisan u poglavlju 3.2.1. U cilju ispitivanja fotokatalitičkih svojstava sintetisani su uzorci Mg₂TiO₄ čija je površina modifikovana primenom bidentatnih derivata benzena:

- 5-aminosalicilne kiseline (5-ASA, $C_7H_7NO_3$), i
- katehola (CAT, $C_6H_6O_2$)

Molski odnos Mg_2TiO_4 i liganada iznosi:

magnezijum-ortotitanat : površinski modifikator (5-ASA, CAT) = 6 : 1.

Površinska modifikacija izvršena je dispergovanjem 0,5 g praha Mg_2TiO_4 u 25 cm³ destilovane vode u koju je dodata stehiometrijska količina 5-aminosalicilne kiseline ili katehola. Navedene disperzije se mešaju u čaši na mešalici oko 40 minuta na sobnoj temperaturi. Indikacija formiranja kompleksa prenosa naelektrisanja (engl. CTC – *charge transfer complex*) je pojava obojenosti disperzije. Rastvori se centrifugiraju 5 minuta brzinom od 4000 obrtaja/min. Prvim centrifugiranjem se uklanja voda. Da bi se obojeni prah isprao od eventualnih neizreagovanih ostataka, centrifugiranje se vrši još dva puta smešom vode i etanola (ukupne zapremine 25 cm³) pod istim uslovima. Nakon centrifugiranja višak tečnosti se odliva, talog se stavlja u petri posudu koja se odlaže u vakuum sušnicu na temperature od 40°C sve dok se sadržaj u njoj potpuno ne osuši (~ 20h). Osušeni prah se dodatno sprasi tučkom u avanu.

3.3. Metode korišćene za karakterizaciju materijala

Metode ispitivanja strukturnih, optičkih i fotokatalitičkih svojstava materijala korišćene u ovom radu su:

1. (TG/DTA) termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza,
2. (FTIR) infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom;
3. (XRD) analiza rendgenske difrakcije,
4. (SEM) skenirajuća elektronska mikroskopija,
5. (TEM) transmisiona elektronska mikroskopija,
7. (PL) fotoluminescentna spektroskopija,
8. model razmene naelektrisanja,
9. difuzno-refleksiona i apsorpciona spektroskopija, i
10. (BET) određivanje specifične površine nanočestica.

3.3.1. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza (TG/DTA)

Termogravimetrija (TG) prati promenu mase uzorka sa kontrolisanom promenom temperature u kontrolisanom okruženju (najčešće je temperatura linearno rastuća u funkciji vremena). Termogravimetrija predstavlja pogodnu metodu za praćenje svih fiziko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene mase, na primer do isparavanja, sublimacije, dehidratacije, dehidroksilacije, sagorevanja, reakcije sa gasovima iz atmosfere gde se stvaraju neisparljivi proizvodi, itd.

Diferencijalna termička analiza (DTA) je analiza pri kojoj se temperatura uzorka upoređuje sa temperaturom internog referentnog materijala pri zagrevanju ili hlađenju konstantnom brzinom. Transformacije su praćene oslobađanjem ili apsorbovanjem toplote, tako da su na primer, kristalizacija, oksidacija i neki procesi razlaganja praćeni egzotermnim efektima, dok se endotermni efekti uočavaju pri faznoj transformaciji, dehidraciji, disocijaciji, redukciji i pojedinim reakcijama razlaganja. Diferencijalna termijska analiza rađena je u cilju utvrđivanja karakterističnih temperatura na kojima se odigravaju procesi u čvrstom stanju.

TG/DTA analiza za potrebe ove disertaciji urađene su na instrumentu SETARAM SETSYS Evolution-1750, tako što je prekursor praha Mg_2TiO_4 (~ 10 – 15 mg), uzet nakon spaljivanja gela na temperature od 350°C u period od 30 min, zagrevan u atmosferi vazduha, postepeno brzinom od $10^\circ\text{C min}^{-1}$ u temperaturnom intervalu od 30°C do 1200°C .

3.3.2. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR)

IR (infracrveni) spektri u analizi imaju veliki značaj jer omogućavaju detekciju funkcionalnih grupa i identifikaciju organskih jedinjenja. Apsorpcija elektromagnetne energije različitih talasnih dužina izaziva u molekulama različite ekscitacije. IR zračenje, odgovara energijama vibracija u molekulu. Ako se uzorak postavi u IR spektrofotometar i izloži kontinuiranoj promeni talasnih dužina IR zračenja, uzorak će apsorbovati svetlo kad upadno zračenje bude odgovaralo energiji neke molekulske vibracije. Tipični IR spektrofotometri beleže područja koja odgovaraju vibracijama istezanja i savijanja u molekulu i na taj način dobijamo IR spektar uzorka. Svako

organsko jedinjenje ima karakterističan spektar u određenoj oblasti, koji ne pokazuje ni jedna druga supstanca.

Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (engl. FTIR – *Fourier transform infrared spectroscopy*) je tehnika simultanog snimanja apsorpcije uzorka u infracrvenoj oblasti koja odgovara frekvenciji vibracija veza između atoma u materijalu, uz korišćenje Furijeove transformacije radi povećane osetljivosti metode. Ako instrument ima ATR dodatak (engl. ATR – *Attenuated total reflectance*) koji radi na principu ometane totalne refleksije, tečne i čvrste uzorke je moguće snimati bez ikakve prethodne pripreme.

Za potrebe ove disertacije FTIR merenja korišćen je Termo Nicolet 380 spektrofotometar sa ATR dodatkom, u spektralnoj oblasti $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom od 4 cm^{-1} brzine 64 snimka u minuti.

3.3.3. Rendgeno-strukturna analiza (XRD)

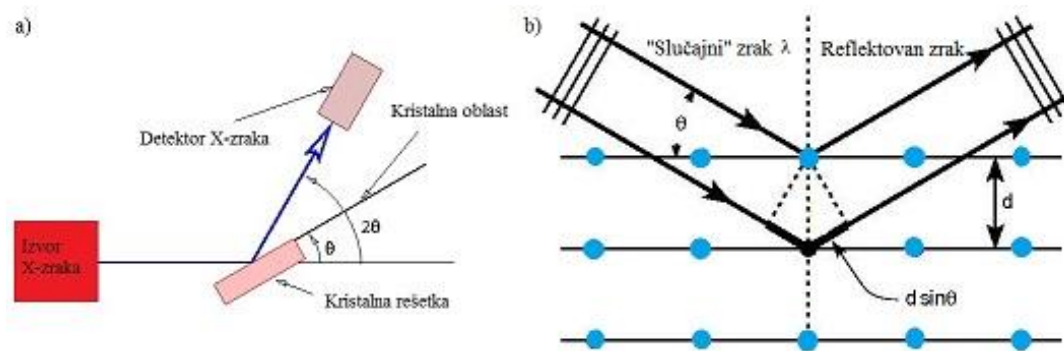
Određivanje faznog sastava sintetisanih uzoraka analizirano je metodom difrakcije praha X-zracima, XRD metodom (engl. XRD – *X-ray diffraction*). Difrakcija zraka na kristalnoj rešetki opisuje se Bragovim uslovom tako što je sveden na refleksiju ovih zraka, a za nastanak difrakcionih maksimuma rasejanih zraka (pod uglom θ) na kristalnim ravnima (rastojanja d) koristi se formula (19):

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad n = 1, 2, 3 \dots \quad (19)$$

gde je n red difrakcije, a λ talasna dužina. X-zraci se elastično rasejavaju na elektronskim omotačima atoma. Pri tome se rasejani zraci prostiru pod svim uglovima, ali samo pod uglovima koji ispunjavaju Bragove uslove stupaju u konstruktivnu interferenciju (Slika 3.2. Rasejavanje X- zraka). Na osnovu činjenice da širina difrakcionog maksimuma zavisi od veličine kristalita na kome se vrši difrakcija, moguće je odrediti veličinu kristalita, D , iz Šererove formule (20):

$$D = \frac{(K\lambda)}{(\beta \cos \theta)} \quad (20)$$

gde je λ – talasna dužina X-zraka, β – širina difrakcionog maksimuma na polovini njegove visine, θ – upadni ugao X-zraka, a K – konstanta koja zavisi od stepena simetrije kristala.



Slika 3.2. XRD a) Difrakcija na kristalu b) Rasejavanje X-zraka.

U ovoj disertaciji merenja su izvršena na instrumentu Rigaku SmartLab difraktometr sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem sa antikatode, pri 30 mA i 40 kV. Merenja su rađena u opsegu 2θ od $15 - 120^\circ$, sa korakom snimanja od $0,02^\circ$ i brzinom snimanja od $0,7^\circ \text{ min}^{-1}$. Dobijeni eksperimentalni rezultati obrađeni su Rietveld-ovom punoprofilnom metodom u programu Topas Akademik.

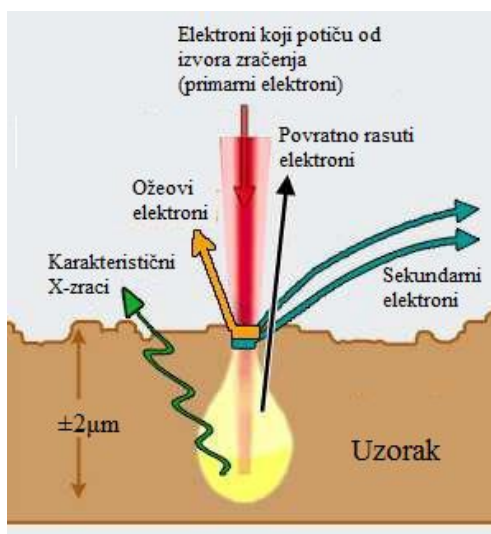
3.3.4. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Osnove rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa sastoje se od skeniranja površine ispitivanog uzorka fokusiranim snopom elektrona vrlo precizno (Slika 3.3. Princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa). Snop elektrona ekscituje elektrone u sastavu atoma uzorka. Energija elektrona iz snopa u proporciji je sa interaktivno ekscitovanim elektronima iz uzorka. Energije ekscitovanih elektrona iz uzorka se sakupljaju i mere specijalnim detektorima. Pomoću mikroprocesora stvara se pseudotrodimenzijska slika topografije površine uzorka. Skenirajući elektronski mikroskop može imati rezoluciju i do nekoliko nanometara, pri čemu može da radi sa uvećanjima $10\,000 - 300\,000$ puta i kao takav je jedan od najčešće korišćenih uređaja za karakterizaciju nanomaterijala. Elektroni uzorka mogu da emituju i X-zrake povratkom iz ekscitovanog u osnovno stanje. Ova pojava je osnova metode energetske disperzije X-zraka (eng. *Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy*, EDX ili EDS), koja je često moguća u sklopu samog elektronskog mikroskopa. Emitovani X-zraci se analiziraju i daju podatke o hemijskom

sastavu površine uzorka na osnovu činjenice da su dobijeni spektri karakteristični za svaki element.

U tipičnom SEM eksperimentu generiše se snop primarnih elektrona fokusiran u tačku prečnika oko 5 nm, sa energijama elektrona koje variraju od 100 eV do 50 keV. Deo predate neelastične energije elektronima u materijalu dovodi do ekscitacije elektrona iz elektronskih ljuski atoma, tako ekscitovani atomi se vraćaju u osnovno stanje emitujući fotone karakterističnog X-račenja ili emisijom Auger-ovih elektrona. Deo elastično rasejanih primarnih elektrona vraća se iz materijala kroz površinu kao odbijeni elektroni sa verovatnoćom proporcionalnom atomskom broju posmatrane regije materijala. SEM sistem formira sliku detektovanjem svih pomenutih tipova zračenja koji se javljaju kao rezultat interakcije primarnog elektronskog snopa sa materijalom. Detektori sekundarnih elektrona su standardna oprema svih SEM uređaja, a retko su prisutni detektori za sve signale.

Morfološka karakterizacija površine sintetisanih prahova rađena je skenirajućim elektronskim mikroskopom (engl. SEM – *Scanning Electron Microscope*) JEOL JSM-6610LV na sobnoj temperaturi pri radnom naponu od 20 kV. Uređaj je dodatno opremljenim INCA EDX dodatkom (engl. EDX – *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*) za energetske-disperzionu spektroskopiju X-zraka pomoću koje je određen sastav uzorka i njegova homogenost po površini.

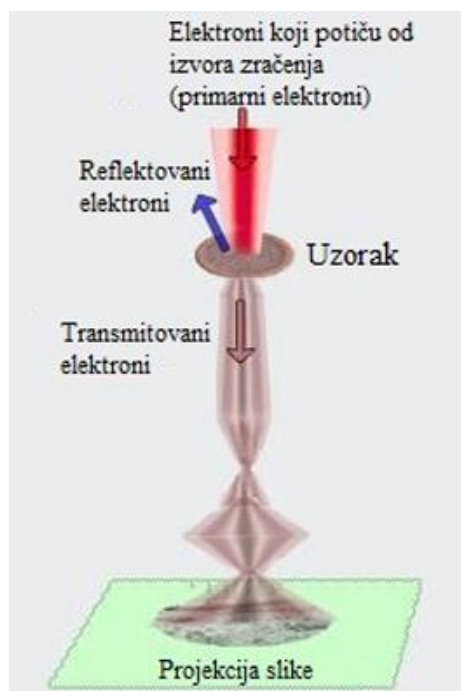


Slika 3.3. Princip rada skenirajućeg elektronskog mikroskopa

3.3.5. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Struktura sintetisanih prahova analizirana je pomoću transmisione elektronske mikroskopije koja koristi elektromagnetna sočiva za fokusiranje elektrona velike energije u veoma tanak snop koji zatim prolazi kroz uzorak koji se ispituje (Slika 3.4. Princip rada transmisionog elektronskog mikroskopa). Da ne bi došlo do značajnog rasejanja do koga može doći zbog debljine uzorka, praškasti uzorak se na rupičastu mrežicu nanosi u veoma maloj količini (u tankom sloju).

Mikrostruktura na lokalnom nivou analizirana je koristeći konvencionalni TEM (engl. TEM – *Transmission Electron Microscopy*), elektronsku difrakciju odabrane površine (engl. SAED – *Selected Area Electron Diffraction*) i TEM visoke rezolucije (engl. *High Resolution* – HRTEM). Pravljenje modela strukture i HRTEM simulacija urađena je koristeći JEMS program.



Slika 3.4. Princip rada transmisionog elektronskog mikroskopa

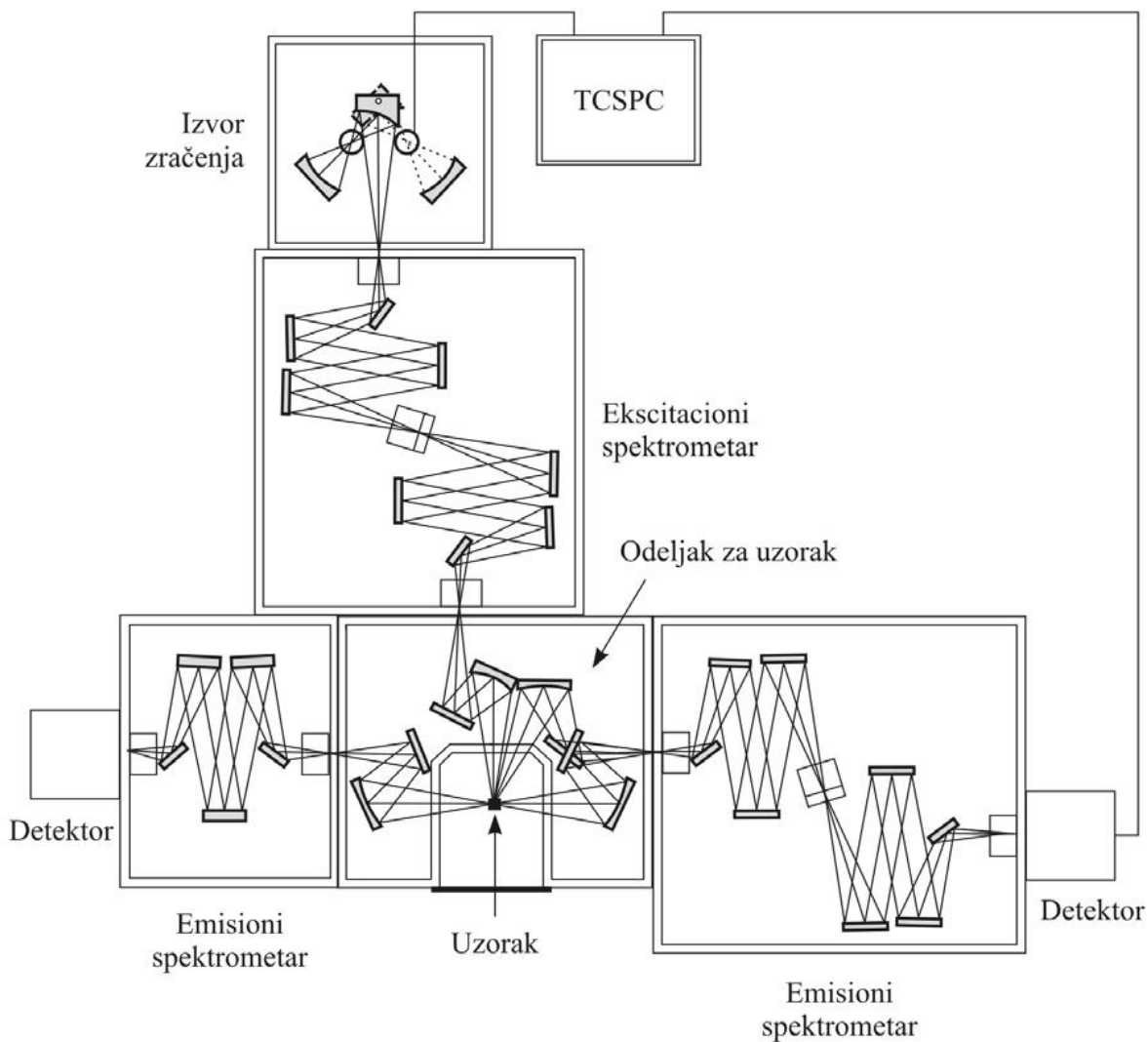
Za mikrostrukturnu analizu na lokalnom nivou za uzorke čistog i dopiranog metalima retkih zemalja Mg_2TiO_4 u ovoj tezi korišćen je transmisioni elektronski mikroskop JEOL-JEM 2100 LaB_6 pod naponom od 200 kV. Dok u slučaju uzorka Mg_2TiO_4 dopiranog prelaznim metalom korišćen je visoko rezolucioni transmisioni elektronski mikroskop (HRTEM) pod naponom od

200 kV (Jeol ARM 200 CF), koji je dodatno opremljen EELS sistemom (engl. *Gatan Quantum ER Electron* – spektroskopija gubitka energije, kao i engl. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy* (Jeol Centurio 100 mm²)). Uzorci su pripremljeni ultrazvučnim suspendovanjem praha u etanolu. Par kapi dobijene suspenzije naneto je na bakarnu mrežicu prevučenu ugljenikom, a zatim osušeno na vazduhu. Na dnu mikroskopa nalazi se fluorescentni ekran na koji padaju nerasejani elektroni, formirajući sliku uzorka sa delovima različite zatamnjenosti u zavisnosti od gustine uzorka kroz koju snop elektrona prolazi.

3.3.6. Fotoluminescentna spektroskopija (PL)

Fotoluminescentna spektroskopija je veoma korišćena, efikasna, beskontaktna metoda za merenje optoelektronskih svojstava materijala i veoma jednostavnom manipulacijom uzorka. Ova metoda može da pruži detaljne informacije o diskretnim elektronskim stanjima, različitim defektima, prelazima elektrona i energetske nivoima ukoliko se na materijal primeni izvor svetlosti ili pobuđivanje (ekscitacija). Eksperimentalna metoda se sastoji u snimanju dva tipa spektara: ekscitacionog i emisionog. Prilikom snimanja ekscitacionog spektra intenzitet luminescence se posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, dok snimanjem intenziteta emisionog spektra, intenzitet emisije se posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini.

Deo fotoluminescentnih merenja za potrebe ove disertacije izvršen je na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) čije su osnovne komponente: izvor zračenja, monohromatori, ćelija sa uzorkom i detektori. Kao izvor zračenja koristi se 450 W Xe-lampa za merenja emisije i Xe-Hg impulsna lampa za merenja efekata gašenja luminescencije. Emisioni spektri uzoraka mogu se snimati u opsegu od 200 do 800 nm korišćenjem TBX-04-D PMT detektora. Kao detektor koristi se fotomultiplikator iz kog se signal prenosi na računar i na ekranu se iscrtava fotoluminescentni spektar. U zavisnosti od toga da li se snima emisioni spektar ili meri vreme života prelaza, u ovom uređaju koriste se detektori – fotomultiplikatori tipa R928 i TBX, dok je detektor za infracrvenu oblast poluprovodnički fotodetektor (InGaAs) ohlađen na temperaturu tečnog helijuma (Slika 3.5. Šema spektrofluorimetarskog sistema Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon)).



Slika 3.5. Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon)

3.3.7. Model razmene naelektrisanja (ECM-Exchange-charge model)

Svojstva različitih materijala da apsorbiraju i emituju svetlost kao i njihova potencijalna primena direktno su povezani sa svojstvima osnovnog stanja elektrona i nižih pobuđenih stanja određenog jona u određenoj matrici. Faktori koji utiču na energetske nivoe jona dopanta u matrici su: naelektrisanje jona dopanta i jona matrice, interjonska razdvajanja, koordinacioni broj (broj najbližih susednih jona koji okružuju jon dopanta), simetrija kristalnog polja.

Analiza kristalnog polja urađena je za uzorak nanočestica Mg_2TiO_4 dopiranog prelaznim metalom (Mn^{4+}), a ispitana je primenom modela razmene naelektrisanja (engl. ECM – *Exchange-Charge Model*) i dobijene su vrednosti parametara kristalnog polja. U daljem tekstu data je metoda proračuna ovih parametara.

Kvantno mehanički posmatrano, energetske nivoe E dopantnog jona sa nd elektronima u nepopunjenoj orbitali, mogu biti predstavljeni kao rešenje Shrödinger-ove jednačine (21):

$$\left\{ \sum_{i=1}^n \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U(\vec{r}_i) \right) + V(\vec{r}_i) \right\} \Psi = E\Psi \quad (21)$$

gde je $(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i)$ – kinetička energija i -tog elektrona mase m , $U(\vec{r}_i)$ – potencijalna energija i -tog elektrona u statičkom polju koji čine jezgro jona dopanta. Preostali elektroni i potencijalna energija i -tog elektrona dopantnog jona u elektrostatičkom polju koje čine kristalna rešetka jona naelektrisanja Z_j sa pozicionim vektorima \vec{R}_j $V(\vec{r}_i)$ zove se kristalno polje, gde je (22):

$$V(\vec{r}_i) = - \sum_{j=1}^N \frac{Z_j e^2}{|\vec{R}_j - \vec{r}_i|} \quad (22)$$

Analiza svojstava simetrije dopantnog jona olakšava primena teorije kristalnog polja. Potencijal kristalnog polja može da se opiše sumom potencijala sferičnih harmonika, a koeficijenti takvih suma zavise od pozicija i naelektrisanja jona u rešetki. Matematičkim sumiranjem parametara i energetskih nivoe jona sa nepopunjenom d -orbitalom mogu se izraziti kao vrednosti posmatranog kristalnog polja – Hamiltonian (23) [90]:

$$H = \sum_{p=2,4} \sum_{k=-p}^p B_p^k O_p^k \quad (23)$$

U sumi O_p^k predstavlja linearnu kombinaciju nesvodljivih tenzora operatora koji utiču na ugaone delove talasnih funkcija dopantnog jona. Treba istaći da se u literaturi može pronaći nekoliko definicija i normalizacija operatora O_p^k . U ovoj tezi korišćena je Stevens-ova normalizacija.

B_p^k predstavlja kristalne parametre koji sadrže sve informacije o geometrijskoj strukturi okruženja dopantnog jona kao i sve informacije o cepanju kristalnog polja. Hamiltonian je definisan u prostoru i obuhvata sve talasne funkcije LS-termova slobodnog jona (koji se javlja usled Kulonovih interakcija između elektrona dopantnog jona). Model razmene naelektrisanja (ECM) nam omogućava da predstavimo parametre kristalnog polja kao zbir doprinosa naelektrisanja (24):

$$B_p^k = B_{p,q}^k + B_{p,s}^k \quad (24)$$

gde je:

$$B_{p,q}^k = -K_p^k e^2 \langle r^p \rangle \sum_i q_i \frac{V_p^k(\theta_i \phi_i)}{R_i^{p+1}} \quad (25)$$

i

$$B_{p,s}^k = K_p^k e^2 \frac{2(2p+1)}{5} \sum_i (G_s S(s)_i^2 + G_\sigma S(\sigma)_i^2 + \gamma_p G_\pi S(\pi)^2) \frac{V_p^k(\theta_i \phi_i)}{R_i^{p+1}} \quad (26)$$

Prvi član $B_{p,q}^k$ predstavlja doprinos tačke naelektrisanja parametrima kristalnog polja, koja je posledica Kulonovih interakcija između dopantnog jona i jona rešetke, gde je q_i naelektrisanje sa sfernim koordinatama R_i , θ_i i ϕ_i čiji je referentni sistem centriran u dopantnom jonu (25). Zbog toga, dopantni jon i ligandi se tretiraju kao tačke naelektrisanja. Prosečne vrednosti $\langle r^p \rangle$, gde je r radijalna koordinata d -elektrona optičkog centra (poznatog kao moment $3d$ elektronske gustine), mogu se jednostavno numerički izračunati koristeći radijalne delove odgovarajućih talasnih funkcija jona. Numerički faktori K_p^k , γ_p , izrazi za polinome V_p^k , i definicija za O_p^k su date u referencama [90, 91]. Drugi član doprinosa kristalnom polju $B_{p,s}^k$ je proporcionalan preklapanju talasnih funkcija jona dopanta i liganada koji odgovaraju efektima kovalentnih veza i razmene elektrona (26). Posmatranjem na ovaj način, dopantni jon i ligandi se tretiraju kao kvantno mehanički modeli, jasno praveći razliku u odnosu na jone koji su uključeni u formiranje hemijske veze. $S(s)$, $S(\sigma)$, $S(\pi)$ članovi označavaju preklapanja između d - funkcija dopantnog jona i p - i s - funkcija liganada $S(s) = \langle d0|s0 \rangle$, $S(\sigma) = \langle d0|p0 \rangle$, $S(\pi) = \langle d1|p1 \rangle$. Koeficijenti G_s , G_σ i G_π predstavljaju bezdimenzione parametre modela razmene naelektrisanja, čije se vrednosti određuju iz tri najniže energetske apsorpcione zone eksperimentalnog spektra. Ovi koeficijenti se

mogu uzeti kao jednaki ($G_s = G_\sigma = G_\pi = G$) ali moraju biti procenjena u odnosu na apsorpcione zone sa najnižom energijom.

Ovakav model razmene naelektrisanja koristi mali broj odstupanja od eksperimentalnih podataka (fitovanja) i omogućava izračunavanje parametara kristalnog polja i energetskih nivoa jona dopanata u kristalima isključujući pozivanje na pretpostavku o dopantu kao o centru simetrije. Ovo je takođe važno za analizu kristalnog polja u slučaju niske simetrije izoelektričnih sistema. Ova analiza je uspešno korišćena za izračunavanje vrednosti energetskih nivoa jona retkih zemalja i jona prelaznih metala.

3.3.8. Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija (engl. DRS – *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) je metoda koja prati deo interakcije elektromagnetnog zračenja sa uzorkom. Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja (svetlosti) sa materijom deo energije se reflektuje sa površine objekta, deo se prostire kroz njega, dok se deo propušta (transmituje) kroz objekat. Odnos intenziteta reflektovanog i upadnog zračenja definiše reflektancu R (27):

$$R = \frac{I_R}{R_0} \quad (27)$$

Ova metoda omogućava izračunavanje vrednosti energije zabranjene zone primenom Kubelka-Munk-ove teorije [92]. Princip metode se zasniva na korišćenju procenta refleksije uzorka (R , %) očitano sa snimljenog DRS spektra. Kubelka-Munk-ova funkcija ili apsolutna refleksija uzorka predstavljena je jednačinom (28):

$$F(R) = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} = \frac{k}{s} \quad (28)$$

gde je R_∞ – realna tj. izmerena refleksija uzorka, k – predstavlja koeficijent apsorpcije uzorka, a s – predstavlja koeficijent rasejanja sredine. Iz ove funkcije moguće je određivanje apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja difuzione refleksije. Kako je koeficijent rasejanja (s) funkcija

talasne dužine konstantan ili monoton u dosta širokim intervalima, na osnovu jednačine sledi da maksimumi koeficijenta apsorpcije odgovaraju maksimumima Kubelka-Munk-ove funkcije. Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom, u odnosu na supstance koje se smatraju belim standardima (reflektanca im je približno jednaka jedinici). Nakon izračunavanja vrednosti funkcije $F(R)$ crta se grafik $F(R)$ u funkciji od talasne dužine.

U cilju određivanja optičkih svojstava uzoraka korišćena su spektrofotometrijska merenja. Za merenja su korišćene kvarcne kivete dimenzija 1cm x 1cm x 4,5 cm (optički put 1 cm). Apsorpcioni spektri snimani su na instrumentu Perkin-Elmer, duble-beam UV/Vis Spectrophotometer, model λ -5, sa BaSO₄ kao referentnim uzorkom.

Za merenja difuzion-refleksionog spektra u ovom radu korišćen je instrument Thermo Evolution 600 spectrometer sa integracionom sferom koristeći BaSO₄ kao beli standard.

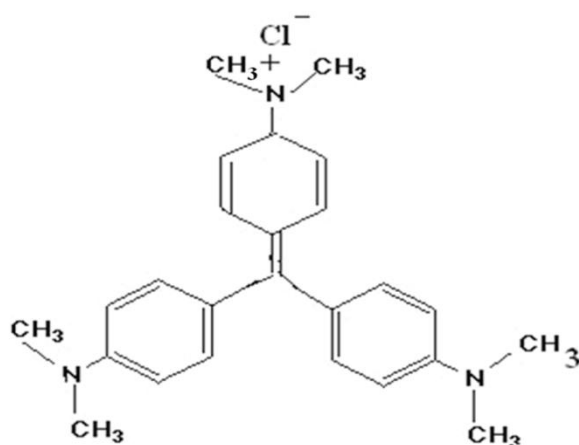
3.3.9. Određivanje specifične površine nanočestica (BET)

BET metoda (engl. BET – *Brunauer, Emmett and Teller method*) zasniva se na utvrđivanju specifične površine fenomenom fizičke adsorpcije gasova na spoljnu i unutrašnju površinu poroznih materijala [93]. Materijal koji je okružen i u ravnoteži sa određenim gasom koji je na određenoj temperaturi (T), relativnog pritiska pare (p/p_0), fizički adsorbuje određenu količinu gasa. Količina adsorbovanog gasa zavisi od relativnog pritiska pare i proporcionalan je ukupnoj spoljašnjoj i unutrašnjoj površini materijala. Veza između relativnog pritiska pare i količine adsorbovanog gasa na konstantnoj temperaturi je adsorpciona izoterma. Za karakterizaciju poroznih sintetisanih materijala u ovom radu urađena je adsorpcija gasa azota na temperaturama tečnog azota (77 K) što omogućava procenu raspodele veličina pora mikroporoznih i mezoporoznih materijala pomoću BHJ metode (engl. BJH – *Barrett, Joyner and Halenda*) [94].

Za analizu mezoporoznih materijala primenjuje se opseg relativnih pritisaka (p/p_0) od 0,05 do 0,3. Merenja za formiranje adsorpciono-desorpcione izoterme u ovom radu u cilju određivanja aktivne površine i poroznosti materijala izvršena su na Sorptomatic 1990 Thermo Finnigan automatskom sistemu.

3.3.10. Praćenje efikasnosti degradacije organskih boja pomoću čistog magnezijum-ortotitanata

Kao model sistema za proučavanje fotokatalitičkih svojstava praha čistog Mg_2TiO_4 , kao i fotokatalitičkih svojstava površinski modifikovanih prahova Mg_2TiO_4 primenom katehola i 5-aminosalicilne kiseline korišćena je organska boja kristal ljubičasta (CV) (Slika 3.6. Kristal ljubičasta (CV)). Kristal ljubičasta je katjonska trifenilmetan boja visoke stabilnosti zbog elektron-donorskih grupa i jedinstvene strukture. Pripada klasi najsvetlijih rastvorljivih boja čije bojenje ima visoku vrednost i već pri koncentraciji od 1 mg/dm^3 obojenje se jasno vidi.



Slika 3.6. Kristal ljubičasta (CV)

U ovoj tezi ispitivana su fotokatalitička svojstva sintetisanih materijala reakcijom degradacije CV. Ova boja je izabrana jer ne degradira u odsustvu UV svetlosti. Razni mehanizmi dekomponovanja CV su do sad ispitivani. U jednoj od studija vodeni rastvor CV koji sadrži TiO_2 ozračen je UV-vis emitovanom svetlošću i praćena je fotokatalitička degradacija CV [95, 96].

Početna koncentracija organske boje, kao i smanjenje koncentracije do kog dolazi usled reakcija fotodegradacije određuje se merenjem odgovarajućih apsorpcionih maksimuma CV primenom apsorpcione spektroskopije. Eksperiment je rađen principom praćenja promene koncentracije CV u prisustvu svetlosti u različitim vremenskim intervalima.

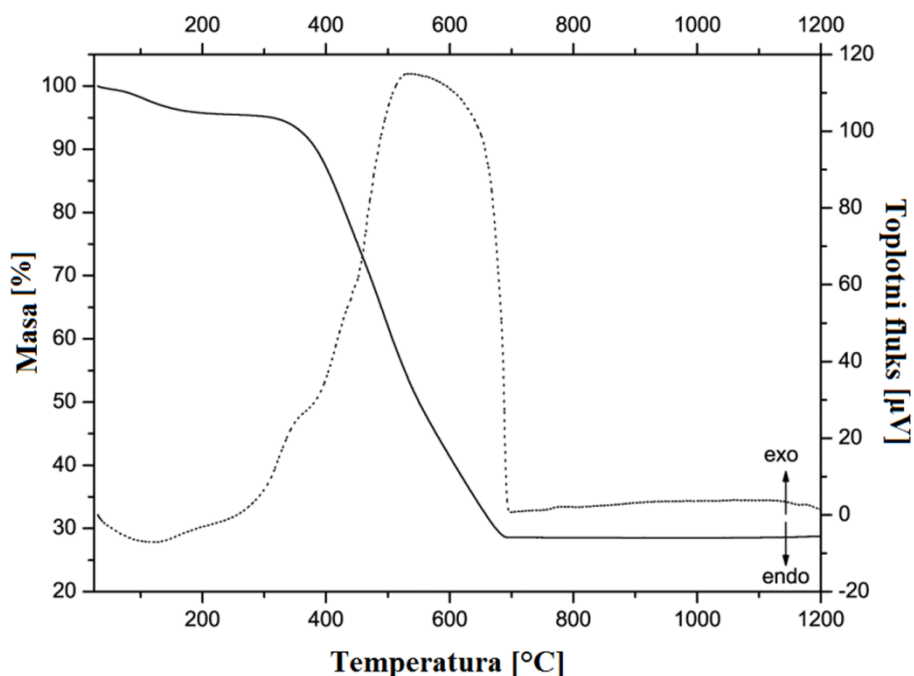
Fotokatalitička reakcija je indukovana primenom UV lampi (Roth Co., 16 W, 2,5 mW/cm²) koje imaju maksimalne emisije svetlosti na 254 nm i 366 nm. Odnosi fotokatalitičke degradacije CV su praćeni za različite početne koncentracije u opsegu od 5,0 – 10,0 µM. Kiselost rastvora nije podešavana i pH vrednosti su u rasponu od 6,7 – 7,0. Slepom probom urađena je direktna fotoliza CV i što je korišćeno kao korekcionni faktor. Da bi se uporedile fotokatalitičke performanse čistog praha Mg₂TiO₄ i površinski modifikovanih prahova Mg₂TiO₄ sa TiO₂ izvedeni su fotokatalitički eksperimenti pod istim eksperimentalnim uslovima, a korišćen je komercijalno dostupan fotokatalizator TiO₂ (Degussa P25).

4. Rezultati i diskusija

4.1. Termalna analiza (TG-DTA)

U cilju optimizacije postupka sinteze prahova i okvirnog određivanja temperatura spaljivanja i žarenja prekursora, radi dobijanja čistih faza, korišćena je metoda TG-DTA. Za anлізу je korišćen prah prekursora dobijenog spaljivanjem gela uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\%Eu}^{3+}$ sintetisanog Pećinijevim postupkom pri temperaturi od 350°C u vremenskom periodu od 30 minuta. Rezultati TG-DTA analize razjasnili su tri temperaturna regiona koja se uočavaju na slici (Slika 4.1. Termogravimetrijska analiza (TG kriva, puna linija) i diferencijalna termijska analiza (DTA kriva, isprekidana linija) za uzorak $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\%Eu}^{3+}$ praha prekursora dobijenog paljnjem gela na temperature 350°C tokom 30 minuta):

- 1) Prvi temperaturni region koji obuhvata temperature od sobne temperature do 300°C , TG kriva pokazuje mali gubitak mase uzorka ($\sim 5\%$);
- 2) Drugi temperaturni region posmatran u temperaturnom opsegu od 300°C do 700°C , a kriva TG pokazuje značajan gubitak mase uzorka ($\sim 65\%$), dok DTA kriva u ovom opsegu temperature ukazuje na egzoterman process i kristalizaciju. Uzrok tome može biti sagorevanje zaostalih organskih jedinjenja iz sinteze;
- 3) TG kriva u temperaturnom regionu nakon 700°C ukazuje na to da masa uzorka ostaje konstantna i ne menja se porastom temperature, a takođe se ne javljaju vidljivi maksimumi na DTA krivoj.



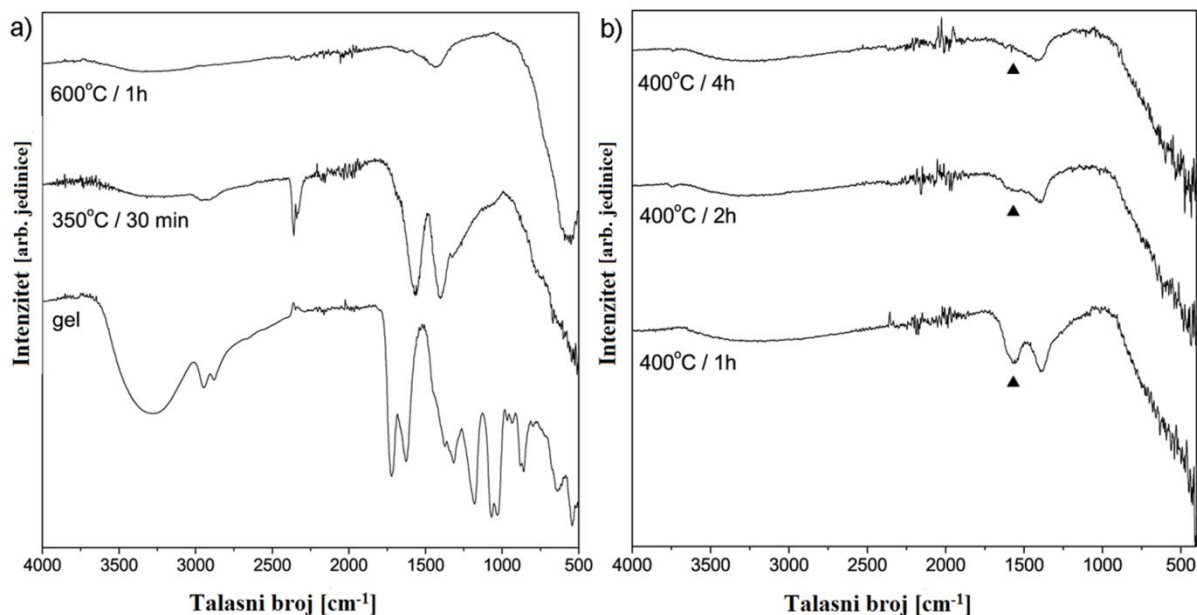
Slika 4.1. Termogravimetrijska analiza (TG kriva, puna linija) i diferencijalna termijska analiza (DTA kriva, isprekidana linija) za uzorak $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}^{3+}$ praha prekursora dobijenog paljnjem gela na temperature 350°C tokom 30 minuta

Ova analiza ukazala je na temperaturni opseg daljeg tretiranja prahova prekursora sintetisanih uzoraka u cilju dobijanja čistih faza i efikasnog inkorporiranja dopanata u čestice. Nakon spaljivanja sintetisanog gela na temperaturi od 350°C/30 min, dobijeni su prekursori praha koji su sprašeni u avanu i dodatno žareni u temperaturnom opsegu od 400 – 700°C prema tabeli (Tabela 3.1. Temperature i vreme žarenja sintetisanih materijala) koja je data u poglavlju 2.2 Sinteza Mg_2TiO_4 .

4.2. Infracrvena spektroskopija sa Furierovom transformacijom (FTIR)

Karakterizacija svih faza sinteze praćena je infracrvenom spektroskopijom sa Furierovom transformacijom (FTIR). FTIR spektri $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}^{3+}$ prekursorske smole (gela), prekursor praha dobijenog spaljivanjem gela na temperaturi od 350°C tokom 30 minuta i praha dobijenog nakon žarenja prekursora praha na temperaturi od 600°C tokom jednog sata prikazani su na slici

(Slika 4.2. FTIR spektri $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\% Eu}^{3+}$ a) uzorka gela, nakon temperaturskog tretmana od 350°C u period od 30 min, nakon žarenja na 600°C tokom jednog sata; b) nakon žarenja na 400°C tokom 1h, 2h i 4h.).



Slika 4.2. FTIR spektri $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\% Eu}^{3+}$, a) uzorka gela, nakon temperaturskog tretmana od 350°C for 30 min, nakon žarenja na 600°C tokom jednog sata, b) nakon žarenja na 400°C tokom 1h, 2h i 4h.

Na slici se može uočiti sadržaj vode u gelu Mg_2TiO_4 , koji ima karakteristične O–H istežuće vibracije, a uočen je kao široki minimum u region od $3600 - 3000\text{ cm}^{-1}$. Kao što je i očekivano, nakon paljenja gela na temperaturi od 350°C tokom 30 minuta široki minimum na spektru postaje slabiji, a nakon konačne termičke obrade nestaje. Mnogi minimumi u spektru praha prekursora, a naročito gela, vidljivi su zbog prisustva organskih i nitratnih ostataka i postaju slabiji ili potpuno nestaju nakon spaljivanja i konačnog žarenja, što ukazuje na uspešno sagorevanje gela. Nakon žarenja na temperaturi od 600°C uočena je samo Mg–O apsorpcija na $\sim 1430\text{ cm}^{-1}$ i Ti–O apsorpcija ispod 1000 cm^{-1} [97].

Na slici 4.2. b) za uzorke čiji je prekursor prah termički tretiran na temperaturi 400°C tokom 1 i 2 sata mogu se uočiti vibracije koje ukazuju da ove dužine tretmana na datoj temperature nisu dovoljne da bi se uklonili organski ostaci koji zaostaju u uzorku (Tabela 4.1. Karakteristični

vibracioni režimi dobijeni FTIR merenjima). Međutim, nakon 4 sata žarenja na temperaturi od 400°C prepoznatljive su samo apsorpcije koje potiču od Mg–O i Ti–O.

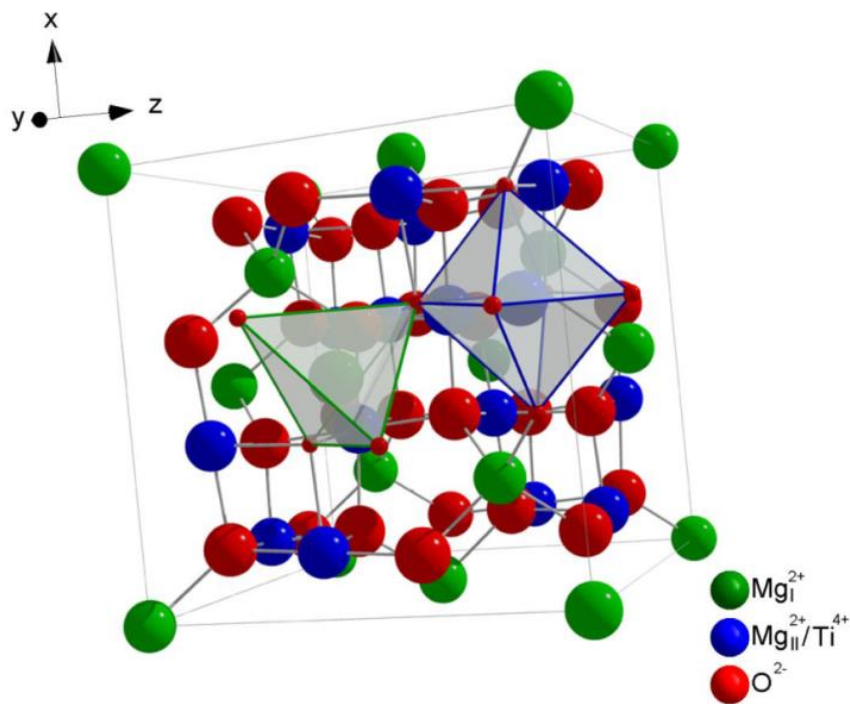
Tabela 4.1. Karakteristični vibracioni režimi dobijeni FTIR merenjima

Funkcionalna grupa	Region (cm ⁻¹)	Poreklo vibracija
–OH istežuća vibracija	3600 – 3000	Voda
–CH ₂ asimetrično istežanje	3000 – 2750	Etilen glikol
C=O istežuća vibracija	1800 – 1680	Limunska kiselina
O–N=O asimetrično istežanje	~ 1630	Nitrati
Asimetrična i simetrična CH ₃ deformacione vibracije	1530 – 1260	Titanium-izopropoksid
C–C istežuća vibracija	1260 – 1130	Limunska kiselina
C–C–O istežuća vibracija	1130 – 820	Etilen glikol
O–N=O deformacione vibracije	~ 600	Nitrati
C–O vibracija	ispod 600	Etilen glikol
CO ₂	2400 – 2300	Atmosfera

4.3. Mg₂TiO₄ dopiran jonima retkih zemalja

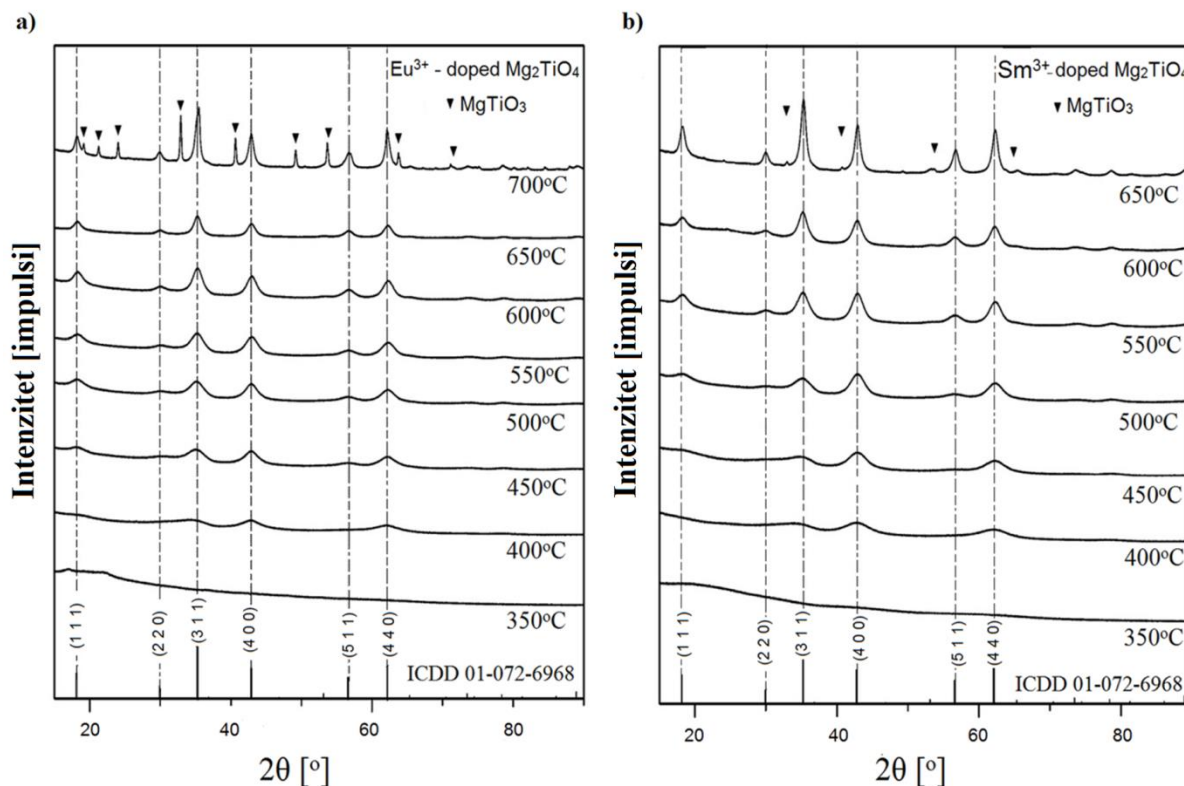
4.3.1. Rezultati rendgenske difrakcije i morfološka analiza

U cilju dobijanja čistog Mg₂TiO₄ nanopraha i praha dopiranog jonima retkih zemalja korišćena je Pećinijeva metoda. Svi sintetisani prahovi pokazuju strukturu inverznog spinela sa prostornom grupom Fd $\bar{3}$ m (227) u kojoj jediničnu ćeliju čini osam jediničnih formula (Z = 8). Strukturna formula Mg₂TiO₄ može biti napisana kao Mg[MgTi]O₄ što ukazuje na to da polovina Mg²⁺ (označenih kao *Mg_I²⁺*) okupira tetraedarska (8a) necentrosimetrična mesta T_d simetrije, dok Ti⁴⁺ i druga polovina Mg²⁺ (označenih kao *Mg_{II}²⁺*) okupiraju oktaedarska (16d) centrosimetrična mesta O_h simetrije (Slika 4.3. Jedinična ćelija Mg₂TiO₄ kubične kristalne strukture). Na oktaedarskim mestima raspodela Ti⁴⁺ i Mg²⁺ je nasumična. Pokazano je da porastom temperature žarenja struktura postaje neuređena tako da se mali deo Ti⁴⁺ može naći na tetraedarskim pozicijama [98].



Slika 4.3. Jedinična ćelija Mg_2TiO_4 kubne kristalne strukture

Prikazani difraktogrami su dobijeni rendgenostrukturnom analizom uzoraka prahova koji su amorfni i sinterovani na različitim odgovarajućim temperaturama ($T \geq 400^\circ\text{C}$) radi dobijanja čiste faze Mg_2TiO_4 (prema tabeli 3.1.). Analizirani su uzorci prahova Mg_2TiO_4 dopirani jonima retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+}) i termički tretirani na temperaturama u opsegu od 400°C – 700°C . Vertikalne linije označavaju standardne podatke strukture kubnog spinela kompaktnog Mg_2TiO_4 i indeksirane su prema kartici ICDD 01-072-6968. Analizom je pokazano da ni jedna druga faza nije detektovana u uzorcima, što ukazuje da su joni retkih zemalja efikasno inkorporirani u matricu Mg_2TiO_4 . Razlaganje $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\text{at\%Sm}^{3+}$ počinje na temperaturi od 650°C , a razlaganje $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\%Eu}^{3+}$ počinje na temperature od 700°C . Kod oba ova uzorka uočena je faza ilmenita (MgTiO_3) koja se javlja tokom razlaganja (Slika 4.4. Rendgenostrukturni difraktogrami za uzorke a) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\%Eu}^{3+}$, b) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\text{at\%Sm}^{3+}$ nanočestice žarene na različitim temperaturama.



Slika 4.4. Rendgenostrukturni difraktogrami za uzorke a) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}^{3+}$,

b) $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\text{at}\%\text{Sm}^{3+}$ nanočestice žarene na različitim temperaturama.

Vertikalne linije označavaju standardne podatke strukture kubnog spinela kompaktnog Mg_2TiO_4 (ICDD 1-072-6968 kartica)

Važno je napomenuti da početak faze kristalizacije magnezijum-ortotitanata na temperaturi od 400°C se razlikuje od dosadašnjih, litaraturnih podataka u MgO-TiO_2 faznom dijagramu [99]. Poznato je da sinteza koja uključuje kombinaciju procesa nastajanja metalnih kompleksa i polimerizacije podstiče lokalno uređenje oko metalnih jona u amorfnom prekursoru slično kao što je to u kristalnim materijalima. Zbog toga, do kristalizacije na nižim temperaturama nego što je to slučaj kod kompaktnog materijala verovatno dolazi zbog stvaranja izuzetno malih čestica načinom sinteze koja je ovde primenjena [100].

Nedavni radovi objavljeni na temu titanata dopiranih jonima retkih zemalja pokazuju da joni retkih zemalja inkorporirani u strukturama titanata sprečavaju (u određenoj meri) rast kristala i

menjaju kinetiku kristalizacije [101, 102]. Ovi efekti su izuzetno izraženi kod dopiranja europijumovim i samarijumovim jonima [103]. Zato je opravdano pretpostaviti da su različite temperature razlaganja magnezijum-ortotitanata dopiranog sa Eu^{3+} i Sm^{3+} posledica različitih jonskih poluprečnika dopanata u odnosu na jone matrice. Prema literaturnim podacima jonski radijusi su $\text{Sm}_{VI}^{3+} = 0,958 \text{ \AA}$; $\text{Eu}_{VI}^{3+} = 0,947 \text{ \AA}$; $\text{Ti}_{VI}^{4+} = 0,605 \text{ \AA}$; $\text{Mg}_{VI}^{2+} = 0,72 \text{ \AA}$ i $\text{Mg}_{IV}^{2+} = 0,57 \text{ \AA}$ [104]. Ugrađivanje jona veće veličine u matričnu rešetku Mg_2TiO_4 dovodi do distorzije rešetke, smanjenja uređenja i poremećaja strukture.

Rezultati strukturne analize (parametri jedinične ćelije, veličina kristalne koherentnosti, vrednosti mikronaprezanja i parametri odstupanja od eksperimentalnih podataka) predstavljeni su u tabeli (Tabela 4.2 . Izabrani strukturni parametri dobijeni XRD merenjima). Početni parametri za strukturnu analizu uzeti su prema referenci [105] po kojoj su difraktogrami i indeksirani. Uzorci žareni na temperaturama 400°C i 450°C nisu uzeti u obzir zbog različitog vremenskog trajanja termičkog tretiranja u odnosu na ostale uzorke. Prosečna veličina kristalita ima vrednost $2,8 - 4,9 \text{ nm}$. Vrednosti veličine kristalita rastu sa porastom temperature žarenja i za uzorke dopirane europijumom i za uzorke dopirane samarijumom. Takođe, vrednosti parametara jedinične ćelije rastu sa povećanjem temperature termičkog tretmana obe vrste uzoraka. Vrednosti mikronaprezanja su generalno niske, što ukazuje na dobar raspored jona u nanokristalu. Podaci o parametrima za utičnjavanje, R_p i R_{wp} , su relativno malih vrednosti, što nam daje informaciju o prihvatljivoj pouzdanost procedure fitovanja (odstupanja od eksperimentalnih podataka).

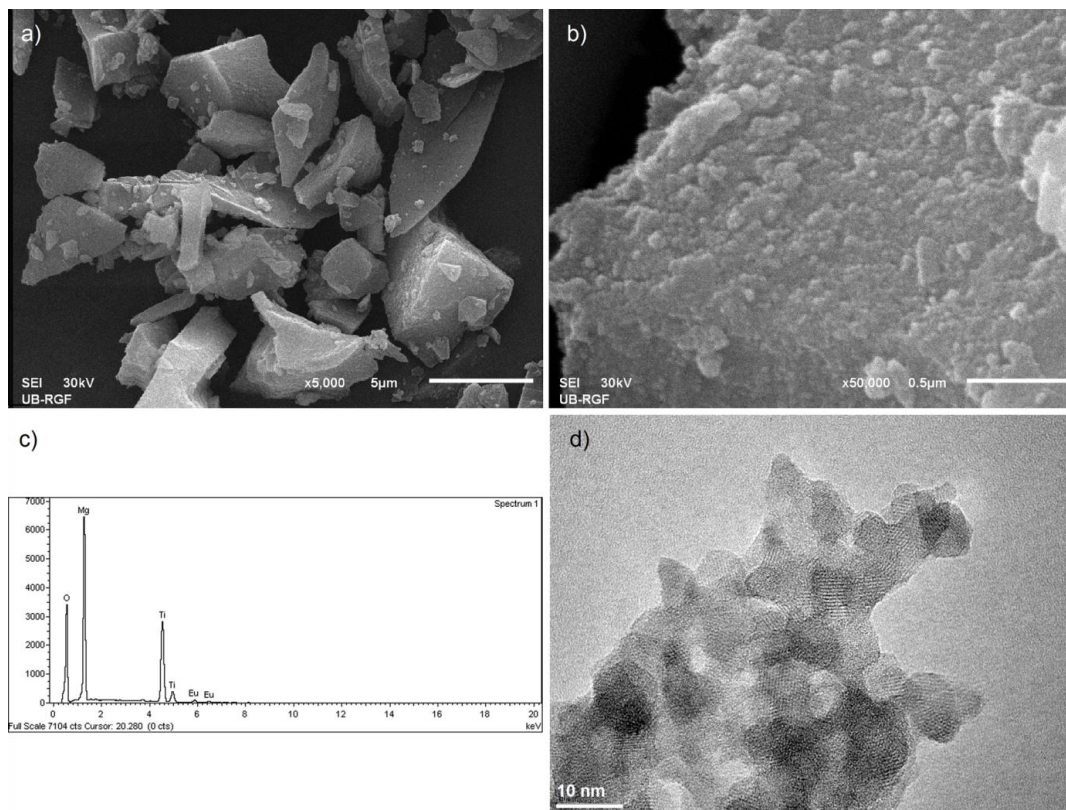
Tabela 4.2 . Izabrani strukturni parametri dobijeni XRD merenjima

Temperatura [°C] / Vreme [h] žarenja	Veličina kristalita [nm]	Mikro- naprezanje (%)	a [Å]	R _p (%) ^{a)}	R _{wp} (%) ^{b)}
<u>Mg₂TiO₄:2at.%Eu³⁺</u>					
500/1	3,170(5)	0,60(8)	8,433(2)	3,43	4,85
550/1	3,535 (4)	0,62(5)	8,434(2)	3,89	5,32
600/1	4,556 (10)	0,79(5)	8,439(10)	3,43	4,51
650/1	4,947(15)	0,19 (9)	8,440(15)	2,78	3,64
<u>Mg₂TiO₄:1at.%Sm³⁺</u>					
500/1	2,800 (6)	0,29(2)	8,424(4)	5,91	8,47
550/1	3,275 (8)	0,65(2)	8,425(17)	5,47	7,80
600/1	4,215 (6)	0,68(4)	8,443(15)	3,46	4,81

^{a)} Regresioni zbir relativnih grešaka

^{b)} Regresiona suma kvadrata grešaka

Morfološke karakteristike uzoraka Mg₂TiO₄ dopiranih europijumovim i samarijumovim jonima ispitivane su transmisijom elektronskom mikroskopijom (TEM) i skenirajućom elektronskom mikroskopijom (SEM). Zbog relativno niskih temperatura i kratkog vremena termičke obrade uzoraka, morfologija i veličine čestica ne pokazuju značajna odstupanja sa promenom temperature. Prema tome, prikazane su samo reprezentativne TEM i SEM slike uzoraka Mg₂TiO₄:2at.%Eu žarenog na temperaturi od 600°C tokom jednog sata (Slika 4.5. Mikroskopske analize uzorka Mg₂TiO₄:2at.%Eu žarenog na temperaturi od 600°C/1h: a) SEM-malo uvećanje b) SEM-veliko uvećanje c) EDX spektar d) TEM-veliko uvećanje). Rezultati ukazuju da je prilikom sagorevanja praha prekursora došlo do aglomeracije praha Mg₂TiO₄ u velike kompaktne aglomerate veličine do nekoliko mikrona, koji su potpuno sačinjeni od nanočestica. Spektri dobijeni EDX analizom kvalitativno su potvrdili prisustvo matričnih jona i jona europijuma, kao i čistoću uzorka. U svim uzorcima aglomerisane nanočestice imaju nepravilan zaobljen oblik koji nastaje usled smanjivanja slobodne površinske energije čestica. Na slici 4.5.d) prikazana je reprezentativna slika aglomerisanih nanočestica snimljena transmisijom elektronskom mikroskopijom na kojoj se može videti da čestice imaju prosečnu veličinu u opsegu od 5 – 10 nm.



Slika 4.5. Mikroskopske analize uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}$ žarenog na temperaturi od $600^\circ\text{C}/1\text{h}$:

a) SEM-malo uvećanje b) SEM-veliko uvećanje c) EDX spektar d) TEM-veliko uvećanje

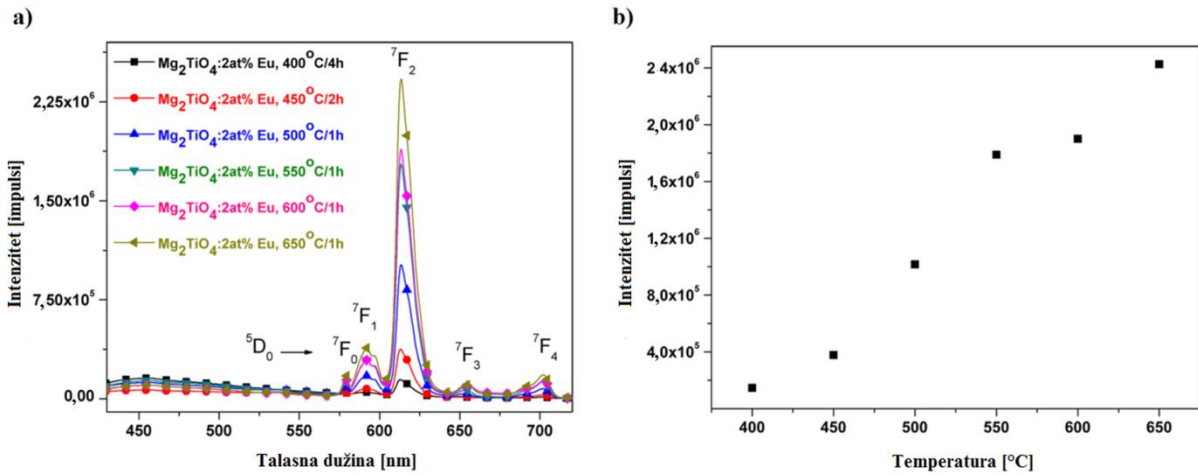
4.3.2. Fotoluminescentna svojstva nanoprahova Mg_2TiO_4 dopiranog Eu^{3+} i Sm^{3+}

Fotoluminescentna svojstva nanoprahova Mg_2TiO_4 dopiranog primenom Eu^{3+} i Sm^{3+} su ispitivana pomoću fotoluminescentne spektroskopije. U strukturu matrice Mg_2TiO_4 joni retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+}) mogu biti uvedeni na T_d i O_h mesta [106].

4.3.2.1. Mg_2TiO_4 dopiran jonima europijuma

Emisioni spektri Mg_2TiO_4 uzoraka dopiranih sa $2\text{at}\%\text{Eu}^{3+}$ i žarenih u temperaturnom opsegu od $400 - 650^\circ\text{C}$ predstavljeni su na slici (Slika 4.6. a) Emisioni spektri uzoraka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}^{3+}$ su pripremljeni na različitim temperaturama i snimljeni pod istim eksperimentalnim uslovima

($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm)). Spektri se sastoje od karakteristične emisije jakog intenziteta koja potiče od Eu^{3+} i slabe emisije koja potiče od defekata matrice Mg_2TiO_4 . Na emisionim spektrima može se uočiti pet karakterističnih prelaza koji se nalaze na oko 579, 592, 614, 654 i 702 nm. Ovi prelazi potiču od spin zabranjenih $f \leftrightarrow f$ prelaza u Eu jonu, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_i$ ($i = 0, 1, 2, 3, 4$). Intenzitet emisije raste sa porastom temperature žarenja (Slika 4.7. b) Temperaturna zavisnost emisionih intenziteta praćenih na talasnoj dužini od 614 nm).



Slika 4.6. a) Emisioni spektri uzoraka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\% \text{Eu}^{3+}$ pripremljenih na različitim temperaturama i snimljenih pod istim eksperimentalnim uslovima ($\lambda_{\text{exc}}=394$ nm)

b) Temperaturna zavisnost emisionih intenziteta praćenih na talasnoj dužini od 614 nm

Faktor asimetrije R ukazuje na stepen uređenosti koordinacionog okruženja. Vrednosti faktora asimetrije R predstavljeni su u tabeli (Tabela 4.3. R faktor asimetrije $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\% \text{Eu}^{3+}$ za uzorke pripremljene na različitim temperaturama, praćeno u odnosu na emisioni maksimum na 614 nm), a izračunavaju se prema sledećoj jednačini (30):

$$R = I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2) / I(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1). \quad (30)$$

Faktor asimetrije R je posmatran u zavisnosti od temperature žarenja. Uočeno je da se njegova vrednost povećava sa porastom temperature žarenja, što ukazuje da uzorci tretirani na višim

temperaturama imaju veću asimetriju koordinacionog okruženja oko europijumovog jona u matričnoj rešetki. Kada su uzorci žareni na temperaturama bliskim temperaturama razlaganja strukture dolazi do porasta asimetrije koordinacionog okruženja tj. do smanjenja simetrije kristalnog polja. Takođe je pokazano da je sa porastom temperature struktura postala neuređena tako što se mali deo Ti jona može naći na tetraedarskim mestima.

Tabela 4.3. R faktor asimetrije $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at.}\% \text{Eu}^{3+}$ za uzorke pripremljene na različitim temperaturama, praćeno u odnosu na emisije intenzitete na 614 nm

Temperatura [°C]	$R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2)/I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$
400	3,0
450	5,0
500	5,8
550	6,1
600	6,4
650	6,3

Može se pretpostaviti da europijumovi joni zauzimaju samo jednu vrstu kristalografskih mesta u Mg_2TiO_4 nanočesticama, jer emisijski spektri pokazuju samo jedan maksimum za $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ prelaz.

Vremena života pobuđenog 5D_0 nivoa primenom ekscitacije na 394 nm u uzorcima $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}$ koji su termički tretirani u temperaturnom opsegu od 400°C do 650°C pokazuju prenos energije kroz materijal. Porast vrednosti vremena života ukazuje na porast dominantnih radijativnih prelaza u odnosu na neradijativne (Tabela 4.4. Vremena života pobuđenog 5D_0 nivoa). Prosečna vrednost vremena života izračunava se pomoću jednačine (31):

$$\tau_{avg} = \frac{\int_0^\infty tI(t)dt}{\int_0^\infty I(t)dt} \quad (31)$$

gde $I(t)$ predstavlja intenzitet luminescence u vremenu t , a rezultati su predstavljeni u tabeli (Tabela 4.4. Vremena života pobuđenog 5D_0 nivoa u uzorcima $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at}\%\text{Eu}$ koji su termički tretirani u temperaturnom opsegu od 400°C do 650°C).

Tabela 4.4. Vremena života pobuđenog 5D_0 nivoa u uzorcima $Mg_2TiO_4:2at\%Eu$ koji su termički tretirani u temperaturnom opsegu od 400°C do 650°C

Temperatura [$^{\circ}C$]/Vreme [h]	τ [μs]
400 $^{\circ}C$ /4h	573
450 $^{\circ}C$ /2h	741
500 $^{\circ}C$ /1h	818
550 $^{\circ}C$ /1h	853
600 $^{\circ}C$ /1h	872
650 $^{\circ}C$ /1h	851

Na višim temperaturama žarenja vremena života imaju sličnu vrednost, koja varira od 818 do 872 μs . Primećen je sličan trend i kod spinelne strukture $ZnAl_2O_4:Eu^{3+}$ [107], a slične vrednosti vremena života ($\tau=856 \mu s$) prijavljene su u literaturnim podacima za nanoprah $ZnGa_2O_4:Eu$ [108].

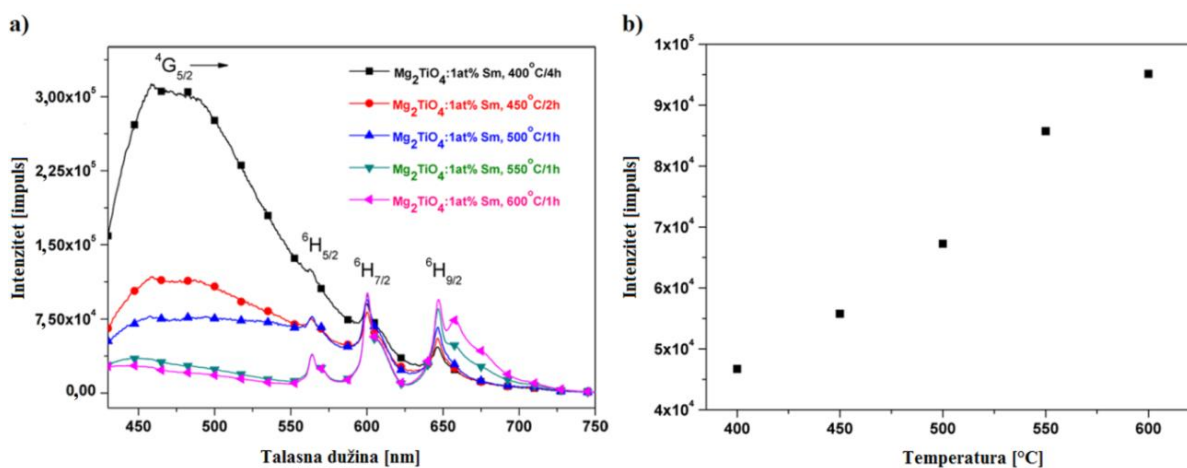
4.3.2.2. Mg_2TiO_4 dopiran jonima samarijuma

Na slici su prikazani emisioni spektri sintetisanih uzoraka Mg_2TiO_4 dopiranog sa 1at% Sm^{3+} žareni u temperaturnom opsegu od 400 – 650°C, kao što je posmatrano i za Mg_2TiO_4 dopiran Eu jonima. Uzorci su okarakterisani emisionom spektroskopijom na sobnoj temperaturi u opsegu od 430 – 700 nm pod ekscitacijom od 404 nm (Slika 4.7. a) Emisioni spektri $Mg_2TiO_4:1at.\% Sm^{3+}$ uzoraka žarenih u temperaturnom opsegu od 400 – 650°C, $\lambda_{exc}=404$ nm i b) Temperaturna zavisnost emisionih intenziteta praćenih na talasnoj dužini od 645 nm). Elektronska konfiguracija jona Sm je karakteristična za jone retkih zemalja, gde je delimično popunjena 4f orbitala zaštićena od uticaja okruženja popunjenim 5s² i 5p⁶ orbitalama. Emisija jona Sm (4f⁵), slično kao i kod jona Eu, nalazi se u narandžasto-crvenoj spektralnoj oblasti jer potiče od dominantnog prelaza sa $^4G_{5/2}$ pobuđenog nivoa na 6H_J ($J \geq 5/2$). U tabeli su prikazani karakteristični elektronski prelazi Sm^{3+} u matrici (Tabela 4.5. Karakteristični elektronski prelazi Sm jona u matrici):

Tabela 4.5. Karakteristični elektronski prelazi Sm jona u matrici

Spin zabranjen $f \leftrightarrow f$ prelaz u Sm jonu	Maksimum na talasnoj dužini koji odgovara $f \leftrightarrow f$ prelazu jona Sm
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2}$	~563
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$	~600
$^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$	~645

Na nižim temperaturama žarenja prah je amorfan, što ukazuje na veliko prisustvo defekata matrice. Emisija koja potiče od povećanog broja defekata se može videti i iz spektra gde je značajno izražena široka emisija na nižim talasnim dužinama. Intenzitet emisije koji potiče od samarijumovih jona u Mg_2TiO_4 raste sa povećanjem temperature žarenja uzoraka (Slika 4.7.), Porast intenziteta emisije samarijuma sa povećanjem temperature žarenja je manji u poređenju sa intenzitetima emisija uzoraka Mg_2TiO_4 dopiranog jonima europijuma, tretiranih na istim temperaturama. Uočen je sličan trend kao i kod spinelne strukture $ZnAl_2O_4: Sm^{3+}$, gde je intenzitet emisije direktno proporcionalan temperaturi žarenja [109].



Slika 4.7. a) Emisioni spektri $Mg_2TiO_4:1at.\% Sm^{3+}$ uzoraka žarenih na različitim temperaturama, $\lambda_{exc} = 404$ nm i b) Temperaturna zavisnost intenziteta emisija praćena na talasnoj dužini od 645 nm.

Vrednosti vremena života pobuđenog $^4G_{5/2}$ nivoa ekscitacijom od 404 nm prikazani su u tabeli (Tabela 4.6. Vrednosti vremena života uzoraka $Mg_2TiO_4:Sm^{3+}$ žarenih na različitim temperaturama). Uzorci žareni na temperaturama od 400°C i 450°C daju slabe signale, jer je neuređenost strukture velika, što dovodi do velike verovatnoće neradijativnih prelaza, tako da nisu mogli biti izmereni. Porastom temperature žarenja uzoraka $Mg_2TiO_4:1at\%Sm^{3+}$ vrednosti vremena života se blago povećavaju od 441 μs do 541 μs .

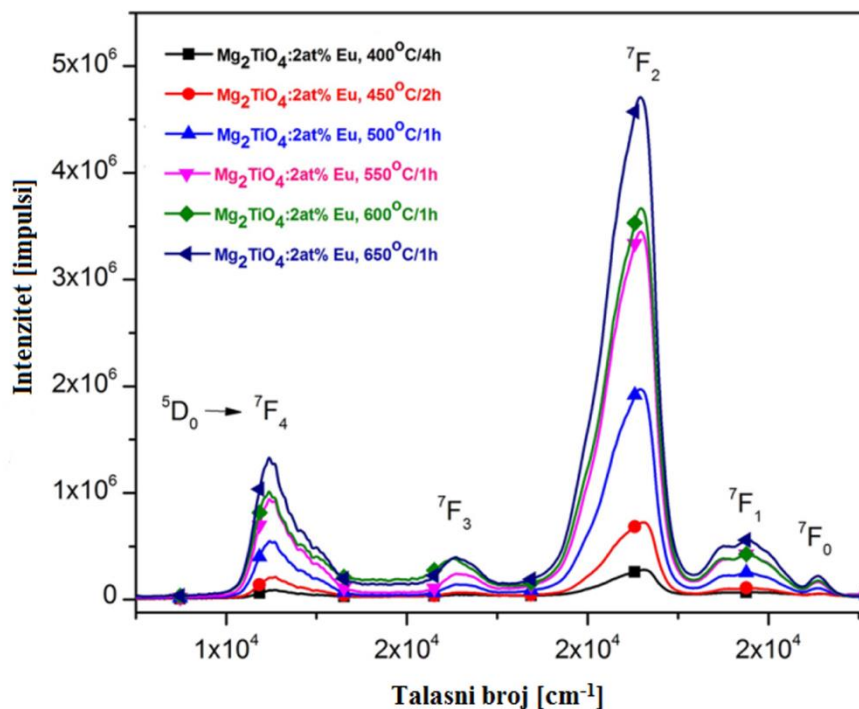
Tabela 4.6. Vrednosti vremena života uzoraka $Mg_2TiO_4:Sm^{3+}$ žarenih na različitim temperaturama

Temperatura [°C]/Vreme žarenja [h]	Vrednosti vremena života τ [μs]
400°C/4h	–
450°C/2h	–
500°C/1h	441
550°C/1h	531
600°C/1h	541

4.4. Judd-Ofelt (JO) proračun i rezultati

Intenzitet elektron-dipolnih (ED) i magnetno-dipolnih (MD) prelaza okarakterisa je Judd-Ofelt-ovom (JO) teorijom, koja je korišćena za opisivanje intenziteta prelaza trovalentnog europijuma u matrici magnezijum-ortotitanata. Judd-Ofelt-ovi parametri karakterišu lokalnu strukturu i veze u okolini jona retke zemlje. Ova teorija nam pruža informacije o jačini ED i MD prelaza i svojstvima kao što su vreme života (τ), verovatnoća prelaza (A) i kvantna efikasnost (η).

Judd-Ofelt-ov proračun i rezultati urađeni su za uzorke Mg_2TiO_4 dopiranog sa 2at.%Eu koji su tretirani u temperaturnom opsegu od 400 – 650°C. Snimljeni su emisijski spektri uzoraka pod istim eksperimentalnim uslovima i ovi podaci kao i potrebne formule dalje su korišćeni za JO proračune (Slika 4.8. Emisijski spektri uzoraka $Mg_2TiO_4:2at\%Eu^{3+}$ pripremljenih na različitim temperaturama i snimljenih pod istim eksperimentalnim uslovima ($\lambda_{exc}=394$ nm)).



Slika 4.8. Emisioni spektri uzoraka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:2\text{at\% Eu}^{3+}$ pripremljenih na različitim temperaturama i snimljenih pod istim eksperimentalnim uslovima ($\lambda_{\text{exc}}=394 \text{ nm}$)

U tabeli su dati karakteristični maksimumi emisionih spektara (Tabela 4.7. Karakteristični maksimumi emisionih spektara spin zabranjenih $f \leftrightarrow f$ elektronskih prelaza Eu jona u matrici Mg_2TiO_4).

Tabela 4.7. Karakteristični maksimumi emisionih spektara spin zabranjenih $f \leftrightarrow f$ elektronskih prelaza Eu jona u matrici Mg_2TiO_4

Spin zabranjen $f \leftrightarrow f$ prelaz u Eu jonu	Maksimum na talasnoj dužini koji odgovara $f \leftrightarrow f$ prelazu jona Eu	Energija koja odgovara $f \leftrightarrow f$ prelazu jona Eu [cm^{-1}]
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	579	17271
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	592	16892
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	614	16287
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	654	15290
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	702	14245

Zbog parnog broja elektrona u $4f$ orbitalama ($4f^6$ konfiguracija), dolazi do perturbacije kristalnog polja što delimično ili potpuno utiče na degeneraciju nivoa u Eu^{3+} . Prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ je magnetno-dipolne prirode i prati selekciono pravilo $\Delta J = 1$. Njegov intenzitet veoma malo zavisi od matrice u koju je jon ugrađen. Sa druge strane, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_i$ ($i = 2, 4, 6$) “prinudni” elektron-dipolni prelazi, koji su po Laportovom selekcionom pravilu zabranjeni, na lokacijama sa niskom simetrijom mogu dovesti do mešanja $4f$ orbitala suprotnih parnosti i pojave emisije. Prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ poznat je kao hipersenzitivni prelaz jer na njega intenzivno utiče okruženje oko europijumovog jona i intenzitet ovog prelaza zavisi od simetrije kristalnog polja oko jona europijuma. Prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ je najintenzivniji u emisionom spektru. Prelaz $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ nije dozvoljen jer je 0–0 prelaz zabranjen prema selekcionom pravilu $J = 0 \rightarrow J' = 0$. Ovaj prelaz se javlja zbog efekta mešanja J nivoa i ukazuje da se europijumov jon nalazi na necentrosimetričnom mestu. Uočljivi su mali intenziteti prelaza, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$, dok se prelazi $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ ne mogu detektovati zbog mernih ograničenja instrumenta.

Jako je teško eksperimentalno odrediti apsolutni intenzitet emisije. U specijalnim slučajevima europijumovog jona, apsolutna merenja je moguće zameniti relativnim, ako se uzme u obzir da je intenzitet magnetno-dipolnog $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ prelaza konstantan jer je nezavisan od okruženja jona i zbog toga je i uzet kao referentan prelaz. Snaga magnetno-dipolnog oscilatora u tom slučaju ima vrednost [110, 111]: $D_{\text{MD}} = 9,6 \times 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2 = 9,6 \times 10^{-6} \text{ Debye}^2$.

Za proračun prema Judd-Ofelt-ovoj teoriji uzima se vrednost indeksa refrakcije od 1,691 koji je preuzet iz literaturnih podataka [112]. Takođe se prema literaturnim podacim uzima aproksimacija verovatnoće radijativnog prelaza $A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ za staklo koje ima vrednost vrednost $57,34 \text{ s}^{-1}$ ($50(\text{NaPO}_3)_6 + 10\text{TeO}_2 + 20\text{AlF}_3 + 19\text{LiF} + 1\text{Eu}_2\text{O}_3$) i indeks refrakcije od 1,591 [113]. Uzimajući ovu vrednos kao referentnu i korekcionni faktor koji može biti izveden iz opštih jednačina za odnose verovatnoće magnetno-dipolnih prelaza $(n/1,591)^3$ [114, 115], izračunata vrednost verovatnoće radijativnog prelaza $A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$ iznosi $68,85 \text{ s}^{-1}$. Tada je moguće izračunati odnos verovatnoće radijativnog prelaza A različitih prelaza koje čine odnosi površina S ispod odgovarajućih emisionih traka (32) [113, 116]:

$$A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4}) = A(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1) \times \frac{S(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{2,4})}{S(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)} \quad (32)$$

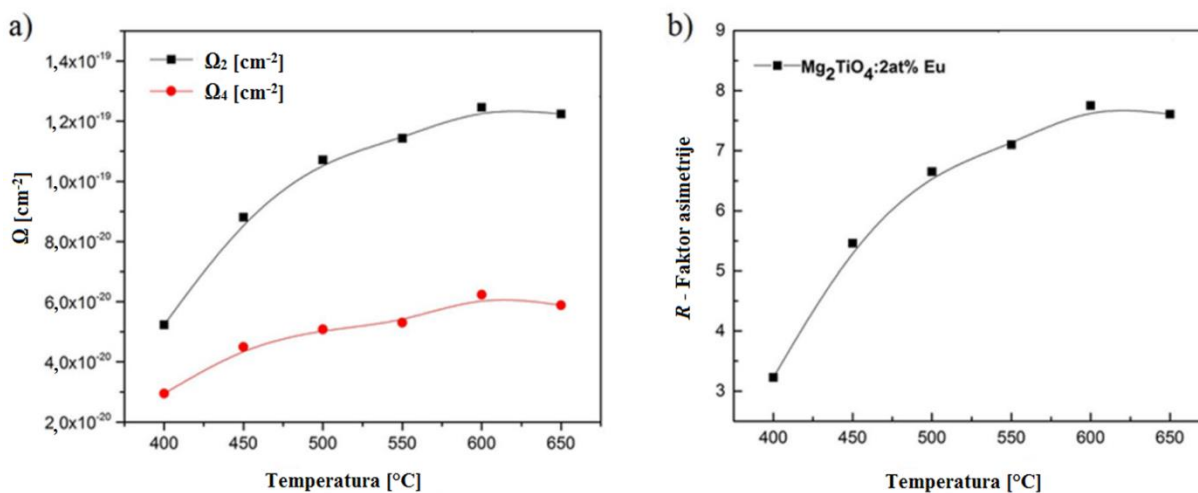
Ukupna verovatnoća radijativnih prelaza, A_R , definisana je kao suma verovatnoće svih radijativnih prelaza u emisionom spektru uzorka (15). Ove vrednosti se dalje mogu koristiti za procenu verovatnoće neradijativnih prelaza tih uzoraka A_{NR} (16). Takođe se mogu izračunati kvantne efikasnosti emisije uzorka, η (odnos broja emitovanih fotona od strane europijumovih jona i broja apsorbovanih fotona) (17).

Vrednosti intenziteta parametra Ω_2 zavisi od simetrije lokalnog okruženja oko jona europijuma, a na njega jak uticaj ima stepen kovalentnosti veze između europijuma i liganada. Što je kovalentna veza jača vrednost parametra Ω_2 je veća [84, 117]. Parametri Ω_4 i Ω_6 su povezani za viskoznost i krutost matrice. Odnos intenziteta luminescence R [118], takođe poznat kao faktor asimetrije (30), predstavlja meru jačine kovalentne veze između europijuma i kiseonika [119]. Kako se vrednost faktora R povećava, simetrija se oko trovalentnog europijuma smanjuje [120]. Ω_2 i R otkrivaju dodatne informacije o prirodi vezivanja između jona europijuma i okolnih anjona. Pored toga, vrednost faktora R zavisi od parametra Ω_2 koji se koristi da opiše efekte lokalne strukture koji variraju oko europijumovoj jona i Eu–O kovalentne veze [121]. Intenzitet parametra Ω_6 nije se mogao utvrditi jer se emisija prelaza $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ u ovom uzorku nije mogla detektovati zbog instrumentalnih mernih ograničenja. Izračunati Judd-Ofelt-ovi parametri pokazuju promenu sa temperaturom žarenja i njihove vrednosti su prikazane u tabeli (Tabela 4.8. Vrednosti intenziteta Judd-Ofelt-ovih parametara i vrednosti faktora asimetrije R oko jona europijuma u uzorcima Mg_2TiO_4 nanočesticama dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C).

Tabela 4.8. Vrednosti intenziteta Judd-Ofelt-ovih parametara i vrednosti faktora asimetrije R oko jona europijuma u uzorcima Mg_2TiO_4 dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C

$T [^{\circ}C]$	$\Omega_2 [10^{-20} cm^{-1}]$	$\Omega_4 [10^{-20} cm^{-1}]$	R
400	5,23	2,94	3,23
450	8,80	4,50	5,46
500	10,71	5,08	6,65
550	11,42	5,30	7,10
600	12,46	6,23	7,75
650	12,24	5,88	7,60

Izračunate vrednosti Judd-Ofelt-ovih parametara Ω_2 i Ω_4 u funkciji od temperature i vrednosti faktora asimetrije R u funkciji temperature predstavljene su na slici (Slika 4.9. a) Vrednosti intenziteta parametara Ω_2 (crni kvadratići) i Ω_4 (crveni kružići), i b) Vrednosti faktora asimetrije R za uzorke $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pripremljene na različitim temperaturama). Na slikama se može uočiti da vrednosti parametara Ω_2 i Ω_4 rastu sa povećanjem temperature žarenja sve do temperature od 600°C . Emisija europijumovih jona u uzorku pripremljenom na temperature od 650°C ima niže vrednosti intenziteta parametara Ω_2 i Ω_4 u odnosu na uzorak koji je pripremljen na temperaturi od 600°C , što ukazuje na to da lokalna sredina Eu^{3+} postaje nestabilna na temperaturama višim od 600°C . Trend $\Omega_2 > \Omega_4$ potvrđuje postojanje kovalentne veze između europijumovog jona i liganada, kao i postojanje asimetrije oko ovog jona [122]. Relativno niska vrednost Ω_2 i posmatrani trend ukazuju na relativno visoku asimetriju u poziciji Eu jona [123]. Ovi rezultati su u saglasnosti sa vrednostima faktora asimetrije R . Uočen je trend povećanja vrednosti faktora R sa povećanjem temperature žarenja do temperature od 600°C nakon čega opada na temperaturi od 650°C . Visoka vrednost ovog koeficijenta ukazuje na nisku simetriju kristalnog polja oko europijumovog jona usled narušavanja okolnih veza [124]. Početak reverznog trenda Judd-Ofelt-ovih parametara i vrednosti faktora asimetrije na temperaturi od 650°C ukazuje na početak promene strukture materijala.

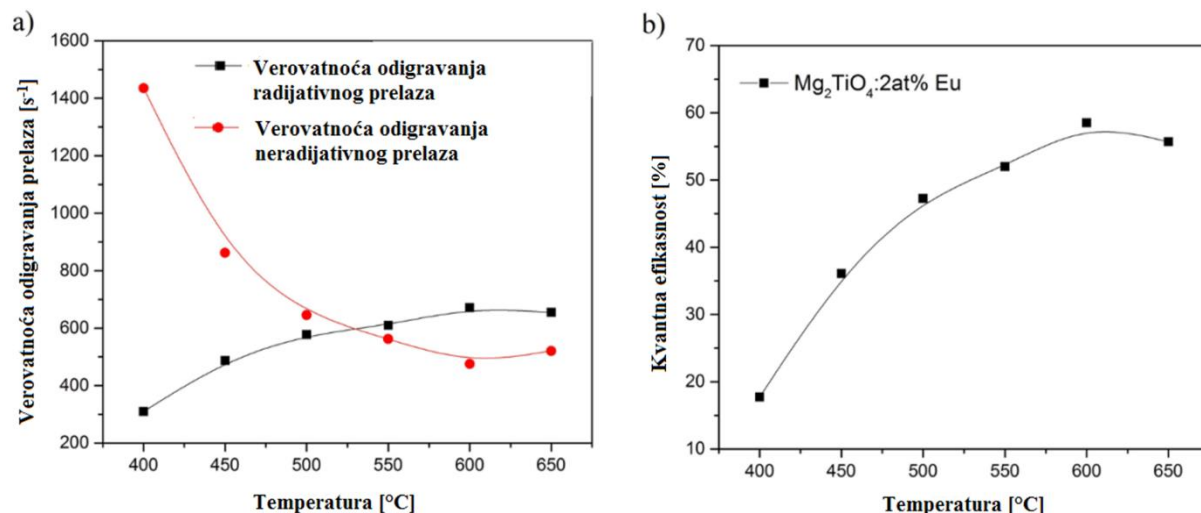


Slika 4.9. a) Vrednosti intenziteta parametara Ω_2 (crni kvadratići) i Ω_4 (crveni kružići), i b) Vrednosti faktora asimetrije R za uzorke $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pripremljene na različitim temperaturama

U tabeli i na slici mogu se uočiti promene odnosa radijativnih i neradijativnih prelaza i kvantna efikasnost Eu^{3+} emisije u uzorcima magnezijum-ortotitanata pripremljenim na različitim temperaturama (Tabela 4.9. Vrednosti verovatnoće radijativnih A i neradijativnih A_{NR} prelaza i kvantna efikasnost emisije η Eu^{3+} u Mg_2TiO_4 nanočesticama dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C) (Slika 4.10. a) Vrednosti verovatnoće radijativnih A prelaza (crni kvadratići) i vrednosti verovatnoće neradijativnih A_{NR} prelaza (crveni kružići), i b) kvantna efikasnost emisije η Eu^{3+} u Mg_2TiO_4 nanočesticama dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C). Do temperature od 600°C odnos radijativnih prelaza raste, a odnos neradijativnih opada, dok je kod uzoraka pripremljenih na temperaturi od 650°C ovaj trend obrnut. Kvantna efikasnost emisije raste od 17,75% za uzorke žarene na temperaturi od 400°C do 58,53% za uzorke pripremljene na temperaturi od 600°C (Slika 4.10 b). Kvantna efikasnost emisije europijumovih jona u uzorcima pripremljenim na temperaturi od 650°C iznosi 55,70% i niža je nego kod uzorka pripremljenog na 600°C.

Tabela 4.9. Verovatnoća radijativnih A i neradijativnih A_{NR} prelaza i kvantna efikasnost emisije η Eu^{3+} u Mg_2TiO_4 nanočesticama dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C

T [°C]	A [s^{-1}]	A_{NR} [s^{-1}]	η [%]
400	309,68	1435,51	17,75
450	487,37	862,15	36,11
500	577,53	644,96	47,24
550	609,79	562,53	52,01
600	671,20	475,58	58,53
650	654,54	520,54	55,70



Slika 4.10. a) Vrednosti verovatnoće radijativnih prelaza (crni kvadratići) i vrednosti verovatnoće neradijativnih prelaza (crveni kružići), i b) kvantna efikasnost emisije Eu³⁺ u Mg₂TiO₄ nanočesticama dobijenih na različitim temperaturama u opsegu od 400°C do 650°C

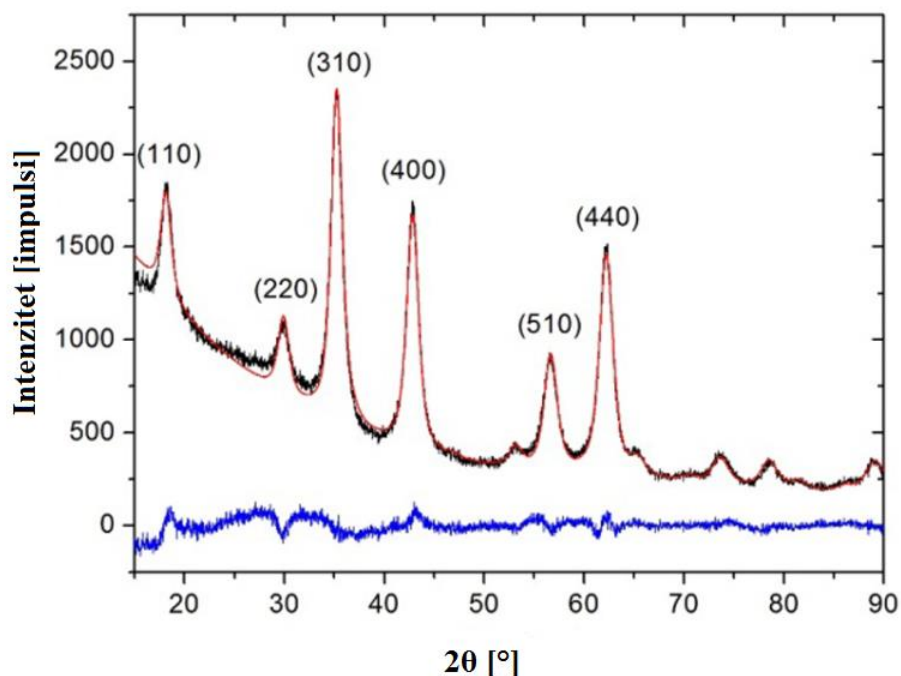
Iz navedenog se može zaključiti da najbolja luminescentna svojstva pokazuju nanočestice Mg₂TiO₄:2at%Eu pripremljene na 600°C sa kvantnom efikasnošću emisije od 58,5%. U svim sintetisanim uzorcima Mg₂TiO₄ dopiranog Eu jonima, Judd-Ofelt-ovi parametri intenziteta Ω_2 imaju veću vrednost od intenziteta parametara Ω_4 što ukazuje na postojanje kovalentne veze između jona europijuma i liganada kao i na asimetriju okruženja oko metalnog jona.

4.5. Mg₂TiO₄ dopiran jonima mangana

4.5.1. Rezultati rendgenske difrakcije i morfološka analiza

U cilju dobijanja Mg₂TiO₄:1at%Mn⁴⁺ takođe je korišćena Pećinijeva metoda. Rezultati prikazani na slici crnom linijom dobijeni su rendgenostrukturnom analizom (XRD) uzorka praha sinterovanog na temperaturi od 600°C tokom jednog sata radi dobijanja kristalne faze Mg₂TiO₄, a indeksirani su prema kartici ICDD 01-072-6968 (Slika 4.11. Rengeno strukturna analiza Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ (crna linija), Ritveldovo utičnjavanje XRD podataka (crvena linija), razlika između modela sa simuliranim i eksperimentalnim podacima (plava linija) i podacima o strukturi

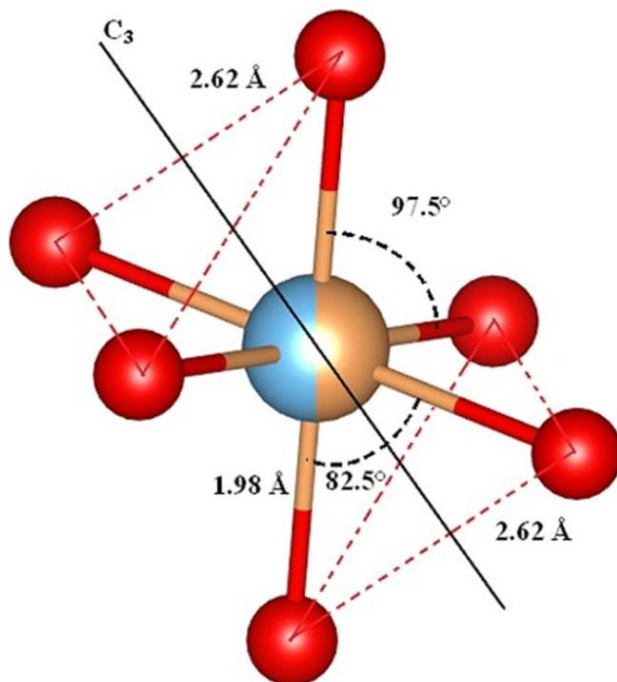
indeksirani prema ICDD 01-072-6968 kartici). Analizom je pokazano da ni jedna druga faza nije detektovana, što ukazuje da su joni prelaznog metala efikasno inkorporirani u matricu Mg_2TiO_4 . Ritveld-ovo utičnjavanje XRD podataka za ovaj prah je takođe prikazano na ovoj slici (Slika 4.12.) crvenom linijom. Ovim utičnjavanjem dobijene su vrednosti konstante rešetke od 8,43 Å i prosečna veličina kristalita praha od 6,3 nm.



Slika 4.11. Rengeno strukturna analiza $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$ (crna linija), Ritveldovo utičnjavanje XRD podataka (crvena linija), razlika između modela sa simuliranim i eksperimentalnim podacima (plava linija) i podacima o strukturi indeksirani prema ICDD 01-072-6968 kartici

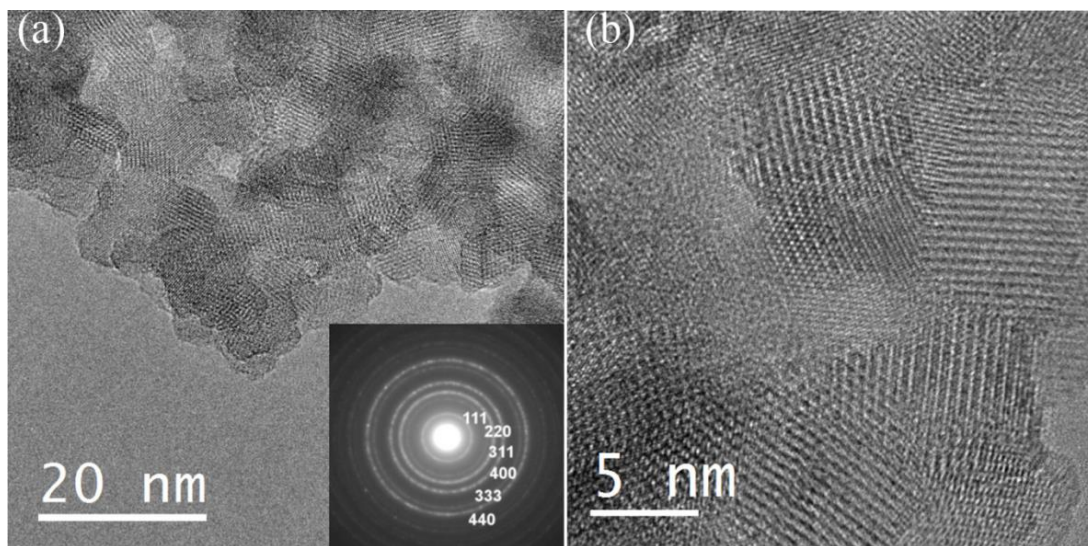
Mg_2TiO_4 je klasičan primer inverznog spinela kao što je opisano u poglavlju 2.1. Iako je značajno odstupanje od idealnog oktaedarskog okruženja oko magnezijumovog ili titanovog jona (nijedan od uglova $\text{O—Mg}^{2+} / \text{Ti}^{4+}—\text{O}$ nije jednak 90°), kiseonični oktaedroni oko svakog od ovih jona imaju trigonalnu simetriju C_{3i} , a ose trećeg reda se poklapaju sa $(-1\ 1\ 1)$ pravcem kristalne rešetke (Slika 4.12. Mg/Ti oktaedarska koordinacija u Mg_2TiO_4 pokazuje međuatomska rastojanja i uglove hemijskih veza)[125]. Zbog toga, na jone Mn, koji zauzimaju ova oktaedarska

mesta, ima uticaj trigonalno kristalno polje, koje delimično povećava degeneraciju elektronskog stanja Mn jona.



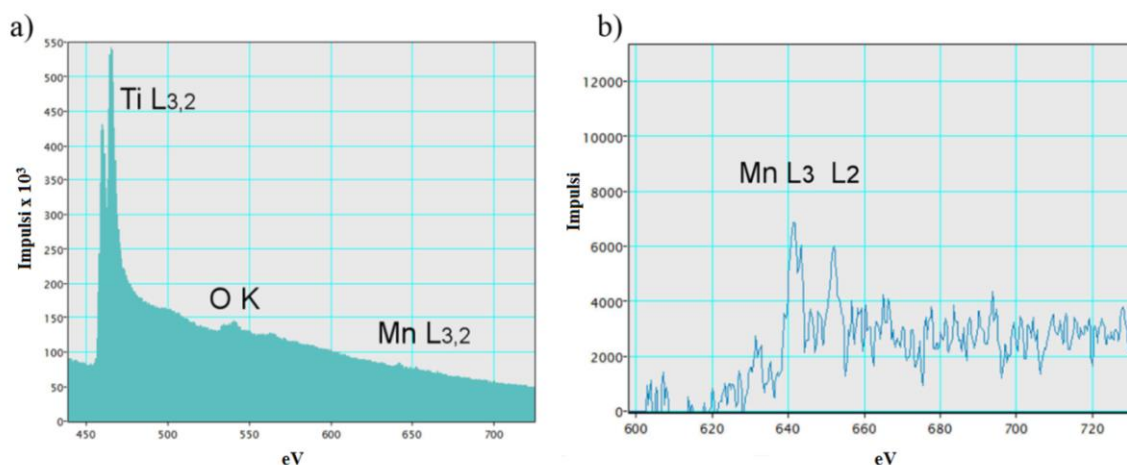
Slika 4.12. Mg/Ti oktaedarska koordinacija Mg₂TiO₄ pokazuje međuatomska rastojanja i uglove hemijskih veza

Struktura i morfologija praha Mg₂TiO₄:Mn⁴⁺ analizirana je primenom TEM/STEM, EELS i EDXS merenja. Utvrđeno je da se prah sastoji od nanočestica prečnika od oko 10 nm koje se aglomerišu u veće čestice mikronskih veličina. Mikroskopskom analizom uočeno je mezoporoznost od nekoliko nanometara (Slika 4.13. Mikroskopska analiza Mg₂TiO₄ nanočestica). Uniformni, relativno oštri prstenovi koji su vidljivi na pojedinim mestima izabrane oblasti pomoću SAED elektronske difrakcije, odgovaraju spinelnoj strukturi Mg₂TiO₄ (Fd $\bar{3}$ m) i karakteristični su za nasumično orijentisane čestice veličine od oko 10 nm. SAED analizom nije detektovana ni jedna druga kristalna faza. Ispitivanjem termalnih ravni ovih nanočestica otkriveno je da nije prisutna značajna amorfna faza oko kristala.



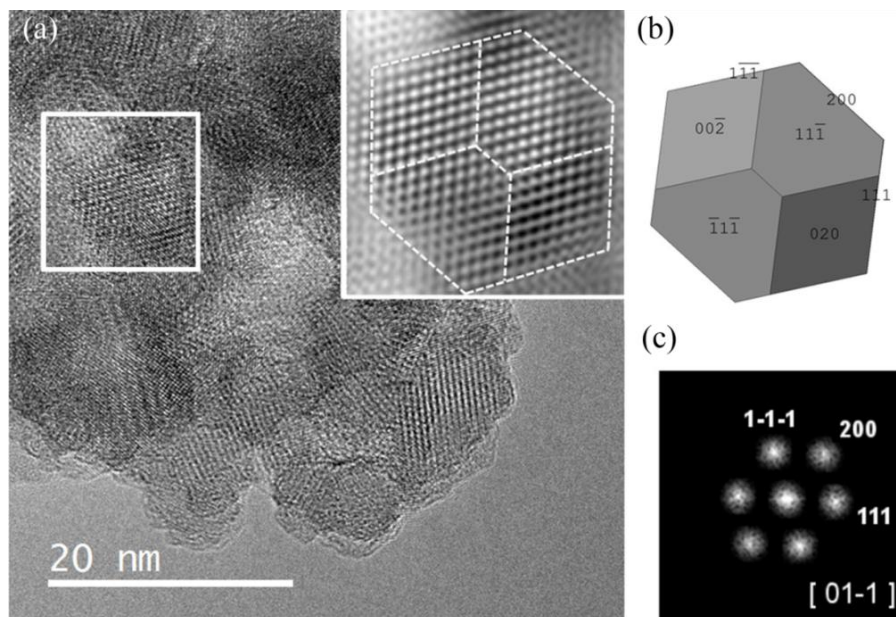
Slika 4.13. Mikroskopska analiza $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ nanočestica

EDXS analize pokazuju homogenu distribuciju katjona u nanočesticama sa masenim procentima Mn od oko 2%. Na EELS spektrima predstavljene su Ti, O i Mn trake (Slika 4.14. EELS spektri uzorka Mg_2TiO_4 dopiranog Mn jonima). Istaknuti su prelazi L3 i L2 u opsegu od 600 – 750 eV koji ukazuju na trake mangana na 642 i 652 eV sa približnim odnosom L3/L2 u iznosu od 1,2. Na osnovu literaturnih podataka prijavljeni su različiti EELS spektri kao funkcije valentnog stanja mangana, i pored toga što su linije L3 i L2 na razmaku od oko 10 eV i što odnos ovih linija iznosi manje od 2, možemo pretpostaviti da je Mn u četvorovalentnom stanju.



Slika 4.14. EELS spektri uzorka Mg_2TiO_4 dopiranog Mn jonima

Analizom slika dobijenih HRTEM merenjima i informacijama o orijentaciji čestica dobijenih SAED analizom moguće je uraditi njihovu rekonstrukciju trodimenzionalnog oblika. Na slici je posmatrana morfologija kristala $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$ (Slika 4.15. Rekonstrukcija trodimenzionalnog oblika nanokristala Mg_2TiO_4). Uz pomoć orijentacije $(0\ 1\ \bar{1})$ bilo je moguće da se topografski odredi oblik nanočestice. Utvrđeno je da je čestica oblika poliedra sa osam trouglastih strana i šest kvadratnih strana (engl. *cuboctahedrons*).



Slika 4.15. Rekonstrukcija trodimenzionalnog oblika nanokristala Mg_2TiO_4

4.5.2. Rezultati proračuna kristalnog polja i svojstva emisije nanočestica $\text{Mg}_2\text{TiO}_4\text{:Mn}^{4+}$

Koristeći strukturne podatke o kristalnoj rešetki i utačnjenu vrednost konstante kristalne rešetke od $8,43\text{ \AA}$, napravljen je klaster koji se sastoji od 56,630 jona, na osnovu čega je izračunato da se joni kristalne rešetke nalaze locirani na rastojanju od 75 \AA od mesta gde se nalazi jon dopanta [126]. Preklapanje $\text{Mn}^{4+}-\text{O}^{2+}$ integrala numerički je izračunato pomoću radijalne talasne funkcije [127, 128]. Primenom jednačina modela razmene naelektrisanja (Poglavlje 3.3.7.) dobijene su vrednosti parametara kristalnog polja prikazane u tabeli (Tabela 4.10. Izračunate vrednosti parametara kristalnog polja (Stevens-ova normalizacija $[\text{cm}^{-1}]$; Parametar modela

razmene naelektrisanja $G = 8,2$) za Mn^{4+} u Mg_2TiO_4 u poređenju sa formiranim Mn^{4+} trigonalnim centrima u drugim matricama).

Tabela 4.10. Tabela 4.10. Izračunate vrednosti parametara kristalnog polja (Stevens-ova normalizacija [cm^{-1}]; Parametar modela razmene naelektrisanja $G = 8,2$) za Mn^{4+} u Mg_2TiO_4 u poređenju sa drugim formiranim Mn^{4+} trigonalnim centrima u drugim matricama

$Mg_2TiO_4: Mn^{4+}$				$Y_2Ti_2O_7$ [129]	$Y_2Sn_2O_7$ [129]	Na_2SiF_6 [130]
CFP	$B_{p,q}^k$	$B_{p,s}^k$	Ukupna vrednost $B_{p,q}^k + B_{p,s}^k$	Ukupna vrednost $B_{p,q}^k + B_{p,s}^k$		
B_2^0	685,8	2970,3	3656,1	-5483,8	-7395,1	-503,5
B_4^0	-419,0	-3662,4	-4081,4	-2769,2	-2434,4	-3758,1
B_4^3	-11158,9	-85623,4	-96782,3	104715,9	108135,5	-108161,2

Iz tabele 4.10. se može videti doprinos drugog člana uticaju kristalnog polja $B_{p,s}^k$, koji je proporcionalan preklapanju talasnih funkcija jona dopanta i liganada a koji odgovaraju efektima kovalentnih veza i razmene elektrona. Ove vrednosti parametara kristalnog polja su od izuzetnog značaja. Uočeno je da je doprinos efekata kovalentnih veza i razmene naelektrisanja parametrima kristalnog polja skoro osam puta veći od doprinosa vrednosti prvog člana $B_{p,q}^k$ – doprinosa tačke naelektrisanja koja je posledica Kulonovih interakcija između dopantnog jona i jona rešetke. Zbog poređenja, u tabelu su takođe upisane vrednosti parametara kristalnih polja izračunatih za Mn^{4+} u drugim kristalima trigonalne simetrije. Svi podaci u tabeli su u skladu sa očekivanjem: apsolutne vrednosti parametara kristalnog polja su slične, a razlike u predznacima se odnose na suprotne trigonalne poremećaje (kompresija/istežanje) duž rotacione ose trećeg reda u različitim kristalima.

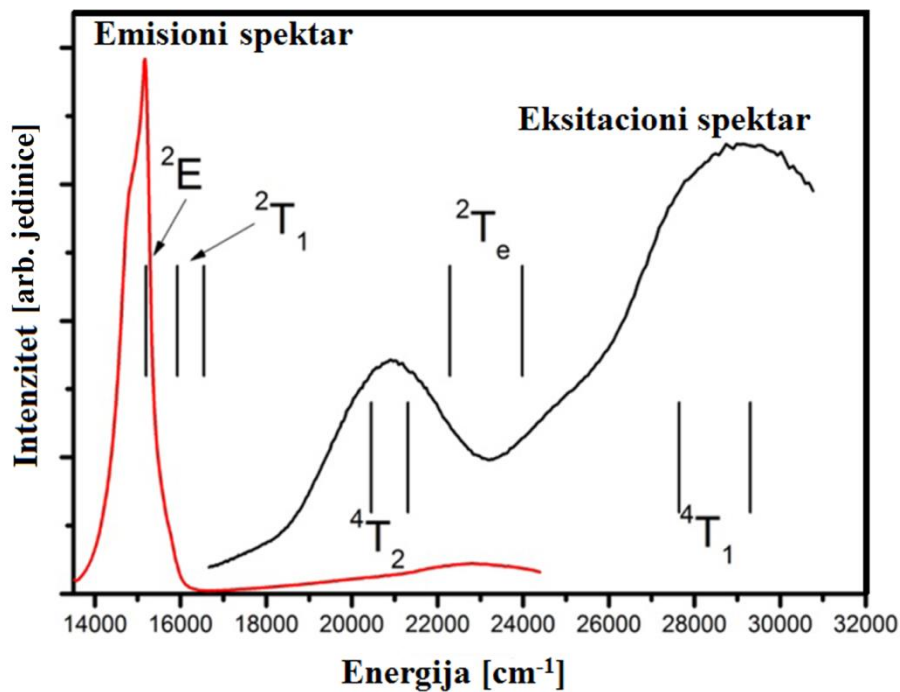
U sledećem koraku, izračunat je Hamiltonian kristalnog polja i vrednosti parametara kristalnog polja iz tabele su dijagonalizovani u prostoru (Tabela 4.11. Izračunata i eksperimentalna vrednost enegretnskih nivoa za Mn^{4+} u Mg_2TiO_4). Oni obuhvataju sve talasne funkcije 8LS termova za d^3 elektronsku konfiguraciju Mn^{4+} . *Racah* parametri B i C, koji se nalaze u karakterističnim intervalima za tetravalentni mangan [131], uzeti su kao 790 i 3172 cm^{-1} , respektivno. U tabeli su

prikazane izračunate vrednosti energetske nivoa Mn^{4+} u Mg_2TiO_4 i upoređene su sa eksperimentalnim vrednostima energetske nivoa. Izvedene su pozicije odgovarajućih spektralnih maksimuma ovih vrednosti (Slika 4.16. Poređenje izračunatih vrednosti energetske nivoa Mn^{4+} u inverznom spinelu Mg_2TiO_4 sa eksperimentalnim ekscitacionim (crna linija) i emisionim (crvena linija) spektrom). Jasno se može uočiti slaganje između izračunatih i eksperimentalnih vrednosti energetske nivoa. Orbitalni tripleti se razdvajaju na singlet i dublet komponente, kao što i treba da bude u slučaju trigonalnog kristalnog polja. Nesvodivi prikaz C_{3i} grupe sastoji se od prikaza jednodimenzionalnog A_g i dva jednodimenzionalna konjugovano-kompleksna $E_g(1)$ i $E_g(2)$, koji fizički odgovaraju dvostruko degenerisanom energetskom nivou. Da bi se naglasila ova konkretna funkcija test klastera, dva nesvodiva prikaza $E_g(1)$ i $E_g(2)$ nalaze se u zagradama, prema redosledu proračuna singleta i dubleta.

Tabela 4.11. Izračunata i eksperimentalna vrednost energetske nivoa za Mn^{4+} u Mg_2TiO_4

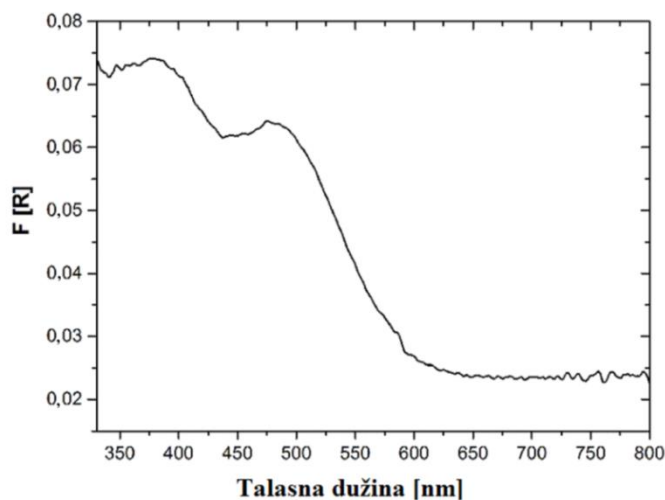
O_h obeležavanje grupe i "obrazac" LS terma	C_{3i} obeležavanje grupe	Izračunata vrednost [cm⁻¹]	Eksperimentalna vrednost [cm⁻¹]
${}^4A_{2g} ({}^4F)$	4A_g	0	
${}^2E_g ({}^2G)$	$\{ {}^2E_g(1) + {}^2E_g(2) \}$	15194*	15193
${}^2T_{1g} ({}^2G)$	$\{ {}^2E_g(1) + {}^2E_g(2) \} + {}^2A_g$	15927*, 16547	
${}^4T_{2g} ({}^4F)$	$\{ {}^4E_g(1) + {}^4E_g(2) \} + {}^4A_g$	20454*, 21307	~20890
${}^2T_{2g} ({}^2G)$	${}^2A_g + \{ {}^2E_g(1) + {}^2E_g(2) \}$	22288, 23985*	
${}^4T_{1g} ({}^4F)$	${}^4A_g + \{ {}^4E_g(1) + {}^4E_g(2) \}$	27651, 29304*	~28900
...			
${}^4T_{1g} ({}^4P)$	$\{ {}^4E_g(1) + {}^4E_g(2) \} + {}^4A_g$	44112*, 48120	
^a Orbitalno dubletno stanje			

Slika ilustruje odnos između izračunate vrednosti energetske nivoa Mn jona u Mg_2TiO_4 i njihovog eksperimentalnog ekscitacionog i emisionog spektra (Slika 4.16.). Može se uočiti da osnovna karakteristika ekscitacionog spektra odgovara prelazima sa osnovnog stanja ${}^4A_{2g}$ na stanja ${}^4T_{2g}$ i ${}^4T_{1g}$ (zbog sažetosti, za obeležavanje korišćena je O_h grupa) i u dobroj je korelaciji sa trigonalnim razdvajanjem orbitalnih tripleta.



Slika 4.16. Poređenje izračunatih vrednosti energetskega nivoa Mn^{4+} u inverznom spinelu Mg_2TiO_4 sa eksperimentalnim ekscitacionim (crna linija) i emisijom (crvena linija) spektrom.

Kao rezultat toga, nešto niža vrednost $10Dq$ parametra ($10Dq$ – parametar jačine kristalnog polja) je primećena u nanočesticama u odnosu na kompaktne čestice [125, 132], ali glavni ekscitacioni i emisijom maksimumi ovih nanočestica su veoma slični u većini materijala.



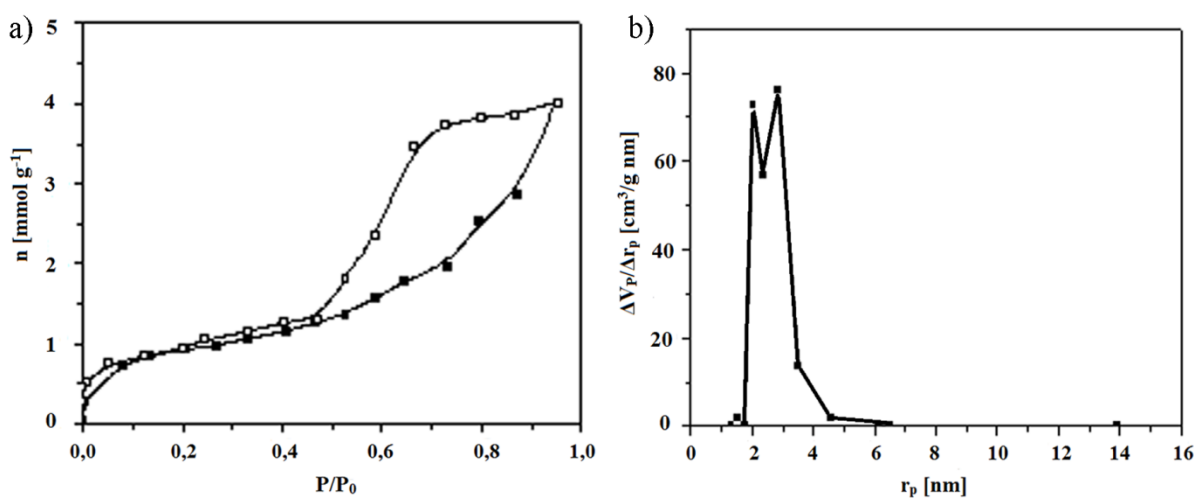
Slika 4.17. Kubelka-Munk funkciju merenja difuziono-refleksionog spektra $Mg_2TiO_4: Mn^{4+}$

Na slici je prikazana Kubelka-Munk funkcija izmerenog difuziono-refleksionog spektra gde se vidi karakteristična apsorpcija Mn^{4+} , bez prisustva Mn^{3+} spin dozvoljenih traka (Slika 4.17. Kubelka-Munk funkciju merenja difuziono-refleksionog spektra $\text{Mg}_2\text{TiO}_4: \text{Mn}^{4+}$).

4.6. Fotokatalitička svojstva i površinska modifikacija magnezijum-ortotitanata

4.6.1. Analiza i određivanje specifične površine nanočestica (BET) magnezijum-ortotitanata

Adsorpciono-desorpciona izoterma azota za analizu praha sintetisanog uzorka Mg_2TiO_4 , žarenog na 600°C /1h, pokazana je na slici (Slika 4.18. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma azota analize praha Mg_2TiO_4). Izoterma azota u analizi praha Mg_2TiO_4 pripada IV tipu histerzisa adsorpcione izoterme kojim se opisuje mezoporoznost praha. Oblik histerzisa je tipa H2 što ukazuje na loše definisan oblik pora. Oblast specifične površine praha izračunate BET metodom iznosi $72 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$. Primećeno je da je specifična površina sintetisanog Mg_2TiO_4 praha veća u poređenju sa komercijalnim TiO_2 fotokatalizatorom (Degussa P25) koja iznosi $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ [133]. Raspodela veličina pora Mg_2TiO_4 praha pokazana je na slici (Slika 4.20. b) Raspodela veličina pora Mg_2TiO_4). Uočava se da je uzorak mezoporozan i procenjeni su poluprečnici pora, primenom BJH metode na krivu desorpcije izoterme, u opsegu od 2 – 4 nm i bimodalnom raspodelom veličina pora [94].



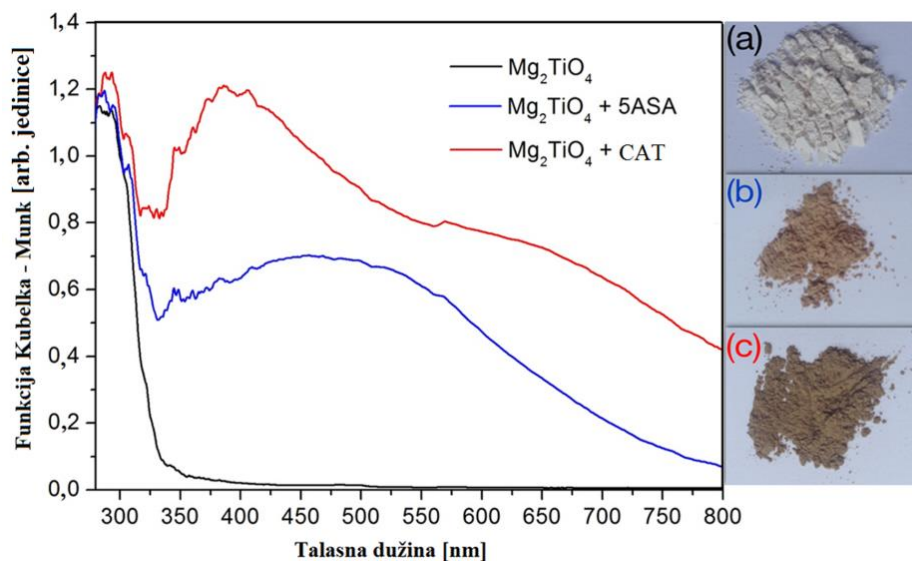
Slika 4.18. a) Adsorpciono-desorpciona izoterma azota analize praha Mg_2TiO_4 ,

b) Raspodela veličina pora praha Mg_2TiO_4

4.6.2. Optičke karakteristike površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha primenom 5-amino salicilne kiseline i katehola

Kada su čestice materijala nanoveličina, veliki deo atoma od kojih se sastoje nanočestice nalaze se na površini. Površinski atomi imaju izmenjena elektrohemijska svojstva u poređenju sa atomima na površini kompaktnih materijala [134, 135]. Zbog velike zakrivljenosti površine nanočestice, položaji zakrivljenja se mogu smatrati defektima kao mestima sa povećanom aktivnošću da intereaguju sa supstancama iz okolnog medijuma. U cilju testiranja fotokatalitičkih svojstava nanopraha Mg_2TiO_4 formirani su kompleksi prenosa naelektrisanja primenom bidentatnih benzenovih derivata, 5-aminosalicilne kiseline (5-ASA) i katehola (CAT), ostvarujući salicilni i kateholatni tip veze. Pojava braon boje prilikom tretmana nanopraha Mg_2TiO_4 primenom 5-ASA i CAT, ukazuje na pomeraj optičke apsorpcije prema višim talasnim dužinama površinski modifikovanih Mg_2TiO_4 nanoprahova u odnosu na čist Mg_2TiO_4 nanoprah. Za ove analize primenjena je Kubelka-Munk transformacija podataka dobijenih merenjem UV-Vis difuzione refleksije čistog praha Mg_2TiO_4 i površinski modifikovanih prahova Mg_2TiO_4 primenom i prikazane su na slici (Slika 4.19. Kubelka–Munk transformacije podataka dobijenih merenjem UV-Vis difuzione refleksije čistog Mg_2TiO_4 praha (crna kriva), i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha primenom 5-ASA (plava kriva) i primenom CAT (crvena kriva)). U slučaju čistog Mg_2TiO_4 nanopraha, intenzivan porast apsorpcije može da se posmatra u UV spektralnom regionu ispod 350 nm (Slika 4.19. crna kriva), što odgovara energiji zabranjene zone od 3,55 eV. Ovaj rezultat odgovara ranije prijavljenim literaturnim podacima za energiju zabranjene zone. Međutim, značajan pomeraj optičke apsorpcije prema višim talasnim dužinama je uočen kod površinski modifikovanih uzoraka Mg_2TiO_4 praha pomoću 5-ASA i CAT (Slika 4.19. Kubelka–Munk transformacije podataka UV-Vis difuzione refleksije površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha primenom 5-ASA (plava kriva) i primenom CAT (crvena kriva)). Uočava se manji pomeraj optičke apsorpcije prema većim talasnim dužinama kod uzorka modifikovanog primenom 5-ASA u poređenju sa uzorkom modifikovanim primenom CAT na magnezijum-ortotitanat. Spektralna svojstva površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha sa 5-ASA sastoje se od maksimuma na 460 nm i apsorpcione krive koja ide prema infracrvenom spektralnom regionu. Spektar površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha primenom CAT ima maksimum na 400 nm i maksimum na oko 650 nm, a kriva takođe ide prema infracrvenom spektralnom regionu. Zbog povećanja apsorpcije okruženja u regionu od 400 do 800 nm, teško je

precizno utvrditi vrednosti energija apsorpcije, međutim, pomeraj apsorpcije prema većim talasnim dužinama kod oba površinski modifikovana materijala procenjuje se na najmanje 1,7 eV.



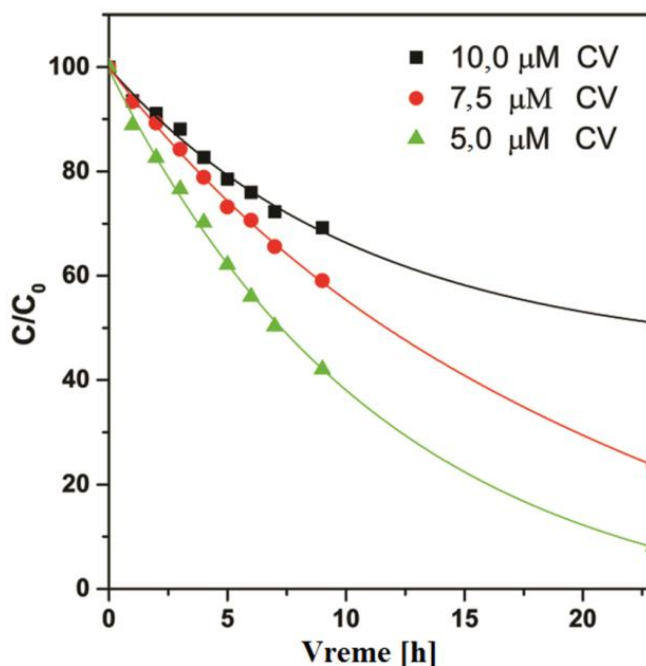
Slika 4.19. Kubelka–Munk transformacije podataka UV-Vis difuzione refleksije čistog Mg_2TiO_4 praha (crna kriva), i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 praha primenom 5-ASA (plava kriva) i primenom CAT (crvena kriva)

Optička svojstva površinski modifikovanih prahova potiču od ligand-metal razmene naelektrisanja u interakciji zajedno sa elektronskim svojstvima jezgra nanočestica Mg_2TiO_4 . Formiranjem kompleksa razmene naelektrisanja između površine atoma i površinski aktivnih liganada, praćeno pojavom pomeranja optičke apsorpcije prema većim talasnim dužinama, prijavljeno je u literaturi za koloidne TiO_2 nanočestice i TiO_2 nanočestice dobijene sprej pirolizom [136 – 139]. Izabrani su bidentatni benzenovi derivati sa susednim $-\text{OH}$ grupama, kao i sa susednim $-\text{OH}$ i $-\text{COOH}$ funkcionalnim grupama. Dobro je poznato da se koordinacija površine Ti atoma menja od oktaedarske (šestokoordinisan) do kvadratno-piramidalne (petokoordinisan) kod TiO_2 nanočestica [137 – 139]. Prema tome, vezivanje cele klase elektron-donorskih benzenovih derivata sa koordinativno nezasićenim Ti atomima istovremeno prilagođava njihovu koordinaciju oktaedarskoj geometriji na površini nanokristala i menja elektronska svojstva TiO_2 . Formiranje kompleksa sa razmenom naelektrisanja između Mg_2TiO_4

nanopraha i bidentatnih benzoevih derivata ukazuje da kompleksi nisu isključivo povezani kao u slučaju kod TiO_2 nanočestica, ali imaju sličan opšti karakter ako su zadovoljeni određeni uslovi (veličina čestica oksida i izbor liganada). Iako nije nužno očekivati, sličnost između površinski modificovanog Mg_2TiO_4 i TiO_2 nanočestica se može uočiti. Utvrđeno je da TiO_2 nanočestice koje su površinski modificovane molekulima koji sadrže salicilne grupe ($-\text{COOH}$, $-\text{OH}$) utiču na manji pomeraj optičke apsorpcije prema većim talasnim dužinama u poređenju sa površinski modificovanim molekulima koji imaju dve susedne $-\text{OH}$ grupe. Slično ponašanje uočeno je i u slučaju Mg_2TiO_4 nanopraha. Treba imati u vidu da 5-ASA i CAT predstavljaju dve klase molekula koji sadrže različite funkcionalne grupe, i u ovom istraživanju služe da pruže informaciju o mogućnosti vezivanja sa dva različita tipa veza (salicilni ili kateholatni tip veze) koji vode formacijama kompleksa sa razmenom naelektrisanja. Finim podešavanjem optičkih svojstava, koristeći ove tipove molekula sa dodatnim slobodnim funkcionalnim grupama i/ili povećanjem sistema aromatičnog prstena, otvara niz mogućnosti za dalja istraživanja.

4.6.3. Fotokatalitičke performance čistog i površinski modificovanog Mg_2TiO_4

Fotokatalitička svojstva nanoprahova Mg_2TiO_4 testirana su reakcijama degradacije organske boje kristal ljubičaste (CV). Navedena organska boja je izabrana za ovu svrhu zato što je stabilna i ne dolazi do njene degradacije stajanjem bez upotrebe UV svetlosti, direktna fotoliza ne utiče na njenu degradaciju. Poređenje brzina fotokatalitičkih degradacija kristal ljubičaste za različite početne koncentracije kristal ljubičaste prikazane su na slici (Slika 4.20. Kinetika degradacije CV sa čistim Mg_2TiO_4 nanoprahom u funkciji početnih koncentracije organske boje: (a) $5,0 \mu\text{M}$ (zeleno), (b) $7,5 \mu\text{M}$ (crveno), (c) $10,0 \mu\text{M}$ (crno); osvetljeno UV lampom koja emituje na 254 nm). Kompletan razgradnja organske boje sa najnižom početnom koncentracijom postignuto je nakon 24 časa od izlaganja svetlosti UV lampe koja emituje na 254 nm . Kinetike fotokatalitičkih degradacija usporavaju sa porastom početne koncentracije kristal ljubičaste pod istim eksperimentalnim uslovima. Fotokatalitička degradacija organskih boja sledi Langmuir-Hinshelwood-ovu kinetiku, koja se u slučaju veoma niskih koncentracija zagađujuće supstance pojednostavljuje u kinetičko ponašanje pseudo-prvog reda. Izračunati odnos konstanti brzine za $5,0$; $7,5$; $10,0 \mu\text{M}$ početne koncentracije kristal ljubičaste su $0,088$; $0,057$; $0,042 \text{ h}^{-1}$, respektivno.

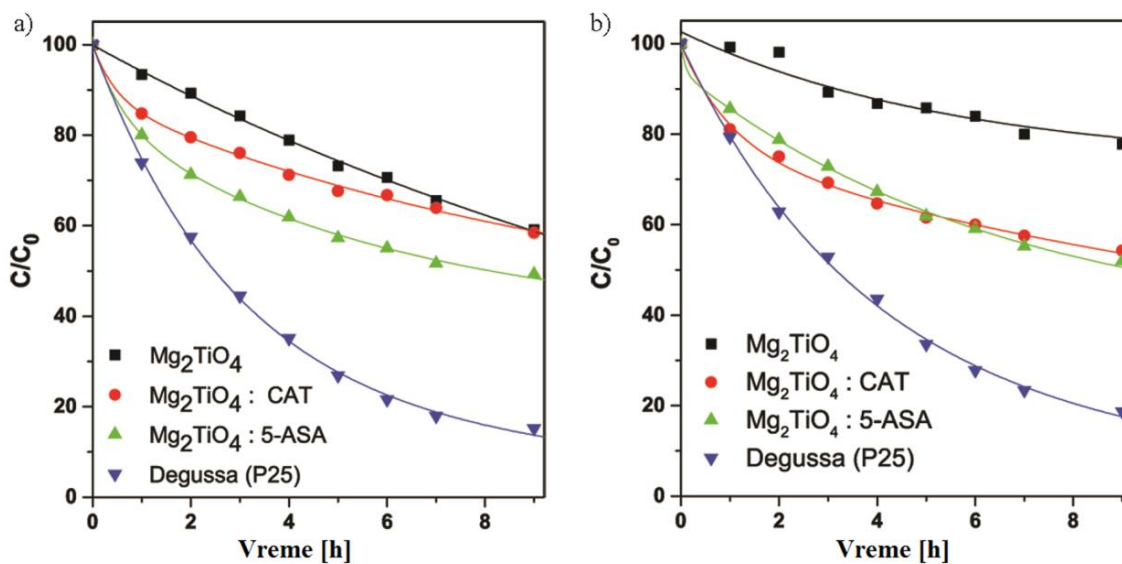


Slika 4.20. Kinetika degradacije CV sa čistim Mg_2TiO_4 nanoprahom u funkciji početnih koncentracije organske boje: (a) 5,0 Mm (zelena kriva), (b) 7,5 μM (crvena kriva), i (c) 10,0 μM (crna kriva); osvetljeno UV lampom koja emituje na 254 nm.

Do sada, u literaturi nije bilo objavljenih rezultata katalitičke aktivnosti Mg_2TiO_4 . Ovo su prvi rezultati fotokatalitičkih performansi ovog praha kako čistog tako i površinski modifikovanog. Zahvaljujući maloj veličini čestica i mezoporoznoj strukturi, nanoprah Mg_2TiO_4 ima veliku specifičnu površinu, usled čega ima veliki kapacitet apsorpcije.

Fotokatalitička svojstva površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha primenom 5-ASA i CAT su upoređene sa fotokatalitičkim svojstvima čistog Mg_2TiO_4 i TiO_2 (Degussa P25), koji je do sada najviše proučavan. Korišćena su dva izvora UV svetlosti različitih spektralnih profila sa emisijom maksimumima od 254 nm i 366 nm. Kinetika fotokatalitičke degradacije ispitana je za početnu koncentraciju kristal ljubičaste od 7,5 μM i prikazana je na slici (Slika 4.21. Kinetika degradacije CV početne koncentracije 7,5 μM u prisustvu čistog Mg_2TiO_4 nanopraha (crna kriva), površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha primenom 5-ASA (zelena kriva), površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha primenom CAT (crvena kriva) i TiO_2 Degussa

P25 (plava kriva) primenom UV svetlosti sa emisionim a) maksimumom na 254 nm i b) 366 nm).



Slika 4.21. Kinetika degradacije CV početne koncentracije 7,5 μM u prisustvu čistog Mg_2TiO_4 nanopraha (crna kriva), površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha primenom 5-ASA (zeleni kriva), površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha primenom CAT (crveni kriva) i TiO_2 Degussa P25 (plavi kriva) primenom UV svetlosti sa emisionim a) maksimumom na 254 nm i b) 366 nm

Odgovarajuće vrednosti konstanti pseudo prvog reda su date u tabeli (Tabela 4.12. Vrednosti konstanti pseudo prvog reda [h^{-1}] za fotokatalitičku reakciju degradacije CV koncentracije 7,5 μM primenom čistog i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha, kao i komercijalnog TiO_2 (Degussa P25) koristeći izvor svetlosti sa emisionim maksimumom na 254 i 366 nm).

Tabela 4.12. Odnosi konstanti pseudo prvog reda [h^{-1}] za fotokatalitičku reakciju degradacije 7,5 μM CV primenom čistog i površinski modifikovanog Mg_2TiO_4 nanopraha, kao i komercijalnog TiO_2 (Degussa P25) koristeći izvor svetlosti sa emisionim maksimumom na 254 i 366 nm

Mg_2TiO_4		$\text{Mg}_2\text{TiO}_4/5\text{-ASA}$		$\text{Mg}_2\text{TiO}_4/\text{CAT}$		Degussa P25	
254 nm	366 nm	254 nm	366 nm	254 nm	366 nm	254 nm	366 nm
0,057	0,038	0,136	0,105	0,091	0,122	0,270	0,212

Na osnovu kinetičkih podataka uočene su neke opšte karakteristike. Kao prvo, kinetika degradacije kristal ljubičaste je značajno brža primenom TiO_2 (Degussa P25) u poređenju sa površinski modifikovanim Mg_2TiO_4 nanoprahovima i čistim Mg_2TiO_4 nanoprahom pod UV svetlom emisijonog maksimuma od 254 nm. Zatim, vrednosti konstanti brzine degradacije kristal ljubičaste primenom TiO_2 (Degussa P25) i čistog Mg_2TiO_4 nanopraha su niže pod uticajem UV svetlosti sa emisionim maksimumom na 366 nm. Ovakav rezultat je u skladu sa očekivanjima zbog vrednosti energije zabranjene zone materijala ($E_g(\text{TiO}_2)=3,2$ eV i $E_g(\text{Mg}_2\text{TiO}_4)= 3,55$ eV). Takođe se uočava da pomeranje svetlosti prema vidljivom spektralnom regionu (od emisijonog maksimuma na 254 do 366 nm) nije značajno umanjilo stopu degradacije kristal ljubičaste primenom površinski modifikovanih nanoprahova magnezijum-ortotitanata.

Do sada je TiO_2 modifikovan po površini iz koloida. Da bi se dobio prah ovog materijala rađena je sinteza metodom sprej pirolize koja daje male prinose materijala [46]. Zato je u ovom radu predložen Mg_2TiO_4 kojim se mnogo lakše može manipulirati i ima efikasniju metodu sinteze u odnosu na TiO_2 . Takođe, uspešno je izvršena površinska modifikacija čime su poboljšana fotokatalitička svojstva ovih materijala. Ovim se otvara mogućnost komercijalnije primene ovih materijala.

5. ZAKLJUČAK

Materijali se dizajniraju na taj način da mogu da ispune željene funkcije, prilagode se specifikacijama proizvoda i multifunkcionalnim primenama. Proces dizajna materijala ima više nivoa koji su uglavnom integrisani i u korelaciji, od fiziko-hemijskog ponašanja pa sve do finalnih podobnosti za primene. Podjednako je važno i razumevanje veze između strukture i svojstava funkcionalnih materijala. Nanotehnologija predstavlja relativno novu naučnu oblast i veštine koje obuhvataju dizajn, proizvodnju i primenu nanostrukture ili nanomaterijala (materijala nanometarskih dimenzija) i izučava osnovna razumevanja odnosa između svojstava i dimenzija materijala. Svojstva materijala koje zavise od veličine čestice u kombinaciji sa značajnim poboljšanjem u metodama karakterizacije ovih materijala poslednjih decenija stimulisali su razvoj i proučavanje nanomaterijala. Takođe, kontrolisanje i korišćenje interakcije svetlosti i materije i njihovo razumevanje nam omogućava razne primene ovih materijala.

Zadatak ove doktorske disertacije bio je da se istraži način dobijanja nanočestica magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i prelaznih metala sa poboljšanim luminescentnim svojstvima u odnosu na slične sisteme prikazane u literaturi. Primenljivost ovih prahova sagledana je iz aspekata ekonomičnosti sinteze, kao i luminescentnih i morfoloških svojstava. Određeni su optimalni uslovi sinteze za dobijanje nanoprahova za nove primene, poput fotokatalize. Važan aspekt ove disertacije bio je uspostavljanje korelacije između strukturnih, morfoloških i luminescentnih svojstava prahova magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i prelaznih metala. Rezultati ovih korelacija omogućuju dobijanje prahova sa ciljanim svojstvima, kao i mogućnost dizajniranja složenijih svetlosnih izvora, poput izvora bele svetlosti, bioobeleživača, itd. Osim toga, definisani uslovi sinteze i rezultati ispitivanja dobijenih prahova mogu biti osnov za razvoj sličnih sistema izvora svetlosti, kao što su npr. cink-ortotitanat i perovskit magnezijum-titanat (MgTiO_3) dopiran jonima retkih zemalja i prelaznih metala.

Istraživanja u okviru teze rađena su sistematski, ispitujući detaljno sve bitne aspekte, počevši od prekursora do finalnih proizvoda. Sintetisani su i okarakterisani prahovi magnezijum-

ortotitanata, magnezijum-ortotitanata dopiranog metalima retkih zemalja i prelaznih metala, kao i površinski modifikovan magnezijum-ortotitanat primenom katehola i 5-aminosalicilne kiseline.

Svi uzorci u tezi dobijeni su Pećinijevom metodom polimerizovanog kompleksa. U cilju optimizacije postupka sinteze prahova urađena je termalna analiza koja je ukazala na temperaturni opseg daljeg tretiranja prahova prekursora sintetisanih uzoraka u cilju dobijanja čistih faza i efikasnog inkorporiranja dopanata u prahove. Karakterizacija svih faza sinteze praćena je infracrvenom spektroskopijom sa Furierovom transformacijom (FTIR).

M_2TiO_4 dopiran jonima retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+}) sintetisan je Pećinijevom metodom polimerizovanog kompleksa u temperaturnom opsegu od 400 – 700°C i dobijene su čestice nanometarskih dimenzija od 5 – 10 nm. Rendgenostrukturnom analizom dobijenih prahova utvrđena je kubna struktura inverznog spinela M_2TiO_4 prostorne grupe $Fd\bar{3}m$ već na 400°C. $M_2TiO_4:Sm^{3+}$ ima stabilnu strukturu sve do temperature žarenja od 650°C, dok $M_2TiO_4:Eu^{3+}$ počinje da se razlaže na temperaturi žarenja od 700°C. Uočeno je da veličina kristalita raste i vrednosti parametara jedinične ćelije rastu sa povećanjem temperature žarenja. Skenirajućom elektronskom mikroskopijom i transmisijom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija i struktura sintetisanih prahova na nanometarskom nivou. Fotoluminescentnom spektroskopijom ispitana su optička svojstva ovih prahova. Fotoluminescentni emisioni spektri svih uzoraka dopiranih metalima retkih zemalja jasno pokazuju karakteristične linije koje potiču od spin zabranjenih $f \leftrightarrow f$ prelaza jona retke zemlje. Luminescentni spektri se sastoje od emisija slabog intenziteta koji potiču od defekata M_2TiO_4 matrice i jake emisija velikog intenziteta koji potiču od Eu^{3+} i Sm^{3+} . U slučaju $M_2TiO_4:Eu^{3+}$ intenzitet emisije raste sa porastom temperature žarenja menjajući red veličine u funkciji temperature. Sličan, ali manje izražen efekat uočen je i kod $M_2TiO_4:Sm^{3+}$.

Urađen je proračun intenziteta električno-dipolnih (ED) i magnetno-dipolnih (MD) prelaza primenom Džud-Ofelt-ove teorije kao i parametri Ω_λ koji određuju snagu i prirodu kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje za uzorak $M_2TiO_4:Eu^{3+}$. Najbolja luminescentna svojstva pokazale su nanočestice pripremljene na 600°C/1h pokazujući kvantnu efikasnost emisije od 58,5%. U uzorcima $M_2TiO_4:Eu^{3+}$ sintetisanim u opsegu od 400 – 650°C intenzitet parametra Ω_2

je veći od parametra Ω_4 pokazujući postojanje kovalentne veze između Eu^{3+} i liganada kao i asimetriju oko lokacije na kom se nalazi dopantni jon.

Urađena je detaljna spektroskopska analiza i analiza kristalnog polja nanočestica $\text{M}_2\text{TiO}_4: \text{Mn}^{4+}$ koje su takođe sintetisane Pećinijevom metodom. Energetski nivoi Mn^{4+} u M_2TiO_4 izračunati su primenom jednačina modela razmene naelektrisanja. Simetrija pozicije na kojoj se nalazi Mn^{4+} je C_{3i} , što je u skladu sa strukturom kristalnog polja Hamiltoniana i obrascem za izračunavanje vrednosti energija za razdvajanje energetskih nivoa. Izračunate vrednosti energije nivoa Mn^{4+} u trigonalnom kristalnom polju su u skladu sa eksperimentalnim eksitacionim i emisijom spektrima. Utvrđeno je da je doprinos efekta kovalentnih veza i razmene naelektrisanja parametrima kristalnog polja skoro osam puta veći od doprinosa efekta tačke naelektrisanja, koja je posledica Kulonovih interakcija između dopantnog jona i jona rešetke.

Do sada u literature, dobijeni su prvi rezultati fotokatalitičkih performansi M_2TiO_4 nanopraha. Zahvaljujući maloj veličini čestica i mezoporoznoj strukturi, nanoprah ima veliku specifičnu površinu, usled čega ima veliki kapacitet apsorpcije. U cilju pomeranja praga apsorpcije vidljivu oblast spektra izvršeno je bojenje Mg_2TiO_4 supstancama osetljivim na svetlost i urađena je površinska modifikacija primenom katehola i 5-aminosalicilne kiseline. Fotokatalitička efikasnost i svojstva prahova praćena su degradacijom organske boje (kristal ljubičaste). Fotodegradacija određena je merenjem odgovarajućih apsorpcionih maksimuma kristal ljubičaste pomoću apsorpcione spektroskopije i svojstva su upoređena sa dobro poznatim fotokatalizatorom TiO_2 .

Rezultati ove doktorske disertacije pokazali su efikasnu metodu sinteze nanoprahova na bazi magnezijum-ortotitanata. Ispitana su luminescentna i fotokatalitička svojstva navedenih prahova što daje mogućnost praktične i komercijalne primene kao fosfora i katalizatora.

LITERATURA

- [1] D. McDowell, J. Panchal, H.J. Choi, C. Seepersad, J. Allen, F. Mistree; Integrated Design of Multiscale, Multifunctional Materials and Products; Imprint: BUTTERWORTH-HEINEMANN, Elsevier, UK, 2009, 1 – 22.
- [2] Z. L. Wang, Z. C. Kang; Functional and Smart Material: Structure Evolution and Structure Analysis; Plenum Press 1st edition, New York, 1998.
- [3] G. Cao; Nanostructures & Nanomaterials Synthesis, Properties and Applications, Imperial College Press, USA, 2004.
- [4] N. Sanvicens, M. P. Marco; Multifunctional Nanoparticles – properties and prospects for Their Use in Human Medicine, *Trends in Biotechnology*, 26, 2008, 425 – 433.
- [5] D.R. Vij; Luminescence of Solids; Plenum Press, New York and London, 1998.
- [6] G. Blasse, B.C. Grabmeier; Luminescent Materials; Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [7] K.H. Butler; Fluorescent Lamp Phosphors; University Park, Pennsylvania, USA, 1980.
- [8] A.H. Kitai; Solid State Luminescence; Chapman & Hall, London, 1993.
- [9] C. Feldman, T. Justel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt; Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application; *Advanced Functional Materials*, 13, 2003, 511 – 516.
- [10] V. W. Schmidt; Optische Spektroskopie, Eine Einführung für Naturwissenschaftler und Techniker, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 107, 1995, 2054 – 2055.
- [11] J.R. Coaton, A.M. Marsden; Lamps and Lighting; Arnold, UK London, 1997.
- [12] S. Shinoya, W.M. Yen; Phosphor Handbook; CRC Press, UK London, 1999.
- [13] C. Kulshreshtha, A. K. Sharma, K.S. Sohn; Effect of Local Structures on the Luminescence of $\text{Li}_2(\text{Sr}, \text{Ca}, \text{Ba})\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$; *Journal of the Electrochemical Society*, 156, 2009, 52 – 56.
- [14] K. A. Denault, N. C. George, S. R. Paden, S. Brinkley, A. A. Mikhailovsky, J. Neufeind, S. P. DenBaars, R. Seshadri; A Green-Yellow Emitting Oxyfluoride Solid Solution Phosphor $\text{Sr}_2\text{Ba}(\text{AlO}_4\text{F})_{1-x}(\text{SiO}_5)_x:\text{Ce}^{3+}$ for Thermally Stable, High Color Rendition Solid State White Lighting; *Journal of Material Chemistry*, 22, 2012, 18204 – 18213.
- [15] N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri; Phosphors for Solid-State White Lighting; *Annual Review of Materials Research*, 43, 2013, 481 – 501.

- [16] X. Zhou, K. Zhou, Y. Li, Z. Wang, Q. Feng; Luminescent Properties and energy Transfer of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$, Ln^{3+} ($\text{Ln}=\text{Tb}$, Pr) Prepared by Polymer-Assisted Sol–Gel Method; *Journal of Luminescence*, 132, 2012, 3004 – 3009.
- [17] R. A. Buchanan, K. A. Wickersheim, J. L. Weaver, E. E. Anderson; Cathodoluminescent Properties of the Rare Earths in Yttrium Oxide; *Journal of Applied Physics*, 39, 1968, 4342 – 4347.
- [18] S.W. Lu, T. Copeland, B.I. Lee, W. Tong, B.K. Wagner, W. Park, F. Zhang; Synthesis and Luminescent Properties of Mn^{2+} Doped Zn_2SiO_4 Phosphors by a Hydrothermal Method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 62, 2001, 777 – 781.
- [19] A. Kitai; Luminescent Materials and Applications; West Sussex, England: Wiley Series in Materials for Electronic & Optoelectronic, 2008.
- [20] X. Yang, G. Zhou, W.Y. Wong; Recent Design Tactics for High Performance White Polymer Light-Emitting Diodes; *Journal of Materials Chemistry C*, 2, 2014, 1760 – 1778.
- [21] S.W. Choi, S.H. Hong; Nanoscale ZnO and Al-Doped ZnO Coating on ZnS:Ag Phosphors and Their Cathodoluminescent Properties; *Journal of American Ceramic Society*, 91, 2008, 451 – 455.
- [22] M. Itoh, L. Ozawa; Cathodoluminescent Phosphors; *Annual Reports on the Progress of Chemistry- Section C*, 102, 2006, 12 – 42.
- [23] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, J. Liu; Photoluminescence Properties of $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ Phosphor Prepared by the Flux Method; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72, 2011, 995 – 1001.
- [24] O. V. Rzhetskayaa, D. A. Spasskiœ, V. N. Kolobanovb, V. V. Mikhaœlinb, L. L. Nagornayac, I. A. Tupitsinac, B. I. Zadneprovskiœ; Optical and Luminescence Properties of CdWO_4 and $\text{CdWO}_4:\text{Mo}$ Single Crystals; Optics and Spectroscopy, *Condensed-Matter Spectroscopy*, 104, 2008, 366 – 373
- [25] F. Fresno, R. Portela, S. Suarezc, J. M. Coronado; Photocatalytic Materials: Recent Achievements and Near Future Trends; *Journal Of Materials Chemistry A*, 2, 2014, 2863 – 2884.
- [26] A. O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick; Heterogeneous Photocatalysis: Recent Advances and Applications; *Catalysts*, 3, 2013, 189 – 218.
- [27] X. Chen, S. S. Mao; Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications; *Chemical Reviews*, 107, 2007, 2891 – 2959.

- [28] T. Tsumura, K. Sogabe, M. Toyoda; Preparation of SrTiO₃-Supported TiO₂ Photocatalyst; *Materials Science and Engineering: B*, 157, 2009, 113 – 115.
- [29] C. Shifu, Z. Sujuan, L. Wei, Z. Wei; Preparation and Activity Evaluation of p–n Junction Photocatalyst NiO/TiO₂; *Journal of Hazardous Materials*, 155, 2008, 320 – 326.
- [30] T. Banerjee, A. Mukherjee; Overall Water Splitting under Visible Light Irradiation Using Nanoparticulate RuO₂ Loaded Cu₂O Powder as Photocatalyst; *Energy Procedia*, 54, 2014, 221 – 227.
- [31] K. Sayama, H. Hayashi, T. Arai, M. Yanagida, T. Gunji, H. Sugihara; Highly Active WO₃ Semiconductor Photocatalyst Prepared from Amorphous Peroxo-Tungstic Acid for the Degradation of Various Organic Compounds; *Applied Catalysis B: Environmental*, 94, 2010, 150 – 157.
- [32] J. W. Tang, Z. G. Zou, J. H. Ye; Efficient Photocatalytic Decomposition of Organic Contaminants over CaBi₂O₄ under Uisible-Light Irradiation; *Angewandte Chemie International Edition*; 43, 2004, 4463 – 4466.
- [33] G. Li, Y. Bai, X. Liu, W. F. Zhang, Surface Photoelectric Properties of AgNbO₃ Photocatalyst, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42, 2009, 235503.
- [34] A. Tang, Y. Jia, S. Zhang, Q. Yu, X. Zhang; Synthesis, Characterization and Photocatalysis of AgAlO₂/TiO₂ Heterojunction with Sunlight Irradiation; *Catalysis Communications*, 50, 2014, 1 – 4.
- [35] B.Wang, J. Nisar, C. G. Almeida, A. J. S. Mascarenhas, L. a A. Silva, D. Gilbert, F. David, P. Bargiela, C.M. Araujo, R. Ahuja, A. F. da Silva; Optical and Electronic Properties of Nanosized BiTaO₄ and BiNbO₄ Photocatalysts: Experiment and theory; *Physica Status Solidi (b)*, 251, 2014, 1034 – 1039.
- [36] O. Merka, V. Yarovy, D. W. Bahnemann, M. Wark; pH-Control of the Photocatalytic Degradation Mechanism of Rhodamine B over Pb₃Nb₄O₁₃, *Journal of Physics Chemistry C*, 115, 2011, 8014 – 8023.
- [37] J. Yang, H. Yan, X. Wang, F. Wen, Z. Wang, D. Fan, J. Shi, C. Li; Roles of Cocatalysts in Pt–PdS/CdS with Exceptionally High Quantum Efficiency for Photocatalytic Hydrogen Production; *Journal of Catalysis*, 290, 2012, 151–157.

- [38] P. Gomathisankar, K. Hachisuka, H. Katsumata, T. Suzuki, K. Funasaka, S. Kaneco; Photocatalytic Hydrogen Production from Aqueous $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{Na}_2\text{S}$ Solution with B/CuO/ZnO under Visible Light Irradiation, *RSC Advances*, 3, 2013, 20429 – 20436.
- [39] F. Zhang, K. Maeda, T. Takata, T. Hisatomi, K. Domen; Investigation of Cocatalysts on Silver-Modified $\text{Sm}_2\text{Ti}_2\text{S}_2\text{O}_5$ Photocatalyst for Water Reduction and Oxidation under Visible Light Irradiation; *Catalysis Today*, 290, 2012, 253 – 258.
- [40] S. S. K. Ma, T. Hisatomi, K. Maeda, Y. Moriya, K. Domen; Enhanced Water Oxidation on Ta_3N_5 Photocatalysts by Modification with Alkaline Metal Salts; *Journal of the American Chemical Society*, 134, 2012, 19993 – 19996.
- [41] H. Tong, S. Ouyang, Y. Bi, N. Umezawa, M. Oshikiri, J. Ye; Nano-Photocatalytic Materials: Possibilities and Challenges; *Advanced Materials*, 24, 2012, 229 – 251.
- [42] <http://www.americanelements.com/Titanates.html>
- [43] A. G. H. Smith, Structural and Defect Properties of Strontium Titanate, A dissertation submitted for the degree of Doctor of Philosophy of the University College London. Department of Chemistry, 2011.
- [44] H. Thurnauer and J. Deaderick, U.S. Patent No. 2,429,588, Oct. 21, 1947; filed (1941).
- [45] M. L. Moreira, E. C. Paris, G. S. do Nascimento, V.M. Longo, J. R. Sambrano, V. R. Mastelaro, M. I. B. Bernardi, J. Andre's, J. A. Varela, E. Longo; Structural and Optical Properties of CaTiO_3 Perovskite-Based, Materials Obtained by Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis: An experimental and Theoretical Insight; *Acta Materialia*, 57, 2009, 5174 – 5185.
- [46] S. Khanahmadzadeh, M. Enhessari, Z. Solati, A. Mohebalizadeh, A. Alipouramjad; Synthesis, Characterization and Optical Band Gap of the Co_2TiO_4 Nanoparticles; *Materials Science in Semiconductor Processing*, 31, 2015, 599 – 603.
- [47] M. G. Nikolić, Ž. Antić, S. Čulubrk, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin; Temperature Sensing with Eu^{3+} Doped TiO_2 Nanoparticles; *Sensors and Actuators B*, 201, 2014, 46 – 50.
- [48] M. Vranješ, J. Kuljanin-Jakovljević, S.P. Ahrenkiel, I. Zeković, M. Mitrić, Z. Šaponjić, J.M. Nedeljković; Sm^{3+} Doped TiO_2 Nanoparticles Synthesized from Nanotubular Precursors - Luminescent and Structural properties; *Journal of Luminescence*, 143, 2013, 453 – 458.
- [49] A. Conde-Gallardo, M. Garcí'a-Rochaa, R. Palomino-Merino, M.P. Velasquez-Quesada, I. Hernandez-Calderona; Photoluminescence Properties of Tb^{3+} and Eu^{3+} Ions Hosted in TiO_2 Matrix, *Applied Surface Science*, 212–213, 2003, 583 – 588.

- [50] N. Ishii, Y. Okamoto, Y. Suzuki; Semiconductor MgTiO_3 , MgTi_2O_5 and Mg_2TiO_4 Double-Oxide Electrodes for Dye-Sensitized Solar Cells; *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*, 46, 2015, 9 – 15.
- [51] M. Sopicka-Lizer; High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders,; Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2010.
- [52] M.J. Martinez-Lope, M.P. Baura-Peña and M.E. Garcia-Clavel; Synthesis of Magnesium-Orthotitanate Mg_2TiO_4 , *Thermochimica Acta*, 194, 1992, 59 – 65.
- [53] G. Paff; Peroxide Route for Synthesis of Magnesium Titanate Powders of Various Compositions; *Ceramics International*, 20, 1994, 111 – 116.
- [54] M.J. Martinez-Lope, M.P. Baura-Peña and M.E. Garcia-Clavel; The Composition of Magnesium Titanates as a Function of the Synthesis Method; *Thermochimica Acta*, 194, 1992, 247 – 252.
- [55] M.J. Martinez-Lope; Influence of Sol-Gel Processing on the Morphology and Crystalization of Mg_2TiO_4 ; *Materials Science and Engineering*, 9, 1989, 221 – 225.
- [56] A. K. Singh, A. Dhillon, T.D.Senguttuvan, A. M. Siddiqui; Synthesis, Characterization and DC Conduction Mechanism in Inverse Spinel Compound (Mg_2TiO_4); *International Journal of Current Engineering and Technology*, 4, 2014, 399 – 404.
- [57] L. Cheng, P. Liu, S.X. Qu, L. Cheng, H. W. Zhang; Microwave Dielectric Properties of Mg_2TiO_4 Ceramics Synthesized via High Energy Ball Milling Method; *Journal of Alloys and Compounds*, 623, 2015, 238 – 242.
- [58] D.M. Flot, J.T.S. Irvine; Synthesis, Electrical Properties and Thermal Analysis of Transition Metal-Doped Mg_2TiO_4 Spinel; *Solid State Ionics*, 135, 2000, 513 – 518.
- [59] R.K. Bhuyana, T. Santhosh Kumara, D. Goswami, A.R. James, A. Perumala, D. Pamua; Enhanced Densification and Microwave Dielectric Properties of Mg_2TiO_4 Ceramics Added with CeO_2 Nanoparticles; *Materials Science and Engineering B*, 178, 2013, 471 – 476.
- [60] S. J. Marin, M. O'Keeffe, D. E. Partin; Structures and Crystal Chemistry of Ordered Spinel: LiFe_5O_8 , LiZnNbO_4 and Zn_2TiO_4 , *Journal of Solid State Chemistry JSSCB*, 113, 1994, 413 – 419.
- [61] P. B. Braun; A Superstructure in Spinel, *Nature*, (London), NATUA 170, 1952, 1123.

- [62] N. Ishii, Y. Okamoto, Y. Suzuki, Semiconductor MgTiO_3 , MgTi_2O_5 and Mg_2TiO_4 double-oxide electrodes for dye-sensitized solar cells, *International Letters of Chemistry, Physics and Astronomy*; 46, 2015, 9 – 15.
- [63] D. Roy; Handbook of Nanophysics. Functional Nanomaterials, u: K. D. Sattler (Ed.) Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2011.
- [64]. Z. Guo, L. Tan; Fundamentals and Applications of Nanomaterials; Artech House, Boston USA, 2009.
- [65] M. Sopicka-Lizer; High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2010.
- [66] R. M.A. Roque-Malherbe; The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications; CRS Press, UK, 2009.
- [67] A. Jabłoński; Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes; *Nature*, 131, 1933, 839 – 840.
- [68] Chunchuan Xu; Correlation of Electrical and Optical Properties of Cadmium Germanium Arsenide; PhD Dissertation Submitted to West Virginia University, Morgantown, 2007.
- [69] Shigeo(deceased) Shionoya, William M. Yen, Hajime Yamamoto, Phosphor Handbook CRC Press, New York, 2006.
- [70] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Fundamentals of Phosphors, CRC Press, New York, 2007.
- [71] W. M. Yen, M. J. Weber, Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties, CRC Press, New York, 2004.
- [72] L. Chen, C. C. Lin, C. W. Yeh, R. S. Liu; Light Converting Inorganic Phosphors for White Light-Emitting Diodes; *Materials*, 3, 2010, 2172 – 2195.
- [73] M.G. Brik, A.M.Srivastav; Crystal field studies of the Mn^{4+} energy levels in the perovskite, LaAlO_3 ; *Optical Materials*, 35, 2013, 1544 – 1548.
- [74] G. Kemeny, C.H. Haake; Activator Center in Magnesium Fluorogermanate Phosphors; *Journal of Chemical Physics*, 33, 1960, 783 – 789.
- [75] Ibuki,S. Awazu,K.,and Hata,T., Proc.Int.Conf.Luminesc, Budapest,1966,1465.
- [76] M. Hatanaka; Theoretical Study on the f-f Transition Intensities of Lanthanide Trihalide Systems; PhD Dissertation Submitted to Keio University, 2011.

- [77] G. H. Dieke, H. M. Crosswhite; The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths; *Applied Optics*, 2, 1963, 675 – 686.
- [78] K. Binnemans; Interpretation of Europium(III) Spectra; *Coordination Chemistry Reviews*; 295, 2015, 1 – 45.
- [79] R. F. Martins, O. A. Serra; Thin Film of $\text{ZnAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{3+}$ Synthesized by a Non-Alkoxide Precursor Sol-Gel Method; *Journal of Brazilian Chemical Society*, 21, 2010, 1395 – 1398.
- [80] Y. Chen, H. K. Yang, J. W. Chung, B. K. Moon, H. Choi, J. H. Jeong; Luminescence Properties and Crystallinity of Sm^{3+} -doped $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ Powder Phosphors; *Journal of the Korean Physical Society*, 57, 2010, 1760 – 1763.
- [81] V. Lupei, C. Gheorghe, A. Ikesue; Spectroscopic Investigation of Sm^{3+} in YAG Ceramics; *Romanian Reports in Physics*, 63, 2011, 817 – 822.
- [82] S. Čulubrk, V. Lojpur, V. Đorđević, M. D. Dramićanin; Annealing and Doping Concentration Effects on $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Sm}^{3+}$ Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction; *Science of Sintering*, 45, 2013, 323 – 329.
- [83] M. D. Dramićanin, Ž. Antić, S. Čulubrk, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković; Self-Referenced Luminescence Thermometry with Sm^{3+} Doped TiO_2 Nanoparticles; *Nanotechnology*, 25, 2014, 485501– 485507.
- [84] C. Koeppen, S. Yamada, G. Jiang, A.F. Garito, L.R. Dalton, Rare-Earth Organic Complex for Amplification in Polymer Optical Fibers and Waveguides; *Journal of the Optical Society of America B*, 14, 1997, 155 – 162.
- [85] S.S. Braga, R.A. Saferreira, I.S. Goncalves, M. Pillinger, J. Rocha, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 11430.
- [86] F. Fresno, R. Portela, S. Suarez, J. M. Coronado; Photocatalytic Materials: Recent Achievements and Near Future Trends; *Journal of Materials Chemistry A*, 2, 2014, 2863 – 2884.
- [87] A. O. Ibadon, P. Fitzpatrick; Review: Heterogeneous Photocatalysis Recent Advances and Applications, *Catalysts*, 3, 2013, 189 – 218.
- [88] X. Chen, S. S. Mao; Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications; *Chemical Reviews*, 107, 2007, 2891 – 2959.
- [89] I. A. Janković, Z. V. Šaponjic, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković; Surface Modification of Colloidal TiO_2 Nanoparticles with Bidentate Benzene Derivatives; *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113, 12645 – 12652.

- [90] B. Z. Malkin; Crystal Field and Electron-Phonon Interaction in Rare-Earth Ionic Paramagnets: in Spectroscopy of Solids Containing Rare-Earth Ions; Eds: A. A. Kaplyanskii, B. M. Macfarlane, North-Holland: Amsterdam, 1987, 33.
- [91] N. M. Avram, M. G. Brik; Optical Properties of 3d-Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis; Springer and Tsinghua University Press: Distribution rights in China, 2013.
- [92] J. H Nobbs; Kubelka-Munk Theory and the Prediction of Reflectance, Coloration Technology, 15, 1985, 66 – 75.
- [93] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller; Adsorption of Gases in Multimolecular Layers; *Journal of the American Chemical Society*, 60, 1938, 309 – 319.
- [94] E.P. Barret, L.G. Joyner, P.P. Halenda; The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms; *Journal of the American Chemical Society*, 73, 1951, 373 – 380.
- [95] Y. Jua, J.Fang, X. Liu, Z. Xu, X. Ren, C. Sun, S. Yang, Q. Ren, Y. Ding, K. Yua, L. Wang, Z. Wei; Photodegradation of Crystal Violet in TiO₂ Suspensions Using UV–vis Irradiation from Two Microwave-Powered Electrodeless Discharge Lamps (EDL-2): Products, Mechanism and Feasibility; *Journal of Hazardous Materials*, 185, 2011, 1489 – 1498.
- [96] P. D.Saha, S. Chakraborty, S. Das; Optimization of Hazardous Crystal Violet by Chemically Treated Rice Husk: Using Central Composite Response Surface Methodology, *Archives of Environmental Science*, 6, 2012, 57 – 61.
- [97] G. Socrates; Infrared and Raman Characteristics Group Frequences Tables and Charts; third ed., John Wiley and Sons, LTD, West Sussex, England, 2001.
- [98] H.St.C. O'Neill, S.A.T. Redfern, S. Kesson, S. Short; An in Situ Neutron Diffraction Study of Cation Disordering in Synthetic Qandilite Mg₂TiO₄ at High Temperature; *American Mineralogist*, 88, 2003, 860 – 865.
- [99] S. Bingham, W.A. Daoud; Recent Advances in Making Nano-Sized TiO₂ Visible-Light Active Through Rare-Earth Metal Doping, *Journal of Materials Chemistry*, 21, 2011, 2041 – 2050.
- [100] B. Wechsler, A. Navrotsky; Thermodynamics and Structural Chemistry of Compounds in the System MgO–TiO₂; *Journal of Solid State Chemistry*, 55, 1984, 165 – 180.

- [101] Ž. Antić, R. Krsmanović, M.G. Nikolić, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, S. Polizzi, M.D. Dramićanin; Multisite Luminescence of Rare Earth Doped TiO_2 Anatase Nanoparticles; *Materials Chemistry and Physics*, 135, 2012, 1064 – 1069.
- [102] S. Čulubrk, Ž. Antić, M. Marinović-Cincović, P.S. Ahrenkiel, M.D. Dramićanin; Synthesis and Luminescent Properties of Rare Earth (Sm^{3+} and Eu^{3+}) Doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Nanopowders; *Optical Materials*, 37, 2014, 598 – 606.
- [103] S. Čulubrk, Ž. Antić, M. Marinović-Cincović, P.S. Ahrenkiel, M.D. Dramićanin; Synthesis and Luminescent Properties of Rare Earth (Sm^{3+} and Eu^{3+}) Doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ Pyrochlore Nanopowders; *Optical Materials*, 37, 2014, 598 – 606.
- [104] R.D. Shannon; Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides; *Acta Crystallographica Section A*, 32, 1976, 751 – 767.
- [105] H.St.C. O'Neill, S.A.T. Redfern, S. Kesson, S. Short; An in Situ Neutron Diffraction Study of Cation Disordering in Synthetic Qandilite Mg_2TiO_4 at High Temperature; *American Mineralogist*, 88, 2003, 860 – 865.
- [106] T. Barth, E. Posnjak, Spinel Structures: With and Without Variate Atom Equipoints; *Zeitschrift Fur Kristallographie* 82, 1932, 325 – 341.
- [107] W. Streck, P. Dereń, A. Bednarkiewicz, M. Zawadzki, J. Wrzyszczyk; Emission Properties of Nanostructured Eu^{3+} Doped Zinc Aluminate Spinel; *Journal of Alloys and Compounds*, 456, 2000, 300–301.
- [108] X. Duan, F. Yu, Y. Wu; Synthesis and Luminescence Properties of ZnGa_2O_4 Spinel Doped With Co^{2+} and Eu^{3+} Ions; *Applied Surface Science*, 261, 2012, 830 – 834.
- [109] M. Kumar, V. Natarajan, S.V. Godbole; Synthesis, Characterization, Photoluminescence and Thermally Stimulated Luminescence Investigations of Orange Red-Emitting Sm^{3+} -Doped ZnAl_2O_4 Phosphor; *Bulletin of Materials Science*, 37, 2014, 1205 – 1214.
- [110] M.J. Weber, T.E. Varitimos, and B.H. Matsinger; Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate; *Physical Review B*, 8, 1973, 47 – 53.
- [111] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven; The Emission Spectrum and The Radiative Lifetime of Eu^{3+} in Luminescent Lanthanide Complexes; *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4, 2002, 1542 – 1548.
- [112] M.J. Weber; Handbook of optical materials; CRC Press, Boca Raton, 2003.

- [113] D. Uma Maheswari, J. Suresh Kumar, L.R. Moorthy, K. Jang, and M. Jayasimhadri; Emission Properties of Eu^{3+} Ions in Alkali Tellurofluorophosphate Glasses; *Physica B: Condensed Matter*, 403, 2008, 1690 – 1694.
- [114] J.C. Boyer, F. Vetrone, J.A. Capobianco, A. Speghini, and M. Bettinelli; Variation of Fluorescence Lifetimes and Judd-Ofelt Parameters Between Eu^{3+} Doped Bulk and Nanocrystalline Cubic Lu_2O_3 ; *Journal of Physical Chemistry B*, 108, 2004, 20137 – 20143.
- [115] C. Liu, J. Liu, and K. Dou; Judd-Ofelt Intensity Parameters and Spectral Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$ Nanocrystals; *The Journal of Physical Chemistry B*, 110, 2006, 20277 – 20281.
- [116] L. Đačanin, S.R. Lukić, D.M. Petrović, M. Nikolić, and M.D. Dramićanin; Judd-Ofelt Analysis of Luminescence Emission from $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Eu}^{3+}$ Nanoparticles Obtained by a Polymer-Assisted Sol-Gel Method; *Physica B: Condensed Matter*, 406, 2011, 2319 – 2322.
- [117] S.S. Braga, R.A. Sá Ferreira, I.S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J.J.C. Teixeira-Dias, and L.D. Carlos; Synthesis, Characterization, and Luminescence of β -Cyclodextrin Inclusion Compounds Containing Europium(III) and Gadolinium(III) Tris(β -diketonates); *The Journal of Physical Chemistry B*, 106, 2002, 11430 – 11437.
- [118] A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld, and A. Gedanken; Sonochemical Preparation and Characterization of Eu_2O_3 and Tb_2O_3 Doped in and Coated on Silica and Alumina Nanoparticles; *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999, 3361 – 3365.
- [119] G. Ehrhart, M. Bouazaoui, B. Capoen, V. Ferreira, R. Mahiou, O. Robbe, and S. Turrell; Effects of Rare-Earth Concentration and Heat-Treatment on the Structural and Luminescence Properties of Europium-Doped Zirconia Sol-Gel Planar Waveguides; *Optical Materials*, 29, 2007, 1723 – 1730.
- [120] K. Binnemans, K. Van Herck, and C. Görller-Walrand; Influence of Dipycolinate Ligands on the Spectroscopic Properties of Europium(III) in Solution; *Chemical Physics Letters*, 266, 1997, 297 – 302.
- [121] P. Babu, C.K. Jayasankar; Optical Spectroscopy of Eu^{3+} Ions in Lithium Borate and Lithium Fluoroborate Glasses; *Physica B: Condensed Matter*, 279, 2000, 262 – 281.
- [122] M. Kumar, T.K. Seshagiri, S.V. Godbole; Fluorescence Lifetime and Judd-Ofelt Parameters of Eu^{3+} Doped SrBPO_5 ; *Physica B: Condensed Matter*, 410, 2013, 141 – 146.

- [123] K. Binnemans; Interpretation of Europium(III) Spectra; *Coordination Chemistry Reviews*, 295, 2015, 1 – 45.
- [124] V. Đorđević, Ž. Antić, M.G. Nikolić, and M.D. Dramićanin; Comparative Structural and Photoluminescent Study of Eu^{3+} -Doped La_2O_3 and $\text{La}(\text{OH})_3$ Nanocrystalline Powders; *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, 2014, 276 – 282.
- [125] M. Novita, H. Yoshida, K. Ogasawara; Investigation of Ion Dependence of Electronic Structure for $3d^3$ Ions in Mg_2TiO_4 Based on First-Principles Calculations; *ECS Transactions*, 50, 2013, 9 – 17.
- [126] T. Barth, E. Posnjak, Spinel Structures: With and Without Variate Atom Equipoints; *Zeitschrift Fur Kristallographie* 82, 1932, 325 – 341.
- [127] E. Clementi, C. Roetti; Roothaan-Hartree-Fock Atomic Wavefunctions: Basis Functions and Their Coefficients for Ground and Certain Excited States of Neutral and Ionized Atoms, $Z \leq 54$. *Atom Data Nucl. Data Tables*, 14, 1974, 177 – 478.
- [128] Eremin, M. V. Spectroscopy of Crystals, Spectroscopy of Laser Crystals (in Russian), Moscow, 1989, 30 – 44.
- [129] M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram; Comparative Analysis of Crystal Field Effects and Optical Spectroscopy of Six- Coordinated Mn^{4+} Ion in the $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ and $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ Pyrochlores; *Optical Materials*, 33, 2011, 1671 – 1676.
- [130] M. G. Brik, A. M. Srivastava; On the Optical Properties of the Mn^{4+} Ion in Solids; *Journal of Luminescence*, 133, 2013, 69 – 72.
- [131] N. M. Avram, M. G. Brik; Optical Properties of 3d-Ions in Crystals: Spectroscopy and Crystal Field Analysis; Springer and Tsinghua University Press: Distribution rights in China, 2013.
- [132] J. Stade, D. Hahn, R. Dittmann; New Aspects of the Luminescence of Magnesiumtitanate part II: Activation with Manganese; *Journal of Luminescence*, 8, 1974, 318 – 325.
- [133] C.B. Almquist, P. Biswas; Role of Synthesis Method and Particle Size of Nanostructured TiO_2 on Its Photoactivity; *Journal of Catalysis*, 212, 2002, 145 – 156.
- [134] S.Kangoa, S.I Kaliab, A. Celli, J.Njugunad, Y. Habibie, R. Kumara; Surface Modification of Inorganic Nanoparticles for Development of Organic–Inorganic Nanocomposites—A review; *Progress in Polymer Science*, 38, 2013, 1232 – 1261.

- [135] G. Zhang, G. Kim, W. Choi; Visible Light Driven Photocatalysis Mediated via Ligand-to-Metal Charge Transfer (LMCT): An Alternative Approach to Solar Activation of Titania; *Energy & Environmental Science*, 7, 2014, 954 – 966.
- [136] I. A. Janković, Z. V. Šaponjić, M. I. Čomor, J. M. Nedeljković; Surface Modification of Colloidal TiO₂ Nanoparticles with Bidentate Benzene Derivatives; *The Journal of Physical Chemistry C*, 113, 2009, 12645 – 12652.
- [137] T. Rajh, J. M. Nedeljković, L. X. Chen, O. Poluektov, M. C. Thurnauer, Improving Optical and Charge Separation Properties of Nanocrystalline TiO₂ by Surface Modification with Vitamin C, *J. Phys. Chem. B*, 1999, 103, 3515-3519.
- [138] I. M. Dugandžić, D. J. Jovanović, L. T. Mančić, N. Zheng, S. P. Ahrenkiel, O. B. Milošević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković; Surface Modification of Submicronic TiO₂ Particles Prepared by Ultrasonic Spray Pyrolysis for Visible Light Absorption; *Journal of Nanoparticle Research*, 14, 2012, 1 – 11.
- [139] I. M. Dugandžić, D. J. Jovanović, L. T. Mančić, O. B. Milošević, S. P. Ahrenkiel c, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković; Ultrasonic spray pyrolysis of surface modified TiO₂ nanoparticles with dopamine; *Material Chemistry and Physics*, 143, 2013, 233 – 239.

PRILOG

Biografski podaci

Mina Medić je rođena 18. 02. 1983. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu školu i gimnaziju Sveti Sava završila je u Beogradu. Školske 2002/03. godine upisala je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, gde je diplomirala na odseku za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo sa temom *„Analiza sigurnosti tehnološkog procesa postrojenja za proizvodnju polietilena niske gustine“*.

U oktobru 2012/13 godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na katedri za Neorgansku hemijsku tehnologiju pod rukovodstvom profesora dr Đorđa Janačkovića. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit.

Zaposlena je od 2012. godine u Institutu za nuklearne nauke Vinča, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku u grupi profesora dr Miroslava Dramićanina. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 21.03.2013. godine na naučnom veću INN Vinča, rešenje broj 869/14. Angažovana je na projektu “Razvoj i unapređenje postupaka radijacione sterilizacije prehrambenih proizvoda i medicinskih sredstava radi povećanja izvozne konkurentnosti preduzeća korisnika usluga iz AP Vojvodina“, čiji je rukovodilac profesor dr Miroslav Dramićanin.

Oblast naučno-istraživačkog rada Mine Medić obuhvata sintezu i karakterizaciju nanomaterijala.

Naučni radovi

1. **Medić, M.**, Brik, M., Dražić, G., Antić, Ž., Lojpur, V., Dramićanin, M.: Deep-Red Emitting Mn^{4+} Doped Mg_2TiO_4 Nanoparticles, -*Journal of Physical Chemistry C*, vol 119, no. 1, pp. 724-730, 2015 (**IF=4.772**) (ISSN 1932-7447)
2. Lojpur, V., Nikolić, M., Jovanović, D., **Medić, M.**, Antić, Ž., Dramićanin, M.: Luminescence Thermometry with $\text{Zn}_2\text{SiO}_4 : \text{Mn}^{2+}$ Powder, -*Applied Physics Letters*, vol 103, pp. 141912, 2013 (**IF=3.515**) (ISSN 0003-6951)
3. **Medić, M.**, Antić, Ž., Đorđević, V., Ahrenkiel, P., Marinović-Cincović, M., Dramićanin, M.: Effect of annealing on luminescence of Eu^{3+} - and Sm^{3+} - doped Mg_2TiO_4 nanoparticles, -*Journal of Luminescence*, doi:10.1016/j.jlumin.2015.06.007 2015 (**IF=2.719**) (ISSN 0022-2313)
4. Lojpur, V., Čulubrk, S., **Medić, M.**, Dramićanin, M.: Luminescence Thermometry with Eu^{3+} doped GdAlO_3 , -*Journal of Luminescence*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.032> , 2015, (**IF=2.719**) (ISSN 0022-2313)

Radovi objavljeni u časopisu međunarodnog značaja (M23)

1. Lojpur, V., Antić, Ž., Krsmanović, R., **Medić, M.**, Nikolić, M., Dramićanin, M.: Thermographic properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} doped Lu_2O_3 nanophosphor, -*Journal of the Serbian Chemical Society*, vol 77, no. 12, pp. 1735 – 1746, 2012 (**IF=0.934**) (ISSN 0352-5139)
2. Vuković, K., **Medić, M.**, Sekulić, M., Dramićanin, M.: Analysis of Eu^{3+} emission from Mg_2TiO_4 nanoparticles by Judd-Ofelt theory, -*Advances in Condensed Matter Physics*, 2015, (**IF= 1.175**) (ISSN 1687-8108)

Saopštenje sa međunarodnog skupa stampano u izvodu (M34)

1. Lojpur, V., Nikolic, M., **Medic, M.**, Mantic, L., Milosevic, O., Dramicanin, M.: „Low temperature sensitivity of upconversion emission in $Y_2O_3:Yb,Tm$ and $Y_2O_3:Yb,Ho$ powders“, Shangai, China, 5 – 7 august, 2012 pp.90
2. Čulubrk, S., Lojpur, V., Matović, B., **Medić, M.**, Nikolić, M., Damićanin, M.: „Effects of annealing in structure and luminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoprticles prepared by self-propagating room temperature reaction“, TIM Timisoara, 27-30 November 2012, pp.123
3. **Medić, M.**, Nikolić, M., Lojpur, V., Mančić, L., Milošević, O., Damićanin, M., „Thermographic properties of up-conversion emission of $Y_2O_3:Yb, Er$ nanophosphors obtained through hydrothermal synthesis“, Material Research Society Conference, San Francsco USA, 1 – 5 April 2013
4. **Medić, M.**, Nikolić, M., Jovanović, D., Antić, Ž., Lojpur, V., Damićanin, M., „Luminescence temperature sensing using $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ phosphor particles“, Yucomat, Herceg Novi, Montenegro, 2 – 6 September 2013, pp.110
5. **Medic, M.**, Antić, Ž., Lojpur, V., Culubrk, S., Dramicanin, M.: „Synthesis, Structure and Luminescent Properties of Undoped and Eu^{3+} - doped Mg_2TiO_4 nanoparticles“, Nanosmat, Houston, USA, May 2014. pp.70
6. Jovanović D., Čulubrk S., Gavrilović T., **Medić M.**, Lojpur V., Damićanin M.: “Synthesi and Luminescence Properties of Colloidal $GdVO_4:Re^{3+}$ ($Re^{3+}=Eu^{3+}, Dy^{3+}, Nd^{3+}$)”, Paccon 2015, Thailand, 2015, pp. 210.
7. Lojpur V., Čulubrk S., **Medić M.**, Antić Ž., Damićanin M.:” Effest of Eu^{3+} - Dopant Concentration on Structural and Luminescence Properties of SrY_2O_4 Nanocrystalline Phosphor”, Paccon 2015, Thailand 2015., pp. 210.
8. Čulubrk S., Lojpur V., **Medić M.**, Damićanin M.: “Synthesis and Luminescent Properties of Dy^{3+} and Tm^{3+} Doped $Gd_2Ti_2O_7$ ”, Paccon 2015, Thailand 2015, pp. 211.

9. **Medić M.**, Brik M., Antić Ž., Lojpur V., Dramićanin M.: “Crystal Field Analysis of Mn^{4+} Emission in Mg_2TiO_4 Nanoparticles”, Paccon 2015, Thailand 2015., pp. 220
10. **Medić, M.**, Lojpur, V., Antić, Ž., Dramićanina, M.: “Synthesis, structure and luminescent properties of Eu^{3+} - doped Zn_2TiO_4 nanoparticles”, ICOM - The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August to 4th September 2015, Budva, Montenegro
11. **Medić, M.**, Vasić, M., Zarubica, A., Trandafilović, L., Dramićanin D. M., Nedeljković, M. J.: “Photocatalytic performance of Mg_2TiO_4 nanopowder”, ICOM - The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August to 4th September 2015, Budva, Montenegro

Rad u tematskom zborniku vodećeg međunarodnog značaja (M13)

1. Ćulubrk, S., Lojpur, V., **Medić, M.**, Dramićanin, M.: “ Eu^{3+} Doped $Gd_2Ti_2O_7$ nanoparticles as a luminescence thermometry probes”, Chapter 35. Testing and Measurement: Techniques and Applications, *Proceedings of the 2015 International Conference on Testing and Measurement Techniques (TMTA 2015)*, 16-17 January 2015, Phuket Island, Thailand, Edited by Kennis Chan, CRC Press 2015, Pages 159–162, (Print ISBN: 978-1-138-02812-8), (eBook ISBN: 978-1-315-68493-2), DOI: 10.1201/b18470-39
2. Lojpur, V., Milićević, B., **Medić, M.**, Ćulubrk, S., Dramićanin, M.: “Temperature sensing from luminescence of Eu^{3+} - doped $YAlO_3$ ceramics”, Chapter 89. Testing and Measurement: Techniques and Applications, *Proceedings of the 2015 International Conference on Testing and Measurement Techniques (TMTA 2015)*, 16-17 January 2015, Phuket Island, Thailand, Edited by Kennis Chan, CRC Press 2015, pp. 435–439, (Print ISBN: 978-1-138-02812-8), (eBook ISBN: 978-1-315-68493-2), DOI: 10.1201/b18470-96

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu (M64)

1. **Medić, M.**, Antić, Ž., Lojpur, V., Dramićanin, M.: „Luminiscenca Mn^{2+} i Eu^{3+} jona u Mg_2TiO_4 nanočesticama“, Sedma radionica fotonike, Kopaonik, 10.- 14. Mart 2014. pp. 12

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63)

1. Antić Ž., Lojpur V., Krsmanović R.M., **Medić M.**, Čulubrk S., Nikolić M.G., Dramićanin M.D.: „Tomografska svojstva Eu^{3+} i Sm^{3+} dopiranog Lu_2O_3 nanofosfora“, ETRAN 2013, Zlatibor 2013, Srbija, pp. 74.

Rezultati iz ove doktorske Disertacije publikovani su u okviru dva rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21-1, M21-3), jednog rada u časopisu međunarodnog značaja (M23-2) i u tri prezentacije na nučnim skupovima (M34-5, M34-9, M34-11, M64-1).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Мина М. Медић

број уписа 4050 / 2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Мултифункционалне наночестице магнезијум-ортотитаната допираног јонима ретких земаља и прелазних

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 кршила ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 12.10.2015

Mina Medić

Прилог 2.

**Изјава о истоветности штампане и електронске верзије
докторског рада**

Име и презиме аутора Мина М. Медић

Број уписа 4050 / 2012

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Мултифункционалне наночестице магнезијум-ортотитаната
допираног јонима ретких земаља и прелазних метала

Ментори др Ђорђе Јанаћковић и др Мирослав Д. Драмићанин

Потписана Мина Медић

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, 12. 10. 2015,

Мина Медић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Мултифункционалне наночестице магнезијум-ортотитаната допираног јонима ретких земаља и прелазних метала

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предала 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, 12.10.2015.

Mina Medić