

**NASTAVNO-NAUČNOM VEĆU  
FAKULTETA ZA FIZIČKU HEMIJU  
UNIVERZITETA U BEOGRADU**

Na sednici Nastavno-naučnog veća Fakulteta za fizičku hemiju održanoj 15.01.2015. godine imenovani smo za članove Komisije za ocenu i odbranu doktorske disertacije kandidata Mile Vranješ, diplomiranog fizikohemičara master, pod naslovom:

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

Posle pregleda doktorske disertacije, Komisija podnosi Nastavno-naučnom veću sledeći

**IZVEŠTAJ**

**A. Prikaz sadržaja disertacije**

Doktorska disertacija master fizikohemičara Mile Vranješ napisana je na 160 strana kucanog teksta formata A4, proreda 1,5 i fonta Times New Roman (veličina 12) i sadrži sledeće celine: *Uvod* (1 strana), *Teorijski uvod* (58 strana), *Cilj rada* (2 strane), *Eksperimentalni deo* (6 strana), *Rezultati i diskusija* (69 strana), *Zaključak* (4 strane), *Literatura* - 257 referenci (14 strana), *Prilozi* (5 strane), *Biografija* (1 strana). Disertacija sadrži 64 slike (od toga je 35 slika iz literature, a 29 slika predstavlja vlastite rezultate) i 6 tabela (od toga su 2 tabele sa podacima iz literature, a 4 tabele sa vlastitim rezultatima).

U poglavlju *Uvod* ukratko je opisana aktuelnost problematike koja je bila predmet ispitivanja doktorske disertacije.

Poglavljje *Teorijski uvod* se sastoji iz 4 dela. U prvom delu su opisane opšte karakteristike poluprovodničkih materijala. Drugi deo teorijskog uvoda odnosi se na opis kristalne i elektronske strukture titan(IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ), njegovih svojstava i defekata karakterističnih za ovaj sistem. U trećem delu opisuju se hidrotermalne metode za sintezu nanokristala Ti(IV) oksida različitih oblika. Četvrti deo ovog poglavlja opisuje nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima retkih zemalja i prelaznih metala i daje pregled dosadašnje literature u ovoj oblasti.

U poglavlju *Eksperimentalni deo* opisane su korišćene hemikalije, postupci sinteze nanočestica  $\text{TiO}_2$  različitih oblika kao i fizikohemijske metode primenjene za karakterizaciju sintetisanih materijala.

Poglavljje *Rezultati i diskusija* podeljeno je na dve glavne celine. Prva celina se odnosi na sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima retkih zemalja ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ ), kao i karakterizaciju ovih materijala fizikohemijskim metodama u cilju ispitivanja njihove morfologije, kristalne strukture i optičkih svojstava. Druga celina se odnosi na sintezu nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima

prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ), njihovu morfološku i strukturnu karakterizaciju kao i ispitivanja njihovih magnetnih svojstava.

U delu *Zaključak* sumirani su svi zaključci izvedeni iz rezultata dobijenih u doktorskoj disertaciji.

## B. Opis rezultata teze

U okviru ove doktorske disertacije novom metodom su sintetisane nanočestice  $\text{TiO}_2$  različitih oblika dopirane jonima  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , primenom hidrotermalnog procesa na disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanta, kao prekursora. Nanotube Ti(IV) oksida predstavljaju pogodan prekursorski materijal za transformaciju i sintezu nanokristala  $\text{TiO}_2$  različitih oblika hidrotermalnom metodom, menjajući samo koncentraciju nanotuba u polaznoj disperziji i pH vrednost disperzije. U okviru ove teze je pokazano da se ovakav proces transformacije može koristiti i za uspešno dopiranje nanočestica  $\text{TiO}_2$  jonima većih dimenzija kao što su  $\text{Sm}^{3+}$  i  $\text{Eu}^{3+}$ , a takođe i jonima prelaznih metala kao što su  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ .

Rezultati ove doktorske disertacije su izloženi u dve celine:

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

Prva celina se odnosi na sintezu i karakterizaciju nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirani jonima retkih zemalja ( $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$ ) sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida, na dve različite pH vrednosti sredine (pH=3 i na pH=5) i pri različitim koncentracijama jona dopanta. Treba naglasiti da su prekursorske nanotube, sintetisane takođe hidrotermalnom metodom, nakon sinteze ispirane samo vodom. Dužina ovako sintetisanih nanotuba iznosi i do nekoliko stotina nanometara, spoljni dijametar je 10-12 nm, a unutrašnji 3-4 nm. Kristalna forma nanotuba je anatas  $\text{TiO}_2$ , ali sa modifikovanim parametrima kristalne rešetke odnosno kvazi-anatas kristalna struktura, sa primesama trititanata. Utvrđeno je da hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$  na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih dopiranih nanočestica u obliku zasečene bipiramide relativno uniformne raspodele veličina  $d \sim 13$  nm. Takođe je pokazano da povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na pH=5 za posledicu ima promenu oblika sintetisanih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ili  $\text{Sm}^{3+}$ , odnosno dolazi do formiranja elipsoidnih nanočestica. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi između 10 i 20 nm, dok je njihova dužina između 25 i 80 nm. Analizom rezultata dobijenih ispitivanjem kristalne strukture nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$  utvrđeno je da svi sintetisani uzorci, bez obzira na vrstu i koncentraciju dopanta, oblik nanočestica, poseduju samo tetragonalnu anatas kristalnu formu. Optičke osobine nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{Sm}^{3+}$  ispitivane su merenjem UV-VIS spektara u refleksionom modu koji su pokazali da prisustvo jona dopanta nije značajno uticalo na pomeraj praga apsorpcije  $\text{TiO}_2$ , u tom delu spektra. Ispitivanjem fotoluminescentnih svojstava

nedopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na različitim početnim pH vrednostima prekursorske disperzije (pH=3 i pH=5) utvrđeno je da elipsoidne nanočestice  $\text{TiO}_2$ , sintetisane na pH=5, poseduju znatno manje defekata u poređenju sa nanočesticama sintetisanim na pH=3. Iz merenja fotoluminescencije nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom na pH=3 i pH=5 utvrđeno je da se emisija ovih čestica sastoji od četiri karakteristična prelaza sa nivoa  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J=1-4$ ) jona  $\text{Eu}^{3+}$  sa pikovimakoji se javljaju u emisionim spektrima na talasnim dužinama  $\lambda=594$ ,  $\lambda=617$ ,  $\lambda=653$  i  $\lambda=700$  nm. Poređenjem emisionih spektara nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  uočeno je da su intenziteti pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon dijalize manji u odnosu na intenzitete istih pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon filtriranja, što predstavlja posledicu uklanjanja viška jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su bili adsorbovani na površini čestice, kao i jona  $\text{Eu}^{3+}$  koji su supstituisali jon  $\text{Ti}^{4+}$  u površinskim nekoordinisanim (pentakoordinisanim) defektima. Takođe, analizom fotoluminescentnih svojstava nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  utvrđeno je da ove čestice karakteriše mnogo veći intenzitet hiperosetljivog električno-dipolnog  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  prelaza u odnosu na magnetno-dipolni prelaz  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , što sugerise da se joni  $\text{Eu}^{3+}$  u anatas  $\text{TiO}_2$  kristalnoj rešetki većinom nalaze na mestima sa niskom simetrijom bez centra inverzije. Ispitivanjem fotoluminescentnih karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom na različitim pH (pH=3 i pH=5), utvrđeno je da emisiju ovih čestica odlikuje karakteristična narandžasto-crvena emisija koja je posledica  $f-f$  prelaza  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_J$  ( $J=5/2, 7/2$  i  $9/2$ ) jona  $\text{Sm}^{3+}$  sa pikovima u emisionim spektrima na  $\lambda=582$ ,  $\lambda=612$  i  $\lambda=662$  nm. Fina struktura tri dobro razložena emisiona pika jona  $\text{Sm}^{3+}$  koji se pojavljuju u spektru je posledica cepanja  $^6\text{H}_J$  nivoa na  $2J+1$  podnivoa u kristalnom polju  $\text{TiO}_2$ , što ukazuje na ugradnju jona  $\text{Sm}^{3+}$  u relativno uređeno okuženje. Takođe, upoređivanjem emisionih spektara nedopiranih nanočestica i nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Sm}^{3+}$  utvrđeno je da se oblik emisionih pikova koji potiču od  $\text{TiO}_2$  matrice značajno menja nakon dopiranja  $\text{TiO}_2$ . Takođe, određeno je vreme života jona  $\text{Sm}^{3+}$  u uzorku dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  sintetisanih na pH=3 praćenjem prelaza  $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{7/2}$  na  $\lambda=612$  nm i dobijena je vrednost  $\tau=970$   $\mu\text{s}$ .

Druga celina ove doktorske disertacije se odnosi na sintezu i karakterizaciju nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima prelaznih metala ( $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ). Ove nanočestice su sintetisane takođe hidrotermalnom metodom, a kao prekursor u sintezi korišćena je disperzija nanotuba Ti(IV) oksida konstantne koncentracije, na dve različite pH vrednosti sredine (pH=3 i pH=5) i pri različitim koncentracijama jona dopanta. Prekursorske nanotube Ti(IV) oksida su sintetisane hidrotermalnom metodom u produženom vremenu trajanja i na nižoj temperaturi u poređenju sa prethodno opisanim i nakon sinteze su ispirane rastvorom 1 M HCl i vodom. Promenjeni proces sinteze i ispiranja nije značajno uticao na oblik i veličinu sintetisanih nanotuba. Rendgenostrukturnom analizom praha nanotuba utvrđeno je da je došlo povećanja udela anatas kristalne forme u strukturi nanotuba Ti(IV) oksida. Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona  $\text{Ni}^{2+}$  ili  $\text{Cu}^{2+}$  na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica u obliku zasečene bipiramide dimenzija oko 20 nm kada su u pitanju nanočestice  $\text{TiO}_2$  dopirane jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i dimenzija oko 15 nm u slučaju nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima

$\text{Cu}^{2+}$ . Takođe, utvrđeno je da povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na  $\text{pH}=5$ , rezultuje sintezom nanočestica različitih oblika, odnosno pored nesferičnih nanočestica dolazi do formiranja i elipsoidnih nanočestica  $\text{TiO}_2$  većih dimenzija 50-90 nm. Ispitivanjem kristalne strukture potvrđeno je da je u svim sintetisanim uzorcima dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  prisutna samo anatas kristalna faza, nezavisno od koncentracije jona dopanta i pH sredine prekursorske disperzije. Promene u kristalnoj strukturi prekursorskih nanotuba  $\text{Ti(IV)}$  oksida (usled promenjenih uslova sinteze) nisu uticale na kristalnu strukturu rezultujućih nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ . Takođe, uočene su male promene u vrednostima mikrostrukturnih parametara tj. parametara rešetke  $a$  i  $c$ , koje ukazuju na ugradnju jona  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  u kristalnu rešetku  $\text{TiO}_2$ . Primenom UV-VIS spektrofotometrije u refleksionom modu ispitana su optička svojstva nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ ; utvrđeno je da dolazi do pomeranja praga apsorpcije dopiranih nanočestica  $\text{TiO}_2$  ka vidljivom delu spektra nezavisno od njihovog oblika i vrste dopanta. Ispitivanje magnetnih svojstava filmova formiranih od nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$ , sintetisanih hidrotermalnom metodom na  $\text{pH}=3$  i  $\text{pH}=5$  je pokazalo da svi uzorci ispoljavaju slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  su se kretale u opsegu između  $\sim 8,7 \times 10^{-4}$  -  $3,7 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Ni}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja  $H_C \sim 200$  Oe. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Cu}^{2+}$  nalazile su se u opsegu vrednosti od  $3 \times 10^{-3}$  do  $8 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Cu}$ , dok su vrednosti koercitivnog polja  $H_C \sim 200$  Oe za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=3$  i  $H_C \sim 150$  Oe za nanočestice sintetisane na  $\text{pH}=5$ . Takođe, uočeno je da uzorci nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  koje su sintetisane na  $\text{pH}=5$  i koji sadrže čestice različitih oblika imaju manje vrednosti saturacionih magnetizacija u poređenju sa uzorcima sintetisanim na  $\text{pH}=3$ , što može biti posledica prisustva manjeg broja površinskih defekata kod ovih čestica, kao i magnetne anizotropije usled promena oblika nanočestica. Uočena pojava feromagnetog uređenja kod nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  objašnjena je modelom vezanih magnetnih polarona, odnosno feromagnetnim sprežanjem jona prelaznog metala posredstvom kiseonične šupljine.

## C. Uporedna analiza rezultata disertacije sa rezultatima iz literature

Tematika kojom se bavi ova doktorska disertacija – sinteza i karakterizacija nanočestica titan(IV) oksida ( $\text{TiO}_2$ ) dopiranih jonima retkih zemalja i jonima prelaznih metala je veoma aktuelna u nauci o nanomaterijalima, o čemu svedoči činjenica da se u novijoj literaturi može naći veći broj radova posvećen ovoj tematici.  $\text{TiO}_2$  predstavlja pogodan materijal za dopiranje između ostalog zbog povoljnih optičkih karakteristika (male apsorpcije u vidljivoj oblasti uzrokovane relativno velikim energetske procepom, u opsegu 3-3,2 eV, u zavisnosti od kristalne strukture), fotokatalitičkih svojstva, stabilnosti i netoksičnosti.  $\text{TiO}_2$  ima širok opseg primena: u hemijskoj industriji gde se koristi kao senzor za gasove, kao nosač metalnih klastera u katalizi, kao beli pigment u bojama i kozmetičkim proizvodima, zatim u oblasti optike,

fotonaponskih ćelija i mezoporoznih materijala (A. Fujishima, X. Zhang and D. A. Tryk, *Surf. Sci. Rep.* 63 (2008) 515; X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891).

Do danas je razvijen i optimizovan veliki broj različitih metoda za sintezu nanostrukturnog TiO<sub>2</sub>, kao što su: hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, solvotermalna metoda, metoda mikroemulzija, elektrodepozicija, metoda micela i inverznih micela i mnoge druge (X. Chen and S. S. Mao, *Chem. Rev.* 107 (2007) 2891). Poznato je da hidrotermalna tehnika predstavlja jedan od načina za sintezu nanočestica metalnih oksida uniformne raspodele veličina, visoke čistoće i kristaliničnosti uz upotrebu različitih molekulskih prekursora (K. Byrappa and T. Adschiri, "Hydrothermal technology for nanotechnology", *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117). **Međutim, hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu odgovarajućeg jona dopanta, predstavlja sintetski postupak koji je u ovoj doktorskoj disertaciji po prvi put korišćen za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> različitih oblika i veličina, dopiranih jonima Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Ni<sup>2+</sup> ili Cu<sup>2+</sup>.** Pokazano je da nanotube Ti(IV) oksida predstavljaju idealan polazni materijal za transformaciju i sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> različite morfologije hidrotermalnom metodom (Z. Šaponjić, N. Dimitrijević, D. Tiede, A. Goshe, X. Zuo, L. Chen, A. Barnard, P. Zapol, L. Curtiss and T. Rajh, *Adv. Mater.* 17 (2005) 965; N. M. Dimitrijević, Z. V. Šaponjić, B. M. Rabatić, O. G. Poluektov and T. Rajh, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 14597). **U ovoj doktorskoj disertaciji pokazano je da primena hidrotermalnog tretmana na prekursorsku disperziju nanotuba u prisustvu jona dopanta, otvara mogućnost i za sintezu dopiranih nanočestica TiO<sub>2</sub> različitih oblika jednostavnom promenom koncentracije nanotuba i pH vrednosti polazne disperzije. Upotreba disperzija nanotuba kao prekursora u hidrotermalnom procesu, umesto molekulskih prekursora i drugih metoda, za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih različitim jonima omogućava da se izbegnu problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se mogu javiti upotrebom molekulskih prekursora u sintezi.**

Dopiranje nanočestica TiO<sub>2</sub> jonima retkih zemalja predstavlja adekvatan način za pojačanje emisije ovih jona, a sve u cilju sinteze luminescentnih materijala. Generalno govoreći luminescentni nanomaterijali su privukli veliku pažnju zbog brojnih mogućnosti primene (displeji, LED, senzori, laseri, medicinska dijagnostika, itd). U poslednjoj deceniji u velikom broju radova su prezentovani rezultati istraživanja u oblasti fotoluminescencije materijala na bazi TiO<sub>2</sub>:Ln<sup>3+</sup> različitih formi kao što su: filmovi, mezoporozni materijali, zatim nanočestice, nanoštapići itd. sintetisanih različitim metodama (J. W. Stouwdam, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Phys. Chem.* 5 (2004) 743; E. L. Boulbar, E. Millon, C. B. Cachoncinlle, B. Hakim, E. Ntsoenzok, *Thin Sol. Film* 553 (2014) 13; Q. G. Zeng, Z. M. Zhang, Z. J. Ding, Y. Wangb, Y. Q. Sheng, *Scr. Mater.* 57 (2007) 897; Y. Cao, Z. Zhao, J. Yi, C. Ma, D. Zhou, R. Wang, C. Li, J. Qiu, *J. Alloy. Com.* 554 (2013) 12). Sol-gel metoda predstavlja jednu od najčešće primenjivanih metoda sinteze nanočestičnih materijala dopiranih jonima retkih zemalja. Park i saradnici, sintetisali su sol-gel metodom TiO<sub>2</sub> nanotube dopirane jonima Sm<sup>3+</sup> koje su ispoljavale crvenu fotoluminescenciju (D. J. Park, T. Sekino, S. Tsukuda, A. Hayashi, T. Kusunose, S. Tanaka, J.

*Solid State Chem.* 184 (2011) 2695). Hu i saradnici, sintetisali su nanokristalne prahove TiO<sub>2</sub> dopirane Sm<sup>3+</sup> jonima, sol-gel metodom i utvrdili da optimalna koncentracija jona samarijuma za optičku emisiju iznosi 0,75 mol % Sm<sup>3+</sup> (L. Hu, H. Song, G. Pan, B. Yan, R. Qin, Q. Dai, L. Fan, S. Li, X. Bai, *J. Lumin.* 127 (2007) 371). Luo i saradnici su ispitivali emisiju karakterističnu za jone Eu<sup>3+</sup> ugrađene u rešetku nanočestica TiO<sub>2</sub> (W. Luo, R. Li, G. Liu, M. R. Antonio, and X. Chen, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 10370) u cilju koreliranja simetrije lokalnog okruženja jona dopanta i njihovih optičkih svojstava. Kiisk i saradnici, su merenjem temperature, ali i vremenske zavisnosti fotoluminescencije nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> utvrdili da preovlađuje supstituciona ugradnja jona Sm<sup>3+</sup> u rešetku TiO<sub>2</sub>, pri čemu dolazi do narušavanja lokalne simetrije (V. Kiisk, V. Reedo, O. Sild, I. Sildos, *Optical Materials* 31 (2009) 1376). Pobuđivanje jona retkih zemalja ugrađenih u poluprovodničku strukturu kao što je TiO<sub>2</sub>, prenosom energije sa poluprovodnika nije uvek moguće. Naime, pokazano je da samo joni retkih zemalja čija je energija pobuđenog stanja niža od 2,5 eV, mogu biti efikasno pobuđeni putem prenosa energije sa TiO<sub>2</sub>. (K. L. Frindell, M. H. Bartl, M. R. Robinson, G. C. Bazan, A. Popitsch, G. D. Stucky, *J. Solid State Chem.* 172 (2003) 81). **Sintetski pristup koji se prvi put primenjuje u okviru ove doktorske disertacije, za sintezu fotoluminescentnih nanočestica TiO<sub>2</sub> različitih oblika dopiranih jonima Sm<sup>3+</sup> i Eu<sup>3+</sup>, a sve u cilju ispitivanja uticaja oblika čestica, pozicije i koncentracije dopanata na njihovu emisiju predstavlja značajan doprinos u oblasti fotoluminescentnih materijala. Rezultati istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pokazali su takođe da efikasnost senzibilizacije jona dopanta u nanočesticama TiO<sub>2</sub> dopiranim jonima Eu<sup>3+</sup> i Sm<sup>3+</sup>, sintetisanim hidrotermalnom metodom, zavisi od morfologije rezultujućih čestica, ali i od spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO<sub>2</sub> matrice.**

TiO<sub>2</sub> dopiran jonima prelaznih metala spada u grupu tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika. Veliku praktičnu motivaciju za ispitivanje poluprovodnika dopiranih jonima prelaznih metala tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika, predstavlja mogućnost kombinovanja poluprovodničkih karakteristika sa magnetnim osobinama jona dopanata što otvara mogućnost za razvoj novog polja u oblasti magneto-elektronskih uređaja – spinska elektronika. U ovakvim uređajima pored protoka naelektrisanja može se kontrolisati i spin elektrona (R. Janisch, P. Gopal, N. A. Spaldin, *J. Phys.: Condens. Matter* 17 (2005) 657; N. A. Spaldin, *Magnetic Materials*, Cambridge University Press, 2003). Istraživanja u oblasti razređenih magnetnih poluprovodnika otkrila su mnoštvo novih fizičkih fenomena, uključujući spinsku koherenciju, novi feromagnetizam i spin-polarizovanu fotoluminescenciju (D. S. Sarma, *Am. Sci.* 89 (2001) 516; R. L. Carlin, *Magnetochemistry*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1986). Skorija istraživanja su pokazala da razređeni magnetni poluprovodnici bazirani na TiO<sub>2</sub> dopiranom jonima Co, Fe, Ni i Mn pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi (N. Hong, W. Prellier, J. Sakai, A. Ruyter, *J. Appl. Phys.* 95 (2004) 7378; A. M. M. Navarro, C. E. R. Torres, V. Bilovol, A. F. Cabrera, L. A. Errico, M. Weissmann, *J. Appl. Phys.* 115 (2014) 223908; N. T. Q. Hoa, D. N. Huyen, *J. Mater. Sci. Mater Electron* 24 (2013) 793; S. K. S. Patel,

*N. S. Gajbhiye, S. K. Date, J. Alloys Comp. 509S (2011) S427*). Matsumoto i saradnici spadaju u autore koji su među prvima zapazili feromagnetizam na sobnoj temperaturi u filmovima TiO<sub>2</sub> dopiranim jonima Co<sup>2+</sup> (*Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara and H. Koinuma, Science, 291 (2001) 854*). Balagurov i saradnici merili su magnetizam tankih filmova Ti<sub>0,92</sub>Co<sub>0,08</sub>O<sub>1-δ</sub> deponovanih na substratu SrTiO<sub>3</sub> (001), u zavisnosti od otpornosti (*L. Balagurov, S. Klimonsky, S. Kobeleva, A. Orlov, N. Perov and D. Yarkin, JETP Lett., 79 (2004) 98*). Pokazalo se da ni filmovi čiste (amorfne) metalne legure Ti<sub>0,92</sub>Co<sub>0,08</sub>, kao ni izolatorski filmovi Ti<sub>0,92</sub>Co<sub>0,08</sub>O<sub>2</sub> nisu ispoljavali feromagnetne osobine. Sa druge strane, u poluprovodnim Ti<sub>0,92</sub>Co<sub>0,08</sub>O<sub>2</sub> filmovima izmereni su magnetni momenti od 0,87 μ<sub>B</sub>/Co i 0,57 μ<sub>B</sub>/Co, u zavisnosti od kristalne strukture, a nezavisno od provodljivosti. Hou i saradnici su ispitivali uticaj kiseoničnih šupljina na feromagnetizam tankih filmova TiO<sub>2</sub> dopiranih Ni deponovanih na SiO<sub>2</sub> substratu i poboljšanje feromagnetnih karakteristika pripisano je unošenju većeg broja kiseoničnih šupljina žarenjem uzoraka pri niskim pritiscima (*D. L. Hou, H. J. Meng, L. Y. Jia, X. J. Ye, H. J. Zhou, X. L. Li, Phys. Lett. A, 364 (2007) 318*). Većina dosadašnjih radova fokusirana je na ispitivanje feromagnetizma tankih filmova TiO<sub>2</sub> dopiranih prelaznim metalima, dok je manje pažnje posvećeno ispitivanju nanočestica. U istraživanjima novijeg datuma Bahadur i saradnici su pretpostavili da feromagnetizam uočen kod nanočestica TiO<sub>2</sub>, dopiranih jonima prelaznih metala, koje su predstavljale mešavinu dve kristalne forme: anatas i rutil, potiče od spinskog uređenja kroz interakcije izmene između šupljina zahvaćenih na kiseoniku u okruženju jona dopanta (*N. Bahadur, R. Pasricha, Govind, S. Chand, R. K. Kotnala, Mat. Chem. Phys. 133 (2012) 471*). U radu Kuljanin i saradnika prikazana je po prvi put mogućnost sinteze nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih Co<sup>2+</sup> jonima, hidrotermalnom metodom uz upotrebu tubularnih Ti(IV) oksidnih prekursora (*J. K. Jakovljević, M. Radoičić, T. Radetić, Z. Konstantinović, Z. V. Šaponjić, and J. Nedeljković, J. Phys. Chem. C, 113 (2009) 21029*). Merenjem magnetizma na sobnoj temperaturi utvrđeno je da u česticama postoji feromagnetno uređenje za čije objašnjenje je pretpostavljen mehanizam indirektno interakcije izmene putem kiseoničnih šupljina. Skorija teorijska istraživanja predviđaju pojavu magnetnog momenta u nanočesticama TiO<sub>2</sub> dopiranim nemagnetnim Cu (*M. Weissmann, L. A. Errico, Phys. B 398 (2007) 179*). Patel i saradnici su ispitivali magnetna svojstva titanata i anatas TiO<sub>2</sub> nanoštapića dopiranih jonima Cu<sup>2+</sup> sintetisanih hidrotermalnom metodom i predložili da se uočeni feromagnetizam može objasniti modelom interakcije vezanih magnetnih polarona bez posredstva naelektrisanja (*S. K. S. Patel and N. S. Gajbhiye, Mat. Chem. Phys. 132 (2012) 175*). Sa druge strane, Zheng i saradnici su potvrdili da ključan faktor u feromagnetnom uređenju kod nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Cu<sup>2+</sup> imaju defekti tj. kiseonične šupljine (*J. Y. Zheng, S. H. Bao, Y. H. Lv, P. Jin, ACS Appl. Mat. Interf. 6 (2014) 22243*). **Poseban doprinos ove doktorske disertacije predstavlja razvoj metode za sintezu nanočestica TiO<sub>2</sub> dopiranih jonima Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup> različitih oblika, koje pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Metoda je bazirana na hidrotermalnom tretmanu prekursorske disperzije nanotuba u prisustvu jona Ni<sup>2+</sup> i Cu<sup>2+</sup>. Primenjeni**

sintetski postupak je u ovoj doktorskoj disertaciji prvi put korišćen. Uzevši u obzir da su magnetna svojstva razređenih magnetnih poluprovodnika na sobnoj temperaturi i dalje nepotpuno razjašnjena svaki doprinos u sintezi, proučavanju/razjašnjenju istih predstavlja značajan doprinos u ovoj oblasti. Rezultati ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica  $\text{TiO}_2$  dopiranih jonima  $\text{Ni}^{2+}$  i  $\text{Cu}^{2+}$  sintetisanih hidrotermalnom metodom, prikazani u okviru ove doktorske disertacije su pokazali da feromagnetno uređenje u ovim česticama zavisi od vrste i koncentracije dopanta, defekata u kristalnoj strukturi nanočestica  $\text{TiO}_2$  i morfologije sintetisanih nanočestica.

## D. Naučni radovi i saopštenja u kojima su publikovani rezultati iz doktorske disertacije

Rezultati doktorske disertacije Mile Vranješ publikovani su u vidu 3 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21) kao i u vidu 5 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima, od toga 2 štampana u izvodu i 3 u celini.

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

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

*“Structure and luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals and prolate nanospheroids synthesized by the hydrothermal processing”*

Ceramics International 38 (2012) 5629-5636

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

*“ $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles synthesized from nanotubular precursor luminescent and structural properties”*

Journal of Luminescence 143 (2013) 453-458

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

*“Room-temperature ferromagnetism in  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals synthesized from nanotubular precursors”*

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

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

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić

*“Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanoparticles”*

10th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 21-24, 2010, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-18-7), Volume II, p. 399

2. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, I. Zeković, Z. Konstantinović, M. Stoilković, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić

*“Characterization of  $\text{Sm}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  and  $\text{Ni}^{2+}$  doped nanocrystals”*

11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-27-9), Volume I, p. 428

3. **M. Vranješ**, J. K. Jakovljević, Z. Konstantinović, T. Radetić, M. Stoilković and Z. Šaponjić

*“Room-temperature ferromagnetism in  $\text{Ni}^{2+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanocrystals”*

12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 647

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

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković

*“Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{TiO}_2$  nanorods”*

12th Conference “YUCOMAT 2010“, Herceg Novi, Montenegro, September 6-10, 2010, Book of Abstracts (ISBN: 978-86-80321-25-7), p. 144

2. Z. V. Šaponjić, **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, M. Mitrić, M. Stoilković M.

*“Structure and Photoluminescence Properties of  $\text{Sm}^{3+}$  Doped  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles”*

NaNax 5, International Conference on Nanoscience with Nanocrystals, May 7-11, 2012, Fuengirola, Spain, Book of Abstracts, p. 196

#### **E. Zaključak komisije**

Na osnovu izloženog može se zaključiti da rezultati kandidata master fizikohemičara Mile Vranješ prikazani u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju originalan i značajan naučni doprinos oblasti fizičke hemije, kao i fizičke hemije materijala. Delovi disertacije kandidata publikovani su u vidu 3 rada u vrhunskim međunarodnim časopisima, kao i u vidu 5 saopštenja na međunarodnim naučnim skupovima štampana, od toga 2 štampana u izvodu i 3 u celini. Na osnovu izloženog, Komisija pozitivno ocenjuje doktorsku disertaciju diplomiranog fizikohemičara master Mile Vranješ pod naslovom:

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

i predlaže Naučno-nastavnom veću Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu da prihvati ocenu komisije, rad prihvati kao disertaciju za sticanje naučnog stepena doktora fizičko-hemijskih nauka i odobri javnu odbranu doktorske disertacije.

**ČLANOVI KOMISIJE:**

---

dr Ljiljana Damjanović  
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Zoran Šaponjić  
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Nikola Cvjetićanin  
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju  
Univerziteta u Beogradu

---

dr Jadranka Kuljanin-Jakovljević  
naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke “Vinča”  
Univerziteta u Beogradu

U Beogradu, 26.02.2015.