

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Mila R. Vranješ

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

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Mila R. Vranješ

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION
OF Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ni^{2+} AND Cu^{2+} DOPED
TITANIUM(IV) OXIDE NANOPARTICLES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori:

dr Ljilana Damjanović

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Zoran Šaponjić

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

Članovi komisije:

dr Ljilana Damjanović

vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Zoran Šaponjić

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

dr Nikola Cvjetičanin

redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju,
Univerziteta u Beogradu

dr Jadranka Kuljanin-Jakovljević

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

Datum odbrane: _____

Iskreno se zahvaljujem

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

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

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

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

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

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

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

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

Rezime

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije obuhvata sintezu nanočestica TiO_2 različitih oblika i veličina dopiranih jonima retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+}) i prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+}) novom metodom, kao i njihovu strukturnu, optičku i magnetnu karakterizaciju.

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ni^{2+} i Cu^{2+} su sintetisane hidrotermalnom metodom uz upotrebu disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanta kao prekursora. Primjenjujući hidrotermalnu transformaciju nanotuba u prisustvu jona dopanta za sintezu dopiranih nanočestica TiO_2 izbegavaju se problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se, poznato je, javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi, čime se utiče na efikasnost čitavog procesa. Generalno, sinteza dopiranih nanočestica TiO_2 koje predstavljaju predmet istraživanja ove doktorske disertacije se odvijala u dva koraka. Naime, prvi korak predstavljala je sinteza prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha TiO_2 . Praćen je uticaj promene uslova u kojima se odvija hidrotermalni postupak, kao i postsintetskog tretmana, na oblik, veličinu i kristalnu strukturu rezultujućih nanotuba. Drugi korak u postupku sinteze predstavljala je hidrotermalna transformacija sintetisanih nanotuba u prisustvu jona dopanta, u krajnji produkt tj. dopirane nanočestice TiO_2 . Primena ove metode omogućava sintezu nanočestica različitih veličina i oblika jednostavnom optimizacijom početnih uslova sinteze (promenom početne koncentracije nanotuba Ti(IV) oksida, pH vrednosti sredine, vremena trajanja hidrotermalnog tretmana i temperature).

Rad se tematski može podeliti u dve celine:

1. Sinteza i karakterizacija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja (Eu^{3+} i Sm^{3+});
 2. Sinteza i karakterizacija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+}).
-

Prvi deo teze odnosi se na ispitivanje strukturnih i optičkih svojstava nanočestica TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja (Eu³⁺ i Sm³⁺) sintetisanih hidrotermalnom metodom uz upotrebu disperzije nanotuba Ti(IV) oksida i različitih koncentracija jona dopanta kao prekursora, pri različitim pH vrednostima sredine (pH=3 i pH=5). Oblik i veličina rezultujućih nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ kao i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ ispitivani su primenom transmisiona elektronske mikroskopije. Ovom metodom je utvrđeno da promena početnih uslova sinteze, konkretno pH sredine, uzrokuje i promene oblika sintetisanih nanočestica. Naime, nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺ kao i nanočestice TiO₂ dopirane jonima Sm³⁺ koje su sintetisane na pH=3, su nesferične, u obliku zasečene bipiramide, dok povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na pH=5 za posledicu ima formiranja elipsoidnih nanočestica znatno većih dimenzija nezavisno od toga da li su dopanti joni Eu³⁺ ili Sm³⁺. Ispitivanjem kristalne strukture rendgenostrukturnom analizom utvrđeno je da svi uzorci nanočestica nezavisno od vrste i koncentracije dopanta, poseduju anatas kristalnu formu. Merenjem fotoluminescencije nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ sintetisanih i na pH=3 i na pH=5, utvrđeno je da se emisija ovih čestica sastoji od karakterističnih prelaza sa nivoa $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J=1-4$) ugrađenih jona Eu³⁺. Ispitivan je uticaj postsintetskog tretmana ovih čestica, njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta, na emisione spektre. Merenjem fotoluminescencije nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ sintetisanih na pH=3 i pH=5, uočena je karakteristična narandžasto-crvena emisija koja je posledica $f-f$ prelaza $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2$ i $9/2$) ugrađenih jona Sm³⁺. Ispitivan je uticaj postsintetskog tretmana nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺, njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta na emisione spektre. Ispitivanja fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺, sintetisanih hidrotermalnom metodom, su pokazala da efikasnost senzibilizacije jona dopanta predstavlja složenu zavisnost kako oblika i veličine čestica, tako i spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO₂ matrice.

U drugom delu teze predstavljeni su rezultati ispitivanja strukturnih, optičkih i magnetnih karakteristika nanočestica TiO₂ dopiranih jonima prelaznih metala (Ni²⁺ i Cu²⁺) sintetisanih hidrotermalnom metodom, takođe koristeći disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu različitih koncentracija jona dopanta i na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5), kao prekursora. Ispitivanjem oblika i dimenzija uzoraka

transmissionom elektronskom mikroskopijom utvrđeno je da hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Ni^{2+} ili jona Cu^{2+} na $\text{pH}=3$ rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} relativno uniformnih dimenzija ($d \sim 20$ nm) ili nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} prosečne dimenzije $d \sim 15$ nm. Takođe, utvrđeno je da povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na $\text{pH}=5$, u procesu sinteze dopiranih nanočestica rezultuje promenom njihovog oblika tj. dolazi do formiranja i elipsoidnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} ili Cu^{2+} većih dimenzija. Optičke karakteristike su ispitivane UV-VIS spektrofotometrijom u refleksionom modu i uočen je pomeraj praga apsorpcije ka vidljivom delu spektra za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} , nezavisno od njihovog oblika. Detaljnom analizom kristalne strukture rendegenostruktornom metodom, nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} , kao i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} , utvrđeno je prisustvo anatas kristalne faze TiO_2 nezavisno od koncentracije jona dopanta i oblika nanočestica. U cilju ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} mereno je magnetno uređenje nanočestičnih filmova na staklenoj podlozi u zavisnosti od jačine magnetnog polja na sobnoj temperaturi. Uočene su pojave slabog feromagnetnog uređenja kao i različite vrednosti saturacione magnetizacije na sobnoj temperaturi, u svim sintetisanim uzorcima. Rezultati ispitivanja magnetnih svojstava sintetisanih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} ukazuju na njihovu složenu zavisnost od vrste jona dopanta, odnosno načina hibridizacije između jona dopanta i susednih jona O^{2-} , zatim koncentracije jona dopanta, odnosno njihovog međusobnog položaja, kao i koncentracije kiseoničnih šupljina i njihovog rasporeda na površini i unutrašnjosti čestice.

Ključne reči: TiO_2 , dopirane nanočestice, nanotube, hidrotermalna sinteza, fotoluminescencija, feromagnetizam

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK broj: 544.2

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

Summary

The subject of this PhD thesis is the synthesis of rare earth (Eu^{3+} and Sm^{3+}) and transition metal (Ni^{2+} and Cu^{2+}) ions doped TiO_2 nanoparticles of different shapes and sizes by a novel method and their structural, optical and magnetic characterization.

Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ni^{2+} and Cu^{2+} doped TiO_2 nanoparticles were synthesized by hydrothermal method using dispersions of titania nanotubes in the presence of dopant ions, as precursors. Using hydrothermal transformation of nanotubes in the presence of dopant ions, the problems related to the nucleation stage and consequently self-purification of doped nanocrystals, that occur when molecular precursors used, could be avoided. Synthesis of doped TiO_2 nanoparticles that are subject of this PhD thesis included a two-step procedure. Namely, the first step is the synthesis of precursor titania nanotubes by hydrothermal treatment of dispersion of commercial TiO_2 powder. The effects of changes of the hydrothermal synthesis conditions on the shape, size and crystal structure of resulting nanotubes were investigated. The second step in the synthetic procedure is hydrothermal transformation of as synthesized nanotubes in the presence of dopant ions into the final product, i.e. doped TiO_2 nanoparticles. The use of such synthetic procedure enables the formation of doped nanoparticles of different sizes and shapes, simply by optimization of the initial synthetic conditions (changes in concentration of nanotubes in dispersion, or pH value of dispersion, or duration of hydrothermal treatment and temperature).

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

1. Synthesis and characterization of rare earth ions (Eu^{3+} and Sm^{3+}) doped TiO_2 nanoparticles;
2. Synthesis and characterization of transition metal ions (Ni^{2+} and Cu^{2+}) doped TiO_2 nanoparticles.

The first part of the thesis refers to the investigation of structural and optical properties of rare earth (Eu^{3+} and Sm^{3+}) ions doped TiO_2 nanoparticles synthesized

using hydrothermal treatment of a dispersion containing titania nanotubes at different pH (pH=3 and pH=5) in the presence of different concentrations of dopant ions, as the precursor. Size and shape of resulting Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles and Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles were characterized by transmission electron microscopy. Namely, Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles and Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized at pH=3 have nonspherical, bipyramidal shape, while increase the pH value of precursor dispersion of nanotubes to pH=5, resulted in the formation of prolate nanospheroids with notably larger dimensions regardless of the dopant species. Investigation of the crystal structure using X-ray diffraction analysis confirmed the presence of anatase TiO_2 crystal phase in all samples independently of the dopant species and its concentration. Photoluminescence measurement have shown that the Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized at pH=3 and pH=5 exhibit characteristic emission that can be assigned to the ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J=1-4$) transitions of Eu^{3+} ions. Photoluminescence measurements of the Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized at pH=3 and pH=5, have shown that these samples exhibit characteristic orange-red emission as a consequence of ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J=5/2, 7/2$ and $9/2$) $f-f$ transitions of the Sm^{3+} ions. Influences of the post-synthetic treatment of Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles and Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles, their shapes as well as the concentrations of dopant ions on the emission spectra were studied. Investigation of photoluminescent properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles synthesized by hydrothermal method revealed that the efficiency of sensitization of dopant ions is a complex function of particles shape and size and the spectral characteristics of the dopant ions and TiO_2 matrix.

The second part of this thesis was devoted to the examination of structural, optical and magnetic properties of transition metal ions (Ni^{2+} and Cu^{2+}) doped TiO_2 nanoparticles also synthesized by hydrothermal method using dispersion containing titania nanotubes at different pH (pH=3 and pH=5) in the presence of different concentrations of dopant ions, as precursor. Study of the sample morphology by transmission electron microscopy revealed that hydrothermal treatment of the nanotubes dispersion containing Ni^{2+} or Cu^{2+} ions at pH=3, resulted in formation of nonspherical nanoparticles with relatively uniform size distribution with the average dimension of $d \sim 20$ nm for Ni^{2+} doped TiO_2 nanoparticles and $d \sim 15$ nm for Cu^{2+} doped TiO_2 nanoparticles. TEM analyses also confirmed that increasing the pH value of precursor

dispersion of nanotubes to pH=5, resulted in the formation of much larger Ni²⁺ or Cu²⁺ doped TiO₂ prolate nanospheroids. Optical characteristics were investigated using UV-VIS spectroscopy in reflection mode and a shifts of the absorption thresholds of Ni²⁺ doped TiO₂ and Cu²⁺ doped TiO₂ nanocrystals toward visible part of the spectrum were observed, independently of their shape. A detailed analysis of the crystal structure of Ni²⁺ doped TiO₂ nanoparticles, and Cu²⁺ doped TiO₂ nanoparticles revealed the presence of anatase crystalline phase of TiO₂ in all samples, independently of the concentration of the dopant ions and the shape of nanocrystals. In order to investigate the magnetic properties of Ni²⁺ doped TiO₂ nanoparticles and Cu²⁺ doped TiO₂ nanoparticles the magnetizations of films made of nanoparticles deposited on glass substrates, as a function of magnetic field strength, were followed at room temperature. Weak ferromagnetic ordering and different values of saturation magnetization were observed in all samples. Study of the magnetic properties of Ni²⁺ doped TiO₂ nanoparticles and Cu²⁺ doped TiO₂ nanoparticles revealed their complex dependence on the type of dopant ions, i.e. type of hybridization between the dopant ions and neighboring O²⁻ ions, the concentration of the dopant ions, i.e. their relative positions, as well as concentration of oxygen vacancies and their arrangement on the surface and inside of the particle.

Keywords: TiO₂, doped nanoparticles, nanotubes, hydrothermal synthesis, photoluminescence, ferromagnetism

Scientific field: Physical Chemistry

Specialized scientific field: Physical Chemistry of Materials

UDK number: 544.2

SADRŽAJ

UVOD	1
1. TEORIJSKI UVOD	2
1.1. Poluprovodnici	2
1.1.1. <i>Sopstveni poluprovodnici</i>	5
1.1.2. <i>Primesni poluprovodnici</i>	5
1.1.3. <i>Površinska stanja</i>	7
1.1.4. <i>Optičke osobine poluprovodnika</i>	8
1.1.4.1. <i>Apsorpcija poluprovodnika</i>	8
1.1.4.2. <i>Procesi rekombinacije u poluprovodniku</i>	9
1.1.5. <i>Direktni i indirektni poluprovodnici</i>	12
1.2. Titan(IV) oksid	13
1.2.1. <i>Defekti u TiO₂</i>	19
1.3. Sinteza TiO₂	24
1.3.1. <i>Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnom metodom</i>	25
1.3.2. <i>Sinteza nanočestica TiO₂ hidrotermalnom metodom</i>	30
1.4. Dopiranje TiO₂	35
1.4.1. <i>Dopiranje TiO₂ jonima retkih zemalja</i>	38
1.4.2. <i>Mehanizmi prenosa energije</i>	45
1.4.2.1. <i>Ferster-Deksterov (Förster-Dexter) mehanizam prenosa energije</i>	45
1.4.3. <i>Dopiranje TiO₂ jonima prelaznih metala</i>	48
1.4.4. <i>Poreklo feromagnetizma u razređenim magnetnim poluprovodnicima (DMS)</i>	53
1.4.4.1. <i>Interakcije izmene u izolatorima: direktna i superizmena</i>	54
1.4.4.2. <i>Interakcija izmene posredstvom naelektrisanja</i>	55
1.4.4.3. <i>Vezani magnetni polaroni</i>	58
2. CILJ RADA	60
3. EKSPERIMENTALNI DEO	62
3.1. Materijal	62

3.2. Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida	62
3.3. Sinteza nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺, Sm³⁺, Ni²⁺ i Cu²⁺	63
3.3.1. Sinteza nanočestica TiO ₂ dopiranih jonima Eu ³⁺ i Sm ³⁺	63
3.3.2. Sinteza nanočestica TiO ₂ dopiranih jonima Ni ²⁺ i Cu ²⁺	64
3.4. Karakterizacija	66
3.4.1. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD).....	66
3.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM).....	66
3.4.3. Atomska emisiona spektroskopija	66
3.4.4. Spektrofotometrija	67
3.4.5. Magnetna merenja.....	67
4. REZULTATI I DISKUSIJA	68
4.1. Nanočestice TiO₂ dopirane jonima retkih zemalja (Eu³⁺ i Sm³⁺)	68
4.1.1. Nanočestice TiO ₂ dopirane jonima Eu ³⁺	71
4.1.1.1. Morfološka karakterizacija.....	71
4.1.1.2. Određivanje sadržaja Eu.....	74
4.1.1.3. Strukturna analiza.....	76
4.1.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije	78
4.1.2. Nanočestice TiO ₂ dopirane jonima Sm ³⁺	80
4.1.2.1. Morfološka karakterizacija.....	80
4.1.2.2. Određivanje sadržaja Sm.....	82
4.1.2.3. Strukturna analiza.....	82
4.1.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije	85
4.1.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO ₂ dopiranih jonima retkih zemalja (Eu ³⁺ i Sm ³⁺)	86
4.1.3.1. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO ₂	86
4.1.3.2. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO ₂ dopiranih jonima Eu ³⁺	90

4.1.3.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+}	96
4.2. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+})	102
4.2.1. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+}	105
4.2.1.1. Morfološka karakterizacija.....	105
4.2.1.2. Određivanje sadržaja Ni	108
4.2.1.3. Strukturna analiza.....	109
4.2.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije	114
4.2.2. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+}	116
4.2.2.1. Morfološka karakterizacija.....	116
4.2.2.2. Sadržaj jona Cu^{2+} u sintetisanim nanočesticama.....	120
4.2.2.3. Strukturna analiza.....	121
4.2.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije	125
4.2.3. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+})	127
4.2.3.1. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} ...	127
4.2.3.2. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} ..	131
5. ZAKLJUČAK.....	137
LITERATURA	141
Prilog A.....	155
Biografija.....	160

UVOD

Nanomaterijali privlače značajnu pažnju zbog mogućnosti njihove tehnološke i industrijske primene. Nanočestice titan(IV) oksida (TiO_2) predstavljaju jedan od najispitivanijih poluprovodničkih materijala današnjice zahvaljujući svojoj niskoj ceni, netoksičnosti i širokoj primeni u hemijskoj industriji. Obzirom na veliki energetski procep TiO_2 ($E_g=3,2$ eV), dopiranje različitim jonima, uvođenje različitih defekata u strukturu TiO_2 , kao i površinska modifikacija organskim molekulima se primenjuju ne bi li se poboljšale njegove optičke karakteristike i povećala fotokatalitička efikasnost. Posebno su interesantna istraživanja posvećena dopiranju nanočestica TiO_2 jonima retkih zemalja u cilju dobijanja fotoluminescentnih nanomaterijala koji zbog njihove biokompatibilnosti imaju veliku mogućnost primene u biotehnologiji. Sa druge strane, takođe zbog velikog energetskog procepa TiO_2 i odgovarajuće kristalne strukture ovaj materijal je pogodan i za dopiranje jonima prelaznih metala u cilju dobijanja razređenih magnetnih poluprovodnika u kojima se može detektovati feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Ovakvi razređeni magnetni poluprovodnici se mogu koristiti za razvijanje tzv. spinske elektronike (eng. Spintronics), magneto-elektronskih uređaja u kojima se pored naleytrisanja koristi i spin elektrona.

U okviru ove doktorske disertacije realizovana su istraživanja koja se odnose na razvoj hidrotermalne metode za sintezu nanočestica TiO_2 različitih oblika dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala, koristeći nanotubularne titan(IV) okside, kao prekursore. Izvršena je njihova strukturalna i morfološka karakterizacija i ispitivane su im optičke i magnetne osobine.

1. TEORIJSKI UVOD

Početak dvadesetog veka počela je komercijalna proizvodnja titan(IV) oksida (TiO_2) i njegova široka primena u hemijskoj industriji gde se koristi između ostalog kao beli pigment u bojama i kozmetičkim proizvodima, kao senzor za gasove, itd. Od otkrića fenomena fotokatalitičkog razlaganja vode na TiO_2 elektrodi pod dejstvom UV zračenja, veliki trud je uložen u ispitivanje mogućnosti upotrebe ovog poluprovodničkog materijala u optici, proizvodnji fotovoltaičnih ćelija, foto/elektrohromnih uređaja, a posebno u fotokatalizi.^{1,2}

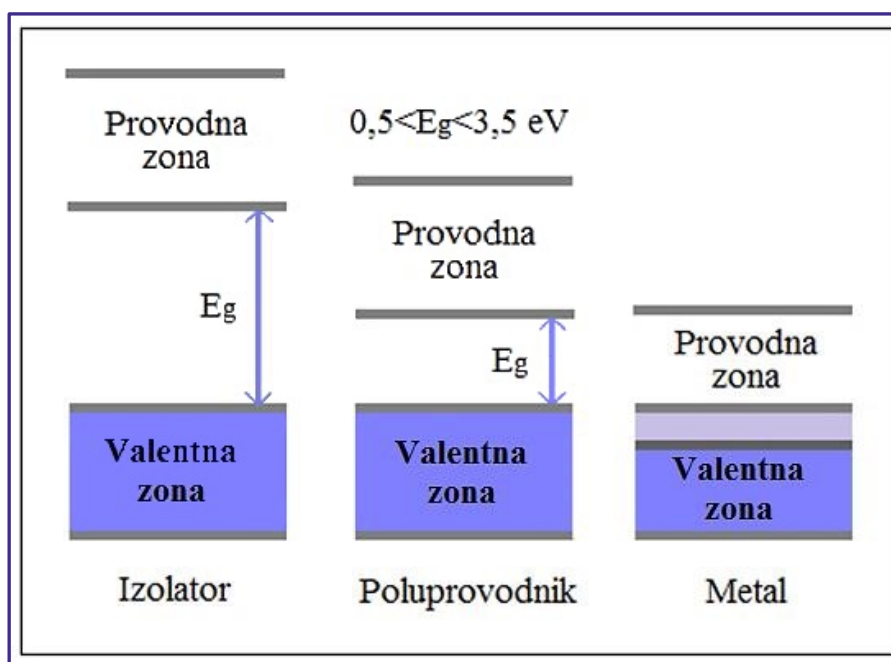
1.1. POLUPROVODNICI

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

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

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

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



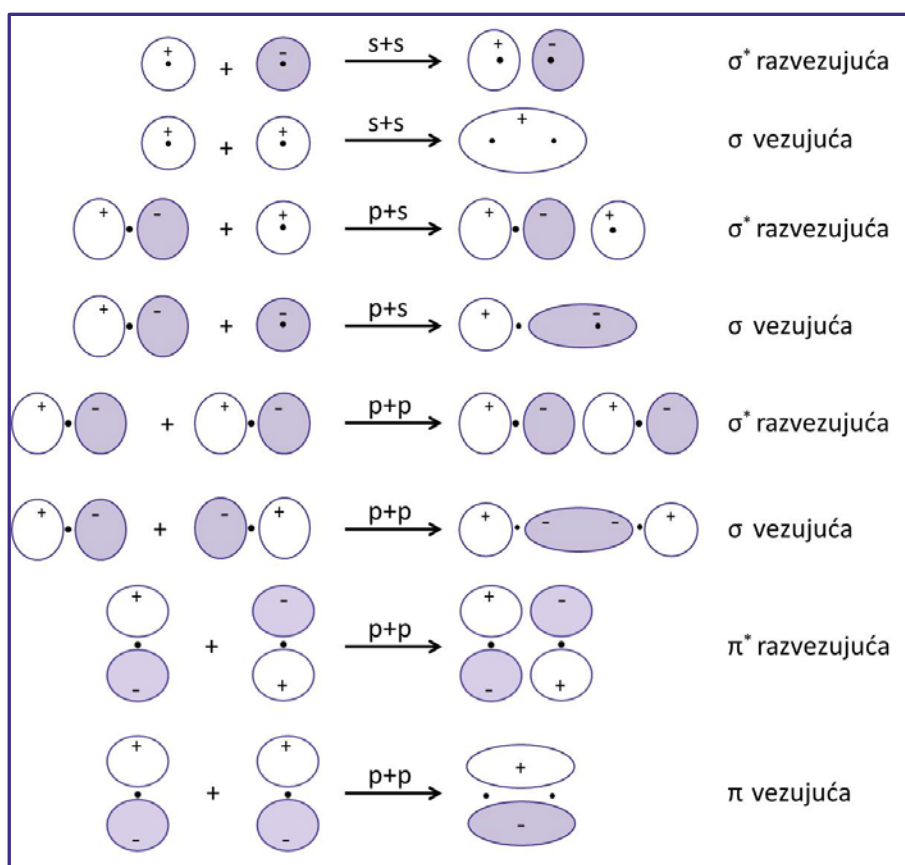
Slika 1.1.1. Položaji energetske zone i veličine energetske procepa (E_g) kod izolatora, poluprovodnika i metala

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

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

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

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



Slika 1.1.2. Linearne kombinacije atomskih orbitala

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

1.1.1. Sopstveni poluprovodnici

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

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

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

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

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

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

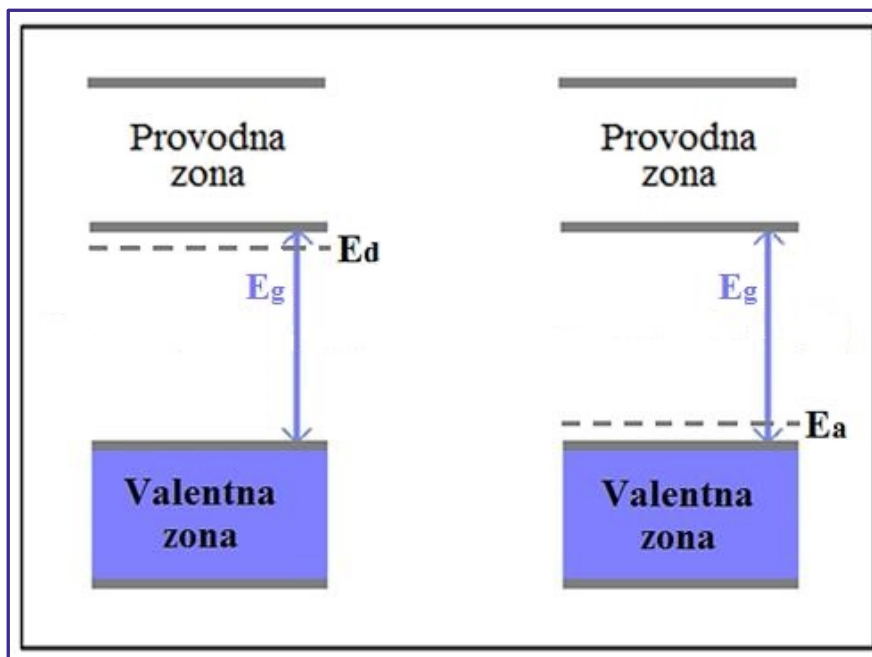
gde su m_e^* i m_h^* efektivne mase elektrona i šupljine, redom.

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

1.1.2. Primesni poluprovodnici

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

povećavaju broj elektrona u provodnoj traci nazivaju se donori, dok se nečistoće koje doprinose broju šupljina u valentnoj traci nazivaju akseptori (slika 1.1.3.).^{3,5,8}



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

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

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

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

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

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

1.1.3. Površinska stanja

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

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

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

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

Površinska stanja koja potiču od nezasićenih veza atoma na površini su poznata kao Tamova stanja i njihova gustina je reda veličine 10^{11} stanja/cm².⁹

1.1.4. Optičke osobine poluprovodnika

1.1.4.1. Apsorpcija poluprovodnika

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

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

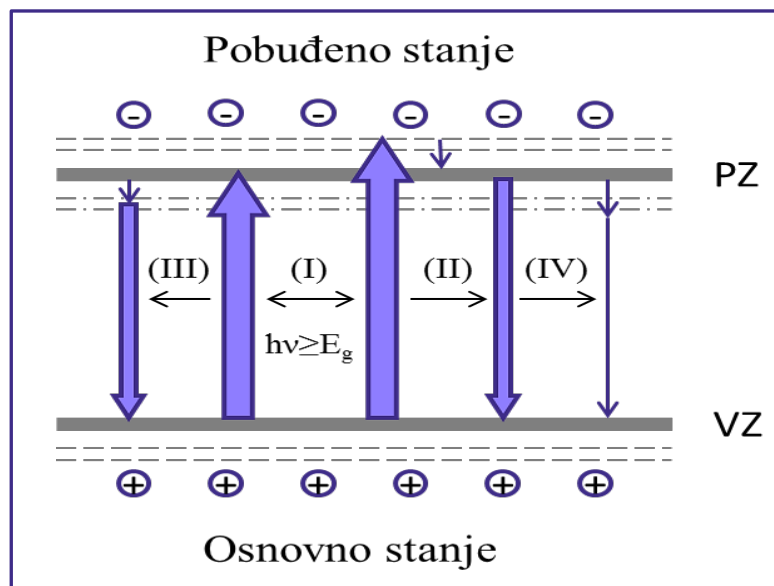
Nakon apsorpcije fotona čija energija je neznatno manja od vrednosti energetskog procepa, može doći do stvaranja ekscitona. Naime, nakon pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu zonu, u valentnoj zoni ostaje šupljina. Između pobuđenog elektrona i šupljine postoji Kulonova interakcija, koja rezultuje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

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

1.1.4.2. Procesi rekombinacije u poluprovodniku

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

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



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

Proces I predstavlja proces pobuđivanja pri kome elektron nakon apsorpcije zračenja prelazi u različite više nivoe provodne zone, ostavljajući u valentnoj zoni šupljinu.^{11,13}

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

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

Kiseonične šupljine se ponašaju kao akceptori elektrona i prisustvo njihovih energetskeg nivoa u energetskeg procepu poluprovodnika dovodi ili do širenja emisionih traka ili do pojave novih traka u emisionom spektru.^{9,11}

Proces IV predstavlja neradijativnu relaksaciju elektrona iz provodne trake.¹¹

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

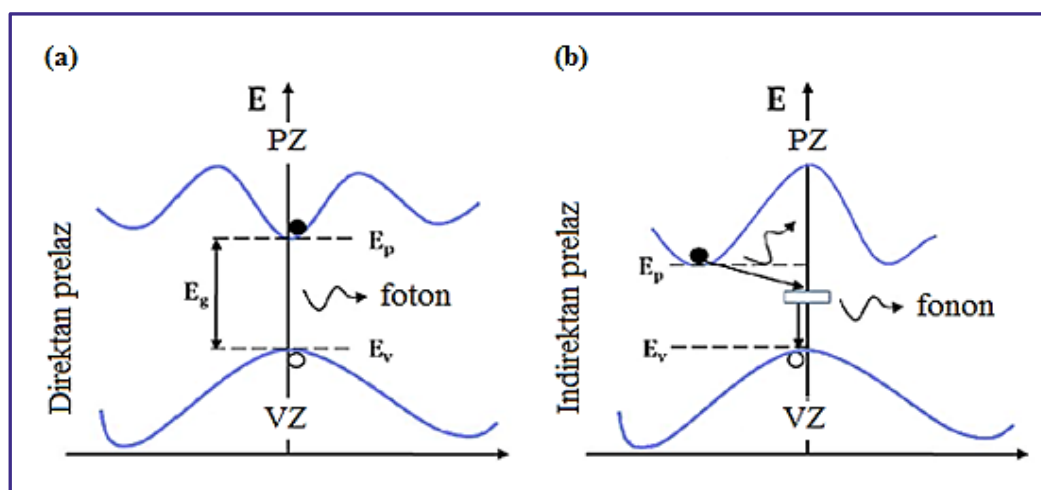
1.1.5. Direktni i indirektni poluprovodnici

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

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

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

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



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

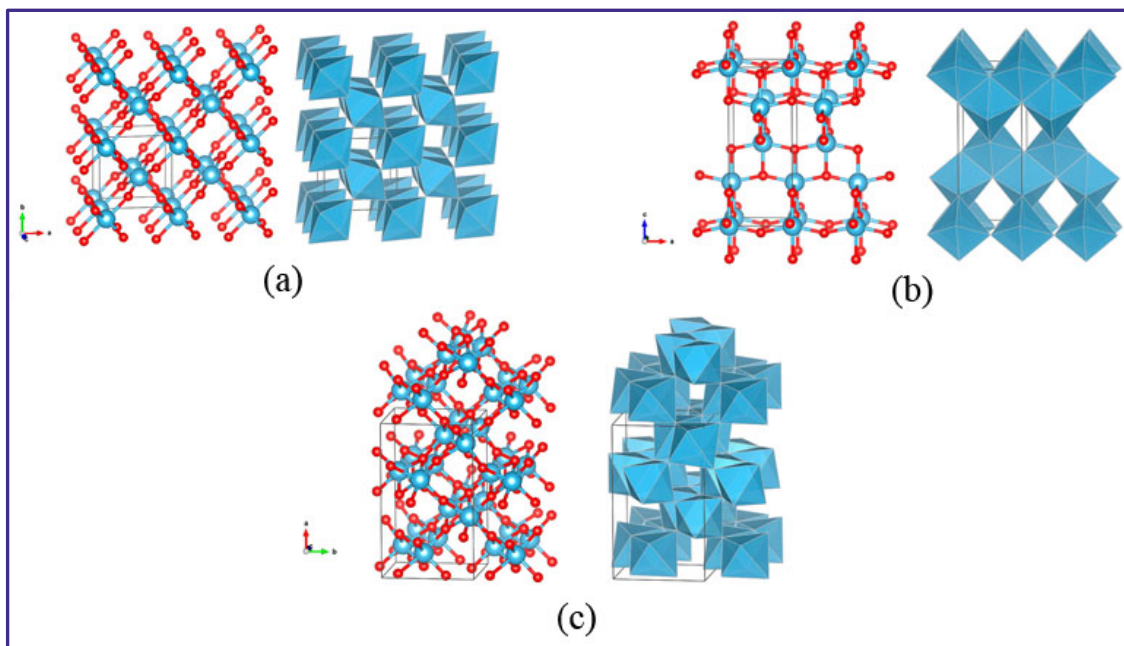
1.2. TITAN(IV) OKSID

Titan(IV) oksid (TiO_2) je prirodni oksid titana i u prirodi se javlja u obliku četiri kristalne forme: anatas, rutil, brukit i monoklinični $\text{TiO}_2(\text{B})$.¹⁷ Najviše zastupljen je rutil. Postoje još tri metastabilne, sintetski proizvedene forme TiO_2 i pet formi stabilnih samo pod visokim pritiskom. U Tabeli 1.2.1. prikazane su osnovne kristalografske karakteristike za anatas, rutil, brukit i $\text{TiO}_2(\text{B})$ kristalne forme TiO_2 .¹⁸

Tabela 1.2.1. Kristalografske karakteristike rutil, anatas, brukit i $\text{TiO}_2(\text{B})$ kristalnih formi TiO_2 ¹⁹

Kristalna struktura	Gustina (kg/m^3)	Kristalni sistem	Prostorna grupa	Parametri rešetke (nm)		
				a	b	c
Rutil	4248	Tetragonalan	$D_{4h}^{14} - P4_2/mnm$	0,4594	0,4594	0,2958
Anatas	3895	Tetragonalan	$D_{4a}^{19} - I4_1/amd$	0,3784	0,3784	0,9514
Brukite	4123	Romboedarski	$D_{2h}^{15} - Pbca$	0,9184	0,5447	0,5145
$\text{TiO}_2(\text{B})$	3734	Monokliničan	C_2/m	1,2178	0,3741	0,6525

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



Slika 1.2.1. Jedinične ćelije rutil (a), anatas (b) i brukit (c) kristalne forme TiO_2 ¹⁹

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

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

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

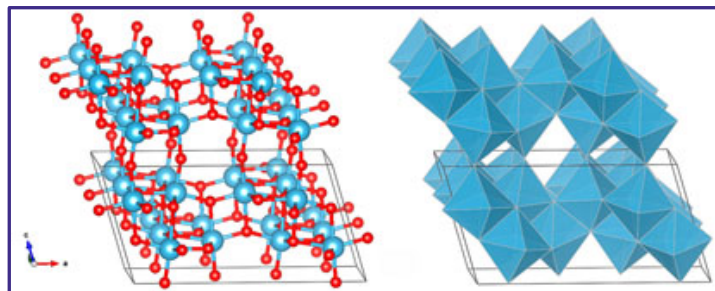
kristalnoj formi rutil svaki oktaedar deli rogljeve i dve ivice sa susednim oktaedrima formirajući linearni lanac paralelno sa (001) kristalnom ravni (slika 1.2.1. (a)). U kristalnoj formi brukit svaki oktaedar deli rogljeve i ivice sa susednim oktaedrima formirajući ortorombičnu strukturu (slika 1.2.1. (c)). Broj oktaedara po jediničnoj ćeliji se razlikuje kod tri kristalne forme TiO_2 i iznosi 2, 4 i 8 kod rutila, anatasa i brukita, redom.¹⁹ Dužina Ti–Ti veze u anatas kristalnoj formi je veća, dok je Ti–O veza kraća u poređenju sa dužinama istih veza u rutil kristalnoj formi TiO_2 .^{1,17,20} U kristalnoj formi brukit svih šest Ti–O veza je različite dužine.²¹ Različita organizacija atoma u jediničnim ćelijama različitih kristalnih formi TiO_2 određuje strukturu njihove površine, kao i strukturu energetske zone, što dalje utiče na sposobnost prenosa elektrona i redoks potencijale fotostvorenih nosilaca naelektrisanja kod TiO_2 .^{1,17,20}

Kristalna forma rutil je termodinamički stabilnija faza od anatasa. Anatas kristalna forma može biti stabilna do $700\text{ }^\circ\text{C}$ u zavisnosti od dimenzije čestica i uslova sinteze, kada prelazi u rutil.¹ Stabilnost različitih faza TiO_2 u čestičnom obliku zavisi i od veličine i od oblika tih čestica. Rutil je najstabilnija faza TiO_2 za čestice čija je veličina veća od 35 nm, anatas kristalna forma je najstabilnija za čestice čija je veličina manja od 11 nm, dok je za brukit utvrđeno da je najstabilnija kristalna forma za čestice čija je veličina između 11 i 35 nm.² Za razliku od anatasa i rutila kristalnih formi TiO_2 , brukit se ne koristi često u eksperimentalnim istraživanjima zbog poteškoća u njegovoj sintezi. Generalno govoreći kristalna forma anatas u nanočesticama TiO_2 je od velikog značaja za primenu u fotokatalizi i zaštiti životne sredine.²⁰ Za razliku od rutila, kod anatasa kristalne faze TiO_2 provodna zona se nalazi na većim energijama, kao i položaj Fermijevog nivoa. Takođe, anatas forma ima veći afinitet za adsorpciju i manji stepen rekombinacije parova elektron-šupljina, što čini ovaj materijal pogodnijim za primenu u oblasti fotoelektronike.²⁰

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

Osnovnu izgrađivačku jedinicu u strukturi $\text{TiO}_2(\text{B})$ takođe čine TiO_6 oktaedri koji se raspoređuju u prostoru tako da svaki oktaedar deli četiri ivice sa susednim oktaedrom. Broj oktaedara po jediničnoj ćeliji kod ove kristalne forme TiO_2 iznosi 8.¹⁹ $\text{TiO}_2(\text{B})$ ima relativno otvorenu strukturu koju karakteriše dosta šupljina i kontinualnih kanala. Monoklinična faza, $\text{TiO}_2(\text{B})$ javlja se uglavnom kod slojevitih formi TiO_2 .¹⁸

Zahvaljujući ovim karakteristikama u strukturi, nanotube i nanožice na bazi $\text{TiO}_2(\text{B})$ pokazale su se kao veoma pogodan materijal visokih performansi za izradu elektroda u litijumskim baterijama.^{22,23} Veoma visoka fotokatalitička aktivnost takođe je uočena kod nanostrukturnog TiO_2 koji je u svojoj strukturi sadržavao i $\text{TiO}_2(\text{B})$ fazu.¹⁸

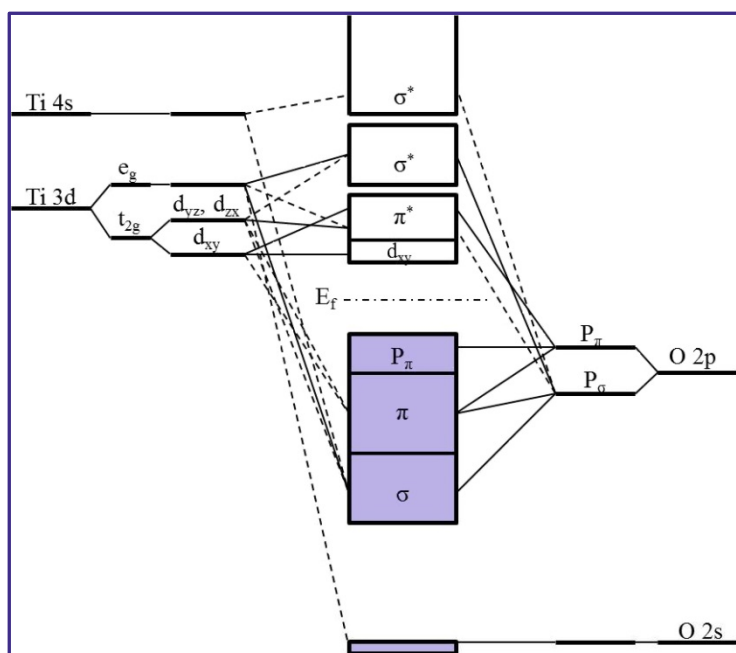


Slika 1.2.2. Kristalna struktura $\text{TiO}_2(\text{B})$ ¹⁹

Strukturu energetske zone nekog sistema određuje priroda izgrađivačkih atoma/jona i njihovi radijusi, jonska stanja, dužine veza i kristalografska geometrija.²⁴ U elektronskoj strukturi zona poluprovodničkog materijala kakav je TiO_2 , $2p$ orbitale O doprinose popunjenoj valentnoj zoni, dok $3d$, $4s$ i $4p$ orbitale Ti doprinose nepopunjenoj provodnoj zoni. Dno provodne zone TiO_2 većinom čine $3d$ orbitale Ti.¹⁷ Asahi i autori su prezentovali detaljnu studiju hemijskog vezivanja u anatas kristalnoj formi TiO_2 razlaganjem njegovog DOS (Densities of state) spektra na Ti e_g i t_{2g} (d_{yz} , d_{zx} i d_{xy}), O p_σ i p_π orbitale. Ovako razložen DOS spektar su zatim preveli u energetske dijagram vezivanja molekulskih orbitala, slika 1.2.3.²⁵

Na dijagramu prikazanom na slici 1.2.3. može se videti da se valentna zona anatas kristalne faze TiO_2 sastoji iz O p_π (oblast viših energija), p_σ i p_π (srednja oblast valentne zone) i p_σ (oblast nižih energija) orbitala. Provodnu zonu TiO_2 formiraju $3d$ i $4s$ energetska stanja Ti, gde oblast nižih energija provodne zone čine degenerisana t_{2g} i e_g stanja koja nastaju cepanjem $3d$ energetske stanja Ti pod dejstvom kristalnog polja.²⁴ Zbog postojanja kristalnog polja u TiO_2 dolazi do cepanja $3d$ energetske stanja Ti u oktaedarskoj simetriji O_h na $3t_{2g}$ i $3e_g$ podnivoa. Međutim, u D_{2d} simetriji, koja je karakteristična za anatas kristalnu formu TiO_2 , postoje razlike u dužini 6 ligandskih veza Ti, što dovodi do dodatnog cepanja t_{2g} i e_g orbitala svakog pojedinačnog TiO_6 oktaedra na po 2 podnivoa. Kako po Paulijevom principu isključenja energetske nivo može biti zauzet samo sa 2 elektrona suprotnog spina, sa povećanjem broja TiO_6

oktaedara u strukturi dolazi do dodatne degeneracije energetske stanja i formiraju se energetske podzone u TiO_2 . Ove podzone čine provodnu zonu TiO_2 .²⁰



Slika 1.2.3. Detaljan energetski dijagram vezivanja molekulskih orbitala kod anatasa TiO_2 izveden iz DOS spektra²⁵

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

Nakon apsorpcije zračenja energije jednake ili veće od energetskog procepa TiO_2 , u njemu dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj zoni (formiranje ekscitona). Fotostvoreni nosioci naelektrisanja mogu se rekombinovati (radijativno ili neradijativno), ili stupiti u dalje fotokatalitičke oksidoredukcijske reakcije sa različitim hemijskim vrstama adsorbovanim na površini poluprovodnika. Kompeticija ova dva procesa određuje mogućnost primene TiO_2 . Detaljan prikaz primarnih reakcija u procesu heterogene fotokatalize, kao i vremenska skala njihovog odigravanja na površini TiO_2 , dat je u Tabeli 1.2.1.²

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

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

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

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

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

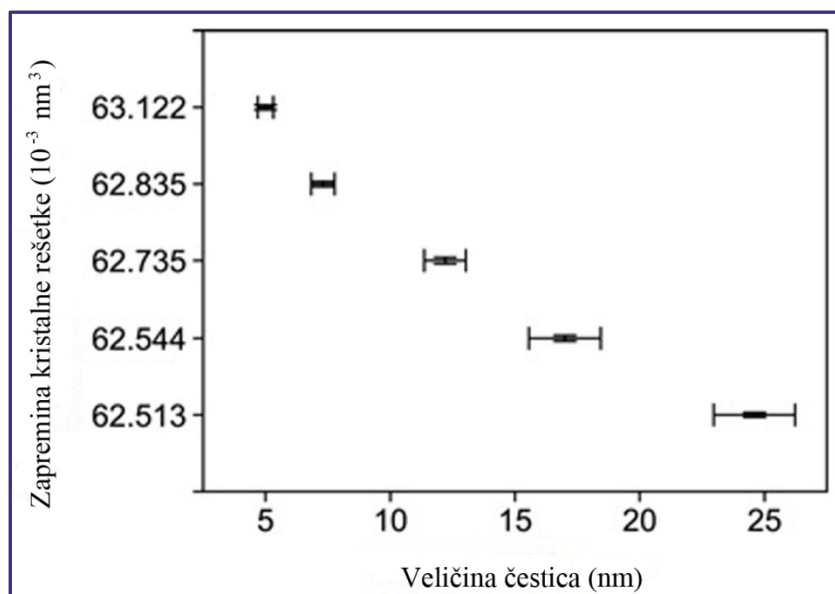
Modifikacijom strukture nanočestica TiO_2 , formiranjem defekata ili dopiranjem, može se značajno uticati na nedostatak koji se odnosi na oblast apsorpcije poluprovodnika, kao i na rekombinaciju nosilaca naelektrisanja.

Postoji nekoliko načina za pomeranje praga apsorpcije TiO_2 nanomaterijala u vidljivu oblast. Prvo, dopiranje drugim elementima može imati efekat sličan smanjenju energetskog procepa i samim tim promeniti optičke osobine materijala. Drugo, površinska modifikacija organskim molekulima može poboljšati optičku aktivnost u vidljivoj oblasti. I konačno senzibilizacija TiO_2 nanomaterijala drugim poluprovodnikom, odnosno sprezanje TiO_2 sa poluprovodnikom koji ima manji energetski procep, može uticati na proces prenosa naelektrisanja između TiO_2 i okoline.^{1,2,9}

1.2.1. Defekti u TiO_2

Novija istraživanja su pokazala da na fizička i hemijska svojstva TiO_2 , kao što su apsorpcija svetlosti, fotokatalitička aktivnost i selektivnost, kao i magnetne karakteristike, veoma utiče neuređenost kristalne strukture TiO_2 i prisustvo različitih defekata. Naime, prisutnost defekata u strukturi TiO_2 ne mora nužno imati štetan efekat na karakteristike samog materijala, već naprotiv, ciljano i kontrolisano unošenje defekata u strukturu TiO_2 može dovesti do poboljšanja željenih osobina materijala, pa čak i do pojave nekih novih funkcionalnosti koje "savršen" sistem ne poseduje.^{21,26}

Li i saradnici su eksperimentalno pratili varijacije u parametarima i zapremini kristalne rešetke kao i u karakteristikama veza u nanočesticama TiO_2 kristalne forme rutil.²⁷ Njihovi rezultati su pokazali da smanjenje dimenzije nanočestica TiO_2 dovodi do pojave linearnog širenja kristalne rešetke, slika 1.2.4.



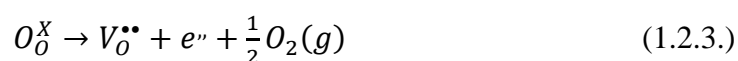
Slika 1.2.4. Zavisnost zapremine kristalne rešetke od veličine nanočestica rutila²⁷

Takođe, eksperiment je pokazao da smanjenje dimenzije nanočestica rutila dovodi do povećanja udela kovalentnosti u Ti–O vezama. Li i saradnici predložili su model kako bi objasnili ove rezultate po kojem jake interakcije između površinskih dipola uzrokuju pojavu negativnog pritiska koji je odgovoran za širenje kristalne rešetke TiO_2 . Povećanje dužine veza Ti–O u proširenoj kristalnoj rešetki TiO_2 odgovorno je za povećanje udela kovalentnosti veze.²⁷

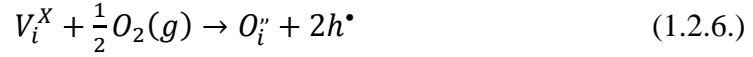
U zavisnosti od uslova sinteze, TiO_2 može imati različitu strukturu, prirodu i tip defekata. Stvaranje različitih defekata u strukturi TiO_2 otvara mogućnost modifikacije karakteristika samog TiO_2 .

Za TiO_2 su karakteristična četiri tipa unutrašnjih tačkastih defekata: kiseonična šupljina (V_O), intersticijalni kiseonik (V_i), titanijumska šupljina (V_{Ti}) i intersticijalni titanijum (Ti_i). Formiranje ovih tačkastih defekata može se predstaviti pomoću Kroeger-Vinkovih jednačina:²¹

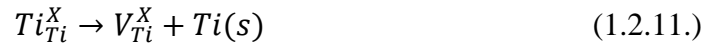
1.) Formiranje kiseoničnih šupljina



2.) Formiranje intersticijalnog kiseonika



3.) Formiranje titanijske šupljine

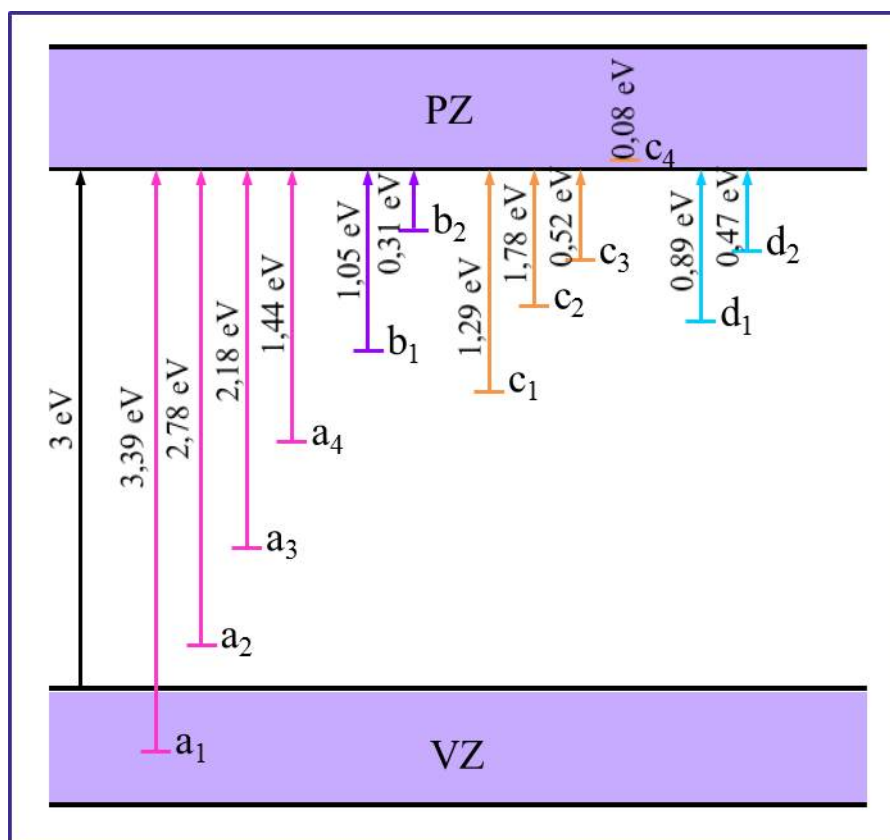


4.) Formiranje intersticijalnog titanijuma



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

Svaki od pomenutih tačkastih defekata ima diskretne energetske nivoe koji su pozicionirani ili unutar energetskog procepa ili uz ivice provodne i valentne zone TiO_2 , slika 1.2.5. te stoga i različite energije formiranja.²⁸ Detekcija ovih energetskih nivoea eksperimentalnim putem uvek uključuje prelaze između različitih naelektrisanih stanja defekata i ključan je korak u njihovoj identifikaciji.



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

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

Relativna stabilnost ovih tačkastih defekata može se drastično menjati kada postoji mogućnost variranja temperature i položaja Fermijeveg nivoa TiO_2 . Pri redukcionim uslovima sinteze najstabilniji su defekti V_{Ti}'' , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $V_i^{\bullet\bullet\bullet}$ i O_i^X , dok pri oksidacionim uslovima defekti kao što su V_{Ti}'' , $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$, $\text{Ti}_i^{\bullet\bullet\bullet}$ i O_i^X imaju manje entalpije formiranja.²¹ Ovo predstavlja jedan od razloga što u većini eksperimenata TiO_2 ispoljava karakteristike poluprovodnika *n*-tipa. Stoga se može zaključiti da kiseonične šupljine i intersticijalni Ti predstavljaju dominantnu vrstu defekata u TiO_2 .^{21,29}

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

Eksperimentalno je utvrđeno da prisustvo kiseoničnih šupljina veoma utiče na elektronsku strukturu, prenos naelektrisanja i svojstva površine materijala kakav je TiO_2 .³⁰ Stvaranjem kiseoničnih šupljina nastaju nespareni elektroni ili Ti^{3+} centri koji mogu dovesti do formiranja donorskih energetske nivoa u elektronskoj strukturi TiO_2 .³¹ Takođe, prisustvo kiseoničnih šupljina u TiO_2 utiče na proces rekombinacije parova elektron-šupljina u procesima fotokatalize, delujući kao centri rekombinacije i uzrokujući promene u brzinama hemijskih procesa koje zavise od prenosa naelektrisanja.³² Teorijska ispitivanja i eksperimentalni rezultati ukazuju na to da višak elektrona koji je lokalizovan na energetskim stanjima kiseoničnih šupljina utiče na površinsku adsorpciju veoma bitnih adsorbata kao što su O_2 i H_2O na TiO_2 .^{33,34}

Kao što je već napomenuto, formiranje kiseonične šupljine u TiO_2 rezultuje formiranjem jednog ili dva elektrona lokalizovana na energetskim stanjima kiseonične šupljine. Ovi lokalizovani elektroni direktno utiču na elektronsku strukturu TiO_2 na taj način što uzrokuju formiranje donorskog energetskog nivoa na 0,75-1,18 eV ispod provodne zone TiO_2 .³⁰ Takođe, uklanjanje atoma O i formiranje šupljine može dovesti do redistribucije viška elektrona između susednih atoma Ti koji se nalaze u neposrednom okruženju kiseonične šupljine i formiranja donorskih stanja ispod

provodne zone TiO_2 koji potiču od Ti $3d$ orbitala.³⁵ Energije ovih donorskih stanja rastu sa porastom koncentracije kiseoničnih šupljina što može dovesti do njihovog preklapanja sa provodnom zonom TiO_2 .³⁶ Ovo uzrokuje pomeranje Fermijevog nivoa TiO_2 ka većim energijama.

Formiranje kiseoničnih šupljina u strukturi TiO_2 dovodi ne samo do promena u elektronskoj strukturi, već i do promena u geometriji strukture.³⁷ Prisustvo kiseonične šupljine dovodi do reorganizacije atoma.³⁸ Uklanjanjem atoma O iz kristalne rešetke TiO_2 , tri najbliža atoma Ti težiće da se relaksiraju pomerajući se od šupljine radi jačanja veze sa ostatkom kristalne rešetke.³⁹ Ova relaksacija u strukturi dovodi do smanjenog preklapanja između tri slobodne veze Ti i uzrokuje smanjenje dužine veza Ti–O.⁴⁰

Zahvaljujući širokom energetsom procepu, TiO_2 može apsorbovati samo UV svetlost. Međutim, njegove optičke osobine mogu se modifikovati stvaranjem defekata u njegovoj strukturi. Stvaranjem kiseoničnih šupljina u TiO_2 njegov prag apsorpcije može se pomeriti u vidljivu oblast, zahvaljujući formiranju lokalizovanih stanja defekata ispod provodne zone TiO_2 . Na taj način se elektroni valentne zone pobuđuju na energetska stanja defekata koja potiču od kiseoničnih šupljina apsorpcijom svetlosti iz vidljivog dela spektra. Zbog toga se kiseonične šupljine sa jednim ili više elektrona nazivaju F centri, a izraz potiče od nemačke reči *farbe*, što znači boja.³⁰ Takođe, elektroni na mestu kiseonične šupljine mogu interagovati sa susednim Ti^{4+} formirajući Ti^{3+} centre.⁴¹ Ovi defekti formiraju donorske nivoe ispod provodne zone TiO_2 koji takođe doprinose apsorpciji u vidljivoj oblasti.

1.3. SINTEZA TiO_2

Do danas je razvijen i optimizovan veliki broj različitih metoda za sintezu nanostrukturnog TiO_2 , kao što su: hidrotermalna metoda, sol-gel metoda, solvotermalna metoda, metoda mikroemulzija, elektrodepozicija, metoda micela i inverznih micela i mnoge druge.¹ Prednosti svake metode za sintezu se ogledaju u mogućnosti kontrole oblika, veličine i morfologije nanočestica kao i stepena njihove kristaliničnosti.

1.3.1. Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida hidrotermalnom metodom

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

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



Slika 1.3.1. Autoklav za sintezu materijala u maloj zapremini

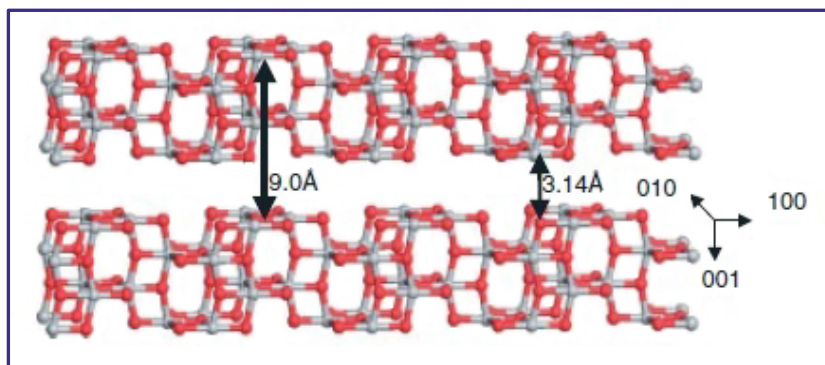
Tubularne forme Ti(IV) oksida mogu biti uspešno sintetisane hidrotermalnom metodom uz upotrebu komercijalnog praha TiO_2 u visoko alkalnoj sredini.⁴⁴ Takođe,

eksperimentalno je utvrđeno da tubularne forme Ti(IV) oksida mogu biti sintetisane u istim uslovima i upotrebom drugačijih prekursora kao što su npr. koloidni rastvori približno sfernih čestica TiO₂ i vodeni rastvori titan tetraizopropoksida.⁴⁵

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

Kasuga i saradnici su prvi primenili hidrotermalni tretman komercijalnog praha TiO₂ dispergovanog u rastvoru 10 M NaOH za sintezu nanotuba TiO₂.⁴⁴ Ova grupa autora tvrdi da ovako sintetisane nanotube Ti(IV) oksida poseduju anatas kristalnu formu. Međutim, postoje oprečna mišljenja kada je kristalna struktura nanotuba Ti(IV) oksida u pitanju. Deng i saradnici sintetisali su nanotube Ti(IV) oksida za koje su smatrali da imaju kristalnu formu brukit, dok su Armstrong i saradnici sintetisali nanotube TiO₂(B) forme.^{48,49} Na osnovu rezultata dobijenih metodom difrakcije X-zraka i metodom elektronske difrakcije, Chen i saradnici, kao i Wu i saradnici su predložili za kristalnu strukturu nanotuba slojevitu titanatnu (H₂Ti₃O₇) monokliničnu formu.^{50,51} Ove tvrdnje su bazirane na izračunatim *d* rastojanjima od 0,78 i 0,31 nm koja su u dosta dobrom slaganju sa vrednostima međuravanskih rastojanja (200) i (003) kristalnih ravni H₂Ti₃O₇. Nakahira i saradnici su na osnovu svojih rezultata predložili titanatnu H₂Ti₄O₉xH₂O strukturu nanotuba Ti(IV) oksida.⁵² Šaponjić i saradnici su ispitivali kristalnu strukturu hidrotermalno sintetisanih nanotuba kombinovanom visoko rezolucionom (0,1 Å) sinhrotronskom tehnikom nisko i široko ugaone difrakcije X-zraka (SAXS/WAXS) kao i sinhrotronskom tehnikom apsorpcione spektroskopije X-zraka (XANES) i okarakterisali ih tzv. kvazianatas kristalnom formom obzirom da

položaji difrakcionih pikova ukazuju na anatas kristalnu strukturu sa modificovanim parametrima ćelije.⁴⁵



Slika 1.3.2. Šematski prikaz slojevite strukture uvijenih nanotuba TiO_2 ⁴⁵

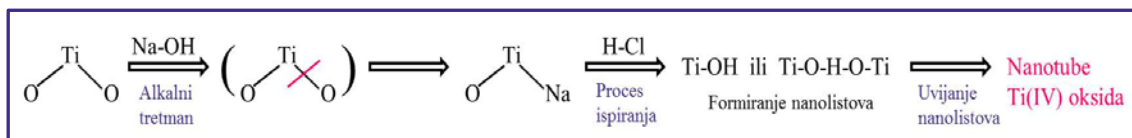
Nanotube Ti(IV) oksida sastoje se iz više slojeva, kao što je utvrđeno visoko rezolucionom transmissionom elektronskom mikroskopijom (HRTEM), pri čemu je debljina svakog sloja reda jedne i po elementarne ćelije ($\sim 5,9 \text{ \AA}$) koja odgovara anatas kristalnoj formi TiO_2 , a rastojanje između slojeva $3,14 \text{ \AA}$, slika 1.3.2.⁴⁵

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

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

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

strukture TiO_2 . Mehanizam nastajanja nanotuba TiO_2 šematski je prikazan na slici 1.3.3.⁵⁴



Slika 1.3.3. Šematski prikaz mehanizma nastajanja nanotuba Ti(IV) oksida

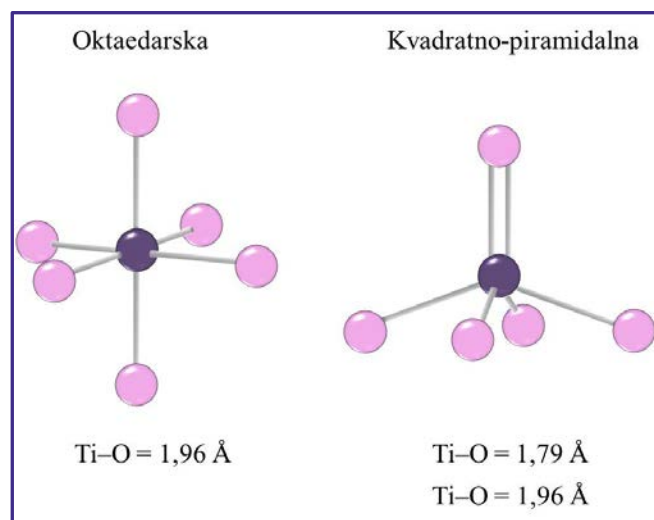
Mehanizam raslojavanja-uvijanja

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

Mehanizam formiranja nanotuba TiO_2 tokom hidrotermalnog procesa uključuje četiri faze: 1) rastvaranje prekursora TiO_2 i raskidanje veza Ti-O-Ti ; 2) formiranje i rast slojevitih nanolistova; 3) odvajanje slojeva nanolistova i 4) rast nanolistova i porast tendencije njihovog uvijanja i formiranja tubularne strukture.^{45,50,59,60}

Kada govorimo o mehanizmu formiranja nanotuba Ti(IV) oksida putem raslojavanja-uvijanja, glavno pitanje je šta zapravo obezbeđuje pokretačku silu odgovornu za uvijanje nanolistova. Naime, primenom spektroskopskih tehnika apsorpcije X-zraka na sinhrotronskim postrojenjima kao što su XANES i EXAFS, utvrđeno je prisustvo nekoordinisanih defektnih mesta (5-koordinisani Ti i nekoordinisani O) kojima se završavaju slojevi TiO_2 . Ova mesta će težiti potpunoj koordinaciji na taj način što će se sparivati Ti i O iz susjednih slojeva čime će međusobno dopunjavati koordinaciju. Ovo, kao i težnja ka optimalnoj geometriji predstavlja pokretačku silu koja će izazvati uvijanje slojeva TiO_2 u tube. Generalno govoreći površinska karakteristika svih čestica TiO_2 dijametra manjeg od 20 nm je odsustvo oktaedarske koordinacije Ti atoma i prisustvo kvadratno-piramidalne koordinacije što se manifestuje postojanjem jedne dvostruke veze i skraćanjem

rastojanja između Ti i O (slika 1.3.4.). Ovakva nepotpuna koordinacija Ti na površini TiO_2 nanočestica predstavlja veoma reaktivno mesto posebno za tzv. enediolne ligande (dopamin, katehol, itd.) koji formirajući kompleksnu strukturu sa česticom utičući na njene apsorpcione karakteristike.⁴⁵



Slika 1.3.4. Tipovi koordinacije Ti atoma na površini TiO_2 nanočestica $d < 20$ nm

Približno 40% površinskih atoma Ti u uvijenim nanotubama Ti(IV) oksida predstavljaju visokoreaktivna nekoordinisana Ti mesta raspoređena većinom na unutrašnjim slojevima, a delom i na spoljašnjoj površini tuba. Sa druge strane kod sfernih TiO_2 nanočestica prečnika 2 nm procenat ovih nepotpuno koordinisanih Ti atoma na površini dostiže i 60%.

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

Postoji pretpostavka da mehanički stres koji nastaje tokom procesa rastvaranja TiO_2 prekursora i kristalizacije nanolistova tokom hidrotermalnog procesa, može obezbediti pokretačku silu za uvijanje nanolistova. Bavykin i saradnici su potvrdili postojanje razlika u širinama različitih slojeva nanolistova koje nastaju tokom procesa

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

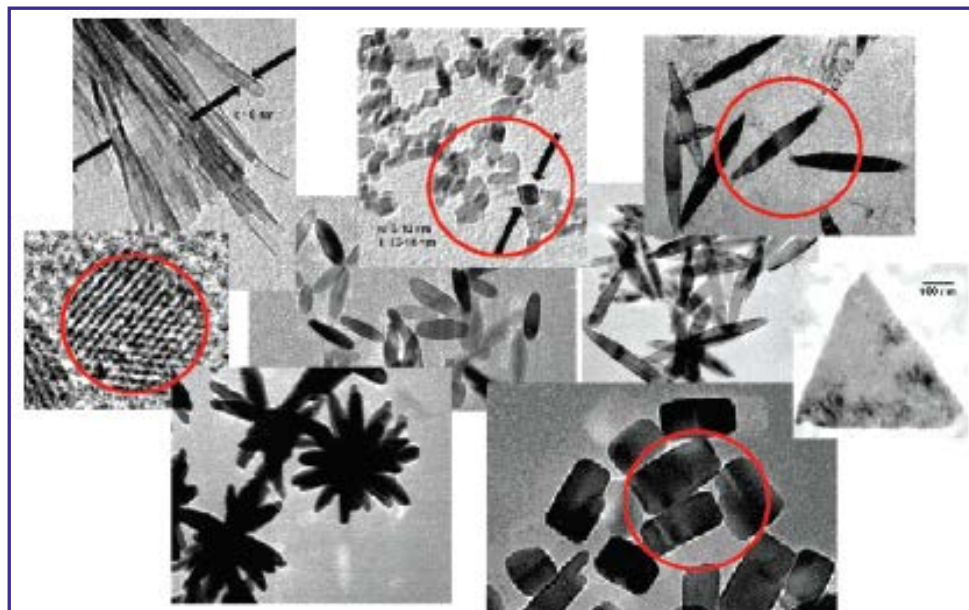
Mehanizam formiranja klice i orijentisanog rasta kristalita

Kukovecz i saradnici predložili su malo drugačiji mehanizam formiranja nanotuba tokom hidrotermalnog procesa, koji uključuje rekristalizaciju anatas kristalita u trititanatne listove, njihovo uvijanje u nanopetlje i konačno formiranje nanotuba putem orijentisanog rasta kristala uz pomoć TiO_6 izgrađivačkih jedinica.⁶² Teorija uvijanja nije mogla objasniti neka eksperimentalna zapažanja ovih autora: 1) umesto ljušćenja nanočestica sloj po sloj, u procesu transformacije dolazi do stepenastog zasecanja površine čestica; 2) nakon prvih 60 min reakcije pojavljuju se mali zakrivljeni objekti (nanopetlje dimenzije oko 10 nm) na površini anatas nanokristalita koji nestaju kada su nanotube formirane; 3) hidrotermalni tretman nanokristala $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ u istim uslovima dovodi do formiranja traka širine 20 nm i 4) velika distribuciju dužina nanotuba sintetisanih hidrotermalnim procesom.

1.3.2. Sinteza nanočestica TiO_2 hidrotermalnom metodom

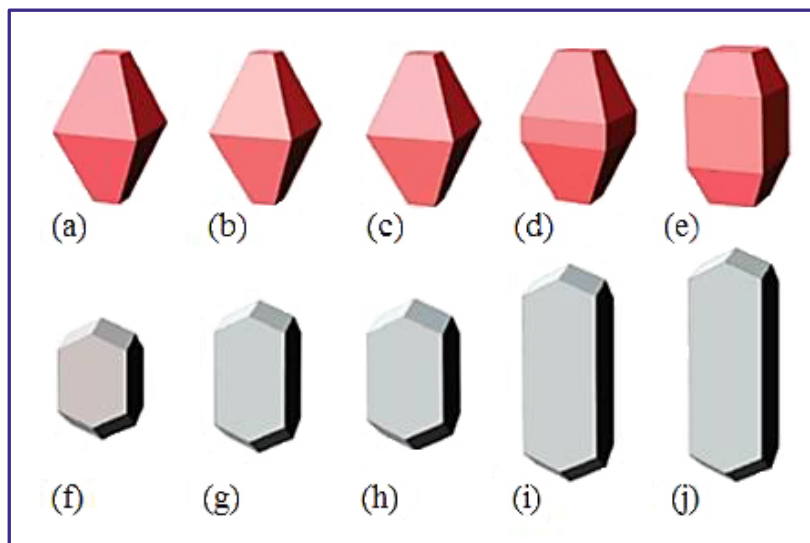
Pokazano je da nanotube Ti(IV) oksida predstavljaju idealan polazni materijal za transformaciju i dobijanje nanočestica TiO_2 različite morfologije hidrotermalnom metodom jer imaju adekvatan odnos površinskih i unutrašnjih nekoordinisanih Ti mesta.^{45,63} Primena hidrotermalnog tretmana na disperziju nanotuba Ti(IV) oksida omogućava sintezu nanočestica različitih veličina, oblika i struktura jednostavnom promenom koncentracije nanotuba u polaznoj disperziji, promenom pH vrednosti sredine, kao i vremena trajanja tretmana i temperature na kojoj se odvija, slika 1.3.5.⁶³

Proces transformacije nanotuba Ti(IV) oksida odvija se putem reorganizacije TiO_6 izgrađivačkih jedinica, te stoga stanje površine odnosno elektrostatičko naelektrisanje površine i koordinacija TiO_6 oktaedara, koji zavise od pH sredine, imaju velikog uticaja na formiranje kristalne strukture i morfologiju nanočestica.⁶⁴



Slika 1.3.5. TEM slike anatasa TiO_2 nanočestica različite morfologije⁶³

Eksperimentalna istraživanja su pokazala da postoje poteškoće u sintezi nanočestica kristalne forme anatasa štapićastih (izduženih) oblika u direktnom hidrotermalnom procesu bez upotrebe površinski aktivnih supstanci (surfaktanata), za razliku od sinteze štapićastih nanočestica kristalne forme rutila koja ima veći afinitet ka formiranju ovih oblika.⁶⁵ Naime, poznato je da se kristali TiO_2 forme anatasa u prirodi javljaju u obliku tetragonalne bipiramide ili zarubljene bipiramide, sastavljene od osam ekvivalentnih (101) kristalnih ravni i dve ekvivalentne (001) kristalne ravni.⁶⁶ U uslovima ravnoteže, površina koja poseduje najveću slobodnu energiju ispoljava najveću brzinu rasta. Stoga se u procesu kristalizacije prvo “eliminise” visokoenergetska oblast, pa je rast kristala u pravcu normalnom na ovu površinu ograničen. (001) kristalna ravan anatasa ima veću površinsku energiju od (101) kristalne ravni, što u većini slučajeva dovodi do formiranja nanočestica u obliku bipiramide sa osom duž (001) pravca. Ove specifičnosti (razlike) u slobodnim energijama različitih kristalnih ravni onemogućavaju rast i formiranje izduženih, štapićastih oblika anatasa nanočestica duž (001) pravca bez pomoći surfaktanata.^{65,66} Bernard i saradnici su u svojim teorijskim ispitivanjima primenom termodinamičkog modela baziranog na površinskim energijama predložili morfologije nanočestica TiO_2 kristalnih formi anatasa i rutila u zavisnosti od pH sredine, slika 1.3.6.⁶⁶



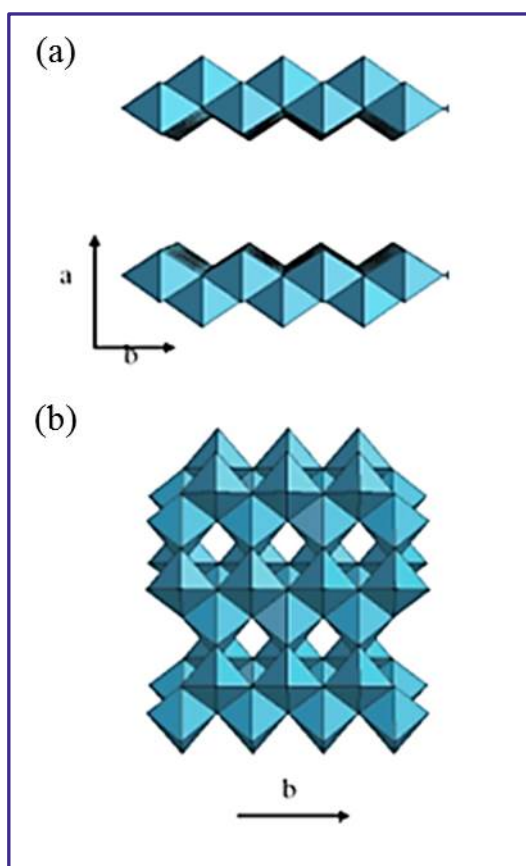
*Slika 1.3.6. Predložene morfologije za anatas (gore) i rutil (dole) TiO_2 nanočestice u zavisnosti od pH sredine: kisela sredina (a) i (f), slabo kisela sredina (b) i (g), neutralna sredina (c) i (h), slabo bazna sredina (d) i (i) i bazna sredina (e) i (j)*⁶⁶

Nian i saradnici sintetisali su izdužene, štapićaste nanočestice TiO_2 anatas kristalne forme sa dužom i kraćom osom duž (001) i (100) pravca i predložili mehanizam njihovog nastanka.⁶⁵ Ovi autori su takođe ispitivali uticaj pH sredine na morfologiju nanočestica i utvrdili da su dimenzije nanočestica duž oba pravca najmanje pri veoma kiselim uslovima i da rastu sa porastom pH, da bi dostigli svoju maksimalnu vrednost pri neutralnim uslovima, a zatim naglo opadaju sa daljim povećanjem pH. U opsegu $\text{pH} < 7$ rast nanočestica sa porastom pH je anizotropan, tj. preferentan rast nanočestica je duž (001) pravca.

Nian i saradnici su predložili da je mehanizam transformacije nanotuba Ti(IV) oksida u nanočestice različite morfologije i strukture analogan TiO_2 -sol peptizaciji koja uključuje i rastvaranje i rekristalizaciju TiO_2 .^{65,67} Proces peptizacije ubrzava se u kiseloj sredini i primenom visokih temperatura. Kako su ovi autori vršili sintezu na 175°C za očekivati je bilo da će doći do brze nukleacije i kristalizacije TiO_2 nakon razaranja nanotuba. U ovim uslovima rast kristalita kontrolisan je kinetikom pre nego termodinamikom, što dovodi do formiranja metastabilne anatas kristalne forme nanočestica.⁶⁸ Kako je izoelektrična tačka čestica kristalne forme anatas u opsegu pH vrednosti od 4,7 do 6,7, u uslovima eksperimenta na pH vrednostima daleko od izoelektrične tačke elektrostatičko odbijanje nukleusa ograničava rast nanočestica, dok na pH blizu izoelektrične tačke privlačne Van der Valsove sile dovode do agregacije

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

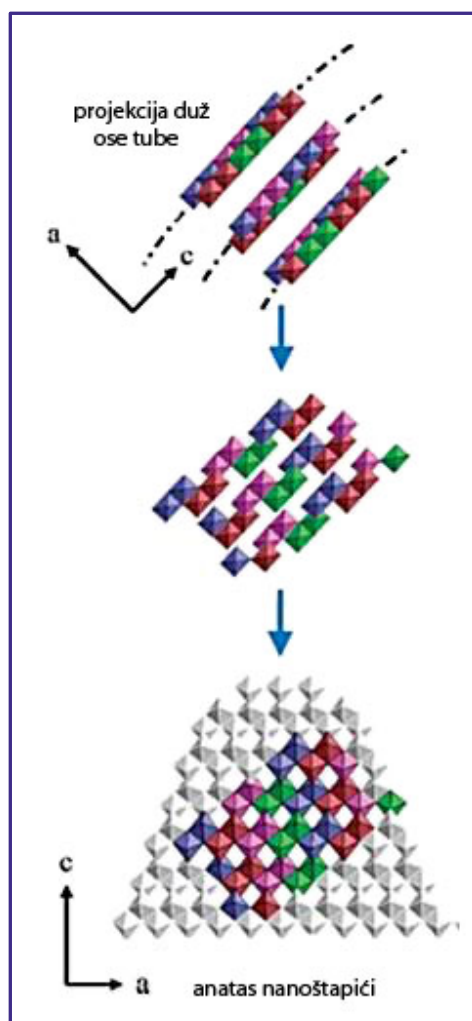
Tokom hidrotermalnog tretmana nanotuba dolazi do razaranja strukture i njihovog rastvaranja, što je praćeno reorganizacijom dobijenih fragmenata i formiranja anatas nanočestica. Cik-cak konfiguracija TiO_6 oktaedara koji dele ivice i koji čine zidove titanatnih nanotuba, slika 1.3.7. (a) sa projekcijom duž (001) pravca, slična je pojedinačnim frakcijama anatas strukture projektovane duž (101) pravca, slika 1.3.7. (b).⁶⁵



Slika 1.3.7. Strukturni modeli $\text{H}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ projektovanog duž (001) pravca (a) i anatas TiO_2 projektovanog duž (101) pravca (b) ⁶⁵

Pretpostavka je da tokom hidrotermalnog procesa dolazi do lokalnog skupljanja nanotuba i smanjivanja rastojanja između slojeva tuba i transformacije u anatas TiO_2

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

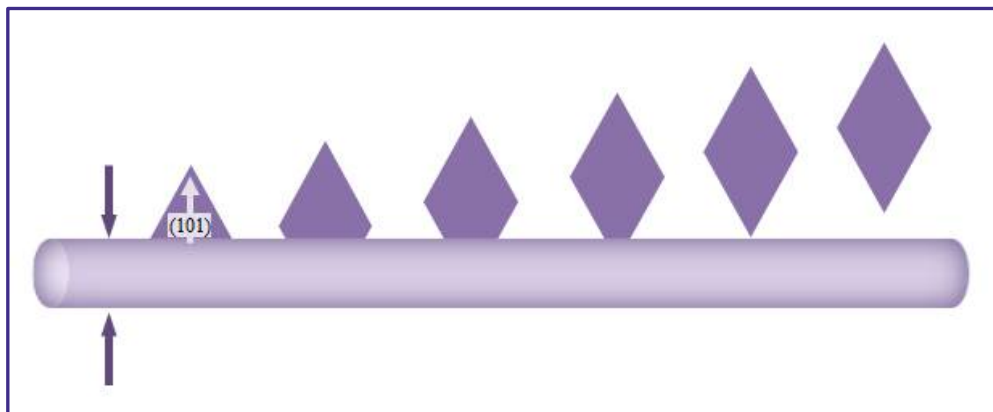


Slika 1.3.8. Šema predloženog mehanizma transformacije nanotuba u anatase TiO_2 nanočestice⁶⁵

Pored lokalnog skupljanja tuba ključan korak u nastajanju nanočestica TiO_2 je i reorganizacija TiO_6 oktaedara u svakom sloju tuba. Ovi procesi dešavaju se istovremeno na različitim delovima nanotuba, što dovodi do njihovog prekidanja (pucanja) i stvaranja anatase kristalita koji dalje rastu na račun preostalih fragmenata nanotuba koji se rastvaraju tokom hidrotermalnog procesa.⁶⁵

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

anatas TiO_2 nanočestica na zidovima nanotuba. Ovi procesi se odvijaju simultano na više mesta i rezultuju potpunom transformacijom nanotuba u anatas nanočestice, slika 1.3.9.



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

1.4. DOPIRANJE TiO_2

Veliki broj elemenata iz periodnog sistema je uspešno ugrađen u različite forme TiO_2 nanočestica u cilju povećanja njihove fotoreaktivnosti. Prilikom dopiranja može se supstituisati bilo metalna (titan) ili nemetalna komponenta (kiseonik). Međutim, pokazalo se da je znatno jednostavnija supstitucija katjona Ti^{4+} u TiO_2 sa drugim prelaznim metalom, nego zamena anjona O^{2-} sa drugim anjonima usled razlika u jonskim radijusima i naelektrisanju. Takođe je neophodno prilikom dopiranja očuvati kristalnu strukturu domaćina, a u isto vreme proizvesti željene promene u elektronskoj strukturi.¹

Dopiranje nemetalima

Teorijska i eksperimentalna istraživanja su pokazala da se pomeranje praga apsorpcije TiO_2 u vidljivi deo spektra, odnosno sužavanje njegovog energetskog procepa, može postići dopiranjem jonima nemetala.

Asahi i saradnici su uradili proračun elektronske strukture energetskih zona TiO_2 supstituciono dopiranog jonima nemetala (C, N, F, P ili S).⁷⁰ Prema ovoj studiji dopiranje TiO_2 sa C dovodi do formiranja novih dubokih energetskih nivoa

pozicioniranih ispod provodne zone TiO_2 . Međutim, supstituciono dopiranje TiO_2 sa N najviše utiče na smanjenje energetske procepa TiO_2 , jer se p stanja N mešaju sa $2p$ stanjima O. Di Valentin i saradnici su takođe potvrdili da dopiranje kristalne forme anatas, ali i rutil sa N dovodi do formiranja lokalizovanih $2p$ stanja N odmah iznad $2p$ stanja O na vrhu valentne zone TiO_2 .^{71,72} U kristalnoj formi anatas ovi dopantski nivoi uzrokuju tzv. crveni pomerač praga apsorpcije TiO_2 , tj. ka vidljivoj oblasti spektra, dok kod rutila dolazi do plavog pomeraja, izazvanog kontrakcijom valentne zone.⁷¹ Eksperimentalni rezultati su potvrdili proračune koji su ukazali da dopiranje TiO_2 sa N za posledicu ima formiranje lokalizovanih energetskih nivoa unutar energetske procepa TiO_2 odmah iznad $2p$ stanja O na vrhu valentne zone.⁷³ Dopiranje TiO_2 sa S dovodi do sličnih efekata kao i dopiranje sa N, odnosno $3p$ stanja S mešaju se sa energetskim stanjima valentne zone TiO_2 što doprinosi povećanju širine valentne zone i posledično tome smanjenju veličine energetske procepa.^{70,74,75} Kada se u kristalnoj rešetki TiO_2 , O zameni sa F, $2p$ stanja F se lokalizuju ispod $2p$ stanja O u valentnoj zoni TiO_2 bez mešanja sa stanjima u valentnoj ili provodnoj zoni, te stoga ne doprinose optičkim karakteristikama TiO_2 .⁷⁶ Međutim, dopiranje TiO_2 sa F uzrokuje promene u elektronskoj strukturi pri dnu provodne zone TiO_2 , odnosno odmah ispod ivice provodne zone TiO_2 formiraju se dodatna energetska stanja koja potiču od zauzetog nivoa sastavljenog od t_{2g} stanja $3d$ orbitala Ti. Zapravo, smatra se da dopiranje TiO_2 sa F proizvodi sličan efekat kao i prisustvo kiseoničnih šupljina, odnosno da dovodi do efektivnog smanjenja veličine energetske procepa TiO_2 i poboljšanja njegove fotoreaktivnosti u vidljivoj oblasti.⁷⁶

Prah TiO_2 dopiranog nemetalima uobičajeno ima promenjenu boju, i ta promena ide od bele (za nedopiran i dopiran u vrlo niskoj koncentraciji) do žute ili čak i svetlo sive boje i karakteriše ga pomerač praga apsorpcije ka većim talasnim dužinama tj. vidljivoj oblasti spektra. Dopiranje nanokristala TiO_2 jonima N može dovesti do pomeranja praga apsorpcije i do $\lambda=600$ nm.⁷⁷ Istovremeno dopiranje (kodopiranje) TiO_2 jonima N i F, tehnikom sprej pirolize, dovodi do pomeranja praga apsorpcije svetlosti ovih uzoraka do $\lambda=550$ nm. Uzorci TiO_2 dopiranog S ispoljavali su intenzivnu apsorpciju u oblasti od $\lambda=400-600$ nm.^{78,79} Takođe je pokazano i da dopiranje sa Cl i Br jonima znatno poboljšava optičku aktivnost TiO_2 u vidljivoj oblasti.⁸⁰ Joni različitih nemetala su se pokazali kao vrlo pogodan dopantski materijal. Dopiranje TiO_2 jonima

nemetala za posledicu, ima znatno poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti nanočestica i nanostrukturnih filmova TiO_2 , posebno aktivacijom u vidljivoj oblasti spektra. Asahi i koautori su pokazali da TiO_2 dopiran jonima azota ima mnogo veću efikasnost u fotorazgradnji metilensko plavog pod dejstvom vidljive svetlosti, što je bilo za očekivati, u odnosu na nedopirani TiO_2 , dok pod dejstvom UV zračenja pokazuje smanjenu fotoreaktivnost.⁸¹ Takođe ustanovljeno je i da TiO_2 dopiran sumporom pokazuje veću fotokatalitičku aktivnost u vidljivoj oblasti, a manju u UV oblasti.^{79,82,83} Yu i koautori su pokazali da TiO_2 dopiran jonima F ima veću fotoreaktivnost u procesu oksidacije acetona do CO_2 , u odnosu na komercijalni prah TiO_2 , Degussa P25.⁸⁴

Dopiranje metalima

U poslednjih nekoliko decenija intenzivno se radilo i na sintezi materijala baziranih na TiO_2 dopiranom jonima različitih metala u svrhu poboljšanja njegovih fotokatalitičkih preformansi u procesu razgradnje različitih organskih zagađivača pod dejstvom vidljive svetlosti. Umabayashi i saradnici su uradili proračun elektronske strukture TiO_2 dopiranog jonima V, Cr, Mn, Fe, Co i Ni.⁸⁵ Prema njihovim istraživanjima dopiranje TiO_2 sa V, Cr, Mn, Fe ili Co dovodi do formiranja popunjenog, lokalizovanog energetskeg nivoa unutar energetskeg procepa ili na vrhu valentne zone TiO_2 , koji potiče od t_{2g} stanja jona dopanta. Sa porastom rednog broja dopanta ovaj lokalizovani energetski nivo pomera se ka manjim energijama. U slučaju dopiranja TiO_2 sa Co energija ovog dopantskeg nivoa je dovoljno niska te se on nalazi na vrhu valentne zone, dok se u slučaju dopiranja sa drugim metalima ovaj energetski nivo nalazi dalje unutar energetskeg procepa TiO_2 . Dopiranje TiO_2 sa Ni dovodi do delokalizacije elektrona Ni koji u ovom slučaju značajno doprinose formiranju valentne zone zajedno sa p elektronima O i $3d$ elektronima Ti. Crveni pomeraj praga apsorpcije TiO_2 , Umabayashi i saradnici su pripisali prelazu usled prenosa neelektrisanja između d elektrona dopanta i provodne (ili valentne) zone TiO_2 .⁸⁵ Li i saradnici pokazali su da dopiranje TiO_2 sa 1,5 at.% Nd uzrokuje smanjenje veličine energetskeg procepa TiO_2 za čak 0,55 eV, što su pripisali supstitucionoj ugradnji Nd jona u kristalnu rešetku TiO_2 i formiranja elektronskih stanja unutar njegovog energetskeg procepa.⁸⁶ Eksperimentalno je potvrđeno da TiO_2 dopiran jonima V, Cr, Mn, Fe i Ni, sintetisan metodom jonske implantacije, ima značajno pomeren prag apsorpcije ka vidljivoj oblasti, pri čemu je

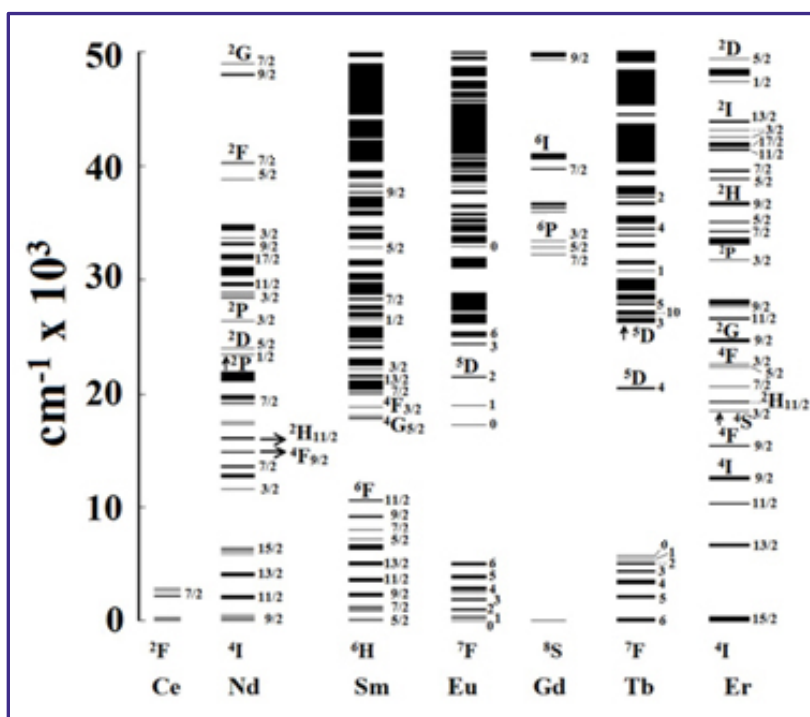
najveći pomerač ispoljio TiO_2 dopiran V, zatim redom $\text{Cr} > \text{Mn} > \text{Fe} > \text{Ni}$.⁸⁷⁻⁹² Anpo i saradnici su potvrdili da TiO_2 dopiran jonima Cr apsorbuje u vidljivoj oblasti i da pomeranje granice apsorpcije zavisi od koncentracije dopanta.⁹¹

Choi i saradnici su ustanovili da, poredeći sa nedopiranim TiO_2 , TiO_2 dopiran jonima Fe, Mo, Ru, Os, Re, V ili Rh pokazuje povećanu efikasnost pri fotodegradaciji CHCl_3 , nakon osvetljavanja vidljivom svetlošću, dok dopiranje TiO_2 jonima Co i Al znatno smanjuje njegovu fotoreaktivnost.⁹³ Ovi autori su utvrdili da je fotokatalitička aktivnost TiO_2 povezana sa elektronskom konfiguracijom jona dopanta i da su dopanti sa popunjenom elektronskom ljuskom imali malo ili čak nimalo efekta na aktivnost TiO_2 .^{93,94} Prisustvo metalnog jona u TiO_2 matrici značajno utiče na stepen rekombinacije nosilaca naelektrisanja i brzinu prenosa elektrona. Martin i saradnici su pokazali da nanočestice TiO_2 dopirane jonima V pokazuju smanjenu fotoreaktivnost u procesu oksidacije 4-hlorofenola u odnosu na čist TiO_2 .⁹⁵ Bessekhoud i saradnici su pokazali da TiO_2 nanočestice dopirane sa alkalnim jonima (Li, Na, K) predstavljaju obećavajuće materijale za degradaciju organskih zagađivača.⁹⁶ Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Fe ispoljavaju veću fotokatalitičku aktivnost u procesu tretmana otpadnih voda zaostalih prilikom prerade papira, poredeći sa nedopiranim TiO_2 .⁹⁷ Takođe, ovaj sistem se pokazao kao efikasan i u fotoelektrokatalitičkoj dezinfekciji tj. pokazao je baktericidno dejstvo prema *E. Coli*.⁹⁸ Naime, ne pokazuju svi materijali bazirani na TiO_2 dopiranom metalnim jonima povećanu fotoreaktivnost iz čega se može zaključiti da ona predstavlja vrlo složenu funkciju koncentracije samog dopanta, njegove d elektronske konfiguracije, načina na koji on utiče na procese rekombinacije, kao i rasporeda energetskih nivoa u okviru TiO_2 rešetke i dr.¹

1.4.1. Dopiranje TiO_2 jonima retkih zemalja

Dopiranje nanočestičnog TiO_2 jonima retkih zemalja se pokazalo kao efikasan način za pojačanje emisije ovih jona. Kristalna rešetka TiO_2 je kandidat za dopiranje zbog povoljnih optičkih i termalnih osobina, širokog energetskog procepa i male apsorpcije u vidljivoj oblasti. Direktno pobuđivanje zabranjenih intra- f elektronskih prelaza jona retkih zemalja je neefikasno. Zato je očekivano da se ugradnjom ovih jona u kristalnu rešetku poluprovodnika njihova luminescencija može efikasno senzibilizovati, odnosno pojačati, preko ekscitonske rekombinacije u strukturi

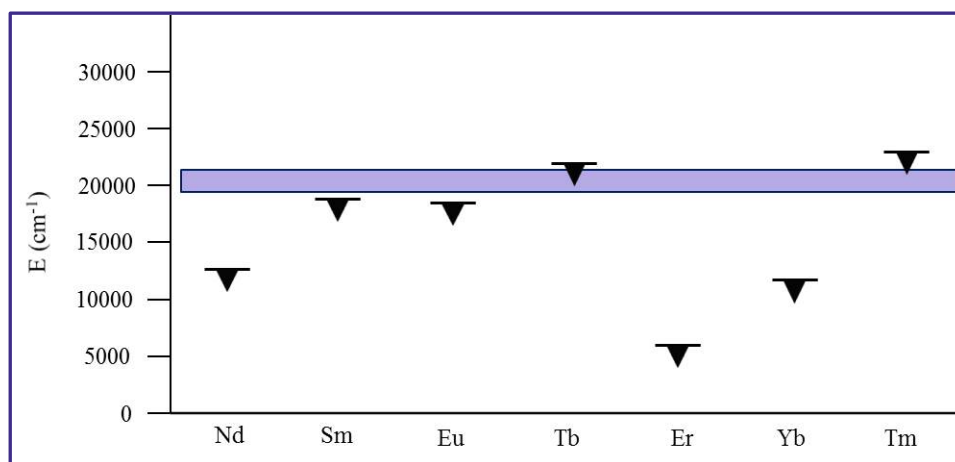
domaćina. Poluprovodni nanostrukturni metalni oksidi dopirani emiterima su privukli veliku pažnju kao potencijalna nova klasa luminescentnih materijala sa mogućnošću široke primene u industriji i tehnologiji.^{99,100} Luminescenciju ovih materijala karakteriše stabilna, oštra emisija na sobnoj temperaturi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



Slika 1.4.1. Dijagrami energetske strukture jona retkih zemalja¹⁰²

U zadnjih nekoliko godina u velikom broju radova predstavljeni su rezultati ispitivanja fotoluminescencije $\text{TiO}_2:\text{Ln}^{3+}$ mezoporoznih filmova, pravih filmova, zatim nanočestica, nanoštapića i drugih oblika, sintetisanih različitim metodama.¹⁰⁷⁻¹¹² Frindell i saradnici su utvrdili da fotoluminescencija mezoporoznih filmova dopiranih različitim jonima retkih zemalja potiče od prenosa energije sa kristalne rešetke domaćina na jone dopanta.¹¹³ Oni su predložili model prenosa energije po kojem nakon pobuđivanja TiO_2 energijom jednakom ili većom od vrednosti njegovog energetskog procepa dolazi do relaksacije pobuđenog stanja na energetska stanja koja potiču od površinskih defekata, što je zatim praćeno prenosom energije na pobuđene nivoe jona

retke zemlje. Položaj energetskih nivoa defekata je od velike važnosti u procesu prenosa energije, jer ukoliko su emitujuća stanja jona dopanta na većim energijama, neće doći do senzibilizovane luminescencije.¹¹³ Određivanje gornje granice energije nivoa defekata sa kojih je moguć efikasan prenos energije, predstavlja složen problem i veoma zavisi od tipa prenosa energije koji se odigrava. Na primer, kod Deksterovog (Dexter) mehanizma prenosa energije neophodan dodatni uslov je da postoji preklapanje talasnih funkcija akceptora i donora, nakon čega je uz uslov da su energetske nivoe defekata na energijama jednakim ili većim od energija emitujućih stanja jona retke zemlje, moguće očekivati luminescenciju uzrokovanu prenosom energije.^{114,115} Na slici 1.4.2. je dat šematski prikaz energetskih nivoa defekata u TiO₂ i pobuđenih stanja jona retkih zemalja.¹¹³

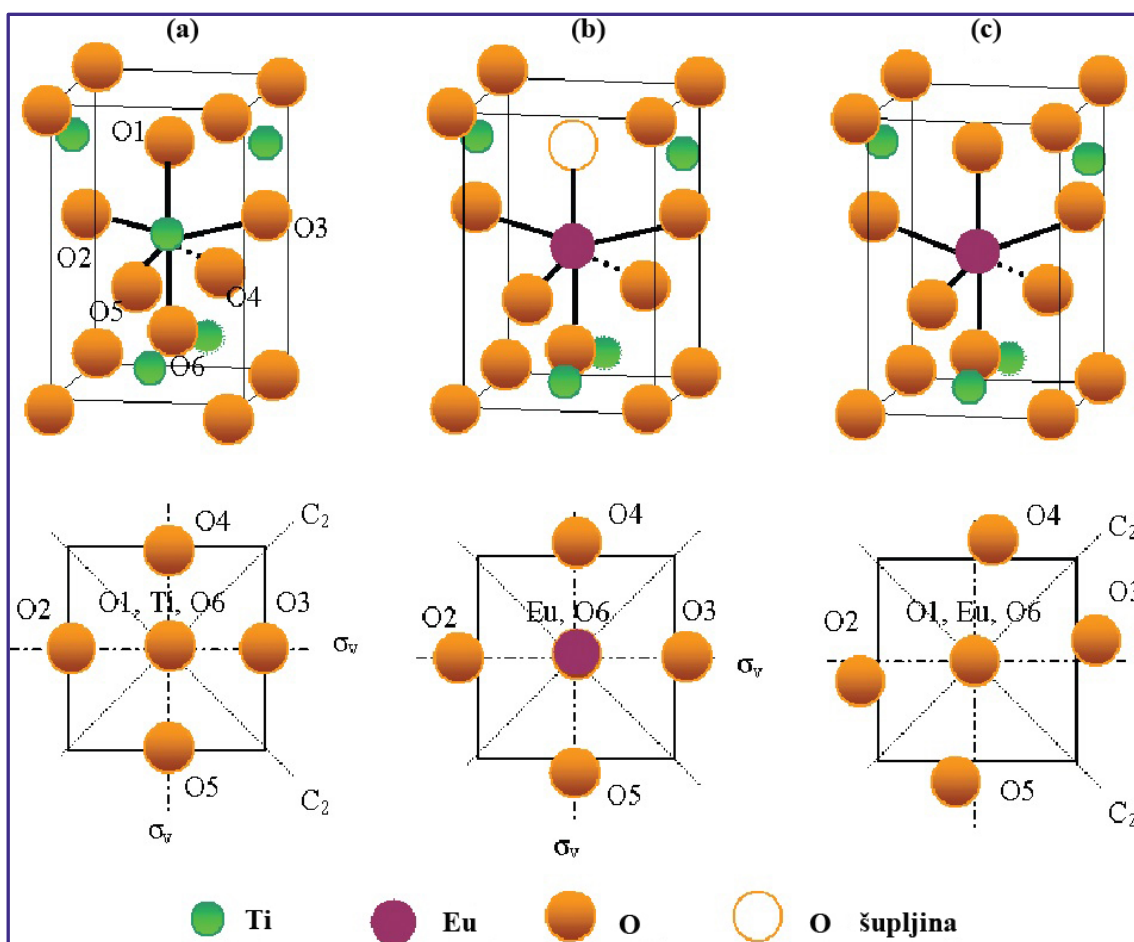


*Slika 1.4.2. Pobuđena stanja jona retkih zemalja označena su sa ▼. Osenčen deo predstavlja predloženi položaj energetskih nivoa defekata u TiO₂*¹¹³

Na osnovu šeme prikazane na slici 1.4.2. može se zaključiti da se senzibilizovana luminescencija može postići za jone Nd³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Er³⁺ i Yb³⁺, dok je kod jona Tb³⁺ i Tm³⁺ prenos energije sa matrice onemogućen jer se njihova emitujuća stanja nalaze na relativno visokim energijama u odnosu na energetske nivoe defekata u TiO₂.¹¹³

Sol-gel metoda predstavlja jednu od najčešće primenjivanih metoda sinteze ovih sistema. Park i saradnici sintetisali su sol-gel metodom nanotube TiO₂ dopirane jonima Sm³⁺ koje su ispoljavale crvenu fotoluminescenciju.¹¹⁶ Hu i saradnici sintetisali su nanokristalne prahove TiO₂ dopirane jonima Sm³⁺ i utvrdili da optimalna koncentracija jona Sm³⁺ za optičku emisiju iznosi 0,75 mol%.¹¹⁷

Veoma detaljna optička ispitivanja nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} izvršili su Luo i saradnici.¹¹⁸ Nihovi uzorci ispoljavali su veoma intenzivnu i oštru emisiju karakterističnu za jone Eu^{3+} . Primenom SSF spektroskopije (*Site-selective fluorescence spectroscopy*) utvrdili su postojanje tri neekvivalentna mesta za ugradnju jona Eu^{3+} u nanokristal TiO_2 i to: na površini nanočestice (mesto I) i dva različita kristalografska mesta unutar kristalne rešetke TiO_2 (mesto II i III). Na slici 1.4.3. prikazan je predložen model deformacije kristalne rešetke TiO_2 i snižavanja simetrije.¹¹⁹



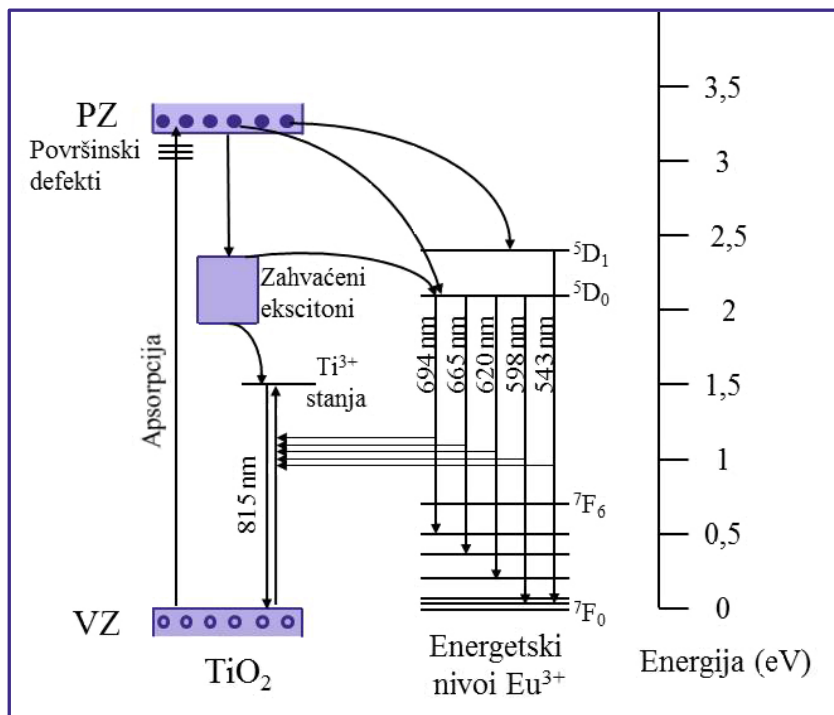
Slika 1.4.3. Šematski prikaz jedinične ćelije kristalne forme anatas TiO_2 , u kojoj jon Ti^{4+} zauzima mesto sa D_{2d} simetrijom (mesto I) (a), jedinične ćelije u kojoj je jon Ti^{4+} zamenjen jonom Eu^{3+} koji zauzima mesto sa C_{2v} simetrijom (mesto II) (b) i jedinične ćelije anatasu u kojoj je jon Ti^{4+} zamenjen jonom Eu^{3+} koji zauzima mesto sa D_2 simetrijom (mesto III) (c). Šest najbližih O obeleženo je sa O1 do O6. Na slici su prikazane i projekcije elementarne ćelije sa šest najbližih O na kojima su obeleženi operatori simetrije (C_2 i σ_v). Širenje kristalne rešetke reprezentovano je na slici pomeranjem O1, O2, O3, O4, O5 i O6 (b) i (c)¹¹⁹

Ovi autori su zatim pokazali da spektroskopske karakteristike tj. dinamika luminescencije jona Eu^{3+} veoma zavisi od simetrije, odnosno koordinacije jona dopanta. Zahvaljujući tome utvrđeno je da joni Eu^{3+} locirani na mestu II (ili III) imaju C_{2v} (ili D_2) simetriju, dok joni Eu^{3+} koji se nalaze na mestu I imaju veoma neuređeno okruženje sa najnižom simetrijom C_1 . Naime, supstituciona ugradnja jona Eu^{3+} u kristalnu rešetku TiO_2 na mesto jona Ti^{4+} čija je simetrija D_{2d} , dovodi do smanjenja lokalne simetrije (na S_4 , C_{2v} i D_2) usled deformacije kristalne rešetke izazvane razlikama u jonskim radijusima između Ti^{4+} i Eu^{3+} .^{119,120}

Kada se jon Eu^{3+} nalazi na mestu II, slika 1.4.3. (b), formira se kiseonična šupljina i dolazi do ravnomernog istezanja elementarne ćelije u različitim pravcima, što dovodi do spuštavanja lokalne simetrije na C_{2v} . Međutim, kada jon Eu^{3+} zauzima mesto III u kristalnoj rešetki TiO_2 ne dolazi do formiranja kiseonične šupljine i elementarna ćelija se izdužuje neravnomerno duž specifičnih pravaca, gube se dve vertikalne ravni simetrije, σ_v i dolazi do snižavanja lokalne simetrije na D_2 , slika 1.4.3. (c).¹¹⁹

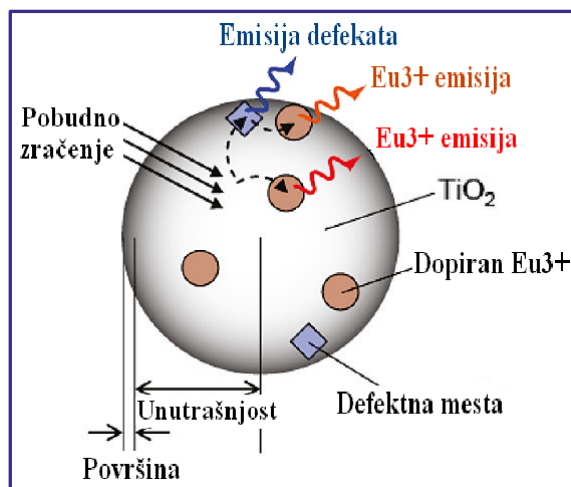
Kiisk i saradnici su merenjem temperaturne, ali i vremenske zavisnosti fotoluminiscencije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} utvrdili da preovlađuje supstituciona ugradnja jona Sm^{3+} u rešetku TiO_2 , pri čemu dolazi do narušavanja lokalne simetrije.¹²¹ Takođe u ovom radu predložen je Ferster-Deksterov (Förster-Dexter) mehanizam kao potencijalno objašnjenje za prenos energije sa TiO_2 na jone Sm^{3+} , odnosno pobuđivanje jona Sm^{3+} .

Jia i saradnici su ispitivali filmove TiO_2 dopirane jonima Eu^{3+} pripremljene sol-gel metodom.⁹⁹ Ovi autori su predložili mehanizam pobuđivanja jona Eu^{3+} putem rezonantnog prenosa energije sa energetske stanja ekscitona zahvaćenih na TiO_6 oktaedrima. Naime, pobuđivanjem TiO_2 , fotostvoreni elektron i šupljina uzrokuju lokalnu deformaciju TiO_6 oktaedra i stvaranje lokalizovanih energetske stanja unutar energetskog procepa TiO_2 . Takođe, ovi autori su uočili i emisiju na $\lambda=815$ nm koju su pripisali prelazima sa energetske stanja koji potiču od Ti^{3+} defekata i utvrdili da ona predstavlja konkurentski proces emisiji jona Eu^{3+} . Na slici 1.4.4. dat je šematski prikaz predloženog mehanizma pobuđivanja jona Eu^{3+} u TiO_2 filmovima.⁹⁹



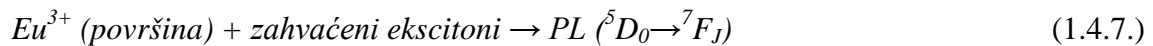
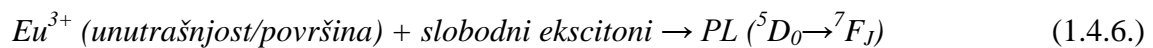
Slika 1.4.4. Mehanizmi pobuđivanja i emisije jona Eu^{3+} u TiO_2 filmovima. Zakrivljene strelice predstavljaju neradijativne prelaze koji uključuju i prenos fonona, pravolinijske strelice predstavljaju apsorpciju ili radijativni prelaz⁹⁹

Tashikawa i saradnici su utvrdili da postojanje više tipova defekata i njima pridruženih energetskih stanja, ima važnu ulogu u procesu prenosa energije između TiO_2 matrice i jona Eu^{3+} , te stoga lokacija dopanta u domaćinu jako utiče na njegovu luminescenciju.¹²² Na slici 1.4.5. prikazana je šema mehanizma senzibilizacije jona Eu^{3+} u TiO_2 koji su predložili ovi autori.¹²²



Slika 1.4.5. Ilustracija energetskog prenosa sa TiO_2 domaćina na jone Eu^{3+} ¹²²

Prvo, pobuđivanjem nanočestica TiO_2 energijom većom od vrednosti energetskog procepa nastaju slobodni ekscitonski parovi (elektroni (e^-_{slob}) i šupljine (h^+_{slob})). Elektroni zahvaćeni (e^-_{trap}) na defektnim mestima, kiseoničnim šupljinama, obrazuju vidljive centre obojenosti (reakcija 1.4.2.). Kako slobodni tako i zahvaćeni elektroni mogu se zatim rekombinovati sa fotostvorenim šupljinama pri čemu nastaje fotoluminescencija u UV i vidljivoj oblasti, redom (reakcije 1.4.3. i 1.4.4.). Suzbijanje slobodnih elektrona od strane O_2 molekula (reakcija 1.4.5.) rezultuje u smanjenju fotoluminescencije koja potiče od zahvaćenih ekscitona (reakcija 1.4.6.). Slobodni ekscitoni bi trebalo da pobuđuju kako u unutrašnjosti locirane jone Eu^{3+} , tako i one locirane na površini čestica, dok bi ekscitoni zahvaćeni na površini trebalo da pobuđuju samo površinski locirane jone Eu^{3+} (reakcije 1.4.6. i 1.4.7.).¹²²



Pobuđivanje jona retkih zemalja ugrađenih u matricu poluprovodničkog TiO_2 , prenosom energije sa poluprovodnika nije uvek moguć. Naime, pokazano je da samo joni retkih zemalja čija je energija pobuđenog stanja manja od 2,5 eV mogu biti efikasno pobuđeni putem prenosa energije sa TiO_2 matrice. Stoga je predložen mehanizam prenosa energije u kojem dolazi do relaksacije pobuđenih elektrona TiO_2 na energetska stanja defekata prouzrokujući tako prenos energije na 6H_J stanja jona Sm^{3+} , što je praćeno efikasnom fotoluminescencijom.¹¹³

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

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

1.4.2. Mehanizmi prenosa energije

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

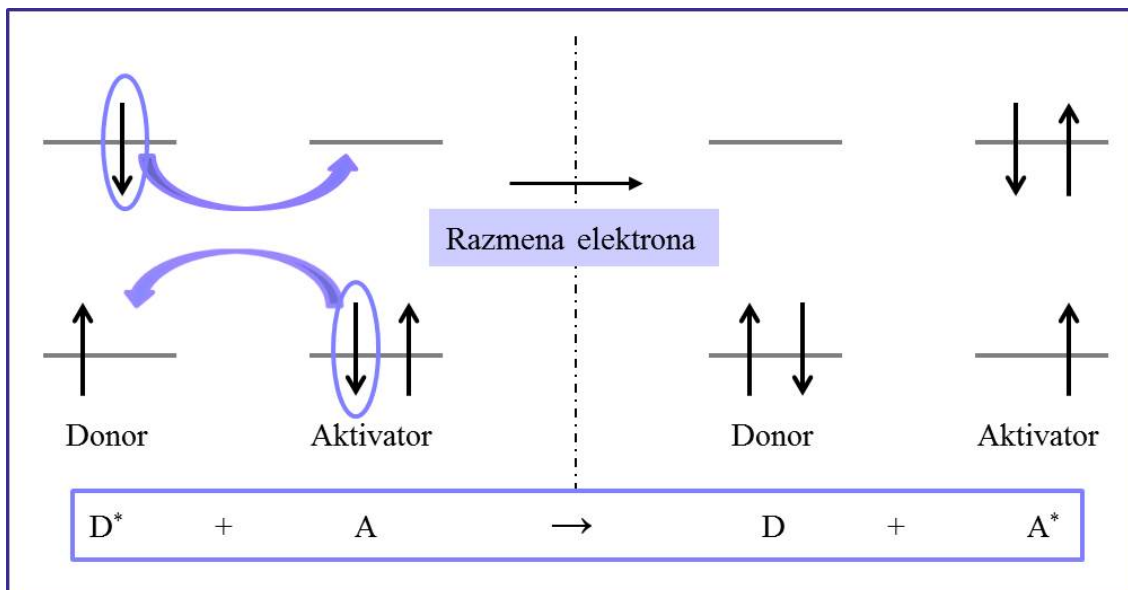
Senzibilizovana emisija predstavlja proces u kome dolazi do emisije vrste koja slabo apsorbuje (akceptor ili aktivator) nakon procesa apsorpcije i prenosa energije od strane vrste koja jako apsorbuje (donor).

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

Deksterov model

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

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



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

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

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

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

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

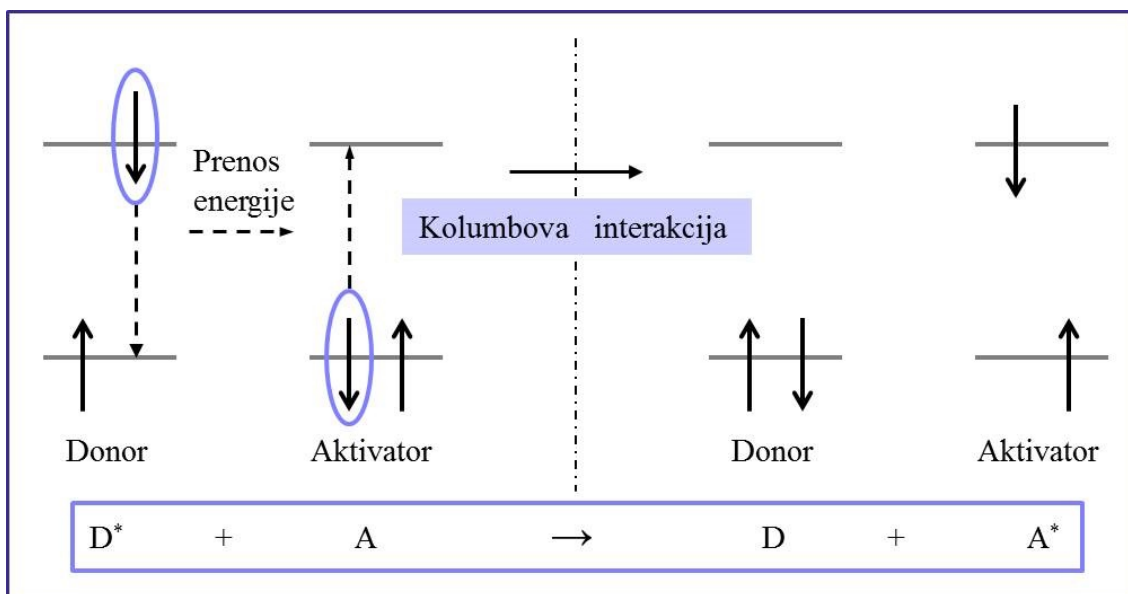
$$k_{Dexter} = \frac{2|H_{AD}|^2}{h} \frac{\pi^3}{\lambda RT} e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (1.4.9.)$$

gde H_{AD} predstavlja matricu elektronskog sprezanja, T je temperatura, ΔG predstavlja razliku u energijama između energetskog procepa senzibilizatora i aktivatora.

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

Fersterov model

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



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

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

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

gde R predstavlja rastojanje između donora, odnosno senzibilizatora i aktivatora.¹²⁵

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

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

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

1.4.3. Dopiranje TiO_2 jonima prelaznih metala

Pored uticaja na njihove elektronske, optičke i katalitičke osobine, dopiranje poluprovodnika na bazi metalnih oksida, kao što je TiO_2 , jonima prelaznih metala može uticati i na njihove magnetne osobine. Naime, pokazalo se da dopiranje metalnih oksida širokog energetskeg procepa ($E_g > 3,2 \text{ eV}$), kao što su ZnO i TiO_2 , jonima prelaznih metala, otvara mogućnost za sintezu tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika nanometarskih dimenzija. Ovi materijali se mogu upotrebiti kao delovi elektronskih uređaja budućnosti u kojima se osim struje naelektrisanja može kontrolisati i spin elektrona (spinska elektronika-*eng.* spintronics). A takođe mogu naći primenu i u optičkoj elektronici, magnetnoj elektronici i mikrotalasnim uređajima.¹²⁸

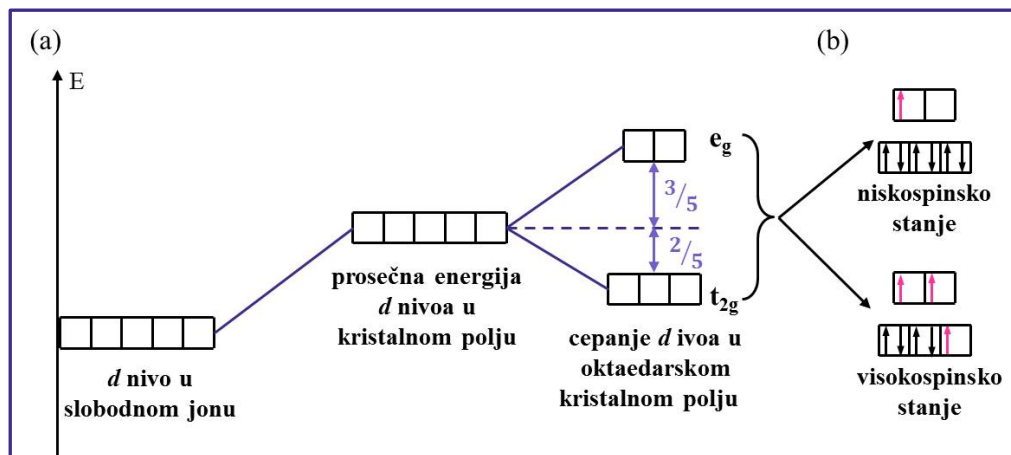
Dopiranje nanočestičnog TiO_2 paramagnetnim jonima kao što je Mn, dovodi do interesantnog magnetnog i optičkog ponašanja čestica u zavisnosti od toga da li se joni Mn nalaze vezani na površinskim nekoordinisanim mestima, što rezultuje njihovim

učešćem u fotoekscitujućim procesima, ili supstituišu jon Ti u unutrašnjosti čestice (nalaze se na mestu oktaedarske koordinacije), što rezultuje superparamagnetizmom.¹²⁹ Hail i koautori su pokazali da praškasti uzorci TiO₂ dopirani jonima Mn, V, Co, dobijeni hidrotermalnom metodom, pokazuju feromagnetizam na sobnoj temperaturi i objasnili ovu pojavu kao posledicu supstitucione ugradnje ovih jona na mesto Ti u kristalnoj rešetki TiO₂.¹³⁰ Zhang sa saradnicima je ispitivao Nb-Fe kodopiran TiO₂ sintetisan termalnom plazmom. Uzorak je pokazivao slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi koji je poticao od Nb, dok je sa povećanjem sadržaja Fe uzorak postao paramagnetan.¹³¹

U poslednjih deset godina postignut je veliki napredak u dizajniranju razređenih magnetnih poluprovodnika i ispitan je veliki broj različitih poluprovodničkih materijala kao potencijalnih matrica za dopiranje.¹²⁸ Teorijska predviđanja identifikovala su poluprovodnike sa velikim energetske procepom na bazi metalnih oksida (TiO₂, ZnO) kao pogodne materijale koji bi nakon dopiranja jonima prelaznih metala pokazivali feromagnetna svojstva na sobnoj temperaturi. Skorija istraživanja su pokazala da razređeni magnetni poluprovodnici bazirani na TiO₂ dopiranom jonima Co, Fe, Mn i Ni pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi.¹³²⁻¹³⁸

Matsumoto i saradnici su među prvima zapazili feromagnetizam na sobnoj temperaturi u filmovima TiO₂ dopiranim jonima Co.¹³⁹ Vrednost saturacione magnetizacije iznosila je 0,32 μ_B /Co, što je sugerisalo da se Co nalazi u niskospinskom stanju. Nakon ovoga usledilo je objavljivanje mnoštva radova na ovu temu, koji su se bavili različitim metodama sinteze dopiranih nanočestica TiO₂ i poreklom uočenog feromagnetizma. Različite grupe autora utvrdile su da se supstitucioni Co u TiO₂ nalazi u +2 oksidacionom stanju.^{133,140-144} Međutim, različita su mišljenja vezano za to da li je osnovno jonsko stanje Co²⁺ visokospinsko ($3d^7$, $S=3/2$) ili niskospinsko ($3d^7$, $S=1/2$), slika 1.4.8.^{133,140} Veoma širok opseg eksperimentalno dobijenih vrednosti magnetnih momenata obuhvata obe konfiguracije.

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



Slika 1.4.8. Cepanje d nivoa u oktaedarskom kristalnom polju (a) i šeme mogućeg rasporeda elektrona za Co^{2+} ($3d^7 4s^0$) jon¹ (b)¹²⁸

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

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

1,2-1,4 μ_B/Co , ukazujući da je uočeni feromagnetizam posledica mehanizma izmene posredstvom naelektrisanja.¹⁴¹

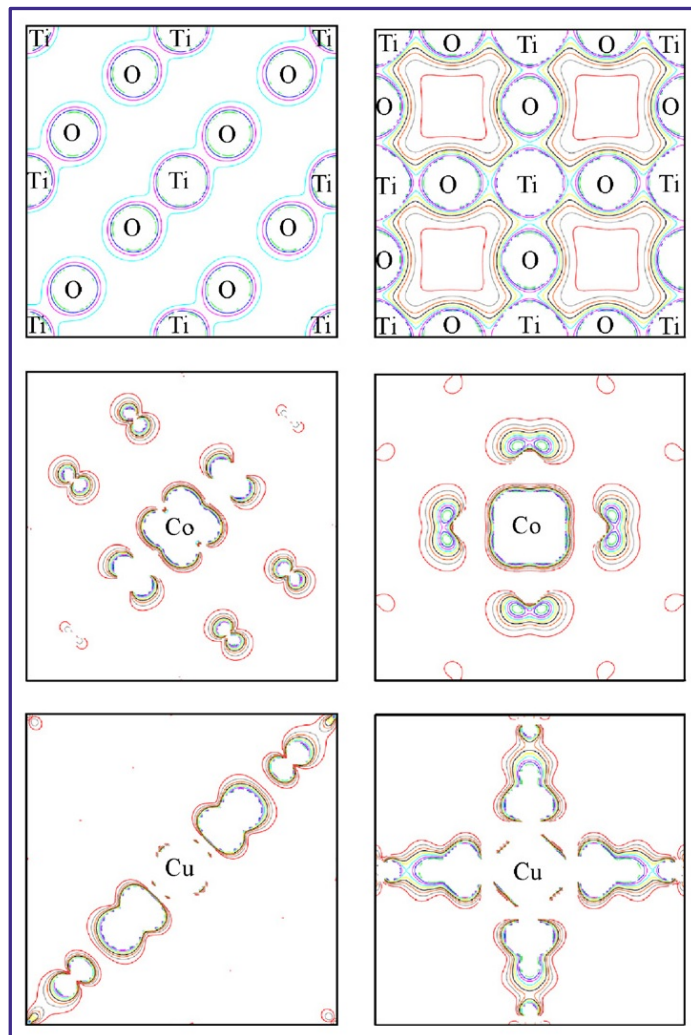
Eksperimentalno dobijene vrednosti magnetnog momenta uzorka TiO_2 , kristalnih formi anatas ili rutil, koji su supstituciono dopirani Fe, nalaze se u opsegu od 0,14 preko 0,62 do 2,4 μ_B/Fe .¹⁴⁴⁻¹⁴⁶ Ovi rezultati sugerišu da Fe u različitim uzorcima ima različita spinska stanja i veoma teško je uočiti zavisnost između kristalne strukture matrice i dobijenih vrednosti magnetnog momenta.

Hong i saradnici su ispitivali magnetne karakteristike filmova TiO_2 kristalne forme anatas, sintetisanih na LaAlO_3 substratu, dopiranih sa V, Cr, Fe, Co i Ni i uočili trend opadanja vrednosti magnetnih momenata idući od V ka Ni.¹⁴⁶ Sličan trend uočili su i Erico i saradnici, koji su uradili teorijski proračun vrednosti magnetnih momenata Mn, Fe, Co i Ni ugrađenih u TiO_2 kristalne forme rutil.¹⁴⁷

Hou i saradnici su ispitivali uticaj kiseoničnih šupljina na feromagnetizam tankih filmova TiO_2 dopiranih jonima Ni, deponovanih na SiO_2 substratu.¹⁴⁸ Nekoliko grupa autora je pretpostavilo da kiseonične šupljine imaju važnu ulogu u poreklu magnetnog uređenja u razređenim magnetnim poluprovodnicima na bazi oksida. Uzorci koje su sintetisali Hou i saradnici na amorfnom SiO_2 substratu imali su anatas kristalnu strukturu. Svi uzorci su ispoljavali feromagnetne osobine na sobnoj temperaturi sa dobijenim vrednostima magnetnih momenata od 0,61-1 μ_B/Ni . Poboljšanje feromagnetnih karakteristika pripisano je unošenju većeg broja kiseoničnih šupljina žarenjem uzoraka pri niskim pritiscima.¹⁴⁸

U velikom broju radova predstavljeni su rezultati ispitivanja mehanizma feromagnetnog uređenja u TiO_2 različitih kristalnih formi dopiranog različitim nečistoćama (kiseonične šupljine i joni prelaznih metala) uz upotrebu računске *ab initio* metode. Weissman i saradnici su u svom radu ispitivali magnetne karakteristike TiO_2 kristalnih formi anatas i rutil, dopiranih jonima Co i Cu.¹⁴⁹ Rezultati teorijskog proračuna ovih autora su pokazali da je u slučaju TiO_2 dopiranog jonima Co magnetni moment skoro nezavisan od koncentracije dopanta, kao i distribucije dopanta u matrici TiO_2 . Međutim, u slučaju TiO_2 dopiranog jonima Cu, magnetizam je uočen samo za male koncentracije dopanta i veoma zavisi od međusobnog rastojanja jona Cu. Takođe, proračuni ovih autora predviđaju i pojavu magnetnog momenta u nedopiranom TiO_2 . Pojava magnetizma u nedopiranom TiO_2 pripisana je prisustvu kiseoničnih šupljina i

relaksijama u strukturi koje kiseonične šupljine izazivaju. Na slici 1.4.10. prikazane su izračunate spinske i elektronske gustine u (001) kristalnoj ravni anatas i rutil kristalnih formi TiO_2 dopiranog jonima Co i Cu.¹⁴⁹



Slika 1.4.9. Proračunate elektronske (gornje slike) i spinske (srednje i donje slike) gustine u (001) kristalnoj ravni rutil (levo) i anatas (desno) formi TiO_2 dopiranog jonima Co i Cu¹⁴⁹

Razlike u hibridizaciji i lokalizovanosti spinova (spinskoj gustini) između Co i Cu, kao i između anatas i rutil kristalnih formi TiO_2 (slika 1.4.9.), ukazuju na to da je mehanizam za dugodometno feromagnetno uređenje različit za različite jone dopanta.¹⁴⁹

Većina dosadašnjih radova fokusirana je na ispitivanje feromagnetizma tankih filmova TiO_2 dopiranih prelaznim metalima, dok je malo pažnje posvećeno ispitivanju nanočestica. U radu Kuljanin i saradnika, prikazana je po prvi put mogućnost sinteze nanočestica TiO_2 dopiranih jonima kobalta hidrotermalnom metodom uz upotrebu

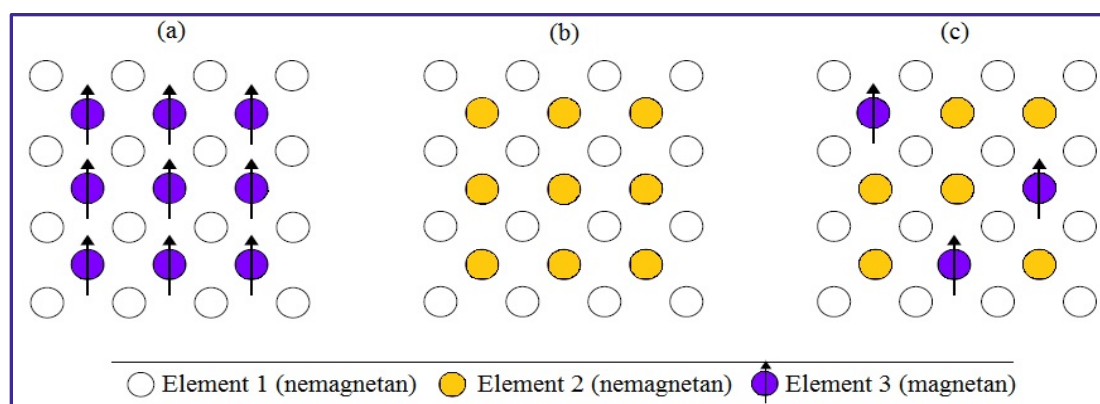
tubularnih TiO_2 prekursora.¹⁵⁰ Dobijene dopirane čestice imale su anatas kristalnu formu. Merenjem magnetizacije u funkciji jačine magnetnog polja utvrđeno je da čestice ispoljavaju feromagnetni odgovor, a nedostatak temperature blokiranja isključio je grupisanje jona Co u uzorku kao mogući uzrok uočenog feromagnetizma. Kao moguće objašnjenje za feromagnetni odgovor u dopiranim nanočesticama pretpostavljen je mehanizam indirektno interakcije izmene putem kiseoničnih šupljina.¹⁵⁰

Patel i saradnici su ispitivali magnetna svojstva titanata i anatas TiO_2 nanoštapića dopiranih jonima Cu sintetisanih hidrotermalnom metodom i predložili da se uočeni feromagnetizam može objasniti modelom interakcije vezanih magnetnih polarona bez posredstva naelektrisanja.¹³⁵

U svojim novijim istraživanjima Bahadur i saradnici su pretpostavili da feromagnetizam uočen kod čestica TiO_2 koje su posedovale anatas i rutil kristalne forme, potiče od spinskog uređenja putem interakcije izmene između šupljina zahvaćenih na $2p$ orbitalama O najbližeg jonu dopanta.¹⁵¹

1.4.4. Poreklo feromagnetizma u razređenim magnetnim poluprovodnicima (DMS)

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



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

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

Inerakcije izmene predstavljaju samu srž fenomena dugodometnog magnetnog uređenja i u suštini su elektrostatičke interakcije.^{128,152,153}

1.4.4.1. Interakcije izmene u izolatorima: direktna i superizmena

Direktna izmena

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

Direktna interakcija izmene spinova, s_i , lokalizovanih elektrona u izolatoru može se opisati Hajzenbergovim (Heisenberg) Hamiltonianom.^{128,154}

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

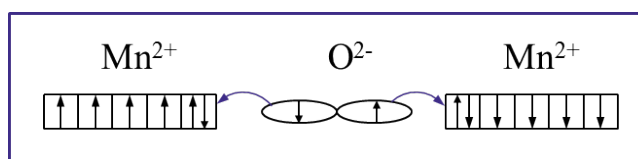
Ukoliko su dva stanja koja se sprežu integralom izmene J_{ij} elektronska stanja u istom atomu, onda J_{ij} teži da bude pozitivno i spinovi se uređuju paralelno, što je u saglasnosti sa Hundovim prvim pravilom. Ukoliko se interakcija dešava između dva elektrona lokalizovana na dva različita susedna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

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

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

Superizmena

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



Slika 1.4.11. Šematski prikaz mehanizma superizmene u MnO

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

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

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

1.4.4.2. Interakcija izmene posredstvom naelektrisanja

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

Zenerova dupla izmena. Većina realnih sistema ispoljava osobine dva ili čak sva tri modela.^{128,153}

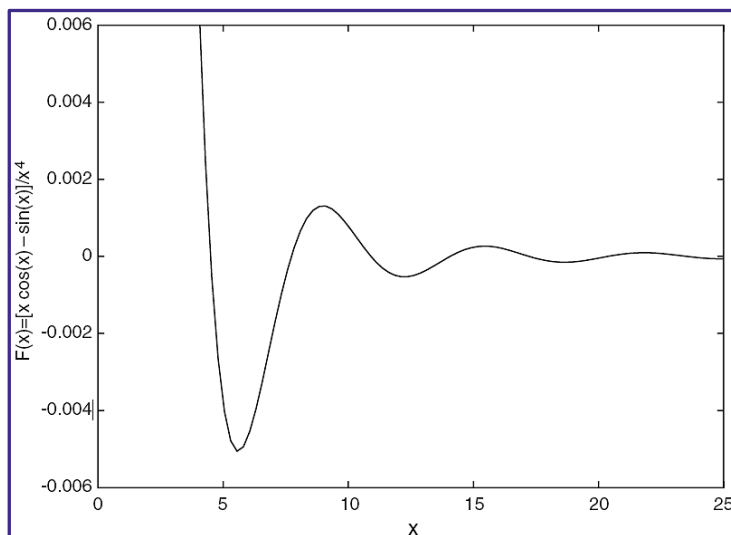
Ruderman-Kitel-Kasuja-Josida (RKKY) interakcija opisuje magnetnu interakciju između jednog lokalizovanog magnetnog momenta i slobodnog elektronskog gasa.¹⁵⁷ Ovaj sistem može se tretirati kvantno-mehanički i pokazalo se da znak interakcije izmene, J , osciluje sa rastojanjem od lokalizovanog momenta,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

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

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

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

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



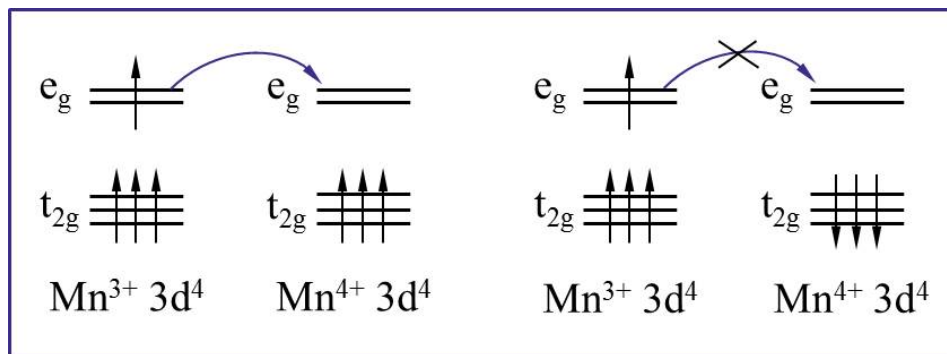
Slika 1.4.12. Oscilatorni deo RKKY energije interakcije x , $x=k_F R$ ¹²⁸

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

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

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

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



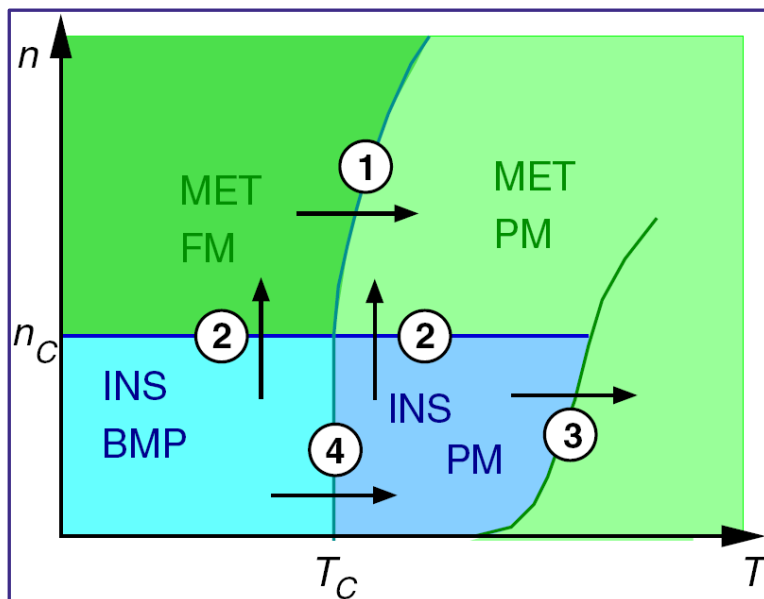
Slika 1.4.13. Šematski prikaz mehanizma duple izmene na primeru jona Mn

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

1.4.4.3. Vezani magnetni polaroni

Koncept vezanih magnetnih polarona prvi put je uveden radi objašnjenja niskotemperaturnog prelaza metal-izolator kod EuO sa nedostatkom kiseonika.¹⁵⁹ Po ovom modelu kiseonične šupljine mogu biti i donori elektrona i akseptori koji vezuju elektrone zadržavajući na taj način izolatorske karakteristike. Svaki zarobljen elektron spreže feromagnetno lokalne magnetne momente katjona kristalne rešetke matrice koji se nalaze unutar njegove orbite, stvarajući vezan polaron sa velikim ukupnim magnetnim momentom. Ako ne postoji jača interakcija između susednih polarona nastaje paramagnetno, izolatorsko stanje. Međutim, na određenim rastojanjima između polarona i kombinacijama konstanti elektron-elektron i elektron-lokalni moment, polaroni se mogu spregnuti feromagnetno.^{160,161} Veoma je teško dati bilo kakva kvantitativna predviđanja, ali kritično rastojanje iznad kojeg interakcija između dva vezana magnetna polarona postaje feromagnetna, je reda veličine nekoliko Borovih radijusa.¹⁶¹ Amplituda interakcije izmene iznad ove kritične vrednosti opada drastično sa rastojanjem. Iznad neke kritične vrednosti elektronske gustine, privlačni potencijal šupljine je zaklonjen. Elektroni donori tada prelaze u nevezano stanje, a ceo sistem u metalno i u zavisnosti od temperature, paramagnetno ili feromagnetno stanje.¹⁶² Šematski prikaz teorijskog faznog dijagrama vezanih magnetnih polarona prikazana je na slici 1.4.14.¹²⁸

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



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

2. CILJ RADA

Dopiranje nanočestica TiO_2 jonima retkih zemalja kao što su Sm^{3+} ili Eu^{3+} predstavlja način za pojačanje emisije ovih jona, a sve u cilju sinteze luminescentnih materijala koji su privukli veliku pažnju zbog brojnih mogućnosti primene (displeji, LED, senzori, laseri, medicinska dijagnostika, itd). Generalno govoreći, direktno pobuđivanje zabranjenih intra- f elektronskih prelaza jona retkih zemalja je neefikasno, zbog čega je očekivano da se ugradnjom ovih jona u kristalnu rešetku poluprovodnika njihova luminescencija može efikasno senzibilizovati putem ekscitonske rekombinacije u strukturi domaćina i prenosa energije na jon dopanta. Ispitan je veliki broj različitih poluprovodničkih materijala kao potencijalnih matrica za dopiranje, međutim skorija teorijska istraživanja, su ukazala da TiO_2 predstavlja povoljan materijal za dopiranje, između ostalog, zbog svojih optičkih karakteristika tj. male apsorpcije u vidljivoj oblasti uzrokovane relativno velikim energetske procepom.

Sa druge strane, nanočestice TiO_2 dopirane jonima prelaznih metala spadaju u grupu tzv. razređenih magnetnih poluprovodnika. Veliku praktičnu motivaciju za ispitivanje razređenih magnetnih poluprovodnika nanometarskih dimenzija, predstavlja mogućnost kombinovanja poluprovodničkih karakteristika matrice sa magnetnim osobinama jona dopanata što je otvorilo novo polje u oblasti magneto-elektronskih uređaja, preciznije rečeno uređaja u kojima je pored protoka naelektrisanja moguće kontrolisati i spin elektrona.

Osnovni cilj ove doktorske teze je sinteza nanočestica TiO_2 dopiranih jonima retkih zemalja (Sm^{3+} i Eu^{3+}) i jonima prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+}) hidrotermalnom metodom i njihova strukturalna, optička i magnetna karakterizacija. Kao prekursori u sintezi koristiće se disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanata. Poznato je da hidrotermalna tehnika predstavlja jedan od načina za sintezu nanočestica metalnih oksida uniformne raspodele veličina, visoke čistoće i kristaliničnosti u različitim rastvaračima. Međutim, hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu odgovarajućeg jona dopanta, predstavlja sintetski postupak koji će u ovoj doktorskoj disertaciji po prvi put biti korišćen za sintezu nanočestica TiO_2 različitih oblika dopiranih jonima Eu^{3+} , Sm^{3+} , Ni^{2+} ili Cu^{2+} . Između ostalog cilj ove teze jeste i da

se pokaže da nanotube Ti(IV) oksida u prisustvu jona dopanta predstavljaju pogodan prekursorski materijal za transformaciju (jednostavnom promenom koncentracije nanotuba i pH vrednosti u polaznoj disperziji) i sintezu dopiranih nanočestica TiO₂ različitih oblika hidrotermalnom metodom, čime se izbegavaju problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi.

U cilju ispitivanja oblika i veličine prekursorskih nanotuba, nanočestica TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja (Sm³⁺ i Eu³⁺), kao i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima prelaznih metala (Ni²⁺ ili Cu²⁺) primeniće se transmisiona elektronska mikroskopija. Detaljno će se ispitati kristalna struktura prekursorskih nanotuba kao i rezultujućih dopiranih nanočestica TiO₂ metodom difrakcije rendgenskih zraka. Strukturni parametri kristalnih rešetki će biti određivani pomoću Ritveldove metode. UV-VIS spektroskopijom u refleksionom modu će se ispitati optičke karakteristike dopiranih nanočestica TiO₂. Precizno određivanje koncentracije jona dopanata ugrađenih u kristalnu rešetku nanočestica TiO₂ će se uraditi metodom optičke emisione spektroskopije sa induktivno spregnutom plazmom (ISP-OES).

Uspešnost ugradnje jona retkih zemalja (Sm³⁺ i Eu³⁺) u kristalnu rešetku nanočestica TiO₂ će se utvrditi i fotoluminescentnom spektroskopijom. Naime, pratiće se promena fotoluminescentnih svojstava u zavisnosti od polazne koncentracije jona dopanta kao i njihove pozicije, oblika, veličine i strukture rezultujućih nanočestica TiO₂.

Kada je u pitanju dopiranje nanočestica TiO₂ jonima prelaznih metala (Ni²⁺ i Cu²⁺), cilj je sinteza dopiranih nanočestica koje pokazuju feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Ispitivaće se uticaj koncentracije jona prelaznih metala, oblika i veličine nanočestica na magnetne karakteristike.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. MATERIJAL

Sve korišćene hemikalije bile su komercijalni proizvod i najveće dostupne čistoće: nanočestični TiO_2 (>99 % Fluka), NaOH (>97 % Aldrich), $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (>99,9 % Aldrich), $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \times 5\text{H}_2\text{O}$ (>99,9 % Alfa Products), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ (>98,5 % Aldrich), $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \times 2,5\text{H}_2\text{O}$ (>98 % Aldrich). Voda korišćena u sintezi i pri dijaliziranju uzoraka je dobijena prečišćavanjem destilovane vode pomoću Milli-Q Water sistema sa četiri jonoizmenjivačke kolone. Ovakva voda odgovara četiri puta destilovanoj vodi (4D). Kvalitet vode proveravan je merenjem provodljivosti koja je iznosila $4-6 \times 10^{-7} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.

3.2. SINTEZA NANOTUBA Ti(IV) OKSIDA

Sinteza nanotuba Ti(IV) oksida je vršena modifikovanom hidrotermalnom metodom po Kasugi na dva načina.⁵³ U prvom slučaju je 250 mg praha TiO_2 (Fluka) dispergovano u 10 ml 10 M rastvora NaOH i hidrotermalno tretirano u teflonskom sudu zapremine 25 ml u peći na 150°C tokom 20 h. Po završetku tretmana rastvor iznad taloga je odbačen, a talog je redispergovan u 50 ml vode. Dobijena disperzija nanotuba TiO_2 je zatim tretirana u ultrazvučnom kupatilu 30 min nakon čega je centrifugiranjem izdvojen talog. Procesi ultrazvučnog tretmana, centrifugiranja i redispergovanja u vodi su ponavljani u cilju oslobađanja od viška jona Na^+ i snižavanja pH vrednosti disperzije do $\text{pH}=7$. Na kraju je izvršeno sušenje nanotuba na vazduhu na temperaturi od 70°C .

U drugom slučaju je 2 g praha TiO_2 (Fluka) dispergovano u 50 ml 10 M rastvora NaOH i hidrotermalno tretirano u teflonskom sudu zapremine 120 ml u peći na 120°C tokom 48 h. Po završetku tretmana/procesa rastvor iznad taloga je odbačen, a talog je redispergovan u 250 ml 1 M HCl i tretiran u ultrazvučnom kupatilu 2 h. Zatim je centrifugiranjem odvojen talog koji je nakon odbacivanja rastvora iznad taloga redispergovan u vodi. Dalje ispiranje nanotuba vršeno je samo vodom sve do postizanja

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

3.3. SINTEZA NANOČESTICA TiO₂ DOPIRANIH JONIMA Eu³⁺, Sm³⁺, Ni²⁺ i Cu²⁺

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺, Sm³⁺, Ni²⁺ i Cu²⁺ sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao prekursori su korišćene prethodno sintetisane nanotube Ti(IV) oksida i odgovarajuće soli jona dopanta: Eu(NO₃)₃, Sm(NO₃)₃, Ni(NO₃)₂ i Cu(NO₃)₂.

3.3.1. Sinteza nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺

Za sintezu nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺ korišćene su nanotube Ti(IV) oksida koje su nakon sinteze ispirane samo sa vodom.

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺ su sintetisane na sledeći način: 25 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora 6,4 x 10⁻⁴ M Eu(NO₃)₃. pH tako dobijene disperzije podešena je na vrednost 2,5-3 sa 1 M HNO₃. Disperzija je zatim tretirana u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega je kontinuirano mešana na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa disperzija je prebačena u teflonsku posudu zapremine 25 ml i hidrotermalno tretirana u peći na 250 °C tokom 90 min.

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Sm³⁺ u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 25 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora 8,92 x 10⁻⁴ M Sm(NO₃)₃ u prvom slučaju i 5 x 10⁻³ M Sm(NO₃)₃ u drugom slučaju. pH vrednost 2,5-3, tako dobijenih disperzija podešavana je sa 1 M HNO₃. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺.

Za sintezu nanočestica TiO₂ elipsoidnog (štapicaštog) oblika dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺ korišćene su nanotube Ti(IV) oksida ispirane samo vodom nakon sinteze.

Nanočestice TiO_2 elipsoidnog oblika dopirane jonima Eu^{3+} sintetisane su na sledeći način: po 25, 50 ili 75 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u po 10 ml vodenog rastvora $6,4 \times 10^{-4}$ M $\text{Eu(NO}_3)_3$. pH vrednost svih disperzija je podešavana na vrednost između 5,5 i 6 uz upotrebu 1 M HNO_3 . Vodene disperzije su zatim tretirane u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega su kontinuirano mešane na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa disperzije su prebačene u teflonsku posudu zapremine 25 ml i hidrotermalno tretirane u peći na 250°C u trajanju od 90 min.

Nanočestice TiO_2 elipsoidnog oblika dopirane jonima Sm^{3+} sintetisane su na sledeći način: 25 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 10 ml vodenog rastvora 5×10^{-3} M $\text{Sm(NO}_3)_3$, pH=5,5-6. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO_2 elipsoidnog oblika dopiranih jonima Eu^{3+} .

U cilju uklanjanja viška jona dopanata sa površine dopiranih nanočestica TiO_2 sve sintetisane disperzije, nezavisno od koncentracije i vrste dopanata, su nakon sinteze prebacivane u crevo za dijalizu (Spectra/Por Dialysis Membrane, MWCO: 3500 (Spectrum Laboratories, Inc. Rancho Dominguez, CA) i dijalizirane tri dana u 10 puta većoj zapremini vode na pH=3, odnosno pH=5 u slučaju elipsoidnih nanočestica i temperaturi od 4°C . Voda za dijalizu menjana je svakodnevno. Na deo uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} je umesto dijalize primenjen postupak filtracije. Uzorci su profiltrirani kroz membranski filter (sartorius) sa veličinom pora 100 nm.

3.3.2. Sinteza nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+}

Za sintezu nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} korišćene su nanotube Ti(IV) oksida koje su nakon sinteze prvo ispirane u 1 M HCl , a zatim do kraja vodom.

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora $6,23 \times 10^{-4}$ M $\text{Ni(NO}_3)_2$ u prvom slučaju i $2,5 \times 10^{-3}$ M $\text{Ni(NO}_3)_2$ u drugom slučaju. pH vrednost dobijenih disperzija podešena je na vrednost između 2,5-3 sa 1 M HNO_3 . Disperzije su nezavisno od koncentracije soli zatim tretirane u ultrazvučnoj kadi 10 minuta nakon čega su kontinuirano mešane na magnetnoj mešalici u naredna 3 h na sobnoj temperaturi. Po završetku ovog procesa

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

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Cu²⁺ u tri različite koncentracije sintetisane su na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂ u prvom slučaju; 6,23 x 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂ u drugom slučaju i 12,46 x 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂ u trećem slučaju. pH vrednost dobijenih disperzija podešena je na vrednost između 2,5-3 sa 1 M HNO₃. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnih tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺.

Za sintezu nanočestica TiO₂ elipsoidnog oblika dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺ korišćene su nanotube Ti(IV) oksida koje su nakon sinteze prvo ispirane u 1 M HCl, a zatim do kraja vodom.

Nanočestice TiO₂ elipsoidnog oblika dopirane jonima Ni²⁺ u tri različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10⁻⁴ M Ni(NO₃)₂ u prvom slučaju, 6,23 x 10⁻⁴ u drugom slučaju i 9,34 x 10⁻⁴ M Ni(NO₃)₂ u trećem slučaju. pH vrednost svih disperzija je podešavana na vrednost između 5,5 i 6 uz upotrebu 1 M HNO₃. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnog tretmana disperzija su bili isti kao i u procesu sinteze nanočestica TiO₂ elipsoidnog oblika dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺.

Nanočestice TiO₂ elipsoidnog oblika dopirane jonima Cu²⁺ u dve različite koncentracije su sintetisane na sledeći način: po 125 mg praha nanotuba Ti(IV) oksida dispergovano je u 50 ml vodenog rastvora 3,11 x 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂ i pH 5,5-6, u prvom slučaju, i 6,23 x 10⁻⁴ M Cu(NO₃)₂ i pH 5,5-6, u drugom slučaju. Ultrazvučni tretman, proces mešanja kao i temperatura i vreme trajanja hidrotermalnog tretmana disperzija su bili isti kao i u prethodnom slučaju.

U cilju uklanjanja viška jona dopanata sa površine dopiranih nanočestica TiO₂ sve sintetisane disperzije, nezavisno od koncentracije i vrste dopanata, su dijalizirane na već pomenuti način.

3.4. KARAKTERIZACIJA

3.4.1. Difrakcija rendgenskih zraka (XRD)

Kristalna struktura sintetisanih nanotuba Ti(IV) oksida i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺, određivana je na osnovu difrakcije rendgenskih zraka na instrumentu BRUCER D8 ADVANCE pri teta/teta geometriji sa paralelnom optikom. Intezitet difrakcije meren je skenirajućom tehnikom u opsegu $2\theta=10-80^\circ$ sa korakom od $0,05^\circ$ i vremenom zadržavanja 10 s po koraku. Kristalna struktura nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺, određivana je na Philips PW 1050 difraktometru sa Ni filtriranim Cu K α zračenjem ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) u opsegu $2\theta=10-120^\circ$ sa korakom od $0,02^\circ$ i vremenom zadržavanja 12 s po koraku. Utačnjavanje kristalne strukture i određivanje strukturnih parametara vršeno je korišćenjem KOALARIE programskog paketa pomoću Ritveldove (Rietveld) metode.

3.4.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

Oblik i veličina nanotuba Ti(IV) oksida i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ su ispitivani na transmisionom elektronskom mikroskopu Hitachi H-7000 FA pri radnom naponu od 125 kV, dok je karakterizacija nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ vršena na JEOL 1210 transmisionom elektronskom mikroskopu pri radnom naponu od 120 kV. Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺ i Cu²⁺ ispitivane na JEOL 100 CX transmisionom elektronskom mikroskopu pri radnom naponu od 100 kV. Uzorci za TEM merenja pripremani su tako što su sintetisane nanočestice najpre dispregovane u vodi i tretirane oko 1 h u ultrazvučnoj kadi, a zatim nakapavane na bakarne mrežice prekrivene slojem ugljenika.

3.4.3. Atomska emisiona spektroskopija

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

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

3.4.4. Spektrofotometrija

U cilju određivanja optičkih svojstava sintetisanih uzoraka korišćena su UV-VIS spektrofotometrijska merenja u refleksionom modu. Refleksioni spektri praškastih uzoraka nedopiranih nanočestica TiO₂ i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺, Sm³⁺, Ni²⁺ i Cu²⁺ snimani su na instrumentu Thermo Scientific Evolution 600 UV-VIS Spectrophotometer, na sobnoj temperaturi u opsegu talasnih dužina od 200 do 600 nm. Za korekciju signala pre svakog merenja uzoraka korišćen je standard: Labsphere 00390-0110, SRS-99-010 AS-01160-060.

Emisioni spektri nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ snimani su na instrumentu Perkin-Elmer LS-45 Spectrometer u fosforescentnom modu sa vremenom odlaganja detekcije od 0,04 ms. Fotoluminescentni i ekscitacioni spektri uzoraka nedopiranih nanočestica TiO₂, kao i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ mereni su na sobnoj temperaturi na spektrofluorimetru Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 Model FL3-22 sa detektorom TBX-04-D PMT. Za merenje emisionih spektara korišćena je Xe lampa, dok je za merenje vremena života emisije korišćena Xe-Hg lampa.

3.4.5. Magnetna merenja

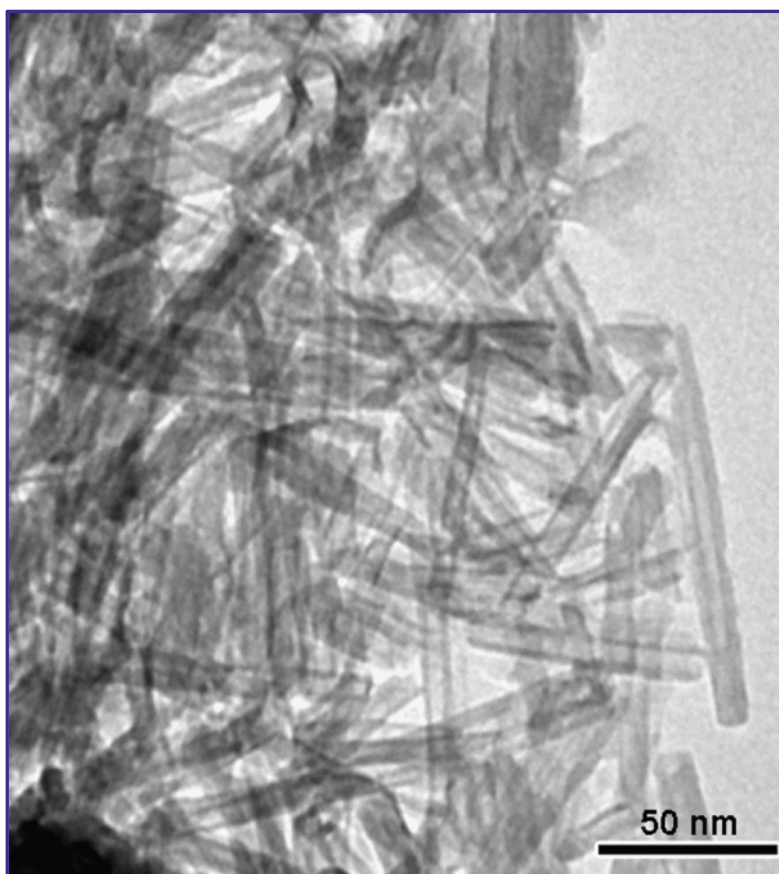
Zavisnost magnetizacije od intenziteta magnetnog polja na sobnoj temperaturi, uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺ merena je na SQUID magnetometru (Quantum Design). Uzorci su pripremani u obliku filmova na staklenom substratu uzastopnim nakapavanjem disperzije dopiranih nanočestica TiO₂ i sušenjem tokom 2 min na 100 °C. Mase uzoraka su izmerene nakon nakapavanja. Dijamagnetni doprinos oduzet je od ukupne magnetizacije u svim uzorcima. Magnetizacija u zavisnosti od temperature je merena u magnetnom polju jačine 1000 Oe (ZFC merenje).

4. REZULTATI I DISKUSIJA

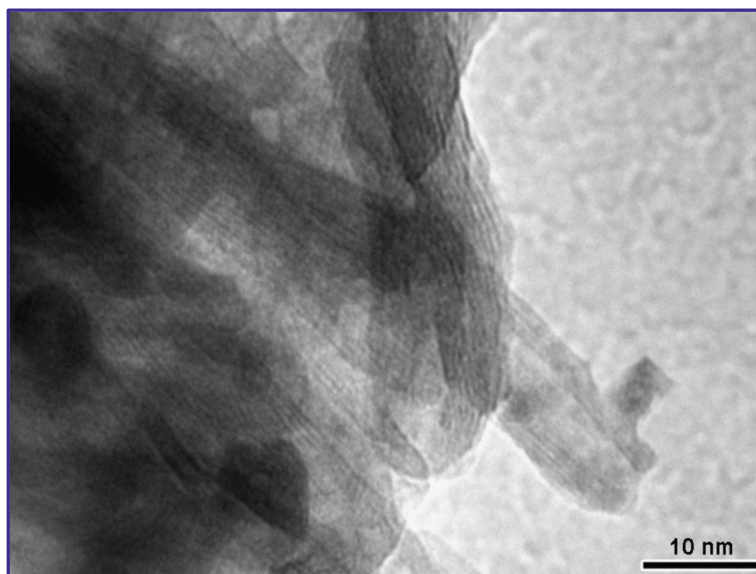
4.1. NANOČESTICE TiO_2 DOPIRANE JONIMA RETKIH ZEMALJA (Eu^{3+} i Sm^{3+})

Nanotube Ti(IV) oksida

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Eu^{3+} i Sm^{3+} sintetisane su hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida. Prekursorske nanotube su sintetisane hidrotermalnom metodom i nakon sinteze su ispirane samo vodom. Na slici 4.1.1. i 4.1.2. predstavljene su transmisione elektronske mikrografije prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida snimljene na različitim uvećanjima.



Slika 4.1.1. TEM mikrografija nanotuba TiO_2 sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom

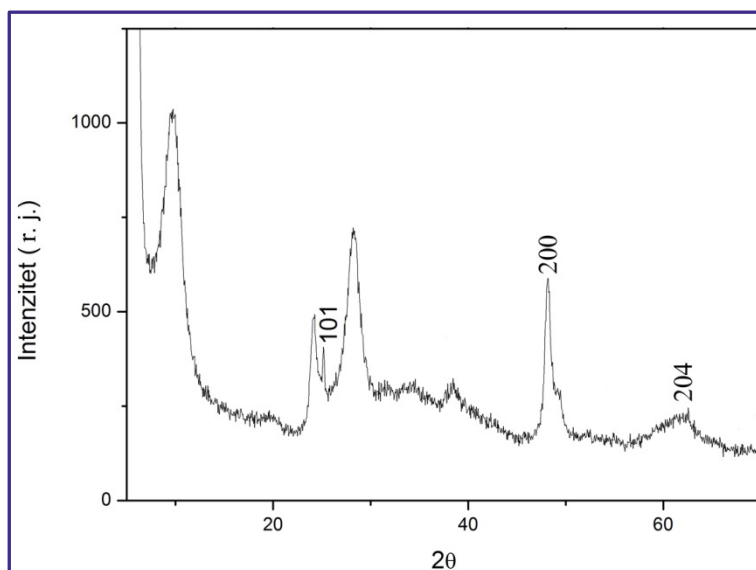


Slika 4.1.2. TEM mikrografija nanotuba TiO_2 sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom

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

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

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



Slika 4.1.3. Difraktogram nanotuba TiO_2 sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 4D vodom. Na slici su obeležene pozicije pikova i Milierovi indeksi karakterističnih ravni anatas kristalne strukture TiO_2

Difrakcioni maksimumi koji se uočavaju na difraktogramu prikazanom na slici 3.1.2. na $2\theta=9,6^\circ$ i $2\theta=28,2^\circ$ se ne javljaju u difraktogramu TiO_2 kristalne forme anatas. Međutim d rastojanja koja odgovaraju pomenutim difrakcionim uglovima od 0,92 i 0,316 nm, redom, su u dobrom slaganju sa vrednostima razmaka između slojeva i rastojanjima od sredine do sredine susednih slojeva u nanotubama određenih TEM analizom.⁴⁵ Uočljiva mala razlika u rastojanju između središta susednih slojeva, dobijenom iz XRD merenja i literaturne vrednosti dobijene TEM merenjima je posledica uslova merenja tj. visokog vakuuma u komori mikroskopa što za posledicu ima odstranjivanje molekula vode iz međuslojeva i konačno manju vrednost rastojanja.⁴⁵ Ovde treba pomenuti da se prisustvo pika na $2\theta=28,2^\circ$, od strane nekih autora tumači i kao potvrda postojanja monoklinske kristalne forme $\text{Na}_{2-x}\text{H}_x\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{nH}_2\text{O}$ koja ukazuje na trititanatnu slojevitou strukturu nanotuba.¹⁶⁶ Refleksija koja se javlja na $2\theta=24,2^\circ$, ukazuje na prisustvo monoklinske $\text{TiO}_2(\text{B})$ kristalne faze (JCPDS 74-1940). U literaturi je opisano da pik koji se javlja na $2\theta=24,2^\circ$ takođe može biti tumačen i kao difrakcija sa kristalne ravni (101) anatas TiO_2 koji je pomeren ka većim d rastojanjima ($d=3,67\text{Å}$) usled zakrivljenosti nanotuba u odnosu na nanočestice TiO_2 i kompaktni (bulk) TiO_2 .⁴⁵ Difrakcioni maksimum na $2\theta=25,2^\circ$ nesumnjivo se može pripisati refleksiji sa kristalne ravni (101) anatas kristalne forme TiO_2 (PDF 89-4921),

dok se pik na $2\theta=48,1^\circ$ i široki pik nižeg intenziteta na $2\theta=62^\circ$ mogu pripisati refleksijama sa (200) i (204) kristalnih ravni TiO_2 forme anatas. Iz literature je poznato da nanotube kao aksijalno anizotropni objekti imaju uvijenu formu i da do uvijanja slojeva Ti(IV) oksida nastalih tokom hidrotermalnog procesa, dolazi usled prisustva nekoordinisanih površinskih Ti defekata na njihovoj površini koji uzrokuju uvijanje u cilju postizanja međuslojne koordinacije nekoordinisanih defekata (mesta) i sledstveno tome povećane stabilnosti.⁴⁵ Uzimajući u obzir sve navedene podatke kristalna forma hidrotermalno sintetisanih nanotuba ispiranih samo vodom u postsintetskom postupku bi mogla da se tumači i kao anatas TiO_2 , ali sa modifikovanim parametrima kristalne rešetke ili drugim rečima kao kvazi-anatas kristalna struktura, ali sa primesama trititanata.

4.1.1. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Eu^{3+}

4.1.1.1. Morfološka karakterizacija

Vodena disperzija nanotuba Ti(IV) oksida predstavlja idealan prekursor za sintezu dopiranih nanočestica TiO_2 hidrotermalnom metodom. Primena ove metode, omogućava sintezu čestica različitih veličina, oblika i struktura jednostavnim promenom koncentracije prekursorskih nanotuba u polaznoj disperziji, promenom pH vrednosti sredine, kao i vremena trajanja tretmana i temperature na kojoj se proces odvija.^{129,167}

Primenjujući hidrotermalnu transformaciju nanotuba u prisustvu jona dopanta za sintezu dopiranih nanočestica TiO_2 izbegavaju se problemi vezani za proces kristalizacije i tzv. samočišćenja dopiranih nanočestica koji se javljaju upotrebom molekulskih prekursora u sintezi.¹⁶⁸ Naime, poznato je da proces dopiranja nanočestica polazeći od atomskih ili molekulskih prekursora može biti neefikasan. Sinteza nanočestica iz prekursorskih rastvora pojedinačnih jona ili molekula (monomera) je dvostepeni proces. Prvi korak je stvaranje (nukleacija) kristalnih jezgara (nukleusa) iz aktivnih vrsta, monomera. Drugi korak je rast formiranih nukleusa u veće forme- nanokristale. Pokretačku silu za formiranje kristalne rešetke predstavlja razlika u slobodnim energijama rastvorene i kristalne forme monomera, ΔF_v (proces formiranja kristalne rešetke je egzoterman). Dodatak dopanta u reakcionu smešu utiče na smanjenje

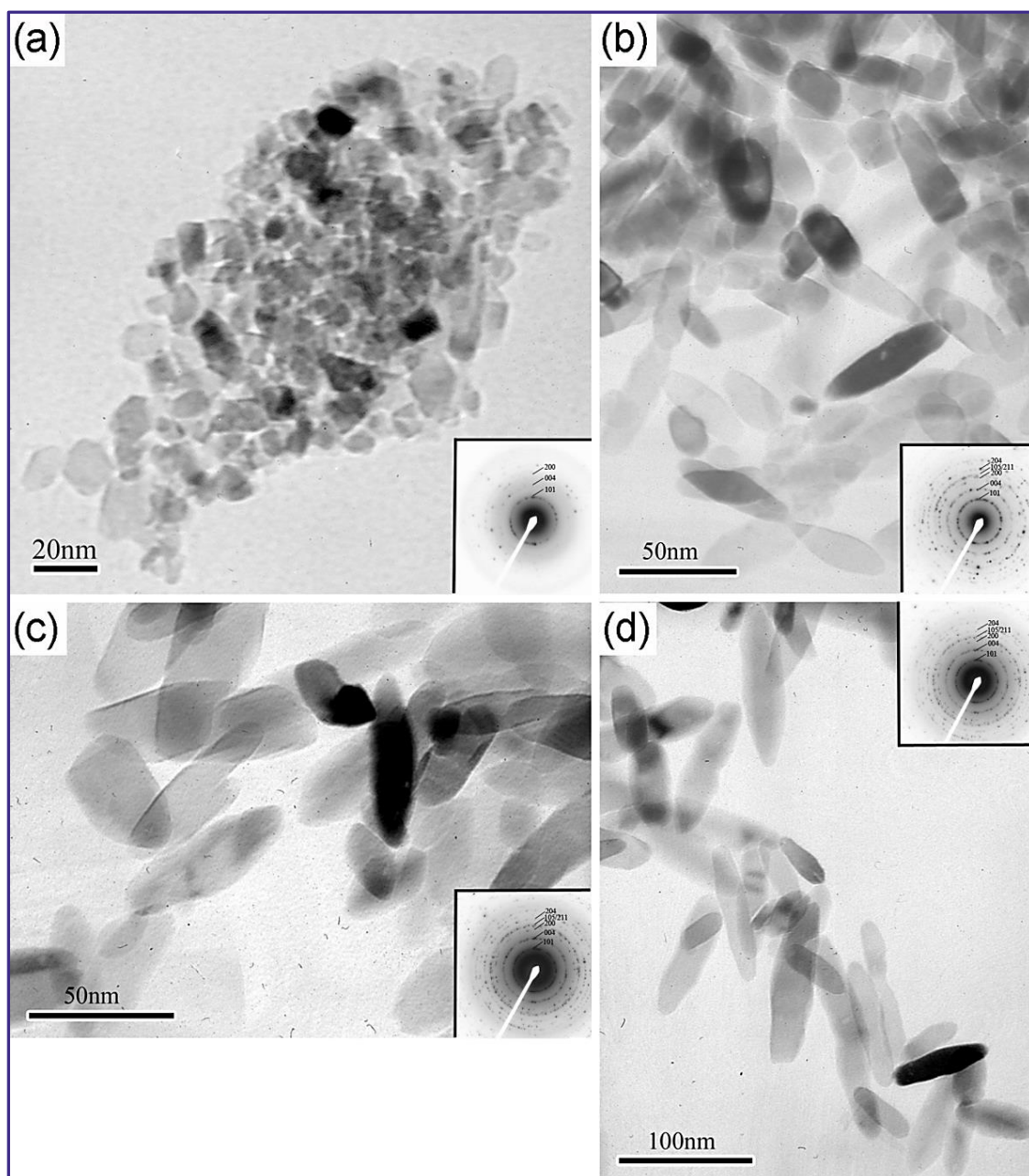
ΔF_v , povećanje aktivacione barijere, odnosno veličine kritičnog radijusa jezgara. Shodno tome nukleacija dopiranog kristala je proces koji će se odigravati znatno teže nego nukleacija čistog kristala u odsustvu nečistoća, odnosno kristalizacija čistog uzorka je energetski povoljniji proces. Što je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

U procesu sinteze dopiranih nanočestica TiO₂, hidrotermalnom tretmanu prethodi faza mešanja disperzije nanotuba i soli jona dopanta u trajanju od 3h. Tokom ove faze sinteze postoji mogućnost prodiranja jona dopanata u prostor između slojeva nanotuba koji su dovoljno veliki za inkorporaciju i većih jona, kao što su joni retkih zemalja, npr. jona Eu³⁺ čiji radijus u oktaedarskoj koordinaciji iznosi 0,1087 nm ili jona Sm³⁺ čiji je radijus u oktaedarskoj koordinaciji 0,1098 nm.^{45,169,170} Nakon inkorporacije jona dopanata unutar slojeva nanotuba dolazi do njihove adsorpcije na defektima koji postoje i na unutrašnjim i na spoljašnjim površinama nanotuba. Adsorpcija jona dopanta na površinu nanotuba predstavlja neophodan uslov za njihovu ugradnju u kristalnu strukturu rezultujućih nanočestica TiO₂ u procesu hidrotermalne transformacije nanotuba Ti(IV) oksida. Ovi defetki predstavljaju površinske atome Ti koji poseduju kvadratno-piramidalnu koordinaciju.^{8,45,171,172}

Transmisiona elektronske mikrofografije nanočestica TiO₂ dopiranih različitim koncentracijama jona Eu³⁺, sintetisanih u hidrotermalnom procesu pri različitim pH vrednostima početne disperzije nanotuba Ti(IV) oksida (pH=3 i pH=5), prikazane su na slici 4.1.4.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Eu³⁺ na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica (slika 4.1.4. (a)). Rezultati TEM analize pokazuju relativno uniformnu raspodelu veličina nanočestica čija dimenzija iznosi ~13 nm. Elektronski difraktogram ovih nanočestica ukazuje na njihovu značajnu kristaliničnost što je bilo za očekivati obzirom na uslove sinteze. Analiza

elektronskog difraktograma ukazuje na anatas kristalnu forma nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} .



Slika 4.1.4. TEM mikrografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,42 at.% (b); 0,18 (c) i 0,041 (d) at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$. Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima

Povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba TiO_2 na $\text{pH}=5$ kao i njihove koncentracije (25 mg/10 ml; 50 mg/10 ml; 75 mg/10 ml) pri čemu su zadržani temperatura (250 °C) i vreme trajanja (90 min) hidrotermalnog procesa, dovelo je do

formiranja nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} elipsoidnog, štapićastog oblika, slika 4.1.4. (b, c i d). Analizom transmisionih elektronskih mikrofotografija prikazanih na slici 4.1.4. (b, c i d) može se uočiti da prosečna dimenzija elipsoidnih nanočestica zavisi od početne koncentracije prekursorskih nanotuba TiO_2 . Naime, hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba Ti(IV) oksida najmanje koncentracije (25 mg/ml) za rezultat ima sintezu nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} čija je dužina u opsegu od 40 do 50 nm, dok je njihova poprečna (lateralna) dimenzija 14-16 nm, slika 4.1.4. (b).

Povećanje koncentracije prekursorske disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na 50 mg/ml, ne dovodi do značajne promene u dimenzijama rezultujućih elipsoidnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , slika 4.1.4. (c). Međutim, dalje povećanje (75 mg/ml) koncentracije nanotuba Ti(IV) oksida u prekursorskoj disperziji rezultiralo je formiranjem elipsoidnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} većih dimenzija i sa širom raspodelom veličina. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi 15-20 nm, dok je njihova dužina između 50-80 nm, slika 4.1.4. (d).

Povećanje dimenzija elipsoidnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , u skladu je sa smanjenjem apsolutne koncentracije jona Eu^{3+} kod ovih čestica obzirom da je u prekursorskoj disperziji povećavana samo koncentracija nanotuba Ti(IV) oksida dok je koncentracija jona dopanta bila nepromenjena. Sa druge strane, utvrđeno je da prisustvo jona Eu^{3+} tj. povećanje njihove koncentracije može uticati na smanjenje veličine čestica TiO_2 . Naime, formiranje Eu-O-Ti veza na površini ili u unutrašnjosti čestica može omesti rast čestica TiO_2 .^{173,174}

4.1.1.2. Određivanje sadržaja Eu

Sadržaj Ti i Eu u nanočesticama TiO_2 dopiranim jonima Eu^{3+} , sintetisanim hidrotermalnom metodom na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$, koje su nakon sinteze filtrirane ili dijalizirane, u cilju oslobađanja od viška jona dopanta, određivan je ISP-OE spektroskopijom.

Metode filtracije i dijalize disperzija dopiranih nanočestica TiO_2 , kao postsintetski tretmani, su primenjivane u cilju ispitivanja uticaja pozicije jona dopanta na fotoluminescentna svojstva, obzirom da njihova primena ostavlja jone dopanta ugrađene na različitim pozicijama u nanočesticama. Naime, u procesu dijalize disperzija dopiranih nanočestica TiO_2 u odnosu na vodu ($\text{pH}=3$ ili $\text{pH}=5$), dolazi do efikasne

eliminacije viška jona Eu^{3+} adsorbovanih na površini čestica kao i do eliminacije jona dopanta ugrađenih na nekoordinisanim Ti defektima u površinskom sloju nanočestica koji su slabije vezani za anatas kristalnu rešetku.¹²⁹ Ovaj proces predstavlja veoma važan korak jer omogućava da se prilikom ispitivanja optičkih osobina ovih sistema prati odziv koji potiče upravo od jona dopanta koji su ugrađeni u matricu TiO_2 . Sa druge strane, postsintetski tretman filtriranjem disperzija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , bez dodatnog ispiranja, podrazumeva zadržavanje dopanta i na površini čestica, što znači istovremeno prisustvo različito koordinisanih jona Eu^{3+} u TiO_2 matrici.

Koncentracija Eu u dopiranim nanočesticama TiO_2 sintetisanim na $\text{pH}=3$, koje su filtrirane nakon sinteze, iznosila je 0,7 at.% u odnosu na Ti dok je u dijaliziranom uzorku koncentracija Eu iznosila 0,24 at.% u odnosu na Ti. Efikasnost procesa dijalize vodenih disperzija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , primenjenog nakon njihove sinteze, je potvrđena na ovaj način, obzirom da je dobijena koncentracija (0,24 at.%) višestruko niža u odnosu na početnu koncentraciju. Takođe, veća efikasnost dijalize kao postsintetskog postupka koji je primenjivan u cilju uklanjanja viška tj. neugrađenih jona dopanta, u odnosu na postupak filtracije je takođe potvrđena. Dijalizom disperzija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} je postignut cilj tj. eliminisani su joni dopanta sa površine nanočestica TiO_2 i iz okruženja, pri čemu su zaostali samo joni dopanta koji su ugrađeni supstituciono ili intersticijalno u kristalnu rešetku tj. u unutrašnjosti nanočestice TiO_2 . Stabilnost jona dopanta u kristalnoj rešetci je proveravana ponovljenim procesom dijalize nakon čega je ISP-OES merenjima utvrđena nepromenjena vrednost koncentracije jona dopanta što je ukazivalo na nemogućnost njihovog kvantitativnog eliminisanja.

Koncentracija Eu u elipsoidnim nanočesticama TiO_2 iz disperzija koje su, nakon sinteze na $\text{pH}=5$, filtrirane iznosila je: 0,5; 0,34 i 0,2 at.% u odnosu na Ti, za uzorke koji su sadržali 25, 50 i 75 mg nanotuba Ti(IV) oksida/10 ml u prekursorskoj disperziji, redom. Koncentracija Eu u elipsoidnim nanočesticama TiO_2 iz disperzija koje su nakon sinteze na $\text{pH}=5$, dijalizirane iznosila je: 0,42; 0,18 i 0,041 at.% u odnosu na Ti, za uzorke koji su sadržali 25, 50 i 75 mg nanotuba TiO_2 /10 ml u prekursorskoj disperziji, redom.

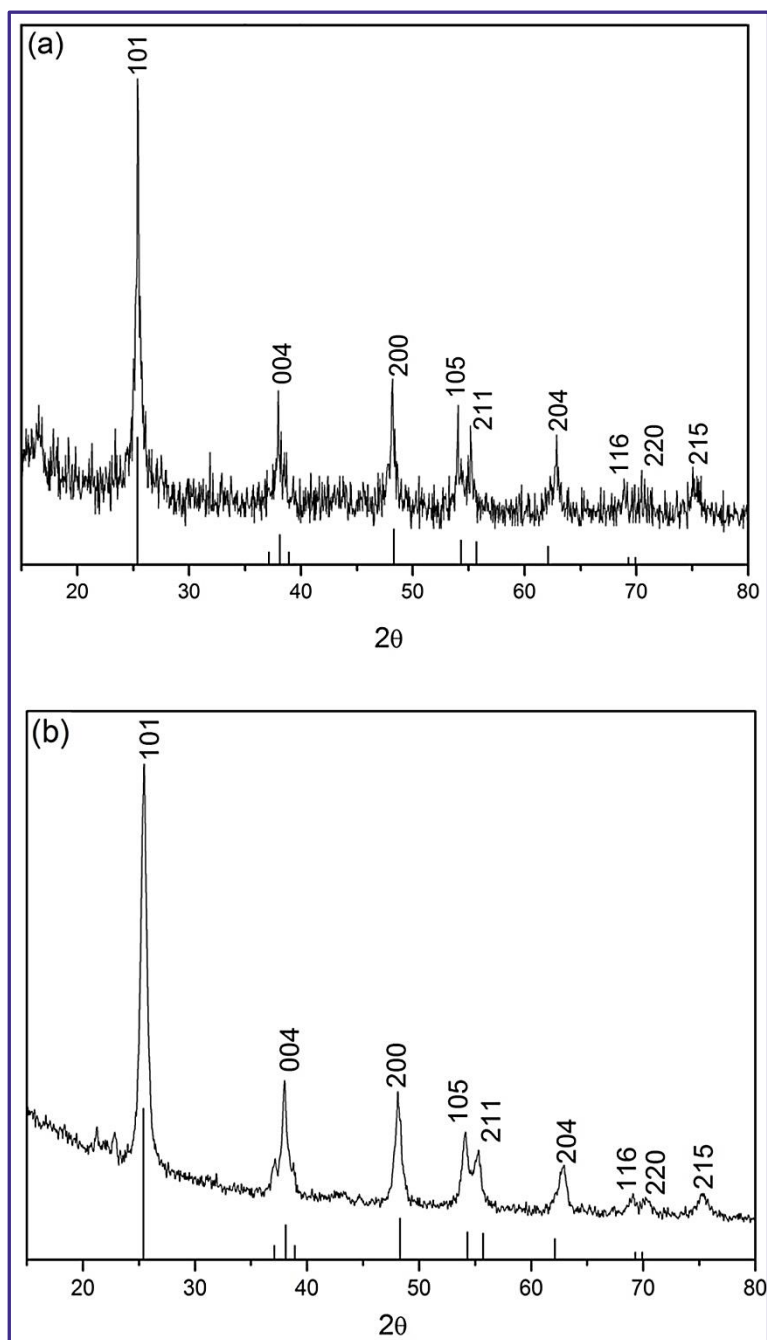
U prethodno pomenutim podacima uočava se razlika u izmerenim koncentracijama Eu (0,24 at.% i 0,42 at.%) ugrađenih u nanočestice TiO_2 koje su

sintetisane na dve različite pH vrednosti (pH=3 i pH=5) prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida iste koncentracije (25 mg nanotuba Ti(IV) oksida/10 ml) na koje je primenjena dijaliza kao postsintetski tretman. Ova razlika u efikasnosti procesa dopiranja jona Eu^{3+} ukazuje na različit broj dopiranih jona u pentakoordinisanim defektima na površini obe vrste nanočestica kao i u prvih nekoliko unutrašnjih slojeva nanočestice u kojima se oni javljaju.¹²⁹ Generalno govoreći, dopirane nanočestice TiO_2 sintetisane na pH=3 zbog svog oblika i veličine (veći odnos površina/zapremina) poseduju veći broj nepotpuno koordinisanih (nekoordinisanih) površinskih defekata pa se može očekivati da će se veći broj jona Eu^{3+} nalaziti na površini ovih čestica i biti podložniji eliminaciji tokom dijalize kao postsintetskog tretmana disperzije dopiranih nanočestica TiO_2 .^{129,174} Na osnovu prethodno navedenog za očekivati je da je koncentracija jona dopanta u nanočesticama TiO_2 sintetisanim na pH=3 manja u odnosu na koncentraciju jona dopanta u elipsoidnim nanočesticama TiO_2 sintetisanim na pH=5.

4.1.1.3. Strukturna analiza

Za određivanje kristalne strukture nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} korišćena je pored metode elektronske difrakcije i metoda difrakcije rendgenskih zraka. Na slici 4.1.5. prikazani su difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursor disperzije nanotuba Ti(IV) oksida i jona Eu^{3+} , na pH=3 i pH=5.

Analizom difraktograma prikazanih na slici 4.1.5. može se zaključiti da je u dijaliziranim uzorcima nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} nezavisno od pH sredine prekursorske disperzije prisutna anatas kristalna faza (JCPDS 89-4921), bez primesa drugih za TiO_2 karakterističnih kristalnih faza ili drugih produkata (oksida europijuma, mešanih oksida Ti-Eu). Na ovakav zaključak navodi prisustvo difrakcionih pikova karakterističnih za sledeće ravni u kristalnoj rešetki anatas TiO_2 : (101), (004), (200), (105), (211), (204), (116), (220), (215), uz istovremeno zadržan i odnos njihovih međusobnih intenziteta.



Slika 4.1.5 Difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,42 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b). Na slici su obeležene pozicije pikova i Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatasa kristalne strukture TiO_2

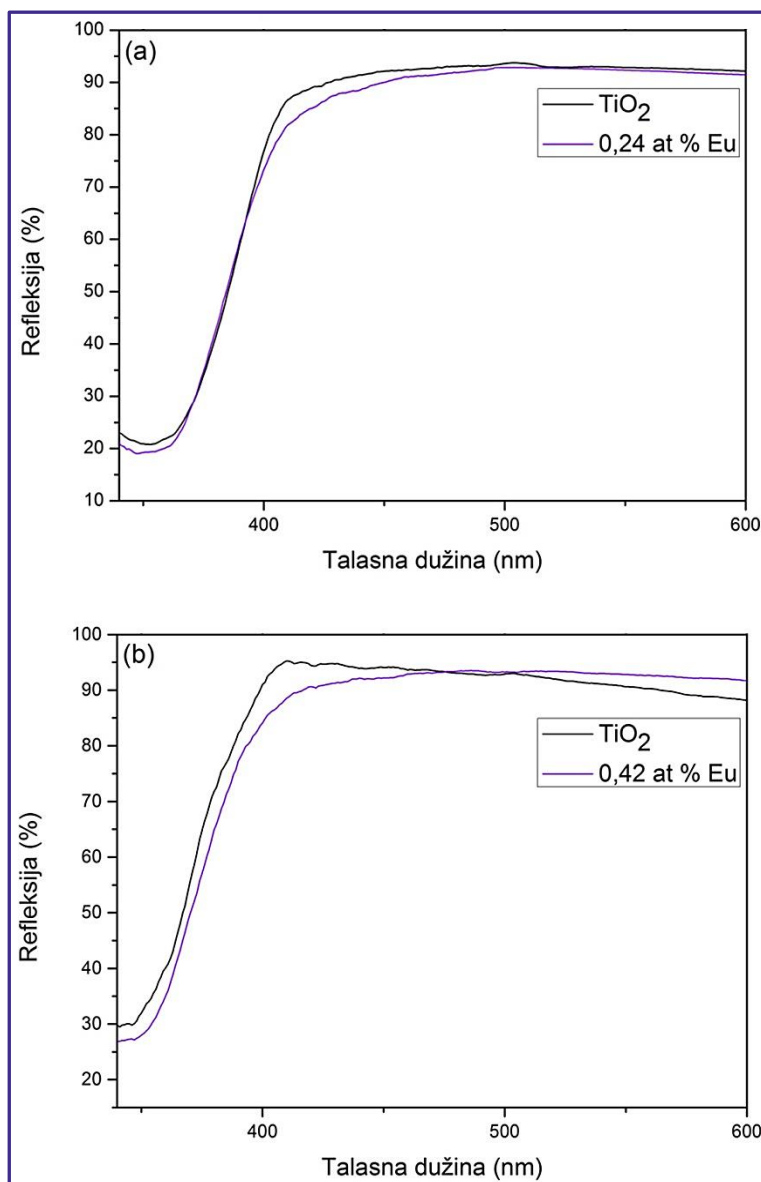
Blago širenje difrakcionih maksimuma ukazuje na nanometarske dimenzije dobijenih čestica. Međutim, i pored toga što nije uočen poremećaj anatasa kristalne forme dopiranih nanočestica TiO_2 i dalje postoji mogućnost prisustva lokalizovanih

distorzija u kristalnoj strukturi usled ugrađivanja jona Eu^{3+} bilo da je to supstituciono ili intersticijalno. Uzimajući u obzir vrednosti 2θ uglova na kojima se javljaju difrakcioni maksimumi karakteristični za kristalne ravni (101) i (004) ($2\theta_{101}=25,356$ i $2\theta_{004}=37,846$; JCPDS 89-4921) kod čiste TiO_2 kristalne forme anatas, uočava se (slika 3.1.5.) neznatno pomeranje položaja difrakcionih maksimuma karakterističnih za (101) i (004) kristalne ravni dijaliziranih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} ($2\theta_{101}=25,345$ i $2\theta_{004}=37,807$ za nanočestice sintetisane na $\text{pH}=3$ i $2\theta_{101}=25,404$ i $2\theta_{004}=37,99$ za nanočestice sintetisane na $\text{pH}=5$). Ovakav neznatan pomeraj difrakcionih maksimuma je posledica promene d rastojanja između pomenutih ravni i posledica je lokalne deformacije anatas kristalne rešetke usled ugradnje jona Eu^{3+} čiji je jonski radijus (0,1087 nm), kada se nalazi u oktaedarskoj koordinaciji, veći od radijusa jona Ti^{4+} (0,0745 nm) u istom tipu koordinacije.¹⁷⁰ Ovde treba uzeti u obzir i različito naelektrisanje jona domaćina i jona dopanta kada se govori o mogućim razlozima za izduživanje elementarne ćelije u kristalnoj rešetki nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} . Upravo pomenute razlike u jonskim radijusima Ti^{4+} i Eu^{3+} ograničavaju rastvorljivost jona Eu^{3+} u anatas kristalnoj rešetki TiO_2 . U literaturi se može naći podatak da maksimalna koncentracija jona Eu^{3+} koja se može uspešno ugraditi u TiO_2 kristalnu rešetku iznosi 0,5 at.%, i iznad koje može doći do formiranja jedinjenja $\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ pirohlora kao konačnog produkta.¹⁶⁹

Generalno posmatrajući, joni Eu^{3+} se mogu ugraditi u kristalnu rešetku nanočestice TiO_2 na više mesta sa različitim energijama vezivanja i to: supstituciono, ali sa manjom verovatnoćom usled razlike u radijusima između jona Eu^{3+} i Ti^{4+} , na nekoordinisanim površinskim defektima koji se protežu unutar prvih nekoliko atomskih slojeva u čestici, i mogu se ugraditi intersticijalno.^{118,129}

4.1.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

U svrhu optičke karakterizacije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} mereni su UV-VIS spektri praškastih uzoraka u refleksionom modu. Na slici 4.1.6. prikazani su refleksioni spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$.



Slika 4.1.6. Refleksioni spektri nedopiranih nanočestica TiO_2 i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,24 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,42 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

Na osnovu refleksionih spektara prikazanih na slici 4.1.6. može se uočiti neznatna promena u refleksionim karakteristikama nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} u odnosu na nedopirane nanočestice TiO_2 sintetisane pri istim uslovima uz upotrebu tubularnih prekursora. Prisustvo jona dopanta nije značajno uticalo na pomeraj praga apsorpcije TiO_2 , odnosno vrednost energetskog procepa TiO_2 ostala je skoro nepromenjena.^{123,176} Takođe, bela boja praha nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+}

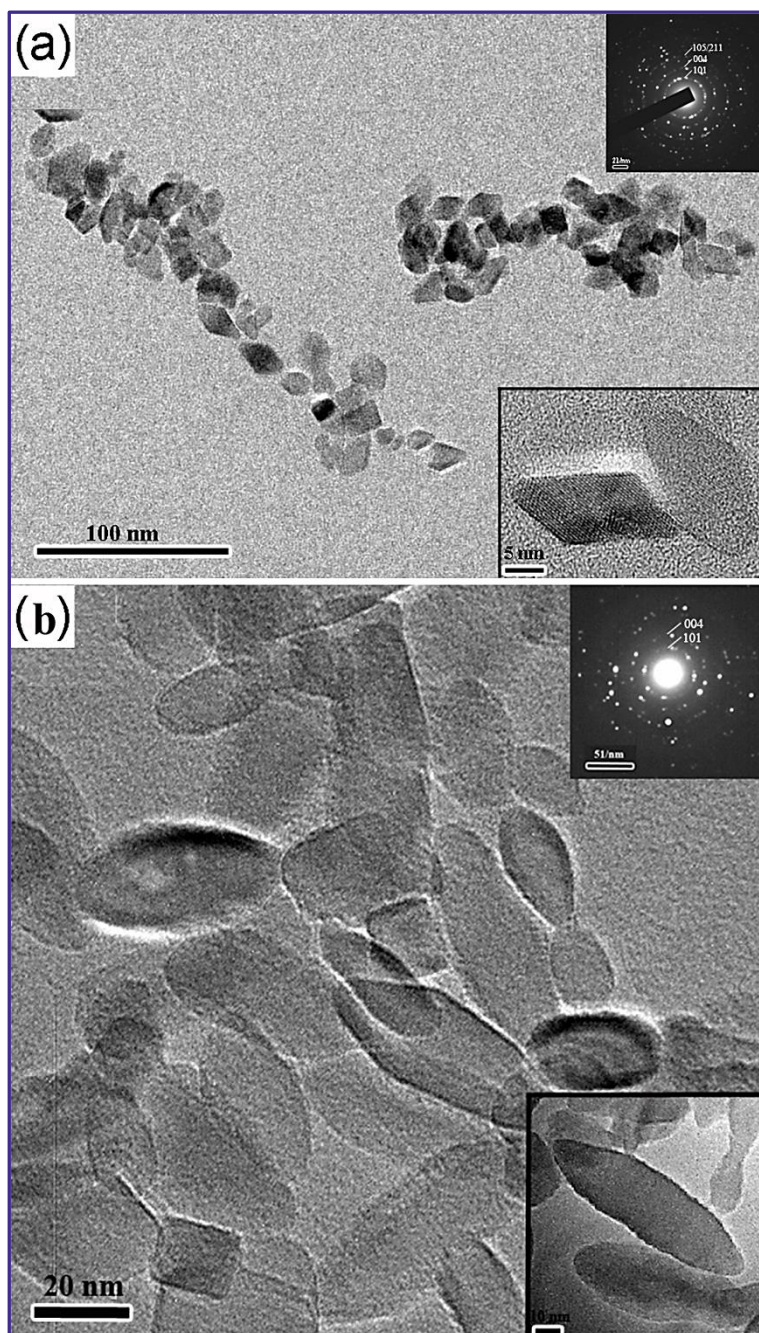
ukazuje na to da nezavisno od oblika, dopirane nanočestice ne sadrže ni veći broj kiseoničnih šupljina.¹⁷⁷

4.1.2. Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Sm³⁺

4.1.2.1. Morfološka karakterizacija

Kada se primenjuju konvencionalne metode sinteze iz molekulskih prekursora proces tzv. samočišćenja nanočestica od jona dopanta, u fazi njihovog rasta, sprečava njihovo efikasno dopiranje i ometa njihov konačan razvoj. Jedan od načina za prevazilaženje ovog problema jeste inicijalno adsorbovanje jona dopanta na površinu visoko stabilnog jezgra (nukleacionog centra, nukleacionog klastera) čestica.¹⁷⁸ Imajući u vidu da energija formiranja defekata raste sa smanjenjem veličine čestice, mehanizam samoprečišćavanja predstavlja glavni razlog efikasne eliminacije jona dopanta tokom procesa dijalize.¹⁷⁹ Naime, iz literature je poznato da se jon dopanta može ugraditi u kristalnu rešetku nanočestice samo ukoliko je vreme zadržavanja adsorbovanog jona dopanta na površini jezgra čestice uporedivo sa recipročnom brzinom rasta same čestice.¹⁷⁸ Radijus jona Sm³⁺ u oktaedarskoj koordinaciji je 0,1098 nm, što je znatno manje od rastojanja između slojeva nanotuba Ti(IV) oksida (0,73 nm).¹⁷⁰ Zbog toga se može očekivati prodiranje jona Sm³⁺ u prostor između slojeva nanotuba i njihova adsorpcija na visokoreaktivnim nekoordinisanim defektima.^{129,150,169} Uzimajući u obzir sve gore navedeno možemo zaključiti da se upotrebom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Sm³⁺ kao prekursora u sintezi dopiranih nanočestica TiO₂ izbegavaju problemi vezani za proces nukleacije i samoprečišćavanja nanočestica.

Transmisione elektronske mikrofografije nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ sintetisanih hidrotermalnom metodom na pH=3 i pH=5, prikazane su na slici 4.1.7.



Slika 4.1.7. TEM mikrografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b). Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima

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

nanotuba i rastvorenih jona Sm^{3+} na $\text{pH}=5$ za posledicu ima promenu oblika sintetisanih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} . Kao što se vidi na slici 4.1.7. (b) dolazi do formiranja elipsoidnih nanočestica čija se dužina nalazi u opsegu između 25 i 70 nm. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi između 10 i 20 nm.

4.1.2.2. Određivanje sadržaja Sm

Za određivanje sadržaja Sm u dopiranim nanočesticama TiO_2 u odnosu na Ti, primenjena je ISP-OE spektroskopija.

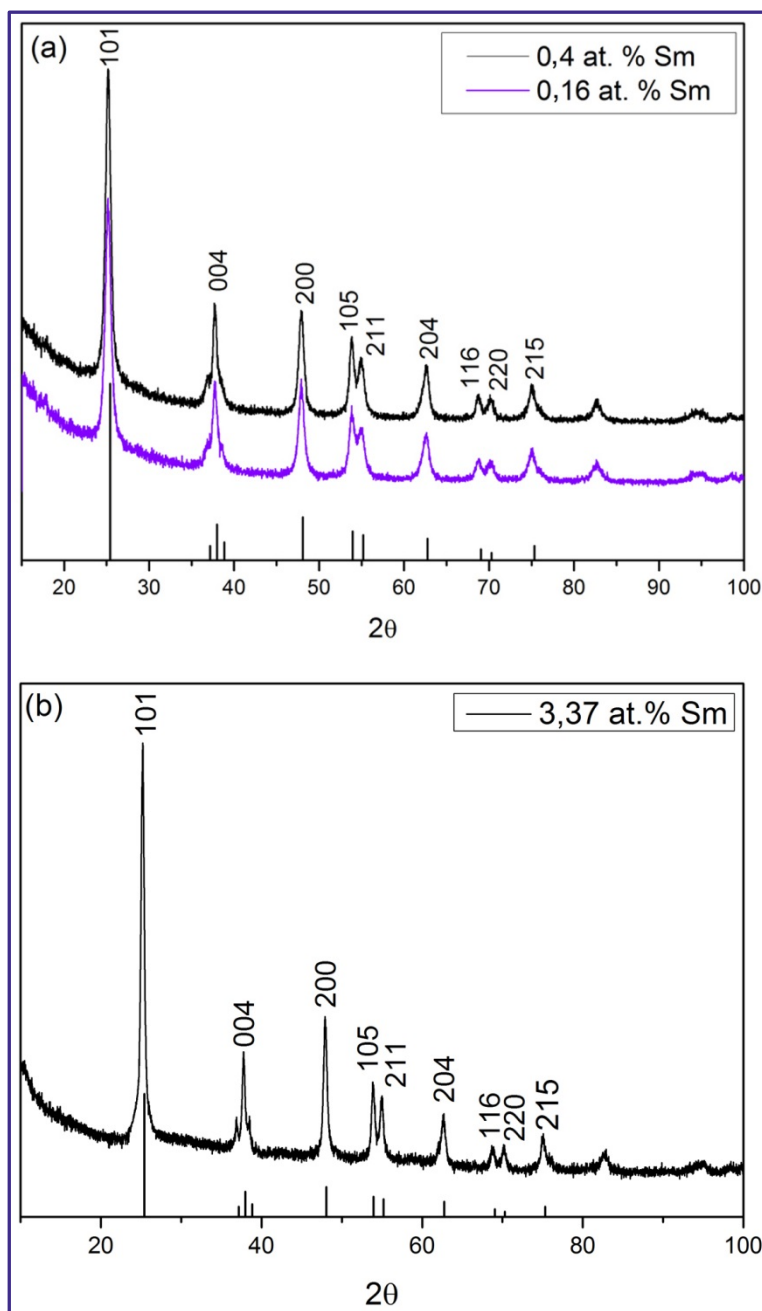
Proces dijalize disperzije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} je primenjen, kao postsintetski tretman, u cilju uklanjanja viška jona Sm^{3+} fisorbovanih na samoj površini nanočestica TiO_2 kao i jona Sm^{3+} iz nekoliko (prvih tri do pet) unutrašnjih atomskih slojeva nanočestica koji obiluju nekoordinisanim defektima.⁴⁵ Joni Sm^{3+} koji zaostaju u nanočesticama TiO_2 nakon dijalize su najverovatnije supstituciono i intersticijalno ugrađeni u kristalnu rešetku TiO_2 .

Koncentracija Sm u dva uzorka dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$, nakon dijalize iznosila je 0,16 i 0,4 at.% u odnosu na koncentraciju Ti. Koncentracija Sm u dopiranim nanočesticama TiO_2 elipsoidnog oblika, sintetisanih na $\text{pH}=5$ nakon dijalize iznosila je 3,37 at.% u odnosu na koncentraciju Ti.

4.1.2.3. Strukturna analiza

Kristalna struktura nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} analizirana je metodom difrakcije rendgenskih zraka. Na slici 4.1.8. prikazani su difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih hidrotermalnom metodom na $\text{pH}=3$ i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 3,37 at.% sintetisanih istom metodom, ali hidrotermalnim tretmanom prekursorske disperzije na $\text{pH}=5$.

Iz rezultata prikazanih na slici 4.1.8. se vidi da svi sintetisani uzorci nanočestica TiO_2 , bez obzira na koncentraciju dopanta, oblik nanočestica i pH vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu. Uočava se i odsustvo primesa drugih kristalnih faza karakterističnih za TiO_2 ili drugih produkata. Prisustvo svih karakterističnih maksimuma difrakcije sa očuvanim odnosom intenziteta ukazuje na izotropnu distribuciju jona Sm^{3+} u sintetisanim nanočesticama.



Slika 4.1.8. Difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b). Na slici su obeležene pozicije pikova i Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatase kristalne strukture TiO_2

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

kristalografska mesta dovoljno prostorna za ugradnju velikih jona kao što je jon Sm^{3+} .¹⁸⁰ Prvo kristalografsko mesto jeste $4a$ i u anatas kristalnoj rešetki predstavlja poziciju jona Ti^{4+} . Njegova lokalna simetrija je $D_{2d} (\bar{4}2m)$ i smešten je u centru tetragonalnog disferoida (TiO_6 oktaedar). Karakterišu ga sledeći elementi simetrije: inverzna osa simetrije četvrtog reda ($\bar{4}$), dve ose drugog reda ($2_x, 2_y$) i dve ravni simetrije (δ_1, δ_2). Prilikom ugradnje jona Sm^{3+} na ovo kristalografsko mesto dolazi do ortorombične distorzije tetragonalnog disferoida, koji onda prelazi u rombični disfenoid. Usled distorzije gube se neki elementi simetrije ($\bar{4}, \delta_1, \delta_2$), odnosno dolazi do spuštanja lokalne simetrije sa D_{2d} na C_{2v} .¹⁸⁰ Drugo moguće kristalografsko mesto za ugradnju jona Sm^{3+} jeste $4b$ i u anatas kristalnoj strukturi je nepopunjeno (oktaedar bez jona Ti^{4+}). Njegova lokalna simetrija je takođe $D_{2d} (\bar{4}2m)$, ali je nešto veće zapremine (usled izduženja duž ose simetrije četvrtog reda) u odnosu na mesto $4a$. Prilikom ugradnje jona Sm^{3+} na ovo mesto opet dolazi do prostorne distorzije-nastaje rombična piramida, gube se elementi simetrije ($\bar{4}, 2_x, 2_y$) i lokalna simetrija se spušta na D_2 .¹⁸⁰

Gore pomenuti oktaedri su tako smešteni u prostor kristalne rešetke TiO_2 da dele jednu ivicu, pri čemu je oktaedar sa šupljinom okružen sa 8 TiO_6 oktaedara. Uzimajući u obzir malu rastvorljivost jona Sm^{3+} u kristalnoj rešetki TiO_2 usled razlika u naelektrisanjima i jonskim radijusima jona Ti^{4+} (0,0745 nm) i Sm^{3+} (0,1098 nm) i činjenici da TiO_6 oktaedri imaju manju zapreminu, za očekivati je da će se joni Sm^{3+} pored supstitucione ugradnje ugrađivati i intersticijalno u kristalnu rešetku TiO_2 .

Parametri rešetke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} izračunati su primenom Rietveldove metode utalnjanja i KOALARIE programskog paketa pogodnog za uzorke sa izraženim mikrostrukturnim parametrima. Izračunati parametri rešetke (a i c) i zapremina (V) jedinične ćelije prikazani su u Tabeli 3.1.1.

Tabela 4.1.1. Parametri rešetke (a i c) i zapremina (V) jedinične ćelije, za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Sm^{3+} sintetisane na $\text{pH}=3$ i 5

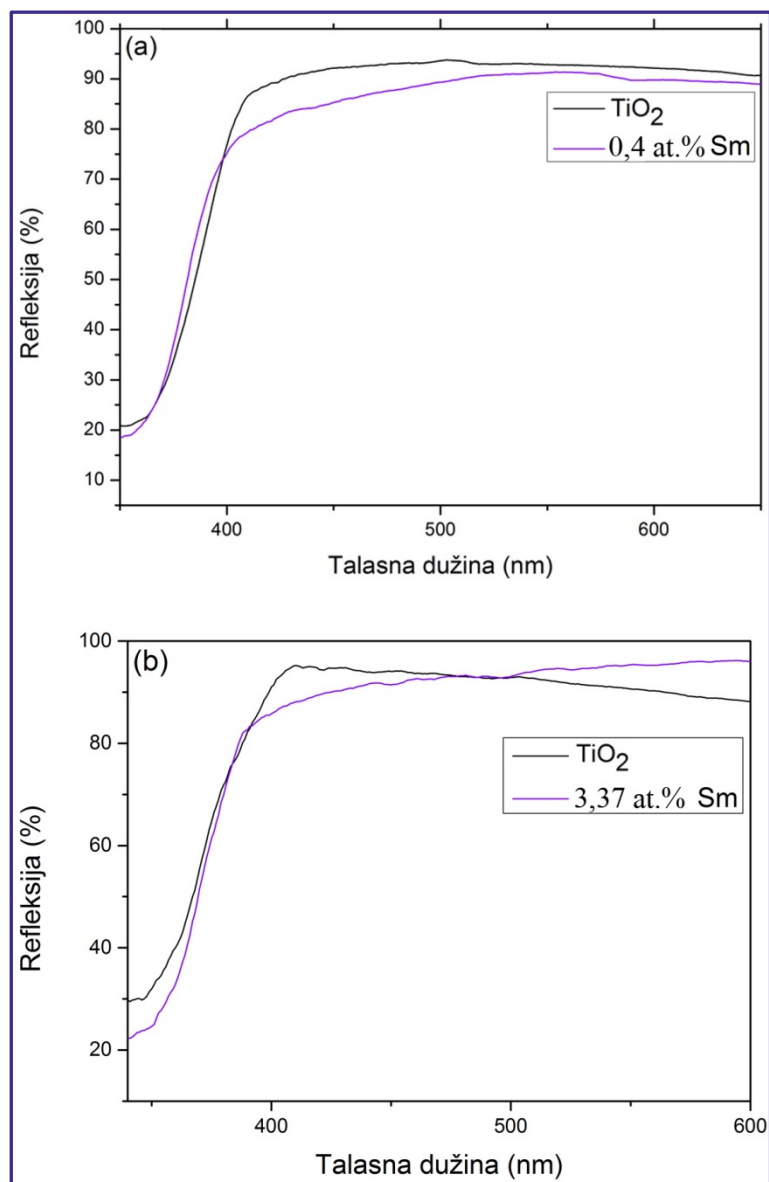
	At. % Sm^{3+}	a (Å)	c (Å)	V (Å ³)
$\text{pH}=3$	0,16	3,78782	9,49797	136,2730
	0,40	3,79000	9,50651	136,5525
$\text{pH}=5$	3,37	3,79513	9,50988	136,9712

Vrednosti parametara rešetke a i c za anatas TiO_2 kristalnu strukturu prema referentnoj kristalografskoj tablici iznose 3,777 i 9,501 Å, redom (JCPDS 89-4921). Rezultati utičnjavanja strukturnih parametara predstavljeni u Tabeli 3.1.1. su pokazali da dolazi do promene u vrednostima parametara kristalne rešetke i vrednosti V . Blagi porast vrednosti parametara rešetke i zapremine jedinične ćelije predstavljaju indicaciju ugradnje jona dopanta u kristalnu rešetku nanočestica TiO_2 .^{181,182}

4.1.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

UV-VIS spektri u refleksionom modu uzoraka praha nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} sintetisanih hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursor disperziju nanotuba Ti(IV) oksida i rastvorenih jona Sm^{3+} na različitim pH (pH=3 i pH=5) prikazani su na slici 4.1.9.

Refleksioni spektri dopiranih nanočestica TiO_2 , prikazani na slici 4.1.9. ukazuju na neznatne promene njihovih optičkih osobina u vidljivoj oblasti (>400 nm) u poređenju sa optičkim karakteristikama nedopiranih nanočestica TiO_2 . Takođe, koncentracije jona Sm^{3+} ugrađenih u nanočestice TiO_2 nemaju značajnog uticaja na pomeranje praga apsorpcije nanočestica TiO_2 , odnosno na vrednost energetskog procepa TiO_2 ($E_g \sim 3,2$ eV).¹¹³ Bela boja uzoraka nakon sinteze takođe ukazuje na to da sintetisane nanočestice ne sadrže značajnu količinu kiseoničnih šupljina.¹⁷⁷



Slika 4.1.9. Refleksioni spektri nedopiranih i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na pH=3 (a) i nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺ koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na pH=5 (b)

4.1.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO₂ dopiranih jonima retkih zemalja (Eu³⁺ i Sm³⁺)

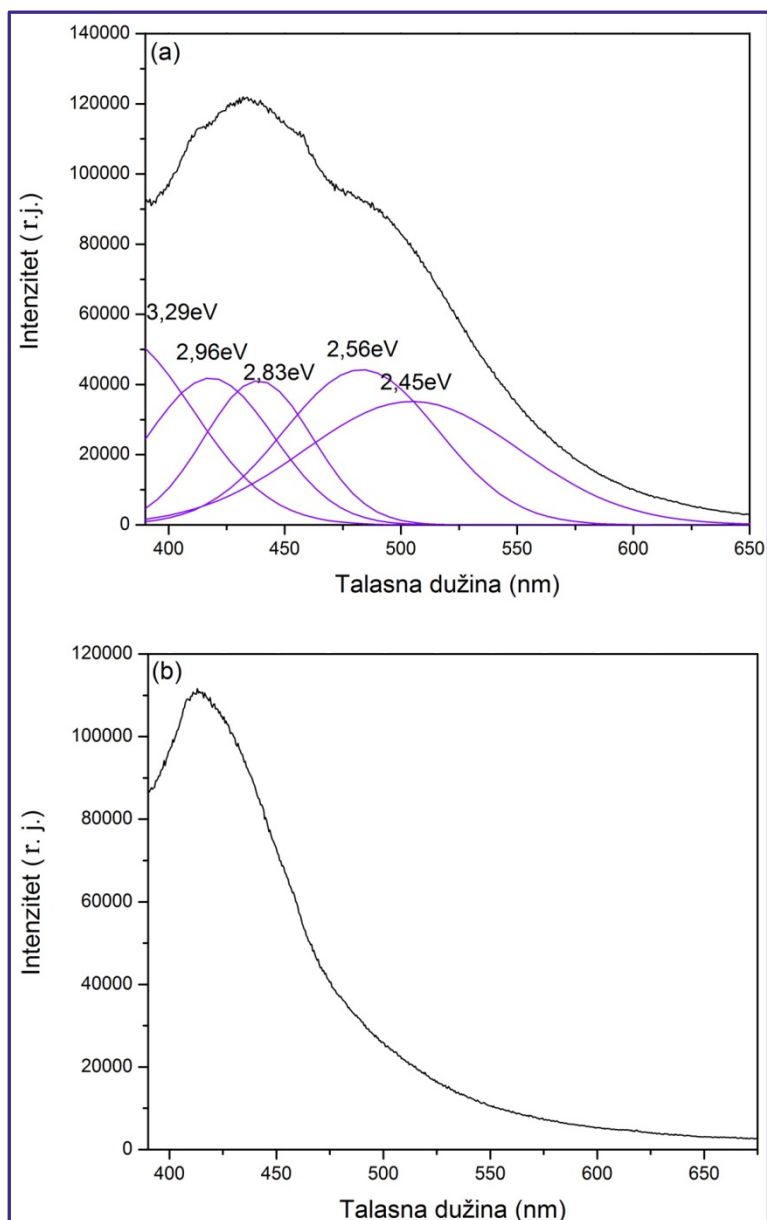
4.1.3.1. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO₂

Nakon pobuđivanja TiO₂ energijom jednakom ili većom od vrednosti njegovog energetskog procepa (>3,2 eV) dolazi do razdvajanja naelektrisanja, odnosno do prelaza elektrona iz valentne u provodnu zonu uz istovremeno formiranje šupljine u valentnoj

zoni (formiranje ekscitona). Takođe, elektroni iz provodne zone mogu biti zahvaćeni na nekom od nivoa energetske pozicioniranih unutar energetske procepa koji potiču upravo od različitih površinskih defekata ili defekata kristalne rešetke TiO₂. Fotostvoreni nosioci naelektrisanja mogu se rekombinovati radijativno ili neradijativno, s tim što je radijativna luminescencija TiO₂ uglavnom prilično slaba. Fotoluminescencija TiO₂ posledica je prelaza sa energetske nivoa defekata koji se nalaze unutar energetske procepa TiO₂ i ujedno predstavlja indicaciju o efikasnosti transporta naelektrisanja.^{183,184} Sa druge strane, neradijativna rekombinacija naelektrisanja je dominantna kod TiO₂ usled veoma jakog sprezanja talasnih funkcija zahvaćenih elektrona i šupljina sa fononima kristalne rešetke.¹⁸⁵

Na slici 4.1.10. prikazani su emisijski spektri nedopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih hidrotermalnim tretmanima prekursorskih disperzija nanotuba na pH=3 i pH=5. Talasna dužina pobuđujuće svetlosti je bila $\lambda_{pob}=365$ nm.

Analizirajući emisijski spektar prikazan na slici 4.1.10. (a), uočava se da emisiju nedopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih na pH=3, karakteriše relativno širok i slabo (strukturiran) razložen emisijski spektar sa pikom na oko 450 nm (2,76 eV). Razlaganjem (dekonvolucijom) emisijskog spektra nanočestica TiO₂ pomoću komercijalnog programa OriginPro 7.5. uz upotrebu Multiple Peak Fit opcije i Gauss-ove Peak Shape funkcije (PSF) i na osnovu podataka iz literature, dobija se pet definisanih pikova na sledećim energijama: 3,29 eV (377 nm), 2,96 eV (419 nm), 2,83 eV (438 nm), 2,56 eV (484 nm) i 2,45 eV (506 nm).^{9,186} Ovakav rezultat razlaganja (dekonvolucije) spektra ukazuje na postojanje energetske nivoa pozicioniranih unutar energetske procepa TiO₂ koji su posledica prisustva defekata u kristalnoj strukturi nanočestica TiO₂. Dobijeni rezultati su u dobrom slaganju sa rezultatima objavljenim u radovima drugih autora koji su ispitivali energetske nivoe defekata u nanočesticama TiO₂, sintetisanim drugim metodama.^{9,186-189} Generalno govoreći, do emisije poluprovodnika nakon eksitacije energijom većom od energetske procepa, dolazi usled rekombinacije zahvaćenih ekscitona (kod direktnih poluprovodnika), ili deeksitacije elektrona sa postojećih defektnih stanja (kiseonične šupljine, površinski defekti, itd).



Slika 4.1.10. Emisioni spektri nedopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih na pH=3 (a) i pH=5 (b)

Postoje tri razloga koji dovode do emisije TiO₂ kristalne forme anatas: postojanje zahvaćenih ekscitona na TiO₆ oktaedrima, prisustvo kiseoničnih šupljina u kristalnoj rešetki i prisustvo površinskih defekata.¹⁹⁰

Nestruktuirana traka na 419 nm (2,96 eV) u emisionom spektru nedopiranih nanočestica TiO₂ hidrotermalno sintetisanih na pH=3, slika 4.1.10. (a) odgovara najnižem indirektnom prelazu iz centra na ivicu Brillouine (Brillouin) zone, $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$.¹⁸⁸ Mc Hale i saradnici su utvrdili da se emisijski pik na približno 420 nm (2,95 eV) može pripisati emisiji sa energetskega nivoa koji se nalaze uz provodnu zonu, koja je uglavnom

neosetljiva na okruženje, što dalje ukazuje da ovaj prelaz predstavlja karakterističan prelaz za TiO_2 .^{184,190} Lei i saradnici su takođe potvrdili da traka na 425 nm potiče od sopstvenih stanja TiO_2 , odnosno ekscitona lokalizovanih na TiO_6 oktaedrima, dok su emisione trake na 460 i 530 nm pripisali prelazima sa nivoa koji potiču od površinskih defekata/kiseoničnih šupljina.¹⁹¹ Takođe, traka na 438 nm (2,83 eV) i široka traka iznad 484 nm (2,56 eV) ukazuju da emisija na nižim energijama potiče od prelaza sa energetske nivoa unutar energetskog procepa TiO_2 . Ovakve trake su potvrda postojanja defekata u kristalnoj rešetki i/ili površinskih defekata u nanočestici. Slične pozicije ovakvih nivoa smeštenih neposredno uz provodnu zonu TiO_2 potvrdili su i drugi autori.^{9,187-189} Kumar i saradnici su energetski nivo na 2,59 eV pripisali jonima Ti^{4+} koji se nalaze neposredno uz kiseoničnu šupljinu.¹⁸⁵ Colombo i saradnici potvrdili su postojanje ovog elektronskog nivoa uz pomoć femtosekundne spektroskopije.¹⁹² Takođe, Saraf i saradnici su traku na 442 nm (2,8 eV) pripisali rekombinaciji zahvaćenih ekscitona lokalizovanih na TiO_6 oktaedrima.¹⁹³ Luo i saradnici su detektovali široku traku na oko 400 nm (3,1 eV) u temperaturno zavisnom fotoluminescentnom spektru nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Er^{3+} i pripisali je prelazima sa energetske nivoa defekata koji nastaju ugradnjom Er u TiO_2 , koji su rezultat distorzija u kristalnoj rešetki i kompenzacije u naelektrisanju.¹⁹⁴

Emisioni spektar nedopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih hidrotermalnom metodom na pH=5, prikazan je na slici 4.1.10. (b). Na prikazanom emisionom spektru uočava se intenzivna traka sa pikom na 2,95 eV (420 nm), dok se ne uočavaju pikovi na energijama 2,83 eV (438 nm), 2,56 eV (484 nm) i 2,45 eV (506 nm) karakteristični za prelaze sa nivoa koji se nalaze unutar energetskog procepa TiO_2 . Odsustvo traka na nižim energijama ukazuje na to da one potiču od prelaza sa površinskih stanja defekata, za razliku od trake na 2,95 eV (420 nm) što potvrđuje da je ovaj prelaz sopstveni fenomen TiO_2 . Ova razlika u emisionim spektrima nanočestica TiO_2 sintetisanih na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5) prekursorske disperzije ukazuje na činjenicu da elipsoidne nanočestice TiO_2 sintetisane na pH=5 poseduju znatno manje defekata. Naime, oblik (smanjena zakrivljenost površine) nanočestica TiO_2 sintetisanih na pH=5, kao i njihova veća dimenzija (smanjen odnos površina/zapremina), u odnosu na nanočestice TiO_2 sintetisane na pH=3, uzrokuju i manji broj površinskih defekata.

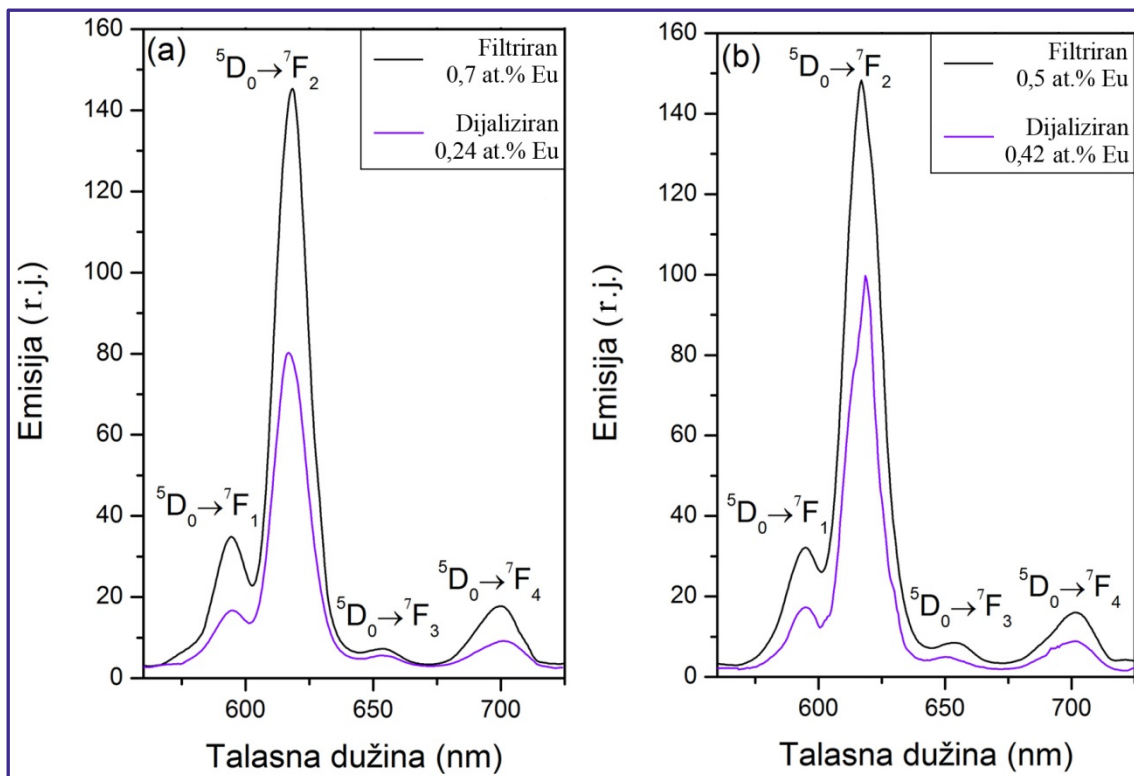
4.1.3.2. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+}

TiO_2 predstavlja pogodan materijal za dopiranje zbog povoljnih optičkih i termalnih osobina, širokog energetskeg procepa i male apsorpcije u vidljivoj oblasti. Dopiranje nanočestičnog TiO_2 jonima retkih zemalja je adekvatan način za senzibilizaciju, odnosno pojačanje emisije ovih jona obzirom da je direktna ekscitacija zabranjenih unutrašnjih f elektronskih prelaza jona retkih zemalja neefikasna. Do pojačanja emisije dolazi preko ekscitonske rekombinacije i prenosa energije sa matrice TiO_2 na jon dopanta.

Razlike koje postoje u hemijskim karakteristikama između jona matrice TiO_2 i jona dopanta (retke zemlje) mogu dovesti do precipitacije u slučaju veće koncentracije, odnosno, joni dopanta se adsorbuju na površini nanočestice. U slučaju kada je površina nanočestice pokrivena hidroksilnim grupama, što je i karakteristika nanočestica TiO_2 , verovatnoća za neradijativnu relaksaciju jona dopanta je veća.¹⁹⁵

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

Na slici 4.1.11. prikazani su emisioni spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5). Rezultujuće disperzije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} su postsintetski filtrirane i dijalizirane. Talasna dužina pobuđivanja kod svih uzoraka bila je $\lambda_{pob}=396$ nm.



Slika 4.1.11. Emisioni spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,7 i 0,24 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koncentracije 0,5 i 0,42 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

Iz merenja fotoluminescencije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} koje su sintetisane na $\text{pH}=3$, može se zaključiti da se emisija ovih čestica, slika 4.1.11. (a), sastoji od četiri karakteristična prelaza sa nivoa 5D_0 nezavisno od primenjenog postsintetskog tretmana. Pikovi u emisionim spektrima koji se javljaju na talasnim dužinama $\lambda=594$, $\lambda=617$, $\lambda=653$ i $\lambda=700$ nm se pripisuju sledećim prelazima: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, redom.

Poređenjem emisionih spektara nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ čije su disperzije u postsintetskim postupcima dijalizirane ili filtrirane lako se uočava da su intenziteti pikova koji se pojavljuju na talasnim dužinama $\lambda=594$, $\lambda=617$ i $\lambda=700$ nm u spektrima dopiranih nanočestica nakon dijalize manji u odnosu na intenzitete istih pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon filtriranja. Međutim, intenziteti emisije koje potiču od prelaza $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ($\lambda=653$ nm) u filtriranim i dijaliziranim uzorcima, se neznatno razlikuju. Smanjenje intenziteta fotoluminescencije kod dijaliziranih uzoraka je posledica uklanjanja viška jona Eu^{3+} koji su bili adsorbovani na površini čestice, kao i jona Eu^{3+} koji su supstituisali jon Ti^{4+} u

površinskim nekoordinisanim (pentakoordinisanim) defektima.¹⁹⁸ Postojanje ovih površinskih defekata je karakteristika nanočestica TiO₂ dijametra manjeg od 20 nm.^{199,200} Usled slabog vezivanja jona dopanta na površinskim nekoordinisanim mestima i maloj dimenziji čestice joni dopanta se mogu lako ukloniti primenom dijalize nakon sinteze nanočestica.¹⁶⁷

Emisija najvećeg intenziteta, koja se javlja na $\lambda=617$ nm, slika 4.1.11. (a), potiče od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ hiperosetljivog električno-dipolnog prelaza koji je dozvoljen samo ukoliko se jon Eu³⁺ nalazi na mestu sa niskom simetrijom, bez centra inverzije.²⁰¹ Dvostruko smanjenje vrednosti intenziteta prelaza koje se može uočiti na spektru dijaliziranog uzorka, predstavlja indicaciju delimičnog uklanjanja jona Eu³⁺ sa mesta sa niskom simetrijom. Na osnovu ovoga možemo zaključiti da dijaliza nakon sinteze predstavlja mnogo efikasniji način prečišćavanja dopiranih nanočestica u odnosu na filtraciju.¹⁶⁷ Međutim, atomi Eu (kao i svi drugi dopanti) koji supstituišu atome Ti sa oktaedarskom koordinacijom u unutrašnjosti nanočestice TiO₂ jače su vezani za anatas kristalnu rešetku i ne mogu se isprati dijalizom.

Na magnetno-dipolni prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\lambda=594$ nm) ne utiče neposredno okruženje jona Eu³⁺ i njegov intenzitet je manji od intenziteta električno-dipolnog prelaza ($\lambda=617$ nm), kako u slučaju uzoraka koji su filtrirani nakon sinteze, tako i kod uzoraka koji su dijalizirani nakon sinteze.¹¹⁸

Analizirajući fotoluminescentne spektre predstavljene na slici 4.1.11. (a i b), može se uočiti da je smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ kod dijaliziranih uzoraka dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=3, veće u poređenju sa smanjenjem intenziteta istog prelaza kod dijaliziranih uzoraka dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=5. Ovo može ukazivati na inicijalno manju količinu jona Eu³⁺ pozicioniranih na nekoordinisanim površinskim defektima u nanočesticama TiO₂ sintetisanim na pH=5.¹⁹⁸ Jone Eu³⁺ locirane na defektima karakteriše C_{4v} simetrija i oni mogu biti uklonjeni dijalizom.¹⁶⁷ Dopirane elipsoidne nanočestice odlikuje manji broj površinskih nekoordinisanih defekata nego dopirane nanočestice sintetisane na pH=3, a glavni razlog tome jeste veća dimenzija ovih čestica i manje zakrivljenje površine.¹⁷⁵ Ovi navodi dodatno su potvrđeni uočenim većim smanjenjem u koncentraciji jona Eu³⁺ zaostalih u nanočesticama nakon dijalize (0,24 at.% Eu³⁺) kod dopiranih nanočestica

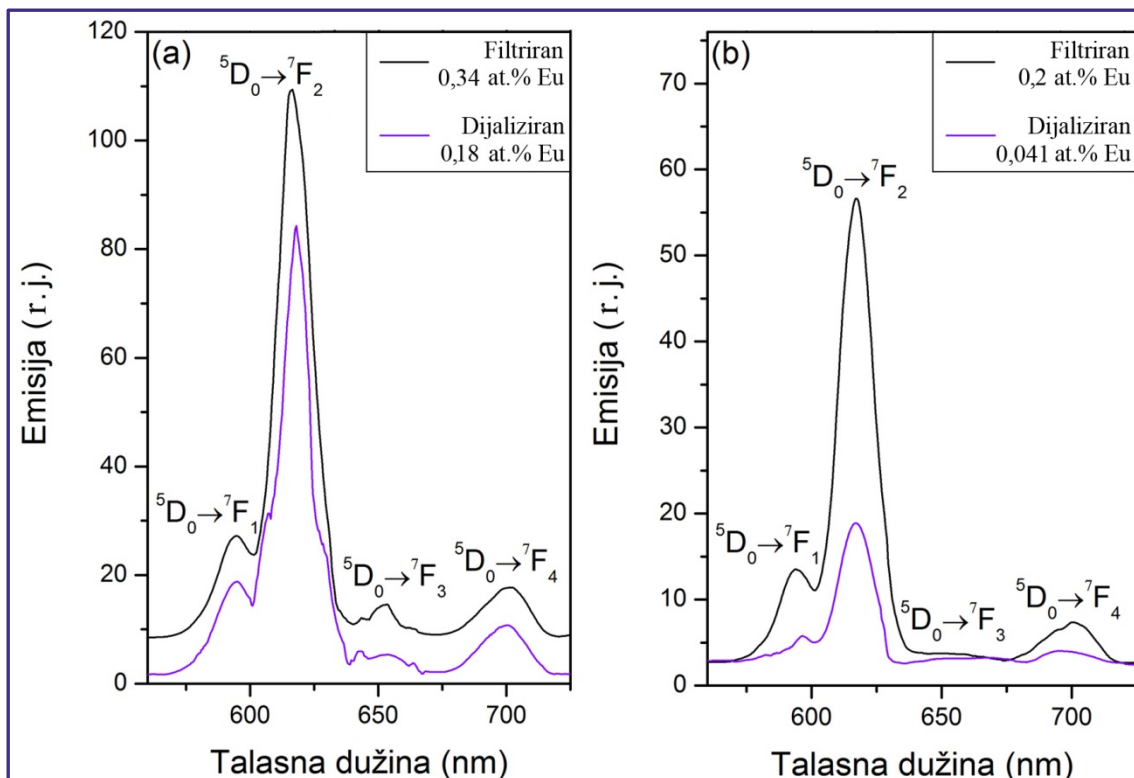
TiO₂ sintetisanih na pH=3 u odnosu na smanjenje koncentracije jona Eu³⁺ (0,42 at.% Eu³⁺) u nanočesticama sintetisanim na pH=5.

Na slici 4.1.12. prikazani su emisijski spektri nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ sintetisanih na pH=5 koristeći različite početne koncentracije nanotuba Ti(IV) oksida u prekursorskim disperzijama: 50 mg/10 ml i 75 mg/10 ml.

Emisijski spektri filtriranih i dijaliziranih uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ sintetisanih na pH=5 prikazani su na slici 4.1.12. Emisiju elipsoidnih nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ takođe karakteriše veći intenzitet hiperosetljivog prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ sa maksimumom na $\lambda=617$ nm u odnosu na ostale prelaze u spektru. Na osnovu ovoga može se zaključiti da u uzorcima nanočestica TiO₂ preovlađuju joni Eu³⁺ pozicionirani u kristalnoj rešetki TiO₂ na mestima sa niskom simetrijom. Joni Ti⁴⁺ u anatas kristalnoj rešetki locirani su na mestima sa lokalnom simetrijom D_{2d} . Supstitucija jona Ti⁴⁺ jonima Eu³⁺ dovodi do snižavanja lokalne simetrije na neku od podgrupa D_{2d} (S_4 , C_{2v} ili D_2) usled distorzije kristalne rešetke TiO₂ koje nastaju ugradnjom jona većeg radijusa (Eu³⁺) na mesto jona Ti⁴⁺.^{119,202} Stvaranje defekata kao što su kiseonične šupljine (zbog kompenzacije naelektrisanja) tokom supstitucije jona Ti⁴⁺ jonima Eu³⁺, praćeno je distorzijama kristalne rešetke TiO₂ i povećanjem asimetrije.

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

Posmatrajući emisijske spektre prikazane na slici 4.1.12. vidi se smanjenje intenziteta prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ kod dijaliziranih uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ (0,18 i 0,041 at.% Eu³⁺) u odnosu na filtrirane uzorke (0,34 i 0,18 at.% Eu³⁺), što ukazuje na prvobitno veću količinu jona Eu³⁺ pozicioniranih na mestima sa nižom simetrijom. Ovi joni Eu³⁺ lako su uklonjeni procesom dijalize uzoraka, što je razlog smanjenja intenziteta prelaza na spektru.



Slika 4.1.12. Emisioni spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih na $\text{pH}=5$ koncentracije 0,34 i 0,18 at.% i početne koncentracije nanotuba 50 mg/ml (a) i 0,2 i 0,041 at.% i početne koncentracije nanotuba 75 mg/10 ml (b)

Analizom fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih hidrotermalnom metodom (slike 4.1.11. i 4.1.12.) može se zaključiti da ove čestice karakteriše mnogo veći intenzitet električno-dipolnog prelaza u odnosu na magnetno-dipolni prelaz. Ovo sugeriše da se joni Eu^{3+} u anatas TiO_2 kristalnoj rešetki većinom nalaze na mestima sa niskom simetrijom bez centra inverzije.¹⁹⁸

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

U cilju analiziranja lokalne simetrije jona Eu^{3+} u nanočesticama TiO_2 određivan je parametar R iz odnosa intenziteta prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Dobijene vrednosti

parametra R i koncentracije jona Eu^{3+} u filtriranim i dijaliziranim uzorcima dopiranih nanočestica TiO_2 prikazani su u Tabeli 4.1.2.

Tabela 4.1.2. Vrednosti R parametara i koncentracije jona Eu^{3+} u uzorcima filtriranih i dijaliziranih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ i nanočestica sintetisanih na $\text{pH}=5$ i početnim koncentracijama nanotuba TiO_2 25, 50 i 75 mg/10 ml (početna koncentracija jona Eu^{3+} je bila svuda ista)

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

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

U slučaju nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} čija je disperzija postsintetski filtrirana, joni dopanta su istovremeno raspoređeni kako na površini, tako i u unutrašnjosti nanočestica. Skoro iste vrednosti za R dobio je i Tachikawa ispitujući nanočestice $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ u polivinil alkoholu (PVA), odnosno kada je površina čestica bila pokrivena sa hidroksilnim grupama. Međutim, nakon modifikacije površine nanočestica sa oktadecil-trimetoksi-silanom došlo je do povećanja vrednosti parametra R u poređenju sa vrednostima dobijenim kada su čestice bile pokrivena sa PVA.¹²² Manja vrednost parametra R kod filtriranih uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} u odnosu na vrednosti parametra R kod dijaliziranih uzoraka može biti posledica prisustva

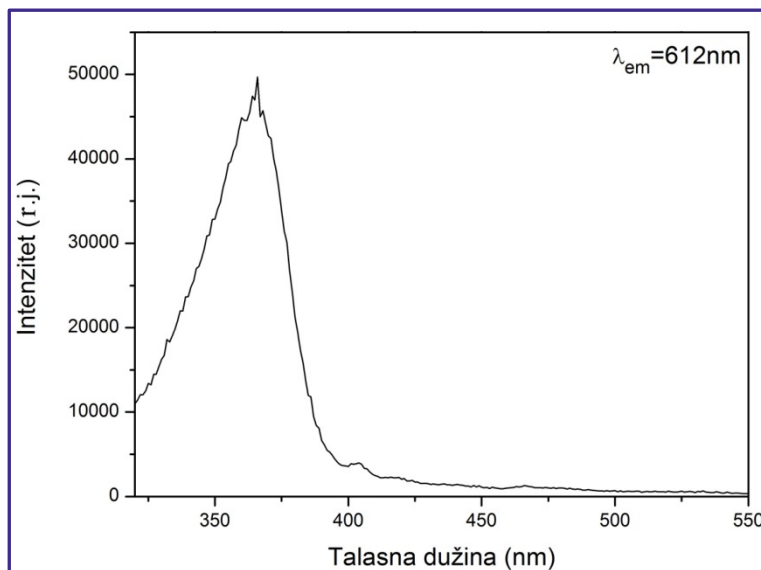
različitih vrsta OH grupa (nehomogenost površine anatas nanočestica, odnosno prisustvo različitih površinskih defekata uzrokuje formiranje energetski neekvivalentnih površinskih grupa) i fizisorbovanih molekula vode na površini čestice koji mogu uticati na fotoluminescentna svojstva jona Eu^{3+} koji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

Veća vrednost parametra R može se objasniti i stvaranjem kiseoničnih šupljina i distorzijama kristalne rešetke nakon supstitucije jona Ti^{4+} jonima Eu^{3+} u TiO_2 matrici. Takođe, postojanje veza $\text{Eu}^{3+}-\text{O}^{2-}-\text{Ti}^{4+}$ i činjenica da Ti^{4+} ima veći radijus i manju elektronegativnost od O^{2-} dovode do porasta stepena kovalentnosti veze $\text{Eu}-\text{O}$.²⁰⁴ Vrednosti parametra R oko 4, kako tvrde Grausem i saradnici, ukazuju na to da je došlo do gubitka centra simetrije i povećanja neuređenosti u neposrednom okruženju jona Eu^{3+} . Međutim, on je pokazao da je ovde stepen neuređenosti značajnije manji u poređenju sa amorfnom fazom uzorka stakla dopiranog jonima Eu^{3+} , gde je dobijena vrednost $R=7,69$.²⁰¹

4.1.3.3. Fotoluminescentne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+}

TiO_2 matrica predstavlja takođe adekvatnog domaćina i za jone Sm^{3+} i deluje kao senzibilizator/antena koji apsorbuje svetlost energije jednake ili veće od vrednosti njegovog energetskog procepa i vrši njen prenos na jone Sm^{3+} .²⁰⁵ Prenos apsorbovane energije moguć je zbog niže energije fonona TiO_2 kao i pozicije energetskih stanja defekata u TiO_2 koja su na višim energijama u odnosu na emitujuća stanja $^4G_{5/2}$ jona Sm^{3+} . Frindell i saradnici su predložili model za prenos energije po kojem se pobuđeni elektroni u TiO_2 relaksiraju na stanja defekata prouzrokujući prenos energije na energetska stanja (6H_7) jona Sm^{3+} , što je praćeno efikasnom fotoluminescencijom.¹¹³ Ovi autori su utvrdili da se najniži energetski nivoi površinskih defekata u TiO_2 , sa kojih bi bio moguć prenos energije na jone Sm^{3+} , nalaze između 2,36 eV (525 nm) i 2,59 eV (475 nm).¹¹³

Na slici 4.1.13. prikazan je ekscitacioni spektar nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} dobijen praćenjem emisije prelaza $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ na talasnoj dužina $\lambda_{em}=612$ nm.

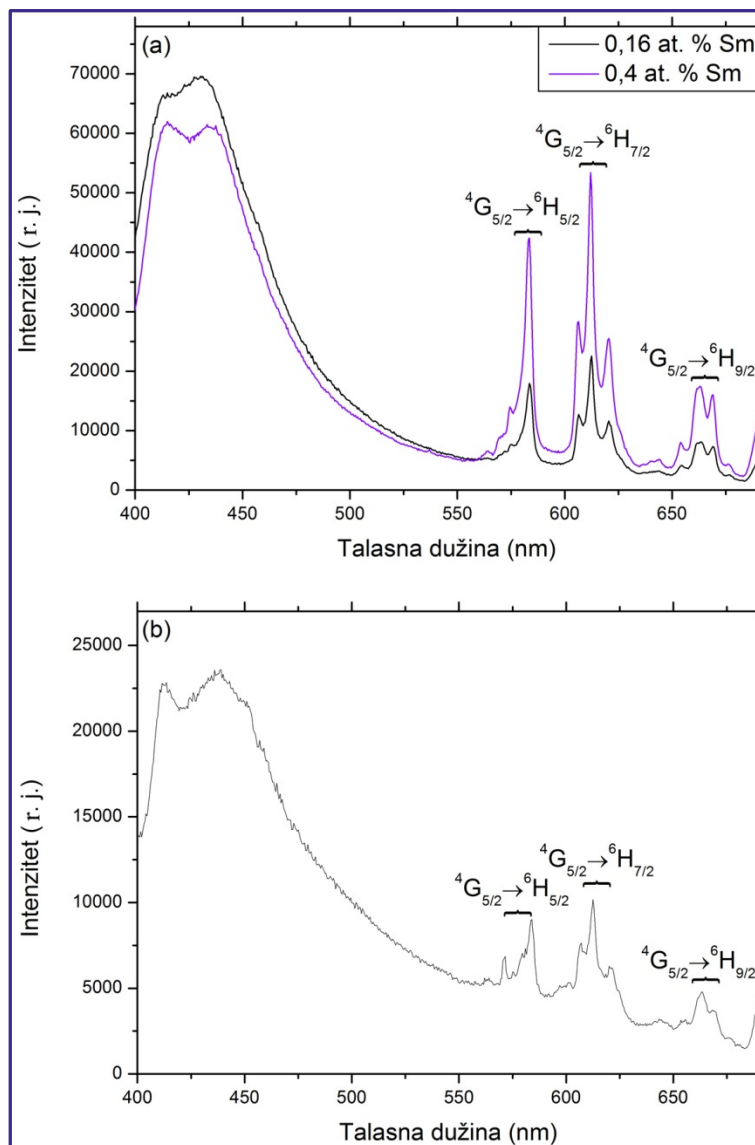


Slika 4.1.13. Ekscitacioni spektar nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,4 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ dobijen praćenjem emisije na $\lambda_{\text{em}}=612\text{ nm}$

Na prikazanom ekscitacionom spektru vidi se široka i intenzivna apsorpciona traka, sa pikom na $\lambda=365\text{ nm}$, karakteristična za anatas kristalnu formu TiO_2 . Apsorpcioni pik na $\lambda=365\text{ nm}$ u ekscitacionom spektru, ukazuje na apsorpciju TiO_2 , odnosno na otvorenu mogućnost za indirektno pobuđivanje jona Sm^{3+} neradijativnim prenosom energije sa para elektron-šupljina iz TiO_2 , što rezultuje emisijom Sm^{3+} .²⁰⁶ Zahvaljujući velikoj energiji vezivanja ekscitona u TiO_2 mogućnost pobuđivanja jona Sm^{3+} procesom Augerovog prenosa energije može biti efikasan način pobuđivanja koji dovodi do oštre i intenzivne emisije na sobnoj temperaturi.^{123,124} Osim toga, dobro preklapanje između emisionog spektra TiO_2 i apsorpcionog (ekscitacionog) spektra jona Sm^{3+} zadovoljava preduslov za Ferster-Deksterov tip prenosa energije.²⁰⁷ Nedostatak pikova u ekscitacionom spektru koji potiču od stanja defekata TiO_2 verovatno je posledica efikasnije neradijativne rekombinacije koja ograničava prenos energije na jone Sm^{3+} .¹²³

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

U cilju potvrđivanja prenosa energije u dopiranim nanočesticama TiO_2 , izvršena su fotoluminescentna merenja. Na slici 4.1.14. prikazani su emisijski spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} sintetisanih hidrotermalnom metodom na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$. Talasna dužina pobuđivanja bila je $\lambda_{pob}=365$ nm.



Slika 4.1.14. Emisioni spektri nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,16 i 0,4 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 3,37 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

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

Sm^{3+} koji se pojavljuju u spektru na 582, 612 i 662 nm je posledica cepanja 6H_J nivoa na $2J+1$ podnivo u kristalnom polju TiO_2 , što ukazuje na ugradnju jona Sm^{3+} u relativno uređeno okuženje.¹¹³ Pikovi koji odgovaraju prelazu ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ su najizrazitiji u spektrima, što je u slaganju sa izbornim pravilom $\Delta J = \pm 1$. Takođe, na spektrima prikazanim na slici 4.1.14. nema razlika u finoj strukturi ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$, ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ prelaza što je karakteristično za sve uzorke. U emisionim spektrima nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} , sintetisanih na pH=3, vidi se da intenzitet emisije raste sa porastom koncentracije jona Sm^{3+} . Intenzitet emisije nanočestica sintetisanih na pH=3 veći je od intenziteta emisije elipsoidnih čestica sintetisanih na pH=5, slika 4.1.14. (b). Uzimajući u obzir da je maksimum koncentracije jona Sm^{3+} u nanočesticama sintetisanim na pH=3, 0,4 at.% možemo reći da su dobijeni intenziteti emisije veliki, slika 4.1.14. (a). Poznato je da visoka kristaliničnost uzorka indukuje intenzivnu fluorescenciju.^{210,211} U slučaju nekubičnog kristalnog polja ${}^6H_{5/2}$ osnovno stanje jona Sm^{3+} trebalo bi da se cepa na tri Štarkova nivoa, što se ogleda u vidu tri linije u emisionom spektru usled prelaza sa ${}^4G_{5/2}$ nivoa. Kao što se može videti u emisionim spektrima, slika 4.1.14. uočavaju se pomenute linije, što ukazuje na tetragonalnu anatas kristalnu formu nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} .

Poredeći spektre prikazane na slici 4.1.10. i 4.1.14. može se videti da se oblik emisionih pikova koji potiču od TiO_2 matrice značajno menja nakon dopiranja TiO_2 . Emisioni pikovi TiO_2 na većim talasim dužinama, koji potiču od prelaza sa energetskih stanja defekata, nestaju, a pojavljuju se oštri intenzivni pikovi karakteristični za jone Sm^{3+} . Ovo može biti indikacija uspešnog prenosa energije između matrice TiO_2 i jona Sm^{3+} . Posmatrajući emisione spektre nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} , slika 4.1.14. mogu se uočiti dva nedovoljno razložena pika na 415 nm (2,99 eV) i 432 nm (2,86 eV). Pik koji se vidi na 415 nm pripisuje se najnižem indirektnom prelazu $\Gamma_{1b} \rightarrow X_{1a}$, dok se pik na 432 nm može pripisati prelazima koji potiču od kiseoničnih šupljina. Kao moguć put za prenos energije sa TiO_2 matrice na jone Sm^{3+} predložen je Ferster-Deksterov mehanizam.²⁰⁶ Ferster-Deksterov mehanizam predstavlja mehanizam senzibilizacije, odnosno prenosa energije sa donora koji jako apsorbuje na ekceptor koji slabo apsorbuje (npr. joni retkih zemalja usled zabranjenih $f-f$ prelaza). Naime, Ferster je predvideo da je brzina prenosa energije veoma osetljiva na rastojanje između akceptorskog i donorskog jona, kao i od stepena preklapanja između emisionog spektra

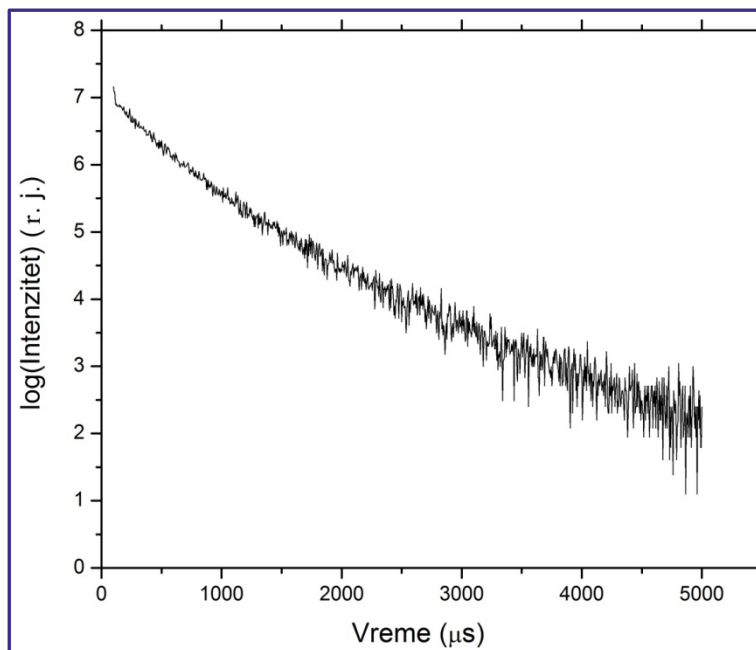
donora i apsorpcionog spektra akceptora.^{212,213} Haugland i saradnici potvrdili su ovu teoriju ispitujući dve hromofore.²¹²

Jon Sm^{3+} ima dva glavna ekscitaciona pika na oko 410 i 470 nm, koji potiču od ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{G}_{7/2}$ i ${}^6\text{H}_{5/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ prelaza, redom. Posmatrajući spektre prikazane na slici 4.1.13. i 4.1.10. može se uočiti da je preklapanje ekscitacionog spektra jona Sm^{3+} sa emisionim spektrom TiO_2 mnogo bolje u slučaju dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$. Ovo uslavljava efikasniji prenos energije sa TiO_2 na jone Sm^{3+} , čime se postiže senzibilizacija jona Sm^{3+} i pojačanje njihove emisije. Manje preklapanje ekscitacionog spektra jona Sm^{3+} sa emisionim spektrom TiO_2 u slučaju dopiranih nanočestica TiO_2 elipsoidnog oblika sintetisanih na $\text{pH}=5$, dovodi do slabijeg prenosa energije sa TiO_2 na jone Sm^{3+} i može biti uzrok slabijeg intenziteta fotoluminescencije koji je uočen kod ovih čestica (slika 4.1.14 (b)).²⁰⁷

Jon Eu^{3+} ima glavni ekscitacioni pik na 396 nm koji potiče od ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ prelaza. Ono što se odmah uočava jeste da se ekscitacioni spektar jona Eu^{3+} slabo preklapa sa emisionim spektrom nanočestica TiO_2 , slika 4.1.10. Shodno tome, direktno pobuđivanje jona Eu^{3+} u ispitivanim uzorcima nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$, pokazalo se kao mnogo efikasniji proces, odnosno senzibilizacija jona dopanta je u ovom slučaju manje efikasan proces.

Mehanizam pobuđivanja jona retke zemlje u matrici TiO_2 može se potvrditi merenjem vremena života emisije jona dopanta. Oblik krive vremena života, kao i izmerena vrednost vremena života predstavljaju dodatni pokazatelj načina pobuđivanja jona dopanta u matrici TiO_2 . U tu svrhu određeno je vreme života jona Sm^{3+} u uzorku dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$. Kriva vremena života jona Sm^{3+} dobijena praćenjem prelaza ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ na $\lambda=612$ nm i na sobnoj temperaturi, prikazana je na slici 4.1.15. Talasna dužina pobuđivanja bila je $\lambda_{pob}=365$ nm.

Analizom krive prikazane na slici 4.1.15. može se videti da oblik krive vremena života nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} , ukazuje na postojanje više puteva deekscitacije za jone Sm^{3+} .



Slika 4.1.15. Kriva vremena života nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} koncentracije 0,4 at. % sintetisanih na $\text{pH}=3$

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

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

gde $I(t)$ predstavlja intenzitet emisije u trenutku vremena t , a integraljenje se vrši u opsegu $0 < t < t_m$ pri čemu je $t_m \gg \tau_{eff}$. Koristeći ovaj izraz izračunato vreme života ${}^4G_{5/2}$ emisije na $\lambda=612$ nm je 970 μs . Dobijena vrednost nalazi se u opsegu vrednosti koje su dobili drugi autori prilikom ispitivanja različitih matrica dopiranih jonima Sm^{3+} .^{214,215} Važno je dodati da prelaz koji potiče od stanja defekata koji poseduje konstantu vremena života od nekoliko mikrosekundi može takođe doprineti emisiji na 612 nm.⁵³ Chen i saradnici, kao i Hu i saradnici izmerili su vreme života emisije ${}^4G_{5/2}$ od oko 350 μs na 10 K.^{117,123} Produženo vreme života (preko 5000 μs), slika 4.1.15. može ukazivati na takozvani efekat produženog sjaja (emisije) koji je karakterističan za prahove $\text{TiO}_2:\text{Sm}$ kod kojih se pobuđivanje vrši energijama većim od energije energetskog procepa TiO_2 .¹²¹

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

neposrednom okruženju. Takođe, uzimajući u obzir postojanje više od jednog mogućeg mesta za ugradnju trovalentnog jona samarijuma u nanočestici TiO₂ kristalne forme anatas, uočeno neeksponencijalno vreme života može biti posledica superpozicije različitih vremena života sa različitih mesta.¹²³ Treba napomenuti takođe da neeksponencijalno vreme života može biti posledica procesa prenosa energije kao što je kros-relaksacija, ali ovo važi samo u slučaju kada su koncentracije jona dopanta velike.¹²³ Mogućnost uticaja efekta koncentracionog gašenja (quenching) na vreme života jona Sm³⁺ je u našem slučaju isključeno zbog relativno male koncentracije jona dopanta. Prema Annapurna i saradnicima multifononska relaksacija ⁴G_{5/2} nivoa takođe igra važnu ulogu u izmerenom vremenu života.²¹⁶

Ispitivanje fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺ sintetisanih hidrotermalnom metodom, pokazala su da efikasnost senzibilizacije jona dopanta zavisi od morfologije čestica, ali i od spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO₂ matrice.

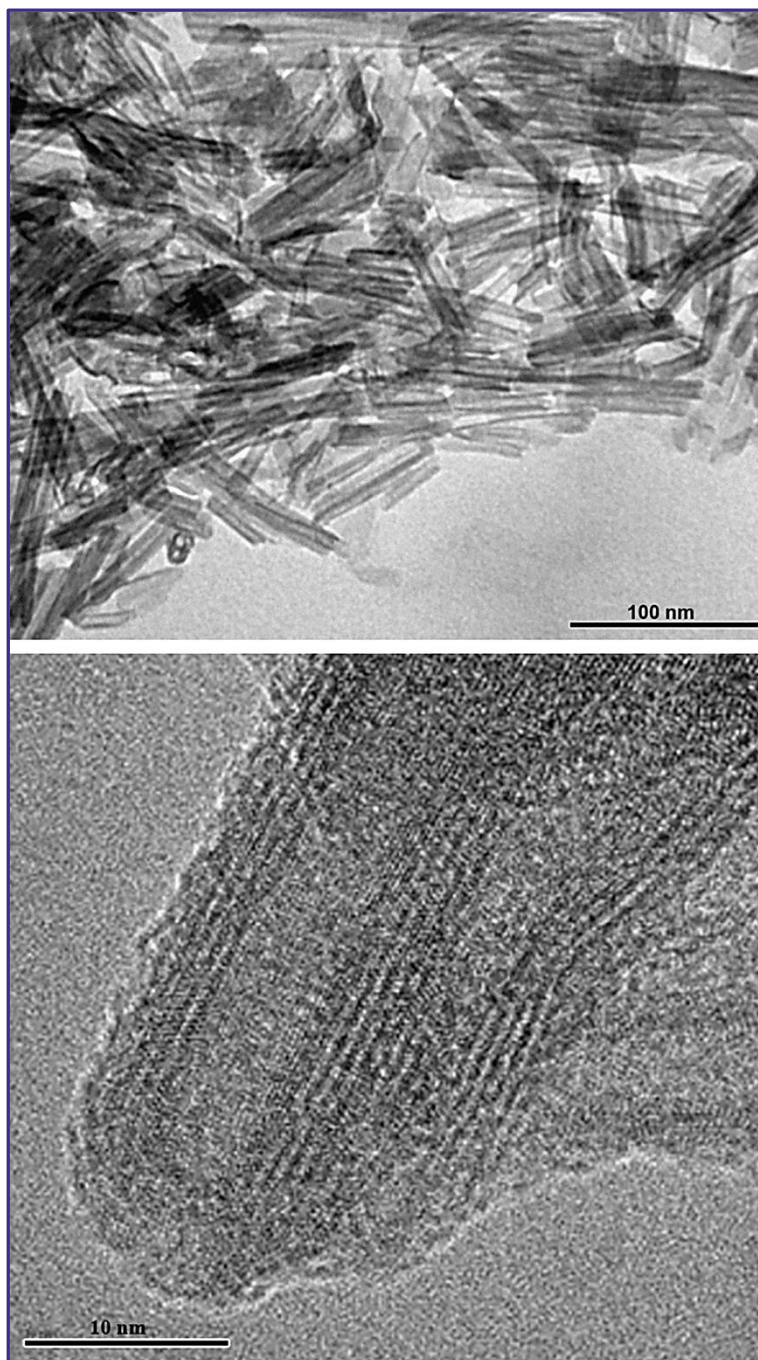
4.2. NANOČESTICE TiO₂ DOPIRANE JONIMA PRELAZNIH METALA (Ni²⁺ i Cu²⁺)

Drugi deo ove doktorske teze bavi se ispitivanjem strukturnih i magnetnih svojstava nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺. Istraživanja su pokazala da poluprovodnici sa velikim energetske procepom kao što su TiO₂ i ZnO, predstavljaju pogodne materijale koji bi nakon dopiranja jonima prelaznih metala ispoljavali feromagnetizam na sobnoj temperaturi.¹³²⁻¹³⁸

Nanotube Ti(IV) oksida

U ovom radu su nanočestice TiO₂ dopirane jonima Ni²⁺ ili Cu²⁺ sintetisane hidrotermalnom metodom koristeći disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona prelaznih metala, kao prekursore.

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

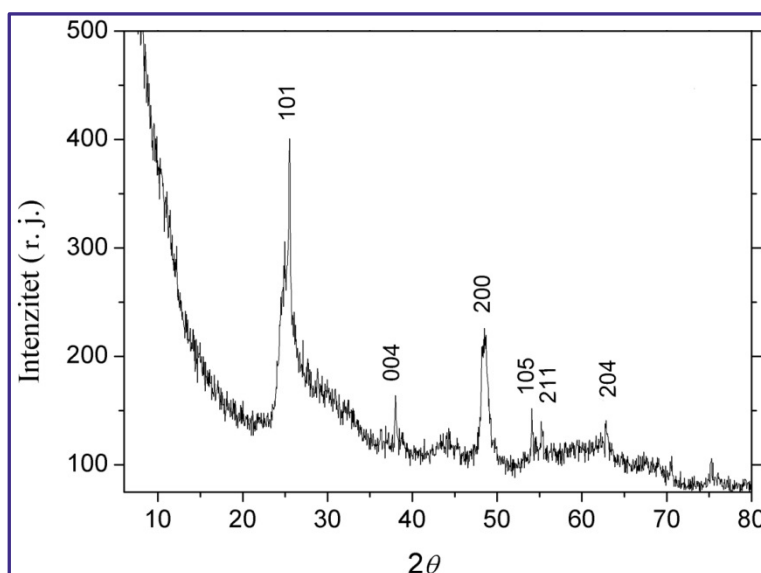


Slika 4.2.1. TEM mikrografija nanotuba TiO₂ sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 1 M HCl i 4D vodom na različitim uvećanjima

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

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

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



Slika 4.2.2. Difraktogram nanotuba TiO₂ sintetisanih hidrotermalnom metodom i ispiranih sa 1 M HCl i 4D vodom. Na slici su obeleženi Milerovi indeksi karakterističnih ravni anatas kristalne strukture TiO₂

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

Pikovi koji se javljaju u difraktogramu nanotuba prikazanom na slici 4.2.2. na vrednostima 2θ uglova: 25,4°; 38°; 48,3°; 54°; 55,2° i 62,9° mogu se nesumnjivo pripisati refleksijama sa kristalnih ravni TiO₂ tetragonalne anatas kristalne forme i to: (101), (004), (200), (105), (211) i (204), redom (JCPDS 84-4921). Refleksije nižeg intenziteta na $2\theta=24,5^\circ$ ukazuje i na prisustvo, u manjoj meri, monoklinične titanatne strukture (JCPDS 74-1949) koja je izgrađena od oktaedara međusobno povezanih deleći rogljeve i ivice slično strukturi anatas TiO₂.^{217,218} Takođe treba napomenuti da neki autori pojavu ovog pika pripisuju prisustvu monoklinične titanatne kristalne forme i to najčešće kada

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

Postsintetsko ispiranje nanotuba Ti(IV) oksida rastvorom 1M HCl i destilovanom vodom dovelo je do efikasnijeg uklanjanja jona Na^+ na šta ukazuje povećanja intenziteta pikova koji potiču od anatas kristalne forme TiO_2 i potpunog smanjenja intenziteta/nestajanje pikova u difraktogramu koji se mogu pripisati titanatnoj formi TiO_2 , konkretno natrijum-titanatima ($\text{Na}_2\text{Ti}_2\text{O}_5 \cdot x\text{H}_2\text{O}$).^{65,219,220}

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

4.2.1. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+}

4.2.1.1. Morfološka karakterizacija

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} sintetisane su hidrotermalnom metodom koristeći kao prekursore disperzije nanotuba na dve različite pH vrednosti, pH=3 i pH=5, u prisustvu jona Ni^{2+} . Kao i u prethodno opisanim slučajevima dopiranja nanočestica TiO_2 jonima retkih zemalja različitih koncentracija, inicijalna adsorpcija jona Ni^{2+} na nekoordinisanim defektima prisutnim na površini i u unutrašnjim slojevima nanotuba Ti(IV) oksida predstavlja neophodan uslov za ugradnju dopanata u rezultujuće

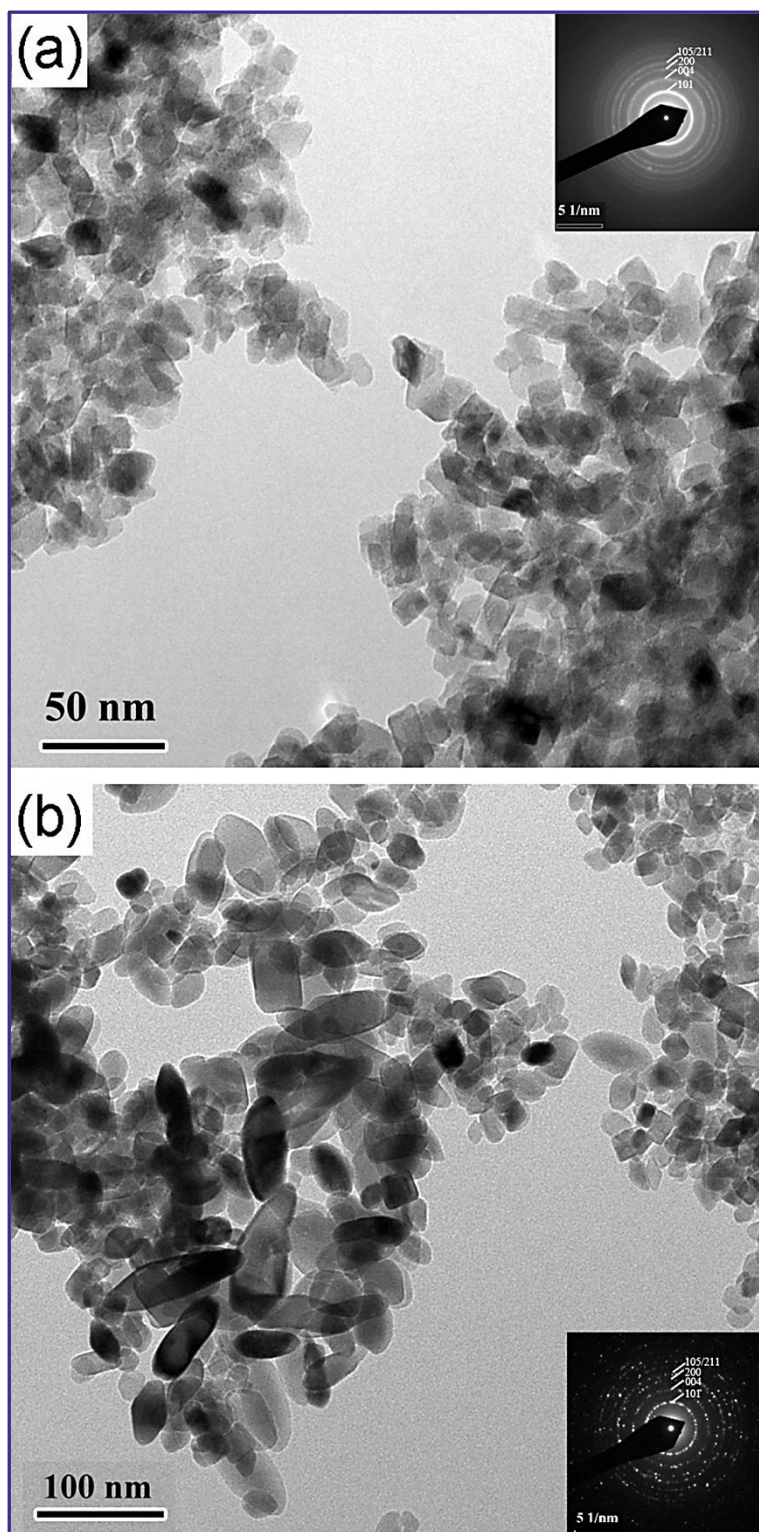
nanočestice TiO_2 u procesu strukturne i morfološke transformacije nanotuba Ti(IV) oksida.^{45,150}

Za ispitivanje oblika i dimenzija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} različitih koncentracija, korišćena je metoda transmisiona elektronske mikroskopije. TEM mikrografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} prikazane su na slici 4.2.3.

Analizom transmisiona elektronske mikrografije prikazane na slici 4.2.3. (a) može se zaključiti da dopirane nanočestice sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Ni^{2+} , na $\text{pH}=3$, imaju relativno uniformnu distribuciju veličina. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} koncentracije 0,25 at.% su nesferičnog oblika prosečne dimenzije oko 20 nm. Elektronski difraktogram prikazan kao umetnuta slika na slici 4.2.3. (a) ukazuje na značajnu kristaliničnost sintetisanih nanočestica i prisustvo anatas kristalne forme TiO_2 .

Sa druge strane, povećanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba na $\text{pH}=5$, rezultuje sintezom dopiranih nanočestica različitih oblika. Pored nesferičnih nanočestica oblika zasečene bipiramide, na transmisionoj elektronskoj mikrografiji, slika 4.2.3. (b), mogu se uočiti i anizotropne, elipsoidne nanočestice TiO_2 većih dimenzija 50-90 nm. Visoka kristaliničnost ovih nanočestica TiO_2 je utvrđena metodom elektronske difrakcije. Elektronski difraktogram prikazan kao umetnuta slika na slici 4.2.3. (b) ukazuje na veću kristaliničnost uzorka hidrotermalno sintetisanog iz prekursorske disperzije na $\text{pH}=5$ u odnosu na uzorak dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$, a takođe ukazuje i na prisustvo tetragonalne kristalne forme anatas u ovom uzorku.

Rezultati morfološke karakterizacije sintetisanih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} potvrđuju da hidrotermalni tretman disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na različitim pH vrednostima sredine, za krajnji efekat ima formiranje dopiranih nanočestica TiO_2 kristalne forme anatas različitih oblika isto kao što je bilo i u slučaju sinteze nanočestica TiO_2 dopiranih jonima rektih zemalja uz upotrebu iste metode.¹⁶⁷



Slika 4.2.3. TEM mikrografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 0,25 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 1,48 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b). Umetnute slike: elektronski difraktogrami sa indeksiranim ravnima

Transformacija nanotuba Ti(IV) oksida u nanočestice predstavlja posledicu prostornog rearanžiranja TiO_6 oktaedara tokom hidrotermalnog procesa. TiO_6 oktaedri predstavljaju osnovnu strukturnu jedinicu TiO_2 , nezavisno od kristalne strukture, kao i titanata.^{220,221} Rastvaranje prekursorskog praha TiO_2 , grejanjem ili dodavanjem kiseline, praćeno je rekristalizacijom u anatas ili rutil kristalnu formu TiO_2 .⁶⁸ Wang i saradnici ispitivali su mehanizam transformacije nanotuba (za koje su smatrali da poseduju titanatnu strukturu) u nanočestice TiO_2 kristalne forme anatas tokom hidrotermalnog tretmana disperzije nanotuba u kiseljoj sredini.⁶⁹ Naime, oni su pretpostavili da postojanje strukturnih defekata na spoljašnjim zidovima nanotuba uzrokuje lokalno naprezanje koje prati neuređenost u slaganju atoma na površini nanotuba. Tokom hidrotermalnog procesa dolazi do reorganizacije neuređenih atoma, odnosno strukturnih jedinica i formiranja i rasta anatas TiO_2 nanočestica na površini nanotuba. Proces reorganizacije atoma u uređenu strukturu dešava se simultano na više mesta na površini nanotube, što rezultuje potpunom transformacijom nanotube u anatas nanočestice.⁶⁹ Formiranje anatas nanočestica dodatno je podstaknuto sličnostima u strukturi između titanatne i anatas forme TiO_2 . Kristalne rešetke i jedne i druge kristalne faze formiraju se od TiO_6 oktaedara koji dele četiri ivice i formiraju cik-cak lance.²²³⁻²²⁵ U reakciji sa kiselinom dolazi do dehidratacije nanotuba, veliki strukturni delovi nanotube ostaju gotovo nepromenjeni, odnosno dolazi do njihove reorganizacije u anatas kristalnu rešetku.²²⁶

4.2.1.2. Određivanje sadržaja Ni

U cilju uklanjanja viška jona dopanta adsorbovanog na površini nanočestica, kao i onih slabo vezanih jona na površinskim nekoordinisanim defektima u anatas kristalnoj rešetki nanočestica TiO_2 , primenjen je proces dijalize nakon sinteze na sve uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} .¹²⁹ Ovakav pristup omogućava da samo joni Ni^{2+} koji su ugrađeni u unutrašnjost nanočestice i koji ne mogu biti isprani dijalizom, doprinose magnetnim karakteristikama nanočestica.¹²⁹

Sadržaj Ni u dopiranim nanočesticama TiO_2 sintetisanim hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 i na pH=5, određen je ISP-OE spektroskopijom.

Koncentracije Ni u uzorcima sintetisanim na pH=3 su iznosile 0,09 i 0,25 at.% u odnosu na Ti. Koncentracije Ni u uzorcima sintetisanim na pH=5 su iznosile: 0,86; 1,48 i 1,8 at.% u odnosu na Ti. Izmerene koncentracije Ni višestruko su niže od početnih koncentracija, što između ostalog potvrđuje efikasnost procesa dijalize primenjenog na vodene disperzije nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺.

Iz rezultata merenja ISP-OE spektroskopijom uočava se da je koncentracija ugrađenih jona Ni²⁺ veća kod nanočestica TiO₂ mešanih oblika sintetisanih na pH=5 u poređenju sa dopiranim nanočesticama sintetisanim na pH=3. Zahvaljujući svojoj morfologiji, dopirane nanočestice TiO₂ sintetisane na pH=3 imaju veći odnos površina/zapremina, pa samim tim poseduju veći broj nepotpuno koordinisanih (nekoordinisanih) površinskih defekata. Zbog toga se može očekivati da će se veći broj jona Ni²⁺ nalaziti na površini ovih čestica i biti podložniji eliminaciji u procesu dijalize kao postsintetskom tretmanu uzoraka.^{129,175} Na ovaj način se mogu objasniti razlike u izmerenim koncentracijama ugrađenog jona Ni²⁺ kod dopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih na dve različite pH vrednosti prekursorskih disperzija.

4.2.1.3. Strukturna analiza

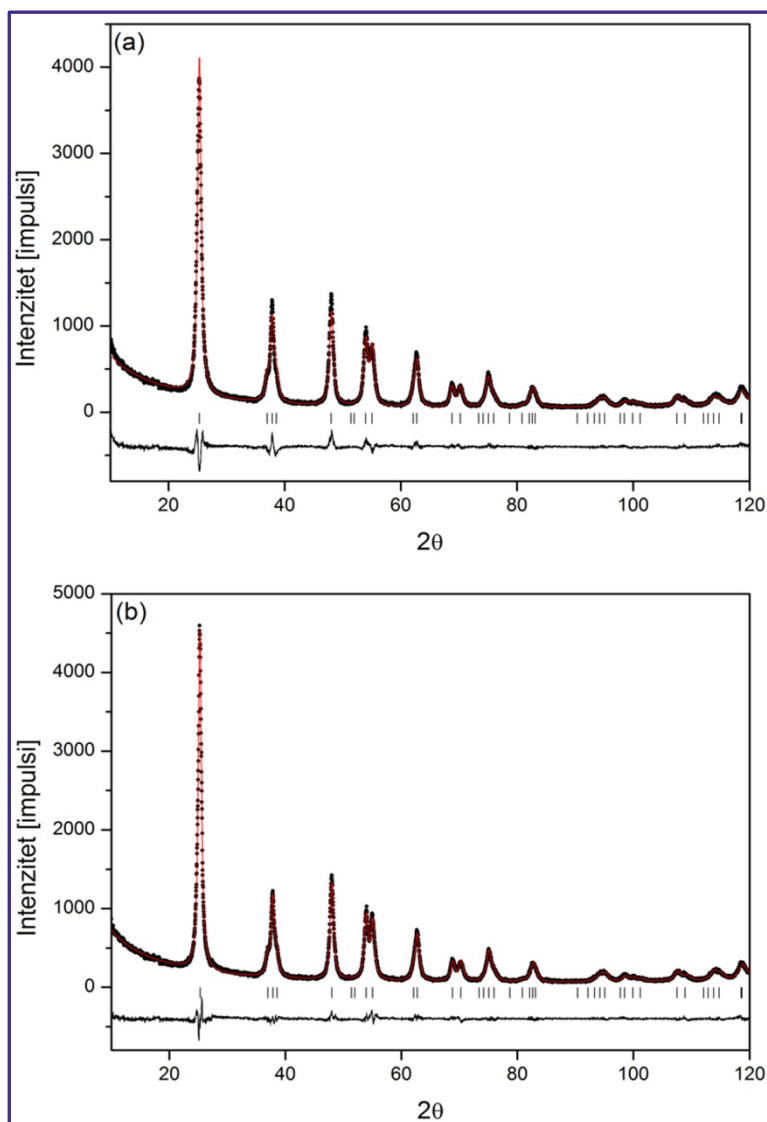
Veoma često je teško odrediti poreklo feromagnetizma kod nanočestica TiO₂ dopiranih jonima prelaznih metala. Da bi se isključilo formiranja klastera dopanata i omogućilo da se magnetne karakteristike uzoraka pripišu isključivo 3d supstituentu u TiO₂ matrici, bilo je neophodno uraditi detaljnu rendgenostrukturu analizu uzoraka.

Kristalna struktura nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ određivana je Ritveldovom (Rietveld) metodom za utučnjavanje kristalnih struktura iz eksperimentalno dobijenih podataka metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku. Generalno govoreći, primenom Ritveldove metode moguće je utučnjavanje parametara elementarne ćelije, atomskih parametara, kvantitativna fazna analiza, određivanje mikrostrukturnih parametara, mikronaprezanja, itd.²²⁷ U osnovi Ritveldove metode je fitovanje eksperimentalnih podataka na određeni (zadati) oblik krive, metodom najmanjih kvadrata. Drugim rečima, fitovanje se vrši sve do postizanja najboljeg slaganja između difraktograma dobijenih računskim putem, na osnovu predloženog modela utučnjavanja, i difraktograma dobijenih eksperimentalnim putem, pri tome je iz

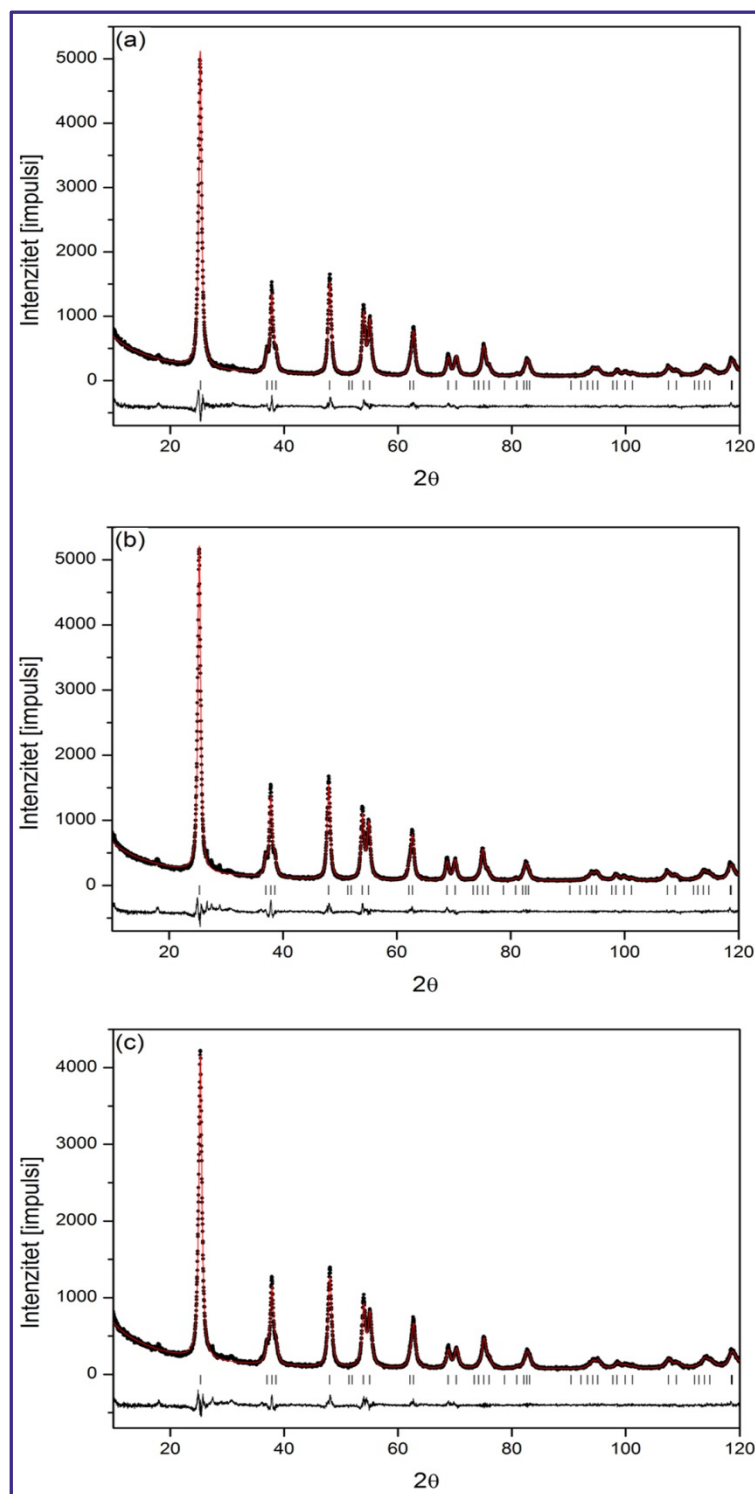
parametara fitovanja moguće dobiti podatke o kristalnoj i magnetnoj strukturi materijala.

Na slici 4.2.4. i 4.2.5. prikazani su difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} sintetisanih hidrotermalnim tretmanom prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$, kao i rezultati utajavanja strukture Ritveldovom metodom.

Rezultati rendgenostrukturne analize potvrdili su da je u svim sintetisanim uzorcima nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} prisutna anatas kristalna faza, nezavisno od koncentracije jona dopanta i oblika sintetisanih nanočestica, tj. pH vrednosti prekursorske disperzije. Analizom difraktograma prikazanih na slici 4.2.4. i 4.2.5. pored toga što se uočavaju samo difrakcioni pikovi karakteristični za anatas kristalnu strukturu TiO_2 , može se konstatovati da je istovremeno zadržan i odnos njihovih međusobnih intenziteta. Na difraktogramima se ne vidi nijedan pik koji potiče od nečistoća kao što su metalni Ni, nikel titanat (NiTiO_3) ili oksidi nikla (NiO , NiO_2 , Ni_2O_3), u granicama detekcije instrumenta. Joni Ni^{2+} svojim prisustvom nisu uticali na proces kristalizacije matrice TiO_2 , na šta ukazuje i očuvan odnos intenziteta difrakcionih pikova, a takođe nije primećeno ni širenje pikova. Bahadur i saradnici, kao i Jing i saradnici su potvrdili da prisustvo Ni u TiO_2 inhibira formiranje rutil kristalne faze TiO_2 .^{151,228} Teorijski proračuni i analiza elektronske strukture TiO_2 pokazali su da dopiranje TiO_2 3d metalima dovodi do povećanja elektronske gustine oko jona dopanta u valentnoj zoni. Na taj način dolazi do jačanja interakcije između jona metala i kiseonika, što može otežati faznu transformaciju, odnosno drugim rečima, prisustvo dopanta može stabilizovati anatas kristalnu fazu TiO_2 .^{85,151}



Slika 4.2.4. Difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 0,09 (a) i 0,25 at.% (b) sintetisanih na $\text{pH}=3$, sa rezultatima utajnjavanja strukture Rietveldovom metodom. Crvenom bojom označeni su difraktogrami dobijeni računskim putem, a crnom eksperimentalno dobijeni difraktogrami. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture TiO_2 i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma



Slika 4.2.5. Difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 0,86 (a); 1,48 (b) i 1,8 (c) at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$, sa rezultatima utajavanja strukture Rietveldovom metodom. Crvenom bojom označeni su difraktogrami dobijeni računskim putem, a crnom eksperimentalno dobijeni difraktogrami. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture TiO_2 i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma

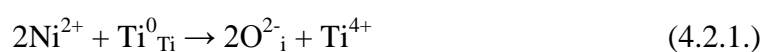
U Tabeli 4.2.1. prikazani su mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ koji su izračunati nakon analize podataka dobijenih XRD merenjima.

Tabela 4.2.1. Parametri rešetke (*a* i *c*) i zapremina (*V*) jedinične ćelije, za nanočestice TiO₂ dopirane jonima Ni²⁺ sintetisanih na pH=3 i 5

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

Referentne vrednosti parametara rešetke *a* i *c*, za kristalnu strukturu anatas TiO₂ prema kristalografskoj tablici iznose 3,777 i 9,501 Å, redom (JCPDS 89-4921). Iz rezultata prikazanih u Tabeli 4.2.1. vidi se da dolazi do pomeranja vrednosti parametra rešetke *a* ka većim vrednostima kod svih uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ u poređenju sa referentnom vrednošću. Takođe se uočava smanjenje vrednosti zapremine jedinične ćelije sa povećanjem koncentracije jona Ni²⁺ u uzorcima. Varijacije u vrednostima parametra *c*, uzimajući u obzir da radijus jona Ni²⁺ može biti manji ili veći od radijusa jona Ti⁴⁺ (0,745 Å) u zavisnosti od koordinacije, ukazuju na mogućnost da joni Ni²⁺ i supstituciono zamenjuju jone Ti⁴⁺ u TiO₂ matrici. Iz literature je poznato da promene (smanjenje) vrednosti parametra rešetke *c* ukazuju, na primer, da joni Ni²⁺ supstituciono zamenjuju jone Zn u ZnO filmovima pošto je radijus jona Ni²⁺ (0,69 Å) manji od radijusa jona Zn²⁺ (0,74 Å).^{85,229-232}

Uzimajući u obzir disbalans u naelektrisanju između jona dopanta (Ni²⁺) i jona domaćina (Ti⁴⁺), neutralnost u naelektrisanju u kristalnoj rešetki nanočestica TiO₂ nakon ugradnje jona Ni²⁺ (dva jona Ni²⁺ su potrebna za jedan jon Ti⁴⁺) održava se nastajanjem dve kiseonične šupljine prema sledećem izrazu:



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

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

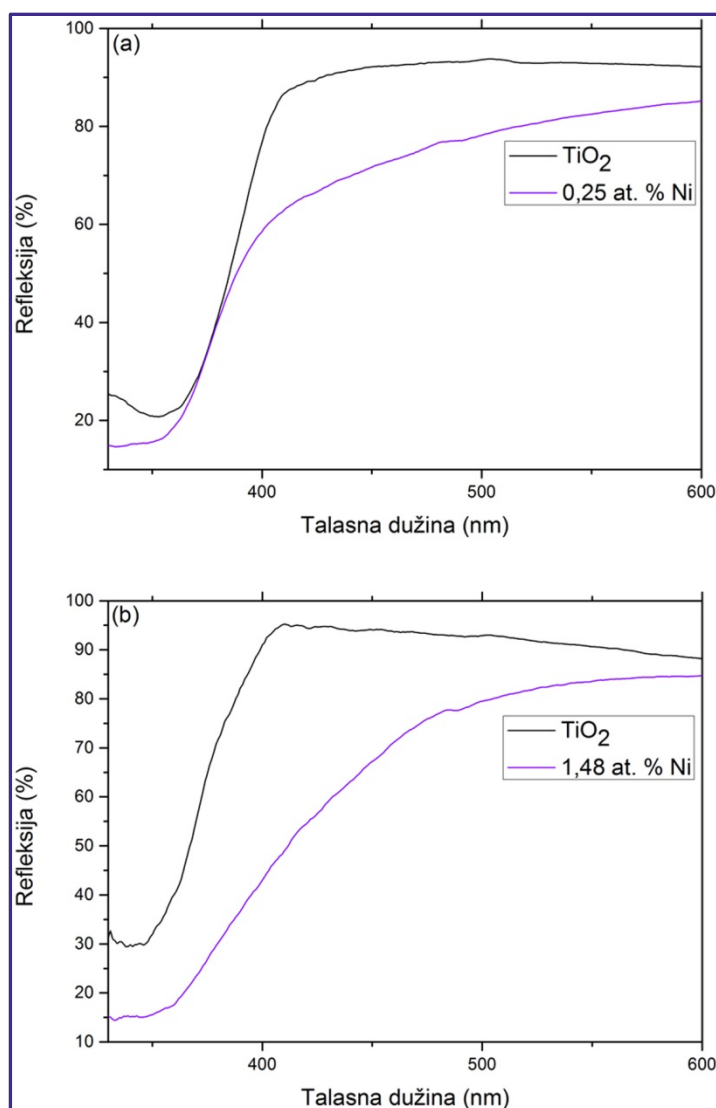
Elektroni sparni sa defektima u oksidima zauzimaju Borovu orbitalu velikog radijusa (0,480 nm) i imaju tendenciju formiranja elektronskih nivoa nečistoća koji se mogu sprežati sa $3d$ stanjima jona dopanta. Na taj način omogućava se feromagnetno uređenje.^{234,238}

4.2.1.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

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

Promena u boji uzoraka nakon dopiranja sa jonima Ni^{2+} ukazuje na to da je došlo do pomeranja praga apsorpcije nanočestica TiO_2 i postojanje velikog broja defekata (kiseoničnih šupljina) u ovim uzorcima.

Da bi se dodatno potvrdila integracija jona Ni^{2+} u nanočesticama TiO_2 ispitivane su njihove optičke karakteristike. Na slici 4.2.6. prikazani su refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} sintetisanih hidrotermalnim tretmanom disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$.



Slika 4.2.6. Refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 0,25 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nedopiranih i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} koncentracije 1,48 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

U refleksionim spektrima, prikazanim na slici 4.2.6. se uočava pomeranje praga apsorpcije dopiranih nanočestica TiO_2 ka vidljivom delu spektra. Povećanje apsorpcije ukazuje na to da atomi Ni učestvuju u procesu prenosa naelektrisanja izazvanog dejstvom svetlosti.¹²⁹ Takođe, ne treba zanemariti da stvaranje defekata/kiseoničnih šupljina usled dopiranja TiO_2 uzrokuje nastajanje nivoa defekata unutar energetskog procepa TiO_2 i na taj način doprinosi povećanju apsorpcije u vidljivom delu spektra.²³⁹

4.2.2. Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+}

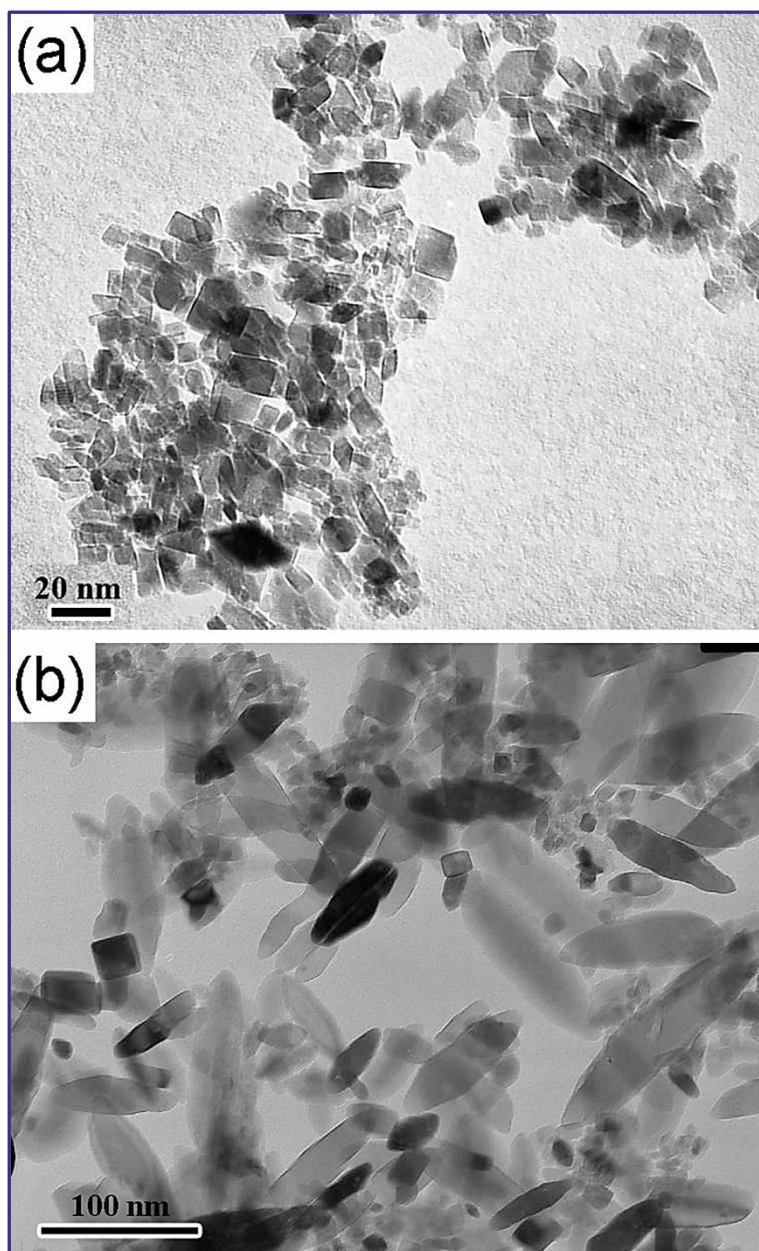
4.2.2.1. Morfološka karakterizacija

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} sintetisane su hidrotermalnim tretmanom, disperzije nanotuba Ti(IV) oksida u prisustvu jona Cu^{2+} na različitim pH vrednostima, pH=3 i pH=5.

Nanotube Ti(IV) oksida zahvaljujući svojoj morfologija i strukturi defekata koje poseduju, predstavljaju, kao što je već napomenuto idealan polazni materijal za preoblikovanje i sintezu nanočestica TiO_2 kristalne forme anatas različitih dimenzija jednostavnom kontrolom parametara sinteze kao što su pH disperzije, temperatura na kojoj se odvija hidrotermalni proces, vreme trajanja hidrotermalnog procesa i početna koncentracija nanotuba Ti(IV) oksida.

Na slici 4.2.7. prikazane su transmisione elektronske mikrofografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} .

Posmatrajući transmisionu elektronsku mikrofografiju prikazanu na slici 4.2.7. (a), uočava se da nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} sintetisane na pH=3, poseduju relativno uniformnu raspodelu veličina. Takođe se vidi da su čestice višegaone i nesferičnog oblika sa prosečnom dimenzijom od 15 nm. Sa druge strane, posmatrajući elektronsku mikrofografiju nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} , ali sintetisanih na pH=5, pri čemu su bili zadržani ostali parametri sinteze, slika 4.2.7. (b), može se uočiti prisustvo nanočestica elipsoidnog oblika većih dimenzija sa širom raspodelom veličina između 50-90 nm.



Slika 4.2.7. TEM mikrografije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koncentracije 0,34 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koncentracije 1,03 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

Pretpostavka je da je mehanizam transformacije nanotuba Ti(IV) oksida u nanočestice različite morfologije i strukture analogan TiO_2 -sol peptizaciji koja uključuje rastvaranje i rekristalizaciju TiO_2 .^{65,67} Proces peptizacije ubrzava se u kiseloj sredini i primenom visokih temperatura, pri čemu dolazi do prekidanja (pucanja) i brzog rastvaranja tuba Ti(IV) oksida praćenog procesom brze nukleacije i kristalizacije, odnosno reorganizacije TiO_6 fragmenata nanotuba.^{65,67,68} U ovim uslovima rast kristalita

kontrolisan je kinetikom pre nego termodinamikom, što dovodi do formiranja metastabilne anatas kristalne forme nanočestica.^{65,68} Do daljeg rasta nanočestica dolazi kooperativnim dejstvom orijentisanog slaganja, odnosno stapanja susednih kristalita i Ostvaldovog zrenja, odnosno rasta jednog većeg kristalita na račun drugih manjih.⁶⁷ Takođe, veličina nanočestica koje se sintetišu hidrotermalnom transformacijom nanotuba Ti(IV) oksida, kao i u slučaju peptizacije zavisi od pH sistema tokom hidrotermalnog procesa.⁶⁵ Obzirom da je izoelektrična tačka nanokristala TiO₂ kristalne forme anatas, u zavisnosti od prirode čestica, u opsegu pH vrednosti disperzija od 4,7 do 6,7, u uslovima eksperimenta na pH vrednostima koje su daleko od izoelektrične tačke, elektrostatičko odbijanje nukleusa ograničava rast nanočestica, dok za disperzije čija je pH vrednost blizu izoelektrične tačke privlačne Van der Valsove sile dovode do agregacije anatas TiO₂ nukleusa, odnosno rasta nanočestica.⁶⁵

Takođe, Bernard i saradnici su u svojim istraživanjima iskoristili termodinamički model baziran na slobodnim energijama nanokristala TiO₂ za predviđanje energetski najpovoljnijih morfologija anatas nanokristala u zavisnosti od hemijskog procesa na površini čestica.^{19,66,243} U ovom modelu korišćene su teoretski izračunate vrednosti slobodne energije površina i površinskog naprezanja za (100), (001) i (101) kristalne ravni anatas TiO₂, u slučajevima kada su ove ravni prekrivene adsorbatima koji reprezentuju kisele i bazne uslove sredine.²⁴⁴ Zapravo, kao merilo kiselosti sredine u ovom slučaju uzet je odnos H i O, adsorbovanih na površinskim nekoordinisanim mestima u TiO₂ nanočesticama. Pokazalo se da stepen protonizovanja površine nanočestice može uticati na njenu morfologiju jer dovodi do promena u vrednostima slobodnih energija odgovarajućih površina. Naime, proračuni su pokazali da su vrednosti slobodnih energija (100), (001) i (101) kristalnih ravni anatasa veće kada na površini nanočestice dominira O, odnosno kada su uslovi sredine bazni. Ovo će dovesti do rasta nanočestice duž određenih kristalografskih ravni radi minimalizovanja površinske slobodne energije.^{19,66} Međutim, rast nanočestica nije jednostavna funkcija pH vrednosti sredine, već predstavlja kompleksnu zavisnost od više faktora (dimenzije nanočestica, uslova sinteze, prisustva drugih vrsta u okruženju, itd.).^{19,66}

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

anatas nanočestice.⁶⁵ Pretpostavka je bila da prilikom hidrotermalnog procesa dolazi do lokalnog skupljanja nanotuba smanjivanjem rastojanja između slojeva tuba i transformacijom u anatas kristalnu strukturu, što su Nian i saradnici, kao i drugi autori potvrdili.^{65,225,246} Pored lokalnog skupljanja tuba ključan korak u nastajanju nanočestica TiO₂ je i reorganizacija TiO₆ oktaedara u svakom sloju tuba. Ovi procesi dešavaju se istovremeno na različitim delovima nanotuba, što dovodi do njihovog prekidanja (pucanja) i stvaranja anatas kristalita koji dalje rastu na račun preostalih fragmenata nanotuba koji se rastvaraju tokom hidrotermalnog procesa.⁶⁵

Već je napomenuto da rast nanočestica i njihova morfologija zavisi od pH sistema. Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Cu²⁺ i Ni²⁺ sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao polazni materijal u sintezi korišćene su nanotube Ti(IV) oksida sintetisane hidrotermalno i koje su ispirane nakon sinteze rastvorom 1 M HCl i destilovanom vodom. Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺ i Sm³⁺ sintetisane su takođe hidrotermalnim tretmanom nanotuba Ti(IV) oksida, ali su u ovom slučaju nanotube ispirane nakon sinteze samo sa destilovanom vodom. Podešavanje pH vrednosti prekursorskih disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 dovelo je u oba slučaja, tj. nezavisno od načina postsintetskog ispiranja, do formiranja manjih nesferičnih nanočestica. Povećanje pH vrednosti prekursorskih disperzija nanotuba na pH=5 za rezultat je imalo sintezu većih nanočestica elipsoidnog oblika u slučaju nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺, dok je u slučaju nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Cu²⁺ i Ni²⁺ došlo do formiranja mešanih oblika nanočestica, odnosno pored nanočestica elipsoidnog oblika formirale su se i nesferične čestice u obliku skraćene bipiramide manjih dimenzija. Postsintetsko ispiranje prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida rastvorom 1 M HCl, kao što je ranije napomenuto, predstavlja efikasnu metodu za potpuno uklanjanje nečistoća u vidu Na⁺ jona adsorbovanih na površini i u unutrašnjim slojevima nanotuba i može dovesti do toga da veća količina H⁺ jona bude zadržana u unutrašnjim slojevima nanotuba, u poređenju sa nanotubama ispiranim samo destilovanom vodom kada se moglo očekivati da određena količina nečistoća u vidu Na⁺ jona zaostane. Takođe, kako su ispitivanja kristalne strukture sintetisanih nanotuba Ti(IV) oksida pokazala, ispiranje nanotuba kiselinom dovelo je do uklanjanja Na-titanatne forme nanotuba, što je dovelo do povećanja udela anatas kristalne forme TiO₂ u strukturi nanotuba kao i do moguće zamene sa H-titanatnom strukturom. Sve

navedeno može uticati na proces transformacije nanotuba tokom sinteze elipsoidnih nanočestica TiO_2 (pH=5) i uzrokovati da u toku same sinteze dođe do blagih promena pH sistema, što će za posledicu imati prisustvo čestica različitih oblika.

4.2.2.2. Sadržaj jona Cu^{2+} u sintetisanim nanočesticama

Višak jona Cu^{2+} koji su adsorbovani na površini dopiranih nanočestica TiO_2 ili slabo vezani na površinskim defektima, koji predstavljaju nepotpuno koordinisane (nekoordinisane/pentakordinisane) Ti atome, je eliminisan u procesu dijalize u odnosu na destilovanu vodu odgovarajuće pH vrednosti. Proces dijalize predstavlja, kao što je ranije napomenuto, izuzetno efikasnu metodu za uklanjanje viška jona dopanta sa površine nanočestice i otvara mogućnost praćenja magnetnih svojstava ovih sistema koja se mogu korelirati sa koncentracijom jona Cu^{2+} koji su inkorporirani u kristalnu rešetku TiO_2 intersticijalno ili substituciono.

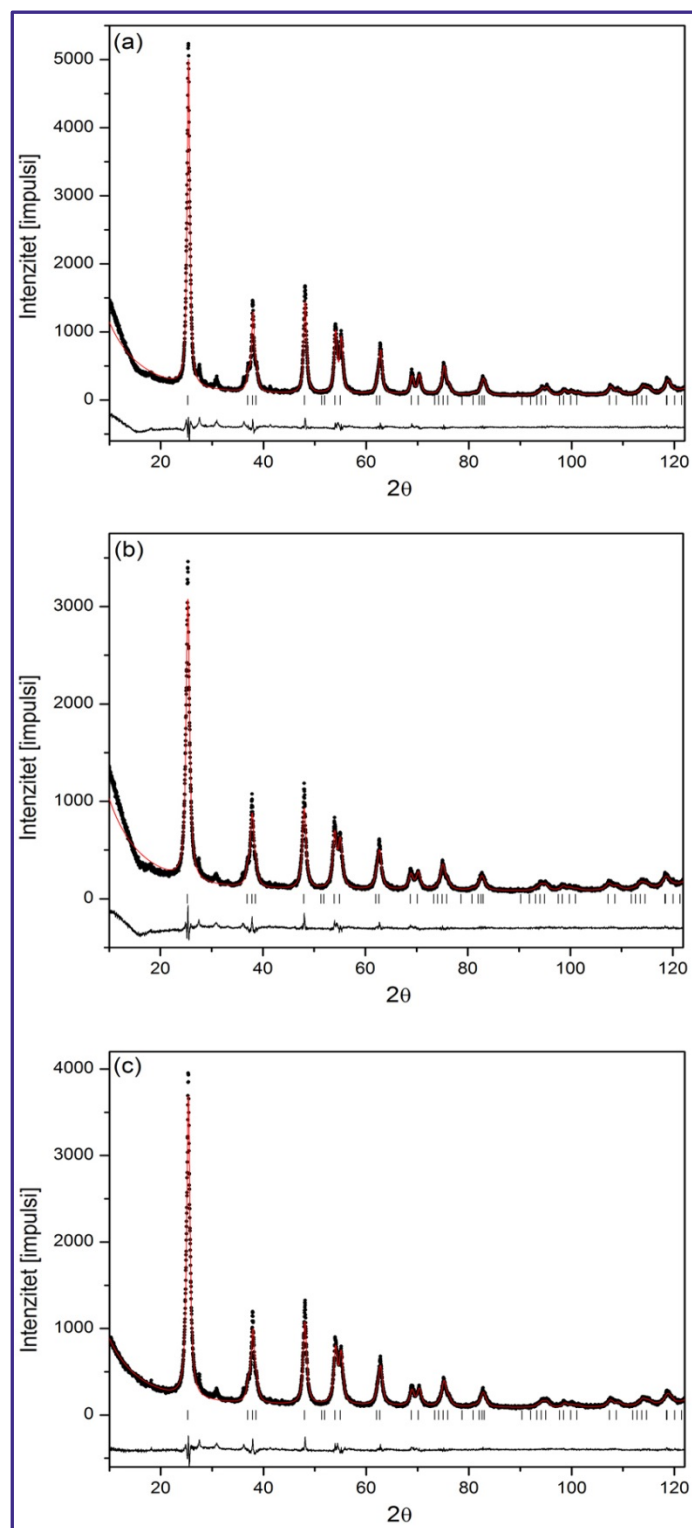
Primenom ISP-OE spektroskopije određen je sadržaj jona Cu^{2+} u dopiranim nanočesticama TiO_2 sintetisanim u hidrotermalnim tretmanima disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na pH=3 i pH=5. Koncentracije jona Cu^{2+} u nanočesticama TiO_2 sintetisanim na pH=3, nakon dijalize, iznosile su 0,26; 0,34 i 0,37 at.% u odnosu na atome Ti. Koncentracije jona Cu^{2+} u dopiranim nanočesticama TiO_2 sintetisanim na pH=5, nakon dijalize iznosile su 0,83 i 1,03 at.% u odnosu na atome Ti.

Iz rezultata dobijenih ISP-OE spektroskopijom vidi se da je koncentracija jona dopanta veća kod dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na pH=5. Kako je ranije pokazano TEM merenjima, podešavanje pH vrednosti prekursorske disperzije nanotuba Ti(IV) oksida na pH=5 rezultuje sintezom nanočestica različitih oblika: nesferičnih nanočestica manjih dimenzija i elipsoidnih nanočestica znatno većih dimenzija. Elipsoidne nanočestice zbog svoje morfologije i veličine imaju manji broj površinskih defekata kao i manji odnos površina/zapremina. Stoga je manji broj jona dopanta vezan za površinu ovih nanočestica i izložen procesu dijalize, odnosno procesu prečišćavanja sistema, dok je veća količina dopanta ugrađena u unutrašnjost nanočestice i ne može biti uklonjena dijalizom.

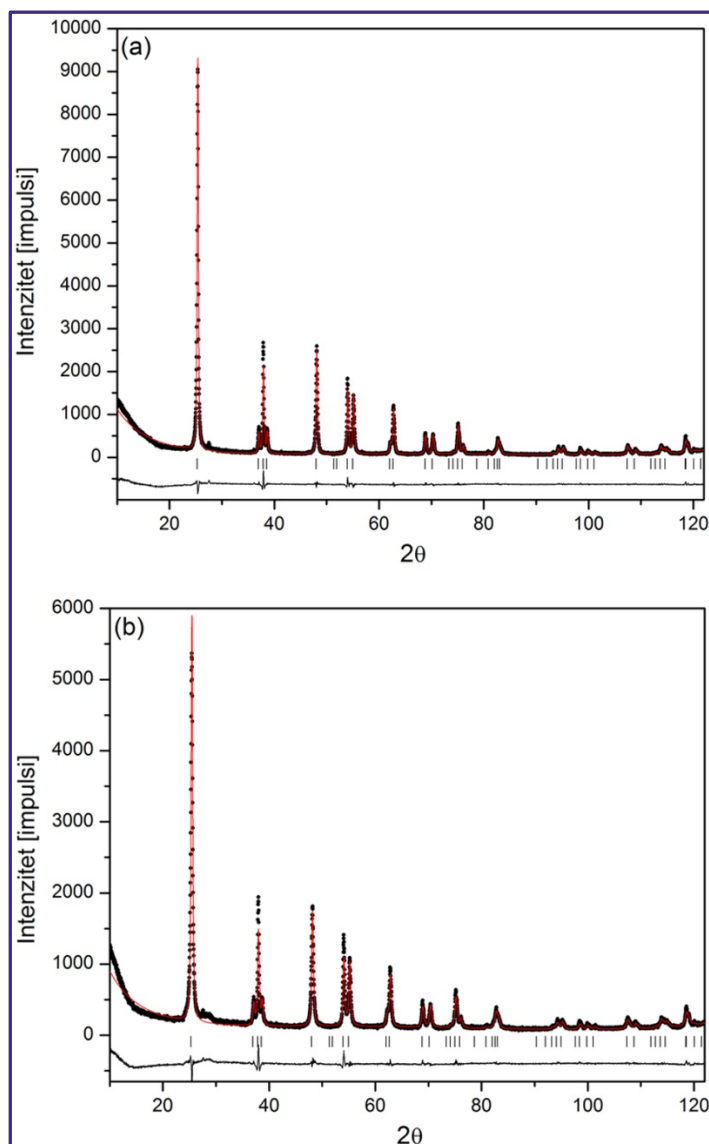
4.2.2.3. Strukturna analiza

Ispitivanje kristalne strukture nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} izvršeno je metodom difrakcije rendgenskih zraka na praškastom uzorku. Neophodno je bilo uraditi detaljnu rendgenostrukturnu analizu kako bi se isključilo prisustvo metalnih klastera Cu, kao i drugih jedinjenja bakra i na taj način omogućilo da se magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} povežu samo sa efektima koji su posledica ugradnje jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 . Na slici 4.2.8. i 4.2.9. prikazani su difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} , koje su sintetisane hidrotermalnim procesuiranjem disperzija nanotuba Ti(IV) oksida na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5), kao i rezultati utajavanja Ritveldovom metodom.

Analizom rezultata prikazanih na slici 4.2.8. i 4.2.9. može se uočiti da su u difraktogramima svih uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} prisutni svi difrakcioni maksimumi karakteristični za anatas kristalnu strukturu. Ne uočavaju se pikovi karakteristični za metalni Cu, okside bakra (CuO , CuO_2 , Cu_2O_3) ili bakar titanata, što potvrđuje odsustvo drugih primesa u sintetisanim uzorcima nanočestica TiO_2 dopiranim jonima Cu^{2+} .



Slika 4.2.8. Difraktogrami nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Cu²⁺ koncentracije 0,26 (a); 0,34 (b) i 0,37 at.% (c) sintetisanih na pH=3 sa rezultatima utajnjavanja Rietveldovom metodom. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatase kristalne strukture TiO₂ i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma



Slika 4.2.9. Difraktogrami nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koncentracije 0,83 (a) i 1,03 at.% (b) sintetisanih na $\text{pH}=5$ sa rezultatima utajnjavanja Rietveldovom metodom. Ispod difraktograma nalaze se označene pozicije uglova difrakcije karakterističnih kristalografskih ravni anatas kristalne strukture TiO_2 i krive koje predstavljaju razliku između računski i eksperimentalno dobijenih difraktograma

Mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} izračunati su nakon analize podataka dobijenih XRD merenjima primenom Rietveldove metode najmanjih kvadrata i prikazani su u Tabeli 4.2.2.

Tabela 4.2.2. Parametri rešetke (a i c) i zapremina (V) jedinične ćelije, za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} sintetisane na $\text{pH}=3$ i 5

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

Rezultati prikazani u Tabeli 4.2.2. potvrdili su da prilikom dopiranja nanočestica TiO_2 jonima Cu^{2+} dolazi do malih promena u vrednostima mikrostrukturnih parametara tj. parametara rešetke a i c . Ove promene u vrednostima mikrostrukturnih parametara mogu biti indicacija ugradnje jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 . Analizirajući podatke prikazane u tabeli 4.2.2. može se uočiti da u uzorcima dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$ prvo dolazi do blagog porasta vrednosti parametara a i c (0,34 at. % Cu^{2+}), da bi sa daljim povećanjem koncentracije jona dopanta (0,37 at. % Cu^{2+}) vrednost ovih parametara neznatno opala. U slučaju dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=5$, iz rezultata prikazanih u tabeli 4.2.2. se vidi da sa povećanjem koncentracije jona dopanta dolazi do porasta u vrednostima parametara rešetke a i c .

Jonski radijus jona Cu^{2+} u zavisnosti od koordinacije u kojoj se nalazi može biti veći (0,87 Å kada se Cu^{2+} nalazi u oktaedarskoj koordinaciji) ili manji (0,71 Å kada se Cu^{2+} nalazi u tetraedarskoj koordinaciji) od jonskog radijusa Ti^{4+} (0,745 Å kada se Ti^{4+} nalazi u oktaedarskoj koordinaciji).¹⁷⁰ Takođe, supstituciona inkorporacija jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 dovodi do anizotropnih geometrijskih distorzija elementarne ćelije, gde se neke veze Cu-O skraćuju, a druge izdužuju.¹⁴⁹ Postojanje disbalansa u naelektrisanju između jona dopanta (Cu^{2+}) i jona domaćina (Ti^{4+}) dovodi do formiranja dve kiseonične šupljine radi održavanja neutralnosti u naelektrisanju u kristalnoj rešetki nanočestica TiO_2 nakon ugradnje jona Cu^{2+} (dva Cu^{2+} jona potrebna su za jedan Ti^{4+} jon). Formiranje kiseoničnih šupljina takođe dovodi do dodatne distorzije elementarne ćelije TiO_2 .²³³ Sve ovo može biti razlog uočene nesimetrične promene odnosa parametara kristalne rešetke a i c kod nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+}

sintetisanih na pH=3 i predstavlja indirektnu potvrdu ugradnje jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 .

4.2.2.4. Ispitivanje optičkih karakteristika primenom UV-VIS spektroskopije

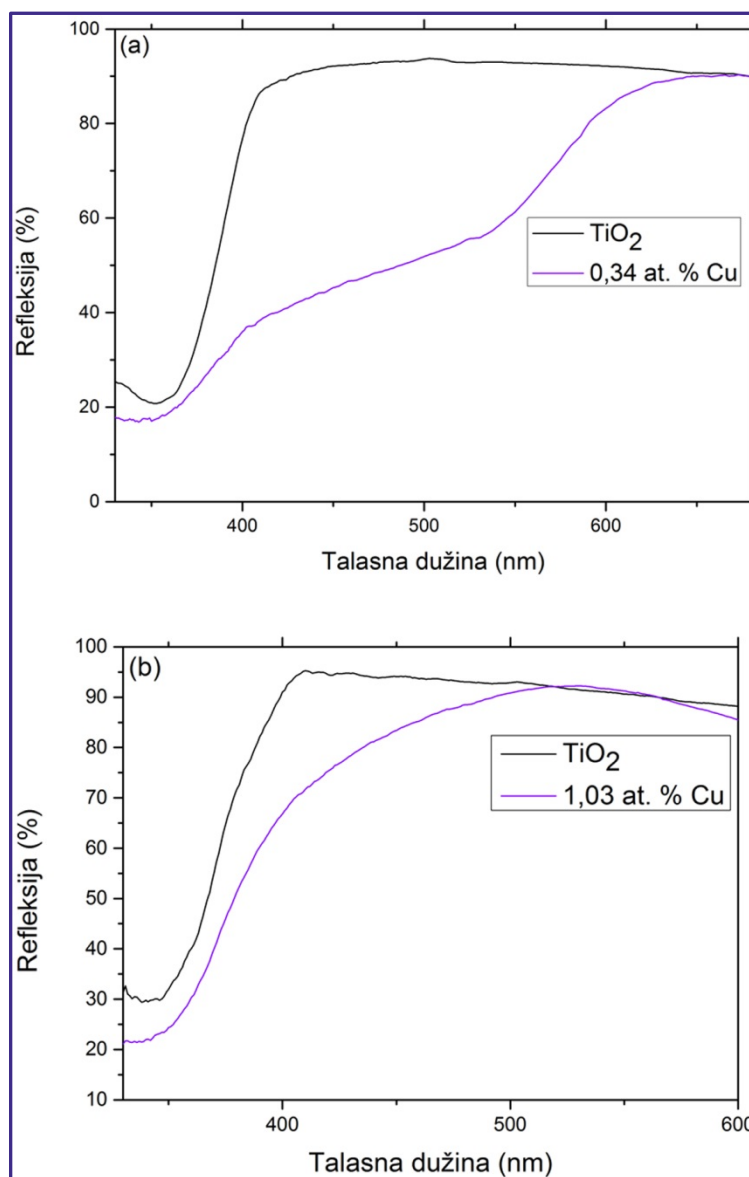
Dopiranjem nanočestica TiO_2 jonima metala može se uticati na pomeranje praga apsorpcije TiO_2 ka vidljivom delu spektra, odnosno na smanjenje vrednosti energetskog procepa TiO_2 . Naime, prvobitna pretpostavka je bila da dolazi do sprezanja elektronskih stanja jona dopanta sa valentnom zonom TiO_2 što je kasnije eksperimentalno opovrgnuto.¹ Umesto toga predložen je mehanizam po kome dolazi do formiranja lokalizovanih nivoa sa elektronima unutar energetskog procepa TiO_2 . Sa povećanjem atomskog broja dopanta lokalizovani nivoi se pomeraju ka manjim energijama, gde imamo da npr. u slučaju dopiranja TiO_2 sa Co nastaju lokalizovani nivoi na vrhu valentne zone TiO_2 , dok se u slučaju dopiranja sa drugim metalnim jonima ti nivoi nalaze dublje unutar energetskog procepa TiO_2 . Na taj način dolazi do pomeranja praga apsorpcije pobuđivanjem preko donorskih nivoa koji se nalaze u energetskom procepu TiO_2 .^{1,2,85}

Prisustvo defekata takođe može uticati na optičke osobine TiO_2 , odnosno pomeranje praga apsorpcije i smanjenje vrednosti energetskog procepa TiO_2 . Eksperimentalno je utvrđeno da pri malim koncentracijama defekata dolazi do formiranja elektronskih stanja na 0,7-0,9 eV ispod provodne zone TiO_2 , dok po nekim teorijskim predviđanjima ovi nivoi defekata mogu biti locirani na 1-2 eV ispod provodne zone TiO_2 .²³⁹ Takođe, prisustvo 4-koordinisanih i 5-koordinisanih Ti mesta na površini nanočestice dovodi do formiranja energetskih stanja unutar energetskog procepa i smanjenja energetskog procepa TiO_2 .²⁴⁶

Promena boje nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} , u odnosu na nedopirane nanočestice TiO_2 , ukazuje na to da kod ovih uzoraka dolazi do formiranja defekata (kiseoničnih šupljina).

Optičke osobine uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koje su sintetisane hidrotermalnom metodom na pH=3 i na pH=5, ispitivane su merenjem UV-VIS spektara u refleksionom modu. Ova vrsta karakterizacije je izvršena u cilju dobijanja dodatne potvrde/indikacije ugradnje jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 .

Na slici 4.2.10. prikazani su refleksijski spektri nedopiranih nanočestica TiO_2 i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$.



Slika 4.2.10. Refleksijski spektri nedopiranih i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koncentracije 0,34 at.% sintetisanih na $\text{pH}=3$ (a) i nedopiranih i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} koncentracije 1,03 at.% sintetisanih na $\text{pH}=5$ (b)

Analizom refleksijskih spektara prikazanih na slici 4.2.10. vidi se da proces dopiranja jonima Cu^{2+} dovodi do povećanja apsorpcije nanočestica TiO_2 u vidljivoj oblasti spektra, posebno u slučaju dopiranih nanočestica TiO_2 koje su sintetisane na $\text{pH}=3$. Ovakve promene u optičkim osobinama nanočestica TiO_2 nakon dopiranja predstavljaju dodatnu indicaciju ugradnje jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 . Međutim,

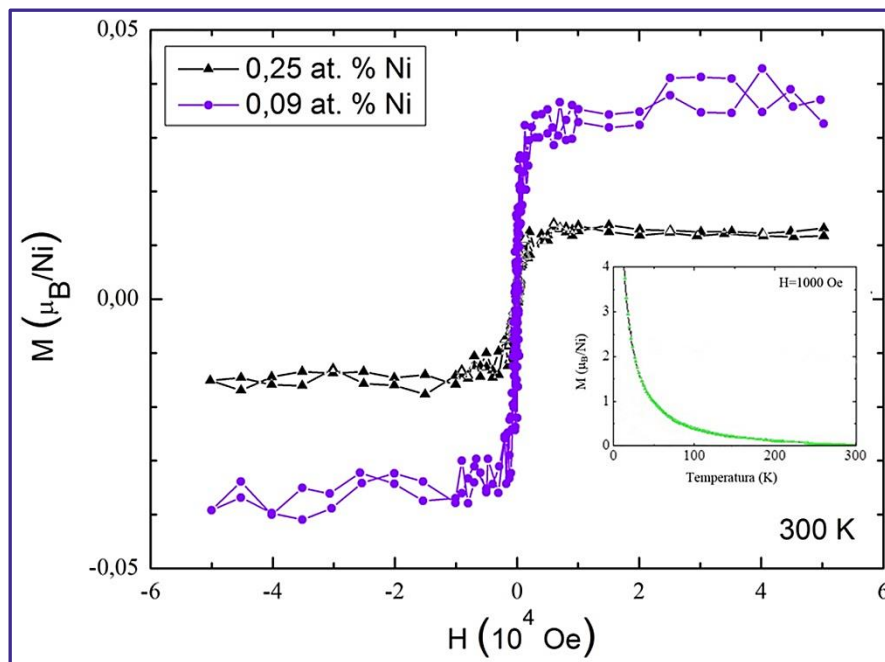
treba imati u vidu da je uzrok pomeranja praga apsorpcije TiO_2 kombinovan uticaj formiranja dopantskih nivoa unutar energetskog procepa TiO_2 i prisustva defekata/kiseoničnih šupljina, odnosno energetskih nivoa defekata ispod provodne zone TiO_2 . Takođe, na refleksionim spektrima prikazanim na slici 4.2.10. uočavaju se izraženije promene optičkih karakteristika dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$ u poređenju sa optičkim svojstvima nanočestica mešanih oblika sintetisanih na $\text{pH}=5$. Ovo može biti posledica većeg broja defekata u površinskim i subpovršinskim slojevima kao i kiseoničnih šupljina u unutrašnjoj strukturi nanočestica sintetisanih na $\text{pH}=3$, zbog manjeg odnosa površina/zapremina kao i njihove morfologije.

4.2.3. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima prelaznih metala (Ni^{2+} i Cu^{2+})

4.2.3.1. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+}

Proces magnetizacije u razređenim magnetnim poluprovodnicima veoma zavisi od koncentracije $3d$ metala, veličine i stepena agregacije nanočestica, kao i od defekata na granici zrna.^{150,247,248} Takođe, dobro je poznato da feromagnetizam u nanočesticama metalnih oksida, kao što je TiO_2 , dopiranih $3d$ metalima može biti aktiviran fuzijom defekata na granici zrna kao i nasumičnim rasporedom jona dopanta.^{150,249} Sa druge strane, stvaranje pozitivno naelektrisanih kiseoničnih šupljina u dopiranim nanočesticama TiO_2 , takođe dovodi do formiranja dodatnih nosilaca naelektrisanja čija je uloga posredovanje u interakcijama izmene između atoma magnetnog dopanta. Na taj način pojačavaju se magnetna svojstva nanočestica.²⁵⁰

Magnetno uređenje u nanočestičnim filmovima pripremljenim na staklenoj podlozi nakapavanjem disperzija nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} različitim koncentracijama, sintetisanih na $\text{pH}=3$, u funkciji jačine magnetnog polja je praćeno na sobnoj temperaturi. Rezultati magnetnih merenja prikazani su na slici 4.2.11.



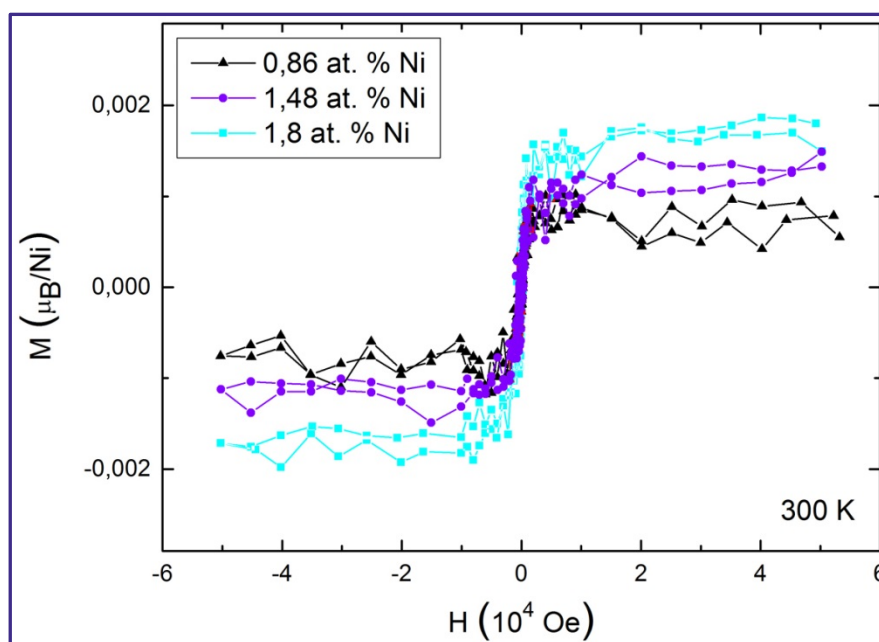
Slika 4.2.11. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} koncentracije 0,09 i 0,25 at.% sintetisane na $\text{pH}=3$. Umetnuta slika: Temperaturna zavisnost magnetizacije nakon hlađenja u nultom polju, tzv. ZFC režim (Zero-field-cooled) merena pri polju jačine 1000 Oe

Iz rezultata prikazanih na slici 4.2.11. može se videti da nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} sintetisane na $\text{pH}=3$ ispoljavaju slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi. Vrednost saturacione magnetizacije za uzorak nanočestica TiO_2 dopiranih sa 0,09 at.% Ni^{2+} iznosi $\sim 3,7 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$, a za uzorak dopiran sa 0,25 at.% Ni^{2+} iznosi $\sim 1,3 \times 10^{-2} \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$, dok su vrednosti koercitivnog polja za oba uzorka $H_{\text{C}} \sim 200$ Oe. Prisustvo metalnog Ni kao uzročnika uočenog feromagnetizma je isključeno kao mogućnost obzirom na primenjene uslove sinteze (oksidaciona i kisela sredina), a potvrđeno detaljnom rendgenostrukturalnom analizom uzoraka. Prisustvo klastera Ni koji bi takođe bili odgovorni za feromagnetno uređenje je odbačeno zbog nepostojanja temperature blokiranja prilikom merenja temperature zavisnosti magnetizacije u polju jačine 1000 Oe nakon hlađenja u nultom polju, ZFC kriva magnetizacije (umetnuta slika na slici 4.2.11.). Treba napomenuti da i kada bi feromagnetizam u filmovima TiO_2 dopiranim jonima Ni^{2+} poticao od metalnih čestica Ni ili klastera, vrednost saturacione magnetizacije bi morala imati vrednost od oko $0,6 \mu_{\text{B}}/\text{Ni}$.²⁵¹ Takođe, kako svi oksidi Ni,

kao i mešani oksidi Ti-Ni nisu feromagnetici, nije teško isključiti prisustvo bilo kakve feromagnetne nečistoće u nanočesticama TiO₂ dopiranim jonima Ni²⁺.¹⁴⁸

Analizirajući histerezisne krive prikazane na slici 4.2.11. uočava se da vrednost saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ opada sa porastom koncentracije jona Ni²⁺. Prema dobijenim vrednostima saturacione magnetizacije, ukupan broj magnetnih momenata smanjuje se za više nego dvostruko sa povećanjem koncentracije dopanta, što se slaže sa postavkom da proces magnetizacije zavisi od koncentracije 3d metala. Bahadur i saradnici su pokazali da povećanje koncentracije kiseoničnih šupljina koje prati povećanje koncentracije jona Ni²⁺ u nanočesticama TiO₂ može izazvati narušavanje feromagnetnog uređenja.¹⁵¹

Rezultati magnetnih merenja za set uzoraka nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ sintetisanih na pH=5, prikazani su na slici 4.2.12.



Slika 4.2.12. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice TiO₂ dopirane jonima Ni²⁺ koncentracije 0,86; 1,48 i 1,8 at.%, sintetisane na pH=5

Ispitivanjem magnetnih karakteristika nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ sintetisanih na pH=5 utvrđeno je da ove čestice ispoljavaju slabo feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi. Vrednosti saturacionih magnetizacija za uzorke nanočestica TiO₂ dopiranih sa 0,86; 1,48 i 1,8 at.% Ni nalaze se u opsegu između $\sim 8,7 \times 10^{-4}$ i $1,65 \times 10^{-3}$ μ_B/Ni , dok su vrednosti koercitivnog polja za sve uzorke $H_C \sim 200$ Oe, slika 4.2.12.

Jasno se uočava da su vrednosti saturacione magnetizacije za jedan red veličine manje kod uzoraka kod kojih je koncentracija dopanta veća od 0,86 at.%, u odnosu na uzorke dopiranih nanočestica sintetisanih na pH=3 u kojima su koncentracije dopanata bile: 0,09 i 0,25 at.% Ni²⁺ u odnosu na Ti. Ovakve razlike u vrednostima saturacione magnetizacije mogu biti povezane sa malim razlikama u uslovima sinteze uzoraka (pH=5) koji utiču na oblik i veličinu nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺, a sledstveno tome i na raspored jona dopanata u nanočesticama.²⁵²

Pošto je uočeno da vrednost saturacione magnetizacije opada sa porastom koncentracije jona Ni²⁺, može se isključiti mogućnost da je interakcija *d-d* superizmene između susednih atoma Ni odgovorna za uočeno feromagnetno uređenje na sobnoj temperaturi.¹⁵¹ Uzimajući u obzir veći odnos površina/zapremina kod nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ koje su sintetisane na pH=3, kao i njihovu uniformnu morfologiju (veličina i oblik), može se očekivati veći broj defekata/kiseoničnih šupljina na površini i/ili u prvih nekoliko slojeva ispod površine nanočestica u odnosu na sve uzorke dopiranih nanočestica TiO₂ mešanih oblika sintetisanih na pH=5. Prisustvo kiseoničnih šupljina u nanočesticama TiO₂ dopiranim jonima Ni²⁺ je takođe potvrđeno promenama u refleksionim spektrima, slika 4.2.6. Obzirom da su kiseonične šupljine donorski tip defekata, uočena veća saturaciona magnetizacija može se objasniti njihovom ulogom u posredovanju u interakcijama izmene između atoma magnetnih dopanata. Takođe, prisustvo elipsoidnih nanočestica u uzorcima sintetisanim na pH=5 rezultuje magnetnom anizotropijom koja bi mogla biti dodatni razlog za niže vrednosti magnetizacije kod ovih čestica u poređenju sa vrednostima magnetizacije kod nanočestica sintetisanih na pH=3.^{234,252,253} Magnetna anizotropija podrazumeva da u nanočesticama postoje ose lake magnetizacije. Ukoliko se pravac delovanja magnetnog polja ne poklapa sa ovim osama, magnetizacija duž pravca polja je onemogućena. Pretpostavljajući da su nanočestice TiO₂ dopirane jonima Ni²⁺ elipsoidne forme nasumično orijentisane u pripremljenim filmovima, projekcija vektora magnetizacije u pravcu polja će verovatno biti manja.

Jedan od modela kojim se može objasniti mehanizam feromagnetnog uređenja kod nanočestica TiO₂ dopiranih jonima prelaznih metala jeste model vezanih magnetnih polarona. Kao što je već napomenuto, razlike u naelektrisanjima između jona Ti⁴⁺ i Ni²⁺ uzrokuju formiranje dve kiseonične šupljine, prilikom supstitucione ugradnje jona Ni²⁺

u kristalnu rešetku TiO_2 , radi uspostavljanja neutralnosti u naelektrisanju u kristalnoj rešetki. Ovako nastale šupljine mogu zahvatati nosioce naelektrisanja koji usled jake interakcije fonon-elektron mogu formirati lokalizovane orbitale sa elektronima. Ove orbitale preklapaju se sa d orbitalama jona magnetnog dopanta koji se nalazi pored šupljine, dolazi do interakcije elektrona i na taj način formiraju se vezani magnetni polaroni. Formiranjem ovih polarona koje čine elektron vezan za kiseoničnu šupljinu i joni dopanta objašnjava se pojava feromagnetizma uočena kod nanočestica TiO_2 dopiranih jonima prelaznih metala.²⁵⁴

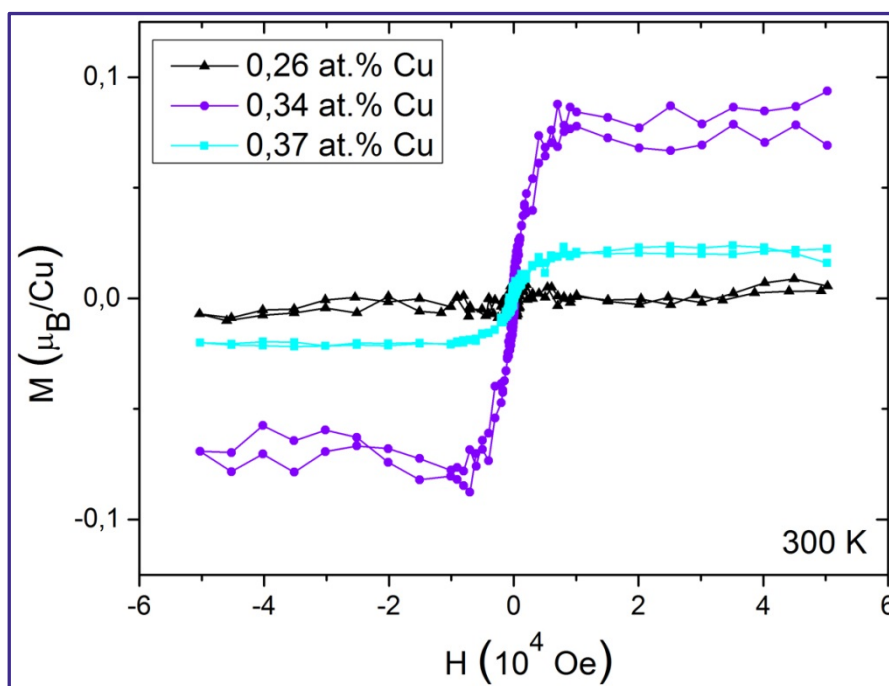
Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Ni^{2+} sintetisane na $\text{pH}=3$, kao što je već napomenuto, zbog svojih dimenzija i morfologije, verovatno poseduju mnogo više površinskih defekata/kiseoničnih šupljina u poređenju sa nanočesticama sintetisanim na $\text{pH}=5$. Ovakav raspored defekata na površini, u subpovršinskim slojevima i u unutrašnjosti nanočestice povećava zapreminu u kojoj dolazi do interakcije između kiseoničnih šupljina i jona Ni^{2+} , zbog čega je verovatno formiranje većeg broja vezanih magnetnih polarona i povećana je verovatnoća njihovog organizovanja u feromagnetne domene.¹³⁵ Uočena manja saturaciona magnetizacija kod uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=5$, može biti posledica prisustva manjeg broja površinskih defekata kod ovih čestica. Takođe, ne treba zanemariti ni uticaj već pomenute magnetne anizotropije usled promena oblika nanočestica.

4.2.3.2. Magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+}

Iako metalni Cu ne poseduje spontanu magnetizaciju, jon Cu^{2+} može se polarizovati u nekim jedinjenjima. Cu predstavlja potencijalni magnetni jon sa ukupnim spinom $\frac{1}{2}$ po Hundovim pravilima i metalni Cu, kao i njegovi oksidi nemaju feromagnetna svojstva. Dopiranje TiO_2 jonima Cu^{2+} donosi neke prednosti u odnosu na dopiranje jonima drugih metala.²³⁴ Naime, atomi bakra nisu skloni formiranju klastera kao drugi metali i jedinjenja na bazi Cu nemaju feromagnetna svojstva, te se stoga magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} veoma lako mogu pripisati ugradnji jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 .^{234,255} Zbog toga što je energija formiranja kiseoničnih šupljina mnogo niža kada se joni Cu^{2+} ugrađuju u kristalnu rešetku nanočestica TiO_2 , u odnosu na dopiranje drugim elementima, dolazi do mnogo lakšeg formiranja ove vrste defekata.^{234,236} Prisustvo kiseoničnih šupljina, veoma utiče

na feromagnetne karakteristike TiO_2 , te se dopiranjem TiO_2 sa jonima Cu^{2+} magnetna svojstva TiO_2 mogu značajno promeniti.²³⁴

Nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} sintetisane su hidrotermalnim tretmanom na $\text{pH}=3$ i na $\text{pH}=5$, a kao prekursori u sintezi upotrebljene su nanotube Ti(IV) oksida i joni Cu^{2+} . Magnetne karakteristike ovako sintetisanih nanočestica ispitivane su na sobnoj temperaturi. Zavisnost magnetizacije od jačine magnetnog polja za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ prikazane su na slici 4.2.13.

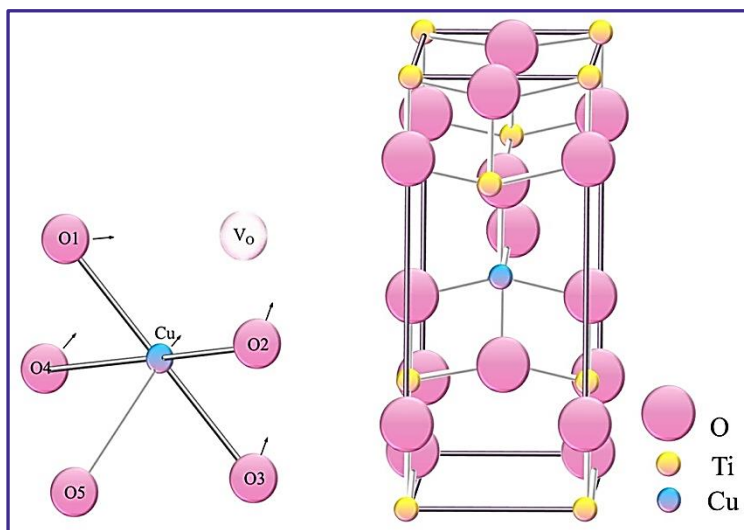


Slika 4.2.13. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} koncentracije 0,26; 0,34 i 0,37 at.% sintetisane na $\text{pH}=3$

Posmatrajući krive magnetizacije prikazane na slici 4.2.13. uočava se pojava slabog feromagnetnog uređenja kod svih uzoraka dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$. Vrednosti koercitivnog polja za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih sa 0,26; 0,34 i 0,37 at.% Cu su $H_C \sim 200$ Oe, dok su vrednosti saturacionih magnetizacija u opsegu između $\sim 3,6 \times 10^{-3}$ i $8 \times 10^{-2} \mu_B/\text{Cu}^{2+}$.

Istraživanja su pokazala da samo prisustvo jona Cu^{2+} u nanočesticama TiO_2 ne može biti razlog pojave magnetnog momenta u ovim sistemima, već da je za to neophodno formiranje kiseonične šupljine u neposrednom okruženju jona

dopanta.^{149,233,236,257} Supstitucionna ugradnja jona Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 u kombinaciji sa formiranjem kiseonične šupljine dovodi do distorzije i napreznja kristalne rešetke što uzrokuje polarizaciju Cu i susednih O i pojavu magnetnog momenta.^{149,233,236} Duhalde i saradnici su pokazali da je energija formiranja kiseoničnih šupljina u TiO_2 dopiranom jonima Cu^{2+} mnogo manja nego u nedopiranom sistemu i da one teže da budu što bliže jonu dopanta.²³⁶ Li i saradnici su računskim putem potvrdili da je najstabilnije stanje kada se kiseonična šupljina formira u neposrednom okruženju jona Cu^{2+} koji je supstitucionno ugrađen u kristalnu rešetku TiO_2 .²³³ Joni Cu^{2+} se u TiO_2 lako vezuju sa nastalom kiseoničnom šupljinom pri čemu se formira $\text{Cu}_{\text{Ti}}\text{-V}_\text{O}$ kompleksni defekt, koji se relaksira do forme CuO_4 kompleksa u kojem je Cu jon magnetičan. Jon bakra i četiri kiseonična jona se pomeraju prema kiseoničnoj šupljini pri čemu dolazi do relaksacije u strukturi praćenoj distorzijom, slika 4.2.14. što za rezultat ima formiranje CuO_4 kompleksa u kome su četiri jona kiseonika nekomplanarna.



Slika 3.2.14. Struktura CuO_4 kompleksa u kojoj dolazi do privlačenja jona Cu^{2+} i četiri najbliža jona O^{2-}

233

Magnetni moment je lokalizovan između jona Cu^{2+} i okružujućih jona O^{2-} . Cu^{2+} jon i okružujući O^{2-} joni ne formiraju kovalentnu vezu zbog elektronske hibridizacije između Cu i O jona i zauzeta stanja Cu^{2+} mogu interagovati sa okružujućim jonima O^{2-} , indukujući tako mnogo jaču magnetnu interakciju. Magnetni momenat u CuO_4 kompleksu se može tumačiti i analiziranjem energetske stanja $3d$ energetske stanja

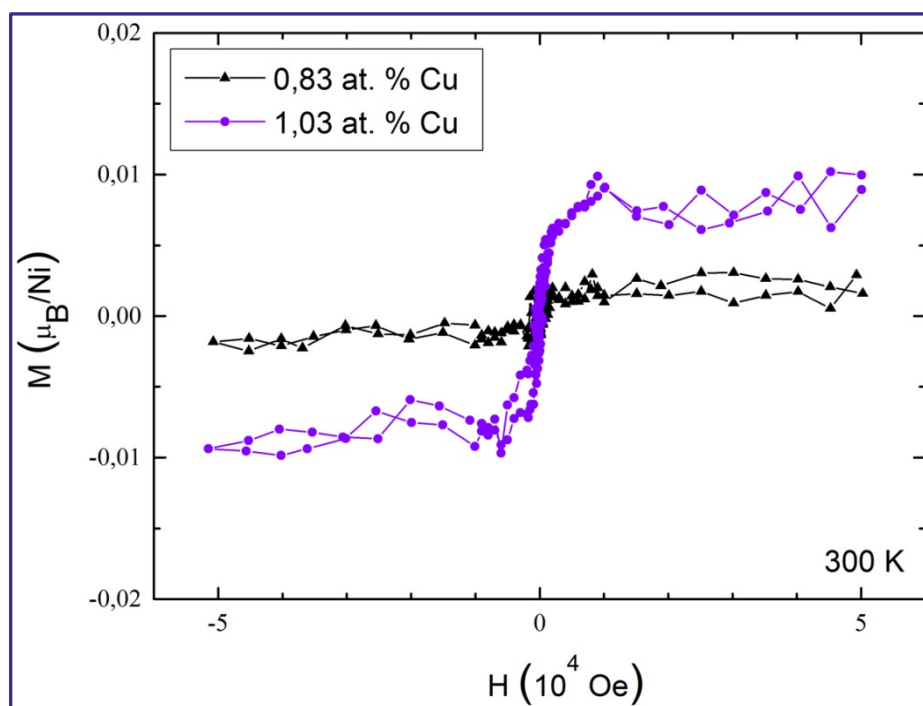
jona Cu^{2+} usled narušavanja oktaedarskog kristalnog polja zbog nedostajućeg kiseonika, umesto da se prosto pocepaju na t_{2g} i e_g nivoe, podležu mnogo kompleksnijoj promeni. Jedan deo magnetizacije obezbeđuju promene energetske nivoa $2p$ orbitala O i $3d$ orbitala Cu izazvane njihovom hibridizacijom,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

Analizirajući rezultate prikazane na slici 4.2.13. može se uočiti da vrednost saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ prvo raste sa porastom koncentracije dopanta, da bi zatim sa daljim povećanjem koncentracije jona Cu^{2+} njena vrednost opala. Međusobno rastojanje jona Cu^{2+} ima važnu ulogu u feromagnetnim karakteristikama dopiranih nanočestica TiO_2 . Kada se dva jona Cu^{2+} nađu u neposrednom okruženju energetski povoljnije je antiferomagnetno stanje.^{255,257} Povećanje koncentracije jona Cu^{2+} u našem uzorku nanočestica sintetisanih na $\text{pH}=3$ može dovesti do smanjenja rastojanja između pojedinih jona Cu^{2+} , čime se objašnjava uočeno smanjenje u vrednostima saturacione magnetizacije. Weissmann i saradnici su došli do sličnih zaključaka i potvrdili su da magnetne karakteristike nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} predstavljaju složenu funkciju kako rastojanja između jona dopanta, odnosno njihove koncentracije, tako i od broja kiseoničnih šupljina.¹⁴⁹

Rezultati magnetne karakterizacije za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=5$ prikazani su na slici 4.2.15.

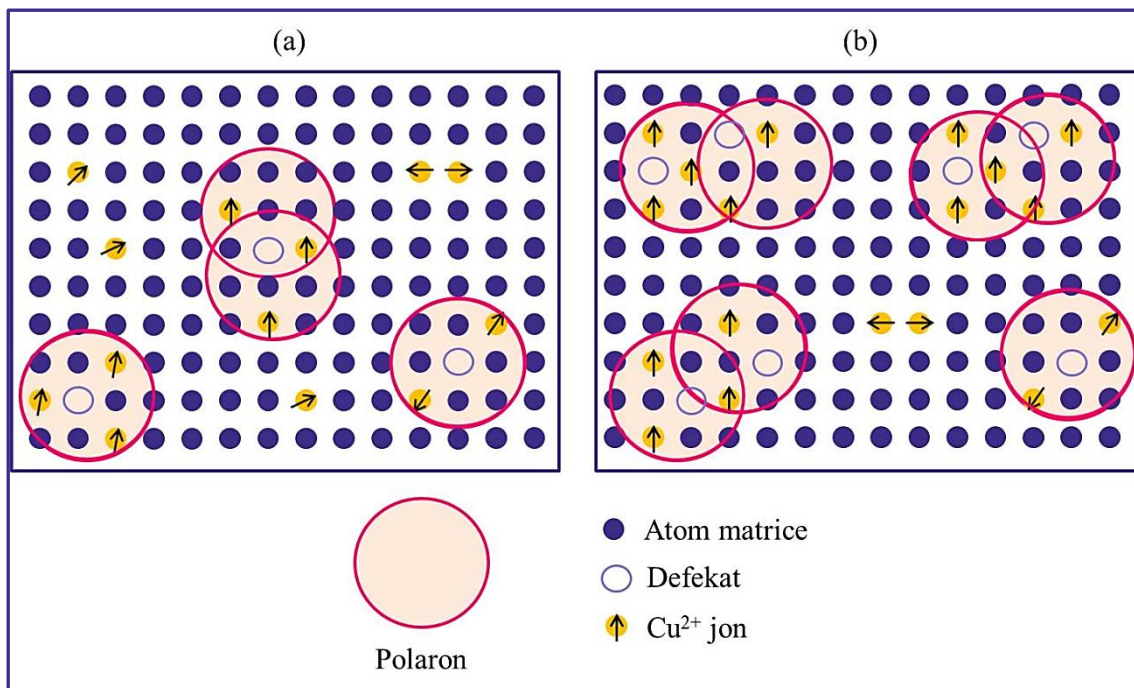
Vrednosti koercitivnog polja za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih sa 0,83 i 1,03 at.% Cu su $H_C \sim 150$ Oe, dok su vrednosti saturacionih magnetizacija u opsegu između $\sim 3 \times 10^{-3}$ i $9 \times 10^{-3} \mu_B/\text{Cu}$. Analizirajući histerezisne krive uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=5$, slika 4.2.15. može se videti da u poređenju sa rezultatima magnetnih merenja kod dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$ (slika 4.2.13), dolazi do smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije za skoro red veličine. Do smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije dolazi uprkos tome što su koncentracije jona Cu^{2+} kod nanočestica sintetisanih na $\text{pH}=5$ znatno veće (0,83 i 1,03 at.% Cu) u poređenju sa koncentracijama dopanta kod nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$ (0,26; 0,34 i 0,37 at.% Cu). Velika anizotropija oblika, što je slučaj kod dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=5$, onemogućava magnetizaciju duž pravaca koji se ne poklapaju sa osama lake magnetizacije. Kako su nanočestice nasumično orijentisane,

projekcija vektora magnetizacije duž pravca delovanja magnetnog polja biće manja nego kod nanočestica (dopirane nanočestice TiO_2 sintetisane na $\text{pH}=3$) koje nemaju veliku anizotropiju oblika. Sa druge strane, “zamrzavanje” magnetnih domena u većim nanočesticama takođe može biti uzrok smanjenja vrednosti saturacione magnetizacije.²³⁴



Slika 4.2.15. Magnetizacija u zavisnosti od intenziteta magnetnog polja za nanočestice TiO_2 dopirane jonima Cu^{2+} koncentracije 0,83 i 1,03 at.% sintetisane na $\text{pH}=5$

Uočena pojava feromagnetog uređenja kod nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} može se objasniti modelom vezanih magnetnih polarona, odnosno feromagnetnim sprežanjem jona Cu^{2+} posredstvom kiseonične šupljine. Smanjenje vrednosti saturacione magnetizacije kod uzoraka nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=5$ kod kojih se formiraju čestice različitih oblika, posledica je manjeg broja površinskih defekata/kiseoničnih šupljina u ovim česticama zahvaljujući njihovoj dimenziji i morfologiji. Na slici 4.2.16. dat je šematski prikaz mogućeg mehanizma formiranja i organizovanja vezanih magnetnih polarona kod nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} sintetisanih na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$.



Slika 4.2.16. Šematski prikaz formiranja i organizacije vezanih magnetnih polarona kod nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Cu²⁺ sintetisanih pri pH=5 (a) i pH=3 (b) ¹³⁵

Veći broj defekata na površini dopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih na pH=3, pored defekata prisutnih u unutrašnjosti čestica obezbeđuje veću zapreminu u kojoj može doći do interakcije kiseoničnih šupljina i jona dopanta. Na taj način omogućeno je formiranje većeg broja vezanih magnetnih polarona i povećava se verovatnoća njihovog organizovanja u feromagnetne domene, za razliku od dopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih na pH=5 kod kojih se zbog manje koncentracije defekata na površini čestica, magnetni polaroni pretežno formiraju u unutrašnjosti čestice, slika 4.2.16. ¹³⁵

Analizirajući rezultate ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺ može se zaključiti da one predstavljaju složenu funkciju nekoliko faktora. Vrsta jona dopanta, odnosno način hibridizacije između jona dopanta i susjednih jona O²⁻ imaju važnu ulogu u doprinosu magnetnim svojstvima TiO₂. Zatim, koncentracija jona dopanta, odnosno njihov međusobni položaj zajedno sa koncentracijom kiseoničnih šupljina i njihovog rasporeda na površini i unutrašnjosti čestice mogu uticati na to da li će i kojoj meri doći do feromagnetnog uređenja kod ovih čestica.

5. ZAKLJUČAK

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima retkih zemalja (Eu³⁺ i Sm³⁺) sintetisane su hidrotermalnom metodom, a kao prekursor u sintezi korišćena je disperzija nanotuba Ti(IV) oksida različitih koncentracija, na dve različite vrednosti pH sredine (pH=3 i pH=5) i sa različitim koncentracijama jona dopanta.

Nanotube Ti(IV) oksida koje su korišćene kao prekursor za sintezu nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ i Sm³⁺, su sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha TiO₂ u jako alkalnim uslovima i u postsintetskom procesu su ispirane samo vodom. Dužina nanotuba iznosi i do nekoliko stotina nanometara, spoljni dijametar je 10-12 nm, dok je unutrašnji dijametar 3-4 nm. Kristalna forma ovih nanotuba se može definisati kao kvazi-anatas sa primesama trititanata.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba u prisustvu jona Eu³⁺ ili Sm³⁺ na pH=3, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ ili nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Sm³⁺, relativno uniformnih raspodela veličina, d~13 nm.

Hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba u prisustvu jona Eu³⁺ ili Sm³⁺ na pH=5, za posledicu ima sintezu elipsoidnih nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Eu³⁺ ili Sm³⁺. Poprečna dimenzija ovako sintetisanih nanočestica iznosi između 10 i 20 nm dok je njihova dužina između 25 i 80 nm.

Nanočestice TiO₂ dopirane jonima Eu³⁺ ili Sm³⁺, bez obzira na vrstu i koncentraciju dopanta (u ispitivanom opsegu), oblik nanočestica i pH vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu.

Prisustvo jona dopanta u sintetisanim nanočesticama TiO₂ nije značajno uticalo na pomeraj praga apsorpcije u vidljivom delu spektra, nezavisno od toga da li su kao dopant u kristalnu rešetku ugrađeni joni Eu³⁺ ili Sm³⁺.

Emisioni spektri nedopiranih nanočestica TiO₂ sintetisanih istom metodom, ali bez prisustva jona dopanta, na različitim pH vrednostima (pH=3 i pH=5) prekursorske disperzije, ukazuju na različitu koncentraciju defekata u rezultujućim nanokristalima. Elipsoidne nanočestice TiO₂ sintetisane na pH=5 poseduju manje defekata u poređenju sa nanočesticama sintetisanim na pH=3.

Iz merenja fotoluminescencije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} , sintetisanih na $\text{pH}=3$ i $\text{pH}=5$, utvrđeno je da se emisija ovih čestica potiče od četiri karakteristična prelaza sa nivoa 5D_0 jona Eu^{3+} . Pikovi u emisionim spektrima koji se javljaju na talasnim dužinama $\lambda=594$, $\lambda=617$, $\lambda=653$ i $\lambda=700$ nm se pripisuju sledećim prelazima: $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$, redom. Intenziteti pikova u emisionim spektrima dopiranih nanočestica nakon dijalize manji su u odnosu na intenzitete istih pikova u spektrima dopiranih nanočestica nakon filtriranja. Smanjenje intenziteta fotoluminescencije kod dijaliziranih uzoraka je posledica uklanjanja viška jona Eu^{3+} koji su bili adsorbovani na površini čestice, kao i jona Eu^{3+} koji su supstituisali jon Ti^{4+} u površinskim nekoordinisanim (pentakoordinisanim) defektima. Emisioni spektar nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} nezavisno od njihovog oblika, karakteriše mnogo veći intenzitet hiperosetljivog električno-dipolnog $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza u odnosu na magnetno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$, što sugeriše da se joni Eu^{3+} u anatas TiO_2 kristalnoj rešetki većinom nalaze na mestima sa niskom simetrijom bez centra inverzije.

Ispitivanjem fotoluminescencije nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} , utvrđeno je da emisiju ovih čestica odlikuje narandžasto-crvena emisija koja je posledica $f-f$ prelaza $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_J$ ($J=5/2, 7/2$ i $9/2$) jona Sm^{3+} , nezavisno od njihovog oblika kao i koncentracije jona dopanta. Fina struktura tri dobro razložena emisiona pika jona Sm^{3+} koji se pojavljuju u spektru na $\lambda=582$, $\lambda=612$ i $\lambda=662$ nm je posledica cepanja 6H_J nivoa na $2J+1$ podnivo u kristalnom polju TiO_2 , što ukazuje na ugradnju jona Sm^{3+} u relativno uređeno okruženje. Upoređivanjem emisionih spektara nedopiranih nanočestica i nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Sm^{3+} utvrđeno je da se oblik emisionih pikova koji potiču od TiO_2 matrice značajno menja nakon dopiranja. Takođe, određeno je vreme života jona Sm^{3+} u uzorku dopiranih nanočestica TiO_2 sintetisanih na $\text{pH}=3$ praćenjem prelaza $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}$ na $\lambda=612$ nm i dobijena je vrednost od 970 μs .

Ispitivanja fotoluminescentnih svojstava nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Eu^{3+} i Sm^{3+} sintetisanih hidrotermalnom metodom, pokazala su da efikasnost senzibilizacije jona dopanta zavisi od morfologije rezultujućih čestica, ali i od spektralnih karakteristika jona dopanta i same TiO_2 matrice.

Nanotube Ti(IV) oksida koje su korišćene kao prekursor za sintezu nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} , su sintetisane hidrotermalnim tretmanom disperzije komercijalnog praha TiO_2 u jako alkalnim uslovima, u produženom vremenu trajanja i

na nižoj temperaturi, a u postsintetskom procesu su ispirane rastvorom 1 M HCl i vodom, pri čemu proces ispiranja nije značajno uticao na oblik i veličinu sintetisanih nanotuba. U kristalnoj strukturi prekursorskih nanotuba dominira anatas kristalna forma TiO_2 uz smanjenje primesa trititanata.

Hidrotermalni tretman disperzije nanotuba u prisustvu jona Ni^{2+} ili Cu^{2+} na $\text{pH}=3$, rezultuje formiranjem nesferičnih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} ili nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} u obliku zasečenih bipiramida relativno uniformnih raspodela veličina, dimenzija $d \sim 20$ nm i $d \sim 15$ nm, redom.

Hidrotermalni tretman prekursorske disperzije nanotuba u prisustvu jona Ni^{2+} ili Cu^{2+} na $\text{pH}=5$, za posledicu ima sintezu dopiranih nanočestica TiO_2 različitih oblika. Pored formiranja nesferičnih dopiranih nanočestica dolazi i do formiranja elipsoidnih nanočestica TiO_2 većih dimenzija između 50-90 nm.

Promene u kristalnoj strukturi prekursorskih nanotuba Ti(IV) oksida (usled promenjenih uslova sinteze) nisu uticale na kristalnu strukturu sintetisanih nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} i one bez obzira na vrstu i koncentraciju dopanta (u ispitivanom opsegu), oblik nanočestica i pH vrednost prekursorske disperzije nanotuba, poseduju tetragonalnu anatas kristalnu formu TiO_2 . Takođe, uočene su male promene u vrednostima mikrostrukturnih parametara tj. parametara rešetke a i c , koje ukazuju na ugradnju jona Ni^{2+} i Cu^{2+} u kristalnu rešetku TiO_2 .

Prisustvo jona dopanta u sintetisanim nanočesticama TiO_2 je uticalo na pomeraj praga apsorpcije u vidljivom delu spektra, nezavisno od toga da li su kao dopant u kristalnu rešetku ugrađeni joni Ni^{2+} ili Cu^{2+} .

Ispitivanje magnetnih svojstava nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} , je pokazalo da svi uzorci ispoljavaju slab feromagnetizam na sobnoj temperaturi, nezavisno od oblika nanočestica. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} se kreću u opsegu između $\sim 8,7 \times 10^{-4}$ - $3,7 \times 10^{-2}$ μ_B/Ni , dok su vrednosti koercitivnog polja $H_C \sim 200$ Oe. Vrednosti saturacione magnetizacije za uzorke nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Cu^{2+} nalaze se u opsegu vrednosti od 3×10^{-3} do 8×10^{-2} μ_B/Cu , dok su vrednosti koercitivnog polja $H_C \sim 200$ Oe za nanočestice sintetisane na $\text{pH}=3$ i $H_C \sim 150$ Oe za nanočestice sintetisane na $\text{pH}=5$. Svi uzorci nanočestica TiO_2 dopiranih jonima Ni^{2+} i Cu^{2+} koji se sastoje od nanočestica mešanog oblika ($\text{pH}=5$) imaju manje vrednosti saturacionih magnetizacija u poređenju

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

Rezultati ispitivanja magnetnih karakteristika nanočestica TiO₂ dopiranih jonima Ni²⁺ i Cu²⁺ sintetisanih hidrotermalnom metodom, su pokazali da feromagnetno uređenje u ovim česticama zavisi od vrste i koncentracije dopanta, defekata u kristalnoj strukturi TiO₂ nanočestica i morfologije sintetisanih nanočestica.

LITERATURA

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Prilog A

Bibliografija Mile Vranješ

M₂₁- 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 Eu³⁺ doped TiO₂ 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
“Sm³⁺ doped TiO₂ 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 Ni²⁺ doped TiO₂ nanocrystals synthesized from nanotubular precursors”
Journal of Alloys and Compounds 589 (2014) 42-47
4. **M. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, Lj. S. Živković, V. N. Despotović, D. V. Šojić, B. F. Abramović, M. I. Čomor
“Elongated titania nanostructures as efficient photocatalyst for degradation of selected herbicides”
Applied Catalysis B-Environmental 160 (2014) 589-596
5. I. D. Vukoje, T. D. Tomašević-Ilić, A. R. Zarubica, S. Dimitrijević, M. D. Budimir, **M. R. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković

“Silver film on nanocrystalline TiO₂ support: Photocatalytic and antimicrobial ability”
Materials Research Bulletin 60 (2014) 824-829

M₃₃- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić
“*Photoluminescence properties of Eu³⁺ doped TiO₂ 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 Sm³⁺ doped TiO₂ and Ni²⁺ 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 Ni²⁺ doped TiO₂ nanocrystals*”
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 627
4. **M. Vranješ**, Z. V. Šaponjić, M. Mitrić, B. Jokić and M. I. Čomor
“*Morphology transformation induced by calcination: from titania nanotubes to nanoparticles*”
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 647

M₃₄- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković
“*Photoluminescence properties of Eu³⁺ doped TiO₂ 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 Sm³⁺ Doped TiO₂ Nanoparticles*”
NaNax 5, International Conference on Nanoscience with Nanocrystals, May 7-11, 2012, Fuengirola, Spain, Book of Abstracts, p. 196

Radovi i saopštenja proistekli iz teze

M₂₁- 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 Eu³⁺ doped TiO₂ 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
“*Sm³⁺ doped TiO₂ 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 Ni²⁺ doped TiO₂ nanocrystals synthesized from nanotubular precursors*”

M₃₃- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova štampana u celini

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, J. M. Nedeljković, and Z. V. Šaponjić
“*Photoluminescence properties of Eu³⁺ doped TiO₂ 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 Sm³⁺ doped TiO₂ and Ni²⁺ doped nanocrystals*”
11th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 24-28, 2012, Belgrade, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-27-9), Volume I, p. 428
3. **M. Vranješ**, J. K. Jakovljević, Z. Konstantinović, T. Radetić, M. Stoilković and Z. Šaponjić
“*Room-temperature ferromagnetism in Ni²⁺ doped TiO₂ nanocrystals*”
12th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, September 22-26, 2014, Belgrade, Serbia, Proceedings (ISBN: 978-86-82475-30-9), Volume II, p. 627

M₃₄- Saopštenja sa međunarodnih naučnih skupova, štampana u izvodu

1. **M. Vranješ**, J. Kuljanin-Jakovljević, Z. V. Šaponjić, J. M. Nedeljković
“*Photoluminescence properties of Eu³⁺ doped TiO₂ 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 Sm³⁺ Doped TiO₂ Nanoparticles”

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

Biografija

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

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

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

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Мила Врањеш _____

број индекса _____ 2009/0316 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и карактеризација наночестица титан(IV) оксида допираних јонима

Sm^{3+} , Eu^{3+} , Ni^{2+} и Cu^{2+}

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Мила Врањеш _____

Број индекса _____ 2009/0316 _____

Студијски програм _____ Физичка хемија материјала _____

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

Ментор _____ проф. др Љиљана Дамјановић и др Зоран Шапоњић _____

Потписани/а _____ Мила Врањеш _____

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

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

која је моје ауторско дело.

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

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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