

Наставно-научном већу

Хемијског факултета

Универзитета у Београду

Предмет: Извештај Комисије за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Јелене М. Папан**, мастер хемичара, истраживача сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“.

На редовној седници Наставно-научног већа Универзитета у Београду–Хемијског факултета, одржаној 14. септембра 2017. године, изабрани смо у Комисију за преглед, оцену и одбрану докторске дисертације **Јелене М. Папан**, мастер хемичара, истраживача сарадника Института за нуклеарне науке „Винча“, под насловом:

„Синтеза, структурне и оптичке особине итријум-хафната, итријум-цирконата и итријум-станата допираних јонима еуропијума“

Пошто смо прегледали поднету дисертацију, подносимо Наставно-научном већу следећи

ИЗВЕШТАЈ

А) Приказ садржаја дисертације

Докторска дисертација кандидата Јелене М. Папан написана је на 132 стране А4 формата (прореда 1.5) и има 61 слику и 39 табела. Дисертација садржи следећа поглавља: 1. *Уводни део* (3 стране), 2. *Теоријски део* (41 страна), 3. *Експериментални део* (13 страна), 4. *Резултати и дискусија* (55 страна) 5. *Закључак* (4 стране), 6. *Литература* (16 страна, 168 литературних навода) и 7. *Прилог*. Поред наведеног,

дисертација садржи *Захвалницу, Извод на српском и енглеском језику и Садржај*. У оквиру поглавља 7. дата је биографија и библиографија кандидата, Изјава о ауторству, Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада и Изјава о коришћењу.

У **уводном делу** је истакнут значај неорганских луминесцентних материјала (са посебним освртом на неорганске луминесцентне материјале који емитују светлост у црвеном делу електромагнетног спектра) и дефинисана је тема дисертације.

Теоријски део се састоји из три целине. У првој целини је обрађен појам луминесценције, њени механизми, време живота, фотофизика лантаноида са акцентом на јон еуропијума (Eu^{3+}), критична концентрација, СЕ координате и Цуд-Офелтова анализа. Друга целина дефинише $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$ структуре, могуће фазе ових структура, као и појединачне $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ системе који су испитивани у овој докторској дисертацији, као и њихове кристалне структуре. Трећа целина се бави применом неорганских луминесцентних материјала.

У **Експерименталном делу** описани су материјали и методе коришћени у изради ове докторске дисертације. Детаљно су описане синтезе система $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$, структурне методе (рендгено-структурна анализа и трансмисиона електронска микроскопија), спектроскопске методе (дифузно-рефлексиона и фотолуминесцентна спектроскопија) и конкретније је објашњена Цуд-Офелтова теорија за јон Eu^{3+} .

Поглавље **Резултати и дискусија** подељено је у три целине. Прва целина обрађује систем $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ и на почетку истраживања је утврђена зависност структурних, морфолошких и оптичких особина од промене температуре синтезе, при чему је одређена оптимална температура која је даље коришћена код остала два испитивана система. Синтетисани узорци су окарактерисани рендгено-структурном анализом, трансмисионо-електронском микроскопијом, измерени су емисиони спектри, време живота, СЕ дијаграм и Цуд-Офелтова анализа. Након утврђивања оптималне температуре испитана је зависност структурних, морфолошких и оптичких особина од промене концентрације јона Eu^{3+} . На крају прве целине, испитивана је зависност структурних, морфолошких и оптичких особина од промене A^{3+} јона ($\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$) у $\text{A}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ системима. У другој целини су детаљно урађена сва претходно наведена мерења и анализе за $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ систем, док је у трећој целини детаљно

изучаван систем $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$, на исти начин и по аналогiji на предходно описане ($Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ и $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$) системе. На крају овог поглавља дата је упоредна анализа структурних и оптичких особина три испитивана система $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$, $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ и $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$ и њихових подврста, где је у матрици уместо Y^{3+} јона коришћен или Gd^{3+} јон или Lu^{3+} јон.

Закључак приказује сажетак најважнијих резултата добијених у оквиру ове докторске дисертације. **Литература** се састоји од 168 литературних навода који су претежно из области хемије материјала и оптике.

Б) Кратак опис постигнутих резултата:

У оквиру ове докторске дисертације детаљно су испитане структурне, морфолошке и оптичке особине система $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$, $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ и $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$. Утврђено је да сва три испитивана једињења кристалишу у дефектно-флуоритну структуру просторне групе $Fm\bar{3}m$. Утврђено је да је оптимална температура синтезе $800^\circ C$. На основу поређења референтних картица са добијеним дифрактограмима утврђено је да се добија чиста кристална фаза за допирање јонима еуропијума у одређеном концентрационом опсегу, након одређеног процента, у системима се јављају и додатне фазе, односно нечистоће.

Потпуно чиста фаза је уочена само код система $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ (од 20 ат. % Eu^{3+}) што је показатељ да се овај систем може допирати у широком концентрационом опсегу. Величина честица добијена трансмисионом-електронском микроскопијем и величина кристалита добијена рендгено-дифракционом анализом су у релативној сагласности. Поређењем ове две методе може се са сигурношћу тврдити да су код система $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ добијене честице монокристалити. Што се тиче морфологије честица, код система $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ и $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ добијене су сферне честице, док код система $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$ преовлађују благо коцкасте честице.

Испитивањем оптичких особина добијени су дифузно-рефлексиони, ексцитациони и емисиони спектри карактеристичних пикова који потичу од спин забрањених $f-f$ прелаза јона еуропијума. Уградња јона Eu^{3+} у различитим системима утицала је на благо померање максимума најинтензивнијих прелаза, који се код $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ и $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$ налази на 612 nm , а код $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ на 610 nm . Опсег

концентрација јона Eu^{3+} , који је коришћен за допирање, је био веома широк за сваки систем. Интензитет емисије је растао до одређене (критичне) концентрације, након које затим долази до опадања интензитета емисије.

Највећа критична концентрација је достигнута за $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$, на основу чега је закључено да је управо овај систем одличан кандидат за допирање у широком концентрационом опсегу. Вредност времена живота испитиваних узорака је била између 0,024-1,54 ns. Рачунањем критичних растојања и додатним прорачунима је утврђено да су мултиполарне интеракције одговорне за гашење сигнала и то: квадрупол-квадрупол за систем $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$, односно дипол-квадрупол за системе $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ и $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$.

Боја синтетисаних узорака је варирала од наранџасто-црвене до црвене и добијене боје су јако блиске боји комерцијалног црвеног фосфора. Цуд-Офелтовом анализом је потврђено постојање ковалентне везе између еуропијумовог јона и лиганда, као и постојање асиметрије око овог јона. Добијена квантна ефикасност за ове узорке је била у опсегу 0,7-75,4 %.

Заменом итријума гадолинијумом и лутецијумом у описаним системима добијени су системи $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$, $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ и $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ које карактерише већа квантна ефикасност у односу на системе са итријумом.

Посебно се издвојио систем $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ који је показао највећу квантну ефикасност од 95,6% у односу на све испитиване системе. Велика квантна ефикасност је један од најважнијих особина луминесцентних материјала у њиховој комерцијалној примени па су ови материјали добри кандидати за даља истраживања у овом правцу.

В) Упоредна анализа резултата кандидата са резултатима из литературе

Неоргански луминесцентни материјали у данашњем времену имају јако широку примену. Користе се у дисплејима, флуоросцентним лампама, соларним панелима, као сензори, у медицини итд. Једна од најчешће проучаваних врста неорганских луминесцентних материјала су материјали који се састоје од матрице и активатора. Матрицу представља кристална решетка (домаћин) у коју је уграђен луминесцентни јон (активатор-допант) у јако малом атомском или молском проценту. Избор матрице утиче на положај јона допанта, њихово релативно окружење и растојање, координациони број

и тип анјона. Особине матрице и њихове интеракције са допантом имају пресудан утицај на луминисцентне процесе. Једињења $A_2B_2O_7$ имају физичке особине као што су висока тачка топљења и стабилност које их могу кандидовати за луминисцентне матрице.

Структуре типа $A_2Hf_2O_7$ су до сада синтетисане синтезом у чврстој фази (С. Karthik, T.J. Anderson, D. Gout, R. Ubic, *J. Solid State Chem.*, **194** (2012) 168-172.; В. Р. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma, A. K. Tyagi, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 1990–1994.), Пећини методом (V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, N. T. Kuznetsov, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **26** (2013) 4636-4644.), методом термалне декомпозиције (К. Liao, D.Y. Jiang, Y.M. Ji, J.L. Shi, *Key Eng. Mater.*, **280** (2007) 643-646.) и ко-преципитацијом (B.Z. Zhou, G.H. Zhou, L.Q. An, F. Zhang, G.J. Zhang, S.W. Wang, *J. Alloys Compd.*, **481** (2009) 434-437.). Једна од најзаступљенијих синтеза овог типа једињења је синтеза у чврстом стању, међутим, због коришћења агресивних услова, као што су јако високе температуре и притисци, она је економски неисплатива. Управо због овог разлога су синтезе (метода термалне декомпозиције и ко-преципитација) коришћене у изради ове докторске дисертације економски исплативије методе. Ако се једињења $Y_2Hf_2O_7$ посматрају као матрице за луминесцентне материјале, до сада су допирани јонима Ce^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} (L. H. Brixner, *Mater. Res. Bull.*, **19** (1984) 143-149.; A. Chaudhry, A. Canning, R. Boutchko, M. J. Weber, N. Gronbech-Jensen, S. E. Derenzo, *J. Appl. Phys.*, **109** (2011) 1-8.; Y.K. Liao, D.Y. Jiang, Y.P. Xu, J.L. Shi, *Key Eng. Mater.*, **336** (2007) 640-642.)

Једињења $A_2Zr_2O_7$ карактерише велика хемијска стабилност због које се и користе као имобилизатори нуклеарног отпада (L. Kong, I. Karatchevtseva, D. J. Gregg, M. G. Blackford, R. Holmes, G. Triani, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **33** (2013) 3273-3285.). Због велике јединичне ћелије, очекивано је да је могуће допирање у великом концентрационом опсегу различитим тровалентним лантаноидима, допирање са прелазним металима Ni^{2+} , Fe^{3+} , али и ко-допирање јонима Ce^{3+} и Bi^{3+} (Q. Du, G. Zhou, H. Zhou, Z. Yang, *Opt. Mater.*, **35** (2012) 257-262.; B.P. Mandal, P.S.R. Krishna, A.K. Tyagi, *J. Solid State Chem.*, **183** (2010) 41-45.; A. Zhang, M. Lü, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou, *Solid State Sci.*, **10** (2008) 74-81.; X. Fang, X. Zhang, Y. Guo, M. Chen, W. Liu, X. Xu, H. Peng, Z. Gao, X. Wang, C. Li, , *Int. J. of Hydrogen Energy*, **41** (2016) 11141-11153.; M. Jovaní, A. Sanz, H. Beltran-Mir, E. Cordoncillo, *Dyes Pigm.*, **133** (2016) 33-40.).

Једињења типа $A_2Sn_2O_7$ су до сад синтетисана на раније наведене начине а до сада су допирана јонима Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Bi^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ce^{3+} , Sb^{3+} , Cr^{4+} и Mn^{4+} (A. Ege,

M. Ayvacikli, O. Dinçer, S. Uysal Satılmış, *J. Lumin.*, 143 (2013) 653-656.; A. M. Srivastava, *Mater. Res. Bull.*, **37** (2002) 745-751.; J. Liao, L. Nie, S. Liu, B. Liu, H. Wen, *J. Mater. Sci.*, **49** (2014) 6081-6086.; S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, J. Ghattak, P. V. Satyam, *J. Phys. Chem. C*, **113** (2009) 8750-8755.; S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, *Opt. Mater.*, **33** (2011) 558-562.; M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram, *J. of Lumin.*, **131** (2011) 54-58.; M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram, *Opt. Mater.*, **33** (2011) 1671-1676.).

Г) Научни радови објављени у међународним часописима и саопштења са скупова који су део докторске дисертације

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у једном раду штампаном у међународном часопису изузетних вредности (M21a), једном раду штампаном у врхунском међународном часопису (M21), једном саопштењу са међународног скупа штампаног у изводу (M34) и једном саопштењу са националног скупа штампаног у изводу (M64).

Рад у међународном часопису изузетних вредности (M21a):

1. **Jelena Papan**, Katarina Vuković, Scott P. Ahrenkiel, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Detailed study of structural and luminescent properties of $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ ($0 < x < 1$) nanophosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, 712 (2017) 437-444. IF₂₀₁₅ = 3,01 (<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.04.139>)

Рад у врхунском међународном часопису (M21):

1. **Jelena Papan**, Dragana J. Jovanović, Katarina Vuković, Krisjanis Smits, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin, Europium(III)-doped $A_2Hf_2O_7$ (A= Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties, *Optical Materials*, 61 (2016) 68-76. IF₂₀₁₅ = 2,18 (<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2016.04.007>)

Саопштење са међународног скупа штампано у изводу (M34):

1. **Jelena Papan**, Milica Sekulić, Dragana J. Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Optical and morphological properties of new red $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ". The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, BOOK OF ABSTRACTS, Budva, Montenegro 31.08-4.09.2015. p. 230

Саопштење са националног скупа штампано у изводу (M64):

1. **Jelena Papan**, Dragana Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Synthesis, morphological and optical properties of new red phosphors $\text{RE}_2\text{Hf}_2\text{O}_7: 1\text{at. \% Eu}^{3+}$ (RE=Y, Gd, Lu)". Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, Book of Abstracts, 5.11.2016, p. 91

Д) Закључак комисије

Комисија је на основу детаљног прегледа докторске дисертације **Јелене М. Папан** под насловом „Синтеза, структурне и оптичке особине итријум-хафната, итријум-цирконата и итријум-станата допираних јонима еуропијума“, закључила да резултати објављени у оквиру ове докторске дисертације представљају оригиналан и значајан научни допринос у хемији материјала и примењеној хемији.

Научни допринос ове докторске дисертације се огледа у синтези и детаљној структурној и оптичкој карактеризацији система допираних јонима еуропијума који емитују светлост у црвеној области електромагнетног зрачења. Испитивани системи поседују особине као што је велика квантна ефикасност које их кандидују за даља испитивања у правцу технолошке примене.

Резултати истраживања проистекли из ове докторске дисертације објављени су у оквиру једног међународног часописа изузетних вредности (M21a) и једног врхунског међународног часописа (M21). Такође, резултати истраживања су презентовани у оквиру једног научног саопштења штампаног у изводу на скупу међународног значаја и једног научног саопштења штампаног у изводу на скупу националног значаја.

На основу свега изложеног, Комисија предлаже Наставно-научном већу Универзитета у Београду - Хемијског факултета, да поднету докторску дисертацију

кандидата Јелене М. Папан прихвати и одобри одбрану докторске дисертације под наведеним насловом.

У Београду, 8.05.2018.

Комисија

Проф. др Горан Роглић,
редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду (ментор)

Проф. др Мирослав Драмићанин,
научни саветник Института за нуклеарне науке „Винча“ и редовни професор Физичког факултета Универзитета у Београду (ментор)

Др Драгана Јовановић,
виши научни сарадник Института за нуклеарне науке „Винча“

Др Александар Николић,
научни саветник Хемијског факултета Универзитета у Београду

Проф. др Драган Манојловић,
редовни професор Хемијског факултета Универзитета у Београду