

Univerzitet u Beogradu – Hemijski fakultet
Nastavno–naučnom veću Hemijskog fakulteta

Predmet: Izveštaj Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije Tamare V. Gavrilović, istraživača–saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča”.

Na redovnoj sednici Nastavno–naučnog veća Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu, održanoj 11. septembra 2014. godine, određeni smo za članove Komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije Tamare V. Gavrilović, istraživača– saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, pod naslovom:

**„Sinteze, optička i strukturna svojstva luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-
vanadata dopiranog jonima retkih zemalja”**

Pošto smo podnetu disertaciju pregledali, podnosimo sledeći

IZVEŠTAJ

A. Prikaz sadržaja disertacije

Doktorska disertacija Tamare V. Gavrilović, diplomiranog hemičara, mastera hemije, pod navedenim naslovom sadrži ukupno: 193 strane A4 formata (prored 1,5), od čega 171 strana teksta podeljenog u sedam odeljaka: 1. Uvod (6 strana), 2. Opšti deo (54 strane), 3. Eksperimentalni deo (15 strana), 4. Rezultati i diskusija (69 strana), 5. Zaključak (4 strane), 6. Reference (19 strana, 348 citata) i 7. Prilog (4 strane). U tekstu disertacije se nalazi 79 slika i 19 tabela (od toga 1 tabela u Prilogu). Pored navedenog, ova disertacija sadrži Rezime na srpskom i engleskom jeziku (po 4 strane), sadržaj, zahvalnicu i biografiju kandidata sa listom naučnih radova i saopštenja.

U **Uvodu** je predstavljen predmet istraživanja rada, uz osnovno definisanje pojmova luminescencije (up-konverzija i down-konverzija) kao i kratki osvrt na optičke osobine neorganskih luminescentnih materijala koji su dopirani jonima retkih zemalja, tzv. „fosfora“. Kao jedan od glavnih ciljeva istraživanja, u okviru ove doktorske disertacije je optimizacija parametara i razvoj različitih metoda sinteze (reakcija u čvrstoj fazi, precipitacija iz rastvora i sinteza u inverznim micelama) u svrhu dobijanja neorganskih luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata ($GdVO_4$) (dimenzija od nekoliko mikrometara do nekoliko nanometara) dopiranog jonima retkih zemalja. Drugi cilj ove doktorske disertacije se odnosio

na detaljno proučavanje i poređenje uticaja veličine čestica i koncentracije jona dopanta i ko-dopanta na strukturalna, morfološka i optička svojstva dobijenih prahova. Takođe, od važnosti za ovu tezu istaknuto je ispitivanje mogućnosti upotrebe sintetisanih luminescentnih nanoprahova u termometriji. Posebno je izdvojena i aktuelnost teme ove doktorske disertacije koja se ogleda u samoj primeni luminescentnih materijala.

U okviru poglavlja **Opšti deo** definisan je pojam, objašnjena pojava i podela luminescencije, sa posebnim osvrtom na fluorescenciju i snimanje fotoluminescentnih spektara. Detaljno su objašnjeni mehanizmi Stoksovih i anti-Stoksovih emisionih procesa, kao i vreme života luminescencije. Ukratko je dat istorijat pronalaska neorganskih luminescentnih materijala i razvoj naučnih istraživanja u oblasti fosfora. Zatim, su prikazane karakteristike elemenata retkih zemalja i detaljno opisane optičke osobine luminescentnih materijala („fosfora“) na bazi matrica koje su dopirane jonima retkih zemalja, sa posebnim osvrtom na up-konverzije fosfore i moguće procese transfera energije između dva jona retkih zemalja, senzibilizatora i aktivatora. Predstavljeni su termografski fosfori kao važna grupa luminescentnih materijala koji se mogu koristiti kao temperaturni senzori. Prikazane su i neke od metoda merenja temperaturne zavisnosti emisionih spektara. Data je široka oblast primene „fosfora“ koji ulaze u sastav mnogobrojnih uređaja, a koji se zasnivaju na luminescenciji. Ukazano je na razliku u svojstvima između materijala mikronskih dimenzija i istog materijala sa nanometarskim dimenzijama. U poslednjem poglavlju Opšteg dela opisane su metode sinteze luminescentnih materijala pomoću kojih se dobijaju „fosfori“ tačno određenih funkcionalnih karakteristika sa istaknutim prednostima i manama svake od njih.

U poglavlju **Eksperimentalni deo** dati su detaljni opisi tri različite metode sinteze (reakcija u čvrstoj fazi, metoda precipitacije i metoda inverznih micela) koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji za dobijanje luminescentnih prahova $GdVO_4$ koji su dopirani jonima retkih zemalja (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}) i ko-dopirani jonima lakih metala (Li^+) i hemikalije koje su korišćene u eksperimentalnom radu. Svi postupci sinteze predstavljeni su reakcionim šemama. U okviru ovog dela doktorske teze opisane su metode koje su korišćene za ispitivanje strukturalnih, morfoloških i optičkih osobina sintetisanih prahova: analiza rendgenske difrakcije, skenirajuća elektronska mikroskopija, transmisiona elektronska mikroskopija i fotoluminescentna spektroskopija. Opisan je i CIE kolorni sistem za precizno klasifikovanje boja emisije luminescentnih materijala.

Poglavljje **Rezultati i diskusija** počinje celinom u kojoj su prikazane luminescentne osobine $GdVO_4$ kao pogodne matrice za neorganske luminescentne materijale, gde su istaknute njegove prednosti u poređenju sa drugim vanadatnim matricama. Ostali delovi podeljeni su na poglavlja po metodama sinteze: sistemi koju su sintetisani metodom reakcije u čvrstoj fazi ($GdVO_4:Tm^{3+}/Yb^{3+}$; $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$; $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+},Li^+$ i $GdVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$), sistemi koju su sintetisani metodom precipitacije ($GdVO_4:Tm^{3+}/Yb^{3+}$; $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$; $GdVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ i $GdVO_4:Tm^{3+}/Er^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$) i sistemi dobijeni sintezom pomoću inverznih micela ($GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$). Na svim sintetisanim materijalima ispitivan je fazni sastav, struktura i uticaj tri različita postupka sinteze na njihovu morfologiju koja je snimana je na transmisionom i skenirajućem

elektronskom mikroskopu u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zraka. Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom u vidljivom, bliskom infracrvenom i ultra-ljubičastom delu spektra. Sva merenja su uglavnom odrađena na sobnoj temperaturi, a kod $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ čestica ova svojstva su praćena i u funkciji temperature, na višim temperaturama (od sobne do 200°C) uporedo za čestice mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Takođe, u cilju proučavanja i poređenja optičkih svojstava (Stoksove i anti-Stoksove emisije) ovih sistema, detaljno je proučavan i uticaj različitih kombinacija dopanata i senzibilizatora, kao i njihov stehiometrijski odnos, u cilju pronalaženja optimanih koncentracija za dati sistem. Kod nekih sistema ($\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) je dodat i jon ko-dopanta (Li^+ jon), koji je omogućio pojačanje intenziteta i Stoksove i anti-Stoksove emisije. Izmerena su vremena života karakterističnih radijativnih prelaza jona dopanta u matrici GdVO_4 . U cilju dobijanja crvene, zelene, plave i bele emisije sintetisani su nanoštapići $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ili Ho^{3+} ili Tm^{3+} ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) sa različitim koncentracijama dopanta $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, metodom hemijske precipitacije, pri čemu se težilo dobijanju svetlosti bele boje, u zavisnosti od koncentracijskog odnosa tri dopanta $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ i senzibilizatora Yb^{3+} u matrici GdVO_4 pri ekscitaciji na talasnoj dužini od 980 nm. U poslednjem delu ovog poglavlja uporedo su proučavane strukturne, morfološke i optičke osobine $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mikrometarskih i nanometarskih čestica kao i njihova osetljivost emisije u funkciji temperature u opsegu od 307–473K u cilju određivanja potencijalne primene materijala u termometriji.

U poglavlju **Zaključak** kandidat je sumirao i prokomentarisao rezultate dobijene u okviru doktorske disertacije.

Navedene **Reference** obuhvataju knjige i radove iz oblasti istraživanja (348 citata) i iscrpno pokrivaju sve delove disertacije.

U **Prilogu** je kroz jednu tabelu sumirana primena svakog pojedinačnog elementa retke zemlje, gde su se neke od njih pominjale u okviru poglavlja Opšti deo.

B. Kratak opis postignutih rezultata

U okviru ove doktorske disertacije neorganski luminescentni prahovi na bazi gadolinijum-vanadata, GdVO_4 , koji su dopirani jonima retkih zemalja, uspešno su dobijeni na tri načina: metodom reakcije u čvrstoj fazi, metodom hemijske precipitacije iz rastvora i metodom inverznih micela. Nakon optimizacije parametara sinteza sintetisani su sledeći luminescentni prahovi: $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Važno je istaći da su se koristile tri različite metode sinteze upravo zbog dobijanja čestica različitih veličina i uporednog proučavanja svih njihovih osobina.

Na osnovu rendgeno-strukturne analize pokazano je da svi sintetisani materijali: 1) kristališu u tetragonalnom sistemu cirkonatnog tipa; 2) imaju dobru kristaliničnost i 3) ne pokazuju dodatne nečistoće koje bi mogle da poteknu od dopanata, odnosno pokazuju identičnost sa referentnom karticom koja je data za kompaktni material GdVO_4 . Iz dobijenih difraktograma određena je i veličina kristalita i ona iznosi: oko 60 nm (odnosno oko 90 nm u sistemima gde je dodat Li^+ jon) za prahove dobijene metodom sinteze u čvrstoj fazi, od 14 nm (nežareni uzorci) do 59 nm (uzorci žareni na 1000°C) za prahove dobijene metodom ko-precipitacije i 3,9 nm za prahove dobijene metodom inverznih micela. Utvrđeno je da se metodom reakcije u čvrstoj fazi dobijaju deformisane (nepravilne) sferne čestice prosečnog pečnika od $1,4\ \mu\text{m}$ do $8,4\ \mu\text{m}$. Na osnovu energetske disperzione analize X-zraka pokazano je da su se dopanti ugradili homogeno po celom uzorku i da je dobijeni procenat približan onom procentu dopanata koji je i ubačen na početku sinteze.

TEM mikrografi za materijale koji su dobijeni metodom precipitacije pokazali su da dobijene čestice imaju oblike nanoštapića koji se spontano samo-organizuju u snopiće, a sa porastom temperature žarenja (od 300°C do 1000°C), ovi štapići se transformišu, preko elipsoidnih ($\sim 20\ \text{nm}$) i deformisanih (izduženih) sfernih čestica ($\sim 100\ \text{nm}$), u nanoštapiće dužine od nekoliko μm i prečnika $1-2\ \mu\text{m}$. Veličina čestica koje su sintetisane u inverznim micelama je prečnika $3-4\ \text{nm}$ i slična je veličini kristalita ($\sim 3,9\ \text{nm}$) koja je izračuna na osnovu odgovarajućih difraktograma, što sugerise na to da su ove nanočestice monokristali. Kod svih sintetisanih sistema u emisionim spektrima se javljaju karakteristični pikovi koji su posledica $f-f$ prelaza jona aktivatora (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Izmerena vremena života za sve sintetisane uzorke kreću od 80 do $100\ \mu\text{s}$, što su veoma slične vrednosti u poređenju sa literaturom.

Kod uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi, iz odnosa intenziteta blisko infracrvene i plave emisije, potvrđeno je da je konverzija bliskog infracrvenog zračenja na $980\ \text{nm}$ u plavu emisiju veoma efikasna u svim sintetisanim sistemima. Ispitivanjem sistema $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji je sintetisan reakcijom u čvrstoj fazi, proučavan je uticaj različitih koncentracionih odnosa jona dopanta (Er^{3+}) i jona senzibilizatora (Yb^{3+}) na luminescentne osobine GdVO_4 , čime je postignuta promena i poboljšanje intenziteta zelene Stoksove i anti-Stoksove emisije.

Analiziran je i potvrđen uticaj ko-dopiranja uzorka $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ različitim koncentracijama Li^+ jona na intenzitet obe (Stoksove i anti-Stoksove) emisije i pokazano da ko-dopiranje ovog sistema, pojačava obe emisije, za sve koncentracije Li^+ jona.

U sistemu $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, sintetisanom reakcijom u čvrstoj fazi, pokazano je da je odgovarajućim odabirom koncentracije dopanata ($\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i ko-dopanta (Li^+) koji se ugrađuju u matricu GdVO_4 , moguće postići visok procenat dominantne zelene Stoksove emisije (oko 98 %) i dominantne anti-Stoksove emisije (oko 89 %), kao i pojačanje njihovih intenziteta dodatkom Li^+ jona.

Analizom luminescentnih spektara nanoštapića $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ili Ho^{3+} ili Tm^{3+} ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) sa različitim koncentracijama dopanta $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su dobijeni metodom precipitacije, pokazano je da, pri ekscitaciji od 980 nm, može dobiti crvena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), zelena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i plava emisija (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). U cilju dobijanja svetlosti bele boje, a variranjem koncentracijskog odnosa između $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jona, dobijena su 4 uzorka kod kojih izračunate koordinate hromatičnosti imaju vrednosti blizu vrednostima standarda za belu svetlost, na osnovu 1931 CIE dijagrama.

Optička svojstva nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ veličine od oko 4 nm koja su dobijena metodom inverznih micela su poređena sa istim materijalom mikronskih dimenzija srednje veličine oko 5 μm i pokazano je da nanočestice imaju manji intenzitet emisije zbog površinskih defekata koji se javljaju kod nanočestica. Međutim, ove nanočestice su pokazale veoma veliku vrednost osetljivosti emisije u funkciji temperature u opsegu od 307–473K, što je ukazalo na činjenicu da se ovaj luminescentni materijal potencijalno može koristiti u termometriji, kao temperaturski senzor.

C. Uporedna analiza rezultata kandidata sa rezultatima iz literature

Poslednjih nekoliko godina se sve više pažnje posvećuje proučavanju ortovanadata retkih zemalja, jer su takvi materijali izuzetno važne matrice za luminescentne aktivatore (dopante) i nalaze značajnu primenu u proizvodnji lasera, izvora veštačkog svetla i drugim emisionim napravama. Jedan iz grupe ortovanadata je i gadolinijum vanadat (GdVO_4). Materijali na bazi GdVO_4 imaju interesantne luminescentne i magnetne osobine. Odlična termalna stabilnost, veliki efikasni presek apsorpcije („cross-sections“), jaka emisija i druge fizičko-hemijske osobine GdVO_4 čine prilagodljivim i obećavajućim izvorom za mnogobrojne primene.

Za razliku od „fosfora“ koji u osnovi imaju sulfidnu matricu, luminescentni materijali bazirani na matricama ortovanadata, stabilni su u vakuumu, a karakteriše ih i odsustvo korozivne emisije gasova prilikom gađanja snopom elektrona. Takođe, $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, u poređenju sa $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ je efikasniji crveni fosfor sa kvantnom efikasnošću od 95 %.

Generalno, GdVO_4 može se koristiti kao: down-konverzioni materijal (kada se dopira sa Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}), up-konverzioni materijal (kada se dopira sa $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) ili kao laser (kada se dopira Nd^{3+}).

GdVO_4 dopiran jonima Tm^{3+} mogao bi biti idealan kandidat za fosfore koji emituju plavu boju u plazma displejima, jer i $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ispoljava određene nedostatke prilikom starenja, kao što su deformacije materijala domaćina i oksidacija dvovalentnih jona europijuma. Dobijene vrednosti za vremena života up-konverzije luminescencije kod uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su sintetisani u ovoj doktorskoj disertaciji, slične su sa vrednostima (10-100 μs) koje su prikazane u literaturi.

Rezultati koji su dobijeni iz odnosa intenziteta zelene i crvene emisije za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji je sintetisan u ovoj doktorskoj disertaciji ukazuju na to da dobijeni materijal ima veoma čistu i jaku emisiju zelene boje, jer je zelena boja dominantna u emisionom spektru, odnosno intenzitet zelene boje je za oko 120 veći od intenziteta crvene boje. Dobijena vrednost je oko tri puta veća nego ona koju je objavio Mahalingam sa saradnicima za nanokristalni sistem $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -dopirani GdVO_4 . Za razliku od vanadata, seskvioksidi (npr. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) pokazuju povećanje intenziteta crvene emisije, odnosno smanjenje odnosa između intenziteta zelene i crvene emisije, odnosno dobijena je manja čistoća zelene boje. Od posebne važnosti je da dobijena zelena boja emisije bude što čistija, kako je i pokazano kod sistema sintetisanih u ovoj doktorskoj disertaciji, jer ljudsko oko poseduje maksimalnu osetljivost u tom delu elektromagnetnog spektra, što potencijalno ove luminescentne materijale čini idealnim za široku oblast primene u poljima bioanalize i biomedicine.

U poslednjih nekoliko godina, intenzivno se radi na tome da se pojača intenzitet emisije pomoću ko-dopiranja materijala Li^+ jonima i do sada je to postiguto u sledećim sistemima: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ i $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$; NaYF_4 dopiran sa $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$; $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$; $\text{CaMoO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$; $\text{Y}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$; $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$; $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$; $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$; $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$; $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$; $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$; $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$; $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$. U ovoj doktorskoj disertaciji dolazi do povećanja intenziteta down-konverzije i up-konverzije emisije prilikom dodatka Li^+ jona u svim sistemima.

$\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dopirani materijali, kao što su Y_2O_3 , CaSc_2O_4 , $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, CaIn_2O_4 i ZrO_2 , zelena emisija je dominantna i u down-konverzionom i up-konverzionom emisionom spektru. Chung i saradnici su dobili žutu boju u up-konverzionu emisionom spektru za sistem $\text{CaMoO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, dok intenzivna crvena emisija i slaba zelena up-konverzionna emisija se javlja samo kod nekoliko matrica koje su dopirane $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, a to su: YVO_4 , oksifluoridna stakla, monokristal $\text{Gd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{VO}_4$, $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$, $\text{YF}_3\text{-BaF}_2\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$ staklo I to za veoma velike koncentracije Ho^{3+} jona. U rezultatima iz ove doktorske disertacije, jasno se vidi da $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sistem daje veoma intenzivnu crvenu up-konverzionu emisiju i to pri relativno malim koncentracijama jona Ho^{3+} , kao i visok procenat dominantne zelene down-konverzije emisije.

Treba naglasiti, da je do sada, pregledom literature dobijeno samo nekoliko materijala koji su dopirani sa $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jonima, a koji imaju CIE koordinate (x, y) čije su vrednosti blizu standardnih vrednosti (0,333, 0,333) koje odgovaraju beloj boji na CIE dijagramu, to su: BiPO_4 (0,318, 0,356), GdPO_4 (0,328, 0,327) i YVO_4 (0,323, 0,325)

Međutim, u ovoj doktorskoj disertaciji, u cilju dobijanja bele boje, a variranjem koncentracijskog odnosa između $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jona, dobijena su 4 uzorka kod kojih izračunate koordinate (0,326, 0,339); (0,346, 0,343); (0,323, 0,327); (0,342, 0,340) imaju vrednosti blizu vrednostima standarda za belu svetlost.

Do sada, nanočestice GdVO_4 dopirane jonima retkih zemalja su uspešno sintetisane sledećim metodama: solvotermalna, ko-precipitacija, hidroliza uree, hidrotermalna. Pomoću navedenih metoda dobijene su tetragonalne čestice ($d \sim 70$ nm), sferne čestice ($d \sim 40$ nm), elipsoidne čestice ($d \sim 20$ nm, $l \sim 25$ nm), nanošipke ($d \sim 5$ nm, $l \sim 20$ nm) i nanožice ($d = 15$ nm, $l =$ nekoliko mikrona). Poliedri $\text{GdVO}_4: \text{Re}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) ($d \sim 300$ nm) submikronskih dimenzija dobijeni su hidrotermalnom metodom sinteze. Međutim, u ovoj doktorskoj disertaciji pokazano da je matricu GdVO_4 moguće sintetisati i metodom inverznih micela i da je veličina tih nanočestica reda veličine oko 4 nm. Ovo je rezultat od velikog značaja, jer poslednjih godina vlada veliko interesovanje za nanokristalnim fosforima sa uskom raspodelom veličine čestica koje im pružaju nove mogućnosti primene u visoko kvalitetnim, naprednim i efikasnim displejima, usled njihovih poboljšanih strukturnih, elektronskih i optičkih osobina. Takođe treba istaći da su nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ od 4 nm, koje su sintetisane u ovoj doktorskoj disertaciji, pokazale veliku vrednost osetljivosti emisije u funkciji temperature u opsegu od 307–473K i sličnu sa sistemima $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ i zlatom obložen $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, što je ukazalo na činjenicu da se ovaj luminescenti materijal potencijalno može koristiti u termometriji, kao temperaturski senzor.

D. Objavljeni i saopšteni radovi koji čine deo disertacije

M 21 - Radovi objavljeni u vrhunskim časopisima međunarodnog značaja

1. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Vesna Lojpur, Miroslav D. Dramićanin, Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped GdVO_4 nanoparticles synthesized by reverse micelle method, *Scientific Reports* **4**, 2014, 4209 (9pp).
2. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Vesna M. Lojpur, Vesna Đorđević, Miroslav D. Dramićanin, Enhancement of luminescence emission from $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor by Li^+ co-doping, *Journal of Solid State Chemistry* **217**, (2014) 92-98.
3. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Lidija V. Trandafilović, Miroslav D. Dramićanin, Effects of Ho^{3+} and Yb^{3+} doping concentrations and Li^+ co-doping on the luminescence of GdVO_4 powders, *Optical Materials* **45**, (2015) 76-81.

M 23 - Radovi objavljeni u časopisima međunarodnog značaja

1. **Tamara V. Gavrilović**, Marko G. Nikolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Up-conversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in GdVO_4 , *Physica Scripta T* **157**, (2013) 014055 (4pp).

M 34 - Radovi saopšteni na skupu međunarodnog značaja štampani u izvodu

1. **Tamara V. Gavrilović**, Marko G. Nikolić, Vesna Đorđević, Dragana J. Jovanović, and Miroslav D. Dramićanin, *Up-conversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by*

- Yb³⁺ ions in GdVO₄*, The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices „ICOM 2012“ Belgrade, September 3 – 6, 2012, p. 78.
2. D. J. Jovanović, **Tamara V. Gavrilović**, Marko G. Nikolić and Miroslav D. Dramićanin, *Reverse micelles as nanoreactors for synthesis undoped and rare-earth-doped GdVO₄ nanoparticles*, The 4th International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics „IC-CCPCM 13“, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 30 June – 05 July, 2013, pp. 64-65.
 3. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, *A comparative study of structural and optical properties of Eu³⁺-doped GdVO₄ synthesized by three different methods: from bulk to nanoparticles*, YUCOMAT 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013.
 4. Dragana J. Jovanović, **Tamara V. Gavrilović**, Miroslav D. Dramićanin, *Multifunctionality of the super thin rare-earth doped GdVO₄ nanoparticles*, The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014.
 5. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, *Effect of Li⁺ co-doping ions on the down-conversion and up-conversion luminescence in GdVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ and GdVO₄:Ho³⁺/Yb³⁺ microcrystals*, XVIth International Krutyn Summer School 2014: "Lanthanide-based photonic materials and structures: breakthrough applications and cutting edge systems", Krutyn, Poland, 31st August - 6th September 2014.
 6. **Tamara V. Gavrilović**, Dragana J. Jovanović, Vesna Lojpur, Aleksandar Nikolić, Miroslav D. Dramićanin, *Influence of Er³⁺/Yb³⁺ Concentration Ratio on the Down-conversion and Upconversion Luminescence and Lifetime in GdVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ Microcrystals*, The Third Serbian Ceramic Society Conference „Advanced Ceramics and Application“ September 29-October 1, 2014, Belgrade, Serbia.
 7. **T. Gavrilović**, D. Jovanović, S. Čulubrk, K. Smits, M. D. Dramićanin, *Upconversion white light and multicolor luminescence in GdVO₄:Ln³⁺/Yb³⁺ (Ln³⁺ = Ho³⁺, Er³⁺, Tm³⁺, Ho³⁺/Er³⁺/Tm³⁺) nanorods*, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August -4th September 2015, Budva, Montenegro.
 8. Dragana J. Jovanović, **Tamara V. Gavrilović**, Sanja Čulubrk, Miroslav Dramićanin, *Syntheses and morphologies of GdVO₄ powders: from bulk to nano*, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August -4th September 2015, Budva, Montenegro.

M63 – Radovi saopšteni na skupu od nacionalnog značaja štampani u celini

1. **Tamara V. Gavrilović**, Marko G. Nikolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, *„Up-conversion“ luminescencija u Tm³⁺/Yb³⁺-GdVO₄*, Prva konferencija mladih hemičara Srbije, 19-20. oktobar 2012, Beograd, Srbija.

E. Zaključak (obrazloženje naučnog doprinosa disertacije)

Na osnovu svega izloženog može se zaključiti da je u podnetoj disertaciji pod naslovom „Sinteze, optička i strukturna svojstva luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata dopiranog jonima retkih zemalja” kandidat, Tamara V. Gavrilović, uspešno odgovorila na sve postavljene zadatke koji se tiču sinteze prahova $GdVO_4$ koji su dopirani jonima retkih zemalja, njihove potpune strukturne i morfološke karakterizacije, a zatim i ispitivanje optičkih osobina sintetisanih luminescentnih prahova. Rezultati istraživanja proistekli iz ove doktorske disertacije objavljeni su u četiri rada štampana u međunarodnim naučnim časopisima (tri kategorije M21 i jedan kategorije M23), osam naučnih saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u izvodu i jedno saopštenje na skupu od nacionalnog značaja štampano u celini.

Komisija smatra da rezultati objavljeni u okviru ove doktorske disertacije predstavljaju značajan naučni doprinos u oblasti hemije materijala. Istovremeno Komisija smatra da se ova disertacija uklapa u savremene trendove nauke o materijalima i da će pružiti značajan i fundamentalan doprinos za dobijanje luminescentnih materijala sa poboljšanim optičkim karakteristikama u odnosu na slične materijale koji se mogu naći u literaturi. Na osnovu pregledane disertacije i svega izloženog Komisija predlaže Nastavno–naučnom veću Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, da podnetu doktorsku disertaciju Tamare V. Gavrilović prihvati i odobri njenu odbranu.

Komisija:

dr Dragana Jovanović, naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča” (mentor)

dr Živoslav Tešić, redovni profesor (mentor)
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

dr Miroslav Dramićanin, naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”

dr. Aleksandar Nikolić, naučni savetnik
Hemijski fakultet, Univerzitet u Beogradu

Beograd, _____ 2015. godine