

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Vesna R. Đorđević

**Sinteza i optička karakterizacija sistema
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ dopiranog jonima
europijuma i samarijuma**

doktorska disertacija

Beograd, 2014

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Vesna R. Đorđević

**Synthesis and optical characterization
of europium and samarium doped
 $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ system**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2014

Članovi komisije

1. *Prof. dr Ivanka Holclajtner-Antunović*,
redovni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

2. *Prof. dr Miroslav D. Dramićanin*,
naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča,
redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

3. *Prof. dr Nikola Cvijetićanin*,
vanredni profesor Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Datum odbrane: _____

Doktorsku disertaciju sam uradila u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča pod rukovodstvom prof. dr Miroslava Dramićanina. Iskreno se zahvaljujem dr Dramićaninu na izboru teme, stručnom mentorstvu i pomoći koju mi je pružio tokom izrade ove disertacije u svim njenim fazama. Veoma sam zahvalna njegovom doprinosu da mi omogući sve neophodne uslove za teorijsku i eksperimentalnu evoluciju mog znanja u oblasti fosfora. Prof. dr Ivanki Holclajtner-Antunović se zahvaljujem na mentorstvu i sveobuhvatnom osvrtu na tezu, čije su sugestije tokom pisanja bile veoma značajne. Prof. dr Nikoli Cvijetićaninu se zahvaljujem na saradnji tokom doktorskih studija i učešću u procesu realizacije disertacije.

Veliku zahvalnost dugujem dr Željki Antić, koja mi je prvenstveno pomogla u razvoju eksperimenata korišćenih u ovoj tezi, kao i u načinu prezentovanja rezultata i pisanja naučnih radova. Veoma sam srećna što sam imala priliku da prijateljstvo i divnu saradnju sa njom započnem još od osnovnih studija. Zahvalna sam dr Marku Nikoliću na snimanju fotoluminescentnih spektara i stručnim razgovorima koji su me podstakli na proširivanje znanja. Zahvalna sam dr Miodragu Mitriću i dr Vesni Lojpur za rendgenostrukturne analize, kao i dr Radenki Krsmanović-Whiffen za TEM analize. Ivani Zeković sam zahvalna na sugestijama tokom pisanja teze i podršci u svakodnevnom radu. Kolegama i koleginicama iz laboratorije sam zahvalna na pozitivnom stavu i veselom duhu što je radnu atmosferu činilo lepšom i lakšom.

Veliku zahvalnost dugujem suprugu Dejanu čija mi je ljubav i podrška dala oslonac da dosegнем svoje ciljeve. Mojim sinovima Iliji i Strahinji sam zahvalna što su me unapredili kao osobu i omogućili da se ostvarim u svim aspektima. Mojoj majci se zahvaljujem na neizmernoj ljubavi i podršci.

Na kraju želim da se zahvalim svim svojim prijateljima koji su zajedno samnom srećni zbog mojih uspeha.

Vesna Đorđević

REZIME

Seskvioksidi kubične biksbitne strukture se često koriste kao matrice za fosfore na bazi retkih zemalja. Posebno su važni za proizvodnju luminescentnih transparentnih keramika koje se koriste za scintilatorske detektore i keramičke lasere. U tim slučajevima, kubična struktura i mala veličina čestica sinterovane keramike je ključna za postizanje transparentnosti. Nanokristalinični $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ čvrsti rastvori sa visokim sadržajem La_2O_3 su značajni zato što je La_2O_3 jako sredstvo za sinterovanje. Međutim, nanokristalinični materijali imaju različite termodinamičke i kristalizacione osobine u odnosu na odgovarajuće kompaktne materijale. Stoga nanomaterijali mogu imati različite kristalne strukture u odnosu na kompaktne materijale čak iako imaju isti hemijski sastav.

U ovoj tezi su sintetisani nanostrukturni prahovi na bazi čvrstih rastvora Y_2O_3 i La_2O_3 ($(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5; 1$)) metodom polimerno–kompleksnog rastvora. Iako je Y_2O_3 seskvioksid C-kubičnog tipa, a La_2O_3 heksagonalne strukture, u slučaju nanokristala kubična struktura je dobijena sa sadržajem La_2O_3 do 50%. Ovo je značajno više nego u kompaktnim materijalima iste strukture, gde sadržaj La_2O_3 ne prelazi 20%. Sa materijalima na bazi lantan-oksida mora da se postupa sa predostrožnošću zbog njegovog afiniteta da reaguje sa atmosferskom vodom formirajući novi stabilan $\text{La}(\text{OH})_3$.

Rendgeno-strukturna analiza Y_2O_3 i čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ je potvrdila da svi uzorci kristališu u C-kubičnoj biksbitnoj fazi prostorne grupe $Ia\bar{3}$ dok La_2O_3 kristališe u heksagonalnoj fazi prostorne grupe $P\bar{3}m1$. Strukturna utičnjavanja rađena Ritveldovom metodom su pokazala najveće vrednosti kristalita za čiste početne Y_2O_3 i La_2O_3 komponente. Veličina kristalita se smanji do približno 5 nm u čvrstom rastvoru sa najvećim sadržajem La_2O_3 .

Morfologija uzoraka i mikrostruktura na atomskom nivou ispitivane su skenirajućom i transmisijom elektronskom mikroskopijom. Na mikro-nivou prahovi su sačinjeni od aglomerata veličine od nekoliko mikrona do nekoliko desetina mikrona, visoke poroznosti i sunderaste morfologije tipične za uzorke napravljene metodom sagorevanja. Na atomskom nivou reprezentativni $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3$ uzorak se sastoji od agregata kristaliničnih čestica

prosečne veličine između 10 i 20 nm. Kubična struktura na lokalnom nivou je potvrđena analizom elektronske difrakcije odabrane površine.

Optičke osobine nanokrisaliničnih čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ dopiranih retkim zemljama (Eu^{3+} i Sm^{3+}) su ispitane fotoluminescentnom spektroskopijom. Fotoluminescentni spektri svih sistema imaju karakteristične maksimume koji potiču od $f\text{--}f$ elektronskih prelaza jona aktivatora. Jon Eu^{3+} je korišćen iz dva razloga. Prvo, Eu^{3+} daje intenzivnu crvenu emisiju, zbog čega su dopirani prahovi novi crveni nanofosfori. Drugo, emisija trovalentnog europijuma daje važne informacije o strukturi i simetriji matrice. Utvrđeno je da je maksimalno Štarkovo cepanje ${}^7\text{F}_1$ multipleta jona Eu^{3+} direktno proporcionalno jačini kristalnog polja i da se linearno menja sa sastavom materijala. Parametri kristalnog polja linearno zavise od parametra rešetke i ove zavisnosti se mogu uzeti u obzir u celoj familiji seskvioksida. Energije nivoa jona Eu^{3+} u čvrstim rastvorima $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) su određene iz ekscitacionih i emisionih spektara. Potencijalna primena jona Sm^{3+} kao dopanta je takođe ispitana fotoluminescentnom spektroskopijom u YLaO_3 kubičnoj biksbitnoj strukturi.

Dobijeni eksperimentalni rezultati pokazuju izuzetno dobro slaganje sa teorijskim vrednostima za kubične seskvioksidge. Ovo može da se iskoristi kao jak indikator potpunog mešanja čvrstih rastvora, pokazujući da se $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) ponašaju kao novi oksid biksbitne strukture, M_2O_3 , gde je M jon sa prosečnom vrednošću udela poluprečnika sastavnih jona Y^{3+} and La^{3+} .

Ključne reči: Luminescencija, Nanočestice, Retke zemlje, Seskvioksidi

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija materijala

UDK: 538.9:539.1.073.5(043.3)

544.2(043.3)

ABSTRACT

The sesquioxides of bixbyite structure are commonly used as matrices for producing rare earth based phosphors. They are particularly valuable for the preparation of luminescent transparent ceramics used in scintillator detectors and ceramic lasers. In these cases, the cubic structure and small grain size of sintered ceramics are crucial to obtain transparency. Nanocrystalline $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions with high content of La_2O_3 are significant because La_2O_3 is a strong sintering aid. However, nanocrystalline materials have different thermodynamic and crystallization properties compared to their bulk counterparts. Consequently, nanoscale materials can have different crystal structures from their bulk scale counterparts, even though they share the same chemical compositions.

In this thesis, nanostructured powders based on Y_2O_3 and La_2O_3 solid solutions ($(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 1$)) were synthesized using polymer complex solution method. Even though Y_2O_3 is cubic C-type sesquioxide, and La_2O_3 is of hexagonal structure in the case of nanocrystals, the cubic bixbyite structure is obtained for La_2O_3 content of up to 50%. This is comparatively higher than in bulk materials of the same structure, where La_2O_3 content of only 20 mol % can be obtained. Still lanthanum-oxide based materials have to be managed with precaution due to their high affinity to react with water in the atmosphere forming new stable $\text{La}(\text{OH})_3$.

X-ray structural analysis of Y_2O_3 and the $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions confirmed that all samples crystallize in cubic bixbyite C-type phase with space group $Ia\bar{3}$ while La_2O_3 crystallize in hexagonal phase with space group $P\bar{3}m1$. Structural refinement performed by the Rietveld method showed maximum values of the crystallites for the pure starting Y_2O_3 and La_2O_3 components. The crystallite size reduces up to approximately 5 nm for the solid solution with the highest La_2O_3 content.

Surface morphology and microstructure on a local level was investigated using scanning and transmission electron microscopy. At micron-level, the powders show agglomerates ranging from a few microns to a few tens of microns with a highly porous, sponge-like morphology typical for samples prepared with combustion technique. At a local level representative $(\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{O}_3$ sample is composed of aggregates crystalline

nanoparticles with an average size ranging between 10 and 20 nm. The cubic structure at a local level was confirmed by analysis of a selected area electron diffraction pattern (SAED).

The optical properties of the nanocrystalline rare earth (Eu^{3+} and Sm^{3+}) doped $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid solutions were investigated by photoluminescence spectroscopy. In all systems photoluminescence spectra showed characteristic peaks arising from $f\text{-}f$ electronic transitions of ion activators. There are two reasons for using europium. Firstly, it provides an intense red emission, and therefore, doped powders are new red nanophosphors. Secondly, emission of trivalent europium provides valuable information about the structure and symmetry of the host materials. It was found that the maximum Stark splitting of the ${}^7\text{F}_1$ manifold of the Eu^{3+} ions is directly proportional to the crystal field strength parameter and varies linearly with material composition. The crystal field parameters linearly depend on unit cell parameter and these dependencies may be considered as part of overall dependence for the entire sesquioxide family. The energy levels of Eu^{3+} ion in $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) solid solutions were derived from excitation and emission spectra. The potential application of Sm^{3+} dopant was also investigated by photoluminescence spectroscopy in YLaO_3 cubic bixbyite structure.

Obtained experimental results show perfect agreement with theoretical values for pure cubic sesquioxides. This could be used as a strong indicator of almost perfect mixing in solid solutions, showing that $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5$) behave as new bixbyite structure oxides, M_2O_3 , where M acts as an ion having average ionic radius of constituting Y^{3+} and La^{3+} .

Keywords: Luminescence, Nanoparticles, Rare earths, Sesquioxides

Scientific field: Physical chemistry

Major in: Physical chemistry of materials

UDC: 538.9:539.1.073.5(043.3)

544.2(043.3)

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Fotoluminescencija.....	10
2.1. Fotoluminescentni centri	17
2.1.1. Unutrašnja fotoluminescencija	18
2.1.1.1. Međuzonska luminescencija.....	18
2.1.1.2. Ekscitonska fotoluminescencija	20
2.1.1.3. Rekombinaciona fotoluminescencija	21
2.1.2. Spoljašnja fotoluminescencija	22
2.1.2.1. Nelokalizovana spoljašnja fotoluminescencija.....	23
2.1.2.2. Lokalizovana spoljašnja fotoluminescencija.....	25
2.1.3. Kompleksi lantanoidnih jona sa organskim ligandima	26
2.2. Fotoluminescentna spektroskopija	29
3. Optičke osobine lantanoida	32
3.1. Optičke osobine jona europijuma i samarijuma	41
4. Fosfori na bazi seskvioksida retkih zemalja	49
4.1. Fizičko-hemijske karakteristike seskvioksida	49
4.2. Polimorfizam seskvioksida	53
5. Sinteza nanokristalnih sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$	59
5.1. Nanomaterijali	59
5.2. Sinteze nanomaterijala	60
5.2.1. Metoda sagorevanja.....	60
5.2.2. Metoda polimerno kompleksnog rastvora (PCS)	63
6. Predmet i cilj rada	71
7. Eksperimentalni deo	75
7.1. Sinteza materijala PCS metodom	75
7.2. Metode karakterizacije	77
7.2.1. Rendgenostrukturalna analiza – XRD	77
7.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija – SEM	77
7.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM	78
7.2.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR	78
7.2.5. Fotoluminescentna spektroskopija – PL.....	78

8. Rezultati i diskusija	82
8.1. Itrijum(III)-oksid dopiran jonima europijuma $Y_2O_3:Eu^{3+}$	82
8.2. Lantan(III)-oksid i lantan(III)-hidroksid dopiran jonima europijuma	89
8.3. Sistem čvrstih rastvora $Y_2O_3-La_2O_3$, sa različitim udelom La_2O_3 od 10–50%, dopiran jonima europijuma.....	105
8.4. Čvrst rastvor $La_2O_3-Y_2O_3$ sa udelom 50% La_2O_3 dopiran jonima samarijuma, $LaYO_3:Sm^{3+}$	125
9. Zaključak	134
Biografija sa bibliografijom	137
Prilog 1	141
Prilog 2	142
Prilog 3	143

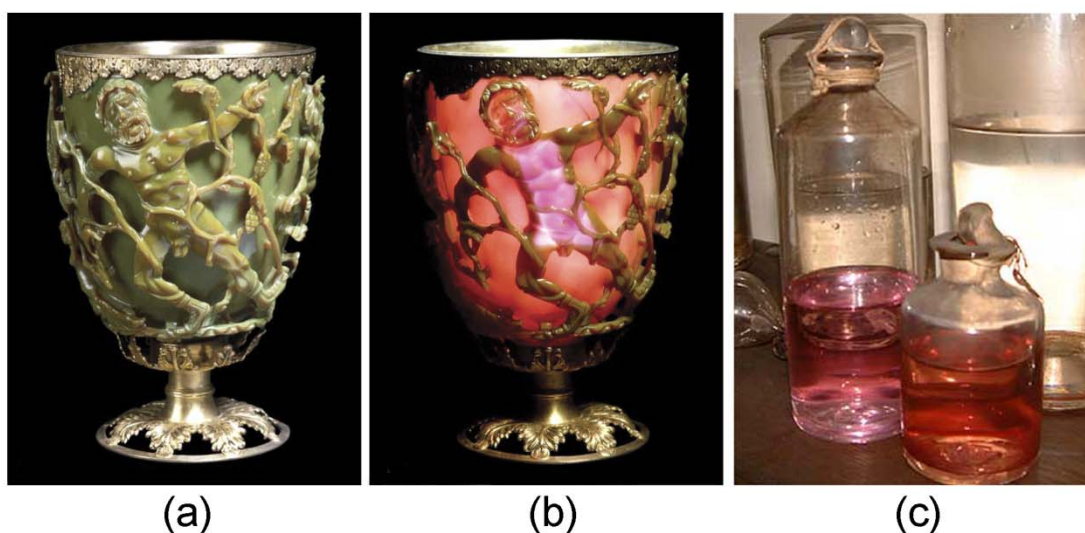
1. Uvod

Luminescencija je pojava pri kojoj pod dejstvom spoljašnjeg elektromagnetnog zračenja na materiju dolazi do niza fizičkih i hemijskih procesa koji za konačni ishod imaju emisiju svetlosti. Ukoliko do pojave dolazi nakon apsorbovanja fotona (kvanta svetlosti) takav proces se zove fotoluminescencija, a materijali koji konvertuju apsorbovanu energiju u vidljivu svetlost nazivaju se luminescentni materijali ili “fosfori” (*engl.* phosphor). Fosfori su čvrsti materijali u obliku praha, filma, stakla ili keramike koji se uglavnom sastoje iz matrice na bazi različitih oksida, silikata, vanadata, fosfata i slično, i aktivatorskog jona prelaznog metala ili lantanoida [1, 2]. Usled jedinstvenih elektronskih osobina lantanoidnih jona u čvrstim matricama dolazi do efikasnog emitovanja svetlosti u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti. Zbog toga su luminescentni materijali na bazi lantanoida našli primenu u materijalima za čvrste lasere, lampe, ravne ekrane, optičke kablove i druge uređaje. Zahvaljujući prvim teorijskim i eksperimentalnim istraživanjima $4f^n$ elektronskih struktura od strane Diekea i Krosvajta [3], Džuda [4] i Viborna [5], mnoge spektroskopske karakteristike lantanoida su razjašnjene i objavljene [6–9], kao i osobine jona lantanoida dopiranih u izolatorske materijale [10–12].

Napredak tehnologije prati napredak nauke i obrnuto. Smanjivanje veličine uređaja koji se danas upotrebljavaju u oblastima svih tehnologija, pa među njima i optičkih uređaja, usloveli su nove zahteve u proizvodnji materijala za njihovu izradu. Razvoj i optimizacija metoda karakterizacije strukturnih i optičkih osobina materijala prate inovativne metode sinteze koje za cilj imaju dobijanje materijala predodređenih karakteristika. Termin „nanotehnologija“ je prvi put definisan 1974. godine kada je Norio Taniguchi, profesor sa Tokijskog univerziteta, upotrebio termin da opiše procese nanošenja tankog sloja i usitnjavanje materijala jonskim snopom u cilju stvaranja nanometarskih veličina. Njegova definicija: „Nanotehnologija se uglavnom sastoji od procesa razdvajanja, očvršćivanja i deformacije materijala jednim atomom ili molekulom“ se i dalje smatra važećom definiciju [13]. Po tome se nanomaterijali mogu definisati kao materijali čije osobine zavise od

dimenzija čestica od kojih su sačinjeni, mada se najčešće definišu kao materijali čije osnovne gradivne jedinice – čestice imaju najmanje jednu dimenziju manju od 100 nm.

U doba starih Rimljana, bila je poznata tehnika impregnacije stakla radi dobijanja različitih boja [14]. Na taj način je u 4. veku napravljena čuvena Likurgova čaša koja ispoljava dihiroizam, vidi se zelena boja pri reflektovanom osvetljenju, a crvena boja pri propuštenom svetlu, slika 1.1.a,b [15]. Efekat različitih boja potiče od nanočestica zlata i srebra u zidovima čaše. Prvo studiozno proučavanje nanočestica je počelo u ranom 17. veku i nastavilo se na dalje [16–20].



Slika 1.1. Istorija nanomaterijala. Likurgova čaša: (a) pri reflektovanom svetlu, (b) pri propuštenom svetlu; (c) Faradejevi koloidi zlata.

Ponovni talas interesovanja za istraživanje u oblasti nanomaterijala javilo se posle 1959, kada je nobelovac Richard. P. Feynman održao svoj laureat počevši rečenicom da „ima još dosta mesta na dnu“ (*engl.* „There is a plenty of room at the bottom.“), čime je naglasio postojeći potencijal za materijale malih dimenzija [21]. Nanotehnologija je od tada brzo napredovala tako da sada nanomaterijale možemo svrstati u nekoliko grupa.

Ugljenični nanomaterijali čine grupu nanomaterijala sačinjenu od fulerena [22], ugljeničnih nanotuba [23] i drugih ugljeničnih formi [24]. Ovakvi materijali imaju

potencijalnu primenu u elektronici, optici i mehanici [25–29]. Relativno skoro je grafen privukao dosta pažnje praktičnim i teorijskim istraživanjem [30,31].

Drugu značajnu grupu nanomaterijala čine kvantne tačke, poluprovodnički nanokristali značajni zbog svojih optičkih i električnih osobina [32–34]. Istraživanja ove grupe materijala su u porastu zato što čine interdisciplinarna istraživanja između nanotehnologije i biologije, zbog upotrebe kvantnih tačaka za fluorescentne bioprobe [35]. Takođe, nanomaterijali na bazi cink oksida su privukli pažnju zbog laserskog efekta i kao nanogeneratori piezoelektričnog efekta [36,37].

Metalni nanokristali su se izdvojili kao značajna grupa zbog svog površinskog plazmanskog efekta (*engl.* surface plasmon resonance – SPR) koji omogućava ovim nanomaterijalima da budu senzori na bazi boje [38,39]. Metalni nanokristali mogu takođe biti osetljivi i na Ramanove signale kada su aktivirani organskim molekulima. Površinski pojačano Ramanovo rasejanje (*engl.* surface enhanced Raman scattering – SERS) na taj način povećava osetljivost detekcije do molekuskog nivoa [40,41].

Posebnu grupu nanomaterijala čine nanomaterijali na bazi retkih zemalja (Sc, Y i La–Lu). Već dobro poznati materijali koji uključuju fosfore, magnetne materijale, katalizatore, gorive ćelije, legure i superprovodnike [42,43], na nano nivou ispoljavaju nove osobine i moguće primene. Neke nove pojave su već ispitane u luminescenciji [44] katalizi [45] i u polju keramike [46].

Sa obzirom na to da su elektroni iz $4f$ orbitale jona lantanoida u čvrstoj fazi lokalizovani, ne očekuje se da, čak ni u nanokristalima, ispoljavaju kvantizacioni efekat (*engl.* quantum-confinement), tako da za razliku od kvantnih tačaka, nanomaterijali na bazi retkih zemalja imaju luminescentne osobine koje nisu toliko uslovljene njihovom veličinom. Međutim, primećene varijacije u energetskim nivoima između kompaktnog i nano-materijala su pripisane kvantizacionim efektima kada čestica ima prečnik manji od 5 nm [47,48]. Iako se za prednost luminescentnih nanomaterijala nad kompaktnim materijalima smatra duže vreme života, neke nanočestice dopirane prelaznim metalima, kao što je npr. cink sulfid dopiran manganom (ZnS:Mn^{2+}), ima vreme života za nekoliko redova veličine kraće nego odgovarajući kompaktni materijal. Sličan efekat je primećen i kod jona lantanoida u poluprovodnicima [49,50]. Pretpostavljeno je da se dati efekti javljaju usled

mešanja s - p elektrona matrice sa d - f valentnim elektronima jonima dopanta, što dovodi do toga da zabranjeni d - d ili f - f prelazi postanu dozvoljeni [51–53].

Reč *nano* ne odnosi se više samo na dimenziju, već i na efekte koji iz toga proizilaze. Usled smanjenja veličine čestice, značajno se povećava odnos površine u odnosu na zapreminu materijala što dovodi do promene u lokalnoj simetriji, jačini kristalnog polja i indeksa refrakcije u odnosu na kompaktni materijal. Termodinamičke osobine nanočestica i nanokristaliničnih materijala mogu biti značajno različite u odnosu na osobine kompaktnih materijala istog hemijskog sastava. Zbog toga fazni dijagrami kompaktnih materijala ne opisuju u potpunosti termodinamiku materijala na nano-dimenziji pa je moguće dobijanje novih neočekivanih faza. Usled brzog napretka nanotehnologija, posebno u razvoju novih metoda za sintezu materijala, poraslo je i interesovanje u istraživanju luminescentnih osobina lantanoidnih jona u nanomaterijalima.

Fosfori na bazi itrijum-oksidne matrice dopirane europijumom su poznati kao „crveni fosfori“ koji su počeli da se koriste od pre četrdesetak godina. Od tada se mogu naći u proizvodnji fluorescentnih lampi, katodnih cevi, plazma monitora i monitora nove generacije (FED-*engl.* field emission display) [54–58]. Do sada je objavljen veliki broj različitih metoda sinteze ovih materijala, pri čemu razvoj i optimizacija sinteza ide ka kontroli veličine čestica i morfologiji dobijenih materijala [59–63]. U eri razvoja materijala i tehnologija, gde svake godine biva objavljeno na stotine radova vezanih za fosfore ovog tipa, raznovrsnost tolikog broja radova je u optimizaciji velikog broja parametara koji se mogu menjati tokom sinteza.

Istraživanja fosfora u poslednjih nekoliko decenija uključuje i proizvodnju transparentne (translucentne) keramike velikih gustina. Takvi materijali privlače izuzetnu pažnju u istraživanjima materijala koji se mogu koristiti za scintilatore i čvrste lasere. U poslednjim godinama akcenat rada na sistemu La_2O_3 - Y_2O_3 je bio sa ciljem proizvodnje keramike velikih gustina koja bi mogla uspešno da zameni monokristale na bazi itrijuma [64–69]. Transparentna keramika tipa Y_2O_3 dopirana iterbijumom dobijena je uz dodatak La_2O_3 (10%) na znatno nižim temperaturama sinterovanja ($\sim 1700^\circ\text{C}$) od temperature topljenja samog itrijum oksida ($\sim 2430^\circ\text{C}$). Polikristalinične keramike imaju nekoliko prednosti u odnosu na monokristale istog sastava: lakšu proizvodnju na značajno nižim

temperaturama i kraće vreme proizvodnje, mogućnost dobijanja različitih veličina i oblika proizvoda, bolja homogenost i mogućnost unošenja dopanta u većoj koncentraciji. Kubična struktura nanoprahova se pokazala superiornom kao prekursor u proizvodnji transparentnih keramika zbog svoje visoke simetrije koja favorizuje homogeni rast zrna (kristala) i smanjuje gubitke usled rasejanja svetlosti [70,71]. Najčešće korišćeni aditivi prilikom sinterovanja su: stroncijum (II)-oksid (SrO), torijum (IV)-oksid (ThO₂), cirkonijum (IV)-oksid (ZrO₂) i lantan (III)-oksid (La₂O₃) [68,72,73]. Rodes i saradnici su istraživali uticaj količine dodatog La₂O₃ u koncentracijama od 3,2 do 30 mol% u Y₂O₃. Uticaj La₂O₃ je dvostruk: prvo, La³⁺ je aditiv iste valentnosti kao Y³⁺ u Y₂O₃ i potpomaže rast zrna (kristala) oksida tokom procesa zgušnjavanja [68], i drugo, mešani čvrsti rastvor Y₂O₃ i La₂O₃ ima nižu tačku topljenja od samog Y₂O₃, čime se snižava temperatura sinterovanja (Y_{1-x}La_x)₂O₃ transparentnih keramika [74]. Metoda polimerno-kompleksnog rastvora primenjena u izradi ove teze je korišćena za ciljno dobijanje novih fosfora na bazi sistema čvrstih rastvora itrijum(III)-oksid–lantan(III)-oksid (La₂O₃–Y₂O₃) dopiranih jonima europijuma i samarijuma, u do sada neočekivanoj kubičnoj biksbitnoj strukturi, što je postignuto formiranjem kristalita nanometarskih dimenzija.

Literatura:

1. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, first edition, 1994.
2. W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Fundamentals of Phosphors, CRC Press, New York, 2007.
3. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, Applied Optics 2 (1963) 675–686.
4. B. R. Judd, Proceedings of the Physical Society, London, 82 (1963) 874–81.
5. B. G. Wybourne, Journal of the Optical Society of America (1965), 55(8), 928–935.
6. G. Blasse, B. C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
7. W. T. Carnall, G. L. Goodman, K. Rajnak and R. S. Rana, The Journal of Chemical Physics 90 (1989) 3443–3457.

8. S. Hüfner, *Optical Spectra of Transparent Rare Earth Compounds*, Academic Press, New York, 1978.
9. G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2005.
10. B. M. Tissue, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2837–2845.
11. P. A. Tanner, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 1455–1464.
12. K. Lebbou, P. Perriat, O. Tillement, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 5 (2005) 1448–1454.
13. N. Taniguchi, On the Basic Concept of 'Nano-Technology', *Proceedings of the International Conference on Production Engineering, Tokyo, Part II, Japan Society of Precision Engineering*, 1974.
14. D. J. Barber, I. C. Freestone, *Archaeometry* 32 (1990) 33–45.
15. http://www.britishmuseum.org/explore/highlights/highlight_objects/pe_mla/t/the_lycurgus_cup.aspx, poslednji put pristupljeno avgusta 2013.
16. M. Faraday, *Philosophical Transactions of the Royal Society, London* 147 (1857) 145–181.
17. W. Ostwald, *An Introduction to Theoretical and Applied Colloid Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1917.
18. G. Bredig, *Angewandte Chemie* 11 (1898) 951–959.
19. J. Donau, *Monatsh*, 25 (1905) 525–530.
20. R. Zsigmondy, *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 56 (1906) 65–76.
21. <http://www.its.caltech.edu/~feynman/plenty.html>, poslednji put pristupljeno septembra 2013.
22. S. Iijima, *Journal of Crystal Growth* 50 (1980) 675–683.
23. S. Iijima, *Nature* 354 (1991) 56–58.
24. J. L. Delgado, M. Herranz, N. Martin, *Journal of Materials Chemistry* 18 (2008) 1417–1426.
25. W. A. Deheer, A. Chatelain, D. Ugarte, *Science* 270 (1995) 1179–1180.

26. A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. J. Dai, P. Petit, J. Robert, C. H. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, A. G. Rinzler, D. T. Colbert, G. E. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fischer, R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483–487.
27. M. M. J. Treacy, T. W. Ebbesen, J. M. Gibson, *Nature* 381 (1996) 678–680.
28. S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, C. Dekker, *Nature* 393 (1998) 49–52.
29. S. S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tomblor, A. M. Cassell, H. J. Dai, *Science* 283 (1999) 512–514.
30. K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, A. A. Firsov, *Nature* 438 (2005), 197–200.
31. A. K. Geim, K. S. Novoselov, *Nature Materials* 3 (2007) 183–191.
32. C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *Journal of the American Chemical Society* 115 (1993) 8706–8715.
33. A. P. Alivisatos, *Science* 271 (1996) 933–937.
34. M. Bruchez, M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A. P. Alivisatos, *Science* 281(1998) 2013–2016.
35. T. Jamieson, R. Bakhshi, D. Petrova, R. Pocock, M. Imani, A. M. Seifalian, *Biomaterials* 28 (2007) 4717–4732.
36. U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Dogan, V. Avrutin, S. J. Cho, H. Morkoc, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) 041301–041301–103.
37. Z. L. Wang, J. H. Song, *Science* 312 (2006) 242–246.
38. J. Homola, S. S. Yee, G. Gauglitz, *Sensors and Actuators B* 54 (1999) 3–15.
39. K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, G. C. Schatz, *The Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 668–677.
40. K. Kneipp, Y. Wang, H. Kneipp, L. T. Perelman, I. Itzkan, R. Dasari, M. S. Feld, *Physical Review Letters* 78 (1997) 1667–1670.
41. S. M. Nie, S. R. Emery, *Science* 275 (1997), 1102–1106.
42. G. X. Xu, *Rare Earths*, Metallurgiy Industry Press, Beijing, 2005.
43. I. McGill, *Rare Earth Elements*, u: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.

44. G. K. Liu, X. Y. Chen, Spectroscopic Properties of Lanthanides in Nanomaterials, u: K. A. Gschneidner Jr., J. C. G. Bünzli, V. K. Pecharsky (Ed.), Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths 37, Elsevier, Amsterdam, 2007.
45. S. Bernal, J. J. Calvino, M. A. Cauqui, J. M. Gatica, C. Larese, J. A. Pêres Omil, J. M. Pintado, Catalysis Today 50 (1999) 175–206.
46. C. Kleinlogel, L. J. Gauckler, Advanced Materials 13 (2001) 1081–1085.
47. R. N. Bhargava, D. Gallagher, X. Hong, A. Nurmikko, Physical Review Letters 72 (1994) 416–419.
48. R. N. Bhargava, Journal of Luminescence 72 (1997), 46–48.
49. R. N. Bhargava, D. Gallagher, T. Welker, Journal of Luminescence 60 (1994) 275–280.
50. W. Chen, J. O. Malm, V. Zwiller, Y. N. Huang, S. M. Liu, R. Wallenberg, J. O. Bovin, L. Samuelson, Physical Review B 61 (2000) 11021–11024.
51. M. F. Reid, Transition Intensities, u: D. J. Newman, B. Ng, (Eds.), Crystal Field Handbook, Cambridge University Press, Cambridge, 2000.
52. K. Rajnak, B. G. Wybourne, The Journal of Chemical Physics 41 (1964) 565–569.
53. B. R. Judd, Proceedings of the Physical Society of London 82 (1963) 874–881.
54. R. G. Pappalardo, R. B. Hunt, Journal of the Electrochemical Society 132 (1985) 721–730.
55. C. R. Ronda, Journal of Alloys and Compounds 225 (1995) 534–538.
56. T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, Angewandte Chemie 37(1998) 3084–3103.
57. X. Jing, T. Ireland, C. Gibbons, D. J. Barber, J. Silver, A. Vecht, G. Fern, P. Trowga, D. C. Morton, Journal of the Electrochemical Society 146 (1999) 4654–4658.
58. C. H. Kim, I. E. Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun, G. Y. Hong, Journal of Alloys and Compounds 311 (2000) 33–39.
59. G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, J. L. Hutchison, Advanced Materials 13 (2001) 1557–1560.
60. W. W. Zhang, M. Xu, W. P. Zhang, M. Yin, Z. M. Qi, S. D. Xia, G. Claudine, Chemical Physics Letters 376 (2003) 318–323.

61. G. S. Wu, Y. Lin, X. Y. Yuan, T. Xie, B. C. Cheng, L. D. Zhang, *Nanotechnology* (2004) 568–571.
62. K. Y. Jung, K. H. Han, *Electrochemical and Solid-State Letters* 8 (2005) H17–H20.
63. A. P. Jadhav, C. W. Kim, H. G. Cha, A. U. Pawar, N. A. Jadhav, U. Pal, Y. S. Kang, *Journal of Physical Chemistry C* 113 (2009) 13600–13604.
64. C. Dou, Q. Yang, J. Xu, *Journal of Alloys and Compounds* 469 (2009) 282–285.
65. C. G. Dou, Q. H. Yang, X. M. Hu, J. Xu, *Optics Communications* 281 (2008) 692–695.
66. V. A. Dubok, V. V. Lashneva, *Glass and Ceramics* 61 (2004) 120–121.
67. Y. Huang, D. Jiang, J. Zhang, Q. Lin, *Chinese Science Bulletin* 54 (2009) 2143–2146.
68. W. H. Rhodes, *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 13–19.
69. H. Xiaoman, Y. Qiuhong, D. Chuanguo, X. Jun, Z. Hongxu, *Optical Materials* 30 (2008) 1583–1586.
70. A. Krell, T. Hutzler, U.S. Patent 7247589 (2007).
71. Z. Shizen, M. A. Hongli, R. Jean, M-C. Odile, A. Jean-Luc, L. Jacques, Z. Xianghua, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials–Rapid Communications* 1 (2007) 667–671.
72. C. Greskovich, C. R. O’Clair, *Advanced Ceramic Materials* 1 (1986) 350–355.
73. P. J. Jorgensen, R. C. Anderson, *Journal of the American Ceramic Society* 50 (1967) 553–558.
74. Q. Yi, S. Zhou, H. Teng, H. Lin, X. Hou, T. Jia, *Journal of the European Ceramic Society* 32 (2012) 381–388.

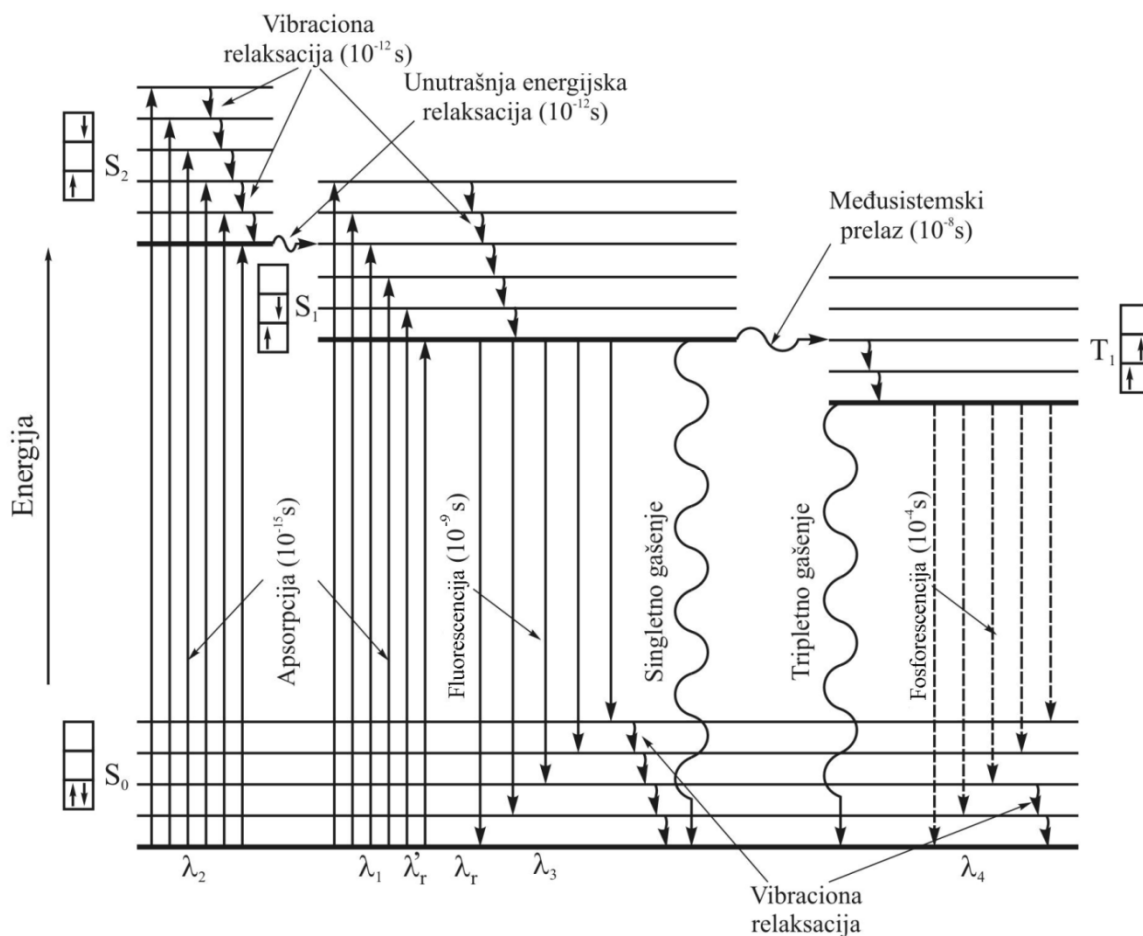
2. Fotoluminescencija

Fotoluminescencija je proces emisije svetlosti nakon apsorbovanja fotona (kvanta svetlosti) koji se dešava kroz niz procesa vraćanja na osnovni energetski nivo pobuđenih molekula. Mehanizmi procesa deekscitacije su fotofizički prelazi u kojima se vrši interkonverzija energija pobuđenih elektronskih stanja sa osnovnim elektronskim stanjem molekula. Fotofizički prelazi mogu biti neradijacioni i radijacioni.

Pobuđena elektronska stanja molekula nastaju pobuđivanjem spoljašnjih elektrona, iz vezujućih ili nevezujućih orbitala, u antivezujuće molekulske orbitale. Kako bi se objasnili mehanizmi fotoluminescencije, treba najpre definisati *molekulsku multipletnost* (M), kao $M = 2S + 1$, gde je S spinski kvantni broj molekula i predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu. Za molekul koji ima paran broj elektrona važi da je $S = 0$, multipletnost molekula jednaka jedinici i takvo stanje se naziva *singletno*. Osnovno singletno stanje se označava sa S_0 , dok se prvo i drugo pobuđeno singletno stanje označavaju sa S_1 i S_2 . U ekscitovanom molekulu jedan elektron može da menja orijentaciju spina. Tada je $S = 1$, a multipletnost molekula je tri. Takvo stanje se naziva *tripletno*. Tripletno stanje najniže energije se označava sa T_1 .

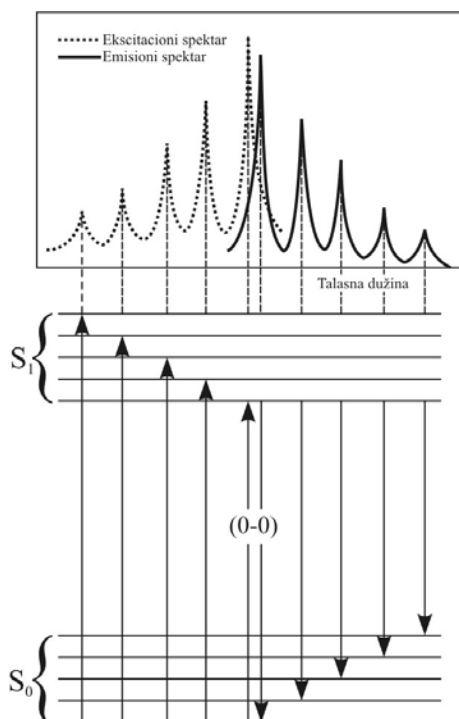
Najčešći vidovi neradijacione dezaktivacije pobuđenih elektronskih stanja su vibraciona i unutrašnja relaksacija. Vibraciona relaksacija se dešava između vibracionih nivoa jednog elektronskog stanja dok se unutrašnja relaksacija dešava između vibracionih nivoa dva elektronska stanja iste multipletnosti. Neradijacioni prelaz koji se dešava između vibracionih nivoa dva elektronska stanja različite multipletnosti naziva se međusistemski prelaz. U radijacione fotofizičke prelaze spadaju fotoluminescentne pojave fluorescencija i fosforescencija. Zbog različitog mehanizma nastanka pojave, vreme trajanja emitovane svetlosti normalne fluorescencije je nekoliko redova veličine kraće od vremena trajanja emitovane svetlosti fosforescencije. Višestruki mehanizmi procesa deekscitacije sa karakterističnim dužinama trajanja su slikovito prikazani na dijagramu Jablonskog [1], slika 2.1. Na dijagramu su prikazana elektronska i vibraciona stanja molekula, kao i prelazi između njih. Konvencionalni spektrometri nemaju dovoljnu rezoluciju za detekciju

rotacionih prelaza, a kada se posmatraju kondenzovana stanja rotacioni nivoi i nisu od značaja pa oni stoga nisu prikazani na dijagramu. Apsorpcijom elektromagnetnog zračenja molekula se sa osnovnog singletnog stanja (S_0) dovodi u neko od pobuđenih elektronskih stanja (S_1 , S_2 ...) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Ako se molekul pobudio (ekscitovao) na pobuđeni nivo S_2 , on će za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s), putem *unutrašnje relaksacije*, predati energiju višim vibracionim stanjima prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Zatim, u sudarima sa molekulima okoline, sledi brz ($\sim 10^{-12}$ s) prelaz *vibracionom relaksacijom* na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1).



Slika 2.1. Dijagram Jablonskog

Ova dva procesa gubitka energije odvijaju se veoma brzo, usled čega najniži vibracioni nivo prvog pobuđenog singleta postaje najnaseljeniji. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje radijacionim procesom (*fluorescencijom*) ili neradijacionim procesom (*singletno gašenje* $S_1 \rightarrow S_0$). Fluorescencija je radijacioni $S_1 \rightarrow S_0$ prelaz koji je dozvoljen po promeni spina (stanja su iste multipletnosti) i koji se odvija veoma brzo ($\sim 10^{-9}$ s). Sa dijagrama Jablonskog se vidi da fluorescencija i apsorpcija imaju bar jedan elektronski prelaz iste energije. Kako se ovaj prelaz dešava između nultih vibracionih nivoa S_1 i S_0 često se naziva *0-0 prelaz*, što je prikazano na slici 2.2. Druga mogućnost je da, pri povećanoj singlet-triplet interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama) i molekul pređe *međusistemskim prelazom* u tripletno elektronsko stanje na pobuđeni vibracioni nivo iste energije. Sa njega molekul veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s) stiže do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog tripletskog stanja kroz proces vibracione relaksacije. Dalje, sa stanja T_1 na stanje S_0 molekul može da pređe emisijom fotona, u procesu koji se naziva *fosforescencija*. S obzirom na to da su prelazi između nivoa različite multipletnosti spinski zabranjeni, fosforescencija ima znatno duže vreme života nego fluorescencija. Takođe, molekul se može sa stanja T_1 deekscitovati i neradijacionim procesom *tripletnog gašenja* ($T_1 \rightarrow S_0$). Pošto je vreme života prelaza obrnuto proporcionalno njegovoj verovatnoći, fosforescencija ($\sim 10^{-4}$ s) je za nekoliko redova veličine duži proces od fluorescencije.



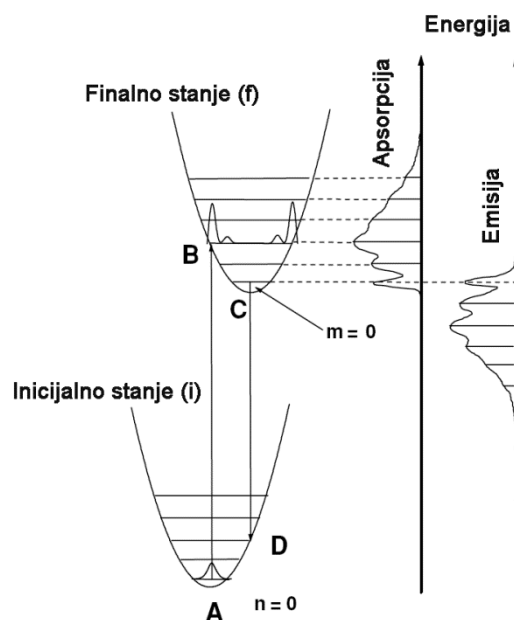
Slika 2.2. Shematski prikaz ekscitacionog i emisionog spektra

Intenzitet fotoluminescencije (W_l) je količina izračene energije iz materije u jedinici vremena, prikazano formulom (2.1):

$$W_l = \int_0^{\infty} W_l(\nu) d\nu. \quad (2.1)$$

U zavisnosti od toga koji fenomen se prati, razlikujemo emisione i ekscitacione fotoluminescentne spektre. Emisioni spektar predstavlja zavisnost intenziteta fotoluminescentne emisije u funkciji talasne dužine ili frekvencije pri fiksnoj ekscitacionoj talasnoj dužini. Ekscitacioni spektar predstavlja zavisnost intenziteta fotoluminescentne emisije na konstantnoj talasnoj dužini (obično maksimumu fluorescencije ili fosforescencije) pri različitim talasnim dužinama pobuđivačkog zračenja. Zbog gubitaka energije do kojih dolazi usled neradijacionih prelaza, emisioni spektar biće pomeren ka većim talasnim dužinama (*Stoksovo pomeranje*) od ekscitacionog spektra, što je prikazano

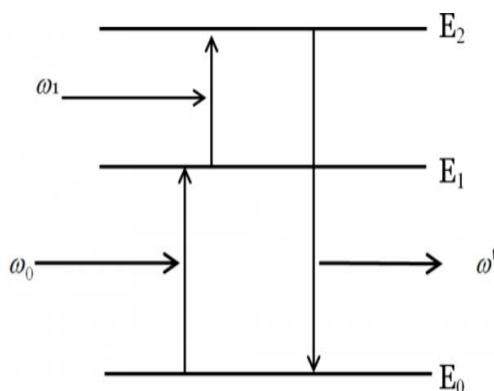
na konfiguraciono koordinatnom dijagramu na slici 2.3. Prilikom konstrukcije dijagrama primenjen je Kondonov princip (*engl.* Condon) [2] koji predstavlja osnovu adijabatske aproksimacije, da zbog velike brzine elektronskih prelaza položaji jona matrice ostaju „zamrznuti“ u toku apsorpcije i emisije. Iz ovog razloga linije koje predstavljaju elektronske prelaze u konfiguraciono-koordinatnom modelu su predstavljene linijama.



Slika 2.3. Konfiguraciono-koordinatni dijagram prelaza između dva elektronska stanja

Na slici je prikazan oblik apsorpcionog spektra koji potiče od $n = 0 \rightarrow m = 0, 1, 2, \dots$ prelaza i emisionog spektra koji potiče od $m = 0 \rightarrow n = 0, 1, 2, \dots$ prelaza. Maksimum apsorpcione trake javlja se na prelazu označenim strelicom AB, dok je maksimum emisije označen strelicom CD. Na slici je pokazano da se maksimumi apsorpcije nalazi na većoj energiji od maksimuma emisije, a razlika u tim energijama odgovara stoksovoj energiji. U određenim uslovima, ukoliko su geometrije osnovnog i pobuđenog stanja molekula slične, apsorpcioni spektar i spektar Stoksove fluorescencije se odnose kao predmet i lik u ogledalu, dok kod fosforescentnog spektra poklapanje ne postoji s obzirom da fosforescencija predstavlja emisiju sa tripletnog a ne singletnog stanja.

Pored Stoksove, fluorescencija može nastati i anti-Stoksovim mehanizmom (*engl.* Up-conversion), kada molekul apsorpcijom fotona prelazi na neki od vibracionih nivoa pobuđenog elektronskog stanja i biva dodatno (obično termalno) aktiviran na neki viši energetska nivo sa koga prelazi na osnovno elektronsko stanje uz emisiju fotona veće energije u odnosu na energiju apsorbovanog fotona. Treba imati na umu da se u stranoj literaturi pod pojmom „upconversion” smatraju i neki višefotonski procesi, koji nastaju drugim mehanizmom. Primer višefotonskog ESA mehanizma (*engl.* Excited State Absorption – ESA) prikazan je na slici 2.4. ESA je mehanizam u kome učestvuje jedan ili više fotona da bi se elektron pobudio sa osnovnog na međustanje (nivo „rezervoar“) pa zatim dalje na pobuđeni nivo sa kojeg se emituje foton. E_0 , E_1 i E_2 predstavljaju osnovno, međustanje i pobuđeno stanje, respektivno. Energije apsorbujućih fotona ω_0 i ω_1 su manje od energije emitujućeg fotona ω' .



Slika 2.4. Shematski dijagram ESA mehanizma, ($\omega' > \omega_0, \omega_1$)

Brzina spontane emisije za radijacioni prelaz između dva nivoa je određena Ajnštajnovim koeficijentom, A , preko relacije:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{rad} = -AN, \quad (2.2)$$

odnosno, brzina emitovanja fotona je proporcionalna broju elektrona u pobuđenom stanju (N) i ajnštajnovom koeficijentu A , za određeni prelaz. Rešavanjem ove jednačine dobija se:

$$N_t = N_0 \cdot \exp(-t/\tau_R), \quad (2.3)$$

gde $\tau_R = A^{-1}$ predstavlja *srednje vreme života* radijacionog prelaza. Suštinski, vreme života se odnosi na prosečno vreme tokom koga molekul (atom) ostaje u pobuđenom stanju pre nego što emituje foton. Ajnštajnov koeficijent A predstavlja verovatnoću spontane emisije za određeni prelaz i direktno zavisi od verovatnoće apsorpcije odnosno od Ajnštajnovog koeficijenta B :

$$A_{n \rightarrow m} = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{m \rightarrow n}, \quad (2.4)$$

gde su m i n dva diskretna energetska nivoa između kojih se prelaz dešava, n je donje (inicijalno) stanje, a m gornje (finalno) stanje ($E_m > E_n$), a ω_{mn} ($\omega_{mn} = 2\pi\nu_{mn}$) je ugaona frekvencija svetlosti. Koeficijent verovatnoće apsorpcionog prelaza se definiše kao:

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{\pi}{3\varepsilon_0 \hbar^2} |M_{mn}|^2, \quad (2.5)$$

gde je M_{mn} srednja vrednost momenta prelaza, definisan jednačinom:

$$M_{mn} = \int \psi_m^* \left(\sum_i e r_i \right) \psi_n d\tau, \quad (2.6)$$

gde su ψ_m i ψ_n talasne funkcije stanja m i n , respektivno, a r_i vektor položaja elektrona u atomu. Na osnovu navedenih zavisnosti zaključuje se da će prelazi sa velikim apsorpcionim koeficijentima takođe imati veću verovatnoću emisije, a tako i kraća vremena života.

Efikasnost fotoluminescencije se najjednostavnije može shvatiti kao *kvantna efikasnost*, q , odnos između broja emitovanih fotona i broja apsorbovanih fotona. Međutim, pošto radijaciona emisija nije jedini mehanizam putem koga elektroni prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje, već su mogući i mnogi procesi ne-radijacione relaksacije (na primer gubitak energije u vidu toplote emitovanjem fonona), uvodi se *radijaciona efikasnost*, η_R .

Radijaciona efikasnost se može izvesti iz brzine emisije u slučaju kada su mogući i neradijacioni prelazi, a u pojednostavljenom obliku se može izračunati po relaciji:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{tot} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right), \tau_R = A^{-1}, \quad (2.7)$$

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}}. \quad (2.8)$$

Sa obzirom na relativno dugačko vreme života fosforescencije, neradijacioni procesi deekscitacije više su zastupljeni prilikom fosforescencije nego fluorescencije. Jedan od kompetitivnih deekscitacionih procesa je proces gašenja luminescencije (*engl.* quenching). Ono se može dešavati kroz različite mehanizme, ali rezultat je isti: deaktivacija S_1 ili T_1 stanja neradijacionim procesom koji uključuje interakciju sa nekim tipom molekula koji dovodi do neradijacionih procesa.

Efekat gašenja luminescencije kod čvrstih uzoraka najviše je uslovljena koncentracionim gašenjem. Ako su energetske nivoe pobuđenih stanja dva identična jona rezonantna, energija može da se prenese sa jona na susedni jon međusistemskim prelazom i da se prostire kroz materijal „skačući” od jednog do drugog, pogotovo izraženo kod jona gde je mala Stoksova energija. Povećanjem koncentracije dopanta smanjuje se rastojanje između njih, što omogućava lakšu migraciju energije kroz materijal, a samim tim se povećava verovatnoća nailaska na mesta gašenja luminescencije. Zbog migracije energije i međusistemskog prelaza dolazi do smanjenja intenziteta luminescencije.

2.1. Fotoluminescentni centri

Fotoluminescencija materijala se klasifikuje po mehanizmu elektronskih prelaza koji za posledicu imaju emisiju svetlosti. Kod čvrstih neorganskih materijala fotoluminescencija se može klasifikovati u dve grupe, na unutrašnju i spoljašnju fotoluminescenciju [3–7].

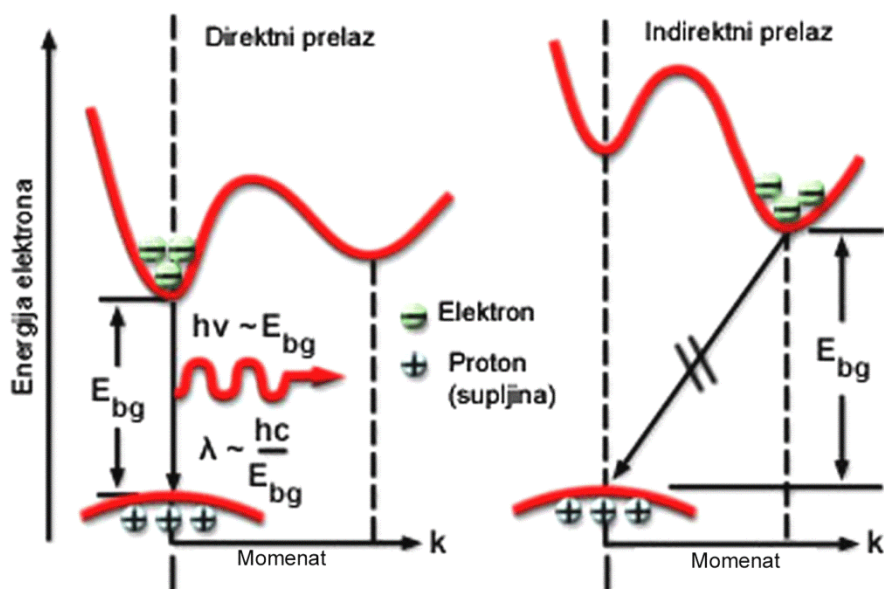
2.1.1. Unutrašnja fotoluminescencija

Unutrašnja fotoluminescencija nastaje elektronskim prelazima unutar samog materijala (matrice). Ona može biti: međuzonska fotoluminescencija (*eng.* Band to band), ekscitonska fotoluminescencija i rekombinaciona fotoluminescencija (*eng.* Cross-luminescence).

2.1.1.1. Međuzonska luminescencija

Apsorpcijom energije elektron može da pređe iz nižeg u više energetske stanje, npr. da pređe iz valentne u provodnu traku (zonu), pri čemu u valentnoj traci (zoni) ostaje šupljina. Luminescencija koja se javlja usled povratka, rekombinacije elektrona iz provodne trake sa šupljinama iz valentne trake se zove međuzonska luminescencija. Ukoliko se pobuđivanje sistema dešava apsorpcijom fotona ovakav mehanizam nazivamo međuzonska fotoluminescencija. Ovakav tip fotoluminescencije može da se opazi kod veoma čistih kristala na temperaturama bliskim sobnoj temperaturi. Na nižim temperaturama ovakva luminescencija prelazi u ekscitonsku luminescenciju. Po teoriji traka i energetski zabranjenim prelazima jonskih kristala i poluprovodnika, postoje dva tipa prelaza između traka: direktni i indirektni, slika 2.5.

Ukoliko se elektronski prelaz između traka odigrava na istoj vrednosti k (vektor talasnog broja) očuvano je selekciono pravilo kristalnog momenta i prelaz je direktan. Prilikom ovakvog prelaza emituje se foton energije vrednosti energetskog procepa (E_{bg}). Ovakvi prelazi su tipični za mnoga jedinjenja elemenata iz grupa IIIb-Vb, kao što su: GaN, GaAs, GaSb i InP, i za gotovo sva jedinjenja elemenata iz grupa IIb-VIb, kao što su: ZnO, ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, i CdTe.



Slika 2.5. Shematski prikaz direktnog i indirektnog prelaza elektrona između traka

Ukoliko je minimum provodne i maksimum valentne zone na različitim talasnim brojevima k , jednostepenim prelazom ne bi bilo očuvano selekciono pravilo kristalnog momenta. Zbog toga je potrebno da prelaz bude dvostepen odnosno indirektan. Za razliku od fotona, fononi imaju nisku vrednost energije, ali relativno visoku vrednost momenta. Da bi se očuvalo selekciono pravilo kristalnog momenta i došlo do prelaza između traka, prilikom prelaza elektrona i emisije fotona potrebno je učestvovanje i (primanje ili otpuštanje) fonona. Energija fotona ima vrednost energetske rascepa uvećanog ili umanjenog za energiju fonona. Indirektni prelaz je za tri do četiri reda veličine manje verovatan od direktnog prelaza. Ovakav prelaz se tipično javlja kod Si, Ge i nekih jedinjenja iz IIIb-Vb grupa, kao što su: AlAs i GaP.

Emisija svetlosti iz LE dioda (*eng.* light-emitting diodes) i poluprovodnički laseri su dva tipična primera primene ovakvog mehanizma emitovanja fotona.

2.1.1.2. Ekscitonska fotoluminescencija

Apsorbovanjem fotona energije manje od energetske procepa pobuđeni elektron i nastala šupljina mogu biti povezani Kulonovim silama, pri čemu rotiraju oko zajedničkog centra mase u takozvanim kvazivodoničnim orbitalama. Nastalo stabilno stanje u kome postoji veza elektron-šupljina zove se eksciton i ima nešto nižu energiju u odnosu na slobodni elektron. Eksciton može slobodno da se kreće kroz kristalnu rešetku prenoseći ekscitacionu energiju, ali ne i naelektrisanje, dok se ne raspadne ili dok ga ne „zarobi” defekt kristalne rešetke. Eksciton može da ima translacionu kinetičku energiju, ali ako je njena vrednost veća od energije veze ekscitona on je potencijalno metastabilan u odnosu na emisiju rekombinaciju, pri kojoj elektron „upada” u stanje šupljine u valentnoj zoni, što je praćeno emisijom fotona ili fonona. Dakle, eksciton je kompozitna čestica pobuđenog elektrona i šupljine koje interaguju jedno sa drugim i emituje svetlost rekombinacijom elektrona i šupljine.

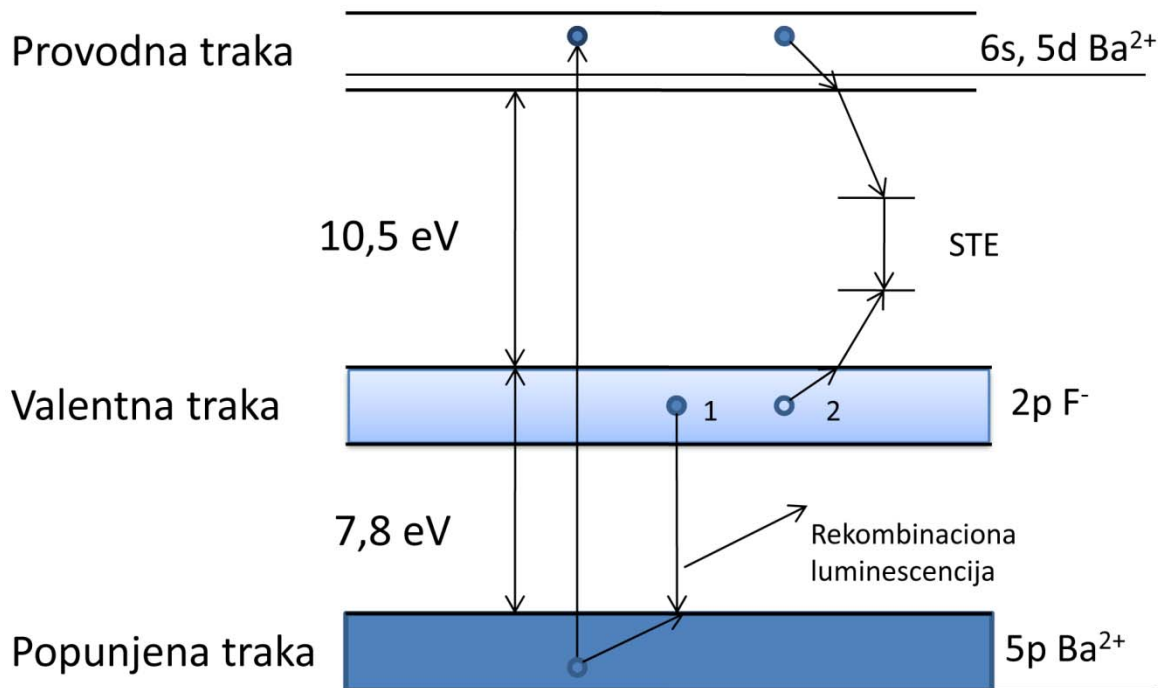
Vanierov (Wannier) ekscitonski model objašnjava eksciton kao vezu elektrona iz provodne trake i šupljine iz valentne trake, praveći analogiju sa atomom vodonika, pri čemu je oblast koju obuhvata talasna funkcija elektrona i šupljine (*eng.* the expanse of the wave function of the electron and hole) u Vanierovom ekscitonu mnogo veća od konstante rešetke. Vanierov eksciton koji je stabilan samo na relativno niskim, kriogenkim, temperaturama, može slobodno da se kreće kroz kristal, a energija između elektrona i šupljine je reda veličine 0,01 eV. Ovaj model dobro opisuje neorganske poluprovodnike koji su jedinjenja elemenata iz IIIb-Vb i IIb-VIb grupa, npr. GaAs i ZnSe.

Frenkelov (Frenkel) ekscitonski model objašnjava eksciton kao vezu elektrona iz provodne trake i šupljine iz valentne trake pri čemu je oblast koju obuhvata talasna funkcija elektrona i šupljine reda veličine konstante rešetke. Frenkelov eksciton je stabilan na sobnoj temperaturi, lokalizovan je i ne može slobodno da se kreće kroz kristal, a energija između elektrona i šupljine je reda veličine od 0,1 – 1 eV. Tipični primeri organskih molekularnih kristala koji se mogu opisati ovim modelom su antracen i tetracen, dok kod neorganskih kompleksnih soli, u kojima se nalaze joni prelaznih metala, tipični su vanadati (YVO_4), tunzgenati (volframati) (CaWO_4), cijanoplatinati ($\text{BaPt}(\text{CN})_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) i uranijumske

soli ($\text{Cs}_2\text{UO}_2\text{Cl}_4$). U ovakvim materijalima, pobuđena stanja izolovanih molekula ili kompleksnih jona se prostiru usled dipol-dipolnih interakcija, zbog čega se i svrstavaju u ekscitonska stanja.

2.1.1.3. Rekombinaciona fotoluminescencija

Rekombinacijom elektrona iz valentine trake i šupljine iz popunjene trake (*eng.* outermost core band) javlja se rekombinaciona, cross-luminescencija. Ova pojava se javlja samo ako je razlika energije između vrha valentne trake i popunjene trake manja od energetskog procepa što je tipično za halogenide zemno-alkalnih metala. Ukoliko bi vrednosti energije bile obrnute došlo bi do Ožeovog (Auger) procesa. Cros-luminescentni prelazi su veoma brzi, reda nanosekunde ili brži, tako da se materijali ovog tipa najčešće koriste kao scintilatori. Tipičan pretstavnik je BaF_2 . Na slici 2.6. je prikazana shema energetskih traka molekula BaF_2 . Valentna traka je popunjena, sastavljena uglavnom od $2p$ orbitale jona F^- , a popunjenu traku čini uglavnom $5p$ orbitala jona Ba^{2+} , dok je provodna traka prazna. Elektron je pobuđen iz popunjene u provodnu traku. Rekombinaciona luminescencija nastaje tako što se nastala šupljina brzo relaksira do vrha trake i zatim popunjava elektronom (na slici 14 označeno brojem 1) iz valentne trake uz emisiju UV fotona. Nastala šupljina u valentnoj traci (na slici 14 označeno brojem 2) sa elektronom iz provodne trake formira exciton STE (*eng.* STE – self-trapped exciton) koji uzrokuje sporu emisiju. Poznato je da pored brze, rekombinacione, fotoluminescencije od 0,8 ns koja se javlja na 220 nm, zbog formiranja STE BaF_2 ima i sporu fotoluminescenciju od 0,6 μs na 310 nm.



Slika 2.6. Shematski prikaz energetskih traka molekula BaF₂

2.1.2. Spoljašnja fotoluminescencija

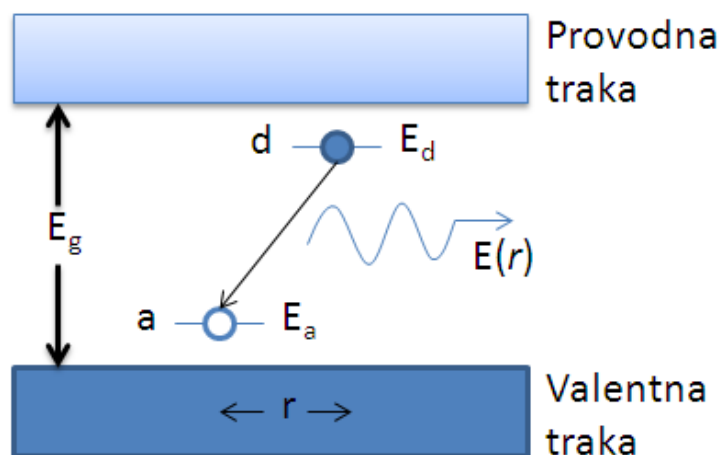
Spoljašnja fotoluminescencija nastaje kao posledica elektronskih prelaza u materijalima u koje se unose defekti ili nečistoće. Namerno unešene nečistoće se nazivaju aktivatori, a materijali koji emituju svetlost na ovaj način obično se nazivaju fosfori. Spoljašnja fotoluminescencija jonskih kristala izolatora i poluprovodnika se može podeliti na dva tipa:

- nelokalizovana, gde elektroni i šupljine matrice (*eng.* host lattice) učestvuju u procesu luminescencije i
- lokalizovana, gde su procesi ekscitacije i emisije vezani za lokalizovan luminescentni centar koji može biti nečistoća namerno uneta u jonske kristale i poluprovodnike ili neka vrsta namerno unešenog defekata.

2.1.2.1. Nelokalizovana spoljašnja fotoluminescencija

a) DAP (eng. donor-acceptor) fotoluminescencija

Nakon apsorbovanja fotona i pobuđivanja elektrona iz valentne u provodnu traku, elektron je zarobljen na nivou donora (d), a šupljina na nivou akceptora (a).



Slika 2.7. Shematski prikaz donor-akceptor fotoluminescencije

Na slici 2.7. se može videti shematski prikaz donor-akceptor fotoluminescencije, a energija ovog stanja može opisati jednačinom:

$$E_i = E_g - (E_d + E_a). \quad (2.9)$$

U konačnom stanju na donorskom nivou više nema elektrona tako da je efektivno naelektrisanje nivoa +1 dok je naelektrisanje akceptorskog nivoa -1. Kao rezultat Kulonovih (Coulomb) privlačnih interakcija između donora i akceptora, energija konačnog stanja je data jednačinom:

$$E_f = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon r}, \quad (2.10)$$

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

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

$$E(r) = E_i - E_f = E_g - (E_d + E_a) + \frac{e^2}{4\pi\epsilon r}. \quad (2.11)$$

Iz jednačine (2.11) može se zaključiti da se sa porastom rastojanja energija emitovanog zračenja pomera ka nižim vrednostima. Pošto su vrednosti r u kristalima diskretne, spektri DAP luminescencije su sastavljeni od velikog broja oštrih linija (ako su linije svakog para razdvojene).

Uticao rastojanja para donor-akceptor na energiju emitovanog zračenja se može objasniti na primeru poluprovodnika tipa GaP. Kada se u matricu uvode atomi Si i S (GaP:Si,S) uvedeni atomi zauzimaju mesto atoma P i postaju sastavni deo matrice, pri čemu Si ima ulogu akceptora, a atom S donora (tip I, izmena anjona matrice). U drugom slučaju kada se uvedu joni Zn i S (GaP:Zn,S), Zn ima ulogu akceptora i zauzima mesto Ga atoma, dok atom S ima ulogu akceptora i zauzima mesto P atoma (tip II, izmena anjona i katjona). U ova dva slučaja diskretne vrednosti r su različite pa se u skladu sa jednačinom (15) očekuje različit spektar zbog razlike u energiji emisije.

b) Fotoluminescencija usled izoelektronskih „zamki” (trapova)

Ako se atom koji čini sastavni deo poluprovodničkog materijala delimično zameni atomom iste grupe periodnog sistema, usled razlike njihovog elektronskog afiniteta, atom privlači elektron ili šupljinu. Takav atom se naziva izoelektrični trap jer on postaje zamka (trap) za elektrone ili šupljine. Usled zarobljavanja elektrona (šupljine), šupljina (elektron) biva privučena Kulonovim silama pri čemu se formira eksciton i emituje svetlost. Tipičan primer bi bio poluprovodnik GaP u koji je unešen atom N, GaP:N. U takvom sistemu je atom N elektronski trap, a materijal emituje zelenu svetlost (na oko 2,37 eV). U slučaju sistema GaP:Bi, gde se unosi atom Bi u GaP, atom Bi je trap šupljine i proizvodi se crvena svetlost. Uloga izoelektronskih trapova je veoma velika u pravljenju visoko efikasnih fotoluminescentnih centara u indirektnim poluprovodnicima, posebno za proizvodnju LED dioda.

2.1.2.2. Lokalizovana spoljašnja fotoluminescencija

Lokalizovani centri fotoluminescentne emisije su razne vrste nečistoća namerno unete u jonske kristale i poluprovodnike. Neke vrste defekata kristalne rešetke se takođe mogu ponašati kao lokalizovani centri luminescencije. Ovakav tip luminescencije se može podeliti na luminescenciju koja nastaje kao posledica dozvoljenih i zabranjenih elektronskih prelaza.

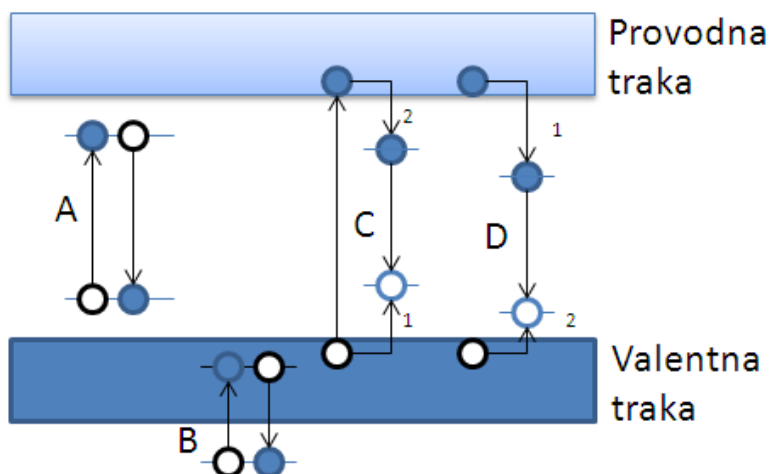
Kada se atomi i joni nalaze u kristalu, zabranjeni prelazi električno-dipolnog karaktera (prelazi kod kojih se menja parnost talasne funkcije stanja) se menjaju usled perturbacije kristalnog električnog polja, tako da zabranjeni prelazi do nekog stepena postaju dozvoljeni. Magnetno-dipolni prelazi po selekcionim pravilima su dozvoljeni jer nema promene parnosti talasne funkcije stanja, tako da kristalno polje ne utiče na njihovu verovatnoću prelaza.

Mnogi praktično primenjivi fosfori su sintetisani sa sledećim aktivatorima:

- a) Tip fosfora sa dozvoljenim prelazima
 - $s \leftrightarrow p$ prelaz – F centar (elektron zarobljen u anjonskoj šupljini), Tl^0
 - $s^2 \leftrightarrow sp$ prelaz – Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} , Bi^{3+}
 - $f \leftrightarrow d$ prelaz – Eu^{2+} , Ce^{3+}
- b) Tip fosfora sa zabranjenim prelazima
 - $d \leftrightarrow d$ prelaz – Ti^{3+} , Cr^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} , Mn^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+}
 - $f \leftrightarrow f$ prelaz – Pr^{3+} , Nd^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} (i drugi trovalentni joni retkih zemalja)

Na slici 2.8. su šematski prikazani energetske nivoe lokalizovanih centara. Na slici su date relativne pozicije energetskih nivoa lokalizovanih centara u odnosu na elektronske trake materijala (kristala). U slučaju A, i osnovno i pobuđeno stanje lokalizovanog centra se nalazi u zabranjenoj zoni. U slučaju B, osnovno i pobuđeno stanje lokalizovanih centara su u valentnoj traci ili ispod nje. U slučaju C i D, lokalizovani centri se nalaze u zabranjenoj zoni. Prilikom apsorpcije fotona elektron iz matrice biva pobuđen iz valentne u provodnu traku. U slučaju C prvo je nastala šupljina u valentnoj traci matrice „uhvaćena“ od strane centra, a potom je elektron iz provodne trake „uhvaćen“ od strane centra. Prilikom

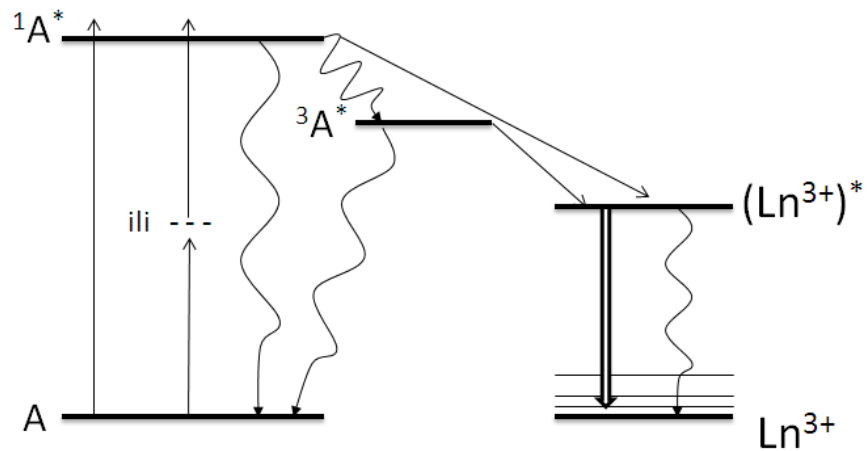
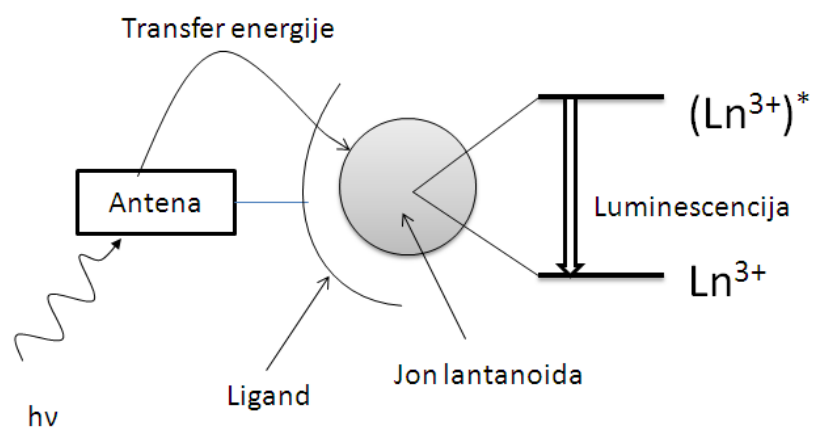
deekscitacije elektrona između energetskegih nivoa centra dolazi do emisije fotona. U slučaju D obrnut je samo redosled prelaska elektrona i šupljine sa nivoa matrice na nivo šupljine. U nekim slučajevima, lokalizovani centri mogu biti pobuđeni ekscitonima koji se kreću kroz kristal, a ponekad i neradijacionim transferima energije drugih lokalizovanih centara.



Slika 2.8. Energetski nivoi lokalizovanih centara i prelazi elektrona i šupljina

2.1.3. Kompleksi lantanoidnih jona sa organskim ligandima

Kompleksi lantanoidnih jona sa organskim ligandima su klasa fotoluminescentnih materijala koja se razlikuje od već diskutovanih neorganskih materijala [8]. Ipak, izgled njihovih emisionih spektara je sličan sa izgledom spektara dopiranih čvrstih materijala. Na slici 2.9. prikazan je mehanizam pobuđivanja kompleksnog lantanoidnog jona. Jedan deo liganda je dizajniran da se jako veže za jon i da ga okružuje. On je hromofora (antena, senziter) koja apsorbira i prenosi energiju jonu lantanoida. Kao što se na slici vidi, pobuđeno stanje senzitera treba da bude više energije da bi do prenosa energije na jon lantanida. U tabeli 2.1. upoređene su neke razlike u karakteristikama između ove dve klase materijala.



Slika 2.9. Mehanizam pobuđivanja kompleksnog lantanoidnog jona

Tabela 2.1. Poređenje neorganskih fosfora i luminescentnih lantanoidnih kompleksa

Neorganski fosfori	Luminescentni lantanoidni kompleksi
Obično velikih dimenzija (>100 nm)	Dimenzije molekulskih veličina, kompatibilni sa polimerima i biološkim sredinama
Fizičko-hemijske karakteristike mogu da se podešavaju modifikacijom površine	Fizičko-hemijske karakteristike mogu da se podešavaju modifikacijom na atomskom nivou
Pored emisije u UV-VIS oblasti moguća je i NIR fotoluminescencija kao i UC i QC mehanizmi pobuđivanja	Zbog velike verovatnoće naradijacionih prelaza onemogućeni su UC i QC mehanizmi pobuđivanja, a NIR fotoluminescencija je slabog intenziteta
Uobičajeno se koriste za osvetljavanje, CRT ekrane i tehnologije optičke komunikacije	Koriste se u medicinskoj dijagnostici, bioimidžingu i za luminescentno dopiranje polimera
Funkcionalizovani nanofosfori se sada ispituju za potencijalnu kompatibilnost sa biosistemima i polimerima	Lantanoidni kompleksi se pokazuju kao dobri kandidati za primenu u proizvodnji ravnih ekrana (OLED)

UC- *engl.* upconversion

QC- *engl.* quantum cutting

OLED- *engl.* organic light-emitting diode

2.2. Fotoluminescentna spektroskopija

Fotoluminescentna spektroskopija (*engl.* Photoluminescence Spectroscopy–PL) je naziv metode koja se najpre odnosi na ekscitaciona i emisiona spektroskopska merenja u kontinualnom režimu (*engl.* steady state). Kada se za pobuđivanje koristi kontinualna lampa, ona emituje konstantan broj fotona u jedinici vremena. Kako je konstanta brzine pobuđivanja elektrona fotonom reda veličine $k_a \sim 10^{15} \text{ s}^{-1}$ (k_a konstanta brzine apsorpcije pseudo-prvog reda), a deekscitacija, bilo radijaciona ili neradijaciona, ima konstantu brzine nekoliko redova veličine manju, može se smatrati da je broj pobuđenih elektrona stalan. Merenja pod tim uslovima su u kontinualnom režimu. Eksperimentalno, metoda se sastoji u snimanju dva tipa spektara: ekscitacionog, gde se intenzitet luminescencije posmatra u funkciji pobuđivačke talasne dužine na fiksnoj talasnoj dužini emisije, i emisionog, gde se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj pobuđivačkoj talasnoj dužini.

Razvitkom tehnologije i primene impulsnih lasera omogućena su efikasna spektroskopska merenja i van kontinualnog režima. Kombinacijom impulsnih lasera i brzih detektora, može se u toku snimanja menjati vreme između detektovanja signala, pa se na taj način mogu dobiti različiti spektri. Takav način snimanja spektara se zove vremenski razložen (*engl.* time resolved) ili posmatran u vremenskom režimu. Za jedan uzorak, vremenski razloženi spektri će se razlikovati ukoliko uzorak ima energetske nivoe sa kojih postoje različite verovatnoće prelaza odnosno koji imaju različita vremena života. Za smešu uzoraka, vremenski razloženi spektri će se razlikovati zbog različitih karakteristika vrsta (atoma, molekula ili jona) koji emituju.

Merenje vremena života elektronskog prelaza je merenje vremena naseljenosti pobuđenog elektronskog stanja supstance koja se analizira. Preciznije rečeno, vreme života je vreme koje je potrebno da intenzitet emisije opadne za $1/e$ od početne vrednosti, što se matematički može izraziti jednačinom koja povezuje intenzitet i vreme života prelaza [9]:

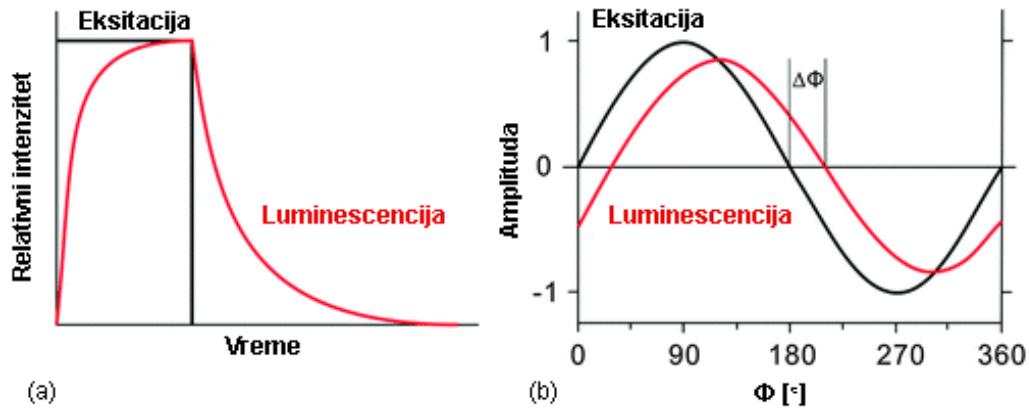
$$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (2.12)$$

gde je I_0 intenzitet emisije za $t = 0$, τ vreme života prelaza. Vrednosti za τ mogu značajno varirati u zavisnosti od prirode elektronskog prelaza. Zavisnost definisana jednačinom (2.14) može da odstupa od proste eksponencijalne funkcije ukoliko postoji više prelaza ili prenos energije u sistemu. U tom slučaju se može računati srednja vrednost vremena života. U ovom slučaju se korišćenjem jednačine (2.15) može računati i tzv. efektivno vreme života emisije:

$$\tau_{ef} = \frac{\int_0^{\infty} t I_t dt}{\int_0^{\infty} I_t dt}, \quad (2.13)$$

gde je I_t intenzitet luminiscencije u vremenu t (interval integrala je u opsegu $0 < t < t_m$; $t_m \gg \tau_{ef}$).

Postoje dve metode za merenje vremena života pobuđenog stanja, merenje u vremenskom domenu i merenje u frekventnom domenu, što je prikazano na slici 2.10, od kojih je u ovoj tezi primenjen prvi način. Merenje promene intenziteta luminiscencije u vremenskom domenu zahteva impulsni izvor za pobuđivanje. Merenjem promene intenziteta luminiscencije nakon završetka pobuđivanja u toku vremena i slaganjem dobijenih vrednosti intenziteta luminiscencije na eksponencijalnu krivu kao rezultat se dobija vreme života. Merenje emisije uzorka može da se dobije i iz serije ponovljenih impulsa merenjem broja fotona koji se detektuje u mernim kanalima koji predstavljaju vremena dolaska fotona na detektor. Raspodela ovih vremena daje eksponencijalnu krivu zavisnosti intenziteta emisije od vremena. Ovakvo merenje koje je zasnovano na tzv. vremenski-korelisanom brojanju fotona (*engl.* Time Correlated Single-Photon Counting, TCSPC) zahteva postojanje pulsnog pobuđivačkog zračenja (intenzivno zračenje u početnom vremenskom trenutku) kao i brzog detektora sposobnog da snimi vremensku evoluciju intenziteta emisije (TBX).



Slika 2.10. Shematski prikaz merenja u: (a) vremenskom domenu i (b) frekventnom domenu.

Druga metoda predstavlja merenje vremena života pobuđenog stanja u frekventnom domenu. Izvor pobuđivačke svetlosti se moduliše sinusnom funkcijom, obično sa modulacijom frekvencije od $0,1$ do $10 \tau^{-1}$. Kada je uzorak pobuđen modulisanom svetlošću, njegova emisija prati ekscitacionu frekvenciju sa faznim pomakom definisanim vremenom života. Na taj način se vreme života može odrediti sledećom jednačinom:

$$\tau = (\tan \Phi) / (2\pi f_{mod}), \quad (2.14)$$

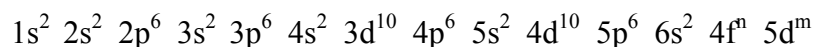
gde je f_{mod} frekvencija modulacije ekscitacije. Ova metoda je relativno jednostavna i ne zahteva veliku, komplikovanu i skupu opremu ukoliko se određuju vremena života reda veličine μs – ms . Oprema je skuplja za određivanje vremena života reda veličine ns zbog visoko-frekventnih modulatora svetlosti.

Literatura:

1. A. Jabłoński, *Nature* 131 (1933) 839–840.
2. J. Franck, *Transactions of the Faraday Society* 21 (1926) 536–542.
3. S. Shionoya, *Photoluminescence u: D. R. Vij (Ed.), Luminescence of Solids*, Plenum Press, New York, 1998.
4. G. Blasse, *Luminescence of Inorganic Solids*, Plenum Press, New York, 1978.
5. H. M. Crosswhite, H. W. Moos, *Optical Properties of Ions in Crystals*, Interscience, New York, 1967.
6. K. S. Song, R. T. Williams, *Self-Trapped Excitons*, Springer-Verlag, Heidelberg, 1993.
7. M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, 2005.
8. M. H. V. Werts, *Science Progress* 88 (2005) 101–131.
9. X. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, *Chem. Soc. Rev.* 42 (2013) 7834–7869.

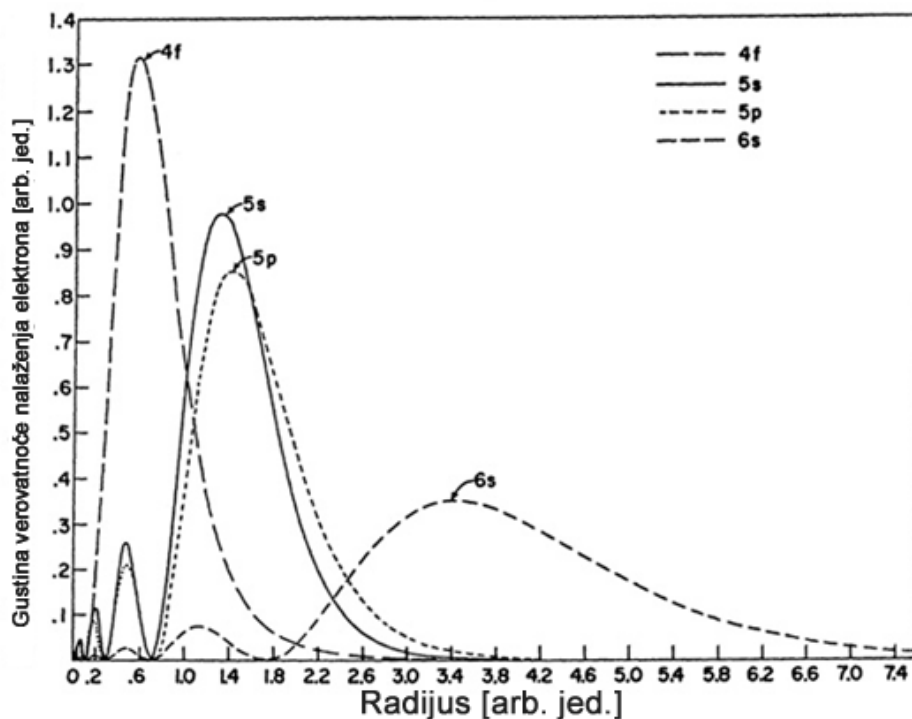
3. Optičke osobine lantanoida

Retke zemlje predstavlja 15 elemenata III A grupe periodnog sistema elemenata, od lantana do lutecijuma, koji su izdvojeni u zaseban niz pod nazivom *lantanoidi*. Elektronska konfiguracija atoma lantanoida, vodeći računa o energijama elektrona, data je opštom formulom:



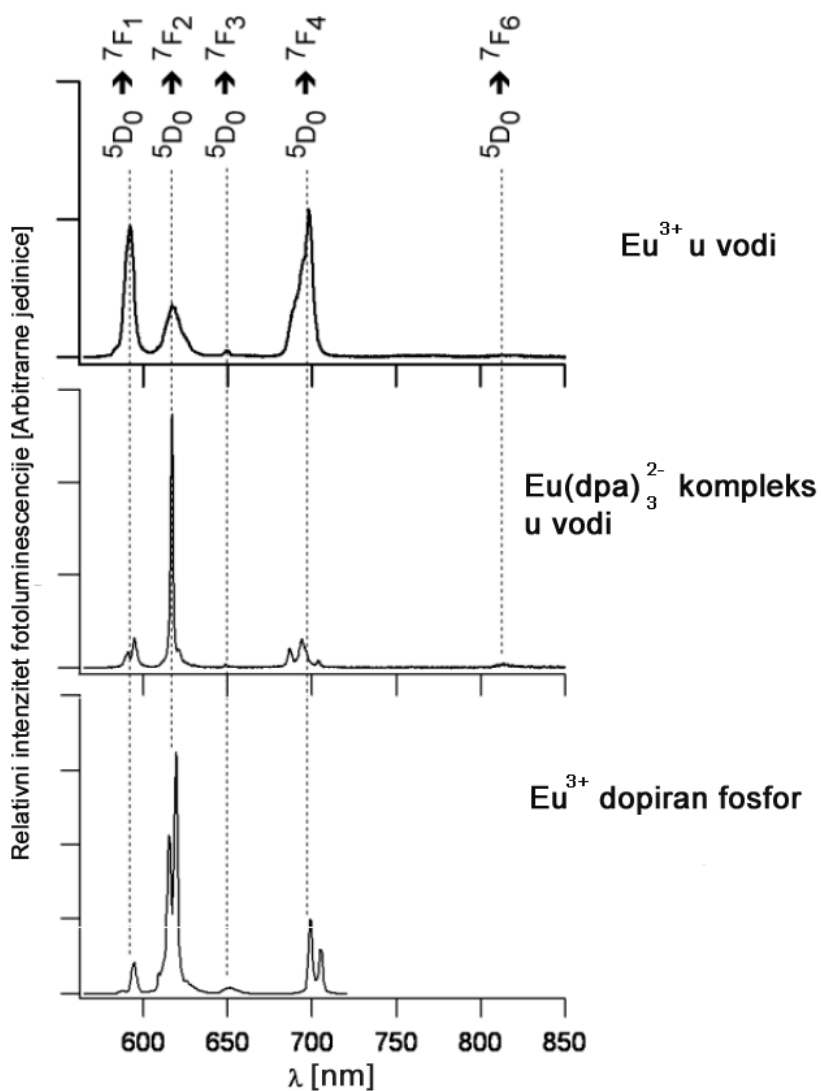
gde **n** ima vrednosti od 0 do 14, a **m** može biti 0 ili 1.

Prema ovoj formuli 4f elektroni imaju najmanju energiju veze u atomu i predstavljaju valentne elektrone, odgovorne za optičke osobine ovih elemenata. Sa stanovišta optičkih osobina lantanoida u kristalu veoma je važna radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja 4f, 5s, 5p, 6s elektrona u funkciji rastojanja od jezgra, data na slici 3.1. Sa slike se vidi da se 4f elektroni nalaze duboko unutar atoma (jona) zaklonjeni od dejstva kristalnog polja (električnog polja) spoljašnjim 5s, 5p i 6s elektronima. Osim što ova zavisnost predstavlja rastojanje elektrona od njihovog jezgra, ona tako predstavlja i rastojanje od okolnih jona kristalne rešetke. Što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu rešetku. Kako intenzitet kristalnog polja opada sa kvadratom rastojanja, to u slučaju lantanoida valentni 4f elektroni bivaju na dovoljno velikim rastojanjima od susednih jona, što čini njihove optičke osobine u kristalima veoma sličnim optičkim osobinama slobodnih jona. Kako elektroni u 4f orbitali ne učestvuju u hemijskim vezama između jona samim tim ne učestvuju u hemijskim vezama ni sa materijalom u koji su inkorporirani (matricom).



Slika 3.1. Radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja 4f, 5s, 5p, 6s elektrona u funkciji rastojanja od jezgra

Kada se nalaze u kristalnoj strukturi, staklu, tečnosti ili polimeru, retke zemlje se najčešće nalaze u trovalentnom oksidacionom stanju (RE^{3+} ili Ln^{3+}), mada je kod pojedinih moguće i dvovalentno ili četvorovalentno oksidaciono stanje. Tipičan izgled luminescentnog spektra određenog trovalentnog lantanoidnog jona karakterišu oštri maksimumi koji malo zavise od matrice, mada njihova fina struktura može da varira, kao što je prikazano na slici 3.2. Na slici su prikazani emisijski spektri Eu^{3+} jona u vodi, vodenom rastvoru kompleksa $\text{Eu}(\text{dpa})_3^{2-}$ (dpa-2,6-dipikolinat) i $\text{Y}_{0,845}\text{Al}_{0,07}\text{La}_{0,06}\text{Eu}_{0,025}\text{VO}_4$ fosfora, gde svi radijacioni prelazi potiču sa $^5\text{D}_0$ nivoa Eu^{3+} jona [1].



Slika 4.2. Emisioni spektri jona Eu^{3+} u različitim matricama.

Zbog svojih karakterističnih fotofizičkih osobina, posebno primenjivih u proizvodnji i pojačavanju svetlosti, lantanoidni joni su veoma zastupljeni u fotonici. Luminescencija trovalentnih lantanoidnih jona (Ln^{3+}) je izučavana u širokom naučnom kontekstu, od fizike lasera do molekularne biologije [2–15].

Atomi sa više elektrona predstavljaju veoma složene sisteme usled različitih interakcija unutar atoma. Na atom sa više elektrona utiču sledeće interakcije:

- Kulonova interakcija između svakog elektrona i jezgra,
- Kulonova interakcija između svakog elektrona i ostalih elektrona,
- Spin-orbitalna interakcija,
- Spin-spin interakcija (interakcija spinskih magnetnih momenata) i
- Interakcija spinskih i orbitalnih magnetnih momenata sa magnetnim momentom jezgra.

Za detaljan opis ovih sistema treba uzeti u obzir sve moguće interakcije koje utiču na ponašanje atoma. Međutim, dobija se veoma komplikovana Šredingerova jednačina čija se rešenja ne mogu naći analitički, već se moraju tražiti pomoću aproksimativnih modela.

Svaki i -ti elektron u atomu može se okarakterisati momentom impulsa \vec{l}_i i spinom \vec{s}_i . Ovi mehanički momenti su povezani sa odgovarajućim magnetnim momentima \vec{p}_{ml} i \vec{p}_{ms} , zbog čega interaguju svi \vec{l}_i i \vec{s}_i . Hamiltonijan za atom sa N elektrona je oblika:

$$\hat{H} = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \right] \quad (3.1)$$

Iz date formule se vidi da je hamiltonijan sastavljen od nekoliko članova pa ga možemo napisati u obliku:

$$\hat{H} = \hat{H}_{KP} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{SO} \quad (3.2)$$

\hat{H}_{KP} – opisuje kinetičku i potencijalnu energiju elektrona u elektrostatičkom polju jezgra

\hat{H}_{ee} – predstavlja Kulonovu interakcija između svakog zasebnog elektrona i ostalih elektrona

\hat{H}_{SO} – predstavlja spin-orbitalnu interakciju

Kako vrednosti članova \hat{H}_{ee} i \hat{H}_{SO} zavise od atomskog broja Z , mogu se razmatrati različite aproksimacije hamiltonijana koje zavise od veličine atoma.

a) LS sprega (Rasel-Sandersova sprega)

Za manje atome, ili atome sa malim atomskim brojem Z Kulonova interakcija između svakog zasebnog elektrona i ostalih elektrona je veća od spin-orbitalne interakcije $\hat{H}_{ee} \gg \hat{H}_{SO}$, pa hamiltonijan možemo predstaviti u obliku:

$$\hat{H} = \hat{H}_{KP} + \hat{H}_{ee}. \quad (3.3)$$

U ovim atomima do obrazovanja ukupnog momenta impulsa dolazi na sledeći način:

- Orbitalni momenti svakog elektrona $\vec{l}_1, \vec{l}_2, \vec{l}_3 \dots \vec{l}_N$ slažu se međusobno i obrazuju ukupni moment impulsa

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad (3.4)$$

- Spinski momenti svakog elektrona $s_1, s_2, s_3 \dots s_N$ slažu se međusobno i obrazuju ukupni moment impulsa

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad (3.5)$$

- Ukupni orbitalni i spinski moment impulsa ponašaju se kao odvojeni sistemi i za svaki važi zakon održanja momenta impulsa. Isto važi i za ukupni moment impulsa koji se dobija slaganjem \vec{L} i \vec{S}

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}. \quad (3.6)$$

b) jj sprega

Za atome sa velikim atomskim brojem Z spin-orbitalna interakcija je intenzivnija u odnosu na Kulonovu interakciju između elektrona $\hat{H}_{ee} \ll \hat{H}_{SO}$, pa se hamiltonijan može predstaviti oblikom:

$$\hat{H} = \hat{H}_{KP} + \hat{H}_{SO}. \quad (3.7)$$

Kod ovih elektrona dolazi do sprežanja u sledećem redosledu:

- Orbitalni i spinski moment impulsa svakog elektrona sprežu se međusobno formirajući ukupni moment impulsa jednog elektrona

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad (3.8)$$

- Ukupni moment impulsa svih elektrona u atomu dobija se slaganjem ukupnih momenta impulsa pojedinačnih elektrona

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad (3.9)$$

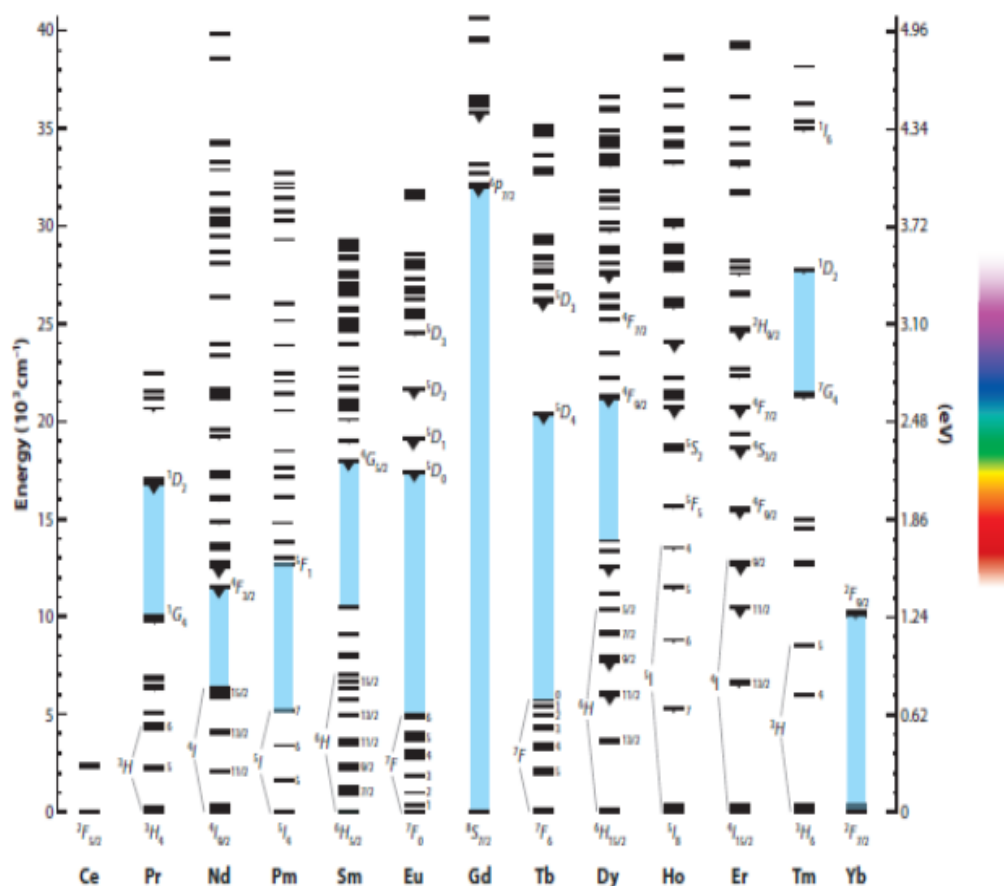
c) Mešovita sprega

U slučaju kad su delovi hamiltonijana \hat{H}_{ee} i \hat{H}_{KP} istog reda veličine ne dolazi do cepanja atoma na odvojene sisteme sa približno nezavisnim momentima impulsa. U ovoj sprezi deo elektrona se spreže prema jj sprezi, a deo prema LS sprezi. Ukupan moment impulsa se obrazuje iz sume ukupnih momenata impulsa ovih grupa elektrona.

Retke zemlje spadaju u one elemente sa jakim međuelektronskim interakcijama. Zbog malog radijusa 4f orbitala, elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara Rassel-Sanders-ovom modelu sprežanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). U okviru modela LS sprežanja, spin-orbitalna interakcija dovodi do zavisnosti energije atoma i jona od uzajamne orijentacije ukupnog orbitalnog i spinskog momenta, usled čega se umesto jednog jako degenerisanog energetskog nivoa sa određenim vrednostima L i S pojavljuje skup podnivoa (multiplata) čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja J operatora ukupnog ugaonog momenta (tzv. fina struktura energetskog spektra).

Dieke i Krosvajt [16] su proučavali karakteristične energetske nivoe 4f elektrona trovalentnih jona retkih zemalja i njihovi rezultati objedinjeni su u Diekovom dijagramu datom na slici 3.3. Svaki nivo na slici obeležen brojem J se dalje cepa pod uticajem kristalnog polja na više podnivoa. Broj podnivoa zavisi od broja J , kao i od simetrije kristalnog polja. Maksimalan broj podnivoa je $2J + 1$, ako je J ceo broj, odnosno, $J + 1/2$,

ako je J polovina celog broja. Dijagram je konstruisan sakupljanjem eksperimentalnih podataka iz optičkih spektara jona retkih zemalja ugrađenih u LaCl_3 kristal. Nivoi sa kojih može da se emituje svetlost obeleženi su trouglovima ispod energetskog nivoa na dijagramu, dok je plavim trakama prikazan energetski procep. Povećanjem energetskog procepa između nivoa opada verovatnoća neradijacione emisije, tako da radijacioni proces emisije postaje dominantan mehanizam deekscitacije pobuđenih elektrona. Ovaj dijagram je veoma informativan i može se primeniti na skoro sve matrice jer maksimalne varijacije u energetskim nivoima usled različitosti matrica ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} , mada za preciznije položaje energetskih nivoa i njihove energije treba koristiti tablične vrednosti [17]. Pošto postoji veliki broj energetskih nivoa koji mogu da se prostiru do 190000 cm^{-1} , relativno skoro je objavljen dopunjen dijagram $4f^n$ energetskih nivoa svih trovalentnih lantanoidnih jona [18].



Slika 3.3. Diekov dijagram

Teorija kristalnog polja je model koji se koristi za opisivanje cepanja valentnih orbitala centralnog jona usled dejstva elektrostatičkog polja nastalog uticajem okolnih jona. Ako jone dopanta posmatramo kao centralne jone koji u kristalnoj strukturi zadržavaju svoju individualnost, a okolne jone (ligande) posmatramo kao negativno naelektrisana tačkasta naelektrisanja raspoređena u prostoru koordinacionog poliedra koji ga okružuje, elektrostatičko polje koje oni pri tom stvaraju naziva se kristalno polje. Usled dejstva ovog polja na dopantni jon, javlja se potencijal koji predstavlja perturbaciju na energetska stanje slobodnog jona. Ukupno razdvajanje energetskih nivoa dobija se perturbacionim računom, a dobijeni parametri predstavljaju parametre kristalnog polja [19].

Hamiltonijan kristalnog polja uzima u obzir interakciju valentnih elektrona dopantnog jona sa elektrostatičkim poljem jona koji ga okružuju i dat je relacijom:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i), \quad (3.10)$$

gde je $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ potencijalna energija i -tog valentnog elektrona u kristalnom polju.

Zavisno od jačine, kristalno polje možemo podeliti na:

1. Slabo kristalno polje ($H_{CF} \ll H_{SO}, H_{ee}, H_{KP}$), gde su energetska stanja dopantnog jona malo perturbovana (pomereni i pocepani) usled uticaja kristalnog polja. Ovim pristupom mogu se opisati energetska stanja trovalentnih retkih zemalja u kristalima, obzirom da 4f valentni elektroni koji su zaklonjeni 5s i 5p elektronima su pod slabim uticajem kristalnog polja.
2. Umereno kristalno polje ($H_{SO} < H_{CF} < H_{ee}$), gde je kristalno polje jače od spin orbitalne interakcije, ali slabije od interakcije između valentnih elektrona. Pod ovakvim uslovima mogu se naći joni prelaznih metala kao i dvovalentni joni retkih zemalja u kristalnom okruženju.
3. Jako kristalno polje ($H_{SO} < H_{ee} < H_{CF}$), gde interakcija polja dominira u odnosu na spin-orbitalnu interakciju i interakciju između valentnih elektrona. Do ovakve situacije dolazi kod jona prelaznih metala u nekim kristalnim okruženjima.

U skladu sa Betheom [20] i Vibornom [21], hamiltonijan kristalnog polja može da se predstavi i na sledeći način:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{k,q,i} B_q^k C_q^{(k)}(i), \quad (3.11)$$

gde se i odnosi na sve $4f$ elektrone, B_q^k je parameter kristalnog polja, a $C_q^{(k)}$ je operator za opisivanje $4f$ talasnih funkcija. Vrednost k mora biti paran broj sa vrednostima od nule do $2L$, tako da za $4f$ elektrone ($L=3$) može da ima vrednosti 0, 2, 4 i 6. Vrednost q je određena tačkastom grupom simetrije u koju je inkorporiran lantanoidni jon i mora imati vrednost $|q| \leq k$. Parametri kristalnog polja (B_q^k) se koriste za opisivanje velikog broja interakcija na centralni jon koje imaju ugaonu zavisnost u skladu sa simetrijom. Veza između 32 grupe simetrije i parametra B_q^k data je u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Parametri kristalnog polja za f^n elektronske konfiguracije sa primerima odgovarajućih matrica

Simetrija sistema	Tačkasta simetrija	Parametri kristalnog polja	Primer
Monokliničana	C_1, C_s, C_2, C_{2h}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_2^2, B_2^4, B_2^6, B_4^4, B_4^6, B_6^6$	LaF ₃
Rombičana	C_{2v}, D_2, D_{2h}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_2^2, B_2^4, B_2^6, B_4^4, B_4^6, B_6^6$	Y ₃ Al ₅ O ₁₂
Trigonalana	$C_3, S_6,$	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_3^4, B_3^6, B_6^6$	LiNbO ₃
	C_{3v}, D_3, D_{3d}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_3^4, B_3^6, B_6^6$	Y ₂ O ₂ S
Tetragonalana	$C_4, S_4, C_{4h},$	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$	LiYF ₄
	$C_{4v}, D_4, D_{2d}, D_{4h}$	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_4^6$	YPO ₄
Heksagonalana	$C_{3h}, D_{3h}, C_6, C_{6h},$ C_{6v}, D_6, D_{6h}	$B_0^2, B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_6^6$	LaCl ₃
Kubična	T, T_d, T_h, O, O_h	$B_0^4, B_0^6, B_4^4, B_6^6$	CeO ₂
Ikosohedralna	I_h	B_0^6, B_5^6	LnMg ₄₂ Zn ₅₀

Da bi poredio jačinu kristalnog polja u različitim materijalima, F. Auzel [22, 23] je predložio izraz za ukupni prosečni uticaj kristalnog polja na centralni jon:

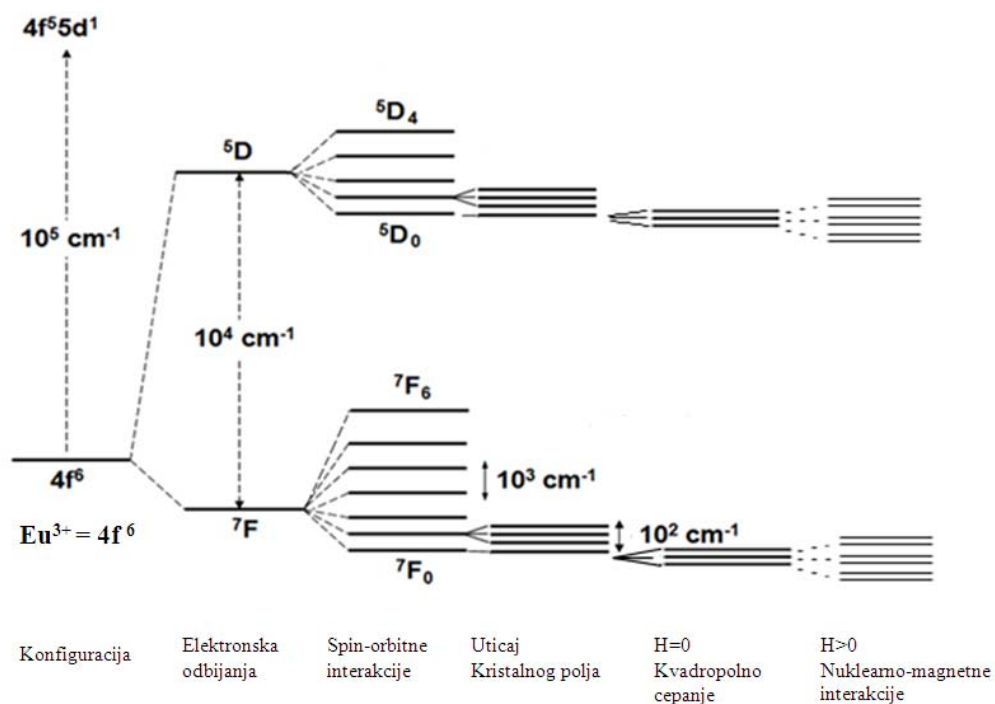
$$N_v = \left[\sum_{k,q} \frac{4\pi}{2k+1} (B_q^k)^2 \right]^{1/2}. \quad (3.12)$$

Na ovaj način, N_v je brojčana vrednost koja predstavlja jačinu kristalnog polja za bilo koji vid simetrije.

3.1. Optičke osobine jona europijuma i samarijuma

Na osnovu Hundovih pravila kao i pomoću pravila za određivanje kvantnih brojeva S , L i J , Eu^{3+} jon koji ima konfiguraciju $[\text{Xe}] 4f^6$ osnovni term za Eu^{3+} je 7F_0 .

Na slici 3.4. je predstavljeno cepanje energetskih nivoa europijumovog trovalentnog jona usled različitih interakcija i red veličine njihove energije.



Slika 3.4. Cepanje energetskih nivoa europijumovog trovalentnog jona konfiguracije $[\text{Xe}] 4f^6$ usled dejstva različitih interakcija

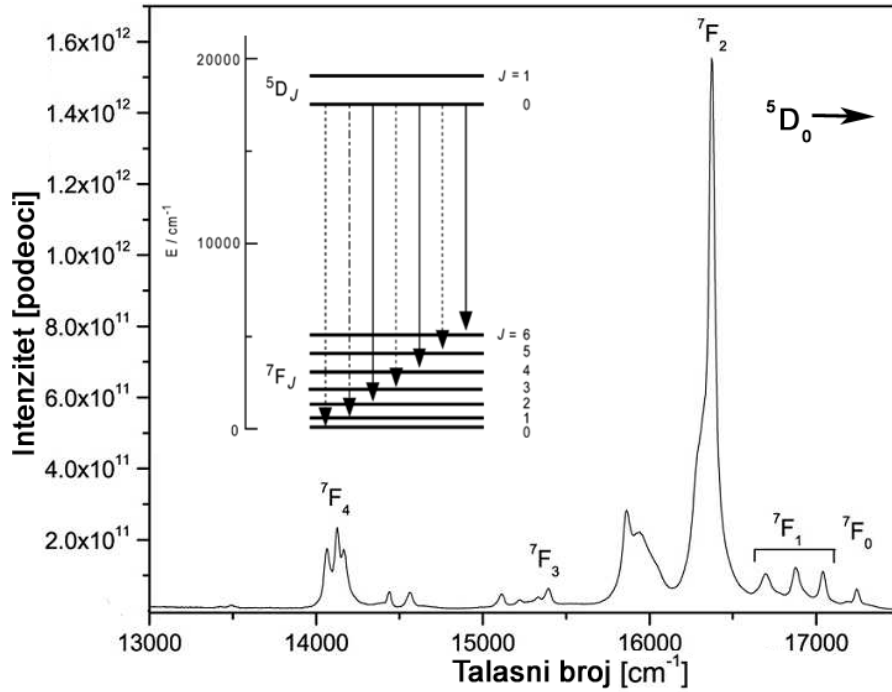
Emisija europijumovog jona inkorporiranog u matricu se sastoji od više spektralnih linija od narandžaste do infracrvene oblasti. Zbog svoje karakteristične boje, europijum kao dopant u materijalima je dobro poznat i primenjivan kao izvor crvene boje u osvetljenju i

displejima [24]. Osim toga, europijumov jon je veoma zastupljen u naučnom istraživanju, pogotovo kao dopant u kubičnim biksbitnim sistemima [25-29]. Sa obzirom na to da je 5D_0 nivo sa kojeg se, nezavisno od matrice, singlet (nedegenerisan) sa koga se dominantno vrši emisija na 7F_J nivoe, moguće je pojednostavljeno ispitivanje kristalnog sistema u koji je jon inkorporiran. Zbog toga se europijumov jon, od svih retkih zemalja, najčešće koristi kao „proba” jon. Tako npr. samo u kubičnom sistemu prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ predstavlja jednu liniju, isti prelaz kod heksagonalnog, tetragonalnog i trigonalog sistema su dve linije, a kod sistema niže simetrije su tri linije. U tabeli 3.2. dat je broj emisionih linija sa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) u Eu^{3+} za određene tačkaste simetrije [30].

Ako kristalografsko mesto koje naseljava jon retke zemlje nema inverznu simetriju, što je u slučaju seskvioksida prikazanog na slici 3.5. mesto C_2 , nejednake komponente kristalnog polja mogu dovesti do mešanja stanja suprotne parnosti (kao što je 5d) sa $4f^n$ konfiguracionim nivoima. Tada električno dipolni prelazi više nisu strogo zabranjeni i pojavljuju se kao slabe linije u emisionom spektru. Neki prelazi ($\Delta J = 0, \pm 2$) su izuzetno osetljivi na ovaj efekat pa se čak i mali pomeraji od inverzije simetrije mogu videti u spektru. Linije Eu^{3+} odgovaraju prelazima sa pobuđenog 5D_0 nivoa na 7F_J ($J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$) nivo $4f^6$ konfiguracije. Linije prelaza na ${}^7F_{5,6}$ se ne vide u postavljenim spektralnom opsegu. Kako se 5D_0 nivo ne cepa usled uticaja kristalnog polja ($J = 0$), cepanje emisionih linija posledica je cepanja 7F_J nivoa. Pored ovih emisionih linija često je moguće uočiti i emisiju sa viših 5D_J nivoa kao što su 5D_1 , 5D_2 , i 5D_3 . Uprošćena šema energetskih nivoa i prelaza prikazana je kao ubačeni deo na slici 3.5. Puncelinije označavaju električno-dipolne prelaze, linija sa crticama i tačkicama označava magnetno-dipolne prelaze, dok tačkasta linija označava prelaze zabranjene u oba slučaja. U slučaju europijumovog jona sa aspekta primene glavna emisija trebalo bi da bude skoncentrisana u električno-dipolnom ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelazu (crvena linija $\sim 16300 \text{ cm}^{-1}$).

Tabela 3.2. Broj emisivnih linija sa ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0-4$) u Eu^{3+} za određene simetrije tačkaste grupe (TS)

TS	Primer	Osnovni nivo					TS	Primer	Osnovni nivo				
		7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4			7F_0	7F_1	7F_2	7F_3	7F_4
C_1	BiEuGeO_5	1	3	5	7	9	C_{4h}		0	2	0	0	0
C_s	YOOH:Eu^{3+}	1	3	5	7	9	C_{4v}	GdOCl:Eu^{3+}	1	2	2	2	4
C_2	$\text{LaF}_3:\text{Eu}^{3+}$	1	3	5	7	9	D_{4h}		0	2	0	0	0
C_{2v}	$\text{Eu}(\text{CH}_3\text{SO}_3)_3$	1	3	4	5	7	D_{4d}		0	2	0	1	2
C_i	$\text{YBO}_3:\text{Eu}^{3+}$	0	3	0	0	0	S_4	$\text{LiYF}_4:\text{Eu}^{3+}$	0	2	3	4	4
C_{2h}		0	3	0	0	0	D_4	LiEuCl_4	0	2	1	3	3
D_2	$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}^{3+}$	0	3	3	6	6	C_6		1	2	2	2	2
D_{2h}		0	3	0	0	0	C_{6v}		1	2	2	2	2
D_{2d}	$\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$	0	2	2	3	3	D_6		0	2	1	2	1
D_3	$\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{oda})_3]\cdot 2\text{NaClO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0	2	2	4	4	C_{6h}		0	2	0	0	0
C_3	$\text{Mg}_3\text{Eu}_2(\text{NO}_3)_{12}\cdot 24\text{H}_2\text{O}$	1	2	3	5	6	D_{6h}		0	2	0	0	0
C_{3v}	$\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}^{3+}$	1	2	3	3	5	T		0	1	1	2	2
C_{3h}	$\text{Eu}(\text{C}_2\text{H}_5\text{SO}_4)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0	2	1	3	4	T_d		0	1	1	1	1
C_{3i}	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	0	2	0	0	0	T_h	$\text{Cs}_2\text{NaEu}(\text{NO}_2)_6$	0	1	0	0	0
D_{3d}	$\text{Eu}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$	0	2	0	0	0	O		0	1	0	1	1
D_{3h}	$\text{Eu}(\text{BrO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$	0	2	1	2	3	O_h	$\text{Cs}_2\text{NaYF}_6:\text{Eu}^{3+}$	0	1	0	0	0
C_4		1	2	2	3	5	I_h		0	1	0	0	0



Slika 3.5. Emisioni spektar europijumovog jona u čvrstoj matrici itrijum oksida ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) [31]. Uprošćena šema energetskeg nivoa i prelaza prikazana je kao ubačeni deo.

Malta i saradnici [32] su koristili pristup F. Auzela [22,23] i poredili eksperimentalne i teorijski predviđene parametre kristalnog polja za cepanje ${}^7\text{F}_1$ nivoa Eu^{3+} jona u kubičnim biksbitnim oksidima. Sa obzirom na to da se razmatra samo ${}^7\text{F}_1$ cepanje u C_2 simetriji, računanje jačine kristalnog polja su uprostili koristeći samo B_0^2 i B_2^2 parametre kristalnog polja. Dati parametri se računaju iz ${}^7\text{F}_1$ multipleta koristeći sledeće jednačine [33]:

$$E_1 = E_b + \frac{1}{5}B_0^2, \quad (3.13)$$

$$E_2 = E_b - \frac{1}{10}B_0^2 + \frac{\sqrt{6}}{10}B_2^2, \quad (3.14)$$

$$E_3 = E_b - \frac{1}{10} B_0^2 - \frac{\sqrt{6}}{10} B_2^2, \quad (3.15)$$

gde E_b predstavlja baricentar ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ tripleta, E_1 , E_2 i E_3 predstavljaju energije tri Štarkove komponente ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ prelaza. U tom slučaju, jačina kristalnog polja može da se izračuna sledećom jednačinom:

$$N_v = \sqrt{\frac{4\pi}{5} [(B_0^2)^2 + 2(B_2^2)^2]}. \quad (3.16)$$

Dobijeno je dobro slaganje eksperimentalnih i teorijski predviđenih parametara kristalnog polja pri čemu je utvrđen porast jačine kristalnog polja od gadolinijum oksida do skandijum oksida što je u skladu sa smanjenjem prosečnog rastojanja između kiseonika i metala, koji je dobijen iz kristalografskih podataka.

Trovalentni jon samarijuma (Sm^{3+}) ima konfiguraciju $[\text{Xe}] 4f^5$ i spada u Kramerove jone kod kojih su elektronska stanja dvostruko degenerisana perturbacijom u kristalnom polju [34]. Na osnovu Hundovih pravila kao i pomoću pravila za određivanje kvantnih brojeva S , L i J , osnovni term za Sm^{3+} jon je ${}^6H_{5/2}$.

Za razliku od Eu^{3+} , emisija iz Sm^{3+} jona je mnogo manje istraživana i primenjivana, mada su njegove fotoluminescentne karakteristike opisane u različitim matricama [35,36]. Najverovatniji razlog tome je manja verovatnoća apsorpcije jona samarijuma u čvrstoj matrici, što je nepovoljno za efikasnu emisiju svetlosti. Povećanjem koncentracije dopanta ne omogućava se poboljšanje spektralnih karakteristika zbog povećanja neradijacionih prelaza kros-relaksacijom. Međutim, novim trendom se za biološka istraživanja koriste neorganski nano-materijali, samarijum se ispituje u nanokristaliničnim materijalima [37,38]. Zbog uskih emisionih linija i milisekundnog vremena života nalik jonu Eu^{3+} , jon samarijuma zajedno sa europijumom je moguće koristiti i za višekomponentna mikrobiološka ispitivanja (*engl.* multianalyte assays) [39].

Literatura:

1. M. H. V. Werts, *Science Progress* 88 (2005) 101–131.
2. I. Hemmilä, *Journal of Alloys and Compounds* 225 (1995) 480–485.
3. D. Parker, J. A. G. Williams, *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* 18 (1996) 3613–3628.
4. C. Göröller-Walrand, K. Binnemans, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* 25, Elsevier, Amsterdam, 1998.
5. T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, *Angewandte Chemie International Edition* 37 (1998) 3084–3103.
6. J.-L. Adam, *Chemical Reviews* 102 (2002) 2461–2476.
7. J. Kido, Y. Okamoto, *Chemical Reviews* 102 (2002) 2357–2368.
8. A. A. Kaminskii, *Physica Status Solidi A* 200 (2003) 215–296.
9. J. Rocha, L. D. Carlos, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 7 (2003) 199–205.
10. F. Auzel, *Chemical Reviews* 104 (2004) 139–173.
11. B. G. Wybourne, *Journal of Alloys and Compounds* 380 (2004) 96–100.
12. D. Parker, *Chemical Society Reviews* 33 (2004) 156–165.
13. Y. Hasegawa, Y. Wada, S. Yanagida, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* 5 (2004) 183–202.
14. A. Polman, F. Van Veggel, *Journal of the Optical Society of America B* 21 (2004) 871–892.
15. A. Døssing, *European Journal of Inorganic Chemistry* 8 (2005) 1425–1434.
16. G. H. Dieke, H. M. Crosswhite, *Applied Optics* 2 (1963) 675–686.
17. C. A. Morrison, R. P. Leavitt, Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals, u: K. A. Gschneidner, Jr., L. Eyring (Ed.) *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 5(46), Elsevier, North Holland Publishing Company, 1982.
18. P. S. Peijzel, A. Meijerink, R. T. Wegh, M. F. Reid, G. W. Burdick, *Journal of Solid State Chemistry* 178 (2005) 448–453.

19. J. G. Sole, L. E. Bausa, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons Ltd, 2005.
20. H. Bethe, *Annalen der Physik* 3 (1929) 133–208.
21. B. G. Wybourne, *Journal of the Optical Society of America* 55 (1965) 928–934.
22. F. Auzel, *Materials Research Bulletin* 14 (1979) 223–231.
23. F. Auzel, O. L. Malta, *Journal de Physique* 44 (1983) 201–206.
24. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, 2006.
25. J-W. Wang, Y-M. Chang, H-C. Chang, S-H. Lin, L-C. L. Huang, X-L. Kong, M. W. Kang, *Chemical Physics Letters* 405 (2005) 314–317.
26. P. A. Tanner, K. L. Wong, *The Journal of Physical Chemistry B* 108 (2004) 136–142.
27. S. Ray, P. Pramanik, A. Singha, A. Roy, *Journal of Applied Physics* 97 (2005) 094312.
28. N. Vu, T. K. Anh, G-C. Yi, W. Streck, *Journal of Luminescence* 122 (2007) 776–779.
29. T. L. Phan, M. H. Phan, N. Vu, T. K. Anh, S. C. Yu, *Physica Status Solidi A* 201 (2004) 2170–2174.
30. P. A. Tanner, *Chemical Society Reviews* 42 (2013) 5090–5101.
31. Ž. Antić, R. Krsmanović, V. Đorđević, T. Dramićanin, M. D. Dramićanin, *Acta Physica Polonica A* 116 (2009) 622–624.
32. O. L. Malta, E. Antic-Fidancev, M. Lemaitre-Blaise, M. Taibi, A. Milicic-Tang, *Journal of Alloys and Compounds* 228 (1995) 41–44.
33. A. Monteil, M. El-Jouad, G. Alombert-Goget, S. Chaussedent, N. Gaumer, A. Mahot, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4719–4722.
34. P. S. May, D. H. Metcalf, F. S. Richardson, R. C. Carter, C. E. Miller, *Journal of Luminescence* 51 (1992) 249–268.
35. J. B. Gruber, Z. Bahram, M. F. Reid, *Physical Review B* 60 (1999) 15643–15653.
36. S.B. Stevens, C.A. Morrison, M.D. Seltzer, M.E. Hills, J.B. Gruber, *Journal of Applied Physics* 70 (1991) 948–953.
37. J. F. Martel, S. Jandl, B. Viana, D. Vivien, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61 (2000) 1455–1463.

38. F. Vetrone, J-C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Nanotechnology* 15 (2004) 75–81.
39. P. Huhtinen, M. Kivelä , O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lövgren, H. Härmä, *Analytical Chemistry* 77 (2005) 2643–2648.

4. Fosfori na bazi seskvioksida retkih zemalja

Materijali koji se u literaturi nazivaju fosfori su materijali koji ispoljavaju fenomen fosforescencije, a najčešće su obliku praha, filma, stakla ili keramike. Materijal se tipično sastoji od matrice na bazi različitih oksida, silikata, vanadata, fosfata i slično, i aktivatorskog (dopantnog) jona prelaznog metala ili lantanoida [1,2].

Izbor matrice od velikog značaja za sve luminescentne materijale. Menjajući matricu, menja se i okruženje jona aktivatora, a time i njihove optičke osobine. Osim kristalnog polja matrice koje je zavisno od simetrije okruženja centralnog jona ligandima, drugi faktor odgovoran za različite spektralne karakteristike je kovalentnost. Efekat kovalentnosti poznat je i kao „efekat elektronskog oblaka“ (*engl.* nephelauxetic); što je kovalentnost veća elektronski prelazi pomeraju se ka nižim energijama. Kod elektrona koji se nalaze u spoljnim ljuskama ovaj efekat je izuzetno izražen, dok je u slučaju elektrona u unutrašnjim ljuskama (kao što je slučaj kod 4f-ljuske jona retkih zemalja) ovaj efekat manji, ali ne i zanemarljiv. Zbog toga je od značaja proučavanje matrica iste simetrije, a različitih katjona.

4.1. Fizičko-hemijske karakteristike seskvioksida

Značajnu grupu u klasi oksidnih matrica predstavljaju prosti (RE_2O_3) i mešoviti ($RE_2O_3-RE'O_3$) seskvioksidi retkih zemalja. RE i RE' predstavljaju neki od 15 elemenata III A grupe periodnog sistema elemenata, od lantana do lutecijuma, zajedno sa itrijumom i skandijumom, koji se zbog svoje sličnosti sa lantanoidima, često ubrajaju u tu grupu elemenata [3]. Seskvioksidi (*lat.* „sesqui“ – jedan i po) su oksidi koji na svaka dva atoma metala sadrže tri atoma kiseonika. Kombinacija elektronske konfiguracije i veličine lantanoidnih jona čini ove okside termički najstabilnijim među poznatim supstancama [4]. U tabeli 5.1. dati su Šenonovi jonski prečnici za šestokoordinisane jone lantanoida u biksbitnoj strukturi oksida [5]. Zbog verovatnoće rasprostiranja 4f elektrona relativno blizu jezgra (slika 3.1.), naelektrisanje jezgra jako utiče na veličinu jona lantanoida [6], tako da

se efekat kontrakcije lantanoida ogleda u smanjenju veličine jona sa porastom atomskog broja, čije su vrednosti date u tabeli. Zbog mnoštva različitih podataka za temperature topljenja, u tabeli 4.1. su date preporučene vrednosti za temperature topljenja oksida retkih zemalja od strane IUPAC-a [7,8]. Izuzetno visoke temperature topljenja su odlične predispozicije za potencijalne materijale ali su glavni problem pri dobijanju monokristala klasičnim sintetskim metodama u čvrstoj fazi. Seskvioksidi retkih zemalja (osim cerijum(III)-oksida) spadaju u izolatore što je sa aspekta optičke primene od izuzetnog značaja [9]. Materijali velikog energetskeg procepa su odlični kandidati za matrice mnogim optički aktivnim jonima jer je poželjno da se energetske nivoi aktivatorskog jona nalaze u energetskeg procepu matrice. Ako bi se pobuđeni energetske nivoi aktivatorskog jona našli u provodnoj zoni onda bi se naelektrisanje prenelo na dno provodne zone i odatle bi došlo do rekombinacije, jer je verovatnoća takvog prelaza mnogo veća od „zabranjenih“ prelaza lantanoida [10].

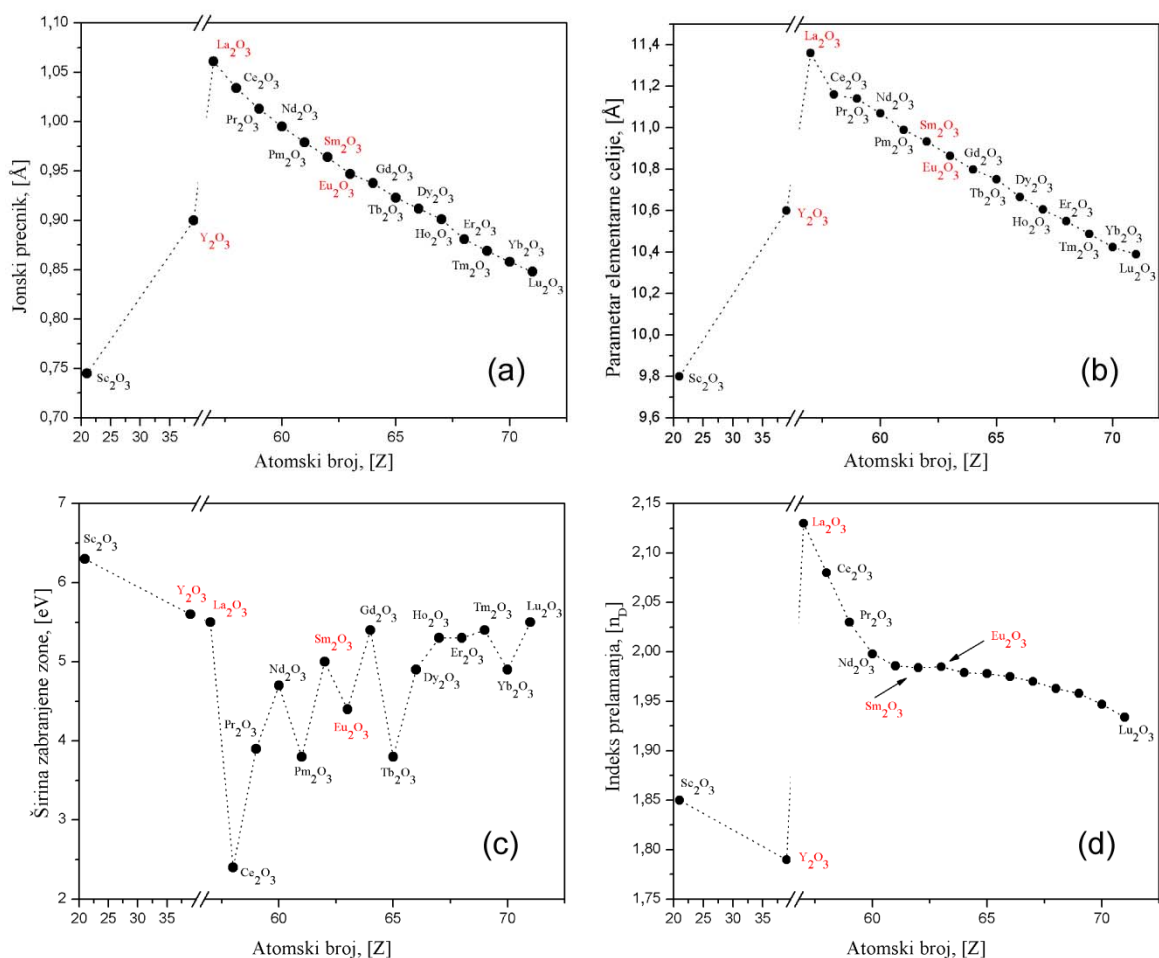
Dielektrična konstanta materijala je jedan od glavnih parametara njegove potencijalne primene u svim oblastima moderne elektronike. Njihove relativno visoke vrednosti (~14) [11] takođe ukazuju na izolatorske osobine ovih materijala, a vrednosti opadaju u seriji oksida sa porastom atomskog broja katjona i prikazane su u tablici 5.1. Međutim, novija istraživanja pokazuju da neki seskvioksidi retkih zemalja kao La_2O_3 i Ce_2O_3 imaju i veće vrednosti (~26-27) nego što su prethodno utvrđene [12, 13].

Indeks prelamanja sličan je u celom setu seskvioksida retkih zemalja s tim što se počevši od lantana smanjuje sa porastom atomskog broja. Poznato je da vreme života emisije kod nanofosfora značajno zavisi od indeksa prelamanja materijala od kojeg je nanočestica sačinjena kao i od medijuma (sredine) u kojem se ona nalazi (jednačina 4.1):

$$\tau_R \sim \frac{1}{f(ED)} \frac{\lambda_0^2}{\left[\frac{1}{3}(n^2 + 2)\right]^2 n}, \quad (4.1)$$

gde je $f(ED)$ oscilatorna snaga električno-dopolnog prelaza, λ_0 talasna dužina u vakuumu, a n indeks prelamanja. Promena indeksa prelamanja materijala može dovesti do promene vremena života emisije što može biti od izuzetnog značaja u primeni optički aktivnih

nanomaterijala, naročito u slučaju nanočestica ugrađenih u staklo ili polimerne matrice [14,15]. Vrednosti indeksa prelamanja serije seskvioksida retkih zemalja na talasnoj dužini od 589.3 nm dati su u Tabeli 4.1. i na Slici 4.1. a korišćeni oksidi u izradi ovog doktorata su prikazani crvenom bojom [16].



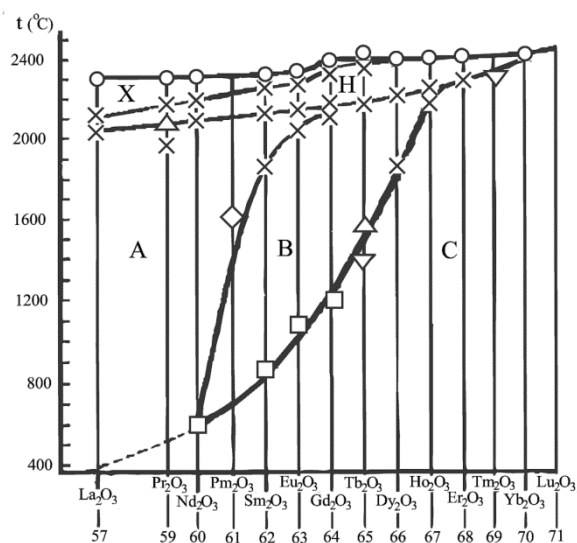
Slika 4.1. Vrednosti u biksbitnim oksidima retkih zemalja u zavisnosti od atomskog broja katjona: (a) jonskih prečnika katjona, (b) parametara kristalne rešetke u šestokoordinisanom okruženju C-tipa, (c) širine zabranjene zone i (d) indeksa prelamanja.

Tabela 4.1. Izabrana svojstva seskvioksida retkih zemalja

Jedinjenje	Atomski broj retke zemlje, Z	Jonski prečnik, $R_{(VI)}^{3+}$ [Å]	Temperatura topljenja [°C]	Širina zabranjene zone, E_g [eV]	Relativna dielektrična konstanta, ϵ_{teor}	Indeks prelamanja, n_D ($\lambda=589,3$ nm)
Sc ₂ O ₃	21	0,745	2458±20	6,3	~14	1,85
Y ₂ O ₃	39	0,9	2439±12	5,6	~15	1,79
La ₂ O ₃	57	1,061	2305±15	5,5	14,77	2,013
Ce ₂ O ₃	58	1,034	2230±50	2,4	14,6	2,08
Pr ₂ O ₃	59	1,013	2300±25	3,9	14,43	2,03
Nd ₂ O ₃	60	0,995	2320±20	4,7	14,27	1,998
Pm ₂ O ₃	61	0,979	2320±40	3,8	14,10	1,986
Sm ₂ O ₃	62	0,964	2335±15	5,0	13,93	1,984
Eu ₂ O ₃	63	0,947	2350±20	4,4	13,77	1,985
Gd ₂ O ₃	64	0,938	2420±20	5,4	13,6	1,979
Tb ₂ O ₃	65	0,923	2410±15	3,8	13,43	1,978
Dy ₂ O ₃	66	0,912	2408±15	4,9	13,27	1,975
Ho ₂ O ₃	67	0,901	2415±15	5,3	13,10	1,970
Er ₂ O ₃	68	0,881	2418±15	5,3	12,93	1,963
Tm ₂ O ₃	69	0,869	2425±20	5,4	12,77	1,958
Yb ₂ O ₃	70	0,858	2435±15	4,9	12,6	1,947
Lu ₂ O ₃	71	0,848	2490±15	5,5	12,43	1,934

4.2. Polimorfizam seskvioksida

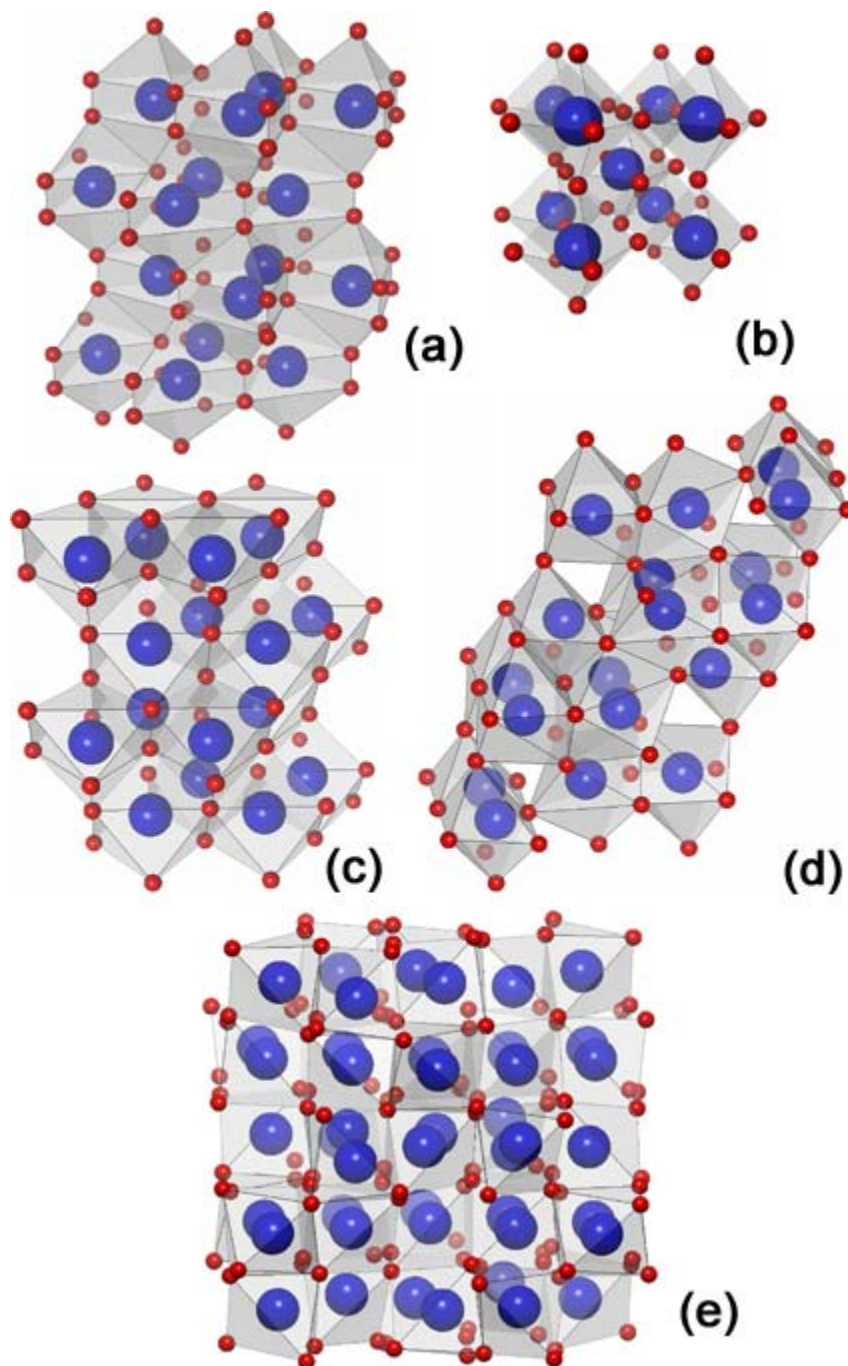
Seskvioksidi retkih zemalja, u zavisnosti od temperature, pritiska i jonskog radijusa, mogu imati više kristalnih struktura [17]. Ova pojava naziva se polimorfizam. Slika 4.2. pokazuje dijagram oblasti postojanja različitih strukturnih tipova u funkciji rednog broja katjona, odnosno njegovog jonskog radijusa, i temperature u seriji seskvioksida retkih zemalja. U skladu sa dijagramom, na temperaturama ispod 2000 °C mogu se naći tri različita tipa strukture: seskvioksidi heksagonalne strukture (A kristalni tip), monoklinične strukture (B kristalni tip) i kubične strukture (C kristalni tip), a na temperaturama iznad 2000°C formiraju se visokotemperaturska heksagonalna struktura (H kristalni tip) i visokotemperaturska kubična struktura (X kristalni tip) [18–20]. U kubičnoj strukturi C-tipa, koji zauzima najširu oblast, mogu da kristališu svi seskvioksidi retkih zemalja. Druga po veličine je oblast postojanja A-heksagonalnog strukturnog tipa, a između oblasti A- i C-faza nalazi se oblast monoklinične B-faze. Dok niskotemperaturske faze A, B i C postoje u širokim intervalima temperature, oblasti termičke stabilnosti visokotemperaturskih faza H i X su uske.



Slika 4.2. Fazni dijagram seskvioksida. A (heksagonalna), B (monoklinična) i C (kubična) predstavljaju niskotemperaturske, dok su H (heksagonalna) i X (kubična) visokotemperaturske faze.

Polimorfizmu seskvioksida retkih zemalja posvećen veliki broj radova, rezultati koji su dobijeni sadrže veliki broj oprečnih mišljenja u pogledu stabilnosti kristalnih faza, karaktera i temperature polimorfnih prelaza kao i temperatura topljenja pojedinačnih oksida [17, 22-24]. Najverovatniji razlog leži u tome što se seskvioksidi mogu sintetisati na mnogo različitih načina čime se dobijaju različite morfologije i veličine kristalita, pa se izvršena istraživanja različitih autora značajno razlikuju po predistoriji same sinteze materijala, a vrlo često i po vrsti i koncentraciji primesa.

Na slici 4.3 prikazan je izgled svih 5 struktura RE_2O_3 biksbita sa predstavljanim poliedrima u kojima se nalaze katjoni. Kod seskvioksida heksagonalne strukture (A-kristalni tip) u elementarnoj ćeliji se nalazi jedna jedinica formule u $P\bar{3}m1$ prostornoj grupi, gde je katjon sedmokoordinisan (četiri bliža i tri dalja jona kiseonika), lokalne simetrije C_{3v} . Kod seskvioksida monoklinske strukture (B-kristalni tip) u elementarnoj ćeliji se nalazi šest jedinica formule u $C2/m$ prostornoj grupi, sa tri katjonska položaja. U zavisnosti od dužine veza, postoje tri tipa sedmokoordinisanog poliedra (šest bližih jona kiseonika i jedan značajno udaljeniji). Kod seskvioksida kubične strukture (C-kristalni tip) u elementarnoj ćeliji se nalazi šesnaest jedinica formule u $Ia\bar{3}$ prostornoj grupi, sa dva katjonska položaja. Oba katjonska položaja su šestokoordinisana; jedno mesto je tri puta zastupljenije, lokalne simetrije C_2 , a drugo mesto je lokalne simetrije C_{3i} . Kod seskvioksida visokotemperaturnih formi, heksagonalna forma (H-kristalni tip) je veoma slična A tipu ali je prostorna grupa $P6_3/mmc$, dok je kubična forma (X-kristalni tip) slična C tipu ali je prostorna grupa $Im\bar{3}m$.



Slika 4.3. Poliedri koji predstavljaju strukture RE₂O₃ biksbita: (a) H tipa; (b) X tipa; (c) A tipa; (d) B tipa; (e) C tipa. Velike sfere predstavljaju lantanoid, a male sfere predstavljaju kiseonik.

U dvojnim sistemima RE_2O_3 - RE'_2O_3 , gde su RE i RE' različite retke zemlje, uočava se ili obrazovanje novih hemijskih jedinjenja ili obrazovanje čvrstih rastvora u zavisnosti od odnosa razmera katjona retkih zemalja [25,26]. Obrazovanje novog hemijskog jedinjenja $RERE'O_3$ primećeno je kod sistema oksida retkih zemalja koji se razlikuju po svojim jonskim radijusima za više od 0.22 Å pri ekvimolarnom odnosu komponenti [25]. Oksidi retkih zemalja sa bliskim katjonskim radijusima obrazuju među sobom čvrste rastvore. Uzajamna rastvorljivost seskvioksida retkih zemalja, stabilnost i oblast postojanja odgovarajućih čvrstih rastvora određena je nizom faktora, među kojima su najvažniji razlika jonskih radijusa jona retkih zemalja, podudarnost struktura sastavnih seskvioksida i način dobijanja čvrstih rastvora [25–28].

Između izostrukturnih oksida sa bliskim katjonskim radijusima obrazuje se neprekidan niz čvrstih rastvora istog strukturnog tipa kao i kod polaznih čistih seskvioksida, a u celom intervalu koncentracija ispunjeno je Vegardovo pravilo (linearna zavisnost parametra rešetke čvrstog rastvora i koncentracije sastavnih oksida – kompozicije). Ukoliko je razlika katjonskih radijusa odgovarajuća, mogu postojati regioni čvrstih rastvora u sva tri niskotemperaturna struktura tipa A, B i C [29].

Literatura:

1. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Springer Verlag, Berlin, 1994.
2. W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Fundamentals of Phosphors, CRC Press, New York, 2007.
3. W. M. Yen, M. J. Weber, Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties, CRC Press, New York, 2004.
4. G. Adachi, N. Imanaka, Z. C. Kang, Binary Rare Earth Oxides, Springer, Berlin, 2004.
5. R. D. Shannon, Acta Crystallographica A 32 (1976) 751–767.
6. I. Filipović, S. Lipanović, Opća i anorganska kemija, Školska knjiga, Zagreb, 1985.
7. J. P. Coutures, M. H. Rand, Pure and Applied Chemistry 61 (1989) 1461–1482.
8. J. Hlavac, Pure and Applied Chemistry 54 (1982) 681–688.
9. G. Adachi, N. Imanaka, Chemical Reviews 98 (1998) 1479–1514.
10. M. Fox, Optical Properties of Solids, Oxford University Press, New York, 2001.
11. D. Xue, K. Betzler, H. Hesse, Journal of Physics: Condensed Matter 12 (2000) 3113.
12. K. Kakushima, K. Tachi, M. Adachi, K. Okamoto, S. Sato, T. Kawanago, P. Ahmet, K. Tsutsui, N. Sugii, T. Hattori, H. Iwai, Proceedings of Solid State Device Research Conference, ESSDERC (2008) 126-129.
13. R. Barners, D. Starodub, T. Gustafsson, and E. Garfunkel, Journal of Applied Physics 100 (2006) 044103.
14. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, Physical Review B 60 (1999) R14012.
15. H. P. Christensen, D. R. Gabbe, H. P. Jenssen, Physical Review B 25 (1982) 1467–1473.
16. X. Zhao, X. Wang, H. Lin, Z. Wang, Physica B: Condensed Matter 392 (2007) 132–136.
17. M. Zinkevich, Progress in Materials Science 52 (2007) 597–647.
18. V. M. Goldschmidt, *Skr. Nor. Videnskaps-Akad. Oslo, Mat.-Naturv.*, Bd 1, No 4; Bd. 1, No 5; Bd. 1, No 7; 1-37 (1924-25).

19. W. H. Zachariassen, *International Journal of Research in Physical Chemistry* 23 (1926) 134–150.
20. L. Pauling, M. D. Shappell, *Zeitschrift fuer Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie* 75 (1930) 128–142.
21. M. Foex, J. P. Traverse, *Revue Internationale des Hautes Temperatures et des Refractaires* 3 (1966) 429–453.
22. В. Б. Глушкова, *Полиморфизм окислов редкоземельных элементов*, Наука, Ленинград, 1967.
23. G. Brauer, *Progress in the Science and Solid State Chemistry of the Rare Earth*, Pergamon Press Oxford, London, (1966).
24. O. A. Mordovin, N. I. Timofeeva, and L. N. Drozdova, *Neorganicheskie Materialy* 3 (1967) 187-189.
25. М. Друц, *Фазовие равновесия в системах окислов металлов подгруппы титана и скандија*, *Физико-химия твердого тела*, Химия, 1972.
26. J. Coutures, A. Rounaet, R. Verges, M. Foex, *Journal of Solid State Chemistry* 17 (1976) 171–182.
27. M. Mitrić, *Strukturni parametri i fizičke osobine prostih i mešovutih oksida retkih zemalja*, *Doktorska disertacija*, *Fizički fakultet*, Beograd, 1999.
28. Ž. Antić, *Sinteza i karakterizacija luminescentnih nanoprahova dopiranih europijumom*, *Doktorska disertacija*, *Tehnološko-metalurški fakultet*, Beograd, 2010.
29. D. J. M. Bevan, E. Summerville, *Mixed Rare Earth Oxides*, u: K. A. Gschneidner, J-C. Bünzli, V. Pecharsky (Ed.), *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth*, Oxford, North-Holland, 1979.

5. Sinteza nanokristalnih sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$

5.1. Nanomaterijali

Neizbežno je da se kod nanokristaliničnih materijala, usled smanjenja veličine čestice, značajno povećava odnos površine u odnosu na zapreminu materijala. To dovodi do promene u lokalnoj simetriji, jačini kristalnog polja i indeksa refrakcije u odnosu na kompaktni materijal (*engl.* bulk). U skladu sa teorijom kristalnog polja, energetski nivoi jona lantanoida u nanočesticama mogu da se menjaju usled uticaja elektrostatičkog polja okruženja i lokalne simetrije. Zbog toga se može ispoljiti nehomogeno širenje emisionih linija u odnosu na kompaktni materijal [1]. Takođe, usled promena u kristalnoj rešetki nanomaterijala, moguće su promene u izgledu emisionih spektara jona retkih zemalja, posebno kod Eu^{3+} jona gde je odnos narandžasto-crvene emisije pod velikim uticajem lokalne simetrije. Uticaj veličine čestice kubičnog biksbitnog oksida dopiranog europijumom ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) na izgled emisije je proučavan u značajnom broju radova [2–6]. Usled promene indeksa prelamanja (jednačina 4.1.), u pojedinim strukturama tankih filmova i ljuska/omotač (*engl.* core/shell) strukturama luminescentnih nanomaterijala dolazi do povećanja vremena života karakterističnih prelaza dopanta [7,8]. Jedna od važnih karakteristika je i da je kritična koncentracija gašenja (*engl.* quenching concentration) luminescentnih dopanata kod nanomaterijala retkih zemalja veća u poređenju sa kompaktnim materijalom, što omogućava veći procenat jona dopanta u materijalu. Međutim, povećanje površine smanjuje kvantnu efikasnost luminescencije tako što se remeti mehanizam transfera energije koji vodi do emisije svetlosti, a kvantna efikasnost se ne može povećati samo povećanjem koncentracije dopanta. Jedno od mogućih rešenja je modifikacija površine nanošenjem novog sloja praveći strukture jezgra/omotača (*engl.* core/shell). Uticaj veličine čestice na kvantnu efikasnost u nanočestičnom i kompaktnom biksbitnom oksidu dopiranog europijumom proučavalo je više grupa autora [9–14]. Dobijeni rezultati su prilično raznoliki zbog različitih metoda sinteze materijala, što dovodi do različitosti veličini čestica, strukturi, morfologiji i osobinama površine. Zbog

toga je važno da se pri ispitivanju fotoluminescentnih svojstava različitih materijala zna i istorija dobijanja materijala.

5.2. Sinteze nanomaterijala

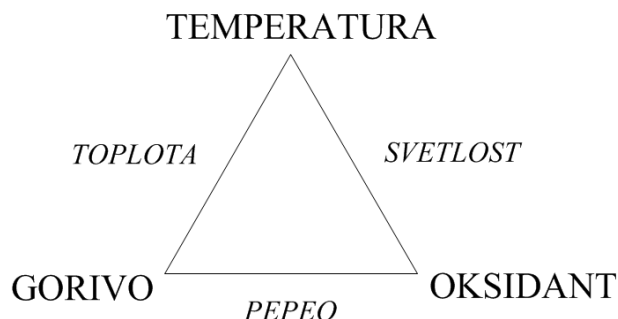
Sinteze materijala diktiranjem atomske strukture na nano nivou je predmet istraživanja koji od pre dve decenije predstavlja granu nauke o materijalima u najbržem porastu [15,16]. Dobijanje nanočestice definisanog, željenog oblika, veličine, kristaliničnosti i površinske funkcionalnosti je važno za proučavanje strukture i sastava materijala i sa fundamentalnog i sa praktičnog aspekta.

Postoje dva principa sinteze nanomaterijala: *sa vrha naniže* (engl. "top-bottom") i *sa dna naviše* (engl. "bottom-up"). Princip pristupa sa vrha naniže je da se nanočestice dobijaju procesima usitnjavanja kompaktnog materijala različitim fizičkim tehnikama kao što su mlevenje, litografija, laserska ablacija i sl., o čemu je u skorašnje vreme na osnovu velikog broja objavljenih radova izdato nekoliko knjiga [17–20]. Princip pristupa sa dna naviše je da se nanočestice izgrađuju polazeći od atoma (jona) gradeći željene strukture, i prvenstveno je povezan sa hemijskim metodama dobijanja nanomaterijala kao što su sol-gel sinteza, precipitacija, metoda mikroemulzije, hidrotermalna metoda, metoda sagorevanja i sl. O raznovrsnosti metoda i njihovoj velikoj primeni govori i veliki broj knjiga i preglednih radova na datu temu [21–29].

5.2.1. Metoda sagorevanja

Metoda sagorevanja jedna je od vodećih tehnika za sintezu i dobijanje savremenih keramičkih materijala, katalizatora, kompozita, legura i nanomaterijala. Usled njene jednostavnosti, brzine, ekonomičnosti i dobijanja proizvoda velike čistoće, veliki broj različitih materijala uključujući i fosfore mogu da se sintetišu ovom metodom [30].

Temperatura, gorivo i oksidant predstavljaju glavne komponente reakcije, dok su toplota, svetlost i pepeo rezultujući proizvodi. Proces sagorevanja shematski je prikazan na slici 5.1. Kombinacijom odgovarajuće količine goriva, oksidanta i početne temperature paljenja, metoda sagorevanja predstavlja brzu, egzotermnu i samoodrživu reakciju.



Slika 5.1. Shematski prikaz komponenata i proizvoda reakcije sagorevanja

U tabeli 5.1. je dat pregled najčešće korišćenih goriva u dobijanju nanomaterijala reakcijom sagorevanja, i njihove osnovne karakteristike. Oksidanti su supstance koje potpomažu gorenje, najčešće su to nitrati metala, amonijum nitrat ili amonijum perhlorat. Mešavina goriva i oksidanta može da se pali na dva načina:

a) Volframovom lampom, laserom i sl. gde se paljenje započinje na jednom kraju smeše, a reakcija se usled velike egzoternosti sama nastavlja paljenje u celoj zapremini uzorka, ili

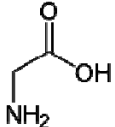
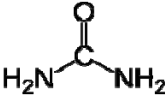
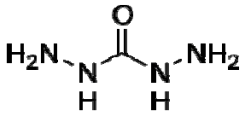
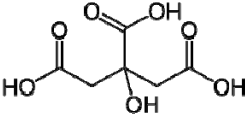
b) Zapreminskim sagorevanjem, u pećima, gde se ceo uzorak zagreva i paljenje se istovremeno odigrava u celoj zapremini smeše.

Da bi došlo do uspešnog sagorevanja potrebno je da se velika količina toplote oslobodi tokom formiranja proizvoda reakcije. Usled toga što se toplota hemijske reakcije sagorevanja oslobađa u svakoj tački unutar uzorka i što je zagrevanje intenzivno i brzo, dobijaju se jedinjenja uniformne mikroskopske strukture. Po završetku sagorevanja,

gasoviti proizvodi kao što su azot, azotovi oksidi i ugljenikovi oksidi (N_2 , N_xO_y i CO_x) odlaze, a zaostali pepeo može biti finalni proizvod ili među proizvod, kojem je dalje potreban dodatni odgovarajući temperaturski tretman za dobijanje željene kristaliničnosti materijala.

Od sredine '90-tih godina prošlog veka, od kada je značajnije započeta proizvodnja fosfora metodom sagorevanja na bazi oksidnih matrica [31–33], danas su prepoznatljive laboratorije i grupe autora u toj oblasti koje i dalje optimizuju reaktante i sintezu željenih fosfora. Tako su Yoshimura [34] i Yamamoto [35] osmislili metodu polimerno kompleksnog rastvora, kao varijantu metode sagorevanja, Pećini patenta [36] i upotreba polimera kao goriva u sintezi fosfora na bazi oksidne matrice.

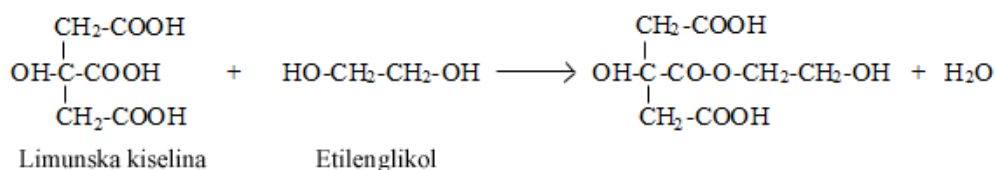
Tabela 5.1. Najčešće korišćena goriva u dobijanju nanomaterijala reakcijom sagorevanja

	Glicin	Urea	Karbohidrazid	Limunska kiselina
Hemijska struktura				
Mol. formula	$C_2H_5NO_2$	CH_4N_2O	CH_6N_4O	$C_6H_8O_7$
Mol. masa	75,1 g/mol	60,1 g/mol	90,1 g/mol	192,1 g/mol
T_{paljenja}	262°C	135°C	153°C	175°C

5.2.2. Metoda polimerno kompleksnog rastvora (PCS)

Pećini je 1967. godine patentirao metodu deponovanja dielektričnih filmova titanata i niobata olova i zemnoalkalnih metala [36]. Kasnije je metoda optimizovana za sintezu višekomponentnih oksidnih materijala, između kojih su i fosfori na bazi oksidnih matrica dopiranih retkim zemljama. Metoda se zasniva na mešanju pozitivnih metalnih jona u rastvoru, transformacije rastvora u polimerni gel (smolu) koji kasnijim uklanjanjem gela formira krajnji oksidni proizvod izuzetno homogenog sastava. Zbog formiranja intrmedijernog polimernog gela, ova metoda se vrlo često greškom svrstava u sol-gel metode.

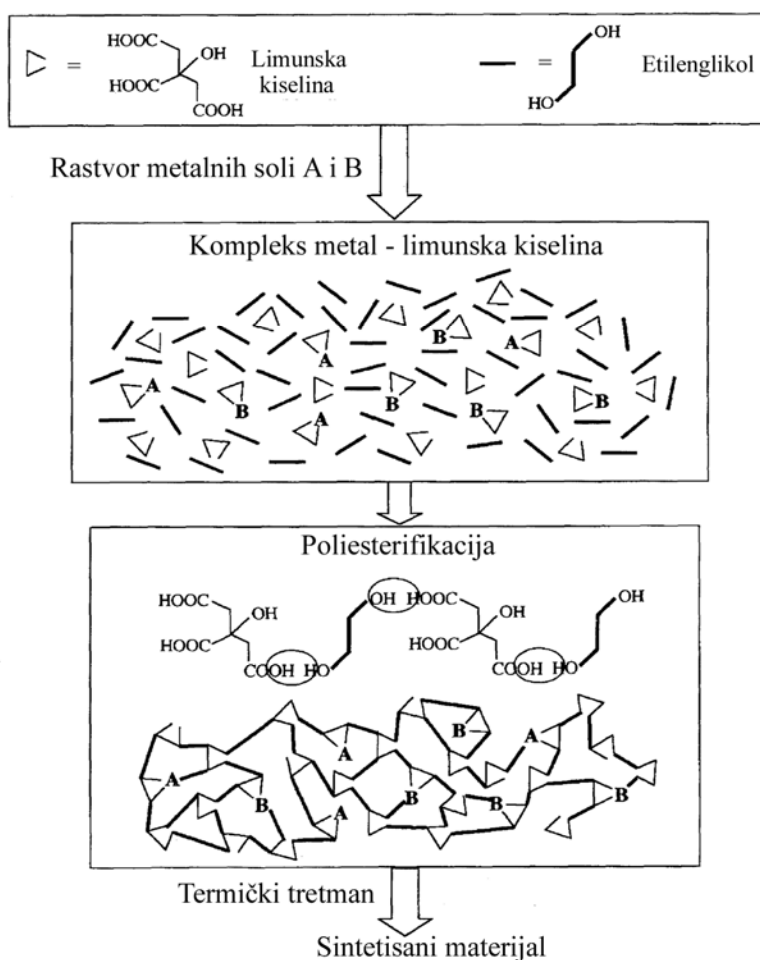
Metalni joni u rastvoru najčešće se dobijaju se iz vodorastvornih soli (npr. nitrata ili hlorida). U takve rastvore dodaju se hidrosikarboksilne kiseline (najčešće limunska kiselina, LK) i polihidroksilni alkoholi (najčešće etilenglikol, EG). Metalni joni u prisustvu hidrosikarboksilnih kiselina formiraju helatna jedinjenja metal- α -hidrosikarboksilne kiseline koji u prisustvu polihidroksilnih alkohola na blago povišenoj (80–100°C) temperaturi, uz odlazak vode iz sistema, reakcijom poliestifikacije formiraju poliestersku smolu. Na slici 5.2. prikazana je reakcija esterifikacije limunske kiseline u prisustvu etilenglikola.



Slika 5.2. Esterifikacija limunske kiseline u prisustvu etilenglikola

Dobijeni estarski proizvod i dalje sadrži dve hidroksilne i dve karboksilne grupe koje dalje mogu reagovati sa limunskom kiselinom i etilenglikolom formirajući mrežu većih molekula koji daljim odlaskom vode iz sistema formiraju poliestarsku smolu. Unutar poliesterske smole metalni joni su izuzetno homogeno distribuirani, što je od izuzetne važnosti za

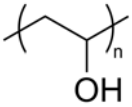
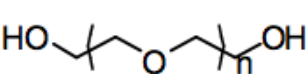
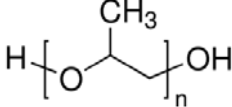
višekomponentne sisteme. Zagrevanje polimerne smole na temperaturama preko $300^\circ C$ dolazi do paljenja polimera, a dodatni, odgovarajući termički tretman vodi nastanku finih oksidnih prahova. Ovako dobijeni prahovi, zbog odlaska velike količine gasova iz sistema, imaju karakterističnu „sunderastu“ strukturu. Na slici 5.3. je shematski prikazan princip Pećini metode za dobijanje polimerne smole nasumično umreženih polimera sa homogeno raspoređenim katjonima.



Slika 5.3. Shematski prikaz Pećini metode

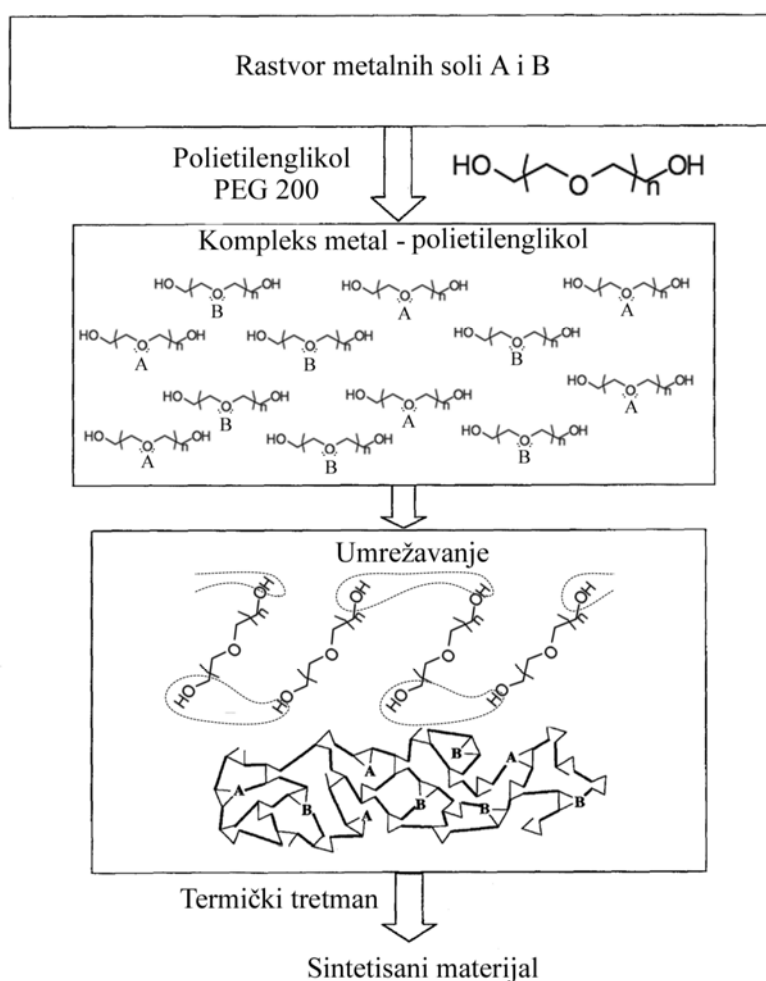
Metoda polimerno kompleksnog rastvora (PCS – *engl.* Polymer Complex Solution) je pojednostavljena metoda za dobijanje materijala sa homogenom raspodelom jona metala principijelno slična Pećinijevoj metodi [34]. Prvi korak ove tehnike je, kao i kod Pećini metodi, dobijanje vodenog prekursorskog rastvora metalnih soli. U dobijeni vodeni rastvor soli se dodaje vodorastvorni polimer. Pregled polimera koji se najčešće koriste u ovoj metodi i njihove osobine (hemijaska struktura, molekulska formula i masa, temperatura paljenja) prikazani su u tabeli 5.2. U pitanju su organski polimeri od kojih svaki u molekulu sadrži parcijalno negativno naelektrisan kiseonikov atom koji može da koordinira pozitivno naelektrisane metalne jone.

Tabela 5.2. Najčešće korišćeni polimeri u metodi polimerno kompleksnog rastvora.

	Polivinilalkohol PVA	Polietilenglikol PEG	Polipropilenglikol PPG
Hemijaska struktura			
Mol. formula	$(C_2H_4O)_n$	$C_{2n+2}H_{4n+6}O_{n+2}$	$(C_3H_6O)_nH_2O$
Mol. masa	42n g/mol	44n+62 g/mol	58n+18 g/mol
T_{paljenja}	79°C	171 - 287°C	199 - 257°C

Osnovna ideja metode polimerno kompleksnog rastvora je smanjenje pokretljivosti slobodnih metalnih jona u polimernom rastvoru povećanjem interakcije između katjona metala i polimera. Uklanjanjem viška vode polimerni lanci postaju sve bliži što povećava verovatnoću njihovog dodatnog međusobnog umrežavanja. Kada polimeri imaju sposobnost da formiraju komplekse sa metalima, metalni joni često postaju centri

umrežavanja. Nasumično umrežavanje polimernih lanaca zadržava molekule vode u rastućoj trodimenzionalnoj mreži prevodeći sistem u gel. Imobilizacija metalnih jona kroz tako dobijen, visoko-umreženi gel omogućava njihovu izuzetno homogenu distribuciju. Princip ove metode prikazan je na slici 5.4, gde je shematski prikazano kako dolazi do smanjenja pokretljivosti slobodnih metalnih jona u polimernom rastvoru povećanjem interakcije između katjona metala i polimera.



Slika 5.4. Shema metode polimerno kompleksnog rastvora

Prednosti PCS metode u odnosu na Pećinijevu su:

i) u sistem se unosi znatno manja količina organske supstance s obzirom da se umesto organskog rastvarača koristi voda i ne dodaje se limunska kiselina

ii) znatno jednostavnija metoda, isključene su vremenski duge faze kao što je poliestifikacija, a polimer koji se koristi za umrežavanje je ujedno i sredstvo za heliranje i gorivo.

Kao gorivo u eksperimentima izvedenim za potrebe ove doktorske disertacije korišćen je polietilenglikol (PEG). Pored ovog imena poznat je i kao polietilenoksid (PEO) ili polioksietilen (POE). Iako su ova tri imena hemijski sinonimi, u praksi se naziv polietilenglikol (PEG) odnosi na oligomere i polimere sa molekulskom masom srednjom po masenoj zastupljenosti manjoj od 20000, polietilenoksid (PEO) na polimere sa molekulskom masom srednjom po masenoj zastupljenosti većoj od 20000, dok ime polioksietilen (POE) podrazumeva polimere bilo koje molekulske mase. PEG se dobija polimerizacijom etilenglikola i komercijalno je dostupan u širokom opsegu molekulskih masa počevši od 200 g/mol do 10 000 000 g/mol. Molekulska masa je naješće broj koji stoji pored oznake PEG npr. PEG 200 označava polietilenglikol čija je molekulska masa srednja po masenoj zastupljenosti 200. PEG-ovi različitih molekulskih masa imaju, usled različite dužine lanaca, različite fizičke osobine (agregatno stanje, viskoznost...), dok su im hemijske osobine skoro identične. U izradi ove doktorske disertacije korišćen je PEG 200 (tečan). Osim što PEG služi kao organsko gorivo koje obezbeđuje temperaturu neophodnu za započinjanje reakcije, PEG koordinira slobodne metalne katjone u polimernom rastvoru omogućujući na taj način njihovu homogenu distribuciju kroz prekursorsku smolu. Parcijalno negativno naelektrisani kiseonikovi joni polimernog lanca koordiniraju se sa pozitivno naelektrisanim slobodnim metalnim katjonima polimernog rastvora. Ova osobina PEG-a poznata je kao PEGilacija (*engl.* PEGylation).



Slika 5.5. Reakcija sagorevanja u metodi polimerno kompleksnog rastvora

Na slici 5.5. prikazana je reakcija sagorevanja u metodi polimerno kompleksnog rastvora. Paljenjem prekursorske smole u peći uz dodatno žarenje na 800°C u trajanju od dva sata dobijaju se voluminozni nanokristalinični praškasti oksidi retkih zemalja dopirani aktivatorskim jonima homogeno raspoređenih u celoj zapremini uzorka. Tako dobijeni prahovi mogu da se tabletiraju bez aditiva za dalju manipulaciju i karakterizaciju, a takođe mogu biti prekursori u proizvodnji transparentnih, translucenčnih i keramika velikih gustina.

Literatura:

1. B. M. Tissue, *Chemistry of Materials* 10 (1998) 2837–2845.
2. S. Bar, G. Huber, J. Gonzalo, A. Perea, A. Climent, F. Paszti, *Materials Science and Engineering: B* 105 (2003) 30–33.
3. Z. M. Qi, C. S. Shi, W. W. Zhang, W. P. Zhang, T. D. Hu, *Applied Physics Letters* 81 (2002) 2857–2859.
4. W. W. Zhang, X. Mei, W. P. Zhang, Y. Min, Z. M. Qi, S. D. Xia, C. Garapon, *Chemical Physics Letters* 376 (2003) 318–323.
5. H. Z. Wang, M. Uehara, H. Nakamura, M. Miyazaki, H. Maeda, *Advanced Materials* 17 (2005) 2506–2509.
6. B. Mercier, C. Dujardin, G. Ledoux, C. Louis, O. Tillement, P. Perriat, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 650–653.

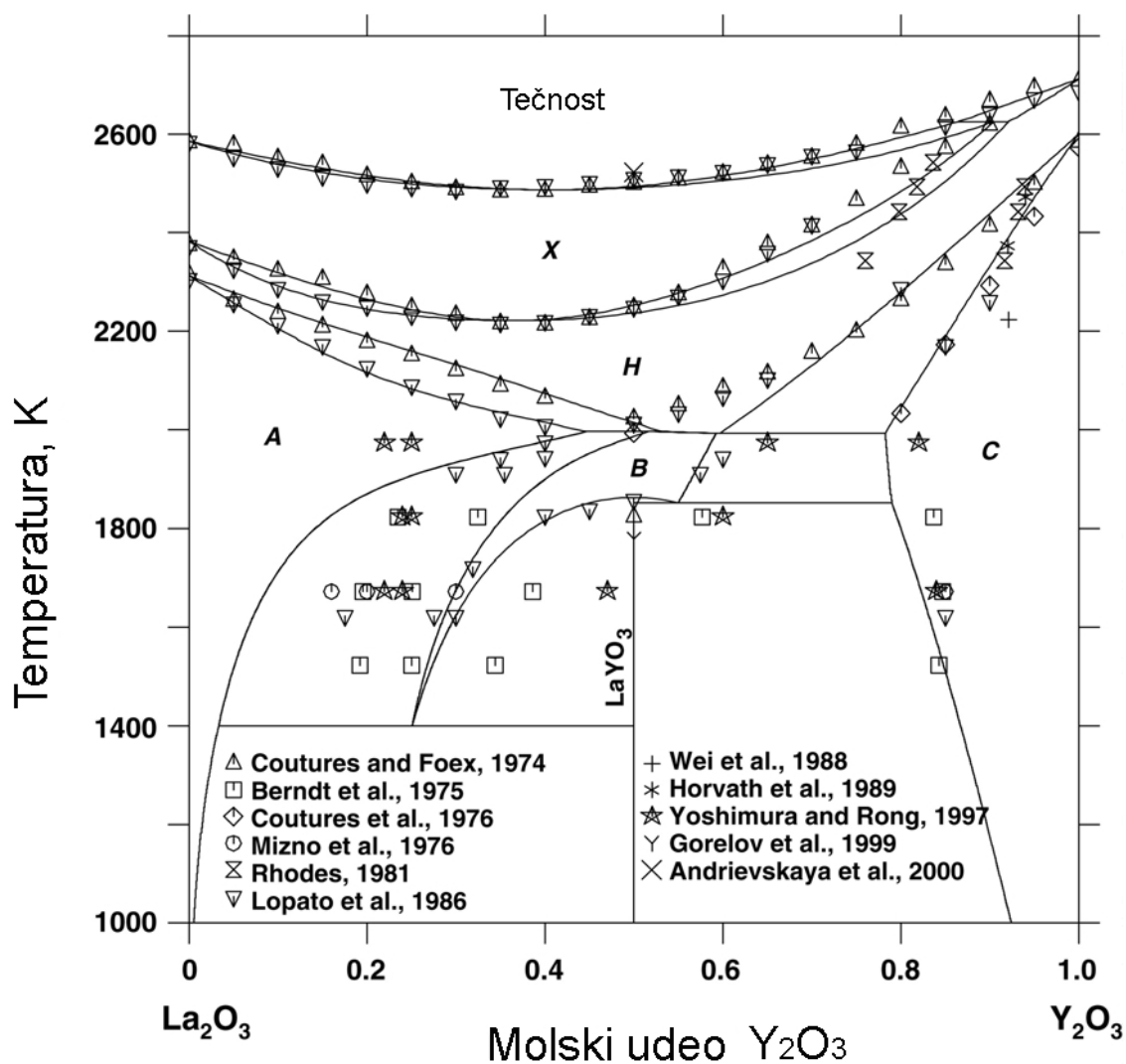
7. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, *Physical Review B* 60 (1999) R14012–R14015.
8. K. K. Pukhov, T. T. Basiev, Y. V. Orlovskii, *Letters to Journal of Experimental and Theoretical Physics* 88 (2008) 12–18.
9. R. Schmechel, M. Kennedy, H. Von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R. A. Fischer, X. M. Li, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, *Journal of Applied Physics* 89 (2001) 1679–1686.
10. J. Dhanaraj, R. Jagannathan, T. R. N. Kutty, C. H. Lu, *Journal of Physical Chemistry B* 105 (2001) 11098–11105.
11. G. Wakefield, E. Holland, P. J. Dobson, J. L. Hutchison, *Advanced Materials* 13 (2001) 1557–1560.
12. E. T. Goldburt, B. Kulkarni, R. N. Bhargava, J. Taylor, M. Libera, *Journal of Luminescence* 72–74, (1997) 190–192.
13. P. K. Sharma, M. H. Jilavi, R. Nass, H. Schmidt, *Journal of Luminescence* 82 (1999) 187–193.
14. A. Van Dijken, J. Makkinje, A. Meijerink, *Journal of Luminescence* 92 (2001) 323–328.
15. H. X. Mai, Y. W. Zhang, R. Si, Z. G. Yan, L. D. Sun, L. P. You, C. H. Yan, *Journal of the American Chemical Society* 128 (2006) 6426–6436.
16. X. Ye, J. E. Collins, Y. Kang, J. Chen, D. T. N. Chen, A. G. Yodh, C. B. Murray, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107 (2010) 22430–22435.
17. G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials, Synthesis, Properties, and Applications*, Imperial College Press, London, UK, 2004.
18. D. Roy, u: K. D. Sattler (Ed.), *Handbook of Nanophysics. Functional nanomaterials*, Taylor and Francis Group, Boca Raton, FL, 2011.
19. Z. Guo, L. Tan, *Fundamentals and Applications of Nanomaterials*, Artech House, 2009.
20. M. Sopicka-Lizer, *High-Energy Ball Milling: Mechanochemical Processing of Nanopowders*, Woodhead Publishing Ltd., Cambridge, UK, 2010.

21. T. K. Sau, A. L. Rogach, *Complex-Shaped Metal Nanoparticles: Bottom-Up Syntheses and Applications*, Wiley-VCH, Verlag, 2012.
22. C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *Nanomaterials Chemistry: Recent Developments and New Directions*, Wiley, 2007.
23. C. N. R. Rao, A. Müller, A. K. Cheetham, *The Chemistry of Nanomaterials*, Wiley-VCH, Verlag, 2004.
24. M. K. Wu, R. S. Windeler, C. K. Steiner, T. Bors, S. K. Friedlander, *Aerosol Science and Technology* 19 (1993) 527–548.
25. F. Meng, S. A. Morin, A. Forticaux, S. Jin, *Accounts of Chemical Research* 46 (2013), 1616–1626.
26. T. S. Wong, B. Brough, C. M. Ho, *Molecular & cellular biomechanics* 6 (2009) 1–55.
27. A. C. Marr, P. C. Marr, *Dalton Transactions* 40 (2011) 20–26.
28. T. Shimizu, *Macromolecular Rapid Communications* 23 (2002) 311–331.
29. J. K. Han, J. I. Choi, A. Piquette, M. Hannah, M. Anc, M. Galvez, J. B. Talbot, J. McKittrick, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 2, (2013): R3138–R3147.
30. W. M. Yen, M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*, CRC Press, 2004.
31. L. E. Shea, J. McKittrick, O. A. Lopez, E. Sluzky, *Journal of the American Ceramic Society* 79 (1996) 3257–3265.
32. S. Ekambaram, K. C. Patil, *Journal of Materials Chemistry* 5 (1995) 905–908.
33. E. Zych, P. J. Dereń, W. Strek, A. Meijerink, W. Mielcarek, K. Domagala, *Journal of Alloys and Compounds* 323–324 (2001) 8–12.
34. M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* 72 (1999) 1427–1443.
35. S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, *Journal of Alloys and Compounds*, 297 (2000) 81–86.
36. M. P. Pechini, U.S. Patent No. 3330697, Jul 1967.

6. Predmet i cilj rada

U $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ binarnom sistemu je potvrđeno postojanje pet različitih faza (A, B, C, H i X), kao što se može očekivati za seskviokside retkih zemalja (slika 5.2). Faze A, B i C postoje u opsegu nižih temperatura (otprilike ispod $2000\text{ }^\circ\text{C}$) kao čvrsti rastvori u oblastima sa različitim moljskim udelom svake od komponenata. Faza A potiče od A- La_2O_3 , C faza potiče od C- Y_2O_3 , dok se B faza javlja u srednjoj oblasti. Sa porastom temperature sve niskotemperaturske faze prelaze u visokotemperaturske H i X. Postojanje faza H i X nije moguće na sobnoj temperaturi, njihovo postojanje dokazano je visoko-temperaturskom difrakcijom X-zraka (XRD) [1,2]. Pored tih pet faza za $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sistem je pretpostavljeno postojanje i dva jedinjenja La_3YO_6 i LaYO_3 [3,4], ali je samo LaYO_3 faza do sada i potvrđena. U zavisnosti od načina dobijanja LaYO_3 , prijavljene su ortorombična [1,5,6] i monoklinična struktura [7].

Čen i saradnici su prikazali teorijski fazni dijagram za $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sistem [8] u koji su ucrtali dotadašnje eksperimentalno dobijene podatke [1,2,5,7,9-15], što je prikazano na slici 6.1.



Slika 6.1. Teorijski fazni dijagram za La_2O_3 - Y_2O_3 sistem sa ucrtanim eksperimentalnim podacima [8]

Iz prikazanog faznog dijagrama može se videti i teorijsko i eksperimentalno postojanje svih pet faza čvrstih rastvora u sistemu La_2O_3 - Y_2O_3 , u zavisnosti od molskog udela La_2O_3 i Y_2O_3 i temperature, kao i predvideni pervoksit LaYO_3 pri ekvimolarnom udelu oba oksida. Može se primetiti da eksperimentalnih podataka za sistem na temperaturama ispod 1500 K

nema. Po postojećem faznom dijagramu moglo bi se pretpostaviti da bi čvrsti rastvor $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ mogao imati C- fazu samo u slučaju veoma malog udela La_2O_3 u sistemu. Takođe bi se moglo pretpostaviti da će pri ekvimolarnom odnosu oba oksida u sistemu doći do formiranja novog pervoksitnog jedinjenja, ili do B, H ili X- faze čvrstog rastvora u određenom temperaturskom opsegu.

Tema ovog rada je sinteza i karakterizacija prahova na bazi sistema $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ dopiranog jonima europijuma i samarijuma. Predložena je i razvijena nova metoda sinteze za dati sistem, sagorevanje polimerno kompleksnog rastvora, sa ciljem dobijanja novih fosfora kubične strukture koji bi mogli biti prekursori za keramike velikih gustina. Polazeći od odgovarajućeg polimernog rastvora ova jednostavna i efikasna niskotemperaturska sinteza je izuzetno ekonomična, ne zahteva skupu i zahtevnu opremu, niti dugo i komplikovano procesiranje. Ova metoda omogućava dobijanje dobro definisanih, nanokristaliničnih prahova, što je potvrđeno strukturnim, morfološkim i spektroskopskim metodama karakterizacije. Metodom je dobijen i karakterisan kubični sistem čvrstog rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ sa molskim udelom La_2O_3 do 50%, što predstavlja novi, do sada ne objavljeni rezultat. Strukturna, morfološka i optička svojstva dobijenih materijala određivana su odgovarajućim metodama karakterizacije. Sa ciljem dobijanja novih fosfora, optička karakterizacija je od najvećeg značaja za tezu. Dopantni joni europijuma i samarijuma u potpuno novoj kubičnoj matrici YLaO_3 efikasno apsorbuju energiju iz UV/VIS oblasti sa intenzivnom emisijom svetlosti u crvenoj oblasti iznad 600 nm. Nanokristalinična kubična matrica predstavlja potencijalno efikasan prekursor za dobijanje transparentne keramike, što zajedno sa fotoluminescentnim osobinama daje mogućnost za nove fosfore.

Literatura:

1. L. M. Lopato, B. S. Nigmanov, A. V. Shevchenko, Z. A. Zaitseva, *Inorganic Materials* 22 (1986) 678–681.
2. J. Coutures, M. Foex, *Journal of Solid State Chemistry* 11 (1974) 294–300.

3. N. N. Padurow, C. Schusterius, *Ceramic Forum International* 32 (1955) 292–297.
4. J. Cassedanne, H. Forestier, *C. R. Hebd Seances Acad. Sci.* 253 (1961) 2953–2955.
5. J. Coutures, M. Foex, *Journal of Solid State Chemistry* 11 (1974) 294–300.
6. J. Coutures, A. Rouanet, R. Verges, M. Foex, *Journal of Solid State Chemistry* 17 (1976) 171–182.
7. V. P. Gorelov, Z. S. Martemyanova, V. B. Balakireva, *Inorganic Materials* 35 (1999) 153–157.
8. M. Chen, B. Hallstedt, L. J. Gauckler, *Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* 29 (2005) 103–113.
9. W. H. Rhodes, *Journal of the American Ceramic Society* 64 (1981) 13–19.
10. U. Berndt, D. Maier, C. Keller, *Journal of Solid State Chemistry* 13 (1975) 131–135.
11. M. Mizuno, A. Rouanet, T. Yamada, T. Noguchi, *Journal of the Ceramic Association, Japan* 84 (1976) 343–349.
12. G. C. Wei, T. Emma, W. H. Rhodes, S. Horvath, M. Harmer, *Journal of the American Ceramic Society* 71 (1988) 820–825.
13. S. F. Horvath, M. P. Harmer, D. B. Williams, M. R. Notis, *Journal of Materials Science* 24 (1989) 863–872.
14. M. Yoshimura, X.-z. Rong, *Journal of Materials Science Letters* 16 (1997) 1961–1963.
15. E. R. Andrievskaya, V. V. Kovylyayev, L. M. Lopato, A. V. Ragulya, A. V. Shevchenko, *Inorganic Materials* 36 (2000) 612–619.

7. Eksperimentalni deo

Najveći deo izrade ove teze odnosi se na sintezu novih fosfora i određivanje njihovih fotoluminescentnih svojstava, koja su urađena u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

7.1. Sinteza materijala PCS metodom

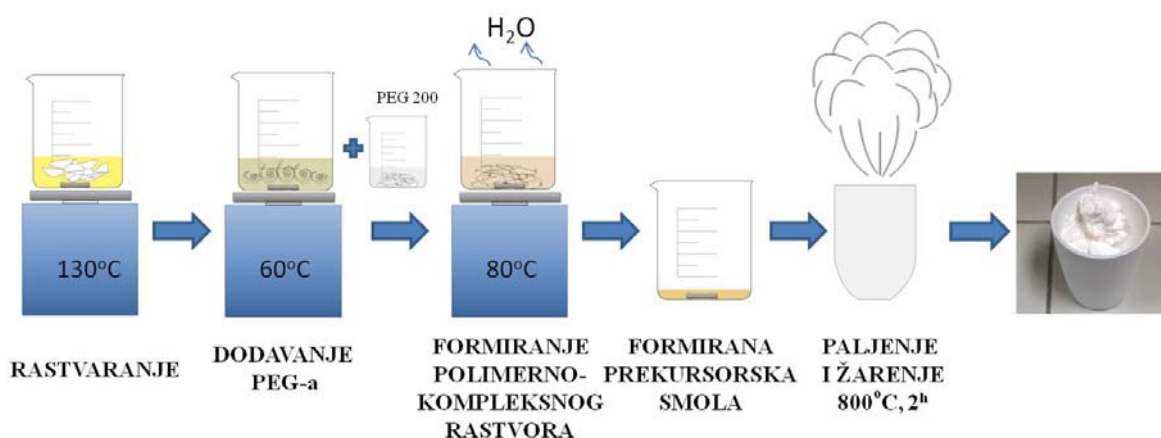
Metodom polimerno kompleksnog rastvora (PCS) napravljeni su sledeći uzorci:

- i. Itrijum(III)-oksid Y_2O_3 dopiran jonom europijuma Eu^{3+} ,
- ii. Lantan(III)-oksid La_2O_3 dopiran različitim koncentracijama jona europijuma Eu^{3+} (0,2–10 at%). Iz uzorka sa koncentracijom dopanta 5at% Eu^{3+} je dalje hidratacijom dobijen lantan-hidroksid $La(OH)_3$ dopiran jonima europijuma Eu^{3+} ,
- iii. Grupa uzoraka na bazi čvrstog rastvora $(Y_2O_3)_{1-x} - (La_2O_3)_x$, gde je menjan udeo La_2O_3 u opsegu $x = 0,1 - 0,5$ dopiran Eu^{3+} jonima,
- iv. Čvrst rastvor $Y_2O_3 - La_2O_3$ (1:1) dopiran 0,3 at% Sm^{3+} jona.

U sintezi materijala kao polazne supstance korišćene su hemikalije visoke čistoće. Oksidi retkih zemalja: itrijum oksid (Y_2O_3), lantan oksid (La_2O_3), europijum oksid (Eu_2O_3) i samarijum oksid (Sm_2O_3) čistoće $\geq 99,9\%$ su kupljeni od proizvođača Alfa Aesar. Polietilen glikol 200 (PEG 200) je takođe kupljen od proizvođača Alfa Aesar, a azotna kiselina od proizvođača Zorka Šabac i J.T. Baker.

Steheometrijski rastvori jona retkih zemalja dobijeni su rastvaranjem odgovarajuće količine polaznih oksida u toploj azotnoj kiselini uz mešanje i grejanje na magnetnoj mešalici. U tako dobijene rastvore dodavan je PEG 200, tečni oblik polietilen glikola srednje molarne mase 200 g/mol, gde je prosečna zastupljenost ponavljajuće jedinice $n = 4-5$, u količini 1:1 u odnosu na masu polaznih oksida. Interakcijom između katjona i slobodnih elektronskih parova na kiseoniku iz PEG-a, dobijen je polimerno-kompleksni rastvor. Daljim mešanjem smeše na $80^\circ C$ dolazi do isparavanja viška vode, dalje

polimerizacije rastvorenog kompleksa koji biva preveden u gust, viskozan metal-PEG kompleks. Od tako dobijenog viskozno-smolastog prekursora mali deo korišćen je za karakterizaciju snimanjem IC spektara, a ostatak je spaljen u porcelanskom tiglju na 800°C u toku par minuta u atmosferi vazduha, uz nastavak žarenja još 2h na istoj temperaturi u vazduhu. Prilikom paljenja prekursora u peći započinje egzotermno i nadalje samopropagirajuće sagorevanje pri čemu se gubi značajan deo mase usled sagorevanja organske komponente. Eksperimentalno optimizovana potrebna količina PEG-a, temperatura i dužina žarenja za dobijanje čvrstih rastvora oksida retkih zemalja u opisanoj sintezi, radi uklanjanja eventualno zaostalih nečistoća i dobijanja materijala željenog faznog sastava [1]. Shematski prikaz toka sinteze i izgled proizvoda sagorevanja i žarenja polimerno-kompleksnog rastvora prikazan je na slici 7.1. Korišćena je peć za žarenje (VIMS elektrik) maksimalne temperature 1200°C sa dimenzijama radnog prostora 15×15×15 cm. Usled veoma brzog i egzotermalnog sagorevanja u peći pri čemu se izdvaja velika količina gasova ugljenikovih i azotovih oksida usled sagorevanja ugljenika iz polimera i azota iz nitrata, dobija se porozan beli prah penaste strukture. Dobijeni beli prah se vrlo lako dodatno spraiši u ahatnom avanu i za dalju karakterizaciju se koristi kao prah ili kao tableta prečnika 13 mm dobijena komprimovanjem u hladnoj presi pod pritiskom od 5 tona.



Slika 7.1. Shematski prikaz sinteze polimerno-kompleksnog rastvora i izgled žarenog uzorka u tiglju

7.2. Metode karakterizacije

Za potrebe ove doktorske disertacije korišćene su sledeće metode karakterizacije: rendgenostrukturalna analiza – XRD, skanirajuća elektronska mikroskopija – SEM, transmisiona elektronska mikroskopija – TEM, infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR i fotoluminescentna spektroskopija – PL.

7.2.1. Rendgenostrukturalna analiza – XRD

Za potrebe ove teze XRD merenja izvršena su na sobnoj temperaturi na dva uređaja:

1. Philips PW 1050 difraktometar sa $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ (Ni filter) izvorom X-zraka. Merenja su rađena u opsegu 10° - 120° , sa korakom 0.02° i vremenom koraka 12 sekundi. Dobijeni eksperimentalni rezultati za uzorke $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ obrađeni su Rietveld-ovom punoprofilnom metodom [2] korišćenjem Kolarie (*engl.* Kolarie) programa [3].

2. Rigaku Smartlab difraktometar sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem sa antikatode, pri 30mA i 40kV. Merenja su rađena u opsegu 2θ od 10 - 120° , sa korakom snimanja od 0.02° i korakom snimanja od $0.7^\circ/\text{min}$ za uzorke $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3:3 \text{ at}\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$). Dobijeni eksperimentalni rezultati obrađeni su Rietveld-ovom punoprofilnom metodom u programu Topas Akademik [4].

7.2.2. Skanirajuća elektronska mikroskopija – SEM

Morfološka karakterizacija površine ispitivanih materijala rađena je skanirajućim elektronskim mikroskopom JEOL JSM-6610LV na sobnoj temperaturi pri radnom naponu od 20 kV. Pošto su uzorci izolatori, pre snimanja su napareni zlatom. Uređaj je dodatno opremljenim INCA EDX dodatkom za energetsko-disperzionu spektroskopiju X-zraka pomoću koje je određen sastav uzorka i njegova homogenost po površini.

7.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija – TEM

Morfologija uzoraka ispitivana je i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Uzorci su pripremljeni ultrazvučnim suspendovanjem analiziranog praha u etanolu. Par kapi dobijene suspenzije naneto je na bakarnu mrežicu prevučenu ugljenikom, a zatim osušeno na vazduhu.

Za TEM merenja uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ korišćen je elektronski mikroskop FEI Tecnai G2 30F koji radi na 300 kV, a koji je dodatno opremljen izvorom za skanirajuću transmisionu elektronsku mikroskopiju (Schottky field emission source). Za uzorak $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ korišćen je TEM mikroskop Philips/FEI CM300 koji radi na 300 kV. Mikrostruktura na lokalnom nivou analizirana je koristeći konvencionalni TEM, SAED elektronsku difrakciju odabrane površine i HRTEM visoke rezolucije. Pravljenje modela strukture i HRTEM simulacija urađena je korišćenjem JEMS program [5].

7.2.4. Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom – FTIR

Infracrveni spektri su snimani na Termo Nicolet 380 spektrofotometru sa ATR dodatkom, u spektralnoj oblasti $4000\text{--}400\text{ cm}^{-1}$ sa rezolucijom od 4 cm^{-1} i brzinom od 64 snimka u minuti.

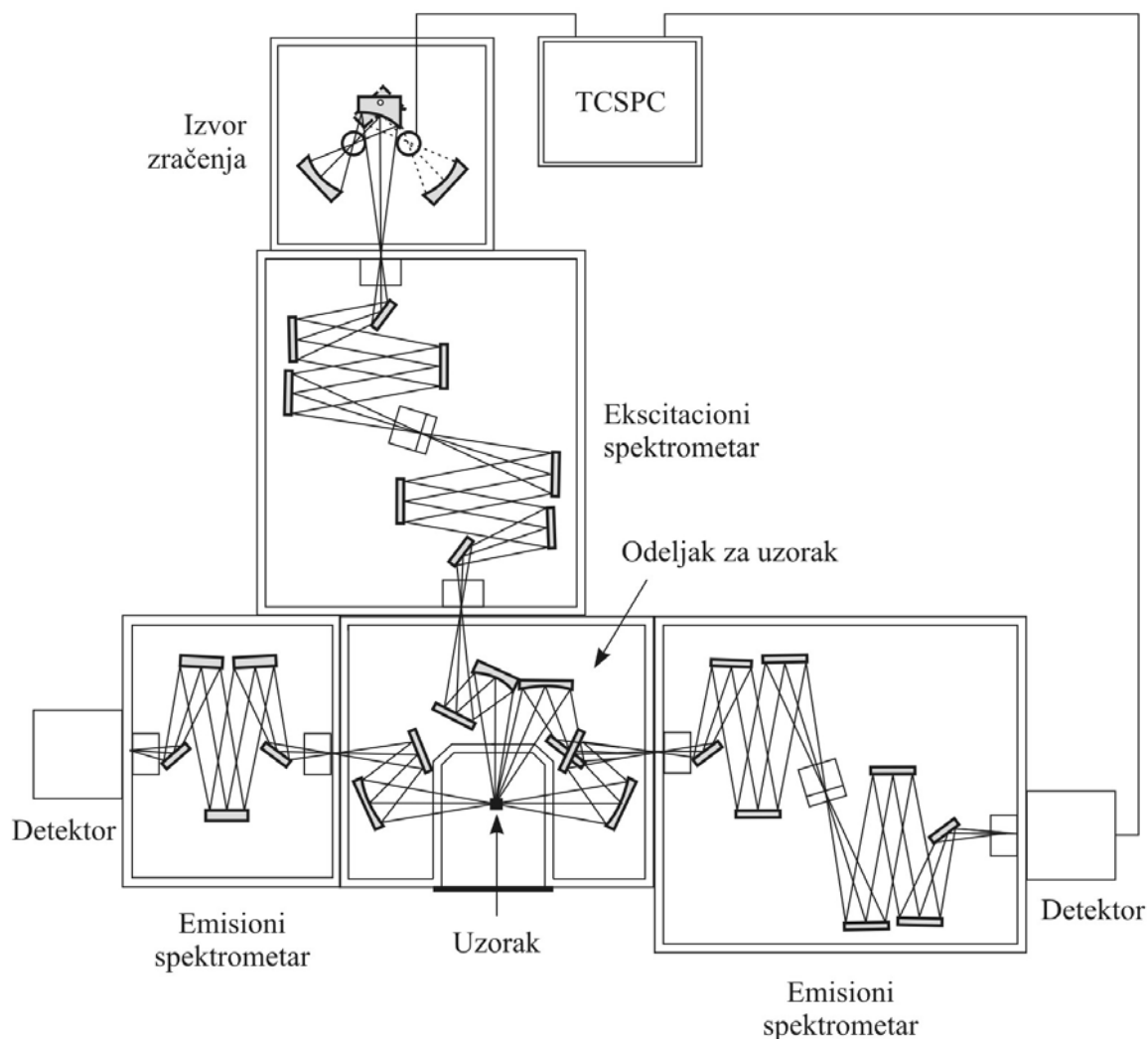
7.2.5. Fotoluminescentna spektroskopija – PL

Deo ekscitacionih i emisionih merenja i merenja života određenih elektronskih prelaza sintetisanih uzoraka izvršen je na spektrofluorimetaru Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon) čija je shema prikazana na slici 7.2. U sastav instrumenta koji je prikazan na slici 7.2. ulaze i jedan ekscitacioni i dva emisiona spektrometra. Kao izvor zračenja se koristi ksenonska lampa koja emituje zračenje u relativno širokom opsegu talasnih dužina (i do ultraljubičaste oblasti spektra). Uređaj Fluorolog-3 Model FL3-221 je opremljen sa dve ksenonske lampe – kontinualnom (Xe 450 W), koja se koristi kod snimanja luminescentnih spektara u statičkom režimu, i pulsnom (Xe-Hg), koja se koristi za

merjenja luminescentnih spektara, vremenski razloženih luminescentnih spektara i vremena života radijacionih prelaza. Zračenje iz izvora se usmerava sistemom sočiva na ekscitacioni filter, koji izdvaja zračenje veoma uskog opsega talasnih dužina za pobuđivanje uzorka. Iz izvora zračenje dospeva u ekscitacioni spektrometar koji ima dva monohromatora vezana u red u cilju dobijanja što kvalitetnijeg pobuđivačkog zračenja. Iz emisionog spektrometra zračenje se usmerava na ćeliju sa uzorkom. Uzorci su pripremljeni u obliku praha tabletiranog hladnim presovanjem bez dodataka (aditiva).

Jedan od dva emisiona spektrometra ima dvostruki monohromator koji služi za razdvajanje talasnih dužina iz ultraljubičaste i vidljive oblasti spektra (200–850 nm). Drugi emisioni spektrometar ima jedan monohromator, kako se signal ne bi suviše prigušivao, a služi za razdvajanje talasnih dužina iz infracrvene oblasti (800–1600 nm). Poslednje komponente spektrofluorimetra su detektori gde se koriste fotomultiplikatori tipa R928 i TBX, za UV i VIS oblast, dok je detektor za IC oblast poluprovodnički fotodetektor (InGaAs) ohlađen na temperaturu tečnog azota.

Pored navedenih komponenti koje omogućavaju merjenja emisionih i ekscitacionih spektara, spektrofluorimetarski sistem Fluorolog-3 Model FL3-221 sadrži i dodatak koji omogućava merenje vremena života emisije, upravljačka stanica (*engl.* Data Station) sa integrisanim TCSPC programom (*engl.* Time Corelated Single Photon Counting). Kod ove tehnike pobuđivačka svetlost je impulsna, idealno sa impulsima kraćim od vremena života luminescencije. Emisija uzorka dobija se iz serije ponovljenih impulsa merenjem broja fotona koji se detektuje u mernim kanalima koji predstavljaju vremena dolaska fotona na detektor. Fluorescencija dobijena serijom ekscitacionih impulsa formira krivu iz koje se računa vreme života merenog uzorka. Kompletna kriva se dobija istovremeno omogućavajući na taj način izuzetno brzo eksperimentalno merenje.



Slika 7.2. Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon)

Emisiona merenja na sniženoj temperaturi (10–300K) izvršena su na spektrofluorimetarskom sistemu FHR1000 (Horiba Jobin-Yvon) sa iCCD detektorom. Kao ekscitacioni izvor u ovom radu korišćen je OPO (Optički parametarski oscilator) laser EKPSLA model NT 342/3 koji ima mogućnost promene talasne dužine u opsegu od 220nm do 2300nm sa korakom od 0,1nm. Laser radi u impulsnom režimu kod koga je trajanje impulsa 5ns sa frekvencijom od 10 impulsa u sekundi i sa maksimalnom energijom na 430nm od 45mJ; u ekperimentima je korišćena energija lasera od 4 mJ. U delu za postavljanje uzorka, niska temperatura postignuta je pomoću kriostata (Advanced Research

System DE202-AE) koji radi sa zatvorenim sistemom napunjenim helijumom i omogućava postizanje minimalne temperature od 9K, a opremljen je kontrolerom temperature (Lakeshore model 331). Sistem sadrži i termoelktrično hlađeni fotomultiplikator (hlađenje sa Peltije-ovim elementom). Monohromator je jednostruki sa fokalnim rastojanjem od jednog metra, a za potrebe ove teze korišćena je difrakciona rešetka od 300 zarezova po milimetru.

Literatura:

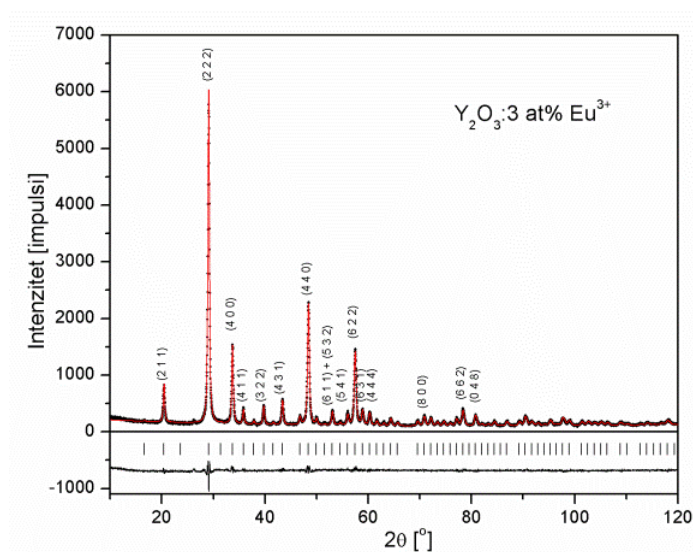
1. Ž. Antić, Sinteza i karakterizacija luminescentnih nanoprahova dopiranih europijumom, Doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 2010.
2. H. M. Rietveld, *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969) 65–71.
3. R. W. Cheary, A. Coelho, *Journal of Applied Crystallography* 25 (1992) 109–121.
4. A. A. Coelho, Topas – Academic 2012.
5. P. A. Stadelmann JEMS, Java Electron Microscopy Software. <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html> edn. EPFL, Lausanne (poslednji put pristupljeno u januaru 2012).

8. Rezultati i diskusija

U cilju preglednog i sistematskog proučavanja dopiranih čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ europijumom ili samarijumom, rezultati istraživanja će u ovom poglavlju biti prikazani iz nekoliko delova, u zavisnosti od rezultata koji će u njima biti predstavljeni. U prvom delu će biti izloženi rezultati ispitivanja itrijum(III)-oksida dopiranog europijumom ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) kao jedne od komponenti za sistema čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. U drugom delu će biti izloženi rezultati ispitivanja lantan(III)-oksida dopiranog europijumom ($\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$) kao druge komponente sistema, sa formiranjem lantan(III)-hidroksida dopiranog europijumom ($\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$). U trećem delu će biti izloženi rezultati ispitivanja čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ dopiranih europijumom pri različitim udelima La_2O_3 , ($\text{Y}_{1-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ($x = 0,1-0,5$). U četvrtom delu će biti izloženi rezultati istraživanja čvrstog rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$, sa udelom La_2O_3 50%, dopiranog jonima samarijuma ($\text{LaYO}_3:\text{Sm}^{3+}$).

8.1. Itrijum(III)-oksid dopiran jonima europijuma $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Uzorak itrijum(III)-oksida dopiranog jonima europijuma u odnosu 3% na ukupan broj atoma, $\text{Y}_2\text{O}_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$, napravljen je metodom polimerno-kompleksnog rastvora. Rezultati karakterizacije ovog uzorka objavljeni su u radu [1]. Na slici 8.1. prikazan je difraktogram za dati uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$. Maksimumi su indeksirani na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 (Y_2O_3). Na slici su prikazani eksperimentalno dobijeni (crna tačkasta linija) i teorijski (crvena ravna linija) difrakcioni podaci, kao i njihova razlika (crna ravna linija). Vertikalne linije označavaju položaje difrakcionih maksimuma iz kartice.



Slika 8.1. Rendgenostrukturni difraktogram za uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$.

XRD merenje je potvrdilo da uzorak kristališe u kubičnoj strukturi biksbitnog tipa, prostorne grupe $\text{Ia}\bar{3}$. Na osnovu dobijenih podataka urađeno je utačnjavanje strukture Ritveldovom (*engl.* Reitveld) punoprofilnom metodom. Ulazni parametri za datu strukturu uzeti su na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 (Y_2O_3). Dobijeni osnovni izračunati parametri prikazani su u tabeli 8.1.

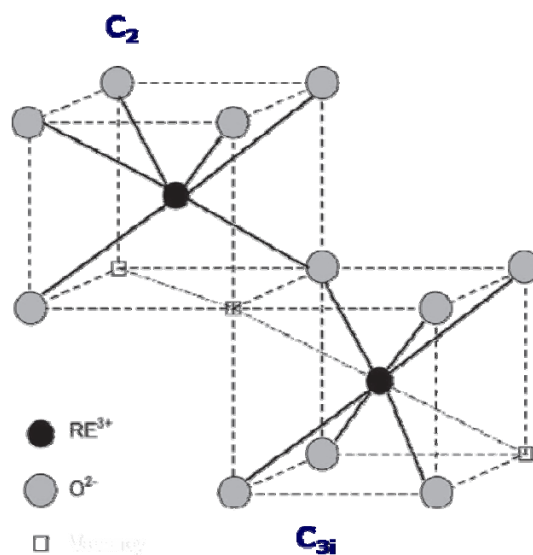
Dobijena veličina kristalita kao i parametar rešetke su u skladu sa očekivanim vrednostima samog materijala i metode sinteze [2]. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ pod zadatim eksperimentalnim uslovima kristališe u $\text{Ia}\bar{3}$ kubičnoj biksbitnoj strukturi sa 16 jedinica formule po elementarnoj ćeliji. Katjoni zauzimaju kristalografski položaj (8b)-(1/4,1/4,1/4) sa lokalnom simetrijom C_2 i kristalografski položaj (24d)-(x,0,1/4) sa lokalnom simetrijom C_{3i} (S_6). Anjon kiseonika se nalazi u opštem kristalografskom položaju (48e)-(x,y,z) sa lokalnom simetrijom C_1 . Vrednosti x za katjon i x,y,z za anjon u dobijenoj strukturi se izračunavaju Ritveldovom metodom i rezultati su prikazani u tabeli 8.1.

Tabela 8.1. Osnovni parametri dobijeni utajavanjem Ritveldovom metodom

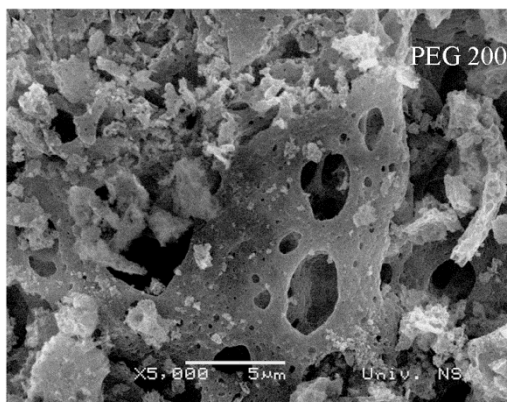
Veličina kristalita (nm)	34,1(1)
Parametar rešetke (Å)	10,6365(1)
Y³⁺	-0,0312(1)
x	
O²⁻	0,3921(7)
x	
y	
z	0,3811(7)
Mikronapon, $\Delta a/a$ (%)	0,15

Dobijena veličina kristalita kao i parametar rešetke su u skladu sa očekivanim vrednostima samog materijala i metode sinteze [2]. $Y_2O_3:Eu^{3+}$ pod zadatim eksperimentalnim uslovima kristališe u $Ia\bar{3}$ kubičnoj biksbitnoj strukturi sa 16 jedinica formule po elementarnoj ćeliji. Katjoni zauzimaju kristalografski položaj (8b)-(1/4,1/4,1/4) sa lokalnom simetrijom C_2 i kristalografski položaj (24d)-(x,0,1/4) sa lokalnom simetrijom C_{3i} (S_6). Anjon kiseonika se nalazi u opštem kristalografskom položaju (48e)-(x,y,z) sa lokalnom simetrijom C_1 . Vrednosti x za katjon i x,y,z za anjon u dobijenoj strukturi se izračunavaju Ritveldovom metodom i rezultati su prikazani u tabeli 8.1.

Katjoni u kristalografskom položaju (8b) obrazuju kvazi-kubičnu podrešetku gde se katjoni nalaze u centru simetrije oktaedra sa šest kiseonikovih jona na jednakim odstojanjima od njega. Katjoni u kristalografskom položaju (24d) obrazuju tri deformisane kubične podstrukture. Oni su takođe okruženi sa šest kiseonikovih jona, ali u ovom slučaju rastojanja Y-O nisu jednaka. Koordinacioni poliedar oko katjona u kristalografskom položaju (8b) može biti slikovito predstavljen kao kocka sa dva temena sa šupljinama na velikoj dijagonali, a za položaj (24d) kao kocka bez dva temena sa šupljinama na dijagonali jedne strane, kao što je prikazano na slici 8.2.



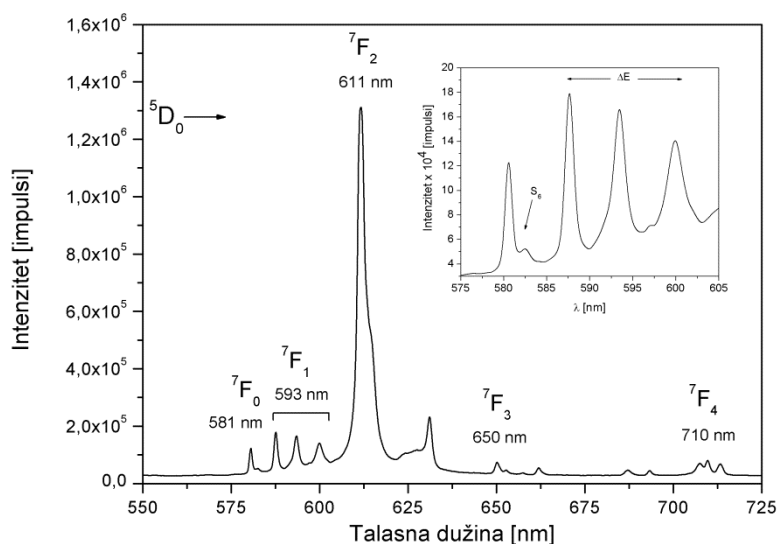
Slika 8.2. Shematski prikaz koordinacionih poliedara katjona u strukturi C-tipa seskvioksida retkih zemalja. Crni krug predstavlja katjon, sivi krug predstavlja anjon dok beli kvadrat predstavlja šupljinu



Slika 8.3. SEM slika uzorka $Y_2O_3:3 \text{ at\% } Eu^{3+}$ dobijenog PCS metodom uz korišćenje PEG 200 kao polimera u sintezi

Reprezentativni rezultat morfologije dobijenog nanokristaliničnog praha je prikazan na slici 8.3. Na mikroskopskom nivou se vidi da je dobijeni materijal rastresit i makro- i mikro-porozan što je karakterističan izgled morfologije prahova dobijenih sagorevanjem. Ovakva morfologija se javlja usled brzog i egzotermnog sagorevanja prekursorskog polimernog kompleksa pri čemu dolazi do naglog odlaska organske komponente i nitrata u obliku velike količine smeše gasova. Posledica upotrebe različitih polimera u procesu sinteze nije bio deo ove teze, ali je rezultat tog istraživanja, koji se ogleda u većoj gustini dobijenih prahova sa upotrebom PEG-a dužeg lanca, objavljen u radu [2].

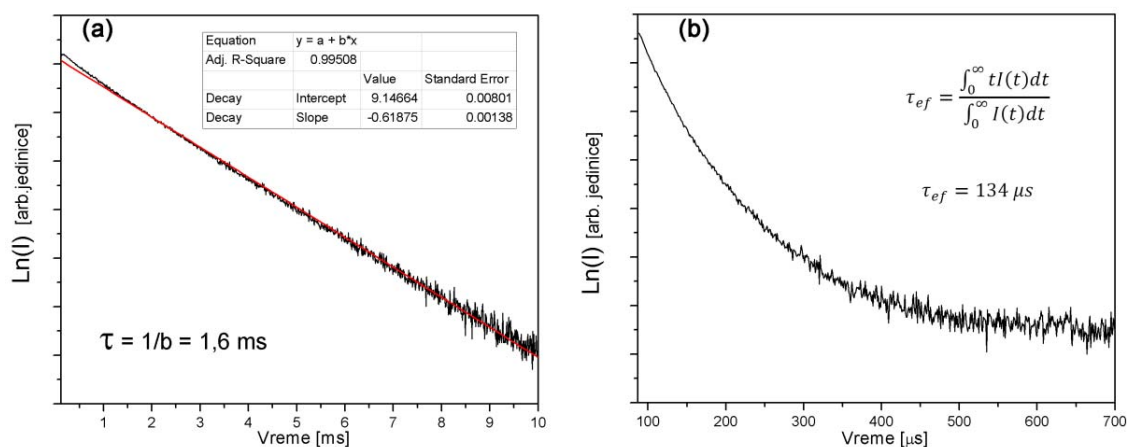
Fotoluminescentni emisioni spektar dobijenog uzorka prikazan je na slici 8.4. Jasno se uočava pet (od teorijskih sedam) karakterističnih linija na talasnim dužinama oko 581, 593, 611, 650 i 710 nm. Ove linije potiču od spin-zabranjenih $f-f$ prelaza jona Eu^{3+} , iz C_2 kristalografskog mesta, $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3 \text{ i } 4$). Prelazi sa 5D_0 nivoa na 7F_5 i 7F_6 nivoe mogu se javiti na višim talasnim dužinama. Ti prelazi su veoma slabog intenziteta, a pod zadatim eksperimentalnim uslovima nisu vidljivi. Tri puta više naseljeno C_2 kristalografsko mesto (24d), za razliku od C_{3i} mesta (8e), nema centar inverzione simetrije. Simetrija okruženja značajno utiče na emisione osobine europijumovog jona. Od očekivanog emisionog spektra za jon europijuma iz dva različita mesta, gotovo svi uočeni prelazi potiču od Eu^{3+} jona iz C_2 mesta.



Slika 8.4. Fotoluminescentni emisijski spektar uzorka $\text{Y}_2\text{O}_3:3 \text{ at}\% \text{Eu}^{3+}$ ($\lambda_{\text{eks}} = 466 \text{ nm}$) u oblasti 550–725 nm, sa uvećanim delom od 575 – 605 nm

Na slici 8.4. prikazan je i uvećan deo emisijskog spektra za opseg talasnih dužina 575–605 nm. Pored jasno vidljivih linija koje odgovaraju ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ i ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ prelazima europijumovog jona smeštenog u C_2 kristalografskom mestu, može se uočiti linija slabog intenziteta smeštena oko 582 nm koja potiče od ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ prelaza jona europijuma iz C_{3i} mesta. Kod prisustva mesta sa centrom simetrije, kao što je u ovom slučaju to mesto C_{3i} , električno-dipolni optički prelazi između nivoa sa $4f^n$ konfiguracijom su strogo zabranjeni na osnovu selekcionog pravila parnosti i mogu se javiti samo usled slabog vibracionog kuplovanja. Relativno slabi magnetno-dipolni prelazi su mogući, ali ih selekciona pravila ograničavaju na osnovu $\Delta J = 0, \pm 1$ pravila ($J = 0$ na $J = 0$ je zabranjen) na samo jednu liniju (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$). Dopantni jon europijuma, koji se izomorfno izmenjuje sa jonom itrijuma u matrici, prvenstveno naseljava položaj manje simetrije, što je u proučavanoj strukturi mesto C_2 , pri čemu je to mesto i tri puta više zastupljeno u strukturi, što dovodi do toga da izgled emisijskog spektra jona europijuma u kubičnoj biksbitnoj matrici itrijum oksida dominantno dolazi od lokalne C_2 simetrije.

Na slici 8.5. prikazane su krive zavisnosti intenziteta emisije od vremena nakon pobuđivanja sa $\lambda_{\text{eks}} = 466 \text{ nm}$ za: ${}^5\text{D}_0$ nivo na talasnoj dužini $\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$ (a) i za ${}^5\text{D}_1$ nivo na talasnoj dužini $\lambda_{\text{em}} = 533 \text{ nm}$ (b).



Slika 8.5. Krive zavisnosti intenziteta emisije uzorka $\text{Y}_2\text{O}_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$ od vremena nakon pobuđivanja sa $\lambda_{\text{eks}} = 466 \text{ nm}$: (a) ${}^5\text{D}_0$ nivoa ($\lambda_{\text{em}} = 611 \text{ nm}$); (b) ${}^5\text{D}_1$ nivoa ($\lambda_{\text{em}} = 533 \text{ nm}$)

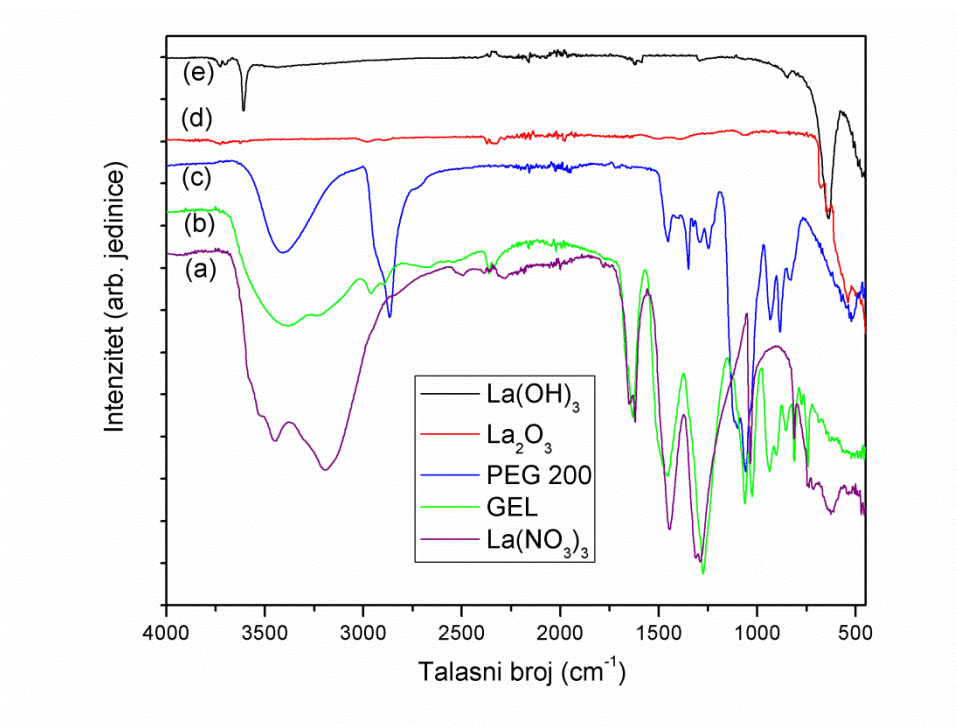
Kao što se može videti sa slike 8.5.(a), eksperimentalna kriva intenziteta emisije sa ${}^5\text{D}_0$ nivoa se može fitovati (*engl.* to fit – interpolirati) na linearnu pravu. Dobijeni rezultat (koji se standardno dobija u programu Origin) je prikazan kao ubačeni deo na slici, što u daljem izlaganju neće ponovo biti prikazivano. Izračunata recipročna vrednost nagiba krive je vrednost vremena života jednostepenog deekscitovanja sa ${}^5\text{D}_0$ nivoa. Dobijena vrednost vremena života od 1,6 ms, za ${}^5\text{D}_0$ nivo jona europijuma u datoj matrici, je nešto veća nego kod odgovarajućih kompaktnih materijala gde su dobijane vrednosti oko 1 ms [3,4]. Povećanje vrednosti vremena života ${}^5\text{D}_0$ nivoa kod nanokristaliničnih prahova je posledica manjih dimenzija sastavnih čestica, usled čega dolazi do promene u indeksu refrakcije materijala. Takođe, prisustvo jona u C_{3i} položaju utiče na duže vreme života emisije sa ${}^5\text{D}_0$ nivoa [5]. Na slici 8.5. (b) se vidi da je deekscitacija sa ${}^5\text{D}_1$ nivoa znatno složeniji, višestepeni deekscitacioni proces. Zbog toga se vreme života ${}^5\text{D}_1$ nivoa izračunava kao

efektivno vreme života, τ_{ef} na osnovu jednačine (2.13). Dobijena prilično visoka vrednost za 5D_1 nivo od oko 130 μs ukazuju na to da je distribucija jona Eu^{3+} kroz matricu izuzetno homogena jer je verovatnoća neradijacionih (kros-relaksacionih) procesa obrnuto srazmerna vremenu života emisije 5D_1 nivoa.

8.2. Lantan(III)-oksid i lantan(III)-hidroksid dopiran jonima europijuma

Uzoraci lantan(III)-oksida dopirani jonima europijuma $La_2O_3: x \text{ at\% } Eu^{3+}$ ($x = 0,2; 0,5; 1; 3; 5; 7; 10$) napravljeni su metodom polimerno-kompleksnog rastvora. Sveže odžarene odmerene odgovarajuće mase početnih oksida, koje su varirale u uzorcima sa različitim sadržajem dopanta, rastvorene su u vrućoj azotnoj kiselini. Nakon dodatka PEG-a dobijeni polimerno-kompleksni rastvori su otparavanjem viška vode prevedeni u prekursorsku smolu (gel) koja je zatim spaljena i dalje dodatno žarena u vazduhu na 800 °C dva sata. Tako dobijeni praškasti uzorci su odmah dalje karakterisani, znajući da se lantan hidroksid formira hidratacijom oksida u prisustvu vode iz vazduha u roku od 48h [6,7]. Usled tako brze hidratacije, može doći do grešaka i zabluda o optičkim svojstvima dopiranih lantan-oksidnih materijala. Zbog toga je pored karakterizacije $La_2O_3:Eu^{3+}$ urađena i uporedna detaljna karakterizacija lantan hidroksida dopiranog jonom europijuma $La(OH)_3:Eu^{3+}$, koji je dobijen stajanjem uzorka oksida 48 sati u vlažnoj atmosferi.

Karakterizacija svih faza sinteze praćena je infracrvenom spektroskopijom sa Furiejovom transformacijom (FTIR). Na slici 8.6 prikazani su FTIR spektri reprezentativnih uzoraka. Asimilacija traka izvršena je prema [8].

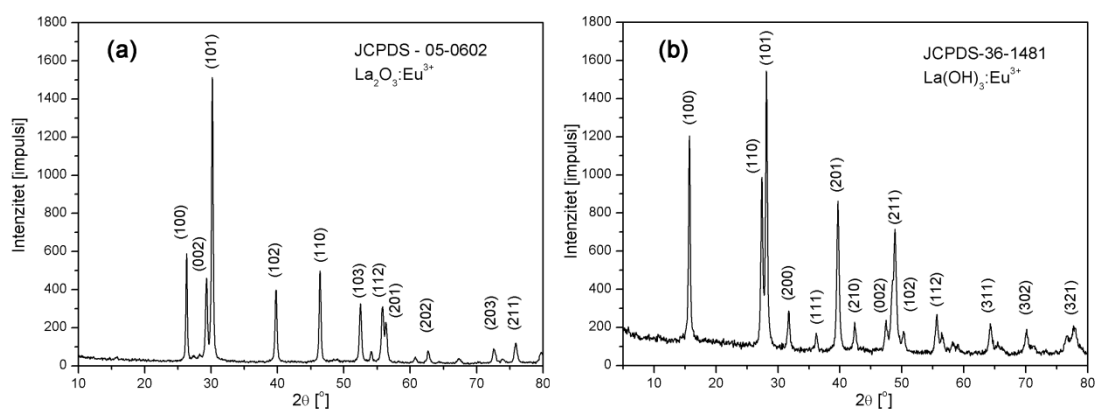


Slika 8.6. FTIR spektri uzoraka: (a) $\text{La}(\text{NO}_3)_3$, (b) prekursorski gel, (c) PEG 200, (d) La_2O_3 , (e) $\text{La}(\text{OH})_3$

Sinteza započinje rastvaranjem La_2O_3 (i Eu_2O_3 u odgovarajućoj koncentraciji) u azotnoj kiselini. Ljubičasta linija predstavlja spektar dobijenog vodenog rastvora $\text{La}(\text{NO}_3)_3$. Pored karakterističnih O–H istežućih vibracija u oblasti $3600\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$, spektar se odlikuje karakterističnim intenzivnim vibracijama: tri intenzivna široka maksimuma u oblasti $1650\text{--}1250\text{ cm}^{-1}$ koji potiču od O–N=O istežućih i simetričnih i asimetričnih vibracija, i trakom na $\sim 600\text{ cm}^{-1}$ koja potiče od O–N=O deformacionih vibracija. Plava linija predstavlja spektar PEG-a 200 koji se odlikuje sledećim karakteristikama: široka intenzivna traka sa maksimumom oko 3350 cm^{-1} potiče od O–H istežućih vibracija unutar polimera, intenzivna široka traka u opsegu $3000\text{--}2750\text{ cm}^{-1}$ potiče od C–H alifatičnih istežućih vibracija, a maksimumi na oko 1460 i 1350 cm^{-1} od C–H savijajućih vibracija iz PEG-a koji se kombinuju sa O–C–H i C–O–H vibracijama oko $1440\text{--}1340\text{ cm}^{-1}$. Takođe, vibracije oko $1220\text{--}1000\text{ cm}^{-1}$ potiču od C–H i O–H deformacija, a najintenzivnija traka na

1064 cm^{-1} potiče od tipičnog etarskog C–O–C asimetričnog istežanja i nalazi se u oblasti ispod 1150 cm^{-1} koji je generalno tipičan za C–O, C–C i C–H vibracije u organskim molekulima. Između žute i plave linije se nalazi zelena linija prekursorskog gela nastalog kondenzacijom prekursora $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ i PEG-a, tako da sadrži karakteristike spektara polaznih komponenata. FTIR spektar reprezentativnog uzorka krajnjeg proizvoda PCS metode sinteze, La_2O_3 , predstavljen je crvenom linijom, a iz njega nastali $\text{La}(\text{OH})_3$ crnom linijom. Za oba uzorka se vidi da u spektrima nema linija koje potiču od nitrata i organske komponente sugerišući uspešno sagorevanje prekursorskog gela. Istežuće vibracije La–O se javljaju ispod 600 cm^{-1} , što je tipično za sve okside retkih zemalja. IC spektar $\text{La}(\text{OH})_3$ (crna linija) se jasno razlikuje od svog prekursora oksida prisustvom uske O–H istežuće vibracije 3610 cm^{-1} iz hidroksilne grupe, i 638 cm^{-1} linije koja potiče od istežanja La–OH veze, sugerišući kompletan prelaz oksida u hidroksid usled hidroksilacije vodom iz vazduha.

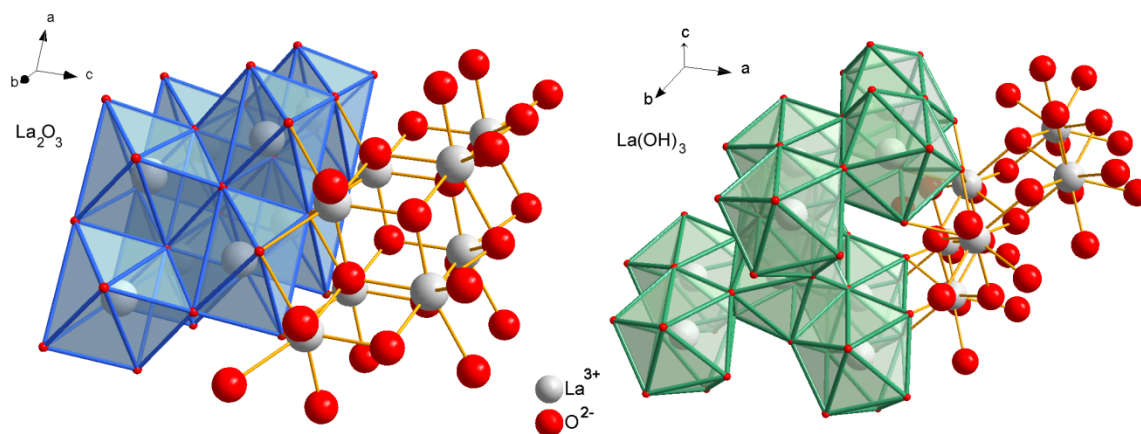
Uzorci su u obliku praha karakterisani rendgenostrukturnom analizom u opsegu od 10° do 80° korakom 0,05° sa zadržavanjem 3 sekunde. Na slici 8.7. prikazani su difraktogrami za uzorak $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$. Maksimumi su indeksirani na osnovu JCPDS kartica broj 05-0602 (La_2O_3) i 36-1481 ($\text{La}(\text{OH})_3$). Rezultati karakterizacije objavljeni su u radu [6].



Slika 8.7. Rendgenostrukturni difraktogrami za uzorak: (a) $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$, (b) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$

Na oba difraktograma se ne uočava ni jedna druga faza niti nečistoća. Zbog manje vrednosti jonskog radijusa jona Eu^{3+} u odnosu na matrične katjone uočeno je očekivano malo pomeranje difrakcionih maksimuma ka višim vrednostima u odnosu na položaje maksimuma iz kartica, što ukazuje da se jon europijuma uspešno dopirao (inkorporirao) u maticu. Difrakogrami jasno pokazuju da, stajanjem u vlažnoj atmosferi u toku 48 sati, prah La_2O_3 u potpunosti prelazi u $\text{La}(\text{OH})_3$.

La_2O_3 kristališe u heksagonalnoj strukturi prostorne grupe $P\bar{3}m1$ (Br. 164) dok $\text{La}(\text{OH})_3$ kristališe u heksagonalnoj strukturi prostorne grupe $P63/m$ (Br. 176), čije su izgledi kristalne strukture u prostoru prikazani na slici 8.8.



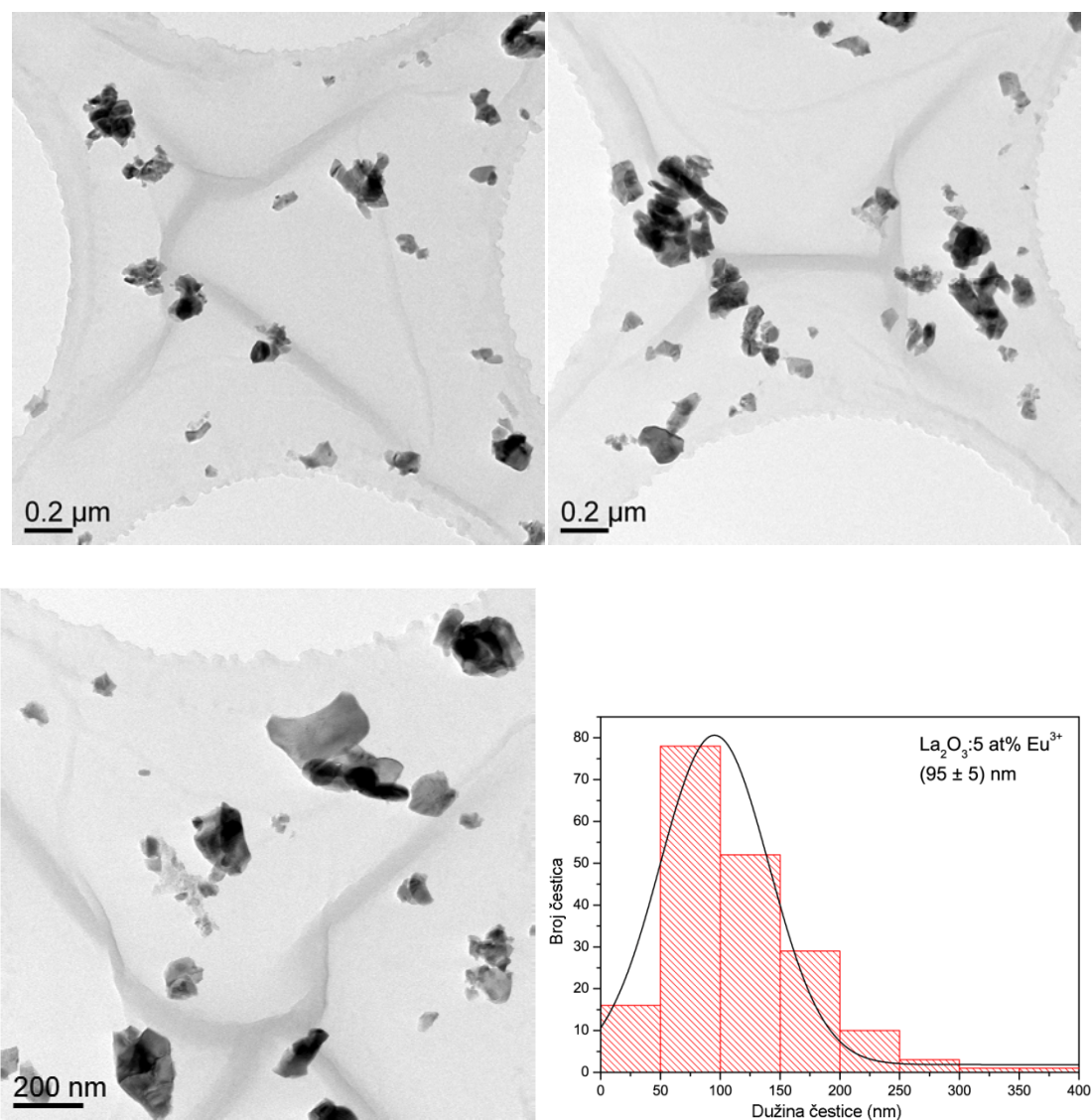
Slika 8.8. Kristalne strukture heksagonalne faze La_2O_3 i $\text{La}(\text{OH})_3$ sa odgovarajućim koordinacionim poliedrima i prikazanim La–O vezama

Struktorna analiza uzoraka Ritveldovom metodom urađena je unoseći polazne parametre iz referenci [9,10]. Dobijeni parametri: veličina jedinične ćelije, veličina kristalita, koordinate jona i odgovarajuća međujonska rastojanja dati su u tabeli 8.2. Usled kristalizacije uzorak u različitim prostornim grupama, razlikuju se osnovni strukturni parametri kao i simetrija lokalnog okruženja katjona. O koordinacionom poliedru oba uzorka i lokalnom okruženju katjona biće dalje reči kroz korelaciju strukturnih i spektralnih karakteristika uzoraka dopiranih europijumom.

Tabela 8.2. Kristalografski podaci i izračunati strukturni parametri za uzorke $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$

		La_2O_3				$\text{La}(\text{OH})_3$			
Prostorna grupa		$P\bar{3}m1$				$P\ 63/m$			
Veličina kristalita (nm)		57,34				37,51			
Parametri rešetke (Å)		a = b = 3,9137(7)				a = b = 6,5200(3)			
		c = 6,0984(0)				c = 3,8443(0)			
Simetrija		$3m\ (C_{3v})$				$\bar{6}\ (C_{3h})$			
Koordinacioni poliedar (KP)		ditrigonal skalahedral				14-stranični poliedar			
Zapremina KP-a (Å ³)		18,7				35,7			
Atom	Oksidacija	Mesto	x	y	z	Mesto	x	y	z
La	+3	2 d	1/3	2/3	0.2446(8)	2 c	1/3	2/3	0.25
O ₁	-2	2 d	1/3	2/3	0.6566(8)	6 h	0.3821(8)	0.2956(0)	0.25
O ₂	-2	1 a	0	0	0	/			
O–O rastojanje (Å)		O ₁ –O ₁ 2,959(2)				3,010(7); 2,969(2); 3,022(3)			
		O ₁ –O ₂ 3,080(3)							
La–O rastojanje (Å)		La–O ₁ 2,338(1)				2,596(0); 2,593(3)			
		La–O ₂ 2,707(8)							

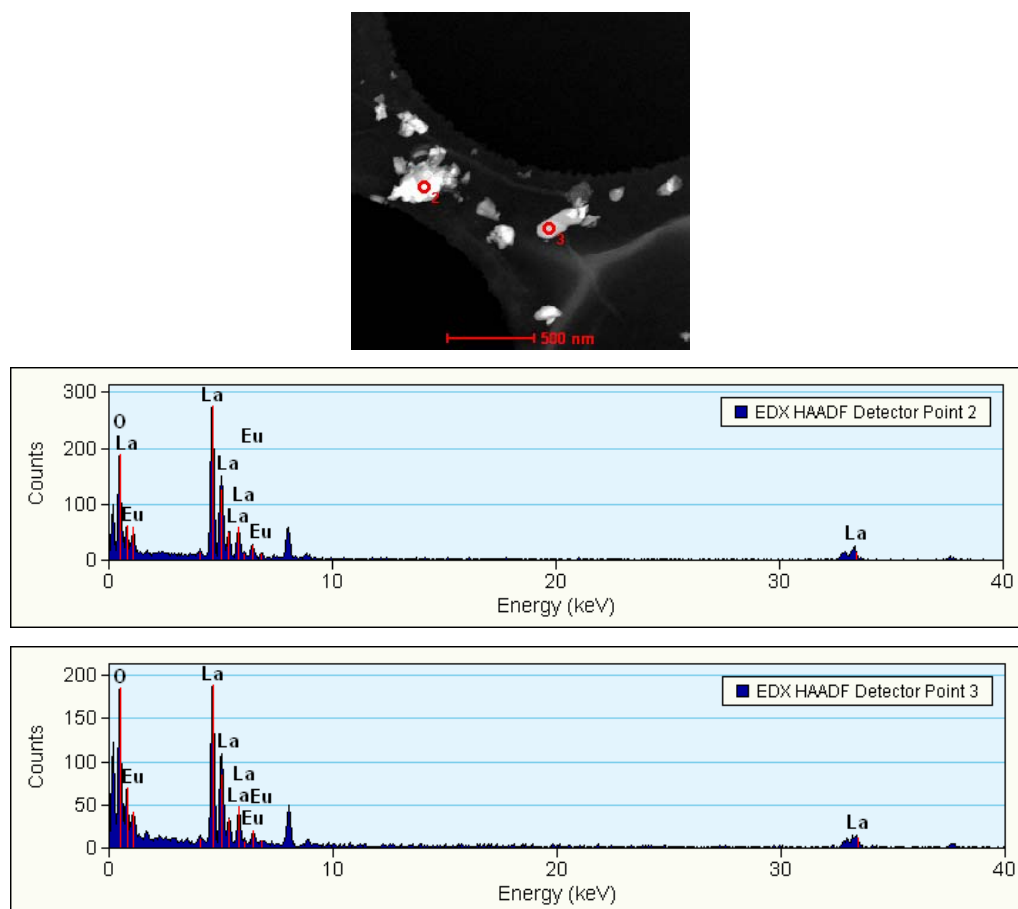
Morfološke karakteristike uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:5 \text{ at\% Eu}^{3+}$ posmatrane su transmisionim elektronskim mikroskopijom. Uzorak za karakterizaciju je pripremljen tako što je neposredno nakon žarenja, po dobijanju gotovog praškastog uzorka, prah usitnjen u ahatnom avanu sa tučkom i zatim dispergovan u apsolutnom etanolu koristeći ultra-zvučnu kadu. Na slici 8.9. prikazane su reprezentativne TEM slike uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:5 \text{ at\% Eu}^{3+}$, kao i histogram raspodele veličine dobijenih čestica.



Slika 8.9. Reprezentativne TEM slike uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:5 \text{ at\% Eu}^{3+}$ sa raspodelom veličina čestica

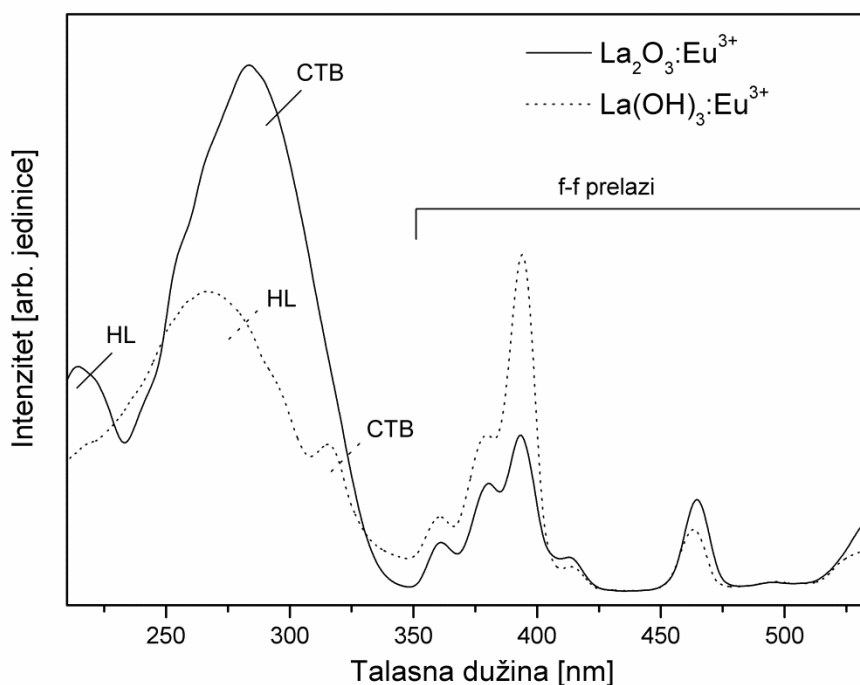
Rezultati su pokazali da dobijene čestice imaju nepravilan oblik i, usled faze sagorevanja pri kojoj se dešava aglomeracija, neujednačenu raspodelu veličina. Zbog toga je za dobijanje raspodele veličina posmatrano oko 200 čestica, a pošto su čestice nepravilnog oblika, za svaku od njih je uzeta najveća dužina. Usrednjavanje je izvršeno primenom Gausijanove metode u segmentima od 50 nm. Dobijena je prosečna veličina čestica od 95 ± 5 nm i rezultati su prikazani u histogramu na slici 8.9.

Prisustvo europijuma u česticama potvrđeno je energetske-disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDX), gde se na osnovu položaja maksimuma energija, na osnovu postojeće baze podataka, potvrđuje prisustvo svih sastavnih elemenata (lantana, europijuma i kiseonika) u uzorku. Na slici 8.10. prikazani su spektri dobijeni analizom dve čestice.



Slika 8.10. Skanirajuća transmisiona elektronska mikroskopija uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:5 \text{ at\% Eu}^{3+}$ sa prikazanim spektrima dobijenim iz dve tačke (crveni kružići)

Ekscitacionom spektroskopijom na sobnoj temperaturi okarakterisani su uzorci $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ snimani pri $\lambda_{\text{em}} = 626 \text{ nm}$, i $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ snimani pri $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$. Na slici 8.11. prikazani su ekscitacioni spektri oba uzorka snimani su u opsegu talasnih dužina od 220–580 nm.



Slika 8.11. Ekscitacioni spektri uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ snimani pri $\lambda_{\text{em}} = 626 \text{ nm}$ (puna linija) i $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ snimani pri $\lambda_{\text{em}} = 619 \text{ nm}$ (isprekidana linija)

Ko što se vidi ekscitacioni spektar $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ima sledeće karakteristike:

- oblast ispod 230 nm odgovara apsorpciji matrice (*engl.* Host lattice-HL),
- intenzivna široka traka sa maksimumom na 283 nm odgovara regionu prenosa naelektrisanja duž Eu-O veze (*engl.* charge transfer band-CTB) i
- nekoliko traka sa maksimumima na višim talasnim dužinama oko 361, 379, 394, 413, 465 i 534 nm, što odgovara sledećim *f-f* prelazima jona Eu^{3+} : ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_4$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$, ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ i ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_1$, respektivno.

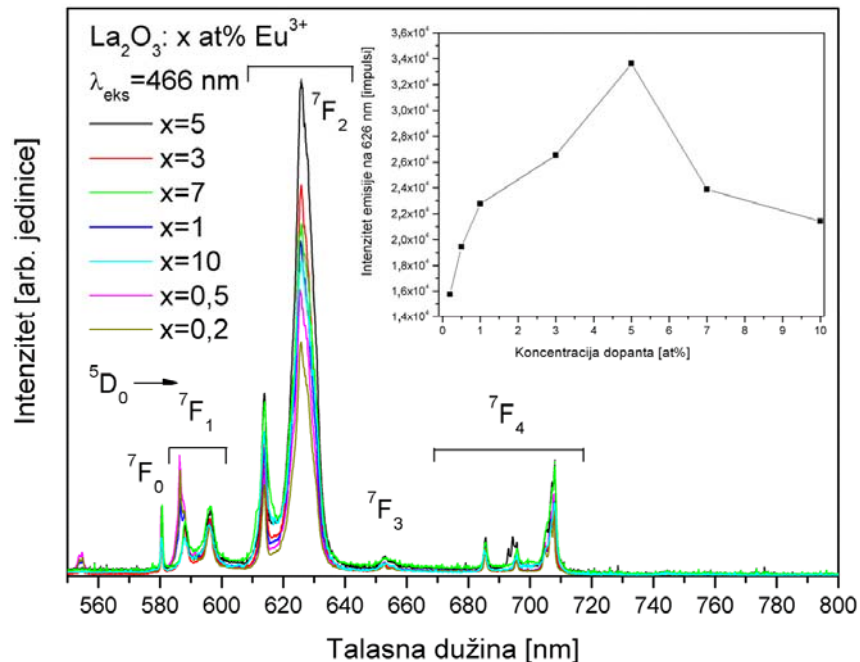
Kada se ekscitacioni spektar $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ uzorka uporedi sa ekscitacionim spektrom $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ uzorka uočavaju se jasne razlike:

- a) oblast apsorpcije matrice (HL) je pomerena prema većim talasnim dužinama sa maksimalnom vrednošću na 266 nm i
- b) region prenosa naelektrisanja (CTB) sada duž Eu-OH veze je takođe pomerena prema većim talasnim dužinama sa maksimalnom vrednošću na 315 nm, što ukazuje na to da je potrebna manja energija za uklanjanje elektrona od jona O^{2-} nego od jona OH.

Linije koje odgovaraju $f-f$ prelazima $4f^6$ konfiguracije jona Eu^{3+} se nalaze na istim položajima talasnih dužina, što je posledica zaštićenosti $4f$ elektrona od uticaja okoline kompletno popunjenim $5s$ i $5p$ orbitalama.

Uzrok ovih razlika ekscitacionih spektara leži u kovalentnosti. Sa povećanjem kovalentnosti, elektroni se prostiru kroz šire orbitale tako da se njihova međusobna interakcija smanjuje. Znajući da su elektronegativnosti (χ) 3,44, 3,03 i 1,2 za jone O^{2-} , OH⁻ i Eu^{3+} , respektno [6], sasvim je očekivano da će oblast prostiranja naelektrisanja u $La(OH)_3$ biti pomeren ka većim vrednostima talasnih dužina u odnosu na manje kovalentni La_2O_3 [11], što takođe važi i za oblast apsorpcije matrice.

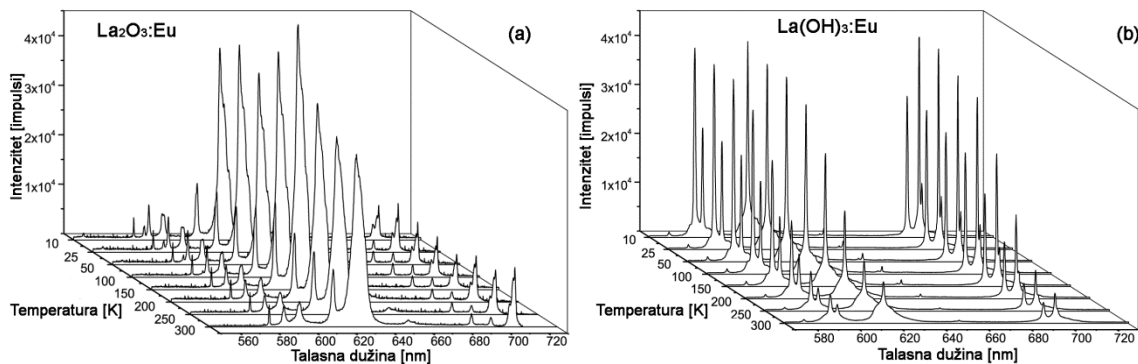
Na slici 8.12. prikazani su fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka La_2O_3 sa različitim sadržajem dopanta europijuma, $La_2O_3: x \text{ at\% } Eu^{3+}$ ($x = 0,2; 0,5; 1; 3; 5; 7$ i 10), snimani su na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini pobuđivanja $\lambda_{eks} = 466 \text{ nm}$ (na 5D_2 nivo). Iz dobijenih spektara se vidi pet karakterističnih prelaza koji potiču od spin zabranjenih $f-f$ prelaza u Eu^{3+} jonu $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$). Necentrosimetrično okruženje, koje nastaje zbog C_{3v} tačkaste simetrije kristalnog polja oko Eu^{3+} jona, uslovljava da je linija koji potiče od $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ prelaza slabog intenziteta, dok je maksimum koji potiče od tipične crvene emisije $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ dominantan. Takođe se može videti da se spektralni profil jona europijuma u matrici gotovo ne menja sa promenom sadržaja dopanta.



Slika 8.12. Emisioni spektri uzoraka $\text{La}_2\text{O}_3:x \text{ at}\% \text{Eu}^{3+}$ ($x=0,2; 0,5; 1; 3; 5; 7$ i 10), $\lambda_{\text{eks}} = 466 \text{ nm}$, snimani na sobnoj temperaturi, sa ubačenim delom zavisnosti intenziteta emisije od koncentracije dopanta

Povećanje koncentracije luminescentnog dopanta (jona Eu^{3+}) treba da bude praćeno povećanjem intenziteta emitovane svetlosti usled povećanja efikasnosti apsorpcije. Međutim, iznad određene koncentracije, intenzitet počinje da opada zbog koncentracionog gašenja. Koncentraciono gašenje se javlja kada se prosečno rastojanje između centara luminescencije dovoljno smanji, što dovodi do pojačanog udela neradijacionih prenosa energije [12]. Na ubačenom delu u slici 8.12. prikazane su vrednosti intenziteta maksima dominantne emisije linije prelaza $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ na 626 nm, u zavisnosti od koncentracije dopanta. Kao što se jasno može videti, intenzitet emisije raste od 0,2 at.%, maksimum dostiže sa 5 at.% i ponovo opada sa povećanjem koncentracije. Zbog najvećeg intenziteta emisije uzorka $\text{La}_2\text{O}_3:5 \text{ at}\% \text{Eu}^{3+}$, sve karakterizacije materijala urađene upravo pri ovoj koncentraciji dopanta.

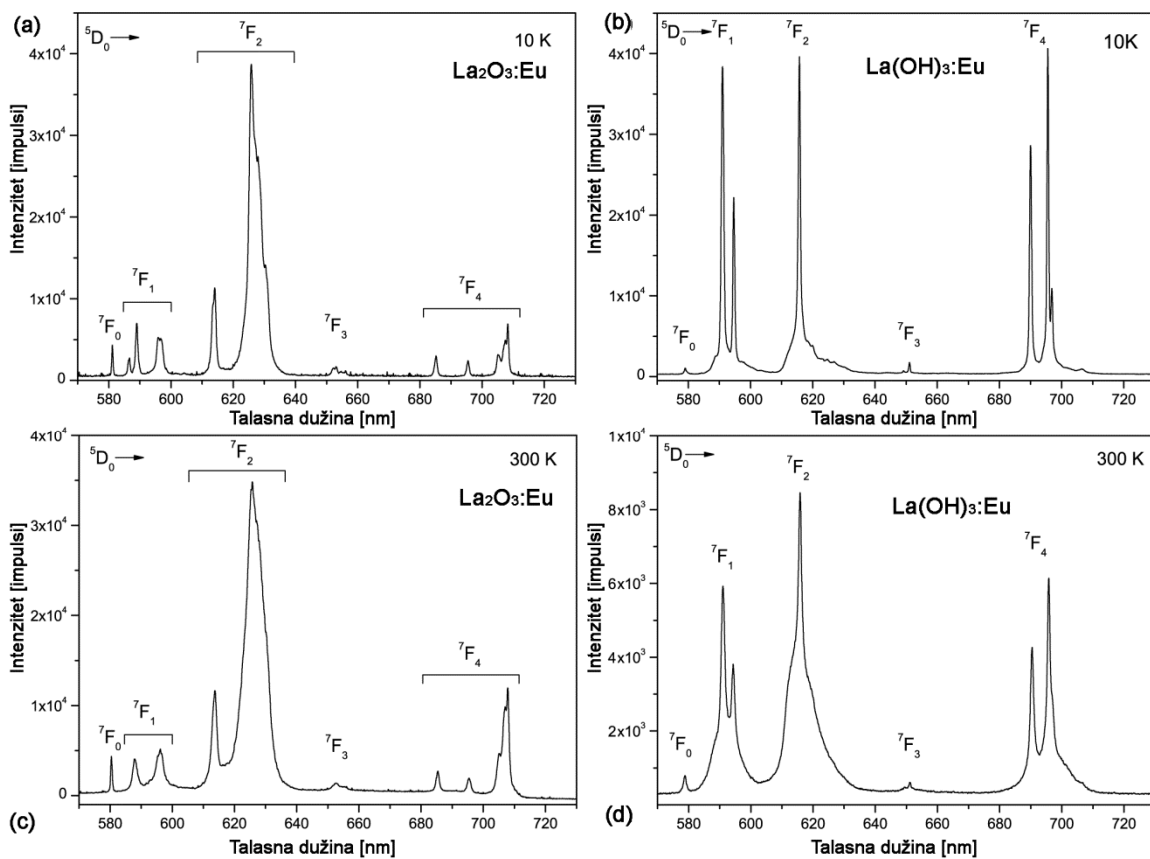
Da bi se jasno pokazale spektralne karakteristike uzoraka lantan oksida i lantan hidroksida dopiranih europijumom, uzorci su snimani i u temperaturskom režimu hlađenja od sobne temperature do 10 K, što je prikazano na slici 8.13. Sa slike se može jasno uočiti postojanje temperaturske zavisnosti intenziteta emisije za uzorak $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}$ koja dovodi do značajnog smanjenja intenziteta emisije povećanjem temperature od 10 K do 300 K. Energija fonona OH^- grupe je visoka ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$) što dovodi do porasta neradijacione deekscitacije i smanjenja intenziteta emisije. Joni Eu^{3+} imaju energetski procep između najvišeg osnovnog stanja ($^7\text{F}_6$) i prvog pobuđenog stanja ($^5\text{D}_0$) od oko $12\,000 \text{ cm}^{-1}$, tako da su tri OH^- fonona dovoljna za gašenje emisije. Suprotan slučaj se javlja u uzorku $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, gde je neradijacioni udeo matrice La_2O_3 mali na svim temperaturama, usled veoma male energije fonona $\sim 400 \text{ cm}^{-1}$ [13].



Slika 8.13. Emisioni spektri u temperaturskom režimu od sobne temperature do 10 K pri $\lambda_{\text{eks}} = 466 \text{ nm}$ uzoraka: (a) $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i (b) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}$

Na slici 8.14. prikazani su emisioni spektri oba uzorka na krajnjim temperaturama da bi se jasnije istakle njihove spektralne karakteristike. Pet karakterističnih $f-f$ prelaza (zabranjenih po spinu) koji potiču od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) je naznačeno na svim spektrima. Tipičan „crveni prelaz“ koji potiče od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ prelaza može se jasno uočiti u svim spektrima: kao dublet čiji se maksimumi nalaze na 613 nm i 626 nm za $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i kao singlet sa maksimumom na 616 nm za $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$. Poznato je da linije koje mogu da se opaze, a koje potiču od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ prelaza i od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ prelaza potiču od jona europijuma ugrađenog u strukturno mesto bez centra inverzije [14,15]. To se jasno i vidi iz

$\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ uzorka gde je crvena linija dominantna kroz sve temperature, a linija koja potiče od ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ prelaza takođe je značajnog intenziteta. Međutim, crvena linija kod uzorka $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$ nije dominantna i sa snižavanjem temperature tri linije koje potiču od ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_J$ ($J = 1, 2, 4$) prelaza postaju skoro istog intenziteta, a ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ prelaz je jedva uočljiv. Ova zapažanja jasno govore da postoje razlike u simetriji kristalnog polja oko jona Eu^{3+} u ove dve matrice strukture.



Slika 8.14. Emisioni spektri dobijeni pri $\lambda_{\text{eks}} = 466$ nm na 10 K uzorka: (a) $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i (b) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$; kao i na 300 K uzorka: (c) $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i (d) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+}$

Iz ekscitacionih i emisionih spektara određeni su položaji energetskih nivoa jona europijuma u La_2O_3 i $\text{La}(\text{OH})_3$ nanokristaliničnim prahovima koji su prikazani u tabeli 8.3. Određivanjem položaja maksimuma koji odgovara prelazu $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ u emisionom spektru, što odgovara prelazu sa najnižeg pobuđenog na najniži osnovni nivo, izračunava se njegova energija kojoj se dodeljuje nulta vrednost na energetskoj skali. U odnosu na njega određuju se energije ostalih prelaza. U tabeli je dat i predviđeni broj emisionih linija dobijen pomoću električno dipolnih i magnetno dipolnih selekcionih pravila za karakteristične grupe simetrije [16]. Ko što se može videti, usled različitog lokalnog okruženja oko jona europijuma, predviđen je različit broj linija karakterističnih prelaza usled Štarkovog cepanja. Međutim, usled zaštićenosti f elektrona, vrednosti energija za jon europijuma u La_2O_3 i $\text{La}(\text{OH})_3$ su bliske i variraju do $\sim 200 \text{ cm}^{-1}$.

Tabela 8.3. Eksperimentalno dobijeni položaji Štarkovih energetskih nivoa jona europijuma u La_2O_3 i $\text{La}(\text{OH})_3$ nanokristaliničnim prahovima na temperaturama 10 K i 300 K

$^{2S+1}L_J$	Predviđeni broj maksimuma po tačkastoj simetriji		Eksperimentalni Štarkovi nivoi (cm^{-1})			
			La_2O_3		$\text{La}(\text{OH})_3$	
	C_{3v}	C_{3h}	10 K	300 K	10 K	300 K
$^7\text{F}_0$	1	0	0	0	0	0
$^7\text{F}_1$	2	2	162	220	349	357
			229	454	454	451
			436			
$^7\text{F}_2$	3	1	923	934	1029	1039
			1229	1247		
			1283	1357		
			1344			
$^7\text{F}_3$	3	3	1875	1905	1866	1920
			1895	1945	1911	

				1932	1985	1932	
				1965			
7F_4	5	4		2612	2638	2777	2793
				2829	2849	2894	2905
				3024	3044	2920	2930
				3071	3085	3120	
				3088	3100		
5D_0				17208	17228	17270	17277
5D_1					18727		18797
5D_2					21529		21645
5D_3					24213		24184
5L_6					25413		25381
5G_j					26281		26350
5D_4					27701		27701
CTB					35273		31696
HL					46620		37523

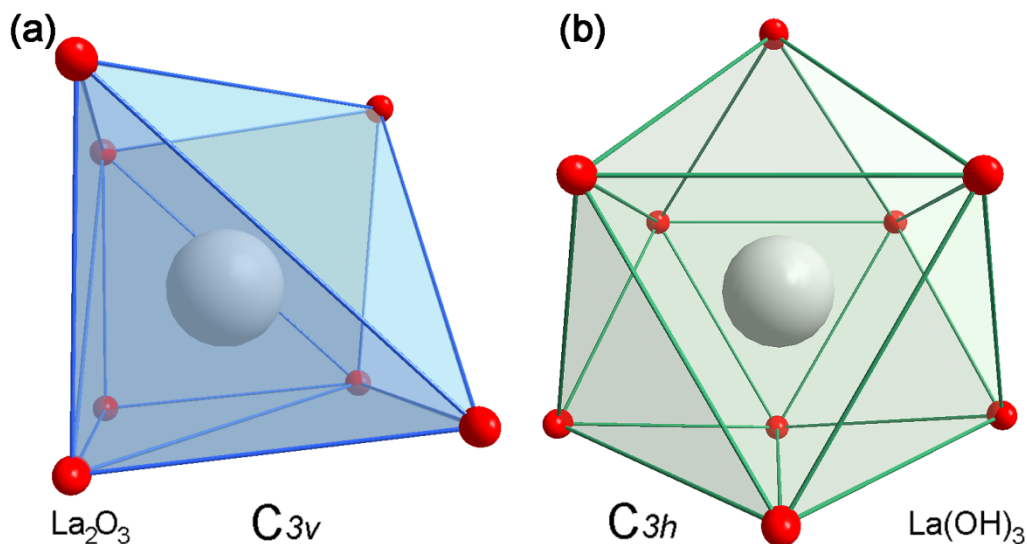
Razlike kristalnog polja u dve matrice oksida i hidroksida se takođe vidi u različitim vrednostima faktora asimetrije (R). Za jon Eu^{3+} je poznato da je delimično dozvoljeni prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ($\Delta J = 1$) magnetno–dipolnog karaktera čiji je intenzitet malo zavistan od matrice. Nasuprot njemu, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ ($\Delta J = 2$) električno–dipolni prelaz je veoma osetljiv na lokalno okruženje, tako da njegov intenzitet opada sa povećanjem simetrije kristalnog polja oko jona Eu^{3+} . Faktor asimetrije R ukazuje na asimetriju koordinacionog okruženja, a predstavlja odnos površina ispod posmatranih prelaza i računa se po formuli $R = I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ [17]. Porast vrednosti ovog odnosa površina ukazuje na smanjenje simetrije kristalnog polja oko jona europijuma koje se javlja usled distorzije okolnih veza, što uzrokuje povećanje električno–dipolnih interakcija. Izračunate vrednosti R za oba uzorka u zavisnosti od temperature dat je u tabeli 8.4. U tabeli se vidi da, za razliku od

oksidne matrice sa značajnim vrednostima faktora asimetrije, vrednosti za hidroksidnu matricu imaju nekoliko puta nižu vrednost.

Tabela 8.4. Izračunati faktori asimetrije $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$

T [K]	10	25	50	100	150	200	250	300
$R(\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+})$	6,68	7,14	7,01	9,03	11,01	8,84	8,85	8,46
$R(\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}^{3+})$	1,14	1,10	1,13	1,16	1,19	1,39	1,65	1,99

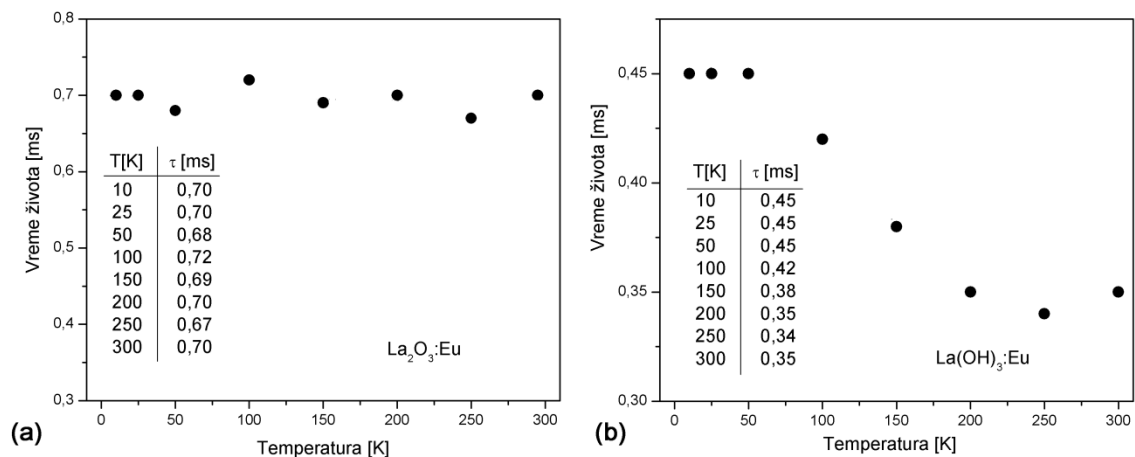
Jon europijuma se u obe strukture izmenjuje sa jonom lantana u necentrosimetričnim mestima C_{3v} (La_2O_3) i C_{3h} ($\text{La}(\text{OH})_3$) gde oba kristalografska mesta imaju isti broj elemenata simetrije [18]. Međutim, velika razlika u emisionim spektrima i R vrednostima ukazuju na značajnu razliku u simetriji kristalnog polja oko jona europijuma. Da bi se uzroci takve pojave razjasnili, na slici 8.15. prikazani su izgledi koordinacionih poliedara oko jona europijuma u obe strukture.



Slika 8.15. Koordinacioni poliedri jona lantana u: (a) C_{3v} kristalografskom mestu (La_2O_3) i (b) C_{3h} kristalografskom mestu ($\text{La}(\text{OH})_3$). Crvene sfere predstavljaju jone kiseonika dok sive sfere predstavljaju jone lantana, odnosno dopantnog jona europijuma

Koordinacioni poliedar jona La^{3+} u La_2O_3 (ditrigonal skalahedral) je formiran okruženjem sa sedam kiseonika i zauzima zapreminu od $18,7 \text{ \AA}^3$ dok je u $\text{La}(\text{OH})_3$ (14-stranični poliedar) jon La^{3+} okružen sa devet kiseonika koji zauzimaju gotovo savršeno sferičan oblik poliedra zapremine $35,7 \text{ \AA}^3$. Koordinaciono okruženje koje spektroskopski sugeriše na višu simetriju može da se objasni ako se uporedi oblik i zapremina ova dva mesta (C_{3v} i C_{3h}). U skladu sa spektroskopskim podacima i selekcionim pravilima [19], moglo bi se zaključiti da izomorfnom zamenom jona La^{3+} sa Eu^{3+} dolazi do distorzije i smanjenja broja elemenata simetrije u manjem koordinacionom poliedru u La_2O_3 (C_{3v}). Nasuprot njemu, zapreminski veći koordinacioni poliedar u $\text{La}(\text{OH})_3$ (C_{3h}) je manje osetljiv na distorziju prilikom izomorfne izmene i zadržava početne elemente simetrije. Osim toga, sferičan oblik C_{3h} u $\text{La}(\text{OH})_3$ je takođe u saglasnosti sa eksperimentalno dobijenim vrednostima za kristalno polje više simetrije.

Vremena života pobuđenog $^5\text{D}_0$ nivoa u oba uzorka dopirana jonima Eu^{3+} merena su u temperaturskom opsegu 10–300 K eksitacijom na 464 nm. Sva vremena života su fitovana sa po jednom linearnom funkcijom ukazujući da je zastupljen samo po jedan deekscitacioni proces. Dobijene vrednosti vremena života u funkciji temperature prikazane su na slici 8.16.

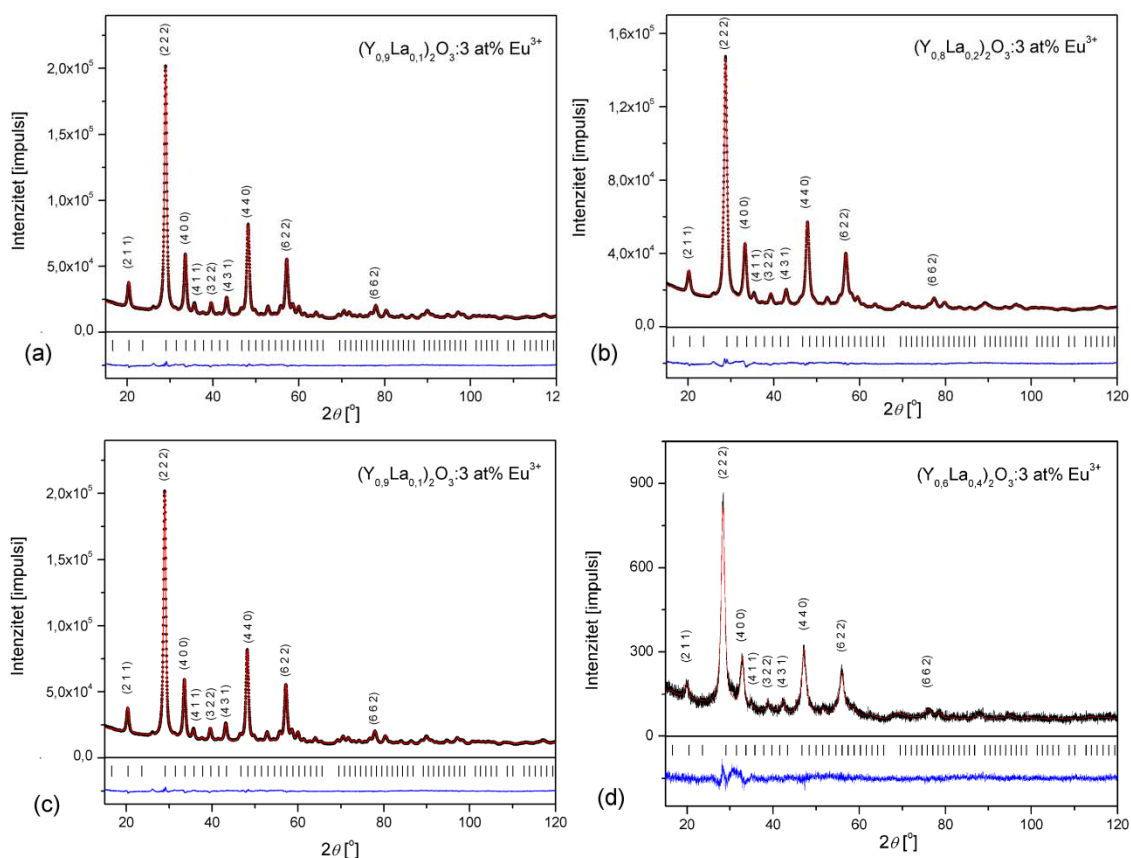


Slika 8.16. Vrednosti vremena života $^5\text{D}_0$ nivoa dobijena pobuđivanjem sa 464 nm u uzorcima pri različitim temperaturama u opsegu 10–300 K: (a) $\text{La}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ i (b) $\text{La}(\text{OH})_3:\text{Eu}$

Vremena života 5D_0 nivoa za uzorak $La_2O_3:Eu$ imaju skoro dva puta veće vrednosti od onih dobijenih za $La(OH)_3:Eu$. Za razliku od $La_2O_3:Eu$ za koji je vreme života 5D_0 nivoa skoro nezavisno od temperature pri niskim temperaturama u $La(OH)_3:Eu$ temperaturna zavisnost vremena života je jasno izražena. Vreme života 5D_0 nivoa jona Eu^{3+} je jak pokazatelj neradijativnog prenosa energije kroz materijal, gde veće vrednosti vremena života ukazuju na dominantne radijacione prelaze u odnosu na neradijacione. Dva puta niža vrednost kod hidroksida dodatno potvrđuje visoku energiju fonona u matrici koji dovode do povećane multi-fononske relaksacije i bržeg gašenja emisije sa porastom temperature od 10 K do 300 K.

8.3. Sistem čvrstih rastvora $Y_2O_3-La_2O_3$, sa različitim udelom La_2O_3 od 10–50%, dopiran jonima europijuma

Serijski uzorci $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$) dopirani sa 3 at% Eu^{3+} je sintetisani PCS metodom. Rendgenostrukturalna merenja uzoraka $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$ ($x = 0,1-0,4$) snimani su u opsegu 2θ od 15° do 120° , brzinom $0,70^\circ/\text{min}$ u koracima po $0,02^\circ$. Analiza mikrostrukturnih parametara rađena je Ritveldovim utičnjavanjem u programu Topas Academic. Dobijeni rezultati su prikazani na slici 8.17.



Slika 8.17. Rendgenostrukturalna analiza sa izmerenim (crne tačke) i izračunatim (crvena linija) difraktogramima i njihovom razlikom (plava linija) za set uzoraka: (a) $(Y_{0,9}La_{0,1})_2O_3:Eu$, (b) $(Y_{0,8}La_{0,2})_2O_3:Eu$, (c) $(Y_{0,7}La_{0,3})_2O_3:Eu$, (d) $(Y_{0,6}La_{0,4})_2O_3:Eu$. Vertikalne linije predstavljaju Bragove položaje sa kartice ICCD br. 01-074-7393

Difraktogrami svih uzoraka u setu $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:3 \text{ at\% } Eu^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) kristališu u C-tipu biksbitnog oksida čiji su maksimumi indeksirani pomoću Y_2O_3 kartice ICCD br. 01-074-7393. Eksperimentalno dobijeni maksimumi su malo pomereni ka nižim vrednostima uglova u odnosu na karticu čistog Y_2O_3 zbog inkorporiranja većih jona La^{3+} i Eu^{3+} u Y_2O_3 strukturu ($r(Y_{VI}^{3+}) = 0.90 \text{ \AA}$, $r(La_{VI}^{3+}) = 1.032 \text{ \AA}$, $r(Eu_{VI}^{3+}) = 0.947 \text{ \AA}$) [20]. Detaljna mikrostrukturna analiza urađena je Ritveldovim utičnjavanjem, a relevantni parametri su prikazani u tabeli 8.5.

Tabela 8.5. Odabrani strukturni parametri dobijeni Ritveldovim utajnjavanjem rendgenostrukturnih difraktograma uzoraka čvrstih rastvora $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$)

	$(Y_{0,9}La_{0,1})_2O_3:Eu$	$(Y_{0,8}La_{0,2})_2O_3:Eu$	$(Y_{0,7}La_{0,3})_2O_3:Eu$	$(Y_{0,6}La_{0,4})_2O_3:Eu$
Parametar rešetke, a (Å)	10,6881(3)	10,7852(2)	10,8259(1)	10,9007(6)
Veličina kristalita (nm)	13,1966(6)	10,7504(7)	9,5493(4)	8,3941(1)
Mikronapon, $\Delta a/a$ (%)	0,21565	0,28217	0,30577	0,31238
Dužina veze (Å) $RE_{(8b)}-O_{(48e)}$ ($RE = Y^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+}$)	2,30428	2,32561	2,31516	2,33342
Dužina veze (Å) $RE_{(24d)}-O_{(48e)}$ ($RE = Y^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+}$)	2,20798 2,33712 2,37534	2,18402 2,38362 2,39823	2,17014 2,44471 2,44892	2,13516 2,47538 2,52275
Koordinata x , (Y^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+})	-0,03073	-0,02998	-0,02902	-0,02770
Koordinate (O^{2-})				
x	0,39143	0,39192	0,39101	0,39059
y	0,15556	0,15781	0,16285	0,16666
z	0,38250	0,38475	0,38511	0,38824
Rwp*	1,8111	2,3346	3,1068	9,5757
Rp**	1,4416	1,8622	2,4334	7,3989
GOF***	2,3791	2,8907	2,5799	0,9766

* Rwp – *engl.* Regression sum of weighted squared errors

** Rp – *engl.* Regression sum of relative errors

*** GOF – *engl.* Goodness of fit

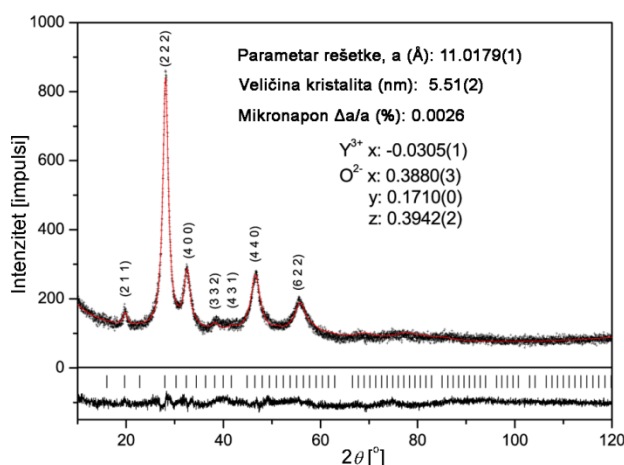
Sa povećanjem sadržaja jona lantana u seriji uzoraka čvrstih rastvora $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:Eu^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) vrednosti parametra rešetke (a) i mikronapona ($\Delta a/a$) rastu, dok se veličina kristalita smanjuje. Tako je za uzorak $(Y_{0,9}La_{0,1})_2O_3$ izračunato da nanokristali imaju veličinu ~ 13.2 nm dok je za uzorak $(Y_{0,6}La_{0,4})_2O_3$ izračunato da nanokristali imaju veličinu ~ 8.4 nm. Usled prisustva dve različite tačkaste grupe simetrije u kubičnoj biksbitnoj strukturi, C_{3i} (S_6) i C_2 , uzorci imaju šest jednakih RE-O ($RE = Y^{3+}, La^{3+}, Eu^{3+}$) rastojanja u S_6 mestu, i tri grupe sa po dva jednaka rastojanja u C_2 mestu. Sa povećanjem sadržaja jona lantana rastu prosečne vrednosti RE-O rastojanja, koje je otprilike isto za oba

mesta, što je proporcionalno porastu parametra rešetke [21]. Kvalitativni parametri Rwp, Rp i GOF pokazuju dobru pouzdanost utajnjavanja strukture.

Na slici 8.17. prikazan je difraktogram za uzorak $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$. Maksimumi su indeksirani na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 (Y_2O_3). Na slici su prikazani eksperimentalno dobijeni (crna tačkasta linija) i teorijski (crvena ravna linija) difrakcioni podaci, kao i njihova razlika (crna ravna linija). Vertikalne linije označavaju položaje difrakcionih maksimuma iz kartice.

XRD merenje je potvrdilo da uzorak kristališe u kubičnoj strukturi biksbitnog tipa, prostorne grupe $Ia\bar{3}$, ukazujući da se kompletna količina La_2O_3 rastvara u kristalnoj strukturi Y_2O_3 . Na osnovu dobijenih podataka urađeno je utajnjavanje strukture Ritveldovom punoprofilnom metodom. Ulazni parametri za datu strukturu uzeti su na osnovu podataka za Y_2O_3 . Osnovni izračunati parametri prikazani su zajedno sa difraktogramom na slici 8.17.

Položaji Milerovih indeksa (hkl) dobijenog uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ upoređeni su sa položajima indeksa čistog kubičnog Y_2O_3 kao i sa uzorkom $Y_2O_3:Eu^{3+}$ koji je dopiran istom koncentracijom europijumovog jona i pripremljen istom metodom sinteze (opisano u delu 8.1.). Dobijeni rezultati prikazani su u tabeli 8.6.

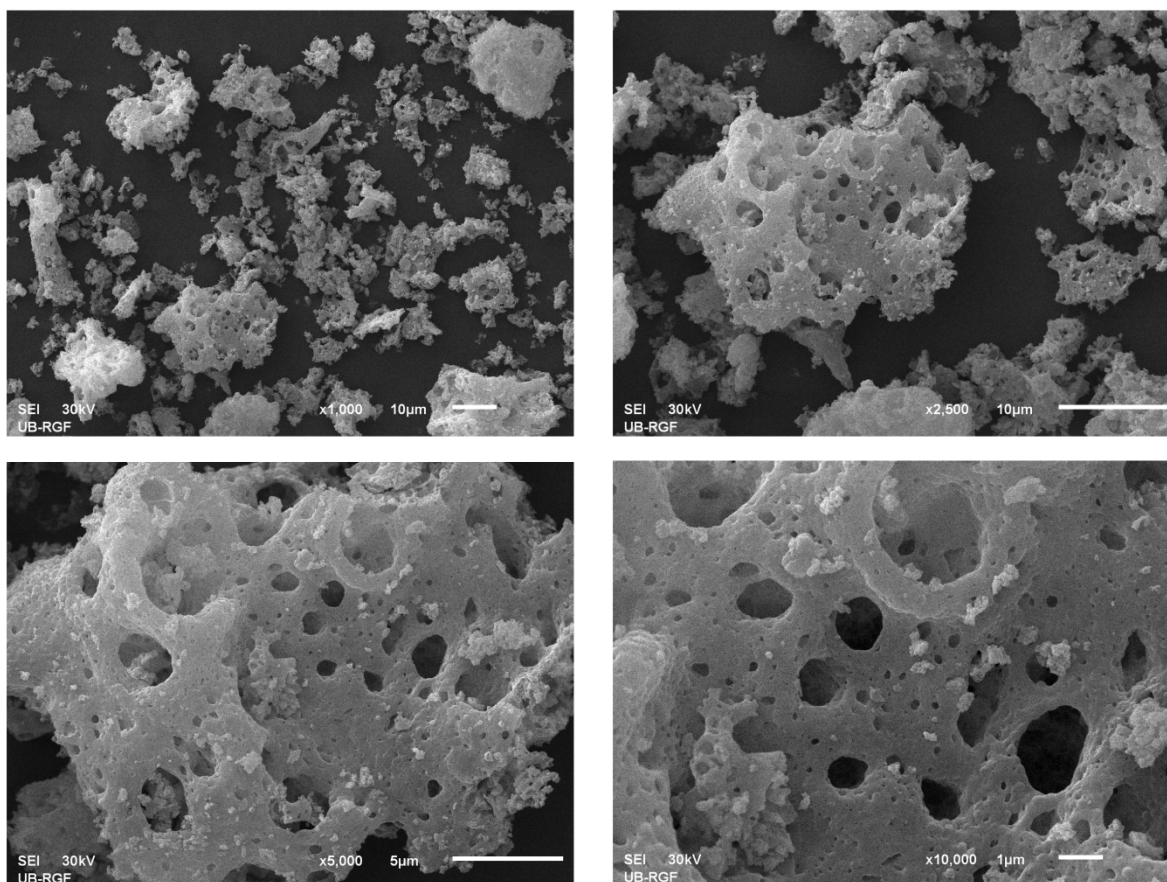


Slika. 8.17. Rendgenostrukturni difraktogram $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ uzorka. Difrakcioni maksimumi su indeksirani u skladu sa JCPDS karticom 41-1105 kubičnog Y_2O_3

Tabela 8.6. Razlika između položaja XRD maksimuma Y_2O_3 sa kartice koja je korišćena za indeksiranje i sintetisanog uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$, i uzorka $Y_2O_3:Eu^{3+}$ koji je dopiran istom koncentracijom europijumovog jona i pripremljen istom metodom sinteze i sintetisanog uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$

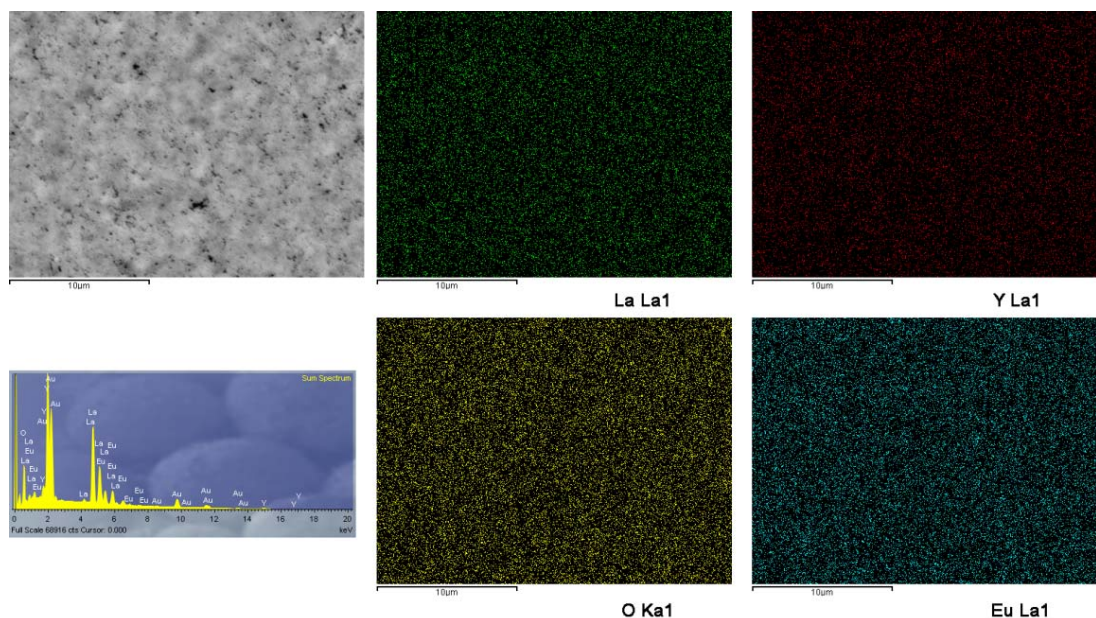
hkl	2θ [°] $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$	2θ [°] Y_2O_3 (JCPDS Br. 41-1105)	$\Delta(2\theta)$ [°]	2θ [°] $Y_2O_3:Eu^{3+}$	$\Delta(2\theta)$ [°]
211	19,64	20,495	0,855	20,46	0,82
222	28,06	29,150	1,090	29,12	1,06
400	32,48	33,784	1,304	33,74	1,26
332	38,52	39,847	1,327	39,80	1,28
431	41,90	43,499	1,599	43,36	1,46
440	46,80	48,541	1,741	48,46	1,66
622	55,42	57,622	2,202	57,52	2,10

Pomeraj refleksija dobijenog uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ ka nižim vrednostima u odnosu na dopiran i nedopiran Y_2O_3 i opaženo povećanje razlike vrednosti ugla 2θ na većim uglovima je očekivano, a nastaje zbog porasta parametra rešetke usred prisustva jona lantana i europijuma većeg jonskog radijusa od itrijuma, o čemu je već bilo reči. Dobijeni rezultati rendgenostrukturne analize potvrđuju uspešnost metode dobijanja dopiranog čvrstog rastvora, gde se La_2O_3 u potpunosti rastvara u Y_2O_3 bez prisustva drugih faza.



Slika 8.18. Reprezentativne SEM slike uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ snimljene sa različitim uvećanjima

Morfologija sintetisanog uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ ispitivana je elektronskom mikroskopijom. Skanirajućom elektronskom mikroskopijom, ispitana je morfologija nanokristaliničnog praha, dok je sastav i homogenost distribucije dopantnog europijumovog jona u materijalu ispitan koristeći EDX metodu na istom uređaju. Na slici 8.18. prikazane su reprezentativne SEM slike uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ snimljene sa različitim uvećanjima (uvećanja i veličina markera je data na svakoj slici). SEM ispitivanja pokazala su da sintetisani materijal na mikroskom nivou ima tipičan izgled prahova sintetisanih metodom sagorevanja, što se ogleda u aglomeraciji manjih čestica u veće i karakterističnim „sunderastim“ izgledom. Mikro-poroznost je veoma zastupljena usled nagle evolucije velike količine gasova koja se javlja paljenjem uzorka u kojem se nalazi velika količina organske komponente i jona nitrata.

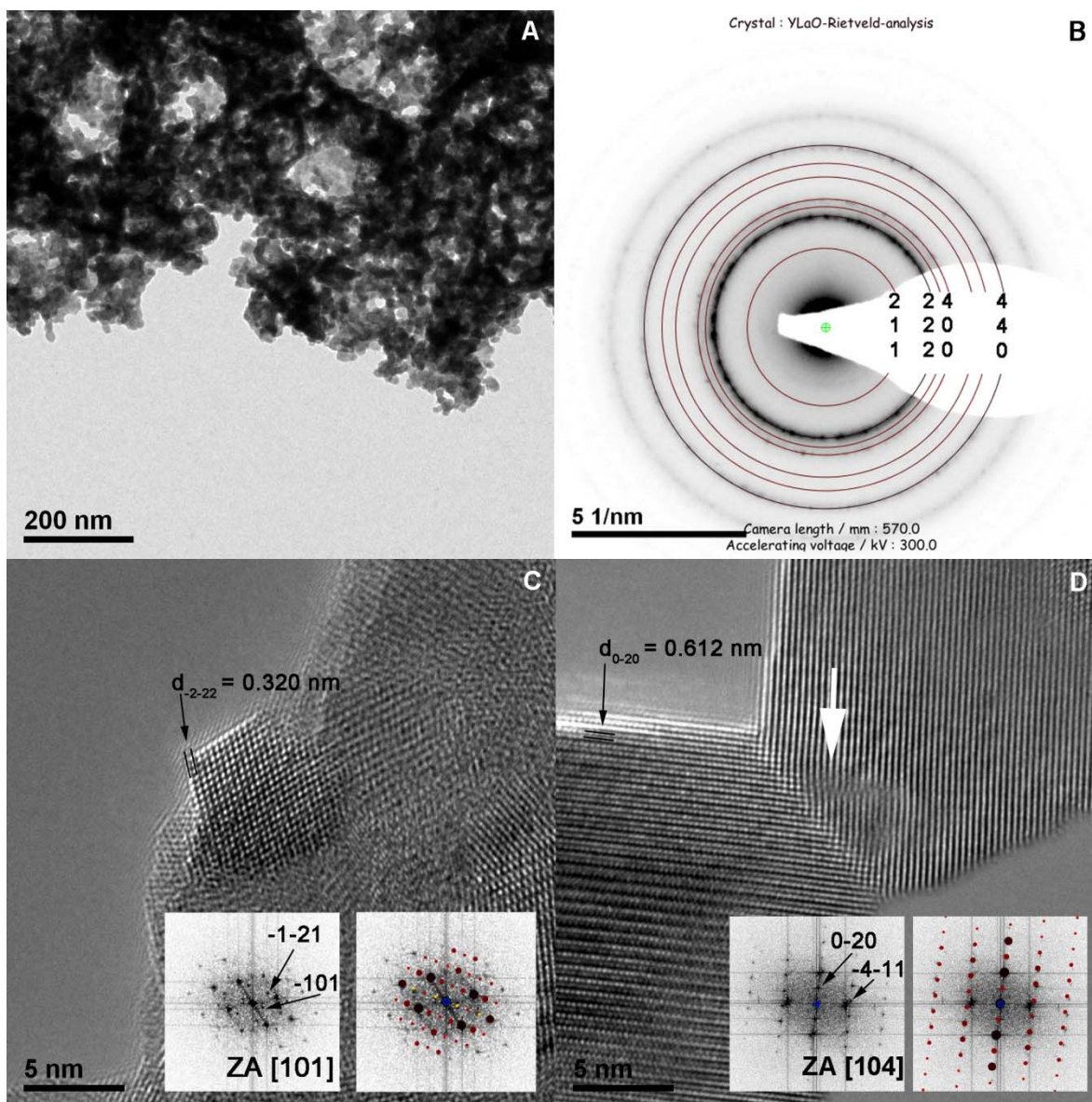


Slika. 8.19. SEM slika odabranog dela, EDX spektar i mape lantana, itrijuma, kiseonika i europijuma dobijene za uzorak $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$

EDX spektar prikazan na slici 8.19 je kvalitativno potvrdio čistoću materijala pokazujući prisustvo samo konstitutivnih elemenata: lantana, itrijuma, kiseonika i europijuma, uz prisustvo linija Au usled pripreme uzorka naparavanjem zlata. Hemijska homogenost materijala proverena je EDX tehnikom elementarnih mapa. Mape La (zeleno), Y (Crveno), O (žuto) i Eu (plavo) su pokazale uniformnu raspodelu svih atoma čime je potvrđeno da je postignuta homogenost svih sastojaka kroz materijal uključujući i luminescentni dopant (Eu).

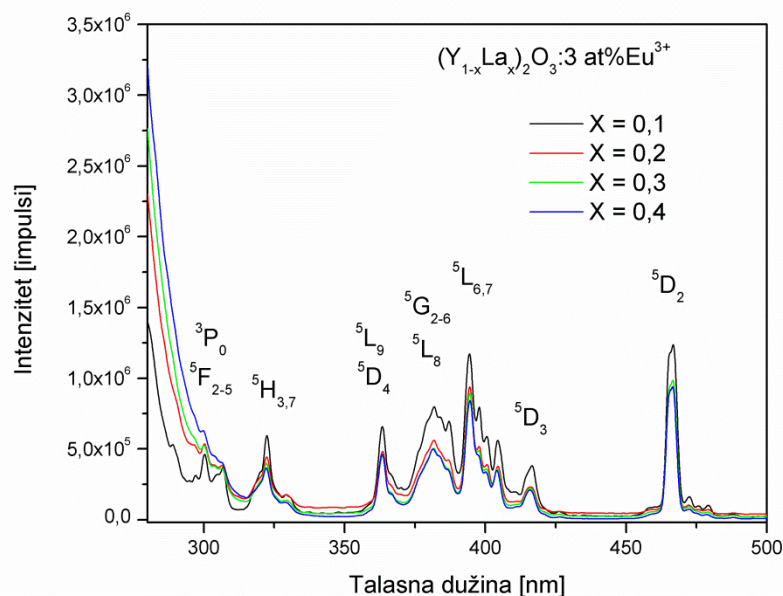
Mikrostruktura na lokalnom nivou analizirana je koristećenjem transmisiona elektronske mikroskopije što je prikazano na slici 8.20. Uzorak $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ je analiziran koristećenjem konvencionalnog TEM-a (a), elektronskom difrakcijom odabrane površine (b) i TEM-om visoke rezolucije (c i d). Na slici 8.20.a. se vide aglomerisane kristalne nanočestice veličina od 5 do 50 nm. Lokalna kristalna struktura ispitana je elektronskom difrakcijom. Prstenasti difrakcioni profil prikazan na slici 8.20.b. ukazuje na polikristaliničan praškasti uzorak $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ kristalne strukture kubičnog C-tipa na

nano-nivou. Svi prstenovi su indeksirani koristeći JEMS program za simulaciju [22] koristeći ICSD karticu 160890 sa unetom korekcijom za parametar rešetke i položaj jona u skladu sa rezultatima dobijenim iz XRD merenja i Ritveldove analize. Posmatran je određen broj slika gde su čestice neaglomerisane i dobro orjentisane prema snopu elektrona iz čega je procenjeno da je okvirna veličina čestica između 10 i 20 nm. Na slici 8.20.c. prikazana je najmanja čestica $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Eu^{3+}$ u aglomeratu. Čestica je veličine 5 nm i orjentisana je duž [101] ose. Određeno je rastojanje između ravni $d_{2-22}=0,320$ nm što je u saglasnosti sa vrednošću koja je dobijena simulacijom $d_{2-22}=0,312$ nm. Na slici 8.20.d. prikazana su dve spojene čestice. Na desnoj čestici je strelicom naznačena dislokacija. Leva čestica orjentisana je duž [104] ose i određeno je rastojanje između ravni $d_{0-20}=0,612$ nm što je u relativno dobroj saglasnosti sa vrednošću koja je dobijena simulacijom $d_{0-20}=0,551$ nm.



Slika 8.20. (a) TEM uzorka $(Y_{0.5}La_{0.5})_2O_3:Eu^{3+}$, (b) elektronska difrakcija odabrane površine sa prstenovima indeksiranim u skladu sa podacima za Y_2O_3 , (c) HRTEM čestice od 5 nm sa simulacijom položaja jona duž [101] ose, (d) HRTEM spoja dve čestice sa strelicom koja pokazuje dislokaciju u desnoj čestici i simulacijom položaja jona duž [104] ose na levoj čestici

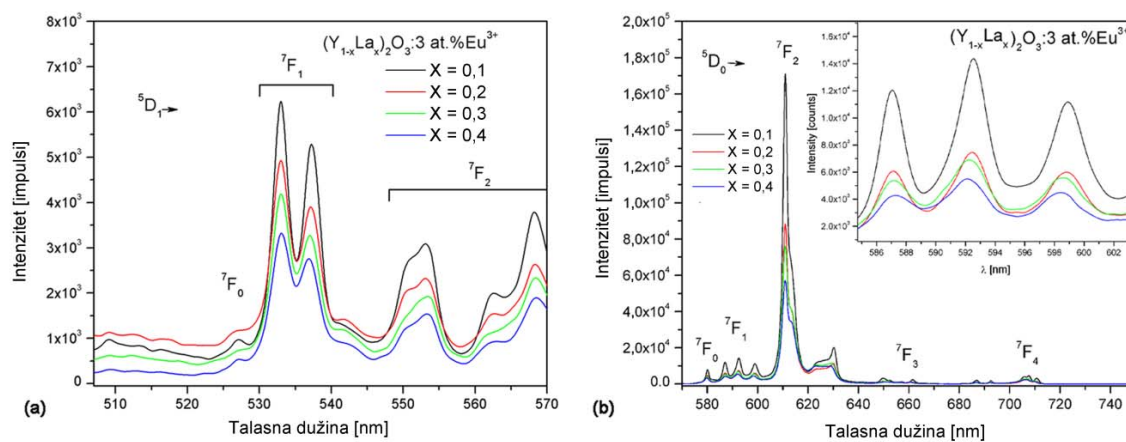
Seriya uzorka $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) okarakterisana je fotoluminescentnom ekscitacionom i emisionom spektroskopijom. Uzorci su tabletirani bez dodatka aditiva u tablete prečnika 12 mm. Na slici 8.21. prikazani su ekscitacioni spektri uzoraka ($\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$) snimani u spektralnoj oblasti između 280 i 500 nm.



Slika 8.21. Eksitacioni spektri uzoraka $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:3 \text{ at\% Eu}^{3+}$ ($x = 0,1 - 0,4$) snimani sa $\lambda_{em} = 611 \text{ nm}$

Spektri svih uzoraka imaju slične spektralne karakteristike: ivicu trake prenosa naelektrisanja CT (*engl.* Charge transfer) u oblasti ispod 300 nm, i nekoliko oštih linija na većim talasnim dužinama, koje potiču od prelaza $4f^6$ konfiguracije Eu^{3+} jona. Kao što se može videti, ti prelazi se nalaze na približno istim vrednostima talasnih dužina za sve uzorke jer nastaju prelazima unutar $4f$ orbitale koja je zaštićena od uticaja okoline kompletno popunjenim $5s$ i $5p$ orbitalama. Međutim, promenom u strukturi matrice dolazi do promene intenziteta kristalnog polja koji deluju na jone Eu^{3+} što dovodi do malih promena energija prelaza.

Pobuđivanjem jona Eu^{3+} na $^5\text{L}_6$ (393 nm) energetski nivo javljaju se intenzivni emisijski maksimumi u vidljivoj spektralnoj oblasti. Da bi se prelazi videli jasnije, na slici 8.22 su prikazani emisijski spektri u dve spektralne oblasti: (a) 500–570 nm gde se nalaze emisije koje potiču od $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ prelaza i (b) oblast 570–750 nm gde se nalaze emisije koje potiču od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ prelaza.



Slika 8.22. Emisioni spektri uzoraka $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3:3 \text{ at.}\% \text{Eu}^{3+}$ ($x = 0.1 - 0.4$) snimani sa $\lambda_{\text{exc}} = 393 \text{ nm}$ u oblastima: (a) 500–570 nm; (b) 570–750 nm. Štarkovo cepanje $^7\text{F}_1$ nivoa je uvećano i ubačeno kao dodatak na slici (b)

Uslovi merenja su za svaki region su podešeni nezavisno da bi se pojačala emisija i dobila bolja rezolucija. Emisione linije na 527, 533, 537, 553 i 568 nm potiču od $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_{0,1,2}$ prelaza, respektivno (Slika 8.22.a). U biksbitnoj strukturi matrice postoji 25% katjonskih mesta centrosimetričnog C_{3i} (S_6) okruženja i 75% necentrosimetričnog C_2 okruženja [23]. Joni Eu^{3+} preferentno naseljavaju C_2 mesto odakle potiče više prelaza, dok zbog selekcionih pravila samo jedan prelaz magnetne prirode ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$) može da potiče iz centrosimetričnog S_6 mesta. Na slici 9.22.b se vidi pet jasnih prelaza koji se nalaze oko 580, 592, 611, 652 i 707 nm, a potiču od $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_{0-4}$ prelaza jona Eu^{3+} u C_2 mestu. Verovatnoća emisije iz S_6 mesta opada sa porastom sadržaja jona La^{3+} u matrici, pošto je

uslovljena zavisnošću veličine dopantnog jona koji se rastvara u matrici (u ovom slučaju jon Eu^{3+}) i prečnika katjona matrice [24]. Slaba emisija sa maksimumom na oko 582 nm koja potiče od ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ iz S_6 opažena je samo kod uzorka sa najmanjim sadržajem lantana ($\text{Y}_{1-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}$ ($x = 0,1$).

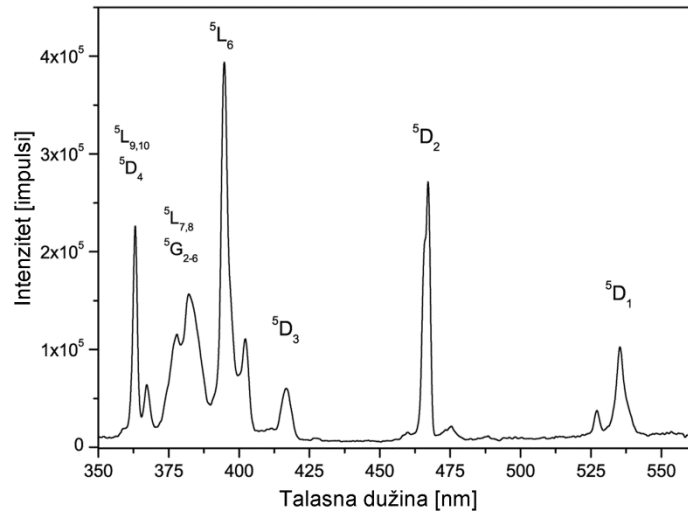
U tabeli 8.6 su date vrednosti energija Štarkovih nivoa jona Eu^{3+} u kubičnim biksbitnim strukturama ($\text{Y}_{1-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) koji su eksperimentalno dobijeni iz ekscitacionih i emisionih spektara.

Tabela 8.6. Eksperimentalni Štarkovi nivoi Eu^{3+} u čvrstim rastvorima ($\text{Y}_{1-x}\text{La}_x$) $_2\text{O}_3:3 \text{ at\%}$ Eu^{3+} ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$)

${}^{2S+1}\text{L}_J$	Eksperimentalni Štarkovi nivoi (cm^{-1})			
	($\text{Y}_{0,9}\text{La}_{0,1}$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}$	($\text{Y}_{0,8}\text{La}_{0,2}$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}$	($\text{Y}_{0,7}\text{La}_{0,3}$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}$	($\text{Y}_{0,6}\text{La}_{0,4}$) $_2\text{O}_3:\text{Eu}$
${}^7\text{F}_0$	0	0	0	0
	206	209	211	213
${}^7\text{F}_1$	364	366	356	349
	547	543	536	529
	875	875	875	875
	928	928	933	939
${}^7\text{F}_2$	1195	1193	1195	1193
	1277	1275	1275	1280
	1376	1368	1358	1343
	1847	1845	1845	1866
	1866	1878	1869	1897
${}^7\text{F}_3$	1904	1899	1904	1925
	2021	2016	2009	2009
	2124	2117	2106	2101
${}^7\text{F}_4$	2685	2683	2683	2683

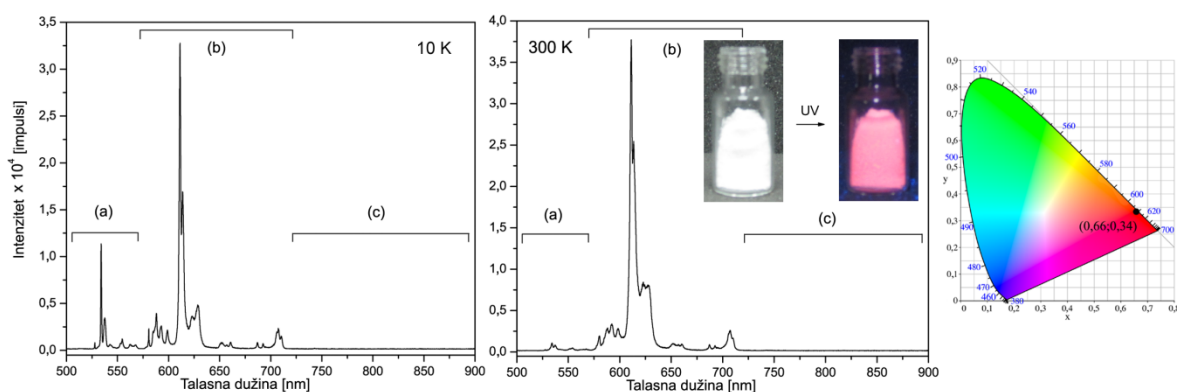
	2801	2799	2791	2791
	3077	3075	3069	3061
	3107	3107	3097	3087
	3167	3167	3155	3147
⁵ D ₀	17241	17241	17241	17241
⁵ D ₁	18622	18622	18622	18622
	18975	18975	18975	18975
⁵ D ₂	21413	21413	21413	21413
	21505	21505	21505	21505
⁵ D ₃	24038	24038	24038	24038
	24752	24752	24752	24752
⁵ L _{6,7}	25000	25000	25000	25000
	25126	25126	25126	25126
	25349	25349	25349	25349
	25853	25853	25853	25853
⁵ G ₂₋₆ , ⁵ L ₈	26048	26048	26048	26048
	26192	26192	26192	26192
⁵ L ₉ , ⁵ D ₄	27263	27263	27263	27263
	27525	27525	27525	27525
⁵ H _{3,7}	30395	30395	30395	30395
	31056	31056	31056	31056
	32605	32605	32605	32605
³ P ₀	32895	32895	32895	32895
⁵ F ₂₋₅	33333	33333	33333	33333
	33681	33681	33681	33681

Ekscitacioni spektar uzorka (Y_{0,5}La_{0,5})₂O₃:Eu je meren na sobnoj temperaturi u spektralnoj oblasti od 350 do 570 nm. Spektar sa obeleženim energetskim nivoima je prikazan na slici 8.23.



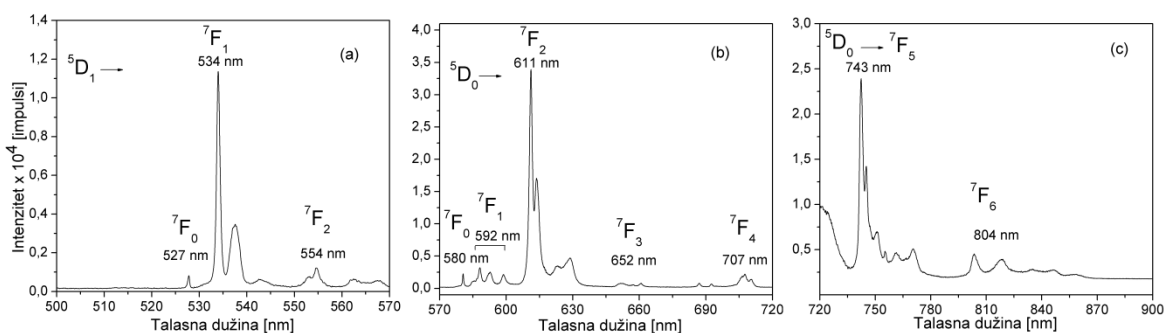
Slika 8.23. Eksitacioni spektar uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ sniman sa $\lambda_{em} = 580.3 \text{ nm}$

Emisioni spektri uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3: \text{Eu}$ su snimani sa OPO sistemom zbog dodatne mogućnosti snimanja na niskoj temperaturi. Pobuđivanjem na 5D_2 nivo talasnom dužinom 466 nm dobijaju se intenzivni emisioni spektri u vidljivoj oblasti. Na slici 8.24. prikazani su emisioni spektri snimani na 10 K i 300 K, sa označenim delovima u tri spektralne oblasti: (a) 500–570 nm, (b) 570–720 nm i (c) 720–900 nm, koje su detaljnije karakterisane. Na slici 8.24. je takođe prikazana i fotografija uzorka osvetljenog UV lampom i CIE (*franc.* Commission internationale de l'éclairage) dijagram koji predstavlja matematički definisan prostor boje, uveden kao internacionalni standard 1931 godine (International Commission on Illumination). Za uzorak sniman na 300 K dobijene su koordinate crvene boje $x = 0,66$, $y = 0,34$.

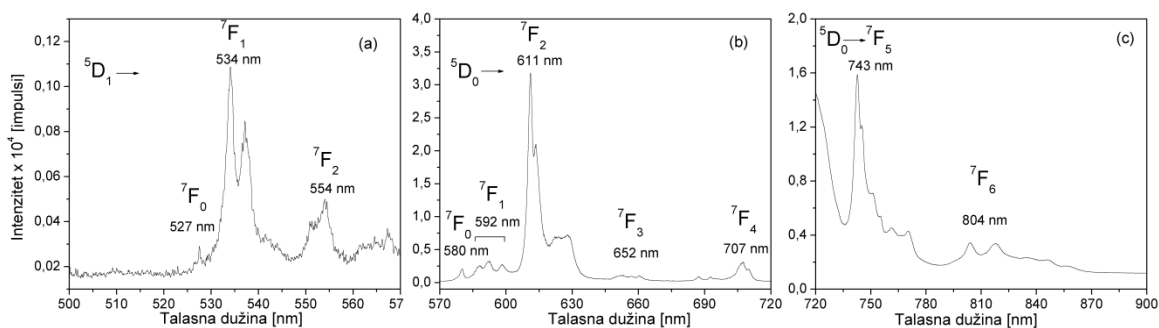


Slika 8.24. Emisioni spektri uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$, sniman sa $\lambda_{\text{exc}} = 466 \text{ nm}$, na 10 K (levo) i 300 K (desno)

Radi detaljnijeg prikaza, na slikama 8.25. i 8.26. dati su emisioni spektri na obe temperature u tri spektralne oblasti: (a) 500–570 nm, (b) 570–720 nm i (c) 720–900 nm. Za svaku oblast talasnih dužina eksperimentalni uslovi su nezavisno podešavani radi pojačanja intenziteta i rezolucije.



Slika 8.25. Emisioni spektri uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ snimani na 10 K u tri spektralne oblasti: (a) 500–570 nm, (b) 570–720 nm i (c) 720–900 nm



Slika 8.26. Emisioni spektri uzorka $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ snimani na 300K u tri spektralne oblasti: (a) 500–570 nm, (b) 570–720 nm i (c) 720–900 nm

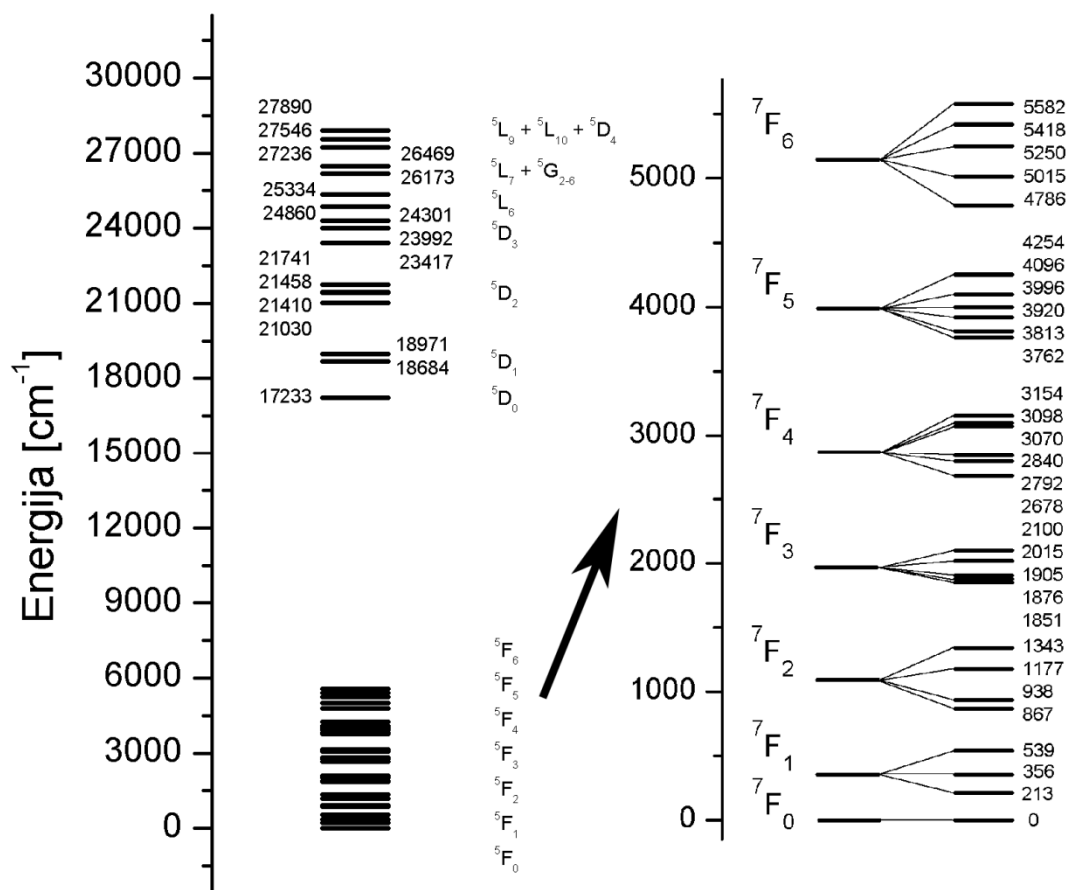
Emisione linije na 527 nm, 534 nm i 554 nm potiču od ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_0$, 7F_1 i 7F_2 prelaza, respektivno, što je prikazano na slikama 9.25.(a) i 9.26.(a). Kao što se iz prikazanih spektara može videti, intenzitet emisije sa 5D_1 nivoa iz uzorka ohlađenog na 10 K je za red veličine veći, što je očekivano zbog smanjenja neradijacione deekscitacije preko CT stanja. Pet karakterističnih emisija na oko 580, 592, 611, 652 i 707 nm potiču od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ i 4) prelaza, respektivno, što je prikazano na slikama 9.25.(b) i 9.26.(b). Kao što je očekivano, najintenzivnija linija potiče od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza na oko 611 nm. Na slikama 9.25.(c) i 9.26.(c) uočavaju se multipleti sa maksimalnim vrednostima na oko 743 nm i 804 nm koji potiču od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ prelaza, respektivno.

Zavisnosti intenziteta emisije 5D_0 i 5D_1 nivoa od vremena nakon eksitacije (vreme života) za uzorak $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:3 \text{ at.}\% \text{ Eu}$ određivane su pobuđivanjem na 5D_2 nivo talasnom dužinom 464 nm, u temperaturskom opsegu od 10K do 300K.

U oba slučaja, vrednosti 5D_0 vremena života dobijane su prikazivanjem zavisnosti jednom eksponencijalnom funkcijom što ukazuje na postojanje jednostepenog procesa deekscitacije. Dobijene vrednosti vremena života za 5D_0 i 5D_1 emitujuće nivoe su 1,3 ms i 133 μs dobijene merenjem na 10 K, i 1,3 ms i 86 μs dobijene merenjem na 300 K. Vreme života 5D_1 nivoa pokazuje visoku vrednost $\sim 130 \mu\text{s}$. Kako je verovatnoća kros-relaksacionih procesa obrnuto srazmerna vremenu života emisije 5D_1 nivoa, rezultat

ukazuje da je raspodela Eu^{3+} jona kroz matricu homogena, što potvrđuje rezultate EDX tehnike mapiranja. Međutim, vreme života $^5\text{D}_1$ nivoa opada sa porastom temperature usled povećanja energije fonona što dovodi do veće učestalosti neradijacionih prenosa energije.

Na slici 8.27. shematski su prikazane vrednosti energija Štarkovih nivoa jona Eu^{3+} u kubičnom biksbitnom čvrstom rastvoru $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ koji su eksperimentalno dobijeni iz ekscitacionih i emisionih spektara. Na levom delu slike prikazane su sve dobijene vrednosti energija, dok su na desnom delu prikazane energije dobijene položajima linija iz emisionog spektra snimanog na 10 K.



Slika 8.27. Shematski prikaz eksperimentalno dobijenih Štarkovih nivoa jona Eu^{3+} u kubičnom biksbitnom čvrstom rastvoru $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:\text{Eu}$

Parametri kristalnog polja (B_0^2) i (B_2^2) mogu se izračunati pomoću vrednosti energija 7F_1 tripleta jona Eu^{3+} u C_2 mestu [25] koristeći jednačine (3.13-3.15):

Koristeći parametre (B_0^2) i (B_2^2), i uprošćen model opisivanja kristalnog polja predloženih od Auzela i Malte [26,27], jačina kristalnog polja se može izračunati po formuli:

$$N_v = \left\{ \frac{4\pi}{5} [(B_0^2)^2 + 2 (B_2^2)^2] \right\}^{1/2}. \quad (8.1)$$

U tabeli 8.7. sumirani su podaci potrebni za računanje jačine kristalnog polja sistema od Y_2O_3 do čvrstog rastvora $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3$ dopiranih jonima europijuma. U tablici se nalaze položaji nivoa 7F_0 i 7F_1 , baricentar i energija cepanja 7F_1 nivoa, izračunate vrednosti parametara kristalnog polja (B_0^2) i (B_2^2) i jačina kristalnog polja N_v . Takođe, radi daljeg tumačenja rezultata i predstavljanja na slici 9.28., u tabeli su navedene vrednosti za jonske prečnike svih sistema koji su izračunati prema sledećoj formuli:

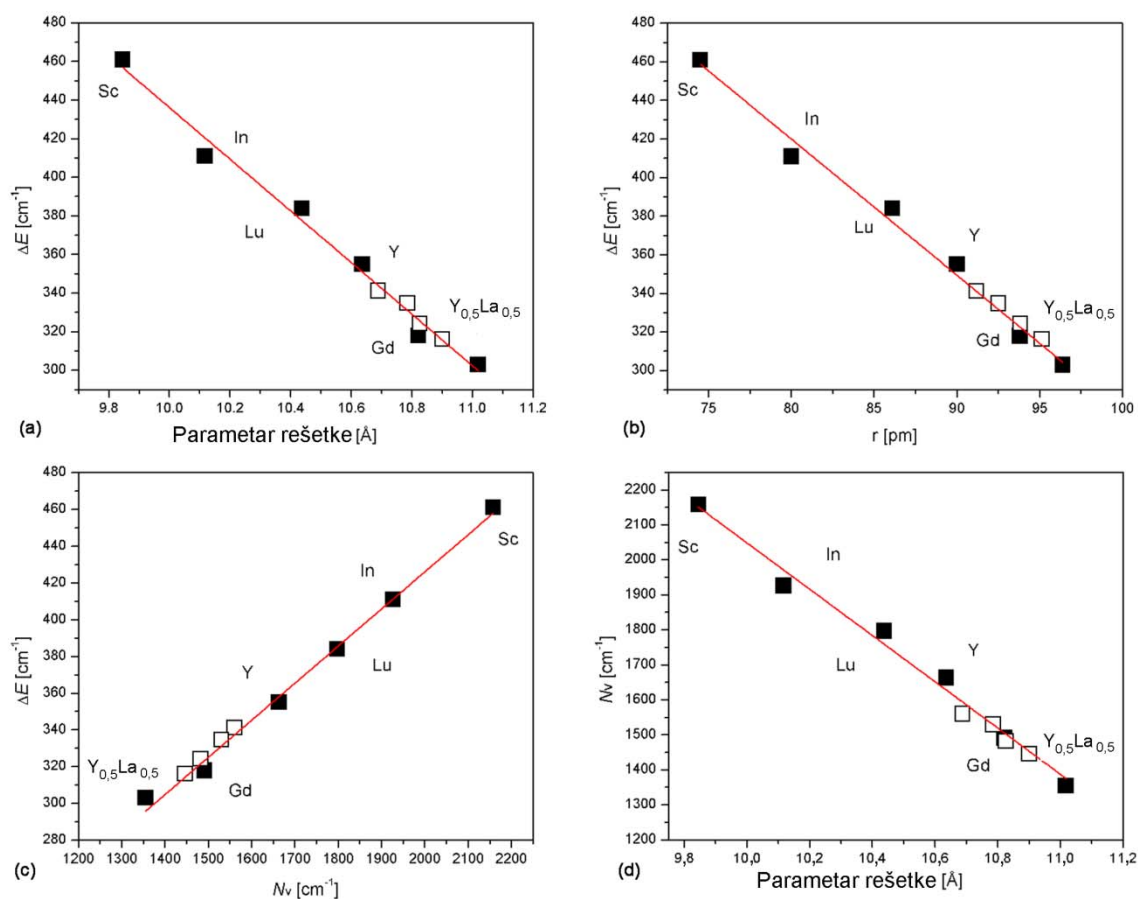
$$r_{avg} = xr(\text{Y}^{3+}) + yr(\text{La}^{3+}) + zr(\text{Eu}^{3+}), \quad (8.2)$$

gde su x , y i z udeli odgovarajućih jona u strukturi.

Tabela 8.7. Relevantni podaci za računanje jačine kristalnog polja sistema sistema od čistog Y_2O_3 do čvrstog rastvora $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3$ dopiranih jonom europijuma

	Y_2O_3	$(Y_{0,9}La_{0,1})_2$	$(Y_{0,8}La_{0,2})_2O_3$	$(Y_{0,7}La_{0,3})_2O_3$	$(Y_{0,6}La_{0,4})_2O_3$	$(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3$
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ [nm]	579,95	580,00	580,00	580,00	580,00	580,25
${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$	586,70	587,00	587,10	587,20	587,25	587,92
[nm]	592,40	592,50	592,58	592,22	592,00	592,35
	598,80	599,00	598,87	598,60	598,36	598,06
Baricentar						
7F_1 [cm^{-1}]	368	372	373	368	364	367
ΔE (${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$)						
[cm^{-1}]	350	341	335	324	316	303
B_0^2 [cm^{-1}]	-27	-42	-45	-59	-71	-78
B_2^2 [cm^{-1}]	-703	-696	-683	-662	-645	-602
N_v [cm^{-1}]	1575	1560	1531	1483	1446	1355
r_{avg} [Å]	9,03525	9,11775	9,24975	9,38175	9,51375	9,64575

Na slici 8.28. (a–c) prikazane su zavisnosti maksimalnog cepanja 7F_1 nivoa (ΔE) u odnosu na: parametar rešetke, izračunatog poluprečnika katjona i jačine kristalnog polja. Rezultati prikazani belim kvadratima za $(Y_{1-x}La_x)_2O_3:Eu$ ($x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4$) su u dobroj saglasnosti sa linearnom zavisnošću ΔE u odnosu na date parametre niza europijumom dopiranih poznatih kubičnih biksbitnih oksida (koji su prikazani crnim kvadratima) Sc_2O_3 , In_2O_3 , Lu_2O_3 , Y_2O_3 , Gd_2O_3 [25] i $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3$ [28]. Dok vrednosti ΔE opadaju sa porastom vrednosti parametra rešetke i poluprečnika katjona, one rastu sa porastom vrednosti jačine kristalnog polja. Kao što se može videti, dobijene vrednosti ΔE za niz ispitivanih čvrstih rastvora La_2O_3 – Y_2O_3 sistema pokazuju iste karakteristike kao i poznate seskvioksidne, biksbitne matrice. Dobijena slaganja dodatno potvrđuju rezultate XRD analize, koja pokazuje na čvrsti rastvori nanočestica La_2O_3 – Y_2O_3 kristališu u kubičnoj biksbitnoj strukturi do 50% udela La_2O_3 . Takođe, na slici 8.28. (d) se vidi odlično slaganje izračunate jačine kristalnog polja sa parametrom rešetke, koji opada od Sc_2O_3 do kubičnog biksbitnog čvrstog rastvora $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3$, i odgovara porastu prosečne RE–O udaljenosti udaljenosti.



Slika 8.28. Grafički prikaz vrednosti cepanja (ΔE) ⁷F₁ nivoa u zavisnosti od: (a) parametra rešetke, (b) poluprečnika katjona i (c) jačine kristalnog polja (N_v); kao i (d) jačine kristalnog polja (N_v) od parametra rešetke za Eu³⁺ u kubičnim bixbitm oksidima, crni kvadrati [25,28], beli kvadrati [6]

Na osnovu dobijenih slaganja, mogu da se postave semi-empirijske jednačine koje povezuju strukturne (a , r) i fotoluminescentne parametre (ΔE , N_v), dobijene interpolacijom rezultata prikazanih na slici 8.28:

$$\Delta E [\text{cm}^{-1}] = 1770 - 133 \times a [\text{Å}];$$

$$\Delta E [\text{cm}^{-1}] = 980 - 7.0 \times r [\text{pm}];$$

$$\Delta E [\text{cm}^{-1}] = 22 + 0.20 \times N_v [\text{cm}^{-1}];$$

$$N_v [\text{cm}^{-1}] = 8700 - 660 \times a [\text{\AA}],$$

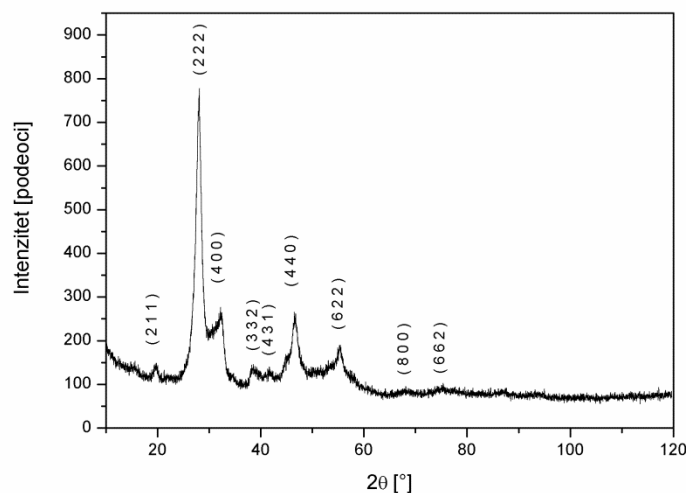
Iz čega sledi jednostavna semi-empirijska jednačina kojom se povezuje parametar rešetke kubične matrice sa energijom cepanja 7F_1 emisije jona europijuma:

$$a [\text{\AA}] = 13.3083 - \frac{1}{133} \Delta E [\text{cm}^{-1}], \quad (8.3)$$

koja se može primenjivati na celu grupu kubične seskvioksidne grupe jedinjenja.

8.4. Čvrst rastvor $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ sa udelom 50% La_2O_3 dopiram jonima samarijuma, $\text{LaYO}_3:\text{Sm}^{3+}$

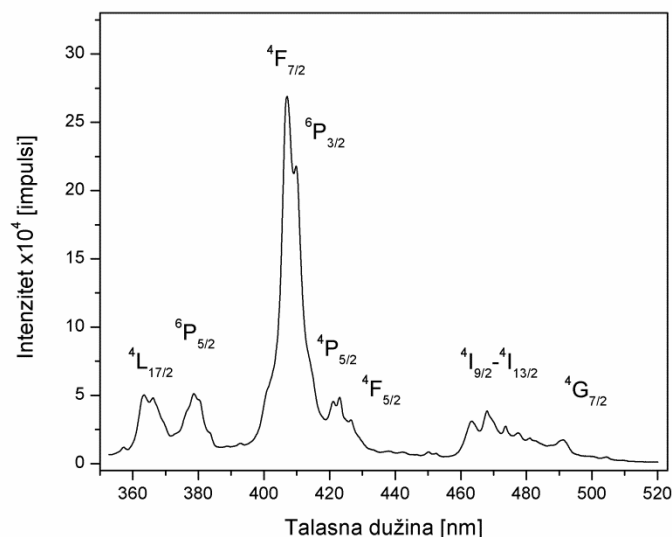
Uzorak $\text{LaYO}_3: 0,3 \text{ at\% Sm}^{3+}$ napravljen je metodom polimerno-kompleksnog rastvora. Koncentraciono gašenje emisije i vremena života jona Sm^{3+} se javlja na znatno nižim sadržajem dopanta nego što je to slučaj za jon Eu^{3+} [11]. Zbog toga je uzorak dopiran jonima Sm^{3+} koncentracije 0,3 at% u odnosu na sve prisutne atome, što je optimalna koncentracija za intenzivnu emisiju i optimalno za vreme života karakterističnog ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ prelaza [29,30]. Uzorak u obliku praha je karakterisan rendgenostrukturalnom analizom.



Slika 8.29. Rendgenostrukturni difraktogram $(Y_{0,5}La_{0,5})_2O_3:Sm^{3+}$ uzorka. Difrakcioni maksimumi su indeksirani u skladu sa JCPDS karticom 41-1105 kubičnog Y_2O_3

Na slici 8.29. prikazan je difraktogram za dati uzorak, gde su maksimumi indeksirani na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 (Y_2O_3). XRD analiza je potvrdila da uzorak kristališe u kubičnoj strukturi biksbitnog tipa, prostorne grupe $Ia\bar{3}$, formirajući čvrsti rastvor $La_2O_3-Y_2O_3$ sa udelom 50% La_2O_3 . Veličina kristalita od $57,55\text{Å}$ procenjena je Debay-Sherrer-ovom formulom koristeći širinu na polu-visini najintenzivnije (222) refleksije. Parametar rešetke $a=11.006\text{ Å}$ procenjen koristeći PowderCell 2.4 softver. Dobijene vrednosti veličine kristalita i parametra rešetke uzorka su veoma slične vrednostima dobijenim za uzorak iste matrice dopirane jonima europijuma, gde je $a=11.018\text{ Å}$.

Na slici 8.30. prikazan je eksitacioni spektar kubičnog $LaYO_3:Sm^{3+}$ meren na sobnoj temperaturi dobijen talasnom dužinom pobuđivanja $\lambda_{em.} = 606\text{ nm}$.

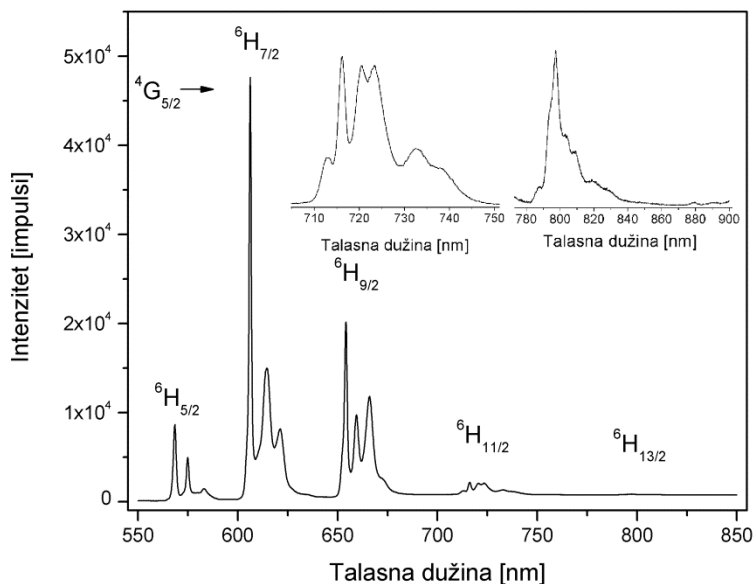


Slika 8.30. Ekscitacioni spektar kubičnog $\text{LaYO}_3:\text{Sm}^{3+}$, $\lambda_{\text{em}} = 606 \text{ nm}$

Pošto je energija procepa za jon samarijuma između ${}^6\text{F}_{11/2}$ i ${}^6\text{H}_{5/2}$ relativno male energije, $\sim 6,700 \text{ cm}^{-1}$ [31], značajan broj linija u ekscitacionom spektru potiče od velikog broja mogućih prelaza između viših i nižih energetskih nivoa. Za apsolutno određivanje energija svih prelaza bila bi potrebna detaljna studija za jon u datom kristalnom okruženju kao što je to urađeno za samarijum u itrijum-aluminijum-garnetu ($\text{Sm}^{3+}:\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$) [32]. Na slici 9.30 označene su linije koje dominantno potiču od ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{L}_{17/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^6\text{P}_{3/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{P}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{9/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{13/2}$ i ${}^6\text{H}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{G}_{7/2}$ prelaza [33–35].

Pošto je elektronska konfiguracija jona Sm^{3+} tipična za jone retkih zemalja, gde je delimično popunjena $4f$ orbitala zaštićena od uticaja okruženja popunjenim $5s^2$ i $5p^6$ orbitalama, očekuje se da će emisijski spektra imati oštre intenzivne maksimume koji odgovaraju karakterističnim prelazima jona Sm^{3+} . Emisija jona Sm^{3+} ($4f^5$) se slično kao i kod jona Eu^{3+} nalazi u narandžasto-crvenoj spektralnoj oblasti jer dominantno potiče od prelaza sa ${}^4\text{G}_{5/2}$ pobuđenog nivoa na osnovno stanje ${}^6\text{H}_{5/2}$ i više nivoe ${}^6\text{H}_J$ ($J > 5/2$), sa intenzivnom emisijom u opsegu 600–625 nm (sl. 8.31).

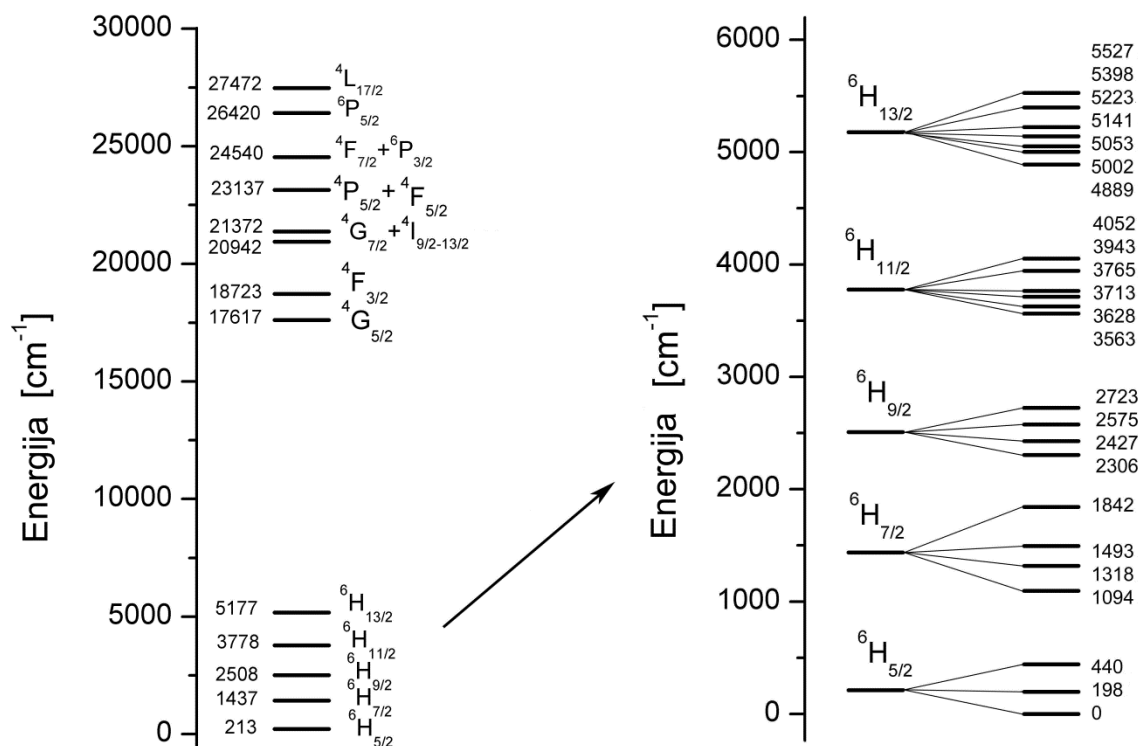
Emisioni spektar kubičnog $\text{LaYO}_3:\text{Sm}^{3+}$ meren je na temperaturi 10 K sa talasnom dužinom pobuđivanja $\lambda_{\text{exc.}} = 477 \text{ nm}$ prikazan je na slici 8.31.



Slika 8.31. Emisioni spektar kubičnog $\text{LaYO}_3:\text{Sm}^{3+}$, $\lambda_{\text{ex}} = 477 \text{ nm}$

Obeleženi su karakteristični prelazi sa baricentrima na 575,49 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$), 619,23 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$), 663,05 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$), 724,02 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{11/2}$) i 805,73 nm (${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$). Prelazi na ${}^6\text{H}_{11/2}$ i ${}^6\text{H}_{13/2}$ u odnosu na niže nivoe značajno manjeg intenziteta tako da su optimizacijom parametara merenja pojačani i kao takvi prikazani kao ubačeni delovi na slici.

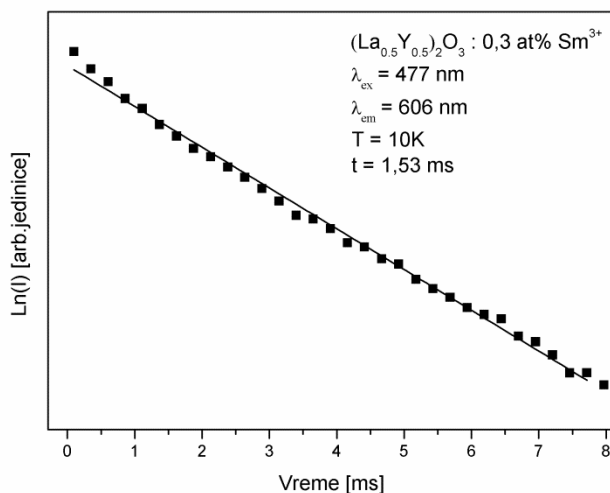
Iz eksperimentalno dobijenih položaja ekscitacionih i emisionih maksimuma određene su energije Štarkovih nivoa jona Sm^{3+} u kubičnom biksbitnom čvrstom rastvoru $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:0,3 \text{ at\% Sm}^{3+}$. Dobijene vrednosti su shematski prikazane na slici 8.32.



Slika 8.32 Dijagram energetske nivoa jona Sm^{3+} u kubičnoj LaYO_3 matrici

Na levom delu slike prikazane su sve dobijene vrednosti energija, dok su na desnom delu prikazane energije dobijene položajima linija iz emisionog spektra snimanog na 10 K, radi veće oštine linija i boljeg određivanja maksimuma.

Vreme života pobuđenog $4G_{5/2}$ nivoa jona Sm^{3+} određivana je i na sobnoj temperaturi i na 10K talasnom dužinom ekscitacije 477 nm na talasnoj dužini najintenzivnije narandžasto-crvene emisije 606 nm što odgovara prvom maksimumu $6H_{7/2}$ nivoa.



Slika 8.33. Zavisnost logaritma intenziteta emisije uzorka $(\text{Y}_{0,5}\text{La}_{0,5})_2\text{O}_3:0,3 \text{ at\% Sm}^{3+}$ od vremena nakon pobuđivanja

Na slici 8.33. prikazano je linearna interpolacija logaritmovane vrednosti intenziteta emisije u odnosu na vreme nakon pobuđivanja. Dobijena vrednost od oko 1,5 ms na 10 K odgovara vrednosti dobijenoj na sobnoj temperaturi. Dobijena vrednost vremena života je veća od vrednosti za $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ (1,0 ms) dobijen metodom sagorevanja pri kojoj je kristalit bio veći (38 nm) [30], a u saglasnosti sa nanokristaliničnim $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ (1,6 ms) [29]. Usled prisustva lantana u matrici, dobijeni kristalit je značajno manji od čistog $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$ koji je dobijen sličnim metodama. Više vrednosti vremena života emisije jona u nanokristalima u odnosu na kompaktne materijale može se pripisati promeni u indeksu refrakcije samog materijala, što je prvi predložio Melcer sa saradnicima, a dato je formulom 4.1. [36]. Usled veoma male čestice i značajnog odnosa površine u odnosu na zapreminu čestice, uvodi se efektivni indeks prelamanja samog materijala u koji se unosi korekcija za vazduh čiji je indeks prelamanja $n=1$, što je značajno manje od indeksa refrakcije za Y_2O_3 ($n=1,79$) i La_2O_3 ($n=2,013$). Po Melcerovoj formuli indeks refrakcije je obrnuto srazmeran radijativnom vremenu života, što je u saglasnosti sa dobijenim dužim vremenima života nanokristalnih uzoraka.

Literatura:

1. Ž. Antić, R. Krsmanović, M. Wojtowicz, E. Zych, B. Bártová, M.D. Dramićanin, *Optical Materials* 32 (2010) 1612–1617.
2. R. M. Krsmanović, Ž. Antić, M. G. Nikolić, M. Mitrić, M. D. Dramićanin, *Ceramic International* 37 (2011) 525–531.
3. L. Liu, X. Chen, *Nanotechnology* 18 (2007) 255704–255712.
4. R. Schmechel, H. Winkler, L. Xiaomao, M. Kennedy, M. Kolbe, A. Benker, M. Winterer, R. A Fischer, H. Hahn, H. von Seggern, *Scripta Materialia* 44 (2001) 1213–1217.
5. E. Zych, M. Karbowski, K. Domagala, S. Hubert *Journal of Alloys and Compounds* 341 (2002) 381–384.
6. V. Đorđević, Ž. Antić, M.G. Nikolić, M.D. Dramićanin, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 276–282.
7. M. Méndez, Y. Cesteros, L. F. Marsal, A. Giguère, D. Drouin, P. Salagre, P. Formentín, J. Pallarès, M. Aguiló, F. Díaz, J.J. Carvajal, *Inorganic Chemistry* 51 (2012) 6139–6146.
8. G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*, Wiley, 2004.
9. P. Aldebert, J. P. Traverse, *Materials Research Bulletin* 14 (1979) 303–323.
10. G. W. Beall, W. O. Milligan, H. A. Wolcott, *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 39 (1977) 65–70.
11. G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin 1994.
12. J. G. Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, England, 2005.
13. S. K. Singh, A. K. Singh, D. Kumar, O. Prakash, S. B. Rai, *Applied Physics B* 98 (2010) 173–179.

14. K. Binnemans, C. Goller-Walrand, *Journal of Rare Earths* 14 (1996) 173–180.
15. R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, *Molecular Physics* 102 (2004) 1319–1330.
16. P. A. Tanner, *Chemical Society Review* 42 (2013) 5090–5101.
17. M. Nazarov, D. Y. Noh, *New Generation of Europium- and Terbium-Activated Phosphors: From Syntheses to Applications*, Pan Stanford Publishing, 2011.
18. S. F. A. Kettle, *Symmetry and Structure: Readable Group Theory for Chemists*, Wiley, 1995.
19. J. C. G. Bünzli, S. V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, u: P. Hänninen, H. Härmä (Ed.), *Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological Aspects*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010.
20. R. D. Shannon, *Acta Crystallographica A* 32 (1976) 751–767.
21. B. H. O'Connor, T. M. Valentine, *Acta Crystallographica B* 25 (1969) 2140–2144.
22. P. A. Stadelmann JEMS, Java Electron Microscopy Software. <http://cimewww.epfl.ch/people/stadelmann/jemsWebSite/jems.html> edn. EPFL, Lausanne (poslednji put pristupljeno u januaru 2012).
23. G. Adachi, N. Imanaka, *Chemical Reviews* 98 (1998) 1479–1514
24. C. R. Stanek, K. J. McClellan, B. P. Uberuaga, K. E. Sickafus, Determining the site preference of trivalent dopants in bixbyite sesquioxides by atomic-scale simulations, *Physical Review B* 75 (2007) 134101.
25. A. Monteil, M. El-Jouad, G. Alombert-Goget, S. Chaussedent, N. Gaumer, A. Mahot, A. Chiasera, Y. Jestin, M. Ferrari, Relationship between structure and optical properties in rare earth-doped hafnium and silicon oxides: Modeling and spectroscopic measurements, *Journal of Non-Crystalline Solids* 354 (2008) 4719–4722.
26. F. Auzel, *Materials Research Bulletin* 14 (1979) 223–231.

27. F. Auzel, O. L. Malta, *Journal de Physique* 44 (1983) 201–206.
28. V. Đorđević, M. G. Nikolić, B. Bartova, R. M. Krsmanović, Ž. Antić, M. D. Dramićanin, *Journal of Nanoparticle Research* 15 (2013) 1322.
29. F. Vetrone, J-C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Nanotechnology* 15 (2004) 75–81.
30. C. A. Kodaira, R. Stefani, A. S. Maia, M. C. F. C. Felinto, H. F. Brito, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 616–622.
31. I. A. Zhmyreva, V. P. Kolobkov, G. O. Karapetyan, E. G. Bondarenko, *Journal of Applied Spectroscopy* 8 (1968) 39–43.
32. J. B. Gruber, B. Zandi, M. F. Reid, *Physical Review B* 60 (1999) 15643.
33. G. Lakshminarayana, R. Yang, M. Mao, J. Qiu, I. V. Kityk, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 2668–2673.
34. A. Lupei, C. Tiseanu, C. Gheorghe, F. Voicu, *Applied Physics B* 108 (2012) 909–918.
35. C. Gheorghea, A. Lupeia, F.M. Voicua, C. Tiseanua, *Journal of Alloys and Compounds* 588 (2014) 388–393.
36. R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, *Physical Review B* 60 (1999) R14012.

9. Zaključak

Zadatak ove teze, da se sintetišu i okarakterišu novi materijali na bazi čvrstih rastvora $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ dopiranih jonima europijuma i samarijuma, dao je kako fundamentalni doprinos nauci, tako i mogućnost praktične primene. Optimizovanom metodom sagorevanja polimerno kompleksnog rastvora (PCS), koja podrazumeva upotrebu polimera kao helatnog sredstva i ujedno goriva koje omogućava dobijanje finalnih proizvoda na dovoljno niskoj temperaturi za formiranje nanokristalita, razvijena je nova metoda sinteze za dati sistem. Dobijanjem nanočestica omogućilo je kristalizaciju uzoraka u željenoj fazi i dobijanje novih fosfora kubične strukture. Metoda omogućuje odlično iskorišćenje polaznih supstanci sa kvantitativnim prinosom dobijenih materijala čime pokazuje potencijal za komercijalno, industrijsko dobijanje materijala. Dobijenom kubičnom strukturom, dati materijali mogu biti potencijalni prekursori za transparentne keramike.

Istraživanja u okviru teze rađena su sistematski, ispitujući detaljno sve bitne karakteristike, počevši od prekursora do finalnih proizvoda. Tako je sintetisano i okarakterisano više sistema, od početnih itrijum(III)-oksida (Y_2O_3) i lantan(III)-oksida (La_2O_3) dopiranih jonom europijuma, do sistema čvrstih rastvora sa različitim udelom komponenata $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0,1\text{--}0,5$). Ceo sistem čvrstih rastvora dopiran je jonima europijuma a finalni proizvod sa maksimalnim udelom lantan(III)-oksida dopiran je i jonima samarijuma. Značajan osvrt dat je i na formiranju lantan-hidroksida usled hidratacije lantan-oksida, gde dobijeni rezultati mogu potpuno otkloniti nedoumice i potencijalne greške u masovnoj upotrebi ovog oksida.

Rendgenostrukturnom analizom prahova dobijenih PCS metodom pokazano je da matrica Y_2O_3 kristališe u kubičnoj strukturi biksbitnog tipa, prostorne grupe $\text{Ia}\bar{3}$, dok matrica La_2O_3 kristališe u heksagonalnoj strukturi prostorne grupe $\text{P}\bar{3}m1$. Stajanjem u vlažnoj atmosferi matrica La_2O_3 u potpunosti prelazi u $\text{La}(\text{OH})_3$ koji kristališe u heksagonalnoj strukturi prostorne grupe $\text{P}63/m$. Pravljenjem serije čvrstih rastvora ($\text{Y}_{1-x}\text{La}_x$)₂O₃ dobijeni su materijali sa kubičnom strukturom, dok se materijali sa heksagonalnom strukturom dobijaju u formi hidroksida.

$x\text{La}_x)_2\text{O}_3$ ($x = 0,1-0,5$), La_2O_3 se potpuno rastvara u Y_2O_3 , tako da čvrsti rastvori kristališu u kubičnoj strukturi biksbitnog tipa, prostorne grupe $\text{Ia}\bar{3}$.

Karakterizacija svih faza sinteze tokom PCS metode praćena je infracrvenom spektroskopijom sa Furiejovom transformacijom, gde su identifikovane frekvencije svih molekulskih vrsta tokom i nakon sinteze.

Skansirajućom elektronskom mikroskopijom i energetsko-disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDX), zajedno sa tehnikom elementarnih mapa, analizirana je morfologija, sastav i homogenost distribucije elemenata u uzorcima. Pokazano je da su sintetisani materijali na mikroskom nivou aglomerati manjih čestica u veće sa karakterističnim „sunderastim“ izgledom. Sastav i čistoća materijala je potvrđena prisustvom samo sastavnih elemenata koji su homogeno raspoređeni.

Transmissionom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija i struktura sintetisanih materijala na nanometarskom nivou. Sa aglomerisanih kristalnih nanočestica veličine od 5 do 50 nm elektronskom difrakcijom je potvrđena lokalna kristalna struktura. Prstenasti elektronski difrakcioni profil ukazuje na polikristaliničan praškasti uzorak kristalne strukture kubičnog C-tipa na nano-nivou.

Fotoluminescentnom spektroskopijom ispitane su optičke osobine trovalentnih jona europijuma i samarijuma u različitim matricama. Fotoluminescentni emisioni spektri svih uzoraka jasno pokazuju karakteristične linije koje potiču od spin zabranjenih $f-f$ prelaza jona retke zemlje. Merenjema emisije kinetike $^5\text{D}_0$ i $^5\text{D}_1$ nivoa jona europijuma ispitana su svojstva sintetisanih materijala. Veoma visoke vrednosti vremena života $^5\text{D}_0$ nivoa za europijum u čvrstim rastvorima $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ dobijene u svim uzorcima ukazuju na veoma mali udeo neradijacionog transfera energije. Dobijene visoke vrednosti $^5\text{D}_1$ nivoa ukazuju da su u svim materijalima kros-relaksacioni efekti skoro potpuno odsutni što potvrđuje homogenu distribuciju europijumovog jona kroz matrice. Određene su energije Štarkovih nivoa jona Eu^{3+} i Sm^{3+} u kubičnom biksbitnom čvrstom rastvoru YLaO_3 . Jon Eu^{3+} upotrebljen je kao strukturalna proba pomoću koje su određeni parametri kristalnog polja lokalnog okruženja. Dobijene vrednosti upoređene su sa poznatim vrednostima drugih biksbitnih matrica. Predložena je semi-empirijska jednačina kojom se povezuje parametar

rešetke kubične matrice sa energijom cepanja 7F_1 emisije jona europijuma koja se može primenjivati na celu grupu kubičnih seskvioksidnih jedinjenja.

Rezultati ove doktorske disertacije pokazali su da se metodom polimerno kompleksnog rastvora dobijaju strukturno definisani čisti i mešoviti nanokristalinični oksidi itrijuma i lantana dopirani europijumom i samarijumom. Oba dopanta u potpuno novoj kubičnoj matrici $YLaO_3$ efikasno apsorbuju energiju iz UV/VIS oblasti sa intenzivnom emisijom svetlosti u crvenoj oblasti iznad 600 nm. Nanokristalinična kubična matrica predstavlja potencijalno efikasan prekursor za dobijanje transparentne keramike, što zajedno sa njenim fotoluminescentnim osobinama daje mogućnost za nove fosfore.

Biografija sa bibliografijom

Vesna R. Đorđević (rođena Šipka) je rođena 15.02.1979. godine u Novom Sadu, Republika Srbija. Diplomirala je na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2004. godine i stekla zvanje diplomirani hemičar. Na istom fakultetu započinje magistarske studije i u zvanju istraživač pripravnik počinje da radi u Institutu za nuklearne nauke "Vinča" u Laboratoriji za fizičku hemiju, u Grupi za masenu spektrometriju. Prvu godinu doktorskih studija Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu započinje 2007. godine. Posle drugog mirovanja statusa studiranja po osnovu porodijskog odsustva, 2009. godine počinje da radi u Laboratoriju za radijacionu hemiju i fiziku "Gama" Instituta za nuklearne nauke "Vinča" u okviru Grupe za optičke materijale i spektroskopiju - OMAS, gde i trenutno radi kao istraživač-saradnik. Grupa se bavi proučavanjem optički aktivnih materijala sa akcentom na sintezu i optičku karakterizaciju novih materijala. Naučno-istraživački rad Vesne Đorđević se od 2009. godine odvija pod rukovodstvom dr Miroslava Dramićanina, naučnog savetnika, redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Ivanke Holclajtner-Antunović, redovnog profesora Fakulteta za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu.

Kandidat je koautor 23 naučna rada u međunarodnim časopisima sa SCI liste od kojih je 7 objavljeno u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21, 8 su objavljena u istaknutim međunarodnim časopisima kategorije M22, 8 u međunarodnom časopisu kategorije M23. Objavila je 1 rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja kategorije M51 i značajan broj saopštenja iznetih na domaćim i međunarodnim konferencijama štampanih u celini i izvodu. Radovi iz teze su pod brojevima 3, 8, 10, 18 i 24.

M21 - Rad objavljen u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. Ž. Antić, V. Lojpur, M. G. Nikolić, **V. Đorđević**, P. S. Ahrenkiel, M. D. Dramićanin, "Strong emission via up-conversion of $Gd_2O_3:Yb^{3+}$, Ho^{3+}

- nanopowders co-doped with alkali metal ions”, Journal of Luminescence 145 (2014) 466-472.
2. D. J. Jovanović, Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. Mitrić, **V. Đorđević**, B. Bártoová, M. D. Dramićanin, “Annealing effects on the microstructure and photoluminescence of Eu^{3+} -doped GdVO_4 powders”, Optical Materials 35 (2013) 1797-1804.
 3. **V. Đorđević**, M. G. Nikolić, B. Bartova, R. M. Krsmanović, Ž. Antić, M. D. Dramićanin, „ Eu^{3+} doped $(\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{O}_3$: new nanophosphor with the bixbyite cubic structure“, Journal of Nanoparticle Research 15 (2013) 1322.
 4. Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. G. Nikolić, V. Đorđević, M. D. Dramićanin, „Processing and characterization of up-converting Er^{3+} doped $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$ nanophosphor”, International Journal of Materials Research 104 (2013) 216-221.
 5. J. B. Đustebek, **V. R. Đorđević**, J. M. Cvetićanin, S. R. Veličković, M. V. Veljković, O. M. Nešković, Z. L. Rakočević, N. M. Bibić, “Electron impact ionisation of encapsulated $^{99\text{m}}\text{Tc}@C_{60}$ and $^{99\text{m}}\text{Tc}@C_{70}$ ”, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 268 (2010) 466.
 6. S. Velickovic, V. Koteski, J. Belosevic Cavor, **V. Djordjevic**, J. Cveticanin, J. Djustebek, M. Veljkovic, O. Neskovic, „Experimental and theoretical investigation of new hypervalent molecules Li_nF ($n=2-4$)“, Chemical Physics Letters 448 (2007) 151-155.
 7. S. Velickovic, **V. Djordjevic**, J. Cveticanin, J. Djustebek, M. Veljkovic, O. Neskovic, „Ionization energies of Li_nX ($n = 2,3$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) molecules“, Rapid Communications in Mass Spectrometry 20 (2006) 3151-3153.

M22 - Rad objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu

8. **V. Đorđević**, Ž. Antić, V. Lojpur i M. D. Dramićanin, „Europium-doped Nanocrystalline $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ Solid Solutions With Bixbyite Structure”, Journal of Physics and Chemistry of Solids, prihvaćen maja 2014.

9. T. V. Gavrilović, D. Jovanović, V. M. Lojpur, **V. Đorđević**, M. D. Dramićanin, „Enhancement of luminescence emission from GdVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ phosphor by Li⁺ co-doping”, *Journal of Solid State Chemistry*, prihvaćen maja 2014.
10. **V. Đorđević**, Ž. Antić, M. G. Nikolić, M. D. Dramićanin, „Comparative structural and photoluminescent study of Eu³⁺-doped La₂O₃ and La(OH)₃ nanocrystalline powders“, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 75 (2014) 276-282.
11. M. G. Nikolić, A. Z. Al-Juboori, **V. Đorđević**, M. D. Dramićanin, “Temperature luminescence properties of Eu³⁺-doped Gd₂O₃ phosphors”, *Physica Scripta* T157 (2013) 014056.
12. M. G. Nikolić, D. J. Jovanović, **V. Đorđević**, Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. D. Dramićanin „Thermographic properties of Sm³⁺ doped GdVO₄ phosphor” *Physica Scripta* T149 (2012) 014063.
13. J. M. Cvetićanin, S. R. Veličković, **V. R. Đorđević**, J. B. Đustebek, M. V. Veljković, A. A. Perić-Grujić, O. M. Nešković, “TIMS and MALDI TOF of endohedral Li_n@C₇₀ (n=1-3) metallofullerenes”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 10 (2008) 1505.
14. J. Cvetićanin, J. Djustebek, M. Veljković, S. Velickovic, **V. Djordjevic**, O. Neskovic, „Endohedral fullerenes of different elements“, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006) 1892-1894.
15. **V. Djordjevic**, J. Djustebek, J. Cvetićanin, S. Velickovic, M. Veljkovic, M. Bokorov, B. Babic Stojic, O. Neskovic, „Methods of purification and characterization of carbon nanotubes“, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 8 (2006) 1631-1634.

M23 - Rad objavljen u međunarodnom časopisu

16. V. Lojpur, A. Egelja, J. Pantić, V. Đorđević, B. Matović, M. D. Dramićanin, „Y₃Al₅O₁₂:Re³⁺ (Re = Ce, Eu, and Sm) Nanocrystalline Powders Prepared by Modified Glycine Combustion Method”, *Science of Sintering* 46 (2014) 75-82.

17. S. Čulubrk, V. Lojpur, **V. Đorđević**, M. D. Dramićanin, “Annealing and Doping Concentration Effects on $Y_2O_3: Sm^{3+}$ Nanopowder Obtained by Self-Propagation Room Temperature Reaction”, *Science of Sintering* 45 (2013) 323-329.
18. **V. Đorđević**, M. G. Nikolić, Ž. Antić, M. Mitrić, M. D. Dramićanin, „ $LaYO_3:Sm^{3+}$ Nanocrystalline Phosphor: Preparation and Emission Properties”, *Acta Physica Polonica A* 120 (2011) 303-305.
19. Ž. Antić, R. Krsmanović, **V. Đorđević**, T. Dramićanin, M. D. Dramićanin, „Optical Properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ Red Emitting Phosphor Obtained via Spray Pyrolysis“, *Acta Physica Polonica A* 116 (2009) 622.
20. S. Veličković, **V. Djordjević**, J. Cvetićanin, J. Djustebek, M. Veljković, O. Nešković, „ Ionization energies of the non-stoichiometric Li_nF_{n-1} ($n = 3, 4, 6$) clusters”, *Vacuum* 83(2008) 378-380.
21. O. Neskovic, J. Djustebek, **V. Djordjevic**, J. Cveticanin, S. Velickovic, M. Veljkovic, N. Bibic, „Hydrogen Storage on Activated Carbon Nanotubes“, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures* 1 (2006) 121-127.
22. **Vesna Šipka**, Olivera Nešković, Miomir Veljković, Suzana Veličković, „Carbon nanotubes as assisted matrix for fullerenes“, *Materials Science Forum* 494 (2005) 187-192.
23. Miomir Veljković, Olivera Nešković, Aleksandra Đerić, Suzana Veličković, **Vesna Šipka**, „Hypervalent molecular cluster: $C_{28}H_4$ “, *Materials Science Forum* 494 (2005) 181-186.

M51- Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja

24. **V. Đorđević**, Ž. Antić, M. G. Nikolić, M. D. Dramićanin, “The concentration quenching of photoluminescence in Eu^{3+} -doped La_2O_3 ” *Journal of Research in Physics*, prihvaćen 2014 (Vol.37 No.1).

Prilog 1.

Изјава о ауторству

Потписани Весна Р. Ђорђевић

број индекса 313/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Синтеза и оптичка карактеризација система $\text{La}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ допираног јонима еуропијума
и самаријума**

- 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 докторанта

У Београду, _____

Prilog 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Весна Р. Ђорђевић

Број индекса 313/07

Студијски програм Физичка хемија наноматеријала

Наслов рада Синтеза и оптичка карактеризација система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ допираног јонима еуропијума и самаријума

Ментор Prof. Dr Ivanka Holclajtner-Antunović

Потписана Весна Р. Ђорђевић

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 докторанта

У Београду, _____

Prilog 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза и оптичка карактеризација система $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ допираног јонима еуропијума и самаријума

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 докторанта

У Београду, _____
