

**NASTAVNO – NAUČNOM VEĆU**

**Predmet:** Referat o urađenoj doktorskoj disertaciji kandidata Ivice Vujčića.

Odlukom br. 35/391 od 01.11.2018. godine, imenovani smo za članove komisije za pregled i ocenu doktorske disertacije kandidata Ivice Vujčića, dipl. inž. tehnologije pod naslovom

**Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja**

Posle pregleda dostavljene Disertacije i drugih pratećih materijala i razgovora sa Kandidatom, Komisija je sačinila sledeći

**R E F E R A T**

**1. UVOD**

1.1. Hronologija odobravanja i izrade disertacije

- **Školske 2013/14** kandidat Ivica Vujčić, dipl. inž. tehnologije upisao je Doktorske akademske studije na Univerzitetu u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet, profil Inženjerstvo materijala.
- **10.04.2017.** godine kandidat Ivica Vujčić, dipl. inž. tehnologije je predložio temu doktorske disertacije pod nazivom: „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“.
- **20.04.2017.** godine na Sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka br. 35/101 od 20.04.2017. o imenovanju članova Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata Ivice Vujčića, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“.
- **01.06.2017.** godine na Sednici Naučno-nastavnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu doneta je Odluka o prihvatanju Referata Komisije za ocenu podobnosti teme i kandidata i odobravanje izrade doktorske disertacije Ivici Vujčiću, dipl. inž. tehnologije, pod nazivom: „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“, a za mentore su imenovani prof. dr Slaviša Putić i prof. dr Miroslav Dramićanin.
- **11.07.2017.** godine Veće naučnih oblasti tehničkih nauka donosi odluku po kojoj daje saglasnost na predlog teme pod nazivom: „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“ kandidata Ivice Vujčića, dipl. inž. tehnologije, Odluka br. 61206-2719/2-17 od 11.07.2017. godine
- **01.11.2018.** na sednici Nastavno-naučnog veća Tehnološko-metalurškog fakulteta doneta je Odluka o imenovanju članova komisije za ocenu doktorske disertacije kandidata Ivice

Vujčića, dipl. inž. pod nazivom: „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturalna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“, Odluka br. 35/391.

## 1.2. Naučna oblast disertacije

Istraživanja u okviru ove doktorske disertacije pripadaju naučnoj oblasti Tehnološko inženjerstvo i užoj naučnoj oblasti Inženjerstvo materijala za koju je matičan Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu. Komentori su dr Slaviša Putić, redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, i dr Miroslav Dramićanin, redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i naučni savetnik u Institutu za nuklearne nauke Vinča. Na osnovu dosadašnjih objavljenih radova i iskustava komentori su kompetentni da rukovode izradom ove doktorske disertacije

## 1.3. Biografski podaci o kandidatu

Kandidat Ivica Vujčić, diplomirani inženjer tehnologije, rođen je 26. 11. 1980. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu školu i Treću beogradsku gimnaziju završio je u Beogradu. Školske 1999/2000. godine upisao je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, gde je diplomirao na odseku za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo sa temom „*Kontrolni proračun odvajanja ulja*“. U oktobru 2013. godine upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo, uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala. Ispite doktorskih studija, predviđene planom i programom nastave, položio je prosečnom ocenom 10. Završni ispit odbranio je 2015. godine ocenom 10. Zaposlen je od 2014. godine u Institutu za nuklearne nauke Vinča, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku, u grupi dr Miroslava Dramićanina.

## **2. OPIS DISERTACIJE**

### 2.1. Sadržaj disertacije

Doktorska disertacija kandidata Ivica Vujčića, dipl. inž. tehnologije pisana je na srpskom jeziku i sadrži 174 strana A4 formata, 52 slike, 19 tabela i 276 literaturnih navoda. Doktorska disertacija sadrži sledeća poglavlja:

**Rezime** (na srpskom i engleskom jeziku),

**Uvod,**

**Teorijski deo** (Luminescencija: definicija i tipovi; Fotoluminescencija, fluorescencija i fosforescencija; Radioluminescencija, Luminescentni materijali; Luminescentni centri, aktivatori, koaktivatori; Scintilatori (Mehanizmi scintilacije; Aktivatori scintilatora; Klasifikacija neorganskih scintilatora; Scintilatori dopirani jonima retkih zemalja; Scintilatori na bazi oksida i fosfata dopiranih jonima retkih zemalja; Uticaj defekata kristalne strukture na svojstva scintilatora); Judd-Ofeltova teorija; Jonizujuće zračenje (Vrste jonizujućeg zračenja; Izvori jonizujućeg zračenja; Primena jonizujućeg zračenja; Detektori jonizujućeg zračenja; Merenje doze jonizujućeg zračenja)),  
**Eksperimentalni deo** (Materijali i hemikalije korišćeni u radu; Sinteza  $\text{LaPO}_4$ : 10% Eu; Sinteza  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5% Eu; Sinteza  $\text{YPO}_4$ : 0.1% Pr, Ozračivanje uzoraka, Opis procedura korišćenih za karakterizaciju materijala (Elektronska mikroskopija; Rendgenostrukturalna analiza (XRD); Fotoluminescentna spektroskopija; Difuzno-refleksiona spektroskopija)),

**Rezultati i diskusija** ( $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$  (Morfolologija; Struktura; Fotoluminescentna merenja; Judd-Ofeltova analiza);  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  (Morfolologija; Struktura; Fotoluminescentna merenja; Judd-Ofeltova analiza; Radioluminescencija);  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$  (Morfolologija; Struktura; Fotoluminescentna merenja; Formiranje kolornih centara i oporavak temperaturnim tretmanom); Tačnost određivanja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB-oscilotitratorskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja),

**Zaključak,  
Literatura,  
Prilozi.**

Prilozi sadrže biografiju i bibliografiju kandidata, izjavu o autorstvu, izjavu o istovetnosti štampane i elektronske verzije i izjavu o korišćenju.

2.2. Kratak prikaz pojedinačnih poglavlja

U **Uvodnom delu** su prikazani predmet, sadržaj i cilj doktorske disertacije. Predmet ove doktorske disertacije je uticaj visokoenergetskog gama zračenja na morfologiju, strukturu i optičke karakteristike fosfora dopiranih jonima retkih zemalja. Opisane su opšte karakteristike ovih materijala i njihova primena, posebno u oblasti detekcije visokoenergetskog zračenja, u izradi scintilacionih detektora zračenja. Uzimajući u obzir činjenicu da su u toku životnog veka ovi materijali izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, od velikog je značaja utvrditi promene njihovih funkcionalnih svojstava, a posebno luminescencije, u odnosu na dozu zračenja kojoj su izloženi. Opisani su najčešći oblici oštećenja materijala izazvanih jonizujućim zračenjem. U cilju utvrđivanja radijacionih efekata u luminescentnim materijalima dopiranim jonima retkih zemalja, u okviru ove teze korišćen je oksid itrijuma i gadolinijuma dopiran trovalentnim jonom europijuma, i fosfati lantana i itrijuma dopirani trovalentnim jonima europijuma odnosno prazeodijuma. Ukratko su izložene metode karakterizacije koje su se koristile za svaki od navedenih materijala. Jedan od ciljeva ove teze je bio i provera rezultata dozimetrijskog merenja u kontekstu temperature. Utvrđen je uticaj temperature merenja na tačnost dobijenih rezultata i optimizovana je temperatura dozimetrijskog merenja.

U **Teorijskom delu** su izložene teorijske činjenice o pojmovima luminescencije, scintilacije, jonizujućeg zračenja, kao i glavni postulati Judd-Ofeltove teorije koja opisuje intenzitet optičkih prelaza unutar 4f ljuske u jonima retkih zemalja. Teorijski deo je podeljen u osam poglavlja.

U prvom poglavlju je opisan opšti pojam luminescencije, data je definicija i podela luminescencije po tipovima. Posebno je izvršena podela luminescencije prema izvoru energije koja dovodi do emisije.

Drugo poglavlje se bavi pojmom fotoluminescencije. Opisan je mehanizam fotoluminescencije, kao i njena podela na fluorescenciju i fosforescenciju.

U trećem poglavlju je objašnjen pojam radioluminescencije, mehanizam i primena.

Četvrto poglavlje opisuje luminescentne materijale. Prikazan je istorijski osvrt na otkriće pojedinih luminescentnih materijala, i navedeni su tipični predstavnici pojedinih klasa luminescentnih materijala (sulfidi, oksidi, silikati, borati i fosfati).

U petom poglavlju su razmatrani pojmovi luminescentnih centara, aktivatora i koaktivatora, osnovna pravila za izbor aktivatora i koaktivatora luminescencije i optičke osobine nekih luminescentnih materijala.

Šesto poglavlje je posvećeno scintilatorima kao jako bitnoj vrsti luminescentnih materijala. Prikazani su mehanizmi scintilacije, faze scintilacije i osobine pojedinih faza i kinetika scintilacije. Takođe, ovo poglavlje se bavi i aktivatorima scintilacije koji su podeljeni u pet kategorija, i klasifikaciji neorganskih scintilatora. Dat je detaljan tabelarni pregled najbitnijih neorganskih scintilatora i njihovih glavnih scintilacionih i fizičkih parametara. Razmatrani su scintilatori dopirani jonima retkih zemalja, posebno u oksidnom i fosfatnom obliku. Ovo poglavlje se takođe bavi i uticajima defekata kristalne strukture na svojstva scintilatora, posebno defektima izazvanim jonizujućim zračenjem.

U sedmom poglavlju predstavljena je Judd-Ofeltova teorija koja opisuje intenzitet optičkih prelaza unutar 4f ljuske u jonima retkih zemalja. U okviru ove doktorske disertacije, Judd-Ofelt analiza primenjena je za analizu optičkih svojstava  $\text{LaPO}_4: \text{Eu}^{3+}$  i  $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$  pod uticajem različitih doza gama zračenja.

Poslednje poglavlje teorijskog dela bavi se jonizujućim zračenjem. Definisano je pojam radijacije i jonizujućeg zračenja, opisane su vrste i izvori jonizujućeg zračenja, kao i njihova primena, pre svega u industriji i medicini. Takođe su detaljno opisani principi detekcije jonizujućeg zračenja, kao i merenja apsorbovane doze zračenja.

**Eksperimentalni deo** je organizovan u šest celina. U prvoj celini dat je pregled hemikalija i materijala korišćenih za sintezu oksida i fosfata retkih zemalja dopiranih europijumom i praeodijumom. Hemikalije koje su korišćene za sinteze su visoke čistoće (>99.0%), a sve sinteze u okviru ove doktorske disertacije izvedene su u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“.

U drugom, trećem i četvrtom poglavlju Eksperimentalnog dela dat je prikaz pojedinačnih metoda za sintezu  $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$ . Uzorci praha  $\text{LaPO}_4$  dopiranog trovalentnim jonima europijuma dobijeni su na visokoj temperaturi metodom reakcije u čvrstoj fazi. Nanokristalni prahovi  $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3$  dopirani  $\text{Eu}^{3+}$  jonom su sintetisani putem metode polimerno-kompleksnog rastvora. Za sintezu  $\text{YPO}_4$  dopiranog trovalentnim jonom  $\text{Pr}^{3+}$  korišćena je sol-gel metoda sinteze.

U petom poglavlju je opisana procedura ozračivanja uzoraka. Ozračivanje svih uzoraka obavljeno je na postrojenju za industrijsku sterilizaciju i konzervaciju u sklopu Radijacione jedinice Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. Ozračivanje se obavlja  $\gamma$ -zracima  $^{60}\text{Co}$  (veštački radioaktivni izotop kobalta). U okviru ove doktorske disertacije korišćene su doze do 4 MGy. Prosečna brzina doze iznosila je 10 kGy/h.

U okviru šestog poglavlja opisane su procedure korišćene za karakterizaciju materijala. Morfologija je ispitivana pomoću elektronske mikroskopije (transmisiona elektronska mikroskopija – TEM i skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM). Za strukturnu analizu korišćena je rendgenska difrakcija (XRD) kao tehnika za ispitivanje kristalnih supstancu pomoću difrakcijskih slika (difraktograma) dobijenih raspršivanjem rendgenskog zračenja na uzorku koji se ispituje. Fotoluminescentna svojstva materijala pre i posle ozračivanja ispitivana su pomoću spektrofotometra, instrumenta za fotoluminescentna merenja. U okviru ove teze za analizu optičkih svojstava sintetisanih prahova kao i za utvrđivanje uticaja zračenja na optičke karakteristike uzoraka korišćen je spektrofotometrijski sistem Fluorolog. Za određivanje promena boje uzoraka nakon ozračivanja korišćena je difuzno-refleksiona spektroskopija (DRS). U cilju određivanja optičkih svojstava  $\text{YPO}_4$  dopiranog  $\text{Pr}^{3+}$  jonima, u sklopu ove disertacije, merenja difuzne refleksije izvršena su na spektrofotometru. Za sistematičnu klasifikaciju boja celokupnog spektra i opisivanje odnosa među njima korišćeni su kolorni sistemi (CIE i  $L^*a^*b^*$ ).

U okviru dela **Rezultati i diskusija** izdvojene su tri celine koje opisuju materijale koji su karakterizovani pre i posle ozračivanja različitim dozama jonizujućeg zračenja, kao i jedno poglavlje koje se odnosi na ispitivanje tačnosti merenja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB-oscilometrijskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja. Tako imamo poglavlja:  $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$  i Tačnost određivanja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB-oscilometrijskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja

**Kod  $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$**  morfologija uzoraka ispitivana je pre ozračivanja, i nakon ozračivanja dozama od 0,25; 0,5; 1; 2 i 4 MGy na skenirajućem elektronskom mikroskopu, pri uvećanju od 10.000 puta. Nisu primećene promene u morfologiji nakon ozračivanja. Takođe, prosečni prečnik čestice nije izmenjen dejstvom jonizujućeg zračenja, i iznosi oko 525 nm. Efekti ozračivanja na mikrostrukturu analizirani su rendgenskom difrakcijom (XRD). Difraktogrami pokazuju čiste faze kod svih uzoraka ozračenih različitim dozama jonizujućeg zračenja, bez pikova koji bi ukazivali na nečistoće. XRD difrakcioni pikovi nisu pomereni sa povećanjem doze zračenja kojoj su uzorci izloženi što ukazuje na visoku otpornost ovog materijala na uticaj gama zračenja doza do 4 MGy. Rezultati Rietveldovog utičnjavanja pokazuju da je veličina kristalita oko 45–50 nm. Vrednosti mikronapreznja su niske, što ukazuje na dobru raspoređenost jona u nanokristalima. Vrednosti parametara jedinične ćelije (a) se gotovo ne menjaju bez obzira na jačinu doze kojoj su uzorci izloženi. Takođe, i veličina kristalita i mikronapreznje ostaju praktično nepromenjene sa

povećanjem doze zračenja, a razlike u njihovim veličinama su na nivou grešaka u merenju. Sve ovo ukazuje na strukturalnu stabilnost nanopraha pod dejstvom jonizujućeg zračenja jačine do 4 MGy. Fotoluminescencioni emisijski spektar  $\text{LaPO}_4$ : 10% Eu prahova pokazuje pet karakterističnih prelaza u crvenom polju: na 580,0 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$ ), 593,5 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ ), na 612,5 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ), na 651,5 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$ ) i na 685,5 nm ( $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$ ). Intenzitet emisije opada kada su uzorci izloženi efektu niže doze zračenja, do 0,25 MGy, a zatim ostaje gotovo nepromenjen sa povećanjem doze. Međutim, izlaganje uzoraka gama zračenju nije uticalo na gašenje emisije, koja su jedinstvenog eksponencijalnog oblika sa vrednošću vremena života ekscitovanog stanja od oko 3 ms. Judd-Ofeltova analiza primenjena je za određivanje optičkih svojstava  $\text{LaPO}_4$ :Eu<sup>3+</sup> pod uticajem različitih doza gama zračenja. Judd-Ofeltovi parametri intenziteta ukazuju da gama zračenje indukuje blagu perturbaciju u strukturi ozračenog  $\text{LaPO}_4$  koja se manifestuje u maloj redukciji simetrije oko Eu<sup>3+</sup> jona. Stopa radijativnog prelaza se smanjuje sa porastom doze zračenja do 0,25 MGy, nakon čega nisu vidljive dalje promene. Shodno tome, kvantna efikasnost emisije prahova  $\text{LaPO}_4$  dopiranih jonom Eu<sup>3+</sup> linearno se smanjuje sa apsorbovanom dozom gama zračenja od 0,25 MGy, sa oko 46% na 35%. Sa daljim povećanjem doze zračenja ne primećuje se smanjenje kvantne efikasnosti emisije.

Morfologija uzoraka  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5% Eu<sup>3+</sup> različitih veličina čestice kao i promena morfologije usled izlaganja različitim dozama jonizujućeg zračenja ispitivane su pomoću transmisiona i skenirajuće elektronske mikroskopije. Nakon TEM i SEM analize ustanovljeno je se prilikom različitog termičkog tretmana dobijaju prahovi različitih veličina čestica. Međutim, dijagrami distribucije ne pokazuju značajne promene u veličini čestica nakon izlaganja gama zračenju, bez obzira na termički tretman. Zato se može zaključiti da se morfologija ovih uzoraka ne menja pod uticajem jonizujućeg zračenja. XRD difraktogrami pokazuju čistu kristalnu fazu za sve uzorke, bez dodatnih pikova od nečistoća. Intenzitet XRD difrakcionih pikova se ne povećava sa povećanjem doze zračenja, što znači da je ovaj materijal strukturalno otporan na gama zračenje u opsegu doza od 0 do 4 MGy. Veličina kristalita se povećava sa produženjem vremena i povećanjem temperature žarenja uzoraka od 15 nm do 45 nm. Vrednosti mikronapreznja su niske, što ukazuje na stabilan jonski raspored u nanokristalu. Vrednost parametra jedinične ćelije (a), približno je isti za uzorke pre ozračivanja kao i za uzorke posle tretiranja gama zračenjem. Sve razlike su unutar vrednosti eksperimentalnih grešaka. Emisioni spektri svih uzoraka snimani su na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu od 550 nm do 750 nm, pod 464 nm eksitacijom. Može se zaključiti da gama zračenje nije izazvalo promene u spektralnim oblicima. Međutim, emisija se gasi pod ekscitacijom od 464 nm usled čega se i vreme života  $^5\text{D}_0$  pobuđenog stanja menja nakon izlaganja uzoraka gama zračenju. Vrednosti vremena života su smanjene nakon gama ozračivanja uzoraka, a efekat je manji za prahove većih čestica. Ovo jasno ukazuje na činjenicu da manje čestice trpe veći uticaj zračenja pošto imaju veći odnos površine prema zapremini, a oštećenja nastaju na površini čestica. Da bi se bolje razumela optička svojstva i varijacije u vremenu života, izvršena je Judd-Ofelt-ova analiza kako bi se kvantifikovala promena luminescencionih svojstava prahova nakon izlaganja gama zračenju. Nakon ozračivanja uzoraka dolazi do smanjenja vremena života emisije. Ovo smanjenje je veliko za doze do 0,25 MGy, a zatim se vrednosti vremena života smanjuju malom brzinom. Efekat ovog smanjenja je mnogo izraženiji u prahovima manjih čestica. Pored fotoluminescencije, ispitivana je i radioluminescencija  $(\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})_2\text{O}_3$ : Eu<sup>3+</sup> prahova različitih veličina čestica sa ciljem da se utvrdi stepen oštećenja izazvanog dejstvom jonizujućeg zračenja. Primećuje se da intenzitet luminescencije drastično zavisi od veličine čestice. Najveći intenzitet pokazuju najveće čestice, žarene 48 h na 1100°C, dok najmanje čestice pokazuju najniži intenzitet luminescencije. Intenzitet pojedinačnih uzoraka ostaje stabilan nakon izlaganja različitim dozama gama zračenja. Utvrđeno je da UV i rendgenska ekscitacija dovode do različitih svojstava luminescencije. Ove opservacije mogu se objasniti činjenicom da rendgenski zraci dublje prodiru u uzorak, dok se UV zraci uglavnom apsorbuju po površini uzorka. Pošto se oštećenja nastala delovanjem gama zračenja javljaju na površini, gde je čestica slabije kristalizovana, sa obzirom da je pomeranje atoma tu lakše, jasno je da se ona mogu uočiti ekscitacijom izazvanom UV zracima. To objašnjava zašto se intenzitet emisije smanjuje sa povećanjem zračenja prilikom fotoluminescentnih merenja, dok

ostaje gotovo nepromenjen prilikom radioluminescentnih merenja. Takođe, odnos površine i zapremine se smanjuje sa povećanjem čestice, što objašnjava sporije smanjenje emisije i vremena života kod većih čestica u odnosu na manje prilikom fotoluminescentnih merenja.

Za uzorke **YPO<sub>4</sub>: 0.1% Pr<sup>3+</sup>** morfologija pre zračenja i nakon ozračivanja ispitivana je SEM analizom. Snimani su neozračeni uzorci i uzorci ozračeni dozama od 4 MGy. Prosečna veličina čestica pre zračenja iznosila je oko 51,8 nm, a nakon izlaganja dozi od 4 MGy ta vrednost iznosi oko 76,7 nm, što može biti posledica apsorbovane energije iz gama zračenja koja ima efekat akumulacije čestica. Kako doza gama zračenja raste, dolazi do aglomerizacije čestica. Slični podaci su zabeleženi u literaturi. Struktura uzoraka je karakterizovana XRD analizom. U svim slučajevima difraktogrami pokazuju čiste faze, bez dodatnih pikova koji bi ukazivali na nečistoće. XRD difrakcioni pikovi se ne pomeraju sa promenom doze zračenja kojom su uzorci izloženi. Veličina kristalita je u rasponu od 25 do 30 nm. Vrednosti mikronapreznja su niske, što ukazuje na stabilnost kristalita. Svi parametri jedinične ćelije imaju relativno slične vrednosti za sve doze zračenja, razlike su u okviru grešaka merenja. Fotoluminescentna merenja su pokazala da se intenzitet emisije smanjuje kada su uzorci izloženi efektima jonizujućeg zračenja. Intenzitet se brzo smanjuje kada su uzorci izloženi dozi od 0,25 MGy, a zatim se postepeno smanjuje sa povećanjem doze zračenja. Trajanje vremena života sa neozračeni uzorak, i za uzorke ozračene različitim dozama gama zračenja je isto, i iznosi oko 83  $\mu$ s. Kada su uzorci YPO<sub>4</sub>: Pr<sup>3+</sup> izloženi dejstvu gama zračenja, može se primetiti promena boje prahova. Pre ozračivanja boja prahova je sasvim bela, a nakon izlaganja dejstvu gama zračenja boja postaje ružičasto crvena. U cilju utvrđivanja stepena promene boje, određena je promena refleksije uzoraka, uz pomoć spektrofotometra, i zatim je konstruisan CIE dijagram na kome se vidi da se boja neozračenih uzoraka nalazi u sasvim belom području, dok je boja ozračenih uzoraka pomerena udesno, prema svetlo-crvenim nijansama. Da bi se analizirao uticaj temperature na otpuštanje elektrona iz vakancija koji su odgovorni za formiranje kolornih centara, uzorci su žareni na temperaturi od 900 °C u trajanju od 4 sata. Nakon ovog termičkog tretmana došlo je do potpunog oporavka prahova. Svi uzorci su ponovo prešli u čisto belu boju. U cilju detaljnije analize promene boje uzoraka posle ozračivanja, kao i vraćanja u prvobitnu boju nakon tretmana žarenjem, izračunata je ukupna promena boje ( $\Delta E^*$ ), promena zasićenja boje ( $\Delta C^*$ ), i promena nijanse ( $\Delta H^*$ ).

U poslednjem poglavlju Eksperimentalnog dela - **Tačnost određivanja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB-oscilotitratorskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja**, pokazana zavisnost izmerene doze apsorbovanog zračenja od temperature na kojoj se vrši merenje, i utvrđeno je da je neophodno termostatirati dozimetre pre svakog merenja, kao i izvršiti kalibraciju na temperaturi merenja.

U **Zaključku** su ukratko sumirani svi dobijeni rezultati. Utvrđeno je da se primenom uspešnih metoda sinteze dobijaju materijali visoke stabilnosti što se potvrđuje malim uticajem visokoenergetskog zračenja na strukturne, morfološke i optičke osobine.

Literatura obuhvata 276 navoda iz oblasti istraživanja i pokriva sve delove disertacije.

### 3. OCENA DISERTACIJE

#### 3.1. Savremenost i originalnost

Fosfori na bazi retkih zemalja predstavljaju jednu od najznačajnijih klasa luminescentnih materijala. Koriste se za konverziju visokoenergetskog zračenja (od UV zračenja do gama zračenja) u zračenje u području vidljive oblasti. Takođe, upotrebljavaju se i za izradu scintilatorskih detektora zračenja, i to je jedna od njihovih najbitnijih primena. Scintilatori su materijali koji pokazuju scintilaciju – vrstu luminescencije izazvanu jonizujućim zračenjem. Poslednjih godina izuzetno je bitna njihova primena u medicinskoj dijagnostici, sigurnosnim sistemima, dozimetriji i tomografiji. Pored tradicionalnih scintilatora dopiranih jonima retkih zemalja koji se koriste u detekciji gama zračenja, rendgenskog zračenja i neutrona, razvijaju se i novi scintilatori sa odzivom u vakuum

ultraljubičastoj oblasti (VUV scintilatori). U budućnosti, joni retkih zemalja će igrati još važniju ulogu u poboljšavanju funkcionalnih karakteristika scintilatora.

Pošto su u toku životnog veka scintilatori izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, od izuzetnog je značaja utvrditi promene njihovih strukturnih i optičkih svojstava, u zavisnosti od doze jonizujućeg zračenja kojoj su izloženi. U okviru ove disertacije ispitivan je uticaj visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva oksida i fosfata lantanoida dopiranih jonima europijuma i prazeodijuma, koji se mogu koristiti u izradi scintilatorskih detektora zračenja. Utvrđeno je da se primenom uspešnih metoda sinteze dobijaju materijali visoke stabilnosti što se potvrđuje malim uticajem visokoenergetskog zračenja na strukturne, morfološke i optičke osobine. Osetljivost metode određivanja vremena života ukazuje da postoje manje promene karakterističnih vremena života prelaza kod svih uzoraka, dok se kod YPO<sub>4</sub> dopiranog prazeodijumom može videti da postoji blagi uticaj visokoenergetskog zračenja i na morfologiju. Ovakve vrste materijala, sa obzirom na lakoću pripreme, dobrog prinosa dobijanja materijala i visoku stabilnost pri uticaju visokoenergetskog zračenja pokazuju potencijale za širu primenu u industrijskoj proizvodnji scintilacionih detektora zračenja.

### 3.2. Osvrt na referentnu i korišćenu literaturu

U doktorskoj disertaciji citirano je 276 literaturnih navoda koji se odnose na istraživanja vezana za problematiku sveremenih luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja. Literaturni pregled je obuhvatio veliki broj publikovanih naučnih radova iz oblasti sinteze i karakterizacije luminescentnih materijala, sinteze i karakterizacije scintilatora, jonizujućeg zračenja i uticaja jonizujućeg zračenja na različita svojstva materijala. U okviru disertacije izvršeno je poređenje dobijenih rezultata sa sličnim rezultatima koji su publikovani.

### 3.3. Opis i adekvatnost primenjenih naučnih metoda

U istraživanjima u okviru ove doktorske disertacije korišćene su savremene metode karakterizacije materijala. Morfologija je ispitivana pomoću elektronske mikroskopije (transmisiona elektronska mikroskopija – TEM i skenirajuća elektronska mikroskopija – SEM). Za strukturnu analizu korišćena je rendgenska difrakcija (XRD). Za ispitivanje fotoluminescentnih svojstava materijala pre i posle ozračivanja korišćen je spektrofluorimetarski sistem Fluorolog. Za određivanje promena boje uzoraka nakon ozračivanja korišćena je difuzno-refleksiona spektroskopija (DRS). U cilju određivanja optičkih svojstava YPO<sub>4</sub> dopiranog Pr<sup>3+</sup> jonima, u sklopu ove disertacije, merenja difuzne refleksije izvršena su na spektrofotometru. Za sistematičnu klasifikaciju boja celokupnog spektra i opisivanje odnosa među njima korišćeni su kolorni sistemi (CIE i L\*a\*b\*).

### 3.4. Primenljivost ostvarenih rezultata

Luminescentni materijali na bazi retkih zemalja se koriste za konverziju visokoenergetskog zračenja (od UV zračenja do gama zračenja) u zračenje u području vidljive oblasti. Upotrebljavaju se i za izradu scintilatorskih detektora zračenja, i to je jedna od njihovih najbitnijih primena. Scintilatori su materijali koji pokazuju scintilaciju – vrstu luminescencije izazvanu jonizujućim zračenjem i koriste se u medicinskoj dijagnostici, sigurnosnim sistemima, dozimetriji i tomografiji. U sklopu ove doktorske disertacije ispitivan je uticaj različitih doza visokoenergetskog jonizujućeg gama zračenja na strukturna i optička svojstva tri fosfora: LaPO<sub>4</sub>: 10% Eu<sup>3</sup>, (Y, Gd)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> i YPO<sub>4</sub>: 0.1% Pr<sup>3+</sup>. Utvrđeno je da je moguće sintetisati materijale visoke stabilnosti što se potvrđuje malim uticajem visokoenergetskog zračenja na strukturne, morfološke i optičke osobine. Ovakve vrste materijala, sa obzirom na lakoću pripreme, dobrog prinosa i visoku stabilnost na uticaj visokoenergetskog zračenja, pokazuju potencijale za širu primenu u industrijskoj proizvodnji scintilacionih detektora zračenja.

### 3.5. Ocena dostignutih sposobnosti kandidata za samostalni naučni rad

U toku izrade doktorske disertacije, kandidat je potpuno osposobljen da samostalno i kritički napravi literaturni pregled, pripremi i realizuje eksperimente, kao i da analizira dobijene rezultate. Tokom izrade doktorske disertacije ovladao je brojnim tehnikama karakterizacije luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja. Kandidat poseduje sve kvalitete neophodne za naučno-istraživački rad i samostalnu prezentaciju dobijenih rezultata.

## **4. OSTVARENI NAUČNI DOPRINOS**

### 4.1. Prikaz ostvarenih naučnih doprinosa

Rezultati dobijeni u ovoj doktorskoj disertaciji daju značajan doprinos razumevanju uticaja visokoenergetskog zračenja na strukturalna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja. Naučni doprinos rezultata istraživanja ostvarenih u okviru ove doktorske disertacije je sledeći:

- Ispitan je uticaj visokih doza visokoenergetskog jonizujućeg zračenja na materijale  $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$ .
- Ispitan je uticaj jonizujućeg zračenja u zavisnosti od veličine čestica kod scintilatora  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  i ustanovljeno da veće čestice trpe manji uticaj zračenja.
- Pokazano je da je moguće kontrolisati veličinu i oblik čestica korišćenjem gama zračenja kod fosfora  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$ .
- Pokazano je da se kolorni centri kod  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$ , formirani kao defekti izazvani visokoenergetskim zračenjem, mogu neutralisati zagrevanjem materijala na temperaturu žarenja.
- Utvrđen je uticaj temperature merenja na tačnost dobijenih rezultata prilikom određivanja apsorbovane doze zračenja primenom ECB – oscilometrijskog dozimetrijskog sistema i optimizovana je temperatura dozimetrijskog merenja.
- Rezultati karakterizacije dobijenih materijala pre i nakon izlaganja visokoenergetskom zračenju dali su značajan doprinos razumevanju korelacija između sinteze, strukture i svojstava materijala i doza zračenja kojim su materijali izlagani.

### 4.2. Kritička analiza rezultata istraživanja

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje efekata visokoenergetskog zračenja na strukturalna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja. Intenzivna su istraživanja poboljšanih materijala na bazi retkih zemalja koji se mogu koristiti u izradi scintilacionih detektora zračenja. Obzirom da su u toku životnog veka izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, jako je bitno utvrditi promene njihovih strukturalnih i optičkih svojstava, u zavisnosti od doze jonizujućeg zračenja kojoj su izloženi. U okviru ove disertacije detaljno je ispitan uticaj gama zračenja na ova svojstva kod luminescentnih materijala oksidnog i fosfatnog tipa dopiranih jonima europijuma i prazeodijuma. Zaključeno je da materijali  $\text{LaPO}_4$ : 10%  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ : 5%  $\text{Eu}^{3+}$  i  $\text{YPO}_4$ : 0.1%  $\text{Pr}^{3+}$  pokazuju potencijale za širu primenu u industrijskoj proizvodnji scintilacionih detektora zračenja.

### 4.3. Verifikacija naučnih doprinosa



Iz disertacije do sada je objavljeno sedam radova; dva u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije M22, dva u časopisu međunarodnog značaja kategorije M23 i tri saopštenja kategorije M34.

### **Kategorija M22**

1. **Ivica Vujčić**, Tamara Gavrilović, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Slaviša Putić, Jelena Papan, Miroslav D. Dramićanin, Gamma-radiation effects on luminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{LaPO}_4$  phosphor, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 422, 1 May 2018, pp. 85–90, DOI: 10.1016/j.nimb.2018.03.002 (**IF=1,323**) (ISSN: 0168-583X)

2. **Ivica Vujčić**, Estelle Glais, Katarina Vuković, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Corinne Chanéac, Miroslav D. Dramićanin, Bruno Viana, Radiation effects, photoluminescence and radioluminescence of Eudoped  $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{O}_3$  nanoparticles with various sizes, *Optical Materials*, Volume 86, December 2018, pp. 582-589, DOI: 10.1016/j.optmat.2018.10.049 (**IF=2,320**) (ISSN: 0925-3467)

### **Kategorija M23**

1. **Vujčić Ivica T.**, Mašić Slobodan B., Spasevska Hristina, Dramićanin Miroslav D., The accuracy of determining the absorbed irradiation dose using ethanol chlorobenzene - oscillotitrator system at different measurements temperatures, *Nuclear Technology and Radiation Protection*, OnLine-First Issue 00, Pages: 4-4, Accepted: August 1, 2018, DOI: 10.2298/NTRP180316004V (**IF= 0,429**) (ISSN: 1451-3994)

2. **Ivica Vujčić**, Tamara Gavrilović, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Bojana Milićević, Miroslav D. Dramićanin, Vesna Đorđević, Radiation effects on luminescent and structural properties of  $\text{YPO}_4$ :  $\text{Pr}^{3+}$  nanophosphors, *Radiation Effects and Defects in Solids*, 173:11-12, November 2018, pp. 1054-1067, DOI: 10.1080/10420150.2018.1539722 (**IF=0,526**) (ISSN: 1042-0150)

### **Kategorija M34**

1. E.Glais, B. Viana, **I. Vujčić**, S. Mašić, M. Sekulić, K. Vuković, M. D. Dramićanin: UV, X and Gamma radiation effects on photoluminescence properties of Eu doped yttrium sesquioxide particles; *Programme and The Book of Abstracts of the 18th International Conference on Luminescence – ICL 2017*, from August 27th to September 1st 2017, João Pessoa, Paraíba, Brazil, p.249, ISBN: 978-85-63273-36-9

2. **Ivica Vujčić**, Estelle Glais, Katarina Vuković, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Corinne Chanéac, Miroslav D. Dramićanin, Bruno Viana: Gamma radiation effects on luminescence properties of different size Eu-doped  $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{O}_3$  particles; *The Book of Abstracts of the 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices – ICOM 2018*, Igalo, Montenegro, August 2018, ISBN: 978-86-7306-141-2

3. **Ivica Vujčić**, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Miroslav D. Dramićanin, Gamma radiation effects on structural and optical properties of Eu-doped  $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{O}_3$  scintillators; *Programme and The Book of Abstracts of the 6th International conference - Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies - ISMART 2018*, Minsk, Belarus, October 2018, p. 105, ISBN: 978-985-553-537-0

## 5. ZAKLJUČAK I PREDLOG

Rezultati istraživanja u okviru doktorske disertacije kandidata Ivice Vujčića doprinose povećanju nivoa znanja o efektima visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja.

Pregledom doktorske disertacije, Komisija je konstatovala da podneta doktorska disertacija ima sve neophodne sadržaje i rezultate, kao i da je izloženi materijal sistematizovan i dobro organizovan. Predmet i ciljevi istraživanja su jasno navedeni, ostvareni rezultati i doprinos istraživanja su verifikovani kroz odgovarajući broj naučnih publikacija.

Komisija predlaže Nastavno-naučnom veću Tehnološko-metalurškog fakulteta da prihvati ovaj Referat i da se doktorska disertacija Ivice Vujčića, dipl. inž. tehnologije, pod naslovom „Efekti visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja“ prihvati i uputi na konačno usvajanje Veću naučnih oblasti tehničkih nauka Univerziteta u Beogradu, te nakon završetka procedure, pozove kandidat na usmenu odbranu doktorske disertacije pred Komisijom u istom sastavu.

U Beogradu, 21.11.2018.

### ČLANOVI KOMISIJE

---

Prof. Dr Slaviša Putić,  
Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Prof. Dr Miroslav D. Dramićanin,  
Naučni savetnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”  
Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Fizički fakultet

---

Prof. Dr Marko Rakin  
Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Prof. Dr Vesna Radojević  
Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

---

Dr Vesna Đorđević  
Naučni saradnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”

---

Dr Mina Medić  
Naučni saradnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke “Vinča”