

Univerzitet u Beogradu

Hemijski fakultet

Jelena Papan

**Sinteza, strukturne i optičke osobine itrijum-  
hafnata, itrijum-cirkonata i itrijum-  
stanata  
dopiranih jonima europijuma**

Doktorska disertacija

Beograd, 2018

---

University of Belgrade

Faculty of Chemistry

Jelena Papan

**Synthesis, structural and optical properties  
of yttrium-hafnate, yttrium-zirconate and  
yttrium-stanate doped with europium ions**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

---

***Mentori:***

- *Prof. dr Goran Roglić*, redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu
- *Prof. dr Miroslav Dramićanin*, naučni savetnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu i redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

***Članovi komisije:***

---

*Prof. dr Goran Roglić*  
redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

---

*Prof. dr Miroslav Dramićanin*  
naučni savetnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu i  
redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

---

*Dr Dragana Jovanović*  
Viši naučni saradnik Instituta za Nuklearne nauke „Vinča“ Univerziteta u Beogradu

---

*Dr Aleksandar Nikolić*  
naučni savetnik Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

---

*Prof. dr Dragan Manojlović*  
redovni profesor Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: \_\_\_\_\_

---

*Ova doktorska disertacija urađena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, pod rukovodstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN „Vinča“ i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Gorana Roglića redovnog profesora Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.*

*Neizmernu zahvalnost dugujem svom mentoru prof. dr Miroslavu Dramićaninu na uvođenju u svet luminescentnih materijala. Hvala Vam na prenesenom znanju, poverenju, podršci, strpljenju i idejama koje su me uvek podsticale na dalji istraživački rad i razmišljanja.*

*Zahvaljujem se i svom mentoru sa fakulteta, prof. dr. Goranu Rogliću na brojnim korisnim savetima upućenim od perioda pisanja i izrade diplomskog rada do perioda pisanja ove doktorske disertacije.*

*Veliku zahvalnost dugujem i dr Dragani Jovanović, višem naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na posvećenom vremenu, savetima i sugestijama tokom izrade i pisanja ove doktorske disertacije.*

*Veoma sam zahvalna i prof. dr Draganu Manojloviću, redovnom profesoru Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, i dr Aleksandru Nikoliću, naučnom savetniku Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, što su prihvatili učešće u komisiji za pregled, ocenu i odbranu disertacije.*

*Dr Vesni Đorđević, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, dugujem najiskreniju zahvalnost na pomoći i uvođenju u svet kristalografije.*

*Ogromnu zahvalnost dugujem svim kolegama iz Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, posebno kolegama iz moje matične grupe za optičke materijale i spektroskopiju (OMAS), na lepom druženju, kolegijalnosti i konstruktivnim savetima. Hvala Vam što ste unosili dodatnu pozitivnu energiju tokom mog celokupnog rada u našoj laboratoriji i što smo od kolega postali prijatelji.*

*Na kraju, zahvaljujem se prijateljima i porodici na bezgraničnoj ljubavi i podršci. Hvala im što su me uvek podržavali u nameri da jedan od mojih životnih puteva bude hemija.*

*Jelena Papan*

---

*Ovu tezu posvećujem porodicama Papan i Ličinar,  
a posebno Milošu, Ljiljani, Bošku i Milenku, mojim najbližima,  
mojoj životnoj luči!*

---

# *Izvod*

---

## *Sinteza, strukturne i optičke osobine itrijum-hafnata, itrijum-cirkonata i itrijum-stanata dopiranih jonima europijuma*

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su neorganski luminescentni materijali opšte formule  $A_2B_2O_7$  ( $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$ ) na bazi itrijum-hafnata ( $Y_2Hf_2O_7$ ), itrijum-cirkonata ( $Y_2Zr_2O_7$ ) i itrijum-stanata ( $Y_2Sn_2O_7$ ) i koji su dopirani jonima europijuma ( $Eu^{3+}$ ) u širokim opsezima koncentracija. Materijali su sintetisani metodom termalne dekompozicije uz korišćenje PEG-a kao goriva i ko-precipitacionom tehnikom uz dodatno žarenje na optimalnoj temperaturi u vremenskom intervalu od 24 sata. Dopiranje je izvršeno u opsegu  $0 \leq x \leq 1$  za sisteme  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  i u opsegu  $0 \leq x \leq 0,6$  za sistem  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  (gde je  $x$  udeo  $Eu^{3+}$  jona). Sintetisani su i uzorci kod kojih je jon itrijuma ( $A^{3+} = Y^{3+}$ ) potpuno zamenjen jonima gadolinijuma ( $Gd^{3+}$ ) i lutecijuma ( $Lu^{3+}$ ) pri čemu je koncentracija europijuma bila konstantna. Svi uzorci su kristalisali u defektno fluoritnu fazu prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$ . Dobijene su čestice nanodimenzija, pretežno kockastog oblika. Detaljno su ispitivane optičke osobine. Sve ispitivane uzorke karakteriše efikasna apsorpcija na 464 nm i dominantna emisija u crvenom delu spektra na oko 612 nm. Određena su vremena života, kritična rastojanja, tip multipolarnih interakcija odgovornih za gašenje signala i matematički su definisane boje. Džud-Ofeltovom analizom je utvrđeno da povećanje procenta dopiranja dovodi do smanjenja asimetričnog odnosa što ukazuje da okruženje oko jona dopanta ( $Eu^{3+}$ ) sa povećanjem procenta dopiranja postaje simetričnije. Neke od ispitivanih uzoraka karakteriše i jako visoka kvantna efikasnost ( $> 90\%$ ) što je izuzetno bitno za eventualnu komercijalnu primenu.

### ***Ključne reči***

Itrijum-hafnat / itrijum-cirkonat / itrijum-stanat / jon europijuma / neorganski luminescentni materijali

**Naučna oblast:** Prirodno-matematičke nauke

**Uža naučna oblast:** Primenjena hemija

**UDK broj:**

---

# *Abstract*



---

***Synthesis, structural and optical properties of yttrium-hafnate, yttrium-zirconate and yttrium-stanate doped with europium ions***

Within this doctoral thesis, synthesized samples are inorganic luminescent materials, with general formula  $A_2B_2O_7$  ( $A^{3+}$ ,  $B^{4+}$ ), based on yttrium-hafnate ( $Y_2Hf_2O_7$ ), yttrium-zirconate ( $Y_2Zr_2O_7$ ) and yttrium-stanate ( $Y_2Sn_2O_7$ ) doped with europium ions, in wide concentration range. These materials were synthesized by PEG and co-precipitation method, at optimal temperature, for 24 h. Also, one part of obtained samples are samples where are yttrium ions ( $Y^{3+}$ ) completely exchanged with gadolinium ions ( $Gd^{3+}$ ) and lutetium ions ( $Lu^{3+}$ ), where concentration of europium is constant (1 at.  $Eu^{3+}$ ). Samples are doped in range  $0 \leq x \leq 1$  in systems  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  and  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ , and in range  $0 \leq x \leq 0,6$  in system  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  (where  $x$  is atomic percentage of  $Eu^{3+}$ ). All samples are crystallized in defect-fluorite phase, with space group  $Fm\bar{3}m$ . Obtained particles have nanodimensions, predominantly round-cube shape. Detailed study of optical properties is examined. Studied samples had characteristic effective absorption at 464 nm, with a red emission of about 612 nm. Determined parameters are: life time, critical distance, type of multipolar interactions responsible for signal quenching and emitting colors are mathematically defined. Judd-Ofelt analysis showed that doping increases the asymmetric ratio, which indicates that the dopant environment ( $Eu^{3+}$ ) with more doping becomes more symmetrical. Some of the tested samples are characterized by very high quantum efficiency ( $> 90\%$ ) which is important for possible commercial application.

***Keywords***

yttrium-hafnate / yttrium-zirconate / yttrium-stanate / europium ion / inorganic luminescent materials

**Scientific field: Life sciences**

**Scientific discipline: Applied chemistry**

**UDK number:**

---

1. UVODNI DEO.....	1
2. TEORIJSKI DEO.....	4
2.1. Luminescencija.....	5
2.1.1. O luminescenciji.....	5
2.1.2. Mehanizmi luminescencije.....	7
2.1.3. Stoksova luminiscencija (down-konverzija).....	8
2.1.4. Anti-Stoksova luminiscencija (up-konverzija).....	9
2.1.5. Neradijativni rekombinacioni mehanizmi.....	10
2.1.6. Vreme života.....	12
2.1.7. Fotofizika lantanoida.....	13
2.1.8. Jon europijuma.....	17
2.1.9. Kritična koncentracija.....	22
2.1.10. CIE dijagram.....	23
2.1.11. Džud-Ofeltova analiza.....	25
2.2. $A_2B_2O_7$ strukture.....	30
2.2.1. Faze $A_2B_2O_7$ sistema.....	31
2.2.2. $A_2Hf_2O_7$ .....	33
2.2.3. $A_2Zr_2O_7$ .....	35
2.2.4. $A_2Sn_2O_7$ .....	36
2.2.5. Kristalna struktura $A_2Hf_2O_7$ , $A_2Zr_2O_7$ i $A_2Sn_2O_7$ sistema (A= $Y^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ ).....	37
2.3. Primena neorganskih luminescentnih materijala.....	39
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	45
3.1. Materijali i metode.....	46
3.1.1. Sinteza.....	47
3.1.1a Sinteza $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ i $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$ sistema.....	47
3.1.1b Sinteza $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$ sistema.....	49
3.1.2. Strukturne metode.....	51
3.1.2a Rendgeno-strukturna analiza.....	51
3.1.2b Transmisiona elektronska mikroskopija.....	54
3.1.3. Spektroskopske metode.....	56
3.1.3a Difuzno-refleksiona spektroskopija.....	56

3.1.3b Fotoluminiscentna spektroskopija.....	56
3.1.4. Džud-Ofeltova analiza za jon $\text{Eu}^{3+}$ .....	56
4. REZULTATI I DISKUSIJA.....	58
4.1. <i>Sistem <math>\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7</math></i> .....	59
4.1.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene temperature sinteze.....	59
4.1.1.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	59
4.1.1.2. TEM analiza.....	60
4.1.1.3. Emisioni spektri.....	62
4.1.1.4. Vreme života.....	63
4.1.1.5. CIE dijagram.....	63
4.1.1.6. Džud-Ofelt analiza.....	64
4.1.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije $\text{Eu}^{3+}$ dopanta.....	66
4.1.2.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	66
4.1.2.2. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar.....	68
4.1.2.3. Emisioni spektri.....	68
4.1.2.4. Kritična koncentracija.....	69
4.1.2.5. Vreme života.....	70
4.1.2.6. CIE dijagram.....	71
4.1.2.7. Džud-Ofeltova analiza.....	72
4.1.3. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene $\text{A}^{3+}$ jona ( $\text{A} = \text{Y}^{3+}, \text{Gd}^{3+}, \text{Lu}^{3+}$ ) u $\text{A}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ sistemima.....	74
4.1.3.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	74
4.1.3.2. Emisioni spektri.....	75
4.1.3.3. Vreme života.....	76
4.1.3.4. CIE dijagram.....	77
4.1.3.5. Džud-Ofeltova analiza.....	78
4.2. <i>Sistem <math>\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7</math></i> .....	79
4.2.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije $\text{Eu}^{3+}$ jona.....	79
4.2.1.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	79

4.2.1.2. TEM analiza.....	81
4.2.1.3. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar.....	83
4.2.1.4. Emisioni spektri.....	84
4.2.1.5. Kritična koncentracija.....	85
4.2.1.6. Vreme života.....	86
4.2.1.7. CIE dijagram.....	87
4.2.1.8. Džud-Ofeltova analiza.....	88
4.2.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene A <sup>3+</sup> jona (A= Y <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup> ) u A <sub>1,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> Zr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> sistemima.....	90
4.2.2.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	90
4.2.2.2. Emisioni spektri.....	91
4.2.2.3. Vreme života.....	92
4.2.2.4. CIE dijagram.....	93
4.2.2.5. Džud-Ofeltova analiza.....	94
4.3. Sistem Y <sub>2-x</sub> Eu <sub>x</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> .....	95
4.3.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije Eu <sup>3+</sup> jona.....	95
4.3.1.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	95
4.3.1.2. TEM analiza.....	98
4.3.1.3. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar.....	99
4.3.1.4. Emisioni spektri.....	99
4.3.1.5. Kritična koncentracija.....	100
4.3.1.6. Vreme života.....	101
4.3.1.7. CIE dijagram.....	102
4.3.1.8. Džud-Ofeltova analiza.....	103
4.3.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene A <sup>3+</sup> jona (A= Y <sup>3+</sup> , Gd <sup>3+</sup> , Lu <sup>3+</sup> ) u A <sub>1,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> Sn <sub>2</sub> O <sub>7</sub> sistemima.....	105
4.3.2.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	105
4.3.2.2. Emisioni spektri.....	106
4.3.2.3. Vreme života.....	107
4.3.2.4. CIE dijagram.....	108
4.3.2.5. Džud-Ofeltova analiza.....	109

---

4.4. <i>Uporedna analiza strukturnih i optičkih osobina tri ispitivana sistema</i> <i><math>Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7</math>, <math>Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7</math> i <math>Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7</math> i njihovih podvrsta</i> .....	110
5. ZAKLJUČAK.....	113
6. LITERATURA.....	117
7. PRILOG.....	133

---

# *1. Uvodni deo*

---

Neorganski luminescentni materijali predstavljaju jednu od najviše ispitivanih vrsta materijala današnjice. Nagli razvoj ovih materijala počinje od XIX veka (kada dolazi do otkrića gasnog pražnjenja i X-zraka). Zahvaljujući svojim osobinama, neorganski luminescentni materijali imaju sve veću mogućnost primene u svim segmentima svakodnevnog života. Primenjuju se u displejima, fluorescentnim lampama, solarnim panelima, medicini (scintilacija i vizuelizacija bioloških tkiva), koriste se i kao senzori itd. U poslednjih nekoliko decenija je zabeležen veliki napredak u proizvodnji i optimizaciji svetlećih dioda (koje emituju svetlost nakon polarizacije) (eng. LED-Light emitting diode), naročito belih svetlećih dioda. Bela svetlost u diodama se može dobiti na dva načina. Jedan od njih je mešanjem neorganskih luminescentnih materijala koji emituju plavu i žutu svetlost a drugi je mešanjem neorganskih luminescentnih materijala koji emituju crvenu, zelenu i plavu svetlost. Mešanje plave i žute svetlosti (odnosno crvene, zelene i plave) ima za cilj dobijanje bele svetlosti koja predstavlja veštačko osvetljenje koje imitira Sunčevu svetlost. Najčešće se koriste materijali čijim mešanjem plave i žute svetlosti se dobija bela svetlost. Vodeći problem kod ovih dioda je dobijanje hladne bele svetlosti koji se rešava uvođenjem dodatne crvene boje. Upravo zbog ovog razloga su neorganski luminescentni materijali koji emituju svetlost u crvenoj oblasti vidljivog dela spektra jedna od najbitnijih komponenti u optimizaciji i razvoju novih svetlećih dioda. Do sada je nekoliko desetina hiljada neorganskih luminescentnih materijala sintetisano i okarakterisano. Međutim, samo oko 50-tak do sada proučavanih materijala pokazuje karakteristike koje su prihvatljive za tehnološku primenu. Faktori koji se uzimaju u obzir su efikasnost, boja emisije, vreme života, hemijska i fizička stabilnost, cena i očuvanje životne sredine. Otkrivanje novih neorganskih luminescentnih materijala još uvek traje.

Tema ove doktorske disertacije je sinteza i detaljno proučavanje strukturnih, morfoloških i optičkih osobina neorganskih luminescentnih materijala opšte formule  $A_2B_2O_7$  ( $A^{3+}$  je element iz grupe elemenata retkih zemalja a  $B^{4+}$  pripada prelaznim metalima) koji su dopirani crveno-emitujućim jonima europijuma ( $Eu^{3+}$ ) koji nakon apsorpcije energije emituju svetlost u crvenom delu spektra.

U Opštem delu razjašnjen je pojam luminescencije i njeni mehanizmi, fotofizika lantanoida sa posebnim osvrtom na optičke osobine jona europijuma ( $Eu^{3+}$ ), optičke karakterizacije i fenomeni koji mogu biti značajni za potpuno sagledavanje

---

luminiscentnih osobina (vreme života, kritična koncentracija, CIE dijagram i Džud-Ofeltova analiza). Detaljno su objašnjene strukture opšte formule  $A_2B_2O_7$  kao i konkretne strukture koje su ispitivane u okviru ove disertacije ( $Y_2Hf_2O_7$ ,  $Y_2Zr_2O_7$  i  $Y_2Sn_2O_7$ ). Na kraju ovog poglavlja je dat pregled najpoznatijih primena neorganskih luminescentnih materijala.

Na početku poglavlja Eksperimentalni deo predstavljen detaljan opis materijala i metoda koji su korišćeni prilikom izrade ove doktorske disertacije. Opisane su sinteze  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ ,  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  sistema i metode karakterizacije: rendgenostrukturalna analiza, transmisiona elektronska mikroskopija, difuzno-refleksiona spektroskopija, fotoluminiscentna spektroskopija i Džud-Ofeltova analiza za jon  $Eu^{3+}$ . Svi dobijeni rezultati su zatim prikazani i diskutovani a na kraju ovog poglavlja dato je i uporedno poređenje strukturalnih, morfoloških i optičkih osobina tri tipa sistema koji su ispitivani u okviru ove doktorske disertacije.



---

## *2. Teorijski deo*

---

## 2.1. Luminescencija

### 2.1.1. O luminescenciji

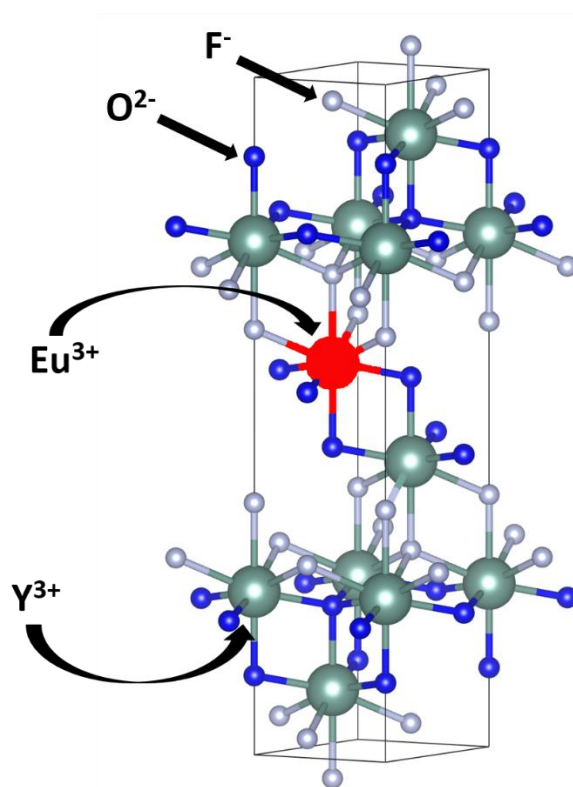
Luminescenciju kao termin uvodi Videman (eng. *Wiedemann*) 1888. godine i ona predstavlja proces emisije svetlosti koja nastaje kao rezultat nakon ekscitacije, energetskog transfera i relaksacije. Može biti proizvedena od više različitih energetskih izvora kao što su elektromagnetni talasi, električno polje, X-zraci i naelektrisane čestice od radioaktivnog raspada. U zavisnosti od vrste energije kojom se pobuđuje luminescencija postoji više oblika luminescencije koji su dati u Tabeli 1 [1,2].

Tabela 1. Različiti oblici luminescencije i njihova primena.

Tip luminescencije	Ekscitacioni izvor	Primena
Katodoluminescenca	Elektroni	Televizori, monitori
Fotoluminescencija	(UV) fotoni	Fluorescentne lampe, plazma displeji
X-luminescencija	X-zraci	Pojačala za X-zrake
Elektroluminescenca	Električno polje	LED ekrani
Sonoluminiscencija	Ultrazvuk	Medicina
Solvatoluminescencija	Fotoni	Detektori, analitički uređaji
Hemoluminescencija	Hemijska reakcija	Analitička hemija
Bioluminescencija	Biohemijska reakcija	Analitička hemija
Triboluminescencija	Mehanička energija	Senzori

Dva osnovna oblika fotoluminiscencije su fluorescencija i fosforescencija koje se razlikuju po vremenima života ( $\tau$ ). Fluorescencija ima jako kratko vreme života ( $\tau < 10$  ms) i kod nje emisija svetlosti prestaje odmah nakon uklanjanja ekscitacionog zračenja (radi se o spinski dozvoljenim prelazima,  $\Delta S=0$ ). Za razliku od fluorescencije kod fosforescencije su prisutni spinski zabranjeni prelazi i ona ima veće vreme života ( $\tau > 0.1$  s). Luminescentni materijali koji nakon ekscitacije fotonima emituju zračenje nazivaju se „fosfori“.

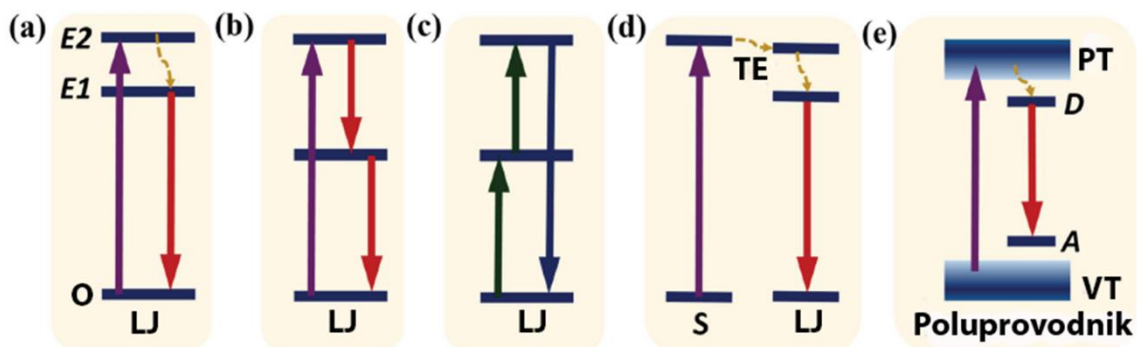
U zavisnosti od hemijskog sastava luminescentne materijale možemo podeliti na neorganske i organske. Organski luminiscentni materijali su najčešće aromatična jedinjenja sa konjugovanim  $\pi$ -elektronskim sistemima. Jedna od najčešće proučavanih vrsta neorganskih luminescentnih materijala, zbog svoje široke primene, su materijali koji se sastoje od matrice i aktivatora. Matricu predstavlja kristalna rešetka (domaćin) u koju je ugrađen luminescentni jon (aktivator/dopant) u malom atomskom ili molskom procentu (Slika 1). Kao matrice se najčešće koriste oksidi, nitridi, fluoridi i sulfidi. Najpoznatiji aktivatori su joni retkih zemalja ( $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Lu}^{3+}$  itd.) ali se takođe koriste i neki prelazni metali ( $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{4+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ , itd.). Izbor matrice utiče na položaj jona dopanta, njihovo relativno okruženje i rastojanje, koordinacioni broj i tip anjona oko dopanta. Osobine matrice i njihove interakcije sa dopantom imaju presudan uticaj na luminescentne procese [3].



Slika 1. Primer matrice i dopanta. Na slici je data kristalna rešetka YOF koji je dopiran jonom  $\text{Eu}^{3+}$  (crvenom bojom je označen jon  $\text{Eu}^{3+}$ , zelenom  $\text{Y}^{3+}$ , plavom  $\text{O}^{2-}$  a sivom  $\text{F}^-$ )

## 2.1.2. Mehanizmi luminescencije

Najosnovnija podela mehanizama luminescencije je podela na luminescenciju aktivnih centara tj. jona i luminescenciju poluprovodnika. Emisija luminescentnih jona može uključivati a) down-pomeranje b) down-konverziju i c) up-konverziju (Slika 2 a), b) i c)). Down-pomeranje i konverzija su procesi koji imaju Stoksovu emisiju koja podrazumeva emisiju manje energije od energije ekscitacije. Jedna vrsta down-konverzije je i *quantum cutting* i označava da foton ekscitacije generiše dva ili više fotona niže energije. Up-konverzija je Anti-Stoksova emisija kod koje je energija ekscitacije manja od energije emisije. Kada je jon aktivatora nedovoljno efikasan u apsorpciji svetlosti u kristalnu rešetku se dodaje i jon senzitera (u takođe malom procentu). Osnovno svojstvo senzitera je da efikasno prenese ekscitacionu energiju do aktivatora (Slika 2 d)). Luminescencija poluprovodnika uključuje poluprovodnik kao matricu u kojoj do emisije dolazi usled ekscitacije duž traka (band-to-band) (Slika 2 e)) [4].



Slika 2. Luminescentni jon nakon ekscitacije a) down-pomeranje b) down-konverzija c) up-konverzija d) Transfer energije od senzitera do aktivatora tj luminescentnog jona e) Emisija koja potiče od luminescentnog jona ugrađenog u poluprovodnik nakon ekscitacije duž traka. Ispekidana linija predstavlja neradijativni relaksacioni proces. LJ je luminescentni jon; E i O su ekscitaciono i osnovno stanje luminescentnog jona. S je senziter a TE je transfer energije. VT i PT su valentna traka i provodna traka, a A i D predstavljaju akceptorske i donorske energetske nivoe [4]

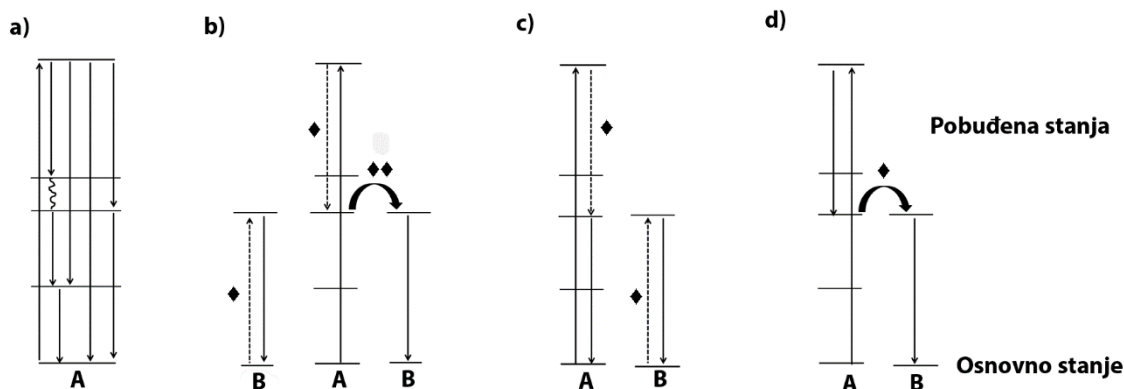
---

### 2.1.3. Stoksova luminescencija (down-konverzija)

Energetski transfer od jednog do drugog jona retkih zemalja se odvija preko nekoliko mehanizama koji uključuju:

- Migraciju električnog naelektrisanja (elektrona i šupljina)
- Migraciju ekscitona
- Rezonancu između atoma sa dovoljnim integralom preklapanja
- Resorpciju fotona emitovanih od drugog aktivatora ili senzitera

Prenos energije je često potreban da bi se prevazišli mali apsorpcioni koeficijenti jona retkih zemalja i na ovaj način apsorbovana energija kroz matricu može biti uspešno preneti na aktivator. Međutim, ako kristalna rešetka matrice poseduje veliki broj defekata može doći do migracije energije sa jona aktivatora na defekte i do pojave neradijativnih rekombinacija. Upravo zbog navedenih razloga, matrice moraju biti visoko kristalične. Možemo razlikovati down-konverziju u koju je uključena jedna vrsta jona aktivatora i down-konverziju koja koristi dve različite vrste jona za prenos energije [3].



Slika 3. Mehanizmi down-konverzije kada je zastupljen jedan jon a) emisija 2 fotona koja potiče od jednog jona i down-konverzija jonskih parova kada dolazi do b) međurelaksacije od jona A do jona B (A) i energetski transfer od jona A do jona B (B) sa emisijom jona B (c,d) i kros-relaksacijom praćenom emisijom od jona A i B

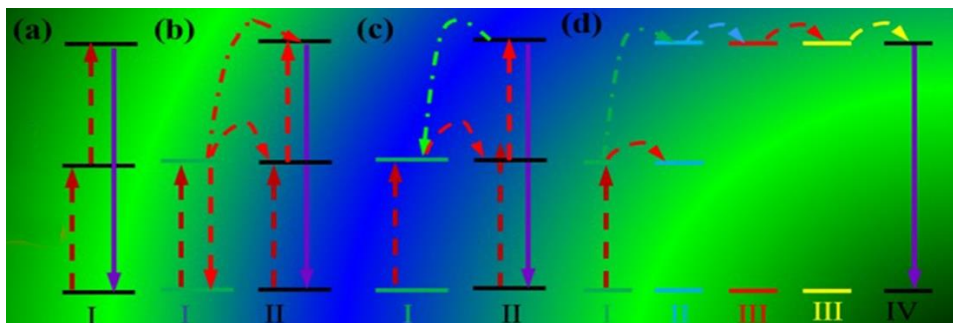
Kada je u sistemu prisutan samo jedan jon Slika 3 a) može doći do gubitka energije u vidu IR ili UV zraka što se sprečava uvođenjem odgovarajućeg dodatnog jona Slika 3 b), c), d). Mogućnost postizanja dvofotonske emisije kroz energetski transfer prvi je uočio

---

Dekster u 1950-tim godinama godina i predstavio ga je kao suprotan proces od procesa up-konverzije koji je otkrio Auzel. Pojava koja se javlja kada u sistemu imamo dva jona je međurelaksacija od jona A do jona B (na slici označena  $\blacklozenge$ ) i energetski transfer od jona A do jona B (na slici označena  $\blacklozenge\blacklozenge$ ) sa emisijom jona B.

#### 2.1.4. Anti-Stoksova luminescencija (up-konverzija)

Postoji više mehanizama prema kojima dolazi do procesa Anti-Stoksove luminescencije (up-konverzije) ali ovde ćemo se zadržati na četiri osnovna mehanizma: apsorpcija ekscitovanog stanja, energetski transfer up-konverzije, fotonska lavina i energetski migraciono premošćena up-konverzija (Slika 4) [5-9]. Prvi proces se odvija u prisustvu samo jednog jona (Slika 4a), aktivatora (A), dok drugi proces podrazumeva prisustvo najmanje dve vrste jona, aktivatora (A) i senzitera (B) (Slika 4b)). U ovom slučaju senziter se pobudi iz osnovnog u metastabilno, ekscitovano stanje, a zatim tu energiju predaje osnovnom i prvom pobuđenom stanju aktivatora. Dolazi do prenosa energije u viša pobuđena stanja aktivatora, a zatim i do vraćanja u osnovno stanje aktivatora, što je praćeno emisijom. Fotonska lavina (Slika 4c)) je „petlja” proces koji uključuje efikasnu kros-relaksaciju između osnovnog stanja senzitera i drugog pobuđenog stanja aktivatora pri čemu nastaju dva metastabilna stanja aktivatora. Energetski migraciono premošćena up-konverzija podrazumeva učesće 4 vrste prenosnika energije (Slika 4d)). U ovom procesu učestvuju senziteri (I), aktivatori prvog tipa (II), migratori (III) i aktivatori drugog tipa (IV) [10].



Slika 4. Mehaniizmi up-konverzije a) apsorpcija ekscitovanog stanja b) energetski transfer up-konverzije c) fotonska lavina i d) energetski migraciono premošćena up-konverzija [10]

---

Kao senziteri najčešće se koriste joni  $\text{Yb}^{3+}$ , a joni aktivatora  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  ili  $\text{Ho}^{3+}$ . Joni  $\text{Yb}^{3+}$  se koriste kao senziteri jer poseduju samo dva stanja (osnovno i pobuđeno) ali i zbog toga što ovaj jon apsorbuje u infracrvenoj oblasti (oko 1000 nm).

### 2.1.5. Neradijativni rekombinacioni mehanizmi

Minimalan preduslov za nastanak luminescencije bilo kog materijala je pojava najmanje dva metastabilna ekscitovana stanja. Metastabilna ekscitovana stanja moraju imati dovoljno dugačko vreme života koje će voditi pojavi luminescencije da bi došlo do efikasnog opažanja down-konverzije. Kada je vreme života jako kratko favorizovana je relaksacija energije neradijativnim mehanizmima. Vreme života pobuđenog stanja može biti praćen eksponencijalnim krivom luminescentnog intenziteta:

$$I(t) = I(0)e^{-k_u t} \quad (1)$$

Konstanta stepena raspada  $k_u$  predstavlja zbir radijativnog ( $k_{rad}$ ) i neradijativnog ( $k_{nrad}$ ) procesa raspada i recipročan je sa vremenom života  $\tau$  :

$$K_u = k_{rad} + k_{nrad} = \frac{1}{\tau} \quad (2)$$

Neradijativni prelazi jona retkih zemalja mogu se odvijati preko tri različita mehanizma : multifononsku relaksaciju, kros-relaksaciju i saradničku up-konverziju. Od svih navedenih procesa multifononska relaksacija ima najveći procenat zastupljenosti u ukupnim neradijativnim procesima. Multifononska relaksacija se dešava zbog istovremenog formiranja nekoliko fonona što je dovoljno da dovede do izjednačavanja energije između ekscitovanog stanja i sledećeg nivoa niže energije. Verovatnoća multifononske relaksacije opada eksponencijalno sa brojem neophodnih fonona potrebnih da se prevaziđe energetska procepa pa se zbog ovoga koriste matrice koje poseduju male vibracione energije ( $160 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ ). Spisak nekih matrica sa njihovim vibracionim energijama data je u Tabeli 2.

Tabela 2. Maksimalne vibracione energije nekih matrica

Materijali	Maksimalna vibraciona energija, $\text{cm}^{-1}$
Borati	1400
Fosfati	1100
Silikati	1000-1100
Germanati	800-975
Itrijum-aluminijum-garnet	700
Teluriti	600-850
Fluoridi	500-600
Gadolinijum-oksid	420
Itrijum-oksid	380
Halkogenidi	200-300
Bromidi	175-190
Jodidi	160

Generalno posmatrano, jone retkih zemalja karakteriše jako malo elektron-fonon sprezanje u ekscitovanom stanju i velika neosetljivost na okruženje. Ovo je posledica jako velikog zaklanjanja od strane f-orbitala. Preostala dva procesa, kros-relaksacija i saradnička up-konverzija zahtevaju interakciju između jonskih parova. Kros-relaksacija je proces koji se odvija između dva prostorno bliska jona retkih zemalja čiji energetske nivoi su bliskih energija. Jedan od jona, koji se nalazi u ekscitovanom stanju, daje polovinu svoje energije drugom jonu koji se nalazi u osnovnom stanju pa su na ovaj način oba jona u prelaznim stanjima. Oba jona se iz ovog stanja mogu lako vratiti u osnovno stanje uz pomoć multifononske relaksacije.

Spontana saradnička up-konverzija se može dešavati između dva susedna jona koja se nalaze u ekscitovanim stanjima: jedan od njih, jon A (Slika 2) daje energiju drugom jonu B i ovo prouzrokuje da jon B poseduje više energije, dok se jon A relaksira do osnovnog stanja. Jon B se iz stanja povišene energije relaksira brzo, radijativnim ili neradijativnim procesima [3, 11].



---

### 2.1.6. Vreme života

Vreme života luminescencije je prosečno vreme tokom koga čestica ostaje u pobuđenom stanju pre nego što emituje kvant energije u obliku fotona. Kada se materijal pobudi kratkim impulsom svetlosti dovoljne energije za ekscitaciju, određeni broj elektrona iz osnovnog stanja prelazi u pobuđeno stanje. Intenzitet emitovane svetlosti je proporcionalan broju pobuđenih jona. Intenzitet emitovane svetlosti opada tokom vremena, kako se smanjuje i populacija pobuđenog stanja. Vreme koje je potrebno da ovaj intenzitet opadne  $1/e$  od početne vrednosti predstavlja vreme života pobuđenog stanja i može se matematički može izraziti jednačinom koja povezuje intenzitet i vreme života prelaza:

$$I_t = I_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3)$$

gde je  $I_t$  intenzitet emisije u trenutku  $t$ ,  $I_0$  intenzitet emisije za  $t = 0$ , a  $\tau$  vreme života prelaza. U ovom slučaju vreme života se dobija iz nagiba krive  $\log(I)$  vs. vreme. Prelazak elektrona u osnovno stanje može biti radijativan (emisija fotona) ili neradijativan (emisija jednog ili više fonona) proces i tada se ukupna verovatnoća može predstaviti zbirom verovatnoća za radijativne  $A_r$  i neradijativne procese  $A_{nr}$ , što je dato formulom (2) u sekciji 2.1.5.

Zavisnost definisana prethodno datom jednačinom 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:

$$\tau_{sr} = \frac{I_1 \tau_1^2 + I_2 \tau_2^2}{I_1 \tau_1 + I_2 \tau_2} \quad (4)$$

Gde  $I_1$  i  $I_2$  i  $\tau_1$  i  $\tau_2$  predstavljaju intenzitete, odnosno vremena života dve krive vremena života koje se nalaze u okviru jedne krive vremena života.

Postoje i vremena života koja ne podležu eksponencijalnoj zavisnosti (neeksponencijalna vremena života) i koja najčešće potiču od jon-jon interakcija. Kada je rastojanje između dva jona dovoljno malo tako da dolazi do transfera energije sa pobuđenog jona (donora) na nepobuđeni jon (akceptora) dolazi do pojave neeksponencijalnog ponašanja vremena

---

života koje se može opisati F-D, Burštin (eng. *Burshtein*), Jokota-Tanimoto (eng. *Yokota-Tanimoto*) i Inokuti-Hirajama (eng. *Inokuti-Hirayama*) modelima [12-14]. Inokuti-Hirajama model će biti opisan u eksperimentalnom delu (Sekcija 4.2.1.6) [15-17].

### 2.1.7. Fotofizika lantanoida

Seriju trovalentnih jona lantanoida karakterišu postepeno popunjene f-orbitale, od  $4f^0$  (za  $\text{La}^{3+}$ ) do  $4f^{14}$  (za  $\text{Lu}^{3+}$ ) (Tabela 4). Jedna od najinteresantnijih osobina lantanoida je fotoluminescencija. Nekoliko lantanoida pokazuje luminescentne osobine u vidljivoj i blisko infracrvenoj oblasti nakon ultraljubičastog ozračivanja. Boja emitovanog svetla zavisi od vrste lantanoidnog jona. Na primer, jon  $\text{Eu}^{3+}$  emituje crvenu svetlost,  $\text{Tb}^{3+}$  zelenu,  $\text{Sm}^{3+}$  narandžastu a  $\text{Tm}^{3+}$  plavu svetlost. Joni  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  i  $\text{Er}^{3+}$  su poznati po svojim prelazim u bliskoj infracrvenoj oblasti a  $\text{Gd}^{3+}$  emituje u ultraljubičastoj oblasti [18].

Pojava elektronskih prelaza kod lantanoida se može objasniti uz pomoć f-orbitala. Karakteristične 4f-orbitale su zaklonjene bliskim 5s i 5p orbitalama pa samim tim ligandno okruženje ima jako mali uticaj na elektronski oblak lantanoidnog jona. Zbog ovoga zaklanjanje utiče na pojavu finih spektralnih linija. Broj spektralnih linija zavisi od broja f-elektrona koji varira  $n=0-14$  pa se teoretski može izračunati i broj elektronskih nivoa po formuli:

$$\text{Broj spektralnih linija} = \frac{14n!}{n!(14-n)!} \quad (5)$$

što za na primer jon gadolinijuma daje broj od 3432 i ova stanja su opisana Diekeovim (eng. *Dieke*) dijagramom. (Slika 5).

Tabela 4. Elektronska struktura trovalentnih jona lantanoida

Element	Simbol	Atomski broj (Z)	Konfiguracija $\text{Ln}^{3+}$	Osnovno stanje $\text{Ln}^{3+}$
Lantan	La	57	[Xe]	$^1\text{S}_0$
Cerijum	Ce	58	[Xe]4f <sup>1</sup>	$^2\text{F}_{5/2}$
Prazeodijum	Pr	59	[Xe]4f <sup>2</sup>	$^3\text{H}_4$
Neodimijum	Nd	60	[Xe]4f <sup>3</sup>	$^4\text{I}_{9/2}$
Prometijum	Pm	61	[Xe]4f <sup>4</sup>	$^5\text{I}_4$
Samarijum	Sm	62	[Xe]4f <sup>5</sup>	$^6\text{H}_{5/2}$
Europijum	Eu	63	[Xe]4f <sup>6</sup>	$^7\text{F}_0$
Gadolinijum	Gd	64	[Xe]4f <sup>7</sup>	$^8\text{S}_{7/2}$
Terbijum	Tb	65	[Xe]4f <sup>8</sup>	$^7\text{F}_6$
Disprozijum	Dy	66	[Xe]4f <sup>9</sup>	$^6\text{H}_{15/2}$
Holmijum	Ho	67	[Xe]4f <sup>10</sup>	$^5\text{I}_8$
Erbijum	Er	68	[Xe]4f <sup>11</sup>	$^4\text{I}_{15/2}$
Tulijum	Tm	69	[Xe]4f <sup>12</sup>	$^3\text{H}_6$
Iterbijum	Yb	70	[Xe]4f <sup>13</sup>	$^2\text{F}_{7/2}$
Lutecijum	Lu	71	[Xe]4f <sup>14</sup>	$^1\text{S}_0$

U atomima sa više elektronskih stanja kao što su lantanoidi javljaju se spin-spin, orbitno-orbitne i spin-orbitne interakcije. Najčešće korišćen model za prikazivanje ovih interakcija je Rasel-Sanders-ov (eng. *Russell-Saunders*) model sprežanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). Ovo sprežanje podrazumeva da se individualni elektronski spinovi svih elektrona kombinuju u totalni atomski orbitalni angularni moment opisan kvantnim brojem  $L$ . Slično ovome, individualni elektronski spinovi angularnih momenata se kombinuju u totalni spinski angularni moment opisan kvantnim brojem  $S$ . Totalni atomski angularni moment predstavlja sprežanje kvantnih brojeva  $L$  i  $S$  i opisan je kvantnim brojem  $J$ . Atomska ili jonska energija nivoa okarakterisana je simbolom terma:

---


$$(2S+1)L_J$$

Orbitalni kvantni broj,  $L$  za 4f orbitale iznosi 3, znači postoji 7 takvih orbitala (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3). Da bi se dobio simbol terma, nakon određivanja orbitalnog kvantnog broja  $L$ , pridružuje mu se određeno slovo:

$L$	0	1	2	3	4	5	6	7
Simbol	S	P	D	F	G	H	I	K

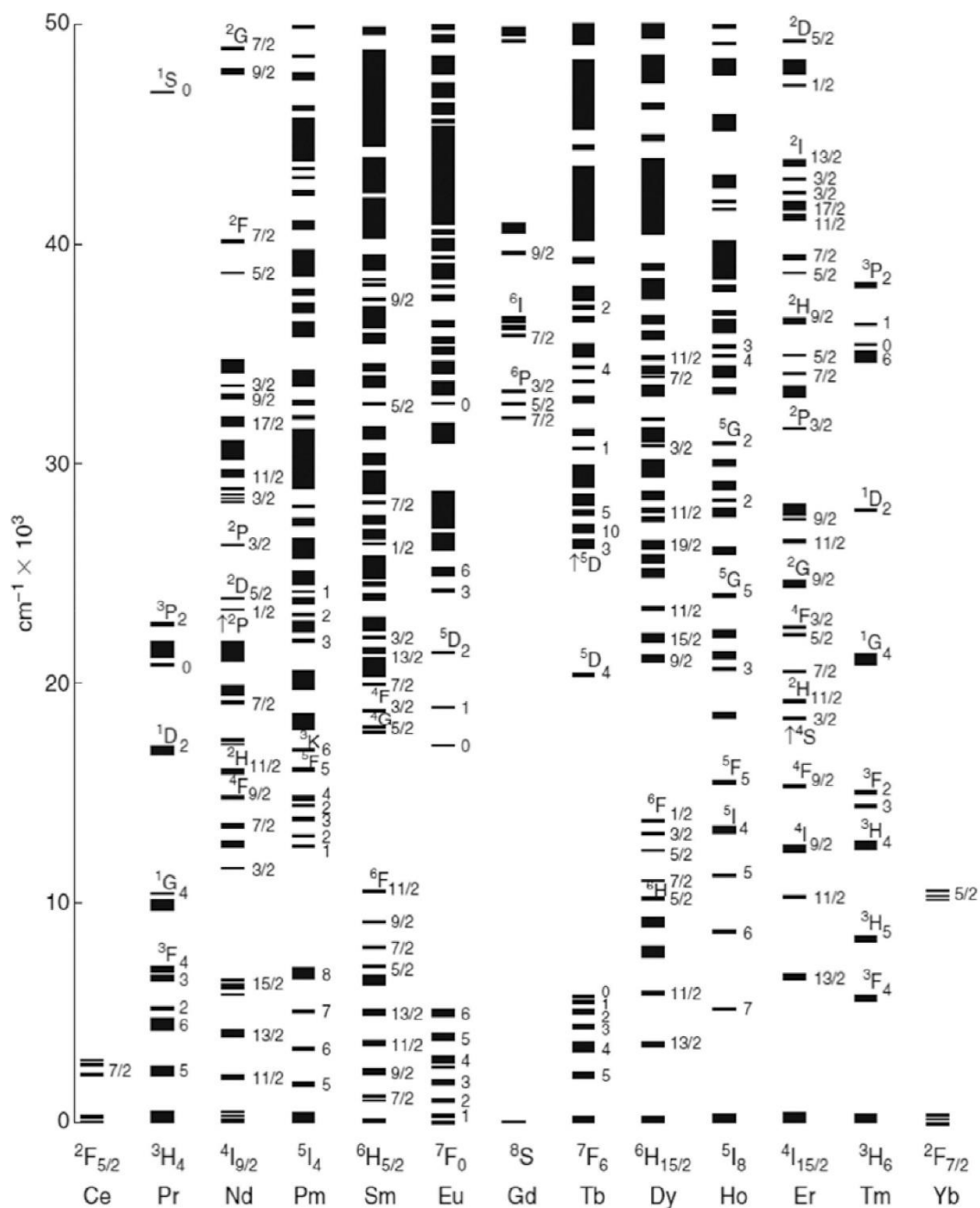
Zatim se vrednost spinskog kvantnog broja koristi da bi se dobio multiplicitet spina  $(2S+1)$  terma. Na posletku, određuju se nivoi terma:

$$J = L+S, L+S-1, \dots, |L-S|$$

Najvažniji term atoma ili jona je osnovni term (najstabilniji term). Postoji tri jednostavna pravila (Hundova (eng. *Hund*) pravila): uz pomoć kojih se određuje term osnovnog stanja:

- Osnovni term uvek ima najveću moguću vrednost kvantnog broja  $S$ . Ovo pravilo je poznato i kao pravilo maksimalnog multipliciteta.
- Ako dva terma imaju isti multiplicitet, onaj koji poseduje veću vrednost kvantnog broja  $L$  će biti i niže energije.
- Za elektronske podnivoje koji su manje od pola puni, nivo sa najmanjom vrednošću kvantnog broja  $J$  je nivo sa najmanjom energijom. Za nivoje koji su više od pola popunjeni nivo sa najvećom vrednošću kvantnog broja  $J$  je i nivo koji ima najmanju energiju [19].

Apsorpcioni spektar lantanoidnih jona dopiranih u monokristal pokazuje grupe finih linija koje liče na atomski spektar. U rastvorima i staklima dolazi do pojave nešto širih apsorpcionih traka. Pozicija spektralnih pikova ukazuje na 4f konfiguraciju a cepanje kristalnog polja daje informacije o simetriji mesta na kojem se nalazi lantanoidni jon, kao i informaciju o obliku koordinacionog polihedrona. Intenziteti spektralnih linija su odraz interakcije između lantanoidnog jona i njegove okoline [20,21].



Slika 5. Diekeov dijagram

Svaka spektralna linija unutar grupe odgovara određenom prelazu između dva različita energetska nivoa u kristalnom polju. Svaka grupa (ili traka) odgovara prelazu između  $2S+1L_J$  nivoa slobodnog jona (ili J-podnivoa). Ovi prelazi nisu praćeni i menjanjem konfiguracije. Postoje tri vrste prelaza: magnetno-dipolni prelazi, indukovani električno-dipolni prelazi i električno-kvadripolni prelazi. Mora se naglasiti da nisu svi prelazi dozvoljeni i da postoje određena selekciona pravila. Jedno do ovih pravila je i Laporteovo

pravilo parnosti po kojem su električno dipolni prelazi dozvoljeni samo između stanja sa različitim parnosti. Drugo selekciono pravilo koje primenjuje kvantne brojeve S, L i J za f-f prelaze je dato u Tabeli 5. [22].

Tabela 5. Selekciona pravila za f-f prelaze između spektroskopskih nivoa

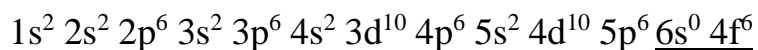
Prelaz	Parnost	$\Delta S$	$\Delta L$	$\Delta J^a$
Električno-dipolni	Suprotna	0	$\leq 6$	$\leq 6$ (2, 4, 6 ako je $J$ ili $J' = 0$ )
Magnetno-dipolni	Ista	0	0	0, $\pm 1$
Električno-kvadrpolni	Ista	0	0, $\pm 1$ , $\pm 2$	0, $\pm 1$ , $\pm 2$

<sup>a</sup> $J = 0$  i  $J' = 0$  prelazi su uvek zabranjeni

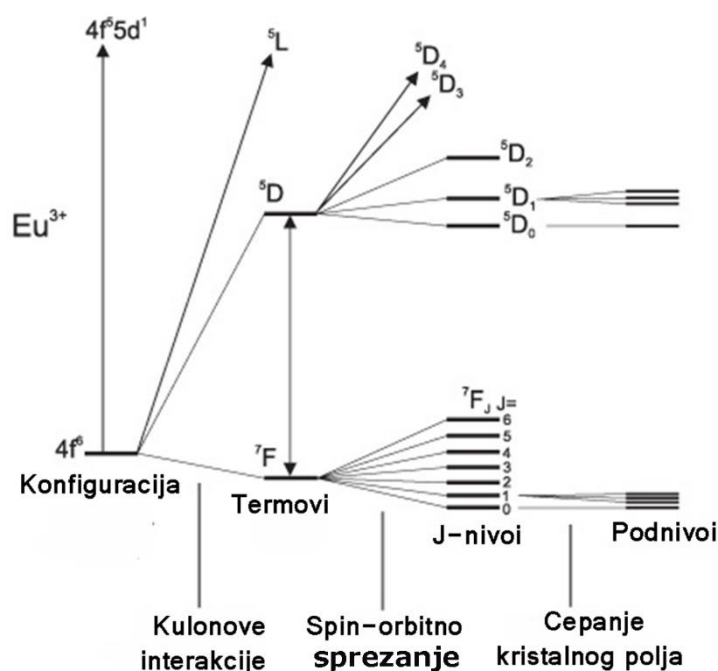
Selekciona pravila su izvedena iz nekoliko hipoteza koje nisu kompletno zadovoljavajuće u realnosti (naročito 4f talasne funkcije koje nisu potpuno čiste), pa termine dozvoljeni i zabranjeni ne treba previše strogo posmatrati. Preciznija terminologija bi bila da zabranjeni prelazi imaju manju verovatnoću, a dozvoljeni prelazi veću verovatnoću pojavljivanja. Intenziteti indukovanih električno-dipolnih f-f prelaza mogu se opisati pomoću Džud-Ofeltove (eng. *Judd-Ofelt theory*) teorije o kojoj će biti reči u nekim narednim poglavljima (2.1.11. i 3.1.4.).

### 2.1.8. Jon europijuma

Trovalentni jon europijuma ( $\text{Eu}^{3+}$ ) nakon pobude sa ultraljubičastim zračenjem pokazuje izraženu emisiju u crvenom delu vidljivog spektra i ovo je primećeno kako kod neorganskih matrica, tako i kod matrica organskog porekla. Crvena emisija  $\text{Eu}^{3+}$  jona se može postići i pobuđivanjem X-zracima,  $\gamma$ -zracima,  $\alpha$ -zracima,  $\beta$ -zracima, jakim električnim poljem, mehaničkim putem ili hemijskim reakcijama. Jedna od najvažnijih primena jona  $\text{Eu}^{3+}$  je primena kao jona aktivatora u crvenom fosforu  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  u fluorescentnim lampama. Glavna karakteristika ovog jona je prisustvo uskih apsorpcionih i emisionih traka na osnovu kojih se može utvrditi okruženje oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona, tj. može se odrediti njegova simetrija. Jon europijuma ima 60 elektrona i njegova konfiguracija je:



Ako se primeni jednačina (5) iz sekcije 2.1.7. dobija se da jon  $\text{Eu}^{3+}$  ima 3003 spektralne linije. Pojava spektralnih linija može biti posledica elektronskih odbijanja, spin-orbitnog sprezanja, cepanja kristalnog polja ili Zimanovog (eng. *Zeeman*) efekta (Slika 6). Elektronsko odbijanje je elektrostatička interakcija između različitih elektrona u 4f ljusci; spin-orbitno sprezanje je rezultat interakcija između spinskog magnetnog momenta elektrona i magnetnog polja nastalog kretanjem elektrona oko jezgra. Efekat cepanja kristalnog polja se javlja kao rezultat interakcija između 4f elektrona i elektrona liganada. Zimanov efekat je preplitanje energetskih nivoa usled uticaja nekog spoljašnjeg magnetnog polja.



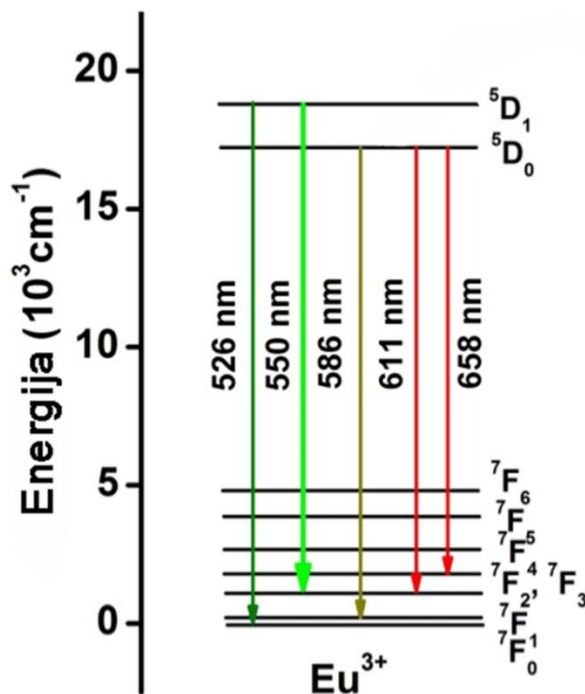
Slika 6. Parcijalni energetski dijagram  $\text{Eu}^{3+}$  jona ( $4f^6$ ) koji pokazuje termove, nivoe i cepanje kristalnog polja

Pobuđivanjem sa UV zracima nastaju uske emisione linije usled f-f prelaza, a ovo se dešava jer je uticaj kristalnog polja mali u  $\text{Eu}^{3+}$  jonu, s obzirom da su  $4f^6$  orbitale zaklonjene  $5s^2 5p^6$  orbitalama. Emisija  $\text{Eu}^{3+}$  jona odgovara prelazima sa pobuđenog  $^5D_0$  nivoa na  $^7F_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$ ) nivo (Slika 7) [23].

Ako se jon  $\text{Eu}^{3+}$  nalazi na mestu sa inverznom simetrijom dolazi do prelaza unutar  $4f^6$  elektrona koji su zabranjeni kao električno-dipolni prelazi (selekciono pravilo o parnosti).

Zabranjeni prelazi mogu postojati samo kao mnogo slabiji magnetno-dipolni prelazi koji poštuju selekciona pravila  $\Delta J = 0, \pm 1$  (gde je  $J=0$  zabranjen) ili kao vibracioni električno-dipolni prelazi.

Mesto bez inverzne simetrije sugerise da će doći do uticaja cepanja kristalnog polja koje može pomešati stanja suprotnih parnosti. Ovi električno-dipolni prelazi više nisu striktno zabranjeni i javljaju se kao slabe spektralne linije. Neki prelazi kao na primer  $\Delta J = \pm 2, \pm 4$  su hipersenzitivni na ovaj efekat. Čak i male razlike u inverziji simetrije mogu biti vidljive u emisionom spektru  $\text{Eu}^{3+}$  jona. Analizom odnosa intenziteta prelaza  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  i  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  može se odrediti stepen simetrije oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona.



Slika 7. Karakteristični prelazi za  $\text{Eu}^{3+}$  jon

Deljenjem odnosa dva intenziteta moguće je dobiti asimetrični odnos R:

$$R = \frac{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2}{{}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1} \quad (6)$$

Asimetrični odnos R je posebno osetljiv na uticaj kristalnog polja. Parametar R se povećava sa povećanjem kovalentnosti između jona  $\text{Eu}^{3+}$  i susednih jona, kao i sa



smanjenjem simetrije. Prikaz prelaza sa dipolnim karakterima, talasnim dužinama na kojima se javljaju, relativnim intenzitetom i nekim opštim karakteristikama za  $\text{Eu}^{3+}$  jon je dat u Tabeli 6 [23, 24].

Tabela 6. Prikaz prelaza vidljivih u emisionom spektru  $\text{Eu}^{3+}$  jona

Prelaz	Dipolni karakter	Talasna dužina (nm)	Relativni intenzitet	Karakteristike
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$	Električno-dipolni	570-585	Veoma slab-jak	Primećen samo kod $C_n$ , $C_{nv}$ i $C_s$ simetrije
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$	Magnetno-dipolni	585-600	jak	Intenzitet izuzetno zavisi od okruženja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$	Električno-dipolni	610-630	Jak-veoma jak	Hipersenzitivan prelaz, intenzitet mnogo zavisi od okruženja
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$	Električno-dipolni	640-660	Veoma slab-slab	Zabranjeni prelaz
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$	Električno dipolni	680-710	Srednji-jak	Intenzitet zavisi od okruženja, ali ovaj prelaz nije hipersenzitivan
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$	Električno-dipolni	740-770	Veoma slab	Zabranjeni prelaz
$^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$	Električno-dipolni	810-840	Veoma slab-srednji	Jako retko se primeti i meri

Zbog osetljivosti emisionog spektra na okolinu,  $\text{Eu}^{3+}$  jon se može koristiti kao spektroskopska „proba”. Ovo znači da je na osnovu emisionog spektra  $\text{Eu}^{3+}$  jona moguće odrediti simetriju  $\text{Eu}^{3+}$  mesta brojanjem komponenti cepanja kristalnog polja iz prelaza  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ . Ova metoda se bazira na primeni selekcionih pravila za indukovane električno-dipolne i magnetno-dipolne prelaze. Konkretno određivanje simetrije se može odrediti na osnovu tabela sa brojevima očekivanih linija koje nastaju cepanjem kristalnog polja

(Tabela 7) [25]. Jedna od poteškoća je malo cepanje ligandnog polja koje vodi preplitanju nivoa što se odražava u pojavi širokih traka usled preklapanja traka. Preklapanje traka se može prevazići i snimanjem spektara na niskim temperaturama.

Tabela 7. Određivanje simetrije pomoću cepanja kristalnog polja za jon  $\text{Eu}^{3+}$  [25]

Grupa simetrije	${}^7F_0$	${}^7F_1$	${}^7F_2$	${}^7F_3$	${}^7F_4$
$C_1$	1	3	5	7	9
$C_S$	1	3	5	7	9
$C_2$	1	3	5	7	9
$C_{2v}$	1	3	4	5	7
$C_i$	0	3	0	0	0
$C_{2h}$	0	3	0	0	0
$D_2$	0	3	3	6	6
$D_{2h}$	0	3	0	0	0
$D_{2d}$	0	2	2	3	3
$D_3$	0	2	2	4	4
$C_3$	1	2	3	5	6
$C_{3v}$	1	2	3	3	5
$C_{3h}$	0	2	1	3	4
$C_{3i}$	0	2	0	0	0
$D_{3d}$	0	2	0	0	0
$D_{3h}$	0	2	1	2	3
$C_4$	1	2	2	3	5
$C_{4h}$	0	2	0	0	0
$C_{4v}$	1	2	2	2	4
$D_{4h}$	0	2	0	0	0
$D_{4d}$	0	2	0	1	2
$S_4$	0	2	3	4	4
$D_4$	0	2	1	3	3
$C_6$	1	2	2	2	2
$C_{6v}$	1	2	2	2	2
$D_6$	0	2	1	2	1
$C_{6h}$	0	2	0	0	0
$D_{6h}$	0	2	0	0	0

T	0	1	1	2	2
T <sub>d</sub>	0	1	1	1	1
T <sub>h</sub>	0	1	0	0	0
O	0	1	0	1	1
O <sub>h</sub>	0	1	0	0	0
I <sub>h</sub>	0	1	0	0	0

### 2.1.9. Kritična koncentracija

Sa povećanjem koncentracije dopanta kod luminiscentnih materijala dolazi i do povećanja emisionog signala sve do određene koncentracije, koja se naziva kritična koncentracija, kada signal intenziteta počinje da opada. Ovaj efekat se dešava zbog gašenja signala i postaje dominantniji sa porastom neradijativne deekscitacije. Verovatnoća neradijativne deekscitacije raste kada se ekscitaciona energija raspoređuje između većeg broja jona. Neradijativni energetski transfer se obično javlja zbog interakcija izmene, radijativne resorpcije ili zbog multipol-multipol interakcija. Mehanizam radijativne resorpcije se javlja kada postoji veliko preklapanje između emisionog spektra senzitera i ekscitacionog spektra aktivatora. Interakcije izmene se javljaju kada je udaljenost između dva jona aktivatora A-A oko 5Å, prema Blaseovoj (eng. *Blasse*) teoriji [26]. Kada je rastojanje između dva jona aktivatora veće od 5Å dolazi do dominacije multipol-multipol interakcija [27]. Kritično rastojanje ( $R_c$ ) za energetski transfer, između dva jona aktivatora, se može izračunati iz formule:

$$R_c = 2 \left( \frac{3V}{4\pi X_c N} \right)^{1/3}, \quad (7)$$

Gde je  $X_c$  kritična koncentracija,  $N$  je broj jona u jediničnoj ćeliji, a  $V$  je zapremina jedinične ćelije.

Tip multipolarnih interakcija može biti određen primenom Van-Uitert-ove (eng. *Van-Uitert*) jednačine [28]:

$$\frac{I(X)}{X} = K \cdot [1 + \beta \cdot X^{Q/3}]^{-1}, \quad (8)$$

Gde je  $X$  koncentracija (izražena u atomskim procentima, at. %) jednaka ili veća od kritične koncentracije,  $I(X)$  je emisijski intenzitet za datu koncentraciju, dok su  $K$  i  $\beta$  konstante. Vrednost parametra  $Q$  ukazuje na tip multipolarnih interakcija gde električne multipol-multipol interakcije podrazumevaju dipol-dipol ( $Q = 6$ ), dipol-kvadrupol ( $Q = 8$ ) i kvadrupol-kvadrupol ( $Q = 10$ ) interakcije. Ako se uzme da je  $\beta \cdot X^{Q/3} \gg 1$ , za  $X \geq X_c$ , jednačina (8) se može napisati i u obliku:

$$\frac{I(X)}{X} \approx K \cdot \beta^{-1} \cdot X^{-\frac{Q}{3}} = K_1 \cdot X^{-\frac{Q}{3}}, \quad (9)$$

$$\log \left[ \frac{I(X)}{X} \right] = \log(K_1) - \frac{Q}{3} \cdot \log(X). \quad (10)$$

Gde je  $e$   $Q/3$  nagib dobijen linearnim fitovanjem  $\log(I/X)$  vs  $\log(X)$ .

### 2.1.10. CIE dijagram

Opažanje boja meri se posmatranjem kombinacije tri standardne CIE (fra. *Commission Internationale de l'Eclairage* ili *International Commission on Illumination*) primarne boje: crvene (700 nm), zelene (564,1 nm) i plave (435,8 nm) boje (u zagradama su date talasne dužine emisije ovih boja). Problem opažanja spektra boja može se matematički definisati na osnovu grafičke dvodimenzionalne predstave trihromatskog CIE dijagrama (Slika 8). Trihromatske koordinate su  $X$ ,  $Y$  i  $Z$ ; na osnovu pretpostavke da je  $X$  = crvena boja,  $Y$  = zelena boja i  $Z$  = plava boja i mogu se izvesti  $x$  i  $y$  koordinate:

$$x = \frac{X}{X + Y + Z} \quad (11)$$

---

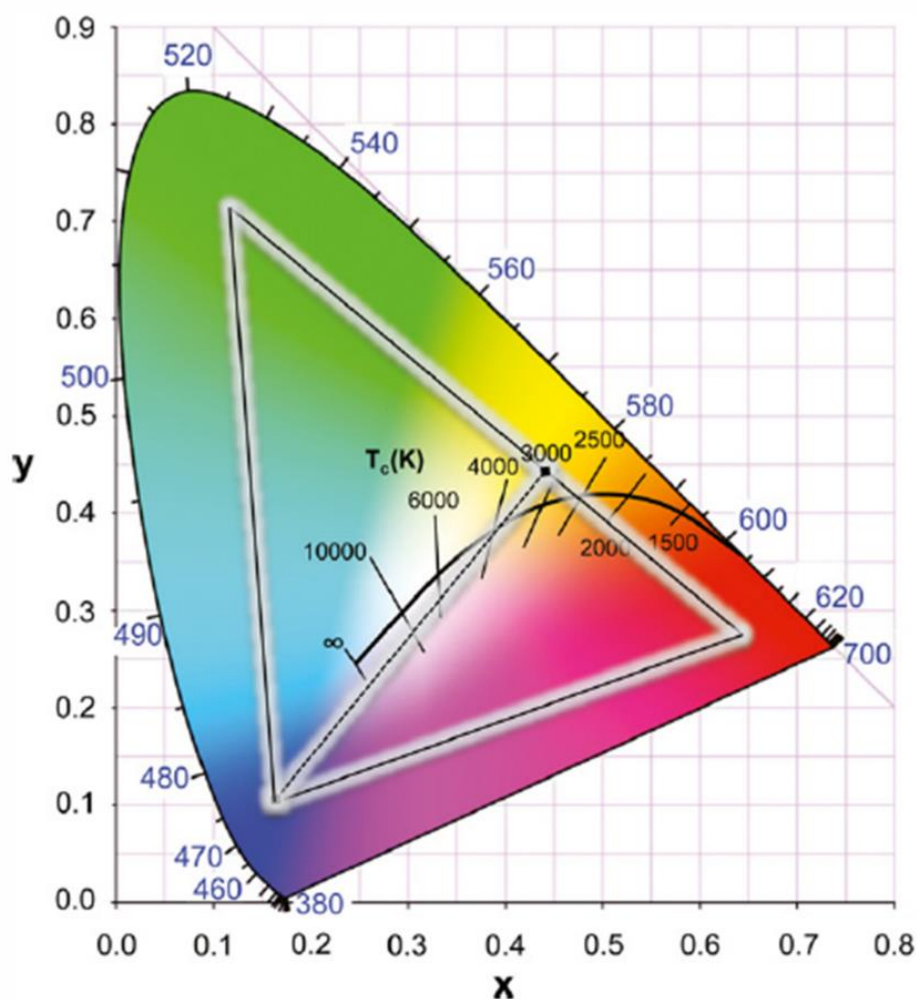
$$y = \frac{Y}{X + Y + Z} \quad (12)$$

Nakon definisanja  $x$  i  $y$  koordinata može se napisati uopštena jednačina  $x + y + z = 1$  u kojoj zbir tri koordinate predstavlja belu svetlost. Za definisanje konkretnog bojenog tona dovoljne su samo dve koordinate, jer je treća koordinata uvek definisana na osnovu jednačine

$$z = 1 - (x + y) \quad (13)$$

Trihromatski CIE dijagram ima oblik zakrivljene potkovice na čijem zakrivljenom delu ljudsko oko može da razlikuje oko 150 obojenih tonova (tj. boja), a na linearnom delu oko 30, što je ukupno oko 180 različitih nijansi boja. Tačka  $x = y = 0,33$  predstavlja belu svetlost [29, 30].

Svaka boja je predstavljena  $x$  i  $y$  koordinatama. Sve boje su koordinatno smeštene u površinu oblika zakrivljene potkovice. Tačke oko ivice zakrivljene potkovice predstavljaju zasićene boje sa njihovim talasnim dužinama (izraženim u nm). Kriva crnog tela je smeštena u centru dijagrama sa temperaturom boja  $T_c$  (u K) bele svetlosti. Trougao na slici definiše gamut boje TV ekrana koji koriste crvenu, zelenu i plavu svetlost sa CIE koordinatama koje se nalaze na uglovima trougla. Isprekidana linija predstavlja mešanje plave i žute svetlosti u cilju dobijanja bele svetlosti.



Slika 8. CIE (x, y) dijagram sa mapom boja predstavljenom onako kako ih percipira ljudsko oko.

### 2.1.11. Džud-Ofeltova analiza

Originalna Džud-Ofeltova analiza [31, 32] se zasniva na statičkom modelu slobodnog jona u jednom konfiguraciono-koordinatnom modelu. U statičkom modelu, centralni jon je pod uticajem statičkog električnog polja koji potiče od jona (liganada) matrice (domaćina), odnosno pod uticajem kristalnog polja. U modelu slobodnog jona, okruženje domaćima stvara statičko kristalno polje i tretira se kao pertubacija na Hamiltonijan slobodnog jona. Ukupno razdvajanje energetske nivoa dobija se perturbacionim

računom, a dobijeni parametri predstavljaju parametre kristalnog polja [33]. U jednom konfiguraciono-koordinatnom modelu interakcija između elektrona jona aktivatora i elektrona jona matrice se zanemaruje.

Džud-Ofeltova teorija opisuje intenzitet prelaza lantanoida i aktinoida u čvrstim materijama i rastvorima. Ova teorija se može primeniti na apsorpcione i emisone spektre, sledeće formule će biti predstavljene za apsorpcioni i emisijski spektar.

Intenzitet prelaza u apsorpcionom spektru jedinjenja koji sadrži jon aktivatora može se izraziti preko jačine dipola  $D$ . Jačina dipolnog prelaza se može izračunati iz apsorpcionog spektra koristeći formulu:

$$D = \frac{1}{108.9 \times C \times d \times X_A(T)} \int \frac{A(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} \quad (14)$$

gde je  $C$  koncentracija jona europijuma ( $\text{molL}^{-1}$ ),  $d$  optička dužina puta (cm),  $A$  je koeficijent apsorpcije a  $\tilde{\nu}$  talasni broj ( $\text{cm}^{-1}$ ).  $X_A(T)$  je frakciona termalna populacija (*eng.* fractional thermal population) na temperaturi  $T$  (u Kelvinima) nivoa sa kog proces apsorpcije počinje da se odvija.

Jačina dipola se izražava u jedinicama debaj,  $D^2$  (*eng.* Debye). Snaga magnetno dipolnog prelaza može se izračunati koristeći talasne funkcije  $4f$  slobodnih jona. Međutim za izračunavanje snage električno dipolnog oscilatora potrebna je parametrizacija. U okviru Džud-Ofeltove teorije, snaga oscilatora se opisuje uz pomoć 3 fenomenološka parametra  $\Omega_\lambda$  ( $\lambda = 2, 4, 6$ ).

Izraz za snagu oscilovanja indukovano električno-dipolnog prelaza iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje je sledeći:

$$f = \frac{8\pi^2 m c v}{3h(2J+1)} n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi J' \rangle|^2 \quad (15)$$

gde je  $\lambda$  – talasna dužina prelaza,  $h$  - Plankova konstanta,  $2J+1$  je degeneracija početnog stanja,  $n$  – indeks refrakcije,  $n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2$  predstavlja korekcionni faktor lokalnog električnog dipolnog prelaza jona usled uticaja dielektričnog medijuma u kome se nalazi,  $\Omega_\lambda$  Džud-

---

Ofeltovi parametri i  $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2$  dvostruko redukovani matrični elementi tenzora čija vrednost ne zavisi od lokalnog okruženja jona.

Na električno polje lantanoida ne utiče samo polje upadne svetlosti, već i polje koje potiče od dipola u medijumu. Ukupno električno polje koje se sastoji od električne komponente elektromagnetnog polja upadne svetlosti  $E$  i električnog polja dipola u medijumu se naziva efektivno polje  $E_{eff}$ , odnosno polje je odgovorno (sposobno) da indukuje električno dipolni prelaz. Matrični element mora da bude pomnožen sa faktorom  $(E_{eff}/E)^2$  gde je  $(E_{eff}/E)^2 = n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2$ , gde je  $n$  indeks refrakcije medijuma.  $n \left( \frac{n^2+2}{3n} \right)^2$  se naziva Lorencov korekcionni faktor koji uračunava dipol-dipol interakciju. Za apsorpcioni proces, verovatnoća prelaza se mora podeliti sa fluksom energije ili fluksom fotona. Fluks fotona svetlosnog snopa se ne menja kada snop pređe iz vakuuma u dielektrični medijum. Fluks u vakuumu  $(c/4\pi)E_0^2$ , a u dielektričnom medijumu  $(v/4\pi)n^2E_0^2$ , gde je  $c$  brzina svetlosti u vakuumu,  $v$  je brzina svetlosti prostiranja kroz medijum  $v = c/n$ . Iz čega sledi da se u Lorencov faktor treba uračunati  $1/n$ , kao što možemo videti u jednačini za snagu oscilovanja indukovanog električno-dipolnog prelaz (jednačina 15).

Za magnetno dipolne prelaze, gde je prelaz indukovan od magnetne komponente elektromagnetnog polja upadne svetlosti, Lorencova korekcija lokalnog polja se ne uzima u obzir.

Elementi matrice  $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2$  opisuju međuelektronsku interakciju, kada međusobna odbojna interakcija između  $4f$  elektrona je istog reda veličine kao kod sprezanju spinskih i orbitalnih momenata. Zbog malog radijusa  $4f$  orbitala, elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara Rasel-Sanders-ovom modelu sprezanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). U okviru modela LS sprezanja, 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). Vrednosti matričnog elementa ne zavise od matrice u koju se jon ugrađuje [34].



Džud-Ofeltovi parametri  $\Omega_\lambda$  određuju snagu i prirodu neparanog kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje.  $\Omega_\lambda$  parametri intenziteta se mogu odrediti analizom apsorpcionih ili emisionih spektara snimljenih na sobnoj temperaturi ako je poznata koncentracija jona dopanata i indeks refrakcije materijala.  $\Omega_2$  parametar zavisi od stepena simetričnosti (asimetričnosti) okruženja jona retke zemlje i stepena kovalentnosti veze između jona retke zemlje i liganda. Vrednost ovog parametra se menja pod uticajem dinamike sprezanja između jona liganda i jona lantanoida. Sa porastom stepena kovalence i asimetrije, vrednost ovog parametra raste [35, 36].  $\Omega_4$  i  $\Omega_6$  parametri koji zavise od viskoznosti i rigidnosti materijala u koji se ugrađuje jon retke zemlje, kao što su rastvori, kristali ili staklo.

Snaga indukovanog električnog dipolnog prelaza se može izračunati na sledeći način:

$$D_{ED}(J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2, \quad (16)$$

Parametri intenziteta se računaju pojedinačno iz emisionog spektra iz odnosa intenziteta određenog električno dipolnih prelaza  $\int I_\lambda(\nu) d\nu$ , prema intenzitetu referentnog magnetno dipolnog prelaza,  $\int I_1(\nu) d\nu$ :

$$\Omega_\lambda = \frac{S_{MD} V_1^3}{e^2 V_\lambda^3} \frac{9n^3}{n(n^2 + 2)^2} \frac{\int I_\lambda(\nu_\lambda)}{I_1(\nu_1)} \quad (17)$$

pri čemu je  $\nu_\lambda$  težište maksimuma emisionog spektra, izraženog u talasnim brojevima ( $\text{cm}^{-1}$ ), koji se računa na sledeći način:

$$\nu_\lambda = \frac{\int \nu I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \quad (18)$$

Na osnovu gore navedenih parametara možemo izračunati verovatnoću za radijativni prelaz  $A_R$ , neradijativni prelaz  $A_{NR}$  kao i kvantnu efikasnost  $\eta$ .

Izraz za verovatnoću za radijativne prelaze svih pobuđenih stanja:

$$A(\Psi J; \Psi' J') = \frac{65\pi^4 e^2}{3h(2J+1)\lambda^3} \left[ n \left( \frac{n^2+2}{9n} \right)^2 D_{ED} + n^3 D_{MD} \right] \quad (19)$$

Kako je teško odrediti apsolutni intenzitet emisijski spektar, koristi se relativni emisijski spektar koji se dobija integraljenjem površina ispod spektra, u odnosu na referentni prelaz, koji je konstantan jer je nezavisan od okruženja jona. Korekcionni faktor se razlikuje u zavisnosti od toga da li je u pitanju emisijski ili apsorpcijski spektar. Za emisijski spektar, verovatnoća prelaza se deli sa gustinom energije umesto fluksom energije. Odnosno umesto  $1/n$ , imamo  $1/n^2$ . Takođe, korekcija za magnetni dipolni prelaz je  $n^3$  jer verovatnoća da se odigra emisija je proporcionalna gustini stanja fotona tj. momentu impulsa fotona na treći stepen [37]. Korekcionni faktor za emisijski faktor je  $n \left( \frac{n^2+2}{9n} \right)^2$ .

Na osnovu verovatnoće za radijativni prelaz i vremena života izmerenih eksperimentalnim putem, možemo izračunati koliki je udeo neradijativnih prelaza:

$$A_{NR}(\Psi J; \Psi' J') = 1/t - A(\Psi J; \Psi' J') \quad (20)$$

Radijativno vreme života ( $\tau_R$ ) dobijeno je transformacijom već navedene formule date u sekciji 2.1.4. i jednako je ukupnoj recipročnoj vrednosti radijativnih prelaza ( $A_R$ ). Korišćenjem izračunatih vremena života i verovatnoća ukupnih radijativnih prelaza može se dobiti verovatnoća neradijativnih prelaza  $A_{NR}$ :

$$A_{NR} = \frac{1}{\tau} - A_R, \quad (21)$$

Nakon ovog proračuna može se izračunati emisijska kvantna efikasnost  $\eta$ :

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (22)$$

Kvantna efikasnost predstavlja odnos emitovanih i apsorbovanih fotona od strane jona aktivatora. Asimetrični odnos R, kao što je ranije objašnjeno ukazuje na asimetričnost sistema i što je veća vrednost ovog parametra, veća je i asimetričnost oko aktivatora.

---

## 2.2. $A_2B_2O_7$ strukture

Oksidi opšte formule  $A_2B_2O_7$  su grupa od oko 500 različitih jedinjenja sa različitim fizičkim osobinama kao što su visoka tačka topljenja, katalitička aktivnost, piezoelektrično ponašanje, fero- i feromagnetizam, velika magnetorezistanca. Upravo zbog ovih osobina mogu biti primenjivani kao gorivne ćelije, dielektrični materijali, katalizatori, imobilizatori nuklearnog otpada i matrice za luminescentne materijale [38-42].

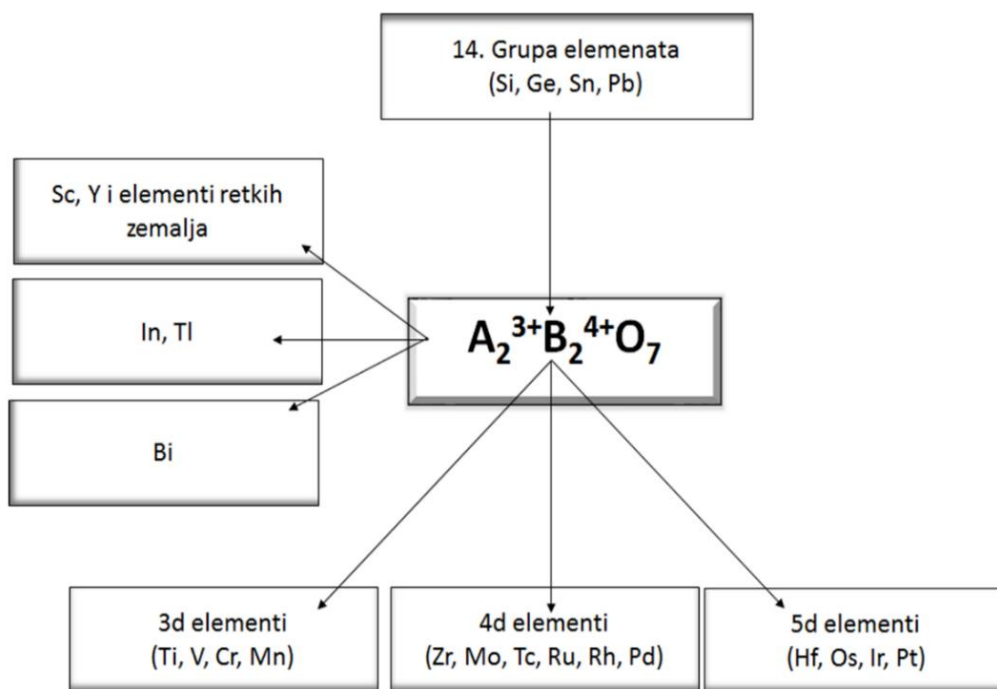
Raznolikost fizičkih osobina potiče od B elementa koji može biti prelazni metal sa različitim oksidacionim stanjima ili post-prelazni metal, a element A može biti element iz grupe elemenata retkih zemalja ili element sa inertnim elektronskim parom. U odnosu na oksidaciona stanja katjona ovu grupu oksida možemo podeliti u 2 grupe jedinjenja [43]:

III-IV  $A_2B_2O_7$  strukture ( $A^{3+} = Y^{3+}, Gd^{3+}, La^{3+}$  itd.,  $B^{4+} = Zr^{4+}, Hf^{4+}, Ti^{4+}, Sn^{4+}$ , itd.)

II-V  $A_2B_2O_7$  strukture ( $A^{2+} = Cd^{2+}, Hg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}$  ili  $Pb^{2+}$ ,  $B^{5+} = V^{5+}, Nb^{5+}, Ru^{5+}$  ili  $Rh^{5+}$ )

Postoji i još jedna netipična grupa  $A_2B_2O_7$  struktura kod kojih jon B ima valentno stanje koje iznosi 5,5+ ( $A^+ = K^+, Cs^+$  ili  $Rb^+$ ,  $B^{5,5+} = Os^{5,5+}, Rb^{5,5+}$ ) [44, 45].

Od svih nabrojanih grupa najzastupljenija grupa su III-IV  $A_2B_2O_7$  strukture a njihove kombinacije su date na Slici 9.



Slika 9. Šematski prikaz  $A_2B_2O_7$  struktura

Ove strukture su obećavajući kandidati za luminescentne matrice zbog jako sličnog jonskog radijusa jona aktivatora (joni elemenata retkih zemalja,  $RE^{3+}$ ) i  $A^{3+}$  katjona. Na primer, sa ugradnjom aktivatora u ovaj tip struktura dobijaju se fosfori i matrice za lasere sa jako dugim radnim vekom [46]. Jedna od karakteristika ovih materijala je i velika gustina ( $7.93-9.95 \text{ gcm}^{-3}$ ) zbog čega se mogu upotrebljavati kao scintilatori, kao i u kompjuterskoj tomografiji i pozitronskoj emisionoj tomografiji [47, 48].

### 2.2.1. Faze $A_2B_2O_7$ sistema

Fazne interakcije cirkonijum-oksida, hafnijum-oksida i praktično svih lantanoidnih oksida ( $RE^{3+}$  oksida) su proučavane u opsegu temperatura  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  do tačke topljenja na  $2900 \text{ }^\circ\text{C}$ . Interakcije su slabije proučavane na temperaturama nižim od  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  zbog jako male difuzije jona tako da je stepen prelaska čvrstog rastvora u intermedijernu fazu zanemarljivo mali. Generalno posmatrano, glavna odlika ovih sistema su polimorfizam cirkonijum-oksida, hafnijum-oksida,  $RE_2O_3$  i njihovih intermedijera. Svi fazni dijagrami  $ZrO_2-RE_2O_3$  i  $HfO_2-RE_2O_3$  su eutektičkog tipa.

$\text{BO}_2$  ( $\text{B} = \text{Hf}^{4+}, \text{Zr}^{4+}$ ) može postojati u 3 faze: monokliničnoj, tetragonalnoj i kubičnoj (fluoritnog tipa). Dodatak  $\text{RE}^{3+}$  oksida drastično smanjuje temperaturu faznih prelazaka u  $\text{HfO}_2$  i  $\text{ZrO}_2$  i dolazi do sledećih transformacija:

Tetragonalna struktura  $\leftrightarrow$  Monoklinična struktura

Tetragonalna struktura  $\leftrightarrow$  Fluoritni tip strukture

Proučavanjem serija faznih dijagrama, tački topljenja i transformacija u čvrstoj fazi došlo se do zaključka da faza zavisi direktno od odnosa jonskih radijusa  $r(\text{B}^{4+})/r(\text{A}^{3+})$  [49]. U zavisnosti od ovog odnosa postoji nekoliko faza jedinjenja formule  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  prikazanih u Tabeli 8 [50].

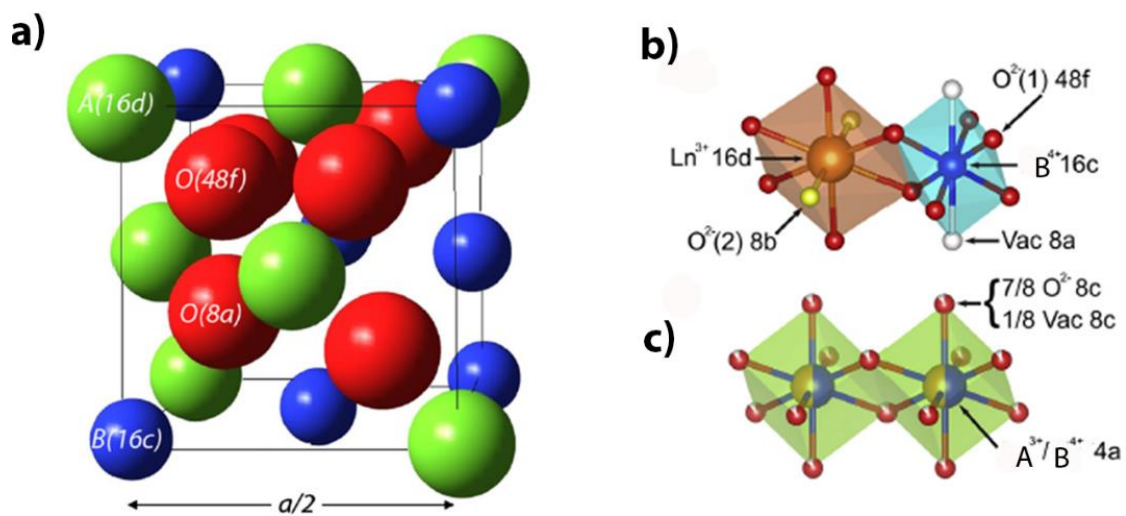
Tabela 8. Uticaj odnosa jonskih radijusa na fazu  $\text{A}_2\text{B}_2\text{O}_7$  sistema

Odnos $r(\text{B}^{4+})/r(\text{A}^{3+})$	Faza
$<1,46$	Fluoritna
$1,46 - 1,78$	Pirohlorna
$>1,78$	Monoklinična

Dve najčešće zastupljene faze su uređeni pirohlor ( $Fd\bar{3}m-227$ ) i defektni fluorit ( $Fm\bar{3}m-225$ ) (Slika 10). Ako je razlika u jonskom radijusu između  $\text{A}^{3+}$  i  $\text{B}^{4+}$  mala može doći do zamene njihovih mesta u kristalnoj rešetki što prouzrokuje dodatne katjonske defekte [51].

Pirohlorna struktura može se opisati kao fluoritna superstruktura (površinski centrirana kristalna rešetka) sa atomima kiseonika uređenim oko A i B katjona (Slika 10b)). Manji B katjon zauzima 16c mesto (0,0,0) a veći katjon A zauzima 16d mesto (1/2,1/2,1/2). Što se tiče kiseonika, O1 zauzima 48f mesto (x, 1/8, 1/8), a O2 je smešten na 8b mestu (3/8, 3/8, 3/8) a „šupljina” O3 je uređena oko 8a mesta (1/8, 1/8, 1/8). U ovom kristalografskom sistemu jedina poziciona promenljiva je x faktor koja pripada 48f kiseoniku. Za idealne fluorite ova vrednost je  $x=0,375$ , ali za pirohlore može varirati u opsegu  $0,3125 \leq x < 0,375$ .

Promene u  $x$  parametru 48f kiseonika dovode do promene u koordinaciji A i B jona: O1 jon se relaksira kroz normalno prazno 8a mesto i vrednost  $x$  parametra se povećava. Kod defektnog fluorita katjoni su poremećeni preko 4a mesta (0,0,0) sa kiseonikom koji parcijalno popunjava 8c mesto (1/4,1/4,1/4) tako da je 8c mesto kod fluorita popunjeno samo 87,5 % (7/8) kiseonikom a ostalih 12,5% predstavlja kiseonična šupljina (Slika 10 c)) [52, 53].



Slika 10 a) raspored jona kod  $A_2B_2O_7$  strukture b) pirohlorna struktura c) fluoritna struktura [52, 53]

### 2.2.2. $A_2Hf_2O_7$

Do sada hafnati formule  $A_2Hf_2O_7$  su dobijeni na nekoliko različitih načina kao što je prikazano u Tabeli 9:

Tabela 9. Načini sinteze  $A_2Hf_2O_7$  sistema

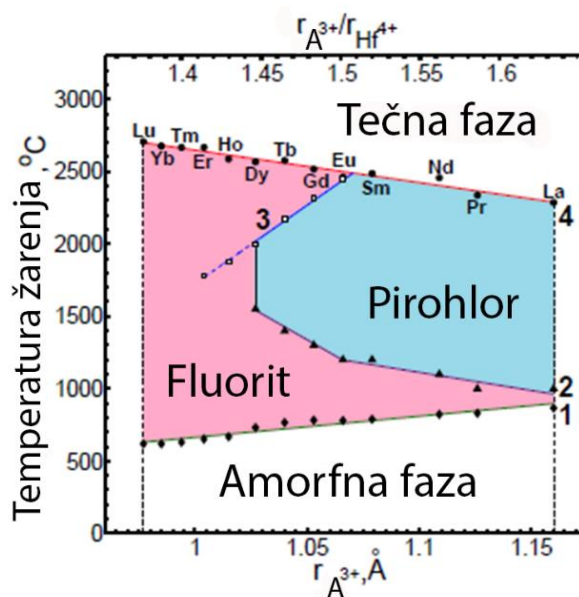
Jedinjenje	Sinteza	Referenca
$Y_2Hf_2O_7$ , $Gd_2Hf_2O_7$ , $Ce_2Hf_2O_7$ , $La_2Hf_2O_7$ $Pr_2Hf_2O_7$ , $Nd_2Hf_2O_7$ , $Sm_2Hf_2O_7$ , $Eu_2Hf_2O_7$ $Tb_2Hf_2O_7$ , $Dy_2Hf_2O_7$ , $Ho_2Hf_2O_7$ , $Er_2Hf_2O_7$ , $Tm_2Hf_2O_7$ , $Lu_2Hf_2O_7$	Sinteza u čvrstom stanju	[53], [54],[55]
$Nd_2Hf_2O_7$ , $Gd_2Hf_2O_7$ , $La_2Hf_2O_7$	Pećini metoda	[56], [57]
$Y_2Hf_2O_7$ , $Lu_2Hf_2O_7$	Metoda termalne dekompozicije	[58]
$Y_2Hf_2O_7$	Ko-precipitacija	[48]

Jedan od najzastupljenijih načina sinteze  $A_2Hf_2O_7$  sistema je sinteza u čvrstom stanju koja podrazumeva primenu visokih temperatura i pritiska (1300-1900 °C) što je ujedno i mana ove vrste sinteza [59, 60]. Ekonomski su isplativije hemijske sinteze koje zahtevaju manje agresivne uslove sinteze, kao što su Pećini metoda i metoda termalne dekompozicije.

Ako se jedinjenja  $A_2Hf_2O_7$  posmatraju kao matrice za luminescentne materijale, do sada su dopirani jonima  $Ce^{3+}$ ,  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ [54, 61, 62].

Što se tiče strukture  $A_2Hf_2O_7$  sistema kada se posmatra uticaj temperature žarenja i jonski prečnik jona  $A^{3+}$  u sistemu  $A_2Hf_2O_7$  može se doći do zaključka da postoje 3 faze: amorfna, fluoritna i pirohlorna [63].

Kod sistema  $A_2Hf_2O_7$  nakon inicijalne kristalizacije iz amorfne faze dolazi do stvaranja fluoritne strukture bez obzira na jonski radijus jona  $A^{3+}$ . Temperatura kristalizacije je niža za teže  $A^{3+}$  jone, odnosno za jone sa manjim jonskim radijusom. Međutim, temperatura faznog prelaza iz fluorita u pirohlor postaje veća kako se jonski radijus smanjuje. Daljim zagrevanjem dolazi do kongruentnog topljenja ( $La_2Hf_2O_7$  i  $Pr_2Hf_2O_7$ ), nekongruentnog topljenja ( $Sm_2Hf_2O_7$  i  $Nd_2Hf_2O_7$ ) i revirzibilnog faznog prelaska fluorit-pirohlor kod ostalih  $A_2Hf_2O_7$  sistema (Slika 11).



Slika 11. Uticaj temperature žarenja i jonskog radijusa jona  $A^{3+}$  na strukturu  $A_2Hf_2O_7$  [63]

### 2.2.3. $A_2Zr_2O_7$

Jedna od osnovnih karakteristika cirkonata ( $A_2Zr_2O_7$ ) je njihova velika hemijska stabilnost. Upravo zbog ove stabilnosti nalaze primenu kao imobilizatori nuklearnog otpada, jer poseduju stepen otpuštanja manji od  $10^{-5} \text{ g m}^{-2} \text{ d}$  (u odnosu na cirkonijum) [64]. Jedna od najpoznatijih ispitivanih matrica iz ove grupe jedinjenja koja se mogu primeniti kao imobilizatori je gadolinijum-cirkonat ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) [65]. Ovu grupu jedinjenja odlikuje i velika mehanička otpornost i velika stabilnost u oksidujućoj i redukujućoj atmosferi na visokim temperaturama [66]. Imaju potencijalnu primenu i kao katalizatori i prevlake za termičku barijeru [67-69]. Što se tiče strukture, kao i kod hafnata, njihova struktura zavisi od odnosa jonskih radijusa katjona i dva tipa strukture koji se javljaju su fluoritna i pirohlorna. Osim jonskog radijusa i temperatura i pritisak mogu indukovati pojavu neke od ove dve faze [70].

Vrste sinteze  $A_2Zr_2O_7$  su iste kao i kod hafnata, sa izuzetkom da se cirkonati dobijaju i hidrotermalnom sintezom, kao i uz pomoć hidrazina [71, 72].



---

Jedan od najviše proučavanih materijala iz ove grupe je itrijum-cirkonat ( $Y_2Zr_2O_7$ ) koji je transparentan u širokom opsegu talasnih dužina. Zbog velike jedinične ćelije očekivano je da je moguće dopiranje u velikom koncentracionom opsegu različitim trovalentnim lantanoidima, kao i da se ko-dopira jonima  $Ce^{3+}$  i  $Bi^{3+}$  u cilju povećanja osetljivosti luminescencije materijala [73-80]. Kada se ova kristalna rešetka dopira sa  $Ni^{2+}$  dobija se materijal koji je veoma efikasan katalizator u reformisanju metana [81]. Dopiranjem jonima  $Fe^{3+}$  i  $Tb^{3+}$  dobija se ekološki pigment [82]. Jedna od mogućih primena je i korišćenje ovog sistema kao elektrolita u čvrsto-oksidnim gorivnim ćelijama (SOFC) i za separaciju kiseonika [68, 82, 83].

#### **2.2.4. $A_2Sn_2O_7$**

Oksidi tipa  $A_2Sn_2O_7$  su funkcionalni materijali koji imaju više primena. Mogu se koristiti kao katalizatori, piezoelektrici, luminescentni materijali, poseduju veliki magnetni otpor [84]. Jedna od bitnijih osobina su izuzetne magnetne osobine [85, 86]. U sistemima  $A_2Sn_2O_7$  pojava magnetizma potiče od  $A^{3+}$  jona jer  $Sn^{4+}$  sam po sebi ne poseduje magnetna svojstva. Ovi sistemi imaju sposobnost samoaktivacije pod ekscitacijom ultraljubičastim zracima. Zbog ovoga se mogu primenjivati kao materijali u displejima, elektroluminescentnim uređajima, vakuum fluorescentnim displejima i plazma displejima [87]. Struktura takođe zavisi od odnosa jonskih radijusa, ali i od uslova sinteze; fluoritna i pirohlorna struktura se javljaju i kod ovog tipa jedinjenja [88].

Što se tiče načina sinteze isti su kao i kod prethodno opisanih sistema sa razlikom što je kod sistema  $A_2Sn_2O_7$  jedna od zastupljenijih sinteza upravo sinteza sa ureom [89]. U cilju ispitivanja luminescentnih osobina ovi sistemi su do sada dopirani jonima  $Eu^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$ ,  $Dy^{3+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Yb^{3+}$ ,  $Er^{3+}$ ,  $Ce^{3+}$ ,  $Sb^{3+}$ ,  $Cr^{4+}$ ,  $Mn^{4+}$  [90-99].

## 2.2.5. Kristalna struktura $A_2Hf_2O_7$ , $A_2Zr_2O_7$ i $A_2Sn_2O_7$ sistema (A= $Y^{3+}$ , $Gd^{3+}$ , $Lu^{3+}$ )

Kristalna rešetka ispitivanih struktura biće objašnjena na sistemu  $Y_2Hf_2O_7$ . Fluorit  $Y_2Hf_2O_7$  kristališe u prostornoj grupi ( $Fm\bar{3}m$ ) i osnovni kristalografski parametri su dati u Tabeli 9. Katjoni  $Y^{3+}$  i  $Hf^{4+}$  naizmenično popunjavaju  $m\bar{3}m$  mesto; oba katjona imaju faktor zastupljenosti koji iznosi 0.5. Da bi se zadržala neutralnost naelektrisanja dolazi do raspoređivanja 7 kiseonika i šupljine na  $\bar{4}3m$  mestu (Tabela 10).

Tabela 10. Osnovni kristalografski parametri fluoritne  $Y_2Hf_2O_7$  ( $Fm\bar{3}m$ ) strukture

Broj	Atom	Oksidaciono stanje	Multiplacitet	Wyckoff	Mesto simetrije	Koordinacije			Zastupljenost
						x	y	z	
1	Y	+3	2	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	0.5
2	Hf	+4	2	4a	$m\bar{3}m$	0	0	0	0.5
3	O	-2	7	8c	$\bar{4}3m$	0.25	0.25	0.25	0.875

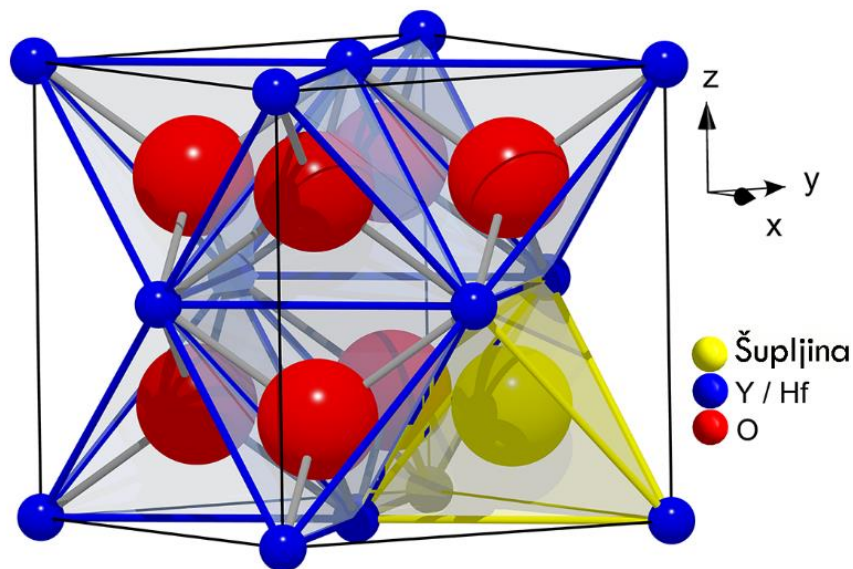
Plave sfere predstavljaju katjone, crvenom bojom su obeleženi atomi kiseonika, a plavi tetraedri su koordinovani poliedri oko kiseonika, dok je žuti tetraedar šupljina (Slika 12). U 8-koordinantnom sistemu vrednosti jonskih radijusa katjona su:  $r^{3+}(Y) = 1,019 \text{ \AA}$ ,  $r^{3+}(Gd) = 1,053 \text{ \AA}$ ,  $r^{3+}(Lu) = 0,977 \text{ \AA}$ ;  $r^{4+}(Hf) = 0,83 \text{ \AA}$ ,  $r^{4+}(Zr) = 0,84 \text{ \AA}$ ,  $r^{4+}(Sn) = 0,81 \text{ \AA}$  a njihovi odnosi su dati u Tabeli 11. [100].

Tabela 11. Odnos jonskih vrsta ispitivanih  $A_2B_2O_7$  sistema

Struktura	$A^{3+}$	$r^{3+} / r^{4+}$
$A_2Hf_2O_7$	$Y^{3+}$	1,23
	$Gd^{3+}$	1,27
	$Lu^{3+}$	1,18
$A_2Zr_2O_7$	$Y^{3+}$	1,21
	$Gd^{3+}$	1,25
	$Lu^{3+}$	1,16

$A_2Sn_2O_7$	$Y^{3+}$	1,26
	$Gd^{3+}$	1,30
	$Lu^{3+}$	1,01

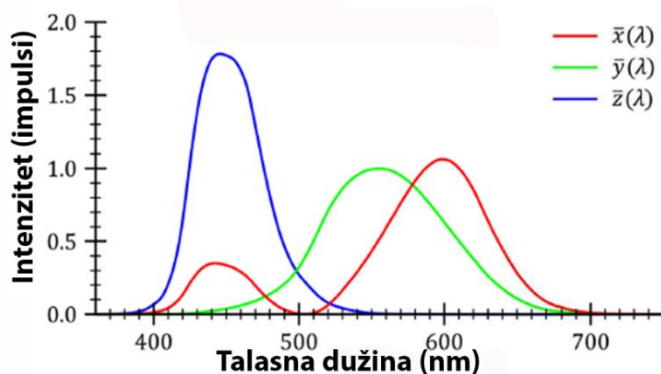
U pirohlornoj strukturi jon  $Hf^{4+}$  je 6-koordinisan i vrednost jonskog radijusa iznosi  $r^{4+}(Hf) = 0,71 \text{ \AA}$ . Jonski radijus jona aktivatora  $r^{3+}(Eu^{3+}) = 1,066 \text{ \AA}$  što ukazuje da zbog sličnog jonskog radijusa između  $Y^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Lu^{3+}$  i  $Eu^{3+}$  dolazi do izomorfne zamene jona u  $A_2Hf_2O_7$  strukturi bez značajnog narušavanja kristalne rešetke. Okruženje oko  $Eu^{3+}$  jona u ovoj kristalnoj rešetki je kubično ali kiseonična šupljina značajno menja simetriju kristalnog polja što svakako utiče na luminescentne osobine.



Slika 12. Kristalna struktura  $Y_2Hf_2O_7$  sistema

### 2.3. Primena neorganskih luminescentnih materijala

Neorganski luminescentni materijali (fosfori) su poznati od otprilike 10-tog veka u Japanu i Kini i prvi izučavani materijali su bili minerali iz prirode (vilemit, šelit i kalcit). Korišćeni su isključivo u dekorativne svrhe sve do 19-tog veka kada počinje primena gasnih pražnjenja i snopova elektrona u staklenim cevima i kada dolazi do otkrića X-zraka. Vizuelizacija gasnog pražnjenja, katodnih zraka i X-zraka predstavlja konkretnu primenu neorganskih luminescentnih materijala. Prvi luminescentni uređaji imali su jednu fosforu komponentu, tj. korišćen je samo jedan neorganski luminescentni materijal. Kod ovih uređaja formiranje bele svetlosti (koja je potrebna za osvetljenje) je moguće ako je emisija više-manje kontinualna u čitavom vidljivom spektralnom opsegu. Svetlost koja nastaje ima jako malu sličnost sa bojom dnevnog svetla pa se krenulo sa proizvodnjom kompleksnijih sistema koji sadrže mešavine tri fosfora sa emisijom u zelenoj, plavoj i crvenoj oblasti. Upravo mešanjem ove tri boje nastaje bela svetlost [101]. Generisana bela svetlost mora imati visok indeks reprodukcije prirodne svetlosti (CRI-color rendering index). Ovaj indeks predstavlja sposobnost stvaranja boja tako da su identične prirodnoj svetlosti) i sastoji se od emisionih spektara sa maksimumima na talasnim dužinama od 450 nm, 550 nm i 600 nm (Slika 13) [102]. Materijali koji se danas koriste su  $Y_2O_2S:Eu^{3+}$  za crvenu,  $ZnS(Cu^+, Al^{3+})$  za zelenu i  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  za plavu emisiju svetlosti [103].



Slika 13. Emisioni spektar bele boje koja imitira prirodnu svetlost i sastoji se od plave, zelene i crvene komponente

---

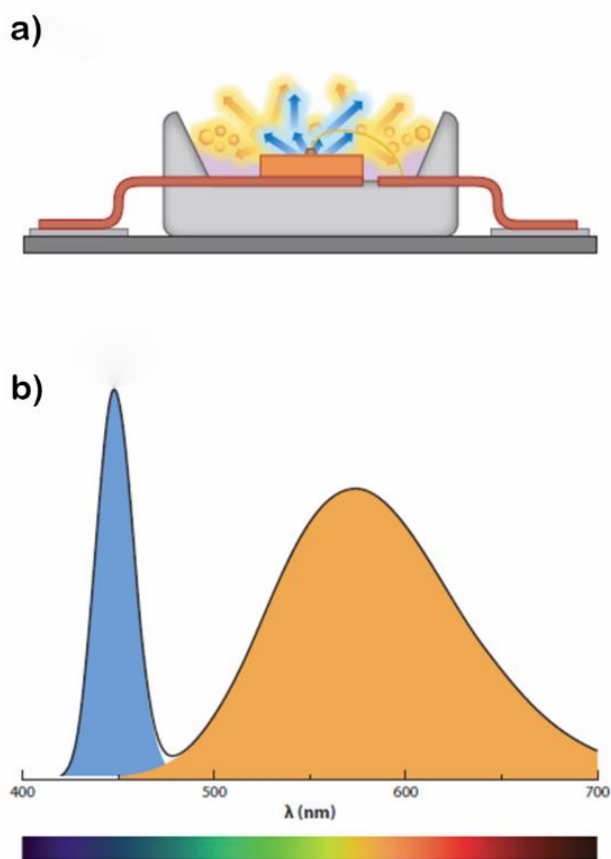
U poslednjih nekoliko decenija došlo je do ubrzanog razvoja tehnologije svetlosnih dioda (eng. Light Emitting Diodes), posebno LED dioda koje emituju belu svetlost. Osnovni zahtevi koje mora da ispuni materijal da bi se našao u LED diodama su [104]:

- Ekscitacioni spektar treba da se preklapa sa emisionim spektrom LEDa (420-490 nm plavi LED ili 360-400 nm bliski UV LED)
- Emisioni spektar treba da se nalazi u zelenoj i crvenoj oblasti (500-650 nm)
- Ne smeju da absorbuju vidljivu svetlost emisije od plavog LEDa ili od drugih fosfora koji se nalaze u uređaju
- Moraju da pokažu visoku kvantnu efikasnost
- Svetlost emisije ne sme se zasititi pri veoma velikim ekscitacionim gustinama LED čipova ( $200 \text{ W cm}^{-2}$ )
- Moraju pokazivati stabilnost emisionog signala na radnim temperaturama koje dostižu i do  $150^\circ\text{C}$
- Indeks reprodukcije prirodne svetlosti mora biti  $> 80$
- Hemijska i fizička stabilnost je od izuzetnog značaja prilikom proizvodnje LED dioda.

Do proizvodnje bele svetlosti može doći na tri načina: korišćenjem zasebnih LED čipova koji emituju svetlost različitih talasnih dužina, a nalaze se u jednom uređaju, korišćenjem UV LED čipova i mešavine crvenog, zelenog i plavog down-konvertujućeg fosfora i korišćenjem plavo-emitujućeg čipa i žuto-emitujućeg fosfora.

Bele LED diode koje su danas prisutne na tržištu se sastoje od plavo-emitujućeg čipa (najčešće je to materijal InGaN) koji je pokriven slojem žuto-emitujućeg fosfora ( $(\text{Y,Gd})_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$  skraćeno i YAG: $\text{Ce}^{3+}$ ) (Slika 14) [105]. Nastala svetlost sadrži hladnu belu svetlost sa jako niskim indeksom reprodukcije prirodne svetlosti. Da bi se dobila toplija bela svetlost, sa visokim indeksom reprodukcije prirodne svetlosti, koriste se fosfori koji emituju crvenu svetlost [106]. Korišćenje komercijalnog crvenog fosfora koji se trenutno koristi u LED diodama  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  ima dosta nedostataka: efikasnost je mnogo niža u odnosu na plavi i zeleni fosfor (potrebno je pomešati fosfore u odnosu crveni:zeleni:plavi = 80:10:10 da bi se dobio dobar indeks reprodukcije prirodne

svetlosti), kraće radno vreme života i nestabilnost zbog oslobađanja sulfida kao gasa [103]. Osim oksisulfida kao matrice za crvene fosfore koriste se i nitridi, kao na primer  $(\text{Ba,Sr})_2\text{Si}_5\text{N}_8:\text{Eu}^{2+}$  i  $(\text{Ca,Sr})\text{SiAlN}_3:\text{Eu}^{2+}$  [107]. Za sintezu ovih jedinjenja potrebne su jako visoke temperature (veće od 1800 °C) i izuzetno visok pritisak  $\text{N}_2$  gasa. Emisioni spektri nitrida (dopiranih  $\text{Eu}^{3+}$  jonima) su najčešće jako široki i nalaze se u opsegu na koji je ljudsko oko neosetljivo (oko 650 nm) [108]. Zbog svega navedenog, razvoj savremenih crvenih fosfora je trenutno jedna od vodećih istraživanja u oblasti LED dioda. Osim jona  $\text{Eu}^{2+}$ , kao aktivatori koji emituju crvenu svetlost vidljivog dela spektra mogu se koristiti i joni  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  [109-111]. Emisija koja potiče od  $\text{Eu}^{3+}$  se nalazi na talasnoj dužini oko 600 nm, dok emisija prelaznih metala  $\text{Cr}^{3+}$  i  $\text{Mn}^{4+}$  zavisi od kristalnog polja matrice u kojoj su ovi aktivatori ugrađeni. Emisija  $\text{Mn}^{4+}$  jona se može nalaziti u opsegu 600-730 nm, a kod  $\text{Cr}^{3+}$  emisija se nalazi u opsegu od 700-1100 nm [112, 113].

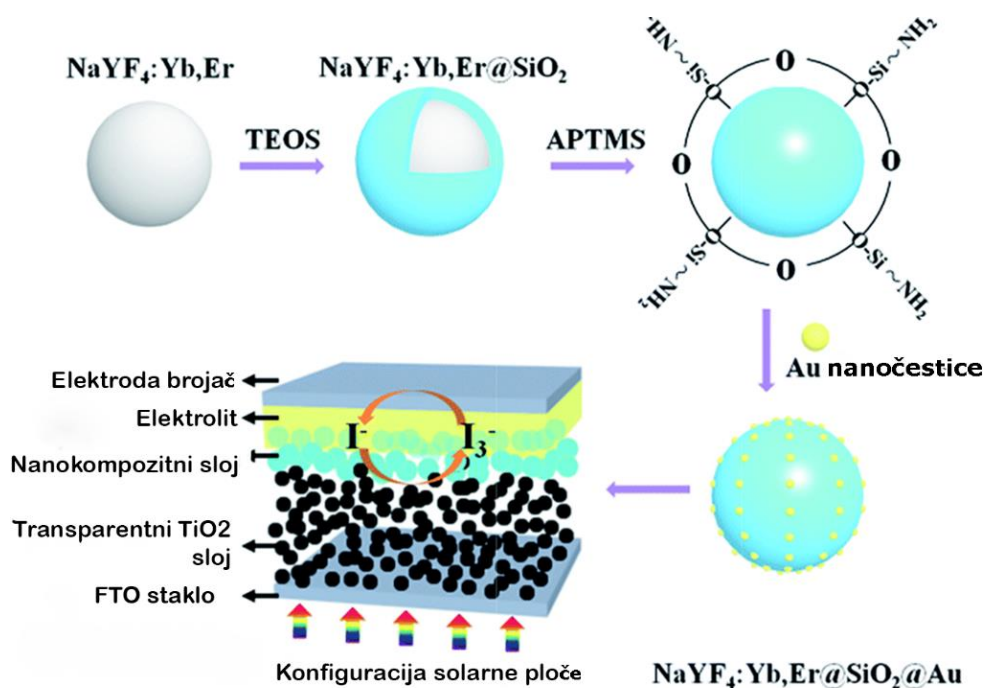


Slika 14. a) Šematski prikaz tipične LED diode koja emituje belu svetlost a sadrži žuto-emitujući fosfor b) emisioni spektar bele LED diode koja sadrži žuto-emitujući fosfor i plavo-emitujući čip [105]

Tržište plazma displeja takođe koristi neorganske luminiscentne materijale i to najčešće  $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$  i  $(\text{Y},\text{Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$  za dobijanje crvene boje,  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}$  i  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:\text{Mn}$  za dobijanje zelene boje i  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23}:\text{Eu}$  i  $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}$  za dobijanje plave boje [114, 115].

Neorganski luminiscentni materijali se mogu primenjivati i kao sekundarni izvori pobude pa na ovaj način mogu biti iskorišćeni u solarnim panelima ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Yb},\text{Er}$ ,  $\text{LaF}_3:\text{Yb},\text{Er}$ ,  $\text{YPO}_4:\text{Eu}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$ ) (Slika 15), za generisanje fotostruje ( $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Er}$ ) reakcije katalize ( $\text{TiO}_2:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ ) itd. [116-119].

U dijagnostici i medicinskoj radiologiji (kompjuterska tomografija i pozitronska emisiona tomografija) mogu se koristiti kao detektori za konverziju X-zraka i  $\gamma$ -zraka i kada se koriste u ove svrhe nazivaju se scintilatorima [120]. Primeri neorganskih luminiscentnih jedinjenja koji se koriste u ove svrhe su  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Pr},\text{Ce},\text{F}$ ,  $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr},\text{Ce}$ ,  $\text{NaI}:\text{Tl}$  i  $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$  [121].



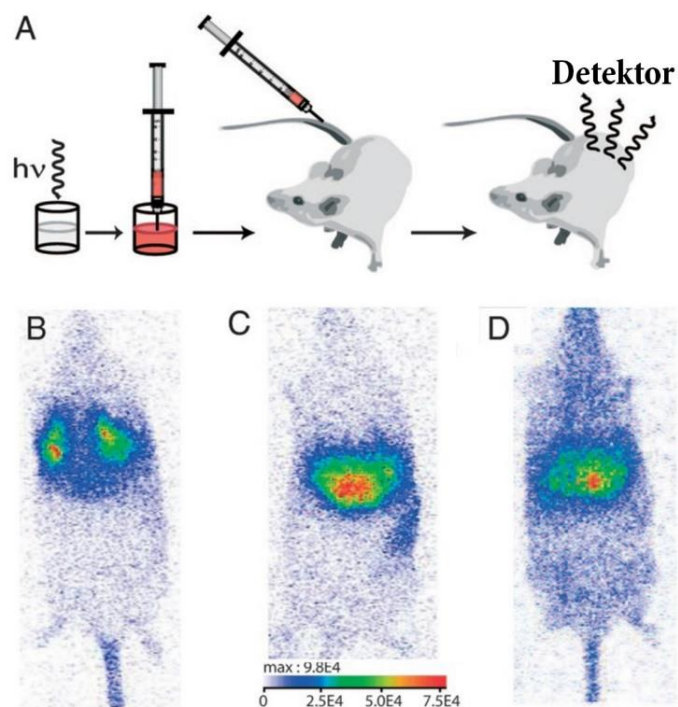
Slika 15.

Slika 15. Primer korišćenja neorganskih luminiscentnih materijala u solarnim pločama

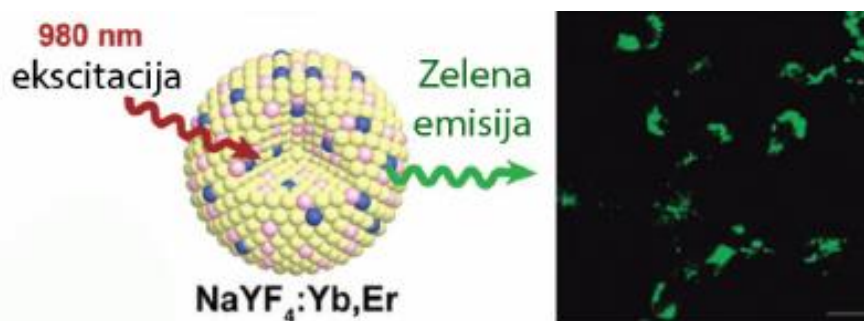
[116]

Vizuelizacija bioloških tkiva i detekcija su takođe oblasti primene ove vrste materijala. Nakon odgovarajuće površinske modifikacije, neorganski luminiscentni materijali, dopirani sa jonskim parovima  $\text{Yb}^{3+}-\text{RE}^{3+}$  (RE: Er, Tm), se koriste za *in vivo* detekciju i vizuelizaciju različitih životinjskih ćelija i tkiva (Slike 16 i 17). Jon  $\text{Yb}^{3+}$  se pobuđuje na

talasnoj dužini oko 1000 nm, što zapravo predstavlja opseg u kojem biološka tkiva jako apsorbuju svetlost. Apsorpcija svetlosti od strane tkiva se dešava zbog prisustva vode a posledica apsorpcije je termalni efekat. Korišćenje jonskog para  $\text{Yb}^{3+}$ -RE je važno jer jonski par ne dozvoljava ekscitaciju na manjim talasnim dužinama [116, 121-124].



Slika 16. Princip in vivo vizuelizacije korišćenjem neorganskih luminiscentnih materijala: A rastvor sa odgovarajućom koncentracijom luminiscentnih čestica je prvo pobuđen ex vivo korišćenjem UV lampe a zatim direktno unet u organizam (tkivo) miša. Signal je zatim dobijen korišćenjem CCD kamere (eng. charge-coupled device) i praćen je uticaj premaza (B: amino, C: karboksi i D: PEG) [124].



Slika 17. Ćelijska vizuelizacija korišćenjem Anti-Stoksove luminiscencije [123]



---

Neorganski luminiscentni materijali takođe mogu biti korišćeni i kao temperaturski i hemijski senzori za gas, pH vrednost i teške metale. Postoje dve vrste temperaturskih senzora; prvoj grupi pripadaju oni koji se zasnivaju samo na temperaturskoj zavisnosti intenziteta emisije a drugoj grupi pripadaju senzori čiji rad se zasniva na temperaturskoj zavisnosti odnosa emisionih intenziteta koji potiču od dva različita pika. Senzor koji se zasniva samo na intenzitetu zahteva stalnu kalibraciju i osetljiv je na promenu rastvora, koncentracije i drugih faktora. Ovi problemi se premošćavaju korišćenjem senzora koji se baziraju na odnosu dva intenziteta jer je odnos intenziteta nezavistan na uticaje koji potiču od ispitivanih sistema i koncentracije. Ovi senzori se ne kalibrišu [124]. Do sada su ispitani brojni temperaturski senzori: NaYF<sub>4</sub>:Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup>, kvantne tačke CdX tipa (X = S, Se ili Te), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Mo<sup>3+</sup>, LiNbO<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, LaF<sub>3</sub>: Yb<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, YAG:Pr<sup>3+</sup>, NaLuF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>, Gd<sup>3+</sup> itd. [123-131].

Primer neorganskog luminiscentnog materijala kao gasnog senzora je Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Dy<sup>3+</sup> čiji rad se zasniva na procesu kataluminiscencije. Kataluminiscencija je vrsta hemoluminiscencije koja nastaje u toku katalitičke oksidacije. Ovim materijalom su uspešno detektovani gasoviti ugljovodonici, a linearne karakteristike su opažene i za koncentracije niže od 10 ppm [132]. Nanočestice GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> i YVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> se mogu koristiti kao senzori za detekciju intercelularnog H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, dok je In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:La<sup>3+</sup>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Er<sup>3+</sup> i In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Yb<sup>3+</sup> moguće koristiti kao senzore za etanol [133-135]. Kao senzor za glukozu može se koristiti GdVO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>, kao i CdTe/ZnS: Mn<sup>2+</sup> [136, 137]. Primer senzora za kiseonik su čestice NaYF<sub>4</sub>:Yb<sup>3+</sup>,Tm<sup>3+</sup> [138].

Nanočestice NaYF<sub>4</sub> dopirane jonima retkih zemalja (Yb/Er, Yb/Tm, Yb/Ho) se mogu koristiti za efikasnu detekciju katjona Cu<sup>2+</sup>, Hg<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Ag<sup>+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, kao i anjona Br<sup>-</sup> i I<sup>-</sup>. Detekcija ovih jona se zasniva na gašenju emisionog signala [139].

---

## *3. Eksperimentalni deo*

### 3.1. Materijali i metode

U Tabeli 12. data je lista korišćenih hemikalija za sintezu  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ),  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ .

Tabela 12. Lista hemikalija korišćenih za sintezu nanoprahova, njihova hemijska formula, naziv, čistoća i proizvođač

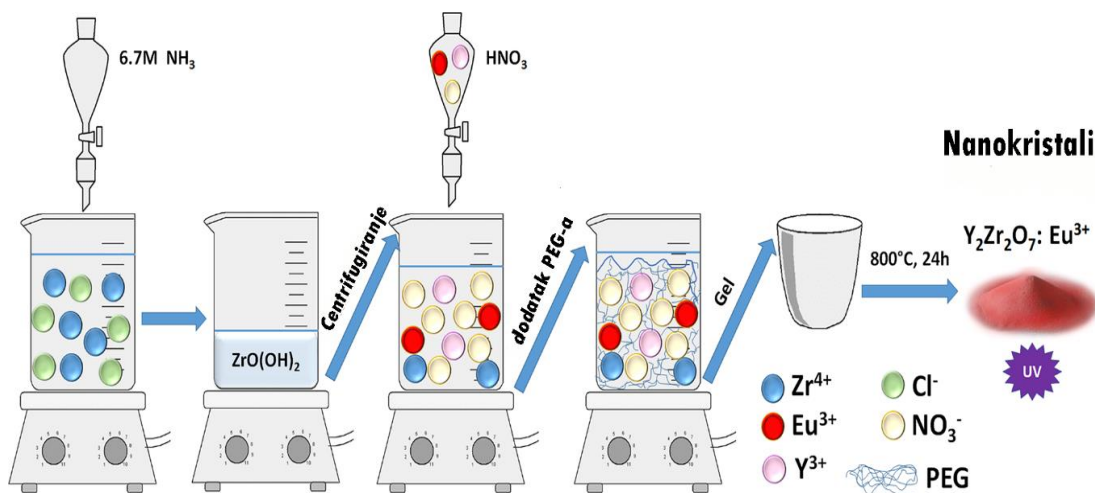
Hemijska formula	Naziv	Čistoća	Proizvođač
HfCl <sub>4</sub>	Hafnijum-hlorid	99,9 %	Alfa Aesar
ZrCl <sub>4</sub>	Cirkonijum-hlorid	99,9 %	Alfa Aesar
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Itrijum-oksidi	99,9 %	Alfa Aesar
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Gadolinijum-oksidi	99,9 %	Alfa Aesar
Lu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Lutecijum-oksidi	99,9 %	Alfa Aesar
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Europijum-oksidi	99,9 %	Alfa Aesar
HNO <sub>3</sub>	Azotna kiselina	69-70%	J.T. Baker
PEG 200	Polietilen-glikol	/	Alfa Aesar
NH <sub>3</sub>	Amonijak	30-33%	Roth
Sn	Elementarni kalaj	99,5%	Alfa Aesar
HCl	Hlorovodonična kiselina	37%	Acros
Y(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Itrijum- nitrat heksahidrat	99,9%	Alfa Aesar
Gd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Gadolinijum-nitrat heksahidrat	99,9%	Alfa Aesar
Lu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Lutecijum- nitrat heksahidrat	99,9%	Alfa Aesar
Eu(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> *6H <sub>2</sub> O	Europijum-nitrat heksahidrat	99,9%	Alfa Aesar
NaOH	Natrijum-hidroksid	> 99%	Hemos
Voda	H <sub>2</sub> O	4D	Institut Vinča

Metode koje su korišćene za određivanje strukturnih, morfoloških i optičkih osobina za sintetisane materijale u ovoj doktorskoj disertaciji su:

- Rendgeno-strukturna analiza i Transmisiona elektronska mikroskopija
- Spektroskopske metode: Difuzno-refleksiona spektroskopija, Fotoluminiscentna spektroskopija

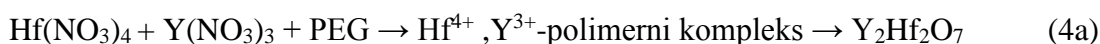
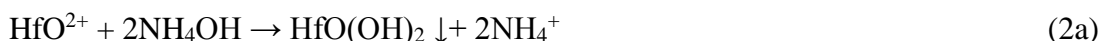
### 3.1.1. Sinteza

#### 3.1.1a Sinteza $Y_2Hf_2O_7$ i $Y_2Zr_2O_7$



Slika 18. Šema sinteze  $Y_2Hf_2O_7$  i  $Y_2Zr_2O_7$

Sistemi  $Y_2Hf_2O_7$  i  $Y_2Zr_2O_7$ , koji su dopirani jonima  $Eu^{3+}$ , su sintetisani metodom termalne dekompozicije uz korišćenje PEG-a kao goriva (Slika 18). Kao prekursor jona hafnijuma je korišćen  $HfCl_4$  koji je pogodnim hemijskim reakcijama preveden u  $Hf(NO_3)_4$  i kao takav korišćen u sintezi.  $HfCl_4$  se ne može direktno koristiti u sintezi jer joni  $Cl^-$  izazivaju gašenje optičkih signala [140]. Da bi se eliminisali  $Cl^-$  joni,  $HfCl_4$  prvo reaguje sa vodom pri čemu nastaju  $HfO^{2+}$  joni (1a). Nastali joni se u prisustvu amonijaka prevode u hidroksid  $HfO(OH)_2$  koji se nakon ispiranja do neutralne sredine koristi direktno u sintezi (2a), (3a), (4a):



Odgovarajuća količina  $HfCl_4$  je odmerena i rastvorena u destilovanoj vodi, zatim je ovom rastvoru dodat  $NH_3$ . Nakon dodatka amonijaka bela suspenzija je mešana a zatim i centrifugirana. Precipitat je zatim ispiran destilovanom vodom do neutralne sredine.

Dobijeni precipitat je rastvoren u koncentrovanoj HNO<sub>3</sub>. Ovom rastvoru su dodati oksidi Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i mešani do trenutka kada se javlja razbistrenje rastvora. Ovom rastvoru je dodat PEG 200 u odnosu 1:1 na masu dobijanja očekivanog oksida. Rastvor je zagrevan na 110 °C do geliranja. Formirani gel je prebačen u tigl i žaren na različitim temperaturama (T = 800, 1100 i 1400 °C), po 24 sata. Na isti način je sintetisan i Y<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, s tim što je kao prekursor cirkonijuma korišćen ZrCl<sub>4</sub>. Jedinjenja Gd<sub>1,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Lu<sub>1,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>1,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> i Lu<sub>1,98</sub>Eu<sub>0,02</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> su sintetisana istom sintezom samo što su umesto Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> korišćeni Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pri konstantnoj koncentraciji jona europijuma za sve sisteme. U Tabelama 13 i 14 su date koncentracije i hemijske formule sintetisanih hafnata i cirkonata.

Tabela 13. Koncentracije dopanta Eu<sup>3+</sup> i hemijske formule sintetisanih hafnata

A <sup>3+</sup>	Atomski procenat, % Eu <sup>3+</sup>	Udeo Eu <sup>3+</sup> (x)	Formula
Y <sup>3+</sup>	0	0	Y <sub>2</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	1	0,02	Y <sub>1,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	2	0,04	Y <sub>1,96</sub> Eu <sub>0,04</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	4	0,08	Y <sub>1,92</sub> Eu <sub>0,08</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	8	0,16	Y <sub>1,84</sub> Eu <sub>0,16</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	12	0,24	Y <sub>1,76</sub> Eu <sub>0,24</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	20	0,40	Y <sub>1,6</sub> Eu <sub>0,4</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	30	0,60	Y <sub>1,4</sub> Eu <sub>0,6</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	40	0,80	Y <sub>1,2</sub> Eu <sub>0,8</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
	50	1	YEuHf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Gd <sup>3+</sup>	1	0,02	Gd <sub>1,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>
Lu <sup>3+</sup>	1	0,02	Lu <sub>1,98</sub> Eu <sub>0,02</sub> Hf <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

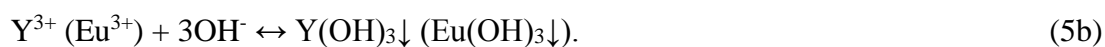
Tabela 14. Koncentracije dopanta  $\text{Eu}^{3+}$  i hemijske formule sintetisanih cirkonata

$\text{A}^{3+}$	Atomski procenat, % $\text{Eu}^{3+}$	Udeo $\text{Eu}^{3+}$ (x)	Formula
	0	0	$\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{Y}^{3+}$	1	0,02	$\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	2	0,04	$\text{Y}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	4	0,08	$\text{Y}_{1,92}\text{Eu}_{0,08}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	8	0,16	$\text{Y}_{1,84}\text{Eu}_{0,16}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	15	0,30	$\text{Y}_{1,7}\text{Eu}_{0,3}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	20	0,40	$\text{Y}_{1,6}\text{Eu}_{0,4}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	25	0,60	$\text{Y}_{1,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	30	0,60	$\text{Y}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	40	0,80	$\text{Y}_{1,2}\text{Eu}_{0,8}\text{Zr}_2\text{O}_7$
	50	1	$\text{YEuZr}_2\text{O}_7$
$\text{Gd}^{3+}$	1	0,02	$\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$
$\text{Lu}^{3+}$	1	0,02	$\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$

### 3.1.1b Sinteza $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$

Za razliku od od  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  sistema,  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  je sintetisan metodom ko-precipitacije, jer reakcija u kojoj se kao kiselina koristi  $\text{HNO}_3$  nije bila prihvatljiva zbog stvaranja nepoželjnog oksida  $\text{SnO}_2$ . Elementarni Sn je rastvoren u koncentrovanoj HCl (1b) a zatim je rastvor uparavan do potpunog uklanjanja kiseline, uz povremeno dodavanje vode. U posebnoj čaši su rastvoreni  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  i  $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  u vodi.

Nakon potpunog uklanjanja kiseline u vodeni rastvor SnCl<sub>2</sub> dodata je ekvimolarna količina 2M NaOH, a potom je zasebno dodata ekvimolarna količina NaOH u rastvor sa Y<sup>3+</sup> i Eu<sup>3+</sup> jonima. Oba rastvora sa NaOH su mešana na sobnoj temperaturi 30 minuta, a onda su ova dva rastvora spojena u jedan i pH je podešen na vrednost 12 postepenim dodavanjem NaOH. Dobijena suspenzija je mešana još 1 sat a zatim je centrifugirana nekoliko puta do postizanja neutralne sredine, tj. pH=7. Dobijeni talog je zatim sušen na 80°C, 4h a onda i žaren na 800°C, 24 sata. Sintetisani uzorci i njihove hemijske formule su dati u Tabeli 13. Reakcije do kojih dolazi u rastvoru su:



Početni vodeni rastvori Y(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>\*6H<sub>2</sub>O i SnCl<sub>4</sub> su potpuno jonizovani. Zbog jače hidrolize Sn<sup>2+</sup> jona (3b) dolazi do formiranja kiseline H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> i pH rastvora opada do 5. Kada se ovaj koloidni rastvor zagreva dolazi do razlaganja H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> (4b) i do pojave nepoželjnog SnO<sub>2</sub>. U međuvremenu joni Y<sup>3+</sup> se nalaze u istom obliku. Kada se dodaje početna količina NaOH dolazi do neutralizacije H<sup>+</sup> jona nastalih usred hidrolize Sn<sup>4+</sup>. Neutralizacija H<sup>+</sup> pomera ravnotežu udesno u cilju stvaranja koloidnog H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub>. U isto vreme, dolazi do stvaranja Y(OH)<sub>3</sub> (5b). Mešanjem rastvora dolazi do reakcije između H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> i Y(OH)<sub>3</sub> i do formiranja Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (6b). Ako bi se preteralo sa dodavanjem OH<sup>-</sup> jona dolazi do formiranja Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> jona (7b). U ovakvoj jako baznoj sredini Y(OH)<sub>3</sub> je jako stabilan i teže otpušta Y<sup>3+</sup> jon. Jonska vrsta Sn(OH)<sub>6</sub><sup>2-</sup> je pod ovim uslovima

rastvorljivija pa bi u toku centrifugiranja i uklanjanja rastvora brže bili uklonjeni a u talogu bi ostao  $Y(OH)_3$  [141, 142]. Jedinjenja  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  su sintetisana na isti način samo su umesto  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  korišćeni  $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  i  $Lu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  pri konstantnoj koncentraciji jona europijuma za sve sisteme.

Tabela 15. Koncentracije dopanta  $Eu^{3+}$  i hemijske formule sintetisanih stanata

$A^{3+}$	Atomski procenat, % $Eu^{3+}$	Udeo $Eu^{3+}$ (x)	Formula
	0	0	$Y_2Sn_2O_7$
	1	0,02	$Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$
	2	0,04	$Y_{1,96}Eu_{0,04}Sn_2O_7$
	4	0,08	$Y_{1,92}Eu_{0,08}Sn_2O_7$
$Y^{3+}$	8	0,16	$Y_{1,84}Eu_{0,16}Sn_2O_7$
	12	0,24	$Y_{1,7}Eu_{0,24}Sn_2O_7$
	20	0,40	$Y_{1,6}Eu_{0,4}Sn_2O_7$
	30	0,60	$Y_{1,5}Eu_{0,6}Sn_2O_7$
$Gd^{3+}$	1	0,02	$Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$
$Lu^{3+}$	1	0,02	$Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$

### 3.1.2. Strukturne metode

#### 3.1.2a Rendgeno-strukturna analiza

Difrakcija X-zraka je moćna nedestruktivna tehnika za karakterizaciju materijala. Omogućava informacije o kristalnoj strukturi, fazi, preferentnoj kristalnoj orijentaciji, kao i druge strukturne parametre kao što su srednja veličina kristalita, kristaliničnost, mikronaprezanje i defekti kristalne structure. Da bi došlo do difrakcije potrebno je da

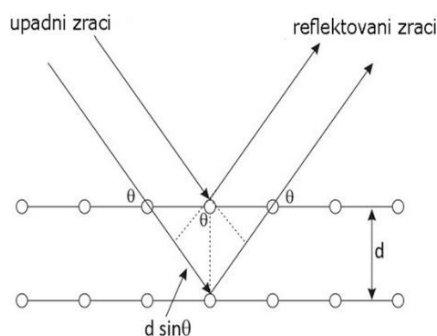


---

talasna dužina zračenja bude slična dimenzijama kristalne rešetke (reda veličine 1-10 Å). Difrakcija X-zraka na kristalnoj rešetki je posledica refleksije na pojedinim ravnima rešetke što se može objasniti Bragovim (eng. *Bragg*) zakonom:

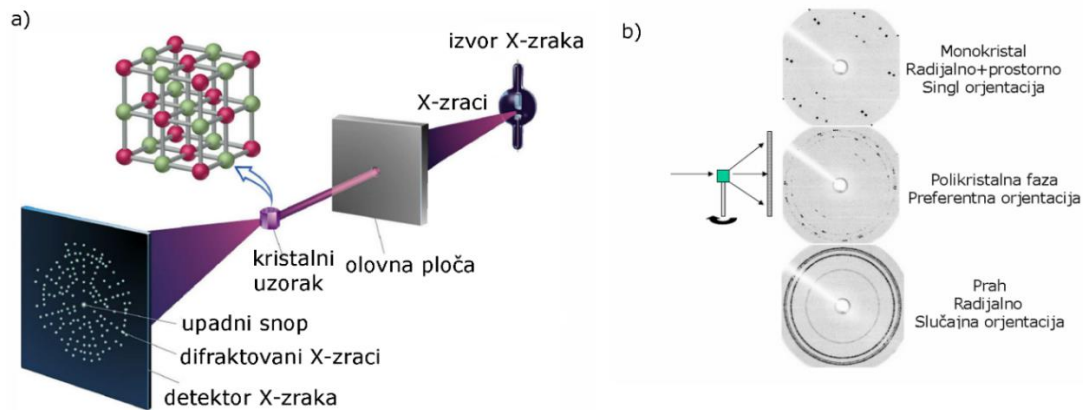
$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (23)$$

Gde je  $d$  rastojanje između susednih kristalnih ravni,  $\theta$  upadni ugao X-zraka,  $n$  red difrakcije a  $\lambda$  talasna dužina difrakcije. Kada X-zraci dođu do kristalne ravni pod nekim uglom  $\theta$  dolazi do delimičnog odbijanja i delimičnog prolaska X-zraka kroz uzorak, a odbijeni zraci od dve kristalne ravni su koherentni (Slika 19). Detektor beleži uglove sa kojih dolazi do difrakcije X-zraka kao i intenzitete difraktovanih X-zraka i dobija se dvodimenzionalan obrazac. Svaka refleksija X-zraka predstavlja X-sноп zraka difraktovan od strane određene ravni (definisane Milerovim indeksima,  $hkl$ ). Uglovi na kojima dolazi do difrakcije zavise od rastojanja između ravni atoma ili jona (Slika 20).



Slika 19. Rasejanje X-zraka

Dvodimenzionalni obrazac koji se dobija je karakterističan i predstavlja „otisak prsta” za dati materijal. Iz broja i pozicije  $2\theta$  uglova mogu se izvesti zaključci o tipu kristalne rešetke, simetriji i parametrima jedinične ćelije, dok se iz inteziteta pikova može se razmatrati tip atoma i pozicija atoma. XRD analizom je moguće izvršiti kvalitativnu i kvantitativnu analizu. Kvalitativna analiza se vrši poređenjem dobijenih difraktograma sa referentnim karticama iz baza kao što su COD (eng. *Crystallography Open Database*) i ICDD (eng. *International Centre for Diffraction Data*) [143].



Slika 20. a) Difrakcija u 3 dimenzije b) Izgled detektora kada su X-zranci difraktovani sa monokristala, polikristalne faze i praha

Kvantitativnom XRD analizom se može dobiti procentualni sastav faza korišćenjem eksterne metode, direktne komparacione metode i interne metode. Iz kvalitetno snimljenog difraktograma moguće je dobiti veliki broj parametara za određivanje strukture, ali prisustvo preklapajućih refleksija generalno onemogućava potpuno iskorišćavanje dostupnih informacija. Jedno od mogućih rešenja je korišćenje utičnjavanja dobijenih podataka na osnovu sume najmanjih kvadrata, tj. korišćenje Ritveldovog (eng. *Rietveld*) metoda. Ritveldov metod utičnjava razliku između eksperimentalnog obrasca i modela koji se zasniva na hipotetičkoj kristalnoj strukturi i instrumentalnim parametrima (izračunati obrazac) [144]. Nakon utičnjavanja dobijaju se vrednosti za parametre kao što su veličina kristalita, stranice jedinične ćelije, mikronaprezanje, ali i parametri koji govore o kvalitetu samog utičnjavanja  $R_p$  (eng. *Profile factor*),  $R_{wp}$  (eng. *Weighted profile factor*),  $R_e$  (eng. *Expected weight factor*) i GOF (eng. *Goodness of fit*). Vrednost GOF parametra označava ukupni kvalitet celokupnog utičnjavanja i jednak je odnosu  $R_{wp}/R_e$ . Što je vrednost GOF parametra bliža jedinici, to je i sama analiza tačnija [145].

U toku izrade ove doktorske disertacije za ispitivanje uzoraka korišćen je SmartLab Rigaku instrument, sa Cu cevi, a radni uslovi su bili 30 mA, 40kV. Svi uzorci su snimani u opsegu 10-90°, pri koraku 0,01 i brzini 1° min<sup>-1</sup>. Program koji je korišćen za obradu i za *Ritveldovo utičnjavanje* je PDXL2. Određivanje srednje vrednosti kristalita je vršeno primenom FWHM (eng. Full Width at Half Maximum) funkcije koja je uvrštena u Debaj-Šererovu jednačinu:

---

$$\text{Veličina kristalita } (D) = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (24)$$

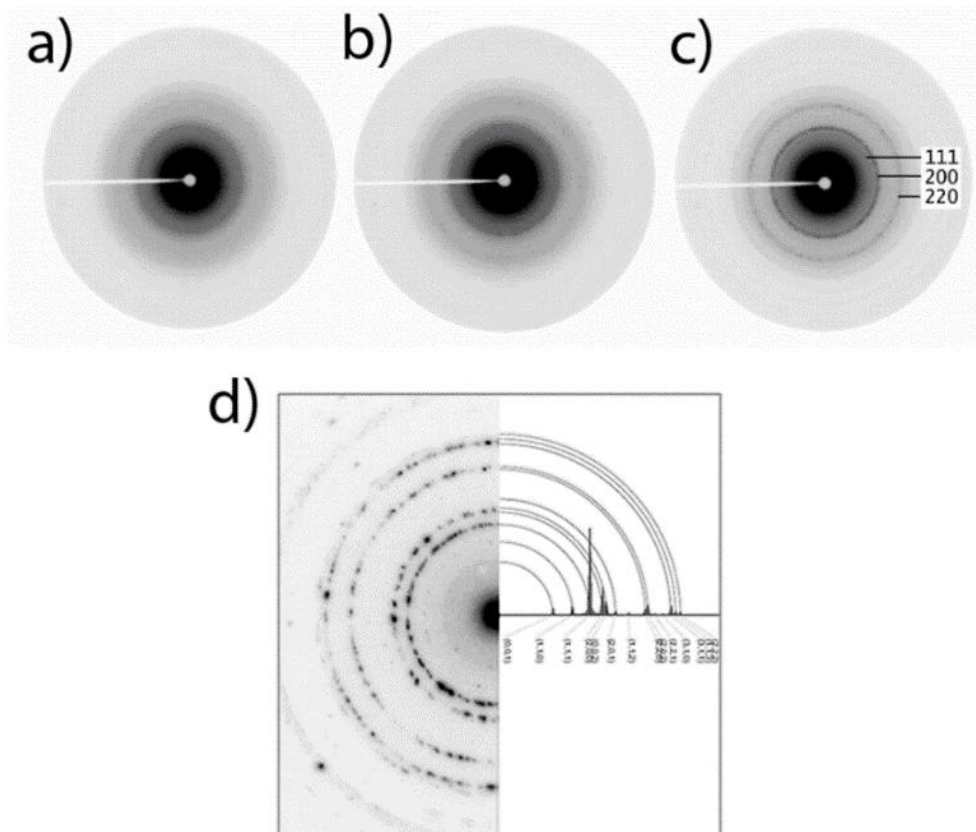
Gde je  $\beta$  širina difrakcionog maksimuma na poluvisini pika (FWHM),  $\theta$  upadni ugao X-zraka,  $K$  (0,97) konstanta koja zavisi od stepena simetrije kristala, a iznosi  $\lambda\alpha=1.54056$  Å.

### 3.1.2b Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) je analitička tehnika koja omogućava vizuelizaciju objekata od mikrometarskih do nanometarskih dimenzija ( $10^{-6}$ - $10^{-9}$  m). Povećanje rezolucije, kroz razvoj ove tehnike, je prouzrokovalo razvoj visokorezolucione transmisione elektronske mikroskopije (HRTEM). Ova tehnika koristi snop elektrona koji je transmitovan kroz tanak sloj ispitivane vrste, pri čemu snop elektrona interaguje sa ispitivanom vrstom i prolazi kroz nju. Slika koja nastaje je proizvod interakcije elektrona transmitovanih kroz ispitivanu vrstu i slika je fokusirana i uvećana na uređaju za snimanje. Kao uređaj za snimanje se koriste fluorescentni ekrani ili CCD kamera (eng. *Charge-coupled device*). Korišćenjem ove tehnike mogu se dobiti rezolucije sa velikim uvećanjem, strukturne informacije i mikroanaliza. TEM uređaj može raditi u u modu za snimanje i u modu za difrakciju (SAED- eng. *Selected area diffraction*). Difrakcija koja nastaje je bitna za dobijanje kvantitativnih strukturnih i kristalografskih informacija o analiziranom materijalu. Osnovna razlika između XRD merenja i SAED-a je što kod XRD merenja dobijamo intezitet i uglove difrakcionog zračenja a kod SAED merenja samo uglove difrakcionog zračenja. SAED koristi mnogo kraće talasne dužine u odnosu na XRD pa samim tim difrakcioni uglovi za SAED su značajno niži i smanjena je rezolucija uglova. Posledica je smanjenje preciznosti određivanja rastojanja između ravni ( $d$ ;  $hkl$ ) u odnosu na XRD merenja. SAED difrakcijom se takođe dobijaju krugovi, ali zbog kraćih talasnih dužina ne dolazi do difrakcije sa svih ravni. Međutim, manje talasne dužine omogućavaju dobijanje većih prstenova (Evaldovih (eng. *Ewald*) sfera)

---

(radijus =  $1/\lambda$ ) pa samim tim i detaljniju strukturnu analizu o kristalnoj rešetki [146]. Primer Evaldovih sfera za različite stepene kristalčnosti dat je na Slici 21 [147, 148]. Visoko rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija



Slika 21 a) b) c) Primer SAED difrakcionih prstenova na postepenoj kristalizaciji GeSbTe materijala od a) amorfne faze do c) potpuno iskristalisanog sistema i d) Fazna identifikacija je dobijena korišćenjem izračunatog polikristaličnog elektronskog difrakcionog obrasca [148]

Za proučavanje ispitivanih uzoraka u okviru ove doktorske disertacije korišćeni su sledeći instrumenti: Tecnai G20 (FEI) sa radnim naponom od 200 kV (za uzorke  $Y_2Hf_2O_7$ ), JEOL JEM – 2100 (Akishima-shi, Japan) sa LaB6 katodom i radnim naponom od 200 kV. Ovaj uređaj poseduje Gatan Orius kameru (za uzorke  $Y_2Zr_2O_7$ ). Uzorci  $Y_2Sn_2O_7$  su snimljeni na instrumentu Technai G2 Spirit. Uzorci su pripremljeni ultrazvučnim suspendovanjem praha u toluenu/vodi. Par kapi dobijene suspenzije naneto je na bakarnu mrežicu prevučenu ugljenikom (S147-4, Agar scientific), a zatim i osušeno na vazduhu.

---

### 3.1.3. Spektroskopske metode

#### 3.1.3a Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija se zasniva na merenju relativne promene reflektovane svetlosti sa površine ispitivanog materijala. Difuzno-refleksioni spektar daje informacije o vrednostima relativne refleksije u funkciji od talasne dužine. Difuzno-refleksiona spektrofotometrijska merenja za sve uzorke su izvršena na uređaju Shimadzu UV-Visible UV-2600 (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan) koji je opremljen sa integracionom sferom ISR-2600-Plus, a kao standard je korišćen BaSO<sub>4</sub>.

#### 3.1.3b Fotoluminiscentna spektroskopija

Fotoluminescentnom spektroskopijom su snimane dve vrste spektara: emisioni i ekscitacioni. Ekscitacioni spektar se dobija kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini a emisioni spektar kao funkcija emitujuće talasne dužine pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini. Ovom tehnikom je moguće i izmeriti vreme života pobuđenih stanja. Fotoluminiscentna merenja za ispitivanje uzoraka u okviru ove doktorske disertacije su rađena na instrumentu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon). Ovaj model instrumenta sadrži dve ksenonske lampe, kontinualnu (Xe 450 W) koja predstavlja izvor kod emisionih i ekscitacionih merenja, dok se za merenje vremena života koristi pulsna lampa (Xe-Hg 150 W). Za snimanje emisionih i ekscitacionih spektara i merenje vremena života, u ultraljubičastoj i vidljivoj spektralnoj oblasti, korišćen je TBX-04-D PMT detektor. Svi uzorci su snimani na sobnoj temperaturi.

#### 3.1.4. Džud-Ofelt analiza za jon Eu<sup>3+</sup>

Džud-Ofeltova analiza se u velikoj meri koristi kao metoda za analizu f-f apsorpcionih spektara trovalentnih jona lantanoida i izračunavanja njihovih radijativnih osobina. Posmatrajući seriju lantanoida, jon Eu<sup>3+</sup> je jedinstveni slučaj zato što samo njegovi dijagonalni elementi jedinice tenzorskih operatora između talasnih funkcija i njegovog

elektrona nisu jednaki jedinici. U slučaju jona  $\text{Eu}^{3+}$  emisijski spektar predstavlja dovoljan izvor podataka potrebnih za primenu JO analize i analizu  $\Omega_{\lambda=2,4,6}$  ako se uzima u obzir intenzitet magnetno-dipolnog prelaza  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  kao referentnog za prelaze koji potiču sa  ${}^5\text{D}_0$  ekscitovanog stanja [23]. Prema referenci [33] vreme koje je potrebno da bi došlo do  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  prelaza je  $57.34 \text{ s}^{-1}$  za staklo  $50 (\text{NaPO}_3)_6 + 10 \text{ TeO}_2 + 20 \text{ AlF}_3 + 19 \text{ LiF} + 1 \text{ Eu}_2\text{O}_3$  sa indeksom refrakcije od 1,591.

Ako se ova vrednost uzme kao referentna i uvrsti u korekcionni faktor  $(n/1.591)^3$  [25, 26], koji je izveden iz opštih jednačina za verovatnoće magnetno-dipolnih prelaza, dobija se verovatnoća radijativnog prelaza  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ .

Ako se emisijski intenziteti posmatraju kao integraljene površine  $S$ , verovatnoće radijativnih emisija mogu se izračunati iz formule [36]:

$$A_{2,4}({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6}) = A({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1) \times \frac{S({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{2,4,6})}{S({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad (25)$$

Ukupna verovatnoća radijativnih emisijskih prelaza  $A_R$ , predstavlja sumu svih verovatnoća radijativnih prelaza:

$$A_R = \sum_{\lambda=1,2,4,6} A_{\lambda} \quad (26)$$

Džud-Ofeltovi parametri intenziteta mogu biti izračunati iz sledeće jednačine [27]:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{D_{MD} v_{\lambda}^3}{e^2 v_{\lambda}^3} \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2 |\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2} \frac{S({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_{\lambda})}{S({}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1)} \quad (27),$$

Gde  $v_{\lambda}$  predstavlja baricentar prelaza i  $|\langle \Psi J || U^{(\lambda)} || \Psi J' \rangle|^2$  su kvadrati redukovanih matričnih elemenata ( $|\langle \Psi J || U^{(2)} || \Psi J' \rangle|^2 = 0.0032$ ,  $|\langle \Psi J || U^{(4)} || \Psi J' \rangle|^2 = 0.0023$ ,  $|\langle \Psi J || U^{(6)} || \Psi J' \rangle|^2 = 0.0002$ ) [28]. Pošto je  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_6$  prelaz bio van granica detekcije instrumenta izračunati su samo  $\Omega_{2,4}$  i  $A_{2,4}$ .

---

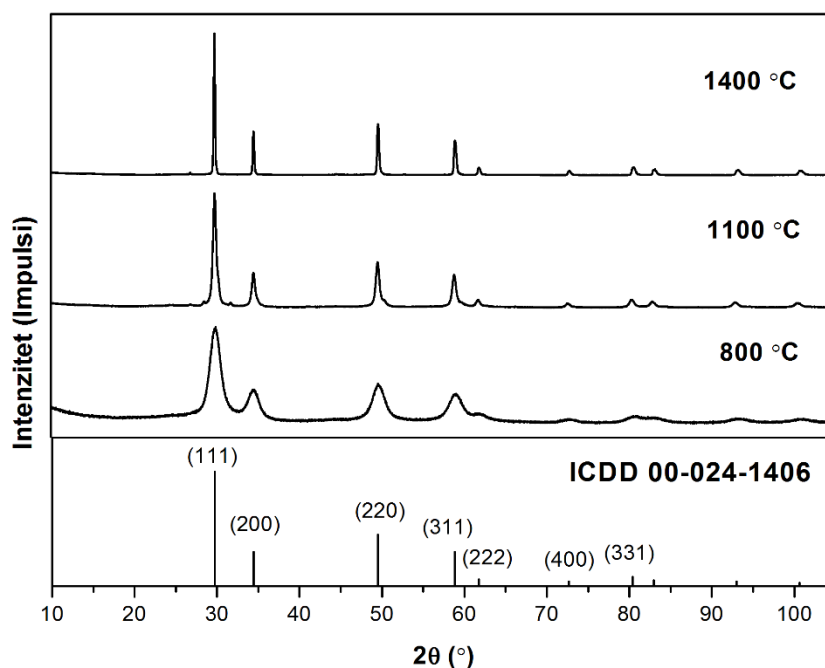
## *4. Rezultati i diskusija*

## 4.1. Sistem $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$

### 4.1.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene temperature sinteze

#### 4.1.1.1. Rendgeno-strukturna analiza

Nakon sintetisanja gela na ranije opisan način izvršena je optimizacija temperature žarenja sistema  $Y_2Hf_2O_7$  koji je dopiran sa 2 at. %  $Eu^{3+}$ . Dobijeni difraktogrami (Slika 22) su upoređeni sa karticom ICDD 00-024-1406 i utvrđeno je prisustvo čiste faze nakon sva tri tretmana žarenja. Kao što je već ranije opisano u poglavlju 2.2.5,  $Y_2Hf_2O_7$  karakteriše defektna fluoritna struktura.



Slika 22. Uticaj temperature žarenja na sistem  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$

Tabela 16. Strukturni parametri rešetke za sistem  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  žaren na tri različite temperature

Parametar	800 <sup>0</sup> C	1100 <sup>0</sup> C	1400 <sup>0</sup> C
a (Å)	5,1992 (6)	5,2123 (17)	5,1998 (17)
Veličina kristalita (nm)	5,83	13,32	66,60
Mikronaprezanje (%)	1,19 (21)	0,14 (5)	0,1589 (11)



Rwp (%)*	3,17	5,48	4,72
Re (%)**	1,99	1,91	1,98
Rp (%)***	3,70	4,33	5,20
GOF****	1,5911	2,8705	2,3830

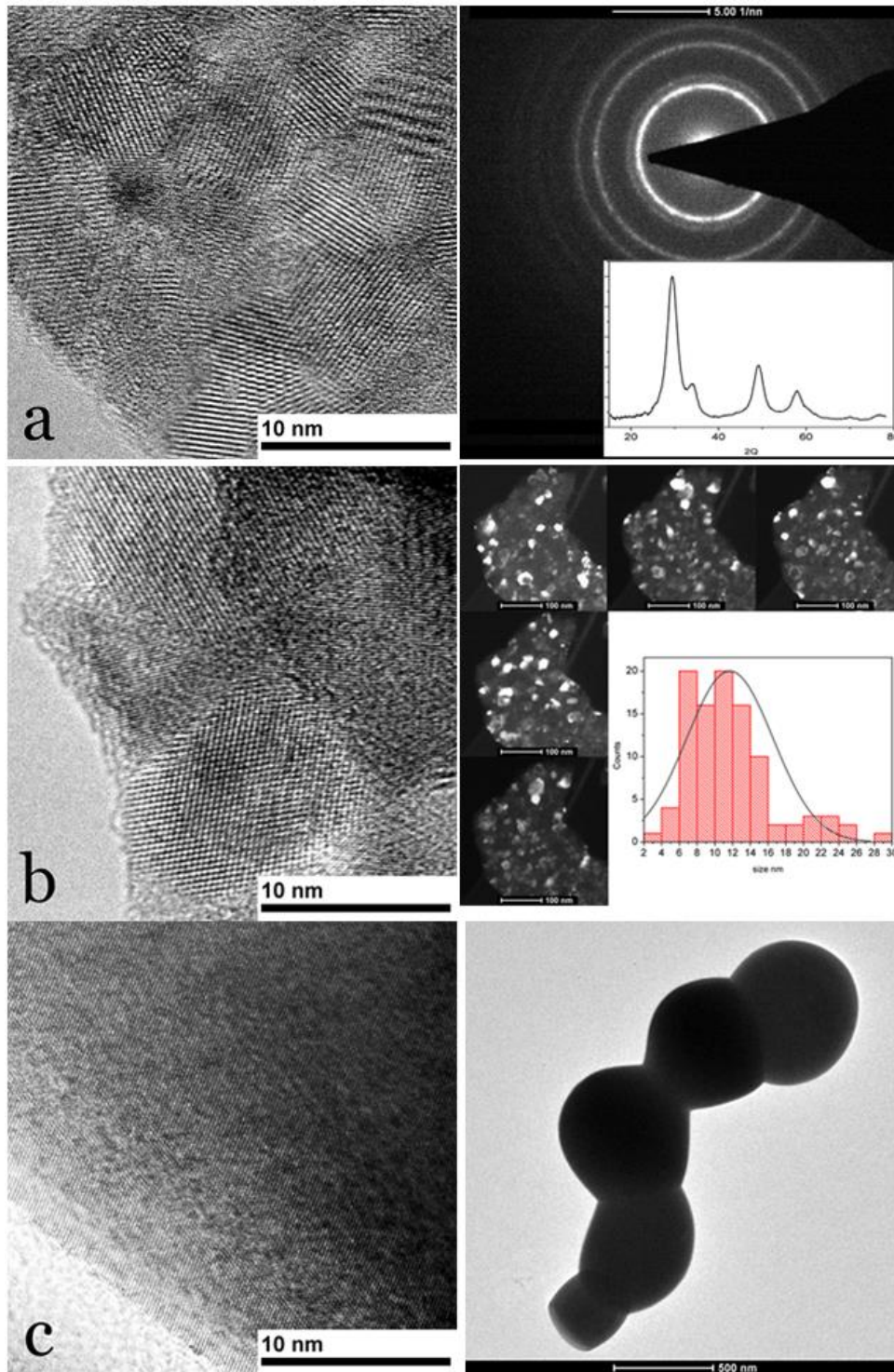
\* Rwp-eng. Weighted profile factor, \*\*Re-eng Expected weight factor

\* Rp- eng. Profile factor, \*\*\* GOF-eng. goodness of fit

Parametri rešetke dobijeni Ritveldovom metodom utičnjavanja uz pomoć PDXL2 softvera za žarene sisteme dati su u Tabeli 16. Iz Tabele 14 može se videti da veličina kristalita varira od 6 do 66 nm u zavisnosti od temperature žarenja. Sa povećanjem temperature dolazi do povećanja veličine kristalita, ali i do značajnog smanjenja mikronapreznja kristalne rešetke. Uticaj temperature nije se odrazio na povećanje parametra jedinične ćelije (a) pa možemo zaključiti da je lokalno uređenje oko dopanta u sva tri sistema žarena na različitim temperaturama jako slično. Kvalitativni parametri Rwp, Rp i GOF pokazuju niske vrednosti što ukazuje na veliku pouzdanost Ritveldove analize.

#### 4.1.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija

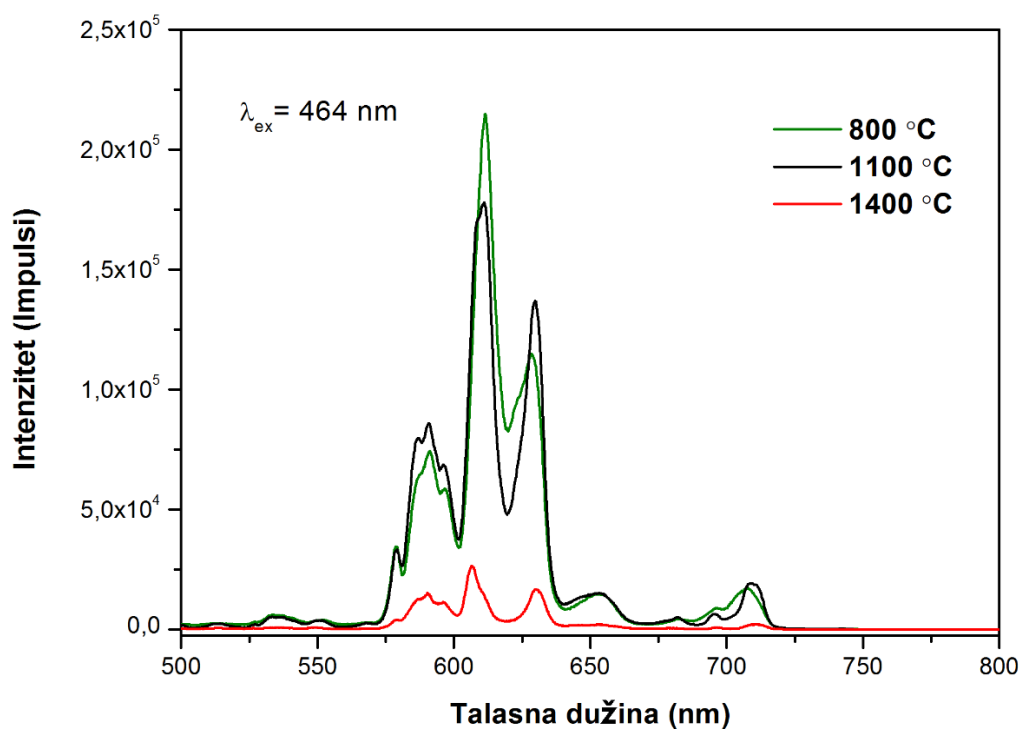
Tipične HRTEM slike nanočestica  $Y_2Hf_2O_7$  dopiranih sa 2 at. %  $Eu^{3+}$  žarenih na različitim temperaturama su date na slici 23. Sve HRTEM i SADP slike ukazuju na čistu kristalnu strukturu. Potvrđeno je prisustvo kubične strukture sa simetrijom  $Fm\bar{3}m$  (225) Slika 23 a) (desno). Veličina čestica uzorka žarenog na  $800^\circ C$  je u opsegu od 3-7 nm. Za uzorak žaren na  $1100^\circ C$  veličina čestica je u opsegu između 5 i 15 nm a prosečna veličina čestica iznosi 11,7 nm (Slika 23 b)). Određivanje veličine čestica za uzorak žaren na  $1400^\circ C$  nije bilo moguće ovom metodom zbog pojave anglomerata različitih veličina. Radi se o česticama većim od 300 nm (Slika 23 c)).



Slika 23. TEM slika  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  čestica žarenih na a)  $T = 800^\circ\text{C}$  (levo) sa izabranim elektron-difrakcionim oblastima (desno), b)  $T = 1100^\circ\text{C}$  (levo) sa veličinom i distribucijom kristalita (desno), c)  $T = 1400^\circ\text{C}$  sa velikim (levo) i malim (desno) uvećanjem

#### 4.1.1.3. Emisioni spektri

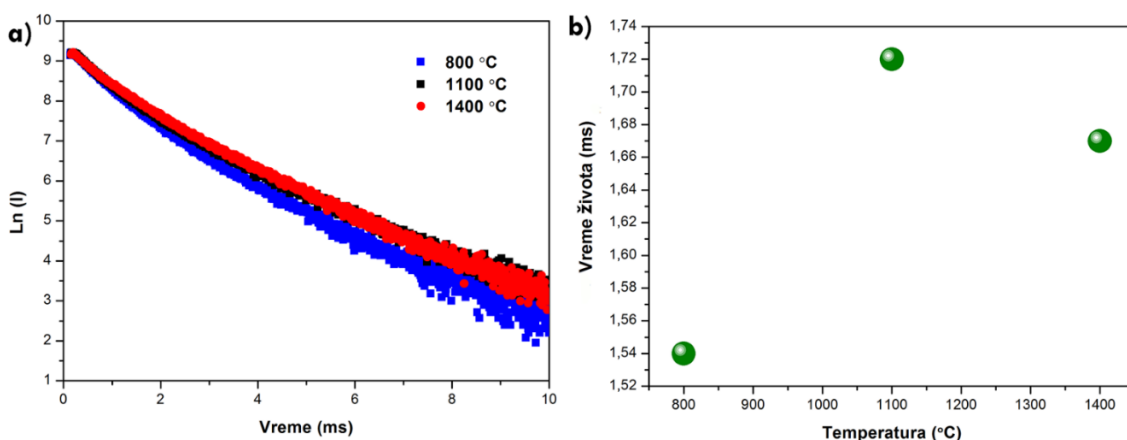
Emisioni spektri za  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  uzorak, žaren na  $800^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  i  $1400^\circ C$ , dati su na Slici 24. Može se uočiti da nakon ekscitacije talasnom dužinom od  $464\text{ nm}$  dolazi do emisija karakterističnih za jon  $Eu^{3+}$  pri čemu intenzitet emisije opada kod uzoraka koji su bili izloženi temperaturskom tretmanu na višim temperaturama. Na osnovu poređenja intenziteta emisije može se zaključiti da uzorak koji je posle sinteze tretiran na  $T = 800^\circ C$  daje najintenzivniju emisiju. Zato je ova temperatura i korišćena kao najpogodnija za žarenje i za ostale  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  materijale u cilju ispitivanja njihovih optičkih osobina. Detaljna analiza emisionih spektara biće prikazana u poglavlju 4.1.2.3. za sve sintetisane  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  materijale.



Slika 24. Emisioni spektri  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  uzoraka žarenih na  $800^\circ C$ ,  $1100^\circ C$  i  $1400^\circ C$

#### 4.1.1.4. Vreme života

Za ispitivane uzorke je određeno i vreme života koje je dobijeno iz nagiba jednokomponentne linearne zavisnosti (Slika 25) pri ekscitaciji od 464 nm i emisiji na talasnoj dužini od 612 nm. Vrednost vremena života za ispitivane uzorke nalazi se u opsegu od 1.54 do 1.72 ms. Najveća vrednost vremena života se dobija za temperaturu žarenja od 1100° C i iznosi 1.72 ms. Dobijene vrednosti vremena života su dalje korišćene u Džud-Ofeltovoj analizi.



Slika 25 a) Krive vremena života za uzorke  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  žarene na 800° C, 1100° C i 1400° C, b) vrednosti vremena života za ispitivane uzorke

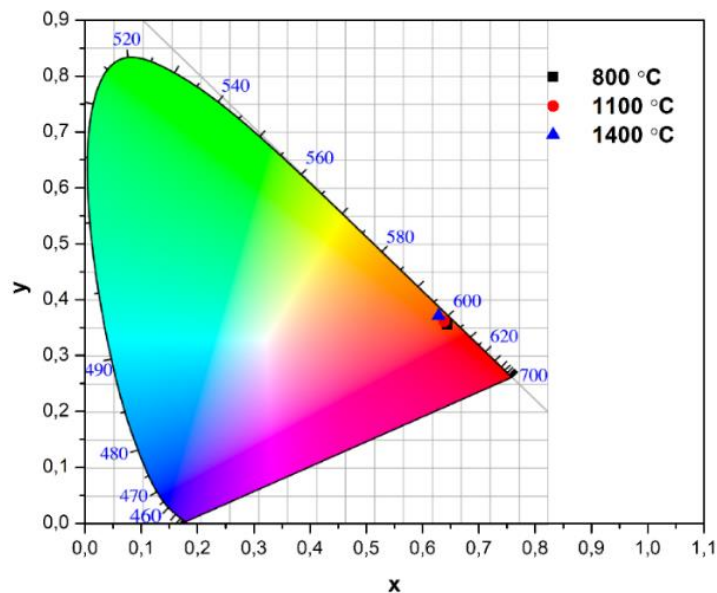
#### 4.1.1.5. CIE dijagram

Boja ispitivanih uzoraka varira od narandžaste (za uzorak žaren na 1400° C) do crvene (za uzorak žaren na 800° C) (Slika 26). CIE (x, y) koordinate za ispitivane  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  uzorke su date u tabeli 17.

Tabela 17. CIE (x, y) koordinate za uzorak  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  žaren na 800° C, 1100° C i 1400° C

Temperatura žarenja	x	y
800° C	0,64	0,35

1100° C	0,64	0,36
1400° C	0,63	0,37



Slika 26. CIE dijagram za uzorke  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  žarene na 800° C, 1100° C i 1400° C

#### 4.1.1.6. Džud-Ofeltova analiza

Emisioni spektri sistema  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  žarenih na 800° C, 1100° C i 1400° C su analizirani Džud-Ofeltovom analizom. Dobijene su vrednosti za radijativne i neradijativne prelaze, kvantnu efikasnost i stepen asimetrije (Tabela 18). Emisiju u svim uzorcima karakteriše veća vrednost parametra  $\Omega_2$  u odnosu na parametar  $\Omega_4$  što potvrđuje kovalentnost između  $Eu^{3+}$  jona i liganada, ali takođe i asimetriju oko  $Eu^{3+}$  jona [149]. Može se primetiti da parametri  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$  i R opadaju sa porastom temperature tretmana. Parametri R i  $\Omega_2$  ukazuju na stepen uređenosti oko  $Eu^{3+}$  jona tako što veće vrednosti ovih parametara ukazuju na manju simetriju oko  $Eu^{3+}$  jona [150, 151]. Ovaj rezultat može biti u korelaciji sa predhodno urađenom strukturnom analizom (Tabela 16) koja pokazuje značajano smanjenje mikronaprezanja za uzorke žarene na višim temperaturama.

Uzorak žaren na 800° C pokazuje najveće vrednosti za radijativne prelaze i kvantnu efikasnost, a na višim temperaturama radijativni prelazi i kvantna efikasnost opadaju.

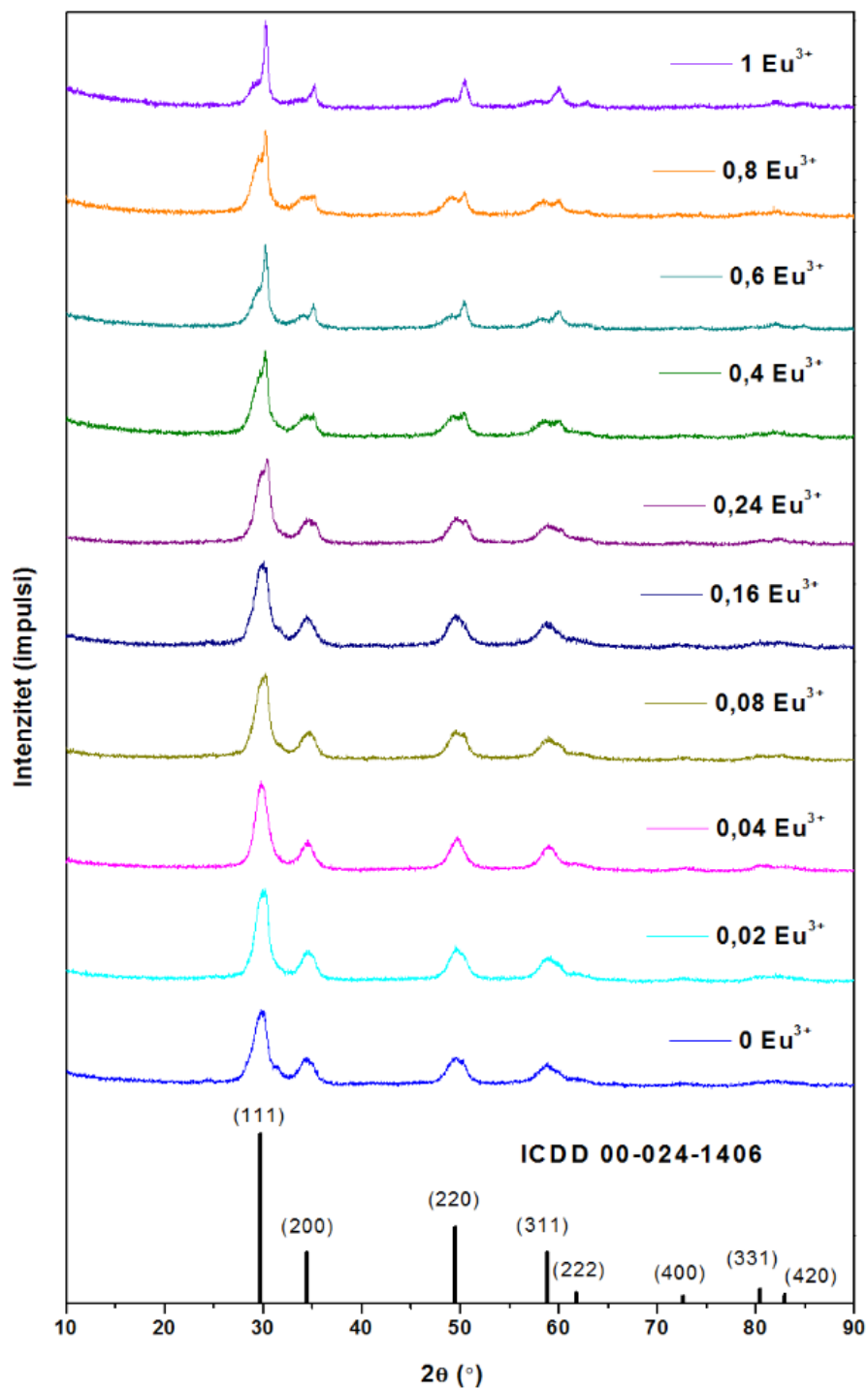
Jača i efikasnija emisija kod uzorka žarenog na 800° C mogu se pripisati pojavljivanju najvećeg mikronaprezanja, najmanjim česticama ali i poremećenoj simetriji oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona.

Tabela 18. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorak  $\text{Y}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Hf}_2\text{O}_7$  žaren na tri različite temperature:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

T(°C)	$\Omega_2 (10^{-20}\text{cm}^2)$	$\Omega_4 (10^{-20}\text{cm}^2)$	$A_R (s^{-1})$	$A_{NR} (s^{-1})$	$\eta (\%)$	$R$
800	6,87	2,97	454,0	195,4	69,9	4,2
1100	5,40	2,34	371,7	209,6	63,9	3,3
1400	3,84	1,64	285,1	313,5	47,6	2,4

4.1.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona

4.1.2.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 27. XRD analiza uzoraka  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Nakon utvrđivanja optimalne temperature (800° C) za ispitivanje optičkih osobina, sintetisana je serija uzoraka  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  ( $x = 0 - 50$ ). Za sve sintetisane uzorke je urađena rendgeno-strukturna analiza i svi difraktogrami su upoređeni sa ranije navedenom karticom za  $Y_2Hf_2O_7$ , ICDD 00-024-1406 (Slika 27). Može se uočiti da je kod svih uzoraka prisutna faza  $Y_2Hf_2O_7$  i to kod uzoraka u opsegu 0-0,24  $Eu^{3+}$  je jedina prisutna faza, dok se kod uzoraka dopiranih u opsegu 0,4-1  $Eu^{3+}$  javljaju dodatna cepanja pikova i veliki pomeraju u položaju pikova što se može pripisati pojavi europijum-hafnata ( $Eu_2Hf_2O_7$ ).

Europijum-hafnat (ICDD 01-078-5743) pripada pirohlorima i kristališe u  $Fd\bar{3}m$  (227) prostornoj grupi pa je samim tim njegova strana jedinične ćelije ( $a$ ) veća od strane  $Y_2Hf_2O_7$  ( $a(Eu_2Hf_2O_7) = 10,56 \text{ \AA}$ ,  $a(Y_2Hf_2O_7) = 5,201 \text{ \AA}$ ). Veća strana jedinične ćelije ukazuje i da će zapremina sistema biti veća pa se pojava  $Eu_2Hf_2O_7$  ogleda i u drastičnom povećanju veličine kristalita od 4 nm za nedopirani uzorak do 26 nm za uzorak u kojem je jedan jon itrijuma potpuno zamenjen jonom europijuma ( $YEuHf_2O_7$ ) (Tabela 19). Dopiranje karakteriše i povećanje mikronaprezanja od 0,9% za nedopirani uzorak do 2,79% za uzorak  $YEuHf_2O_7$  kao i blago smanjenje strane jedinične ćelije ( $a$ ) u opsegu 5,2028-5,134  $\text{\AA}$ .

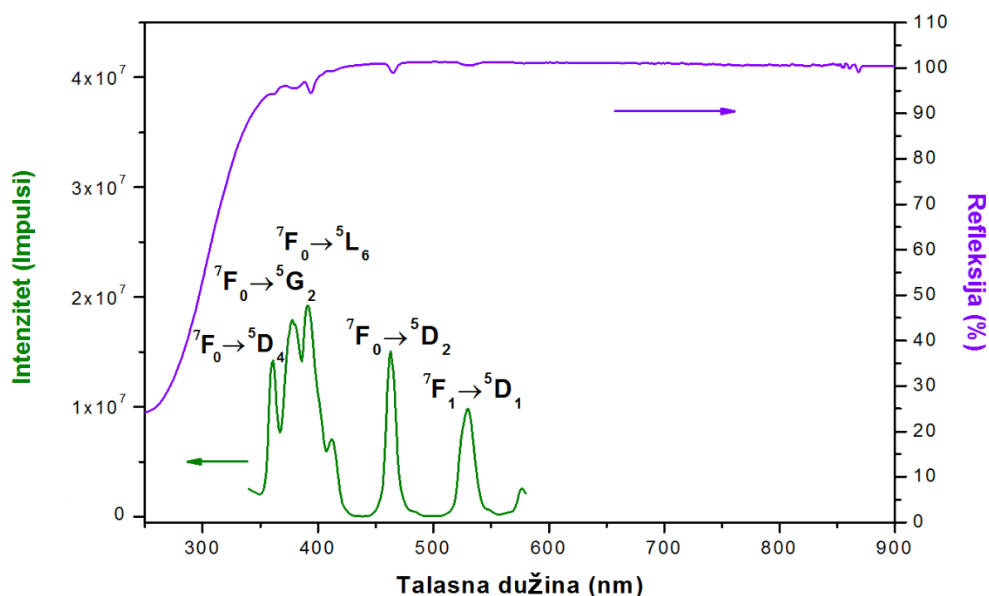
Tabela 19. Strukturni parametri za  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) utačnjeni po kartici za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406)

$Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$	Veličina kristalita (nm)	Mikronaprezanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF	$a$ ( $\text{\AA}$ )
0 $Eu^{3+}$	4,29	0,9 (19)	7,22	5,71	6,20	1,1638	5,2028 (16)
0,02 $Eu^{3+}$	6,46	1,57 (8)	6,81	5,35	5,77	1,1794	5,1868 (13)
0,04 $Eu^{3+}$	5,83	1,19 (21)	3,17	1,99	3,70	1,5911	5,19920 (6)
0,08 $Eu^{3+}$	6,51	1,91 (4)	6,88	5,45	5,78	1,1901	5,1899 (14)
0,16 $Eu^{3+}$	4,81	1,34 (7)	6,70	5,30	6,01	1,1141	5,2033 (16)
0,24 $Eu^{3+}$	5,64	1,48 (7)	7,50	5,92	5,92	1,2665	5,1799 (16)
0,4 $Eu^{3+}$	6,04	0,44 (4)	10,08	7,72	6,02	1,6724	5,1395 (12)
0,6 $Eu^{3+}$	10,84	0,66 (8)	6,42	5,04	6,12	1,0313	5,1202 (13)
0,8 $Eu^{3+}$	11,02	2,19 (2)	6,49	5,17	5,85	1,076	5,110 (2)
1 $Eu^{3+}$	25,9	2,79 (8)	6,75	5,34	6,73	1,0026	5,134 (7)



#### 4.1.2.2. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar

Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektri su urađeni na uzorku  $Y_{1,76}Eu_{0,24}Hf_2O_7$  i sa obeleženim karakterističnim prelazima predstavljani su na Slici 28. Oba spektra su dobijena na sobnoj temperaturi pri čemu je ekscitacioni spektar dobijen u opsegu 350-550 nm (za talasnu dužinu emisije,  $\lambda_{em}= 612$  nm) a difuzno-refleksioni spektar u opsegu od 250-900 nm. Oba spektra pokazuju nekoliko karakterističnih prelaza za jon  $Eu^{3+}$  i to na 361 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 380 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), 393 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 413 nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5L_6$ ), 464 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ) i 531 nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ) [152].

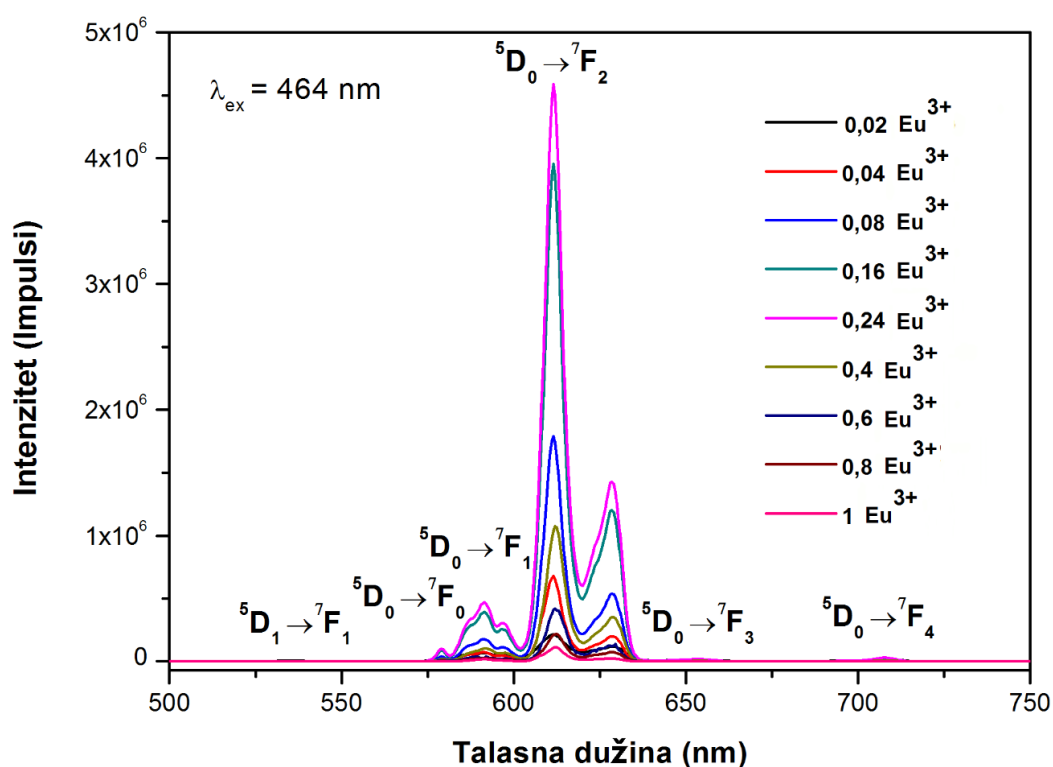


Slika 28. Ekscitacioni i difuzno-refleksioni spektar uzorka  $Y_{1,76}Eu_{0,24}Hf_2O_7$

#### 4.1.2.3. Emisioni spektri

Emisioni spektri ispitivanih  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  uzoraka su takođe snimani na sobnoj temperaturi ( $\lambda_{ex} = 464$  nm) u spektralnom opsegu 500-750 nm (Slika 29). Za sve dobijene emisione spektre je urađeno normiranje za prelaz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  na talasnoj dužini od 591 nm. Prelaz na 579 nm potiče od  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  prelaza [23, 153]. Na 591 nm se nalazi magnetno-dipolni prelaz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  čiji intenzitet je nezavistan od uticaja lokalnog

okruženja pa se zbog toga i koristi u Džud-Ofeltovoj analizi [154]. Najintenzivniji prelaz je smešten na talasnoj dužini od 612 nm i odgovara električno-dipolnom prelazu  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  koji je izuzetno osetljiv na lokalno okruženje oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona [155]. Zbog ove činjenice je i izvršeno normiranje na  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  prelaz. Odnos intenziteta  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  se često naziva i *asimetrični odnos* i predstavlja indirektnu procenu uređenosti/neuređenosti oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona [156]. Dva jako slaba prelaza na 654 nm i 707 nm odgovaraju  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$  i  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$  prelazima [157].

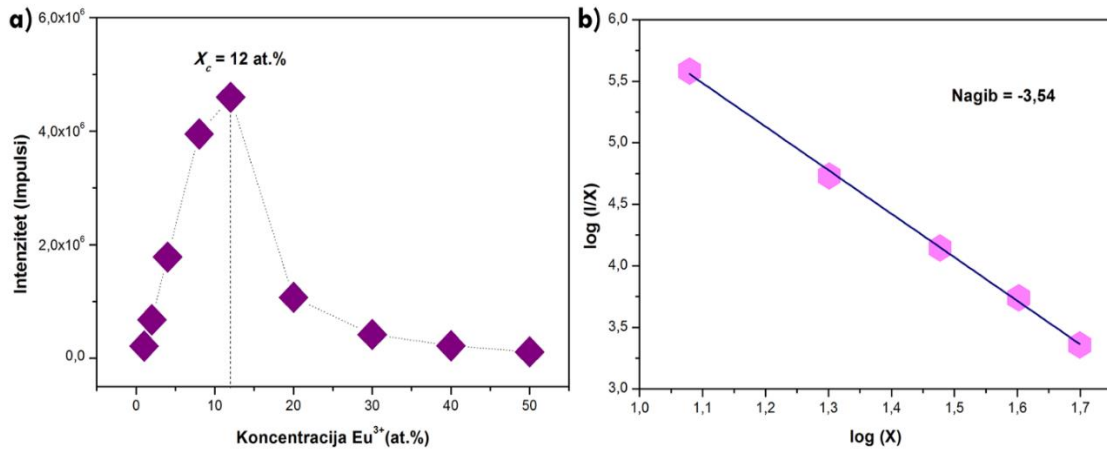


Slika 29. Emisioni spektri  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) uzoraka

#### 4.1.2.4. Kritična koncentracija

Kritična koncentracija je određena na ranije objašnjen način u sekciji 2.1.9. Zapremina jedinične ćelije za  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  iznosi  $140,83 \text{ \AA}^3$ , a  $X_c$  je 0,12 a  $Z$  je 1. Kada se primeni formula (7) dobija se da kritična razdaljina za energetski transfer između dva jona Eu-Eu iznosi  $16,49 \text{ \AA}$  što je značajno veće od  $5 \text{ \AA}$ . Ovo ukazuje da je multipolarna interakcija dominantni mehanizam gašenja emisionog signala u  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  uzorcima. Vrsta

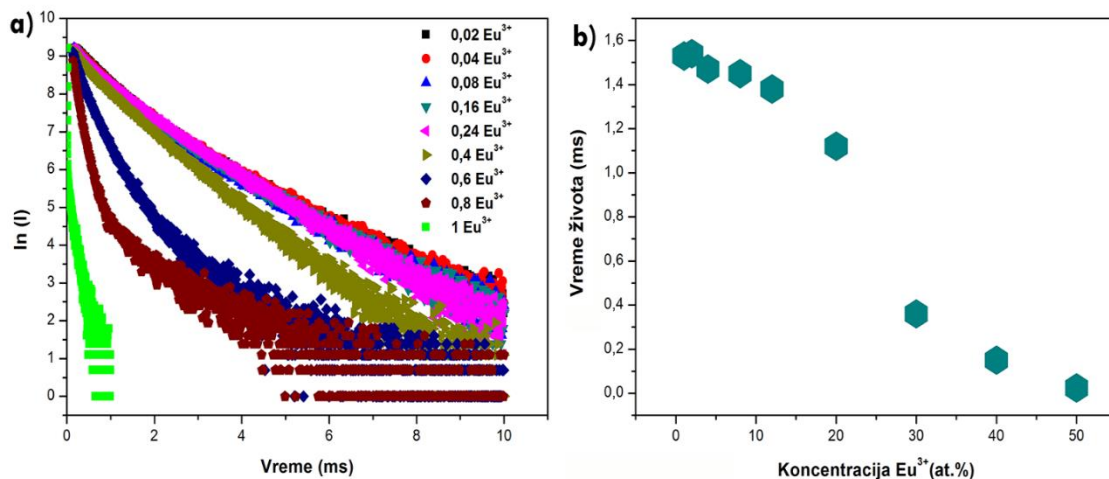
multipolarne interakcije je određena primenom jednačine (10) iz sekcije 2.1.9. i računanjem nagiba (Slika 30). Dobijeni nagib predstavlja  $Q/3$  vrednost, a za ovaj sistem  $Q/3 = -3,54$  tj. vrednost za  $Q$  je  $-10,62$ . Vrednost koja se dobija je bliska vrednosti 10 što znači da je koncentraciono gašenje signala u uzorcima  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  prouzrokovano kvadrupol-kvadrupol interakcijama (Slika 30).



Slika 30. a) Intenziteti  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emisija kao funkcija koncentracije  $Eu^{3+}$  jona b)  $\log(I/X)$  vs  $\log(X)$  prava za kritičnu koncentraciju  $X_c = 12$  at. %

#### 4.1.2.5. Vreme života

Za uzorke u opsegu  $0,02-0,4 Eu^{3+}$  vreme života je određeno iz nagiba jednokomponentne linearne zavisnosti a za uzorke  $0,6-1 Eu^{3+}$  iz nagiba dvokomponentne linearne zavisnosti (Slika 31 a)). Najveću vrednost vremena života ima uzorak  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Hf_2O_7$  i ona iznosi  $1,54$  ms. Sa porastom koncentracije dopiranja opada i vrednost vremena života tako da za najviše dopirani uzorak  $YEuHf_2O_7$  iznosi  $0,024$  ms (Slika 31 b)).



Slika 31. a) Krive vremena života za emisiju na 612 nm za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  uzorke pobuđene na 464 nm, i b) Zavisnost vremena života pobuđenog  $^5\text{D}_0$  stanja od koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona

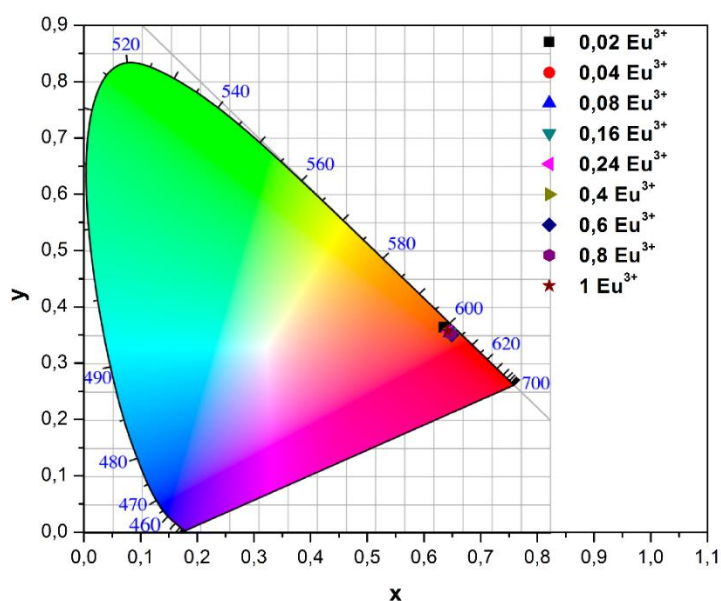
#### 4.1.2.6. CIE dijagram

Standardne CIE koordinate za crvenu boju prema NTSC (National Television Standard Committee) iznose  $x = 0,67$  i  $y = 0,33$  [158]. a za komercijalni crveni fosfor  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}^{3+}$  su  $x=0,622$  i  $y=0,351$  [159]. Boje ispitivanih uzoraka nalaze se u opsegu od narandžasto-crvene do crvene boje (Slika 32, Tabela 20) i jako su bliske boji komercijalnog crvenog fosfora.

Tabela 20. CIE (x, y) koordinate za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  uzorke ( $0 \leq x \leq 1$ )

$\text{Eu}^{3+}$	x	y
0,02	0,63	0,36
0,04	0,64	0,35
0,08	0,64	0,35
0,16	0,64	0,35
0,24	0,64	0,36

0,4	0,65	0,35
0,6	0,65	0,35
0,8	0,65	0,35
1	0,64	0,36



Slika 32. CIE dijagram za uzorke  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  uzorke ( $0 \leq x \leq 1$ )

#### 4.1.2.7. Džud-Ofeltova analiza

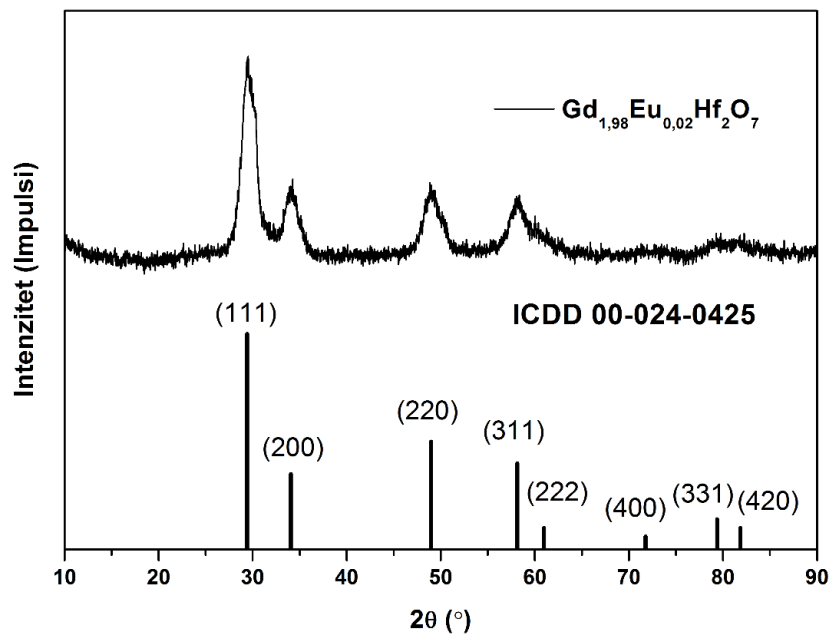
Koncentracioni efekat jona  $Eu^{3+}$  je analiziran iz emisionih spektara  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  uzoraka ( $0 \leq x \leq 1$ ) dobijenih žarenjem na  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Rezultati Džud-Ofeltove analize dati su u Tabeli 21. Može se primetiti da najveću kvantnu efikasnost od 69,5 % pokazuje uzorak koji je dopiran sa  $0,02\text{ }Eu^{3+}$  jona i da kvantna efikasnost blago opada do koncentracije od  $0,24\text{ }Eu^{3+}$  jona, a zatim naglo opada sve do vrednosti od 0,7 % za uzorak  $YEuHf_2O_7$ . Ovakav pad kvantne efikasnosti je u saglasnosti sa strukturnom analizom. Što se tiče parametara  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$  i oni opadaju sa porastom koncentracije. Stepenn asimetričnosti takođe opada sa povećanjem dopiranja.

Tabela 21. Parametri inteziteta, radijativni i neradijativni prelazi, kvantna efikasnost i odnos inteziteta emisije jona europijuma u  $Y_{2-x}Hf_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

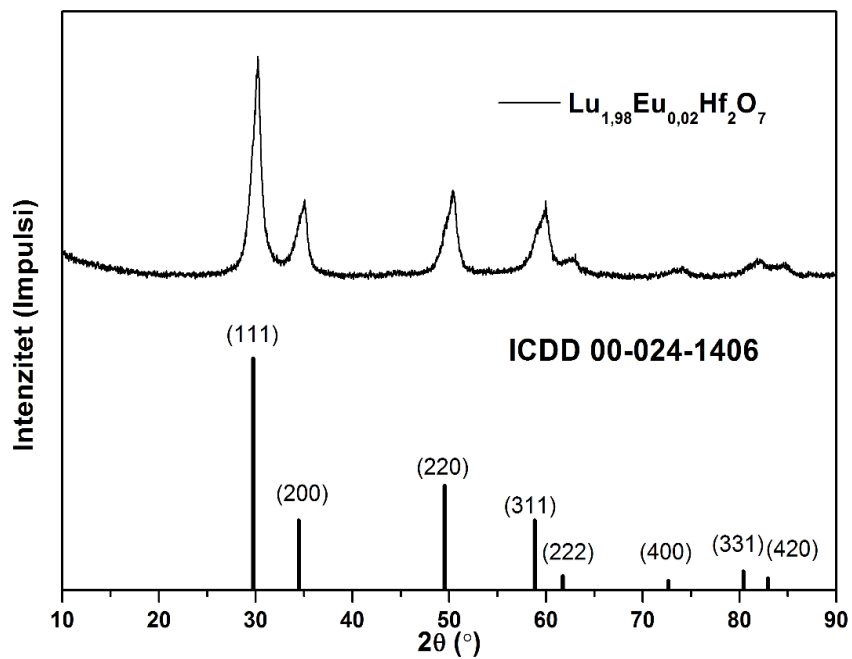
$Eu^{3+}$	$\Omega_2(10^{-20}cm^2)$	$\Omega_4(10^{-20}cm^2)$	$A_R(s^{-1})$	$A_{NR}(s^{-1})$	$\eta$ (%)	$R$
0,02	7,03	3,64	454,4	199,2	69,5	4,4
0,04	6,87	3,68	448,2	201,2	69,0	4,3
0,08	7,01	3,87	458,2	226,7	66,9	4,4
0,16	6,78	4,06	452,6	246,6	64,7	4,2
0,24	6,51	4,16	442,7	281,9	61,1	4,1
0,40	6,50	1,20	406,9	486,6	45,5	3,7
0,60	6,80	1,30	428,4	2349,4	15,4	3,9
0,80	5,80	1,20	374,6	6292,6	5,6	3,3
1,00	4,60	0,90	315,1	41351,5	0,7	2,7

4.1.3. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene  $A^{3+}$  jona ( $A = Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$ ) u  $A_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  sistemima

4.1.3.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 33. XRD analiza uzorka  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$



Slika 34. XRD analiza uzorka  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$

Da bi se ispitaio uticaj  $A^{3+}$  jona na emisiju 1 at.%  $Eu^{3+}$  u matrici  $A_2Hf_2O_7$  napravljeni su uzorci  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  koji su poređeni sa prethodno napravljenim  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ . Sistem  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  je indeksiran po kartici za  $Gd_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-0425) (Slika 33), a sistem  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  je indeksiran po kartici za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406) (Slika 34) jer u bazi ne postoji kartica za  $Lu_2Hf_2O_7$  a oba jedinjenja pripadaju defektnim fluoritima simetrije  $Fm\bar{3}m$  (225). U oba sistema je utvrđeno prisustvo čiste faze i parametri rešetke su utvrđeni Ritveldovim utičnjavanjem (Tabela 22). Može se uočiti da je veličina kristalita najveća kod  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i iznosi 7,82 nm, dok kod  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  se nalazi u opsegu 5,54-5,05 nm. Mikronaprezanje je najizraženije kod  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i iznosi 1,67%, pa zatim slede  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  sa mikronaprezanjima od 1,25 i 0,93%. Najveća veličina strane jedinične ćelije (a) je dobijena kod  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i pretežno je slična za sva tri ispitivana sistema.

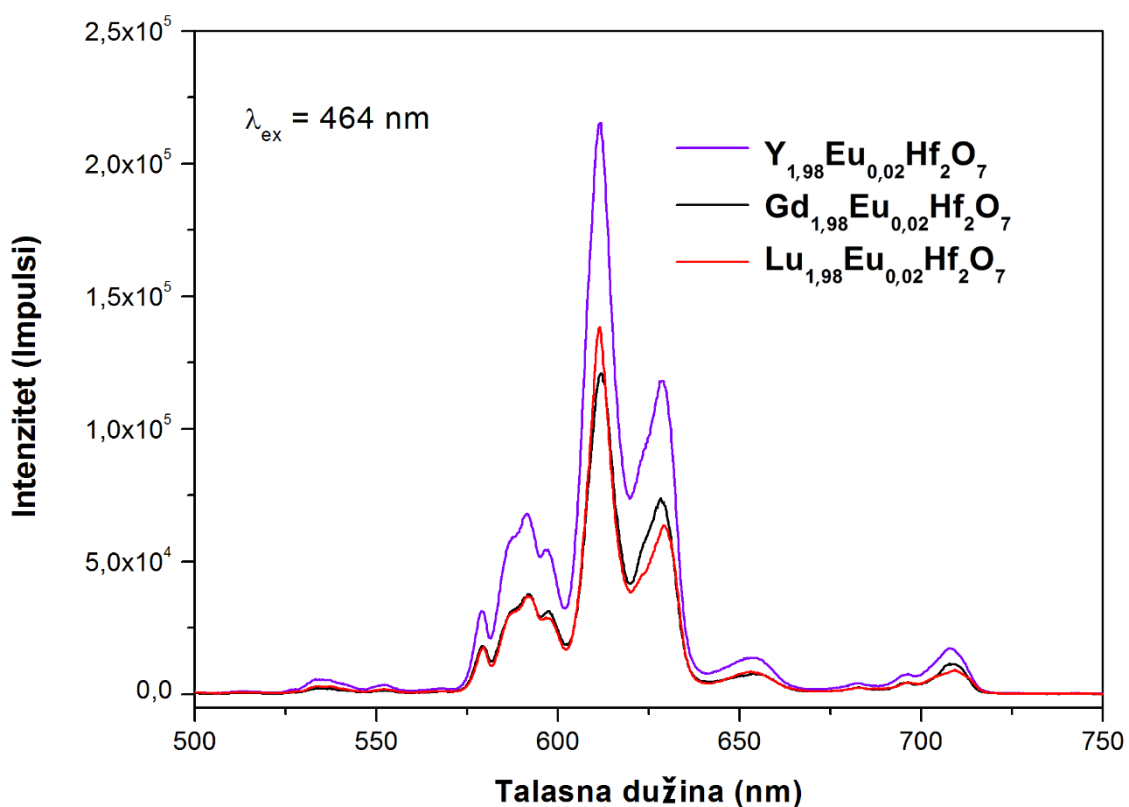
Tabela 22. Strukturni parametri  $A_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  ( $A = Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$ ) uzoraka

Parametar	$Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$	$Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$	$Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$
a (Å)	5,1316 (10)	5,2680 (3)	5,1819 (14)
Veličina kristalita (nm)	7,82	5,54	5,04
Mikronaprezanje (%)	1,250 (13)	1,67 (4)	0,93 (7)
Rwp (%)	7,73	5,64	7,29
Re (%)	6,67	5,33	5,82
Rp (%)	6,01	4,35	5,35
GOF	1,1584	1,0578	1,2516

#### 4.1.3.2. Emisioni spektri

Za ispitivane sisteme  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  i  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  izmereni su i emisioni spektri ekscitacijom na 464 nm. Najintenzivniji prelaz se nalazi na 612 nm kod sva tri ispitivana sistema i vrednost emisija opada u nizu  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7 > Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7 > Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  (Slika 35).

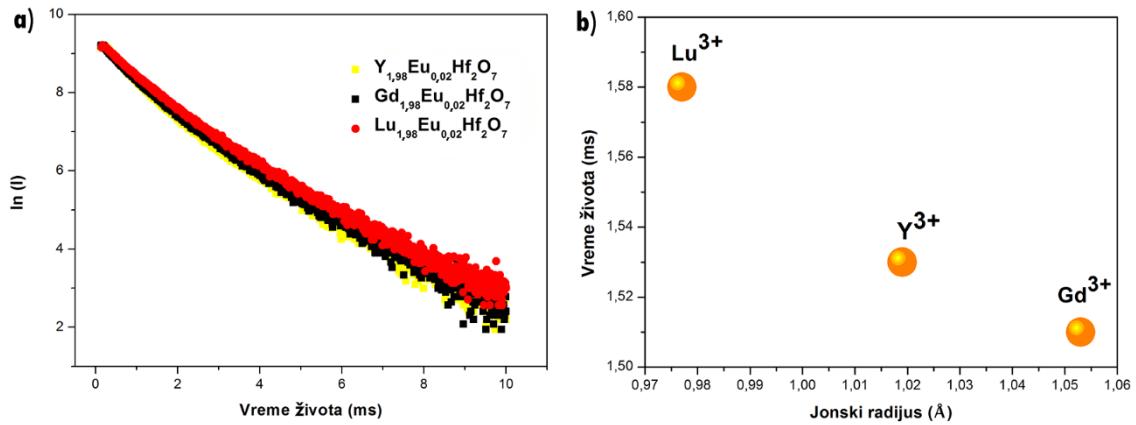




Slika 35. Emisioni spektri sistema  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$

#### 4.1.3.3. Vreme života

Vreme života ( $\tau$ ) je određeno iz nagiba jednokomponentne linearne zavisnosti nakon pobude na 464 nm za sisteme  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  (Slika 36). Upoređivanjem dobijenih života sa veličinom jonskog radijusa jona  $\text{A}^{3+}$  utvrđeno je da dolazi do opadanja vremena života kako se povećava jonski radijus  $\text{A}^{3+}$ . Najveće vreme života ima sistem  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\tau = 1,58 \text{ ms}$ ), zatim  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\tau = 1,53 \text{ ms}$ ) i  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\tau = 1,51 \text{ ms}$ ). Može se zaključiti da zamena  $\text{A}^{3+}$  malo utiče na promenu vremena života u ispitivanim uzorcima.



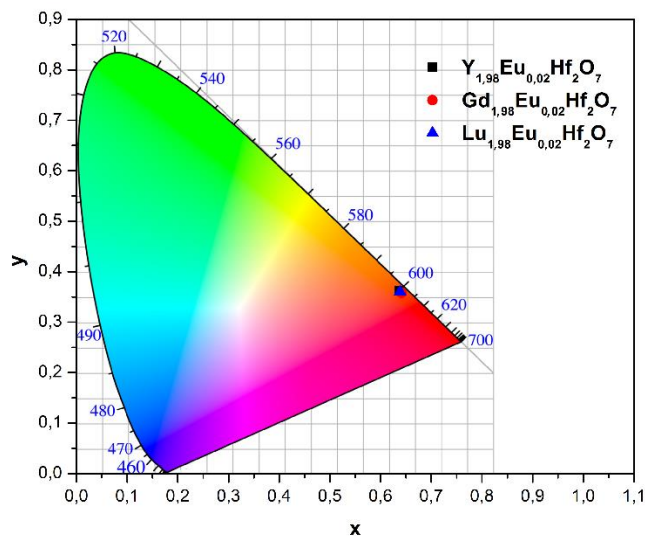
Slika 36. a) Krive vremena života za emisiju na 612 nm za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  uzorke pobuđene na 464 nm, i b) zavisnost vremena života od veličine jonskog radijusa ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) jona u matrici

#### 4.1.3.4. CIE dijagram

CIE (x, y) koordinate i dijagram za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  uzorke su prikazane u Tabeli 23 i na Slici 37. Boja ispitivanih uzoraka je crvena i ne razlikuje se mnogo za sva tri ispitivana uzorka.

Tabela 23. CIE (x, y) koordinate za uzorke  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$

Jon	x	y
$\text{Y}^{3+}$	0,64	0,36
$\text{Gd}^{3+}$	0,64	0,36
$\text{Lu}^{3+}$	0,64	0,36



Slika 37. CIE dijagram za uzorke  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$

#### 4.1.3.5. Džud-Ofeltova analiza

Male razlike u osobinama  $\text{Y}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$  i  $\text{Lu}^{3+}$  posebno neznatna razlika u veličini jonskih radijusa, omogućavaju malu promenu lokalnog uređenja za  $\text{Eu}^{3+}$  jon dopanta. Emisioni spektri uzoraka  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  (žarenih na  $800^\circ\text{C}$ ) su analizirani Džud-Ofeltovom analizom (Tabela 24). Najveća vrednost kvantne efikasnosti, kao i  $\Omega_2$  se dobija za sistem  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$  ( $\sim 76.5\%$ ), dok je najmanja vrednost kvantne efikasnosti ( $\sim 69\%$ ) dobijena za sistem  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ .

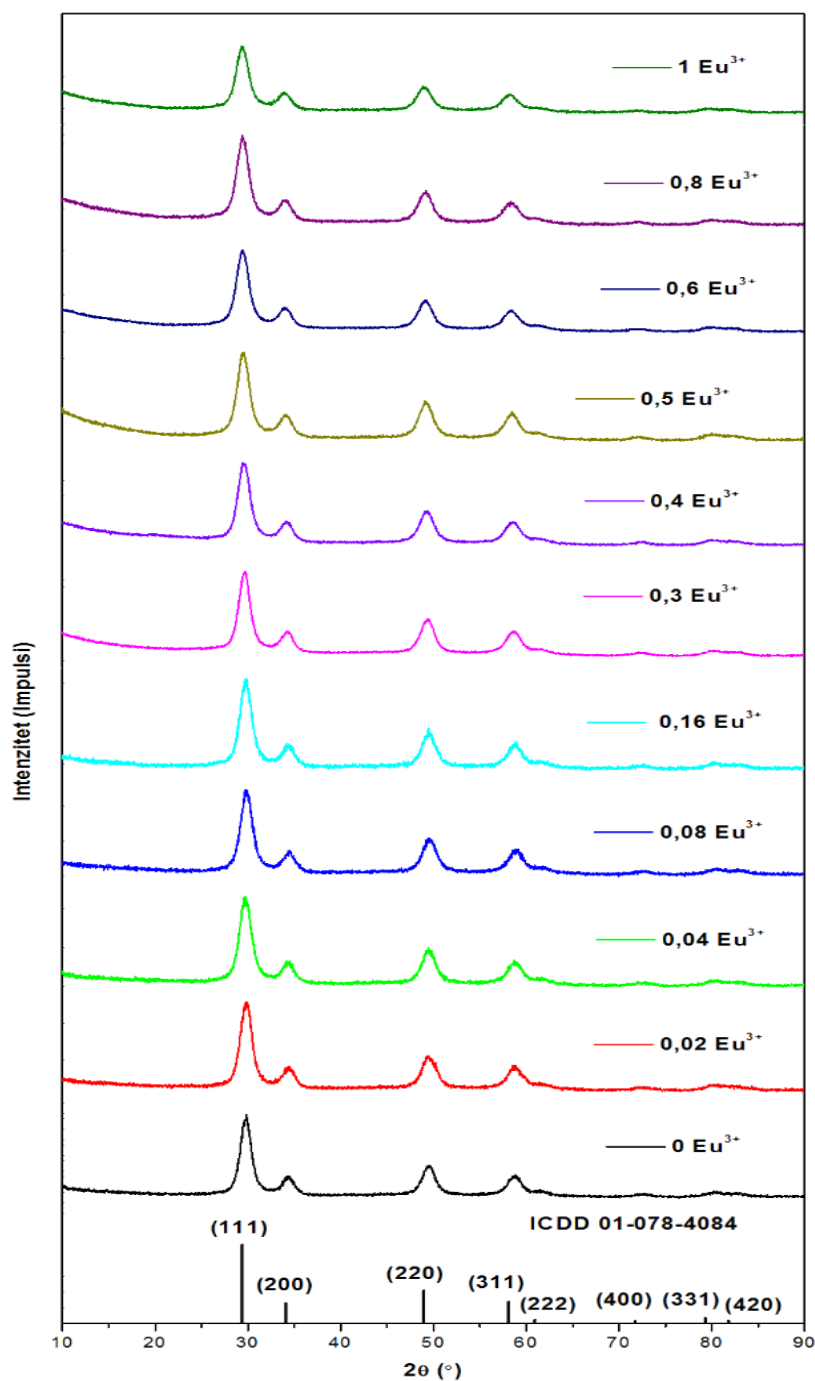
Tabela 24. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorke  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  koji su dopirani 1 at. % europijuma:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

Matrica	$\Omega_2$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$A_R$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{NR}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$R$
$\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	7,03	3,64	454,4	199,2	69,2	4,4
$\text{Gd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	7,68	3,77	480,2	182,0	72,5	4,7
$\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$	7,75	3,73	483,7	149,0	76,4	4,8

## 4.2. Sistem $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$

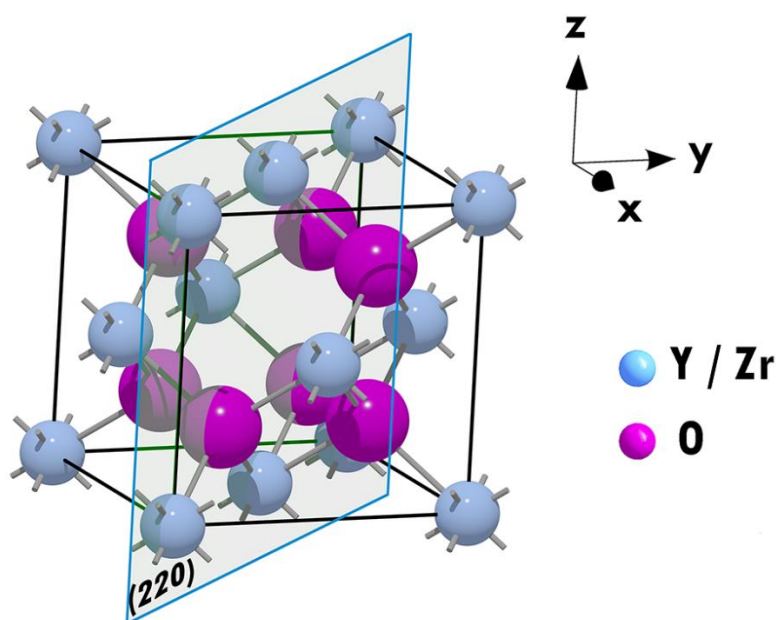
### 4.2.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije $Eu^{3+}$ dopanta

#### 4.2.1.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 38. XRD analiza uzoraka  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ).

Sledeći ispitivani sistem je bio  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  koji je dopiran u opsegu  $0 \leq x \leq 1$ . Za svaki sintetisani uzorak je urađena rendgeno-strukturalna analiza koja je potvrdila prisustvo čiste faze (Slika 38). Naša baza podataka ne sadrži karticu za  $Y_2Zr_2O_7$  prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$  pa su svi uzorci poređeni sa karticom sličnog jedinjenja  $Gd_2Zr_2O_7$  (ICDD 01-078-4084) koje ima istu simetriju. U ovoj kristalnoj rešetki rastojanje između dva susedna jona  $Y^{3+}$ - $Y^{3+}$  iznosi 5,2108 Å, a rastojanje  $Y^{3+}$ - $Y^{3+}$  između  $Y^{3+}$  jona koji se nalazi na ivicama kocke i bazno-centriranog  $Y^{3+}$  jona iznosi 3,6736 Å. Kristalna struktura sa sedam kiseonika i jednom kiseoničnom šupljinom je data na Slici 39. Kiseonična šupljina prolazi kroz ravan 220 (Slika 39).



Slika 39.  $Y_2Zr_2O_7$  kristalna struktura tipa defektnog fluorita (prostorna grupa  $Fm\bar{3}m$ ). Plavom bojom su obeleženi katjoni  $Y^{3+}$  i  $Zr^{4+}$  koji imaju isti faktor okupancije (0,5), a ljubičastom bojom je označen kiseonik, a kiseonična šupljina prolazi kroz 220 ravan

Iz dobijenih difraktograma dobijeni su strukturalni parametri korišćenjem Ritveldove metode utajavanja i kartice za  $Gd_2Zr_2O_7$  (ICDD 01-078-4084) (Tabela 25). Stranica jedinične ćelije je neznatno veća kod uzoraka sa većim koncentracijama  $Eu^{3+}$  jona. Kao posledica ovoga je i povećanje zapremine jedinične ćelije koja raste od 141,5 Å<sup>3</sup> za nedopirani uzorak  $Y_2Zr_2O_7$  do 145 Å<sup>3</sup> za  $YEuZr_2O_7$ . Niska vrednost mikronapreznja može se pripisati i velikoj sličnosti između  $Y^{3+}$  i  $Eu^{3+}$  jona (istoj valenci i maloj razlici u

jonskom radijusu) i relativno dobrom uređenju jona u dobijenim nanokristalima. Veličina kristalita, dobijena Ritveldovom metodom utičnjavanja, je oko 5 nm za sve uzorke. Relativno mali parametri greške fitovanja (Rwp, Re, Rp) ukazuju na korektno urađenu analizu.

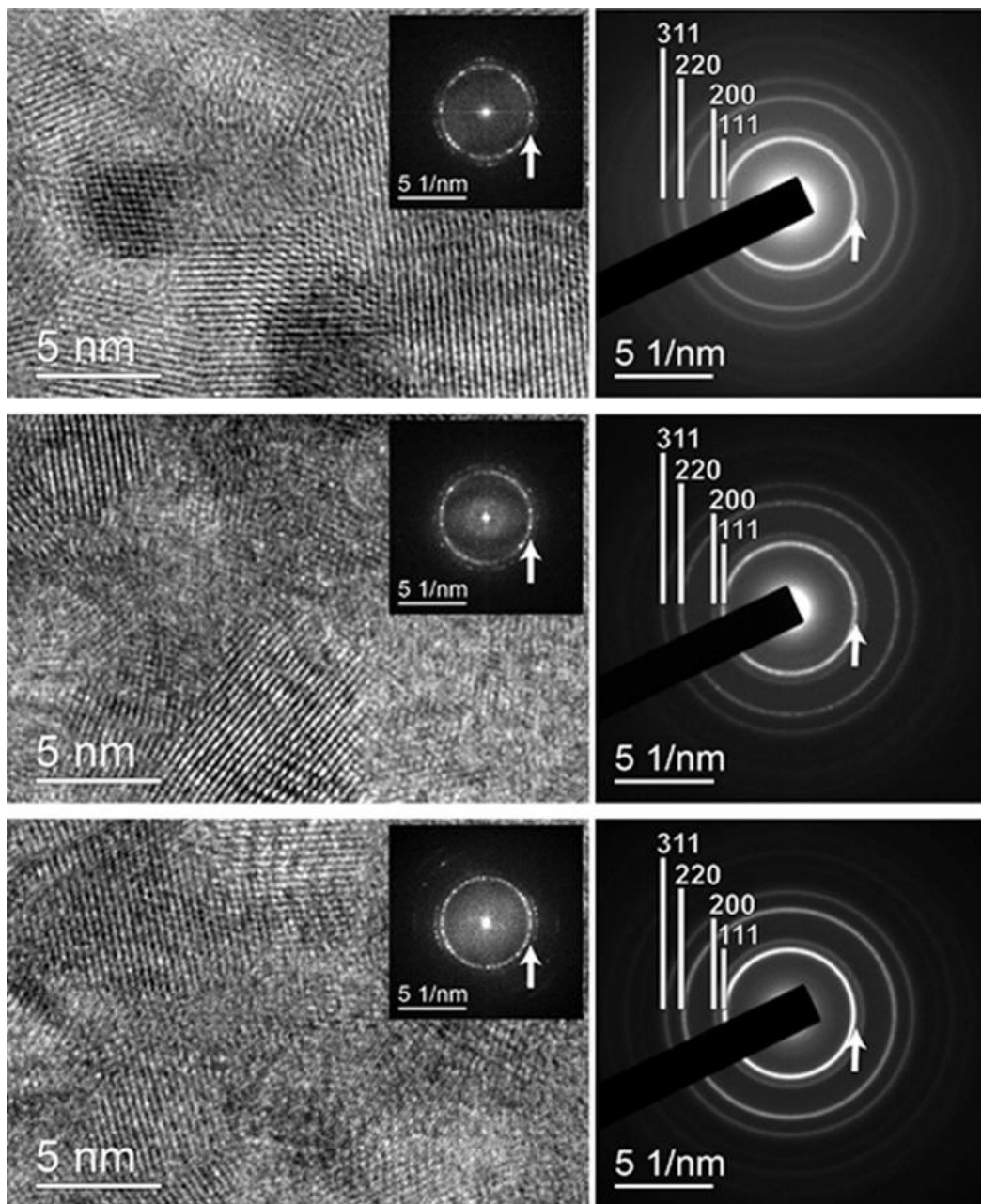
Tabela 25. Strukturni parametri za  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) utičnjeni po kartici za  $Gd_2Zr_2O_7$  (ICDD 01-078-4084)

$Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$	Veličina kristalita (nm)	Mikronapre zanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF	a
0 $Eu^{3+}$	5,65	1,00 (10)	7,66	5,91	6,70	1,1420	5,2168 (12)
0,02 $Eu^{3+}$	5,48	1,09 (12)	7,81	6,07	6,72	1,1612	5,2112 (12)
0,04 $Eu^{3+}$	4,79	0,92 (8)	7,23	5,54	6,70	1,0778	5,218 (4)
0,08 $Eu^{3+}$	4,72	0,86 (3)	7,13	5,60	6,85	1,0405	5,2128 (12)
0,16 $Eu^{3+}$	4,98	0,91 (11)	6,86	5,35	6,57	1,0431	5,2203 (13)
0,3 $Eu^{3+}$	5,52	1,10 (11)	3,45	2,70	2,69	1,2818	5,2211 (18)
0,4 $Eu^{3+}$	4,90	1,01 (3)	3,40	2,62	2,64	1,2842	5,232 (3)
0,5 $Eu^{3+}$	4,25	0,34 (6)	2,92	2,27	2,69	1,0838	5,2335 (8)
0,6 $Eu^{3+}$	4,67	0,89 (11)	2,91	2,27	2,54	1,1463	5,2422 (8)
0,8 $Eu^{3+}$	5,03	1,13 (11)	2,89	2,26	2,51	1,1495	5,239 (3)
1 $Eu^{3+}$	4,72	1,01 (11)	2,68	2,11	2,45	1,0931	5,253 (3)

#### 4.2.1.2. Transmisiona elektronska mikroskopija

Morfologija i struktura nanokristala su ispitivani HRTEM metodom. Tipične slike  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  čestica ( $x = 0,02, 0,5$  i  $1$ ) su prikazane na slici 40 a) b) c) sa česticama veličine oko 5 nm. Pregledom literature [73, 160, 161] utvrđeno je da su do sada dobijane mnogo veće čestice u opsegu od 35 nm do nekoliko mikrona, korišćenjem različitih metoda sinteze. Poređenjem veličine čestica sa veličinom kristalita može se zaključiti da je veličina čestica jednaka veličini kristalita i da ovo sugeriše na prisustvo monokristalitne strukture. Ovakve čestice su tipične za materijale dobijene korišćenjem metoda termalne dekompozicije u kombinaciji sa polimerom. U ovim sintezama dodatna temperatura koja

se dobija od sagorevanja polimera indukuje brzu kristalizaciju čestica [162, 163]. Visoko-rezolucione slike kristalne rešetke pokazale su prisustvo 111 i 200 ravni u svim uzorcima. Izabrane oblasti SAED obrazaca (desna strana slike 40) ukazuju na prisustvo velikog broja nasumično orjentisanih zrna, koji su indeksirani prema površinski centriranoj kristalnoj rešetki. Dobijeni parametri rešetke su jako slični parametrima iz tabele 25.



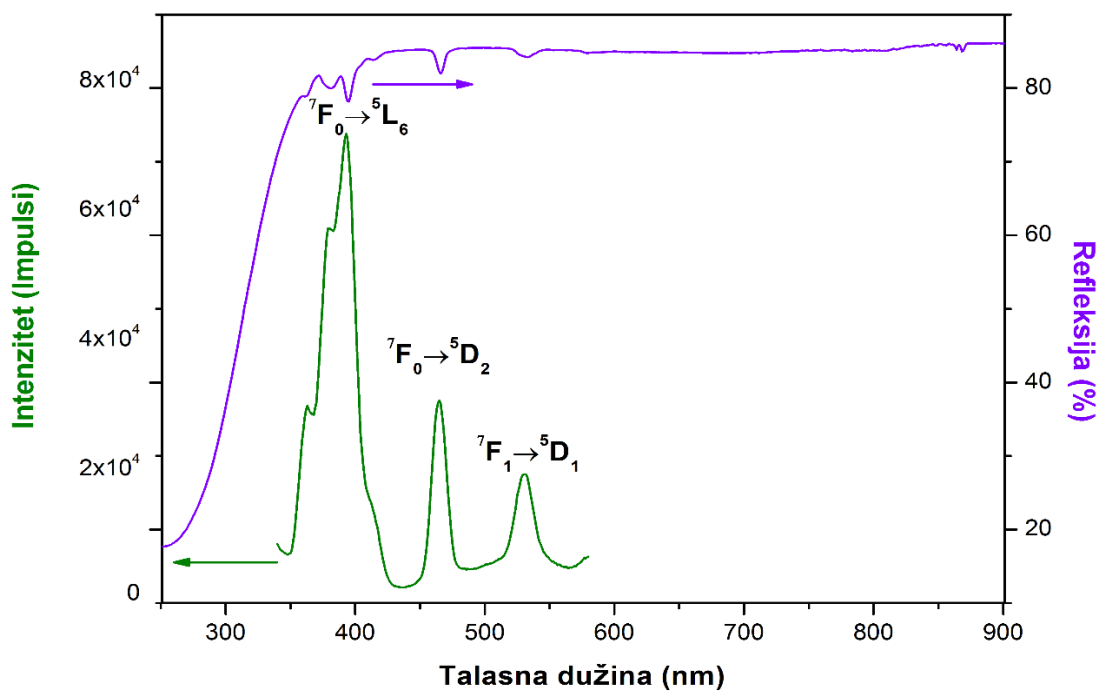
Slika

40. HRTEM slike i SAED obrasci  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  nanokristala (levo) a)  $x=0,02$ , b)  $x=0,5$ , c)  $x=1$  sa odgovarajućim visoko-rezolucionim slikama (desno) koje pokazuju Milerove indekse istaknutih prstenova. Strelice ukazuju na prsten koji potiče od 111 ravni.

#### 4.2.1.3. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar

Ekscitacioni spektar (zabeležen pri emisiji na 610 nm) i difuzno-refleksioni spektar uzorka  $Y_{1.5}Eu_{0.5}Zr_2O_7$  su dati na Slici 41. Ekscitacioni spektar je snimljen u opsegu 350-575 nm, a difuzno-refleksioni u opsegu 250-900 nm.

Ispitivani materijal je transparentan ispod 350 nm, u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Oba spektra, kao i u slučaju hafnata ( $Y_{1.76}Eu_{0.24}Hf_2O_7$ ), pokazuju nekoliko izraženih pikova koji potiču od f-f prelaza jona  $Eu^{3+}$  i nalaze se na 393 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 464 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ) i 537 nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ).

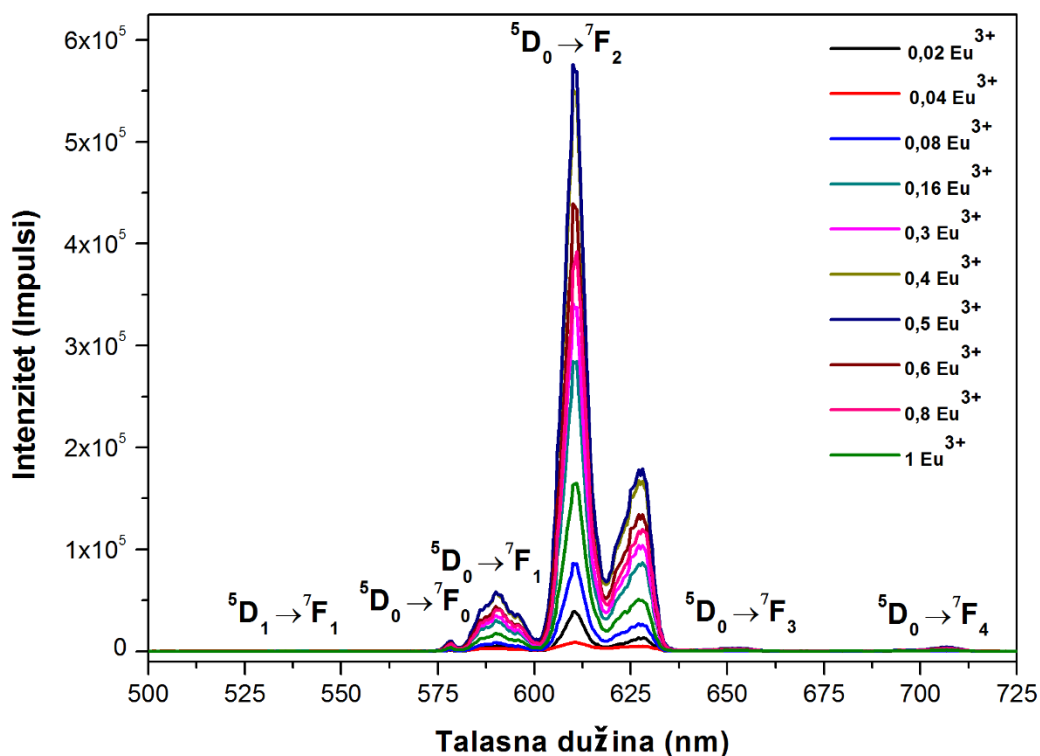


Slika 41. Ekscitacioni i difuzno-refleksioni spektar uzorka  $Y_{1.5}Eu_{0.5}Zr_2O_7$



#### 4.2.1.4. Emisioni spektri

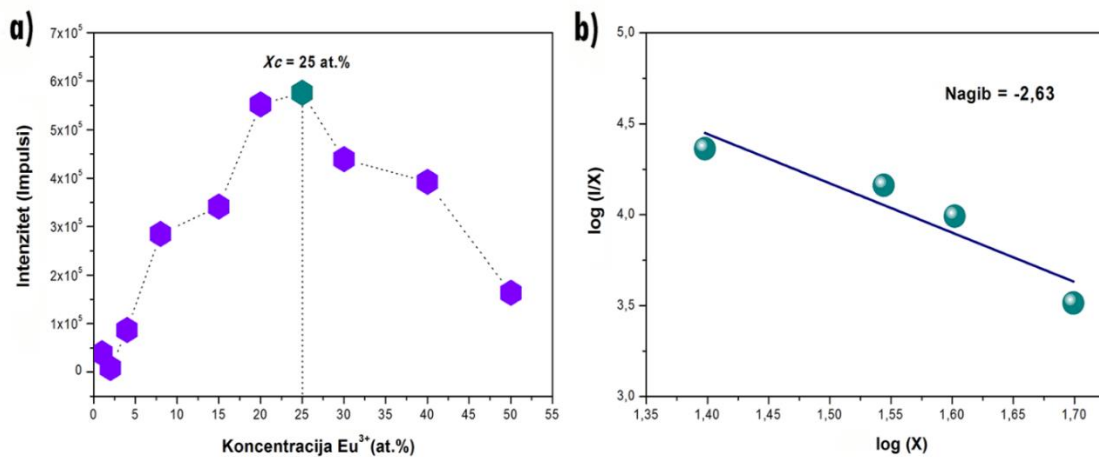
Emisioni spektri  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  nanokristala su snimani na sobnoj temperaturi, u spektralnom opsegu 500-750 nm, pri talasnoj dužini ekscitacije na 464 nm (Slika 42). Javljaju se relativno široke emisione trake što je posledica malih kristalita samog materijala. Javljaju se prelazi na 534 nm ( $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ ), 578 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 590 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 610 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 652 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ) i 707 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ). Prelazi sa nižim energijama,  $^5D_0 \rightarrow ^7F_5$  i  $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ , su van granice detekcije instrumenta. Za sve dobijene emisione spektre je urađeno normiranje za prelaz  $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$  na talasnoj dužini od 590 nm. Najintenzivniji prelaz je  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  zabranjeni električno-dipolni prelaz, karakterističan za  $Eu^{3+}$  jone smeštene u mestima bez inverziona simetrije. Jon  $Eu^{3+}$  je smešten u  $m\bar{3}m$  mestu simetrije i okružen je sa sedam atoma kiseonika i jednom kiseoničnom šupljinom. Nedostatak jednog kiseonika u koordinaciji  $Eu^{3+}$  jona se ogleda u intenzivnoj emisiji  $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$  prelaza.



Slika 42. Emisioni spektri za  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanokristale

#### 4.2.1.5. Kritična koncentracija

Zavisnost emisije na 610 nm od koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona je prikazana na slici 43. Intenzitet emisije raste sa porastom koncentracije dopiranja  $\text{Eu}^{3+}$  jona sve do 25 at. %  $\text{Eu}^{3+}$  (uzorak  $\text{Y}_{1,5}\text{Eu}_{0,5}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ). Pad signala u uzorcima kod kojih je koncentracija  $\text{Eu}^{3+}$  jona veća od 25 at. % je prouzrokovan efektom gašenja signala (Slika 43 a)). Gašenje signala je posledica neradijativne deekscitacije i određeno je usled koje vrste interakcija je prouzrokovana. Određeno je kritično rastojanje između  $\text{Eu}^{3+}$ - $\text{Eu}^{3+}$  jona za energetski transfer koje iznosi  $10,28 \text{ \AA}$  (za računanje kritične koncentracije  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  korišćeni su sledeći parametri  $V = 142 \text{ \AA}^3$ ,  $X_c = 0,25$ ,  $Z = 1$ ) što je vrednost koja je veća od  $5 \text{ \AA}$ . Dominantni mehanizam koncentracionog gašenja emisije  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  su multipolarne interakcije. Vrsta multipolarne interakcije je određena primenom jednačine iz sekcije 2.1.8. i računanjem nagiba ( Slika 43 b)). Dobijeni nagib predstavlja  $Q/3$  vrednost, a za ovaj sistem  $Q/3 = -2,63$  tj. vrednost  $Q = -7,89$ . Vrednost koja se dobija je bliska vrednosti 8 što znači da je koncentraciono gašenje signala u uzorcima  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  prouzrokovano dipol-kvadrupol interakcijama.



Slika 43. a) Intenziteti  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  emisija kao funkcija koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona b)  $\log(I/X)$  vs  $\log(X)$  prava za kritičnu koncentraciju  $X_c = 25$  at. %

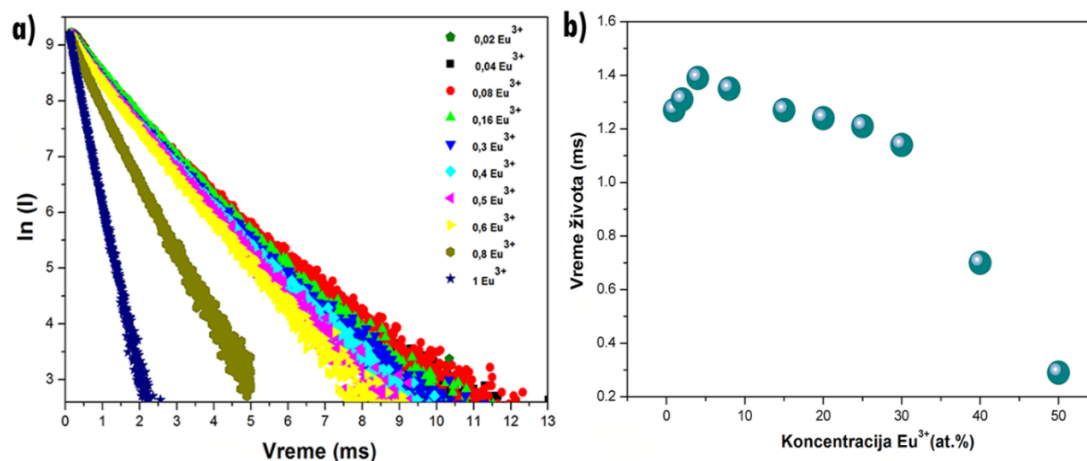
---

#### 4.2.1.6. Vreme života

Emisione krive vremena života, dobijene ekscitacijom na 464 nm, merene su za sve  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  nanokristale (Slika 44). Krive uzoraka sa malim procentima dopiranja jonima  $Eu^{3+}$  pokazuju skoro jednokomponentnu linearnu zavisnost. Međutim, krive uzoraka sa većim koncentracijama  $Eu^{3+}$  pokazuju sasvim drugačije ponašanje. Vremena života za  $^5D_0$  pobuđena stanja su određena preko Inokuti-Hirajama modela [164]. Ovaj model uzima u obzir električne multipolarne interakcije u kratkotrajnoj zavisnosti od intenziteta emisije:

$$\frac{I(t)}{I_0} = \exp \left[ -\frac{t}{\tau} - \alpha \left( \frac{t}{\tau} \right)^{\frac{3}{Q}} \right], \quad (28)$$

Gde je  $I(t)$  trenutna promena intenziteta emisije nakon pulsne ekscitacije,  $I_0$  je intenzitet emisije kada je  $t = 0$ ,  $\tau$  je pobuđeno vreme života,  $\alpha$  je fenomenološki parametar koji sadrži verovatnoću transfera energije i  $Q$  je vrednost električnog multipolarnog karaktera. Krive života su fitovane prema jednačini (28) variranjem  $\tau$  i  $\alpha$ , dok je parametar  $Q$  fiksiran na 8 (na osnovu ranijih proračunaelektričnih multipolarnih interakcija). Vremena života su prikazana na slici 44 i dalje su korišćena u Džud-Ofeltovoj analizi. Može se primetiti da vreme života naglo opada tek pri jako visokim koncentracijama  $Eu^{3+}$  jona u sistemu. Iz zavisnosti koncentracije  $Eu^{3+}$  jona i inteziteta (kao i vremena života) zaključuje se da se  $Y_2Zr_2O_7$  nanokristali mogu dopirati u jako širokom koncentracionom opsegu. Radi poređenja sa literaturom, koncentraciono gašenje komercijalnih crvenih fosfora  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  i  $YAG:Eu^{3+}$  se dešava pri mnogo nižim koncentracijama od 5 at.% i 16 at.% [165, 166].



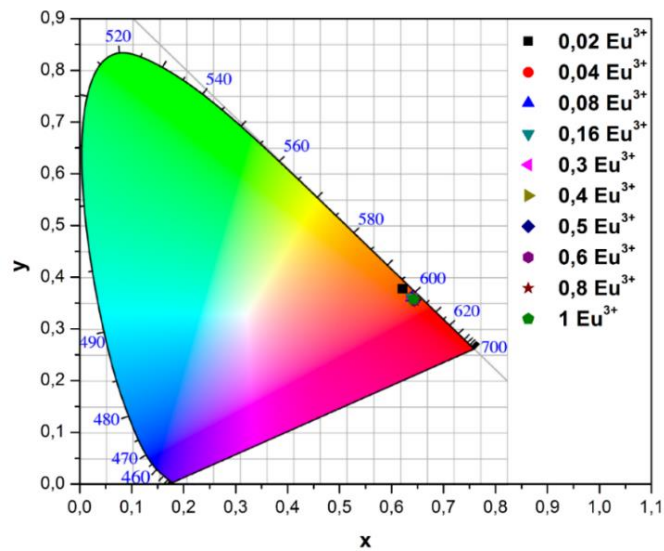
Slika 44. a) Krive vremena života za emisiju na 610 nm za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  uzorke pobuđene na 464 nm, i b) Zavisnost vremena života pobuđenog  $^5\text{D}_0$  stanja od koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona

#### 4.2.1.7 CIE dijagram

CIE (x, y) koordinate i dijagram za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanokristale su prikazane u Tabeli 26 i na Slici 41. Boja ispitivanih uzoraka je varira od svetlo narandžaste za početni uzorak sa 0,02  $\text{Eu}^{3+}$  do ostalih uzoraka sa dominantnom crvenom bojom (Slika 45).

Tabela 26. CIE (x, y) koordinate za uzorke  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

$\text{Eu}^{3+}$	x	y
0,02	0,62	0,38
0,04	0,64	0,36
0,08	0,64	0,36
0,16	0,64	0,36
0,3	0,64	0,36
0,4	0,64	0,36
0,5	0,64	0,35
0,6	0,64	0,35
0,8	0,64	0,35
1	0,64	0,36



Slika 45. CIE dijagram za uzorke  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ )

#### 4.2.1.8. Džud-Ofeltova analiza

Tabela 27. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorke  $Y_{2-x}Zr_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ):  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

x	$\Omega_2$	$\Omega_4$	$A_R$	$A_{NR}$	$\eta$	R
	( $10^{-20}cm^2$ )	( $10^{-20}cm^2$ )	( $s^{-1}$ )	( $s^{-1}$ )	(%)	
0,02	5,57	1,11	579,3	240,4	70,7	3,7
0,04	5,81	1,29	608,0	225,3	73,0	4,0
0,08	5,65	1,09	585,0	190,2	75,5	3,9
0,16	5,23	1,03	545,7	211,9	72,0	3,6
0,30	5,31	1,02	552,6	309,5	64,1	3,7
0,40	5,38	1,05	560,1	332,8	62,7	3,7
0,50	5,50	1,13	574,1	335,0	63,1	3,8
0,60	5,57	1,11	579,3	346,6	62,6	3,7
0,80	5,36	1,07	557,4	871,2	39,0	3,7
1,00	5,21	1,02	543,4	2313,8	19,0	3,6

Generalno posmatrano, parametar  $\Omega_2$  je veći od parametra  $\Omega_4$  za sve ispitivane koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona što znači da se jona  $\text{Eu}^{3+}$  nalazi u hemijskom okruženju velike polarizabilnosti. Oba parametra su manje-više konstantna za čitav opseg ispitivanih uzoraka. Odsustvo opadajućeg odnosno rastućeg trenda je pokazatelj da se lokalno okruženje oko  $\text{Eu}^{3+}$  jona ne menja sa dopiranjem [60, 167, 168]. Tabela 27 takođe sadrži vrednosti za radijativne  $A_R$  i neradijativne  $A_{NR}$  prelaze. Stepenn neradijativnih prelaza se naglo povećava za koncentraciju od 30 at. %  $\text{Eu}^{3+}$  jona što je zapravo posledica koncentracionog gašenja signala. Ovo se istovremeno odražava i na manje vrednosti vremena života a ujedno i na kvantnu efikasnost. Na osnovu dobijenih rezultata može se zaključiti da  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanokristali mogu biti široko dopirani jonima  $\text{Eu}^{3+}$  i to do 25-30 at. %.

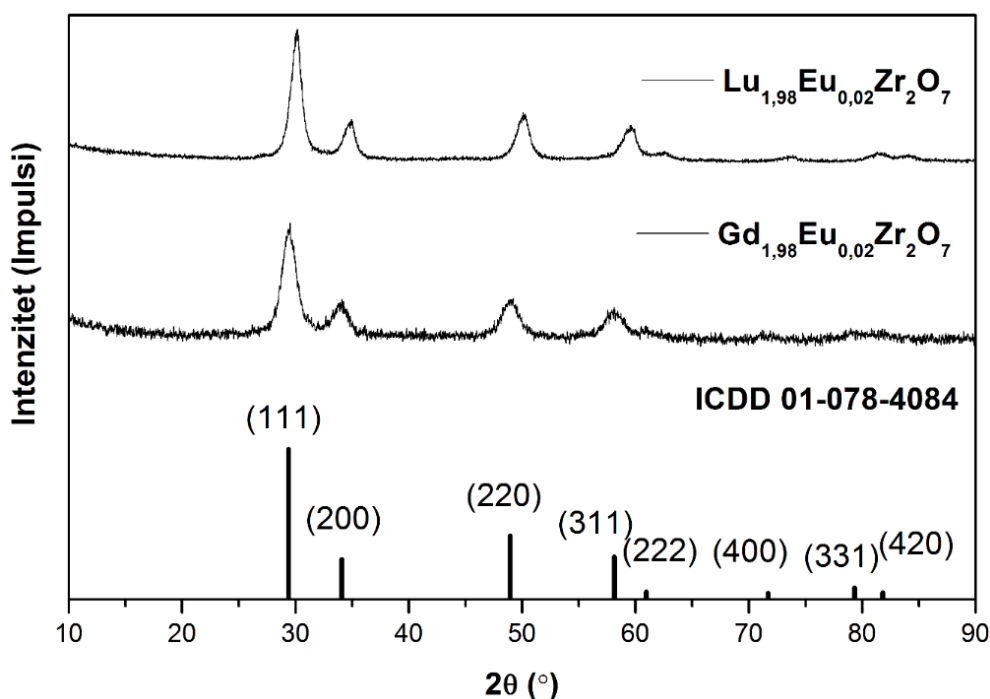
Udeo svake pojedinačne emisije trake (eng. *Emission branching ratio*) ( $\beta_R$ ) predstavlja doprinos pojedinačnih prelaza u odnosu na ukupnu emisiju. U slučaju  $\text{Eu}^{3+}$  jona ovaj odnos se može izračunati direktno iz emisijonih spektara kao odnos integraljenih površina ispod emisijonih traka u odnosu na čitavu integraljenu površinu ispod celog emisijonog spektra. Tabela 28. prikazuje udeo svake pojedinačne emisije trake za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanokristale i dobijeni parametri su skoro nezavisni od koncentracionog variranja. Najveći procenat emisije potiče od prelaza  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  (~68%) i  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$  (~18%).

Tabela 28. Udeo svake pojedinačne emisije trake ( $\beta_R$ ) za prelaze  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$  ( $J = 0, 1, 2, 3$  i  $4$ ) u emisijonom spektru  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) nanokristala

	x									
Emisioni granajući odnos ( $\beta_R$ )	0,02	0,04	0,08	0,16	0,30	0,40	0,50	0,60	0,80	1,00
$\beta_R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0)$	2,5	2,2	2,4	2,5	2,6	2,5	2,4	2,5	2,5	2,2
$\beta_R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1)$	17,7	17,0	17,6	18,6	18,4	18,2	17,8	17,7	17,7	17,0
$\beta_R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2)$	68,2	68,2	68,7	67,4	67,8	67,8	67,9	68,2	68,2	68,2
$\beta_R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3)$	4,9	5,2	4,8	4,9	4,8	4,9	5,0	4,9	4,9	5,2
$\beta_R(^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4)$	6,7	7,5	6,5	6,6	6,4	6,5	6,9	6,7	6,7	7,5

4.2.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene  $A^{3+}$  jona ( $A = Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$ ) u  $A_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  sistemima

4.2.2.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 46. XRD analiza uzoraka  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$

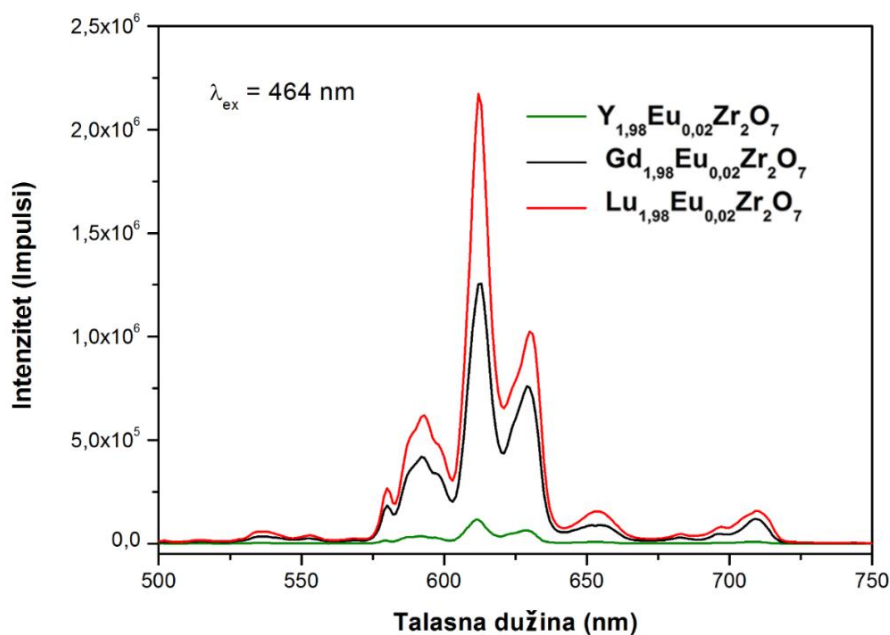
XRD analiza uzoraka  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  je prikazana na Slici 46, a difraktogram uzorka  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  je već ranije opisan na Slici 38. Kartica za  $Lu_2Zr_2O_7$  ne postoji u našoj bazi podataka pa su oba prikazana uzorka indeksirana po kartici za  $Gd_2Zr_2O_7$  ICDD 01-078-4084. Za ispitivane uzorke je potom urađeno Ritveldovo utičnjavanje čiji rezultati su dati u Tabeli 29. Veličina kristalita je najveća kod  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  (7,62 nm) dok je najmanja kod  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  (5,48 nm). Najveću stranu jedinične ćelije (a), kao i najveće mikronaprezanje dobijeno je za uzorak  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ .

Tabela 29. Strukturni parametri za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$

Parametar	$\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$	$\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$
a (Å)	5,1717 (8)	5,273 (3)	5,2112 (12)
Veličina kristalita (nm)	7,62	6,45	5,48
Mikronaprezanje (%)	0,93 (6)	1,46 (8)	1,09 (12)
Rwp (%)	6,89	4,76	7,81
Rp (%)	5,43	3,78	6,07
Re (%)	4,93	4,93	6,72
GOF	1,1173	0,9646	1,1612

#### 4.2.2.2. Emisioni spektri

Za ispitivane sisteme  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  izmereni su i emisioni spektri sa talasnom dužinom ekscitacije na 464 nm. Najintenzivniji prelaz se javlja na 610 nm kod  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ , na 613 nm kod  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i na 612 nm kod  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  sistema. Intenzitet emisija opada u ovim jedinjenjima prema sledećem nizu  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7 > \text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  (Slika 47).

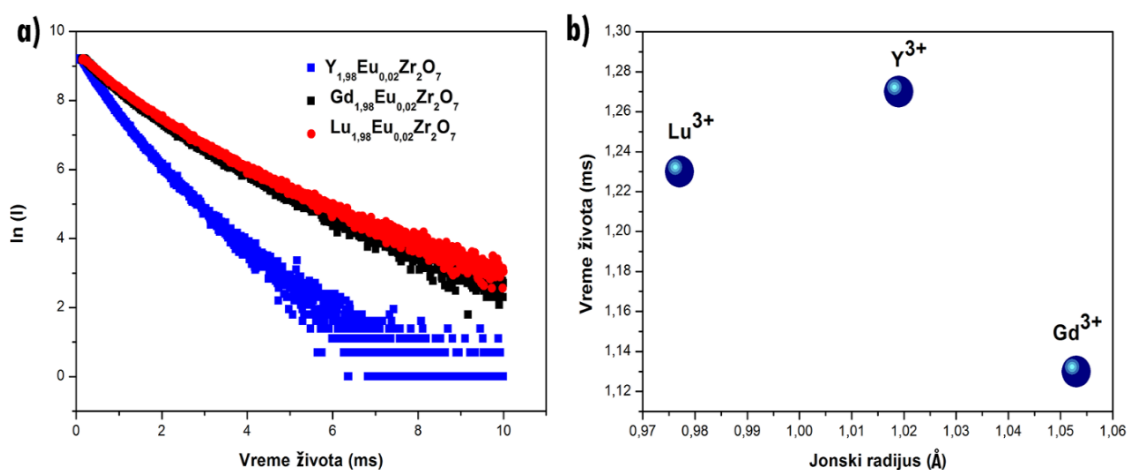


Slika 47. Emisioni spektri sistema  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$



#### 4.2.2.3. Vreme života

Nakon predstavljanja krivih vremena života, za sva tri uzorka, može se primetiti da se kriva vremena života  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  razlikuje od krivih za  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  (Slika 48 a)). Za uzorak  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  je već ranije određeno vreme života primenom Inokuti–Hirayama modela (Slika 44), a vreme života  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  je određeno iz nagiba jednodimenzionalne linearne zavisnosti nakon pobude na 464 nm. Dolazi do opadanja vremena života u nizu:  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7 > Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7 > Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  (1,27ms > 1,23 ms > 1,13 ms) što nije u analogiji sa prethodnim ispitanim sistemima. U ovom slučaju matrice sa nešto manjim jonskim radijusom  $A^{3+}$  jona imaju veća vremena života ( $Y_2Zr_2O_7$  i  $Lu_2Zr_2O_7$ ) u odnosu na matricu sa najvećim jonskim radijusom  $A^{3+}$  jona ( $Gd_2Zr_2O_7$ ) (Slika 48 b)).



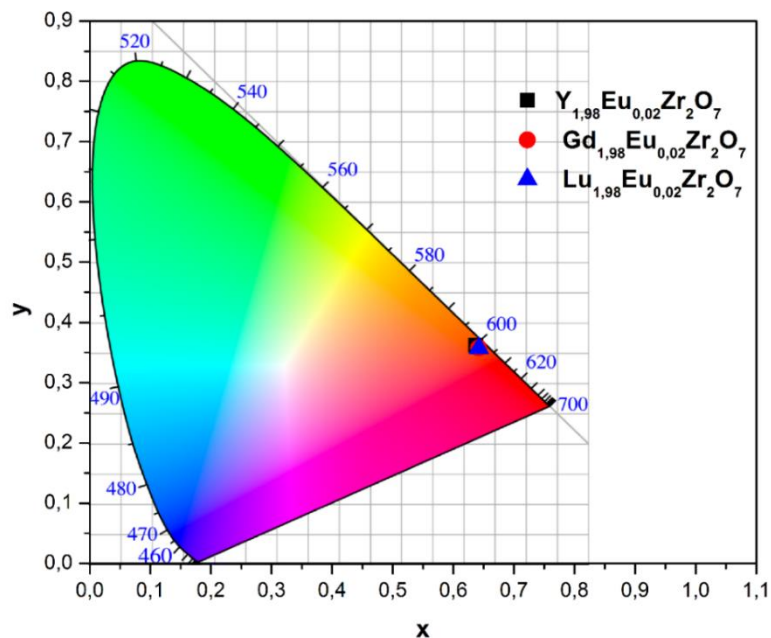
Slika 48. a) Krive vremena života za emisiju na 612 nm za  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  uzorke pobuđene na 464 nm, i b) zavisnost vremena života od veličine jonskog radijusa ( $Lu^{3+}$ ,  $Gd^{3+}$ ,  $Y^{3+}$ ) jona u matrici

#### 4.2.2.4. CIE dijagram

CIE (x, y) koordinate i dijagram za uzorke  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  su prikazane u Tabeli 30 i na Slici 49. Boja ispitivanih uzoraka je crvena i razlika između dobijenih crvenih boja je neznatna.

Tabela 30. CIE (x, y) koordinate za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  uzorke

Jon	x	y
$\text{Y}^{3+}$	0,64	0,36
$\text{Gd}^{3+}$	0,64	0,36
$\text{Lu}^{3+}$	0,64	0,36



Slika 49. CIE dijagram za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$  uzorke

---

#### 4.2.2.5. Džud-Ofeltova analiza

Nakon Džud-Ofeltove analize dolazi se do zaključka da je najveći stepen asimetričnosti prisutan kod  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  uzorka u odnosu na druga dva ispitivana sistema (Tabela 31). Parametri  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$  su slični za sve sisteme a kvantna efikasnost je najveća za uzorak  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i iznosi 80.41%

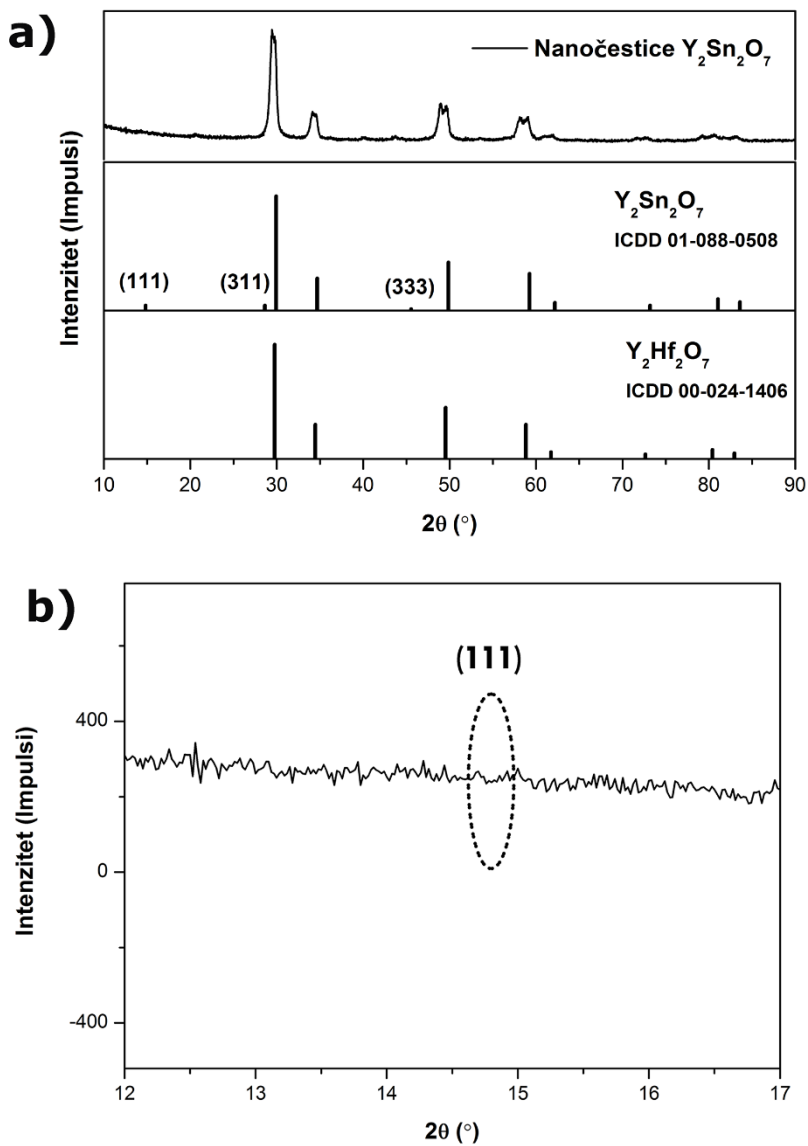
Tabela 31. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorke  $Y_2Zr_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$  i  $Lu_2Zr_2O_7$  koji su dopirani sa 1 at. % jona europijuma:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

Matrica	$\Omega_2$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$A_R$ ( $s^{-1}$ )	$A_{NR}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$R$
$Y_2Zr_2O_7$	5,57	1,11	579,3	240,4	70,7	3,7
$Gd_2Zr_2O_7$	5,61	0,8	640,1	244,9	72,3	3,5
$Lu_2Zr_2O_7$	5,79	0,84	653,8	159,3	80,4	3,7

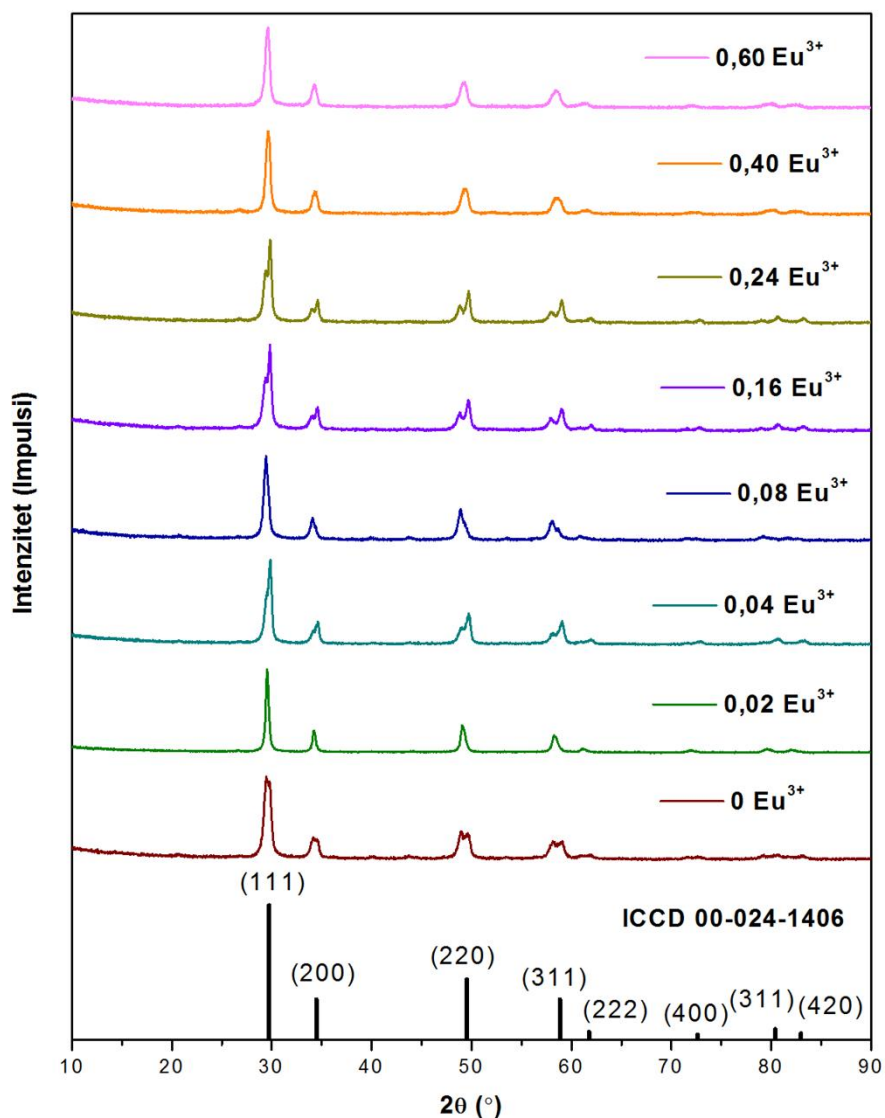
### 4.3. Sistem $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$

#### 4.3.1. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene koncentracije $Eu^{3+}$ dopanta

##### 4.3.1.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 50. a) XRD analiza nedopiranog uzorka i poređenja sa karticama prostorne strukture 227 ( $Y_2Sn_2O_7$ ) i 225 ( $Y_2Hf_2O_7$ ) i b) uvećan difraktogram u oblasti gde bi trebao da se javlja pik od 111 ravni pirochlorne strukture



Slika 51. XRD analiza uzoraka  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,60$ )

Sistem  $Y_2Sn_2O_7$  prema odnosu jonskih radijusa ( $rY^{3+} / rSn^{4+} = 1,26$ ) pripada defektnoj fluoritnoj strukturi ( $Fm\bar{3}m-225$ ). Međutim, pregledom literature koja se odnosi na sintezu ove vrste jedinjenja moglo se zaključiti da jedinjenje  $Y_2Sn_2O_7$  kristališe u pirohlornoj strukturi sa prostornom grupom  $Fd\bar{3}m$  (227). Upravo zbog ove dileme ovde sintetisani uzorak  $Y_2Sn_2O_7$  je poređen sa dve kartice koje pripadaju fluoritnoj i pirohlornoj strukturi (Slika 50). Naša baza podataka poseduje karticu za  $Y_2Sn_2O_7$  prostorne grupe 227 (ICDD 01-088-0508), a kao primer fluoritne strukture korišćeno je jedinjenje sa jako sličnim odnosom jonskih radijusa  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406). Lako je uočljivo da pirohlorna

struktura poseduje tri ravni koje se ne javljaju kod fluorita, a nalaze se na uglovima  $14,83^\circ(111)$ ,  $28,62^\circ(311)$  i  $45,57^\circ(333)$ . Ove ravni su istaknute na Slici 50 a) i vidljivo je da nisu prisutne kod našeg uzorka  $Y_2Sn_2O_7$  što potvrđuje i uvećanje difraktograma u oblasti gde bi trebalo da se nalazi 111 ravan pirohlorne strukture ( $\approx 14,8^\circ$ ) (Slika 50 b)).

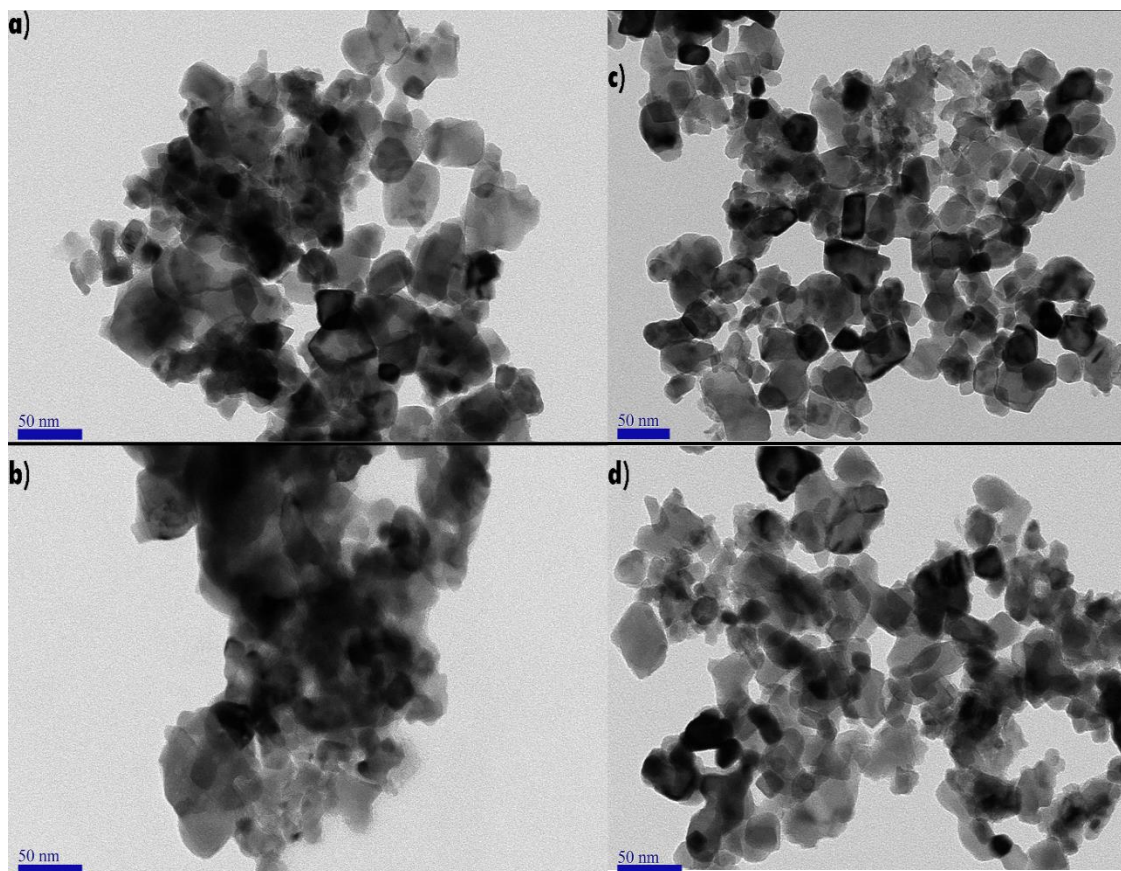
Ovim je potvrđeno da sintetisani uzorci  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  pripadaju simetriji  $Fm\bar{3}m$  pa su prema tome indeksirani po kartici za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406) (Slika 51). Uočeno je da kod nekih ravni difrakcije dolazi do pojave "repova" što može biti posledica pojave  $SnO_2$  oksida. Strukturni parametri za  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,60$ ) koji je utaćnjen po kartici za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406) su dati u Tabeli 32.

Tabela 32. Strukturni parametri za  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) utaćnjeni po kartici za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406)

$Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$	Veličina kristalita (nm)	Mikronap rezanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF	a
0 $Eu^{3+}$	11,6	0,64 (3)	11,10	8,69	7,18	1,5457	5,2209 (6)
0,02 $Eu^{3+}$	27,8	0,47 (14)	7,11	5,37	7,09	1,0023	5,2574 (9)
0,04 $Eu^{3+}$	31,8	0,95 (19)	9,37	7,44	7,34	1,2764	5,1838 (9)
0,08 $Eu^{3+}$	17,1	0,72 (4)	8,19	6,31	7,09	1,1551	5,2831 (7)
0,16 $Eu^{3+}$	25,8	1,10 (3)	10,93	8,43	7,10	1,5378	5,1770 (9)
0,24 $Eu^{3+}$	33,8	1,09 (4)	10,67	8,24	6,91	1,5435	5,1985 (9)
0,4 $Eu^{3+}$	34,3	1,11 (3)	10,57	8,58	7,27	1,2320	5,2015 (5)
0,6 $Eu^{3+}$	36,7	0,86 (2)	6,56	5,17	6,53	1,0033	5,2399 (6)

Sa povećanjem koncentracije dopanta dolazi do povećanja veličine kristalita i do povećanja mikronaprezanja što predstavlja indicaciju da se jon  $Eu^{3+}$  ugradio u kristalnu rešetku  $Y_2Sn_2O_7$ . Veličina kristalita ovog ispitivanog sistema je uopšte gledano, veća od prethodno ispitivanih  $Y_2Hf_2O_7$  i  $Y_2Zr_2O_7$  struktura, a razlika u veličini kristalita se može pripisati vrsti sinteze koja je korišćena za dobijanje  $Y_2Sn_2O_7$  u kojoj se ne koristi polimer, za razliku u sintezi druga dva sistema.

#### 4.3.1.2. TEM

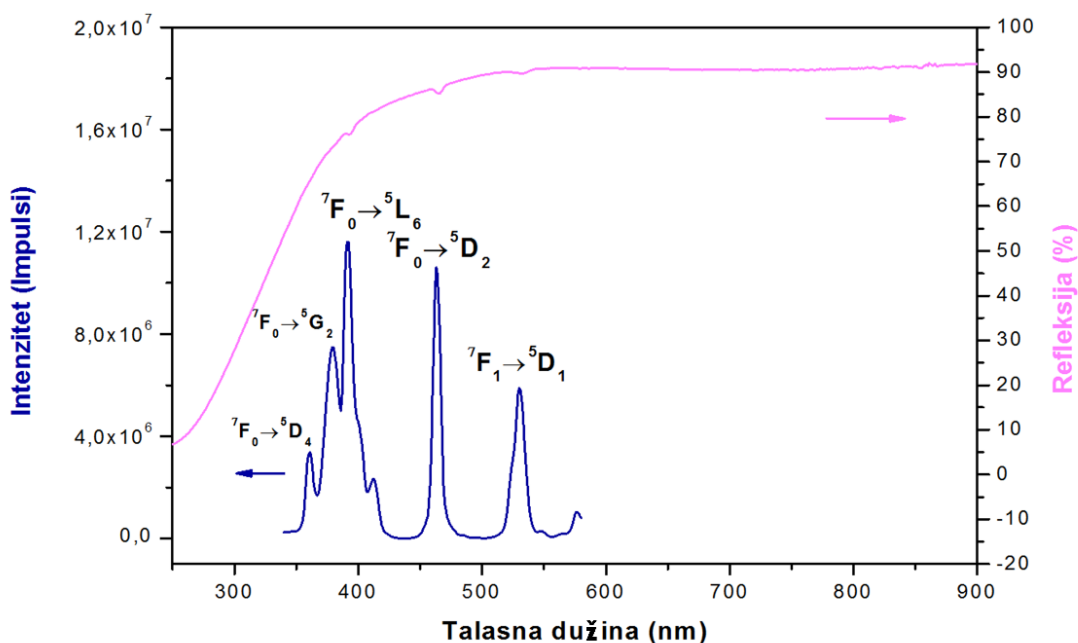


Slika 52. TEM slike sistema  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  a)  $x=0$ , b)  $x=0,02$ , c)  $x=0,16$ , d)  $0,6$

Primenom transmisione elektronske mikroskopije analizirane su čestice uzoraka  $Y_2Sn_2O_7$ ,  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ ,  $Y_{1,84}Eu_{0,16}Sn_2O_7$  i  $Y_{1,4}Eu_{0,6}Sn_2O_7$  (Slika 52). Može se uočiti da sa povećanjem koncentracije dopanta dolazi do postepenog smanjenja veličine čestica. Veličina čestica varira od oko 40 nm za nedopirani uzorak  $Y_2Sn_2O_7$ , do vrednosti od oko 30 nm za dopirane uzorke. Takođe, sa povećanjem koncentracije jona dopanta dolazi i do bolje kristalizacije čestica, što je posebno izraženo za veće koncentracije dopiranja (Slika 52 c) i d)). Ako se poredi veličina čestica i veličina kristalita, dobijene XRD i TEM analizom, zaključuje se da se nedopirane čestice  $Y_2Sn_2O_7$  sastoje od aglomerata većih dimenzija koje sadrže više kristalita manjih dimenzija. Sa povećanjem koncentracije dopanta dolazi do obrnutog efekta: veličina aglomerata se smanjuje a veličina kristalita koji ulaze u njihov sastav se povećava.

#### 4.3.1.3. Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektar

Difuzno-refleksioni i ekscitacioni spektari su urađeni na uzorku  $Y_{1,76}Eu_{0,24}Sn_2O_7$  i sa obeleženim i karakterističnim prelazima predstavljeni su na Slici 53. Spektri su dobijeni na sobnoj temperaturi pri čemu je ekscitacioni spektar dobijen u opsegu 340-580 nm (za  $\lambda_{em} = 612$  nm) a difuzno-refleksioni spektar je meren u opsegu od 250-900 nm. Oba spektra pokazuju nekoliko karakterističnih prelaza za jon  $Eu^{3+}$  i to na 360 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_4$ ), 379 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5G_2$ ), 392 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5L_6$ ), 464 nm ( ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ ) i 530 nm ( ${}^7F_1 \rightarrow {}^5D_1$ ).



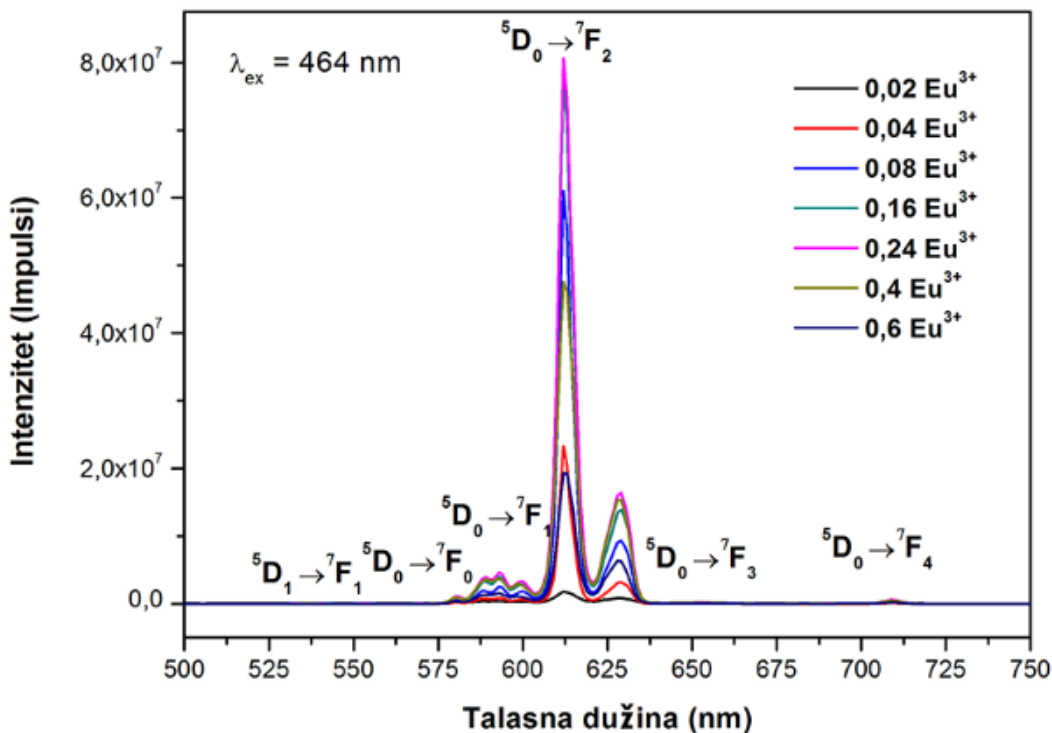
Slika 53. Ekscitacioni i difuzno-refleksioni spektar uzorka  $Y_{1,76}Eu_{0,24}Sn_2O_7$

#### 4.3.1.4. Emisioni spektri

Emisioni spektri cele serije  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  uzoraka prikazani su na Slici 54. Svi emisioni spektri su snimani na sobnoj temperaturi ( $\lambda_{ex} = 464$  nm) u spektralnom opsegu 500-750 nm. Za sve dobijene emisije spektre je urađeno normiranje za prelaz  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  na



talasnoj dužini od 593 nm. Dobijeni su sledeći prelazi na 580 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ ), 593 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ ), 612 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 628 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ ), 653 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ ) i 709 nm ( $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ ).

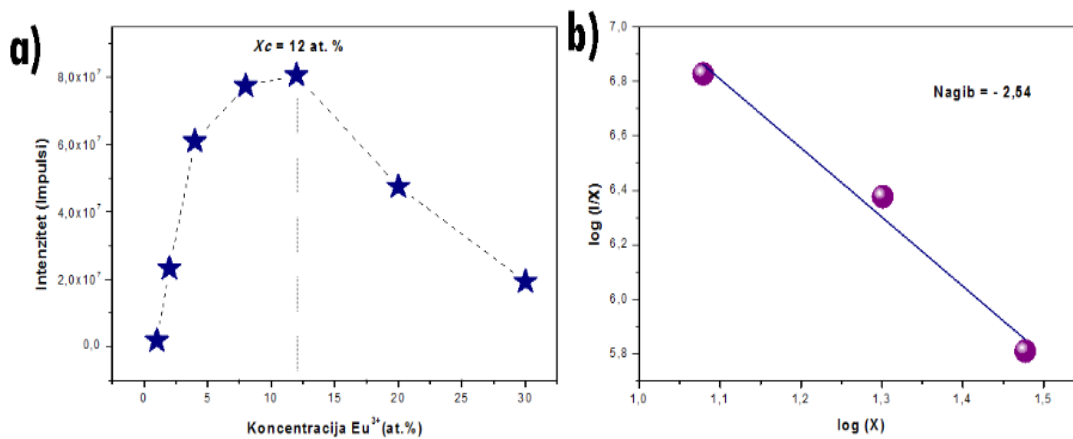


Slika 54. Emisioni spektri uzoraka  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ )

#### 4.3.1.5. Kritična koncentracija

Promena intenziteta emisije na 612 nm u funkciji od koncentracije  $Eu^{3+}$  jona je data na Slici 51. Intenzitet emisije raste sa povećanjem koncentracije  $Eu^{3+}$  i dostiže maksimum za koncentraciju 12 at.%  $Eu^{3+}$ , a zatim počinje da naglo opada (Slika 55 a)). Određeno je kritično rastojanje između  $Eu^{3+}$ - $Eu^{3+}$  jona za energetski transfer koje iznosi 16,55 Å što je vrednost veća od 5 Å. (Za računanje kritične koncentracije  $Y_2Sn_2O_7$  korišćeni su sledeći parametri  $V = 142,31 \text{ Å}^3$ ,  $X_c = 0,12$ ,  $Z = 1$ ). Dobijena vrednost kritičnog rastojanja ukazuje da je mehanizam gašenja signala neka vrsta multipolarnih interakcija. Kao i u ranije ispitivanim sistemima, navedenim u okviru ove doktorske disertacije, vrsta

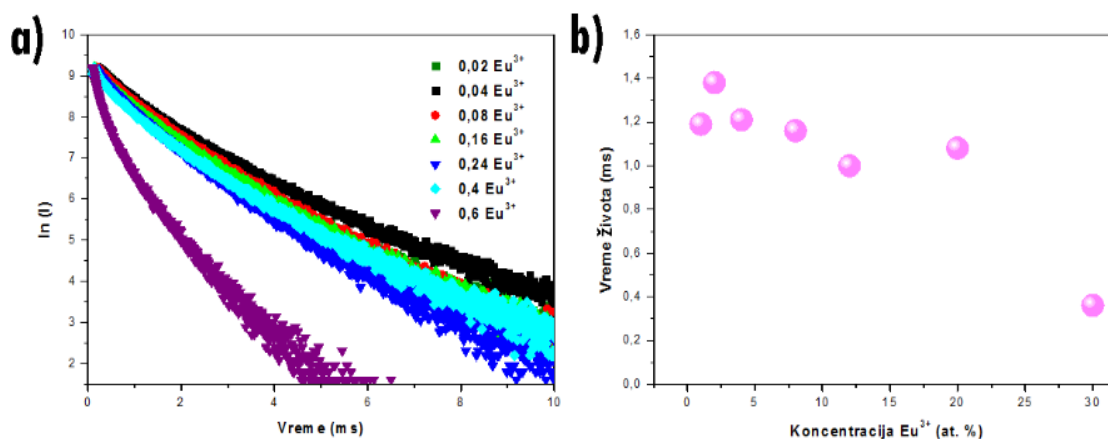
multipolarne interakcije je određena primenom jednačina (8), (9) i (10) iz sekcije 2.1.9. i računanjem nagiba (Slika 55 b)). Dobijeni nagib predstavlja  $Q/3$  vrednost, a za ovaj sistem  $Q/3 = -2,54$  tj. vrednost  $Q = -7,62$ . Vrednost koja se dobija je bliska vrednosti 8 što znači da je koncentraciono gašenje signala u uzorcima  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  prouzrokovano dipol-kvadrupol interakcijama.



Slika 55. a) Intenziteti  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  emisija kao funkcija koncentracije  $Eu^{3+}$  jona b)  $\log(I/X)$  vs  $\log(X)$  prava za kritičnu koncentraciju  $X_c = 12$  at.%

#### 4.3.1.6. Vreme života

Za uzorke u opsegu 0,02-0,4  $Eu^{3+}$  vreme života je određeno iz nagiba jednokomponentne linearne zavisnosti a za uzorak 0,6  $Eu^{3+}$  iz nagiba dvokomponentne linearne zavisnosti (Slika 56 a)). Najveću vrednost vremena života ima uzorak  $Y_{1,96}Eu_{0,04}Sn_2O_7$  i ona iznosi 1,38 ms. Nakon porasta koncentracije dopiranja vrednost vremena života polako opada do dopiranja sa 20 at.%  $Eu^{3+}$  do 1,08 ms, a potom naglo opada za sledeću ispitivanu koncentraciju 30 at.%  $Eu^{3+}$  do 0,36 ms (Slika 56 b.).



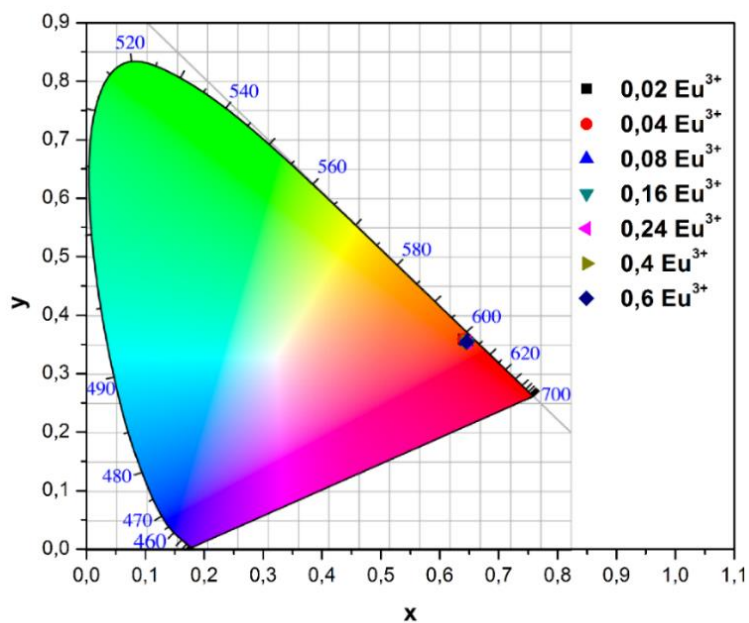
Slika 56 a) Krive vremena života za emisiju na 612 nm za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  uzorke pobuđene na 464 nm, i b) Zavisnost vremena života pobuđenog  $^5\text{D}_0$  stanja od koncentracije  $\text{Eu}^{3+}$  jona

#### 4.3.1.7. CIE dijagram

CIE (x, y) koordinate i dijagram za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ) uzorke su prikazane u Tabeli 33 i na Slici 57. Boja ispitivanih uzoraka je pretežno crvena (Slika 57).

Tabela 33. CIE (x, y) koordinate za uzorke  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ )

$\text{Eu}^{3+}$	x	y
0,02	0,64	0,36
0,04	0,64	0,36
0,08	0,64	0,35
0,16	0,65	0,35
0,24	0,65	0,35
0,4	0,64	0,35
0,6	0,65	0,35



Slika 57. CIE dijagram uzoraka  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ )

#### 4.3.1.8 Džud-Ofeltova analiza

Tabela 34. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorke  $Y_{2-x}Sn_xO_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ):  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

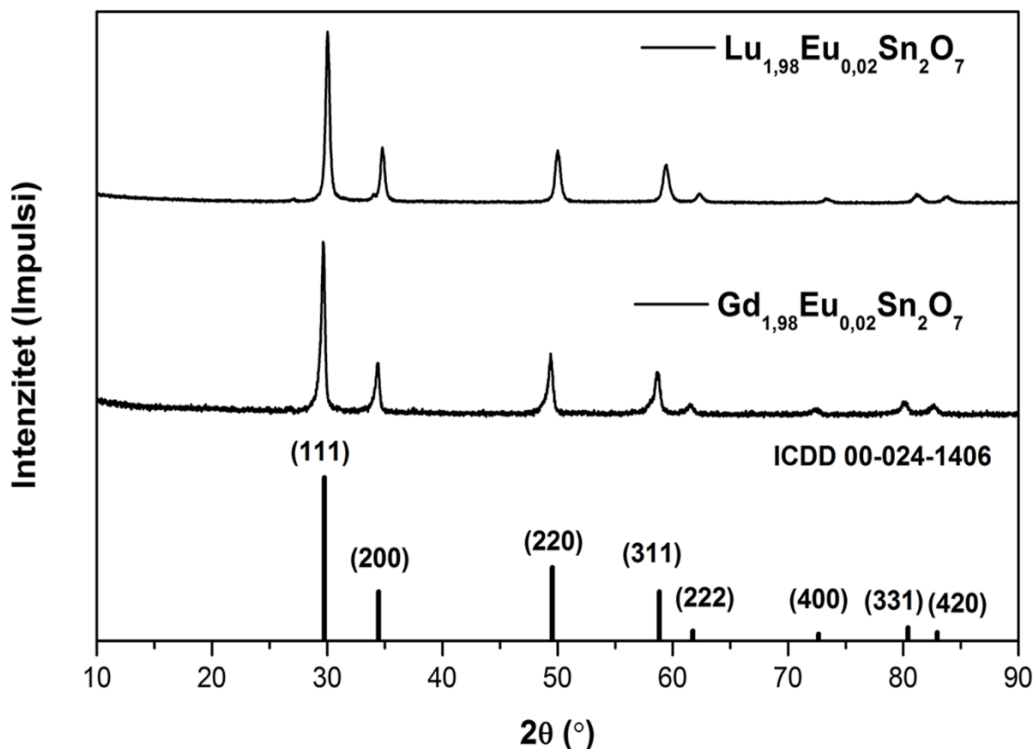
$Eu^{3+}$	$\Omega_2$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}cm^2$ )	$A_R$ ( $s^{-1}$ )	$A_{NR}$ ( $s^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$R$
0,02	6,3	0,9	398,7	441,6	47,4	3,7
0,04	6,2	0,9	391,5	333,1	54,1	3,6
0,08	6,5	1,00	408,6	417,8	49,4	3,8
0,16	5,7	0,9	370,2	491,9	42,9	3,3
0,24	5,5	1,0	362,9	637,4	36,3	3,2
0,4	4,9	1,0	336,1	589,8	36,3	2,8
0,6	4,74	0,9	564,0	2213,8	20,3	3,0

---

Posmatrajući čitav opseg dopiranih uzoraka dolazi se do zaključka da vlada trend između dva parametra  $\Omega_2 > \Omega_4$ , što se pripisuje kovalentnom karakteru veze između  $\text{Eu}^{3+}$  jona i liganada. Vrednosti parametara  $\Omega_2$  i  $\Omega_4$  ostaju otprilike slične i sa povećanjem koncentracije dopanta. Najveću kvantnu efikasnost od 54,1 % pokazuje uzorak  $\text{Y}_{1,96}\text{Eu}_{0,04}\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Kvantna efikasnost, kao i kod ostalih ispitivanih serija, sa drastičnim povećanjima koncentracije dopanta opada sve do 20,30% za uzorak  $\text{Y}_{1,4}\text{Eu}_{0,6}\text{Sn}_2\text{O}_7$  (Tabela 34).

4.3.2. Zavisnost strukturnih, morfoloških i optičkih osobina od promene  $A^{3+}$  jona ( $A = Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$ ) u  $A_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  sistemima

4.3.2.1. Rendgeno-strukturna analiza



Slika 58. XRD analiza uzoraka  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$

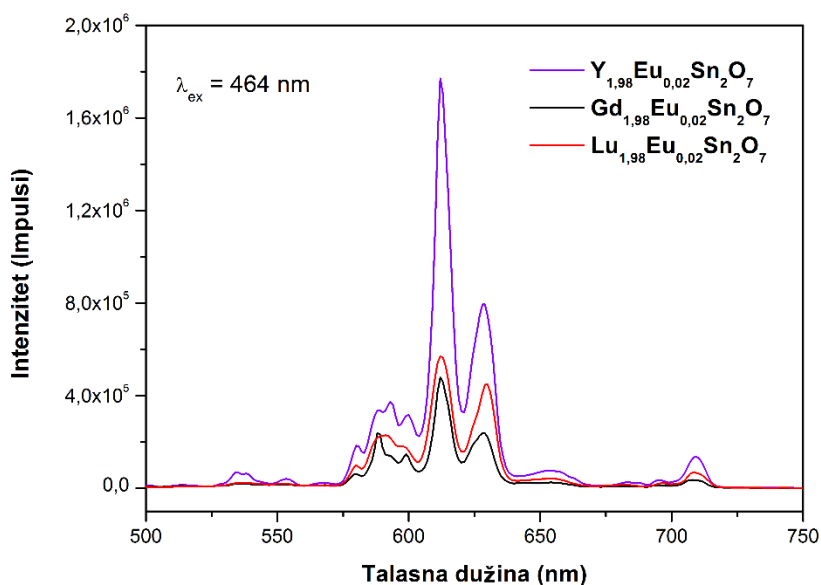
Difraktogrami uzoraka  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  su prikazani na Slici 58 i poredenjem sa karticom za  $Y_2Hf_2O_7$  (ICDD 00-024-1406) utvrđeno je prisustvo čiste fluoritne faze. Uzorak  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  je već ranije prikazan na slici 47. Strukturni parametri urađeni Ritveldovom metodom utičnjavanja su prikazani u Tabeli 35. Veličina kristalita je najveća kod uzorka  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i iznosi 30,6 nm dok najmanju veličinu kristalita poseduje  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i ona iznosi 22,6 nm.  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  takođe ima i najveću vrednost mikronapreznaja, dok  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  ima najveću zapreminu jedinične ćelije.

Tabela 35. Strukturni parametri za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$

Parametar	$\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$	$\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$	$\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$
a (Å)	5,1703 (4)	5,2215 (6)	5,2574 (9)
Veličina kristalita (nm)	22,6	30,6	27,8
Mikronaprezanje (%)	0,37 (14)	0,51 (8)	0,47 (12)
Rwp (%)	7,71	5,80	7,11
Re (%)	6,29	5,40	7,09
Rp (%)	5,90	4,60	5,37
GOF	1,2264	1,0735	1,0023

#### 4.3.2.2. Emisioni spektri

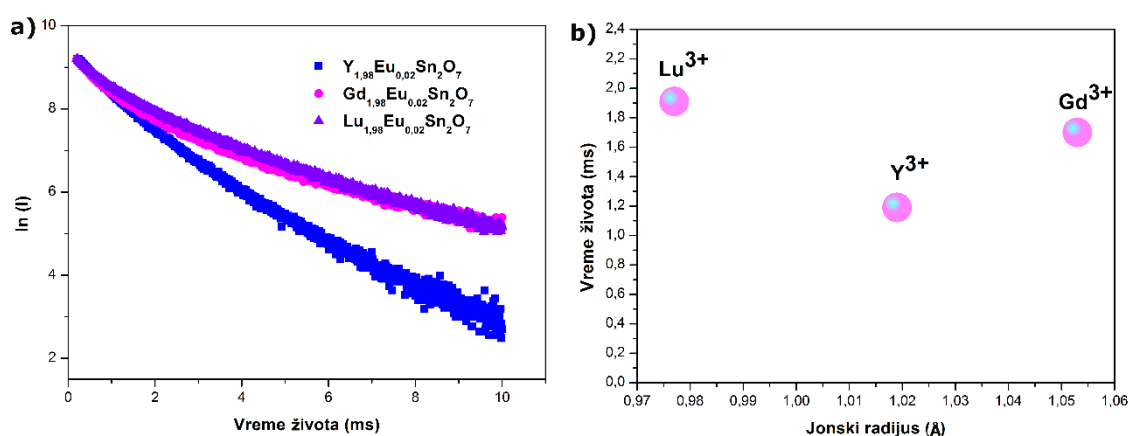
Emisioni spektri uzoraka  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  su nakon ekscitacije na 464 nm izmereni i prikazani na Slici 59. Najintenzivniji prelaz se nalazi na 612 nm kod sva tri ispitivana sistema i vrednost emisija opada u sledećem nizu  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7 > \text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7 > \text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  (Slika 59).



Slika 59. Emisioni spektri uzoraka  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$

#### 4.3.2.3. Vreme života

Iz nagiba dvokomponentne linearne zavisnosti, pri eksitaciji na 464 nm i emisiji na 612 nm, određene su vrednosti vremena života za uzorke  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i a vreme života za uzorak  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  je već ranije određeno iz nagiba jednokomponentne linearne zavisnosti (Slika 60 a)). Takođe, razmatran je i uticaj jonskog radijusa na vreme života ispitivanih uzoraka (Slika 60 b)). Vreme života je opada u nizu:  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7 > \text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7 > \text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i nije u analogiji sa opadanjem/porastom jonskih radijusa. Interesantno je istaći da je u za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  sistemu dobijeno najduže vreme života, od 1,91 ms, u odnosu na sve ostale ispitivane sisteme. Relativno dugo vreme života od 1,70 ms dobijeno je i za  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  sistem, dok je vreme života za  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  sistem ( $\tau = 1,19$  ms) približno slične vrednosti kao i u ostalim ispitivanim sistemima.



Slika 60 a) Krive vremena života za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  emisiju na 612 nm za uzorke pobuđene na 464 nm, i b) zavisnost vremena života od veličine jonskog radijusa ( $\text{Lu}^{3+}$ ,  $\text{Gd}^{3+}$ ,  $\text{Y}^{3+}$ ) jona u matrici

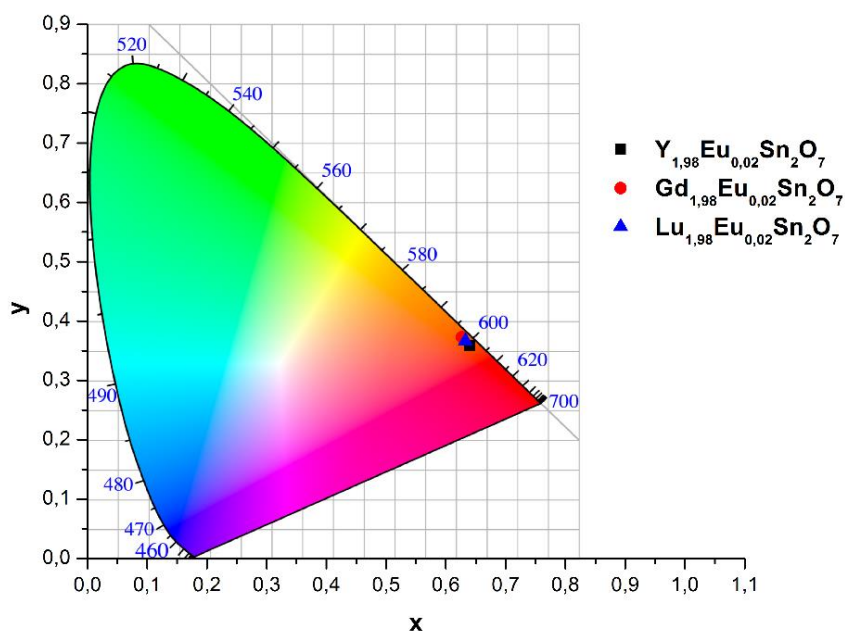


#### 4.3.2.4. CIE dijagram

CIE (x, y) koordinate i dijagram za uzorke  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  su prikazane u Tabeli 36 i na Slici 61. Boja ispitivanih uzoraka je crvena i razlika između dobijenih crvenih boja je minimalna.

Tabela 36. CIE (x, y) koordinate za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  uzorke

Jon	x	y
$\text{Y}^{3+}$	0,64	0,36
$\text{Gd}^{3+}$	0,63	0,37
$\text{Lu}^{3+}$	0,63	0,37



Slika 61. CIE dijagram za  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  uzorke

#### 4.3.2.5. Džud-Ofeltova analiza

Tabela 37. Parametri dobijeni nakon Džud-Ofeltove analize za uzorke  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  koji su dopirani 1 at. % jona europijuma:  $\Omega_2$ ,  $\Omega_4$ , radijativni ( $A_R$ ), neradijativni ( $A_{NR}$ ), kvantna efikasnost ( $\eta$ ) i asimetrični odnos ( $R$ )

Matrica	$\Omega_2$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$\Omega_4$ ( $10^{-20}\text{cm}^2$ )	$A_R$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$A_{NR}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$\eta$ (%)	$R$
$\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	6,30	0,90	398,7	441,6	47,4	3,7
$\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	3,90	0,64	485,1	103,2	82,5	2,4
$\text{Lu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$	4,54	0,82	500,3	23,2	95,6	2,8

Emisioni spektri uzoraka  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  su analizirani Džud-Ofeltovom analizom (Tabela 37). Analizom je utvrđeno da ubedljivo najmanju kvantnu efikasnost od 47,4 % ima  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  sistem, a da  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  pokazuje kvantnu efikasnost od 95,56 % što predstavlja najveću dobijenu vrednost kvantne efikasnosti u odnosu na sve ispitivane uzorke u tri različite serije sistema.










4.4. Uporedna analiza strukturnih i optičkih osobina tri ispitivana sistema  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ ,  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  i njihovih podvrsta

Tabela 38. Uporedni prikaz strukturnih i optičkih parametara ispitivanih sistema  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ ,  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$



Način sinteze	Termalna dekompozicija	Termalna dekompozicija	Ko-precipitacija
Veličina kristalita i čestica (nm)	4-25	≈ 5	12-37
XRD	3-7	≈ 5	30-40
TEM			
Mikronaprezanje (%)	0,66-2,79	0,34-1,13	0,473-1,11
Zapremina jedinične ćelije (Å <sup>3</sup> )	140,83	142	142,31
Najintenzivniji prelaz (nm)	612	610	612
Kritična koncentracija (at. %)	12	25	12
Kritična razdaljina (Å)	16,49	10,28	16,55
Tip interakcija	q-q	d-q	d-q
Vreme života	0,024-1,54	0,29-1,39	0,36-1,38
Boja	Narandžasto-crvena do crvena	Svetlo narandžasta do crvena	Crvena
Kvantna efikasnost (%)	0,7-69,5	19-75,4	20,3-54,1
Asimetrični odnos	2,7-4,4	3,6-4,0	2,8-3,7

Tabela 39. Poređenje nekih strukturnih i optičkih parametara za sisteme  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$

	$Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$	$Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$	$Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$	$Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$	$Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$	$Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$	$Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$	$Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$	$Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$
Veličina čestica (nm)	5	6	8	5	6	8	28	31	23
Mikronaprezanje (%)	0,93	1,67	1,25	1,09	1,46	0,93	0,47	0,51	0,37
Najintenzivniji prelaz (nm)	612	612	612	610	613	612	612	612	612
Vreme života	1,53	1,51	1,58	1,27	1,13	1,23	1,19	1,70	1,91
Boja									
Kvantna efikasnost	69,2	72,5	76,4	70,7	72,3	80,4	47,4	82,46	95,6
Asimetrični odnos	4,4	4,7	4,8	3,7	3,5	3,6	3,7	2,4	2,8

Poređenja nekih strukturnih i optičkih osobina za tri različita ispitivana sistema  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$ ,  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  data su u Tabeli 38, a u Tabeli 39 su upoređene

---

iste osobine analizirane za sisteme  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Hf}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Zr}_2\text{O}_7$ ,  
 $\text{Y}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Gd}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Lu}_{1,98}\text{Eu}_{0,02}\text{Sn}_2\text{O}_7$ .

---

## *5. Zaključak*

---

U okviru ove doktorske disertacije detaljno su ispitane strukturne, morfološke i optičke osobine sistema  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ),  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  ( $0 \leq x \leq 0,6$ ). Sistemi  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  i  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  su sintetisani metodom termalne dekompozicije uz pomoć PEG-a, pri čemu je korišćeni PEG imao dvostruku ulogu: kao gorivo i kao umreživač. Sistem  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  je sintetisan metodom ko-precipitacije. Sintetisani su i sistemi kod kojih je jon itrijuma u potpunosti zamenjen jonima  $Gd^{3+}$  i  $Lu^{3+}$ :  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ . Za prvi ispitivani sistem  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  urađena je optimizacija temperature žarenja. Utvrđeno je da je najoptimalnija temperatura žarenja  $800^\circ C$  i ovaj temperaturski tretman je dalje korišćen za sve sinteze.

Strukturne i morfološke osobine su proučavane rendgeno-difrakcionom analizom (XRD) i transmisio-no-elektronskom mikroskopijom (TEM). Utvrđeno je da sva ispitivana jedinjenja kristališu u defektno-fluoritnu strukturu prostorne grupe  $Fm\bar{3}m$ . Na osnovu poređenja referentnih kartica sa dobijenim difraktogramima utvrđeno je da dopiranje jonom europijuma, u širokom koncentracionom opsegu, nakon nekog procenta, dovodi do pojave dodatnih faza. Ovaj slučaj se pojavljuje u sistemima  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  (od 20 at. %  $Eu^{3+}$ ) i  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  (od 2at. %  $Eu^{3+}$ ). Potpuno čista faza je uočena samo kod sistema  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  što je pokazatelj da se ova matrica može dopirati u širokom koncentracionom opsegu.

Veličina kristalita, dobijena Ritveldovim utičnjavanjem, za sisteme  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  je bila u opsegu 4-26 nm, a za sisteme  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  je u opsegu od 12-37 nm i sa postepenim povećanjem koncentracije dopanta došlo je do povećanja veličina kristalita. Za sistem  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  je dobijena veličina kristalita od oko 5 nm za sve dopirane uzorke. Promena parametra mikronaprezanja kristalne rešetke je najdrastičnija kod sistema  $Y_{2-x}Eu_xHf_2O_7$  i kod  $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$  što ukazuje na distorziju kristalne rešetke usled dopiranja. Vrednost ovog parametra kod sistema  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  je praktično nepromenjena pa je još jednom potvrđeno da se jon  $Eu^{3+}$  dobro ugradio u kristalnu rešetku sistema  $Y_2Zr_2O_7$ .

Veličina čestica dobijena transmisio-no-elektronskom mikroskopijom i veličina kristalita dobijena rendgeno-difrakcionom analizom su u relativnoj saglasnosti. Poređenjem ove dve metode može se sa sigurnošću tvrditi da su kod sistema  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  dobijene čestice monokristaliti. Što se tiče morfologije čestica, kod sistema koji su

---

sintetisani u prisustvu PEG-a, dobijaju se sferne čestice koje se sastoje od više slojeva a metodom ko-precipitacije se dobijaju nepravilnije blago kockaste čestice.

Optička svojstva svih ispitivanih sistema dopiranih jonima  $\text{Eu}^{3+}$  ispitana su difuzno-refleksionom i fotoluminescentnom spektroskopijom. Dobijeni su difuzno-refleksioni, ekscitacioni i emisioni spektri karakterističnih pikova koji potiču od spin zabranjenih  $f-f$  prelaza jona europijuma. Ugradnja jona  $\text{Eu}^{3+}$  u različitim kristalnim rešetkama je uticala na blago pomeranje maksimuma najintezivnijih emisionih prelaza  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ , koji se kod  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  nalazi na 612 nm, a kod  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  na 610 nm. Kao što je već potvrđeno ispitivanjem strukturnih osobina, sistem  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  je pokazao da poseduje najveću kritičnu koncentraciju, nakon koje dolazi do opadanja intenziteta emisije, a koja je iznosila 25 at. %  $\text{Eu}^{3+}$ , pa ga je i ovo ispitivanje kandidovalo za dopiranje u širokom koncentracionom opsegu. Vrednost kritične koncentracije za dva druga ispitivana sistema je iznosila 12 at. %  $\text{Eu}^{3+}$ . Vreme života je variralo između 0,024-1,54 ms za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , 0,29-1,39 ms za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  i 0,36-1,38 ms za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Računanjem kritičnih rastojanja i dodatnim proračunima je utvrđeno da su multipolarne interakcije odgovorne za gašenje signala i to: kvadrupol-kvadrupol za sistem  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , odnosno dipol-kvadrupol za sisteme  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$  i  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Boja sintetisanih uzoraka je varirala od narandžasto-crvene do crvene i dobijane boje su jako bliske boji komercijalnog crvenog fosfora. Iz emisionih spektara izračunati su i Džud-Ofeltovi parametri. U svim sistemima uočen je trend  $\Omega_2 > \Omega_4$  koji je potvrdio postojanje kovalentne veze između europijumovog jona i liganada, kao i postojanje asimetrije oko ovog jona. Asimetrični odnos (R), čije smanjenje ukazuje na povećanje simetrije sistema, opada sa povećanjem koncentracije dopanata u sva tri ispitana sistema, pri čemu je najdrastičnija promena ovog parametra bila kod  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$  sistema. Smanjenje asimetričnog odnosa je bilo najmanje i najkonstantnije kod  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  sistema a i ovaj faktor je potvrdio da veliko koncentraciono dopiranje  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  dovodi do ravnomerne raspodele  $\text{Eu}^{3+}$  jona unutar kristalne rešetke, sa identičnim okruženjima. Određena je i kvantna efikasnost koja je varirala između 0,7-69,5 % za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , 19-75,4 % za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  i 20,3-54,1 % za  $\text{Y}_{2-x}\text{Eu}_x\text{Sn}_2\text{O}_7$ . Za cirkonate je izračunat i udeo svake pojedinačne emisione trake i pokazano je da crvena emisija najviše potiče od prelaza  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$  (~68%) i  ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$  (~18%).



---

Na kraju je ispitano kako potpuna zamena  $A^{3+}$  ( $A^{3+} = Y^{3+}, Gd^{3+}, Lu^{3+}$ ) jona za jednu fiksnu koncentraciju dopanta (1 at. %  $Eu^{3+}$ ) utiče na strukturne i optičke osobine. U svim ispitivanim sistemima ( $Y_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$ ,  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ ,  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ ,  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ ) je utvrđeno prisustvo čiste faze i uočena je ista analogija sa veličinom čestica kao u prethodno serijski ispitanim sistemima. Svi emisijski spektri su pokazivali najintenzivniji prelaz na 612 nm, sa izuzetkom kod cirkonata, gde je uticaj kristalnog polja na položaj emisije bio najizraženiji pa su dobijene najintenzivnije emisije na 610 nm kod  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$  i na 613 nm kod  $Gd_{1,98}Eu_{0,02}Zr_2O_7$ . Vreme života za uzorke sa lutecijumom je značajno bilo povećano (za  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Hf_2O_7$  je 1,58 ms, i za  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  je 1,91 ms). Ove sisteme karakteriše i izrazito visoka kvantna efikasnost (osim sistema  $Y_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$ ), a najveća kvantna efikasnost, u odnosu na sve ispitivane sisteme u okviru ove doktorske disertacije, je dobijena za  $Lu_{1,98}Eu_{0,02}Sn_2O_7$  i iznosi 95,6 % a ovaj uzorak poseduje i jako mali asimetrični odnos.

Rezultati ove doktorske disertacije su pokazali da se metodom termalne dekompozicije uz pomoć PEG-a i ko-precipitacijom mogu uspešno sintetisati čestice  $Y_2Hf_2O_7$ ,  $Gd_2Hf_2O_7$ ,  $Lu_2Hf_2O_7$ ,  $Y_2Zr_2O_7$ ,  $Gd_2Zr_2O_7$ ,  $Lu_2Zr_2O_7$ ,  $Y_2Sn_2O_7$ ,  $Gd_2Sn_2O_7$  i  $Lu_2Sn_2O_7$  koje su dopirane jonima  $Eu^{3+}$ . Dobijene čestice su nanodimenzija i dopiranje u širokom koncentracionom opsegu je pokazalo da je  $Y_2Zr_2O_7$  struktura koja trpi najveći procenat dopiranja  $Eu^{3+}$ . Dopirane materijale sintetisane u okviru ove doktorske disertacije karakteriše efikasna apsorpcija energije iz UV/VIS oblasti sa intenzivnom emisijom svetlosti u crvenoj oblasti oko 612 nm, pri čemu se dobija velika kvantna efikasnost ovog procesa. Velika kvantna efikasnost je jedan od najvažnijih osobina luminescentnih materijala u njihovoj komercijalnoj primeni (kod LED dioda, solarnih ćelija itd.) i zbog ovoga su sintetisani materijali u ovoj doktorskoj disertaciji dobri kandidati za dalja istraživanja u ovom pravcu.

---

## ***6. Literatura***

- 
- [1] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters, *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 173-201.
- [2] T. Jüstel, H. Nikol, C. Ronda, New developments in the field of luminescent materials for lighting and displays, *Angewandte Chemie International Edition*, **37** (1998) 3084-3103.
- [3] B. S. Richards, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: down conversion, *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **90** (2006) 1189-1207.
- [4] G. Bai, M. K. Tsang, J. Hao, Luminescent ions in advanced composite materials for multifunctional applications, *Advanced Functional Materials*, **26** (2016) 6330-6350.
- [5] J. Chen, J. X. Zhao, Upconversion nanomaterials: synthesis, mechanism, and applications in sensing, *Sensors*, **12** (2012) 2414-2435.
- [6] A. Shalav, B. S. Richards, M. A. Green, Luminescent layers for enhanced silicon solar cell performance: up-conversion, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, **91** (2007) 829-842.
- [7] M. Pollnau, D. R. Gamelin, S. R. Luthi, H. U. Gudel, Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems, *Physical review B*, **61** (2000) 3337-3346.
- [8] F. Auzel, Upconversion and Anti-Stokes processes with f and d Ions in solids, *Chemical Reviews*, **104** (2004) 139-173.
- [9] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K. W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion, *Optical Materials*, **27** (2005) 1111-1130.
- [10] Y. Shang, S. Hao, C. Yang, G. Chen, Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials, *Nanomaterials*, **5** (2015) 1782-1809.
- [11] L. Laversenne, Y. Guyot, C. Goutaudier, M. Th. Cohen-Adad, G. Boulon, Optimization of spectroscopic properties of Yb<sup>3+</sup>-doped refractory sesquioxides: cubic and monoclinic Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Optical Materials*, **16** (2001) 475-483.
- [12] A. D. Sontakke, K. Biswas, A. K. Mandal, K. Annapurna, Time resolved fluorescence and energy transfer analysis of Nd<sup>3+</sup>-Yb<sup>3+</sup>-Er<sup>3+</sup> triply-doped Ba-Al-

---

metaphosphate glasses for an eye safe emission (1.54  $\mu\text{m}$ ). *Journal of fluorescence*, **20** (2010) 425-434.

[13] S. Chemingui, M. Ferhi, K. Horchani-Naifer, M. Férid, Synthesis and luminescence characteristics of  $\text{Dy}^{3+}$  doped  $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$ , *Journal of Luminescence*, **166** (2015) 82-87.

[14] R. Nagaraj, P. Suthanthirakumar, R. Vijayakumar, K. Marimuthu, Spectroscopic properties of  $\text{Sm}^{3+}$  ions doped alkaliborate glasses for photonics applications, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **185** (2017) 139-148).

[15] J. R. Lakowicz, Frequency-domain lifetime measurements, *Principles of fluorescence spectroscopy*, (1999) 141-184.

[16] M. D. Chambers, D. R. Clarke, Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry, *Annual Review of Materials Research*, **39** (2009) 325-359.

[17] X. Zhang, Z. Zhang, S. Kim, Y. M. Yu, H. J. Seo, Photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  in garnet-type  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  polycrystalline ceramics, *Ceramics International*, **40** (2014) 2173-2178.

[18] K. Binnemans, Lanthanide-based luminescent hybrid materials, *Chemical Reviews*, **109** (2009) 4283-4374.

[19] W. Kutzelnigg, J. D. Morgan, Hund's rules, *Zeitschrift für Physik D Atoms, Molecules and Clusters*, **36** (1996) 197-214.

[20] C. Gorller-Warland, K. Binnemans, Spectral intensities of f-f transitions, *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, **167** (1998) 101-144.

[21] N. Kaltsoyannis, P. Scott, The f elements, *Oxford Science Publications*, (2007) 21-25.

[22] S. V. Eliseeva, J. C. G. Bunzli, Lanthanide luminescence for functional materials and bio-sciences, *Chemical Society Reviews*, **39** (2010) 189-227.

[23] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coordination Chemistry Reviews* **295** (2015) 1-45.

[24] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Modern luminescence spectroscopy of minerals and materials, *Springer* **2** (2005) 144-146.

[25] P. A. Tanner, Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium, *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 5090-5101.

- 
- [26] G. Blasse, Energy transfer between inequivalent  $\text{Eu}^{2+}$  ions, *Journal of Solid State Chemistry*, **62** (1986) 207-211.
- [27] X. Zhang, L. Zhou, M. Gong, High-brightness  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  red phosphor for NUV light-emitting diodes application, *Optical Materials*, **35** (2013) 993–997.
- [28] L. G. Van Uitert, Characterization of energy transfer interactions between rare earth ions, *Journal of The Electrochemical Society*, **114** (1967) 1048-1053.
- [29] D. A. Kerr, The CIE XYZ and xyY color spaces, *Colorimetry*, **1** (2010) 1-16.
- [30] J. McKittrick, L. E. Shea-Rohwer, Review: down conversion materials for solid-state lighting, *Journal of the American Ceramic Society*, **97** (2014) 1327-1352.
- [31] B. R. Judd, Optical absorption intensities of rare-earth ions, *Physical Reviews*, **127** (1962) 750-761.
- [32] G. S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *The Journal of Chemical Physics*, **37** (1962) 511-520.
- [33] D. Uma Maheswari, J. S. Kumar, L. R. Moorthy, K. Jang, M. Jayasimhadri, Emission properties of  $\text{Eu}^{3+}$  ions in alkali tellurofluorophosphate glasses, *Physica B: Condensed Matter*, **403** (2008) 1690-1694.
- [34] J. C. Boyer, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Variation of fluorescence lifetimes and Judd-Ofelt parameters between  $\text{Eu}^{3+}$  doped bulk and nanocrystalline cubic  $\text{Lu}_2\text{O}_3$ , *The Journal of Physical Chemistry B*, **108** (2004) 20137-20143.
- [35] C. Liu, J. Liu, K. Dou, Judd–Ofelt intensity parameters and spectral properties of  $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanocrystals, *The Journal of Physical Chemistry B*, **110** (2006) 20277-20281.
- [36] Lj. Đaćanin, S. R. Lukić, D. M. Petrović, M. Nikolić, M. D. Dramićanin, Judd–Ofelt analysis of luminescence emission from  $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles obtained by a polymer-assisted sol–gel method, *Physica B: Condensed Matter*, **406** (2011) 2319–2322.
- [37] W. T. Carnall, P. R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. i.  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$ ,  $\text{Pm}^{3+}$ ,  $\text{Sm}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ , and  $\text{Tm}^{3+}$ , *The Journal of Chemical Physics*, **49** (1968) 4424- 4442.
- [38] P. Holtappels, F. W. Poulsen, M. Mogensen, Electrical conductivities and chemical stabilities of mixed conducting pyrochlores for SOFC applications, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 675-679.

- 
- [39] J. K. Yamamoto, A. S. Bhalla, Microwave dielectric properties of layered perovskite  $A_2B_2O_7$  single-crystal fibers, *Materials Letters*, **10** (1991) 11-12.
- [40] J. B. Goodenough, N. Castellano, Defect pyrochlores as catalyst supports, *Journal of Solid State Chemistry*, **44** (1982) 108-112.
- [41] J. Lian, W. J. Weber, W. Jiang, L. M. Wang, L. A. Boatner, R. C. Ewing, Radiation induced effects in pyrochlores and nanoscale materials engineering, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B*, **250** (2006) 128-136.
- [42] M. Mohapatra, B. Rajeswari, N. S. Hon, R. M. Kadam, V. Natarajan, Photoluminescence properties of 'red' emitting  $La_2Zr_2O_7:Eu$  pyrochlore ceramics for potential phosphor application, *Journal of Luminescence*, **166** (2015) 1-7.
- [43] M. A. Subramanian, G. Aravamudan, G. V. Subba Rao, Oxide pyrochlores -a review, *Progress in Solid State Chemistry*, **15** (1983) 55-143.
- [44] S. Yonezawa, Y. Muraoka, Y. Matsushita, Z. Hiroi, Superconductivity in a pyrochlore-related oxide  $KOs_2O_6$ , *Journal of Physics: Condensed Matter*, **16** (2004) L9-L12.
- [45] J. Kuneš, T. Jeong, W. E. Pickett, Correlation effects and structural dynamics in the b-pyrochlore superconductor  $KOs_2O_6$ , *Physical review B*, **70** (2004) 174510-174517.
- [46] S. Čulubrk, V. Lojpur, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin, Noncontact thermometry with  $Dy^{3+}$  doped  $Gd_2Ti_2O_7$  nano-powders, *Journal of Luminescence*, **170** (2016) 395-400.
- [47] A. Liqiong, I. Akihiko, G. Takashi, Fabrication of transparent  $Lu_2Hf_2O_7$  by reactive spark plasma sintering, *Optical Materials*, **35** (2013) 817-819.
- [48] B. Z. Zhou, G. H. Zhou, L. Q. An, F. Zhang, G. J. Zhang, S. W. Wang, Morphology controlled synthesis of yttrium hafnate by oxalate co-precipitation method and the growth mechanism, *Journal of Alloys and Compounds*, **481** (2009) 434-437.
- [49] E. R. Andrievskaya, Phase equilibria in the refractory oxide systems of zirconia, hafnia and yttria with rare-earth oxides, *Journal of the European Ceramic Society*, **28** (2008) 2363-2388.
- [50] B. D. Begg, N. J. Hess, D. E. McCready, S. Thevuthasan, W. J. Weber, Heavy-ion irradiation effects in  $Gd_2(Ti_{2-x}Zr_x)_2O_7$  pyrochlores, *Journal of Nuclear Materials*, **289** (2001) 188-193.

- 
- [51] M. Pokhrel, K. Wahid, Y. Mao, Systematic Studies on RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 5% Eu<sup>3+</sup> (RE = Y, La, Pr, Gd, Er, and Lu) nanoparticles: effects of the A-Site RE<sup>3+</sup> cation and calcination on structure and photoluminescence, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **120** (2016) 14828–14839.
- [52] P. E. R. Blanchard, S. Liu, B. J. Kennedy, C. D. Ling, Z. Zhang, M. Avdeev, B. C. C. Cowie, L. Thomsenc, L. Y. Jang, Investigating the order–disorder phase transition in Nd<sub>2-x</sub>Y<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> via diffraction and spectroscopy, *Dalton Transactions*, **42** (2013) 14875–14882.
- [53] C. Karthik, T.J. Anderson, D. Gout, R. Ubic, Transmission electron microscopic study of pyrochlore to defect-fluorite transition in rare-earth pyrohafnates, *Journal of Solid State Chemistry*, **194** (2012) 168-172.
- [54] L. H. Brixner, Structural and luminescent properties of the Ln<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-type rare earth hafnates, *Materials Research Bulletin*, **19** (1984) 143-149.
- [55] B. P. Mandal, N. Garg, S. M. Sharma, A. K. Tyagi, Preparation, XRD and Raman spectroscopic studies on new compounds RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (RE = Dy, Ho, Er, Tm, Lu, Y): Pyrochlores or defect-fluorite?, *Journal of Solid State Chemistry*, **179** (2006) 1990–1994.
- [56] V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, V. L. Stolyarova, S. I. Lopatin, N. T. Kuznetsov, Synthesis, vaporization and thermodynamic properties of superfine Nd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **26** (2013) 4636-4644.
- [57] V. G. Sevastyanov, E. P. Simonenko, N. P. Simonenko, K. A. Sakharov, N. T. Kuznetsov, Synthesis of finely dispersed La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, La<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, Gd<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Gd<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> oxides, *Mendeleev Communications*, **23** (2013) 17-18.
- [58] K. Liao, D. Y. Jiang, Y. M. Ji, J. L. Shi, Combustion synthesis of nanosized Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Lu<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> powders, *Key Engineering Materials*, **280** (2007) 643-646.
- [59] C. Nastren, R. Jardin, J. Somers, M. Walter, B. Brendebach, Actinide incorporation in a zirconia based pyrochlore (Nd<sub>1.8</sub>An<sub>0.2</sub>)Zr<sub>2</sub>O<sub>7+x</sub> (An = Th, U, Np, Pu, Am), *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009) 1-7.
- [60] G. Zhou, Z. Wang, B. Zhou, Y. Zhao, G. Zhang, S. Wang, Fabrication of transparent Y<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ceramics via vacuum sintering, *Optical Materials*, **35** (2013) 774-777.

- 
- [61] A. Chaudhry, A. Canning, R. Boutchko, M. J. Weber, N. Gronbech-Jensen, S. E. Derenzo, First-principles studies of Ce-doped  $\text{RE}_2\text{M}_2\text{O}_7$  (RE=Y, La; M = Ti, Zr, Hf): A class of non-scintillators, *Journal of Applied Physics*, **109** (2011) 1-8.
- [62] Y. K. Liao, D. Y. Jiang, Y. P. Xu, J. L. Shi, Synthesis of ultrafine  $\text{Lu}_2\text{Hf}_2\text{O}_7/\text{Tb}$  phosphor by solution combustion process, *Key Engineering Materials*, **336** (2007) 640-642.
- [63] V. V. Popov, A. P. Menushenkov, A. A. Yaroslavtsev, Ya. V. Zubavichus, B. R. Gaynanov, A. A. Yastrebtsev, D. S. Leshchev, R. V. Chernikov, Fluorite-pyrochlore phase transition in nanostructured  $\text{Ln}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$  (Ln = La-Lu), *Journal of Alloys and Compounds*, **689** (2016) 669-679.
- [64] L. Kong, I. Karatchevtseva, D. J. Gregg, M. G. Blackford, R. Holmes, G. Triani,  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{Nd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  pyrochlore prepared by aqueous chemical synthesis, *Journal of the European Ceramic Society*, **33** (2013) 3273-3285.
- [65] X. Lu, L. Fan, X. Shu, S. Su, Y. Ding, F. Yi, Phase evolution and chemical durability of co-doped  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  ceramics for nuclear waste forms, *Ceramics International*, **41** (2015) 6344-6349.
- [66] M. Kumar, I. Arul Raj, R. Pattabiraman,  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (YZ)-pyrochlore based oxide as an electrolyte material for intermediate temperature solid oxide fuel cells (ITSOFCs)-influence of Mn addition on YZ, *Materials Chemistry and Physics*, **108** (2008) 102-108.
- [67] T. Omata, S. Otsuka-Yao-Matsuo, Infrared absorption spectra of high temperature proton conducting  $\text{Ca}^{2+}$ -doped  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Journal of The Electrochemical Society*, **148** (2001) E475-E482.
- [68] Y. Tong, P. Xue, F. Jian, L. Lu, X. Wang, X. Yang, Preparation and characterization of  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanocrystals and their photocatalytic properties, *Materials Science and Engineering B*, **150** (2008) 194-198.
- [69] R. Vassen, X. Cao, F. Tietz, D. Basu, D. Stöver, zirconates as new materials for thermal barrier coatings, *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (2000) 2023-2028.
- [70] H. Li, Q. Tao, N. Li, R. Tang, Y. Zhao, H. Zhu, P. Zhu, X. Wang, Pressure-induced structural transition of  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ , *Journal of Alloys and Compounds*, **660** (2016) 446-449.
- [71] ] L. Gao, Y. An, H. Zhu, L. Wang, J. Chen, N. Wang, G. Ou, Hydrothermal synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Tb}^{3+}$  phosphors, *Journal of Materials Science*, **46** (2011) 1337-1340.



- 
- [72] Y. Matsumura, M. Yoshinaka, K. Hirota, O. Yamaguchi, Formation and sintering of  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  by the hydrazine method, *Solid State Communications*, **104** (1997) 341-345.
- [73] A. Zhang, M. Lu, Z. Qiu, Y. Zhou, Q. Ma, Multiband luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  based on  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanocrystals, *Materials Chemistry and Physics*, **109** (2008) 105-108.
- [74] Q. Du, G. Zhou, H. Zhou, Z. Yang, Novel multiband luminescence of  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{R}^{3+}$  (R= Ce, Bi) orange-red phosphors via a sol-gel combustion approach, *Optical Materials*, **35** (2012) 257-262.
- [75] Y. Tong, X. Chen, Q. Wang, H. Huo, Crystal growth dynamics and structural characterization of re-doped  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanocrystals, *Material Letters*, **157** (2015) 106-108.
- [76] B. P. Mandal, P. S. R. Krishna, A. K. Tyagi, Crystal growth dynamics and structural characterization of re-doped  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nanocrystals, *Journal of Solid State Chemistry*, **183** (2010) 41-45.
- [77] K. R. Whittle, L. M. D. Cranswick, S. A. T. Redfern, I. P. Swainson, G. R. Lumpkin, Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems,  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , *Journal of Solid State Chemistry*, **182** (2009) 442-450.
- [78] M. Saif, Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , *Journal of Luminescence*, **135** (2013) 187-195.
- [79] A. Zhang, M. Lü, Z. Yang, G. Zhou, Y. Zhou, Lanthanum pyrochlores and the effect of yttrium addition in the systems  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Zr}_2\text{O}_7$  and  $\text{La}_{2-x}\text{Y}_x\text{Hf}_2\text{O}_7$ , *Solid State Sciences*, **10** (2008) 74-81.
- [80] X. Fang, X. Zhang, Y. Guo, M. Chen, W. Liu, X. Xu, H. Peng, Z. Gao, X. Wang, C. Li, Highly active and stable  $\text{Ni}/\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  catalysts for methane steam reforming: on the nature and effective preparation method of the pyrochlore support, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41** (2016) 11141-11153.
- [81] M. Jovaní, A. Sanz, H. Beltran-Mir, E. Cordoncillo, New red-shade environmental-friendly multifunctional pigment based on Tb and Fe doped  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  for ceramic applications and cool roof coatings, *Dyes and Pigments*, **133** (2016) 33-40.
- [82] Y. Ji, J. A. Kilner, M. F. Carolan, Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)- $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_{3+d}$  (LSM) composites, *Solid State Ionics*, **176** (2005) 937-943.
- [83] H. Yamamura, H. Nishino, K. Kakinuma, Relationship between oxide-ion conductivity and dielectric relaxation in the  $\text{Ln}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  system having pyrochlore-type

---

compositions (Ln= Yb, Y, Gd, Eu, Sm, Nd, La), *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **69** (2008) 1711-1717.

[84] W. Wang, S. Liang, J. Bi, J. C. Yu, P. K. Wong, L. Wu, Lanthanide stannate pyrochlores  $\text{Ln}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  (Ln = Nd, Sm, Eu, Gd, Er, Yb) nanocrystals: synthesis, characterization, and photocatalytic properties, *Materials Research Bulletin*, **56** (2014) 86-91.

[85] K. Matsuhira, Y. Hinatsu, K. Tenya, H. Amitsuka, T. Sakakibara, Low-temperature magnetic properties of pyrochlore stannates, *Journal of the Physical Society of Japan*, **71** (2002) 1576-1582.

[86] K. Matsuhira, Z. Hiroi, T. Tayama, S. Takagi, T. Sakakibara, A new macroscopically degenerate ground state in the spin ice compound  $\text{Dy}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  under a magnetic field, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **14** (2002) L559-L565.

[87] M. Hirano, T. Ohmori, Direct formation and luminescence of nanocrystals in the system  $\text{Eu}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ – $\text{Gd}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  complete solid solutions, *Journal of the American Ceramic Society*, **98** (2015) 3726-3732.

[88] D. Prabhakaran, S. Wang, A. T. Boothroyd, Crystal growth of pyrochlore rare-earth stannates, *Journal of Crystal Growth*, **468** (2017) 335-339.

[89] S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, Effect of annealing temperature on the structural and photoluminescence properties of  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ :Eu nanoparticles, *European Journal of Inorganic Chemistry*, **3** (2013) 357-363.

[90] V. Sharma, S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, High temperature stabilization of  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ :Eu luminescent nanoparticles -A facile synthesis, *Journal of Luminescence*, **179** (2016) 248-253.

[91] S. Fujihara, K. Tokumo, Multiband orange-red luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$  ions based on the pyrochlore-structured host crystal, *Chemistry of Materials*, **17** (2005) 5587-5593.

[92] A. Ege, M. Ayvacikli, O. Dinçer, S. Uysal Satılmış, Spectral emission of rare earth (Tb, Eu, Dy) doped  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  phosphors, *Journal of Luminescence*, **143** (2013) 653-656.

[93] Z. Lu, J. Wang, Y. Tang, Y. Li, Synthesis and photoluminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -doped  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$  Nanocrystals, *Journal of Solid State Chemistry*, **177** (2004) 3075-3079.

[94] A. M. Srivastava, On the luminescence of  $\text{Bi}^{3+}$  in the pyrochlore  $\text{Y}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$ , *Materials Research Bulletin*, **37** (2002) 745-751.

- 
- [85] J. Liao, L. Nie, S. Liu, B. Liu, H. Wen, Yb<sup>3+</sup> concentration dependence of upconversion luminescence in Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> nanophosphors, *Journal of Materials Science*, **49** (2014) 6081-6086.
- [96] S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, J. Ghatak, P. V. Satyam, improved energy transfer between Ce<sup>3+</sup> and Tb<sup>3+</sup> ions at the interface between Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Ce<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> nanoparticles and silica, *The Journal of Physical Chemistry C*, **113** (2009) 8750-8755.
- [97] S. Nigam, V. Sudarsan, R. K. Vatsa, Improved luminescence from Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:Tb<sup>3+</sup> nanoparticles co-doped with Sb<sup>3+</sup> ions, *Optical Materials*, **33** (2011) 558-562.
- [98] M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram, Comparative analysis of crystal field effects and energy levels scheme of six-fold coordinated Cr<sup>4+</sup> ion in the pyrochlores, Y<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (B = Ti<sup>4+</sup>, Sn<sup>4+</sup>), *Journal of Luminescence*, **131** (2011) 54-58.
- [99] M. G. Brik, A. M. Srivastava, N. M. Avram, Comparative analysis of crystal field effects and optical spectroscopy of six-coordinated Mn<sup>4+</sup> ion in the Y<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub> and Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> pyrochlores, *Optical Materials*, **33** (2011) 1671-1676.
- [100] R. D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*, **32** (1976) 751-767.
- [101] C. Feldmann, T. Justel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, Inorganic luminescent materials: 100 years of research and application, *Advanced Functional Materials*, **13** (2003) 511-516.
- [102] C. Ronda, Challenges in application of luminescent materials, a tutorial overview, *Progress In Electromagnetics Research*, **147** (2014) 81-93.
- [103] S. Neeraj, N. Kijima, A.K. Cheetham, Novel red phosphors for solid-state lighting: the system NaM(WO<sub>4</sub>)<sub>2-x</sub>(MoO<sub>4</sub>)<sub>x</sub>:Eu<sup>3+</sup> (M= Gd, Y, Bi), *Chemical Physics Letters*, **387** (2004) 2-6.
- [104] K. V. R. Murthy, Nano phosphors for light emitting diodes (LEDs) syntheses and characterization, *Recent Research in Science and Technology*, **4** (2012) 08-13.
- [105] N. C. George, K. A. Denault, R. Seshadri, Phosphors for solid-state white lighting, *Annual Review of Materials Research*, **43** (2013) 481-501.
- [106] Z. Zhou, N. Zhou, M. Xi, M. Yokoyama, H. T. B. Hintzen, Research progress and application prospects of transition metal Mn<sup>4+</sup>-activated luminescent materials, *Journal of Materials Chemistry C*, **4** (2016) 9143-9161.

- 
- [107] P. Pust, V. Weiler, C. Hecht, A. Tücks, A. S. Wochnik, A. K. Hen, D. Wiechert, C. Scheu, P. J. Schmidt, W. Schnick, Narrow-band red-emitting Sr[LiAl<sub>3</sub>N<sub>4</sub>]:Eu<sup>2+</sup> as a next-generation LED-phosphor material, *Nature Materials*, **13** (2014) 891-897.
- [108] H. Zhu, C. C. Lin, W. Luo, S. Shu, Z. Liu, Y. Liu, J. Kong, E. Ma, Y. Cao, R. S. Liu, X. Chen, Highly efficient non-rare-earth red emitting phosphor for warm white light-emitting diodes, *Nature Communications*, **5** (2014) 4312-4322.
- [109] G. Gao, N. Da, S. Reibstein, L. Wondraczek, Enhanced photoluminescence from mixed-valence Eu-doped nanocrystalline silicate glass ceramics, *Optics Express*, **18** (2014) A575-583.
- [110] W. Hui, K. Xiao-Yu, M. Ai-Jie, Y. Xiong, Effect on the EPR and site symmetry of Cr<sup>3+</sup> ions doping spinel crystals: a complete energy matrices study, *Chemical Physics Letters*, **436** (2007) 194-198.
- [111] M. Medić, M. G. Brik, G. Dražić, Ž. M. Antić, V. M. Lojpur, M. D. Dramićanin, Deep-red emitting Mn<sup>4+</sup> doped Mg<sub>2</sub>TiO<sub>4</sub> nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry C*, **119** (2014) 724-730.
- [112] Y. Li, S. Qi, P. Li, Z. Wang, Research progress of Mn doped phosphors, *RSC Advances*, **7** (2017) 38318.
- [113] C. Rudowicz, M. G. Brik, N. M. Avram, Y. Y. Yeung, P. Gnutek, Crystal field analysis of the energy level structure of Cs<sub>2</sub>NaAlF<sub>6</sub>:Cr<sup>3+</sup>, *Journal of Physics: Condensed Matter*, **18** (2006) 5221-5234.
- [114] C. H. Kim, Il-Eok Kwon, C. H. Park, Y. J. Hwang, H. S. Bae, B. Y. Yu, C. H. Pyun, G. Y. Hong, Phosphors for plasma display panels, *Journal of Alloys and Compounds*, **311** (2000) 33-39.
- [115] J. T. Ingle, R. P. Sonekar, S. K. Omanwar, Y. Wang, L. Zhao, Solution combustion synthesis and optimization of phosphors for plasma display panels, *Optical Materials*, **36** (2014) 1299-1304.
- [116] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, Upconversion luminescent materials: advances and applications, *Chemical Reviews*, **115** (2014) 395-465.
- [117] P. Zhao, Y. Zhu, X. Yang, X. Jiang, J. Shen, C. Li, Plasmon-enhanced efficient dye-sensitized solar cells using core-shell-structured NaYF<sub>4</sub>:Yb,Er@SiO<sub>2</sub>@Au nanocomposites, *Journal of Materials Chemistry A*, **2** (2014) 16523-16530.

- 
- [118] A. Escudero, C. Carrillo-Carrio, M. V. Zyuzin, W. J. Parak, Luminescent rare-earth-based nanoparticles: a summarized overview of their synthesis, functionalization, and applications, *Topics in Current Chemistry*, **48** (2016) 1-15.
- [119] M. Ye, X. Wen, M. Wang, J. Iocozzia, N. Zhang, C. Lin, Z. Lin, Recent advances in dye-sensitized solar cells: from photoanodes, sensitizers and electrolytes to counter electrodes, *Materials Today*, **18** (2015) 155-162.
- [120] B. C. Grabmaier, Luminescent materials for medical application, *Journal of Luminescence*, **60&61** (1994) 967-970.
- [121] P. Lecoq, Development of new scintillators for medical applications, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, **809** (2016) 130-139.
- [122] X. Liu, J. Qiu, Recent advances in energy transfer in bulk and nanoscale luminescent materials: from spectroscopy to applications, *Chemical Society Reviews*, **44** (2015) 8714-8746.
- [123] X. Zhu, Q. Su, W. Feng, F. Li, Anti-Stokes shift luminescent materials for bio-applications, *Chemical Society Reviews*, **46** (2017) 1025-1039.
- [124] T. Lécuyer, E. Teston, G. Ramirez-Garcia, T. Maldiney, B. Viana, J. Seguin, N. Mignet, D. Scherman, C. Richard, Chemically engineered persistent luminescence nanoprobe for bioimaging, *Theranostics*, **6** (2016) 2488-2524.
- [125] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarro, A. Juarranz de la Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L. Martínez Maestro, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, J. García Sole, J. A. Capobianco, Temperature sensing using fluorescent nanothermometers, *ACS Nano*, **4** (2010) 3254-3258.
- [126] J. M. Costa-Fernandez, R. Pereiro, A. Sanz-Medel, The use of luminescent quantum dots for optical sensing, *Trends in Analytical Chemistry*, **25** (2006) 207-218.
- [127] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millan, V. S. Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, Thermometry at the nanoscale, *Nanoscale*, **4** (2012) 4799-4829.
- [128] X. Wang, O. S. Wolfbeis, R. J. Meier, Luminescent probes and sensors for temperature, *Chemical Society Reviews*, **42** (2013) 7834-7869.
- [129] X. Cheng, X. Ma, H. Zhang, Y. Ren, K. Zhu, Optical temperature sensing properties of Yb<sup>3+</sup>/Er<sup>3+</sup> codoped LaF<sub>3</sub> upconversion phosphor, *Physica B: Condensed Matter*, **521** (2017) 270-274.

- 
- [130] S. Hu, C. Lu, X. Liu, Z. Xu, Optical temperature sensing based on the luminescence from YAG:Pr transparent ceramics, *Optical Materials*, **60** (2016) 394-397.
- [131] K. Zheng, Z. Liu, C. Lv, W. Qin, Temperature sensor based on the UV upconversion luminescence of Gd<sup>3+</sup> in Yb<sup>3+</sup>-Tm<sup>3+</sup>-Gd<sup>3+</sup> codoped NaLuF<sub>4</sub> microcrystals, *Journal of Materials Chemistry C*, **1** (2013) 5502-5507.
- [132] T. Okabayashi, T. Fujimoto, I. Yamamoto, K. Utsunomiya, T. Wada, Y. Yamashita, N. Yamashita, M. Nakagawa, High sensitive hydrocarbon gas sensor utilizing cataluminescence of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> activated with Dy<sup>3+</sup>, *Sensors and Actuators B*, **64** (2000) 54-58.
- [133] M. Abdesslem, M. Schoeffel, I. Maurin, R. Ramodiharilafy, G. Autret, O. Clement, P. L. Tharaux, J. P. Boilot, T. Gacoin, C. Bouzigues, A. Alexandrou, Multifunctional rare-earth vanadate nanoparticles: luminescent labels, oxidant sensors, and MRI contrast agents, *ACS Nano*, **8** (2014) 11126-11137.
- [134] N. Duée, C. Ambard, Franck Pereira, D. Portehault, B. Viana, K. Vallé, D. Autissier, C. Sanchez, New synthesis strategies for luminescent YVO<sub>4</sub>:Eu and EuVO<sub>4</sub> nanoparticles with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> selective sensing properties, *Chemistry of Materials*, **27** (2015) 5198-5205.
- [135] T. Zhang, F. Gu, D. Han, Z. Wang, G. Guo, Synthesis, characterization and alcohol-sensing properties of rare earth doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hollow spheres, *Sensors and Actuators B*, **177** (2013) 1180-1188.
- [136] V. Muhr, M. Buchner, T. Hirscha, D. J. Jovanović, S. D. Dolić, M. D. Dramićanin, O. S. Wolfbeis, Europium-doped GdVO<sub>4</sub> nanocrystals as a luminescent probe for hydrogen peroxide and for enzymatic sensing of glucose, *Sensors and Actuators B*, **241** (2017) 349-356.
- [137] S. K. Vaishanava, J. Korrama, R. Nagwanshi, K. K. Ghosha, M. L. Satnami, Mn<sup>2+</sup> doped-CdTe/ZnS modified fluorescence nanosensor for detection of glucose, *Sensors and Actuators B*, **245** (2017) 196-204.
- [138] D. E. Achatz, R. J. Meier, L. H. Fischer, O. S. Wolfbeis, Luminescent sensing of oxygen using a quenchable probe and upconverting nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, **50** (2011) 260-263.

- 
- [139] S. M. Saleh, R. Ali, O. S. Wolfbeis, Quenching of the luminescence of upconverting luminescent nanoparticles by heavy metal ions, *Chemistry-A European Journal*, **17** (2011) 14611-14617.
- [140] R. Giri, Fluorescence quenching of coumarins by halide ions, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **60** (2004) 757-763.
- [141] K. Li, H. Li, H. Zhang, R. Yu, H. Wang, H. Yan, Hydrothermal synthesis of Eu<sup>3+</sup>-doped Y<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> nanocrystals, *Materials Research Bulletin*, **41** (2006) 191-197.
- [142] R. Trujillano, V. Rivesa, M. Douma, E. H. Chtoun, Microwave hydrothermal synthesis of A<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A = Eu or Y), *Ceramics International*, **41** (2015) 2266-2270.
- [143] <http://xray.tamu.edu/pdf/notes/intro2xrd.pdf>
- [144] H. M. Rietveld, A profile refinement method for nuclear and magnetic structures, *Journal of Applied Crystallography*, **2** (1969) 65-71.
- [145] B. H. Toby, R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?, *Powder Diffraction*, **21** (2006) 67-70.
- [146] B. D. Fahlman, Materials Chemistry, *Springer* (2008) 368-390.
- [147] <https://www.unl.edu/ncmn-cfem/xzli/pced3c>
- [148] B. Chen, G. H. ten Brink, G. Palasantzas, B. J. Kooi, Size-dependent and tunable crystallization of GeSbTe phase change nanoparticles, *Scientific reports*, **6** (2016) 39546.
- [149] M. Kumar, T. K. Seshagiri, S. V. Godbole, Fluorescence lifetime and Judd-Ofelt parameters of Eu<sup>3+</sup> doped SrBPO<sub>5</sub>, *Physical Review B*, **410** (2013) 141-146.
- [150] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals, *Molecular Physics*, **102** (2004) 1319-1330.
- [151] K. Gatterer, G. Pucker, H. P. Fritzer, Structural information in the optical spectra of Eu<sup>3+</sup> doped glasses from the ternary system Na<sub>2</sub>O-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>, *Physics and Chemistry of Glasses*, **38** (1997) 293-299.
- [152] B. D. McNicol, G. T. Pott, Luminescence of Mn ions in ordered and disordered LiAl<sub>5</sub>O<sub>8</sub>, *Journal of Luminescence*, **6** (1973) 320-334.
- [153] A. S. Souza, Y. A. R. Oliveira, M. A. Couto dos Santos, Enhanced approach to the Eu<sup>3+</sup> ion <sup>5</sup>D<sub>0</sub> → <sup>7</sup>F<sub>0</sub> transition intensity, *Optical Materials*, **35** (2013) 1633-1635.
- [154] C. A. Kodaira, H. F. Brito, O. L. Malta, O. A. Serra, Luminescence and energy transfer of the europium (III) tungstate obtained via the Pechini method, *Journal of Luminescence*, **101** (2003) 11-21.

- 
- [155] S. Das, A. A. Reddy, S. Ahmad, R. Nagarajan, G. V. Prakash, Synthesis and optical characterization of strong red light emitting  $\text{KLaF}_4:\text{Eu}^{3+}$  nanophosphors, *Chemical Physics Letters*, **508** (2011) 117-120.
- [156] H. Wen, G. Jia, C. K. Duan, P. A. Tanner, Understanding  $\text{Eu}^{3+}$  emission spectra in glass, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12** (2010) 9933-9937.
- [157] A. K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, A. S. Rao, K. Jang, B. Sivaiah, D. Haranath, Red light emitting  $\text{BaNb}_2\text{O}_6:\text{Eu}^{3+}$  phosphor for solid state lighting applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **622** (2015) 97-101.
- [158] Z. Wang, Y. Liu, Y. Zhou, Q. Zhou, H. Tan, Q. Zhang, J. Peng, Red-emitting phosphors  $\text{Na}_2\text{XF}_6:\text{Mn}^{4+}$  (X = Si, Ge, Ti) with high colour-purity for warm white-light emitting diodes, *RSC Advances*, **5** (2015) 58136-58140.
- [159] D. Wei, Y. Huang, L. Shi, X. Qiao, H. Seo, Preparation and luminescence of  $\text{Eu}^{3+}$ -activated  $\text{Ca}_9\text{ZnLi}(\text{PO}_4)_7$  phosphor by a solid reaction-sintering, *Journal of The Electrochemical Society*, **156** (2009) H885-H889.
- [160] K. A. Koparkar, N. S. Bajaj, S. K. Omanwar, Combustion synthesis and photoluminescence properties of  $\text{Eu}^{3+}$  activated  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  nano phosphor, *Indian Journal of Physics*, **89** (2015) 295-298.
- [161] J. Kaur, Y. Parganiha, A. K. Sahu, V. Dubey, R. Shrivastava, D. Chandrakar, D. Singh, Synthesis and thermoluminescence study of  $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$  phosphor, *International Journal of Luminescence and Applications*, **5** (2015) 208-210.
- [162] R. Krsmanović, Ž. Antić, B. Bartova, M. D. Dramićanin, Characterization of rare earth doped  $\text{Lu}_2\text{O}_3$  nanopowders prepared with polymer complex solution synthesis, *Journal of Alloys and Compounds*, **505** (2010) 224-228.
- [163] Ž. Andrić, M. D. Dramićanin, M. Mitrić, V. Jokanović, A. Bessiere, B. Viana, Polymer complex solution synthesis of  $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$  nanopowders, *Optical Materials*, **30** (2008) 1023-1027.
- [164] M. Inokuti, F. Hirayama, Influence of energy transfer by the exchange mechanism on donor luminescence, *The Journal of Chemical Physics*, **43** (1965) 1978-1989.
- [165] L. R. Singh, R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. D. Singh, G. K. Dey, S. K. Kulshreshtha, Luminescence study on  $\text{Eu}^{3+}$  doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects, *Nanotechnology*, **19** (2008) 1-8.



- 
- [166] I. E. Kolesnikov, D. V. Tolstikova, A. V. Kurochkin, A. A. Manshina, M. D. Mikhailov,  $\text{Eu}^{3+}$  concentration effect on luminescence properties of YAG:  $\text{Eu}^{3+}$  nanoparticles, *Optical Materials*, **37** (2014) 306-310.
- [167] W. F. Krupke, Optical absorption and fluorescence intensities in several rareearth doped  $\text{Y}_2\text{O}_3$  and  $\text{LaF}_3$  single crystals, *Physical Reviews*, **145** (1966) 325-337.
- [168] C. K. Jorgensen, R. Reisfeld, Judd-Ofelt parameters and chemical bonding, *Journal of the Less Common Metals*, **93** (1983) 107-112.

---

## *7. Prilog*

---

## Biografija

Jelena Papan je rođena 20.02.1989 u Beogradu, Republika Srbija. Osnovnu školu je završila u Petrovcu na moru, a gimnaziju (prirodno-matematički smer) u Baru, Crna Gora. Osnovne akademske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, upisala je 2008. godine i završila 2013. godine sa prosečnom ocenom 8,19. Master studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu upisala je 2013. godine a završila 2014. godine sa prosečnom ocenom 10. Doktorske studije na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Hemija, upisala je u novembru 2014. godine.

Od novembra 2014. godine zaposlena je kao istraživač-pripravnik u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Institut za nuklearne nauke „Vinča“, a u julu 2015. godine je izabrana u zvanje istraživač saradnik.

Od prijema u radni odnos je angažovana je na projektima Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije pod nazivima: „Uticaj veličine, oblika i strukture nanočestica na njihova svojstva i svojstva nanokompozita“ (OI 172056) i „Materijali redukovane dimenzijalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“ (III 45020). Bila je angažovana na dva bilateralna projekta: sa Francuskom (Nanostructured transparent ceramics prepared by coupling slip casting and microwave sintering of cubic phase nanopowders, Bilateral Project Serbia-France 2016-2017, Partnership HUBERT CURIEN (PHC)) i Hrvatskom (Preparation and characterization of thin films from modified TiO<sub>2</sub> nanostructures for application in photovoltaic cells; Bilateral Project Serbia-Croatia 2016-2017)

Jelena Papan je dobitnik nagrade za izvrsnost završnog rada koju dodeljuje holandska fondacija CheckMark Ger van Meel Foundation u konkurenciji diplomskih i master radova. Takođe, njen završni rad je nagrađen godišnjom nagradom Privredne komore Beograda kao najbolji završni rad odbranjen u školskoj 2012/2013 godini.

Kandidatkinja je koautor 10 naučnih radova u međunarodnim časopisima sa SCI liste od kojih je 3 objavljeno u vrhunskim međunarodnim časopisima istaknutih vrednosti kategorije M21a, 5 su objavljena u u vrhunskim međunarodnim časopisima kategorije M21, 1 je objavljen u istaknutom međunarodnom časopisu kategorije M22 i 1 u međunarodnom časopisu kategorije M23. Objavila je 10 saopštenja iznetih na domaćim i međunarodnim konferencijama štampanih u celini i izvodu.

---

## Bibliografija

### *Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):*

1. Jelena Senćanski, Danica Bajuk-Bogdanović, Divna Majstorović, Elena Tchernychova, **Jelena Papan**, Milica Vujković, The synthesis of Li(Co-Mn-Ni)O<sub>2</sub> cathode material from spent-Li ion batteries and the proof of its functionality in aqueous lithium and sodium electrolytic solutions, *Journal of Power Sources*, **342** (2017) 690-703. **IF<sub>2015</sub> = 6,33**
2. **Jelena Papan**, Katarina Vuković, Scott P. Ahrenkiel, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Detailed study of structural and luminescent properties of Y<sub>2-x</sub>Eu<sub>x</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (0 < x < 1) nanophosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, **712** (2017) 437-444. **IF<sub>2015</sub> = 3,01**
3. Jovana Periša, **Jelena Papan**, Slobodan D. Dolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Multicolor-tunable emissions of YOF: Ln<sup>3+</sup>/Yb<sup>3+</sup> (Ln<sup>3+</sup>=Ho<sup>3+</sup>, Er<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup>) nanophosphors, *Dyes and Pigments*, **155** (2018) 233–240. **IF<sub>2016</sub> = 3,47**

### *Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):*

1. Milica Jović, Dragan Manojlović, Dalibor Stanković, Marijana Marković, Ivan Anđelković, **Jelena Papan**, Goran Roglić, Electrochemical Treatment of Reactive Blue 52 Using Zirconium, Palladium and Graphite Electrode, *CLEAN-SOIL AIR WATER*, **42** (2014) 804-808. **IF<sub>2012</sub> = 2,05**
2. Mikhail G. Brik, **Jelena Papan**, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Luminescence of Cr<sup>3+</sup> ions in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels: correlation between experimental spectroscopic studies and crystal field calculations, *Journal of Luminescence*, **177** (2016) 145–151. **IF<sub>2014</sub> = 2,72**
3. **Jelena Papan**, Dragana J. Jovanović, Katarina Vuković, Krisjanis Smits, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin, Europium(III)-doped A<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (A= Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties, *Optical Materials*, **61** (2016) 68-76. **IF<sub>2015</sub> = 2,18**
4. Slađana Davidović, Vesna Lazić, Ivana Vukoje, **Jelena Papan**, Phillip S. Ahrenkiel, Suzana Dimitrijević, Jovan M. Nedeljković, Dextran coated silver nanoparticles—Chemical sensor for selective cysteine detection, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **160** (2017) 184-191. **IF<sub>2015</sub>=3,90**
5. Tamara Gavrilović, Jovana Periša, **Jelena Papan**, Katarina Vuković, Krisjanis Smits, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Particle size effects on the structure and emission of Eu<sup>3+</sup>:LaPO<sub>4</sub> and EuPO<sub>4</sub> phosphors, *Journal of luminescence*, **195** (2018) 420-429. **IF<sub>2016</sub> = 2,68**

---

*Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (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*, **422** (2018) 85-90. **IF<sub>2016</sub> = 1,11**

*Rad u međunarodnom časopisu (M23):*

1. Ivana Smičiklas, **Jelena Papan**, Vesna Lazić, Davor Lončarević, Philip S. Ahrenkiel, Jovan M. Nedeljković, Functionalized biogenic hydroxyapatite with 5-aminosalicylic acid–Sorbent for efficient separation of  $\text{Pb}^{2+}$  and  $\text{Cu}^{2+}$  ions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **5(4)** (2017) 3759-65.

*Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini (M33):*

1. Milica M. Vasić, Radomir Surla, **Jelena Papan**, Nebojša Begović, Nataša Mitrović, Dragica M. Minić: "Thermally induced structural transformations of multicomponent  $\text{Fe}_{72}\text{Cu}_1\text{V}_4\text{Si}_{15}\text{B}_8$  alloy", Proceedings of the 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, Serbia, September 26-30, 2016, p.597-600.

2. Tamara Ivetić, Dalibor Sekulić, **Jelena Papan**, Dragoslav Petrović, Svetlana Lukić-Petrović: "Baselines in technology of obtaining the nanocrystalline titanium-tin-oxide ceramics", VII International Conference Industrial Engineering and Environmental Protection (IIZS 2017) Proceedings, Zrenjanin, Srbija, 12. - 13. Oct, 2017, pp. 59 - 63

*Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):*

1. Marijana Marković, Milica Jović, Biljana Dojčinović, **Jelena Papan**, Ivan Anđelković, Dalibor Stanković, Goran Roglić, Dragan Manojlović: "Degradation of NSAID by Fe(II) as catalyst", 23rd Congress of Chemists and Technologist of Macedonia, Society of of Chemists and Technologist of Macedonia, vol. BF 013, no. Book of Abstracts, Macedonia, 8. - 11. Oct, 2014, pp. 136
2. **Jelena Papan**, Milica Sekulić, Dragana J. Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Optical and morphological properties of new red  $\text{Y}_2\text{Hf}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ ". The 4<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, BOOK OF ABSTRACTS, Budva, Montenegro 31.08-4.09.2015. p. 230

---

3. Mina Medic, Mikhail Brik, Alok Srivastava, Vesna Djordjevic, **Jelena Papan**, Miroslav Dramićanin.: "Synthesis, Structure and Luminescence of Mn<sup>4+</sup>- doped ATiO<sub>3</sub> (A=Ca, Mg, Zn) Deep Red Phosphors", PRiME - 6th International ECS Electrochemical Energy Summit, October, 2016, Honolulu, Hawaii

4. Tamara Gavrilović, **Jelena Papan**, Jovana Periša, Katarina Vuković, Dragana Jovanović, Krisjanis Smits, Miroslav Dramićanin, The impact of nanoparticles size on luminescent properties of LaPO<sub>4</sub>: Eu<sup>3+</sup> systems, Book of abstracts, Canary Islands, Tenerife, Spain, 13.-17. Nov, 2017 pp. PE12 - PE12

5. Miroslav Dramićanin, Dragana Jovanović, Slobodan Dolić, Tamara Gavrilović, Jovana Periša, **Jelena Papan**, Multifunction applications of lanthanide doped ultra-small vanadate and phosphate nanoparticles, Book of abstracts, Gdanjsk, Poljska, 9. - 14. Jul, 2017, pp. 53 - 53

*Saopštenje sa nacionalnog skupa štampano u izvodu (M64):*

1. Marijana Marković, Milica Jović, **Jelena Papan**, Dalibor Stanković, Goran Roglić, Dragan Manojlović: "Bioassays for toxicity evaluation of azo dye electrochemical degradation using Zr and C electrodes". 6th Symposium Chemistry and Environmental Protection EnviroChem 2013, BOOK OF ABSTRACTS, Vršac, Serbia 21.05-24.05.2013. p. 142

2. **Jelena M. Papan**, Milica S. Jović, Goran M. Roglić, Marijana Marković, Ivan B. Anđelković, Biljana P. Dojčinović, Dalibor M. Stanković, Dragan D. Manojlović: "Degradation of triketone herbicides, in Danube water, with chlorine-dioxide". 51st Meeting of Serbian Chemical Society, Niš, Serbia 5.06-7.06.2014. p. 55

3. **Jelena Papan**, Dragana Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Synthesis, morfological and optical properties of new red phosphors RE<sub>2</sub>Hf<sub>2</sub>O<sub>7</sub>: 1at. % Eu<sup>3+</sup> (RE=Y, Gd, Lu)". Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, Book of Abstracts, 5.11.2016, p. 91

*Rad u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a):*

1. **Jelena Papan**, Katarina Vuković, Scott P. Ahrenkiel, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Detailed study of structural and luminescent properties of  $Y_{2-x}Eu_xZr_2O_7$  ( $0 < x < 1$ ) nanophosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, **712** (2017) 437-444. **IF<sub>2015</sub> = 3,01**

*Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):*

1. **Jelena Papan**, Dragana J. Jovanović, Katarina Vuković, Krisjanis Smits, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin, Europium(III)-doped  $A_2Hf_2O_7$  (A= Y, Gd, Lu) nanoparticles: Influence of annealing temperature, europium(III) concentration and host cation on the luminescent properties, *Optical Materials*, **61** (2016) 68-76. **IF<sub>2015</sub> = 2,18**

*Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):*

1. **Jelena Papan**, Milica Sekulić, Dragana J. Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Optical and morphological properties of new red  $Y_2Hf_2O_7:Eu^{3+}$ ". The 4<sup>th</sup> International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, BOOK OF ABSTRACTS, Budva, Montenegro 31.08-4.09.2015. p. 230

*Saopštenje sa nacionalnog skupa štampano u izvodu (M64):*

1. **Jelena Papan**, Dragana Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin: "Synthesis, morfological and optical properties of new red phosphors  $RE_2Hf_2O_7$ : 1at. %  $Eu^{3+}$  (RE=Y, Gd, Lu)". Fourth Conference of Young Chemists of Serbia, Book of Abstracts, 5.11.2016, p. 91

## Изјава о ауторству

Име и презиме аутора \_\_\_\_\_ Јелена Папан \_\_\_\_\_

Број индекса \_\_\_\_\_ ДХ06/2014 \_\_\_\_\_

### Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, структурне и оптичке особине итријум-хафната, итријум-цирконата и

итријум-станата допираних јонима еуропијума

---

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

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_



## Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора           Јелена Папан          

Број индекса           ДХ06/2014          

Студијски програм           доктор хемијских наука          

Наслов рада           Синтеза, структурне и оптичке особине итријум-хафната, итријум-цирконата и итријум-станата допираних јонима еуропијума          

Ментор           проф. др Горан Роглић и проф. Др Мирослав Драмићанин          

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла ради похрањена у **Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског назива 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 аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

\_\_\_\_\_

## Изјава о коришћењу

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

Синтеза, структурне и оптичке особине итријум-хафната, итријум-цирконата и

---

итријум-станата допираних јонима еуропијума

---

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)

2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)

**3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)**

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)

5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)

6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

**Потпис аутора**

У Београду, \_\_\_\_\_

---

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

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

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

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

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

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