

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Ivica T. Vujčić

**EFEKTI VISOKOENERGETSKOG
ZRAČENJA NA STRUKTURNA I
OPTIČKA SVOJSTVA
LUMINESCENTNIH MATERIJALA NA
BAZI RETKIH ZEMALJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2018

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Ivica T. Vujčić

**HIGH ENERGY RADIATION EFFECTS ON
STRUCTURAL AND OPTICAL
PROPERTIES OF LUMINESCENT
MATERIALS BASED ON RARE EARTH**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2018

Mentori:

Dr Slaviša Putić,

Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Miroslav D. Dramićanin,

Naučni savetnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Fizički fakultet

Članovi komisije:

Prof. Dr Marko Rakin

Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Prof. Dr Vesna Radojević

Redovni profesor Univerziteta u Beogradu, Tehnološko-metalurški fakultet

Dr Vesna Đorđević

Naučni saradnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Dr Mina Medić

Naučni saradnik Univerziteta u Beogradu, Institut za nuklearne nauke "Vinča"

Datum odbrane: _____, Beograd

Zahvalnica

Doktorska disertacija je urađena pod mentorstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN "Vinča" i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Slaviše Putića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr Miroslavu Dramićaninu na stručnoj pomoći, saradnji i podršci koju mi je pružio kako u izradi disertacije, tako i u svim situacijama kada mi je njegova pomoć bila potrebna. Izuzetnu zahvalnost dugujem prof. dr Slaviši Putiću na pomoći i podršci oko izbora i realizacije disertacije, korisnim sugestijama i ukazanom poverenju i prijateljstvu tokom dugogodišnje zajedničke saradnje.

Zahvaljujem se i prof. dr Marku Rakinu, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, prof. dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Vesni Đorđević, naučnom saradniku INN "Vinča" i dr Mini Medić, naučnom saradniku INN "Vinča" na dragocenim sugestijama i pomoći tokom izrade ove disertacije.

Takođe, zahvaljujem se dr Veljku Đokiću, naučnom saradniku Inovacionog centra Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Đorđu Veljoviću, docentu Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na pomoći oko realizacije eksperimentalnih rezultata vezanih za morfološku karakterizaciju uzoraka.

Želeo bih da se zahvalim svim kolegama iz laboratorije "Gama" i kolegama sa Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na nesebičnoj podršci prilikom izrade ove doktorske disertacije, kao i kolegama sa Radijacione jedinice INN "Vinča" na čelu sa Slobodanom Mašićem za svu pomoć oko ozračivanja uzoraka.

Na kraju, posebno se zahvaljujem roditeljima, porodici i prijateljima na bezrezervnoj podršci i razumevanju.

Ivica Vujčić

REZIME

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

Fosfori na bazi retkih zemalja predstavljaju jednu od najznačajnijih klasa luminescentnih materijala. Koriste se za konverziju visokoenergetskog zračenja (od UV zračenja do gama zračenja) u zračenje u području vidljive oblasti. Jedna od njihovih najbitnijih primena je u izradi scintilatorskih detektora zračenja. Scintilatori su materijali koji pokazuju scintilaciju – vrstu luminescencije izazvanu jonizujućim zračenjem. Koriste se u medicinskoj dijagnostici, sigurnosnim sistemima, dozimetriji i tomografiji. Kao emisijski centri mogu se koristiti različiti dopanti, najčešće trovalentni joni retkih zemalja kao što su Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} i Nd^{3+} . Pošto su u toku životnog veka scintilatori izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, od velikog je značaja utvrditi promene njihovih strukturnih i optičkih svojstava, u zavisnosti od doze jonizujućeg zračenja kojoj su izloženi. U okviru ove disertacije ispitivan je uticaj visokoenergetskog zračenja na strukturna i optička svojstva oksida i fosfata lantanoida dopiranih jonima europijuma i praeodijuma, koji se mogu koristiti u izradi scintilatorskih detektora zračenja.

Uzorci LaPO_4 fosfora dopirani jonima Eu^{3+} su pripremljeni na visokoj temperaturi metodom reakcije u čvrstoj fazi i ozračeni različitim dozama visokoenergetskog gama zračenja, do doze od 4 MGy. Nisu primećeni nikakvi efekti zračenja na morfologiju i strukturu, što je dokumentovano elektronskom mikroskopijom i rendgenskim difrakcionim merenjem. Sa druge strane, fotoluminescentna merenja su pokazala da emisijska svojstva Eu^{3+} zavise od gama zračenja, promene su primetne za doze do 250 kGy, nakon čega nisu zabeležene dodatne promene. Judd-Ofeltova analiza emisijskih spektara je izvršena u cilju određivanja radijativnih karakteristika fosfora. Analiza je pokazala da verovatnoća radijativnih prelaza opada dok verovatnoća neradijativnih prelaza raste sa povećanjem doze gama zračenja. Kvantna efikasnost emisije je smanjena sa 46% na 35% kada su fosfori LaPO_4 dopirani jonom Eu^{3+} izloženi gama zračenju doze do 250 kGy, dok ne pokazuje dalji pad vrednosti sa povećanjem doze zračenja.

Oksidi tipa $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ gde je Ln = Y, Gd ili Lu su u širokoj upotrebi kao komercijalni scintilatori u medicinskoj i industrijskoj primeni. U ovoj disertaciji,

analizirani su efekti visokoenergetskog zračenja na osobine $(Y_{0,7}Gd_{0,3})_2O_3:Eu^{3+}$ prahova različitih veličina čestica, u nanometarskom opsegu. Prahovi su pripremljeni metodom rastvora polimernog kompleksa. Optimizacijom postupaka žarenja (vremena i temperature) dobijene su nanočestice sa prosečnom veličinom od 20 nm do 120 nm. Uzorci su izloženi gama zračenju doze do 4 MGy. Efekat zračenja na nanočestice različitih veličina praćen je TEM, SEM i Rendgenskom analizom. Nije primećena promena u morfologiji. Izvršena su fotoluminescentna merenja i u cilju dobijanja vrednosti radijativnih vremena života izračunati su parametri Judd-Ofelta, uzimajući u obzir da je efektivni indeks refrakcije različit u jedinjenjima različite veličine nanočestica. U slučaju radioluminescencije intenzitet emisije europijuma se snažno povećava za nanočestice sa dobrom kristalizacijom i bolji intenzitet zračenja pokazuju veće čestice što je posledica manjeg odnosa površine i zapremine čestice. Usled delovanja gama zračenja, varijacije u intenzitetu se pojavljuju samo na površini nanočestica, što utiče i na parametre Judd-Ofelta. Povećanje doza do 4 MGy nije pokazalo oštećenja prilikom posmatranja difrakcijom rendgenskih zraka jer se oštećenja javljaju uglavnom na površini čestice. Ova oštećenja su se pokazala prilikom merenja luminescencije pod UV/Vis ekscitacijom.

Uzorci YPO_4 fosfora dopirani trovalentnim jonom Pr^{3+} su pripremljeni sol-gel metodom i tretirani različitim dozama gama zračenja, od 250 kGy do 4 MGy. Analizirani su efekti zračenja na morfologiju, strukturu i luminescentne osobine. Nisu primećene promene strukture prilikom izlaganja uzoraka gama zračenju. Sa druge strane, morfologija uzoraka se menja. Sa povećanjem doze zračenja, prosečna veličina čestica se povećava. Pokazano je da je moguće kontrolisati veličinu i oblik čestica korišćenjem gama zračenja. Intenzitet emisije Pr^{3+} brzo opada kada su uzorci izloženi dozama do 250 kGy, a zatim ostaje gotovo isti sa povećanjem doze zračenja. Efekat promene boje prahova nakon izlaganja zračenju ocenjen je kolorimetrijskim analizama (CIE i $L^*a^*b^*$ sistemi). Utvrđeno je da prahovi menjaju boju pod uticajem zračenja, tj. da prelaze od bele do ružičasto crvene boje. Razlog za to je formiranje kolornih centara usled oštećenja izazvanih zračenjem, ali se boja može jednostavno vratiti u prvobitnu zagrevanjem praha na temperaturi žarenja.

Za merenje doze apsorbovanog zračenja kojom su ispitivani uzorci bili izloženi, korišćen je etilen – hlorbenzenski (ECB) dozimetrijski sistem. Jedan od ciljeva ove teze je bio i provera rezultata dozimetrijskog merenja u kontekstu temperature. Utvrđen je uticaj

temperature merenja na tačnost dobijenih rezultata i optimizovana je temperatura dozimetrijskog merenja.

Dobijeni rezultati strukturnih, morfoloških i optičkih analiza pokazali su da ispitivani prahovi oksidnog i fosfatnog tipa dopirani jonima europijuma i prazeodijuma pokazuju potencijal za širu primenu u industrijskoj proizvodnji scintilacionih detektora zračenja, sa obzirom na lakoću pripreme, dobrog prinosa dobijanja materijala i visoku strukturnu i morfološku stabilnost na uticaj visokoenergetskog zračenja. Detektovane promene optičkih karakteristika prilikom izlaganja visokim dozama jonizujućeg zračenja su adekvatne za njihovu dalju upotrebu u scintilatorskim detektorima zračenja.

ABSTRACT

High-energy radiation effects on structural and optical properties of luminescent materials based on rare earth

Phosphors based on rare earth are one of the most important classes of luminescent materials. They are used to convert high-energy radiation (from UV radiation to gamma radiation) to radiation in the visible area. One of the most important applications of these materials is their use for the production of scintillation radiation detectors. Scintillators are materials that exhibit scintillation - type of luminescence caused by ionizing radiation, and they are used in medical diagnostics, safety systems, dosimetry, and tomography. Various dopants, most commonly trivalent ions of the rare earth such as Eu^{3+} , Pr^{3+} , Ce^{3+} , and Nd^{3+} can be used as emission centers. Since during the lifetime scintillators are exposed to high doses of high-energy radiation, it is very important to determine the changes in their structural and optical properties, depending on the dose of ionizing radiation they are exposed to. Within this dissertation, the influence of high-energy radiation on the structural and optical properties of oxides and phosphates doped with europium and praseodymium ions, which can be used in the production of scintillator radiation detectors, was examined.

The samples of Eu^{3+} activated LaPO_4 phosphors were prepared by a high-temperature solid-state method and irradiated with high-energy gamma radiation doses up to 4 MGy. No effects of radiation on phosphor's morphology and structure were observed, as documented by electron microscopy and X-ray diffraction measurements. On the other hand, photoluminescence measurements showed that the emission properties of Eu^{3+} were affected by gamma-radiation; changes were noticeable for doses up to 250 kGy, after which no additional changes are observed. Judd-Ofelt's analysis of emission spectra was performed in order to determine the radioactive characteristics of phosphorus. The analysis showed that radiative transition probability of Eu^{3+} emission decreases while non-radiative probability increases upon gamma-irradiation. Quantum emission efficiency was reduced from 46% to 35% when Eu^{3+} doped LaPO_4 powders were exposed to gamma-radiation of 250 kGy dose, showing no additional decrease for higher gamma-radiation doses.

$(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3:Eu^{3+}$ ($Ln=Y, Gd, Lu$) are widely used as commercialized scintillators in medical and industrial scanning applications, with high performance and attractive properties. In this dissertation, effects of high-energy radiation on luminescence properties of $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:Eu^{3+}$ powders with different particle sizes in the nanometric range are analyzed. Powders were prepared by polymer complex solution route, followed by annealing. Nanoparticles (NPs) were obtained with an average size between 20 and 120 nm according to annealing conditions (time and temperature). Samples were exposed to gamma-irradiation (doses up to 4 MGy). The effect of irradiation on different nanoparticle size is followed by XRD, SEM, and TEM. No change was observed in structure and morphology. In order to obtain the radiative lifetime values, the Judd-Ofelt parameters were calculated, taken into account that the effective refractive index is different in the nanosize compounds. In the case of radioluminescence, the intensity strongly increases for nanoparticles with good crystallization, i.e. after thermal annealing. In general, this also corresponds to the bigger nanoparticles size and a decrease of the surface/volume ratio. Under gamma excitation according to the material size further variation of the Eu^{3+} intensity occurs most likely at the surface of the nanoparticles which only slightly influence the Judd-Ofelt parameters. Indeed increasing irradiation doses up to 4 MGy do not reveal volume damage from X-rays diffraction, but damage occurs mainly at the particles surface.

Samples of YPO_4 phosphors doped with trivalent ion Pr^{3+} were prepared by sol-gel method and treated with different doses of gamma radiation, from 0.25 MGy to 4 MGy. Effects of radiation on morphology, structure and luminescent properties were analyzed. The structure remains almost unchanged after irradiation. On the other hand, it has been determined that the radiation affects morphology change, as the particle size increases with increasing of the radiation dose. It has been showed that it is possible to control the size and shape of the particles using a gamma irradiation. The intensity rapidly decreases when the samples are exposed to a dose of 0.25 MGy, and then gradually decreases with increasing of irradiation dose. The color efficiency of powders was evaluated by colorimetric analysis (CIE and $L^*a^*b^*$ systems). It has been observed that powders change color under the influence of radiation, i.e. they pass from white to pinkish red. The reason for this is the formation of color centers due to radiation damage but the color can be returned by simply heating the powders to the temperature of the annealing.

To measure the dose of absorbed radiation, the ethylene-chlorobenzene (ECB) dosimetric system was used. One of the aims of this thesis was to check the results of the dosimetric measurement in the context of temperature. The influence of the measurement temperature on the accuracy of the obtained results was determined and the temperature of the dosimetric measurement was optimized.

The obtained results of structural, morphological and optical analyzes showed that the examined oxide and phosphate-type powders doped with ions of europium and praseodymium show potentials for wider application in industrial production of scintillation radiation detectors, taking into consideration the ease of preparation, good yields of materials and high structural and morphological stability to the impact of high-energy radiation. The detected changes in optical properties during exposure to high doses of ionizing radiation are adequate for their further use in scintillation radiation detectors.

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	4
2.1. Luminescencija: definicija i tipovi	4
2.2. Fotoluminescencija, fluorescencija i fosforescencija	8
2.3. Radioluminescencija	11
2.4. Luminescentni materijali	12
2.5. Luminescentni centri, aktivatori, koaktivatori	13
2.6. Scintilatori	15
2.6.1. Mehanizmi scintilacije	21
2.6.2. Aktivatori scintilatora	23
2.6.3. Klasifikacija neorganskih scintilatora	24
2.6.4. Scintilatori dopirani jonima retkih zemalja	30
2.6.5. Scintilatori na bazi oksida i fosfata dopiranih jonima retkih zemalja	32
2.6.6. Uticaj defekata kristalne strukture na svojstva scintilatora	34
2.7. Judd-Ofeltova teorija	41
2.8. Jonizujuće zračenje	44
2.8.1. Vrste jonizujućeg zračenja	44
2.8.2. Izvori jonizujućeg zračenja	51
2.8.3. Primena jonizujućeg zračenja	54
2.8.4. Detektori jonizujućeg zračenja	58
2.8.5. Merenje doze jonizujućeg zračenja	61
3. EKSPERIMENTALNI DEO	67
3.1. Hemikalije i materijali korišćeni u radu	67
3.2. Sinteza $\text{LaPO}_4:10\% \text{Eu}$	68
3.3. Sinteza $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3:5\% \text{Eu}$	68
3.4. Sinteza $\text{YPO}_4:0.1\% \text{Pr}$	69
3.5. Ozračivanje uzoraka	70
3.6. Opis procedura korišćenih za karakterizaciju materijala	70
3.6.1. Elektronska mikroskopija	70
3.6.2. Rendgenostruktorna analiza (XRD)	76
3.6.3. Fotoluminescentna spektroskopija	78
3.6.4. Difuzno-refleksiona spektroskopija	80
4. REZULTATI I DISKUSIJA	85

4.1. LaPO ₄ :10% Eu ³⁺	85
4.1.1. Morfologija.....	85
4.1.2. Struktura	86
4.1.3. Fotoluminescentna merenja.....	88
4.1.4. Judd-Ofeltova analiza.....	90
4.2. (Y, Gd) ₂ O ₃ :5% Eu	94
4.2.1. Morfologija.....	96
4.2.2. Struktura.....	99
4.2.3. Fotoluminescentna merenja.....	102
4.2.4. Judd-Ofeltova analiza.....	104
4.2.5. Radioluminescencija	108
4.3. YPO ₄ :0.1% Pr ³⁺	110
4.3.1. Morfologija.....	111
4.3.2. Struktura	113
4.3.3. Fotoluminescentna merenja.....	115
4.3.4. Formiranje kolornih centara i oporavak temperaturnim tretmanom	117
4.4. Tačnost određivanja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB – oscilometrijskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja	123
5. ZAKLJUČAK	128
LITERATURA.....	131

1. UVOD

Luminescentni materijali na bazi retkih zemalja u literaturi se često nazivaju fosforima i obuhvataju materijale koji pokazuju fenomen fosforescencije (emitovanje elektromagnetnog zračenja tokom elektronskog prelaska iz tripletnog u singletno stanje) [1]. Odlikuju ih dugotrajna elektronska pobuđena stanja i uska linija emisionog spektra. Ovi materijali mogu biti u obliku praha, filma, stakla ili keramike. Koriste se za konverziju visokoenergetskog zračenja (od UV zračenja do gama zračenja) u zračenje u području vidljive oblasti [2, 3]. Oksidi i fosfati lantanoida dopirani jonima retkih zemalja su značajna kategorija fosfora zbog odličnih performansi, kao što su svetlosna emisija koja pokriva čitav vidljivi opseg i stabilnost pri visokim temperaturama, visoka gustina i svetlosni odziv i niska vrednost luminescentnih gubitaka. Ovi materijali imaju široku primenu u različitim oblastima, mogu se koristiti za izradu specijalnih stakala [4], u laserskoj tehnologiji [5], za izradu fluorescentnih lampi [6], plazma displej panela [7, 8], električnih provodnika [9], u industrijskim i bezbedonosnim kontrolama [10], sigurnosnim sistemima [11] i dozimetriji [12].

Takođe, ovi materijali se mogu koristiti kao scintilacioni detektori zračenja [13, 14]. Scintilator je materijal koji pokazuje scintilaciju – vrstu luminescencije izazvanu jonizujućim zračenjem. Kao emisioni centar mogu se koristiti različiti dopanti, najčešće trovalentni joni retkih zemalja kao što su Eu^{3+} [15], Pr^{3+} [16], Ce^{3+} [17] i Nd^{3+} [18]. Scintilacioni detektori se koriste u medicinskoj dijagnostici [19], sigurnosnim sistemima [20, 21], dozimetriji [22] i tomografiji [23]. Veoma bitne karakteristike scintilatora su transparentnost, visoka gustina i stabilnost nakon izlaganja dejstvu jonizujućeg zračenja.

Uzimajući u obzir činjenicu da su u toku životnog veka scintilatori izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, veoma je značajno utvrditi promene njihovih funkcionalnih svojstava, a posebno luminescencije, u odnosu na dozu zračenja kojoj su izloženi. Jonizujuće zračenje u manjem ili većem obimu uzrokuje oštećenja kod svih poznatih scintilatora u kristalnom obliku. Najčešći oblik oštećenja zračenjem je pojava apsorpcionih traka indukovanih zračenjem koje se javljaju usled formiranja kolornih centara. Ove apsorpcione trake smanjuju dužinu slabljenja svetlosti u kristalu [24].

Takođe, radijaciona oštećenja uzrokuju fosforescenciju u vidu naknadne emisije (*eng: afterglow*) [25]. Ova vrsta oštećenja dovodi do pojave šuma pri očitavanju. Treća vrsta oštećenja izazvanog jonizujućim zračenjem je oštećenje scintilacionog mehanizma što dovodi do smanjenog emitovanja svetlosti i neravnomernog svetlosnog odziva [26]. Oštećenja nekih scintilatora izazvana visokoenergetskim zračenjem su opisana u literaturi [27–30]. Hollerman i saradnici su ispitivali degradaciju fotoluminescencije tokom izlaganja nekih oksida retkih zemalja protonskom zračenju. Posebno je opisan uticaj ovog zračenja na oksid itrijum aluminijum garnet (YAG), $Y_3Al_5O_{12}$ u obliku praha [27]. Kaczmarek je proučavao uticaj gama i protonskog zračenja na koeficijent apsorpcije različitih oksidnih jedinjenja, uključujući i YAG fosfore [28], dok su Weeden Wright i saradnici objavili rad o efektu jonizujućeg zračenja na luminescentna svojstva lantan cirkonata (LZO) dopiranog europijumom [29]. Gundiah i Cheetham su ispitivali efekat zračenja na YAG scintilator dopiran trovalentnim jonom Ce^{3+} [30].

U cilju utvrđivanja radijacionih efekata u luminescentnim materijalima dopiranim jonima retkih zemalja, u okviru ove teze korišćen je oksid itrijuma i gadolinijuma dopiran trovalentnim jonom europijuma, i fosfati lantana i itrijuma dopirani trovalentnim jonima europijuma odnosno prazeodijuma. Ispitivan je uticaj visokoenergetskog gama zračenja na morfologiju, strukturu i optičke karakteristike navedenih materijala.

Oksidi tipa $(Y_{1-x}Ln_x)_2O_3:Eu^{3+}$ ($Ln=Y, Gd, Lu$) koji imaju široku primenu kao komercijalni medicinski i industrijski scintilatori zbog svojih dobrih performansi. Analizirani su uticaji visokoenergetskog zračenja na luminescentna i strukturna svojstva navedenih prahova različitih veličina čestice. Prahovi su pripremljeni metodom polimernog kompleksa, a različitim uslovima žarenja dobijeni su prahovi sa prosečnim veličinama čestica između 20 nm i 120 nm. Uzorci su bili izloženi dozama gama zračenja do 4 MGy. Ozračivanje je vršeno u Radijacionoj jedinici za industrijsku sterilizaciju i konzervaciju u okviru Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke “Vinča”. Praćen je efekat zračenja na strukturu, morfologiju, stabilnost i vreme gašenja luminescencije nanočestičnih prahova. Takođe, ispitivane su radioluminescentne karakteristike materijala pre i nakon zračenja.

$LaPO_4$ fosfori dopirani trovalentnim jonom Eu^{3+} mogu se sintetisati na više načina. U okviru ove teze nanomaterijal $LaPO_4:Eu^{3+}$ je sintetisan visokotemperaturnom metodom

čvrstog stanja (solid-state) uz korišćenje lantan oksida, europijum oksida i amonijum hidrogenfosfata kao reaktanata. Sistematski je praćen uticaj gama zračenja na morfologiju, strukturu i luminescenciju $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$. Komparativna analiza efekata zračenja na luminescenciju izvedena je pomoću UV ekscitacije u uzorcima ozračenim različitim dozama gama zračenja.

YPO_4 fosfor dopiran trovalentnim jonom Pr^{3+} je pripremljen sol-gel metodom i tretiran različitim dozama gama zračenja, od 250 kGy do 4 MGy. Analizirani su efekti zračenja na morfologiju, strukturu i luminescentne karakteristike. Takođe, ispitivan je uticaj zračenja na promenu boje uzoraka. Efikasnost boje prahova procenjena je kolorimetrijskom analizom (CIE i $L^*a^*b^*$ sistemi).

Za merenje doze apsorbovanog zračenja kojom su ispitivani uzorci bili izloženi, korišćen je etilen – hlorbenzenski (ECB) dozimetrijski sistem. On se temelji na procesu radiolitičkog formiranja hlorovodične kiseline (HCl) u vodenom rastvoru hlorbenzena u etanolu pod dejstvom jonizujućeg zračenja. Postoje brojne analitičke metode merenja količine HCl u etanolu. Ovde je korišćena oscilotitracija kao brza, laka i pouzdana metoda za merenje količine formirane HCl. Rastvor hlorbenzena u etanolu u kome koncentracija nastalog HCl linearno raste s dozom namenjen je dozimetriji visokih doza. Prema podacima Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), ECB je jedan od tri najrasprostranjenija dozimetrijska sistema u istraživačkim i industrijskim postrojenjima za ozračivanje u svetu. Ovaj dozimetrijski sistem pruža zadovoljavajuću preciznost merenja apsorbovane doze, relativno je jeftin, i stabilan je u dugom vremenskom periodu, tako da se merenje može ponoviti i nakon nekoliko godina. Međutim, temperatura merenja značajno utiče na tačnost dobijenih rezultata. U okviru ove doktorske disertacije takođe je pokazana zavisnost izmerene doze apsorbovanog zračenja od temperature na kojoj se vrši merenje, i utvrđeno je da je neophodno termostatirati dozimetre pre svakog merenja, kao i izvršiti kalibraciju na temperaturi merenja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Luminescencija: definicija i tipovi

Luminescencija je pojava hladnog zračenja svetlosti. Kao takva razlikuje se od emitovanja svetlosti dobijene spaljivanjem drveta ili uglja, iz rastopljenog gvožđa ili žice koja se zagreva električnom energijom. Efekat luminescencije se može videti u neonskim i fluorescentnim sijalicama, televizijskim ekranima, nekim životinjama (na primer svici), prirodnim fenomenima kao što su munje ili polarna svetlost. U svim ovim fenomenima emisija svetlosti ne dolazi od materijala koji je zagrevan iznad sobne temperature, tako da se luminescencija često naziva hladnom svetlošću. Praktična vrednost luminescentnih materijala leži u njihovoj sposobnosti da transformišu nevidljive oblike energije u vidljivo svetlo.

Do emisije svetlosti iz luminescentnih materijala dolazi nakon što odgovarajući materijal apsorbuje energiju iz izvora kao što su ultraljubičasto ili rendgensko zračenje, gama zračenje ili hemijske reakcije. Energija dovodi atome u pobuđeno stanje, a potom, pošto su takva stanja nestabilna, atom se vraća u osnovno stanje, a apsorbovana energija se oslobađa u obliku svetlosti, toplote, ili svetlosti i toplote zajedno. Efikasnost luminescencije zavisi od stepena transformacije energije ekscitacije u svetlost, i relativno mali broj materijala ima dovoljnu efikasnost luminescencije za praktičnu upotrebu.

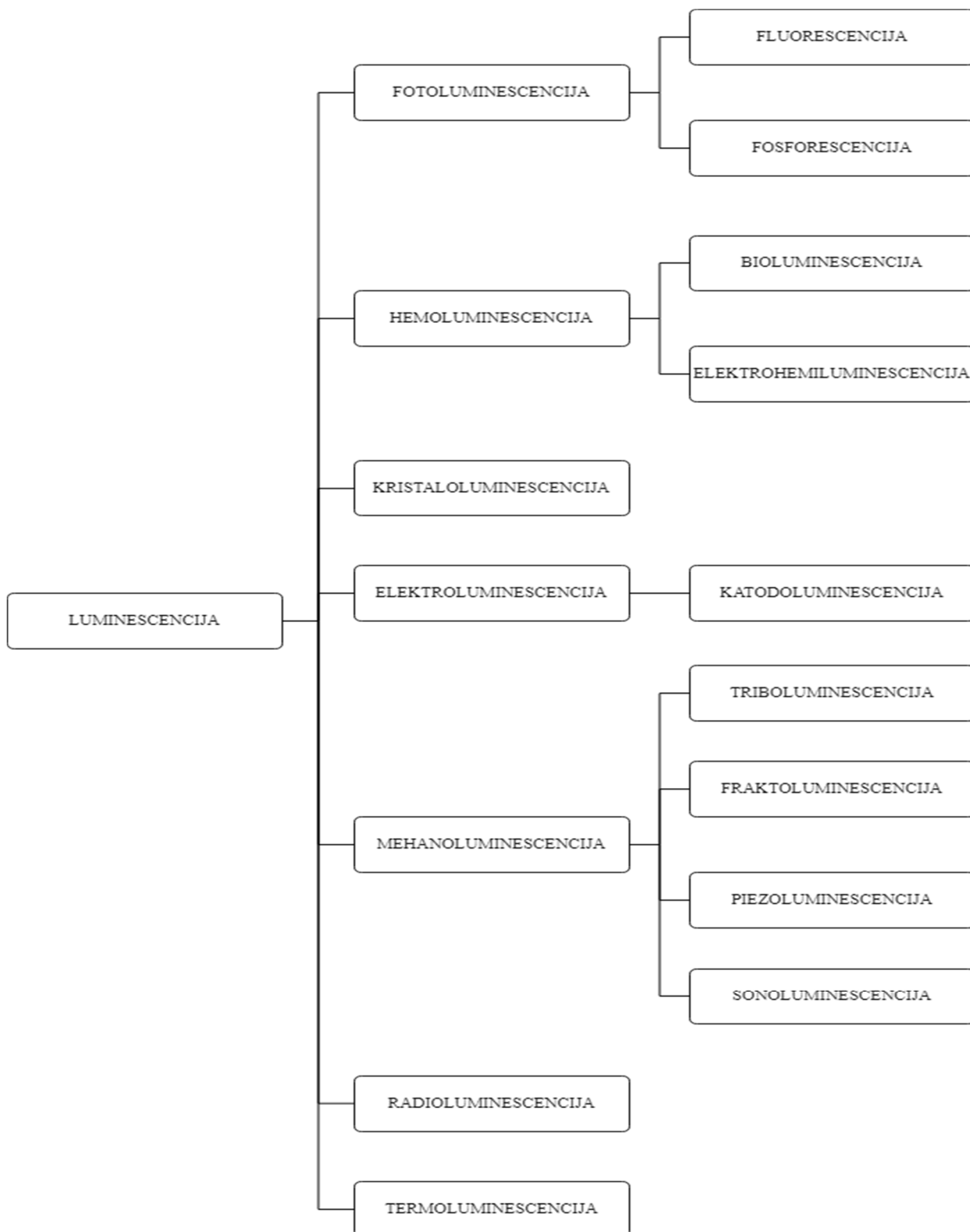
Prva istraživanja luminescencije započeta su još početkom XVII veka kada je Vincenzo Cascariolo, alhemičar iz Bolonje, zagrejao smešu barijum sulfata u obliku barita i uglja. Prah dobijen nakon hlađenja svetleo je plavičastim sjajem, a Cascariolo je primetio da se ovaj sjaj može vratiti izlaganjem praha sunčevoj svetlosti. Materijal je nazvan lapis solaris (ili sunčani kamen) [31]. 1866. godine opisan je cink sulfid, jedan od najvažnijih luminescentnih materijala u savremenoj tehnologiji [32]. Prvi komercijalno dostupan luminescentni materijal sintetisan je 1870. godine. To je kalcijum sulfid, “Balmainova boja” [33].

Jedno od prvih naučnih istraživanja luminescencije koju emituju svici ili trulo drveće obavio je engleski naučnik Robert Boyle 1672. godine [34], i još tada je uspostavio neke

od osnovnih svojstava bioluminescentnih sistema: svetlost iz ovih sistema je hladna, mogu je inhibirati neki hemijski agensi kao što su alkohol, hlorovodonična kiselina ili amonijak, i emisija svetlosti se dešava uz prisustvo kiseonika. Iako bioluminescentni sistemi još nisu pronašli značajniju praktičnu primenu, njihovo istraživanje je zanimljivo zbog visoke efikasnosti luminescencije.

1888. godine Eilhard Wiedemann je prvi klasifikovao različite tipove fosfora prema vrsti ekscitacije i on je zaslužan za uvođenje termina luminescencije, fotoluminescencije, elektroluminescencije, termoluminescencije, kristaloluminescencije, triboluminescencije i hemiluminescencije [35].

Svaki oblik luminescencije zahteva neku vrstu energije koja dovodi do emisije svetlosti, pa se tipovi luminescencije razlikuju po tome odakle ta energija dolazi. Postoji više načina klasifikacije tipova luminescencije, i na slici 2.1. je prikazan jedan od načina klasifikacije prema izvoru energije koji dovodi do emisije.



Slika 2.1. Podela luminescencije prema izvoru energije koji dovodi do emisije svetlosti

Kod **fotoluminescencije** izvor energije je apsorpcija elektromagnetnog zračenja (fotoni). Fotoluminescencija uključuje **fluorescenciju** (brza emisija fotona (nekoliko nanosekundi) od singletnog do osnovnog stanja) i **fosforescenciju** (odloženo emitivanje fotona (od milisekunde do nekoliko sati) iz tripletnog pobuđenog stanja). Energetski izvor **hemiluminescencije** su hemijske reakcije. Ovaj tip luminescencije može se podeliti na **bioluminescenciju** (izazvanu biohemijskim reakcijama u živim organizmima, kao što su svici) i **elektrohemiluminescenciju** (rezultat elektrohemijskih reakcija). Kod **kristaloluminescencije** izvor energije je kristalizacija, proces u kome se čvrsti kristali talože iz rastvora, rastopa ili ređe direktno iz gasa. **Elektroluminescencija** ima za izvor energije električnu struju koja prolazi kroz supstancu. Kao poseban oblik elektroluminescencije može se izdvojiti **katodoluminescencija** koja nastaje od elektrona koji udare u luminescentni materijal. Izvor energije **mehanoluminescencije** je neko mehaničko dejstvo na čvrst materijal, a prema vrsti tog dejstva možemo je podeliti na **triboluminescenciju** (generiše se kada se veze u materijalu raskidaju grebanjem, drobljenjem ili trenjem), **fraktoluminescenciju** (kada su veze u određenim kristalima prekinute prelomima), **piezoluminescenciju** (proizvedena akcijom pritiska na određene čvrste materijale) i **sonoluminescenciju** (generiše se implodiranjem mehurića u tečnosti pobuđenog zvukom). Kod **radioluminescencije** izvor energije koji dovodi do svetlosne emisije je jonizujuće zračenje, a kod **termoluminescencije** toplota.

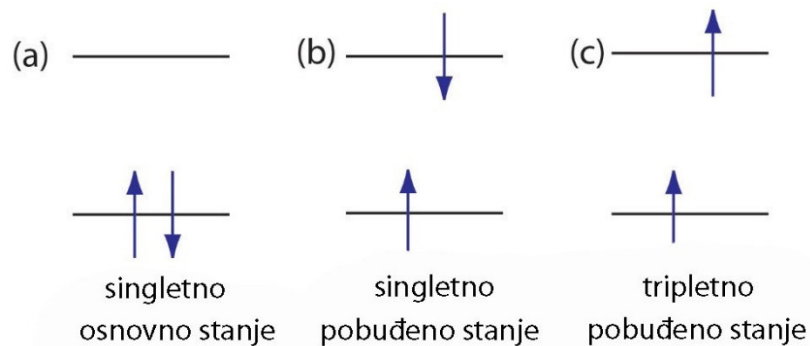
Kao što je pomenuto ranije, ova podela nije striktna, i razlikuje se od autora do autora. Takođe, više različitih vrsta luminescencije se može kombinovati. Na primer, fluorescentne svetiljke rade na principu kombinacije elektroluminescencije i fluorescencije. Električno pražnjenje prolazi kroz gas žive u unutrašnjosti cevi, stvarajući jake emisije na vrlo specifičnim talasnim dužinama, sa najvećim pikom u ultraljubičastoj oblasti. Unutrašnjost stakla je obložena fosforom koji apsorbuje ultraljubičastu boju i re-emituje je kao vidljivo svetlo putem fluorescencije. Svetleće diode (LED) rade na principu elektroluminescencije, sa strujom koja prolazi kroz poluprovodnički materijal.

U ovom radu prilikom ispitivanja svojstava materijala korišćene su metode za ispitivanje efekata fotoluminescencije i radioluminescencije, pa će ova dva tipa luminescencije biti obrađena detaljnije.

2.2. Fotoluminescencija, fluorescencija i fosforescencija

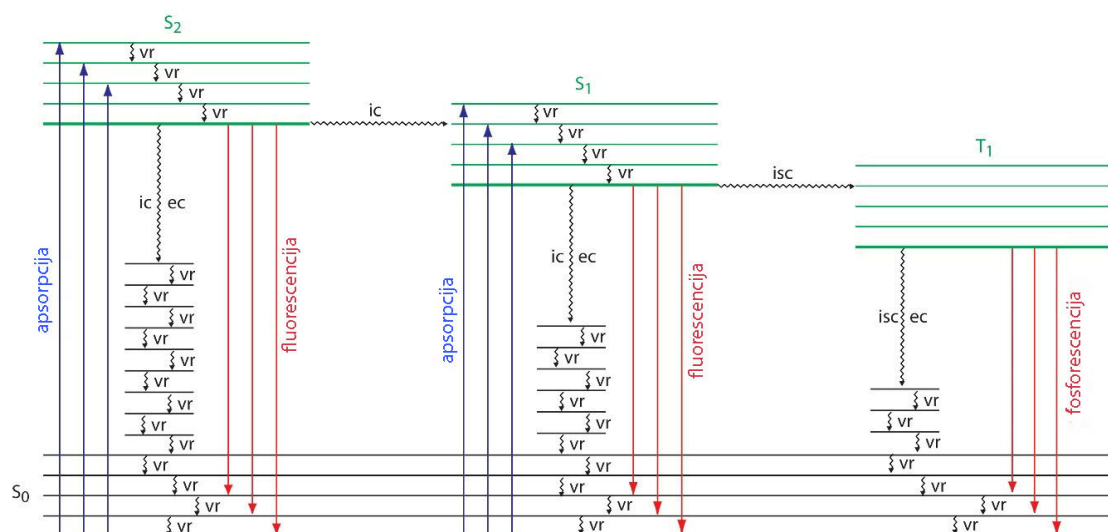
Do fotoluminescencije dolazi kada se na pojedine materijale deluje elektromagnetnim zračenjem, i može varirati od vidljive svetlosti, preko ultraljubičaste, rendgenskog i gama zračenja. Dokazano je da je kod luminescencije izazvane putem svetlosti talasna dužina emitovane svetlosti uglavnom jednaka ili viša od ekscitovane svetlosti (tj. energija je jednaka ili manja). U nekim retkim slučajevima, kada se koristi intenzivno ozračivanje laserskim snopovima ili kada dovoljna toplotna energija doprinosi procesu pobude elektrona, emitovana svetlost može biti manje talasne dužine od ekscitovanog svetla (anti-Štokovo zračenje [36]). Činjenicu da se fotoluminescencija može pobuditi i putem ultraljubičastog zračenja prvi put je primetio nemački fizičar Johann Wilhem Ritter 1801. godine [37], kada je istraživao ponašanje fosfora izloženih svetlosti različitih boja. Transformacija ultraljubičastog svetla u vidljivu oblast ima veliki praktični značaj. Gama i rendgenski zraci pobuđuju kristalne fosfore preko procesa jonizacije (odvajanjem elektrona iz atoma), nakon čega sledi rekombinacija elektrona i jona uz emitovanje vidljive svetlosti. Ovo svojstvo se koristi kod fluoroskopa koji se primenjuje u rendgen dijagnostici i kod scintilatorskih brojača koji detektuju i mere gama zrake usmerene na disk sa fosforom koji je povezan za fotomultiplikatorsku cev (uređaj koji pojačava svetlosne signale).

Za par elektrona koji zauzimaju isto osnovno elektronsko stanje i imaju suprotne spinove kaže se da su u singletnom stanju (Slika 2.2a). Kada čestica apsorbuje foton, jedan od njenih valentnih elektrona prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje uz očuvanje elektronskog spina (slika 2.2b). Emisija fotona iz singletnog pobuđenog stanja u singletno osnovno stanje naziva se fluorescencija. Verovatnoća fluorescencije je jako visoka i prosečno vreme života elektrona u pobuđenom stanju je samo $10^{-5} - 10^{-8}$ s. Fluorescencija zato brzo nestaje nakon uklanjanja izvora pobuđivanja. U nekim slučajevima, elektron se iz singletnog pobuđenog stanja transformiše u tripletno pobuđeno stanje (Slika 2.2c) u kojem se njegov spin ne upari sa osnovnim stanjem. Emisija između tripletnog pobuđenog stanja i singletnog osnovnog stanja, naziva se fosforescencija. Budući da se prosečno vreme života fosforescencije kreće od 10^{-4} do 10^4 s, fosforescencija se može nastaviti neko vreme nakon uklanjanja izvora pobuđivanja.



Slika 2.2. Elektronske konfiguracije za (a) singletno osnovno stanje (b) singletno pobuđeno stanje (c) tripletno pobuđeno stanje

Potrebno je razmotriti šta se dešava sa molekulom nakon apsorpcije fotona. Pretpostavimo da elektron na početku zauzima najniži nivo vibracione energije svog elektronskog osnovnog stanja, što je singletno stanje označeno sa S_0 na slici 2.3. Apsorpcija fotona pobuđuje elektron na jedno od nekoliko vibracionih energetskih nivoa u prvom pobuđenom elektronskom stanju S_1 ili drugom pobuđenom elektronskom stanju S_2 . Oba ova stanja su singletna stanja. Do relaksacije u osnovno stanje dolazi nizom mehanizama, od kojih neki uključuju emisiju fotona a kod drugih se emisija fotona ne javlja. Ovi mehanizmi relaksacije su prikazani na slici 2.3. gde je elektronsko osnovno stanje prikazano crnom bojom, a tri elektronska pobuđena stanja su prikazana zelenom bojom. Najverovatniji put relaksacije je onaj sa najkraćim vremenom života za pobuđeno stanje.



Slika 2.3. Dijagram energetske nivoa za molekul koji prikazuje puteve za deaktivaciju pobuđenog stanja: vr - vibraciona relaksacija, ic - interna konverzija, ec - eksterna konverzija, isc - međusistemski prelazak.

Vibraciona relaksacija, interna konverzija, eksterna konverzija i međusistemski prelazak predstavljaju neradijativne deaktivacije, kada elektron prelazi u nepobuđeno stanje bez emitovanja fotona. Kod vibracione relaksacije elektron u pobuđenom vibracionom nivou gubi energiju prelaskom na niži vibracioni nivo u istom elektronskom stanju. Kod interne konverzije elektron u osnovnom vibracionom nivou ili ekscitovanom stanju prelazi direktno na viši vibracioni energetski nivo ili niže stanje elektronske energije sa istim spinom. Kombinacijom internih konverzija i vibracionih relaksacija, elektron u pobuđenom elektronskom stanju se može vratiti u osnovno elektronsko stanje bez emitovanja fotona. Sličan oblik neradijativne deaktivacije je eksterna konverzija u kojoj se višak energije prenosi u rastvarač ili neku drugu komponentu matrice uzorka. U međusistemskom prelasku, elektron na osnovnom vibracionom energetskom nivou ili pobuđenom elektronskom stanju prelazi na viši vibracioni energetski nivo ili niže stanje elektronske energije sa različitim spinom [38].

Fluorescencija se javlja kada se elektron u pobuđenom stanju vraća u elektronsko stanje niže energije emitovanjem fotona. Pošto se elektroni vraćaju u svoje osnovno stanje najbržim mehanizmom, fluorescencija se primećuje samo ako je efikasnija od kombinacije internih konverzija i vibracionih relaksacija.

Elektron na tripletnom elektronskom pobuđenom stanju najniže vibracione energije normalno prelazi u singletno stanje međusistemskim prelaskom ili eksternom konverzijom u osnovno stanje. Fosforescencija se javlja kada elektron prelazi u osnovno stanje uz emitovanje fotona.

2.3. Radioluminescencija

Radioaktivni elementi mogu emitovati alfa čestice (jezgra helijuma), elektrone i gama zrake (visokoenergetsko magnetno zračenje). Izraz radioluminescencija, prema tome, znači da je odgovarajući materijal pobuđen energijom zračenja radioaktivne supstance. Kada alfa čestice bombarduju kristalni fosfor, mikroskopskim posmatranjem vidljive su male scintilacije. Ovaj princip uređaja je koristio engleski fizičar Ernest Rutherford da bi dokazao da atom ima jezgro u svom centru. Boje koje se koriste za kazaljke za satove i druge instrumente svoje karakteristike i ponašanje duguju radioluminescenciji. Ove boje se sastoje od fosfora i radioaktivne supstance, npr. tricijuma ili radijuma. Impresivni primer prirodne radioluminescencije je aurora borealis. Radioaktivnim procesima Sunca, ogromne količine elektrona i jona emituju se u prostor preko solarnog vetra. Kada se približavaju Zemlji, koncentrišu se od geomagnetnog polja blizu polova. Proces pražnjenja čestica u gornjoj atmosferi daju polarnu svetlost.

Vilhem Konrad Rendgen je 1895. godine primetio da ekran barijumplatinocijanida sija kada je u blizini uključen visoki napon, i zaključio je da se radi o novoj vrsti zračenja. Ovakvo provodno, nevidljivo zračenje nazvao je X-zračenje (rendgensko zračenje). Mihajlo Pupin je 1906. predložio da se na fotografsku emulziju koju je Rendgen koristio za ispitivanje radioluminescencije nanese fosfor CaWO_4 kako bi se povećala rendgenska apsorpcija [39]. Upravo je CaWO_4 uz ZnS fosfor koji je u najdužoj upotrebi kod primene radioluminescencije. Kasnije, šezdesetih godina prošlog veka, Buchanan, Tecotzky i Wickersheim su otkrili da su fosfori retkih zemalja, kao što je $\text{La}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ i $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S:Tb}$ još bolje optimizovani [40], i ovi materijali imaju veliku primenu u radiologiji. Danas se radioluminescencija najviše koristi u medicini, kontroli materijala i radioastronomiji.

Radioluminescencija se javlja kada se čestica zračenja sudari sa atomom ili molekulom, pobuđujući orbitalni elektron na viši energetski nivo. Čestica obično dolazi od radioaktivnog raspada atoma radioizotopa. Elektron se tada vraća na svoj osnovni energetski nivo uz emitovanje dodatne energije kao foton svetlosti. Taj foton oslobođene svetlosti je obično nevidljiv za ljudsko oko. Zato se u radioluminescentnim izvorima svetlosti radioaktivna materija obično pomeša sa fosforom, koji oslobađa svetlost određene boje kada je pogođen česticom.

2.4. Luminescentni materijali

Prvi sintetisani fosfor je barijum sulfid koji je bio nestabilan u vlažnom vazduhu i imao je veoma nisku efikasnost luminescencije, pa nije našao ozbiljniju primenu. Stabilniji sulfidni fosfor proizveden je 1866. godine zagrevanjem cink oksida u struji vodonik sulfida, kada je Teodor Sidot sintetisao heksagonalni ZnS [41]. 1887. godine postalo je poznato da ovi sulfidi imaju slab efekat luminescencije u hemijski čistom stanju, već da značajniju luminescenciju postižu samo kada sadrže male količine takozvanog aktivatorskog metala. Kasnije je otkriveno da i drugi materijali, kao što su metalni oksidi, silikati i fosfati poseduju efekat luminescencije kada su pripremljeni posebnim postupcima.

Sulfidi cinka i kadmijuma su najvažniji osnovni materijali fosfora sulfidnog tipa. Bitan uslov za dobijanje visoko-efikasnih fosfora je da se ovi sulfidi moraju prvo pripremiti na najvišu moguću vrednost hemijske čistoće pre nego što se precizno doda potrebna količina aktivatora. Emisija cink sulfida se može pomeriti na više talasne dužine povećanjem supstitucije jona cinka jonima kadmijuma. Cink sulfid i kadmijum sulfid su posebno efikasni u elektroluminescenciji. Sulfidni fosfori se sintetišu od čistog cink sulfida ili kadmijum sulfida ili njihovih smeša zagrevanjem na oko 1000°C sa malim količinama (0,1 – 0,001%) soli bakra, srebra, galijuma ili drugih aktivatora, i sa oko 2% natrijuma hlorida ili nekog drugog alkalnog halogenida. Uloga alkalnog halogenida je da olakša proces topljenja i služi kao koaktivator. Samo male količine alkalnog halogenida se integrišu u fosfor, ali ova mala količina je veoma važna za njegovu efikasnost

luminescencije. Cink i kadmijum sulfidi aktivirani bakrom dugo emituju svetlost nakon što je njihovo ozračivanje prekinuto, i to je povoljno za primenu kod radarskih ekrana.

Otkriveno je da određeni **minerali oksidnog tipa** emituju luminescenciju kada se ozrače. Kod nekih od njih, u kristal se prvo mora uvesti aktivator. Primer su rubin (aluminijum oksid aktiviran hromom, daje svetlo-crvena emisiju) i vilemit (cink ortosilikat aktiviran manganom, daje zelenu emisiju). Sa druge strane, šelit (kalcijum volframat) emituje plavu svetlost bez aktivatora. Svi ovi minerali su napravljeni sintetički, sa mnogo većom efikasnošću od onih koji se javljaju u prirodi. **Silikati, borati i fosfati** druge grupe periodnog sistema elemenata, kao što su cink silikat, cink berilijum silikat, i kadmijum fosfat, postaju efikasni fosfori kada se aktiviraju jonima mangana, emitujući svetlost u oblasti spektra od crvenog do zelenog. Oni ulaze u sastav TV ekrana kako bi emitovali plavu (cink sulfat aktiviran srebrom), zelenu (cink ortosilikat aktiviran manganom) i crvenu (itrijum vanadat aktiviran europijumom) boju.

2.5. Luminescentni centri, aktivatori, koaktivatori

Istraživanje hemije fosfora dalo je detaljnu sliku o ulozi pomenutih aktivatora. Joni aktivatora su okruženi jonima domaćina i formiraju luminescentne centre gde se odvija proces eksitacije - emisije fosfora. Ovi centri se ne smeju nalaziti previše blizu da ne bi neradijativno deaktivirali jedni druge unutar kristala domaćina. Za visoku efikasnost, u kristal domaćina se može dodati aktivator u malim količinama, i njegova distribucija mora biti što pravilnija. Pri velikoj koncentraciji aktivatori deluju kao „otrovi“ ili „ubice“ i na taj način inhibiraju luminescenciju. Termin „ubica luminescencije“ se posebno koristi za jone gvožđa, kobalta i nikla čije prisustvo, čak i u malim količinama može inhibirati emisiju svetlosti fosfora.

Fosfori kojima ne treba aktivator, kao što su kalcijum volframat ili cink sulfid, imaju svoje luminescentne centre u posebnim grupama atoma različite simetrije od simetrije kristalne rešetke, kao što je grupa WO_4 u jedinjenju kalcijum volframat $CaWO_4$ ili slično SiO_4 grupa u cink ortosilikatu Zn_2SiO_4 . Takva luminescentna svojstva centra veoma zavise od simetrije susednih jonskih grupa u odnosu na ceo molekul fosfora. Ovo je jasno dokazano

spektralnim pomerenjima kod određenih fosfora aktiviranih jonima lantanoida, koji emituju svetlost u uskim spektralnim regionima. Zbog ovog promenljivog efekta na simetriju luminescentnih centara, male količine (oko 0,2%) TiO_2 ugrađene u ortosilikat cinka daju značajno povećanje luminescencije. TiO_2 se naziva aktivatorom za ojačavanje jer povećava luminescenciju kristala domačina.

Fluksevi (npr. natrijum hlorid) deluju kao koaktivatori tako što olakšavaju inkorporaciju aktivacionih jona. Npr. joni bakra se koriste kao aktivatori cink hloridnih fosfora i obično se unose u obliku Cu (II) . Ako je jedinjenje bakra (II) zagrevanjem ugrađeno u cink sulfid, onda će se bakar (II) sulfid, Cu_2S proizvoditi sa kristalima koji se ne uklapaju u kristalu domačina, cink hloridu, jer je njihov oblik različit i biće moguće da nastane veoma malo luminescentnih centara. Sa druge strane, ako je koaktivator, kao što je NaCl uveden zajedno sa solima bakra (II), onda se joni bakra (II) redukuju da bi formirali bakar (I) hloridne (CuCl) kristale sa istom strukturom kao što ima kristal domačina. Stoga će biti proizvedeno mnogo više luminescentnih centara, a rezultat će biti snažna aktivacija.

Za opisivanje luminescentnog fosfora, bitne su sledeće informacije: vrsta kristalne strukture i hemijski sastav kristala domačina, aktivator (tip i procenat), koaktivator, temperatura i vreme kristalizacije, emisioni spektar i stabilnost. Nekoliko fosfora i njihovih aktivatora su navedeni u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Optičke osobine nekih luminescentnih materijala

fosfor (fosfor/aktivator; koaktivator)	emisija	
	boja	vreme
rombohedralni cink ortosilikat/mangan 0,3%; 1200°C; 60 min	zelena (525 nm)	kratko (0,01 s)
beta cink ostosilikat/mangan 0,3%; 1600°C; 10 min	žuta (610 nm)	kratko (0,01 s)
kubični cink sulfid/bakar 0,03% 950°C; 10 min	zeleno-plava (516 nm)	dugo (nekoliko sati)
heksagonalni cink sulfid/bakar 0,03%; 1250°C; 10 min	zelena (528 nm)	veoma dugo (do 24 sata)

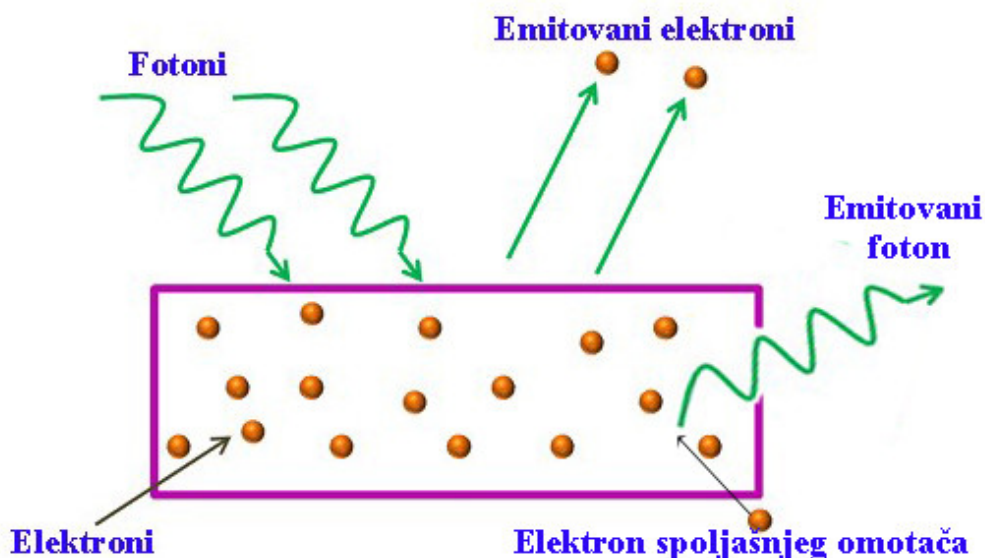
2.6. Scintilatori

Scintilatori su odigrali značajnu ulogu u razvoju moderne fizike. Fenomen scintilacije je omogućio Ernestu Rutherfordu da posmatra α čestice na ekranu izrađenom od cink sulfida, a upravo taj događaj se često uzima kao polazna tačka razvoja moderne nuklearne fizike. Do kraja Drugog svetskog rata cink sulfid i kalcijum volframat su bili najviše korišćeni detektori čestica. Intenzivan razvoj nuklearnih projekata u posleratnom periodu stimulisao je razvoj novih tehnika detekcije jonizujućeg zračenja, uključujući i scintilacione brojače. Sa razvojem eksperimentalne fizike, a naročito sa pojavom fotoelektričnih multiplikatora postalo je jasno da su scintilacioni materijali savršeni uređaji za detekciju elementarnih čestica i merenje njihovih parametara [42–44]. Za veoma kratko vreme (1947–51) otkrivena je pojava scintilacije u različitim organskim i neorganskim jedinjenjima [45–48], tečnostima [49–52], gasovima [53, 54] i polimernim jedinjenjima [55]. U isto vreme otkriven je i najviše korišćeni scintilacioni kristalni materijal, natrijum-jodid aktiviran talijumom, NaI (Tl) [56]. Literatura starijeg datuma [57] definiše scintilaciju kao kratak svetlosni bljesak u scintilatoru izazvan dejstvom jonizujućeg zračenja. Međutim, ova definicija ima nedostatak pošto je ograničena samo na fenomen proizvodnje svetlosti, ali ne i na mehanizam prenosa energije i pretvaranja

energije u svetlost, usled čega može doći do konfuzije u razlikovanju pojmova luminescencija i scintilacija. Mehanizam luminescencije je rezultat radijativne relaksacije aktivnog jona u materijalu nakon direktnog pobuđivanja između njegovog osnovnog stanja i pobuđenih energetske nivoa. Sa druge strane, poreklo scintilacije je gubitak energije jonizujućeg zračenja kroz materiju. Elektroni i γ zraci gube energiju prolaskom kroz materiju na tri načina:

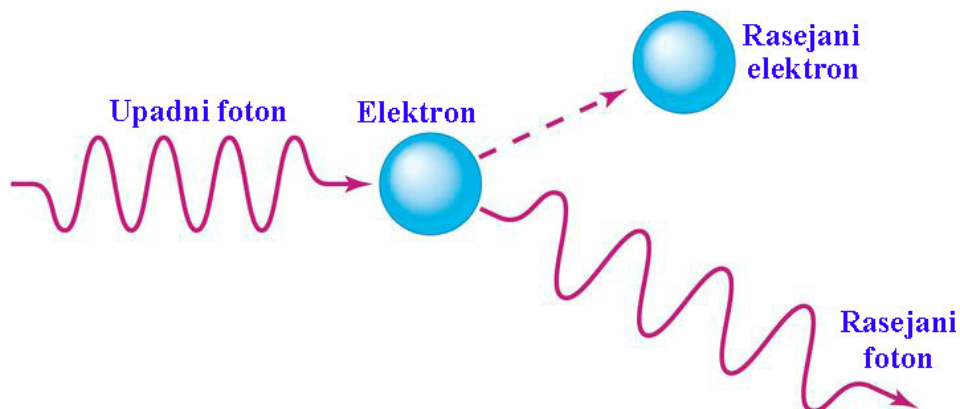
- Fotoapsorpcijom (fotoelektrični efekat);
- Komptonovim efektom (rasejanje);
- Formiranjem elektron-pozitronskih parova.

Fotoelektrični efekat predstavlja interakciju fotona nižih energija sa materijom kroz koju prolazi. Energija upadnog fotona (slika 2.4) se u potpunosti predaje elektronu iz omotača atoma, pri čemu foton nestaje, a elektron napušta atom. Elektron koji napušta atom je iz spoljašnjih orbitala, zato što je energija veze elektrona koji su bliži jezgru istog reda veličine kao i energija upadnog fotona. Pošto tako nastaje jedno ili više praznih mesta u nivoima najbližim jezgru, pri popunjavanju tih nivoa elektronima iz viših energetske nivoa dolazi do emisije karakterističnog rendgenskog zračenja. Najveća verovatnoća fotoelektričnog efekta je onda kada je energija upadnog fotona neznatno veća od energije veze orbitalnog elektrona, pa je fotoelektrični efekat dominantan za niže energije fotona.



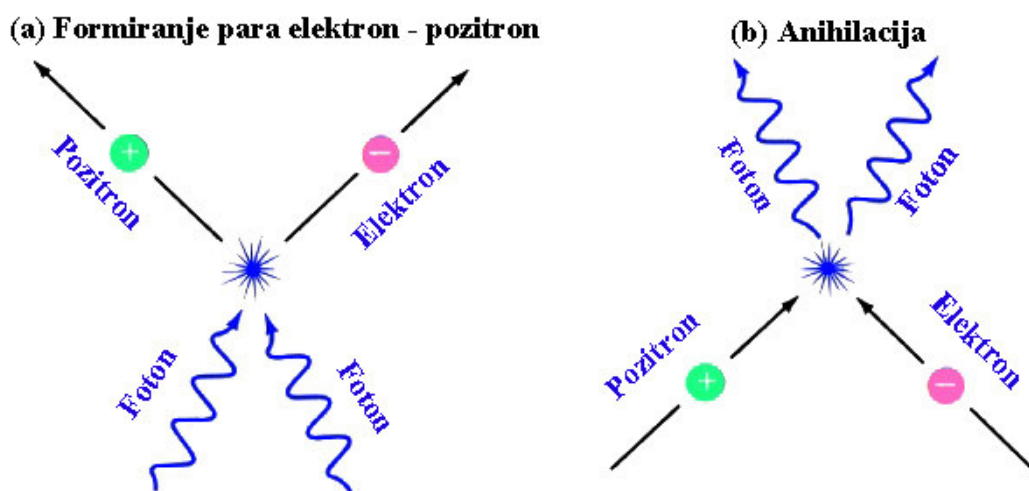
Slika 2.4. Šematski prikaz fotoelektričnog efekta

Kod Komptonovog efekta (slika 2.5) upadni foton reaguje sa elektronom iz spoljašnjih nivoa omotača, ali se ne predaje ukupna energija fotona elektronu. Atom se tom prilikom jonizuje, i nastaje foton niže energije. Ova vrsta interakcije je najverovatnija za fotone energije od 0,1 MeV do 10 MeV.



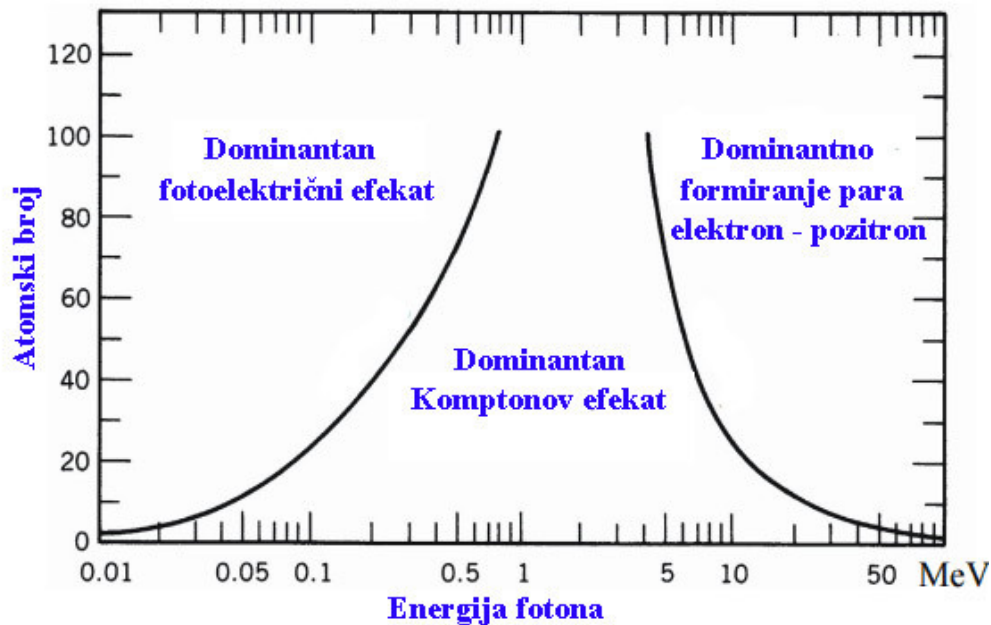
Slika 2.5. Šematski prikaz Komptonovog efekta

Kada fotoni visokih energija (većih od 1,022 MeV) prolaze poljem jezgra atoma ili poljem elektrona iz omotača, dolazi do stvaranja parova čestica. U toj situaciji primarni foton nestaje, a nastaju elektron i pozitron koji se kreću normalno na pravac upadnog fotona, a u suprotnim smerovima (slika 2.6a). Pozitron se nakon usporavanja spaja sa jednim elektronom iz omotača prilikom čega nastaju dva fotona energije od po 0,511 MeV (slika 2.6b).



Slika 2.6. Formiranje para elektron – pozitron i anihilacija

Do koje će interakcije doći prilikom kontakta fotona sa atomom zavisi od energije fotona i atomskog broja materijala kroz koji zračenje prolazi. Verovatnoća da se odigra jedan od tri opisane inetrakcije prikazana je na slici 2.7.



Slika 2.7. Verovatnoća odigravanja određene interakcije u zavisnosti od atomskog broja materijala i energije upadnog fotona

Da bi neki materijal bio scintilator on mora da sadrži luminescentne centre. Luminescentni centri odgovorni za scintilaciju mogu biti joni dopanata ili defekti rešetke. Oni pretvaraju energiju (ili talasnu dužinu) upadne čestice ili fotona (UV, X zrak, gama zrak) u brojne fotone mnogo nižih energija (viših talasnih dužina) u vidljivom opsegu ili opsegu koji je blizu vidljivog, što se može lako detektovati pomoću fotomultiplikatora ili fotodioda. Scintilacija je rezultat niza povezanih procesa koji se karakterišu različitim vremenskim konstantama. Ove procese je opisao Vasiljev [58] i podelio ih u četiri bitne faze (Tabela 2.2).

Tabela 2.2. Osobine pojedinih faza scintilacije i karakteristična vremena svake od faza

Faza	Karakteristično vreme, s
1. Konverzija energije: Početno otpuštanje energije uz formiranje pokretljivih elektrona i šupljina	$\tau_1 = 10^{-18} - 10^{-9}$
2. Termalizacija: Neelastični procesi interakcije pokretljivih elektrona i šupljina i njihova termalizacija	$\tau_2 = 10^{-16} - 10^{-12}$
3. Prenos u luminescentne centre: Formiranje pobuđenih stanja i grupa pobuđenih luminescentnih centara	$\tau_3 = 10^{-12} - 10^{-8}$
4. Emisija svetlosti: Relaksacija pobuđenog luminescentnog centra i emisija scintilacione svetlosti	$\tau_4 > 10^{-10}$

Početno oslobađanje energije u medijumu događa se u širokom vremenskom opsegu, međutim njegovo trajanje ne može biti kraće od $2R/c$ gde je $R \sim 10^{-10}$ m atomski radijus a c brzina svetlosti. Takođe, njegovo trajanje ne može biti duže od vremena prolaska čestice ili gama zraka kroz scintilator i ograničeno je na nekoliko nanosekundi za kristalna neorganska jedinjenja. Neelastični procesi interakcije pokretljivih elektrona i šupljina i njihova termalizacija su prilično brzi procesi u kristalima koji se obično koriste kao scintilacioni materijali. Formiranje pobuđenih stanja i prenos njihovog pobuđenja na luminescentne centre javlja se u vremenskim intervalima koji su uglavnom u opsegu od nekoliko pikosekundi. Na kraju dolazi proces relaksacije pobuđenih luminescentnih centara a odgovarajuća emisija svetlosti je karakterisana vremenskim konstantama u širokom vremenskom rasponu koje su određene karakteristikama kvantne talasne funkcije različitih nivoa koji su uključeni u tranziciju.

Primećujemo da izazivanje scintilacije ne zahteva nužno direktan kontakt čestice sa elektronom ili jezgrom scintilatora. Energija se može prenositi sa čestice na scintilaciju kroz elektromagnetno polje povezano sa česticom. Zbog toga je moguće pobuditi luminescenciju scintilatora i pomoću čestice koja prolazi u neposrednoj blizini površine

scintilatora, bez prolaska kroz nju. Uzimajući ovo u obzir, za scintilaciju možemo da kažemo da je to luminescencija izazvana jonizujućim zračenjem u providnom, dielektričnom medijumu.

Kinetika scintilacije je u mnogim slučajevima kompleksna, i sasvim se drugačije razmatra za slučajeve kristalnih scintilatora i scintilatora u gasovitom i tečnom stanju. Kod gasovitih i tečnih scintilatora, atomi gasova i molekuli organskih jedinjenja se u određenoj meri mogu smatrati slobodnim, sa gotovo potpunim odsustvom interakcija sa medijumom. Zato je vreme gašenja luminescencije jednako vremenskom rasponu gašenja luminescentnih centara pobuđenog stanja τ_r . To znači da su svi kvanti svetlosti emitovani nakon nekoliko perioda τ_r . Sa druge strane, kristalna jedinjenja karakteriše neprekidna distribucija elektronske energije sa energetske procepom $E_g \gg kT$, i odvojena valentna zona više enerije i generalno nepopunjena provodna zona. Širina zabranjene zone između ove dve zone određuje da li je materijal poluprovodnik ($< 2-3$ eV) ili izolator (> 3 eV, uglavnom ≥ 4 eV). Kod provodnika nema zabranjene zone, već se valentna i provodna zona preklapaju. Za određeni materijal mnoštvo luminescencionih centara čiji su radijativni nivoi lokalizovani u zabranjenoj zoni može koegzistirati i ometati jedan drugog. Neki od ovih luminescentnih centara su katjonski ili anjonski kompleksi unutar rešetke ili dopirani joni specifično ugrađeni u kristal. Neki centri se generišu interakcijom jonizujućeg zračenja sa medijumom. Takvi indukovani centri imaju važnu ulogu u scintilaciji jer mogu ublažiti ili ugasiti luminescenciju, ili igrati ulogu elektrona ili donorske šupljine za postojeće radijativne centre kroz sekundarne ekscitacione procese. To su procesi koji se ne generišu samo direktnim interakcijama već i termoaktiviranjem.

Kinetike primarnih i sekundarnih ekscitacija se razlikuju. Ako sa ω_{int} označimo učestalost interakcija između primarnih i sekundarnih luminescentnih centara u medijumu, možemo razlikovati različite slučajeve kinetike u zavisnosti od odnosa srednjeg vremena između interakcija ($1/\omega_{int}$) i vremena formiranja primarnih luminescentnih centara (τ_3), odnosno vremena njihovog radijativnog gašenja (τ_r).

Ako je $1/\omega_{\text{int}} \sim \tau_3 \ll \tau_r$,

onda dominira kinetika direktne scintilacije, koju karakteriše veoma brzo rastući vremenski period, nakon čega dolazi do eksponencijalnog gašenja karakterističnog za radijativnu relaksaciju luminescencionog centra.

Sa druge strane, ako je $1/\omega_{\text{int}} \gg \tau_r$ i $1/\omega_{\text{int}} \gg \tau_3$,

onda je direktna scintilacija praćena fosforescencijom koja je rezultat odloženog gašenja sekundarnih luminescencionih centara. Interakcija luminescentnih centara dovodi do mnogo kompleksnije kinetike sa generalno dužim vremenom rasta i snažnim neeksponencijalnim gašenjem. Kao mera udela fosforescencije u scintilaciji koristi se parametar naknadne emisije koji predstavlja amplitudu luminescentnog signala, pobuđenog jonizujućim zračenjem i merenu posle izvesnog vremena, npr. $10 \cdot \tau_r$.

2.6.1. Mehanizmi scintilacije

Kao što je ranije naglašeno, mehanizmi ekscitacije luminescentnih centara u scintilatoru kao i njihova svojstva, pod snažnim su uticajem medijuma koji okružuje scintilator, a to je posebno izraženo kod kristalnih scintilatora sa pravilnom strukturom rešetke. Veza između rešetke i luminescentnog centra je jako bitna u smislu da se energija između njih prenosi u oba smera. Elektroni i šupljine nastale dejstvom jonizujućeg zračenja na nekoliko načina mogu biti uključeni u proces scintilacije nakon njihove termalizacije:

1. $e + h \rightarrow h \nu$,
2. $e + h \rightarrow ex \rightarrow h \nu$,
3. $e + h + A \rightarrow ex + A \rightarrow A^* \rightarrow A + h \nu$,
4. $e + h + A \rightarrow A^{1+} + e \rightarrow A^* \rightarrow A + h \nu$,
5. $e + h + A \rightarrow (A^1)^* + h \rightarrow A + h \nu$,
6. $A \rightarrow A^* \rightarrow A + h \nu$.

Najjednostavniji postupak emisije (1) je rezultat direktne radijativne rekombinacije slobodnih termalizovanih elektrona u provodnoj zoni sa šupljinama iz valentne zone. Obično jonizujuće zračenje proizvodi duboke šupljine u rešetki koje se progresivno pretvaraju u šupljine manjih energija kroz niz Ožeovih konverzija. Slično tome, pobuđeni elektroni iz prve interakcije se vraćaju do dna provodne zone putem neelastičnih interakcija. U većini slučajeva rekombinacija se odvija kada energija elektrona i šupljine bude dovoljno smanjena, tako da se oni međusobno povezuju, stvarajući jedan eksciton. Međutim, u određenim situacijama Ožeove konverzije se ne mogu odvijati, pa se elektron u tom slučaju rekombinuje direktno sa početnom, dubokom šupljinom, što dovodi do brzog emitovanja UV zraka [59-61]. Takva vrsta radijativne rekombinacije se zove unakrsna luminescencija (*eng. cross-luminescence*) i može se primetiti kod nekih kristalnih fluorida i hlorida sa širokim energetskeg procepom.

Prenosioci termalizacije takođe mogu biti vezani i na nekim mestima rešetke, kao na primer u blizini specifičnog atoma ili strukturalnog defekta (2). Oni se nazivaju autolokalizovane ekscitacije (*ex*) i njihov radijus, mali ili veliki, zavisi od elektrostatičkog polja u ovoj konfiguraciji. Luminescencija slobodnih ekscitona ili vezanih ekscitona je uglavnom primećena kod jednostavnijih oksida [62], dok kod kompleksnih jedinjenja nije prisutna.

Pod određenim uslovima, u prisustvu nečistoća ili aktivatorskog jona A, ekscitaciona luminescencija je efikasno ugušena pa je pobuđivanje radijativnih centara rezultat prenosa energije iz pobuđenih stanja rešetke (3).

Proces koji je suprotan formiranju ekscitona je direktno stvaranje slobodnih termalizovanih prenosnika koji mogu biti elektroni (4) ili šupljine (5) aktiviranjem jona A, uz naknadno formiranje njegovog pobuđenog stanja A^* . Formiranje ovih prenosnika termalizacije zavisi od prirode aktivacionog jona i strukture lokalnog elektrostatičkog polja u okruženju.

Konačno, direktno pobuđivanje aktivacionih centara pomoću jonizujućeg zračenja (6) daje značajan doprinos scintilaciji u slučaju jako dopiranih ili samoaktivirajućih scintilatora. Tipičan primer za ovo je cerijum fluorid (CeF_3).

Osim ovih mehanizama, u literaturi je opisana i međuzonska luminesencija prouzrokovana radijativnim prelazima pobuđenih elektrona i šupljina iz provodne i valentne zone [63]. Ovaj tip luminescencije karakteriše nizak prinos koji ne zavisi od temperature. Vreme gašenja je veoma kratko, reda veličine od nekoliko nanosekundi.

2.6.2. Aktivatori scintilatora

Da bi bio efikasan u matrici domaćina, aktivator treba da ispuni nekoliko uslova. Ovi uslovi su vezani za položaj aktivatora u odnosu na provodnu i valentnu zonu matrice. Dva osnovna zahteva su stabilnost luminescentnog centra u matrici domaćina i visok prinos luminescencije. Kao aktivatori scintilatora najčešće se koriste različiti joni koji se mogu podeliti u nekoliko kategorija:

1. Joni sa $3d^n$ konfiguracijom

Najlakši jon iz ove grupe je trovalentni jon titanijuma, Ti^{3+} koji se najčešće koristi za dopiranje Al_2O_3 . Ovako dopirani kristal ispoljava jaku luminescenciju u blizini infracrvene oblasti sa maksimumom na 780 nm [64]. Jon vanadijuma se takođe koristi kao dopant u oksidnim jedinjenjima i pokazuje luminescenciju u infracrvenoj oblasti [65], dok dvovalentni jon mangana, Mn^{2+} ima jaku zelenu luminescenciju sa dugim vremenom života, reda veličine od nekoliko milisekundi [66]. Iz ove grupe jona koristi se i trovalentni jon gvožđa Fe^{3+} koji utiče na infracrvenu luminescenciju koja se sporo gasi [67].

2. Joni sa s^2 konfiguracijom

Ovi joni se lako uvode u kristalna jedinjenja i nalaze široku primenu u izradi fluorescentnih lampi, i raznih fluorescentnih transduktora [68, 69]. U ovoj grupi jona su Ga^+ , Ge^{2+} , Se^{4+} , In^+ , Sn^{2+} , Sb^{3+} , Te^{4+} , Hg , Tl^+ , Pb^{2+} , Bi^{3+} . Ovi joni imaju intenzivne trake u ultraljubičastom opsegu koje su posledica konfiguracionog prelaza $s^2 \rightarrow sp$.

3. Jon molibdena

Koristi se kao karakteristični luminescentni centar u kristalima volframovih jedinjenja. Jon molibdena zamenjuje jon volframa u matrici i formira se anjonski kompleks MoO_4^{2-} sa velikim poprečnim presekom koji omogućava da se elektroni lakše zarobe. Svojstva MoO_4^{2-} centra i njegov uticaj na scintilacione parametre kristala volframa detaljno su opisani u literaturi [70, 71].

4. Uranijumov anjonski kompleks

UO_2^+ pokazuje svetlo žuto-zelenu luminescenciju u različitim kristalnim jedinjenjima [72]. Jedinjenja dopirana uranijumom uglavnom pokazuju luminescenciju sa karakterističnim vremenom života u opsegu veličina od mikrosekunde, mada je zabeležena i brza kinetika luminescencije (u opsegu nanosekunde) kod nekih jedinjenja dopiranih uranijumom [73].

5. Joni retkih zemalja

Ovo su najčešće korišćeni aktivacioni luminescentni joni. Pri izradi fluorescentnih sijalica, katodnih cevi i lasera široku primenu imaju luminescentni prelazi konfiguracije tipa $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ trovalentnih jona Pr, Nb, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm i Yb [74]. U modernoj primeni scintilatora izuzetno je bitno pronalaziti brze scintilatore. Scintilacija brzog gašenja u neorganskim jedinjenjima se može dobiti kada su kristali aktivirani jonima retkih zemalja sa $4f^{n-1}5d \rightarrow f^n$ tranzicijom. Oni imaju konstantu gašenja u opsegu od 5 do 100 nanosekundi. Takvi su trovalentni joni Ce^{3+} ($4f^1$), Pr^{3+} , ($4f^2$), Nd^{3+} ($4f^3$), Er^{3+} ($4f^{11}$) i Tm^{3+} ($4f^{12}$), međutim uglavnom se samo prva dva koriste kao aktivatori sa svetlom i brzom aktivacijom, dok kod ostalih postoji snažno gašenje luminescencije zbog neradijativnih prenosa na brojnim osnovnim f nivoima [75].

2.6.3. Klasifikacija neorganskih scintilatora

Od 1949. godine, kada je Hofstadter otkrio natrijum jodid [76], kristali alkalnih hlorida su bili najčešće korišćeni scintilatori u brojnim primenama, od detektora zračenja do

industrijskih i medicinskih uređaja za skeniranje. Međutim, početkom osamdesetih godina prošlog veka uočila su se ograničenja ovih jedinjenja, posebno u oblasti eksperimentalne fizike visoke energije i nuklearne fizike. Ta ograničenja su postala očigledna sa razvojem fotodetektora brzog odziva. Sa napretkom tehnologije visokotemperaturne proizvodnje kristalnih materijala i lasera baziranih na kristalnim oksidima i fluoridima, visokokvalitetni luminescentni kristali postali su lako dostupni i to je dovelo do otkrića niza novih scintilatorskih materijala. Sa povećanjem broja poznatih neorganskih scintilatora, razvijeno je nekoliko pristupa za njihovu klasifikaciju:

1. Klasifikacija bazirana na osnovu zahteva korisnika

Ova klasifikacija može da pomogne krajnjem korisniku da brzo identifikuje najbolji scintilatorski materijal koji zadovoljava njegove potrebe. U ovom slučaju parametri izbora su gustina, svetlosni prinos, vreme gašenja i generalne performanse scintilacije u niskoj ($E < 10 \text{ MeV}$) ili visokoj ($E > 10 \text{ MeV}$) energetske oblasti. Takođe, bitni su i fizičko-hemijski parametri, uslovi proizvodnje i cena.

2. Klasifikacija bazirana na mehanizmu scintilacije

Lempicki [77] je predložio klasifikaciju scintilatora u dve kategorije: spoljašnji i stehiometrijski. Međutim, kako se rekombinaciona luminescencija, koja se javlja rekombinacijom elektrona iz valentine zone sa šupljinom iz popunjene zone, može primetiti u kristalima bez obzira na prisustvo nečistoća i stehiometrijski sastav, sveobuhvatnije je uvesti tri klase:

- aktivirani scintilatori na bazi kristalnih jedinjenja dopirani aktivatorskim jonom,
- samoaktivirani scintilatori gde je radijativni centar jon, anjonski kompleks ili razne nepravilnosti rešetke koje mogu dovesti do ekscitacije,
- scintilatori rekombinovane luminescencije.

3. Klasifikacija zasnovana na strukturi kristala

Ova vrsta klasifikacije podrazumeva samo kristalografsku strukturu scintilatora. Ovakav pristup je omogućio da se predvide i proizvedu brojni novi scintilatorski kristali različitih struktura kao što je garnetna, ortosilikatna ili piro-silikatna, i sa različitim dopantima kao

što su joni europijuma i prazeodijuma. Klasifikacija zasnovana na strukturi kristala je pogodna za istraživanje novih materijala, ali nema primenu kod krajnjih korisnika.

4. Klasifikacija zasnovana na specifičnim karakteristikama materijala

Često se u literaturi naglašava da su jedinjenja sa širokim energetskeg procepom dobri kandidati za scintilatorske materijale [78]. To se najviše odnosi na scintilatorske materijale dopirane jonom Ce^{3+} . Međutim, prisustvo širokog energetskeg procepa nije neophodan uslov za pojavu scintilacije. On samo povećava potencijalni spektralni domen scintilacije i čini materijal transparentnim.

5. Kombinovana klasifikacija

Ovde razlikujemo dve važne klase scintilatora, okside i halogenide (F, Cl, Br, I). Dodatna klasa su jedinjenja povezana sa anjonima sumpora, fosfora i selena. Svaka klasa je podeljena na grupe koje uključuju različite mehanizme scintilacije. Dalja podela unutar svake grupe se zasniva na strukturnim svojstvima jedinjenja i različitim tipovima luminescentnih centara.

Ovakva klasifikacija je orjentisana sa jedne strane na korisnika i omogućava da se na osnovu datih operativnih parametara pronađe odgovarajuća klasa ili grupa scintilatora bez potrebe za specifičnim saznanjima. Sa druge strane, kombinovana klasifikacija omogućava istraživačima da na osnovu mehanizma scintilacije identifikuju skup jedinjenja koja će dalje razvijati. Ovaj način klasifikacije neorganskih kristalnih scintilatora danas se najviše upotrebljava, i u tabeli 2.3. prikazani su fizički i scintilacioni parametri nekih scintilatora. Od scintilacionih parametara u tabeli su prikazani gustina (ρ), efektivno naelektrisanje (Z_{eff}) i dužina apsorpcije (X_0). Dati su i fizički parametri: vreme gašenja (τ_{SC}) i talasna dužina maksimuma luminescencije (λ_{max}).

Tabela 2.3. Neorganski scintilatori i njihova glavna svojstva

Scintilator	ρ , g/cm ²	Z_{eff}	X_0 , cm	τ_{SC} , ns	λ_{max} , nm	Literatura
-------------	----------------------------	------------------	------------	-------------------------	-----------------------------	------------

FLUORIDI

<i>Materijali rekombinovane luminescencije</i>						
LiBaF ₃	5,2	49,3	2,11	0,8	190; 230	79
KMgF ₃	3,2	14,3	8,38	1,3	140– 190	79
KcaF ₃	3,0	16,7	7,65	2,0	140– 190	79
BaF ₂	4,9	52,7	2,03	0,6	220	80
CsF	4,6	53,2	2,69	2-4	390	81
<i>Samoaktivirani materijali</i>						
CeF ₃	6,2	53,3	1,77	30	330	82, 83
<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
CaF ₂ :Eu	3,2	16,4	3,72	940	435	84
LuF ₃ :Ce	5,9	50,8	1,69	26,5	290; 340	85

HLORIDI

<i>Materijali rekombinovane luminescencije</i>						
CsCaCl ₃	2,9	43,6	4,10	1	250; 305	79

<i>Samoaktivirani materijali</i>						
Cs ₂ LiYCl ₆	3,3	44,5	5,85	6600	305	86
<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
LaCl ₃ :Ce	3,9			20330	337; 358	87
LuCl ₃ :Ce	4,0	61	1,98	50	374	85
RbGd ₂ Cl ₇ :Ce	3,7	53,9	2,75	1000	370	88

BROMIDI

<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
LaBr ₃ :Ce	5,3	46,9	1,64	17-35		89

JODIDI

<i>Samoaktivirani materijali</i>						
CsI	4,5	54,0	2,43	10	310	84
<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
NaI:Tl	3,7	50,8	2,56	230	415	90

SULFIDI

<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
Lu ₂ S ₃ : Ce ³⁺	6,2	66,7	1,25	32	592	91

FOSFATI

<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
Rb ₃ Lu(PO ₄) ₂ :Ce	4,7	49,6	2,4	34	420	91

OKSIDI

<i>Samoaktivirani materijali</i>						
Y ₂ O ₃	5,0	36,0	3,02	28	370	92
Y ₃ Al ₅ O ₁₂	4,6	30,1	3,6	100	260	92
<i>Materijali dopirani aktivacionim jonom</i>						
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce	4,6	32,6	3,28	70	550	93
Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Pr	4,6	32,6	3,28	23,4	310, 380	94

Među kristalima koji su navedeni u tabeli, fluoridi imaju najveći energetske procep, $E_g > 7$ eV. Kod njih je izražena rekombinaciona luminescencija i najpoznatiji takvi scintilatori su BaF₂ i CsF. Među samoaktivirajućim fluoridima najveću primenu ima CeF₃ koji se koristi za elektromagnetnu kalorimetriju. Fluoridi dopirani jonima retkih zemalja imaju visok prinos svetlosti, koji je uporediv sa kristalnim oksidima. Najpoznatiji su CaF₂:Eu i LuF₃:Ce. Hloridi i bromidi imaju relativno nisku gustinu i najviše se primenjuju RbGd₂Cl₇:Ce, LaCl₃:Ce, LuBr₃:Ce, RbGd₂Br₇:Ce [95]. Jodidi alkalnih elemenata su najšire korišćeni scintilacioni materijali. Odlikuju se jakim sjajem, posebno kada su aktivirani jonom talijuma, a vreme gašenja im je u rangu veličine od nekoliko stotina nanosekundi. Najpoznatiji jodid je NaI:Tl. Sulfidi su svakako najpoznatiji po ZnS, prvom scintilatoru koji je korišćen za otkrivanje α čestica, ali se u poslednje vreme dosta koristi i Lu₂S₃:Ce³⁺ zbog odličnih karakteristika i jake crvene scintilacije.

Fosfati imaju primenu u scintilacionim materijalima zbog svojstva da trenutno pretvaraju jedan kvant visoke energije (keV–GeV) na hiljade niskonaponskih fotona niske energije kao što su UV/Vis/NIR svetlost. To se dešava preko prenosa energije sa domaćina na luminescentni centar [96]. Najviše se koriste fosfati dopirani trovalentnim jonima cerijuma, europijuma i prazeodijuma, a najpoznatiji su Rb₃Lu(PO₄)₂:Ce, Li₃Lu(PO₄)₂:Ce [97] i K₃Lu(PO₄)₂:Pr [98].

Scintilatori na bazi oksidnih jedinjenja imaju nekoliko prednosti. Prva je ta da su mnogo stabilniji od halogenida. Takođe, većina oksidnih kristala koji se koriste kao scintilatori su hemijski inertni i nisu higroskopni. Imaju veoma visoku gustinu, od 7 do 10 g/cm³ i posebno se koriste kod sistema za detekciju visokoenergetskog gama zračenja. Oksidni scintilatori rekombinovane luminescencije nemaju primenu, dok su neki od predstavnika samoaktivirajućih oksidnih scintilatora Y₂O₃, Y₃Al₅O₁₂, LuAlO₃. Predstavnicima oksidnih kristalnih scintilatora dopiranih retkim zemljama su Y₃Al₅O₁₂ dopiran trovalentnim jonima cerijuma, europijuma ili prazeodijuma, i (Y_{0.7}Gd_{0.3})₂O₃ dopiran trovalentnim jonom europijuma.

2.6.4. Scintilatori dopirani jonima retkih zemalja

Kao što je ranije razmatrano, prilikom scintilacije materijal se prvo pobuđuje visokoenergetskim zračenjem, a zatim apsorbovana energija migrira do emisionog centra da bi konačno scintilacioni foton bio emitovan kroz proces relaksacije. Kao emisioni centri scintilacije najčešće se koriste joni retkih zemalja [99]. U tu svrhu je najviše korišćen jon Ce³⁺ koji pokazuje svetlu luminescenciju sa vremenom života od nekoliko desetina nanosekundi zahvaljujući dozvoljenoj 5d-4f tranziciji. Pozitronska emisiona tomografija (PET) je primer gde scintilatori dopirani Ce³⁺ jonima igraju važnu ulogu jer PET zahteva scintilatore sa brzim odzivom. Međutim, i drugi joni retkih zemalja mogu biti efikasni emisioni centri, jer joni Pr³⁺ [100], Nd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺ i Er³⁺ [101, 102] mogu pokazati brzu emisiju baziranu na 5d-4f tranziciji na vakuum ultraljubičastoj (VUV) ili bliskoj UV talasnoj dužini. Yb³⁺ ima jako kratko, sub-nanosekundno vreme gašenja luminescencije na sobnoj temperaturi [103].

Pored brze luminescencije izazvane 5d-4f prelazom, u nekim slučajevima može se koristiti i 4f-4f emisija sa vremenom života u opsegu veličine od mikrosekunde. Za razliku od uslova primene scintilatora u PET tomografiji gde se signal zračenja obrađuje preko impulsnog brojača, kod kompjuterizovane tomografije (CT) koriste se detektori integrisanog tipa koji čitaju scintilatorske fotone kao struju, tako da ovi scintilatori ne moraju imati tako brz odziv. U takvim slučajevima Pr³⁺, Nd³⁺, Ho³⁺, Tm³⁺, Er³⁺ i Eu²⁺ se koriste kao dopanti jer poseduju veliki broj emisionih linija usled 4f-4f tranzicija u

rasponu od vidljivih do bliskih infracrvenih (NIR) talasnih dužina sa vremenom života od nekoliko mikrosekundi.

U detektorima gama zračenja najviše se koriste scintilatori nešto većih dimenzija jer je zaustavna snaga gama zraka proporcionalna zapremini i ρZ_{eff}^4 vrednosti scintilatora, gde je ρ gustina a Z_{eff} efektivni atomski broj. Kao što smo videli, procesi interakcije između gama zraka i scintilatora su fotoapsorpcija, Komptonov efekat i stvaranje para elektron-pozitron, međutim većina detektora gama zračenja se oslanja samo na efekat fotoapsorpcije.

Scintilatori koji se najduže koriste su talijumom dopirani NaI [104] i $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ [105] i oni su u upotrebi već nekoliko decenija. Međutim, u poslednjih nekoliko godina na tržištu scintilatora dominiraju silikati dopirani jonima Ce^{3+} jer imaju visok svetlosni prinos, brz odziv i visoku hemijsku stabilnost. Ce^{3+} jonom prvo je dopiran Gd_2SiO_5 (GSO) koji i dalje ima široku primenu u detekciji gama zraka [106]. Zatim su razvijeni i drugi scintilatori dopirani Ce^{3+} jonom kao što su $\text{LSO}:\text{Ce}^{3+}$ i $\text{LYSO}:\text{Ce}^{3+}$ koji se često koriste u pozitronskoj emisionoj tomografiji [104]. Pored silikata koriste se i perovskitni scintilatori kao što je $\text{YAP}:\text{Ce}^{3+}$ [107] čija je glavna karakteristika velika gustina što im daje dobre scintilacione karakteristike, međutim defekti koji se javljaju sa rastom kristala ograničavaju njihovu upotrebu.

Pored silikata, kao scintilacioni materijali u širokoj upotrebi su i garnetni scintilatori. Garneti su jedinjenja hemijske formule $\text{X}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (XAG) gde X predstavlja Y, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, ili Lu, ili njihovu smešu. Kada se Ce^{3+} dopira u garnet, dobija se zeleno-žuta emisija. Prvo je u upotrebi bio $\text{YAG}:\text{Ce}^{3+}$ [108], a zatim su razvijeni $(\text{GdY})\text{AG}:\text{Ce}^{3+}$ [109] i $(\text{GdY})_3(\text{Ga}, \text{Al})_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ [110] koji imaju sjajne scintilacione karakteristike. Zbog svoje visoke transparentnosti postali su i komercijalno dostupni [111]. Takođe su sintetisani i garnetni scintilatori dopirani Pr^{3+} jonom. Najpoznatiji je $\text{LuAG}:\text{Pr}^{3+}$ koji se koristi u pozitronskoj emisionoj mamografiji [112].

Halogeni scintilatori privlače veliku pažnju kod primene u oblasti detekcije gama zračenja zbog svog visokog svetlosnog prinosa. Dopiraju se najčešće jonima Ce^{3+} i Eu^{2+} i tipični predstavnici su $\text{LaBr}_3:\text{Ce}^{3+}$ [113] i $\text{SrI}_2:\text{Eu}^{2+}$ [114, 115].

Scintilatori za detekciju rendgenskog zračenja se u principu razlikuju od scintilatora za detekciju gama zračenja. Kod njih na svetlosni signal utiče i svetlosni prinos, kao i zaustavna snaga, a vreme gašenja od nekoliko mikrosekundi je prihvatljivo. Za rendgensku CT primenu uglavnom se koriste kristali dopirani jonima Ce i Pr, kao što su gadolinijum oksisulfid (GOS) dopiran jonima cerijuma i prazeodijuma, Ce/Pr:GOS keramike [116] ili kadmijum volframat (CWO) kristali [117]. Odlikuju se zeleno-žutom emisijom pogodnom za očitavanje na fotodetektoru, i vremenom gašenja od nekoliko mikrosekundi, uz nisku vrednost naknadne emisije. Za detekciju rendgenskog zračenja se mogu koristiti emisije bazirane na 4f-4f tranzicijama.

Pored detekcije visokoenergetskog zračenja scintilatori se koriste i za detekciju čestica. Za detektovanje naelektrisanih čestica (npr. α -čestica i β -čestica) koriste se uglavnom organski scintilatori, međutim neogranski scintilatori dopirani jonima retkih zemalja imaju primenu u detekciji neutrona. Za razliku od detekcije visokoenergetskih fotona putem elektromagnetnih interakcija, za detekciju neutrona se koriste uglavnom nuklearne reakcije. Zato detektori neutrona treba da sadrže Li, B, Cd, ili Gd u kristalnoj rešetki jer ovi elementi imaju veliku vrednost apsorpcije neutrona. Najčešće se dopiraju jonima Ce^{3+} ili Eu^{2+} i tipičan predstavnik je Ce/Eu:LiCaAlF₆ koji daje odlične rezultate u detekciji neutrona [118, 119].

Pored tradicionalnih scintilatora dopiranih jonima retkih zemalja koji se koriste u detekciji gama zračenja, rendgenskog zračenja i neutrona, razvijaju se i neki novi scintilatori. Garnetni scintilatori dopirani jonima Ce i Pr se odlikuju dobrom scintilacijom, a u poslednje vreme se razvijaju i scintilatori sa odzivom u vakuum ultraljubičastoj oblasti (VUV scintilatori). U budućnosti joni retkih zemalja će igrati još važniju ulogu u poboljšavanju funkcionalnih karakteristika scintilatora.

2.6.5. Scintilatori na bazi oksida i fosfata dopiranih jonima retkih zemalja

Oksidi dopirani jonima retkih zemalja u obliku transparentnih keramika imaju široku primenu kao scintilacioni detektori rendgenskog i gama zračenja [120-122]. Najviše korišćen oksid u tu svrhu je Y₂O₃. Ovaj oksid se najčešće dopira Nd³⁺ jonom pri čemu pokazuje dobra scintilaciona svojstva [123]. Lu₂O₃ i (Y,Gd)₂O₃ keramički scintilatori

aktivirani jonima retkih zemalja kao što su Eu^{3+} , Tb^{3+} i Pr^{3+} imaju primenu u oblasti tehnologije digitalnog rendgenskog slikanja [124, 125]. Sc_2O_3 oksid se veoma lako može dopirati jonima retkih zemalja i tako dopiran on ima višu toplotnu provodljivost od itrijum aluminijum garneta (YAG) [126]. Ova svojstva čine okside atraktivnim materijalima za laserske uređaje [127]. Sc_2O_3 , Y_2O_3 i Lu_2O_3 dopirani jonom Yb imaju vrlo kratko vreme gašenja scintilacije, do 1 ns, sa svetlosnim prinosom koji može da se izmeri [103, 128].

Prednost keramičkih materijala u vidu oksida dopiranih jonima retkih zemalja je ta što mogu biti izrađeni u različitim dimenzijama, sa visokouniformnim hemijskim sastavom, i mogu se sintetisati u hemijskim sastavima koji omogućavaju visoku tačku topljenja ili fazne prelaze. Zbog svoje jednostavne kubične strukture poseduju visok stepen prozirnosti.

Fosfati su u širokoj upotrebi kao domaćini za luminescentne jone, a njihove optičke karakteristike mogu lako da se podešavaju pomoću dopiranja jonima retkih zemalja. Ovako dopirani fosfati se koriste kao scintilatori, luminofore i laserski uređaji.

Iako je efikasnost konverzije fosfatnih materijala ograničena usled visokih frekvencionih vibracija PO_4^{3-} grupe, neki od njih pokazuju izuzetno dobra scintilaciona svojstva. Posebno su zanimljivi ortofosfati lutecijuma, iterbijuma [129] i lantana [130]. Lutecijum ortofosfat (LOP) aktiviran trovalentnim jonom cerijuma poznat je kao scintilator odličnih karakteristika, ali je njegova primena ograničena visokom cenom lutecijuma. Iterbijum se često može koristiti kao zamena za lutecijum, pošto ima slične karakteristike. Scintilatorski materijali bazirani na lantan fosfatu i aktivirani jonima retkih zemalja pronalaze široku primenu u različitim oblastima. Koriste se kao fosfori za luminescentne sijalice, plazma panele i slično. Posebno je interesantan LaPO_4 dopiran europijumom jer se može koristiti i kao luminescentni marker u biomedicinskim testovima [131].

Pr^{3+} jon se koristi kao optički aktivator sa mogućnošću istovremene plave, zelene ili crvene emisije. Fosfate dopirane jonom prazeodijuma karakteriše intenzivna emisija sa veoma brzim gašenjima koja se dešavaju zbog dozvoljenih elektron-dipol 5d-4f prelaza što ih čini vrlo efikasnim scintilacionim materijalima [132, 133].

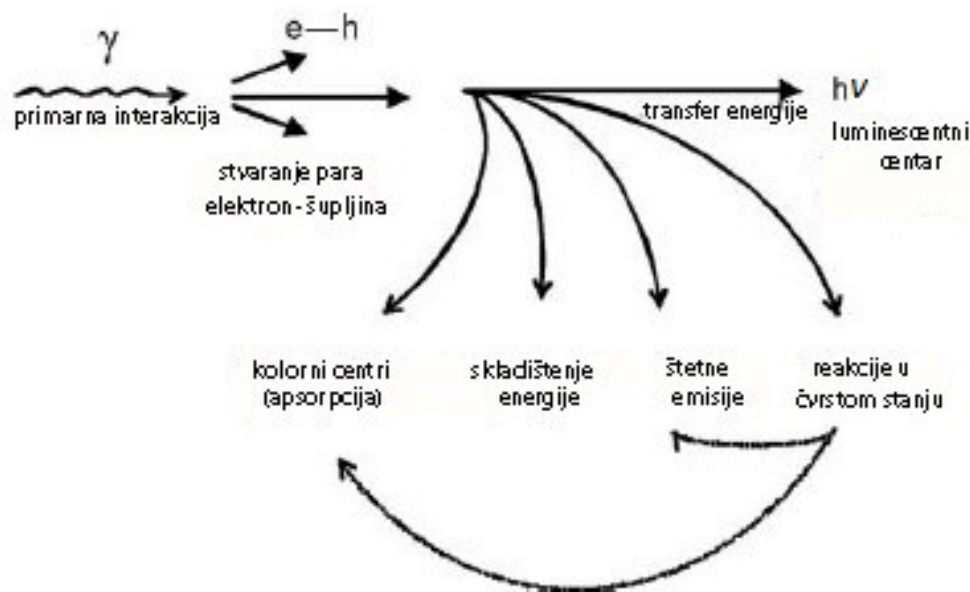
2.6.6. Uticaj defekata kristalne strukture na svojstva scintilatora

Tokom sinteze kristala neizbežno dolazi i do defekata koji se mogu klasifikovati prema veličini i obliku na tačkaste, linearne i trodimenzionalne defekte. Pored ovih defekata koji nastaju prilikom sinteze, postoje i defekti do kojih dolazi pod uticajem jonizujućeg zračenja. Ovi defekti uglavnom utiču na efikasnost scintilacije kristala i njihovu transparentnost. Tačkasti defekti su jonska slobodna mesta (vakancije) i intersticije, atomi nečistoća ili joni i njihovi primarni agregati, kao i defekti indukovani zračenjem, kao što su kolorni centri. Ove defekte karakteriše brza relaksacija kao i slaba interakcija sa drugim defektima. Linearni defekti su dislokacije sa svim mogućim konfiguracijama kao što su substrukturne dislokacije [134]. Ovi defekti su izvor unutrašnjeg naprezanja. Postoje različite vrste trodimenzionalnih defekata koji se pojavljuju kao makroskopske inkluzije u kristalnu rešetku, na primer različite faze, šupljine, pore i slično.

Scintilacione osobine kristala zavise od njegove kristalne strukture. Uprkos činjenici da je većina scintilacionih kristala izotropna pri širenju svetlosti, efikasnost scintilacije zavisi od kvaliteta kristalne strukture i od prisustva defekata. Zapravo sve komponente scintilacionog prinosa (efikasnost konverzije, prenos, prinos luminescencije i količina svetlosti) zavise od strukturnog kvaliteta rešetke. Efikasnost konverzije može varirati kao funkcija izmene jona unutar mreže izovalentnim jonima. Na prenos energije utiče širok spektar strukturnih fenomena kao što su kolorni centri, zamke za nosioce aktivnosti i drugi oblici deformacija izazvani zračenjem, hemijskim transformacijama aktivatora, relaksacijom elektronskih ekscitatora u tačkastim defektima i slično.

Prinos luminescencije zavisi i od kvaliteta kristala. Izbor optimalne koncentracije aktivatora i njegova homogena distribucija u kristalnoj rešetki su neophodni za optimizaciju ovog parametra. Nečistoće mogu da uzrokuju smetnje u scintilacionom mehanizmu i često su povezane sa pojavom fenomena naknadne emisije.

Na slici 2.8. su šematski prikazani različiti oblici gubitka scintilacije. Jasno je da su svi oni direktno ili indirektno povezani sa nesavršenostima kristalne strukture.



Slika 2.8. Šema gubitaka scintilacije

Najznačajnije promene optičkih i luminescentnih svojstava usled kristalnih defekata su apsorpcija svetlosti scintilacije i pojava naknadne emisije.

Apsorpcione zone, kao i unutrašnje neujednačenosti kao što su rasute inkluzije, mehurići gasa i šupljine, utiču na sakupljanje svetlosti i doprinose gubicima svetlosti rasipanjem ili apsorpcijom. Zbog toga je istraživanje optičkog apsorpcionog spektra u opsegu scintilacionih emisija veoma značajna metoda za ispitivanje unutrašnjeg kvaliteta kristala. Najveći udeo optičke apsorpcije je povezan sa unutrašnjim tačkastim defektima, nečistoćama i tačkastim defektima izazvanim zračenjem.

Kao naknadna emisija definiše se bilo koja luminescencija koja ima vreme gašenja mnogo duže od vremena gašenja glavne scintilacije. Naknadna emisija dovodi do pojave lažnih slika. Ovu negativnu pojavu je posebno bitno izbeći kod CT uređaja. U praksi, postojeće tehnologije za sintezu i rast kristala nam ne dozvoljavaju da postignemo idealnu čistoću, pa je nivo nečistoća u kristalu glavno ograničenje efikasnosti scintilacije. Gubici efikasnosti su izazvani vezivanjem nosioca naelektrisanja za zamku ili mesto uskladištene energije. Ovi gubici se mogu smanjiti gašenjem ekscitona luminescencije pomoću različitih dopanata. U slučaju BaF_2 scintilatora to se postiže dopiranjem pomoću La, Y i Cd [135]. Naknadna emisija kod $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}$ scintilatora se može značajno umanjiti dodavanjem heterovalentnog $\text{Pr}^{3+,4+}$ ili $\text{Tb}^{3+,4+}$ jona u rešetku [136]. Oni se lako uklapaju

u šupljine u rešetki i formiraju se Pr^{4+} i Tb^{4+} joni koji se zatim kombinuju sa unutrašnjim zamkama odgovornim za naknadnu emisiju. Energija zarobljena na lokacijama gde su vezani Pr ili Tb se neradijativno gasi u prisustvu Eu jona [137], tako da je naknadna emisija smanjena. Ova tehnika se takođe koristi da bi se smanjila naknadna emisija kod oksida retkih zemalja [138], oksisulfida [139] i keramičkih scintilatora kao što je $\text{Gd}_3\text{Ga}_5\text{O}_{12}:\text{Cr,Ce}$ [140].

2.6.6.1. Radijaciona oštećenja scintilatora i poboljšanja otpornosti na zračenje

Scintilatori kao detektori jonizujućeg zračenja su prirodno predmet uticaja zračenja. Zbog toga je izuzetno značajno da poseduju što veću stabilnost pod uticajem jonizujućeg zračenja. Procena promene efikasnosti scintilacije, tj. smanjenje njegovog svetlosnog prinosa pod uticajem zračenja uzima se kao osnovni kriterijum otpornosti scintilatora na uticaj zračenja. Međutim, ovaj kriterijum se ne može tumačiti direktno jer nivo radijacionih oštećenja ne zavisi samo od vrste zračenja već i od doze, brzine doze, temperature skladištenja, eksploatacije i slično. Zbog toga je istraživanje radijacionih oštećenja u različitim scintilatorima multidisciplinarna kategorija.

Sa fizičke tačke gledišta, problem je proučavanje mehanizama optičke transparentnosti materijala i prinosa luminescencije. Transparentnost materijala se obično smanjuje kao rezultat formiranja kolornih centara indukovanih zračenjem. Time se smanjuje efikasnost transporta svetlosti od tačke emisije do fotodetektora. Prinos luminescencije se takođe može smanjiti ukoliko su centri luminescencije podložni transformacijama pod uticajem zračenja. Neki scintilatori, kao što su samoaktivirajući $\text{Bi}_3\text{Ge}_4\text{O}_{12}$ ili PbWO_4 , imaju veoma stabilan mehanizam scintilacije. Kod njih se radijaciona oštećenja odnose samo na promenu brzine transporta svetlosti usled formiranja kolornih centara. Kod aktiviranih scintilatora, kao što su $\text{NaI}(\text{Tl})$, $\text{CsI}(\text{Tl})$, $\text{LSO}:\text{Ce}$, $\text{GSO}:\text{Ce}$, $\text{LaBr}_3:\text{Ce}$, i efikasnost scintilacije može biti potencijalno smanjena pod uticajem zračenja.

Mogući uticaji radijacionih oštećenja veoma zavise od primene scintilatora. Ukoliko se koriste za detekciju malih doza zračenja, nestabilnost može biti definisana kao promena funkcionalnih parametara za svega nekoliko procenata, dok kod detekcije visokih doza smanjenje prinosa scintilacije može da dostigne i nekoliko desetina procenata. U zavisnosti od jačine doze zračenja i mehanizmi oštećenja mogu biti različiti.

Primena koja je najzahtevnija u smislu otpornosti scintilatora na zračenje je fizika elementarnih čestica, tj. fizika visoke energije (*eng: high energy physics - HEP*). Razvoj HEP projekata su bazirani na BaF₂ scintilatoru koji se koristi u SCC projektu (*Superconducting Super Collider*) u SAD [141], i CaF₃ i PWO scintilatorima koji su korišćeni u LHC projektu (*Large Hadron Collider*), u sklopu CERN-a [142]. Najbitniji zahtev za upotrebu ovih scintilatora bilo je dostizanje što nižeg nivoa radijacionih oštećenja [143]. U sklopu istraživanja u oblasti fizike srednjih energija koristi se CsI (Tl) scintilator. Takvi su BELLE [144] i BaBar projekti [145]. Isti osnovni problemi i fizički mehanizmi se mogu videti u obe primene, i kod fizike visoke energije, i kod fizike srednjih energija. Efekat radijacionih oštećenja je kombinacija dve komponente. Prva je povezana sa strukturnim defektima koji postoje u kristalu, dok je druga uslovljena defektima izazvanim interakcijom kristala sa jonizujućim zračenjem.

2.6.6.2. Radijacioni defekti u dielektricima

Naelektrisane čestice izazivaju defekte u kristalima. Elektroni energije oko 1 MeV mogu da prenesu na jon kinetičku energiju do 50 eV. Teške naelektrisane čestice kao što su protoni, α -čestice, hadroni i nuklearni fragmenti gube mnogo više energije kada se sudare sa jonima u rešetki. Kod interakcija sa tako teškim česticama može biti oštećena velika površina kristalografskih ćelija, čak i ako se radi o česticama niske energije, do 1 MeV. Neutronske bombardovanje, bilo ono sporo ili brzo, izaziva najveću štetu u kristalnoj strukturi. Spori neutroni reaguju sa atomima rešetke i oslobađa se značajna energija koja dovodi do defekata u strukturi. Neutron sa energijom od 1 MeV pri sudaru sa atomom kiseonika prenosi energiju od oko 40 keV.

Rezultat svih ovih interakcija su promene kristalne strukture dielektrika izazvane zračenjem. One su istog tipa za različita kristalna jedinjenja i za različite vrste jonizujućeg zračenja. Razlika je u tome što se doza zračenja i brzina doze neophodne da bi se proizveli isti efekti značajno razlikuju od materijala do materijala. Promene strukture izazvane zračenjem mogu se podeliti u više grupa.

Jednu grupu čine promene mikroskopske strukture za koje se glavni strukturni parametri i prostorna simetrija ne menjaju. Ovo je daleko najčešći slučaj promena. Najvažniji parametar kod ovih oštećenja je koncentracija inicijalnih defekata u kristalu koji

uslovljavaju da slobodni nosioci naelektrisanja budu zarobljeni u vakancijama, a zatim dolazi do rekombinacije, agregacije defekata, prelaska u dislokacije i do površinskih defekata kristala. Ove promene najčešće nastaju kada je doza zračenja jako velika. Tada dolazi do brze relaksacije rešetke i oštećenja su ograničena na neke elektronske strukturne rekonfiguracije u blizini defekata koji su već postojali u kristalu. Ova grupa promena je prisutna za svaku vrstu jonizujućeg zračenja i određena je strukturnom konfiguracijom rešetke. Makroskopski efekti u kristalu, kao što su optički prenos, provodljivost i termoluminescentna svojstva, rezultat su skupa velikog broja modifikacija mikroskopske strukture.

Druga grupa promena su modifikacije konfiguracija najbližeg atoma u okolini defekta. One odgovaraju formiranju nove strukture koja je povezana sa defektima koji su već postojali u kristalu. Do ovih promena dolazi kada koncentracija defekata postane uporediva sa količinom jona ili atoma u rešetki, tj. kada koncentracija dostigne vrednost od $10^{18} - 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. Veće promene u strukturi su povezane sa prisustvom eksternih elemenata i značajnim stehiometrijskim odstupanjima. Relativno niske doze jonizujućeg zračenja dovode do prenosa naelektrisanja na neke jone u rešetki i vakancije koje su postojale u kristalu pre zračenja.

Glavna karakteristika mnogih defekata je njihova sposobnost da apsorbiraju svetlost, tj. da stvore apsorpcionu traku. Zato se ti defekti nazivaju kolorni centri [146]. Intenzitet apsorpcije zavisi od koncentracije kolornih centara i njihovog tipa. Efekat indukovane apsorpcije metastabilnih stanja je privremen. Takvi centri generalno pokazuju prirodni oporavak transparentnosti kristala u funkciji temperaturno zavisne kinetike. Formiranje i akumulacija kolornih centara u jonskim kristalima je višestepen proces [147, 148]. U prvoj fazi akumulacija kolornih centara je povezana sa inicijalnim defektima. U tom slučaju je energija formiranja kolornih centara mala. Kinetika akumulacije kolornih centara u ovoj fazi zavisi od kvaliteta inicijalne strukture i čistoće kristala. U drugoj fazi akumulacija kolornih centara je uzrokovana njihovom stabilizacijom na rešetki. Većina eksperimenata iz polja fizike visoke energije (HEP) zahteva dobru stabilnost performansi scintilatora pri dozama većim od 100 kGy. U trećoj fazi počinju da se odvijaju aktivna agregacija kolornih centara i formiranje inkluzija (pukotina u kristalnoj strukturi).

Agregacija takve vrste defekata može dovesti do stvaranja koloidnih metalnih čestica u kristalu.

Iako su gubici scintilacije uglavnom izazvani formiranjem kolornih centara, u nekim slučajevima oni mogu biti povezani i sa smanjenjem prinosa luminescencije. Pri relativno malim dozama zračenja defekti reapsorpcije su uglavnom u vezi sa kolornim centrima [149]. Na vrlo velikim dozama zračenja apsorpcioni centri mogu nastati pri jako složenim radijacionim oštećenjima, ali je u većini slučajeva oštećenje uzrokovano već postojećim tačkastim defektima i kolornim centrima.

Drugi način gubitka efikasnosti luminescencije je smanjenje koncentracije jona aktivatora kao rezultat transfera naelektrisanja ili hemijskih reakcija u čvrstom stanju. Pošto su scintilatori uglavnom aktivirani kristali, važno je uvesti aktivatorski jon u pravilno valentno stanje kako bi se garantovala scintilacija. Na primer, jon cerijuma koji je aktivator kod mnogih kristalnih scintilatora može se uvesti u kristal u 2+, 3+ ili 4+ valentnom stanju, a samo 3+ stanje dovodi do scintilacije. Promena ravnoteže između različitih valentnih stanja prilikom dejstva jonizujućeg zračenja smanjuje koncentraciju centara luminescencije pa samim tim i prinos scintilacije. U konkretnom primeru zračenje utiče na prelazak Ce^{3+} jona u Ce^{4+} jone. Takođe, do gubitka efikasnosti luminescencije može doći i prilikom hemijskih transformacija uzrokovanih jonizujućim zračenjem, tj. modifikacijom strukture nečistoće u kristalu.

2.6.6.3. Pristupi za poboljšanje otpornosti na zračenje

Napisano je puno radova na temu radijacionih oštećenja u scintilatorima. Međutim, postoji samo nekoliko opisa metoda za poboljšavanje otpornosti materijala na uticaj zračenja, i nema praktičnih preporuka za tehnologiju proizvodnje scintilatora otpornih na zračenje. Metode proizvodnje scintilatora treba da uključuju sprečavanje bojenja scintilatora radi održanja transparentnosti na talasnoj dužini emisije, obezbeđivanje dobre stabilnosti aktivatora, suzbijanje naknadne emisije i minimiziranje gubitaka u fazi prenosa energije. Među različitim metodama koje suzbijaju oba mehanizma radijacionog oštećenja (formiranje kolornih centara i smanjenje efikasnosti scintilacije), kao najefikasnija se pokazala metoda specifičnog dopiranja, i ona se najviše primenjuje. Naravno, prvi korak je proizvodnja kvalitetnog kristala korišćenjem sirovina najveće

čistoće sa pokušajem da se što više smanji koncentracija početnih defekata. Međutim, tu postoje tehnološka i ekonomska ograničenja iznad kojih nije moguće smanjiti koncentraciju defekata i udeo nečistoća u kristalu [150].

Kod oksidnih kristala na primer, prilikom rasta kristala dolazi do progresivnog odstupanja od stehiometrije u rastopu i rastućem kristalu zbog različitih napona pare komponenata. To vodi do stvaranja katjonskih vakancija V_C i kao posledica toga do proizvodnje anjonskih kiseoničnih vakancija V_O kao i defekata povezanih sa tim. Zbog toga postoji potreba za kompenzacijom gubitka katjona koja će istovremeno potisnuti povećanje koncentracije kiseoničnih vakancija. Ovo se može postići dopiranjem kristala jonom u $(n+1)$ stabilnom valentnom stanju, gde je n valenca katjona i koji ima jonski radijus vrednosti što bliže katjonu. Pored toga, njegov koeficijent segregacije u procesu rasta kristala treba biti takav da se omogući homogena raspodela. Takvi joni smanjuju ukupnu količinu katjonskih slobodnih mesta u kristalu i samim tim sprečavaju potrebu za formiranjem kiseoničnih vakancija.

Međutim, vrlo je bitna količina dopanta u kristalu, jer velike količine mogu da izazovu transfer naelektrisanja ili rekonfiguraciju. Tako su na primer La^{3+} , Lu^{3+} i Y^{3+} korisni pri poboljšanju otpornosti na zračenje kod BaF_2 ukoliko su uneti u količini do nekoliko ppm. U većim količinama dovode do propratnih efekata. Kod dopiranja jonima Ce^{3+} i Pr^{3+} primećuju se jake apsorpcione trake već pri koncentraciji od 1 ppm. Kristali dopirani jonima Eu^{3+} , Yb^{3+} i Dy^{3+} eliminišu kolorne centre u vidljivom opsegu i pojačavaju otpornost na zračenje kod BaF_2 pri dozi od 10 kGy, dok pri istoj dozi BaF_2 postaje braon boje kada nije dopiran.

Uprkos dugogodišnjem istraživanju i razvoju kristalnih scintilatora, još uvek nema univerzalnog pristupa metodama za suzbijanje neželjenih efekata zračenja. Različiti pristupi prilikom dopiranja se koriste kod različitih materijala. Zato razvoj novih metoda za proizvodnju scintilatora otpornih na uticaj zračenja ima veliki potencijal.

2.7. Judd-Ofeltova teorija

Judd-Ofeltova teorija opisana je u poznatim radovima američkih naučnika Džuda (Brian Judd) [151] i Ofelta (George Ofelt) [152] iz 1962. godine koji opisuju intenzitet optičkih prelaza unutar 4f ljuske u jonima retkih zemalja. Velika atraktivnost ove teorije bazira se na njenoj mogućnosti da predvidi snagu oscilovanja u apsorpciji i luminescenciji, razmeru širenja luminescencije, radijativno vreme života pobuđenih stanja, verovatnoću prenosa energije i procenu kvantne efikasnosti, korišćenjem samo tri parametra, Ω_λ ($\lambda=2,4,6$). Snaga oscilovanja indukovanog električno-dipolnog prelaza iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje izračunava se prema formuli:

$$f = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle \right|^2$$

gde je:

n – indeks refrakcije,

λ – talasna dužina prelaza,

h – Plankova konstanta,

$2J+1$ – degeneracija početnog stanja,

$\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ - Lorencov korekcionni faktor za apsorpcioni spektar,

Ω_λ ($\lambda=2, 4, 6$) - Judd-Ofelt-ovi parametri,

$\left| \langle \Psi J \| U^\lambda \| \Psi' J' \rangle \right|^2$ - dvostruko redukovani matricni elementi tenzora čija vrednost ne zavisi od lokalnog okruženja jona.

Snaga dipola se može izračunati iz formule:

$$D = \frac{2.124 \cdot 10^6 f}{\nu}$$

Za izračunavanje snage električno-dipolnih prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$) kod trovalentnog jona europijuma, korišćenog u okviru ove disertacije, Judd-Ofeltova teorija u proračun uvodi Judd-Ofelt-ove parametre Ω_λ koji određuju prirodu i snagu kristalnog polja koje deluje na jone retkih zemalja.

Prelazi potiču od ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i = 0, 1, 2, 3$ i 4) spin zabranjenih f-f elektronskih prelaza Eu^{3+} jona. Prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ je magnetno-dipolni prelaz i njegov intenzitet je nezavisan od matrice domaćina. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ ($i = 2, 4, 6$) prelazi su indukovani električno-dipolni prelazi, za koje je poznato da su zabranjeni zbog Laporteovog pravila selekcije, i mogu se pojaviti usled mešanja 4f orbitala sa suprotnim paritetom na mestima niske simetrije. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ se naziva hipersenzitivna tranzicija, pošto lokalno okruženje Eu^{3+} jona lako utiče na nju. Najintenzivnija je preko emisionog spektra. Prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ nije dozvoljen pošto su 0-0 prelazi zabranjeni po pravilu selekcije $J=0 \rightarrow J'=0$. Pojava ovog prelaza je uglavnom posledica efekta J-mešanja [153] i ukazuje na to da se Eu^{3+} jon nalazi na mestu bez inverzionog centra simetrije. Prelazi niske energije, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$, se takođe mogu jasno uočiti. Emisije iz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ prelaza ne mogu biti detektovani zbog ograničenja mernog instrumenta.

Parametar Ω_2 zavisi od stepena asimetričnosti okruženja i stepena kovalentnosti veze jona i liganda. Parametri Ω_4 i Ω_6 zavise od viskoznosti i rigidnosti kristala domaćina. Eksperimentalna vrednost Judd-Ofeltovih parametara u slučaju jona Eu, što je situacija koja će se razmatrati u sklopu ove disertacije, može se izračunati iz odnosa integrisanih intenziteta emisije ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ ($\lambda = 2, 4, 6$) prelaza, na osnovu jednačine [154]:

$$\Omega_\lambda = \frac{D_{MD} \tilde{\nu}_1^3}{e^2 \tilde{\nu}_\lambda^3} \frac{9n^3}{|\Psi J||U^{(\lambda)}||\Psi' J'|^2} \frac{\int I_\lambda(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{n(n^2 + 2)^2 \int I_1(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$$

gde je

$\tilde{\nu}_1$ srednji talasni broj ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ prelaza (cm^{-1}),

$\tilde{\nu}_\lambda$ talasni broj ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ prelaza (cm^{-1}), koji se može izračunati iz formule:

$$\tilde{\nu}_\lambda = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$$

Verovatnoća radijativnog prelaska za ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetni dipolni prelaz (A_1) se može izračunati iz relacije:

$$A_1 = n^3 \times A_{1,0}$$

gde je $A_{1,0}$ vrednost magnetnog diponog prelaza u vakuumu [155].

Verovatnoća radijativnog prelaska za ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ električni dipolni prelaz može se izračunati iz jednačine [156]:

$$A_{2,4,6}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}) = A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \times \frac{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})}{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}$$

gde S označava integrisanu oblast emisionog opsega. Ukupna verovatnoća radijativne emisije, A_R , predstavlja sumu svih verovatnoća radijativnih prelaza:

$$A_R = \sum_{\lambda=1,2,4,6} A_\lambda$$

Neradijativnu verovatnoću, A_{NR} , možemo izračunati iz vrednosti životnog veka i ukupne verovatnoće radijativne emisije, koristeći relaciju:

$$A_{NR} = \frac{1}{\tau} A_R$$

Kvantna efikasnost predstavlja odnos broja emitovanih i apsorbovanih fotona od strane jona Eu^{3+} :

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} .$$

2.8. Jonizujuće zračenje

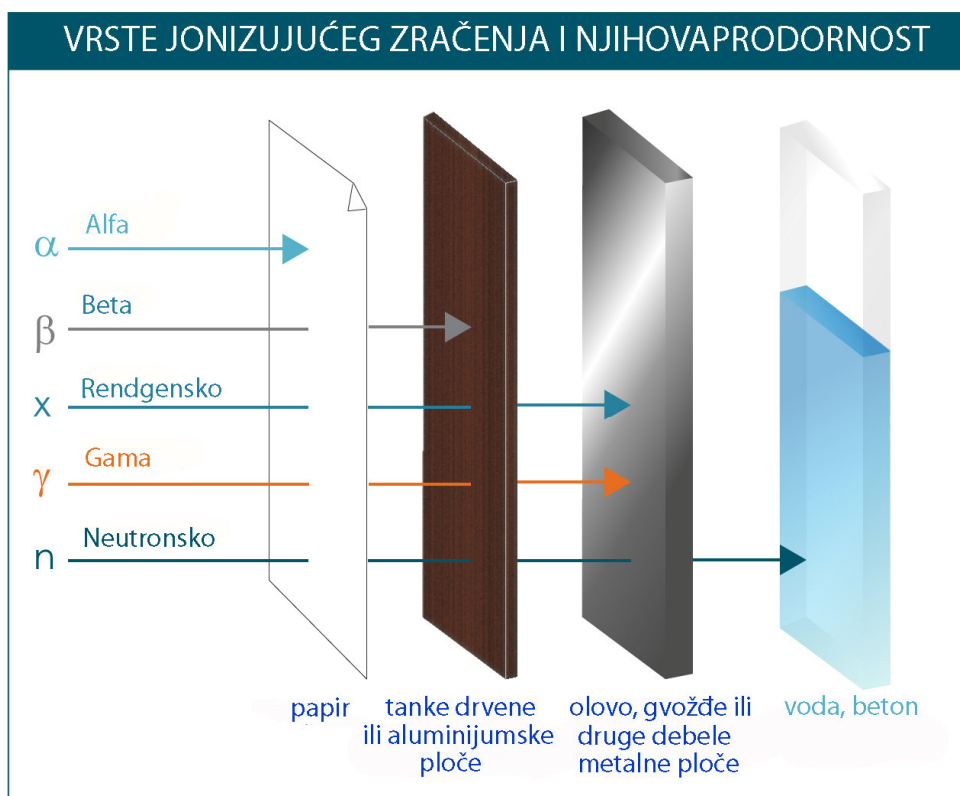
Jonizacija je proces odvajanja elektrona iz omotača atoma. Elektron koji se oslobodi iz omotača naziva se slobodni elektron. U omotaču su negativni elektroni vezani za pozitivno naelektrisano jezgro privlačnim elektrostatičkim silama. Vezivna energija elektrona naziva se energija jonizacije elektrona i to je energija koju treba da primi elektron kako bi savladao privlačne sile jezgra i napustio omotač atoma. Zbog toga je potrebno da atom dobije energiju istu ili veću od energije jonizacije da bi došlo do njegove jonizacije. Ukoliko elektron dobije nižu energiju od energije koja je potrebna za jonizaciju, može doći do njegovog pobuđivanja ili ekscitacije.

Pod terminom zračenje podrazumevamo prenos energije kroz prostor. Ovaj prenos se može odvijati i kroz vakuum. Ukoliko se prenos vrši preko elektromagnetnih talasa ili subatomske čestice koje imaju dovoljnu energiju da jonizuju okolinu, tada takav prenos nazivamo jonizujuće zračenje. Jonizujuće zračenje dakle predaje energiju materiji koju jonizuje. Utvrđene su energije jonizacije elektrona za svaki element. Ove vrednosti zavise i od toga da li se radi o elektronu koji je bliži jezgru, ili o perifernom elektronu. Najviše energije je potrebno da bi se jonizovali elektroni najbliže jezgru (elektroni "K" ljuske). Za njihovu jonizaciju potrebna je energija i do 100.000 eV, dok je za jonizaciju nekih perifernih elektrona poslednje ljuske dovoljna i energija od nekoliko eV. Usvojena vrednost energije jonizacije atoma iznosi 12.4 eV koja odgovara talasnoj dužini fotona od 100 nm i nalazi se u ultraljubičastoj oblasti elektromagnetskog spektra [157].

Jonizacija materije može biti direktna i indirektna. Direktnu jonizaciju vrše naelektrisane čestice električnim silama, dok indirektnu vrše fotonsko i elektromagnetno zračenje.

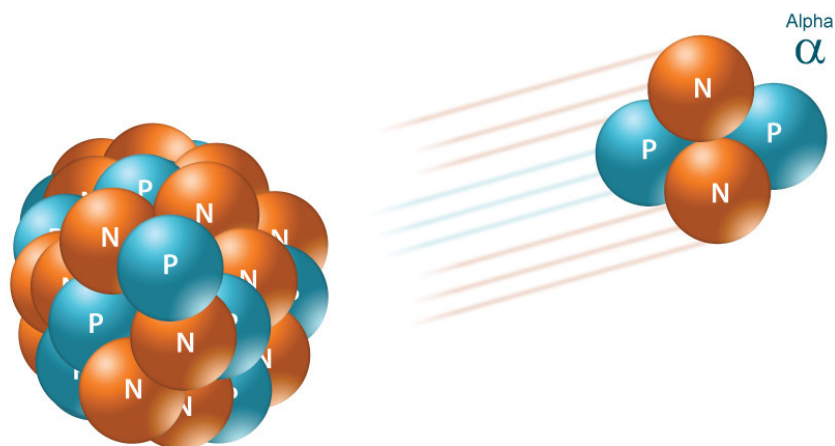
2.8.1. Vrste jonizujućeg zračenja

U jonizujuće zračenje spadaju alfa, beta, gama zračenje, Rendgensko zračenje, neutronske zračenje i kosmičko zračenje [158]. Svi tipovi jonizujućeg zračenja su uzrokovani nestabilnim atomima koji poseduju višak energije ili mase (ili oba). Da bi dostigli stabilno stanje, oni moraju oslobađati tu dodatnu energiju ili masu u vidu zračenja. Na slici 2.9. prikazane su vrste jonizujućeg zračenja i njihova prodornost.



Slika 2.9. Vrste jonizujućeg zračenja i njihova prodornost

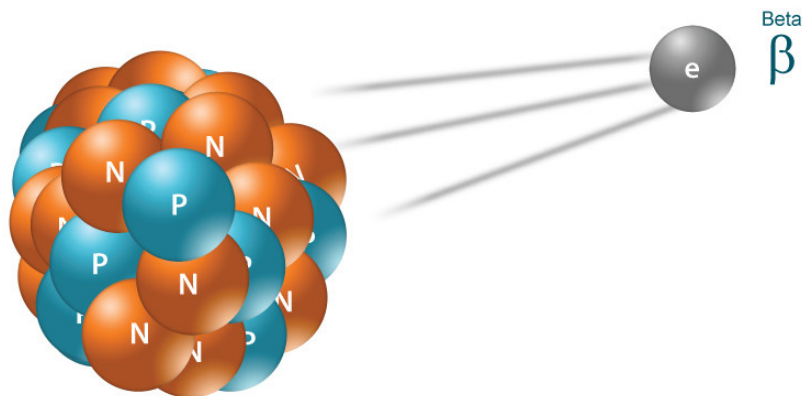
Alfa zračenje je vrsta radioaktivnog zračenja u kojem atomsko jezgro emituje alfa česticu i na taj način se transformiše u atom elementa sa masenim brojem manjim za četiri i atomskim brojem manjim za dva od početnog atoma. Alfa čestica je identična jezgru atoma helijuma He^4 koje se sastoji od dva protona i dva neutrona. Alfa čestice je prvi put opisao Ernest Rutherford 1899. prilikom istraživanja radioaktivnosti [159], a 1907. godine su identifikovane kao He^{2+} joni [160]. Alfa zračenje najčešće emituju najteži nukleidi. Najlakši poznati emiter alfa zračenja u prirodi je element sa rednim brojem 52 - telur (Te, lat. tellus), masenog broja 106 do 110. Zbog naelektrisanja i mase, alfa čestice snažno interaguju sa materijom i mogu da putuju samo nekoliko centimetara kroz vazduh. Alfa čestice nisu u mogućnosti da prodiru kroz spoljašnji sloj ćelija kože, ali su sposobne da izazovu ozbiljna oštećenja ćelija ukoliko se unesu preko hrane ili vazduha u organizam. Na slici 2.10. prikazana je šema alfa zračenja.



Slika 2.10. Alfa zračenje

Beta zračenje je vrsta radioaktivnog zračenja u kojem se iz atomskog jezgra emituju beta čestice (elektron ili pozitron) i neutrino ili antineutrino. Beta raspadom neutron se transformiše u proton emitovanjem elektrona ili suprotno, proton se pretvara u neutron emisijom pozitrona čime se menja tip nukleida. Ovim procesom nestabilni atomi dobijaju stabilniji odnos protona i neutrona u jezgru. Poznata su dva tipa beta zračenja: beta minus (β^-) i beta plus (β^+) zračenje. Kod β^- zračenja neutron se pretvara u proton i prilikom tog procesa stvara se elektron i antineutrino, dok se kod β^+ zračenja proton pretvara u neutron i stvara se pozitron i neutrino. β^+ raspad je poznat i kao pozitronska emisija [161].

Ernest Rutherford je 1889. godine klasifikovao radioaktivne emisije u dva tipa: alfa i beta, na osnovu stepena prodiranja kroz objekte i sposobnosti da izazovu jonizaciju sredine kroz koju prolaze [160]. Zbog manje mase, beta zraci su u mogućnosti da putuju dalje kroz vazduh od alfa zraka, do nekoliko metara, a mogu se zaustaviti gustim komadom plastike, drvenom ili aluminijumskom pločom. U kožu mogu prodreti nekoliko centimetara, što je manji zdravstveni rizik od unutrašnje emisije u slučaju da izvor beta zračenja bude unešen u organizam putem hrane ili disanja. Na slici 2.11. prikazana je šema beta zračenja.

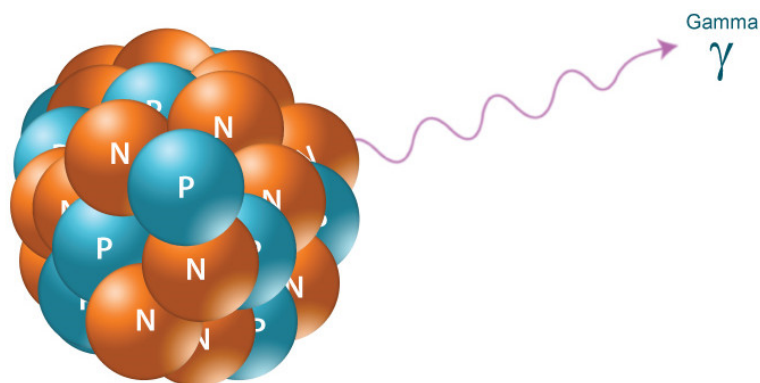


Slika 2.11. Beta zračenje

Gama zračenje je elektromagnetno zračenje velike prodornosti koje proističe iz radioaktivnog raspada atomskih jezgara. Prilikom gama zračenja atomsko jezgro iz višeg energetskeg stanja prelazi u niže stanje energije. Prirodni izvori gama zračenja su gama raspad radionukleida i atmosfere interakcije sa česticama kosmičkog zračenja. Gama zranci obično imaju energiju iznad 100 keV i frekvenciju iznad 10^{19} Hz.

Francuski hemičar Pol Vilar (Paul Villard) je otkrio gama zračenje 1900. godine dok je proučavao zračenje koje emituje radijum [162]. 1903. godine Radeford je ovom zračenju dao ime gama zračenje, nakon što je već otkrio druga dva tipa zračenja, alfa i beta [160]. Prvo se smatralo da su gama zranci čestice, poput alfa i beta zraka. Radeford je u početku verovao da su gama čestice ustvari veoma brze beta čestice, međutim njegov eksperiment sa magnetnim poljem je pokazao da gama čestice nemaju naelektrisanje [163]. Zatim je izmerio talasne dužine gama zraka emitovanih iz radijuma, i otkrio da su slični rendgenskim zracima, ali sa većim talasnim dužinama i višom frekvencijom. Dokazao je i da se gama raspadom obično emituje jedan foton [163].

Pošto nemaju masu ni naelektrisanje, gama zranci mogu putovati kroz vazduh mnogo dalje od alfa ili beta čestica, prilikom čega gube u proseku polovinu svoje energije na svakih 150 m. Gama zranci se mogu zaustaviti gustim materijalom sa više slojeva koji sadrži elemente sa visokim atomskim brojem kao što je olovo ili osiromašeni uranijum koji je i najefikasniji oblik zaštite. Na slici 2.12. prikazana je šema gama zračenja.

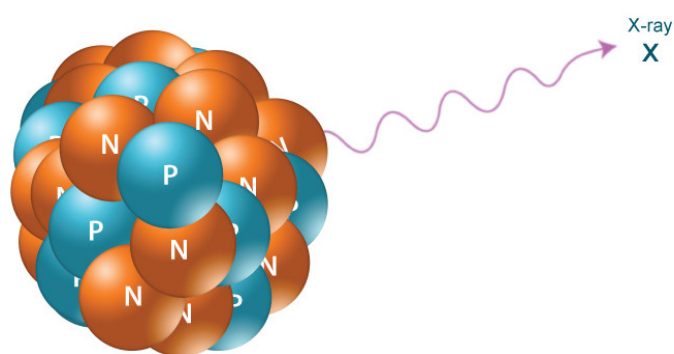


slika 2.12. Gama zračenje

Rendgensko zračenje je vrsta elektromagnetnog zračenja. Produkt rendgenskog zračenja su rendgenski zraci (X-zraci). Oni su slični gama zracima, sa primarnom razlikom u tome što potiču iz elektronskog oblaka. Rendgensko zračenje nastaje pri brzom udaranju elektrona u metal, usled čega dolazi do njihovog naglog usporavanja. Oni tom prilikom predaju kinetičku energiju elektronima metala koji se nalaze u unutrašnjim ljuskama. Zbog primljene energije oni tada prelaze na viši energetske nivo, a elektron iz metala pri prelasku iz višeg u niži energetske nivo emituje foton, tj. rendgenski zrak. Većina rendgenskih zraka ima talasnu dužinu od 0,01 do 10 nm i energiju od 100 eV do 100 keV. Talasne dužine rendgenskih zraka su kraće od UV zraka i duže od gama zraka. Obično se dobijaju u rendgenskoj cevi, vakuum cevi sa anodom i katodom na svojim krajevima, između kojih se nalazi žarna nit. Kada se ona užari putem električne struje, katoda koja je na višem naponu u odnosu na anodu izbacuje elektrone koji udaraju u anodu. Pri tome se oko 99% energije elektrona pretvara u toplotu, a preostalih 1 % emituje kroz otvor u rendgenskoj cevi kao rendgensko zračenje.

Ime rendgenskih zraka potiče od nemačkog fizičara Vilhelma Rendgena koji ih je 1895. prvi opisao i počeo sistematski da ih proučava, iako nije bio prvi koji je posmatrao njihove efekte [164]. On ih je nazvao X-zraci zbog njihove nepoznate prirode [165] i taj izraz se i dalje koristi u mnogim jezicima. Odmah po otkriću, rendgenski zraci su došli u epicentar interesovanja tadašnjih naučnika kao što su Tesla, Svinton i Edison. Prva komercijalna upotreba bila je već 1896. kada je Hall-Edwards koristio rendgensko zračenje u hirurškoj operaciji [166]. Odmah zatim počela je široka upotreba ovog zračenja u medicini. Danas je njegova primena u medicini nezamenjiva. Do 2010. godine u svetu je izrađeno preko

5 milijardi rendgenskih medicinskih snimaka [167]. Rendgensko zračenje je osnova radiografije, CT tomografije, fluoroskopije, radioterapije. Pored primene u medicini koristi se i u kristalografiji, astronomiji, mikroskopiji i industrijskoj radiografiji. Međutim, ubrzo po otkrivanju rendgenskog zračenja naučnici su primetili i njegove negativne posledice po zdravlje osoba koje su mu izložene, kao što su opekotine i gubitak kose. Rendgenski zraci su klasifikovani kao kancerogeni od strane Svetske Zdravstvene organizacije (WHO) [167]. Zato je jako bitna detekcija rendgenskog zračenja i praćenje izloženosti ovom zračenju. Slika 2.13. prikazuje šemu rendgenskog zračenja.



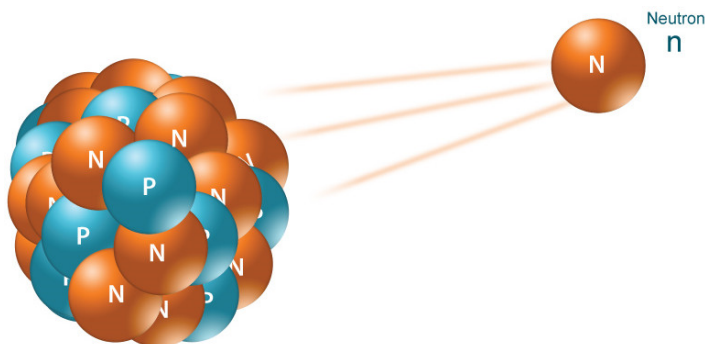
Slika 2.13. Rendgensko zračenje

Neutronska zračenje je vrsta jonizujućeg zračenja koje se sastoji od slobodnih neutrona. Nastaje kao rezultat spontane ili indukovane nuklearne fisije. Neutroni su sposobni da putuju stotinama, čak i hiljadama metara kroz vazduh, a efikasno može da ih blokira materijal bogat vodonikom, kao što je voda ili beton. Ne jonizuju atom direktno zbog nedostatka naelektrisanja, već indirektno jer se apsorbuju u stabilan atom čineći ga nestabilnim i povećavajući njegovu verovatnoću emitovanja jonizujućeg zračenja neke druge vrste. Neutroni su zapravo jedina vrsta zračenja koja može pretvoriti druge materije u radioaktivne. U slobodnom stanju neutroni su nestabilni, sa prosečnim vekom trajanja od oko 15 minuta, i raspadaju se na proton, elektron i antineutrino. Neutronska zračenje je otkriveno kao rezultat posmatranja jezgra berilijuma koji se u reakciji sa alfa česticom transformiše u jezgro ugljenika uz emitovanje neutrona.

Neutronska zračenje se najčešće koristi u kristalografiji, hemiji čvrstog stanja, geologiji, mineralogiji i srodnim naukama. Zahvaljujući svojoj prodornosti i štetnom uticaju na

ćelijsku strukturu, može se koristiti i u pojedinim postrojenjima za tretiranje kancera. Koristi se i u nuklearnoj industriji i industriji eksploziva.

Najveća opasnost od neutronske zračenja je njegova sposobnost da indukuje radioaktivnost u većini supstanci sa kojima se susreće, uključujući i tkiva čoveka [168]. Na slici 2.14. prikazana je šema neutronske zračenja.



Slika 2.14. Neutronske zračenje

Kosmičko zračenje je visokoenergetsko zračenje, uglavnom poreklom izvan Sunčevog sistema [169]. Dokazano je da značajan deo kosmičkih zraka potiče od eksplozija supernova [170] i iz aktivnih galaktičkih jata [171]. Nakon kontakta sa atmosferom kosmički zraci mogu da izazovu tuševu sekundarnih čestica koje ponekad dođu do površine Zemlje. Sastoje se uglavnom od visokoenergetskih protona i atomskih jezgara.

Kosmičko zračenje naučnici su primetili početkom 20. veka, kada su ustanovili da se naelektrisani elektroskop zatvoren u olovni sud posle izvesnog vremena razelektriše. To su pripisali postojanju kosmičkog zračenja. Prva istraživanja sproveo je Viktor Hes 1912. merenjem nivoa radijacije na različitim visinama, pomoću balona. Tako je utvrdio da se sa povećanjem nadmorske visine povećava i nivo zračenja. Kako snaga ovog zračenja nije zavisila od toga da li je dan ili noć, shvatio je da zračenje ne dolazi sa Sunca, već da je kosmičkog porekla [172].

Kosmičko zračenje jonizuje molekule azota i kiseonika u atmosferi što dovodi do brojnih hemijskih reakcija. Jedna od njih dovodi do smanjenja koncentracije ozona u atmosferi. Takođe, usled kosmičkog zračenja stvara se veliki broj nestabilnih izotopa u atmosferi,

kao što je ugljenik C-14. Prosečan udeo kosmičkog zračenja u ukupnom zračenju kojem je izloženo stanovništvo je oko 13%.

2.8.2. Izvori jonizujućeg zračenja

Izvori jonizujućih zračenja dele se na sledeće dve kategorije:

1. Prirodni izvori zračenja

Iako se o njima mnogo manje govori, ova klasa izvora zračenja je najznačajnija za ljudsku populaciju. Ukupno 75–80% doze koju svetska populacija primi dolazi od prirodnih izvora zračenja. Ovo zračenje je odgovorno za mnogobrojne negativne efekte po stanovništvo, kao što su kanceri, genetske mutacije i slično. Prirodno zračenje se naziva još i fon i ono dolazi iz više izvora: iz zemlje, vazduha (kosmičko zračenje) i ljudskog tela (najviše od radionukleida kalijuma ^{40}K). Ukupnu izloženost stanovništva prirodnim izvorima zračenja nije lako utvrditi jer doza varira u zavisnosti od geografske lokacije, načina života stanovništva (npr. vrste grejanja, učestalosti korišćenja avio saobraćaja i slično), vrste građevinskog materijala u okruženju i slično. Neke komponente prirodnih izvora jonizujućeg zračenja deluju konstantno na čoveka i ne zavise od spoljašnjih faktora. Primer za to je radioizotop ^{40}K koji je prisutan u krvi i odgovoran za konstantno emitovanje jonizujućeg zračenja. Takođe, kosmičko zračenje je homogeno raspoređeno na istim geografskim širinama i daje značajan doprinos ukupnoj dozi zračenja. U zavisnosti od nadmorske visine, ono varira od 0,03 $\mu\text{Sv/h}$ na visini mora do 13 $\mu\text{Sv/h}$ na visini od 20 km (Sivert, Sv je jedinica za efektivnu dozu zračenja i predstavlja energiju zračenja koju je neko tkivo ili organ apsorbavalo po jedinici njegove mase).

Adekvatna procena ozračenosti je jako bitna zbog problema zaštite od zračenja. Procenjena prosečna godišnja efektivna doza iznosi oko 2,4 mSv, i u tabeli 2.4. prikazano je prosečno izlaganje stanovništva prirodnim izvorima jonizujućeg zračenja.

Tabela 2.4. Prosečno godišnje izlaganje stanovništva prirodnom jonizujućem zračenju

Izvori zračenja	Godišnja efektivna doza (mSv)
1. Kosmičko zračenje	0,39
- direktno jonizujuće zračenje i fotoni	0,28
- neutroni	0,10
- kosmogeni radionuklidi	0,01
2. Spoljašnje zemaljsko zračenje	0,48
- na otvorenom prostoru	0,07
- u zatvorenom prostoru	0,41
3. Unutrašnje ozračivanje inhalacijom	1,26
- uranijumov i torijumov lanac raspada	0,006
- radon ²²² Rn	1,15
- toron ²²⁰ Rn	0,10
4. Unutrašnje ozračivanje ingestijom	0,29
- kalijum ⁴⁰ K	0,17
- uranijumov i torijumov lanac raspada	0,12
UKUPNO (svi izvori)	2,4

2. Veštački izvori zračenja

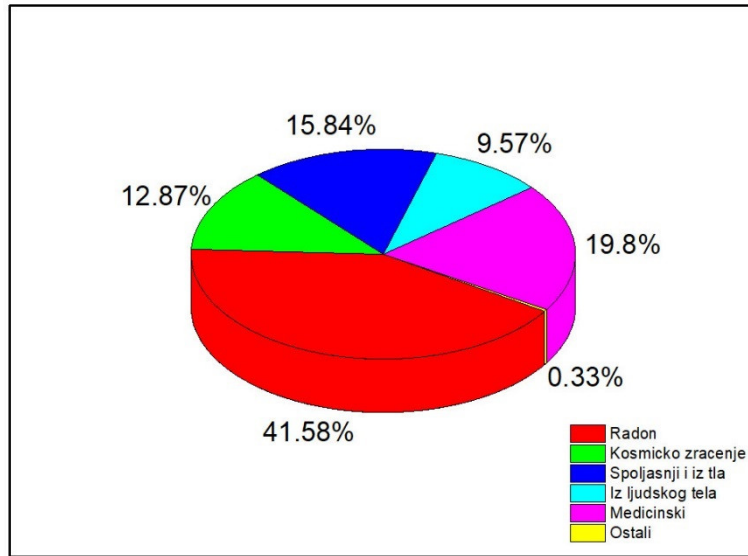
Sa razvojem radijacionih i nuklearnih tehnologija sve više je proizvoda povezanih sa proizvodnjom jonizujućih zračenja. To su uglavnom uređaji u medicini i industriji kao što su Rendgen aparati, skeneri, akceleratori. U pogledu ukupne izloženosti jonizujućem

zračenju na većinu stanovništva ovi izvori zračenja imaju zanemarljiv uticaj, dok kod malog broja ljudi učestvuju sa velikim doprinosom. To su medicinski izloženi pacijenti i profesionalno izložena lica koja rukuju veštačkim izvorima zračenja. Preko 95% ukupne doze koju stanovništvo primi od veštačkih izvora zračenja posledica je njegove primene u medicini, dok na ostale primene u radijacionim i nuklearnim postrojenjima utiču u delom manjim od 5%. U tabeli 2.5. prikazano je prosečno izlaganje stanovništva veštačkim izvorima jonizujućeg zračenja.

Tabela 2.5. Prosečno godišnje izlaganje stanovništva veštačkom jonizujućem zračenju

Izvori zračenja	Godišnja efektivna doza (mSv)
1. Medicinski	0,65
2. Profesionalno izložena lica	0,015
3. Veštački izvori u okolini	0,0151
- radioaktivne padavine	0,015
- nuklearna postrojenja	0,0006
- tricijum (^3H) i kripton (^{85}Kr)	0,0005
UKUPNO (svi izvori)	0,681

Ipak, još jednom treba napomenuti da ove prosečne vrednosti ne oslikavaju pravu situaciju u izloženosti stanovništva zračenju, jer veštački izvori zračenja deluju na jako mali procenat stanovništva, dok na većinu imaju praktično zanemarljiv uticaj. Na slici 2.15. prikazani su prosečni doprinosi izlaganju jonizujućem zračenju od različitih izvora zračenja.



Slika 2.15. Procenjeni prosečni doprinosi izlaganju stanovništva koji potiču od različitih izvora zračenja

2.8.3. Primena jonizujućeg zračenja

Jonizujuće zračenje ima široku primenu, pre svega u industriji i medicini. Njegove prednosti moraju biti uravnotežene sa rizicima njegovog korišćenja. Neutronske zračenje je osnov rada nuklearnih reaktora i nuklearnog oružja. Prodorna snaga rendgenskog, gama, beta i pozitronskog zračenja koristi se u medicini, pre svega u radiologiji, biološkoj i radiološkoj hemiji. Alfa zračenje se koristi u statičkim eliminatorima i detektorima dima. Jonizujuće zračenje se koristi za sterilizaciju medicinske opreme i lekova kao i konzervaciju hrane. Takođe se koristi i za utvrđivanje starosti materijala. U nastavku teksta biće detaljnije opisane neke od najbitnijih primena jonizujućeg zračenja:

1. Nuklearna energija

Nuklearna energija je verovatno prva asocijacija koja se javlja kada se priča o radioaktivnosti. Nuklearne elektrane su termoelektrane koje koriste fizione reakcije u uranijumu kako bi se voda pretvorila u paru koja pokreće gigantske turbine generišući ogromne količine električne energije. Veliki deo električne energije pre svega Evrope i Amerike dobija se iz nuklearnih elektrana. Prema izveštaju Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA), u 2017. godini u svetu je u radu 447 nuklearnih elektrana u 30

zemalja, dok je još 60 nuklearnih elektrana u fazi izgradnje [173]. Izgradnja i rad nuklearnih elektrana je zakonski vrlo striktno regulisana i prosečna godišnja doza kojoj su izloženi zaposleni u nuklearnim elektranama često nije viša od doze koje su primili od raspada radioaktivnih materijala koji se nalaze u prirodi. Zapravo, zbog prisustva radioaktivnog uranijuma i torijuma u pepelu koji nastaje sagorevanjem uglja, termoelektrane koje kao svoje gorivo koriste ugalj u životnu sredinu ispuštaju više radijacije od nuklearnih elektrana [174]. Ipak, postoje značajni rizici od havarija usled ljudske ili mehaničke greške kao i ranjivost u pogledu terorističkih dejstava. Takođe, veliki problem predstavlja odlaganje nuklearnog otpada koji je produkt fizionih reakcija u reaktoru. Zbog svega toga, u svetu se pojavljuje veliki broj protivnika nuklearnih elektrana koji zagovaraju stav da one predstavljaju veliku pretnju ljudima i životnoj sredini. Mnoge zemlje u svetu su zbog toga zabranile izgradnju nuklearnih elektrana na svojoj teritoriji, a među njima je i Republika Srbija [175].

Nuklearna energija se koristi i u vojnoj industriji, za izradu nuklearnoj oružja velike razorne snage. Nuklearno oružje može biti fisijsko (atomska bomba), fuzijsko (termonuklearna, vodonična ili hidrogenska bomba), neutronska bomba, kobaltna bomba i radiološka bomba. Do sada je u istoriji ratovanja nuklearno oružje dva puta korišćeno, oba puta 1945. godine kada su SAD bacile atomske bombe na japanske gradove Hirošimu i Nagasaki, međutim do sada je izvedeno preko 2.000 nuklearnih probi širom planete, i zna se da postoji najmanje 5 zemalja sa nuklearnim oružjem (SAD, Rusija, Velika Britanija, Francuska, Kina) i tri sa vojno-nuklearnim programom (Indija, Pakistan, Severna Koreja), dok se smatra da je ovaj broj zemalja veći. Kontrola nuklearnog oružja već decenijama je veliki problem sa kojim se čovečanstvo susreće. Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA) osnovana je 1957. godine pod mandatom Ujedinjenih Nacija sa zadatkom da pomaže razvoj nuklearne energije u civilne svrhe i onemogući njenu zloupotrebu u vojne svrhe. 1996. godine donešen je Sporazum o potpunoj zabrani nuklearnih testova [176] koji su mnoge države ratifikovale.

2. Detektori dima

Neki detektori dima takođe koriste radioaktivne elemente, obično americijum-241, kao deo mehanizma detekcije. Ovi detektori koriste jonizujuće zračenje u vidu alfa čestica da bi uzrokovali a zatim pratili promene u jonizaciji vazduha neposredno oko detektora. Promena u vazduhu izazvana pojavom dima će aktivirati alarm. Prednost ovih detektora su relativno jednostavna konstrukcija, nizak nivo radioaktivnosti, brz odziv i relativno niska cena. Međutim, zbog često komplikovane procedure pribavljanja saglasnosti za proizvodnju ili uvoz ove vrste detektora, oni u poslednje vreme sve češće bivaju zamenjeni optičkim detektorima dima.

3. Medicinska primena

U medicinskim ustanovama jonizujuće zračenje se koristi na mnogo načina. Rendgen aparati i kompjuterizovana tomografija (CT) koriste rendgenske zrake, a pozitronska emisiona tomografija (PET) gama zrake za izradu detaljnih slika ljudskog tela. Radionukleidi se takođe koriste za direktno lečenje ljudi. Primer je radioaktivni jod koji se koristi pri lečenju raka štitaste žlezde ili hipertiroidizma. Radioaktivni markeri i boje se koriste za detaljno mapiranje određene oblasti ili sistema. Na primer, pri testu srčanog opterećenja koristi se tehnecijum-99 za identifikaciju područja srca i okolnih arterija sa smanjenim protokom krvi.

Jonizujuće zračenje se u medicini koristi u radiografiji, nuklearnoj medicini i radiologiji. Radiografske metode su klasična radiografija, dijaskopske procedure, kompjuterizirana tomografija, digitalna subtrakciona angiografija, kao i neke skrining procedure kao što je mamografija [177]. Ove metode daju brzu dijagnozu i omogućavaju monitoring velikog broja oboljenja. Princip nuklearne medicine je korišćenje radioaktivnih supstanci u dijagnostikovanju i lečenju oboljenja. Radioaktivne supstance se uvode u telo pacijenta a zatim se prate spoljašnjim detektorima ili merenjem njihove aktivnosti u krvi, i na osnovu tih podataka dobija se precizna slika njihove distribucije u prostoru i vremenu. Nuklearna medicina nalazi svoju primenu u kardiologiji, onkologiji, neurologiji, endokrinologiji i mnogim drugim oblastima medicine [178]. Radioterapija se koristi pri lečenju tumora. Ona se sprovodi zračenjem rendgenskim zracima, gama zracima, neutronima, protonima i ostalim izvorima jonizujućeg zračenja u cilju da se maligni tumor uništi ili da mu se

spreči rast. U toku radioterapije se mogu javiti brojne nuspojave uzrokovane oštećenjem zdravih ćelija u toku lečenja. To ipak ne umanjuje ulogu i značaj radioterapije.

4. Radijacione tehnologije

Praktične primene radijacionih tehnologija razvijaju se poslednjih 50 godina. Umrežavanje plastičnih materijala, sterilizacija medicinskih proizvoda i konzervacija hrane su najraniji primeri upotrebe jonizujućih zračenja u industriji. Danas se razvijaju nove ideje za primenu zračenja kao što su procesi očvršćavanja monomernih premaza i boja, proizvodnja nekih vrsta folija za pakovanje hrane, plastičnih cevi i hidrogelova. Upotrebom jonizujućih zračenja umrežava se izolacija na električnim kablovima kako bi se povećala njihova toplotna tolerancija i poboljšala otpornost na abrazivna sredstva i rastvarače [179]. Ozračivanjem se može smanjiti raspodela molekulskih težina materijala uklaňanjem delova polimera, mogu se kalemiti monomeri na polimere zbog modifikacije njihovih svojstava [180], kao i vršiti oporavak oštećenih kompozita izrađenih od vlakana [181]. Neke od najznačajnijih primena radijacionih tehnologija su sledeće:

- Sterilizacija medicinske opreme

Prednosti sterilizacije proizvoda upotrebom jonizujućeg zračenja u odnosu na druge metode sterilizacije su u tome što u slučaju sterilizacije jonizujućim zračenjem ne dolazi do zagrevanja proizvoda, postiže se visok stepen sterilnosti, proizvod na sterilizaciju dolazi finalno upakovan i može se koristiti odmah posle sterilizacije, što isključuje mogućnost naknadne kontaminacije proizvoda.

- Konzervacija hrane

Ozračivanje hrane je proces izlaganja prehrambenih proizvoda jonizujućem zračenju u cilju očuvanja hrane, smanjivanja rizika od oboljenja izazvanih hranom, uklaňanja štetnih mikroorganizama iz hrane i produžavanja roka trajanja proizvoda. Na globalnom nivou najviše se ozračuju voće i povrće, začini i meso. Godišnje se u svetu ozrači preko 500.000 tona prehrambenih proizvoda. Radijacione metode za tretiranje hrane i prehrambenih proizvoda su već 1980. godine preporučile Svetska zdravstvena organizacija (WHO), Svetska organizacija za hranu i ishranu (FAO) i Međunarodna agencija za atomsku energiju (IAEA). Perspektive primene radijacionih tehnologija u

tretiranju hrane su velike. Zaključak međunarodnih organizacija koje se bave kontrolom prehrambenih proizvoda je da se metoda ozračivanja hrane može primenjivati na preko 90% prehrambenih proizvoda.

- Tretiranje farmaceutskih proizvoda

Upotrebom jonizujućih zračenja omogućava se sigurnost i stabilnost farmaceutskih proizvoda (lekovi, implantati, stentovi, vakcine...) i bioloških proizvoda (tkiva, krv...). Kako se ne bi ugrozila efikasnost lekova, primenjuje se najmanja doza zračenja koja omogućava poboljšanje kvaliteta uz produženi rok upotrebe.

- Zaštita kulturne baština

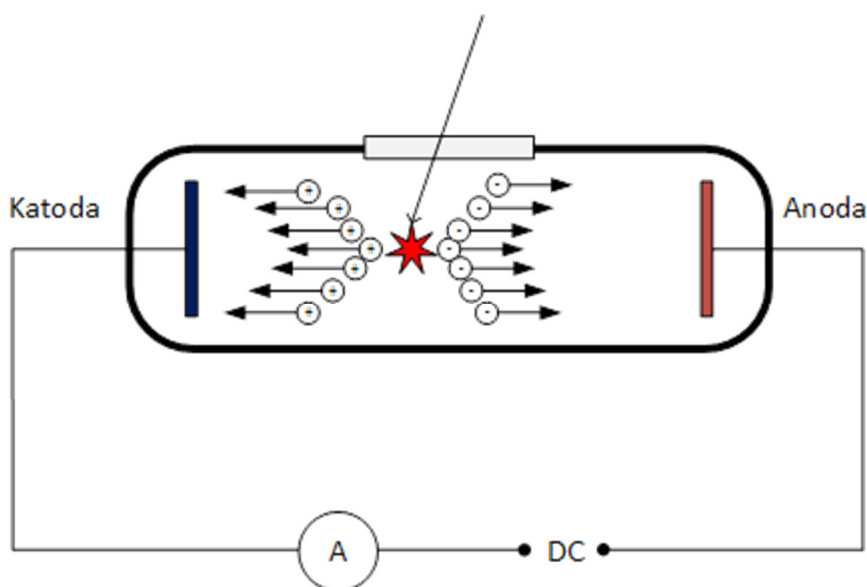
Materijali koji su organskog porekla (papir, tekstil, koža i slično) su podložni razgradnji usled pojave insekata, gljivica, buđi, ili bakterija koji nastanjuju ove materijale i koji se njima hrane. Među ostalim tehnikama dezinfekcija (fumigacije, nedostatak kiseonika) ispostavilo se da je visokoenergetsko jonizujuće zračenje najefikasniji metod, zbog sigurnosti mikrobiocidnih efekata.

2.8.4. Detektori jonizujućeg zračenja

Ljudska čula ne mogu da detektuju jonizujuće zračenje. Ako je čovek izložen visokom intenzitetu zračenja ili je ozračivanje trajalo duži vremenski period, manifestuju se neke odložene reakcije tkiva kao što su crvenilo kože ili pojava katarakte. Međutim, da bi se direktno utvrdilo prisustvo zračenja koriste se detektori zračenja. Za detekciju zračenja oni koriste princip jonizacije ili ekscitacije atoma materije koja čini efikasnu zapreminu detektora. Jedan tip jonizujućih detektora su brojači koji evidentiraju svaki prolazak jonizujućeg zračenja kroz efikasnu zapreminu detektora. Osnovni zadaci detektora zračenja su pre svega registrovanje i identifikacija čestica zračenja, a zatim, u zavisnosti od vrste detektora, i određivanje energije i intenziteta zračenja, utvrđivanje da li se čestice detektuju iz istog izvora zračenja, i slično. Jonizacija ili ekscitacija materije dovode do sekundarnih efekata kojima se detektuje zračenje. Ti sekundarni efekti mogu biti jonizacija gasova, scintilacije, termoluminescencija ili hemijske promene u materiji [182].

Najčešće primenjivan efekat detekcije zračenja je jonizacija gasova. Gasovi su pod normalnim uslovima izolatori. Međutim, ukoliko se u vazduhu formiraju joni pod dejstvom jonizujućeg zračenja, oni počinju da provode struju. Na tom principu funkcionišu jonizacione komore i Gajger-Milerov brojač.

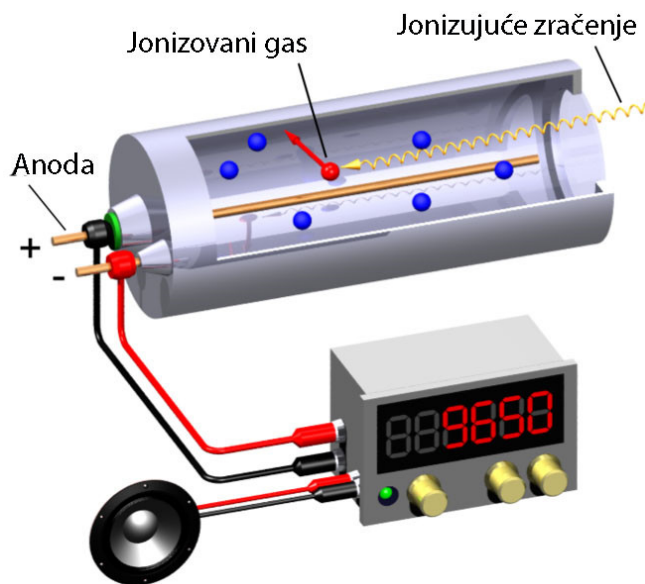
Kod **jonizacionih komora** efikasna zapremina detektora je ispunjena gasom – vazduhom ili nekim plemenitim gasom (helijum, argon, kripton) [183]. Na slici 2.16. prikazana je šema jonizacione komore. Kada se na elektrodama priključi električni napon (DC), anoda počinje da privlači elektrone a katoda pozitivno naelektrisane jone koji su nastali jonizacijom gasa u komori. Na osnovu jačine električne struje koju pokazuje ampermetar (A), može se odrediti intenzitet jonizacije.



Slika 2.16. Šematski prikaz jonizacione komore

Gajger-Milerov brojač je jedan od najstarijih i najjednostavnijih detektora zračenja. Ovaj tip brojača razvili su ih fizičari Hans Gajger i Ervin Miler početkom dvadesetog veka. Gajger-Milerovi brojači su cilindričnog oblika i senzor je cev u kojoj se nalazi plemeniti gas (helijum, neon ili argon). Porast stvaranja elektrona se ograničava uvođenjem etanola u gasovitom stanju. Jednosmerni napon na Gajger-Milerovom brojaču je veliki, tako da elektroni i joni na putu do elektroda izazivaju dodatnu jonizaciju radne supstance. Dolazi do lavinskog efekta, gde svaka detektovana čestica jonizujućeg zračenja proizvodi isti impuls u spoljašnjem delu kola. Stoga je izlaz Gajger-Milerovog

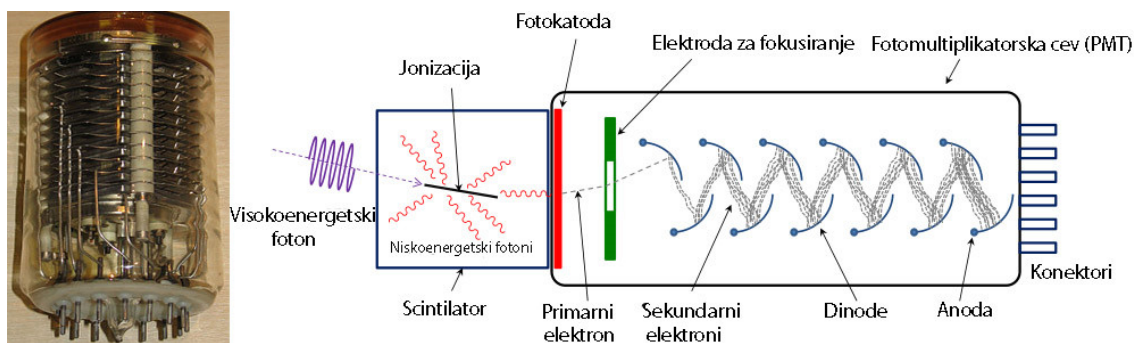
brojača često spojen na zvučnik, gde se svaka detektovana čestica oglašava "klikom". Gajger-Milerov brojač ne meri energiju zračenja, već broji čestice. Koristi se za brzo i efikasno lociranje izvora zračenja [184]. Na slici 2.17. šematski je prikazan Gajger-Milerov brojač.



Slika 2.17. Šematski prikaz Gajger-Milerovog brojača

Scintilacioni detektori koriste svojstvo nekih materijala da nakon izlaganja jonizujućem zračenju mogu spontano da emituju svetlost određenih spektralnih karakteristika. Prvi scintilacioni detektori su se sastojali od kartona sa tankim slojem cink sulfida koji ispoljava luminescentnu sposobnost pri kontaktu sa alfa ili beta česticama. Značajna prednost scintilacionih detektora u odnosu na ostale tipove detektora zračenja je kratko vreme trajanja svetlosnog impulsa nakon detekcije čestice zračenja ili fotona. Efikasnost konverzije (pretvaranje detektovanih čestica u svetlost) je između 5% i 10%. Za detekciju jonizujućeg zračenja neophodno je pojačati svetlosne impulse koji se emituju pri prolasku zračenja kroz aktivnu zapreminu i transformisati ih u signale koji se mogu lakše obraditi. To se najjednostavnije može postići primenom fotomultiplikatora koji svetlosni impuls transformiše u električni. Fotomultiplikator je elektronska cev koja na jednom kraju ima providan prozor kroz koji može proći svetlost koju emituje scintilator. Ta svetlost pada na fotokatodu iz koje izbija elektrone. Elektroni kreću prema anodi i tom prilikom se ubrzavaju i usmeravaju ka prvoj dinodi, a zatim narednoj i tako se prebacuju redom do poslednje dinode. Svaka dinoda se nalazi na višem potencijalu od prethodne, i u

fotomultiplikatoru ih obično ima od 10 do 20. Na slici 2.18. prikazani su izgled i šema rada multiplikatora.



Slika 2.18. Izgled i šema fotomultiplikatora

Detektori čvrstog stanja napravljeni su od poluprovodničkih materijala kao što je silicijum ili germanijum. Kada se pravilno konstruišu, električni naboj koje se stvara prolaskom naelektrisanih čestica može direktno proizvesti kratki električni impuls, koji se dalje može pojačati i analizirati. Germanijumski detektori se koriste za detekciju gama zraka, i njihova mana je što se moraju koristiti na izuzetno niskim temperaturama tečnog azota (-196°C) da bi se dobila pojačana rezolucija impulsa. Silicijumski detektori čvrstog stanja se koriste za merenje energije alfa i beta čestica, kao i rendgenskih zraka [185].

Čerenkovljevi detektori su slični scintilacionim detektorima, a koriste sistem fotomultiplikatora za pojačavanje signala Čerenkovljevog zračenja koje je dobilo ime po ruskom fizičaru Pavelu Čerenkovu koji ga je otkrio 1934. godine [186]. Ovo zračenje nastaje kada se naelektrisana čestica kreće kroz transparentni materijal brzinom koja je veća od brzine kojom se svetlost kreće kroz taj materijal. Tada se poremećaj lokalnog elektromagnetnog polja kroz sredinu kreće brže od fotona usled čega dolazi do slaganja lokalnih zraka i emitovanja zračenja u okolinu. Emitovano zračenje se preko fotomultiplikatora prevodi u električni signal kojim se detektuje zračenje.

2.8.5. Merenje doze jonizujućeg zračenja

Naučna oblast koja se bavi merenjem doze jonizujućeg zračenja naziva se dozimetrija. Osobe koje rade sa izvorima jonizujućeg zračenja su nužno izloženi uticaju zračenja, pa je neophodno odrediti karakteristike polja zračenja u kojima se oni kreću. Dozimetar

može biti bilo koji materijal kome se neko svojstvo menja pod uticajem zračenja. Glavni zahtevi koje materijal mora da ispuni da bi mogao da se koristi kao dozimetar [187]:

1. promena svojstva izazvana uticajem zračenja mora da bude merljiva,
2. promena mora da bude relativno stabilna sa vremenom,
3. promena mora da bude ponovljiva.

Merenje apsorbirane doze zračenja obuhvata upotrebu dozimetarskog sistema koji se sastoji od tri komponente [188]:

1. fizički ili hemijski dozimetar,
2. instrument koji služi za merenje efekta u dozimetru koji je izazvan zračenjem (npr. spektrofotometar, potenciometar, oscilator, EPR spektrometar),
3. postupak za primenu dozimetrijskog sistema.

Dozimetri se mogu klasifikovati na različite načine. Na osnovu fizičkog stanja dele se na tečne, čvrste, filmove, gasovite; na osnovu karakteristika koje im se menjaju ozračivanjem mogu biti fizički i hemijski; na osnovu relativnog kvaliteta i primene dele se na primarni standard, referentni standard, transfer i rutinske dozimetre. U tabeli 2.6. prikazana je podela dozimetara koji se koriste u radijacionim postrojenjima prema fizičkom stanju. Dat je naziv dozimetra, karakteristično svojstvo koja se menja pod uticajem zračenja i služi za izračunavanje apsorbirane doze, merni instrument koji se koristi u tu svrhu, i merni opseg u kome su dati dozimetri primenjivi.

Tabela 2.6. Podela dozimetara prema fizičkom stanju

DOZIMETAR	KARAKTERISTIČNA PROMENA	MERNI INSTRUMENT	OPSEG DOZE (Gy)
TEČNI DOZIMETRI			
Frikeov rastvor	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$	UV spektrofotometar	40 – 400
Rastvor cerijum sulfata	$Ce^{4+} \rightarrow Ce^{3+}$	potenciometar, UV spektrofotometar	$5 \times 10^2 - 5 \times 10^4$

Dihromatni rastvor	$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$	UV/vis spektrofotometar	$2 \times 10^3 - 5 \times 10^4$
Etanol hlorbenzen (ECB)	formiranje HCl	oscilotitrator, spektrofotometar	$10 - 2 \times 10^6$
ČVRSTI DOZIMETRI			
Kalorimetar	rast temperature	termopar + voltmeter	$10^2 - 10^5$
Alanin	formiranje slobodnih radikala	EPR spektrometar	$1 - 10^5$
PMMA	formiranje optičkih apsorpcionih zona	UV/vis spektrofotometar	$10^2 - 5 \times 10^4$
Semikonduktor (tranzistor)	naelektrisanje	voltmeter/ ampermetar	$5 \times 10^2 - 10^4$
DOZIMETRI U OBLIKU FILMA			
Radiohromatski film	formiranje optičkih apsorpcionih zona	Spektrofotometar	$5 \times 10^2 - 10^5$
Celuloza triacetat (CTA)	Promena optičke apsorpcije	UV/vis spektrofotometar	$5 \times 10^3 - 3 \times 10^5$
Alanin	formiranje slobodnih radikala	EPR spektrometar	$10^2 - 10^5$

Za svaki specifičan proces je jako bitno izabrati pogodan dozimetrijski sistem, jer ne postoji dozimetrijski sistem koji je idealan za sve ove procese. Zato je neophodno praviti kompromise pri izboru. Pri izboru dozimetrijskog sistema, neophodno je da taj sistem ima:

- Opseg merenja doze pogodan za konkretnu primenu;
- Laku kalibraciju u dozi od interesa;
- Dobru reproduktivnost doze i njenog merenja;
- Dobru homogenost;
- Ograničene varijacije prilikom promene intenziteta svetlosti, temperature, vlažnosti, uticaja nečistoća, skladištenja i slično; ili, ukoliko do tih varijacija dolazi, potrebno je da su lako podložne korekciji;
- Zanemarljive varijacije kada se koriste u očekivanim granicama doze;
- Konstantnu vrednost merenja;
- Ukupnu nepouzdanost prihvatljivu za zahtev;
- Dobro razvijenu i dokazanu standardnu mernu proceduru;
- Proširen, stabilan period očitavanja (od nekoliko sati do nekoliko dana);
- Očitavanje u fizičkim veličinama pogodnim za potrebne specijalne zahteve merenja doze;
- Dug rok trajanja i stabilnost pre ozračivanja;
- Nisku cenu (početnu i operativnu) i jednostavno rukovanje;
- Dostupnost u većim količinama.

Svaki dozimeter je izložen uticaju raznih spoljašnjih faktora. Uticaj spoljašnjih faktora treba što više smanjiti. Npr. ako se dozimetrijski sistem koristi na temperaturama različitim od one za koju je kalibrisan, neophodno je korigovati odziv dozimetra.

Od spoljašnjih faktora najveći uticaj na dozimetrijske sisteme imaju: temperatura, vlažnost (sadržaj vode u dozimetru), sadržaj kiseonika u dozimetru, jačina apsorbovane doze i svetlost. Takođe, na odziv utiče tip zračenja (gama ili elektronsko zračenje), energija zračenja i geometrijski faktori. Odziv posle zračenja varira i sa vremenom. U Tabeli 2.7. prikazana je lista spoljašnjih faktora koji utiču na dozimetre [189].

Tabela 2.7. Uticaj spoljašnjih faktora na dozimetre

Kategorija	Uticaj spoljašnjih faktora	Razmatrani uslovi
Uslovi pre ozračivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Priprema dozimetra - Vreme skladištenja - Temperatura skladištenja - Relativna vlažnost vazduha u skladištu - Izloženost svetlosti 	<ul style="list-style-type: none"> - Potreba za specijalnim uslovima za dobijanje optimalnog odziva - Spora promena odziva sa vremenom - Dugoročni i kratkoročni efekti ekstremnih temperatura - Dugoročni i kratkoročni efekti ekstremne vlažnosti - Dugoročni i kratkoročni efekti uticaja svetlosti
Uticaj spoljašnjih uslova tokom ozračivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Temperatura ozračivanja - Apsorbovana doza - Promena energije zračenja - Relativna vlažnost - Izloženost svetlosti 	<ul style="list-style-type: none"> - Promena odziva u zavisnosti od temperature - Promena odziva u zavisnosti od apsorbovane doze - Efekti na odziv kada je ozračivanje prekinuto - Promene odziva u zavisnosti od vlažnosti - Efekat uticaja svetlosti
Uslovi posle ozračivanja	<ul style="list-style-type: none"> - Vreme skladištenja - Temperatura skladištenja - Relativna vlažnost vazduha u skladištu - Izloženost svetlosti 	<ul style="list-style-type: none"> - Promena odziva u zavisnosti od vremena između ozračivanja i merenja - Promena odziva u zavisnosti od temperature posle ozračivanja - Promene odziva u zavisnosti od vlažnosti - Efekat uticaja svetlosti
Merenje odziva	<ul style="list-style-type: none"> - Svetlost - Temperatura 	<ul style="list-style-type: none"> - Efekat svetlosti tokom merenja - Efekat temperature tokom merenja

	<ul style="list-style-type: none"> - Relativna vlažnost - Orjentacija dozimetra - Stabilnost instrumenta - Vibracije ili električni šum 	<ul style="list-style-type: none"> - Efekat relativne vlažnosti tokom merenja - Orjentacija dozimetra tokom merenja - Promena odziva instrumenta - Spoljašnji faktori koji mogu uticati na instrument za merenje
--	---	--

U okviru ove teze, za merenje doze apsorbovanog zračenja kojom su ispitivani uzorci bili izloženi, korišćen je ECB dozimetrijski sistem koji se sastoji od tečnog dozimetra, rastvora hlorbenzena u etanolu, i mernog instrumenta, oscilotitatora koji služi za merenje električne provodljivosti. Ovaj dozimetrijski sistem je pogodan jer daje zadovoljavajuću preciznost merenja apsorbovane doze, relativno je jeftin, i stabilan je u dugom vremenskom periodu, tako da se rezultati merenja mogu ponoviti i nakon nekoliko godina, što pruža mogućnost za veoma pouzdanu proveru rezultata. Etanol hlorbenzenski dozimetri koji su korišćeni u okviru ove teze napravljeni su u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama”. Utvrđen je uticaj temperature merenja na tačnost dobijenih rezultata i optimizovana je temperatura dozimetrijskog merenja. Ovi dozimetri imaju sledljivost sa primarnim standardom preko kalibracije izvršene uz pomoć transfer dozimetara referentne laboratorije *Risø High Dose Reference Laboratory* iz Danske.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Hemikalije i materijali korišćeni u radu

Sve sinteze u okviru ove doktorske disertacije izvedene su u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. U tabeli 3.1. prikazan je spisak svih hemikalija koje su korišćene za sinteze luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja.

Tabela 3.1. Hemikalije korišćene u radu

Sintetisano jedinjenje	Oksidi retkih zemalja	Ostale hemikalije
LaPO ₄ : 10% Eu	La ₂ O ₃	CH ₃ OH
	Eu ₂ O ₃	NaOH
		(NH ₄) ₂ HPO ₄
(Y, Gd) ₂ O ₃ : 5% Eu	Y ₂ O ₃	HNO ₃
	Gd ₂ O ₃	PEG (C _{2n} H _{4n+2} O _{n+1})
	Eu ₂ O ₃	
YPO ₄ : 0.1% Pr	Y ₂ O ₃	(NH ₄) ₂ HPO ₄
	Pr ₆ O ₁₁	HNO ₃
		EG (C ₂ H ₆ O ₂)
		NH ₄ OH

3.2. Sinteza LaPO₄:10% Eu

Uzorci praha LaPO₄ dopiranog trovalentnim jonima europijuma dobijeni su na visokoj temperaturi metodom reakcije u čvrstoj fazi [190].

Stehiometrijska smeša La₂O₃, Eu₂O₃ i (NH₄)₂HPO₄ homogenizovana je u avanu. Tokom homogenizacije korišćen je metanol kao tečna faza za dispergovanje čvrstih polaznih komponenata. Smeša je žarena u peći na 800°C tokom 1 h i dobijen je prekursor u obliku praha koji je zatim ohlađen na sobnu temperaturu, naknadno sprasšen u avanu nakon čega je ponovo žaren na 1100°C u vazduhu tokom 3 h do dobijanja konačnog proizvoda. Smeša je zatim ispirana sa 2M rastvorom NaOH u vodi i metanolom. Svako ispiranje je ponavljano po tri puta, nakon čega se smeša centrifugirala. U završnom koraku, dobijeni prah se dodatno žari u atmosferi vazduha na 1150°C tokom 90 minuta, kako bi se povećala kristaliničnost materijala i uklonili ligandi koji su vezani za površinu čestica tokom procesa ispiranja.

3.3. Sinteza (Y, Gd)₂O₃:5% Eu

Nanokristalni prahovi (Y,Gd)₂O₃ dopirani Eu³⁺ jonom su sintetisani putem metode polimerno-kompleksnog rastvora [191]. Ovo je jedna od metoda sinteze u kojoj se kao gorivo za sagorevanje koriste polimerne supstance polietilenglikol (PEG), polipropilenglikol (PPG), polivinilhlorid (PVC) ili njihovi kopolimeri. Kod svih metoda sagorevanja osnovne komponente su oksidant, gorivo i temperatura paljenja. Osnova metode polimerno-kompleksnog rastvora je smanjivanje pokretljivosti slobodnih jona metala uvođenjem polimera. Zato se prvo pravi prekursorski rastvor metalnih soli, a zatim se dodaje polimer. Kada tečnost ispari polimerni lanci se umrežavaju formirajući gel. Metalni joni tom prilikom postaju centri umrežavanja što omogućuje njihovu homogenu distribuciju.

Za sintezu 5 at% Eu³⁺ dopiranog u (Y,Gd)₂O₃ u prvom koraku Y₂O₃, Gd₂O₃, i Eu₂O₃ (Alfa Aesar 99,9%) u stehiometrijskom odnosu se rastvaraju u vrućoj, koncentrovanoj azotnoj

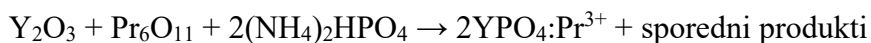
kiselini. Zatim se dodaje PEG (polietilen-glikol, Alfa Aesar, Mw = 200) u odnosu mase 1:1 i rastvor se meša na 80°C nekoliko sati dok ne postane veoma viskoznan. Da bi se dobila čista kristalna faza, prekursori su žareni na 800°C tokom 2h (uzorak A), 800°C tokom 48h (uzorak B) i 1100°C tokom 48h (uzorak C). Različiti uslovi žarenja doveli su do dobijanja prahova različitih veličina čestica.

3.4. Sinteza YPO₄:0.1% Pr

Za sintezu YPO₄ dopiranog trovalentnim jonom Pr korišćena je sol-gel metoda sinteze [192]. Ovo je metoda sinteze u tečnoj fazi i zasniva se na reakciji polimerizacije. U rastvoru prvo dolazi do hidroksilacije oksida ili soli metala koji zatim formiraju makromolekulska mrežu reakcijom polikondenzacije. Tečnost se tako transformiše u gel koji se zatim suši.

Svi hemijski prekursori koji su korišćeni za pripremu YPO₄:0,1 at% Pr³⁺ uzoraka su visoke čistoće. Prvo se potrebna količina Y₂O₃ (99,99% Sigma Aldrich), Pr₆O₁₁ (99,99% Sigma Aldrich) i (NH₄)₂HPO₄ (>99,0%) rastvaraju u odgovarajućoj količini rastvora azotne kiseline u dejonizovanoj vodi (razmera 4 ml : 100 ml), a zatim se dobijena smeša meša tokom 6 h, dok ne postane transparentna. Nakon toga se dodaje 1 ml organskog aditiva (etilen glikol, EG) i meša 1 h. Zatim se dodavanjem NH₄OH podešava pH vrednost rastvora tako da iznosi pH=4 i konačno se dobija koloidni (jednofazni) rastvor. Rastvor se zatim suši na 150°C i žari na 900°C tokom 4 h, dok se ne dobije YPO₄:0,1 at% Pr³⁺ u obliku praha.

Opšta reakcija formiranja YPO₄:Pr³⁺ se može predstaviti pomoću formule:



3.5. Ozračivanje uzoraka

Ozračivanje svih uzoraka obavljeno je na postrojenju za industrijsku sterilizaciju i konzervaciju u sklopu Radijacione jedinice Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. Ozračivanje se obavlja γ -zracima ^{60}Co (veštački radioaktivni izotop kobalta). Radijaciona jedinica je izgrađena uz pomoć Fonda za razvoj Ujedinjenih Nacija (UNDP) i Međunarodne agencije za atomsku energiju (IAEA) i puštena u rad 1978. godine, a projektovana je od strane Commission Energue Atomique and Conservatome iz Francuske, za aktivnosti izvora ^{60}Co do 1 MCi. Izvor zračenja ^{60}Co je pločast. U bezbednom poližaju on je na dnu dubokog bazena sa vodom. U radnom položaju izvor je iznad nivoa poda ćelije za ozračivanje. Proces ozračivanja se odvija u specijalno dizajniranoj komori za ozračivanje izrađenoj od armiranog betona debljine zidova od 1,8m. U okviru teze korišćene su doze do 4 MGy. Prosečna brzina doze iznosila je 10 kGy/h.

3.6. Opis procedura korišćenih za karakterizaciju materijala

3.6.1. Elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija razvila se iz potrebe za analizom morfologije materijala. Korišćenjem elektronskih mikroskopa može se ustanoviti identitet prisutnih faza, defekti i nehomogenost strukture [193], oni omogućavaju proučavanje procesa vezanih za rast kristala i procese na granicama zrna [194]. Za konstruisanje prvog elektronskog mikroskopa (1931. godine, konstruisao ga je profesor Ernst Ruska sa Berlinskog univerziteta) ključno je bilo otkriće pojave da se ubrzani elektroni u vakuumu ponašaju kao svetlost. Oni se kreću pravolinijski i imaju talasnu dužinu oko 100.000 puta manju od talasne dužine svetlosti. Takođe je važno bilo otkriće da električno i magnetno polje imaju isti efekat prema elektronima kao sočivo i ogledalo prema vidljivoj svetlosti.

Osnovni princip elektronske mikroskopije je da se umesto vidljive svetlosti i optičkih sočiva, za dobijanje uveličane slike objekta kod elektronskog mikroskopa koristi snop

elektrona koji se usmerava i fokusira uz pomoć elektromagnetnog polja. Kada visokoenergetski upadni elektroni reaguju sa materijalom koji se ispituje stvara se trodimenzionalna slika koja pruža informacije o karakteristikama ispitivanog materijala.

Prema De Brojjevom zakonu, čestice koje se brzo kreću imaju osim korpuskularne i talasnu prirodu. Talasna dužina ovih čestica je:

$$\lambda = h / m v$$

gde je

$h = 6.63 \times 10^{-34}$ J s – Plankova konstanta,

$m = 9.11 \times 10^{-31}$ kg – masa elektrona,

v – brzina elektrona.

Da bi se mogao raspoznati objekat veličine 10^{-9} m (1 nm), potrebno je na njega usmeriti elektrone koji će imati brzinu od približno $100\,000$ m s⁻¹. Ubrzavanje elektrona do potrebnih brzina za ovu svrhu zahteva veliki napon (50 - $100\,000$ V). Elektron pri ovom naponu ima talasnu dužinu od 0,0037 nm.

Prilikom interakcije upadnih elektrona visoke kinetičke energije sa atomima uzorka koji se ispituje dolazi do gubitka dela te energije. Obično se oko 2% energije upadnog elektrona pretvori u kvant X-zraka dok se ostatak pojavljuje kao „belo zračenje“ (kontinuirani spektar X-zraka). Elektronsko rasipanje je osnovni efekat koji proizvodi sliku u elektronskoj mikroskopiji.

Prema principima rada elektronske mikroskope možemo podeliti u 5 kategorija:

- Transmisioni elektronski mikroskopi kod kojih je elektronski snop koji prolazi kroz uzorak dobijen pomoću zagrejjane žice volframa. Ovi mikroskopi mogu postići uvećanje od preko 600.000 puta.
- Skenirajući elektronski mikroskopi kod kojih se presek elektronskog snopa jako smanjuje uz pomoć sočiva, a zatim usmerava na površinu uzorka. Ovaj mikroskop uglavnom omogućava uvećanje do 150.000 puta, mada noviji tipovi mogu postići i znatno veće uvećanje.

- Kontrastni elektronski mikroskopi koji rade na principu transmisije i kao kod skening elektronskih mikroskopa presek elektronskog snopa im se smanjuje pomoću sočiva.

- Refleksioni elektronski mikroskopi kod kojih snop elektrona pada pod određenim uglom na analizirani uzorak, nakon čega se odbije i u zavisnosti od ugla daje sliku površine. Koriste se za analizu površina masivnijih uzoraka.

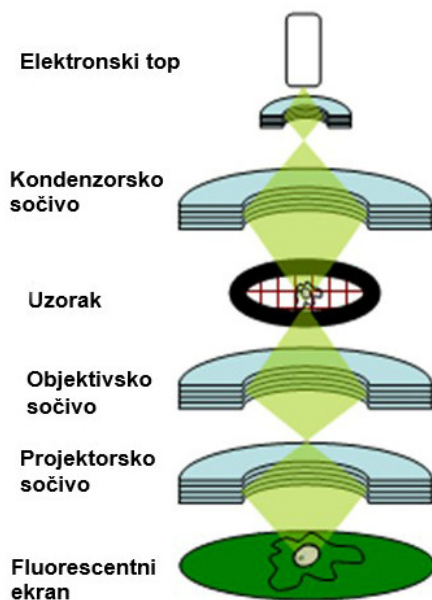
- Emisioni elektronski mikroskopi koji za emisiju elektrona koriste objekat ispitivanja. U ovom slučaju uzorak zamenjuje katodu. Slika se dobija na osnovu različite emisije elektrona sa pojedinih delova površine uzorka. Koriste se za ispitivanje metala na povišenim temperaturama i postižu uvećanje do 4.000 puta.

Pri karakterizaciji uzoraka luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja koji su ispitivani u okviru ove disertacije, korišćene su transmisiona i skenrajuća elektronska mikroskopija.

3.6.1.1. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) se zasniva na difrakciji elektrona na kristalnoj rešetki. Uzorak mora biti transparentan za elektronski snop. Posebno se koristi kod snimanja veoma malih objekata (nanoprahovi, granica zrna kod nanofaznih sistema i slično). Moderni transmisioni elektronski mikroskopi omogućavaju da se analize vrše bez zagrevanja i jonizacije uzoraka. Uglavnom su u upotrebi visokonaponski transmisioni elektronski mikroskopi od 500 do 1200 kV, kod kojih se može menjati napon a samim tim i moć prodiranja elektrona. To omogućava posmatranje uzoraka debljine od nekoliko milimetara. Ceo sistem od izvora elektrona do ekrana je pod vakuumom, a uzorak mora da bude tanak da bi se omogućilo elektronima da prodiru kroz njega [195]. Elektroni se lako zaustavljaju na uzorku ili reflektuju sa njega pošto su preko hiljadu puta lakši i manji od bilo kog atoma. Vakuum se koristi da bi se eliminisali sudari sa molekulima iz vazduha.

Na slici 3.1. prikazani su osnovni delovi transmisionog elektronskog mikroskopa



Slika 3.1. Šematski prikaz TEM mikroskopa

Izvor svetlosti transmisionog elektronskog mikroskopa je elektronski top ugrađen na vrhu stuba. On se sastoji od niti volframa zagrejanih na 2700 °C, Wehnelt cilindra (služi za sakupljanje elektrona u krajnju fokusnu tačku) i anode. Ovako dobijen izvor elektrona ima visoku energiju, od preko 100 keV. Zbog velike razlike u potencijalima elektroni se snažno ubrzavaju prema anodi, brzinom jednakom polovini brzine svetlosti. Snop elektrona se usmerava ka uzorku uz pomoć kondenzatorskog sočiva. Posle prolaska kroz uzorak, snop se projektuje na fluorescentnom ekranu kao uvećana slika.

Pre snimanja uzorka TEM mikroskopom potrebno je izvršiti njihovu pripremu. Uzorak za analizu mora biti u obliku tankog sloja (<100 nm), da bi elektroni primarnog snopa mogli prolaziti kroz uzorak, zavisno od same gustine objekta, a delovi uzorka za koje su vezani atomi teških metala će potpuno skretati elektrone. Na osnovu gustine propuštenih elektrona kroz objekat, projektuje se slika uzorka na ekranu - fluorescentna ili digitalna obrada.

U okviru ove teze mikrostrukturna karakterizacija $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ nanoprahova izvršena je transmisijском elektrоnskom mikroskopijom pomoću TECNAI Spirit G2 aparata koji radi na 200 keV. Uzorci su prvo izdrobljeni u etanolu, a kapljica rastvora sa malim kristalitima u suspenziji naneta je na bakarnu mrežu obloženu ugljenikom.

Na slici 3.2. prikazan je izgled TECNAI elektrоnskog mikroskopa korišćenog za mikrostrukturnu katarakterizaciju $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$.

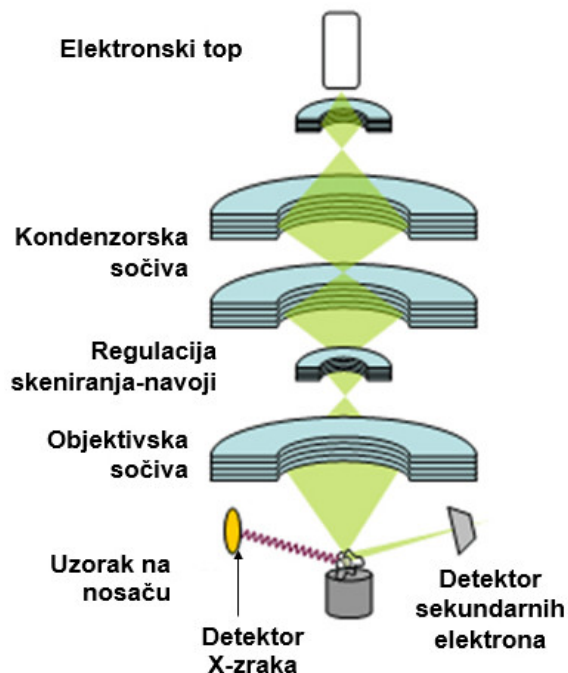


Slika 3.2. Izgled TECNAI transmisio­nog elektrоnskog mikroskopa

3.6.1.2. Skenirajuća elektrоnska mikroskopija

U odnosu na transmisio­nu elektrоnsku mikroskopiju, skenirajuću elektrоnsku mikroskopiju (SEM) karakteriše relativno laka priprema uzoraka i mogućnost neposrednog posmatranja strukture uzorka u tri dimenzije. Interakcija između primarnog elektrоnskog snopa velike energije i površine uzorka je složena i zavisi od topografije, atomskog broja i hemijskog sastava ispitivanog materijala. Skenirajući elektrоnski

mikroskop ima rezoluciju od oko 10 nm a uvećanje može da dostigne veličinu i od preko 200.000 puta. Rezolucija je određena dijametrom snopa na površini uzorka i zavisi od karakteristika uzorka, pripreme uzorka, napona ubrzanja elektrona, brzine skeniranja i ugla površine uzorka u odnosu na detektor. Na slici 3.3. prikazani su osnovni delovi skenirajućeg elektronskog mikroskopa.



Slika 3.3. Šematski prikaz SEM mikroskopa

Elektronski top kod SEM uređaja je isti kao i kod TEM-a i sastoji se od vlakna volframa, Wehnelt cilindra i anode. Sistem za osvetljivanje se sastoji od elektronskog topa, anode i kondenzorskih sočiva. On je takođe sličan kao kod transmisionog elektronskog mikroskopa. Objektivsko sočivo fokusira elektronski snop na analiziran uzorak, u tačku prečnika manjeg od 4 nm. Sva ispitivanja u skenirajućoj elektronskoj mikroskopiji se vrše u vakuumu dobijenom pomoću uljne difuzione pumpe. Jako je bitno stabilno napajanje električnom energijom, kao i stabilan napon kako bi se obezbedio što stabilniji rad elektronskog topa i kondenzatorskih sočiva, što obezbeđuje najvišu moguću rezoluciju. Za detekciju rasejanih elektrona najčešće se koriste scintilacioni detektori. Elektroni padaju na fluorescentni ekran koji zatim emituje svetlost. Ova svetlost se pojačava pomoću fotomultiplikatora i prevodi u električni signal.

U okviru ove teze morfologija nanoprahova $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ ispitivana je pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije. U tu svrhu korišćen je elektronski mikroskop FE-SEM Mira3 Tescan koji radi na 20 keV. Uzorci su snimani na uvećanjima do 100.000 puta. Na slici 3.4. prikazan je izgled FE-SEM Mira3 Tescan elektronskog mikroskopa.



Slika 3.4 Izgled FE-SEM Mira3 Tescantransmissionog elektronskog mikroskopa

3.6.2. Rendgenostrukturalna analiza (XRD)

Rendgenska difrakcija (XRD, *eng. X-ray Diffraction*) je analitička metoda koja se koristi za analizu molekularnih struktura, kristalnih struktura, kvalitativnu analizu hemijskih veza, merenje stepena kristalčnosti, veličine čestica i slično. Rendgenostrukturalna analiza je tehnika za ispitivanje kristalnih supstancu pomoću difrakcijskih slika (difraktograma) dobijenih raspršivanjem rendgenskog zračenja na uzorku koji se ispituje. Kada na uzorak padnu rendgenski zraci, atomi ili joni u kristalu deluju kao sekundarni izvori zračenja, tj. rendgenski zraci se rasipaju na elektronskim oblacima atoma. Između njih dolazi do interakcije, pa se deo talasa pojačava a deo slabi ili poništava i ta pojava se naziva difrakcija.

Snop rendgenskog zračenja koji pada na kristal difraktuje se prema Bragovom zakonu:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

gde je

λ - talasna dužina rendgenskog zraka,

θ - upadni ugao rendgenskog zraka u odnosu na kristalografsku ravan uzorka,

n - red difrakcije.

Za identifikaciju kristalne faze uzorka koristi se dobijeni difraktogram koji predstavlja zavisnost intenziteta difrakcije i difrakcionog ugla. Međuatomska rastojanje, d , može se odrediti merenjem difrakcionih maksimuma. Veličina kristalita se određuje pomoću Debaj-Šererove jednačine [196]:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta\cos\theta}$$

gde je

D [Å] – veličina kristalita,

K – korekcionni faktor koji zavisi od oblika kristalita,

λ [Å] – talasna dužina rendgenskog zračenja,

β [rad] – širina difrakcionog pika na polovini visine maksimuma intenziteta pika,

θ [°] – upadni ugao rendgenskog zraka u odnosu na kristalografsku ravan uzorka.

U okviru ove doktorske disertacije XRD merenja su vršena na sobnoj temperaturi na uređaju Rigaku Smartlab difraktometar (slika 3.5) sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem sa antikatode, pri 30mA i 40kV. Merenja su rađena u opsegu 2θ od 10-120°, sa korakom snimanja od 0.02° i brzinom snimanja od 0.7°/min. Dobijeni eksperimentalni rezultati obrađeni su Rietveld-ovom punoprofilnom metodom [197].

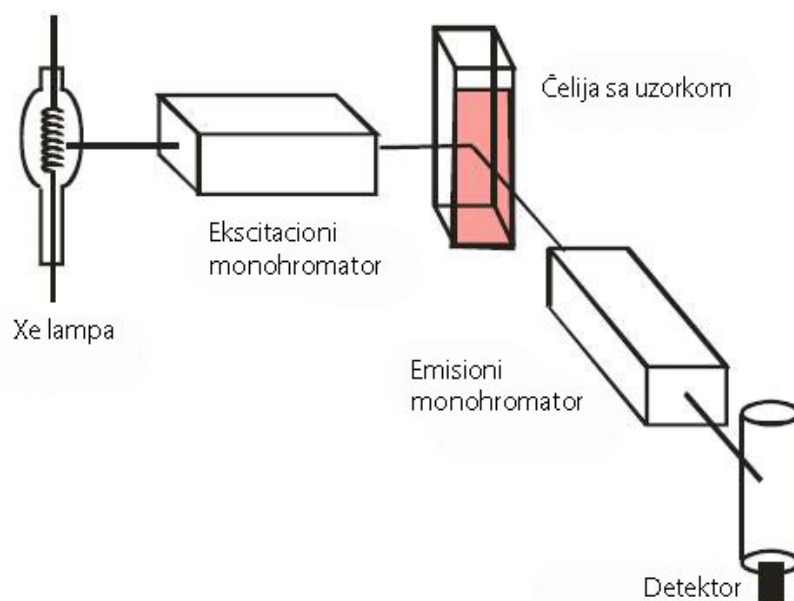


Slika 3.5 Rigaku Smartlab difraktometar

3.6.3. Fotoluminescentna spektroskopija

Fotoluminescentna spektroskopija je beskontaktna nedestruktivna metoda za ispitivanje optičkih karakteristika materijala. Princip rada se zasniva na tome da je svetlost usmerena na uzorak u kojem se apsorbuje i gde se može pojaviti proces koji se naziva fotoekscitacija. Elektroni ekscitacijom prelaze na viši energetski nivo, a zatim se uz relaksaciju vraćaju na niži energetski nivo uz oslobađanje energije u vidu fotona. Emisija svetlosti tokom ovog procesa naziva se fotoluminescencija [198].

Slika 3.6. prikazuje šemu spektrofluorimetra, instrumenta za fotoluminescentna merenja, čije su osnovne komponente izvor zračenja, monohromatori, ćelija sa uzorkom i detektori.



Slika 3.6 .Šematski prikaz spektrofluorimetra

U okviru ove teze za analizu optičkih svojstava sintetisanih prahova kao i za utvrđivanje uticaja zračenja na optičke karakteristike uzoraka korišćen je spektrofluorimetarski sistem Fluorog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon). Na slici 3.7. prikazan je izgled ovog uređaja. Ovaj sistem kao izvor koristi 450W Xe-lampu za snimanje emisionih spektara i Hg-Xe pulsnu lampu od 150 W za merenje vremena života pobuđenih energetske stanja.



Slika 3.7 Fluorolog Horiba Jobin Yvon FL3-221

3.6.3.1. Određivanje vremena života pobuđenih elektronskih stanja

Vreme života energetske stanja je srednje vreme koje elektron provede u pobuđenom stanju pre nego što se vrati u svoje osnovno stanje. Ako je

$I(0)$ – intenzitet emisije u trenutku $t = 0$,

$I(t)$ – intenzitet emisije u trenutku t ,

t – vreme,

onda vreme života energetske stanja, τ , često možemo da odredimo iz jednačine zavisnosti $I(t)$ od $I(0)$:

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$$

Ukoliko se odnos $I(t)$ od $I(0)$ ne može opisati gore navedenom eksponencijalnom funkcijom, onda određujemo srednje vreme života, τ_{sr} , koje se računa iz formule:

$$\tau_{sr} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt}$$

3.6.4. Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija (DRS, eng. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*) se koristi za dobijanje spektara jedinjenja u čvrstom stanju i koristi svojstvo elektromagnetnog zračenja da se prilikom interakcije sa uzorkom pored apsorbovanog i transmitovanog dela zračenja javlja i reflektovani deo zračenja [199]. Odnos intenziteta reflektovanog dela (I_R) i upadnog intenziteta (I_0) definiše reflektancu (R):

$$R = \frac{I_R}{I_0}$$

Realna refleksija predstavlja kombinaciju dva ekstremna slučaja:

1. Ogljedalska – regularna refleksija
2. Difuzna refleksija

Regularna refleksija nastaje na glatkoj površini. Karakteristično je to da je ona direktno proporcionalna apsorpciji. Reflektanca regularne refleksije data je izrazom:

$$R = \frac{(n - 1)^2 + n^2\gamma^2}{(n + 1)^2 + n^2\gamma^2}$$

Difuzna refleksija se karakteriše izotropnom raspodelom reflektovanog zračenja. Fenomenološku teoriju difuzne refleksije dali su Kubelka i Munk 1931. godine [200] i ona tretira pojavu difuzne refleksije kao višestruko rasejanje praćeno apsorpcijom. Na osnovu ove teorije dobija se analitički izraz koji povezuje reflektancu, R sa koeficijentom apsorpcije, k i koeficijentom rasejanja sredine, s :

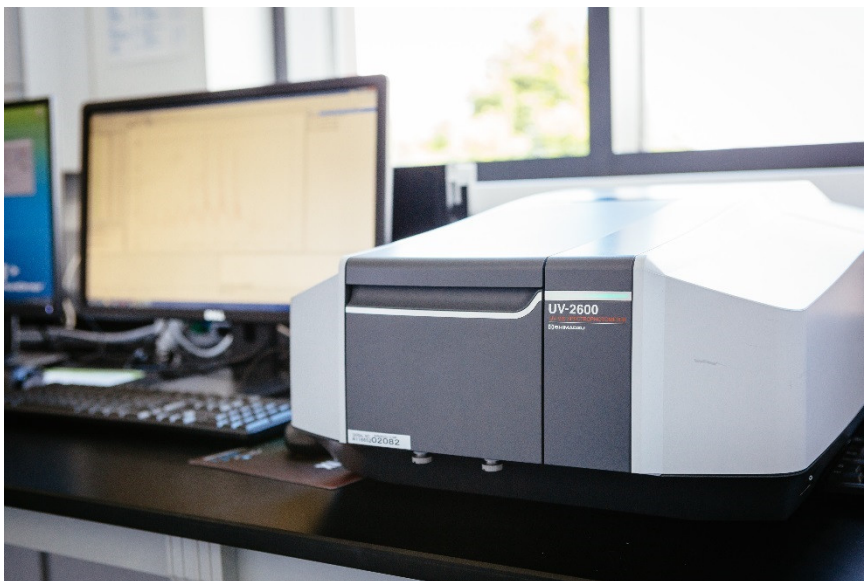
$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty)$$

Gde je R_∞ reflektanca dovoljno debelog uzorka, a $F(R_\infty)$ Kubelka-Munkova funkcija preko koje se može odrediti apsorpcioni koeficijent.

Refleksioni spektri se određuju u odnosu na standarde (supstance čija je reflektanca približno jednaka jedinici, tj. smatraju se standardno belim), i to su najčešće MgO, BaSO₄ i Al₂O₃. Reflektanca se izračunava kao odnos struje detektora za uzorak (I_U) i struje detektora za belo telo (I_S):

$$R_\infty = \frac{I_U}{I_S}$$

U cilju određivanja optičkih svojstava YPO₄ dopiranog P_r³⁺ jonima, u sklopu ove disertacije, merenja difuzne refleksije izvršena su na spektrofotometru Shimadzu UV-Visible UV-2600 (Shimadzu Corporation, Tokyo, Japan, Slika 3.8), opremljenim integrisanom sferom (ISR-2600 Plus) u opsegu talasnih dužina od 220 do 780 nm i korakom od 1 nm.



Slika 3.8. Spektrofotometar Shimadzu UV–Visible UV-2600

*3.6.4.1. CIE i L*a*b* kolorni sistemi*

Za sistematičnu klasifikaciju boja celokupnog spektra i opisivanje odnosa među njima koriste se kolorni sistemi. CIE (Commission Internationale de l'Éclairage) je razvio sistem za specifikaciju percepcije boje koji je preporučen za upotrebu 1931. godine [201]. Sistem se zasniva na činjenici da se svaka percepcija boje može izjednačiti aditivnom kombinacijom tri primara. Kod RGB sistema to su crvena (R), zelena (G) i plava (B) boja. Kod CIE sistema primari R, G i B su matematički transformisani u funkcije X, Y i Z da bi se izbegle negativne vrednosti primara. Kod CIE dijagrama hromatičnosti bilo koja realna boja se može prikazati relativnom količinom imaginarnih primara. Na dijagramu imamo prevođenje tropercepcionih vrednosti u koordinate hromatičnosti koje se matematički mogu iskazati na sledeći način:

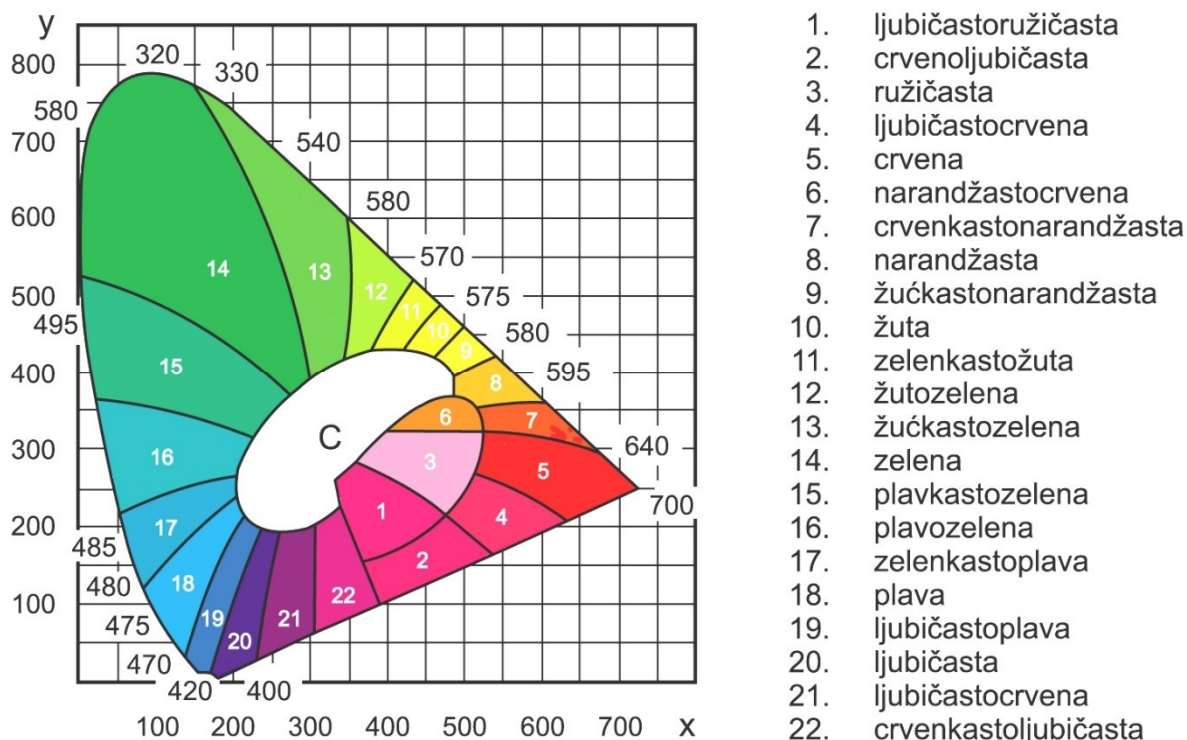
$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

$$y = \frac{Y}{X + Y + Z}$$

$$z = \frac{Z}{X + Y + Z}$$

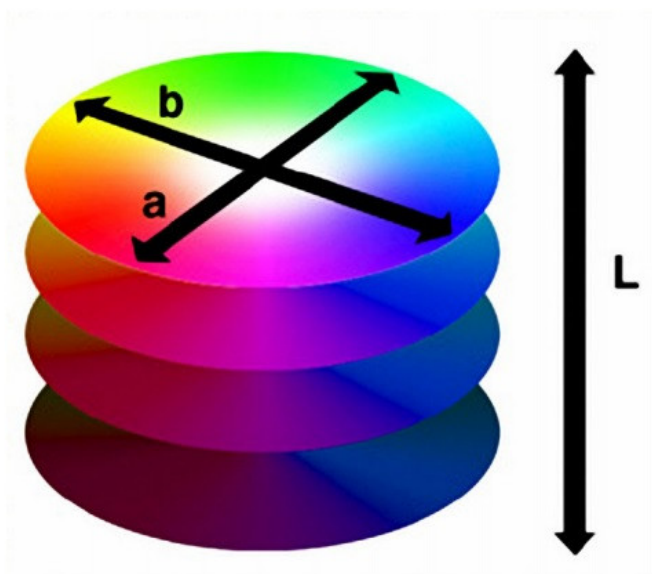
gde su tropercepcione vrednosti prikazane velikim slovima, a hromatične koordinate malim slovima.

Kako je suma hromatičnosti uvek $x + y + z = 1$, iz dve poznate koordinate lako možemo izračunati treću. Zato dijagram hromatičnosti prikazuje samo x i y koordinatu, dok se z izračunava. Sve boje koje se mogu naći u prirodi sadržane su unutar linija oblika potkovice, prikazane na slici 3.9.



Slika 3.9. CIE dijagram hromatičnosti sa označenim monohromatskim svetlostima (po obodu potkovice) i oblastima boja

Lab sistem (poznat i kao $L^*a^*b^*$) je unapređeni CIE XYZ sistem. U ovom trodimenzionalnom sistemu a-osa predstavlja raspon od zelene (-a) do crvene (+a) boje, b-osa predstavlja raspon od plave (-b) do žute (+b) boje, a L-osa predstavlja osvetljaj (Slika 3.10) [202].



Slika 3.10. L*a*b* kolorni sistem

Konverzija iz CIE u L*a*b* kolorni sistem se vrši pomoću sledećih formula[203]:

$$L = 116 f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - 16$$

$$a = 500 \left(f\left(\frac{X}{X_0}\right) - f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) \right)$$

$$b = 200 \left(f\left(\frac{Y}{Y_0}\right) - f\left(\frac{Z}{Z_0}\right) \right)$$

gde je funkcija f definisana jednačinom:

$$f(x) = \begin{cases} \sqrt[3]{x} & , \quad x \geq \delta^3 \\ \frac{x}{3\delta^2} + \frac{4}{29} & , \quad x < \delta^3 \end{cases}$$

$$\delta = \frac{6}{29}$$

X_0 , Y_0 i Z_0 predstavljaju koordinate referentne bele boje.

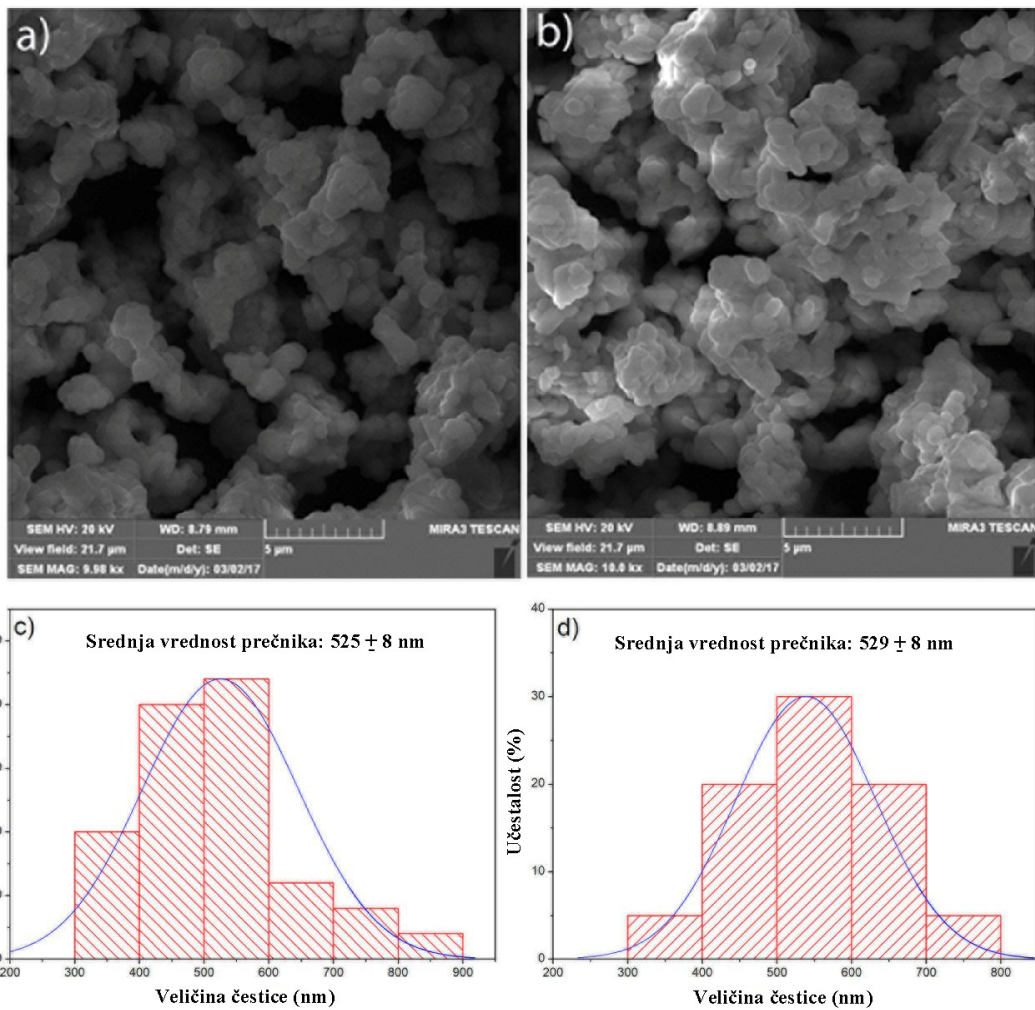
4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. LaPO₄:10% Eu³⁺

Fosfati lantanoida dopirani jonima retkih zemalja poslednjih godina imaju široku primenu u raznim oblastima zbog svojih posebnih hemijskih i fizičkih osobina. Koriste se pri izradi optičkih displej panela, katodnih cevi, optoelektronskih uređaja, elektronskih i plazma displeja [204-207]. LaPO₄ je privukao pažnju zbog poželjnih fotofizičkih osobina kao što su visoka toplotna i fotohemijska stabilnost, visok indeks refrakcije i slaba rastvorljivost [208], što ga čini idealnim kandidatom za upotrebu u različitim oblastima primenjenih nauka i biomedicinskoj tehnologiji [209-212]. Trend je da se LaPO₄ dopira jonima retkih zemalja da bi se proizveli luminescentni materijali sa posebnim fotofizičkim svojstvima [213-215]. LaPO₄ dopiran trovalentnim jonom Eu prvi je sintetisao Roop sa saradnicima još 1968. godine [216], ali je tek 1999. Meysamy ispitao njegove emisione osobine [210]. Ghosh i saradnici su 2010. godine odredili strukturna i fotoluminescentna svojstva nanokristala LaPO₄ dopiranog europijumom [217], dok je Guapa 2015. godine opisao dinamiku energetskog prelaza LaPO₄:Eu [218].

4.1.1. Morfologija

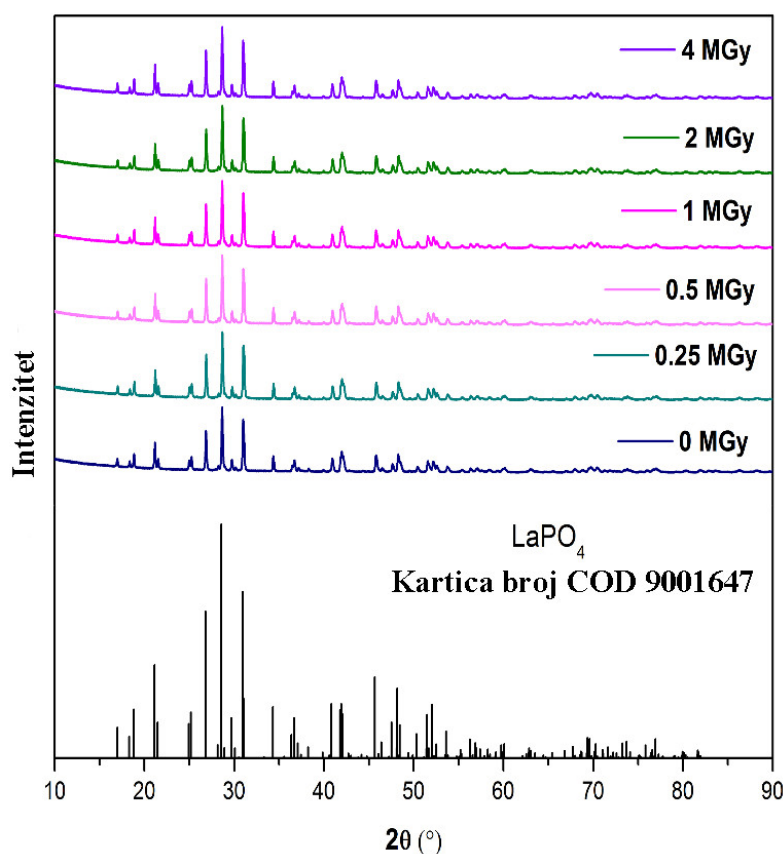
Morfologija uzoraka ispitivana je pre ozračivanja, i nakon ozračivanja dozama od 0,25; 0,5; 1; 2 i 4 MGy na skenirajućem elektronskom mikroskopu, pri uvećanju od 10.000 puta. Na slici 4.1. prikazane su SEM slike neozračenog uzorka, i uzorka ozračenog dozom od 4 MGy (slike a i b) dok su na slikama 4.1.c i 4.1.d prikazani njihovi histogrami raspodele veličine čestica. Slike pokazuju da nema vidljivih promena u morfologiji nakon ozračivanja. Takođe, prosečni prečnik čestice nije izmenjen dejstvom jonizujućeg zračenja, i iznosi oko 525 nm. Slika broj 4.1. objavljena je u radu [219].



Slika 4.1. Analiza morfologije uzoraka dobijena SEM mikroskopijom na polomljenim površinama LaPO₄:10% Eu, pri uvećanju od 10.000 puta: a) neozračeni uzorci, b) uzorci ozračeni dozom od 4 MGy; histogrami veličine čestica: c) pre zračenja, d) nakon ozračivanja dozom od 4 MGy [219]

4.1.2. Struktura

Efekti ozračivanja na mikrostrukturu prikazani su na difraktogramu na slici 4.2. [219]. Sve difrakcione ravni upoređene su sa jedinjenjem slične strukture LaPO₄ (kartica broj COD 9001647). Difraktogrami pokazuju čiste faze kod svih uzoraka ozračenih različitim dozama jonizujućeg zračenja, bez pikova koji bi ukazivali na nečistoće. XRD difrakcioni pikovi nisu pomereni sa povećanjem doze zračenja kojoj su uzorci izloženi što ukazuje na visoku otpornost ovog materijala na uticaj gama zračenja doza do 4 MGy.



Slika 4.2. Difraktogram $\text{LaPO}_4:10\% \text{Eu}$ prahova izloženih različitim dozama jonizujućeg zračenja [219]

Rezultati Rietveldovog utajnjavanja dati su u Tabeli 4.1. Veličina kristalita je oko 45–50 nm. Vrednosti mikronaprezanja su niske, što ukazuje na dobru raspoređenost jona u nanokristalima. Vrednosti parametara jedinične ćelije (a) se gotovo ne menjaju bez obzira na jačinu doze kojoj su uzorci izloženi. Takođe, i veličina kristalita i mikronaprezanje ostaju praktično nepromenjene sa povećanjem doze zračenja, a razlike u njihovim veličinama su na nivou grešaka u merenju. Sve ovo ukazuje na strukturalnu stabilnost nanopraha pod dejstvom jonizujućeg zračenja jačine do 4 MGy.

Tabela 4.1. Veličina kristalita, mikronaprezanje i vrednosti parametara jedinične ćelije LaPO₄:10% Eu prahova izloženih različitim dozama gama zračenja

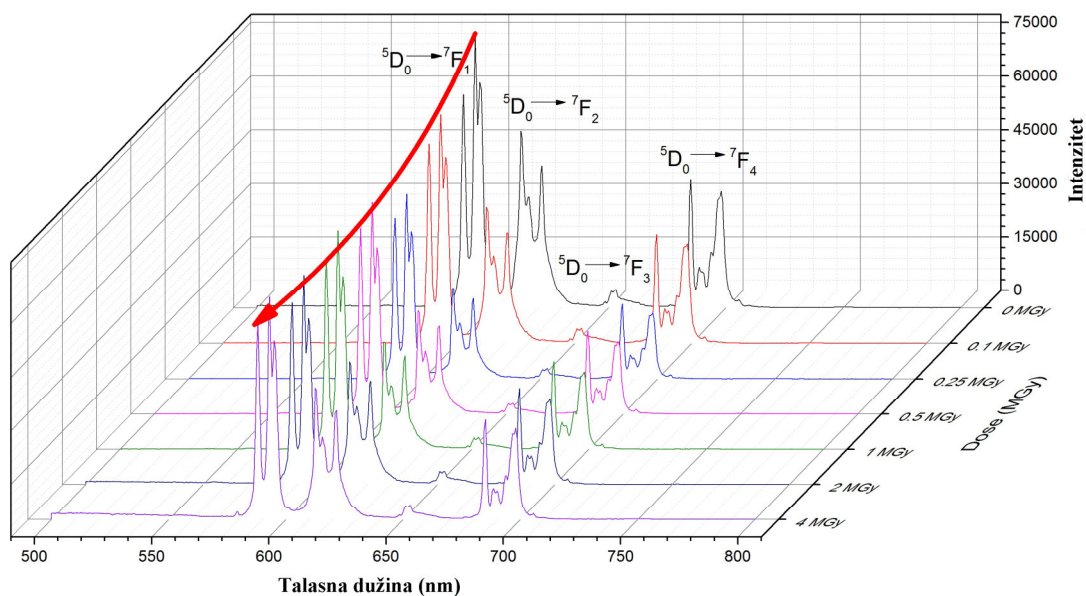
Doza (MGy)	a	b	c	Veličina kristalita (Å)	Naprezanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF
0	6,820 4 (11)	7,0524 (10)	6,4954 (9)	445 (8)	0,04 (5)	5,18	3,99	4,19	1,2352
0,25	6,821 6 (10)	7,0538 (10)	6,4960 (9)	450 (8)	0,05 (4)	4,90	3,77	4,21	1,1650
0,5	6,820 7 (15)	7,0530 (16)	6,4954 (14)	428 (8)	0,04 (5)	4,87	3,75	4,17	1,1683
1	6,820 7 (16)	7,0528 (16)	6,4952 (14)	449 (7)	0,06 (4)	4,72	6,64	4,16	1,1349
2	6,820 6 (10)	7,0529 (10)	6,4958 (9)	434 (7)	0,05 (4)	5,02	3,83	4,15	1,2097
4	6,819 7 (9)	7,0517 (9)	6,4947 (8)	510 (9)	0,09 (2)	4,89	3,73	4,14	1,1830

Oznake korišćene u tabeli: Rp – faktor profila, Rwp – faktor procenjenog profila, Re – očekivani faktor procenjenog profila, GOF – tačnost fitovanja

4.1.3. Fotoluminescentna merenja

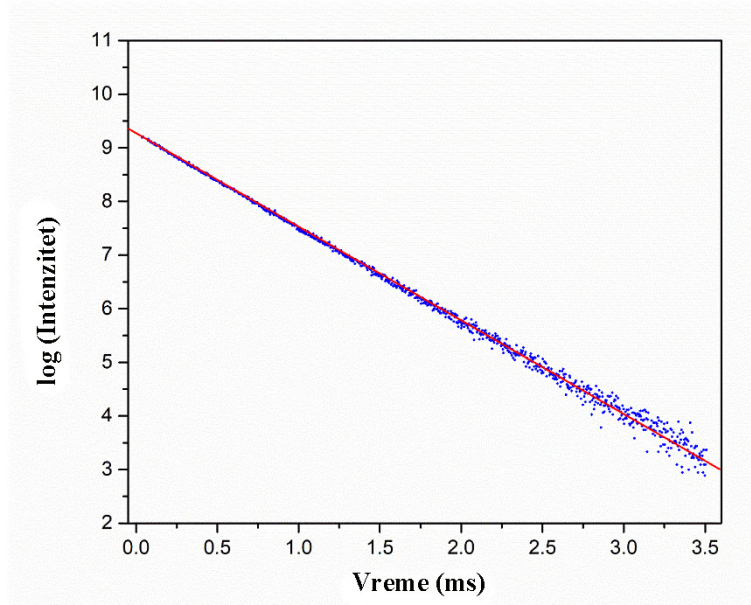
Emisioni spektri LaPO₄:10% Eu prahova ozračenih različitim dozama jonizujućeg zračenja prikazani su na Slici 4.3. Fotoluminescencioni emisioni spektar pokazuje pet karakterističnih prelaza u crvenom polju: na 580,0 nm (⁵D₀→⁷F₀), 593,5 nm (⁵D₀→⁷F₁), na 612,5 nm (⁵D₀→⁷F₂), na 651,5 nm (⁵D₀→⁷F₃) i na 685,5 nm (⁵D₀→⁷F₄).

Slika 4.3. objavljena u radu [219] pokazuje da intenzitet emisije opada kada su uzorci izloženi efektu niske doze zračenja, do 0,25 MGy, a zatim ostaje gotovo nepromenjen sa povećanjem doze.



Slika 4.3. Odnos talasne dužine i intenziteta emisije u zavisnosti od doze jonizujućeg zračenja kojoj su uzorci bili izloženi [219]

Međutim, izlaganje uzoraka gama zračenju nije uticalo na gašenja emisije, koja su jedinstvenog eksponencijalnog oblika sa vrednošću vremena života ekscitovanog stanja od oko 3 ms. Primer gašenja emisije (izmeren na 610 nm) prikazan je na slici 4.4. [219] za uzorak ozračen dozom od 0,25 MGy. Zapravo, dobijena vrednost za neozračen uzorak je 3,3 ms, a za ozračene oko 3,2 s (Tabela 4.2), ali posmatrana razlika je manja od greške merenja i stoga se ne može uzeti u obzir.



Slika 4.4. Krive gašenja emisije $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prahova posle ozračivanja dozom od 0,25 MGy pri emisiji od 610 nm. Prava linija ukazuje na eksponencijalno ponašanje gašenja emisije [219]

4.1.4. Judd-Ofeltova analiza

Judd-Ofelt analiza (JO) [151, 152] primenjena je za određivanje optičkih svojstava $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pod uticajem različitih doza gama zračenja. Primenu JO teorije za kvantitativnu analizu Eu^{3+} emisionih svojstava prezentovao je Werts sa saradnicima [220]. Trovalentni jon europijuma (Eu^{3+}) prikazuje intenzivnu crvenu luminescenciju, što je rezultat prelaska sa $^5\text{D}_0$ nivoa na niže $^7\text{F}_j$ nivoe. Intenziteti tranzicija u emisionim spektrima jedinjenja sa Eu^{3+} jonom se mogu izraziti preko dipolne jačine D . Dipolna jačina magnetne dipolne tranzicije D_{MD} može se izračunati korišćenjem samo talasnih funkcija 4f slobodnih jona. Da bi se izračunale dipolne jačine indukovanih električnih dipolnih tranzicija D_{ED} , neophodno je uvesti Judd-Ofelt-ove parametre Ω_2 , Ω_4 i Ω_6 koji se određuju na osnovu jačine dipolne tranzicije $^5\text{D}_2 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_0$ i $^5\text{D}_6 \rightarrow ^7\text{F}_0$. Zbog ograničenja mernog instrumenta, nismo u mogućnosti da izračunamo Ω_6 .

Prema JO teoriji, verovatnoća spontane emisije, $A(\Psi J; \Psi' J')$, zavisi od električne dipolne jačine, D_{ED} i magnetne dipolne jačine, D_{MD} , prema sledećoj jednačini:

$$A(\Psi J; \Psi' J') = \frac{64\pi^4 e^2}{3 (2J+1)\lambda^3} \left[n \left(\frac{n^2+2}{9} \right)^2 D_{ED} + n^2 D_{MD} \right]$$

Gde h predstavlja Plankovu konstantu ($6,63 \times 10^{-27}$ erg s), $2J+1$ je degeneracija osnovnog stanja (vrednosti 1 za 5D_0 nivo), n je indeks refrakcije, a e je količina naelektrisanja elektrona ($1,602176487 \times 10^{-19}$ C). Indeks refrakcije u ovom slučaju iznosi $n=1,85$ [221] i primenjuje se korekcionni faktor $(n/1,591)^3$, a $e = 4,803 \times 10^{-10}$ esu je naelektrisanje čestice. Snage magnetnih dipolnih prelaza u trovalentnim jonima lantanida praktično ne zavise od svojstava materijala matrice, dok se snage električnih dipolnih prelaza mogu izračunati iz sledeće jednačine:

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

gde su Ω_{λ} Judd-Ofelt-ovi parametri, a $| \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi' J' |^2$ su kvadratni redukovani matrični elementi čije su vrednosti nezavisne od hemijskog okruženja jona i imaju sledeće vrednosti: : $U^{(2)} = 0,0032$ (za $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaz) $U^{(4)} = 0,023$ (za $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ prelaz), i $U^{(6)} = 0,0002$ (za $^5D_0 \rightarrow ^7F_6$ prelaz) [222].

Eksperimentalni JO parametri se mogu izračunati iz odnosa integrala intenziteta emisije $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$ ($\lambda = 2, 4, 6$) i intenziteta emisije $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$, koristeći sledeću jednačinu [223]:

$$\Omega_{\lambda} = \frac{D_{MD} \tilde{\nu}_1^3}{e^2 \tilde{\nu}_{\lambda}^3 | \Psi J \| U^{(\lambda)} \| \Psi' J' |^2} \frac{9n^3}{n(n^2+2)^2} \frac{\int I_{\lambda}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I_1(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$$

gde je $\tilde{\nu}_1$ srednji talasni broj $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ prelaza (u cm^{-1}), $\tilde{\nu}_{\lambda}$ talasni broj $^5D_0 \rightarrow ^7F_{\lambda}$ prelaza (u cm^{-1}), koji se može izračunati integraljenjem emisisionih opsega:

$$\tilde{\nu}_{\lambda} = \frac{\int \tilde{\nu} I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}{\int I(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}}$$

Verovatnoća radijativnog prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ magnetne dipolne tranzicije (A_1) se može izračunati kao $A_1 = n^3 \times A_{1,0}$ ($A_{1,0}=14,1 \text{ s}^{-1}$, vrednost u vakuumu, gde je $n=1$ [224]) što daje vrednost od $91,16 \text{ s}^{-1}$ za $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [225, 226]. Zatim, verovatnoća radijativnog prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_\lambda$ električne dipolne tranzicije se može izračunati iz jednačine [223]:

$$A_{2,4,6}({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6}) = A({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1) \times \frac{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{2,4,6})}{S({}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)}$$

Gde S predstavlja integraljenu oblast emisionog opsega. Ukupna verovatnoća radijativne emisije A_R predstavlja sumu svih verovatnoća radijativnih prelaza:

$$A_R = \sum_{\lambda=1,2,4,6} A_\lambda$$

Korišćenjem izračunate vrednosti radijativnog vremena živora (τ_R) i ukupne verovatnoće radijativne emisije (A_R), možemo izračunati neradijativnu verovatnoću A_{NR} kao:

$$A_{NR} = \frac{1}{\tau} A_R$$

i kvantnu efiksanost emisije kao:

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}}$$

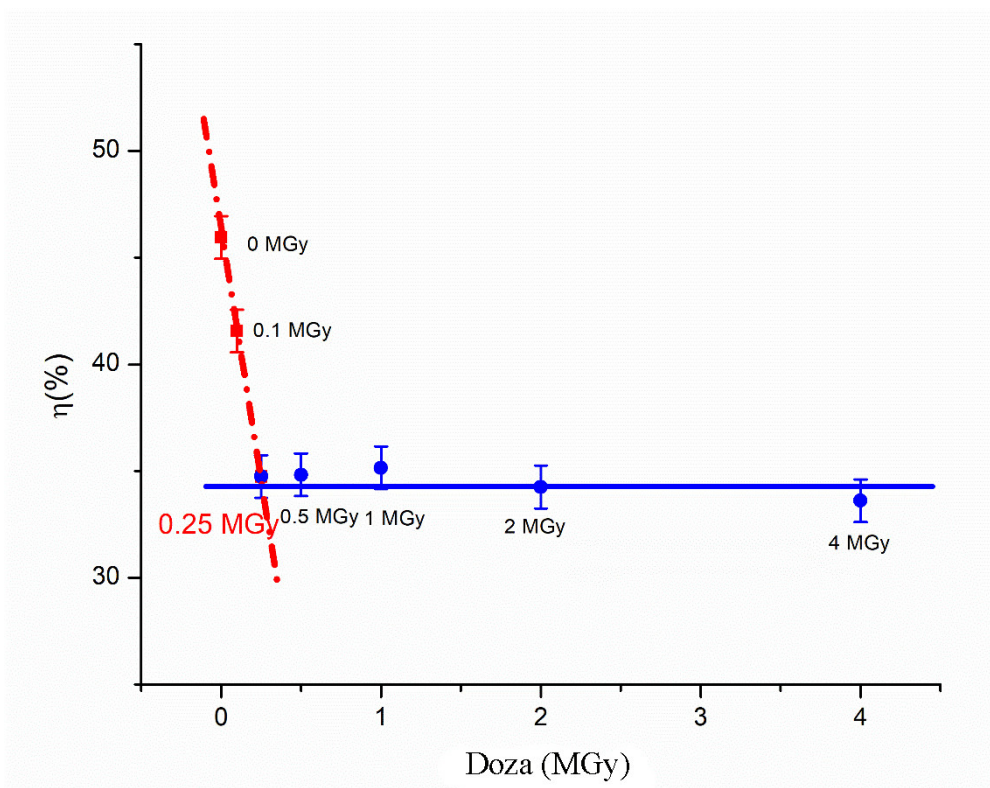
Izračunate vrednosti JO parametara, verovatnoće prelaza (A_R), kvantne efikasnosti (η_R) i odnosa luminescencione asimetrije (R) su date u tabeli 4.2. Ove informacije su suštinski važne kako bi se otkrile najbolje konfiguracije jona i matrice, i poboljšala efikasnost luminescencije materijala koji se koriste za izradu scintilatora i drugih optičkih uređaja.

Tabela 4.2. Judd-Ofeltovi parametri intenziteta, vrednosti radijativne i neradijativne tranzicije, kvantne efikasnosti i odnosa luminescencione asimetrije kod LaPO₄:10% Eu tretiranog dozama gama zračenja od 0 do 4 MGy.

Doza (MGy)	Ω_2 (10 ⁻²⁰ cm ²)	Ω_4 (10 ⁻²⁰ cm ²)	A _R (s ⁻¹)	A _{NR} (s ⁻¹)	τ (10 ⁻³ s)	η (%)	R
0	1,50	2,28	139	164	3,30	46	0,92
0,1	1,41	1,95	129	181	3,23	42	0,85
0,25	1,17	2,07	108	202	3,23	35	0,67
0,5	1,16	2,06	107	200	3,26	35	0,66
1	1,16	2,09	108	199	3,26	35	0,66
2	1,44	2,39	106	202	3,25	34	0,82
4	1,50	2,28	104	205	3,24	34	0,81

Vrednost parametra Ω_2 odnosi se na hipersenzitivno ponašanje $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza u svojoj okolini [227], dok je parametar Ω_4 povezan sa viskozitetom materijala domaćina. Kao što se može primetiti, $\Omega_4 > \Omega_2$ i to otkriva karakter jonske veze i relativno visoku simetriju okruženja oko jona retke zemlje (RE) u matrici LaPO₄. U referenci [222], autori su objasnili da se to dešava kao rezultat visoke elektronegativnosti jona kiseonika (~3,44) u poređenju sa drugim anjonima, tako da RE – O veze imaju manji udeo kovalentnog karaktera veze od drugih RE – anjon veza. Vrednost Ω_2 parametra se smanjuje sa povećanjem doze gama zračenja, dok vrednost Ω_4 parametra ostaje slična u čitavom opsegu doze gama zračenja. Odnos asimetrije, $R = I(^5D_0 \rightarrow ^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow ^7F_1)$, pokazuje asimetriju koordinatnog okruženja oko Eu³⁺ jona i daje slične informacije kao parametar intenziteta Ω_2 [228]. Oba parametra ukazuju da gama zračenje indukuje blagu perturbaciju u strukturi ozračenog LaPO₄ koja se manifestuje u maloj redukciji simetrije oko Eu³⁺ jona. Stopa radijativnog prelaza se smanjuje sa porastom doze zračenja do 0,25 MGy, nakon čega nisu vidljive dalje promene. Shodno tome, kvantna efikasnost emisije prahova LaPO₄ dopiranih jonom Eu³⁺ linearno se smanjuje sa apsorbovanom dozom gama

zračenja od 0,25 MGy, sa oko 46% na 35% (Slika 4.5. objavljena u radu [219]). Sa daljim povećanjem doze zračenja ne primećuje se smanjenje kvantne efikasnosti emisije.



Slika 4.5. Kvantna efikasnost emisije prahova LaPO_4 dopiranih jonima Eu^{3+} ozračenih visokoenergetskim gama zračenjem [219]

4.2. $(\text{Y}, \text{Gd})_2\text{O}_3:5\% \text{Eu}$

Oksidi tipa $(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ često zamenjuju konvencionalne kristale kao što je CdWO_4 , koji se koriste u CT detektorima (kompjuterizovana tomografija) zbog visokog svetlosnog izlaza i brzog odziva [229,230]. U poslednje vreme, sve više se koristi keramika u izradi scintilatora zbog svojih odličnih mehaničkih svojstava i jednostavnog načina primene. Keramika se može sinterovati i oblikovati u formama željenih geometrija, što nije lak zadatak sa kristalima. Nekoliko različitih vrsta keramika već je našlo primenu kao transparentni optički scintilatori [231 – 233]. U poređenju sa drugim luminescentnim materijalima sa scintilacionim karakteristikama, transparentni keramički scintilatori imaju svojstva koje se mogu optimizovati i poboljšavati prema potrebama. Ovo se postiže razvijanjem kontrolisanih procesa sinteze za proizvodnju keramičkih

matrica dopiranih aktivnim jonima. Sinterovane fosforne keramike imaju kratko vreme raspada i dovoljno nisku vrednost luminescentne naknadne emisije, što ih čini atraktivnim za praktičnu upotrebu. Da bi se obezbedilo da sinterovani keramički delovi budu visoke gustine, fosforne čestice se sintetišu u kubičnoj strukturi [231], jer ovakva struktura omogućava gušće pakovanje. Za adekvatnu transparentnost, neophodnu za realizaciju visokog svetlosnog odziva, veličina zrna keramike ne bi trebalo da bude istog reda kao talasna dužina svetlosti. Zato je potrebna mala čestica prekursora u obliku praha, veličine od nekoliko desetina nm, kako bi se obezbedila mala veličina zrna u sinterovanim supstancama. Alternativno, mogu se koristiti i velike čestice prekursora (submikronske ili mikronske veličine) sa ciljem da se proizvedu supstance sa zrnom reda veličine od nekoliko desetina mikrona. Međutim, sintetisanje velikih čestica obično zahteva uvođenje pomoćnih sredstava (aditiva) koji mogu degradirati luminescentne karakteristike scintilatora. Svi gore navedeni uslovi su zadovoljeni kada se koriste oksidi retkih zemalja (Re_2O_3 , $R = \text{Y, Gd, Lu}$) kao početni prekursori za proizvodnju keramičkih scintilatora.

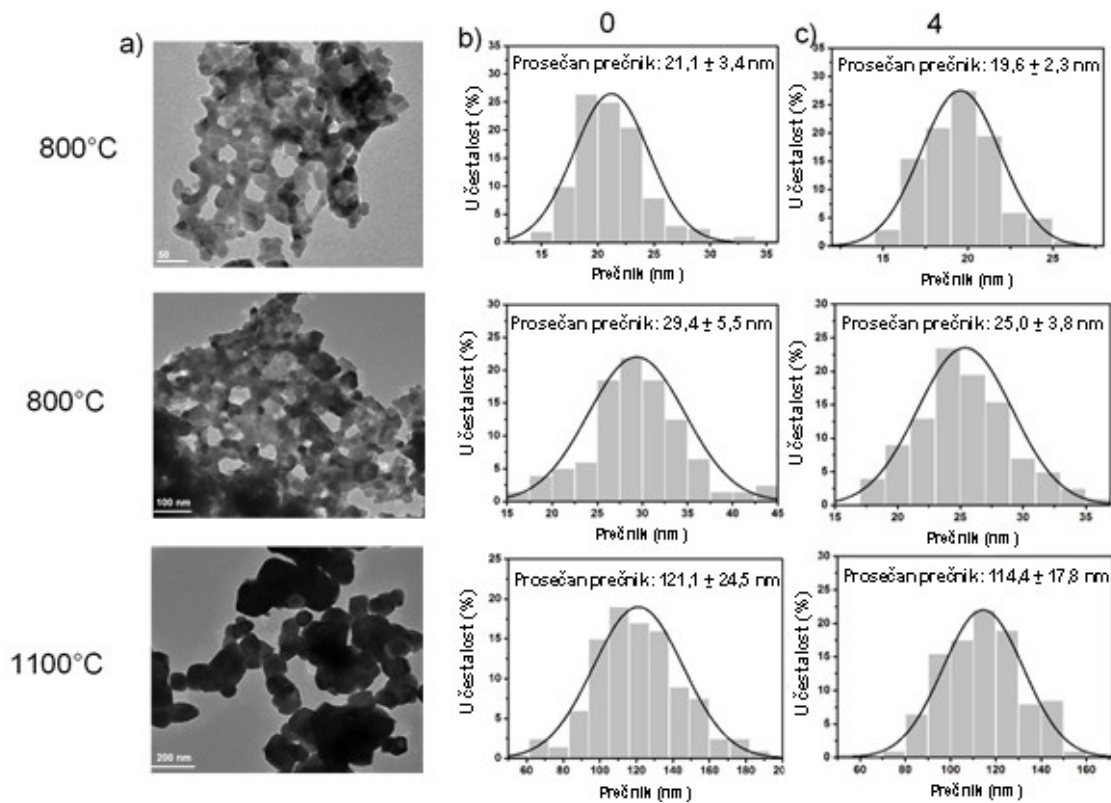
Polikristalične keramike u nanometarskoj veličini su predložene kao scintilatori [234]. $(\text{Y}_{1-x}\text{Ln}_x)_2\text{O}_3$ dopiran jonima europijuma Eu^{3+} se već koristi kao komercijalni scintilator u medicini i industriji [232, 235, 236]. Ovo jedinjenje pokazuje visok intenzitet luminescencije pri pobuđivanju vidljivom svetlošću i radioluminescencijom. Eu^{3+} katjoni zauzimaju dva šestostruka neekvivalentna mesta sa C_2 i S_6 simetrijama. Crvena emisija dobijena je od strane hipersenzitivnih spin zabranjenih f-f elektronskih prelaza pod dejstvom UV, elektronskog snopa ili drugih visokoenergetskih ekscitacija $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ i prelaskom Eu^{3+} katjona na mesta C_2 [237, 238].

Ovaj keramički scintilator ima kubičnu biksbitnu strukturu sa gustinom od oko $5,92 \text{ g/cm}^2$, u zavisnosti od sadržaja Gd. Dodavanjem jona Gd u Y_2O_3 strukturu povećava se visokoenergetska zaustavna snaga materijala. Do sada su korišćene različite metode za sintezu $(\text{Y, Gd})_2\text{O}_3$ kao što je spark plazma sinterovanje [239], sinteza rastvora polimernog kompleksa [240] i hidrotermalna sinteza [241].

4.2.1. Morfologija

Morfologija čestica $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ različitih veličina kao i promena morfologije usled izlaganja različitim dozama jonizujućeg zračenja ispitivane su pomoću transmisiona i skenirajuće elektronske mikroskopije.

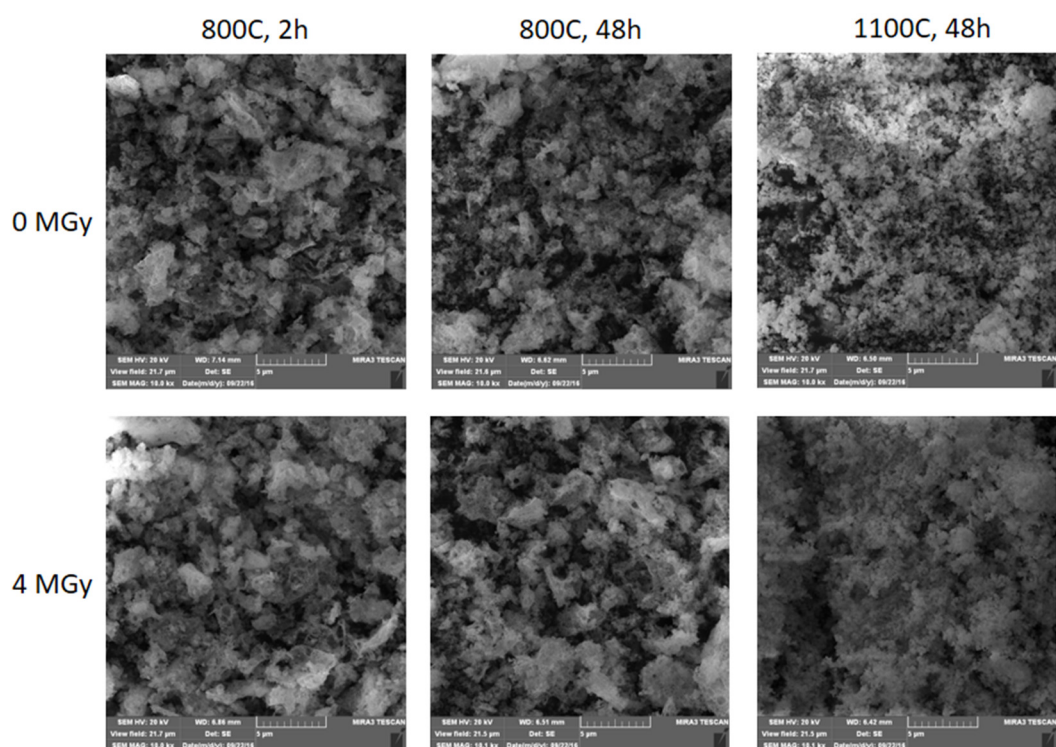
TEM slike prahova $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ pripremljenih različitim postupcima žarenja prikazane su na slici 4.6.a. Vidi se da se, prema očekivanju, prilikom različitog termičkog tretmana dobijaju prahovi različitih veličina čestica. Dijagrami distribucije za 200 proizvoljno odabranih čestica su prikazani na slici 4.6.b. Prosečan prečnik čestica povećava se sa povećanjem temperature i vremena žarenja. Vrednosti veličine čestica su $21,1 \pm 3,4$ nm, $29,4 \pm 5,5$ nm i $121,1 \pm 24,5$ nm za prahove koji su žareni na 800°C tokom 2h, na 800°C tokom 48h i na 1100°C tokom 48h, respektivno. Čestice prahova pripremljenih na 800°C pokazuju usku distribuciju veličine. Čestice pripremljene na 1100°C tokom 48h su anglomerisane u vidu nepravilno zaobljenih oblika. TEM slike su snimljene i nakon gama ozračivanja dozom od 4MGy. Dijagrami distribucije (slika 4.6.c) ne pokazuju značajne promene u veličini čestica nakon izlaganja gama zračenju, bez obzira na termički tretman. Malo smanjenje prosečnog prečnika koje se može primetiti je u granicama greške merenja.



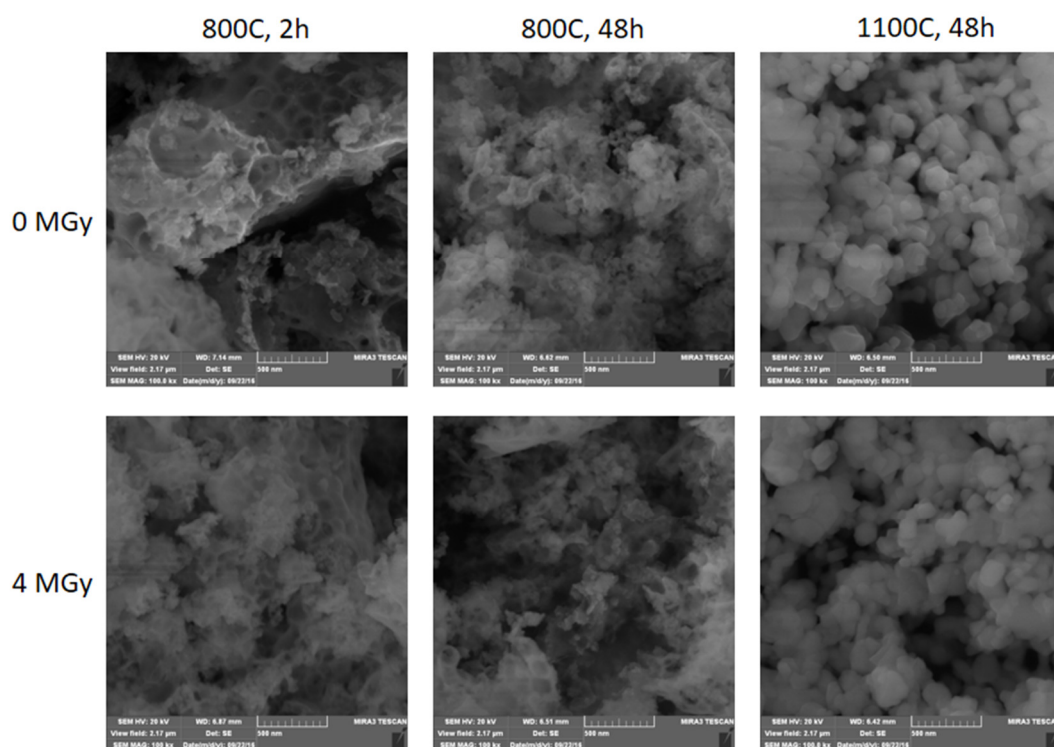
Slika 4.6. $(Y,Gd)_2O_3$ dopiran Eu^{3+} jonom: a) TEM slike neozračenih uzoraka sintetisanih različitim temperaturnim tretmanima, b) dijagram distribucije neozračenih uzoraka, c) dijagrami raspodele čestica nakon gama zračenja dozom od 4 MGy

Morfologija svih sintetisanih uzoraka karakterisana je i putem SEM analize, pre i posle ozračivanja. Slike 4.7. i 4.8. pokazuju da se morfologija prahova razlikuje u zavisnosti od termičkog tretmana kojim su uzorci bili sintetisani. U svim uzorcima su vidljive aglomerisane čestice u nepravilnom, zaobljenom obliku. Takođe, mikrografi su otkrili da su prahovi organizovani u velikim, kompaktnim aglomeratima, ali u poređenju sa istim uzorcima koji su bili izloženi dozama zračenja od 4 MGy može se primetiti da u mikrostrukturi gotovo nije bilo promena.

Na slici 4.7. prikazane su morfologije različitih uzoraka pre i posle ozračivanja pri uvećanju od 10.000 puta, a na slici 4.8. pri uvećanju od 100.000 puta.



Slika 4.7. SEM slika uzoraka $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ različite veličine pre ozračivanja i nakon ozračivanja dozom od 4 MGy, pri uvećanju od 10.000 puta

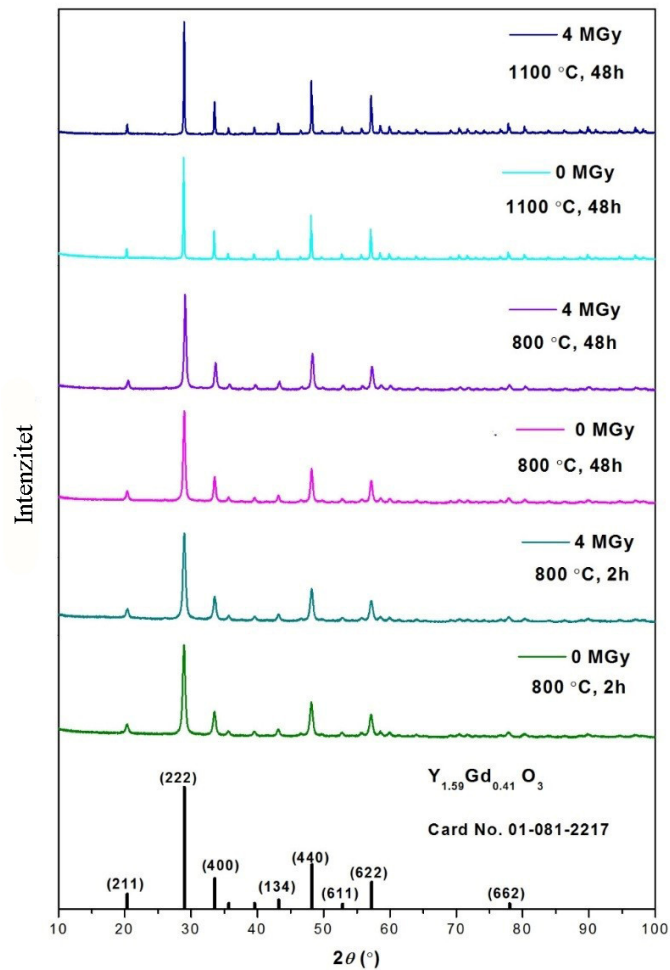


Slika 4.8 SEM slika uzoraka $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ različite veličine pre ozračivanja i nakon ozračivanja dozom od 4 MGy, pri uvećanju od 100.000 puta

Na osnovu SEM i TEM analize ne može se uočiti nikakav uticaj na morfologiju prahova $(Y,Gd)_2O_3:Eu^{3+}$ pri izlaganju jonizujućem zračenju do 4 MGy, bez obzira na veličinu čestica.

4.2.2. Struktura

$(Y,Gd)_2O_3$ kristališe u kubičnoj biksbitnoj strukturi sa prostornom grupom $Ia\bar{3}$. Rendgenostrukturni difraktogrami uzoraka $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:Eu^{3+}$ su prikazani na slici 4.9. Sve difrakcione ravni su upoređene sa jedinjenjem slične kristalne strukture $Y_{1.59}Gd_{0.41}O_3$ (ICCD 01-081-2217). XRD difraktogrami pokazuju čistu kristalnu fazu za sve uzorke, bez dodatnih pikova od nečistoća. Intenzitet XRD difrakcionih pikova se ne povećava sa povećanjem doze zračenja, što znači da je ovaj materijal strukturno otporan na gama zračenje u opsegu doza od 0 do 4 MGy.



Slika 4.9. XRD difraktogram $(Y,Gd)_2O_3:5at\% Eu^{3+}$ žarenog 2 sata na $800^\circ C$, 48h na $800^\circ C$ i 48h na $1100^\circ C$; neozačenog i ozračenog dozom gama zračenja od 4MGy

Rezultati Rietveldovog utajnjavanja dati su u tabeli 4.3. Veličina kristalita se povećava sa produženjem vremena i povećanjem temperature žarenja uzoraka od 15 nm do 45 nm. Vrednosti mikronapreznja su niske, što ukazuje na stabilan jonski raspored u nanokristalu. Vrednost parametra jedinične ćelije (a), približno je isti za uzorke pre ozračivanja kao i za uzorke posle tretiranja gama zračenjem. Uzorci žareni na $1100^\circ C$ imaju blago povećanje vrednosti parametara jedinične ćelije sa povećanjem doze zračenja. Takođe se može primetiti da ne postoje značajne promene u veličini kristalita i napreznju u zavisnosti od doze zračenja kojoj su izloženi. Sve razlike su unutar vrednosti eksperimentalnih grešaka.

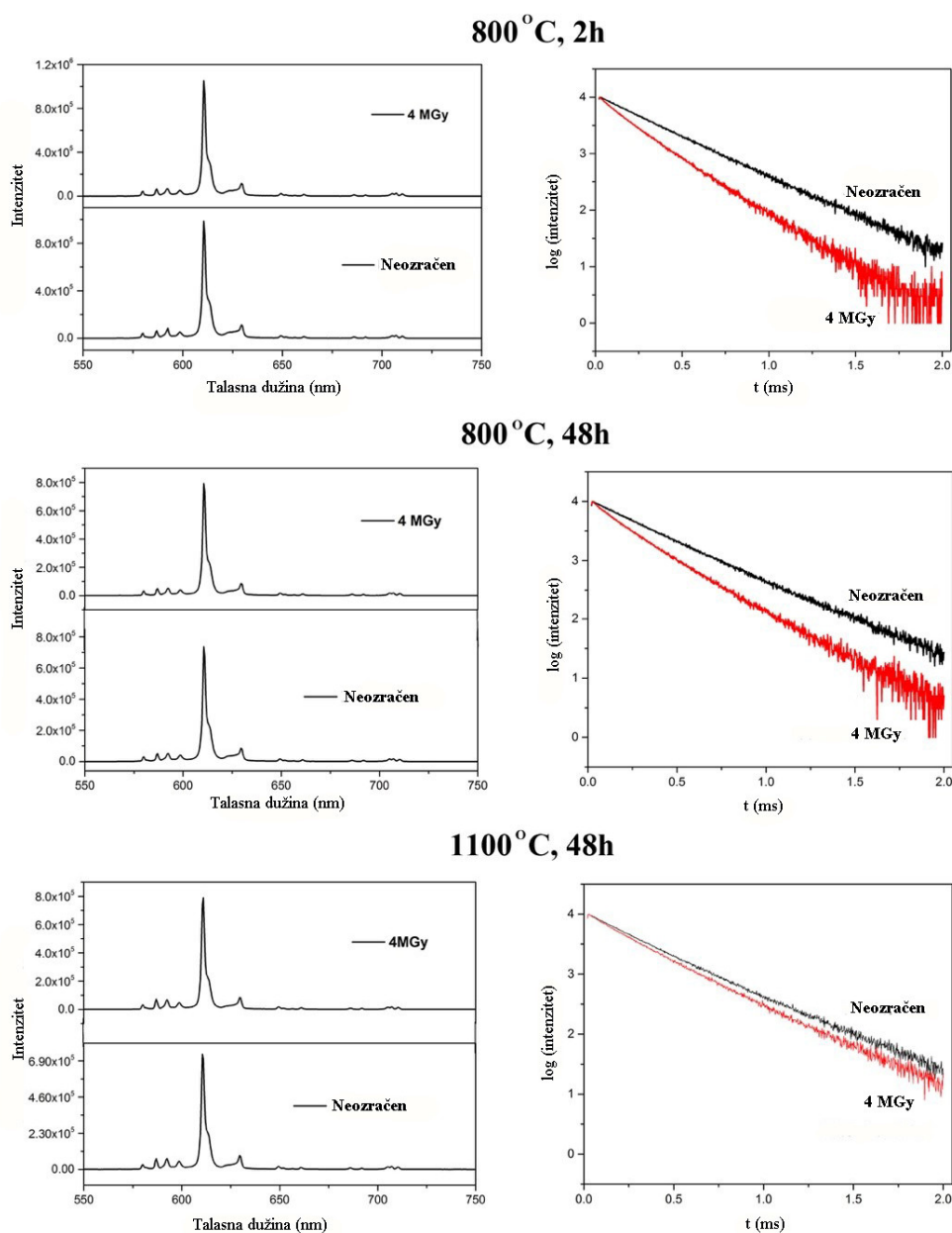
Tabela 4.3. Vrednosti parametara jedinične ćelije $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:Eu^{3+}$ ozračenih različitim dozama gama zračenja

Doza	a=b=c	Veličina kristalita (Å)	Naprezanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF
$(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3: 5at\% Eu, 800C, 2h$							
0 MGy	10,6961 (11)	151,3 (5)	0,15 (3)	2,17	1,70	2,26	0,9564
0,25 MGy	10,6968 (11)	150,3 (3)	0,10 (3)	2,25	1,76	2,28	0,9833
0,5 MGy	10,6937 (11)	153,7 (3)	0,16 (19)	2,15	1,70	2,27	0,9496
1 MGy	10,6952 (3)	151,2 (2)	0,12 (2)	2,19	1,73	2,28	0,9618
2 MGy	10,6951 (11)	154,8 (2)	0,151 (12)	2,24	1,77	2,27	0,9871
4 MGy	10,6969 (11)	153,7 (14)	0,142 (9)	2,19	1,74	2,25	0,9724
$(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3: 5at\% Eu, 800C, 48h$							
0 MGy	10,6951 (8)	192,4 (7)	0,07 (4)	2,28	1,79	2,31	0,9871
0,25 MGy	10,6954 (2)	192,7 (7)	0,07 (4)	2,31	1,79	2,29	1,0084
0,5 MGy	10,6943 (8)	197,3 (3)	0,09 (15)	2,25	1,76	2,28	0,9889
1 MGy	10,6959 (2)	190,0 (9)	0,06 (5)	2,32	1,81	2,31	1,0064
2 MGy	10,6939 (3)	195,0 (6)	0,07 (3)	2,22	1,75	2,28	0,9734
4 MGy	10,6747 (14)	152,5 (13)	0,27 (5)	4,69	3,13	2,33	2,0140
$(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3: 5at\% Eu, 1100C, 48h$							
0 MGy	10,6881 (19)	480 (4)	0,07 (2)	2,86	2,20	2,66	1,0769
0,25 MGy	10,6941 (3)	398 (4)	0,08 (4)	3,40	2,57	2,74	1,2402
0,5 MGy	10,6953 (2)	442 (2)	0,07 (13)	2,85	2,16	2,59	1,006
1 MGy	10,6949 (3)	399 (3)	0,08 (2)	3,15	2,37	2,69	1,1703
2 MGy	10,6916 (12)	360 (4)	0,10 (4)	3,94	2,91	2,57	1,5330
4 MGy	10,6929 (2)	427 (4)	0,08 (2)	3,18	2,38	2,58	1,2305

Oznake korišćene u tabeli: Rp – faktor profila, Rwp – faktor procenjenog profila, Re – očekivani faktor procenjenog profila, GOF – tačnost fitovanja

4.2.3. Fotoluminescentna merenja

Emisioni spektri svih uzoraka snimani su na sobnoj temperaturi u spektralnom opsegu od 550 nm do 750 nm, pod 464 nm eksitacijom (slika 4.10. levo). Oblik emisionog spektra pokazuje tipične karakteristike spin-zabranjenog f-f elektronskog prelaza Eu^{3+} jona [242, 243]. Spektrom dominiraju emisije iz $^5\text{D}_0$ pobuđenog nivoa ($^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$). Uočava se da emisije duž $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_5$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_6$ prelaza (koje se pojavljuju na talasnim dužinama većim od 750 nm) nisu snimljene zbog ograničenja mernog instrumenta [238, 244]. Lako se može primetiti da gama zračenje nije izazvalo promene u spektralnim oblicima (slika 4.10. levo). Međutim, emisija se gasi pod ekscitacijom od 464 nm usled čega se i vreme života $^5\text{D}_0$ pobuđenog stanje menja nakon izlaganja uzoraka gama zračenju (slika 4.10. desno i tabela 4.4).



Slika 4.10. $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:Eu^{3+}$ sa različitim temperaturnim tretmanom (neozračeni i ozračeni dozom od 4 MGy), levo: Emisioni spektar, desno: Gašenje emisije

Vrednosti vremena života su smanjene nakon gama ozračivanja uzoraka, a efekat je manji za prahove većih čestica. Ovo jasno ukazuje na činjenicu da manje čestice trpe veći uticaj zračenja pošto imaju veći odnos površine prema zapremini, a oštećenja nastaju na površini čestica.

Prosečne vrednosti vremena života izračunate su primenom formule:

$$\tau_{avg} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt}$$

gde I(t) predstavlja intenzitet luminescencije u vremenu t.

Tabela 4.4. Vrednosti vremena života vrednosti $(Y_{0,7}Gd_{0,3})_2O_3:Eu^{3+}$ sa različitim temperaturnim tretmanom (neozračeni i ozračeni dozom od 4 MGy)

Uzorak	Eksperimentalna vrednost vremena života uzoraka pre ozračivanja (ms)	Eksperimentalna vrednost vremena života uzoraka nakon ozračivanja dozom od 4 MGy (ms)
Uzorak A (800°C, 2 h)	1,6 ± 0,1	1,1 ± 0,1
Uzorak B (800°C, 48 h)	1,6 ± 0,1	1,2 ± 0,1
Uzorak C (1100°C, 48 h)	1,6 ± 0,1	1,4 ± 0,1

4.2.4. Judd-Ofeltova analiza

Da bi se bolje razumela optička svojstva i varijacije u vremenu života, izvršena je Judd-Ofelt-ova analiza kako bi se kvantifikovala promena luminescencionih svojstava prahova nakon izlaganja gama zračenju. Indeks refrakcije oksidnog jedinjenja u sub-mikronskoj veličini je vrlo visok (oko 1,9), pa to u ukupnom materijalu dovodi do 5D_0 radiativnog vremena života od oko 1 ms. Očekivano je da se u nanočesticama prosečnih veličina u

rasponu od 20 nm do 150 nm vrednosti indeksa refrakcije razlikuju, i nalaze u rasponu od oko 1,5-1,6, kao što je navedeno u Ref. [238].

Korišćenjem procedure navedene u referenci [239] dobijene su vrednosti srednjeg efektivnog indeksa refrakcije za svaki tip praha i on iznosi 1,6534 za Uzorak A, 1,6369 za Uzorak B i 1,6501 za Uzorak C. Razlika u ovim vrednostima se može objasniti dielektričnim efektima, jer radiativna brzina jako zavisi od indeksa refrakcije medijuma koji okružuje emitere [245, 246].

Judd-Ofeltov proračun se izvodi korišćenjem procedure opisane u Ref. [238, 239]. Dobijene vrednosti JO parametara intenziteta (Ω_2 and Ω_4) i odnos asimetrije (R) su dati u tabeli 4.5. Analiza njihovih varijacija daje kvalitativne tendencije ponašanja materijala pod uticajem različitih svetlosnih pobuđivanja i nakon gama ozračivanja.

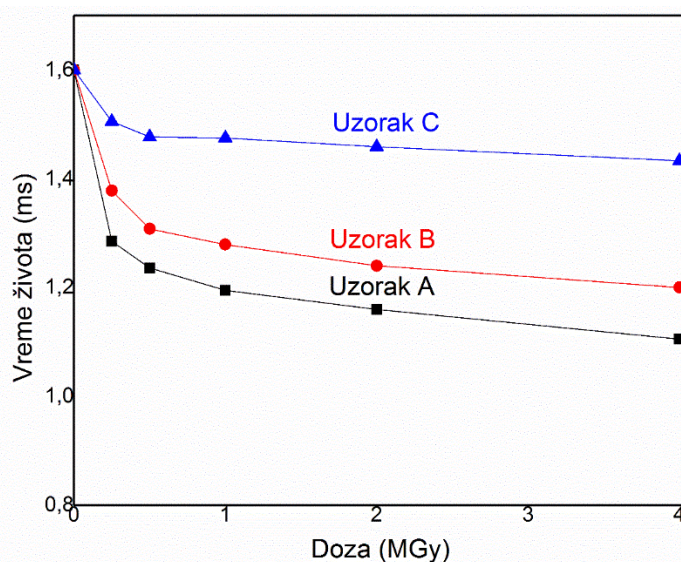
Tabela 4.5. Judd-Ofelt-ovi parametri intenziteta (Ω_2 i Ω_4) i odnos asimetrije (R) emisije Eu^{3+} u prahovima $(\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})_2\text{O}_3$ različitih veličina čestica (sintetisanih različitim termičkim tretmanima)

	Uzorak A			Uzorak B			Uzorak C		
Doza (MGy)	Ω_2 (10^{-19} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	R	Ω_2 (10^{-19} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	R	Ω_2 (10^{-19} cm ²)	Ω_4 (10^{-20} cm ²)	R
0	1,2	1,3	7,0	1,2	1,4	6,9	1,0	1,1	5,6
0,25	1,2	1,4	6,9	1,2	1,4	7,0	0,9	1,1	5,4
0,5	1,2	1,4	7,1	1,2	1,5	7,1	0,9	1,1	5,4
1	1,2	1,5	7,1	1,2	1,5	7,2	1,0	1,1	5,7
2	1,2	1,5	7,2	1,2	1,5	7,2	1,0	1,1	5,6
4	1,2	1,6	7,3	1,2	1,6	7,3	1,0	1,1	5,8

Za sve uzorke, izračunate vrednosti Ω_2 i Ω_4 su slične onima koje su već opisane u literaturi [238]. Parametar intenziteta Ω_2 je povezan sa intenzitetom $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ prelaza i osetljiv je na lokalnu simetriju oko položaja Eu^{3+} (Ω_2 se smanjuje kada se simetrija povećava) [247]. Osim toga, magnituda Ω_2 se može smatrati indikacijom kovalentnosti Eu^{3+} položaja. Ω_4 se odnosi na viskoznost i krutost matrice. Odnos asimetrije R daje slične informacije kao i parametar intenziteta Ω_2 .

Vrednosti Ω_2 blago opadaju sa povećanjem veličine čestice, što ukazuje na to da za svaku matricu postoje neke male promene u hipersenzitivnom karakteru $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza. Zbog toga se pojavljuju male varijacije u hemijskom okruženju Eu^{3+} jona. Ovo je u dobroj saglasnosti sa promenom odnosa asimetrije R, kao što se vidi u tabeli 4.5. Pored toga, visoke vrednosti parametra Ω_2 su u skladu sa vrlo niskom tačkom simetrije C_2 lokacije zauzete Eu^{3+} jonima. Osim toga, gledajući uticaj gama zračenja na Ω_2 i Ω_4 parametre, izgleda da ozračivanje nema značajniji uticaj. Jedini efekat koji se može primetiti je blago povećanje asimetrije oko Eu^{3+} jona sa povećanjem apsorbovane doze zračenja (blago povećanje vrednosti R). Budući da se ovaj efekat javlja u svim uzorcima, bez obzira na vrstu uzorka, može se zaključiti da ovo nije povezano sa veličinom čestica.

Na slici 4.11. je prikazana zavisnost vremena života emisije od doze apsorbovanog zračenja za uzorke sve tri veličine. Nakon ozračivanja uzoraka dolazi do smanjenja vremena života. Ovo smanjenje je veliko za doze do 0,25 MGy, a zatim se vrednosti vremena života smanjuju manom brzinom. Efekat ovog smanjenja je mnogo izraženiji u prahovima manjih čestica (uzorci A i B) u poređenju sa česticama sub-mikronske veličine (uzorak C).



Slika 4.11. Eksperimentalna vremena života za uzorke $(Y_{0,7}Gd_{0,3})_2O_3:Eu^{3+}$ različitih veličina u funkciji apsorbovane doze zračenja

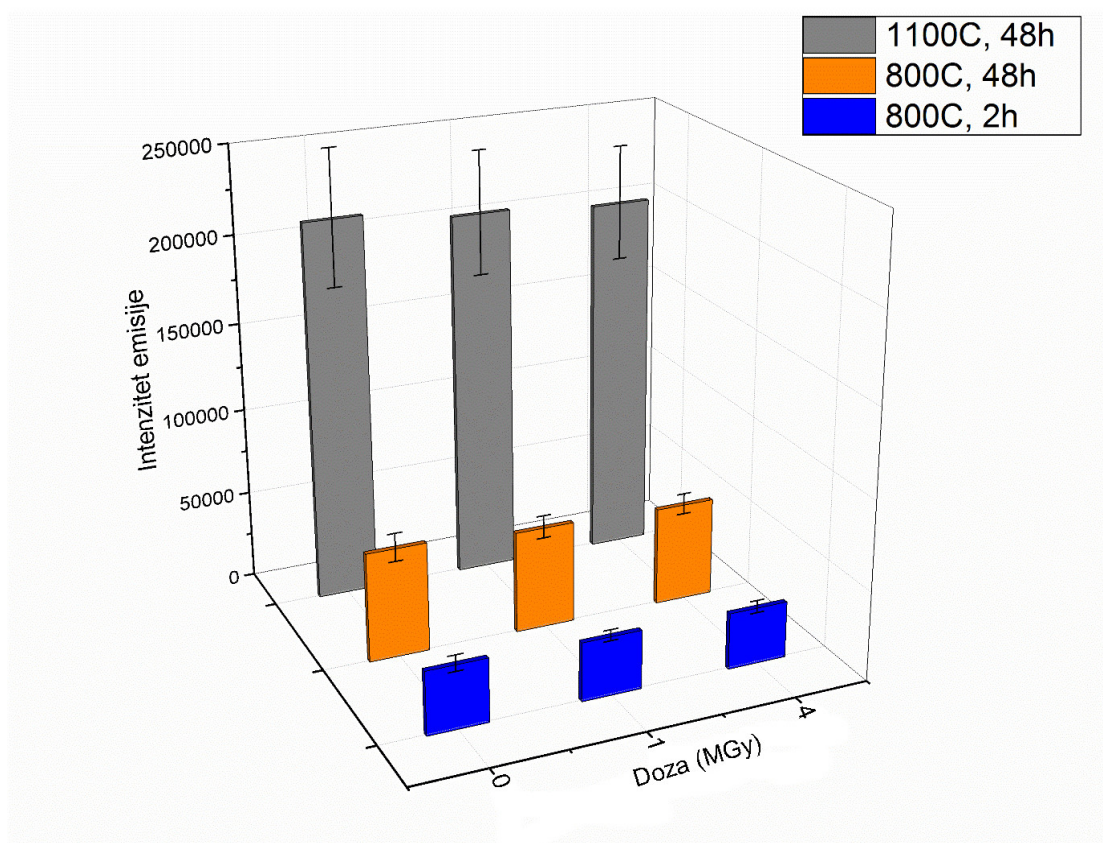
Povećanje stepena radijativnog prelaza sa varijacijama u veličini čestica može se pripisati nižoj lokalnoj simetriji okruženja oko trovalentnog europijuma. Kod najmanjih nanočestica, više atoma se nalazi na površini čestice ili blizu površine, a zna se da postoje brojni površinski defekti. Ovi defekti mogu povećati stepen poremećaja i uticati na lokalnu simetriju europijumovih jona koji se nalaze na površini ili blizu površine čestice. Štaviše, dobro je poznato da odnos asimetrije (prikazan u tabeli 4.5) jako zavisi od lokalne simetrije koja okružuje aktivatore Eu^{3+} . Povećanje ovog odnosa potvrđuje nižu lokalnu simetriju. Pored toga, može se primetiti da se ove vrednosti dobro slažu sa objavljenim rezultatima [240]. Shodno tome, izlaganje uzoraka dejstvu gama zračenja utiče na kvantnu efikasnost emisije Eu^{3+} i to snažno u slučaju prahova malih čestica (uzorci A i B), i vrlo slabo u slučaju čestica submikronske veličine (uzorak C), kao što se može videti u tabeli 4.6.

Tabela 4.6. Izračunate vrednosti kvantne efikasnosti $(\text{Y}_{0,7}\text{Gd}_{0,3})_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prahova različitih veličina čestica izloženih uticaju jonizujućeg gama zračenja

Doza (MGy)	η (%)		
	Uzorak A	Uzorak B	Uzorak C
0	91,6	91,6	71,7
0,25	78,1	80,5	66,8
0,5	77,6	80,2	66,3
1	77,0	76,5	67,6
2	73,8	74,4	66,9
4	68,3	72,2	67,9

4.2.5. Radioluminescencija

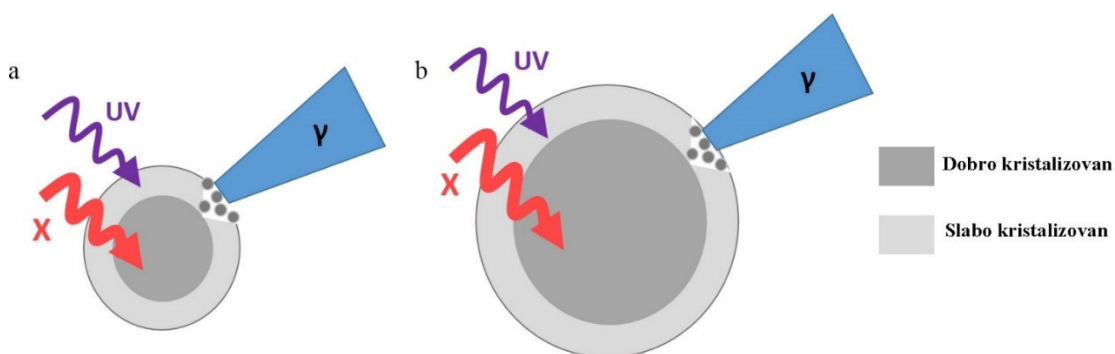
Pored fotoluminescencije, ispitivana je i radioluminescencija $(Y_{0,7}Gd_{0,3})_2O_3:Eu^{3+}$ prahova različitih veličina čestica sa ciljem da se utvrdi stepen oštećenja izazvanog dejstvom jonizujućeg zračenja. Prikazano je u delu u kojem su se ispitivale fotoluminescentne karakteristike da intenzitet emisije i vreme života opadaju sa porastom doze jonizujućeg zračenja. Cilj je bio utvrditi da li su ova smanjenja izazvana površinskim efektima na česticama, ili do oštećenja dolazi i unutar čestica.



Slika 4.12. Promena intenziteta emisije uzoraka sa česticama različite veličine, Uzorak A (800C, 24h), Uzorak B (800C, 48h), Uzorak C (1100C, 48h), neozračene i ozračene dozama od 1 MGy i 4 MGy [248]

Slika 4.12. objavljena u radu [248] prikazuje radioluminescenciju uzoraka pre ozračivanja i nakon ozračivanja dozama od 1 MGy i 4 MGy. Ekscitacija je izazvana rendgenskim zracima i nakon toga je izmeren intenzitet luminescencije. Primećuje se da intenzitet luminescencije drastično zavisi od veličine čestice. Najveći intenzitet pokazuju najveće čestice, žarene 48 h na 1100°C, dok najmanje čestice pokazuju najniži intenzitet luminescencije. Intenzitet pojedinačnih uzoraka ostaje stabilan nakon izlaganja različitim dozama gama zračenja.

Sa slike 4.12, kao i iz analize intenziteta emisije prilikom fotoluminescencione ekscitacije, jasno se može videti da UV i rendgenska ekscitacija dovode do različitih svojstava luminescencije. Ove opservacije mogu se objasniti činjenicom da rendgenski zraci dublje prodiru u uzorak, dok se UV zraci uglavnom apsorbuju po površini uzorka (slika 4.13. [248]). Pošto se oštećenja nastala delovanjem gama zračenja javljaju na površini, gde je čestica slabije kristalizovana, sa obzirom da je pomeranje atoma tu lakše, jasno je da se ona mogu uočiti ekscitacijom izazvanom UV zracima. To objašnjava zašto se intenzitet emisije smanjuje sa povećanjem zračenja prilikom fotoluminescentnih merenja, dok ostaje gotovo nepromenjen prilikom radioluminescentnih merenja. Takođe, odnos površine i zapremine se smanjuje sa povećanjem čestice, što objašnjava sporije smanjenje emisije i vremena života kod većih čestica u odnosu na manje prilikom fotoluminescentnih merenja.



Slika 4.13. Šematski prikaz čestica pod uticajem različitih vrsta zračenja (a) male nanočestice (veličine 20 nm), (b) veće čestice (120 nm) [248]

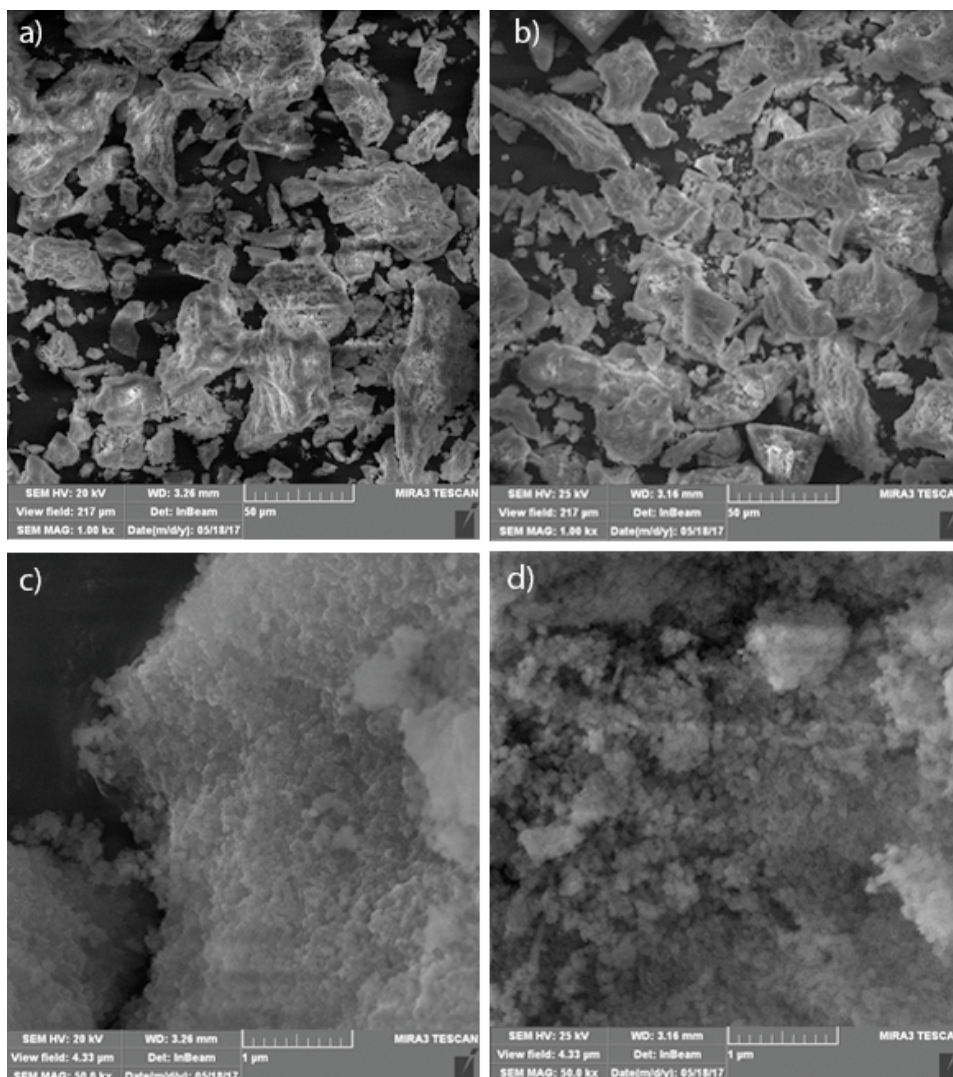
4.3. YPO₄:0.1% Pr³⁺

Itrijum fosfat dopiran jonima retkih zemalja odavno se koristi kao luminescentni fosfor u fluorescentnim lampama zbog jednostavne sinteze i visoke toplotne i hemijske stabilnosti [249–251]. Istraživanja o scintilacionim svojstvima YPO₄ fosfora dopiranih jonima retkih zemalja su bila oskudna, usled poteškoća u eksperimentalnim analizama, jer poseduju visoke energije prelaza. U poslednjih deset godina ovi materijali se sve više koriste i kao scintilatori [252–254]. Fosfati lantanoida, LnPO₄ (Ln=Y, Gd, Lu, La) kristalizuju u dva polimorfa, tj. u tetragonalnu fazu sa strukturom ksenotima i u monokliničnu fazu sa strukturom monazita [255] (ksenotim i monazit su minerali čija su glavna komponenta ortofosfati retkih zemalja). YPO₄ kristališe u strukturi cirkona (ksenotimna struktura) sa tetragonalnom simetrijom ($a = b = 0,6894$ nm i $c = 0,6027$ nm). Struktura YPO₄ je u obliku lanaca paralelnih sa c osom ugaonih strukturnih jedinica izrađenih od (YO₈) dodekahedrona i (PO₄) tetrahedrona koji su međusobno povezani [256]. YPO₄ matrica ima odlične optičke i fizičke osobine: veliki energetski procep (~8,6 eV), visoku dielektričnu konstantu (~7–10), indeks refrakcije (~1,72), visoku tačku topljenja (~1600°C) i energiju fotona (~1080 cm⁻¹) [257] i može se lako dopirati trovalentnim jonima retkih zemalja [258, 259] zbog sličnih jonskih radijusa i valence između njih i jona Y³⁺. Važna fluorescentna svojstva trovalentnog Pr³⁺ jona su up-konverzija i UV emisija [260].

U cilju analize defekata koji nastaju u kristalu usled dejstva visokoenergetskog gama zračenja, YPO₄ fosfori dopirani trovalentnim jonom Pr³⁺ su pripremljeni sol-gel metodom i tretirani različitim dozama gama zračenja, od 0,25 kGy do 4 MGy. Analizirani su efekti zračenja na morfologiju, strukturu i luminescentne karakteristike. Takođe, ispitan je uticaj zračenja na promenu boje uzoraka. Efikasnost boje prahova procenjena je kolorimetrijskom analizom (CIE i L* a* b sistemi).

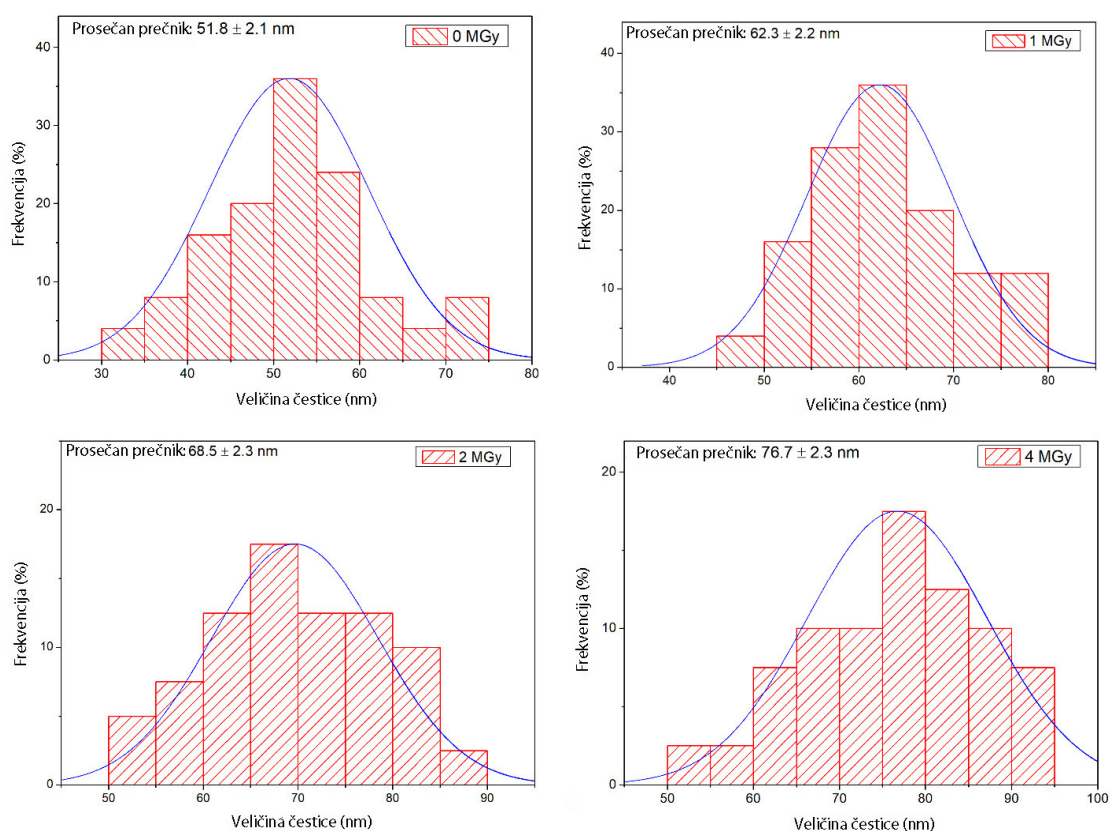
4.3.1. Morfologija

Morfologija sintetisanih uzoraka pre zračenja i nakon ozračivanja ispitivana je SEM analizom. Snimani su neozračeni uzorci i uzorci ozračeni dozama od 4 MGy. Na slici 4.14. objavljenoj u radu [261] prikazani su uzorci pre zračenja i nakon ozračivanja dozom od 1, 2 i 4 MGy pri uvećanju od 1.000 i 50.000 puta.



Slika 4.14. SEM mikrograf YPO₄:0.1at% Pr³⁺: a) neozračeni uzorci pri uvećanju od 1.000 puta, b) uzorci ozračeni dozom od 4 MGy pri uvećanju od 1.000 puta, c) neozračeni uzorci pri uvećanju od 50.000 puta, d) uzorci ozračeni dozom od 4 MGy pri uvećanju od 50.000 puta [261]

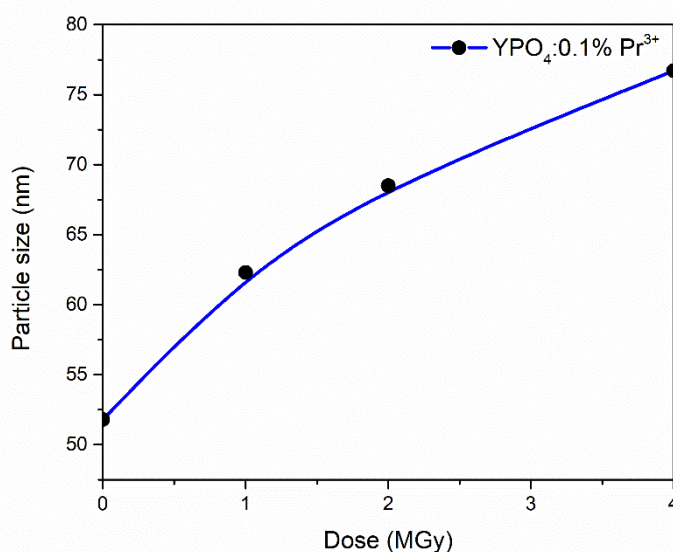
Uzimajući u obzir podatke sa SEM mikografa, konstruisan je histogram. Na osnovu histograma vidi se da se prosečna veličina čestica povećava nakon zračenja. Prosečna veličina čestica pre zračenja iznosila je oko 51,8 nm, a nakon izlaganja dozi od 4 MGy ta vrednost iznosi oko 76,7 nm, što može biti posledica apsorbivane energije iz gama zračenja koja ima efekat akumulacije čestica. Kako doza gama zračenja raste, dolazi do aglomerizacije čestica. Slični podaci su zabeleženi u literaturi [262, 263]. Ovi podaci takođe ukazuju na to da je moguće kontrolisati veličinu čestica koristeći određenu dozu zračenja [264]. Slika 4.15. [261] pokazuje histogram raspodele veličine čestica pre zračenja i posle zračenja dozama od 1, 2 i 4 MGy.



Slika 4.15. Histogram raspodele veličine čestica pre ozračivanja i posle ozračivanja dozama od 1 MGy, 2 MGy i 4 MGy [261]

Na osnovu SEM mikrografa vidi se da je moguće kontrolisati veličinu i oblik čestica korišćenjem gama zračenja, kao što je opisano u literaturi za neke nano čestice [262, 263, 265].

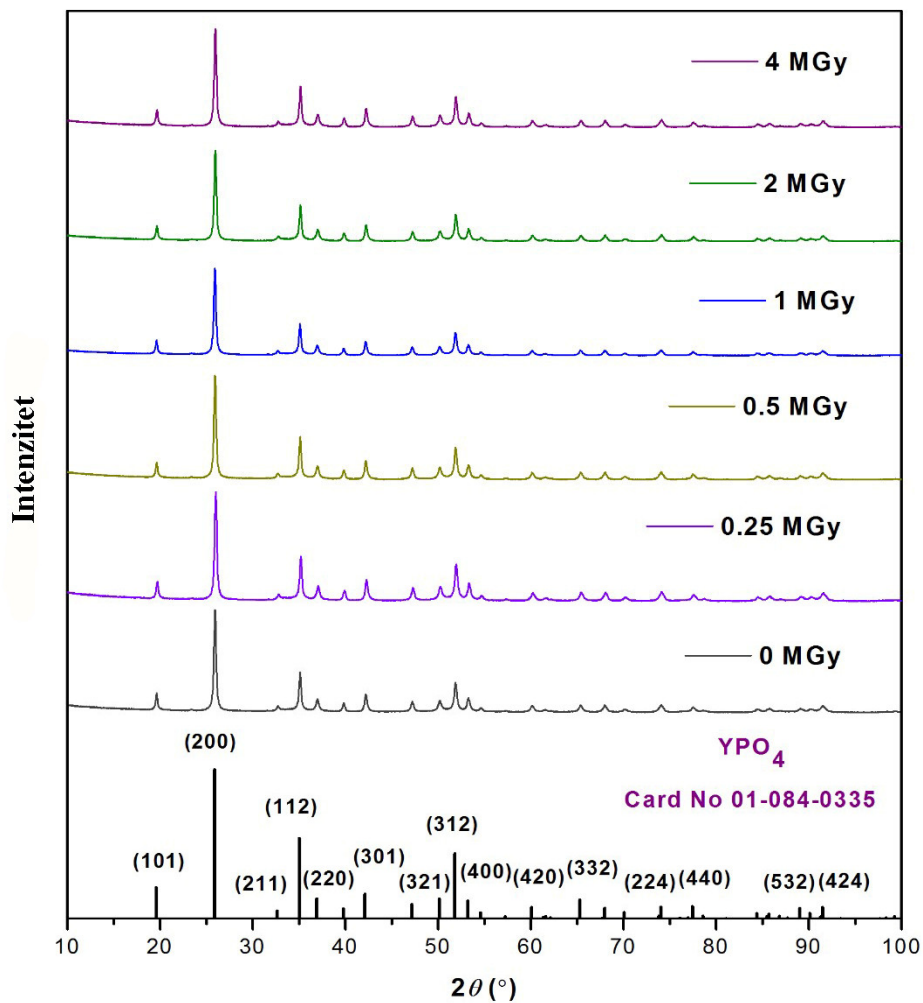
Zavisnost prosečne veličine čestice u odnosu na dozu zračenja predstavljen je na dijagramu (Slika 4.16), objavljenoj u radu [261].



Slika 4.16. Zavisnost prosečne veličine čestice od doze zračenja [261]

4.3.2. Struktura

Efekat zračenja na strukturu je prikazan na slici 4.17. [261]. Sve ravni difratograma su upoređene sa nedopiranim YPO_4 (ICCD 01-084-0335). U svim slučajevima difraktogrami pokazuju čiste faze, bez dodatnih pikova koji bi ukazivali na nečistoće. XRD difrakcioni pikovi se ne pomeraju sa promenom doze zračenja kojom su uzorci izloženi.



Slika 4.17. Difraktogram $\text{YPO}_4:0.1\text{at}\% \text{Pr}$ izložen različitim dozama gama zračenja [261]

Rezultati Rietveldovog utajčavanja dati su u tabeli 4.7. Veličina kristalita je u rasponu od 25 do 30 nm. Vrednosti mikronaprežanja su niske, što ukazuje na stabilnost kristalita. Svi parametri jedinične ćelije imaju relativno slične vrednosti za sve doze zračenja, razlike su u okviru grešaka merenja.

Tabela 4.7. Vrednost parametara jedinične ćelije YPO₄:0,1% Pr ozračenih različitim dozama gama zračenja

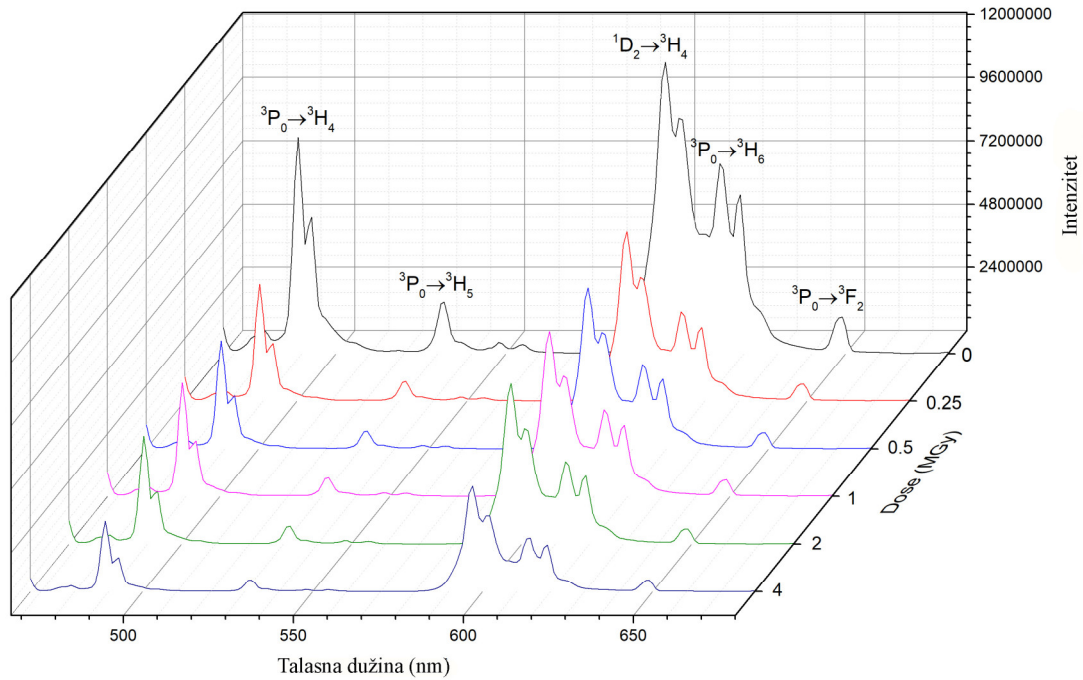
Doza (MGy)	a	b	c	Veličina kristalita (Å)	Naprezanje e (%)	Rwp (%)	Rp (%)	Re (%)	GOF
0	6,8842 (5)	6,8842 (5)	6,0215 (5)	283 (2)	0,188 (17)	9,48	7,24	3,09	3,0685
0,25	6,8813 (3)	6,8813 (3)	6,0190 (3)	248,6 (3)	0,130 (5)	10,94	7,83	3,14	3,4780
0,5	6,8830 (5)	6,8830 (5)	6,0203 (5)	271,4 (2)	0,169 (2)	9,10	6,91	3,05	2,9857
1	6,8815 (3)	6,8815 (3)	6,0189 (3)	300,6 (5)	0,226 (3)	10,10	7,57	3,03	3,3346
2	6,8835 (3)	6,8835 (3)	6,0204 (5)	270,8 (8)	0,161 (9)	9,37	7,17	3,06	3,0609
4	6,8840 (3)	6,8840 (3)	6,0211 (3)	261,3 (2)	0,149 (3)	9,20	6,96	3,08	2,9809

Oznake korišćene u tabeli: Rp – faktor profila, Rwp – faktor procenjenog profila, Re – očekivani faktor procenjenog profila, GOF – tačnost fitovanja

4.3.3. Fotoluminescentna merenja

Emisioni spektri YPO₄:0.1% Pr prahova ozračenih različitim dozama gama zračenja prikazani su na slici 4.18. Uzorci su bili pobuđeni na $\lambda_{exc}=444$ nm (nivo ³P₂ trovalentnog jona prazeodijuma). Spektar se sastoji od nekoliko emisionih opsega lociranih u plavom, zelenom i crvenom spektralnom opsegu. Zona emisije niskog intenziteta na zelenom spektralnom regionu odnosi se na prelaz ³P₀→³H₅ (na 532 nm) [266]. Najintenzivnije emisione linije nalaze se u plavoj i crvenoj oblasti. Plavi pojas odgovara prelazu ³P₀→³H₄ (na 489 nm) [267]. Crvene emisione linije su posledica ¹D₂→³H₄ (na 596 nm), ³P₀→³H₆ (na 613nm) i ³P₀→³F₂ (na 649 nm) elektronskih prelaza Pr³⁺ jona.

Na slici 4.18. [261] se može videti da se intenzitet emisije smanjuje kada su uzorci izloženi efektima jonizujućeg zračenja. Intenzitet se brzo smanjuje kada su uzorci izloženi dozi od 0,25 MGy, a zatim se postepeno smanjuje sa povećanjem doze zračenja.

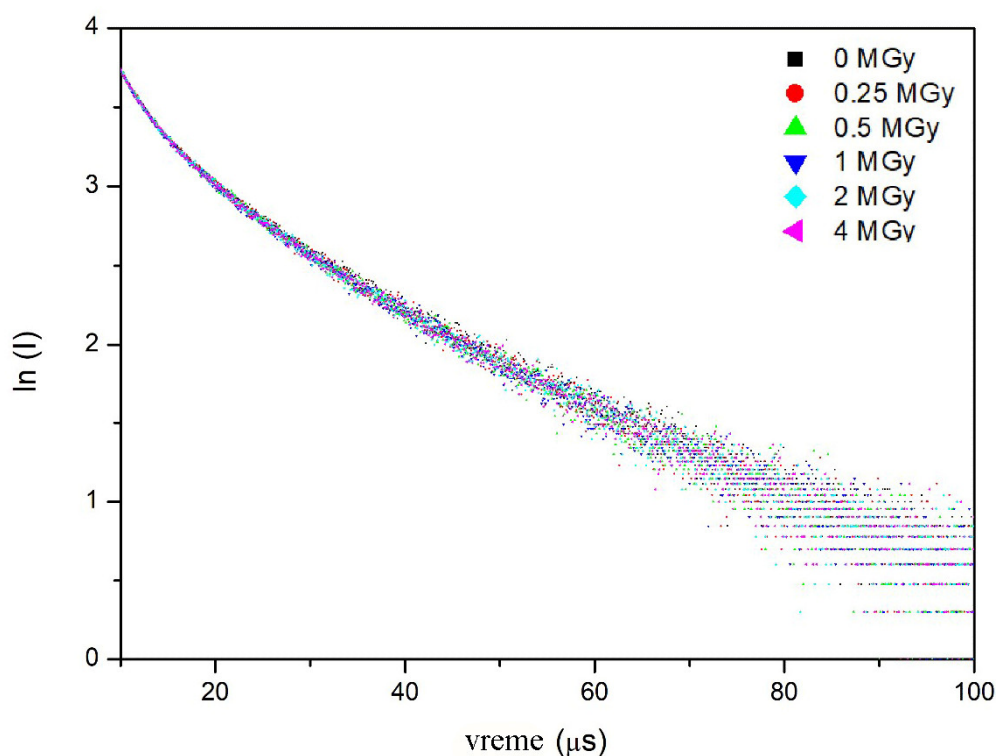


Slika 4.18. Odnos talasne dužine i intenziteta, u zavisnosti od doze zračenja kojoj su uzorci izloženi [261]

Gašenje luminescencije YPO₄:0.1at% Pr³⁺ prahova ozračenih različitim dozama gama zračenja prikazano je na slici 4.19. objavljenoj u radu [261]. Merenja su vršena u fosforescentnom modu nakon ekscitacije na ²P₃ nivou (444 nm) sa detekcijom emisije iz ¹D₂ → ³H₄ tranzicije (596 nm). Prosečno vreme života se izračunava korišćenjem sledeće jednačine:

$$\tau_{avg} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt}$$

gde je I(t) intenzitet luminescencije a t vreme. Trajanje vremena života za neozračeni uzorak, i za uzorke ozračene različitim dozama gama zračenja je isto, i iznosi oko 83 μs.

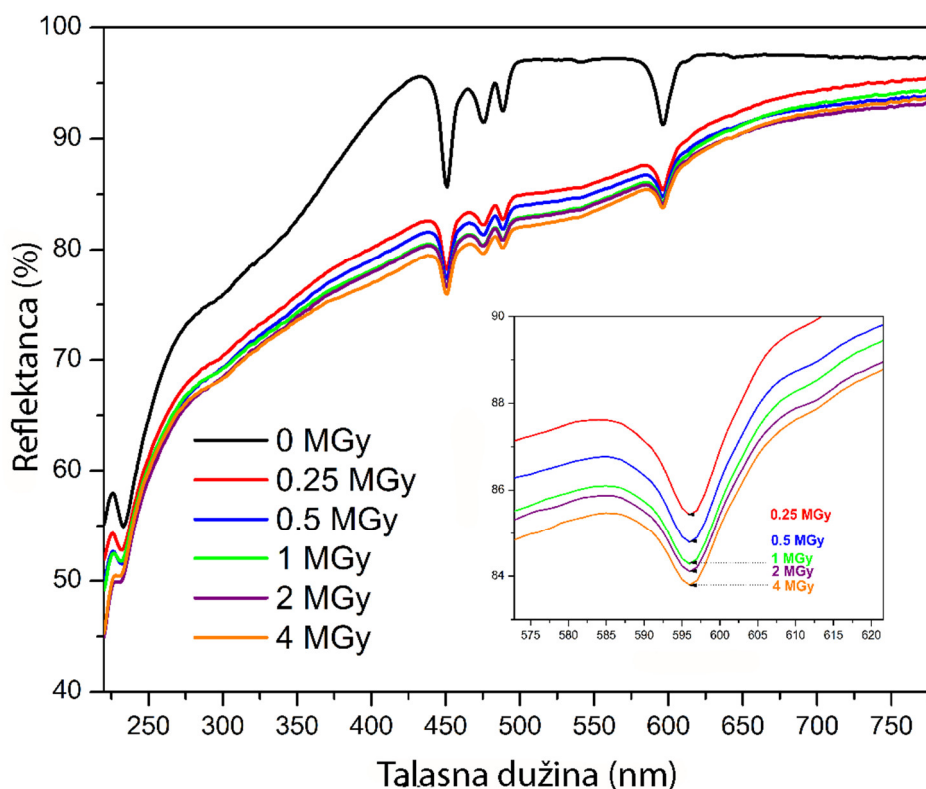


Slika 4.19. Krive gašenja emisije ${}^1D_2 \rightarrow {}^3H_4$ za uzorke $\text{YPO}_4: 0.1\text{at}\% \text{Pr}^{3+}$ izložene različitim dozama gama zračenja [261]

4.3.4. Formiranje kolornih centara i oporavak temperaturnim tretmanom

Kada su uzorci $\text{YPO}_4:\text{Pr}^{3+}$ izloženi dejstvu gama zračenja, može se primetiti promena boje prahova. Pre ozračivanja boja prahova je sasvim bela, a nakon izlaganja dejstvu gama zračenja boja postaje ružičasto crvena. Takođe, vizuelno se opaža da sa povećanjem doze zračenja boja postaje sve tamnije crvena, ali ove razlike nisu toliko značajne.

Da bi se utvrdio stepen promene boje, određena je promena refleksije uzoraka, korišćenjem spektrofotometra. Slika 4.20. [261] prikazuje dijagram refleksivne promene u spektralnom opsegu od 220 do 780 nm za različite uzorke. Manji dijagram u donjem desnom uglu prikazuje promenu refleksije u užem opsegu, od 575 do 620 nm.



Slika 4.20. Dijagram refleksije za uzorke izložene različitim dozama zračenja [261]

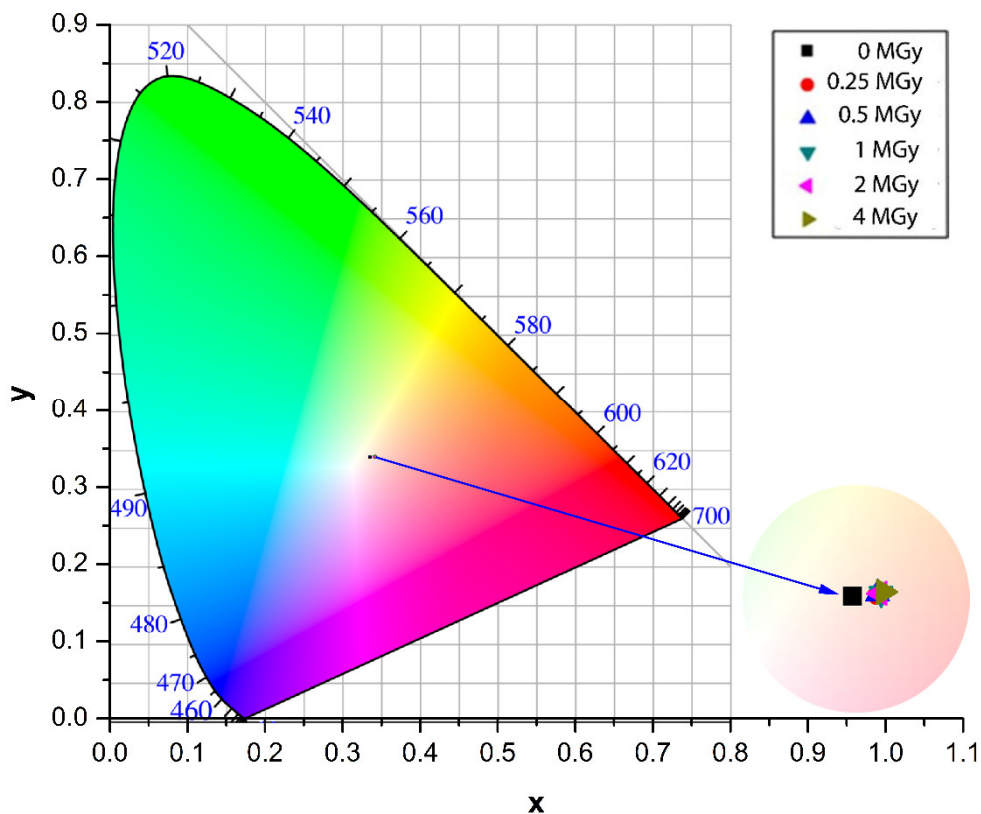
Fenomen promene boje izazvane zračenjem naziva se aktivacija kolornog centra. Mehanizmi ovog fenomena su prilično složeni i uključuju promenu orbitalne distribucije valentnih elektrona u atomu, što kao uzrok ima to da atom apsorbuje fotone drugačije frekvencije (boje) nakon zračenja nego pre zračenja [268]. U zavisnosti od tipa defekta u kristalu, kolorni centri mogu biti elektroni locirani u anjonskim vakancijama (F centri) i šupljine locirane u katjonskim vakancijama (V centri) ili intersticijalni atomi (H centar) i anjoni (I centar). U ovom slučaju je formiran F centar (*nem. farbe – boja*). Vakancije indukovane zračenjem se ponašaju kao pozitivno naelektrisane čestice koje privlače i zadržavaju elektrone. Takvi zarobljeni elektroni mogu da apsorbuju samo određene boje iz spektra.

Međutim, ove promene boje ne utiču značajno na svojstva praha, a boja se može vratiti u prvobitnu jednostavnim zagrevanjem na temperaturu žarenja [269].

Zbog lakšeg detektovanja promene boje uzorka određene su $L^*a^*b^*$ i CIE koordinate, kao što je navedeno u Tabeli 4.8. i pomoću njih je konstruisan CIE dijagram (Slika 4.21, [261]).

Tabela 4.8. Efekat gama zračenja na promenu boje $YPO_4:0,1 \text{ at\% Pr}^{3+}$ prahova

Doza	L^*	a^*	b^*	x	y
0 MGy	98,64	-1,28	2,31	0,3150	0,3340
0,25 MGy	94,56	1,04	3,25	0,3199	0,3344
0,5 MGy	94,17	1,00	3,31	0,3200	0,3345
1 MGy	93,84	1,28	3,49	0,3207	0,3347
2 MGy	93,75	1,13	3,42	0,3204	0,3347
4 MGy	93,52	1,32	3,65	0,3211	0,3350



Slika 4.21. CIE dijagram $YPO_4:0,1 \text{ at\% Pr}^{3+}$ prahova ozračenih različitim dozama gama zračenja [261]

U krugu u donjem desnom uglu dijagrama prikazana je uvećana okolina u kojoj su raspoređene boje uzoraka. Može se primetiti da se neozračeni uzorak (obeležen crnim kvadratom) nalazi u sasvim belom području, dok su ozračeni uzorci pomereni udesno, prema svetlo-crvenim nijansama. Najviše crvena komponenta (najveća vrednost koordinata a^*) primećena je kod uzorka ozračenog na 4 MGy, međutim ta promena boje nije značajna u odnosu na najmanje ozračeni uzorak. To se dešava zato što ovi prahovi apsorbiraju fotone na sličnoj frekvenciji, bez obzira na to kojom dozom zračenja su izloženi [268].

Da bi se analizirao uticaj temperature na otpuštanje elektrona iz vakancija koji su odgovorni za formiranje kolornih centara, uzorci su žareni na temperaturi od 900°C u trajanju od 4 sata. Nakon ovog termičkog tretmana došlo je do potpunog oporavka prahova. Svi uzorci su ponovo prešli u čisto belu boju. Parametri boje nakon oporavka putem žarenja prikazani su u tabeli 4.9.

Tabela 4.9. Vrednosti parametara boje $YPO_4:0,1 \text{ at\% Pr}^{3+}$ prahova ozračenih različitim dozama gama zračenja, a zatim ožarenih na 900°C u trajanju od 4 sata

	L^*	a^*	b^*	x	y
0 MGy	98,07	-0,96	0,75	0,3126	0,3308
0,25 MGy	97,76	-1,01	0,76	0,3127	0,3310
0,5 MGy	98,18	-0,99	0,66	0,3125	0,3308
1 MGy	98,30	-1,01	0,82	0,3128	0,3311
2 MGy	98,30	-1,05	0,81	0,3129	0,3313
4 MGy	98,24	-0,99	0,77	0,3127	0,3310

Iz tabele 4.9. može se videti da vrednosti parametara boje svih uzoraka imaju slične vrednosti, a njihove razlike se nalaze u granicama greške merenja. Ovo dokazuje da kolorni centri nestaju zagrevanjem, kao što je opisano u literaturi [270, 271]. Termalni tretman prouzrokuje oslobađanje elektrona iz zamki i čestica nakon čega uzorak počinje

da ponovo apsorbuje fotone kao pre zračenja. Slika 4.22. [261] prikazuje promenu boje prahova nakon izlaganja zračenju (gornji deo slike) i nakon oporavka indukovano žarenjem (donji deo slike).



Slika 4.22. Promena boje uzoraka $\text{YPO}_4:0,1 \text{ at\% Pr}^{3+}$ izloženih različitim dozama gama zračenja (0; 0,25; 0,5; 1; 2 i 4 MGy) i oporavak izazvan žarenjem od 900°C u trajanju od 4 sata [261]

U cilju detaljnije analize promene boje uzoraka posle ozračivanja, kao i vraćanja u prvobitnu boju nakon tretmana žarenjem, izračunata je ukupna promenu boje (ΔE^*), promena zasićenja boje (ΔC^*), i promena nijanse (ΔH^*), korišćenjem sledećih jednačina [272]:

$$\Delta E^* = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

$$\Delta L^* = L^*_{\text{ozračeni uzorak}} - L^*_{\text{neozračeni uzorak}}$$

$$\Delta a^* = a^*_{\text{ozračeni uzorak}} - a^*_{\text{neozračeni uzorak}}$$

$$\Delta b^* = b^*_{\text{ozračeni uzorak}} - b^*_{\text{neozračeni uzorak}}$$

$$C^*_{ab} = (a^{*2} + b^{*2})^{1/2}$$

$$\Delta C^* = C^*_{ab, \text{ozračeni uzorak}} - C^*_{ab, \text{neozračeni uzorak}}$$

$$h_{ab} = \arctg(b^*/a^*)$$

$$\Delta h_{ab} = h_{ab, \text{ozračeni uzorak}} - h_{ab, \text{neozračeni uzorak}}$$

$$\Delta H^* = 2(C^*_{ab, \text{ozračeni uzorak}} \cdot C^*_{ab, \text{neozračeni uzorak}})^{1/2} \cdot \sin(\Delta h/2)$$

Gde je ΔL^* promena svetline (+ svetlije, - tamnije)

Izračunate vrednosti ovih parametara prikazane su u tabeli 4.10.

Tabela 4.10. Ukupna promena boje (ΔE^*), promena svetline (ΔL^*), promena zasićenja boje (ΔC^*), i promena nijanse (ΔH^*) uzoraka nakon izlaganja dejstvu gama zračenja, i oporavak nakon temperaturnog tretmana žarenjem na 900°C tokom 4 sata

Doza, MGy	ΔE^*	ΔL^*	ΔC^*	ΔH^*
Nakon ozračivanja				
0,25	4,79	-4,08	0,77	5,51
0,5	5,12	-4,47	0,82	5,57
1	5,57	-4,8	1,08	5,70
2	5,56	-4,89	0,96	5,65
4	5,90	-5,12	1,24	5,83

Nakon žarenja				
0,25	0,22	-0,21	0,05	0,02
0,5	0,15	0,11	0,03	0,01
1	0,25	0,23	0,08	-0,02
2	0,25	0,23	0,11	0,01
4	0,17	0,17	0,04	0,00

Iz tabele 4.10. može se zaključiti da ukupna promenu boje (ΔE^*), promena zasićenja boje (ΔC^*), i promena nijanse (ΔH^*) rastu sa porastom doze jonizujućeg zračenja. Takođe, uzorci postaju tamniji (parametar ΔL^* opada). Nakon oporavka temperaturnim tretmanom, razlike u vrednostima navedenih parametara postaju male, u granicama greške mernog instrumenta, i možemo zaključiti da je oporavak totalan, i da se kolorni centri gase pri žarenju.

4.4. Tačnost određivanja apsorbovane doze zračenja pomoću ECB – oscilotitratorskog dozimetrijskog sistema u zavisnosti od temperature merenja

Etanol-hlorbenzen (ECB) – oscilotitratorski dozimetrijski sistem u širokoj je upotrebi pri kontroli procesa ozračivanja u radijacionim postrojenjima. Navedeni dozimetrijski sistem korišćen je i u okviru ove disertacije, da bi se precizno utvrdila doza jonizujućeg zračenja kojoj su uzorci bili izloženi. Sistem je zasnovan na procesu radiolitičkog formiranja hlorovodonične kiseline (HCl) u rastvoru etanola u hlorbenzenu pod dejstvom jonizujućeg zračenja. Određivanje sadržaja nastale HCl može se izvršiti na tri načina: (1) hemijskom titracijom za određivanje koncentracije hloridnih jona; (2) spektrofotometrijskim očitavanjem na 485 nm; (3) merenjem promene dielektrične konstante rastvora. Kod poslednje metode merenja koristi se oscilotitrator kao uređaj za merenje promene električne provodljivosti u rastvoru. U ovom slučaju izmerene vrednosti su predstavljene u proizvoljnim vrednostima, kao broj podeoka na skali. U okviru merenja apsorbovane

doze zračenja korišćene u ovoj disertaciji, skala je formirana tako da 10 podeoka na skali odgovara dozi od 5 kGy, a 90 podeoka na skali odgovara dozi od 25 kGy.

Prednost ove metode merenja se ogleda u tome što se rastvor čija se električna provodljivost meri može držati u zatvorenim ampulama [273], i tako zatvoreni ECB dozimetri se mogu očitavati i nakon 20 godina [274]. Još jedna prednost korišćenja ove metode u poređenju sa hemijskom titracijom jeste ta da kada se koristi oscilotitratore, ampule sa ECB su zatvorene, tako da se izbegava direktan kontakt osobe koja vrši merenje sa ECB rastvorom koji je toksičan. Takođe, lakše je manipulirati zatvorenim ampulama tokom procesa zračenja.

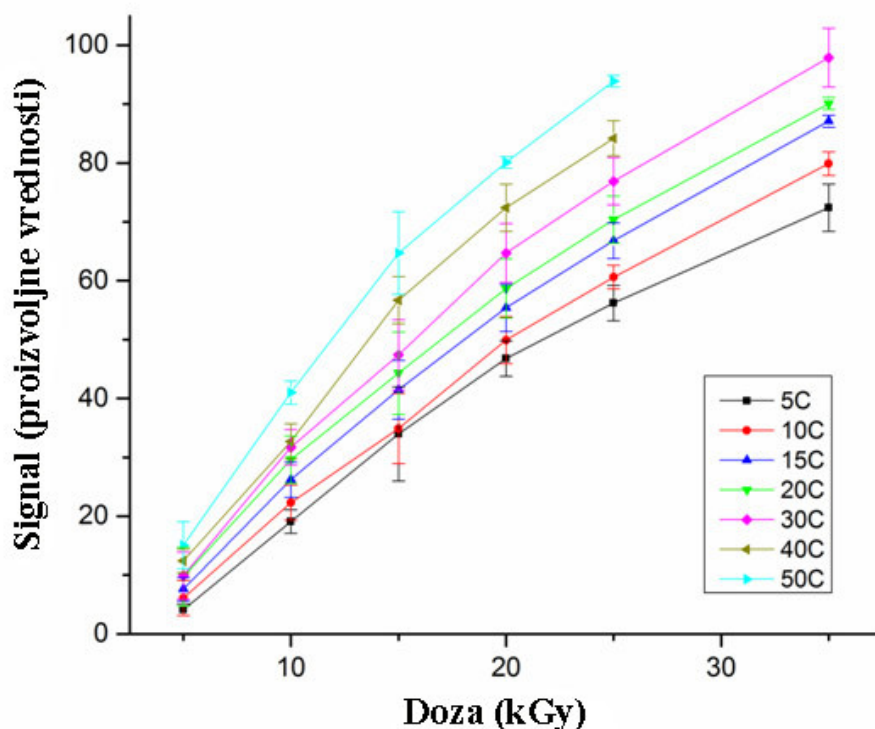
Poznato je da promena temperature ne utiče na koncentraciju formirane HCl [275], tako da temperatura merenja nema uticaja kada se merenje vrši hemijskom titracijom. Međutim, kada se koristi oscilotitratore za merenje, vrednost koja se očitava na skali će zavistiti od temperature merenja. Uticaj temperature merenja na odziv dozimetrijskog sistema je složena funkcija apsorbovane doze i temperature u odnosu na koncentraciju hlorbenzena u rastvoru. Zato je bilo neophodno pokazati da je termostatički tretman neophodan deo procedure za određivanje doze apsorbovanog zračenja. Jedan od ciljeva ove teze je bio i provera rezultata dozimetrijskog merenja u kontekstu temperature. Rezultati ovog ispitivanja publikovani su u međunarodnom časopisu [276].

U svrhu utvrđivanja zavisnosti rezultata merenja od temperature na kojoj se merenje vrši korišćeni su ECB dozimetri izrađeni na Radijacionoj jedinici INN Vinča i ozračeni u referentnoj laboratoriji Risø High Dose Reference Laboratory u Danskoj dozama zračenja od 5, 10, 15, 20, 25 i 35 kGy. Dozimetri su izloženi temperaturama od 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 30°C, 40°C i 50°C i nakon toga je izvršeno očitavanje provodljivosti rastvora dozimetra na oscilotitratore. U tabeli 4.11. prikazani su rezultati očitavanja.

Tabela 4.11. Vrednosti odziva oscilotitratora pri očitavanju električne provodljivosti rastvora ECB različitih temperatura

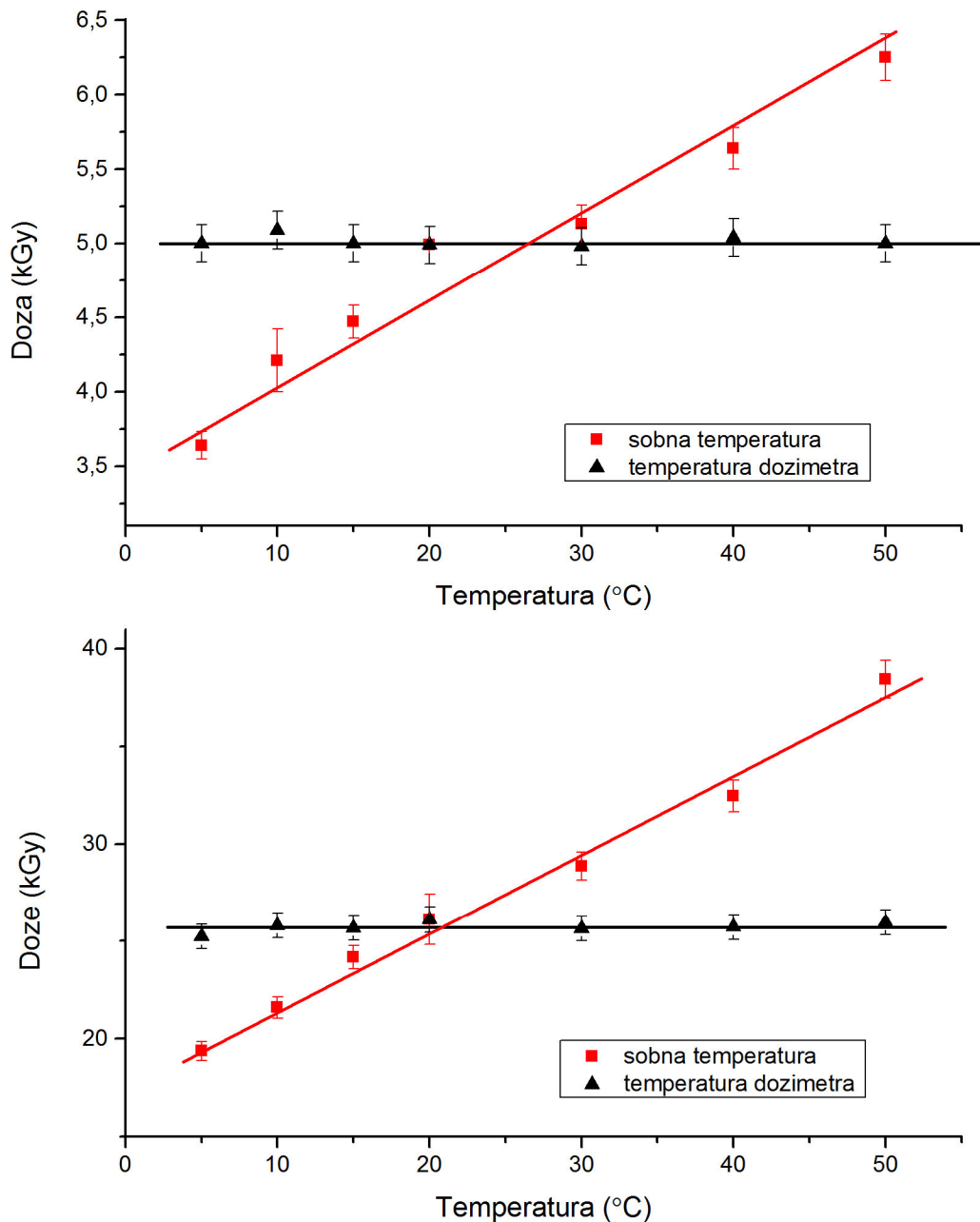
Doza /Temperatura	5°C	10°C	15°C	20°C	30°C	40°C	50°C
	Signal na oscilotitratoru						
5 kGy	4,1	6,1	7,6	9,7	9,9	12,4	15,1
10 kGy	19,1	22,3	26,2	29,6	31,7	32,7	41,0
15 kGy	34,0	34,9	41,5	44,3	47,4	56,7	64,7
20 kGy	46,8	49,9	55,4	58,7	64,7	72,4	80,1
25 kGy	56,2	60,6	66,8	70,4	76,9	84,2	93,9
35 kGy	72,4	79,9	87,1	90,1	97,9	vrednost izvan opsega merenja	

Na osnovu ovih izmerenih vrednosti formirane su kalibracione krive za svaku od navedenih temperatura (Slika 4.23. objavljena u radu [276]).



Slika 4.23. Odnos odziva oscilotitratora i doze u zavisnosti od temperature rastvora dozimetra [276]

Nakon formiranja ovih kalibracionih krivi za različite temperature rastvora, uzeto je 10 slučajno odabranih dozimetra koji su se koristili u procesu sterilizacije medicinskih sredstava i konzervacije hrane u Radijacionoj jedinici INN Vinča, i to po 5 dozimetara ozračenih dozom od 5 kGy i 5 dozimetara ozračenih dozom od 25 kGy. Ovi dozimetri su takođe izloženi temperaturama od 5°C, 10°C, 15°C, 20°C, 30°C, 40°C i 50°C. Apsorbovana doza je računata na dva načina: korišćenjem kalibracije na sobnoj temperaturi (20°C) i korišćenjem kalibracije na temperaturi na kojoj se nalazio i rastvor dozimetra. Cilj je bio utvrditi grešku merenja doze zračenja kada se uzima u obzir kalibracija na sobnoj temperaturi. Rezultati ovih merenja prikazani su na slici 4.24. objavljenoj u radu [276]. Crvenom krivom označene su srednje vrednosti dobijene kada se koristi kalibraciona kriva na sobnoj temperaturi, a crnom kada se koristi kalibraciona kriva formirana na temperaturi na kojoj se nalazi rastvor dozimetra. Može se primetiti da su odstupanja od očekivanih vrednosti prilikom merenja doze upotrebom kalibracione krive formirane na sobnoj temperaturi značajna kod vrlo niskih i vrlo visokih temperatura dozimetara, dok su najmanje pri temperaturama bliskim sobnoj temperaturi.



Slika 4.24. Odnos izračunate doze zračenja od temperature prilikom korišćenja kalibracione krive formirane na sobnoj temperaturi i na temperaturi na kojoj se nalazi rastvor dozimetra za dozimetre ozračene dozama zračenja od: a) 5 kGy; b) 25 kGy [276]

Na osnovu ovih rezultata ustanovljeno je da temperatura značajno utiče na odziv oscilotitratora, pa samim tim i na tačnost rezultata merenja. Zato su sva dozimetrijska merenja vršena u sklopu ove disertacije vršena u termostatskim uslovima, na temperaturi od 20°C.

5. ZAKLJUČAK

Luminescentni materijali na bazi retkih zemalja imaju široku primenu u raznim granama industrije, medicine i nauke. Pored primene u laserskoj tehnologiji, za izradu fluorescentnih lampi, plazma displej panela, električnih provodnika, industrijskim i bezbedonosnim kontrolama, sigurnosnim sistemima, u poslednje vreme ovi materijali se sve više koriste i za izradu scintilacionih detektora zračenja. Uzimajući u obzir činjenicu da su u toku životnog veka scintilatori izloženi visokim dozama visokoenergetskog zračenja, u sklopu ove teze ispitivane su promene njihovih funkcionalnih osobina, a posebno luminescencije, u odnosu na dozu zračenja kojoj su izloženi. Poznato je da jonizujuće zračenje u manjem ili većem obimu uzrokuje oštećenja kod svih poznatih scintilatora u kristalnom obliku. Cilj rada bio je da pokaže obim oštećenja izazvan visokim dozama jonizujućeg gama zračenja. U tu svrhu korišćeni su luminescentni materijali $\text{LaPO}_4:10\% \text{Eu}^{3+}$, $(\text{Y,Gd})_2\text{O}_3:5\% \text{Eu}^{3+}$ i $\text{YPO}_4:0.1\% \text{Pr}^{3+}$. Ispitivan je uticaj visokoenergetskog zračenja na njihovu morfologiju, strukturu, luminescenciju i optičke karakteristike.

Ozračivanje je obavljeno na postrojenju za industrijsku sterilizaciju i konzervaciju u sklopu Radijacione jedinice Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke Vinča. Ozračivanje je vršeno gama zracima dobijenim iz radioaktivnog izotopa kobalta ^{60}Co . Korišćene su doze do 4 MGy i prosečna brzina doze od 10 kGy/h.

Prvo je ispitivan uticaj jonizujućeg zračenja na lantan fostat dopiran trovalentnim jonom europijuma. Utvrđeno je da visokoenergetsko jonizujuće zračenje ne utiče značajno na morfologiju i strukturu $\text{LaPO}_4:10\% \text{Eu}^{3+}$ prahova. Međutim, pokazalo se da zračenje ima uticaj na intenzitet emisije i kvantnu efikasnost tako što se ova dva parametra značajno smanjuju sa povećanjem doze zračenja do 0,25 MGy, a nakon toga ostaju gotovo nepromenjeni sa daljim povećanjem doze zračenja. Kvantna efikasnost opada od 46% kod neozračenih uzoraka, do 35% prilikom ozračivanja dozom od 0,25 MGy, i zatim ostaje konstantna sa daljim povećanjem doze jonizujućeg zračenja.

Zatim je ispitivan efekat gama zračenja na intenzitet emisija, vremena života, stvaranja defekata i gašenja emisije $(\text{Y}_{0.7}\text{Gd}_{0.3})_2\text{O}_3$ prahova dopiranih jonom europijuma, Eu^{3+} .

Ispitivane su čestice različitih veličina. Da bi se dobile vrednosti radijativnog vremena života, izračunati su parametri Jud Offelta, uzimajući u obzir to da je efektivni indeks refrakcije različit u jedinjenjima nano i submikronske veličine. U slučaju radioluminescencije, intenzitet emisije mnogo je jači za čestice sa dobrom kristalizacijom, tj. čestice dobijene nakon termičkog tretmana na višim temperaturama. Generalno govoreći, bolji intenzitet zračenja pokazuju veće čestice tj. čestice manjeg odnosa površine i zapremine čestice. Usled delovanja gama zračenja, varijacije u intenzitetu se pojavljuju samo na površini nanočestica, što utiče i na parametre Jud Offelta. Povećanje doza do 4 MGy nije pokazalo oštećenja prilikom posmatranja difrakcijom rendgenskih zraka jer se oštećenja javljaju uglavnom na površini čestice. Ova oštećenja su se pokazala prilikom merenja luminescencije pod UV/Vis ekscitacijom. Nije primećen uticaj gama zračenja na strukturu i morfologiju $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3:5\% Eu^{3+}$.

Ni kod uzoraka $YPO_4:0,1\% Pr^{3+}$ nije primećen uticaj jonizujućeg zračenja na strukturu, međutim morfologija se menja sa povećanjem doze zračenja kojoj su uzorci bili izloženi. Prosečna veličina čestica pre zračenja iznosila je oko 51,8 nm, a nakon izlaganja dozi od 4 MGy ta vrednost iznosi oko 76,7 nm, što je posledica apsorbovane energije iz gama zračenja koja ima efekat akumulacije čestica. Kako doza gama zračenja raste, dolazi do aglomerizacije čestica. Ovi podaci takođe ukazuju na to da je moguće kontrolisati veličinu čestica koristeći određenu dozu zračenja. Intenzitet emisije se brzo smanjuje kada su uzorci izloženi dozi od 0,25 MGy, a zatim se postepeno smanjuje sa povećanjem doze zračenja, slično kako kod $LaPO_4:10\% Eu^{3+}$. Takođe, utvrđeno je da se boja prahova menja nakon zračenja i prelazi od bele do ružičasto crvene. Razlog za to je formiranje kolornih centara kao defekata u kristalnoj strukturi izazvanih jonizujućim zračenjem. Međutim, utvrđeno je da je kolorne centre lako eliminisati toplotnim tretmanom, tj. zagrevanjem na temperaturu žarenja. Ovim tretmanom materijal se potpuno oporavlja i vraća mu se prvobitna boja.

Takođe je utvrđena zavisnost izmerene doze apsorbovanog zračenja od temperature na kojoj se vrši merenje, i utvrđeno je da je neophodno termostatirati dozimetre pre svakog merenja, kao i izvršiti kalibraciju na temperaturi merenja.

U okviru ove doktorske disertacije pokazano je da materijali oksidnog i fosfatnog tipa dopirani jonima europijuma i prazeodijuma mogu uspešno da se koriste kao potencijalni

prahovi za primenu u scintilatorskim detektorima. Utvrđeno je da se primenom uspešnih metoda sinteze dobijaju materijali visoke stabilnosti što se potvrđuje malim uticajem visokoenergetskog zračenja na strukturne, morfološke i optičke osobine. Osetljivost metode određivanja vremena života ukazuje da postoje manje promene karakterističnih vremena života prelaza kod svih uzoraka, dok se kod YPO_4 dopiranog prazeodijumom može videti da postoji blagi uticaj visokoenergetskog zračenja i na morfologiju. Ovakve vrste materijala, sa obzirom na lakoću pripreme, dobrog prinosa dobijanja materijala i visoku stabilnost na uticaj visokoenergetskog zračenja, pokazuju potencijale za širu primenu u industrijskoj proizvodnji scintilacionih detektora zračenja.

LITERATURA

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, USA, 2006.
- [2] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, England, 2008
- [3] M. Weber, *Handbook of Optical Materials*, CRC Press, USA, 2002.
- [4] J. Stouwdam, G. Hebbink, J. Huskens, F. van Veggel, Lanthanide-doped nanoparticles with excellent luminescent properties in organic media, *Chem. Mater*, 15, 2003, 4604-4616.
- [5] K. R. Albrand, R. Attig, J. Fenner, J. P. Jesser, D. Moot, Crystal structure of the laser material $\text{NdP}_5\text{O}_{14}$, *Mater. Res. Bull.*, 9, 1974, 129-140.
- [6] V. Buissette, M. Moreau, T. Gacoin, J. P. Boilot, J. Y. Chane-Ching, T. Le Mercier, Colloidal synthesis of luminescent rhabdophane $\text{LaPO}_4:\text{Ln}^{3+} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln}=\text{Ce}$, Tb , Eu ; $x \approx 0.7$) nanocrystals, *Chem. Mater*, 16, 2004, 3767-3773.
- [7] Y. K. Kang, E. J. Kim, D. Y. Lee, H. D. Park, High brightness $\text{LaPO}_4:\text{Ce},\text{Tb}$ phosphor particles with spherical shape, *J. Alloys Compd.*, 347, 2002, 266-270.
- [8] R. P. Rao, D. J. Devine, RE-activated lanthanide phosphate phosphors for PDP applications, *J. Lumin.*, 87-89, 2000, 1260-1263.
- [9] N. Kitamura, K. Amezawa, Y. Tomii, N. Yamamoto N, Protonic conduction in rare earth orthophosphates with the monazite structure, *Solid State Ionics*, 162-163, 2003, 161-165.
- [10] D. Totsuka, T. Yanagida, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, J. Pejchal, Y. Yokota, A. Yoshikawa, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* 659, 2011 399-402.
- [11] J. B. Birks, D.W. Fry, L. Costrell, K. Kandiah, *Theory and Practice of Scintillation Counting*, Pergamon Press Ltd. Published by Elsevier Ltd, 1964.
- [12] S. M. Yeh C. S. Su, UV Induced Thermoluminescence in Rare Earth Oxide Doped Phosphors: Possible Use for UV Dosimetry, *Radiation Protection Dosimetry*, Volume 65, Issue 1-4, 1, 1996, 359-362.
- [13] J. Cybinska, M. Guzik, C. Lorbeer, E. Zych, Y. Guyot, G. Boulon, A. V. Mudring, Design of $\text{LaPO}_4:\text{Nd}^{3+}$ materials by using ionic liquids, *Opt. Mat.* 63, 2017, 76-87.

- [14] S. H. Lee, J.I. Choi, Y.J. Kim, J.K. Han, J. Ha, E. Novitskaya, J.B. Talbot, J. McKittrick, Comparison of luminescent properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ and $LaPO_4:Ce^{3+}$, Tb^{3+} phosphors prepared by various synthetic methods, *Materials Characterization*, 103, 2015, 162-169.
- [15] V. Vistovskyy, T. Malyi, A. Vas'kiv, M. Chylii, N. Mitina, A. Zaichenko, A. Gektin, A. Voloshinovskii, Luminescent properties of $LuPO_4-Pr$ and $LuPO_4-Eu$ nanoparticles, *Journal of Luminescence*, 179, 2016, 527–532.
- [16] T. M. Demkiv, O. O. Halyatkin, V. V. Vistovskyy, A. V. Gektin, A. S. Voloshinovskii, X-ray excited luminescence of polystyrene-based scintillator loaded with $LaPO_4-Pr$ nanoparticles, *Journal of Applied Physics*, 120, 2016, 144301.
- [17] J. Wang, R. Hall, L. Ma, W. Chen, R. Feng, R. Sammynaiken, Y. Wang, D. He, Luminescence enhancement in $LaPO_4: Ce/CdTe$ nanocomposite scintillators, *Proc. SPIE 8725, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications V*, 2013, 87251Y.
- [18] D. Wisniewski, S. Tavernier, A.J. Wojtowicz, M. Wisniewska, P. Bruyndonckx, P. Dorenbos, E. van Loef, C.W.E. van Eijk, L.A. Boatner, $LuPO_4:Nd$ and $YPO_4:Nd$ —new promising VUV scintillation materials, *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research, A*, 486, Issue 1, 2002, 239-243.
- [19] T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Y. Usuki, S. Yamamoto, M. Miyake, M. Baba, K. Sasaki, M. It, Development of $Pr:LuAG$ scintillator array and assembly for positron emission mammography, *IEEE Nucl. Trans. Sci.*, 57, 2010, 1492-1495.
- [20] D. Totsuka, T. Yanagida, K. Fukuda, N. Kawaguchi, Y. Fujimoto, Y. Yokota, A. Yoshikawa, Performance test of Si PIN photodiode line scanner for thermal neutron detection, *Nucl. Instrum. Methods A*, 659, 2011, 399–402.
- [21] J. B. Birks, *The Theory and Practice of Scintillation Counting*, International Series of Monographs in Electronics and Instrumentation, 1964, 28-62.
- [22] M. Jonsson, Evaluation of scintillation materials and silicon photomultiplier for dosimetry, Department of Signals and System Chalmers University of Technology, Göteborg, Sweden (2010), 12-17.
- [23] C. Greskovich, S. Duclos, Ceramic scintillators, *Annual Review of Materials Science*, 27, 1997, 69-88.

- [24] R. Y. Zhu, Radiation damage in scintillating crystals, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A*, 413, 1998, 297-311.
- [25] R. Y. Zhu, *Handbook of Particle Detection and Imaging*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [26] R.Y. Zhu, Precision Crystal Calorimetry in Future High Energy Collides, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 44, no.3, 1997, 468-476.
- [27] W. A. Hollerman, J. H. Fisher, and G. A. Shelby, Proton damage measurements of rare earth oxide scintillators, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 38, no. 2, 1991, 184-187.
- [28] S. M. Kaczmarek, Role of the type of impurity in radiation influence on oxide compounds, *Cryst. Res. Technol.*, 34, no. 5-6, 1999, 737-743.
- [29] S. L. Weeden-Wright, S. L. Gollub, R. Harl, A. B. Hmelo, D. M. Fleetwood, B. R. Rogers, R. D. Schrimpf, and D. G. Walker, Radiation Effects on the Photoluminescence of Rare-earth Doped Pyrochlore Powders, *IEEE Transactions on Nuclear Science*, 60, Issue: 4, 2013, 2444 – 2449.
- [30] J. L. Wu, G. Gundiah, A. K. Cheetham, Structure-property correlations in Ce-doped garnet phosphors for use in solid-state lighting, *Chemical Physics Letters*, 441(4–6), 2007, 250–254.
- [31] M. Lastusaari, T. Laamanen, M. Malkamäki, K. O. Eskola, A. Kotlov, S. Carlson, E. Welter, H. F. Brito, M. Bettinelli, H. Jungner, J. Hölsä; The Bologna Stone: history's first persistent luminescent material; *European Journal of Mineralogy*, 24 (5), 2012, 885-890.
- [32] F. Seitz, Interpretation of the Properties of Zinc Sulphide Phosphors; *The Journal of Chemical Physics* 6, 454, 2004, 1938-1946.
- [33] R. C. Ropp, *Luminescence and the Solid State*; Elsevier inc, 2004, 502.
- [34] N. Franks, *Boyle and Bioluminescence*; the Royal Society, 2015.
- [35] E. Wiedemann, *Über Fluoreszenz und Phosphoreszenz*. *Ann. der Physik* 1888, 34, 1954, 446–449.
- [36] S. Yatsyshyn, B. Standyk, Ya. Lutsyk, L. Buniak; *Handbook of Thermometry and Nanothermometry*; International Frequency Sensor Association Publishing, 2015, 227.
- [37] J. Barth, Johann Wilhelm Ritter (1776-1810) and the discovery of ultraviolet irradiation 185 years ago; *Hautarzt*, 38(5), 1987, 301-303.

- [38] D. Harvey, Analytical Chemistry 2.0; The LibreTexts libraries, 2016.
- [39] J. Lindstrom, Radioluminescence: A simple model for fluorescent layers; Linköping Studies in Health Sciences Thesis No. 117, 2011.
- [40] R. Buchanan, M. Tecotzky, K. Wickersheim: Rare earth phosphors for x-ray conversion screens; Patent US 3725704 A, 1973.
- [41] P. F. Smet, I. Moreels, Z. Hens, D. Poelman, Luminescence in Sulfides: A Rich History and a Bright Future, *Materials*, 3(4), 2010, 2834-2883.
- [42] V. Broser, H. Kallmann H, Über die Anregung von Leuchtstoffen durch schnelle Korpuskularteilchen I. *Z Naturforschg 2a*, 1947, 439–440.
- [43] F. Marshall, J. Coltman, The photo-multiplier radiation detector, *Phys Rev 72*, 1947, 528.
- [44] J. Coltman, F. Marshall, Some characteristics of the photo-multiplier radiation detector. *Phys Rev 72*, 1947, 530.
- [45] R. Moon, Inorganic crystals for the detection of high energy particles and quanta. *Phys Rev 73*, 1948, 1210.
- [46] H. Kallmann, Quantitative measurements with scintillation counters. *Phys Rev 75*, 1949, 623–626.
- [47] G. Collins, R. Hoyt, Detection of beta-rays by scintillations. *Phys Rev 73*, 1948, 1259–1260.
- [48] P. Bell, The use of anthracene as a scintillation counter. *Phys Rev 73*, 1948, 1405–1406.
- [49] H. Kallmann, Scintillation counting with solutions. *Proc Phys Soc (London) Letters to the Editor*, 1950, 621–622.
- [50] H. Kallmann, M. Furst, Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids). *Phys Rev 79*, 1950, 857–870.
- [51] H. Kallmann, M. Furst, Fluorescence of solutions bombarded with high energy radiation (energy transport in liquids), Part II. *Phys Rev 81*, 1951, 853–864.
- [52] H. Kallmann, M. Furst, High energy induced fluorescence in organic liquid solutions (energy transport in liquids). Part III. *Phys Rev 85*, 1951, 816–825.
- [53] G. Reynolds, Noble gas scintillation under electron excitation. *Nucleonics 6*, 1950, 488–489.

- [54] R. Swank, Recent advances in theory of scintillation phosphors. *Nucleonics* 12, 1954, 14–22.
- [55] M. Schorr, F. Torney, Solid non-crystalline scintillation phosphors. *Proc Phys Soc (London) Letters to the Editor*, 28, 1, 1950, 474–475.
- [56] R. Hofstadter, The detection of gamma-rays with thallium-activated sodium iodide crystals. *Phys Rev* 75, 1949, 796–810.
- [57] E. Prokhorov, *Physics Encyclopedia Big Russian Encyclopedia*, 5:41, 1998.
- [58] A. Vasiliev, Relaxation of hot electronic excitations in scintillators: account for scattering, track effects, complicated electronic structure. In: Mikhailin VV (ed) *Proc of the Fifth Int Conf on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT99*. Moscow State University, Moscow, 2000, 43–52.
- [59] N. Ershow, N.G. Zacharov, P.A. Rodny, Spectral-kinetic study of the intrinsic luminescence characteristics of a fluorite-type crystal. *Optica Spectroscopy (in Russian)* 53, 1982, 89–93.
- [60] V. Gudovskikh, N. Ershow, S. Krasilnikov, Emission of Singlet and Triplet Excitons in Fluorite-Type Crystals under X-ray Excitation. *Optics Spectroscopy (in Russian)* 53, 1982, 910–916.
- [61] J. Jansons, V. Krumiens, Z. Rachko ZA, Luminescence due to radiative transitions between valence band and upper core band in ionic crystals (Crosoluminescence). *Phys Stat Sol (b)* 144, 1987, 835–844.
- [62] A. Lushchik, M. Murk, C. Lushchik Ch, Luminescence of free and self trapped excitons in wide-gap oxides. *J Luminescence* 87–89, 2000, 232–234.
- [63] A. Lushchik, F. Savkin, I. Tokbergenov, Electron and hole intraband luminescence in complex metal oxides. *J Luminescence* 102–103, 2003, 44–47.
- [64] E. Krivonosov, L. Litvinov, V. Ryzhikov, Scintillator based on Al₂O₃, *Functional Materials* 4, 1997, 602–604.
- [65] G. Goetz, U. Pohl, H. J. Schulz, Spectroscopic detection of the V⁺ (d₄) acceptor state in zinc selenide and zinc sulfide. *J Luminescence* 60–61, 1994, 16–20.
- [66] V. Bratkar, S. Omanwar, S. Moharil, Combustion synthesis of the Zn₂SiO₄:Mn Phosphor. *Phys Stat Sol (a)* 1991, 2002, 272–276.
- [67] G. Walker, B. Kamaluddin, T. Glinn TJ, Luminescence of Ni²⁺ centers in forsterite (Mg₂SiO₄). *J Luminescence* 60–61, 1994, 123–126.

- [68] K. Butler, Fluorescent lamp phosphors: technology and theory. Pennsylvania State University Press, University Park, 1980.
- [69] G. Blasse, C. Grabmaier, Luminescent materials. Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [70] M. Bohm, A. Borisevich, G. Drobychev, Influence of Mo impurity on the spectroscopic and scintillation properties of PbWO₄ crystals. LAPP Preprint, LAPP-EXP-97, 1997.
- [71] A. Annenkov, M. Bohm, A. Borisevich, Thermally stimulated luminescence properties of lead tungstae crystals, inorganic scintillators and their application In: Mikhailin VV (ed) Proc of the Fifth Int Conf on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT99. Moscow State University, Moscow, 2000, 619–626.
- [72] L. Volodko, A. Komiak, D. Ymreiko, Uranium compounds (spectra and strucutre). Belarussian State University, Minsk, 1981, 1–620.
- [73] E. Gaviola, P. Pringsheim, Fluorescence of the uranium salts. Z Phys 43, 1927, 384–386.
- [74] S. Shionoya, W. Yen, Phosphor handbook. Boca Raton, FL, CRS Press, New York, 1998.
- [75] L. Van Pieteron, M. Reid, R. Wegh, 4f_n ↔ 4f_{n-1} 5d transitions of the trivalent lanthanides: experiment and theory. J Luminescence 94–95, 2001, 79–83.
- [76] R. Hofstadter, The Detection of Gamma-Rays with Thallium-Activated Sodium Iodide Crystals, Phys. Rev. 75, 1949, 796.
- [77] A. Lempicki, A. Wojtowicz, E. Berman, Fundamental limits of scintillator performance. Nucl Instr Meth Phys Res A333:304, 1993, 1311.
- [78] M. Nikl, Wide band gap scintillation materials: progress in the technology and material understanding. Phys Stat Sol (a) 178, 2000, 595–620.
- [79] C. Van Eijk, J. Andriessen, Experimental and theoretical studies of cross luminescence In: De Notaristefani F, Lecoq P, Scneegans M (eds) Heavy scintillators for scientific and industrial applications. Frontieres, 1993, 161–166.
- [80] Optical crystals Merck Ltd catalog, 1992.
- [81] M. Moszunski, R. Allemand, M. Laval, Recent progress in fast timing with CsF scintillators in application to time—Of-flight positron tomography in medicine. Nucl Instr Meth Phys Res 205, 1983, 239–249.

- [82] A. Wojtowich, M. Balcerzuk, E. Berman, Optical spectroscopy and scintillation mechanisms of $Ce_xLa_{1-x}F_3$. *Phys Rev B* 49, 1994, 14880–14895.
- [83] E. Auffray, Etudes des mecanismes de scintillation et des modifications sous irradiation des proprietés du fluorure de cerium en vue de son utilisation en calorimetrie electromagnetique de haute resolution. Thèse de doctorat de l'université Paris VI, specialité: Physique des solides. Paris, 1998.
- [84] Scintillation detectors Crismatec Saint Gobain Catalog, 1992.
- [85] O. Guillot-Noel, E. von Loeff, P. Dorenbos, Luminescence and scintillation properties of Ce^{3+} activated trihalides compounds. In: Mikhailin VV (ed) Proc of the Fifth Int Conf on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT99. Moscow State University, Moscow, 2000, 282–287.
- [86] J. Van't Spijker, P. Dorenbos, C. van Eijk, Optical and scintillation properties pure and of Ce^{3+} doped $CsLiYCl_6$ and $Li_3YCl_6:Ce^{3+}$ crystals. *J Luminescence* 85, 1999, 299–305.
- [87] O. Guillot-Noel, J. de Haas, P. Dorenbos, Optical and scintillation properties of cerium-doped $LaCl_3$, $LuBr_3$, $LuCl_3$, *J Luminescence* 85, 1999, 21–35.
- [88] J. Van't Spijker, Luminescence and scintillation of Ce^{3+} doped inorganic materials for gamma-ray detection. Thesis, Delft University Press, 1999.
- [89] V. Loeff, Halide scintillators, Thesis, Delft University Press, 2003, 125.
- [90] E. Sakai, Recent measurements on scintillator–photodetector systems. *IEEE Trans Nucl Sci NS-34*, 1987, 418–422.
- [91] C. Van Eijk, New scintillators, new light sensors, new applications. In: Yin Zhiwen, Feng Xiqi, Li Peijun, Xue Zhilin (eds). Proc Int Conf on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT'97. CAS, Shanghai Branch Press, Shanghai, 1997, 5–12.
- [92] I. Ogorodnikov, A. Kruzhalov, V. Ivanov, Mechanisms of fast UV scintillations in oxide crystals with self trapped excitons. In: Dorenbos P, van Eijk CWE (eds). Inorganic scintillators and their application. Delft University Press, 1995, 216–219.
- [93] S. Derenzo, W. Moses, Experimental efforts and results in finding new heavy scintillators. In: De Notaristefani F, Lecoq P, Scneegans M (eds). Heavy scintillators for scientific and industrial applications. Frontiers, 1993, 125–136.
- [94] P. Dorenbos, M. Marsman, C. van Eijk, Scintillation properties of $Y_2SiO_5:Pr$ crystals. *Radiation Effects Defects Solids* 135, 1995, 325–327.

- [95] J. Van Spijker, O. Frijns, P. Dorenbos, RbGd₂C₁₇:Ce³⁺ and RbGd₂Br₇:Ce³⁺ new scintillators with a high light yield. In: Yin Zhiwen, Feng Xiqi, Li Peijun, Xue Zhilin (eds) Proc Int Conf on Inorganic Scintillators and Their Applications, SCINT'97. CAS, Shanghai Branch Press, Shanghai, 1997, 330–333.
- [96] T. Yanagida, Study of rare-earth-doped scintillators, *Opt. Mater.*, 35, 2013, 1987-1992.
- [97] D. Wisniewski, A.J. Wojtowicz, L.A. Boatner, Properties of Ce-activated alkali-lutetium double phosphate scintillators, *Radiation Measurements*, Volume 45, Issues 3–6, 2010, 400-402.
- [98] I. Carrasco, K. Bartosiewicz, F. Piccinelli, M. Nikl, M. Bettinelli, Structural effects and 5d-4f emission transition shifts induced by Y co-doping in Pr-doped K₃Lu_{1-x}Y_x(PO₄)₂, *Journal of Luminescence* 189, 2017, 113–119.
- [99] T. Yanagida, Study of rare-earth-doped scintillators, *Optical Materials* Volume 35, Issue 11, 2013, 1987-1992.
- [100] M. Nikl, H. Ogino, A. Krasnikov, A. Beitlerova, A. Yoshikawa, T. Fukuda, Photo- and radioluminescence of Pr-doped Lu₃A₁₅O₁₂ single crystal, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 202, 2005, R4-R6.
- [101] R.T. Wegh, A. Meijerink, Spin-allowed and spin-forbidden 4fⁿ ↔ 4fⁿ⁻¹ 5d transitions for heavy lanthanides in fluoride hosts, *Phys. Rev. B*, 60, 1999, 10820-10830.
- [102] T. Yanagida, N. Kawaguchi, S. Ishizu, Y. Yokota, K. Fukuda, T. Suyama, A. Yoshikawa, H. Sekiya, S. Kubo, T. Tanimori, V. Chani, Crystal Growth and Evaluations of Nd:LuLiF₄ Scintillators for Different Nd Concentration, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 57, 2010, 1312.
- [103] T. Yanagida, Y. Fujimoto, S. Kurosawa, K. Watanabe, H. Yagi, T. Yanagitani, V. Jary, Y. Futami, Y. Yokota, A. Yoshikawa, A. Uritani, T. Iguchi, M. Nikl, Ultrafast Transparent Ceramic Scintillators Using the Yb³⁺ Charge Transfer Luminescence in RE₂O₃ Host, *Appl. Phys. Express*, 4, 2011, 126402.
- [104] J.T.M. de Haas, P. Dorenbos, Advances in Yield Calibration of Scintillators, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 55, 2008, 1086.
- [105] J.S. Salacka, M.K. Bacrania, A Comprehensive Technique for Determining the Intrinsic Light Yield of Scintillators, *IEEE Trans Nucl Sci*, 57, 2010, 901.

- [106] K. Takagi, T. Fukazawa, Cerium-activated Gd_2SiO_5 single crystal scintillator, *Appl. Phys. Lett.*, 42, 1983, 43.
- [107] J.A. Mares, A. Beitlerova, M. Nikl, N. Solovieva, C. D'Ambrosio, K. Blazek, P. Maly, K. Nejezchleb, F. de Notaristefani, Scintillation response of Ce-doped or intrinsic scintillating crystals in the range up to 1 MeV, *Radiat. Meas.*, 38, 2004, 353.
- [108] E. Zych, C. Brecher, A.J. Wojtowicz, H. Lingertat, Luminescence properties of Ce-activated YAG optical ceramic scintillator materials, *J. Lumin.*, 75, 1997, 193.
- [109] T. Yanagida, T. Ito, H. Takahashi, M. Sato, T. Enoto, M. Kokubun, K. Makishima, T. Yanagitani, H. Yagi, T. Shigeta, T. Ito, Improvement of ceramic YAG(Ce) scintillators to $(\text{Y,Gd})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}(\text{Ce})$ for gamma-ray detectors, *Nucl. Instrum. Methods A*, 579, 2007, 23.
- [110] N.J. Cherepy, S.A. Payne, B.W. Sturm, J.D. Kuntz, Z.M. Seeley, B.L. Rupert, R.D. Sanner, O.B. Drury, T.A. Hurst, S.E. Fisher, M. Groza, L. Matei, A. Burger, R. Hawrami, K.S. Shah, L.A. Boatne, Comparative gamma spectroscopy with $\text{SrI}_2(\text{Eu})$, GYGAG(Ce) and Bi-loaded plastic scintillators, *IEEE Nucl. Sci. Symp. Conf. Record*, 2010, 1288.
- [111] K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutsumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(\text{Y,Gd})_3(\text{Ga,Al})_5\text{O}_{12}$ multicomponent garnet compounds, *J. Phys. D*, 44, 2011, 505104.
- [112] T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, K. Kamada, Y. Usuki, S. Yamamoto, M. Miyake, M. Baba, K. Sasaki, M. Ito, Development of Pr:LuAG Scintillator Array and Assembly for Positron Emission Mammography, *IEEE Nucl. Trans. Sci.*, 57, 2010, 1492.
- [113] E.V.D. van Loef, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk, K. Krämer, H.U. Güdel, High-energy-resolution scintillator: Ce^{3+} activated, *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2001, 1573.
- [114] C.M. Wilson, E.V. van Loef, J. Glodo, N. Cherepy, G. Hull, S. Payne, W.-S. Choong, W. Moses, K.S. Shah, *Proc. SPIE*, 7079, 2008, 7079171-7079177.
- [115] N.J. Cherepy, B.W. Sturm, O.B. Drury, T.A. Hurst, S.A. Sheets, L.E. Ahl, C.K. Saw, M.A. Pearson, S.A. Payne, A. Burger, L.A. Boatner, J.O. Ramey, E.V. van Loef, J. Glodo, R. Hawrami, W.M. Higgins, K.S. Shah, W.W. Moses, SrI_2 scintillator for gamma ray spectroscopy, *Proc. SPIE*, 7449, 2009, 74490F.
- [116] B.C. Grabmaier, W. Rossner, T. Berthold, P. Dorenbos, C.W.E. van Eijk (Eds.), *Inorganic Scintillators and Their Application*, Delft University Press, 1996, 29-35.

- [117] M. Moszynski, M. Balcerzyk, M. Kapusta, A. Syntfeld, D. Wolski, G. Pausch, J. Stein, P. Schotanus, CdWO₄ crystal in gamma-ray spectrometry, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, 52, 2005, 3124.
- [118] A. Yoshikawa, T. Yanagida, Y. Yokota, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama, K.J. Kim, J. Pejchal, M. Nikl, K. Watanabe, M. Miyake, M. Baba, K. Kamada, Single Crystal Growth, Optical Properties and Neutron Response of Ce³⁺ Doped LiCaAlF₆, *IEEE Nucl. Trans. Sci.*, 56, 2009, 3796.
- [119] T. Yanagida, A. Yoshikawa, Y. Yokota, S. Maeo, N. Kawaguchi, S. Ishizu, K. Fukuda, T. Suyama, Crystal growth, optical properties, and α -ray responses of Ce-doped LiCaAlF₆ for different Ce concentration, *Opt. Mater.*, 32, 2009, 311.
- [120] L.A. Kappers, R.H. Bartram, D.S. Hamilton, C. Brecher, A. Lempicki, Afterglow, low-temperature radioluminescence and thermoluminescence of Lu₂O₃:Eu ceramic scintillators, *Nucl. Instrum. Methods A*, 537, 2005, 443-445.
- [121] Y. Shi, Q.W. Chen, J.L. Shi, Processing and scintillation properties of Eu³⁺ doped Lu₂O₃ transparent ceramics, *Opt. Mater.*, 31, 2009, 729-733.
- [122] A. Fukabori, T. Yanagida, J. Pejchal, S. Maeo, Y. Yokota, A. Yoshikawa, T. Ikegami, F. Moretti, K. Kamada, Optical and scintillation characteristics of Y₂O₃ transparent ceramic, *J. Appl. Phys.*, 107, 2010, 073501.
- [123] J. Lu, T. Murai, K. Takaichi, T. Uematsu, K. Ueda, H. Yagi, T. Yanagitani, A.A. Kaminskii, Nd³⁺:Y₂O₃ ceramic laser, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 40, 2001, L1277-L1279.
- [124] A. Lempicki, C. Brecher, P. Szupryczynski, H. Lingertat, V.V. Nagarkar, S.V. Tipnis, S.R. Miller, A new lutetia-based ceramic scintillator for X-ray imaging, *Nucl. Instrum. Methods A*, 488, 2002, 579-590.
- [125] M. Nikl, Scintillation detectors for x-rays, *Meas. Sci. Technol.*, 17, 2006, R37-R54
- [126] P.H Klein, W.J Croft, Thermal Conductivity, Diffusivity, and Expansion of Y₂O₃, Y₃Al₅O₁₂, and LaF₃ in the Range 77°–300°K, *Appl. Phys.*, 38, 1967, 1603.
- [127] F.S. Ermeneux, Y. Sun, R.L. Cone, R.W. Equall, R.L. Hutchison, R. Moncorge, OSA TOPS, Vol. 26, *Adv. Sol. State Lasers*, 1999, 497.
- [128] T. Yanagida, Y. Fujimoto, H. Yagi, T. Yanagitani, Optical and scintillation properties of transparent ceramic Yb:Lu₂O₃ with different Yb concentrations, *Opt. Mater.*, 36, 2014, 1044-1048.

- [129] A. J. Wojtowicz , D. Wenewski , A. Lempicki & L. A. Boatner, Scintillation mechanisms in rare earth orthophosphates, *Radiation Effects and Defects in Solids*, Volume 135, Issue 1-4, 1995.
- [130] V.Vistovskyy, N.Mitina, A.Shapoval, T.Malyy, A.Gektin, T.Konstantinova, A.Voloshinovskii, A.Zaichenko, Luminescence properties of LaPO₄-Eu nanoparticles synthesized in the presence of surface active oligoperoxide as template, *Optical Materials*, Volume 34, Issue 12, 2012, 2066-2070.
- [131] P. Yang, Z. Quan, C. Li, Z. Hou, W. Wang, J. Lin, Solvothermal synthesis and luminescent properties of monodisperse LaPO₄:Ln (Ln = Eu³⁺, Ce³⁺, Tb³⁺) particles, *J. Solid State Chem.*, 182, 2009, 1045-1054.
- [132] A. Jouini, J.C. Gacon, M. Ferid, M. Trabelsi-Ayadi, Luminescence and scintillation properties of praseodymium poly and diphosphates, *Opt. Mater.*, 24, 2003, 175.
- [133] J.C. Gacon, K. Horchani, A. Jouini, C. Dujardin, I. Kamenskikh, Optical properties of praseodymium concentrated phosphates, *Opt. Mater.*, 28, 2006, 14.
- [134] J. Hirth, J. Lote, *Theory of Dislocation*. McGraw-Hill, New York, St. Louis, San Francisco, Toronto, 1972.
- [135] A. Radzhbov, A. Istomin, Nepomnyashikh, Exciton interaction with impurity in barium fluoride crystal. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 537, 2005, 71–75.
- [136] US Patent 5521387.
- [137] W. Kostler, A. Winnacker, W. Grabmaier, Effect of Pr-codoping on the X-ray induced afterglow of (Y,Gd)₂O₃:Eu. *J. Phys. Chem. Solids* 56, 1993, 907–913.
- [138] US Patent 5518658.
- [139] M. Yoshida, M. Nakagawa, H. Fuji, Application of Gd₂O₂S ceramicscintillator for X-ray solid state detector in X-ray CT. *Japan. J. Appl. Phys.* 27, 1998, L 1572–L1575
- [140] US Patent 5318722.
- [141] R. Zhu, D. Ma, H. Newman, Barium fluoride crystals for future hadron colliders. *Scintillator and Phospor Materials. MRS Proc.* 348, 1994, 91–98.
- [142] P. Lecoq P, Progress on scintillator research by the Crystal Clear Collaboration. *Scintillator and Phospor Materials. MRS Proc.* 348, 1994, 51–64.
- [143] S. Baccaro, B. Borgia, I. Dafinei, E. Longo, Tungstate Crystals (Proc Int Workshop on Tungstate Crystals. Rome, Italy, 1998, 393.
- [144] BELLE Collaboration, Technical Design Report, KEK Report 95-1, 1995.

- [145] BaBar Collaboration, Technical Design Report, SLAC-R-95-457, 1995.
- [146] N. Mott, R. Gurney, *Electronic Process in Ionic Crystals*. Oxford, 1948, 304.
- [147] A. Gektin, V. Serebrynniy, N. Shiran, Color centers accumulation model for ionic crystals, *Ukr. J. Phys.* (in Russian) 33, 1988, 590–592.
- [148] F. Aquillo-Lopez, F. Jaque, Unified model for all stages of F-coloring of NaCl. *J. Phys. Chem. Solids* 34, 1973, 1949–1960.
- [149] A. Gektin, M. Globus, O. Shepelev, Scintillation losses due to radiation damage in long CsI(Tl) crystals. *Funct. Mater.* 4, 1997, 544–547.
- [150] M. Korzhik, A general approach to increasing the radiation hardness of complex structure oxide scintillation crystals. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* 500, 2003, 116–120.
- [151] B.R. Judd, *Phys. Rev.* 127, 750, 1962, 750.
- [152] G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* 37, 1962, 511.
- [153] P.A. Tanner, Y.Y. Yeung, and L. Ning, What factors affect the 5D_0 energy of Eu^{3+} ? An investigation of nephelauxetic effects, *J. Phys. Chem. A*, 117, 2013, 2771-2781.
- [154] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, Judd–Ofelt analysis and radiative properties of $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_3)_4$, *Optical Materials*, 37, 2014, 607–613.
- [155] Z. Wang, T. Senden, A. Meijerink, Photonic Effects for Magnetic Dipole Transitions, *J Phys Chem Lett*, 8(23), 2017, 5689–5694.
- [156] 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 solgel method, *Physica B*, 406, 2011, 2319–2322.
- [157] F. Dausinger, F. Lichtner, H. Lubatschoeski, *Femtosecond Technology for Technical and Medical Applications*, Spiger-Verlag Berlin, 2004.
- [158] M. L'Annunziata, *Handbook of Radioactivity Analysis*, Elsevier Inc, 2012.
- [159] G. Sivulka, *Experimental Evidence for the Structure of the Atom*, Submitted as coursework for PH241, Stanford University, 2017.
- [160] J. Faye, *The Nature of Scientific Thinking: On Interpretation, Explanation and Understanding*, Palgrave Macmillan, New York, 2014.
- [161] J. Basdevant, J. Rich, M. Spiro, *Fundamentals in Nuclear Physics: From Nuclear Structure to Cosmology*, Springer, 2005.

- [162] L. Gerward, A. Rassat, Paul Villard's discovery of gamma rays – A centenary, *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences - Series IV – Physics*, Volume 1, Issue 7, 2000, 965-973.
- [163] M. Shamos, *Great Experiments in Physics*, Dover, 1959.
- [164] N. Robert, *Squire's Fundamentals of Radiology*. Harvard University Press. 5th edition, 1997.
- [165] H. Markel, *How 'X-Ray' Got Its 'X'*, Science Diction, 2010.
- [166] M. Geoff, *Taming the Rays: a history of radiation and protection*, 2008.
- [167] C. Roobottom, G. Mitchell, G. Morgan-Hughes, Radiation-reduction strategies in cardiac computed tomographic angiography. *Clin Radiol.* 65 (11), 2010, 859–67.
- [168] J. Little, *Principal Cellular and Tissue Effects of Radiation*, Holland-Frei Cancer Medicine. 6th edition, 2003.
- [169] S. Sharma, *Atomic And Nuclear Physics*. Pearson Education India, 2008, 478.
- [170] G. Pinholster, *Evidence Shows that Cosmic Rays Come from Exploding Stars*, 2013.
- [171] HESS collaboration, Acceleration of petaelectronvolt protons in the Galactic Centre". *Nature.* 531, 2016, 476–479.
- [172] V.F. Hess, *Unsolved Problems in Physics: Tasks for the Immediate Future in Cosmic Ray Studies*, 1936.
- [173] IAEA, *International Status and Prospects for Nuclear Power 2017*, Report by the Director General, 2017.
- [174] M. Hvistendahl, *Coal Ash Is More Radioactive Than Nuclear Waste*, *Scientific American*, 2017.
- [175] *Zakon o zabrani izgradnje nuklearnih elektrana u Saveznoj Republici Jugoslaviji*, Sl. list SRJ, br. 12/95 i Sl. glasnik RS, br. 85/2005, 2005.
- [176] Preparatory Commission for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty Organization "Status of Signature and Ratification", 2010.
- [177] *Radiation and your patient: A guide for medical practitioners ICRP Supporting Guidance 2 Approved by ICRP Committee 3 in September 2001*, 2001.
- [178] D. Baley, J. Humm, A Todd-Pokropek, A. van Aswegen, *Nuclear Medicine Physics: A Handbook for Teachers and Students*, IAEA, 2014.

- [179] M.R. Cleland, L.A. Parks, S. Cheng, Applications for radiation processing of materials, *lear Instruments and Methods in Physics Research B* 208, 2003, 66–73.
- [180] R. Bradley, *Radiation Technology Handbook*, MarcelDekker, Inc., NewYork, 1984.
- [181] J.H. Bly, *Electron Beam Processing*, International InformationAssociates, Yardley, PA, 1988.
- [182] A. Kamal, *Particle Physics*, Springer, 2014.
- [183] L. DeWerd, S. Davis, L. Bartol, F. Grenzow, *Ionization Chamber Instrumentation*, University of Wisconsin & ADCL Madison Wisconsin, 2007.
- [184] Z. Mutin, *Nuklearna fizika*, Karlovačka gimnazija 2015.
- [185] A. Bhagwat, *Solid State Nuclear Track Detection: Theory and Applications*, Indian Society for Radiation Physics Kalpakkam Chapter, 1993.
- [186] J. V. Jelley, *Čerenkov Radiation and its Applications*, Pergamon, London-New York Los Angeles, 1958.
- [187] K. Mehta, *Radiation Processing Dosimetry: a practical manual*, Atomic Energy Authority Press, 2004.
- [188] ISO/ASTM 51261:2013: *Practice for calibration of routine dosimetry systems for radiation processing*, 2013.
- [189] W. McLaughlin, A. Boyd, K. Chadwick, J. McDonald, A. Miller, *Dosimetry for radiation proessing*, Taylor and Francis, New York, 1989.
- [190] W. M. Yen and M. J. Weber, *Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties*, CRC, 2004.
- [191] R. M. Krsmanović, Ž. Antić, M. G. Nikolić, M. Mitrić, M. D. Dramićanin, *Ceramics International*, 37, 2011, 525-531.
- [192] B. Kahouadji, L. Guerbous, A. Boukerika, S. D. Dolić, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, *Optical Materials Volume 70*, 2017, 138-143.
- [193] S. Amelinckx, D. van Dyck, J. van Landuyt, G. van Tendelo, *Electron Microscopy: Principles and Fundamentals*, John Wiley & Sons, 2008.
- [194] T. Janačković, R. Ninković, B. Božović, *Tehnologija građevinskih materijala, Praktikum*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, 1986.
- [195] C. E. Hall, *Introduction to Electron Mikroskopy*, Mc. Graw-Hill, New York, 1953

- [196] L. V. Azaroff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mac Grow Hill Book Company, New York, 1968.
- [197] A. A. Coelho, *Topas – Academic* 2012.
- [198] C. Ronda, *Luminescence From Theory to Applications*, Wiley-VCH, New York, 2008.
- [199] A. Companion, *Theory and Applications of Diffuse Reflectance Spectroscopy*, *Developments in Applied Spectroscopy* book series (DAIS, volume 4), 1965, 221-234
- [200] P. Kubelka, F. Munk, *Zeit. Für Tekn. Physik*, 12, 1931, 593.
- [201] W. Wright, *The Measurement of Colour*, A. Hilger Limited, 1944.
- [202] P. Todorović, *Kolorni modeli i transformacije između kolornih modela*, Diplomski rad, Univerzitet Crne Gore, Visoka računarska školastudije primijenjenog računarstva Podgorica, 2004.
- [203] International Color Consortium, *Image technology colour management, Architecture, profile format, and data structure*, 2006.
- [204] S. Letant, T. van Buuren, L. Terminello, *Nano Letters*, 4(9), 2004 1705–1707.
- [205] X. Wang, J. Zhuang, Q. Peng, Y. Li, *Nature*, 437(7055), 2005, 121–124.
- [206] P. Gao, Y. Ding, W. Mai, W. Hughes, C. Iao, Z. Wang, *Science*, 309(5741), 2005, 1700–1704.
- [207] S. Buddhudu, C. Kam C H, *Materials Science and Engineering B*, 72(1), 2000, 27–30.
- [208] A. Ansari, *Silica-modified luminescent LaPO₄:Eu@LaPO₄@SiO₂ core/shellnanorods: Synthesis, structural and luminescent properties*, *Luminescence*;33, 2018, 112–118.
- [209] G. F. Wang, Q. Peng, Y. D. Li, *Accounts Chem. Res.* 44, 2011, 322.
- [210] H. Meyssamy, K. Riwotzki, A. Kornowski, S. Naused, M. Haase, *Adv. Mater.*, 11, 1999, 840.
- [211] J. W. Stouwdam, G. A. Hebbink, J. Huskens, F. C. J. M. van Veggel, *Chem. Mater.* 15, 2003, 4604.
- [212] K. Riwotzki, H. Meyssamy, H. Schnablegger, A. Kornowski, M. Haase, *Angew. Chem. Int. Edit.* 40, 2001, 573.
- [213] M. T. Colomer, S. Gallini, J. R. Jurado, *Journal of the European Ceramic Society*, 27(13/15), 2007, 4237–4240.

- [214] J. M. Nedelec, C. Mansuy, R. Mahiou, *Journal of Molecular Structure*, 651, 2003, 165–170.
- [215] K. Rajesh, P. Shajesh, O. Seidel, P. Mukundan, K. Warriar, *Advanced Functional Materials*, 17(10), 2007, 1682–1690.
- [216] R. C. Ropp, *J. Electrochem. Soc.*, 115, 1968, 841.
- [217] P. Ghosh, A. Kar, A. Patra, *J. Appl. Phys.*, 108, 2010, 113506.
- [218] S. K. Gupta, P. S. Ghosh, M. Sahu, K. Bhattacharyya, R. Tewari, V. Natarajan, *RSC Adv.* 5, 2015, 58832.
- [219] I. Vujčić, T. Gavrilović, M. Sekulić, S. Mašić, S. Putić, J. Papan, M. D. Dramićanin, Gamma-radiation effects on luminescence properties of Eu^{3+} activated LaPO_4 phosphor, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 422, 2018, 85–90.
- [220] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, 2002, 1542–1548.
- [221] N. Saltmarsh, G.A. Kumar, M. Kailasnath, Vittal Shenoy, C. Santhosh, D.K. Sardar, *Optical Materials*, vol. 53, 2016, 24–29.
- [222] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, Judd–Ofelt analysis and radiative properties of $\text{LiLa}_{(1-x)}\text{Eu}_x(\text{PO}_3)_4$, *Optical Materials*, 37, 2014, 607–613.
- [223] 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 solgel method, *Physica B*, 406, 2011, 2319–2322.
- [224] Z. Wang, T. Senden, A. Meijerink, Photonic Effects for Magnetic Dipole Transitions, *J Phys Chem Lett*, 8(23), 2017, 5689–5694.
- [225] J. C. Boyer, F. Vetrone, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, Variation of fluorescence lifetimes and Judd-Ofelt parameters between Eu^{3+} doped bulk and nanocrystalline cubic Lu_2O_3 , *J. Phys. Chem. B*, 108, 2004, 20137–20143.
- [226] C. Liu, J. Liu and K. Dou, Judd–Ofelt Intensity Parameters and Spectral Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ Nanocrystals, *J. Phys. Chem. B*, 110, 2006, 20277–20281.
- [227] M. Kumar, T.K. Seshagiri, S.V. Godbole, Fluorescence lifetime and Judd–Ofelt parameters of Eu^{3+} doped SrBPO_5 , *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, 410, 2013, 141–146.

- [228] A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld, A. Gedanken, Sonochemical Preparation and Characterization of Eu_2O_3 and Tb_2O_3 Doped in and Coated on Silica and Alumina Nanoparticles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103, 1999,3361-3365.
- [229] Gyuseong Cho, Young Kwan Kim, Seung Hwan Cho, Do Kyung Kim, Byoung-Jik Kim, Hyo Jin Seo, Ho Kyung Kim, Synthesis and Characterization of Doped Ceramic Scintillators Based on $(\text{Gd},\text{Y})_2\text{O}_3$, *IEEE Nuclear Science Symposium Conference Record*, 2005.
- [230] C. D. Greskovich, D.A. Cusano, and F.A. DiBianea, U.S. Patent No. 4 466 930, 1984.
- [231] C. Greskovich, S. Duclos, *Annual Review of Materials Science* 27, 1997, 69-88.
- [232] C. Dujardin, C. Le Luyer, C. Martinet, C. Garapon, J. Mugnier, A. G. Murrillo, C. Pedrini, T. Martin, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 537, 2005, 237-241.
- [233] S. J. Duclos, C. D. Greskovich, R. J. Lyons, J. S. Vartuli, D. M. Hoffman, R. J. Riedner, M. J. Lynch, *Nuclear Instruments & Methods in Physics Research Section a- Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment*, 505, 2003, 68-71.
- [234] C. Dujardin, D. Amans, A. Belsky, F. Chaput, G. Ledoux, A. Pillonnet, *Ieee Transactions on Nuclear Science*, 57, 2010, 1348-1354.
- [235] H. Retot, A. Bessiere, B. Viana, B. LaCourse, E. Mattmann, *Optical Materials*, 33, 2011, 1008-1011.
- [236] R. Bazzi, M. A. Flores, C. Louis, K. Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, O. Tillement, *Journal of Colloid and Interface Science*, 273, 2004, 191-197.
- [237] H. Retot, S. Blahuta, A. Bessiere, B. Viana, B. LaCourse, E. Mattmann, *Journal of Physics D-Applied Physics* 2011, 44.
- [238] I. G. N. Silva, L. C. V. Rodrigues, E. R. Souza, J. Kai, M. Felinto, J. Holsa, H. F. Brito, O. L. Malta, *Optical Materials* 40, 2015, 41-48.
- [239] R. K. Whiffen, Ž. Antić, B. Milićević, M. Pošarac-Marković, D. Janačković, M. D. Dramićanin, M. G. Brik, I. Steins, D. Veljović, *Ceramics International* 40, 2014, 8853-8862.

- [240] Ž. Andrić, M. Dramićanin, M. Mitrić, V. Jokanović, A. Bessière, B. Viana, *Optical Materials* 30, 2008, 1023-1027.
- [241] M. Dramićanin, V. Jokanović, B. Viana, E. Antic-Fidancev, M. Mitrić, Ž. Andrić, *Journal of alloys and compounds* 424, 2006, 213-217.
- [242] A. S. Souza, Y. A. R. Oliveira, M. A. C. dos Santos, *Optical Materials* 35, 2013, 1633-1635.
- [243] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [244] A. K. Vishwakarma, K. Jha, M. Jayasimhadri, A. S. Rao, K. Jang, B. Sivaiah, D. Haranath, *Journal of Alloys and Compounds* 622, 2015, 97-101.
- [245] R. S. Meltzer, S. P. Feofilov, B. Tissue, H. B. Yuan, *Physical Review B* 60, 1999, R14012-R14015.
- [246] V. LeBihan, A. Pillonnet, D. Amans, G. Ledoux, O. Marty, C. Dujardin, *Physical Review B* 2008, 78.
- [247] S. Das, A. A. Reddy, S. Ahmad, R. Nagarajan, G. V. Prakash, *Chemical Physics Letters* 508, 2011, 117-120.
- [248] E. Glais, B. Viana, I. Vujcic, S. Masic, M. Sekulic, K. Vukovic, M. D. Dramicanin, UV, X and Gamma radiation effects on photoluminescence properties of Eu doped yttrium sesquioxide particles, *Izvod iz knjige apstrakata: 18th International Conference on Luminescence*, Joao Pessoa, Paraiba, Brazil, 2017, 249.
- [249] H. Zheng, S. Richard S, *J. Lumin*, 122-123, 2007, 478.
- [250] T. Jüstel, P. Huppertz, *J. Lumin*, 106, 2004, 225.
- [251] E. Nakazawa, *J. Lumin*, 100, 2002, 89.
- [252] D. Wisniewski, S. Tavernier, *IEEE Trans. Nuc. Sci*, 49, 2002, 937.
- [253] D. Wisniewski, S. Tavaernier, *Nucl. Instrum. Methods A*, 486, 2002, 239.
- [254] D. Wang, S. Huang, F. You, Y. Tao, Scintillation properties of YPO₄: RE (RE=Ce³⁺, Pr³⁺ or Nd³⁺), *Chinese Physics C*, 33(11), 2009, 1019—1022.
- [255] B. Kahouadji, L. Guerbous, A. Boukerika, S. D. Dolić, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, *Optical Materials Volume 70*, 2017, 138-143.
- [256] W. Di, X. Wang, B. Chen, H. Lai, X. Zhao *Opt. Mater*, 27, 2005, 1386.
- [257] A.K. Parchur, A.I. Prasad, S.B. Rai, R. Tewari, R.K. Sahu, G.S. Okram, R.A. Singh, R.S. Ningthoujam, *AIP Adv.*, 2, 2012, 032119.

- [258] J. Chen, Q. Meng, P.S. May, M.T. Berry, C. Lin, *J. Phys. Chem. C*, 117, 2013, 5953.
- [259] Q. Wang, Y. Li, J. Guo, B. Liu, A. Dong, G. Xu, J. Zhang, *J. Mater. Sci.*, 49, 2014, 4499.
- [260] R. S. Rana and F. W. Kaseta, *J. Chem. Phys.* 79, 1983, 5280.
- [261] I. Vujcic, T. Gavrilovic, M. Sekulic, S. Masic, B. Milicevic, V. Djordjevic, M. D. Dramicanin, Radiation effects on the luminescent and structural properties of $\text{YPO}_4: \text{Pr}^{3+}$ nanophosphors, *Radiation Effects and Defects in Solids*, Submitted.
- [262] R. Qindeel, *Results in Physics*, Volume 7, 2017, 807-809.
- [263] V.M. Markushev, M.V. Ryzhkov, Ch.M. Briskina, H. Cao, *Laser Phys*, 15 (12), 2005, 1611-1616.
- [264] K. Sapnar, V. Bhoraskar, S. Dhole, L. Ghule, K. Garadkar, Effects of 6 MeV electron irradiation on ZnO nanoparticles synthesized by microwave method, *Proceedings of 2011 Particle Accelerator Conference*, New York, NY, USA, 2011, 2166–1681.
- [265] M. Plonska, W. Pisarski, *Ceramics International*, Volume 42, Issue 15, 2016, 17822-17826.
- [266] K. Biswas, A.D. Sontakke, J. Ghosh, K. Annapurna, *J. Am. Ceram. Soc.*, 93, 2010, 1010-1017.
- [267] E. Pinel, P. Boutinaud, R. Mahiou, *J. Alloys Compd.*, 374, 2004, 165-168.
- [268] A.A El Kheshen, F. El-Batal, S. Marzouk, *Indian Journal of Pure & Applied Physics*, 46, 4, 2008, 225-238.
- [269] R. Procházka, V. Ettler, V. Golias, M. Klementova, M. Mihaljevic, O. Sebek, L. Strnad, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355, 2009, 2134–2142.
- [270] J. Costantini, G. Lelong, M. Guillaumet, W. J. Weber, S. Takaki, K. Yasuda, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 28, 2016, 325901.
- [271] F. Beuneu, J. Costantini, *J. Phys.: Condens. Matter* 18, 2006, 3671-3682.
- [272] CIE Technical Report, *Colorimetry. Publication 15*, 3rd ed. Vienna, CIE Central Bureau, ISBN 3-901906-33-9, 2004.
- [273] D. Ražem, G. Očić, J. Jamičić, I. Dvornik, Application of the ethanol-chlorobenzene dosimeter to electron beam and γ -radiation—IV. Spectrophotometry of

coloured secondary complexes, The International Journal of Applied Radiation and Isotopes, Vol. 32, Issue 10, 1981, 705-711.

[274] D. Ražem, I. Dvornik, Applications of the ethanole-chlorobenzene dosimeter to electron-beam and gamma-radiation dosimetry: II cobalt-60 gamma rays, Agriculture, Industry, Biology and Medicine, Vol. 4, Issue 22, IAEA, Vienna, 1973, 405-419.

[275] M. H. Hoa, D. Ražem, Temperature Effects on the Ethanol-chlorobenzene Dosimeter (Dvornik Dosimeter), Appl. Radiat. Isot. Vol. 42, Issue 7, 1991, 637-641

[276] I. Vujčić Ivica, S. Mašić, H. Spasevska, M. D. Dramićanin, The accuracy of determining the absorbed irradiation dose using ethanol chlorobenzene - oscillotitrator system at different measurements temperatures, Nuclear Technology and Radiation Protection, 2018 OnLine-First (00):4-4

PRILOG

Biografski podaci

Ivica Vujčić rođen je 26.11.1980. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu školu i Treću beogradsku gimnaziju završio je u Beogradu. Školske 1999/2000. godine upisao je Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, gde je diplomirao na odseku za Organsku hemijsku tehnologiju i polimerno inženjerstvo sa temom „*Kontrolni proračun odvajanja ulja*“.

U oktobru 2013/14 upisao je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo materijala, pod rukovodstvom profesora dr Slaviše Putića. U okviru doktorskih studija položio je sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit.

Zaposlen je od 2015. godine u Institutu za nuklearne nauke Vinča, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku u grupi profesora dr Miroslava Dramićanina. Njegovo istraživanje je fokusirano na sintezu i karakterizaciju luminescentnih materijala i nanomaterijala, radijacione efekte u materijalima i radijacionetehnologije.

Naučni radovi

M21 i M22 Radovi u istaknutom međunarodnom časopisu

1. **Ivica Vujčić**, Tamara Gavrilović, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Slaviša Putić, Jelena Papan, Miroslav D. Dramićanin, Gamma-radiation effects on luminescence properties of Eu^{3+} activated LaPO_4 phosphor, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Volume 422, 1 May 2018, pp. 85–90
DOI: 10.1016/j.nimb.2018.03.002 (IF=1,323) (ISSN: 0168-583X)

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

3. **Ivica Vujčić**, Slobodan Masic, Mina Medic, Bojana Milicevic, Miroslav Dramicanin, The influence of gamma irradiation on the color change of wool, linen, silk, and cotton fabrics used in cultural heritage artifacts, *Radiation Physics and Chemistry*, Volume 156, March 2019, pp. 307-313,
DOI: 10.1016/j.radphyschem.2018.12.001 (IF=1.435) (ISSN: 0969-806X)

M23 Radovi u časopisu međunarodnog značaja

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

2. **Ivica Vujčić**, Tamara Gavrilović, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Bojana Milićević, Miroslav D. Dramićanin, Vesna Đorđević, Radiation effects on luminescent and

structural properties of YPO_4 : Pr^{3+} nanophosphors, *Radiation Effects and Defects in Solids*, Volume 173, 2018 - Issue 11-12, pp. 1054-1067

DOI: 10.1080/10420150.2018.1539722 (IF=0,526) (ISSN: 1042-0150)

M24 Rad u časopisu međunarodnog značaja verifikovanog posebnom odlukom

1. Jelena M. Petrović, Dragoljub. Ž. Bekrić, **Ivica. T. Vujčić**, Ivana D. Dimić, Slaviša S. Putić, Microstructural characterization of glass-epoxy composite subjected to tensile testing, *Acta Periodica Technologica* 2013. pp 151-162 DOI: 10.2298/APT1344151P(ISSN 1450-7188)

2. Jelena M. Petrović, Dragoljub. Ž. Bekrić, **Ivica. T. Vujčić**, Ivana D. Dimić, Slaviša S. Putić, Micromechanical characterization of glass-epoxy composite subjected to bending testing, *Material protection*, 2014. pp 335-340 (ISSN 0351-946)

M33 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celini

1. **Ivica Vujčić**, S. Masić, M. Medić, I. Vukoje, S. Putić, M. D. Dramićanin, Establishing gamma irradiation method of prunes conservation, *Eco-Ist'16 conference*, Vrnjacka banja, Serbia, June 2016, pp.533-537 (ISBN 978-86-6305-043-3)

2. **Ivica Vujčić**, S. Mašić, M. Medić, M. Timotijević, M. D. Dramićanin, Effect of gamma radiation on the inactivation of aflatoxin in hemp flour, *Eco-Ist'17 conference*, Vrnjacka banja, Serbia, June 2017, pp. 525-530, (ISBN 978-86-6305-062-4)

3. **Ivica Vujčić**, S. Mašić, M. Medić, S. Putić, M. D. Dramićanin, Gamma irradiation of leather gloves in terms of cultural heritage preservation, *Eco-Ist'17 conference*, Vrnjacka banja, Serbia, June 2017, pp. 531-535, (ISBN 978-86-6305-062-4)

M34 Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

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

2. **Ivica Vujčić**, Estelle Glais, Katarina Vuković, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Corinne Chanéac, Miroslav D. Dramićanin, Bruno Viana: Gamma radiation effects on luminescence properties of different size Eu-doped $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3$ particles, *The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices – ICOM 2018*, Igalo, Montenegro, August 2018, (ISBN: 978-86-7306-141-2)

3. **Ivica Vujčić**, Milica Sekulić, Slobodan Mašić, Miroslav D. Dramićanin, Gamma radiation effects on structural and optical properties of Eu-doped $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3$ scintillators, *Sixth International Conference "Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies" -ISMART 2018*, Minsk, Belarus, October 2018, p.105,(ISBN 978-985-553-537-0)

M64 Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u izvodu

1. Mina Medić, **Ivica Vujčić**, Slobodan Mašić, Bojana Milićević, Miroslav D. Dramićanin; Effect of Gamma-irradiation on Functional Properties of Paper of Cultural Heritage Document; *InterRegioSci 2016*, Novi Sad, decembar 2015, pp 73

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани Ивица Т. Вујчић

број уписа 4037 / 2013

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

**Ефекти високоенергетског зрачења на структурна и оптичка својства
луминесцентних материјала на бази ретких земаља**

резултат сопственог истраживачког рада,

- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Ивица Т. Вујчић

Број уписа 4037 / 2013

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада **Ефекти високоенергетског зрачења на структурна и оптичка својства луминесцентних материјала на бази ретких земаља**

Ментори др Славиша Путић и др Мирослав Д. Драмићанин

Потписани Ивица Вујчић

изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Ефекти високоенергетског зрачења на структурна и оптичка својства луминесцентних материјала на бази ретких земаља

која је моје ауторско дело.

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

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____
