

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

Marko G. Nikolić

**TEMPERATURSKA ZAVISNOST
LUMINESCENCIJE NEORGANSKIH
FOSFORA NA BAZI RETKIH ZEMALJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

Marko G. Nikolić

**TEMPERATURE DEPENDENCE OF
LUMINESCENCE IN INORGANIC
PHOSPHORS DOPED WITH RARE
EARTH IONS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentor:

Prof. dr Miroslav D. Dramićanin,

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča.

Članovi komisije:

Prof. dr Miroslav D. Dramićanin,

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča.

Prof. dr Ljubiša Zeković,

redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Prof. dr Bećko Kasalica,

vanredni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Datum odbrane doktorata _____

(dan, mesec, godina)

Ova doktorska disertacija urađena je pod rukovodstvom mentora, Prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN “Vinča“ i Prof. dr Ljubiše Zekovića, redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Iskreno im se zahvaljujem za veliku pomoć koju su mi pružali u toku postdiplomskih studija, istraživačkog rada, kao i velikom doprinosu, sugestijama i primedbama prilikom realizacije doktorske disertacije u svim njenim fazama.

Hvala dr Željki Antić, naučnom saradniku INN “Vinča”, na podršci, savetima i pomoći pruženoj tokom istraživačkog rada, dr Dragani Jovanović i Vesni Đorđević na pomoći oko sinteze i pripreme uzoraka. Želeo bih da se zahvalim Prof. dr Bečku Kasalici vanrednom profesoru Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu na korisnim sugestijama prilikom realizacije doktorske disertacije.

Želeo bih da se zahvalim svim onima koji su doprineli da ovaj rad dobije konačnu formu.

Marko G. Nikolić

TEMPERATURSKA ZAVISNOST LUMINESCENCIJE NEORGANSKIH FOSFORA NA BAZI RETKIH ZEMALJA

Rezime

Fosfori na bazi retkih zemalja predstavljaju važnu grupu materijala koja nalazi primenu u medicinskoj tomografiji, fizici visoke energije, proizvodnji scintilatora, lampi i displeja [1]. Upotreba ovih materijala kao temperaturskih senzora u poslednje vreme postala je veoma interesantna [2] [3]. Predmet istraživanja ovog rada bio je temperatursko gašenje luminescencije fosfora na bazi retkih zemalja. Analizirane su matrice ortovanadata i seskvioksida dopirane jonima europijuma (Eu^{3+}), disprozijuma (Dy^{3+}) i samarijuma (Sm^{3+}). Pokazana je temperaturska zavisnost luminescentnih emisionih spektara ovih materijala, koja nalazi praktičnu primenu u merenju temperature. Kako rezultati dobijeni merenjem emisionih spektara u funkciji temperature nisu pogodni za opisivanje fenomena temperaturskog gašenja luminescencije, izvršena su merenja vremena života pobuđenog stanja dopantnih jona. Pokazano je da postojeći modeli, model multifononske relaksacije i model neradijativnog pražnjenja preko CT nivoa (nivoi sa prenosom naelektrisanja, *engl.* Charge transfer states) ne daju zadovoljavajuće rezultate. Analizom ekscitacionih spektara pokazano je da CT nivo nema fiksnu vrednost već da se njegova energija menja sa promenom temperature. Na osnovu datih merenih rezultata izvršeno je unapređenje postojećeg modela neradijativnog pražnjenja preko CT nivoa koji uključuje temperatursku zavisnost energije CT stanja. Poređenje postojećih modela i modela temperaturski zavisnog CT stanja pokazano je bolje slaganje ovog modela sa eksperimentalnim rezultatima.

Ključne reči: Luminescencija, Retke zemlje, Fosfor, Termometrija, Termofosfor

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK: 53.086:533.9...15(043.3)

TEMPERATURE DEPENDENCE OF LUMINESCENCE IN INORGANIC PHOSPHORS DOPED WITH RARE EARTH IONS

Abstract

The rare earth based inorganic phosphors are a significant group of materials which are commonly used in medical tomography, high energy physics, the production of scintillators, lamps and displays. [1] Using these materials as temperature sensors has lately become a very interesting topic. [2] [3] The topic of this research is temperature quenching of luminescence of rare earth doped phosphors. The matrix of orthovanadates and sesquioxides doped with Europium (Eu^{3+}), Dysprosium (Dy^{3+}) i Samarium (Sm^{3+}) ions has been analyzed. We have shown the temperature dependence of luminescent emission spectra of these materials and their practical use in the temperature measurement. Lifetime measurements are performed for the excited states of the rare earth ions due to the fact that the results obtained from testing the emission spectra as a function of temperature were not suitable to describe the temperature quenching of luminescence. This thesis showed that the existing models, multiphonon relaxation and temperature quenching through CT (charge transfer) state, do not provide the satisfactory results. By analyzing the excitation spectra we have shown that the CT level does not have a fixed value but its energy changes with the temperature change. Based on the experimental results, an improvement of the existing model (temperature quenching through the CT state) has been given, taking into account the temperature dependence of the CT state. The comparison of the temperature dependent CT state model to the existing models has shown its better correspondence to the obtained results.

Keywords: Luminescence, Rare Earth, Phosphor, Termometry, Thermographic phosphor

Scientific field: Physics

Major in: Applied Physics

UDK: 53.086:533.9...15(043.3)

Sadržaj:

1. UVOD.....	1
1.1 Terminologija fosfora.....	1
1.2 Istorija fosfora	2
1.3 Luminescencija.....	3
2. TEORIJSKI DEO	7
2.1 Više elektronski sistemi.....	7
2.2 Tipovi sprega	8
2.3 Radijativni prelazi.....	10
2.4 Kristalno polje	13
2.5 Uticaj simetrije na izgled emisionih spektara.....	15
2.6 Elektronsko-vibracioni nivoi	17
2.7 Džud-Ofelt-ov formalizam	22
3. OSOBINE FOSFORA NA BAZI RETKIH ZEMALJA.....	25
3.1 Osobine retkih zemalja	25
3.2 Luminescencija fosfora na bazi retkih zemalja	30
3.3 Prelazi sa prenosom naelektrisanja.....	33
4. TEMPERATURSKO GAŠENJE LUMINESCENCIJE	37
4.1 Multifononska relaksacija	39
4.2 Relaksacija preko CT nivoa.....	40
5. LUMINESCENTNA TERMOMETRIJA	42
5.1 Uređaji za merenje temperature.....	42
5.2 Termografski fosfori.....	42
5.3 Metode merenja	44

6. EKSPERIMENTALNI DEO	52
6.1 Rendgenski difraktometar za polikristale	52
6.2 Rietveld-ov profilni metod utajavanja kristalnih struktura.....	55
6.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija - SEM	57
6.4 Transmisiona elektronska mikroskopija –TEM	58
6.5 Spektroskopska karakterizacija materijala	59
6.6 Luminescentna merenja u funkciji temperature	65
7. REZULTATI I DISKUSIJA.....	68
7.1 Temperaturska zavisnost emisionih spektra	68
7.1.1 Seskvioksidi dopirani jonima retkih zemalja	69
7.1.1.1 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	70
7.1.1.2 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$	72
7.1.1.3 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$	73
7.1.1.4 $\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25}\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	75
7.1.2 Ortovanadati dopirani jonima retkih zemalja	78
7.1.2.1 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$	79
7.1.2.2 $\text{GdVO}_4: \text{Dy}^{3+}$	81
7.1.2.3 $\text{GdVO}_4: \text{Sm}^{3+}$	83
7.2 Relaksacija preko temperaturski zavisnog CT regiona	85
7.3 Vreme života pobuđenog stanja u funkciji temperature.....	90
7.3.1 $\text{GdVO}_4: \text{Dy}^{3+}$	91
7.3.2 $\text{GdVO}_4: \text{Eu}^{3+}$	92
7.3.3 $\text{GdVO}_4: \text{Sm}^{3+}$	93
7.3.4 $\text{Gd}_2\text{O}_3: \text{Eu}^{3+}$	94
7.4 Analiza rezultata vremena života pobuđenih stanja	95
8. ZAKLJUČAK.....	97

9. LITERATURA.....	100
10. BIOGRAFIJA.....	110
11. PRILOG.....	115

1. UVOD

1.1 Terminologija fosfora

Početak 17. veka italijanski alhemičar Kaskiarolo (Vincentinus Casciarolo) iz Bolonje je pronašao kamen kristalne strukture u blizini vulkana i pokušao da ga termičkim tretmanom prevede u plemeniti metal. Nakon završetka procesa nije dobio željeni rezultat, ali je dobio materijal koji nakon izlaganja sunčevoj svetlosti nastavlja da emituje svetlost crvene boje u mraku. Ovaj kamen je ostao poznat pod nazivom kamen iz Bolonje (engl. Bolognian stone). Sa današnjim podacima znamo da je pronađeni materijal barijum-sulfat (BaSO_4), i da se kao produkt njegovog sagorevanja dobija barijum-sulfid (BaS), koji se danas koristi kao kristalna matrica za dobijanje fosfora.



Slika 1.1 Kamen iz Bolonje "Bolognian stone"

Nakon ovog otkrića slične potvrde su objavljene širom Evrope, a kamen koji emituje svetlost dobio je naziv fosfor, što na Grčkom znači nosilac svetlosti. Iz ove reči je kasnije izveden termin fosforescencija.

Termin fluorescencija je uveden da bi se napravila razlika između vrlo brzog gašenja emisije svetlosti minerala fluorita (CaF_2) nakon prestanka pobude i termina fosforescencije koji je povezan sa dugoživećom emisijom svetlosti.

Reč luminescencija koja obuhvata oba termina fluorescenciju i fosforescenciju je uvedena od strane nemačkog fizičara Videmana (Eilhardt Wiedemann) 1888. godine, a koren dolazi iz Latinskog jezika od reči *lumen*, što znači svetlost.

Tokom prve polovine 20. veka razlike između fluorescencije i fosforescencije su bile tema aktivnog razmatranja. Nedoumice su bile izazvane menjanjem dužine fosforescencije usled promene temperature uzorka. Vodeći se postojećim znanjem ove diskusije danas nemaju velikog značaja.

Značajno je napomenuti da sama definicija reči fosfor i nije baš najjasnija i da zavisi od primene samog materijala. Obično se pod ovim terminom podrazumevaju materijali u obliku praha namenjeni praktičnim aplikacijama. Monokristali, tanki filmovi kao i organski molekuli koji imaju fosforescentne osobine se veoma retko podvode pod ovaj termin.

1.2 Istorija fosfora

Naučna istraživanja u oblasti fosfora imaju dugu istoriju, gledajući unazad može se reći da ona traju više od 100 godina. Prototip ZnS fosfora, veoma važne klase fosfora koji je našao primenu u izradi televizijskih ekrana, je prvi put napravljen od strane mladog francuskog hemičara Teodora Sidota (Théodore Sidot) 1866. godine. Može se reći da ovaj rad predstavlja početak naučnog istraživanja fosforescentnih materijala.

Od kasnih godina 19. veka pa do sredine 20. veka nemački naučnik Lenard (Philip E.A. Lenard) sa saradnicima vršio je veoma intenzivna istraživanja na bazi fosfora sa veoma impresivnim rezultatima. Oni su prvi uočili, da se bolje osobine fosfora određenih jedinjenja mogu dobiti dopiranjem metalnih jona u određene materijale. Ovi metalni joni nazvani su luminescentnim centrima.

Nemački naučnik Pol (P. W. Pohl) sa saradnicima radio je na fosforu baziranom na matrici alkalnih halida dopiranoj jonima talijuma. Oni su uspeali da dobiju fosfor u obliku monokristala i da izvrše detaljna spektroskopska istraživanja. Takođe oni su prvi predstavili konfiguraciono-koordinatni model luminescentnog centra u saradnji sa američkim naučnikom Saicom (F. Seitz) i postavili osnovu današnje fizičke teorije luminescencije.

Posle Drugog svetskog rata, istraživanja u oblasti fosfora se značajno povećavaju. Ovoj tok istraživanja uzrokovan je naglim napredovanjem fizike čvrstog stanja, posebno fizike poluprovodnika, kao i istraživanjima fizičkih osobina defekata u kristalima.

Razumevanje spektroskopskih karakteristika materijala dobijenih dopiranjem jonima prelaznih metala i retkih zemalja je takođe doprineo napretku u oblasti fosfora.

Koncept konfiguraciono-koordinatnog modela luminescentnih centara utvrđen je teorijski. Oblici spektralnih linija apsorpcije i emisije objašnjeni su teorijski na osnovu ovog modela. Optičkom spektroskopijom jona prelaznih metala u kristalima demonstrirani su luminescentni prelazi, a vrednosti energijskih nivoa dobijene su na osnovu teorije kristalnog polja. U slučaju trovalentnih jona retkih zemalja u kristalima, precizna optička spektroskopija omogućila je određivanje kompletnog niza energijskih nivoa ovih materijala [4].

1.3 Luminescencija

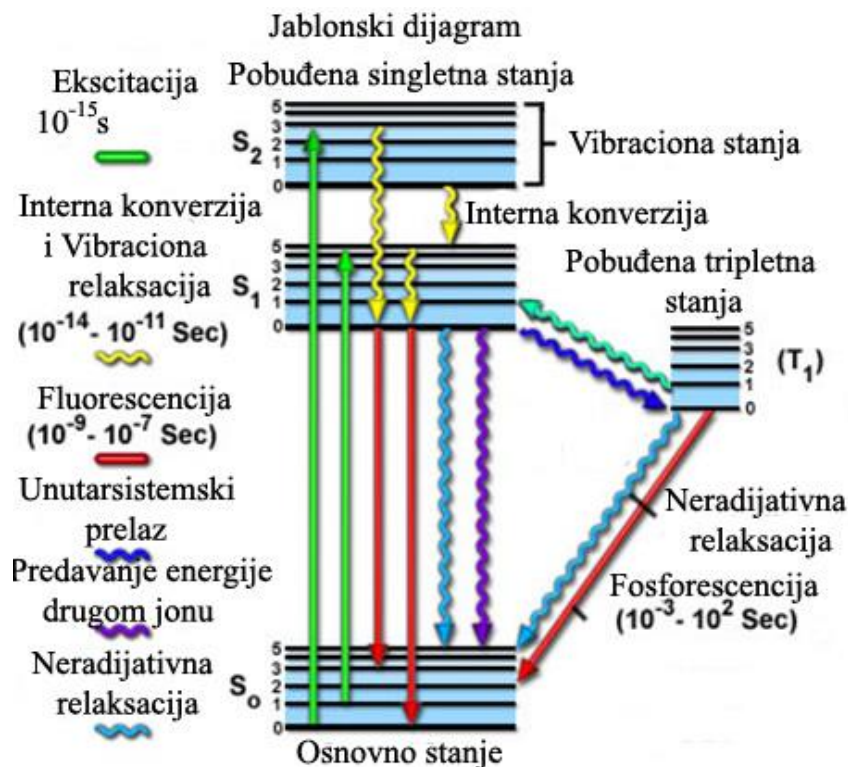
Luminescencija je emisija elektromagnetnog zračenja, mahom vidljive svetlosti, koje sledi posle prethodne apsorpcije energije. Kako je ovu pojavu moguće zapaziti na bilo kojoj temperaturi, ona nije toplotno zračenje i često se naziva “hladna“ svetlost. Do pojave luminescencije dolazi kada je vreme između apsorpcije i emisije zračenja veće od trajanja perioda oscilacije zračenja. Između procesa apsorpcije i emisije zračenja postoje i drugi procesi, ali njihovo trajanje nije veće od perioda oscilacije zračenja [5].

Postoji više vrsta luminescencije, u zavisnosti od načina pobude odnosno vida energije pretvorene u energiju elektromagnetnog zračenja. Prefiks u nazivu ukazuje na metod kojim je izazvano pobuđivanje. Na primer, fotoluminescenciju izaziva apsorpcija elektromagnetnog zračenja, kod hemiluminescencije pobuđeni molekul se formira u hemijskoj reakciji. Ako se ovaj proces odvija u živim organizmima, energijom metaboličkih reakcija, radi se o bioluminescenciji. Elektroluminescenciju izaziva električna struja, radioluminescencija je posledica pobude česticama velike energije, a triboluminescencija se izaziva mehanički, usled mrvljenja ili loma.

Obzirom da se ovaj rad bavi karakteristikama fotoluminescencije fosfora ovde će ukratko biti navedena svojstva ovog fenomena.

Neki joni, atomi i molekuli apsorpcijom kvanta svetlosne energije prelaze u pobuđeno stanje. Apsorbovana svetlost može se predati okolnim jonima preko fonona u tzv. neradijacionim prelazima. Drugi način gubitka energije su radijacioni prelazi kada se apsorbovana energija emituje u obliku svetlosti koja se odlikuje većim talasnim

dužinama tj. manjim energijama nego apsorbovana svetlost. Ova pojava naziva se fotoluminescencija. Prema vremenu provedenom u pobuđenom stanju, tj. vremenu koje protekne od pobuđivanja do emisije svetlosti, deli se na fluorescenciju i fosforescenciju. One se mogu razdvojiti pravilom koje kaže da fotoluminescencija koja nije trajala duže od ozračivanja supstancije predstavlja fluorescenciju, a ona koja traje i po prekidu pobude predstavlja fosforescenciju. Generalno ova definicija koja uključuje brzine ovih procesa i nije dovoljno precizna. Tačniju podelu ova dva fenomena možemo dobiti ako razmotrimo selekciona pravila, tj. dozvoljene i nedozvoljene prelaze. Prelazi koji su dozvoljeni, na primer prelazi sa singletnog na singletno stanje, imaju veliku verovatnoću za dati proces i njih nazivamo fluorescencijom. Pobuđena stanja su u ovom slučaju kratkoživeća, reda veličine nanosekunde. Iz tog razloga stvara se utisak da prilikom prekida pobude dolazi do istovremenog gašenja emisije svetlosti. Kod fosforescencije dolazi do prelaza koji nisu dozvoljeni po selekcionim pravilima, na primer prelazi sa promenom spina triplet na singlet, septet na kvintet. U ovom slučaju verovatnoća za dati proces je jako mala, odnosno ovde imamo slučaj sa dugoživećim nivoima reda milisekunde pa čak i do nekoliko sekundi, pa se može uočiti da prekidom pobude fosforescentni materijal i dalje svetli.



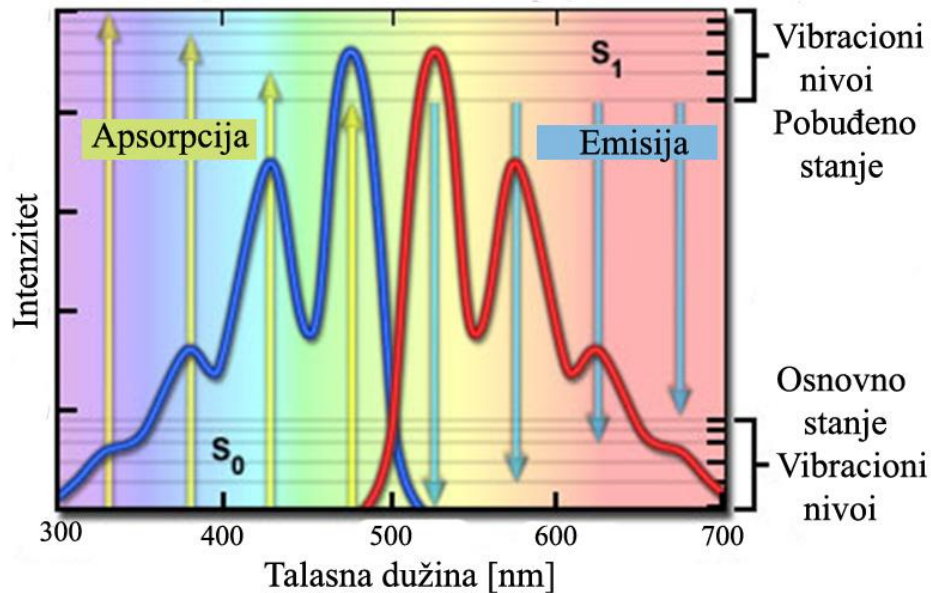
Slika 1.2 Dijagram Jablonskog

Mehanizam fotoluminescencije se često objašnjava pomoću dijagrama Jablonskog, koji je predložio poljski fizičar Aleksandar Jablonski. Na dijagramu su prikazana elektronska i vibraciona stanja molekula, kao i prelazi između njih, slika 1.2. Treba napomenuti da kod fluida postoje i rotacioni spektri ali fluorimetri nemaju dovoljnu rezoluciju za detekciju rotacionih prelaza, pa oni nisu prikazani na dijagramu.

Apsorpcijom elektromagnetnog zračenja molekul se sa osnovnog singletnog stanja (S_0) dovodi u jedno od pobuđenih elektronskih stanja ($S_1, S_2...$) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Ako se molekul ekscitovao na pobuđeni nivo S_2 , on će za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s), putem interne konverzije, predati energiju okolini i preći na neki vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Zatim, u sudarima sa molekulima okoline, sledi brz ($\sim 10^{-12}$ s) prelaz vibracionom relaksacijom na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Ova dva procesa gubitka energije odvijaju se veoma brzo, usled čega najniži vibracioni nivo prvog pobuđenog singleta postaje najnaseljeniji. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje radijativnim procesom (fluorescencijom) ili neradijativnim procesom (singletno gašenje $S_1 \rightarrow S_0$). Radijativni prelaz $S_1 \rightarrow S_0$ je dozvoljen po spinu (stanja su iste multipletnosti) i zato se odvija nakon $\sim 10^{-9}$ s. Sa dijagrama se vidi da fluorescenca i apsorpcija imaju bar jedan elektronski prelaz iste energije. Kako se ovaj prelaz dešava između nultih vibracionih nivoa S_1 i S_0 , često se naziva prelaz bez emisije fonona (ZPL-zero phonon line). Druga mogućnost je da, pri povećanoj singlet-triplet interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama i pri nižim temperaturama), molekul pređe unutarsistemskim prelazom na tripletno elektronsko stanje na pobuđeni vibracioni nivo. Sa njega molekul veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s) stiže do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog tripletnog stanja kroz proces vibracione relaksacije. Dalje, sa stanja T_1 na stanje S_0 molekul može da pređe emisijom fotona (fosforescencija). Takođe, molekul se može sa stanja T_1 deekscitovati i neradijativnim procesom tripletnog gašenja. S obzirom na relativno dugačko vreme života (od 10^{-4} s do 10^2 s), neradijativni procesi deekscitacije se efikasnije takmiče sa fosforescencijom nego sa fluorescencijom.

Apsorpcionim fluorescentnim i fosforescentnim prelazima odgovaraju i određeni elektronski spektri. Kada se govori o fluorescentnim spektrima, mogu se definisati dva tipa spektara: ekscitacioni, gde se intenzitet fluorescencije posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, i emisioni, gde se

intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini.



Slika 1.3 Šematski prikaz ekscitacionog i emisijonog spektra

Zbog određenih gubitaka energije do kojih dolazi pre fluorescencije, fluorescentni spektar biće pomeren ka većim talasnim dužinama (*Stoksovo pomeranje*) od apsorpcionog spektra koji je pandan ekscitacionom. To je šematski prikazano na slici 1.3. U određenim uslovima fluorescentni spektar je približno ogledalski simetričan apsorpcionom.

2. TEORIJSKI DEO

2.1 Više elektronski sistemi

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

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

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

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

$$\hat{H} = \left[\sum_{i=1}^N \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e} \right) \Delta_i - \sum_{i=1}^N \left(\frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right) + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) - \sum_{i=1}^N \xi(r_i) (\vec{l}_i \cdot \vec{s}_i) \right] \quad 2.1$$

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{SO} \quad 2.2$$

\hat{H}_{CO} - opisuje kinetičku i potencijalnu energiju elektrona u elektrostatičkom polju jezgra,

\hat{H}_{ee} - predstavlja Kulonovu interakciju između svakog zasebnog elektrona i ostalih elektrona,

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

Može se videti da su u obzir uzete samo najintenzivnije interakcije u atomu. U opštem slučaju hamiltonijan ima više članova, od kojih će neki biti pomenuti u narednim odeljcima, ali u ovom delu ćemo se zadržati samo na ovim datim članovima hamiltonijana.

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

2.2 Tipovi sprega

1) LS sprega (Rasel-Sandersova sprega)

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{ee} \quad 2.3$$

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

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

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad 2.4$$

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

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i \quad 2.5$$

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \quad 2.6$$

2) jj sprega

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

$$\hat{H} = \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{SO} \quad 2.7$$

Kod ovih elektrona dolazi do sprežanja u sledećem redosledu:

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

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i \quad 2.8$$

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

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i \quad 2.9$$

3) Mešovita sprega

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

U LS sprezi uobičajeno je da se obeležavanje optičkih termova (energetskih nivoa) koriste simboli kojima se definišu vrednosti kvantnih brojeva:

$${}^M L_J$$

L - označava vrednost ukupnog orbitalnog momenta impulsa i označava se na sledeći način:

L	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
oznaka	S	P	D	F	G	H	I	K	L	M	N

M - označava multipletnost terma koja može imati vrednosti

za $L \geq S$ $M=2S+1$

za $L < S$ $M=2L+1$

gde je S ukupni spinski kvantni broj.

J - predstavlja ukupni moment impulsa i može imati vrednosti

za $L \geq S$ $J = L+S, L+(S-1), L+(S-2), \dots, L+1, L, L-1, \dots, L-(S-2), L-(S-1), L-S$

za $L < S$ $J = S+L, S+(L-1), S+(L-2), \dots, S+1, S, S-1, \dots, S-(L-2), S-(L-1), S-L$

2.3 Radijativni prelazi

Interakcija između elektrona u atomu i upadnog elektromagnetnog zračenja može dovesti do formiranja dipolnog momenta u atomu. Spoljašnje elektromagnetno polje uzrokuje razdvajanje centara gustine pozitivnog i negativnog naelektrisanja. Ova interakcija može takođe dovesti do prelaza između stacionarnih stanja u atomu. Verovatnoća ovakvog prelaza iz stanja Ψ_j u stanje Ψ_i pod dejstvom električnog dipolnog operatora

$$\hat{p} = -e \hat{r} \quad 2.10$$

određena je sledećim integralom:

$$\rho = \int \Psi_i^* \hat{p} \Psi_j d\tau \quad 2.11$$

Ako je vrednost ovog integrala jednaka nuli onda je ovakav prelaz zabranjen. Treba naglasiti da analitičko rešavanje ovog integrala u većini slučajeva nije jednostavno [6]. Međutim, postoje jednostavna pravila koja nam mogu pomoći da odredimo da li je vrednost ovog integrala različita od nule. Ova pravila se nazivaju selekciona pravila.

Može se videti da dipolni operator predstavlja operator koordinate pomnožen sa $-e$, i radi lakšeg rada predstavimo ga preko komponenti x, y, z :

$$x_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{x} \Psi_j d\tau \quad 2.12$$

$$y_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{y} \Psi_j d\tau \quad 2.13$$

$$z_{ij} = \int \Psi_i^* \hat{z} \Psi_j d\tau \quad 2.14$$

Ako talasne funkcije stanja predstavimo u obliku proizvoda radijalnog dela i Legendre-ovih polinoma imaćemo:

$$\Psi_i(r, \theta, \varphi) \cong R_{nl}(r) P_l^m(\cos\theta) e^{im\varphi} \quad 2.15$$

Radi jednostavnosti, član u prethodnoj jednačini

$$(-1)^m = \sqrt{\frac{2l+1(l-m)!}{4\pi(l+m)!}} \quad 2.16$$

smatraćemo konstantnim.

Prelaskom u sferni koordinatni sistem

$$x=r \sin\theta \cos\varphi, y=r \sin\theta \sin\varphi, z=r \cos\theta \text{ i } d\tau=r^2 \sin\theta dr d\theta d\varphi$$

i korišćenjem relacija

$$\cos\varphi = \frac{e^{i\varphi} + e^{-i\varphi}}{2} \quad \sin\varphi = \frac{e^{i\varphi} - e^{-i\varphi}}{2} \quad 2.17$$

dobijamo novi sistem jednačina:

$$x_{ij} = \frac{1}{2} \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} x r^2 dr \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m-1)\varphi} + e^{i(m'-m+1)\varphi}) d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \sin\theta \cos\theta d\theta \quad 2.18$$

$$y_{ij} = \frac{1}{2i} \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} y r^2 dr \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m-1)\varphi} - e^{i(m'-m+1)\varphi}) d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \sin^2\theta d\theta \quad 2.19$$

$$z_{ij} = \int_0^\infty R_{n'l'} R_{nl} z r^2 dr \int_0^{2\pi} (e^{i(m'-m)\varphi}) d\varphi \int_0^\pi P_l^m P_l^{m'} \cos\theta \sin\theta d\theta \quad 2.20$$

Može se videti da je deo integrala koji zavisi od koordinate φ različit od nule ako i samo ako $m'=m-1$ i $m'=m$. Ovim je određeno selekciono pravilo vezano za kvantni broj m koje kaže da električno dipolni prelaz između dva elektronska stanja mora zadovoljavati sledeću jednakost:

$$\Delta m = 0, \pm 1.$$

Da bi našli selekciono pravilo vezano za kvantni broj l , potrebno je razmotriti deo integrala povezanog sa koordinatom θ . U ovom slučaju kao što smo videli za vrednost $m'=m$ integral preko θ je:

$$z_{ij} \sim \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \cos\theta \sin\theta d\theta = - \int_0^\pi P_l^m(\cos\theta) P_{l'}^{m'}(\cos\theta) \cos\theta d(\cos\theta) \quad 2.21$$

Ako uvedemo novu promenljivu $w = \cos\theta$, imamo:

$$z_{ij} \sim \int_{-1}^1 w P_l^m(w) P_{l'}^{m'}(w) dw \quad 2.22$$

Uzimajući u obzir rekurentnu relaciju za pridružene Legendre-ove polinome

$$w P_l^m = \frac{l+m}{2l+1} P_{l-1}^m(w) + \frac{l-m+1}{2l+1} P_{l+1}^m(w) \quad 2.23$$

i njihove ortogonalne osobine

$$\int_{-1}^1 P_k^m P_l^m dx = \frac{2(l+m)}{(2l+1)(l-1)} \delta_{kl} \quad 2.24$$

Možemo videti da je integral različit od nule, samo ako je zadovoljen uslov $l' = l \pm 1$.

Ovo predstavlja selekciono pravilo za kvantni broj l , koje kaže da električno-dipolni prelaz između dva elektronska nivoa je dozvoljen ako i samo ako je zadovoljena jednakost $\Delta l = \pm 1$.

Oba gore pomenuta selekciona pravila moraju biti ispunjena istovremeno da bi električno-dipolni prelaz između dva stanja bio dozvoljen. Može se videti iz datog razmatranja da nema selekcionog pravila vezanog za glavni kvantni broj n .

Takođe je korisno pomenuti i polarizaciona pravila u ovim slučajevima. Ako je $\Delta m = 0$, onda su x_{ij} i y_{ij} jednaki nuli, a z_{ij} je različito od nule. Znači, u ovom slučaju emitovano elektromagnetno zračenje će biti linearno polarizovano duž z ose. U slučaju $\Delta m = \pm 1$, z_{ij} je jednako nuli, a x_{ij} i y_{ij} su različiti od nule i međusobno različiti po fazi zavisno od množioca $\pm i$. Emitovano elektromagnetno zračenje ima kružnu polarizaciju.

Druga formulacija selekcionog pravila za l može se izvesti iz koncepta o parnosti stanja. Transformacijom koordinata u sfernom sistemu imamo $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$. Prilikom transformacije koordinata radijalni deo ne menja znak, dok se ugaoni deo menja prema:

- ako je l paran broj onda talasna funkcija ne menja svoj znak (talasna funkcija je parna)

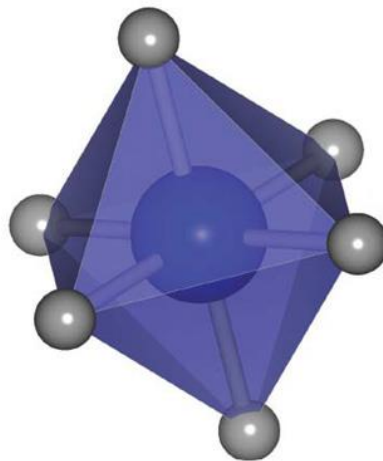
- ako je l neparan broj onda talasna funkcija menja svoj znak (talasna funkcija je neparna)

Vidimo da se u jednačini 2.11 (integral prepokrivanja) integracija vrši u celom prostoru, što znači da će ovaj integral biti jednak nuli ako je podintegralna funkcija neparna odnosno različit od nule ako je ona parna. Proizvod funkcija početnog i finalnog stanja mora biti neparna funkcija jer je električno-dipolni operator neparna funkcija koordinate, kako bi nam integral bio različit od nule.

Iz svega rečenog sledi da su električno dipolni prelazi dozvoljeni samo između stanja sa različitom parnosti (Laporte pravilo).

2.4 Kristalno polje

Teorija kristalnog polja je zasnovana na činjenici da dopirani joni (koje ćemo označiti sa A) u kristalnoj strukturi zadržavaju svoju individualnost, a okolni atomi (ligandi, označeni sa B) se tretiraju kao negativno naelektrisanja tačkasta naelektrisanja smeštena u rogljevima koordinacionog poliedra.



Slika 2.1. Šematska reprezentacija dopantnog jona A okruženog sa šest jona matrice B

Elektrostatičko polje koje oni stvaraju naziva se kristalno polje. Usled dejstva ovog polja na jon A, javlja se potencijal koji predstavlja perturbaciju na energetska stanja slobodnog jona. Ukupno razdvajanje energetskih nivoa dobija se perturbacionim računom, a dobijeni parametri predstavljaju parametre kristalnog polja [7].

Hamiltonijan jona dopiranog u kristalnu strukturu se može napisati u obliku:

$$\hat{H} = \hat{H}_{FI} + \hat{H}_{CF} \quad 2.25$$

gde je sa H_{FI} označen deo hamiltonijana koji odgovara slobodnom jonu, a H_{CF} predstavlja hamiltonijan kristalnog polja koji uzima u obzir interakciju valentnih elektrona jona A sa elektrostatičkim poljem jona B koji ga okružuju. Hamiltonijan kristalnog polja je dat relacijom:

$$\hat{H}_{CF} = \sum_{i=1}^N eV(r_i, \theta_i, \varphi_i) \quad 2.26$$

gde je $eV(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ potencijalna energija i -tog valentnog elektrona u kristalnom polju (data u sfernim koordinatama). Kao što je već dato u delu 2.1 hamiltonijan slobodnog jona je dat izrazom:

$$\hat{H}_{FI} = \hat{H}_{CO} + \hat{H}_{ee} + \hat{H}_{SO} \quad 2.27$$

Zavisno od jačine kristalna polja možemo podeliti na:

1. Slabo kristalno polje $\hat{H}_{CF} \ll \hat{H}_{CO}, \hat{H}_{ee}, \hat{H}_{SO}$. U ovom slučaju, energetske nivoe slobodnog jona A su malo perturbovani (pomereni i pocepani) usled uticaja kristalnog polja. Talasne funkcije slobodnog jona se mogu upotrebiti kao bazisne funkcije za primenu perturbacionog računa dok se \hat{H}_{CF} uzima za perturbacioni operator. Ovim pristupom mogu se opisati energetske nivoe trovalentnih retkih zemalja u kristalima, obzirom da 4f valentni elektroni koji su zaklonjeni 5s i 5p elektronima osećaju mali uticaj kristalnog polja.

2. Umereno kristalno polje $\hat{H}_{SO} < \hat{H}_{CF} < \hat{H}_{ee}$. U ovom slučaju kristalno polje je jače od spin orbitne interakcije, ali ipak slabije od interakcije između valentnih elektrona. Pod ovakvim uslovima mogu se naći joni prelaznih metala kao i dvovalentni joni retkih zemalja u kristalnom okruženju.

3. Jako kristalno polje $\hat{H}_{SO} < \hat{H}_{ee} < \hat{H}_{CF}$. Kod slučaja jakog kristalnog polja ova interakcija dominira u odnosu na spin-orbitnu interakciju i interakciju između valentnih elektrona. Do ovakve situacije dolazi kod jona prelaznih metala u nekim kristalnim okruženjima.

Iako se prilikom analize luminescentnih osobina dopantnih jona u kristalnoj strukturi uzima u obzir samo njihovo najbliže okruženje, određivanje svojstvenih funkcija i svojstvenih vrednosti energije ovih sistema nije jednostavno. Još komplikovaniji problem predstavlja računanje verovatnoća prelaza i intenziteta spektralnih linija [8].

2.5 Uticaj simetrije na izgled emisionih spektara

Usled dejstva ovog polja na jon A, javlja se potencijal koji predstavlja perturbaciju na energetsko stanje slobodnog jona i dovodi do otklanjanja degeneracije njegovih orbitala. Način uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja. Jednostavniji pristup ovim problemima može se dobiti iz poznate relacije koja glasi:

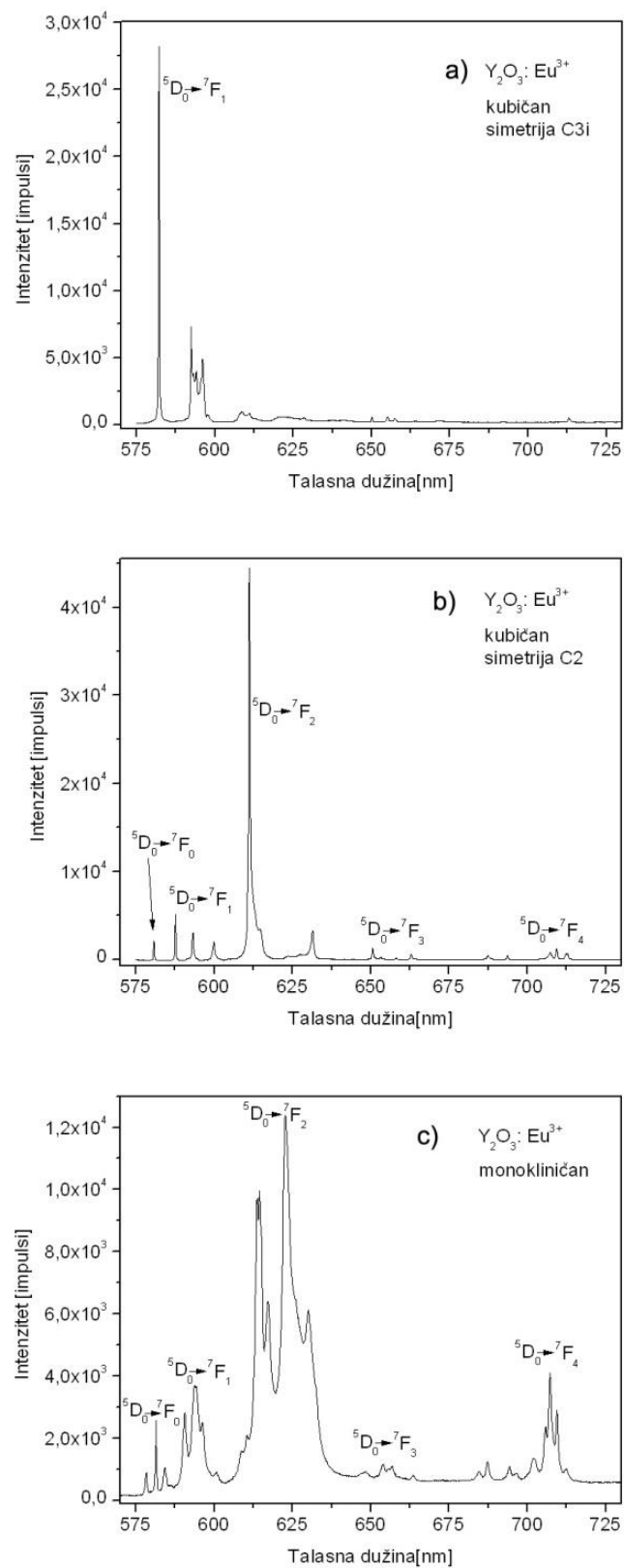
Simetrija okruženja aktivnog centra jednaka je simetriji njegovog hamiltonijana, odnosno hamiltonijan sistema ostaje invarijantan na operacije simetrije.

Ovakva veza hamiltonijana sa simetrijom sistema daje nam mogućnost da komplikovani račun svedemo na analizu simetrije sistema. Naravno, ovaj metod nam ne može dati sve podatke kao u slučaju perturbacionog računa. Analizom simetrije okruženja jona možemo dobiti podatke kao što su:

- broj nivoa na koji se određeni LS term cepa u kristalnom polju,
- da li je neki prelaz dozvoljen ili ne,
- polarizaciju emisionih linija u luminescentnom spektru.

Vrednost veličine cepanja nekog LS terma kao i vrednost verovatnoće za neki prelaz mogu se dobiti upotrebom perturbacionog računa.

Kao primer na slici 2.2 mogu se videti tri različita emisiona spektra Y_2O_3 dopiranog jonima Eu^{3+} .



Slika 2.2 Emisioni spektari Eu^{3+} jona dopiranog u Y_2O_3 u kristalografskim mestima sa različitom simetrijom a) kubičan simetrija C_{3i} , b) kubičan simetrija C_2 , c) monokliničan

Razlika u prikazanim spektrima je u tome što emisija potiče od jona Eu^{3+} koji zauzimaju različita kristalografska mesta, sa različitom simetrijom. Prvi spektar na slici 2.2 a), predstavlja mesto sa visokom simetrijom koja ima centar inverzije i u takvom okruženju najintenzivnija emisija kod jona Eu^{3+} je prelaz ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$ magnetno-dipolnog karaktera, koji je dozvoljen po Laporteovom selekcionom pravilu. Ostali prelazi su električno-dipolnog karaktera i njihov intenzitet je znatno slabiji. Na slici 2.2 b), Eu^{3+} jon se nalazi u kristalografskom mestu manje simetrije (C_2) gde se može videti da je linija električno-dipolnog karaktera koja odgovara prelazu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ najintenzivnija u spektru. Treba reći da je ovaj prelaz kod jona Eu^{3+} veoma osetljiv na okruženje (hipersenzitivan). Kao što se može videti ovaj prelaz je značajno intenzivniji od prelaza ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Takođe se može primetiti da usled promene simetrije dolazi do cepanja nivoa ${}^7\text{F}_1$ na tri Štarkova multiplleta ($2J+1$) pod dejstvom kristalnog polja.

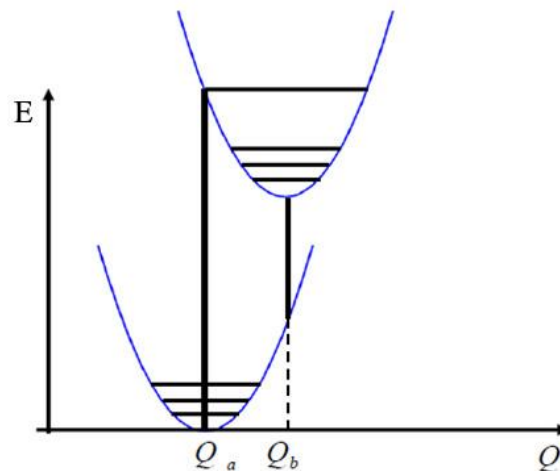
Na slici 2.2 c) dat je spektar $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ gde imamo monokliničnu strukturu matrice. U ovoj kristalnoj strukturi postoje tri kristalografska mesta iz kojih možemo videti tri različita emisiona spektra. To se može primetiti prema prelazu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_0$ koji se ne cepa u na Štarkove multiplete jer je $J=0$, a koji se sastoji od tri pika.

2.6 Elektronsko-vibracioni nivoi

Interakcija elektronskih stanja aktivnog jona i vibracionih stanja kristalne rešetke (elektronsko-vibraciona interakcija EVI) igra važnu ulogu u formiranju optičkih osobina ovog tipa materijala. EVI je posebno izražena kod 3d dopantnih jona, obzirom da oni imaju otvorenu 3d ljusku i „osećaju“ veoma jak uticaj na male promene u kristalnom okruženju. Takodje i kod retkih zemalja ove interakcije ne mogu biti zanemarene i igraju veoma važnu ulogu kod njihovih optičkih osobina.

Adijabatska aproksimacija može takođe biti primenjena za opisivanje optičkih osobina dopantnog jona u kristalu. Po ovoj aproksimaciji moguće je razdvojiti kristal na dva sistema: na brze elektrone i na jezgro koje miruje. Šredingerova jednačina može biti rešena za ova dva sistema. Svojevredne vrednosti Šredingerove jednačine sistema vezanog samo za elektrone formiraju potencijale u kojima se spora jezgra kreću.

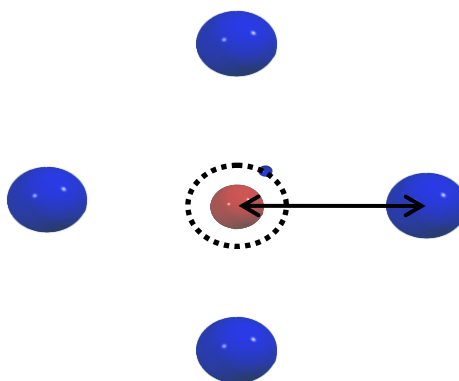
Elektronske nivoe možemo predstaviti parabolama dok horizontalne linije predstavljaju vibracione nivoe (slika 2.3).



Slika 2.3 Šematski prikaz potencijalnih energija sistema sa dva elektronska nivoa (osnovno i pobuđeno stanje). Vibracioni nivoi su predstavljeni horizontalnim linijama.

Ovaj model uzima u obzir samo jednu koordinatu i poznat je pod nazivom konfiguraciono-koordinatni model. Pretpostavljamo da dopantni jon miruje dok se joni matrice u njegovom najbližem okruženju harmonijski skupljaju i šire u odnosu na njega. U literaturi se ovaj model može naći i pod nazivom model disanja (engl. breathing model). Konfiguraciona koordinata Q predstavlja rastojanje između dopantnog jona i jona matrice. Bez obzira na njegovu jednostavnost ovaj model daje veoma dobra objašnjenja karakteristika apsorpcionih i emisionih spektara.

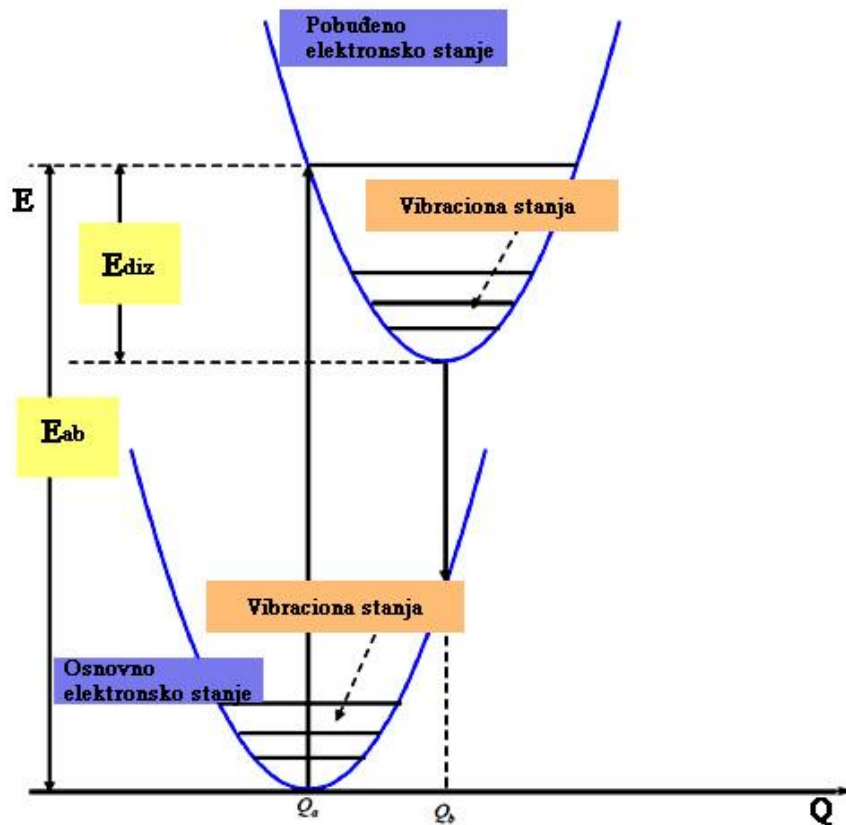
Kao što se može videti sa slike 2.3 minimumi parabola Q_a i Q_b pomereni su jedan u odnosu na drugi. Da bi objasnili pomeranje minimuma parabola iskoristićemo sliku 2.4 na kojoj je predstavljen dopantni jon okružen sa četiri jona matrice.



Slika 2.4 Konfiguraciono-koordinatni model

Radi jednostavnosti uzećemo da dopantni jon ima samo jedan valentni elektron. Prilikom apsorpcije energije elektron prelazi iz osnovnog u pobuđeno stanje. Dimenzije dopantnog jona se menjaju, odnosno dolazi do povećanja njegovog radijusa. Zbog Kulonove interakcije između elektrona i okolnih jona matrice dolazi i do promene ravnotežnog stanja parabole u pobuđenom elektronskom stanju. Ovaj model, iako pojednostavljen, jasno pokazuje razlog pomeranja ravnotežnih parabola osnovnog i pobuđenog stanja.

Na slici 2.5 prikazane su parabole koje odgovaraju osnovnom i pobuđenom stanju. Vertikalnim linijama predstavljena su apsorpcija i emisija, dok horizontalne linije predstavljaju vibraciona stanja.



Slika 2.5 Parabole osnovnog i pobuđenog stanja

Jednačine za potencijalnu energiju ovih stanja date su jednačinama:

$$E_a(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_a)^2 \quad 2.28$$

$$E_b(Q) = E_{ab} - \frac{1}{2}M\omega^2(Q_b - Q_a)^2 + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_b)^2 \quad 2.29$$

gde M predstavlja masu jona matrice, ω je frekvencija oscilacija jona matrice, a energija E_{ab} je predstavljena na slici 2.5 i predstavlja maksimum apsorpcije. Radi jednostavnosti pretpostavićemo da je frekvencija vibracije ista u osnovnom i pobuđenom stanju. Generalno govoreći ova frekvencija manja je 2 do 5% u pobuđenom stanju, ali ova mala razlika se može zanemariti u prvoj aproksimaciji [6].

Kondonov (Condon) princip koji predstavlja osnovu adijabatske aproksimacije, kaže da zbog velike brzine elektronskih prelaza položaji jona matrice ostaju nepromenjeni (zamrznuti) u toku apsorpcije i emisije. Iz ovog razloga linije koje predstavljaju elektronske prelaze u konfiguraciono-koordinatnom modelu su predstavljene vertikalnim linijama.

Jednostavnom algebrim jednačine 2.28 i 2.29 možemo predstaviti u sledećem obliku:

$$\begin{aligned} E_b(Q) &= E_{ab} - \frac{1}{2}M\omega^2(Q_b - Q_a)^2 + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_b)^2 = \\ &= E_{ab} + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_a)^2 - \frac{1}{2}M\omega^2(Q_b - Q_a)(Q - Q_a) \end{aligned} \quad 2.30$$

odakle sledi:

$$E_b(Q) = E_{ab} + \frac{1}{2}M\omega^2(Q - Q_a)^2 - A\hbar\omega\sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}}(Q - Q_a) \quad 2.31$$

gde je

$$A = \sqrt{\frac{M\omega}{\hbar}}(Q_b - Q_a) \quad 2.32$$

i predstavlja bezdimenzionu konstantu koja je proporcionalna razlici konfiguracionih koordinata minimuma parabola osnovnog i pobuđenog stanja. U fizičkom smislu ona predstavlja razliku elektronsko-vibracionih interakcija u ova dva stanja. Uobičajeno je umesto ove konstante koristiti Hang-Ris-ov (Huang-Rhys) parametar S , koji je dat izrazom:

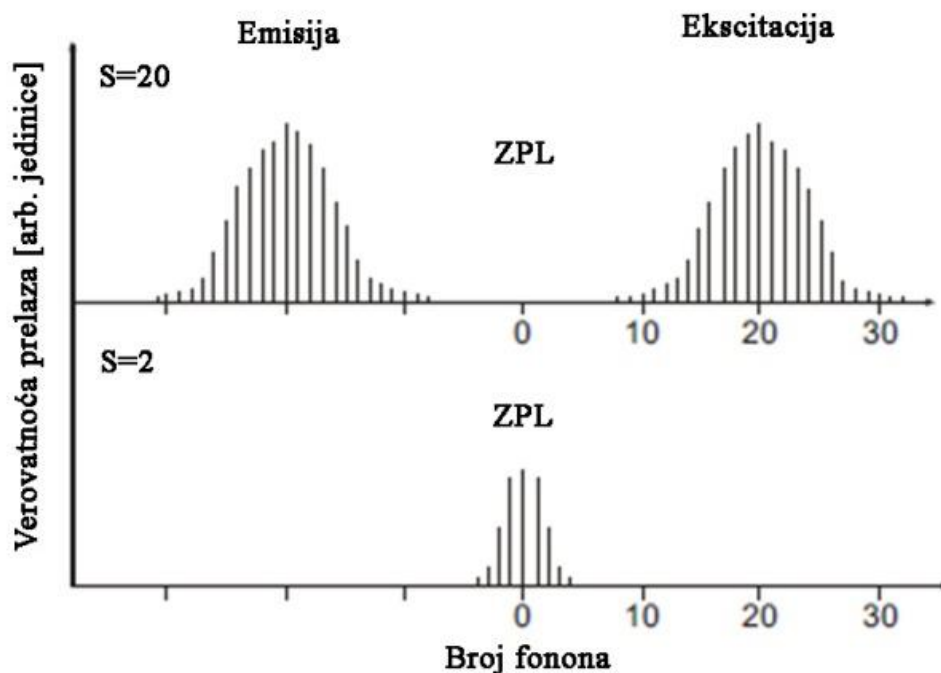
$$S = \frac{A^2}{2} = \frac{1}{2} \frac{M\omega^2}{\hbar\omega} (Q_b - Q_a)^2 \quad 2.33$$

Takođe parametar S možemo napisati i u sledećem obliku:

$$E_{aps} - E_{emi} = (2S - 1)\hbar\omega \quad 2.34$$

Gde je E_{aps} i E_{emi} predstavljaju energije apsorpcije i emisije, odnosno data relacija nam preko Hang-Ris-ov parametara S daje informaciju o veličini Stoksovog pomeraja.

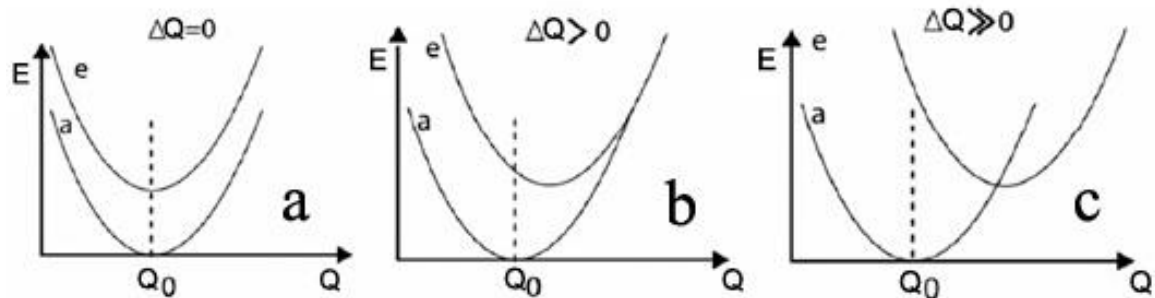
Hang-Ris-ov parametar S povezan sa brojem emitovanih fonona je data na slici 2.6. Na gornjoj slici predstavljena je struktura fonona za $S=20$ gde se može primetiti da je intenzitet prelaza bez fonona (ZPL) nemerljivo mali. Na slici 2.6 dole prikazana je struktura fonona za $S=2$ gde se može videti da prelazi bez fonona postaju dominantni.



Slika 2.6 Izgled spektra izračunat na osnovu konfiguraciono koordinatnog modela za $S=20$ (slika gore) i $S=2$ (slika dole). [9]

Elektronsko-vibraciona interakcija može se podeliti u tri grupe u odnosu na vrednost parametra S na:

- 1) jaka elektronsko-vibraciona interakcija $10 < S$
- 2) srednja elektronsko-vibraciona interakcija $1 < S < 10$
- 3) slaba elektronsko-vibraciona interakcija $S < 1$



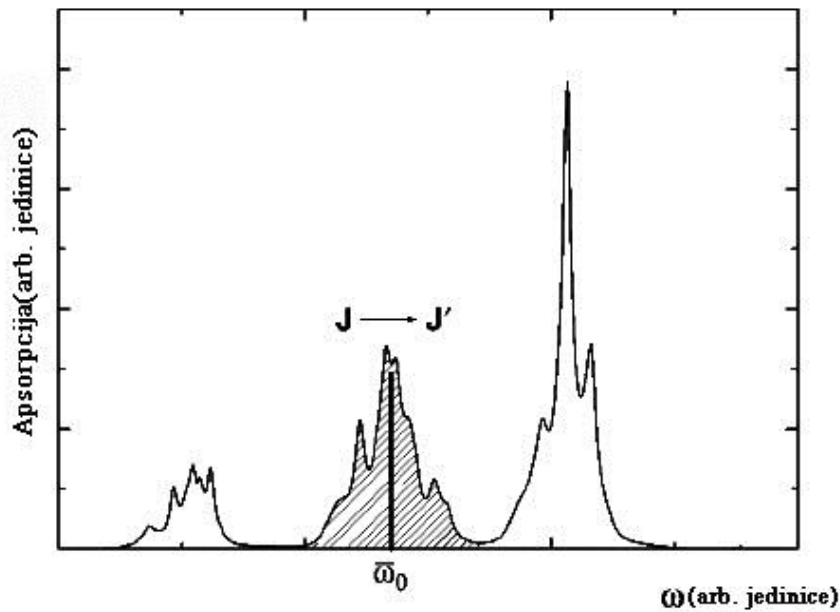
Slika 2.7 Položaj parabola u zavisnosti od jačine elektronsko-vibracione interakcije.
a) slaba, b) srednja i c) jaka elektronsko-vibraciona interakcija

2.7 Džud-Ofelt-ov formalizam

Sa apsorpcionih spektara jona retkih zemalja može se videti da su oni sačinjeni od niza linija koje odgovaraju prelazima između Štarkovih podnivoa $^{2S+1}L_J$ u $4f^n$ elektronskoj konfiguraciji. Karakterističan izgled apsorpcionog spektra jona retke zemlje u kristalu dat je na slici 2.8. Apсорpcione linije odgovaraju različitim $J \rightarrow J'$ prelazima (gde je sa J obeleženo osnovno, a sa J' pobuđeno stanje) koji su u principu dozvoljeni samo u magnetno-dipolnoj aproksimaciji što je definisano selekcionim pravilom $\Delta J = 0, \pm 1$ (izuzev prelaza $0 \rightarrow 0$ koji je zabranjen).

Većina $f \rightarrow f$ prelaza zabranjena je prema parnosti, što odgovara prelazima električno-dipolnog karaktera. Do ovakvih prelaza može doći samo uz neki spoljašnji uticaj na jon retke zemlje, koji dovodi do promene parnosti stanja. Snaga oscilatora za $J \rightarrow J'$ apсорpcionu liniju data je izrazom:

$$f = \frac{2m\bar{\omega}_0}{3\hbar e^2 (2J+1)} |\mu|^2 \quad 2.35$$



Slika 2.8 Primer apsorpcionog spektra trivalentnog jona retke zemlje.

gde $(2J+1)$ predstavlja degeneraciju stanja, a $\bar{\omega}_0$ predstavlja prosečnu frekvenciju koja odgovara prelazu $J \rightarrow J'$. Džud i Ofelt su pokazali [10] [11] da za električno-dipolni $f \rightarrow f'$ prelaz kvadrat matričnog elementa u jednačini 2.35 može se predstaviti izrazom:

$$|\mu|^2 = e^2 \sum_{t=2,4,6} \Omega_t \langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle^2 \quad 2.36$$

gde Ω_t ($t=2,4,6$) predstavljaju takozvane Džud-Ofelt-ove parametre intenziteta, a $\langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle^2$ su redukovani matrični elementi tenzora ranga t (α i α' simbolizuju sve kvantne brojeve koji su potrebni da definišu J i J' stanja). Džud-Ofelt-ovi parametri Ω_t određuju snagu i prirodu neparnog kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje. Redukovani matrični elementi $\langle \alpha J \| U^{(t)} \| \alpha' J' \rangle^2$ mogu biti određeni iz eksperimentalnih rezultata i u principu su nezavisni od kristala u kome se nalaze. Oni su određeni od strane autora Karnala [12]. To podrazumeva da se snaga oscilatora za bilo koji apsorpcioni ili emisioni prelaz može odrediti ako su poznati parametri Ω_t .

Džud-Ofelt-ovi parametri intenziteta se mogu odrediti analizom apsorpcionih spektara snimljenih na sobnoj temperaturi ako je poznata koncentracija jona dopanata i indeks refrakcije materijala. Koristeći Smakula formulu:

$$Nf = 54,1 \frac{n}{(n^2 + 2)^2} \int \alpha(\omega) d\omega \quad 2.37$$

N- gustina apsorpcionih centara

n- indeks prelamanja materijala

$\int \alpha(\omega) d\omega$ - površina ispod apsorpcione linije

snaga oscilatora f_{exp} za svaki $J \rightarrow J'$ može biti eksperimentalno određena merenjem odgovarajuće apsorpcione oblasti. Fitovanjem eksperimentalno dobijenih rezultata f_{exp} (npr. metodom najmanjih kvadrata) na teorijski izračunate vrednosti f_{cal} za različite prelaze $J \rightarrow J'$ mogu se odrediti parametri Ω_t .

Glavna odlika Džud-Ofelt-ovog formalizama je u tome, da jednom određene vrednosti parametara Ω_t omogućuju određivanje snage oscilatora bilo kog prelaza (apsorpcije ili emisije) između bilo kog para J stanja, čak i one koje ne uključuju osnovno stanje. Za određivanje radijativne verovatnoće prelaza možemo iskoristiti sledeću formulu:

$$A = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{2\omega_0^2 e^2}{m c^3} \left[\left(\frac{E_{loc}}{E} \right)^2 n \right] \cdot f \quad 2.38$$

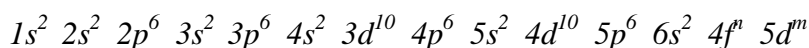
Gde E_{loc}/E predstavlja korekcionni faktor koji zavisi od okruženja dopantnog jona i za oktaedarski AB_6 (A-jon retke zemlje, B- šest jona liganda koji okružuju jon retke zemlje) centar iznosi $E_{loc}/E = (n^2 + 2)/3$.

3. OSOBINE FOSFORA NA BAZI RETKIH ZEMALJA

3.1 Osobine retkih zemalja

Retke zemlje predstavljaju 14 elemenata III A grupe periodnog sistema elemenata, od lantana do lutecijuma, i obično su izdvojeni u zaseban niz pod nazivom lantanoidi. Lantanoide karakteriše gotovo identično hemijsko ponašanje i to je dugo bio problem za njihovo izolovanje u čistom stanju. Poslednjih nekoliko decenija razvile su se precizne metode za njihovo izolovanje, što je omogućilo da se izvrše detaljnija hemijska i fizička ispitivanja.

Elektronska konfiguracija atoma lantanoida, vodeći računa o energijama elektrona, data je opštom formulom:



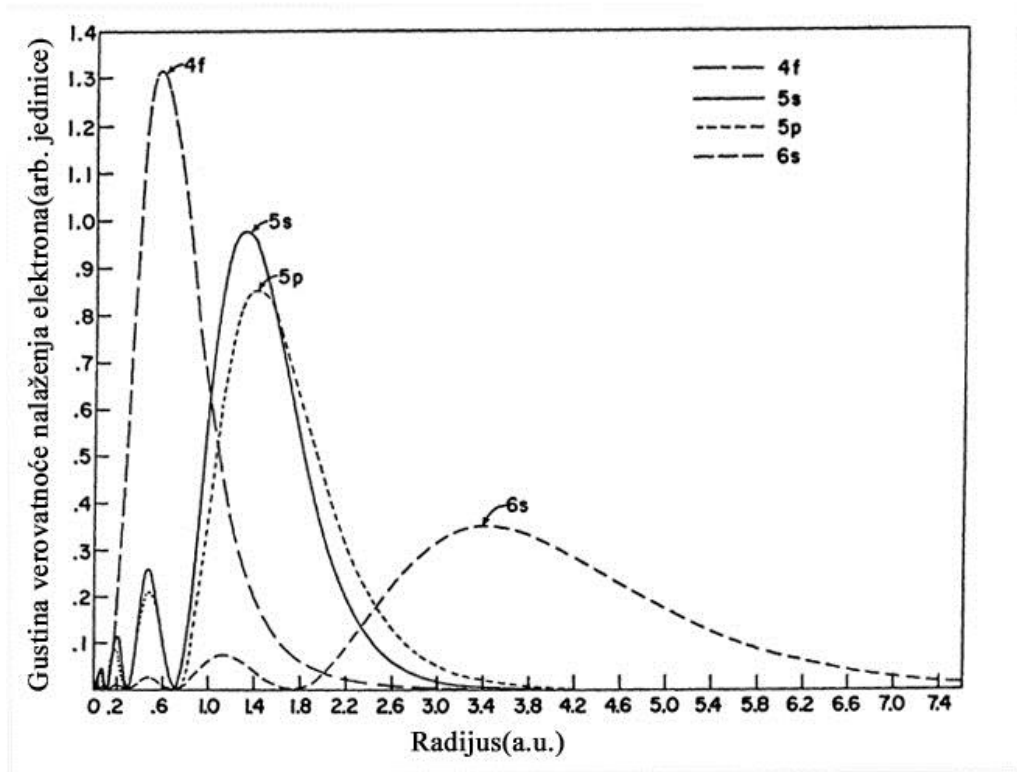
gde **n** uzima vrednosti od 0 do 14, a **m** može biti 0 ili 1. Prema ovoj formuli 4f elektroni imaju najmanju energiju veze u atomu i predstavljaju valentne elektrone, odgovorne za optičke osobine ovih elemenata. Broj valentnih elektrona za trovalentne retke zemlje dat je u tabeli 3.1.

Tabala 3.1 Broj 4f elektrona kod trovalentnih retkih zemalja

Jon	Broj valentnih e ⁻
Ce ³⁺	1
Pr ³⁺	2
Nd ³⁺	3
Pm ³⁺	4
Sm ³⁺	5
Eu ³⁺	6
Gd ³⁺	7
Tb ³⁺	8
Dy ³⁺	9
Ho ³⁺	10
Er ³⁺	11
Tm ³⁺	12
Yb ³⁺	13

Kada se nalaze u kristalnoj strukturi retke zemlje se najčešće nalaze u trovalentnom stanju (RE³⁺), mada je moguće i dvovalentno stanje (RE²⁺). Sa stanovišta optičkih

osobina jona lantanoida u kristalu, veoma je važna radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja 4f, 5s, 5p, 6s elektrona, data na slici 3.1.

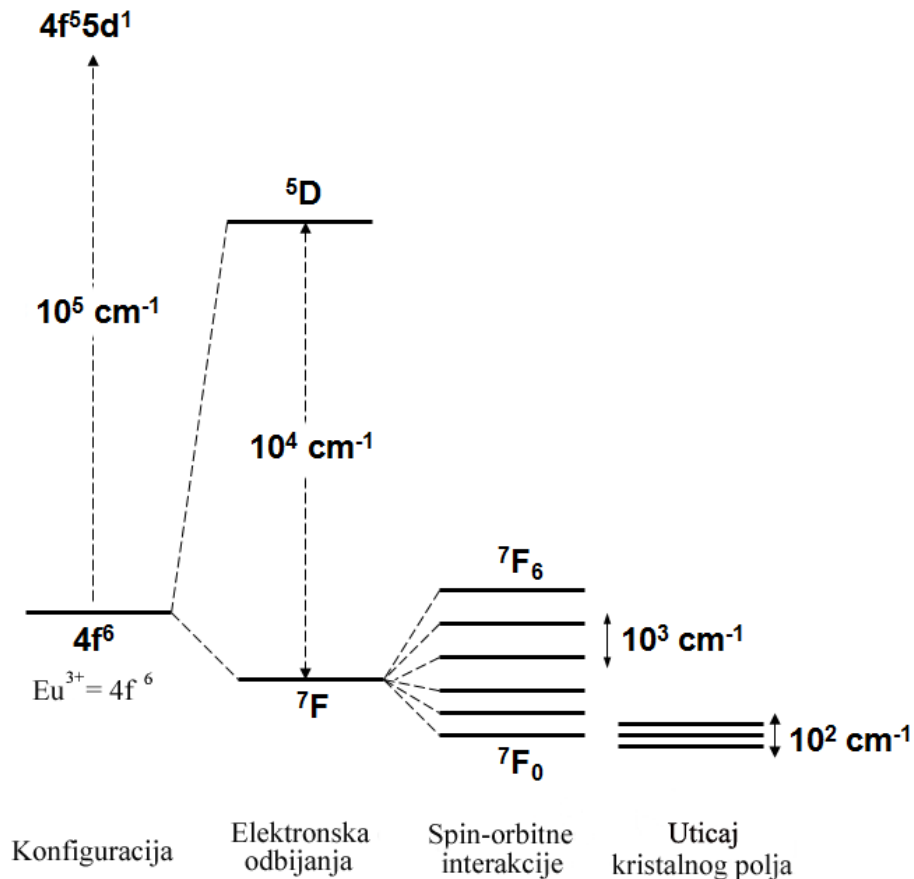


Slika 3.1 Radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja 4f, 5s, 5p, 6s elektrona

Vidi se da 4f elektroni nalaze duboko unutar atoma (jona) zaklonjeni od dejstva kristalnog polja spoljašnjim 5s, 5p i 6s elektronima. Odnosno, ova zavisnost predstavlja rastojanje elektrona od njihovog jezgra, ali takođe i rastojanje od okolnih jona kristalne rešetke. Što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu rešetku. Intenzitet kristalnog polja opada sa rastojanjem, tako da u slučaju lantanoida valentni 4f elektroni se nalaze na dovoljno velikim rastojanjima od susednih jona, pa možemo reći su njihovi energetske nivoi u kristalima veoma slični kao u slučaju slobodnih jona (slika 3.2).

Naime, ne može se zanemariti uticaj kristalnog polja na cepanje energetskih nivoa jona lantanoida, ali je to cepanje za red veličine manje od cepanja usled spin-orbitne interakcije, što se može videti na slici 3.2. Ovakav uticaj slabog kristalnog polja dovodi do veoma malog pomeranja spin-orbitnih multiplleta kao i do njihovog cepanja.

Kristalno polje je za red veličine slabije od spin-orbitne interakcije što dovodi do toga da su emisijski spektri ovih materija sastavljeni od veoma uskih emisijskih linija.



Slika 3.2 Cepanje energetskih nivoa europijumovog trovalentnog jona usled Kulonove, spin-orbitne i interakcije sa kristalnim poljem.

Retke zemlje spadaju u one elemente sa jakim međuelektronskim interakcijama. Elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara normalnom ili Russel-Saunders-ovom modelu sprežanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). Štaviše, oni se zbog malog radijusa $4f$ orbitala odlikuju izrazito jakim LS spregom. Orbitalni momenti pojedinih elektrona sabiraju se u ukupni orbitalni moment atoma L , a na isti način i spinski momenti se sabiraju u ukupni spinski moment atoma S . U okviru modela LS sprežanja, spin-orbitalna interakcija dovodi do zavisnosti energije atoma i jona od uzajamne orijentacije ukupnog orbitalnog i spinskog momenta, usled čega se umesto jednog jako degenerisanog energetskog nivoa sa određenim L i S pojavljuje skup

podnivoa (multiplleta) čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja J operatora ukupnog ugaonog momenta (tzv. fina struktura energetskeg spektra).

Nalaženje osnovnog multiplleta omogućavaju semiempirijska Hundova pravila. Saglasno tim pravilima najniža komponenta multiplleta se karakteriše:

- 1) Od svih podnivoa koji mogu postojati u osnovnom stanju najmanju energiju ima podnivo sa maksimalnom vrednošću multiplletnosti
- 2) Od nekoliko nivoa sa istom multiplletnošću najnižu energiju ima onaj podnivo sa najvećom vrednošću L
- 3) Od nekoliko nivoa sa istom multiplletnošću i sa istom vrednošću L najnižu energiju ima onaj podnivo:
 - sa najmanjom vrednosti J ako je nivo popunjen do polovine
 - sa najvećom vrednosti J ako je nivo popunjen preko polovine

Na osnovu Hundovih pravila kao i pomoću pravila za određivanje kvantnih brojeva S , L i J , što je dato u delu 2.1, mogu se odrediti osnovni termovi za trovalentne jone retkih zemalja koji su prikazani u tabeli 3.2.

$$S = \text{broj nesparenih } e^- \times \frac{1}{2}.$$

$$L = \left| \sum (m_l \times \text{broj } e^- \text{ u orbitali}) \right|$$

Za trovalentni europijumov jon imamo:

$$S = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$

$$L = \left| (-3 \times 1) + (-2 \times 1) + (-1 \times 1) + (0 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 1) \right| = \left| -3 - 2 - 1 + 0 + 1 + 2 \right| = 3$$

Na osnovu vrednosti L i S preko sledećih pravila dobijamo vrednosti za M i J :

$$L \geq S \quad M = 2S + 1$$

$$L \geq S \quad J = L + S, L + (S - 1), L + (S - 2), \dots, L + 1, L, L - 1, \dots, L - (S - 2), L - (S - 1), L - S$$

$$M = 2 \cdot 3 + 1 = 7$$

$$J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6$$

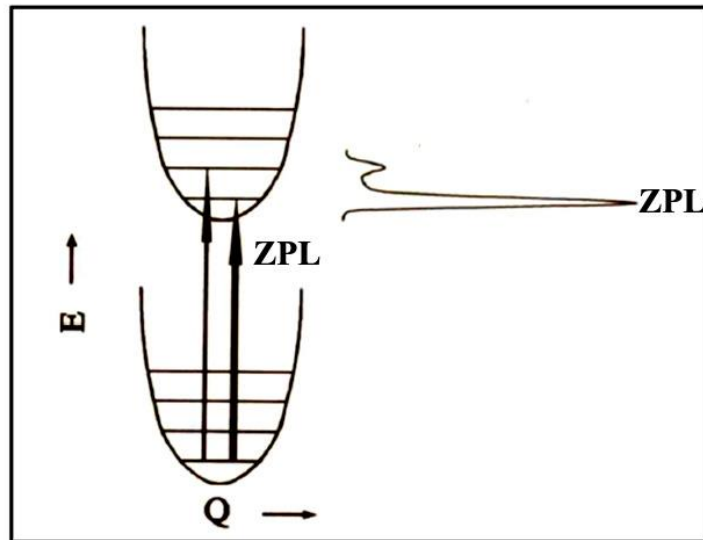
Pa prema datim Hundovim pravilima za osnovni term Eu^{3+} dobijamo 7F_0 .

Tabela 3.2 Elektronske konfiguracije trovalentnih jona retkih zemalja. U Tabeli su date vrednosti rezultujućeg kvantnog broja spina sistema elektrona - S , orbitnog kvantnog broj momenta impulsa sistema elektrona - L , kvantnog broja ukupnog momenta impulsa - J i oznake osnovnih termova.

Z	Jon	-3	-2	-1	m 0	1	2	3	S Σs	L Σl	J $\Sigma(L+S)$	Osnovni term
21	Sc ³⁺								0	0	0	¹ S ₀
39	Y ³⁺								0	0	0	¹ S ₀
57	La ³⁺								0	0	0	¹ S ₀
58	Ce ³⁺	↑							1/2	3	5/2	² F _{5/2}
59	Pr ³⁺	↑	↑						1	5	4	³ H ₄
60	Nd ³⁺	↑	↑	↑					3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}
61	Pm ³⁺	↑	↑	↑	↑				2	6	4	⁵ I ₄
62	Sm ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑			5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}
63	Eu ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
64	Gd ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}
65	Tb ³⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
66	Dy ³⁺	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}
67	Ho ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8	⁵ I ₈
68	Er ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}
69	Tm ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6	³ H ₆
70	Yb ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	² F _{7/2}
71	Lu ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

3.2 Luminescencija fosfora na bazi retkih zemalja

Kao što je već rečeno trovalentni joni retkih zemalja u kristalima odlikuju se emisionim i eksitacionim spektrima sa veoma uskim linijama, i Stoksovim pomerajem koji je reda desetina cm^{-1} . Ovo je posledica položaja 4f elektrona, koji dovodi do malog pomeranja parabola osnovnog i pobuđenog stanja $\Delta Q \sim 0$ (slika 3.3). Ovakav položaj parabola imaće za posledicu veoma intenzivnu liniju bez emisije fonona ZPL.

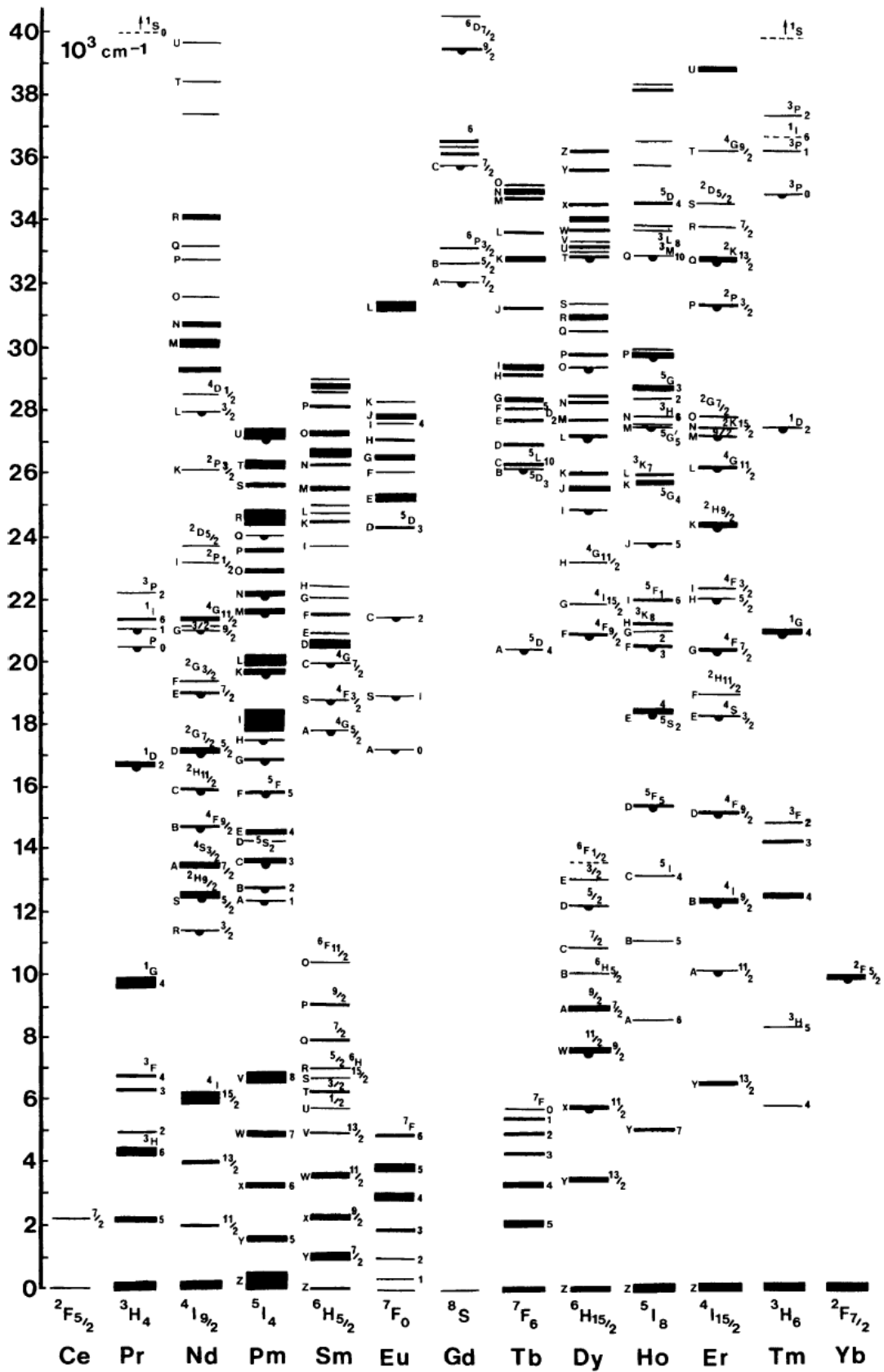


Slika 3.3 Parabole osnovnog i pobuđenog stanja trovalentnih jona retkih zemalja.

Dieke i saradnici su proučavali karakteristične energetske nivoe 4f elektrona trovalentnih jona retkih zemalja i njihovi rezultati objedinjeni su u Diekovom dijagramu datom na slici 3.4.

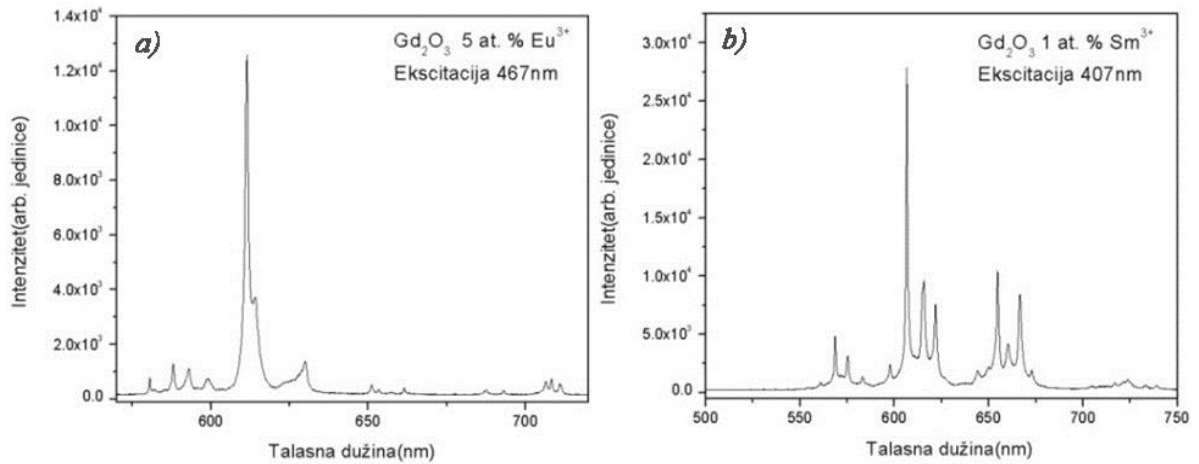
Nivoi prikazani u dijagramu određeni su eksperimentalno uzimajući u obzir optičke spektre pojedinačnih jona retkih zemalja ugrađenih u LaCl_3 kristalu. Ovaj dijagram se može primeniti na skoro sve matrice jer maksimalne varijacije u energetskim nivoima ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} . Nivoi koji mogu da emituju svetlost obeleženi su polukrugovima ispod energetskog nivoa na dijagramu i odvojeni su od nižeg nivoa za najmanje $2 \times 10^3 \text{ cm}^{-1}$.

Svaki nivo na slici 2.1 obeležen brojem J se dalje cepa pod uticajem kristalnog polja na više podnivoa. Broj podnivoa zavisi od broja J , kao i od simetrije kristalnog polja. Maksimalan broj podnivoa je $2J + 1$, ako je J ceo broj, odnosno, $J + 1/2$, ako je J polovina celog broja. Širina svakog nivoa je indikacija opsega cepanja.

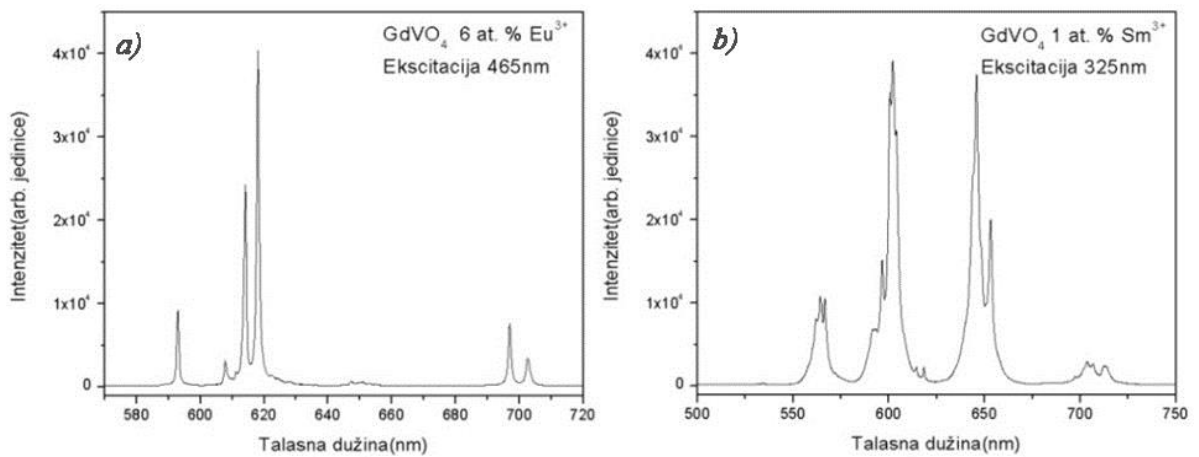


Slika 3.4 Dike dijagram [13]

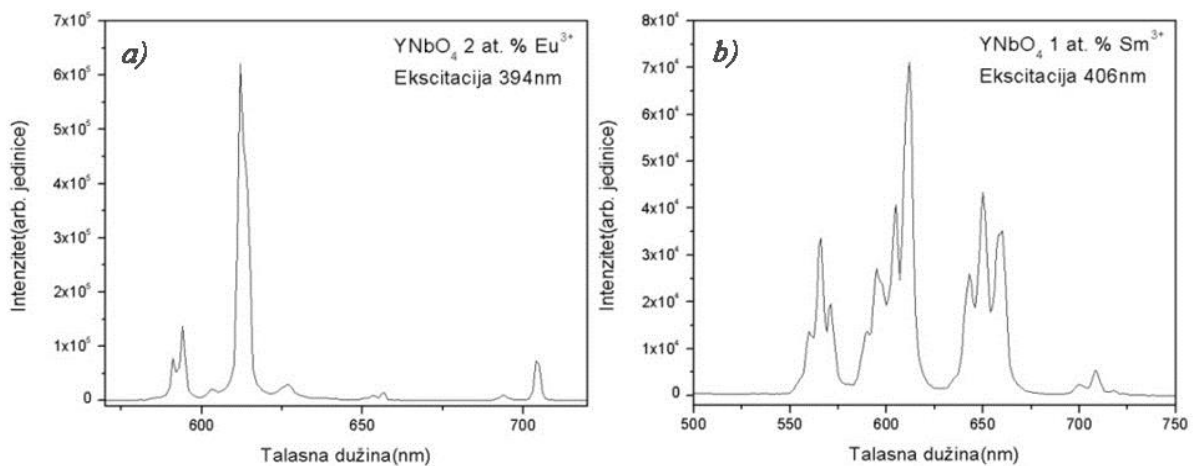
U narednih nekoliko primera dati su spektri Eu^{3+} i Sm^{3+} dopanata u različitim matricama sa različitom kristalnom strukturom, da bi se ilustrativno pokazale razlike u spektrima promenom simetrije mesta na kome se nalazi dopantni jon.



Slika 3.5 Emisioni spektri Gd_2O_3 dopiranog a) Eu^{3+} i b) Sm^{3+}



Slika 3.6 Emisioni spektri GdVO_4 dopiranog a) Eu^{3+} i b) Sm^{3+}



Slika 3.7 Emisioni spektri YNbO_4 dopiranog a) Eu^{3+} i b) Sm^{3+}

Dati spektri snimljeni su u našoj laboratoriji, uz prethodnu potvrdu dobijene kristalne strukture merenjem spektra na rendgenskom difraktometru za polikristale.

Zavisno od okruženja u kome se dopantni jon nalazi odnosno simetrije kristalne strukture imaćemo veći ili manji broj emisionih linija. Pravilo koje važi za retke zemlje je da što je simetrija kristalografskog mesta veća broj emisionih linija u spektru je manji. Obzirom da su prelazi nedozvoljeni prema selekcionim pravilima vremena života elektrona u pobuđenim stanjima su reda milisekunde.

Spektri na niskim temperaturama reda nekoliko kelvina u jako simetričnim kristalima su veoma bliski spektrima slobodnih jona.

Luminescencija, čije je poreklo u elektronskim prelazima između 4f nivoa, uglavnom je posledica električno-dipolnih i magnetno-dipolnih interakcija. f-f prelazi električnih dipola u 4f slobodnim jonima su zabranjeni po parnosti, ali mogu postati delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala različite parnosti kao posledica uticaja kristalnog polja. Ovo se dešava kada jon okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverzionu simetriju. Tada se prelazi nazivaju prinudni prelazi električnih dipola. Neki takvi prelazi, a pogotovo oni sa $\Delta J = 0, \pm 2$, su jako osetljivi na simetriju kristalnog polja, pa se javljaju u spektru sa velikim intenzitetom čak i u slučaju malog odstupanja od inverzione simetrije [14]. Na f-f prelaze magnetnih dipola ne utiče toliko simetrija kristalnog polja, jer su oni dozvoljeni po parnosti [14]. U tom slučaju izborno pravilo je $\Delta J = 0, \pm 1$ (osim prelaza $J=0 \rightarrow J=0$ koji je zabranjen).

3.3 Prelazi sa prenosom naelektrisanja

Prelazi sa prenosom naelektrisanja (Charge transfer transitions - CT prelazi) uključuju jone matrice (ligand) i ili dopantne jone (metal) pri čemu se konfiguracija naelektrisanja menja, odnosno elektron prelazi sa orbitale prvog jona na orbitalu drugog jona. Razlikujemo nekoliko vrsta ovakvih prelaza:

1) Prelaz naelektrisanja sa liganda na metal (LMCT)

Elektron prelazi sa osnovnog stanja liganda na neko više pobuđeno stanje metala.

2) Prelaz naelektrisanja sa metala na ligand (MLCT)

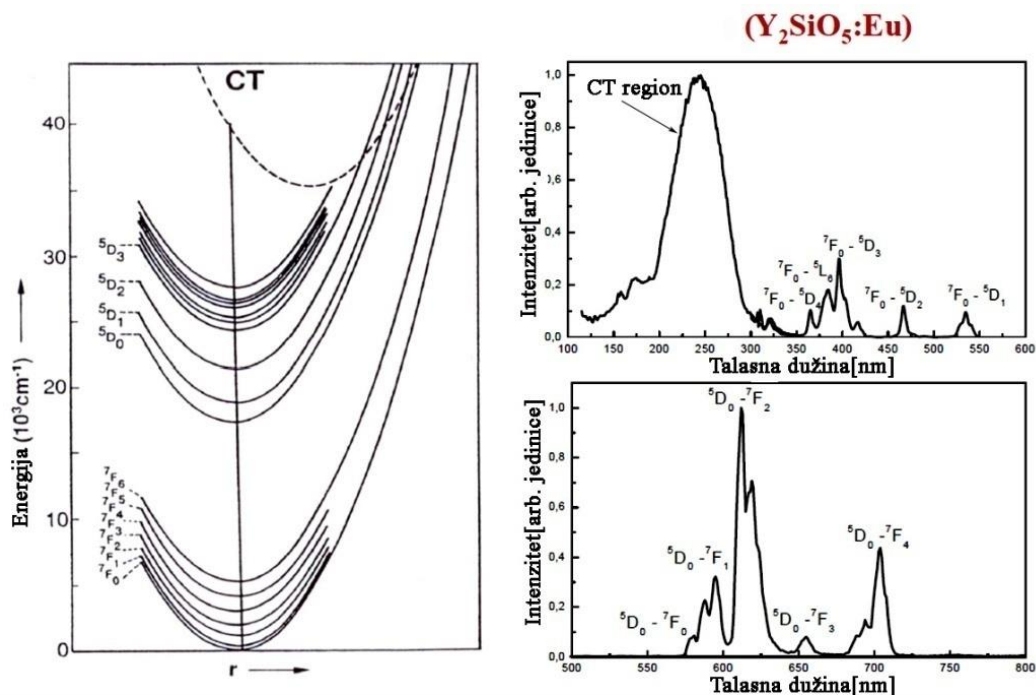
Elektron prelazi sa osnovnog stanja metala na neko više pobuđeno stanje liganda.

3) Prelaz naelektrisanja sa metala na metal (inter-valence)

Ako je u matrici zastupljeno više vrsta metalnih jona može doći do prelaza sa metala na metal.

4) Prelaz naelektrisanja sa liganda na ligand

Energija CT stanja je u opsegu od 5000 do 10 000 cm^{-1} zavisno od vrste materijala. Za ovakvu vrstu prelaza karakteristično je veliko Stoksovo pomeranje od nekoliko hiljada cm^{-1} (slika 3.8).



Slika 3.8 Primer CT stanja kod $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Eu}^{3+}$ [14]

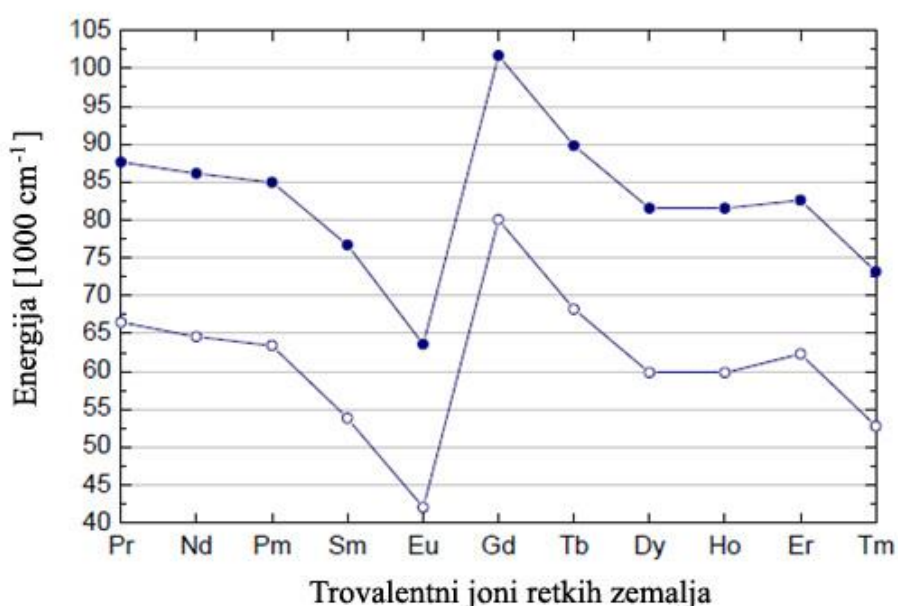
Obzirom na veliku promenu rastojanja naelektrisanja koje se pomera sa jona na jon, imamo veliki dipolni moment odnosno veliku snagu oscilatora. Iz tog razloga za CT prelaze karakteristična je veoma intenzivna apsorpcija, uz važenje spinskog selekcionog pravila. Laporte-ovo selekciono pravilo važi samo u slučaju prelaza sa metala na metal.

Energija CT stanja može biti određena preko koncepta optičke elektronegativnosti. Model optičke elektronegativnosti uveden je od strane Jorgensena koji je omogućio određivanje energija CT nivoa [15] [16]. On je pokazao da energija CT nivoa zavisi od jonizacionog potencijala donora i elektronskog afiniteta akceptora. U hemiji ove

osobine su uspešno objašnjene preko (empirijskog) modela elektronegativnosti. Energija CT nivoa se može izračunati preko sledeće formule:

$$E_{CT} = \chi(X) - \chi(M) + q(\Delta\chi(M)) + \frac{4}{3}D \quad 3.1$$

Gde su $\chi(X)$ i $\chi(M)$ optičke elektronegativnosti liganda i metala, $(\Delta\chi(M))$ predstavlja razliku elektronegativnosti M^{n+} and $M^{(n-1)+}$ jona, D je parameter energije spinskog uparivanja (spin-pairing energy parameter) i q predstavlja broj valentnih elektrona.



Slika 3.9 Energija CT nivoa retkih zemalja dopiranih u fluoride (●) i okside (○) [17]

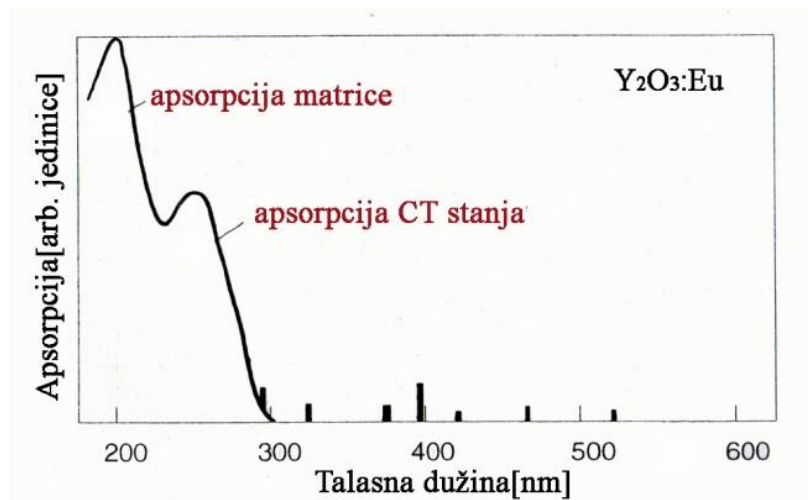
CT prelazi kod retkih zemalja su obično tipa LMCT i u apsorpcionom spektru predstavljaju široke i vrlo intenzivne apsorpcione trake. Kod fluorida javljaju se na višim energijama u odnosu na okside. Ovo je i očekivano obzirom na veći afinitet prema elektronu kod fluorida u odnosu na okside. Na slici 3.9 predstavljena je zavisnost CT energije dopiranih retkih zemalja kod fluorida i oksida.

Rastojanje između jona takođe utiče na energiju CT nivoa, pa je potrebno uzeti u obzir i rastojanje prilikom računa. Povećavanjem rastojanja između jona CT nivo se pomera ka manjim energijama. Takođe pojava nečistoća u materijalu može dovesti do pomeranja

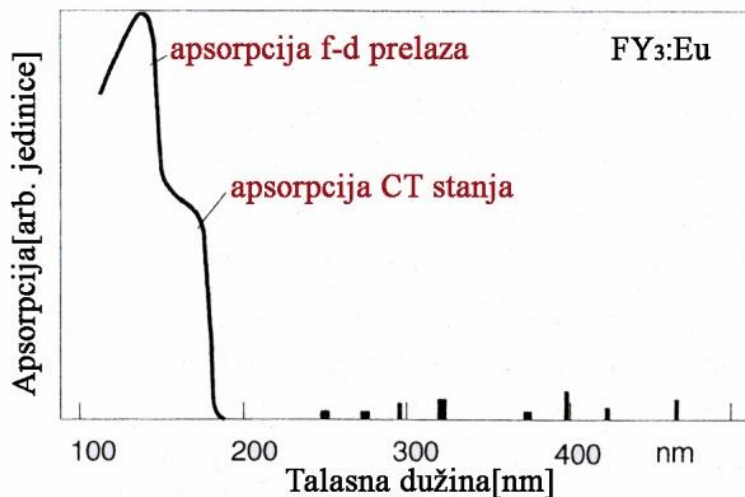
energije CT nivoa (na primer pojava jona kiseonika u fluoridima). Prelazi $4f \rightarrow 5d$ se nalaze u oblasti viših energija tako da može doći do preklapanja sa CT nivoima.

Takođe treba naglasiti da je na CT nivoe kao i na 5d nivoe veći uticaj kristalnog okruženja nego na 4f nivoe.

Na slikama 3.10 i 3.11 predstavljeni su spektri $Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $FY_3:Eu^{3+}$ gde se jasno može uočiti razlika položaja CT stanja kod ova dva materijala.



Slika 3.10 Položaj CT stanja kod $Y_2O_3:Eu^{3+}$ [14]



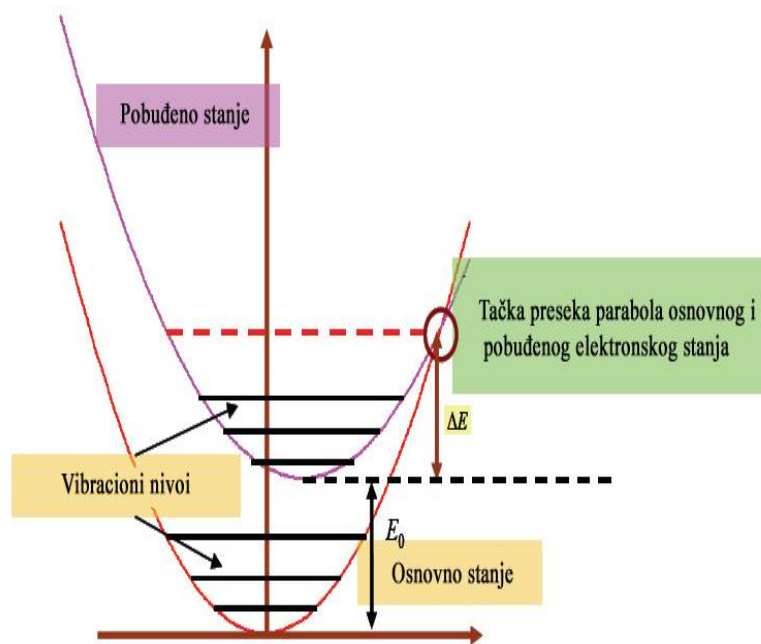
Slika 3.11 Položaj CT stanja kod $FY_3:Eu^{3+}$ [14]

4. TEMPERATURSKO GAŠENJE LUMINESCENCIJE

Luminescentni jon apsorbovanu energiju može predati okolini na dva načina radijativno uz emisiju fotona ili neradijativno uz emisiju fonona. Neradijativna relaksacija se može odigrati kako između dva vibraciona nivoa, tako i između dva elektronska nivoa. U ovom slučaju energija elektronskih stanja predaje se kristalnoj strukturi u vidu energije termalnih vibracija.

Neradijativni prelazi igraju dvostruku ulogu: sa jedne strane oni predstavljaju neželjene gubitke apsorbovane energije, dok sa druge strane igraju važnu ulogu u realizaciji laserske emisije u sistemima sa tri i četiri nivoa.

Koristeći konfiguraciono-koordinatni model prikazan na slici 4.1 možemo objasniti fenomen neradijativnog gašenja kod luminescentnih centara.



Slika 4.1 Konfiguraciono koordinatni model luminescentnog jona

Parabole predstavljaju osnovno i pobuđeno elektronsko stanje dok su horizontalnim linijama predstavljeni vibracioni nivoi. Ravnotežni položaji dve parabole pomereni su za vrednost konfiguracione koordinate ΔQ . Razlika energija osnovnog i pobuđenog

stanja je označena sa E_0 , dok je sa ΔE označena energija aktivacije data razlikom energije preseka parabola i minimalne energije pobuđenog stanja.

Na nekoj temperature T vibracioni nivoi pobuđenog stanja koji se poklapaju (ili su dovoljno blizu) sa tačkom preseka dve parabole biće populisani. U ovom slučaju doći će do neradijativnog prelaza i energija luminescentnog centra (elektronska+vibraciona) biće transformisana u vibracionu energiju osnovnog elektronskog stanja. Odnosno, apsorbovana energija će biti predata kristalnoj strukturi preko fonona.

Intuitivno se može zaključiti da verovatnoća za ovakav proces zavisi od populacije vibracionog nivoa elektronskog pobuđenog stanja koje je najbliže tački preseka dve parabole. Verovatnoća za ovakav proces u funkciji temperature data je jednačinom koju je predstavio Mot (N.F.Mott.) [18] [19]:

$$W_{nr} = A \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad 4.1$$

Gde je A empirijska konstanta, k je Bolcmanova konstanta, a sa ΔE je označena energija aktivacije.

Verovatnoća za radijativni proces W_r je određena karakteristikom datog materijala, tj. selekcionim pravilima i ona se smatra konstantnom veličinom za dati materijal i ne zavisi od temperature. Obzirom na ove činjenice i poznatu zavisnost između verovatnoće za dati prelaz i vremena života:

$$\tau = \frac{1}{W} \quad 4.2$$

Možemo dati jednačinu koja određuje vreme života pobuđenog stanja luminescentnog jona u funkciji temperature:

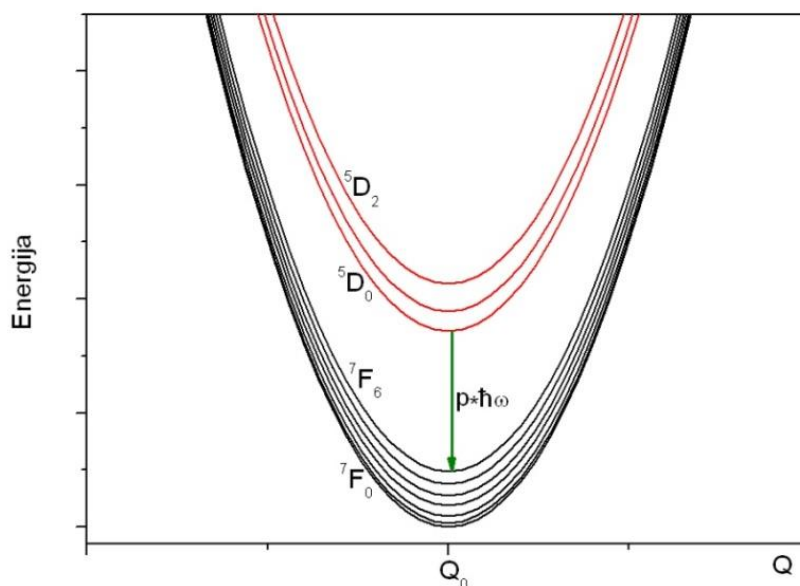
$$\tau = \frac{1}{W_{nr}(T) + W_r} \quad 4.3$$

Obzirom da kod retkih zemalja ravnotežni položaji parabola osnovnog i pobuđenog stanja imaju veoma mali pomeraj $\Delta Q \approx 0$, energija aktivacije ima veliku vrednost i jednačina 4.1 se ne može iskoristiti za račun verovatnoće neradijativnih prelaza W_{nr} . Postoje dva modela koji se koriste za određivanje verovatnoće neradijativnih prelaza u funkciji temperature a to su: model multifononske relaksacije i model neradijativnog gašenja preko CT regiona. Uz ova dva modela u daljem tekstu biće predstavljen i treći model Temperaturski zavistan CT model neradijativnog gašenja luminescencije, dobijen

kao rezultat ovog doktorskog rada i koji daje najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima.

4.1 Multifononska relaksacija

Multifononska relaksacija predstavlja neradijativan proces pražnjenja pobuđenog stanja na osnovno stanje putem emisije p fonona. Šema ovog modela data je na slici 4.2, gde su prikazane parabole osnovnog stanja 7F_J i pobuđenog stanja 5D_J europijumovog dopantnog jona u kristalu. Ako je E_0 energija između osnovnog i pobuđenog stanja reda veličine nekoliko energija dominantnog fonona matrice postoji verovatnoća da dođe do procesa neradijativnog gašenja. Jon koji se nalazi u pobuđenom elektronskom stanju ima energiju koja je jednaka zbiru energije osnovnog stanja i energije $E_0 = p \cdot \hbar\omega$. Takoreći, jon prelazi iz jednog stanja sa vibracionom energijom E_V u drugo stanje sa vibracionom energijom $E_V + E_0$.



Slika 4.2 Model multifononske relaksacije kod jona Eu^{3+}

Broj fonona p koji jon preda matrici zavisi od razlike energija osnovnog i pobuđenog stanja E_0 kao i od dominantnog fonona matrice $\hbar\omega$, što je predstavljeno jednačinom:

$$p = \frac{E_0}{\hbar\omega} \quad 4.4$$

Generalno prihvaćeno pravilo za lantanoide glasi da, ako je broj fonona veći od sedam dominantan proces će biti radijativno pražnjenje na osnovno stanje [20]. Prema ovom modelu verovatnoća neradijativnih prelaza data je jednačinom [21]:

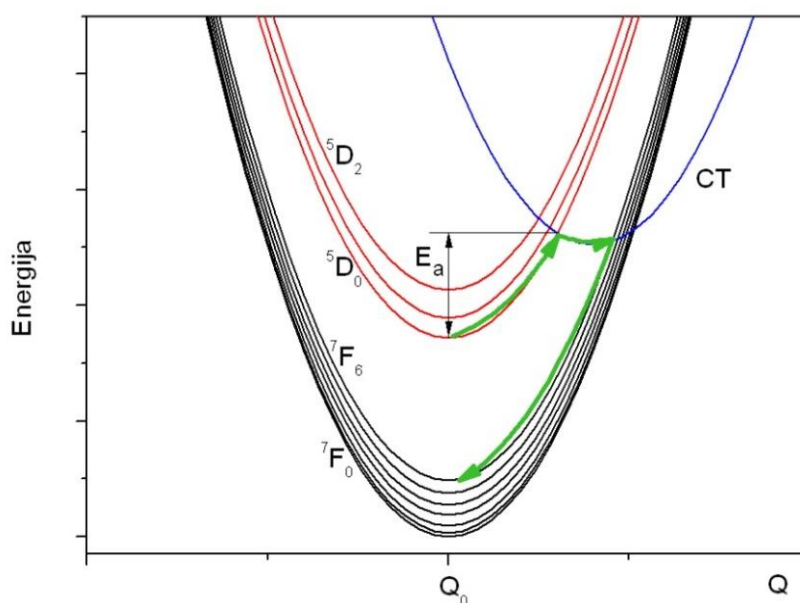
$$W_{mp}(T) = W_{mp}(0) \cdot \left(\frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar\omega}{kT}\right)} + 1 \right)^p \quad 4.5$$

Gde je $W_{mp}(0)$ verovatnoća neradijativne relaksacije na temperaturi 0K.

Slaganje eksperimentalnih rezultata za europijum i disprozijum sa ovim modelom dalo je veliki broj fonona p , što pokazuje da je potreban veliki broj fonona da bi se premostila energetska barijera E_0 . Autor A.L.Heyes pokazao je u svom radu da ovaj model pored velikog broja fonona za $Y_2O_3:Eu$ i $Y_2O_3:Dy$ daje i nerealno velike temperature gašenja luminescencije znatno veće od temperature topljenja materijala [22].

4.2 Relaksacija preko CT nivoa

Realniju sliku neradijativnog pražnjenja lantanoida daje model pražnjenja preko CT regiona. Šema ovog modela predstavljena je na slici 4.3.



Slika 4.3 Model neradijativne relaksacije preko CT regiona kod jona Eu^{3+}

Rastom temperature populišu se viša vibraciona stanja, koja posle određene temperature dostižu vrednost aktivacione energije E_a . Ova vrednost energije daje mogućnost dopantnom jonu da se preko CT regiona vrati u osnovno stanje neradijativnim putem. Prema ovom modelu verovatnoća neradijativnih prelaza data je formulom [22] [23]:

$$W_{CT}(T) = W_{CT}(0) \cdot T^{*\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{kT^*}\right) \quad 4.6$$

$$T^* = \left(\frac{\hbar\omega}{2k}\right) \cdot \coth\left(\frac{\hbar\omega}{2kT}\right) \quad 4.7$$

gde je $\hbar\omega$ dominantni fonon, a $W_{ct}(0)$ verovatnoća neradijativne relaksacije na temperaturi 0K.

Slaganje eksperimentalnih rezultata vremena života za europijum, samarijum i disprozijum sa ovim teorijskim modelom kao rezultat daje velike vrednosti $W_{ct}(0)$.

5. LUMINESCENTNA TERMOMETRIJA

5.1 Uređaji za merenje temperature

Precizno i pouzdano merenje temperature od velikog je značaja za naučna istraživanja kao i velika potreba za primenu u industriji. Postoje različite vrste instrumenata za merenje temperature. Neka od postojećih metoda može biti najbolja za određenu aplikaciju, a za neku drugu primenu se ne može ni upotrebiti. Znači, zavisno od uslova merenja biramo metodu koja je najpogodnija.

Termopar je sačinjen od dva različita metala. Usled različite prirode ova dva metala dolazi do pojave potencijalne razlike na njihovom spoju. Ovaj napon je proporcionalan temperaturi na kojoj se spoj nalazi. Termoparovi mogu meriti temperature do 2000°C [24]. Međutim, korišćenje termoparova u oksidacionom ili redukcionom okruženju može dovesti do njihovog oštećenja. Takođe ovom metodom se ne može meriti temperatura pokretnih delova. Primena termoparova nije moguća ni u uslovima jakog elektromagnetnog polja kao i u blizini mikrotalasnih izvora zračenja.

Rotacione i druge nestacionarne površine mogu se meriti nekontaktnim metodama kao što su termalne boje ili tečni kristali. Hemijska struktura ovih materijala je proporcionalna promeni temperature. Termalne boje mogu se koristiti za merenje temperature do maksimalno 1270°C [24].

Nekontaktna optičko-temperaturska merenja kao što je optička pirometrija može se koristiti u raznim korozivnim sredinama. Pirometri se zasnivaju na merenju zračenja apsolutno crnog tela. Izmerena temperatura zavisi od karakteristike emitovanog zračenja različitih materijala, odnosno od emisivnosti materijala. Emisivnost se može menjati u toku vremena starenjem materijala, odnosno promenom strukture korozijom. Pirometri su takođe osetljivi i na druge izvore svetlosti koji se mogu naći u blizini.

5.2 Termografski fosfori

Luminescentni materijali na bazi retkih zemalja predstavljaju važnu grupu materijala koja nalazi primenu u medicinskoj tomografiji, fizici visoke energije, proizvodnji

scintilatora, lampi i displeja [1]. Upotreba ovih materijala kao temperaturnih senzora u poslednje vreme postala je veoma interesantna. Da bi temperaturni senzor imao zadovoljavajuće karakteristike neophodno je odabrati odgovarajući aktivatorski jon i matricu. Aktivatorski jon optičkog temperaturnog senzora mora sadržati bliske "termalno spregnute" energetske nivoe. To je slučaj sa jonima retkih zemalja npr. Eu^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} and Nd^{3+} koji se pored toga mogu lako izomorfno izmeniti sa gradivnim jonima velikog broja različitih matrica.

Fosfori specijalno dizajnirani za merenje temperature nazivaju se termografski fosfori ili termofosfori. Termofosfori se mogu upotrebiti kao kontaktna ili nekontaktna metoda. Kao što je već rečeno u tekstu, fosfori su sačinjeni od matrice (obično izolatorske mada može biti i poluprovodnička) u koju se dopira mala količina retke zemlje ili prelaznih metala. Promenom temperature dolazi do promene luminescentnih osobina ovih materijala. Intenzitet emisije, talasna dužina ili vreme života određenog prelaza može biti iskorišćeno za merenje temperature. Zavisno od primene, mogu se upotrebiti različite vrste matrica. Za visoke temperature u korozivnim i oksidacionim sredinama upotrebljavaju se izolatorske matrice koje su otporne na ovakav tip okruženja. Ovi materijali su neosetljivi na elektromagnetna polja, radio frekventna i mikrotalasna zračenja, tako da se mogu upotrebiti za merenje temperature u mikrotalasnim pećima i sušnicama kao i za merenje temperature u transformatorima. Određenim hemijskim sintezama moguće je napraviti ove materijale nanometarskih dimenzija, reda nekoliko desetina nanometara. Ubacivanjem ovih nano čestica u biološke uzorke, na primer ćelije, moguće je veoma precizno meriti njihovu temperaturu. Nanošenjem tankih slojeva termofosfora na površine pokretnih delova mašina i uređaja moguće je meriti njihovu temperature u toku rada, primer lopatice turbine, klipovi kod motora sa unutrašnjim sagorevanjem...

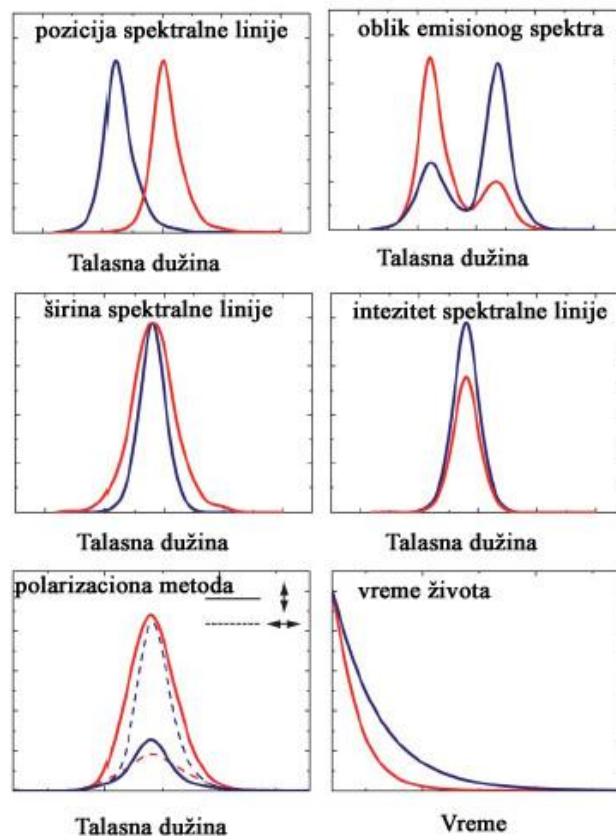
Opseg korišćenja termofosfora kreće se od kriogenih temperatura pa sve do 2000K [25]. Obzirom da je u pitanju novija metoda za merenje temperature i da se ova oblast još uvek razvija, očekivano je da će se ova granica pomerati ka višim temperaturama.

Veliki broj istraživača poslednjih godina predstavio je značajan broj aplikacija koje koriste termofosfore za merenje temperature. Kao primer, korišćenje laserski indukovane fosforencije iskorišćeno je za merenje temperature rotora (permanentni magnet) u elektromotoru [26]. Takođe, grupa autora je pokazala da je korišćenjem

termofosfora moguće bezkontaktno meriti temperaturu turbine [27]. Fosfori dopirani hromom se mogu koristiti kao biomedicinski termometri [28]. Takođe u dva revijska rada od autora Brites i Žak, može se videti veliki broj biomedicinskih aplikacija za luminescentno merenje temperature [29] [30]. YVO_4 dopiran europijumom se može koristiti za merenje mikročestica u plazmi što se može videti u radu autora Mauera [31]. Temperatursko gašenje luminescencije se koristi i za merenje profila snopa jakih infracrvenih lasera [32].

5.3 Metode merenja

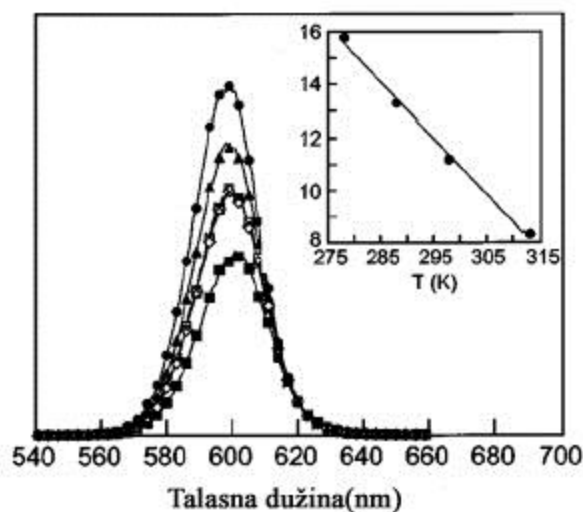
Promenom temperature dolazi do promene verovatnoće za neradijativno gašenje luminescencije, što dovodi do promene radijativnih, luminescentnih karakteristika ovih materijala.



Slika 5.1 Šematski prikaz mogućih efekata izazvanih promenom temperature. Crvenom bojom su označene više, a plavom niže temperature.

Merenje temperature uzoraka može se izvršiti uz poznavanje kalibracionih funkcija za date materijale, tj. luminescentnih osobina u funkciji temperature. Luminescentni parametri koji se menjaju promenom temperature su: intenzitet emisije linije, oblik emisijonog spektra, širina emisije linije, talasna dužina emisije linije i vreme života pobuđenog stanja. Šematski prikaz ove podele je dat na slici 5.1. Zavisno od toga koji luminescentni parametar merimo, luminescentnu termografiju možemo podeliti u nekoliko grupa:

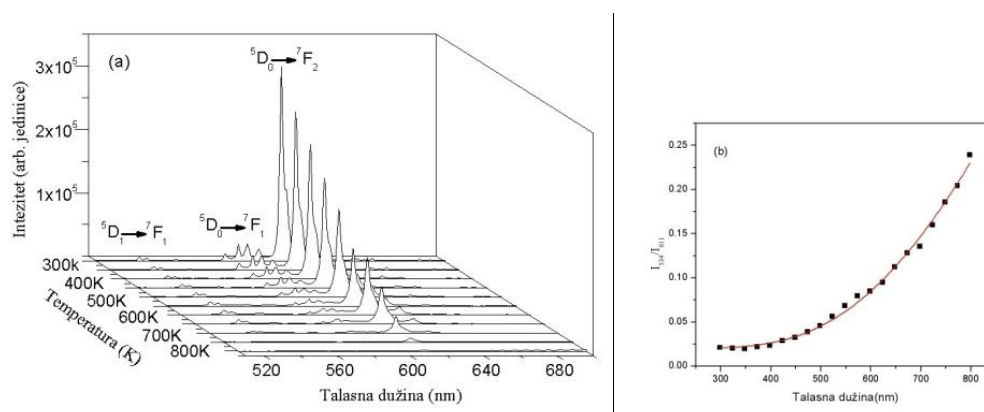
Merenje inteziteta spektralne linije. U ovom slučaju merenje temperature se postiže analizom intenziteta spektralne linije. Promenom temperature menja se i broj emitovanih fotona u jedinici vremena što dovodi do promene intenziteta. Promene intenziteta luminescencije indukovane su procesima termalnog gašenja i neradijativnim procesima u materijalu izazvanih promenom temperature. Mereni intenzitet kod ove metode zavisi od intenziteta pobude, površine osvetljenog luminescentnog materijala i drugih parametara, pa njihove varijacije mogu dovesti do greške pri merenju.



Slika 5.2 Luminescencija CdSe kvantnih tačaka u funkciji temperature. Manja slika pokazuje promenu maksimuma intenziteta sa temperaturom [33].

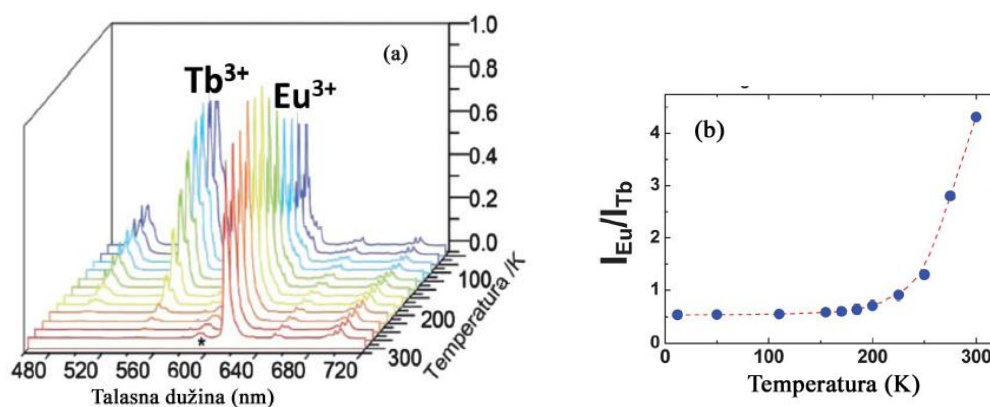
Merenje oblika emisijonog spektra, predstavlja merenje odnosa intenziteta dve spektralne linije u emisijonom spektru. Ako pobuđena stanja ove dve spektralne linije nisu ista i nalaze se na određenom energetsom rastojanju, njihove populacije će se razlikovati zavisno od razlika njihovih energija i temperature na kojoj se nalazi materijal. Odnos populacija dva bliska nivoa dat je Bolcmanovom raspodelom.

Intenzitet emitovanih emisionih linija biće u proporciji sa datim populacijama, tako da se i odnos ova dva intenziteta može opisati Bolcmanovom raspodelom.



Slika 5.3 a) Emisioni spektar $Gd_2O_3 : Eu^{3+}$ u funkciji temperature. b) promena odnosa intenziteta sa temperaturom emisionih linija na 534 nm i 611 nm [34].

Kod ove metode ne moraju se koristiti samo prelazi jednog dopanta (slika 5.3). Naime, kod mešanih sistema, odnosno sistema sa više različitih dopanata, može se iskoristiti odnos intenziteta dve spektralne linije različitih dopantnih jona (slika 5.4). Ovaj odnos se ne može uvek opisati Bolcmanovom raspodelom, ali to i nije preko potrebno u ovom slučaju. Kalibraciona kriva može imati različite oblike, zavisno od materijala koji se koriste i ona se dobija direktnim merenjem. Poznavanje kalibracione krive tj. luminescentnih osobina ovakvog materijala nam je dovoljno da jednoznačno odredimo temperature na kojoj se on nalazi.



Slika 5.4 a) Emisioni spektar $Fe_2O_3 : Eu^{3+}, Tb^{3+}$ u funkciji temperature. b) promena odnosa intenziteta sa temperaturom najintenzivnijih emisionih linija Eu^{3+} i Tb^{3+} [35].

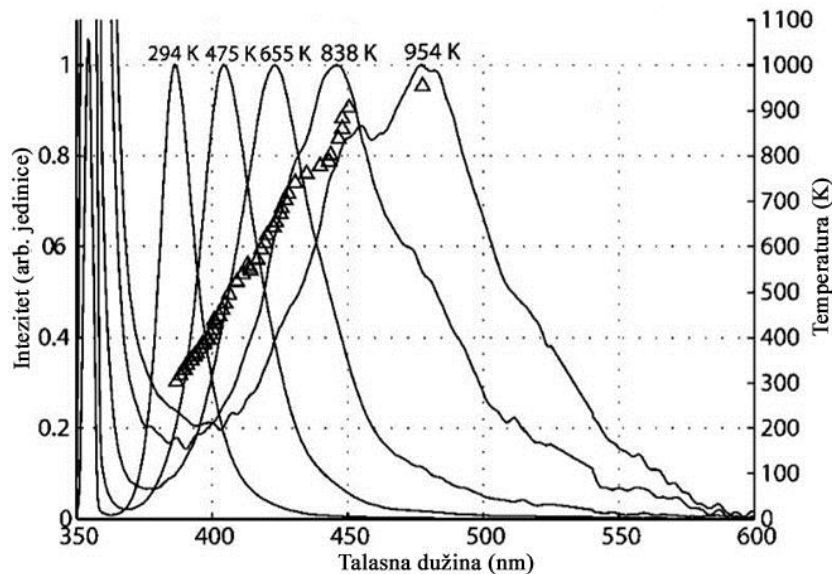
U tabeli 5.1 prikazani su fosfori koji se mogu koristiti za merenje temperature metodom odnosa intenziteta dve spektralne linije, kao i opseg temperatura gde se mogu upotrebiti.

Tabela 5.1 Termofosfori koji se koriste za merenje temperature metodom merenja odnosa intenziteta spektralnih linija

Fosfor	Temperatura	Referenca
Al ₂ O ₃ :Cr (ruby)	10-430 K	36, 37
BaMg ₂ Al ₁₀ O ₁₇ :Eu	300-1300 K	38,39
Gd ₂ O ₂ S:Tb	300-340 K	40
La ₂ O ₂ S:Eu	290-340 K	41, 42
La ₂ O ₂ S:Pr,Ce,F	300-600 K	43
Mg ₄ FGeO ₆ :Mn	300-800 K	44, 45, 46, 47
Silica:Dy	290-520 K	48
Silica:Er	290-770 K	48
Silica:Eu	370-670 K	48
Silica:Nd	200-770 K	48
Silica:Pr	290-520 K	48
Silica:Sm	290-770 K	48
Silica:Yb	290-770 K	48
Sr ₂ CeO ₄ :Eu	300-520 K	49
YAG:Cr	100-400 K	50
YAG:Dy	300-1700 K	51, 52
YAG:Nd	290-530 K	48
Y ₂ O ₃ :Eu	290-1300 K	53, 40
Y ₂ O ₃ :Tb,Tm	400-1000 K	54
Y ₂ O ₂ S:Er,Yb	300-520 K	55
Y ₂ O ₂ S:Sm	300-1000 K	56
YSZ:Dy	300-1000 K	52
YVO ₄ :Eu	300-820 K	40, 57
YVO ₄ :Dy	300-660 K	57
YVO ₄ :Nd	290-530 K	48
ZBLANP:Er	300-870 K	58
ZBLANP:Nd	290-470 K	48
ZBLANP:Pr	220-520 K	58, 48
ZBLANP:Yb	300-770 K	58
ZnO:Ga	300-880 K	59, 38
ZnO:Zn	300-880 K	59, 38

Merenje pozicije spektralne linije je zasnovano na merenju pozicije maksimuma emisije linije u funkciji temperature. Kod nekih materijala energija pobudenog nivoa u velikoj meri zavisi od međujonskog rastojanja, kao i od vibracije kristalne strukture, indeksa prelamanja i drugih parametara. Kako se ovi parametri menjaju sa promenom

temperature to dovodi do pomeranja emisionih linija u spektru, što možemo upotrebiti za merenje temperature.



Slika 5.5 Emisioni spektar ZnO:Ga u funkciji temperature [59].

Polarizaciona metoda. U anizotropnim materijalima, polarizovana emitovana svetlost nije izotropna. Oblik i intenzitet spektra se razlikuje od ugla posmatranja. Polarizaciona anizotropija je parametar koji predstavlja odnos dve različito polarizovane emisije linije. Obzirom da se polarizaciona anizotropija menja promenom temperature, odnos dva različito polarizovana pika se može iskoristiti za merenje temperature.

Merenje širine spektralne linije. Širina emisionih linija luminescentnog spektra određene su karakteristikama materijala i temperaturom. Poznata je činjenica da usled porasta temperature materijala dolazi do povećanja naseljenosti viših vibracionih stanja što dovodi do nehomogenog širenja emisionih linija. U blizini sobne temperature zavisnost širine spektralna linije od temperature je linearna.

Merenje vremena života pobuđenog nivoa. Prilikom pobude materijala kratkim impulsom svetlosti dovoljne energije za ekscitaciju, određeni broj elektrona iz osnovnog stanja preći će u pobuđeno stanje. Intenzitet emitovane svetlosti je proporcionalan broju pobuđenih jona. Intenzitet emitovane svetlosti opada tokom vremena, kako se smanjuje i populacija pobuđenog stanja. Vreme koje je potrebno da ovaj intenzitet opadne e puta naziva se vreme života pobuđenog stanja. Vreme života obrnuto je proporcionalno verovatnoći prelaska elektrona sa pobuđenog na osnovno stanje, što je dato formulom

4.2. Kako prelazak elektrona u osnovno stanje može biti radijativan (emisija fotona) ili neradijativan (emisija jednog ili više fonona), onda ukupnu verovatnoću možemo predstaviti zbirom verovatnoća za radijativne W_r i neradijativne procese W_{nr} , što je dato jednačinom 4.3.

Verovatnoća za radijativni proces je određena karakteristikom datog materijala, tj. selekcionim pravilima i ona se smatra konstantnom veličinom za dati materijal i ne zavisi od temperature. Verovatnoća za neradijativne prelaze zavisi od temperature (ova zavisnost je detaljno objašnjena u glavi 4) što dovodi do toga da je i vreme života pobuđenog stanja zavisno od temperature.

Postoje dva načina merenja vremena života pobuđenog stanja. Prvi način je da koristimo impulsni izvor za pobudu i nakon završetka pobude merimo promenu intenziteta luminescencije u toku vremena. Iz ovako dobijenih eksperimentalnih rezultata slaganjem sa eksponencijalnom krivom kao rezultat dobijamo vreme života.

Drugi način je da izvor pobudne svetlosti modulišemo sinusnom funkcijom. Dobijeni oblik emitovane luminescentne svetlosti biće blago deformisana sinusna funkcija sa istom frekvencijom kao i pobuda, ali sa određenom faznom razlikom. Ova fazna razlika između pobudne i emitovane svetlosti je proporcionalna vremenu života pobuđenog stanja. Metoda predstavlja merenje u frekventnoj oblasti. Korišćenjem fazno osetljive detekcije iz koje kao rezultat dobijamo faznu razliku, a koja se može primeniti u uslovima gde je odnos signal šum 10^{-6} , dobija se veoma brza i osetljiva metoda.

U tabeli 5.2 prikazani su fosfori koji se mogu koristiti za merenje temperature metodom merenja vremena života, kao i njihove karakteristike, opseg temperatura i promena vrednosti vremena života u datom intervalu.

Tabela 5.2 Termofosfori koji se koriste za merenje temperature metodom merenja vremena života pobuđenog stanja.

Fosfor	Temperatura	Vreme života	Referenca
AlN:Pr	170-800 K	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	60, 61
Al ₂ O ₃ :Cr	77 -973 K	$5 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-7}$ s	62, 63, 64, 65
Al ₂ O ₃ :Dy	1115-1425 K	$5 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-5}$ s	66
Al ₂ O ₃ :Tm	1157-1425 K	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	66
BeAl ₂ O ₄ :Cr	200-1000 K	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	67, 68
BaFCl:Sm	100-470 K	$8 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-7}$ s	69
BaMg ₂ Al ₁₀ O ₁₇ :Eu	600-1100 K	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	38

(Ba _{0.75} Sr _{0.25})Al ₂ Si ₂ O ₈ :Dy	1270-1700 K	$6 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	60
(Ba _{0.75} Sr _{0.25})Al ₂ Si ₂ O ₈ :Eu	770-1270 K	$2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	60
CaFCl:Sm	100-300 K	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-7}$ s	69
CaMoO ₄ :Eu	600-1000 K	$3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-7}$ s	70
CaTiO ₃ :Pr	300-620 K	$5 \cdot 10^{-5} - 3 \cdot 10^{-8}$ s	70
CdWO ₄	300-550 K	$1 \cdot 10^{-5} - 5 \cdot 10^{-9}$ s	38
GaN:Eu	100-290 K	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ s	71
Eu(PO ₃) ₃	80-690 K	$5 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-5}$ s	72
GdAlO ₅ :Dy	1170-1470 K	$3 \cdot 10^{-4} - 4 \cdot 10^{-6}$ s	60
GdAlO ₃ :Tb	1070-1500 K	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	73
GdAl ₃ (BO ₃) ₄ :Cr	270-340 K	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ s	74
Gd ₃ (Ga ₅ ,Al ₅) ₅ O ₁₂ :Ce	290-400 K	$5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	75
Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ :Cr	290-980 K	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-7}$ s	76
Gd ₂ O ₂ S:Eu	300-400 K	$9 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	77, 78
Gd ₂ O ₂ S:Pr,Ce	300-570 K	$3 \cdot 10^{-6} - 3 \cdot 10^{-8}$ s	77
Gd ₂ O ₂ S:Tb	320-400 K	$6 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ s	77
KGd(WO ₄) ₂ :Nd	470-1000 K	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ s	79
La _{1.92} Eu _{0.08} Hf ₂ O ₇	600-900 K	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ s	80
La _{1.92} Eu _{0.08} Zr ₂ O ₇	600-1000 K	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	80
La ₂ O ₂ S:Eu	4-570K	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	81, 82
La ₂ O ₂ S:Yb	10-180 K	$2 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	83
LaPO ₄ :Eu	700-1180 K	$3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-7}$ s	70
LaVO ₄ :Eu	500-820 K	$7 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ s	70
LiAl ₅ O ₈ :Fe	600-1200 K	$6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-7}$ s	70
LiAl ₅ O ₈ :Mn	600-1200 K	$6 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-7}$ s	70
LiBaAlF ₆ :Cr	100-300 K	$2 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-8}$ s	68
LiCaAlF ₆ :Cr	500-650 K	$1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	68
LiSrAlF ₆ :Cr	320-430 K	$7 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	68
LuSiO ₅ :Ce	700-980 K	$5 \cdot 10^{-7} - 8 \cdot 10^{-8}$ s	38
LuPO ₄ :Eu	950-1370 K	$2 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-6}$ s	84
LuPO ₄ :Dy	1270-1470 K	$8 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ s	84
MgAl ₂ O ₄ :Cr	290-670 K	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-4}$ s	85, 86
Mg ₄ FG-O ₆ :Mn	4 - 1150 K	$5 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-7}$ s	82, 44, 87, 88
Mg ₂ SiO ₄ :Cr	200-370 K	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ s	89
(Mg,Cr)SiO ₄ :Cr	200-370 K	$2 \cdot 10^{-6} - 5 \cdot 10^{-7}$ s	89
NaBr:Eu	650-800 K	$1 \cdot 10^{-6} - 2 \cdot 10^{-7}$ s	90
Sc ₂ O ₃ :Eu	970-1270 K	$1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-6}$ s	91
ScPO ₄ :Eu	970-1470 K	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	92
ScPO ₄ :Yb	200-300 K	$1 \cdot 10^{-7} - 2 \cdot 10^{-8}$ s	83
SrFCl:Sm	100-480 K	$4 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-7}$ s	69
(Sr,Mg) ₂ SiO ₄ :Eu	500-650 K	$4 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	38
TiO ₂ :Eu	470-670 K	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-5}$ s	93
TiMg ₂ O ₄ :Mn	300-500 K	$1 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-8}$ s	70
YAG:Ce/YAG(Ga):Ce	260-670 K	$1 \cdot 10^{-7} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	75, 94, 95
YAG:Cr	100 - 950 K	$8 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	96, 97, 58
YAG:Dy	1370-1970 K	$4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	98, 99
YAG:Eu	1000-1470 K	$2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	100

YAG:Nd	770-1150 K	$3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ s	79
YAG:Tb	970-1370 K	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	101
YAG:Tb	290-420 K	$3 \cdot 10^{-4} - 7 \cdot 10^{-5}$ s	77
YAG:Yb	10-300 K	$3 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-9}$ s	83
YbAG	290-410 K	$4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-3}$ s	102
YAl ₃ (BO ₃) ₄ :Cr	270-340 K	$2 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$ s	74
YAlO ₃ :Cr	290-660 K	$5 \cdot 10^{-2} - 3 \cdot 10^{-3}$ s	86
YAlO ₃ :Mn	30-500 K	$5 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-5}$ s	60
YAlO ₃ :Eu	850-1300 K	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	100
Y ₂ O ₃ :Eu	770-1470 K	$1 \cdot 10^{-3} - 4 \cdot 10^{-8}$ s	91, 99
Y ₂ O ₂ S:Eu	350-450 K	$4 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	103
Y ₂ O ₂ S:Eu,Sm	350-430 K	$3 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$ s	104
Y ₂ O ₂ S:Pr	400-570 K	$3 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	43
Y ₂ O ₂ S:Sm	1000-1400 K	$6 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ s	105
Y ₂ O ₂ S:Tb	320-470 K	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$ s	77
Y ₂ O ₂ S:Tb	470-820 K	$7 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	106
YPO ₄ :Eu	900-1370 K	$3 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	84
Y ₂ SiO ₅ :Dy	1170-1700 K	$7 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-6}$ s	60
Y ₂ Si ₂ O ₇ :Dy	1050-1420 K	$1 \cdot 10^{-3} - 6 \cdot 10^{-6}$ s	60
Y ₂ SiO ₅ :Eu	870-1470 K	$1 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-7}$ s	60
Y ₂ SiO ₅ :Tb	1220-1570 K	$3 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-6}$ s	60
Y ₂ SiO ₅ :Ce	650-1000 K	$7 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-8}$ s	126
Y ₂ SiO ₅ :Ce	330-370 K	$5 \cdot 10^{-8} - 1 \cdot 10^{-8}$ s	75
YSZ:Dy	670-1350 K	$2 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-8}$ s	60, 107, 108
YSZ:Er	300-1350 K	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-7}$ s	60
YSZ:Eu	750-1370 K	$1 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-8}$ s	60, 73, 108, 109
YSZ:Gd	300-470 K	$2 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$ s	108
YSZ:Sm	300-1300 K	$2 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-7}$ s	60
YVO ₄ :Dy	570-720 K	$1 \cdot 10^{-4} - 3 \cdot 10^{-6}$ s	105
YVO ₄ :Eu	670-1000 K	$5 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-6}$ s	110
YVO ₄ :Nd	970-1100 K	$3 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$ s	79
YVO ₄ :Tm	500-750 K	$8 \cdot 10^{-7} - 3 \cdot 10^{-8}$ s	43
ZnGa ₂ O ₄ :Mn	300-650 K	$4 \cdot 10^{-3} - 3 \cdot 10^{-7}$ s	70
ZnS:Mn	290-830 K	$2 \cdot 10^{-4} - 5 \cdot 10^{-6}$ s	111
ZnO:Zn	300-460 K	$1 \cdot 10^{-6} - 4 \cdot 10^{-8}$ s	38
ZnS:Ag	470-770 K	$5 \cdot 10^{-7} - 7 \cdot 10^{-9}$ s	38

6. EKSPERIMENTALNI DEO

6.1 Rendgenski difraktometar za polikristale

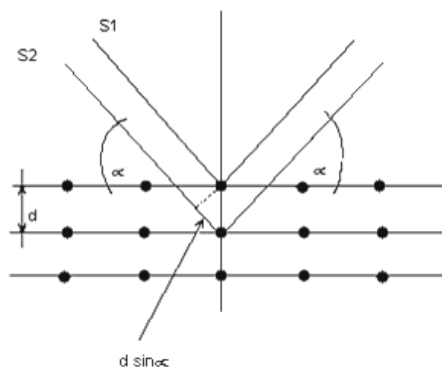
Razvoj metoda za analizu strukture kristala pomoću difrakcije x-zraka datira još sa početka prošlog veka. Do sada je realizovano na desetine različitih postavki i geometrijskih konfiguracija uređaja za ispitivanje kako monokristala, tako i polikristalnih materijala (praha).

Pri prolazu x-zraka kroz telo dolazi do interakcije zračenja sa atomima tela. Ako su atomi periodično raspoređeni u telu može doći do interferencije difraktovanog snopa. Talasna dužina x-zračenja i rastojanja između atoma u kristalu su istog reda veličine, pa se kristalna rešetka za x-zrake ponaša isto kao i optička difrakciona rešetka za vidljivi spektar zračenja. Da bi objasnili difrakciju x-zračenja na kristalu posmatračemo difraktovani snop zračenja (slika 6.1).

Dva paralelna zraka S_1 i S_2 padaju pod uglom α u odnosu na ravan kristala. Difraktuju se na čvorovima u kristalu koji su na rastojanjanju d . Neka posle difrakcije oba zraka produže paralelno pod uglom α u odnosu na ravan kristala. Razlika puteva ova dva zraka je: $2d \sin \alpha$. Prema uslovima za interferenciju javlja se maksimalno pojačavanje ova dva zraka ako je razlika puteva jednaka celom broju talasnih dužina ($n\lambda$):

$$2d \sin \alpha = n\lambda \quad 6.1$$

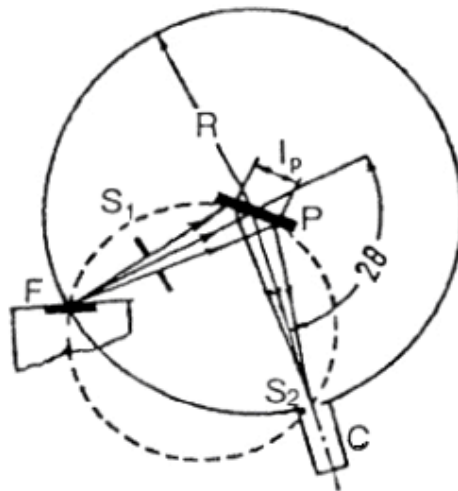
Merenjem difrakcionih maksimuma u zavisnosti od ugla moguće je odrediti međuatomsko rastojanje d .



Slika 6.1 Difrakcija na kristalu

Rendgenografske metode se generalno mogu podeliti u dve grupe: metode za ispitivanje monokristala i metode za ispitivanje polikristala (praha). Svaka od njih ima svoje prednosti i nedostatke. Metode koje se koriste za monokristale imaju prednosti pri rešavanju nepoznatih struktura kristala, ali zahtevaju monokristal određenih dimenzija kojeg nije uvek moguće dobiti. Sa druge strane, metoda praha daje nedovoljan broj izdvojenih refleksija za određivanje složenih struktura, a taj broj se još više smanjuje usled njihovog preklapanja na višim uglovima rasejanja.

Šema difraktometra za prah refleksionog tipa korišćenog u našem eksperimentu prikazana je na slici 6.2. Postavka uređaja je zasnovana na tzv. Bragg-Brentano fokusirajućoj geometriji.



Slika 6.2 Bragg- Brentano-ova fokusirajuća geometrija refleksionog tipa

Ova metoda oslanja se na činjenicu da se divergentni upadni snop x-zraka pri difrakciji od ravnog uzorka (P) fokusira u tačku (S_2), ako je rastojanje od fokusa rendgenske cevi (F) do uzorka jednako rastojanju od uzorka do te tačke (S_2). Takođe mora biti ispunjen uslov jednakosti uglova upadnog i difraktovanog zraka u odnosu na ravan uzorka. Ovo se jasno vidi sa slike 6.2 uz napomenu da maksimalna dužina osvetljenosti uzorka (I_p) mora biti dovoljno mala da možemo smatrati da se osvetljeni deo uzorka nalazi na fokusnom krugu koji je prikazan isprekidanom linijom. Ulazna pukotina detektora zračenja S_2 (analitička pukotina) i projekcija fokusa na antikatodi rendgenske cevi F raspoređeni su na ekvatorijalnoj kružnici difraktometra radijusa R (krak goniometra), kroz čiji centar prolazi ravan pločastog uzorka. Pri okretanju detektora C za ugao 2θ

uzorak se sinhronizovano okreće za ugao θ tako da njegova površina sve vreme tangira fokusni krug čiji se radijus r menja pa zakonu:

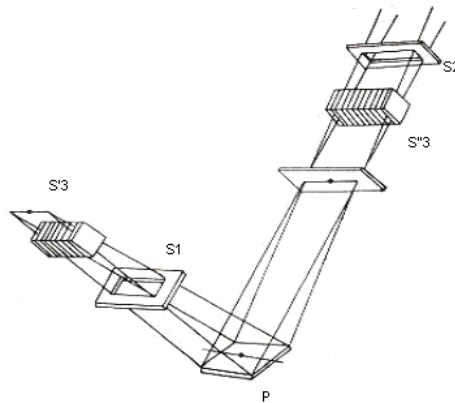
$$r = \frac{R}{2 \sin \theta} \quad 6.2$$

Iako se sa promenom ugla menjaju kako radijus fokusnog kruga r tako i dužina osvetljenosti uzorka I_p divergentni upadni zrak ograničen divergentnom pukotinom S_1 praktično se u potpunosti fokusira u analitičkoj pukotini S_2 . Na slici 6.4 prikazani su tzv. Soller-ovi sistemi pukotina S'_3 i S''_3 koji služe za ograničenje aksijalne divergencije upadnog i reflektovanog zraka.



Slika 6.3 Rendgenski difraktometar za polikristale

Kod modernijih postavki detektor zračenja C je obično proporcionalni ili scintilacioni brojač koji se kreće sinhrono sa uzorkom ali ne kontinuirano već u koracima pri čemu se ukupan odbroj sa detektora na svakom koraku beleži u memoriji računara. Ovakav diskretan difrakcioni snimak, korišćen u eksperimentu, pogodan je za računarsku obradu pomoću nekog od programa baziranih na Rietveld-ovoj punoj profilnoj analizi, čije osnove će biti izložene u sledećem delu.



Slika 6.4 Soller-ovi sistemi pukotina S'_3 i S''_3

6.2 Rietveld-ov profilni metod utičnjavanja kristalnih struktura

Korišćenje difraktometra za prah u cilju strukturnih istraživanja, bilo je najpre diktirano interesom za mnoge materijale koji se nisu mogli izučavati sredstvima monokristalne strukturne analize. Razlozi su različiti: defektnost, teškoće u dobijanju monokristala itd. Međutim, s obzirom prethodno navedene teškoće u radu sa difraktogramima za prah, oni su u početku bili korišćeni samo za grubo poređenje izračunatih i eksperimentalno dobijenih intenziteta refleksija.

Sledeći korak je bio utičnjavanje struktura metodom najmanjih kvadrata, gde su se koristili integralni intenziteti pojedinih refleksija. Ali kod složenih struktura povećano je prekrivanje refleksija tako da ostaje sve manje pojedinačnih refleksija koje se koriste u takvom utičnjavanju, i velike oblasti difraktograma se moraju ignorisati. Proboj je usledio sa stvaranjem računarskih programa koji su mogli iskoristiti i grupe prekrivajućih refleksija.

Za godinu razvoja pune profilne analize smatra se 1969. kada je objavljen Ritveld-ov rad [112], u kome je on opisao osnove svoje metode i računarski program za neutronografiju. Ova metoda se pokazala kao veoma cenjena za rešavanje mnogih zadataka u vezi sa utičnjavanjem strukturnih parametara kristala čija je struktura poznata. Postoje i primeri korišćenja te metode za određivanje nepoznate kristalne strukture novih jedinjenja.

Metoda se sastoji u minimiziranju sume kvadrata razlike izmerenih (y_{im}) i izračunatih (y_{ic}) intenziteta reflektovanog zračenja u svakoj tački profila difrakcionog maksimuma:

$$Mp = \sum_i w_i (y_{im} - y_{ic})^2 \quad 6.3$$

gde je w_i težinski faktor koji je jednak :

$$w_i = \frac{1}{\sigma_i^2} \quad 6.4$$

σ_i - standardna devijacija

Izračunata vrednost (y_{ic}) jednaka je sumi doprinosa svih refleksija u datoj tački $2\theta_i$, pri čemu je doprinos svake refleksije jednak proizvodu integralnog intenziteta te refleksije i funkcije oblika profila raspodele Ω_k [4] :

$$y_{ic} = \sum_k I_k \Omega_k \cdot (2\theta_i, 2\theta_k) \quad 6.5$$

gde je I_k izračunati integralni intenzitet refleksija sa položajem u $2\theta_k$, a k indeks refleksija koje daju doprinos u tački profila $2\theta_i$.

Osnovni problem metode je izbor najoptimalnije funkcije koja opisuje individualni profil refleksije. On zavisi od korišćene geometrijske postavke uređaja na kom je difraktogram sniman. Za rendgenski difraktometar sa Bragg-Bretano-vom geometrijom najbolje se pokazala pseudo-Voight-ova funkcija:

$$\Omega_{pv} = v \cdot \frac{2}{\pi \cdot H_k} \cdot \left| 1 + \frac{4(\theta_i - \theta_k)^2}{H_k^2} \right|^{-1} + (1-v) \cdot \frac{\sqrt{4 \cdot \ln 2}}{\sqrt{\pi \cdot H_k}} \cdot e^{-4 \ln 2 \frac{(\theta_i - \theta_k)^2}{H_k^2}} \quad 6.6$$

v -parametar mešanja

H_k -poluširina refleksije

Poluširina refleksije zavisi od ugla rasejanja. Polazeći od geometrije difrakcionog uređaja Caglioti, Paoletti i Ricci izveli su aproksimativni izraz za ugaonu zavisnost poluširine:

$$H_k = u \cdot \text{tg}^2 \theta + v \cdot \text{tg} \theta + w \quad 6.7$$

u, v, w – konstante koje zavise od geometrijskih karakteristika uređaja.

Utačnjavanje se vrši minimizacijom funkcije 3.8, menjanjem parametara zadanog modela, koji se dele u dve grupe:

1. Strukturni i atomski parametri:

- frakcione koordinate atoma(x, y, z)
- temperaturski faktori(srednji, individualni, izotropni ili anizotropni) B_T
- okupacioni brojevi pojedinih jona u kristalografskim položajima
- parametri rešetke($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$)

2. Profilni parametri:

- parametri poluširine refleksije(u, v, w)
- nula goniometra
- faktor skale
- pozadina
- preferentna orijentacija
- asimetrija

6.3 Skanirajuća elektronska mikroskopija - SEM

Skansirajuća elektronska mikroskopija jedna je od najčešće korišćenih tehnika za karakterizaciju površine kompaktnih materijala. Fokusiranim visokoenergetskim elektronskim snopom sa površine čvrstih uzoraka dobijaju se različiti signali nastali usled interakcija između elektrona i materijala. Na osnovu njih dobijaju se informacije o spoljnoj morfologiji (teksturi), hemijskom sastavu, kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala od kojih je sačinjen uzorak. Podaci se najčešće prikupljaju sa odabranog dela površine pri čemu se dobija dvodimenzionalna slika. Konvencionalnim SEM tehnikama moguće je skenirati oblasti širine između 5 μm i 1cm, pri uvećanjima od 20 do približno 30 000 puta i rezoluciju od 50 do 100 nm. Mogućnost analize specifične tačke uzorka omogućava i semikvantitativno određivanje hemijskog sastava (*engl.* Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDX), kristalne strukture i orijentacije (*engl.* Electron Backscatter Diffraction - EBSD).

Ubrzani elektroni skanirajućeg elektronskog mikroskopa poseduju značajnu količinu kinetičke energije. Do njenog rasipanja na niz različitih signala dolazi usporavanjem upadnog snopa na površini čvrstog uzorka. Dobijeni signali potiču od sekundarnih (*engl. secondary*), rasejanih (*engl. backscattered*) i difraktovanih (*engl. diffracted backscattered*) elektrona, fotona (X-zraci), vidljivog zračenja i toplote. Sekundarni i odbijeni elektroni se najčešće koriste za dobijanje slike uzorka pri čemu sekundarni elektroni prikazuju njegovu morfologiju i topografiju, dok odbijeni elektroni ukazuju na razlike u sastavu multifaznih uzoraka. Neelastičnim sudarima upadnih i elektrona u orbitalama atoma uzorka u materijalu nastaju pobuđeni elektroni. Njihovim vraćanjem u nize energetske stanje emituju se X-zraci tačno određene talasne dužine koja zavisi od razlike u energetskim nivoima elektrona različitih orbitala datog elementa. Na taj način svaki element prisutan u uzorku emituje X-zrake specifične talasne dužine. Kako emitovani X-zraci ne dovode do smanjenja zapremine uzorka, SEM analiza predstavlja nedestruktivnu metodu.

6.4 Transmisiona elektronska mikroskopija –TEM

Transmisioni elektronski mikroskop (TEM) radi na istom principu kao i optički mikroskop, s tom razlikom što se umesto svetlosti koriste elektroni. Mana optičkog mikroskopa je ograničenost uvećanja difrakcionim efektima svetlosti. Kako TEM kao "izvor svetlosti" koristi elektrone čija je talasna dužina znatno niža od veličine posmatranih objekata moguće je dobiti nekoliko hiljada puta bolju rezoluciju nego što je to slučaj kod optičkog mikroskopa. TEM omogućava posmatranje atomskog nivoa materijala i ispitivanje objekata veličine nekoliko angstrema što ovu karakterizacionu tehniku čini nezamenjivom u biologiji, medicini i istraživanju materijala.

"Svetlosni izvor" smesten na vrhu mikroskopa emituje elektrone koji zatim putuju kroz vakumsku cev. Elektroni se ubrzavaju od 100 KeV, pa sve do 1 MeV, a danas su najčešće u upotrebi uređaji koji rade na 200 i 300 KV. Za razliku od optičkog mikroskopa koji za fokusiranje svetlosti koristi staklena sočiva, transmisioni elektronski mikroskop koristi elektromagnetna. Njima se elektroni fokusiraju u veoma tanak snop koji zatim prolazi kroz ispitivani uzorak. U zavisnosti od debljine uzorka neki elektroni snopa se mogu rasejati i izgubiti. Na dnu mikroskopa nalazi se fluorescentni ekran na

koji padaju nerasejani elektroni, formirajući tzv. "osenčenu sliku" (*engl.* shadow image) uzorka sa delovima različite zatamnjenosti u zavisnosti od gustine.

Procesi rasejanja do kojih dolazi prilikom prolaska snopa elektrona kroz uzorak određuju informaciju koju ćemo dobiti. Elastično rasejanje ne dovodi do energetske gubitaka i omogućava dobijanje difrakcionih slika koje nam daju detaljne strukturne informacije. Neelastične interakcije između primarnih elektrona i elektrona uzorka na mestima heterogene strukture kao što su granice čestica ili zrna, prisustvo druge faze, variranja gustine, prisustvo defekata itd. uzrokuju složenu apsorpciju i rasejanje što dovodi do prostorne promene intenziteta transmitovanih elektrona i detekcije navedenih pojava.

Transmisiona elektronska mikroskopija daje dva tipa informacija:

- morfološke (veličina, oblik i uređenje čestica koje sačinjavaju uzorak, kao i njihov odnos na atomskom nivou)
- kristalografske (uređenje atoma u uzorku, detekcija defekata na atomskom nivou).

TEM može biti opremljen i detektorima koji daju informacije o sastavu uzorka. Energetsko-disperziona spektroskopija X-zraka (*engl.* electron dispersive X-ray spectroscopy – EDX) i spektroskopija energetski oslabljenih elektrona (*engl.* electron energy loss spectrometry - EELS) su glavne metode kvalitativne i kvantitativne analize hemijskog sastava uzorka na nanometarskom nivou. Usled mogućnosti kombinovanja strukturnih i kvantitativnih hemijskih informacija ove dve metode su izuzetno korišćene u velikom broju TEM laboratorija.

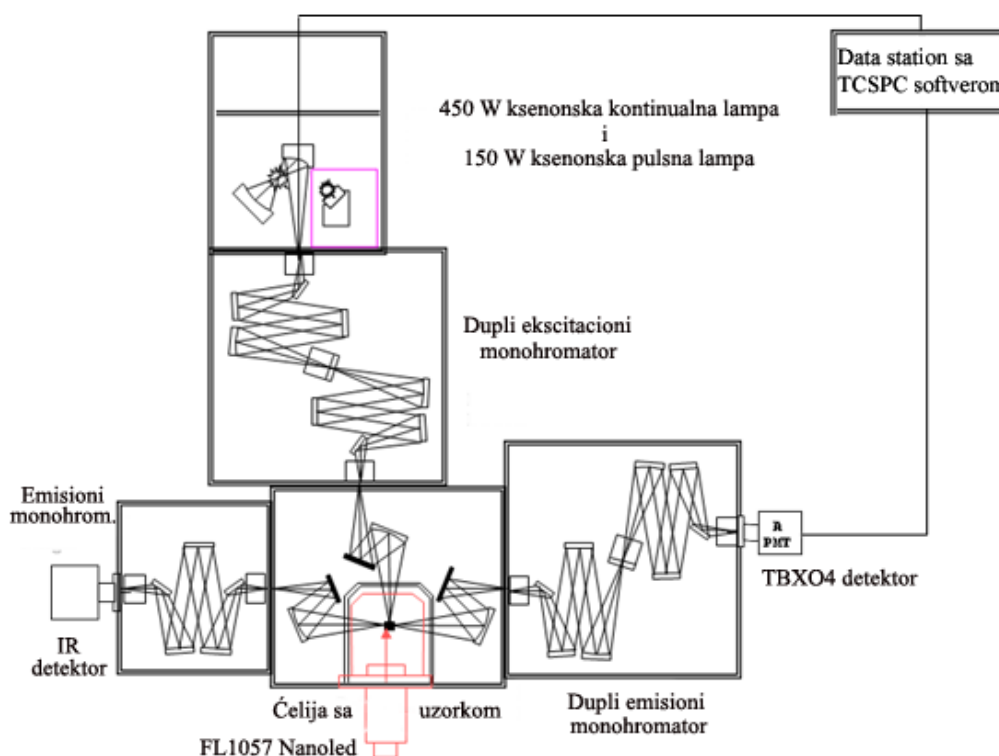
6.5 Spektroskopska karakterizacija materijala

Kao i kod većine spektralnih metoda tako i za merenje luminescencije osnovne komponente instrumenta predstavljaju izvor, monohromator ili sistem za razlaganje talasnih dužina, ćeliju sa uzorkom i detektor.

Izvor svetlosti ili pobude mogu biti lampe, laseri ili LE diode. Komercijalni uređaji uglavnom kao izvor koriste razne lampe jer se njima može postići širi opseg pobude. Najčešće se koriste: halogena, ksenonska, živina, volframova i deuterijumska lampa. Međutim, kao izvor svetlosti mogu se koristiti i laseri različitih talasnih dužina u zavisnosti od toga koja je talasna dužina potrebna za pobudu ispitivanog materijala.

Za selektivno propuštanje svetlosti pobude koriste se filtri ili monohromatori, ako se kao izvor svetlosti koristi lampa. Monohromator mogu biti sa prizmom ili difrakcionom rešetkom. U fluorescentnim spektrofotometrima danas se uglavnom ugrađuju difrakcione rešetke. Nakon pobude luminescentna emitovana svetlost sa uzorka prolazi kroz još jedan filter ili monohromator, a potom se usmerava na detektor. Kada se kao izvor svetlosti koristi laser nije neophodno koristiti filter ili monohromator na ekscitacionoj strani uređaja. Istorijski gledano, u upotrebu su najpre uvedeni uređaji sa filtrima za koje se danas koristi naziv *fluorescentni spektrometar*. Ukoliko instrument u sebi sadrži monohromator onda se naziva *fluorescentni spektrofotometar* ili *spektrofluorometar*.

Sledeću komponentu predstavlja deo sa nosačem uzorka. Emitovana luminescentna svetlost iz ispitivanog uzorka se širi u svim pravcima pa je moguće izvršiti njenu detekciju pod bilo kojim uglom u odnosu na upadni zrak. Nosač uzorka obezbeđuje mogućnost promene geometrije snimanja uzorka i to kada su upadni i emitovani snop normalni na uzorak, kao i geometriju pravog ugla kada se pobudni i emitovani snop nalaze pod pravim uglom.



Slika 6.5 Šema spektrofluorimetarskog sistema Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon).

U praksi se pokazalo da je najbolje da detektor bude pod pravim uglom u odnosu na pobudni snop svetlosti. Uloga detektora je da svetlost prevede u električni signal. Idealan detektor je onaj koji daje linearan odgovor u širokom opsegu, sa malo šuma i sa velikom osetljivošću. Postoje više tipova detektora koji se koriste u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području, a to su fotomultiplikatori, poluprovodničke fotodiode, CCD kamere (engl. Charge Coupled Device) kao i ICCD kamere sa delom za pojačanje svetlosnog signala.

Deo fotoluminescentnih merenja za potrebe ove disertacije izvršen je na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) koji koristi 450 W Xe- lampu kao izvor kod emisionih merenja i Xe-Hg impulsnu lampu za merenja vremena života. Emisioni spektri uzoraka mogu se snimati u opsegu od 200 do 800 nm korišćenjem TBX-04-D PMT detektora. Šema spektrofluorimetarskog sistema Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) data je na slici 6.5, a izgled uređaja dat je na slici 6.6.



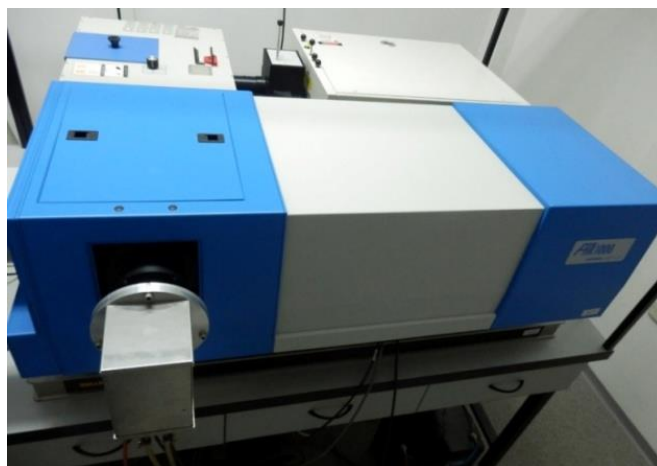
Slika 6.6 Spektrofluorimetar Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 Model FL3-221.

Pored osnovnih komponenti koje omogućavaju merenja emisionih i ekscitacionih spektara, spektrofluorimetarski sistem Fluorolog-3 Model FL3-221 sadrži i dodatak koji

omogućava merenje vremena života emisije DS (*engl.* Data Station) sa integrisanim TCSPC softverom (*engl.* Time Correlated Single Photon Counting). Kod ove tehnike pobudna svetlost je impulsna, idealno sa impulsima kraćim od vremena života luminescencije. Emisija uzorka dobija se iz serije ponovljenih impulsa merenjem broja fotona koji se detektuje u mernim kanalima koji predstavljaju vremena dolaska fotona na detektor. Fluorescencija dobijena serijom ekscitacionih impulsa formira krivu iz koje se računa vreme života merenog uzorka. Kompletna kriva se dobija istovremeno omogućavajući na taj način izuzetno brzo eksperimentalno merenje.

Pored navedenih komponenti, spektrofluorimetarski sistem Fluorolog-3 Model FL3-221 sadrži i komponente koje nisu korišćene prilikom izrade ove teze. IR detektor kome prethodi jednostruki emisioni monohromator omogućava merenja u infracrvenom delu spektra.

Za merenje vremena života pobuđenih stanja na temperaturama od 10 do 300 K korišćen je spektrofluorimetarski sistem Horiba Jobin-Yvon Model FHR-1000 sa iCCD detektorom (slika 6.7). Za pobudu je korišćen OPO laser. Sistem sadrži i termo-električno hlađeni fotomultiplikator (hlađenje sa Peltije-ovim elementom). Monohromator je jednostruki sa fokalnim rastojanjem od jednog metra, takođe sadrži dve difrakcione rešetke od 300 i od 1800 zarezova po milimetru, koje se mogu birati zavisno od rezolucije koju želimo postići. Veća spektralna rezolucija postiže se korišćenjem difrakcione rešetke od 1800 zarezova, ali je signal nekoliko puta slabiji. Kako za potrebe ovog rada nije bila neophodna velika spektralna rezolucija korišćena je difrakciona rešetka sa 300 zarezova po milimetru.



Slika 6.7 Spektrofluorimetar Horiba Jobin-Yvon Model FHR-1000.

U delu za postavljanje uzorka predviđena je mogućnost montaže krio sistema prikazanog na slici 6.8. Kriostat Advance Research Systems radi sa zatvorenim sistemom napunjenim helijumom i omogućava postizanje minimalne temperature od 9 K.



Slika 6.8 Krio sistem Advance Research Systems.

OPO laser (Optički parametarski oscilator) se sastoji od optičkog rezonatora i nelinearnog kristala. Optički parametarski oscilator je oscilator koji radi u opsegu optičkih frekvencija. On pretvara ulazni laserski elektromagnetni talas (tzv. "pumpa") sa frekvencijom ω_p u dva izlazna talasa niže frekvencije ω_s i ω_i pomoću drugog reda nelinearnih optičkih interakcija. Zbir energija izlaznih fotona jednak je energiji ulaznog fotona. Iz istorijskog razloga, dva izlazna talasi nazivaju se "signal" i "idler", gde je talas sa višom frekvencijom signal, a sa manjom idler. Postoje kontinualni i impulsni OPO laseri, što je impulsna verzija lakša za izgradnju jer su za nelinearne efekte potrebne veće gustine energije pumpe.

Da bi došlo do nelinearnog efekta potrebno je postići da sva tri talasa pumpa, signal i idler budu sa istom fazom (phasematching). Ovaj uslov se može ispuniti promenom geometrije odnosno položaja nelinearnih kristala. OPO laseri kod kojih se može menjati frekvencija obično u rezonatoru imaju dva nelinearna kristala. Takođe ovaj uslov se može postići i promenom temperature nelinearnog kristala ili promenom dužine rezonatora.

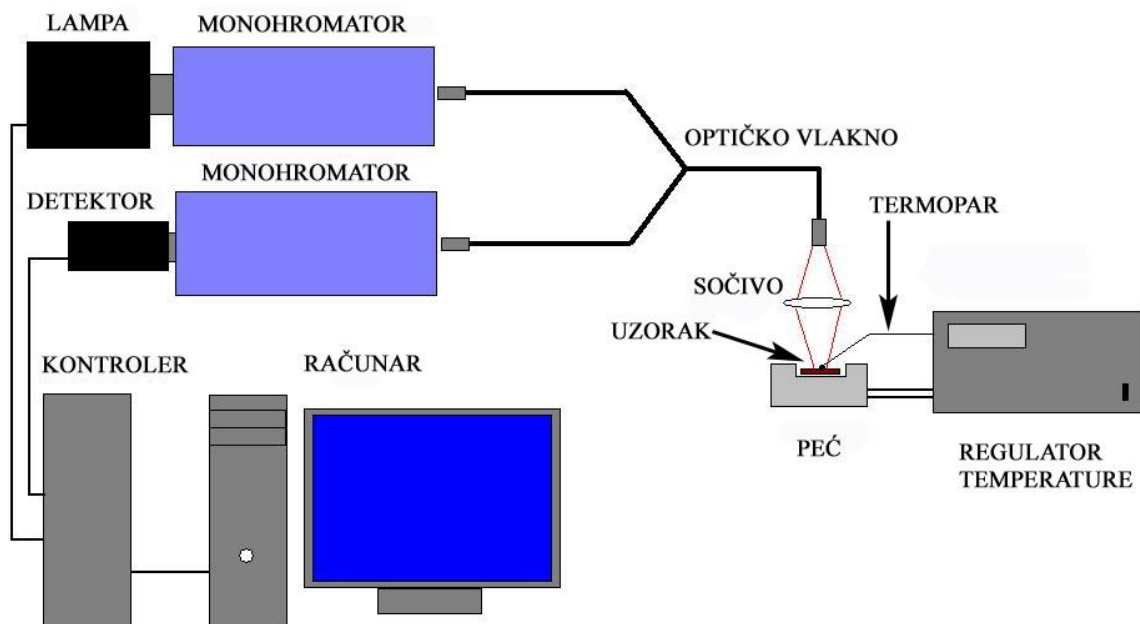


Slika 6.9 OPO laser EKPSLA model NT 342/3

Zbog mogućnosti promene talasne dužine emisije, uskih emisionih linija i velikih energija našli su primenu u spektroskopiji. Za merenje vremena života pobuđenih stanja jona retkih zemalja u ovom radu korišćen je OPO laser EKPSLA model NT 342/3 (slika 6.9) koji ima mogućnost promene talasne dužine u opsegu od 220 nm do 2300 nm sa korakom od 0,1nm. Laser radi u impulsnom režimu kod koga je trajanje impulsa 5ns sa frekvencijom od 10 impulsa u sekundi i sa maksimalnom energijom na 430 nm od 45 mJ.

6.6 Luminescentna merenja u funkciji temperature

Merenje luminescentnih karakteristika materijala na visokim temperaturama izvršena su na sistemu čija je šema prikazana na slici 6.10. Sistem se sastoji od fluorimetra sa ulaznim i izlaznim monohromatorima, adaptera sa optičkim kablom i peći za grejanje uzorka sa kontrolerom temperature.



Slika 6.10 Sistem za merenje luminescentnih karakteristika materijala na visokim temperaturama

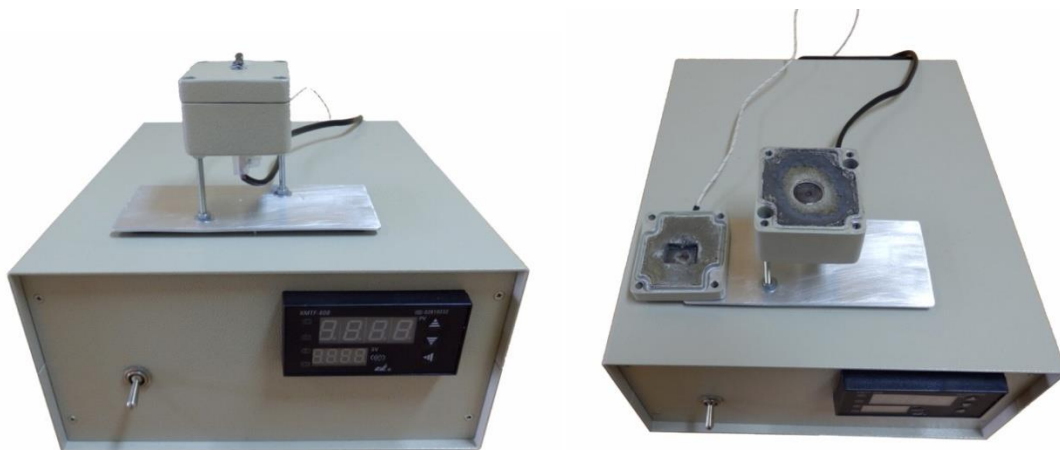
Fluorimetar Fluorolog-3 Model FL3-221 u delu za postavljanje uzorka ima predviđenu mogućnost za postavljanje adaptera sa optičkim kablom.

Optički kabl je sastavljen od dva kabla koji se spajaju u jedan (fiber-optički kapler) slika 6.11. Između kraja optičkog kabla i uzorka postavljeno je kvarcno sabirno sočivo za fokusiranje snopa pobudne svetlosti na uzorak. Sočivo se postavlja na rastojanju od dve fokalne dužine sočiva. Takođe ovo sočivo ima funkciju da emitovanu luminescentnu svetlost sa uzorka fokusira na kraj optičkog vlakna. Položaj kraja optičkog kabla, kolimacionog sočiva i peći podešavaju se tako da se fokus pobudne svetlosti nalazi pored vrha termopara i da se pri tome dobije maksimalni signal luminescencije.



Slika 6.11 Adapter sa optičkim kablom

Peć za grejanje uzorka konstruisana je i napravljena u našoj laboratoriji (slika 6.12). Spiralni grejač prečnika 14 mm zatopljen je u toplotni izolator od šamota koji se nalazi u metalnoj kutiji. Na poklopcu metalne kutije peći nalazi se kvarcni prozor (temperatura topljenja kvarca je 1800°C) koji je transparentan u ultraljubičastom, vidljivom kao i u infracrvenom delu spektra. Takođe u poklopcu peći nalazi se termopar K-tipa (maksimalna temperatura merenja 1370°C) koji prilikom zatvaranja peći dolazi u kontakt sa površinskim delom uzorka koji je u obliku tablete prečnika 12 mm.



Slika 6.12 Peć za grejanje uzorka sa regulatorom temperature

Ovakvom postavkom je omogućeno da stabilisana odnosno merena temperatura uzorka bude u oblasti na kojoj se mere luminescentne karakteristike uzorka. Maksimalna temperatura peći je 900°C .

Signal sa termopara dovodi se do regulatora temperature koji u sebi ima ugrađenu samopodešavajuću PID (proporcionalno integralno diferencijalnu) regulaciju. Naime postoji mogućnost da uređaj posle nekoliko ciklusa grejanja i hlađenja sam odredi vrednosti PID parametara, kao i mogućnost da se ti parametri unesu ručno. Na osnovu dobijenog napona sa termopara kontroler proračunava intenzitet struje koju pušta kroz grejač. Temperatura uzorka stabilisana je oko zadate vrednosti u opsegu od $\pm 1^\circ\text{C}$.

Uzorci termofosfora korišćeni u ovoj doktorskoj disertaciji dobijeni su u obliku prahova hemijskim metodama koje su navedene u delu 7. Prahovi su presovani u tablete prečnika 12 mm i debljine 3 mm ručnom hidrauličnom presom Perkin Elmer model 062 566. Zavisno od vrste materijala korišćena je različita sila prilikom pravljenja tableta. Za seskviokside za kompaktne tablete bilo je dovoljno upotrebiti silu od 20 kN, dok je za ortovanadate bila potrebna sila od 100 kN. Nakon presovanja tablete su žarene u vazdušnoj atmosferi na temperaturi od 1100°C 5 sati. Izgled tablete $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ korišćene za merenje data je na slici 6.13.



Slika 6.13 Fosfor $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ pod ultraljubičastim svetlom u obliku tablete korišćen za merenje luminescencije u funkciji temperature

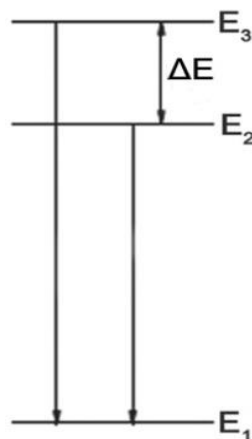
7. REZULTATI I DISKUSIJA

7.1 Temperaturska zavisnost emisionih spektra

Metoda odnosa intenziteta bazira se na izboru dve emisione linije u fotoluminescentnom spektru i određivanju temperature na osnovu odnosa njihovih intenziteta. Na ovaj način eliminišu se greške koje su posledica fluktuacija intenziteta izvora pobude, promena ekscitacionih linija usled promene temperature i nehomogene raspodele dopantnih jona. Poseban slučaj metode odnosa intenziteta uzima u obzir fluorescentne intenzitete dva bliska "termalno spregnuta" energetska nivoa čija je relativna naseljenost u skladu sa Bolcmanovom raspodelom i zavisna je od temperature i energetskog procepa (slika 7.1). Mehanizam koji stoji iza ovog fenomena je termalizacija, kada su energetske novoi retke zemlje dovoljno bliski (razlika energija ΔE oko 1000 cm^{-1}). Relativna populisanost između takva dva nivoa, R , koja je u skladu sa Bolcmanovom raspodelom, može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$R = \frac{I_{31}}{I_{21}} = B + C \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad 7.1$$

gde je: k Boltzmanova konstanta, $k = 0.695\,034\,76(63) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, ΔE energetska razlika između dva pobuđena nivoa i T temperatura.



Slika. 7.1. Šema energetskih nivoa

Promena odnosa intenziteta R sa temperaturom predstavlja osetljivost senzora S:

$$S = \left| \frac{dR}{dT} \right| = R \left(\frac{\Delta E}{kT^2} \right) \quad 7.2$$

7.1.1 Seskvioksidi dopirani jonima retkih zemalja

Hemijski gledano seskvioksidi su oksidi koji na svaka dva atoma metala sadrže tri atoma kiseonika. Najveći broj seskvioksida sadrži trovalentne metalne katjone (+3) i dvovalentni kiseonik (-2). Seskvioksidi retkih zemalja predstavljaju grupu jedinjenja koja su interesantna kako sa tehnološkog, tako i sa naučnog aspekta. Kombinacija elektronske konfiguracije i veličine lantanidnih atoma čini ove okside termički najstabilnijim među poznatim supstancama. Zahvaljujući svojim izuzetnim termomehaničkim osobinama, dielektričnoj konstanti, indeksu prelamanja i širini zabranjene zone, oksidi, prvenstveno itrijuma, gadolinijuma, lutecijuma i skandijuma predstavljaju izuzetno dobre matrice za dopiranje jonima retkih zemalja.

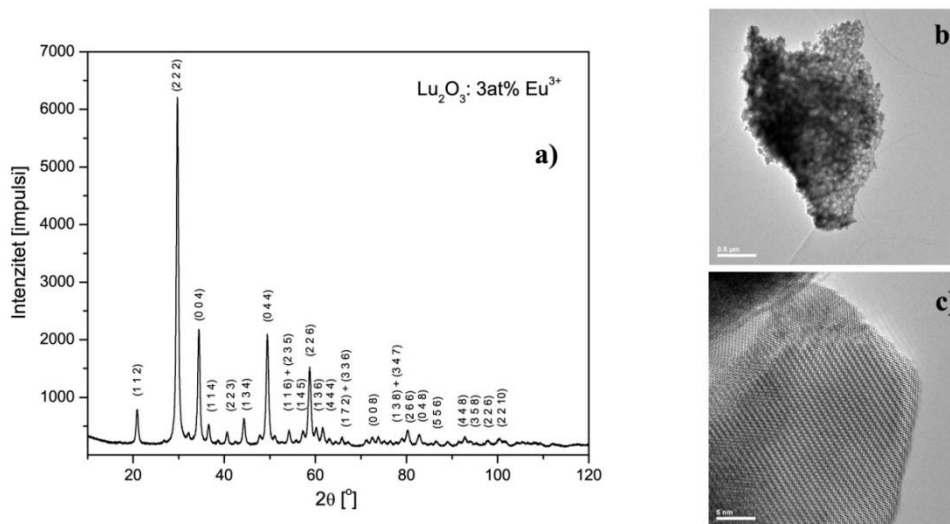
U ovom istraživanju koristili smo veoma jednostavnu, brzu i energetski efikasnu metodu polimerno-kompleksnog rastvora. Ovom metodom dobijaju se dobro kristalisani prahovi uniformnih svojstava [113]. Rendgenostrukturna analiza (XRD) izvršena je na sobnoj temperaturi koristeći Philips PW 1050 difraktometar sa Cu-K α 1,2 (Ni filter) izvorom X-zraka. TEM merenja izvršena su na elektronskom mikroskopu Philips/FEI CM300 koji radi na 300 kV. Pravljenje modela strukture i HRTEM simulacija urađena je koristeći JEMS program [113]. Fotoluminescentna merenja izvršena su u funkciji temperature na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) koji koristi 450 W Xe- lampu i TBX-04-D PMT detektor.

7.1.1.1 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

Seskvioksidi retkih zemalja zahvaljujući izuzetnim termo-mehaničkim svojstvima, hemijskoj stabilnosti, indeksu prelamanja i širini zabranjene zone predstavljaju izuzetno dobre matrice. Među njima, lutecijum(III)-oksid (Lu_2O_3) sa širokim energetskim procepom (≈ 5.8 eV), visokom tačkom topljenja (≈ 2763 K), velikom gustinom (≈ 9.42 g cm^{-3}) i atomskim brojem ($Z = 71$) predstavlja potencijalno dobru matricu za ugradnju aktivatorskih jona.

Difraktogram reprezentativnog uzorka $\text{Lu}_2\text{O}_3:3\text{at.}\%\text{Eu}^{3+}$ prikazan je na slici 7.2a. XRD analiza potvrdila je kubičnu kristalnu strukturu bigzbitnog tipa, prostorne grupe Ia $\bar{3}$. XRD difraktogram indeksiran je na osnovu ICCD kartice broj 12-0728 kubične Lu_2O_3 strukture. Uski, intenzivni difrakcioni pikovi ukazuju na dobru kristalnost uzorka.

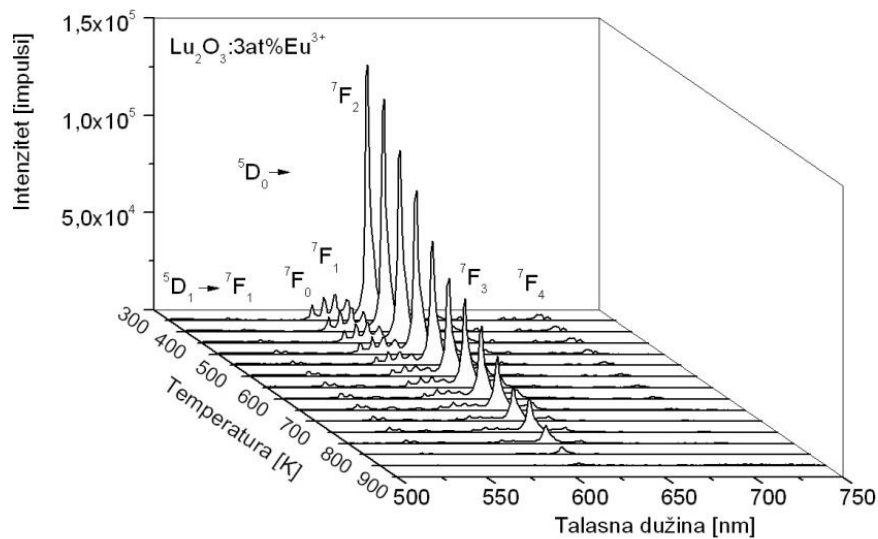
Transmisionom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija reprezentativnog uzorka $\text{Lu}_2\text{O}_3:3\text{at.}\%\text{Eu}^{3+}$ na nanometarskom nivou (slika 7.2b). Visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) potvrdila je da je dobijena kristalna struktura bez ikakvih nepravilnosti, što je u skladu sa rezultatima dobijenim rendgenostrukturnom analizom (slika 7.2c).



Slika. 7.2. a) XRD difraktogram $\text{Lu}_2\text{O}_3:3\text{at.}\%\text{Eu}^{3+}$ indeksiran na osnovu ICCD kartice broj 12-0782 (Lu_2O_3), b) TEM slika uzorka, i c) HRTEM slika pojedinačne nanočestice.

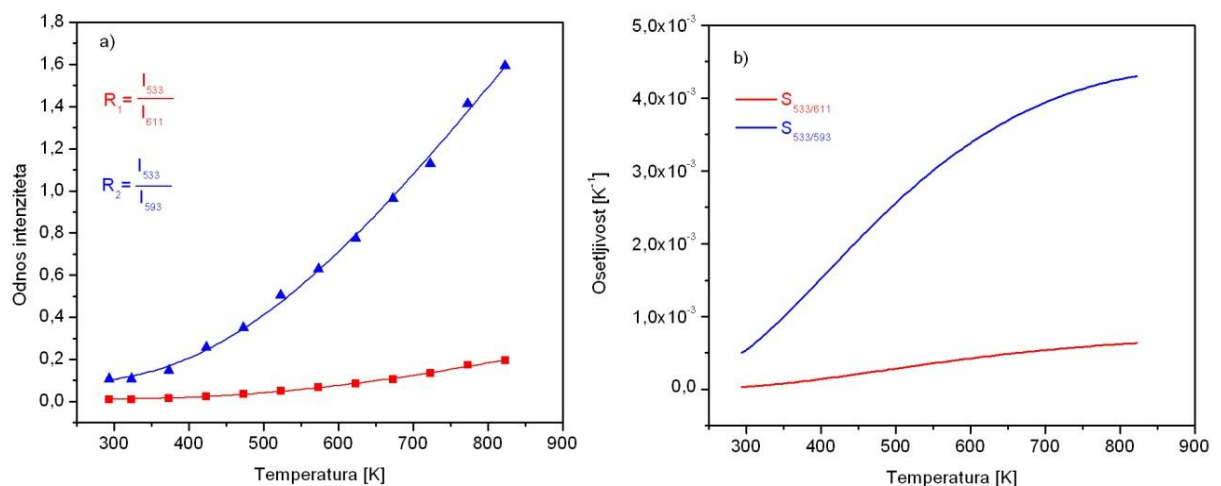
Fotoluminescentni emisijski spektri $\text{Lu}_2\text{O}_3:3\text{at.}\%\text{Eu}^{3+}$ uzorka snimljeni u temperaturnom opsegu 300-825K prikazani su na slici 7.3. Emisione linije smeštene

oko 580, 593, 611, 656 i 708 nm odgovaraju ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ prelazima Eu^{3+} jona, dok linija oko 533 nm odgovara ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ prelazu.



Slika 7.3. Emisioni spektri uzorka $Lu_2O_3:3at.\% Eu^{3+}$ u temperaturskom opsegu 300-825 K.

Emisione spektre snimljene u temperaturnom opsegu od 300 K do 825 K smo iskoristili za određivanje temperaturne zavisnosti odnosa intenziteta emisija. Odnos intenziteta ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+} u funkciji temperature dat je na slici 7.4 a.



Slika 7.4. a) Odnosi I_{533}/I_{611} intenziteta u zavisnosti od temperature. Puna linija predstavlja slaganje po jednačini 7.1 b) Kriva izračunate osjetljivosti senzora u zavisnosti od temperature.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dali su sledeće vrednosti:

$B=0,08$ $C = 15,81$ i $\Delta E = 1344 \text{ cm}^{-1}$ za I_{533}/I_{593} odnos

$B=0,01$ $C = 3,06$ i $\Delta E = 1596 \text{ cm}^{-1}$ za I_{533}/I_{611} odnos.

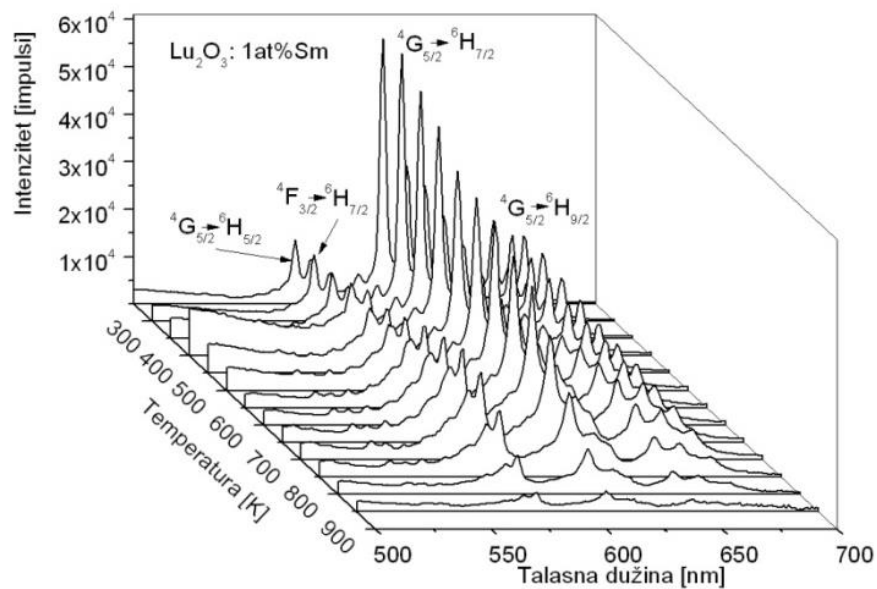
Osetljivost senzora definisana jednačinom 7.2 iznosila je:

$4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 825 K za I_{533}/I_{593} odnos i

$6,3 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ na 825 K za I_{533}/I_{611} odnos.

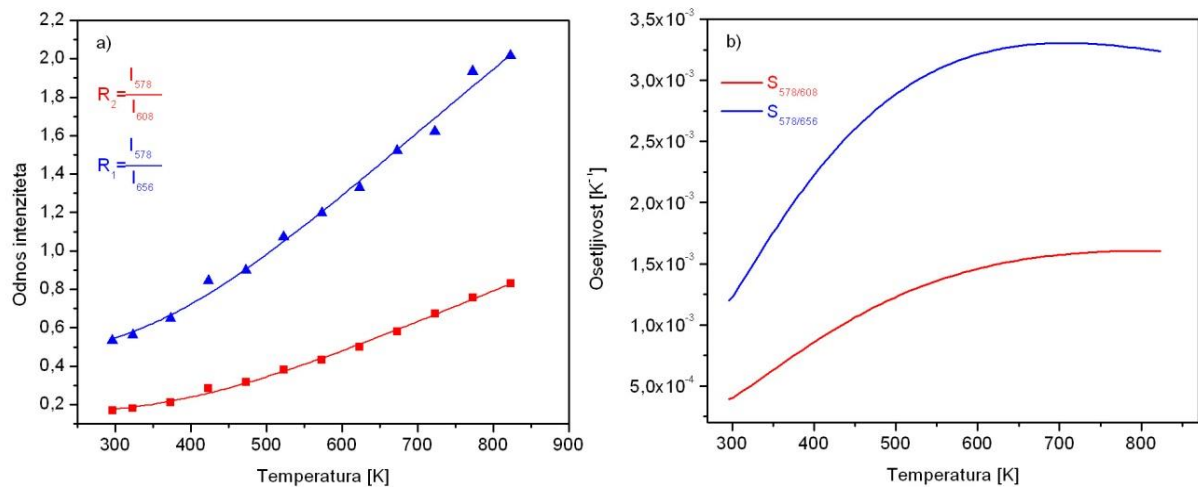
7.1.1.2 $\text{Lu}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$

Šematski prikaz karakterističnih prelaza u uzorku $\text{Lu}_2\text{O}_3:1\text{at.}\%\text{Sm}^{3+}$ koji su snimljeni u temperaturnom opsegu 300-825 K prikazani su na slici 7.5. Tri emisione linije smeštene oko 570, 578, 608 i 656 nm odgovaraju ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, ${}^6\text{H}_{9/2}$ prelazima Sm^{3+} jona, redom. Odnosi intenziteta prelaza ${}^4\text{F}_{3/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (emisiona linija na 578 nm) sa prelazima ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ (608 nm) i ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ (656 nm) prikazani su na slici 7.6 a.



Slika 7.5. Emisioni spektri uzorka $\text{Lu}_2\text{O}_3:1\text{at.}\%\text{Sm}^{3+}$ u temperaturnom opsegu 300-825 K.

Za date odnose emisionih linija izračunata je osetljivost koja je prikazana na slici 7.6 b.



Slika 7.6. a) Odnosi intenziteta $Lu_2O_3:1at.\% Sm^{3+}$ I_{578}/I_{656} i I_{578}/I_{608} u zavisnosti od temperature. Puna linija predstavlja slaganje po jednačini 7.1 b) Kriva izračunatih osetljivosti senzora u zavisnosti od temperature.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dali su sledeće vrednosti:

$B=0,15$ $C = 4,7$ i $\Delta E = 1119 \text{ cm}^{-1}$ za I_{578}/I_{608} odnos i

$B=0,47$ $C = 8,6$ i $\Delta E = 983 \text{ cm}^{-1}$ za I_{578}/I_{656} odnos.

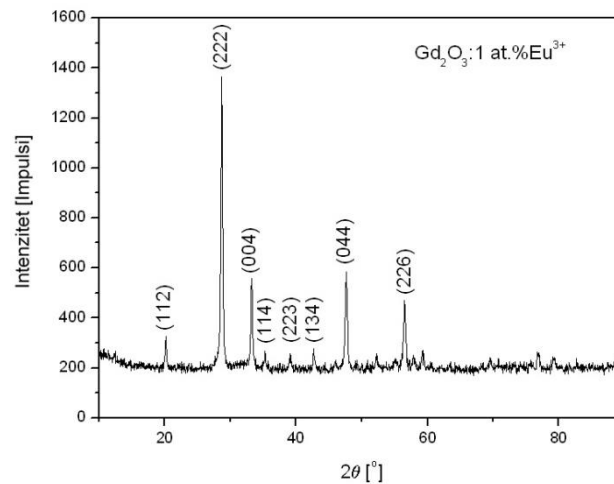
Maksimalna osetljivost iznosila je:

$1,6 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 700 K za I_{578}/I_{608} odnos i

$3,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 680 K za I_{578}/I_{656} odnos.

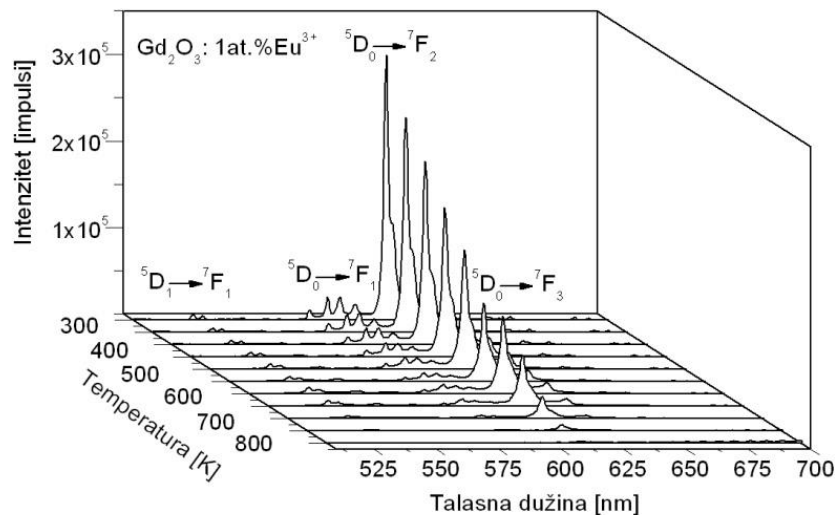
7.1.1.3 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$

Difraktogram reprezentativnog uzorka $Gd_2O_3:1at.\% Eu^{3+}$ prikazan je na slici 7.7. XRD analiza potvrdila je kubičnu kristalnu strukturu bigzbitnog tipa, prostorne grupe Ia3. XRD difraktogrami indeksirani su na osnovu ICCD kartice broj 12-0797 kubične Gd_2O_3 strukture.



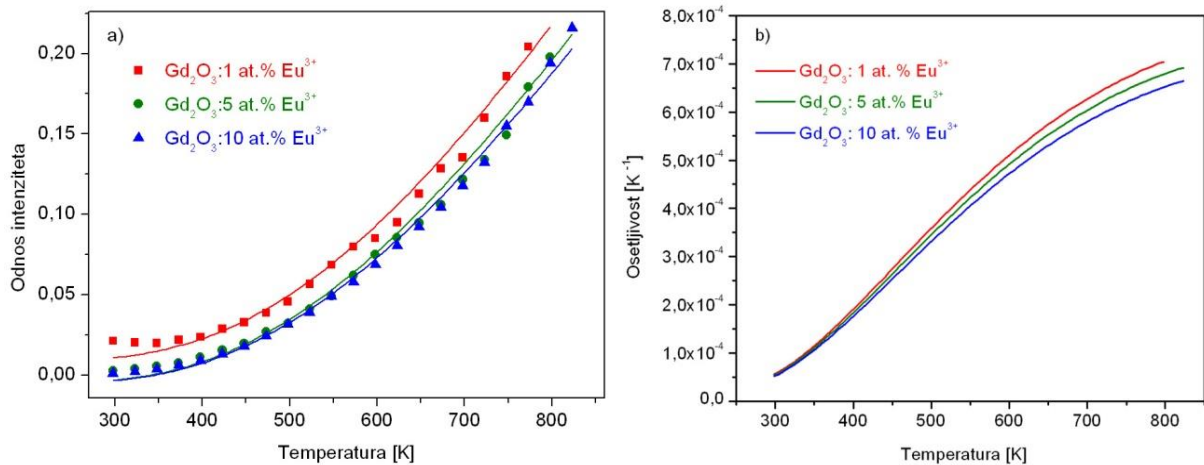
Slika 7.7. XRD difraktogram $Gd_2O_3:3at.\%Eu^{3+}$ indeksiran na osnovu ICCD kartice broj 12-0797 (Gd_2O_3).

Fotoluminescentni emisijski spektri $Gd_2O_3:1at.\%Eu^{3+}$ uzorka snimljeni u temperaturnom opsegu 300-825 K prikazani su na slici 7.8. U ovom slučaju energija ΔE između 5D_1 i 5D_0 nivoa Eu^{3+} jona određena iz ekscitacionog spektra i iznosila je 1500 cm^{-1} .



Slika 7.8. Emisioni spektri uzorka $Gd_2O_3:1at.\%Eu^{3+}$ u temperaturnom opsegu 300-800 K.

Odnos intenziteta $^5D_1 \rightarrow ^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+} u funkciji temperature za tri različite koncentracije dopanta dat je na slici 7.9 a. Za date odnose emisijskih linija izračunate su osjetljivosti koja su prikazane na slici 7.9 b.



Slika 7.9. (a) Odnosi intenziteta Gd_2O_3 I_{533}/I_{611} za različite koncentracije dopantnog jona Eu^{3+} u zavisnosti od temperature. Puna linije predstavljaju slaganje po jednačini 7.1 (b) Kriva izračunatih osetljivosti senzora u zavisnosti od temperature za tri različite koncentracije.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dali su sledeće vrednosti:

$C=3,11$ i $\Delta E=1500\text{ cm}^{-1}$ za 1 at.% Eu^{3+} ,

$C=2,99$ i $\Delta E=1500\text{ cm}^{-1}$ za 5 at.% Eu^{3+} i

$C=2,87$ i $\Delta E=1500\text{ cm}^{-1}$ za 10 at.% Eu^{3+} .

Maksimalna osetljivost senzora iznosila je:

$7,1 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ na 800 K za koncentraciju od 1 at.% Eu^{3+} ,

$6,8 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ na 800 K za koncentraciju od 5 at.% Eu^{3+} i

$6,5 \times 10^{-4}\text{ K}^{-1}$ na 800 K za koncentraciju od 10 at.% Eu^{3+} .

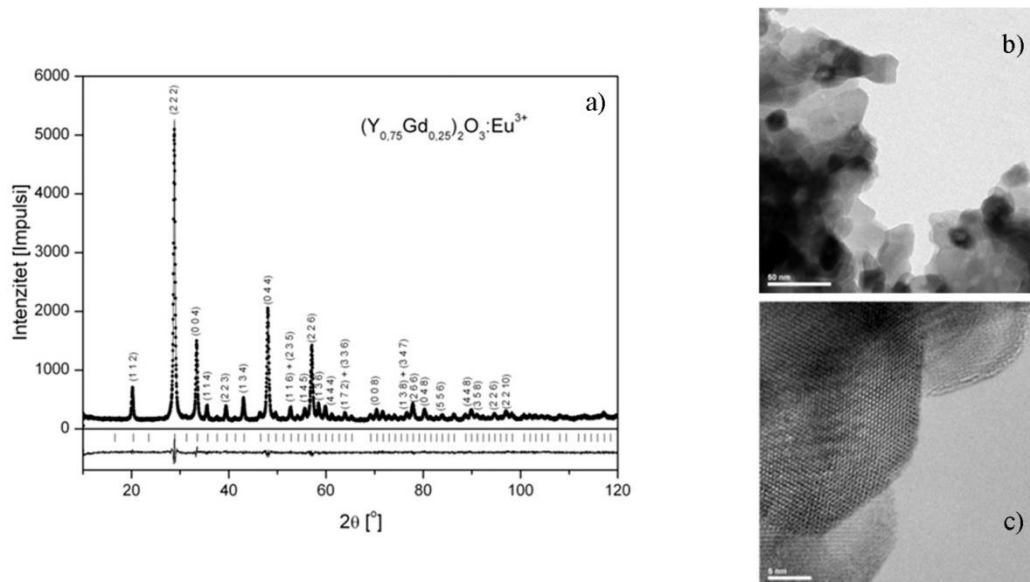
7.1.1.4 $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3: Eu^{3+}$

Polikristalni $(Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$ dopiran europijumom jedan je od najpoznatijih luminescentnih materijala za dobijanje crvene svetlosti u optoelektronici [114] [115]. Zahvaljujući tome što oba konstitutivna oksida, Y_2O_3 i Gd_2O_3 , kristališu u kubičnoj bigzbitnoj strukturi, prostorne grupe $Ia\bar{3}$, njihovi mešoviti sistemi formiraju čvrste rastvore. Ovaj mešoviti oksidni fosfor izuzetno je dobar scinitlator koji se već

komercijalno koristi u medicinskoj tomografiji za dobijanje scintilatora na bazi keramika velikih gustina [116].

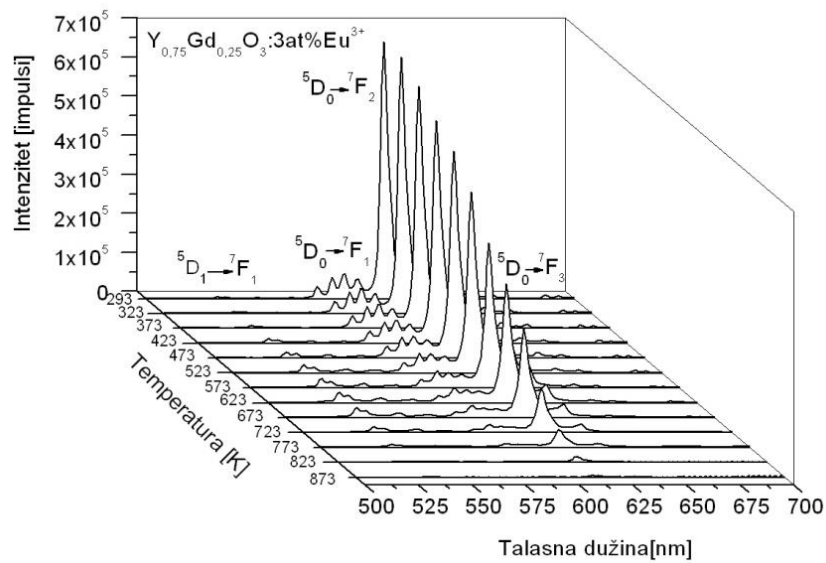
Difraktogram reprezentativnog uzorka $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3:3at.\% Eu^{3+}$ prikazan je na slici 7.10 a. XRD analiza potvrdila je kubičnu kristalnu strukturu bigzbitnog tipa, prostorne grupe Ia3. XRD difraktogrami indeksirani su na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 kubične Y_2O_3 strukture.

Transmissionom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija reprezentativnog uzorka $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3:3at.\% Eu^{3+}$ na nanometarskom nivou (vidi sliku 7.10b.). Visokorezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (HRTEM) potvrdila je da je dobijena kristalna struktura bez ikakvih nepravilnosti, što je u skladu sa rezultatima dobijenim rendgenostrukturnom analizom (slika 7.10 c).



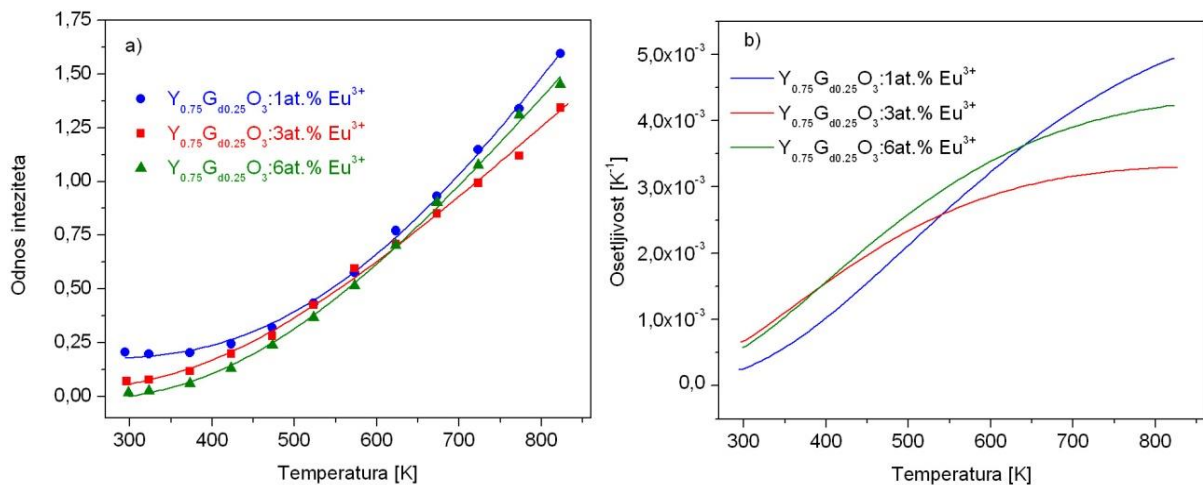
Slika. 7.10. a) XRD difraktogram $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3:3at.\% Eu^{3+}$ indeksiran na osnovu JCPDS kartice broj 41-1105 (Y_2O_3), b) TEM slika uzorka i c) HRTEM slika pojedinačne nanočestice.

Fotoluminescentni emisijski spektri $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3:3at.\% Eu^{3+}$ uzorka snimljeni u temperaturnom opsegu 300-870 K prikazani su na slici 7.11. U slučaju Eu^{3+} jona temperatura se može pratiti odnosom intenziteta ${}^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$.



Slika 7.11. Emisioni spektri uzorka $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3:3at.\%Eu^{3+}$ u temperaturskom opsegu 300-800 K.

Na slici 7.12 a dat je odnos intenziteta I_{533}/I_{593} u funkciji temperature za tri koncentracije 1, 3 i 6 at.% Eu^{3+} . Za date odnose emisionih linija izračunate su osjetljivosti koja su prikazane na slici 7.12 b.



Slika 7.12. (a) Odnosi intenziteta I_{533}/I_{593} $Y_{0,75}Gd_{0,25}O_3$ u zavisnosti od temperature za različite koncentracije dopantnog jona. Puna linija predstavljaq slaganje po jednačini 7.1, (b) Krive izračunate osjetljivosti senzora u zavisnosti od temperature za tri različite koncentracije Eu^{3+} .

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dali su sledeće vrednosti:

$B=0,16$ $C=24,84$ i $\Delta E = 1633 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 1at.% Eu^{3+} ,

$B=0,07$ $C=10,4$ i $\Delta E = 1186 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 3at.% Eu^{3+} i

$B=0,16$ $C=15,15$ i $\Delta E = 1317 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 6at.% Eu^{3+} .

Maksimalne osetljivosti senzora na 820K za tri različite koncentracije iznosile su:

$5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 1 at% Eu^{3+} ,

$3,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 3 at% Eu^{3+} i

$4,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 6 at% Eu^{3+} .

7.1.2 Ortovanadati dopirani jonima retkih zemalja

Ortovanadati retkih zemalja, sa opštom formulom RVO_4 ($\text{R} = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}, \text{Gd}$ ili Lu), su izuzetno važne matrice za dopiranje retkim zemljama sa značajnom praktičnom primenom u proizvodnji izvora veštačkog svetla [1]. Komercijalni YVO_4 aktiviran Eu^{3+} jonima važan je crveni fosfor i upotrebljava se u televizorima u boji, katodnim cevima i živinim lampama visokog pritiska [117]. Sa druge strane, nedovoljno ispitani GdVO_4 je zbog bolje termalne provodljivosti i većeg emisionog i apsorpcionog preseka privukao značajnu pažnju u skorije vreme [118].

Tri uzorka GdVO_4 dopirana Eu^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+} sintetisana su visokotemperaturnom sintezom u čvrstoj fazi [119].

Rendgenostrukturalna analiza izvršena je na sobnoj temperaturi koristeći Philips PW 1050 difraktometar sa $\text{Cu-K}\alpha_{1,2}$ (Ni filter) izvorom X-zraka. Merenja su rađena u opsegu 10° - 80° , sa korakom 0.02° i vremenom koraka 10 sekundi.

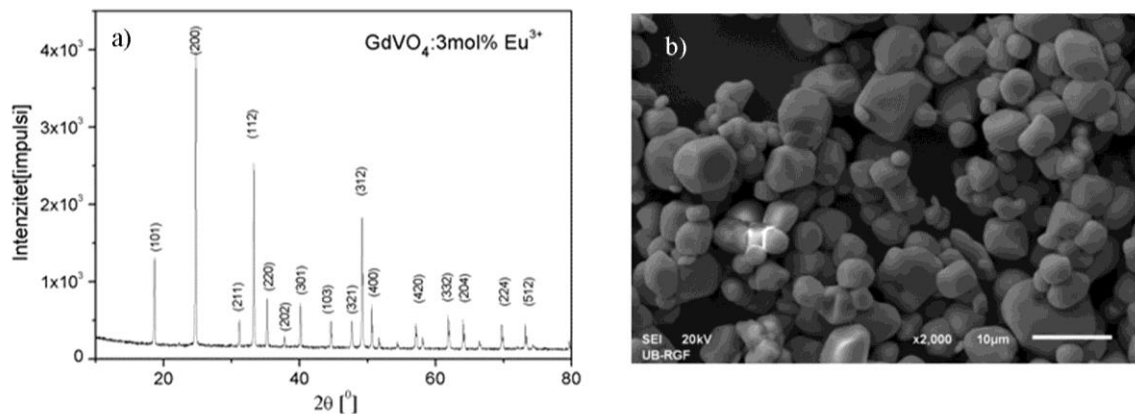
Morfologija sintetisanih uzoraka ispitivana je elektronskom mikroskopijom. SEM merenja izvršena su na Cambridge 250MKIII skenirajućem elektronskom mikroskopu opremljenom mikroanalitičkom jedinicom. Sastav uzorka određen je energetsko-disperzionom spektroskopijom X-zraka (X-ray energy-dispersion spectrometry, EDX) pri 30 kV radnom naponu i vremenu snimanja od 100 s.

Fotoluminescentna merenja izvršena su u funkciji temperature na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) sa 450 W Xe- lampom i TBX-04-D PMT detektorom.

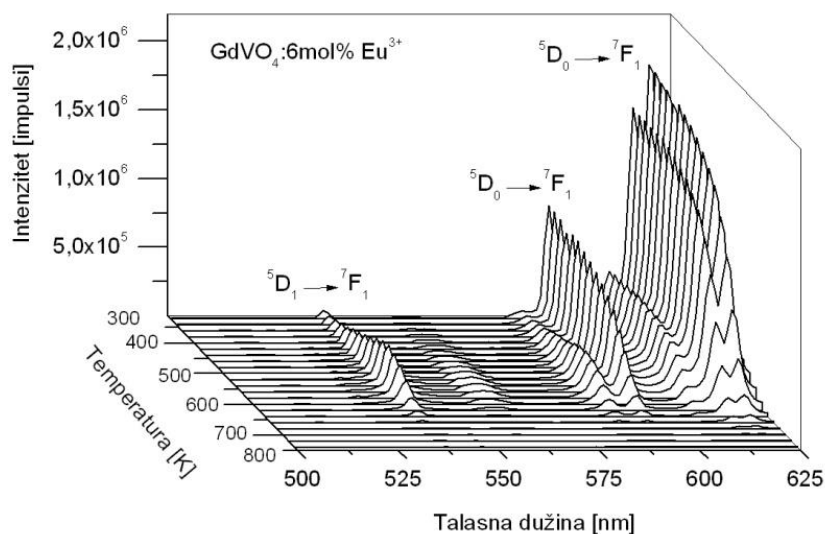
7.1.2.1 GdVO₄:Eu³⁺

Difraktogram uzorka GdVO₄:3mol.% Eu³⁺ prikazan je na slici 7.13 a. XRD analiza potvrdila je uspješno formiranje čiste faze GdVO₄. XRD difraktogram indeksiran je na osnovu JCPDS kartice # 17–0260. Uski, intenzivni difrakcioni pikovi ukazuju na dobru kristalnost uzorka.

Skaniраjućom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija reprezentativnog uzorka GdVO₄:3mol.% Eu³⁺ (slika 7.13 b).



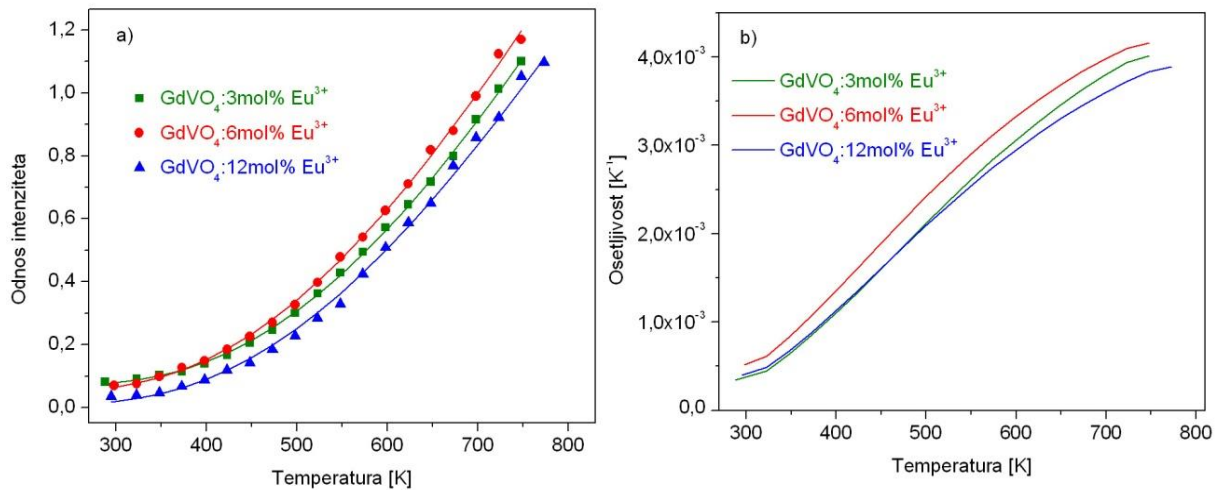
Slika. 7.13. a) XRD analizom je potvrđeno formiranje čistog, dobro kristalisanog GdVO₄:3mol%Eu³⁺ (JCPDS kartica # 17–0260). b) SEM reprezentativnog uzorka GdVO₄:Eu³⁺ dobijenog visokotemperaturskom sintezom u čvrstoj fazi



Slika 7.14. Emisioni spektri uzorka GdVO₄:6mol%Eu³⁺ u temperaturskom opsegu 300-800 K.

Fotoluminescentni spektri snimljeni su u temperaturskom opsegu 300-825 K i za uzorak koji sadrži 6mol% Eu^{3+} prikazani su na Slici 7.14. Tri najintenzivnija prelaza $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ obeleženi su na slici.

Temperaturska zavisnost odnosa intenziteta prelaza $^5\text{D}_1 \rightarrow ^7\text{F}_1$ i $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ uzoraka GdVO_4 sa 3,6 i 12 mol.% Eu^{3+} prikazana je na slici 7.15 a.



Slika 7.15. (a) Odnosi intenziteta I_{533}/I_{611} GdVO_4 u zavisnosti od temperature za tri koncentracije Eu^{3+} . Puna linija predstavlja slaganje po jednačini 7.1. (b) Krive izračunate osetljivosti senzora u zavisnosti od temperature.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dale su sledeće vrednosti:

$B=0,08$ $C = 19,7$ i $\Delta E = 1530 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 3 mol.% Eu^{3+} ,

$B=0,07$ $C = 17,9$ i $\Delta E = 1426 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 6 mol.% Eu^{3+} i

$B=0,02$ $C = 17,4$ i $\Delta E = 1480 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 12 mol.% Eu^{3+} .

Funkcije osetljivosti senzora u funkciji temperature za različite koncentracije dopanta prikazane su na slici 7.15b, i njihove maksimalne vrednosti su:

$4 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 750 K za koncentraciju od 3 mol.% Eu^{3+} ,

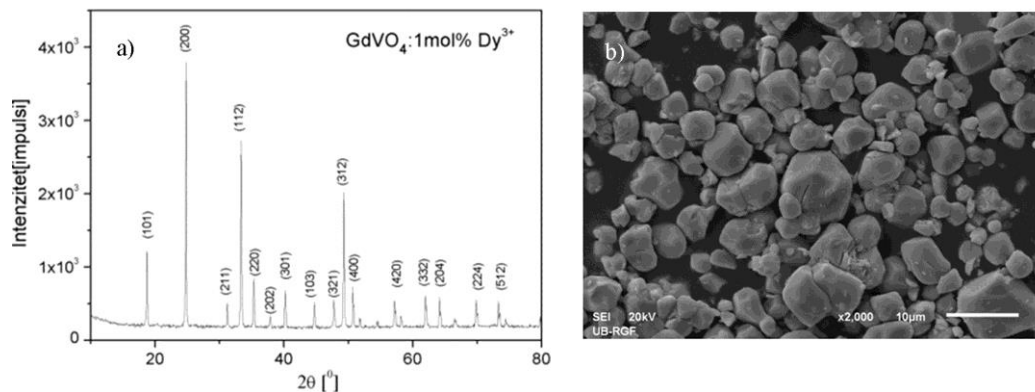
$4,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 750 K za koncentraciju od 6 mol.% Eu^{3+} i

$3,8 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 750 K za koncentraciju od 12 mol.% Eu^{3+} .

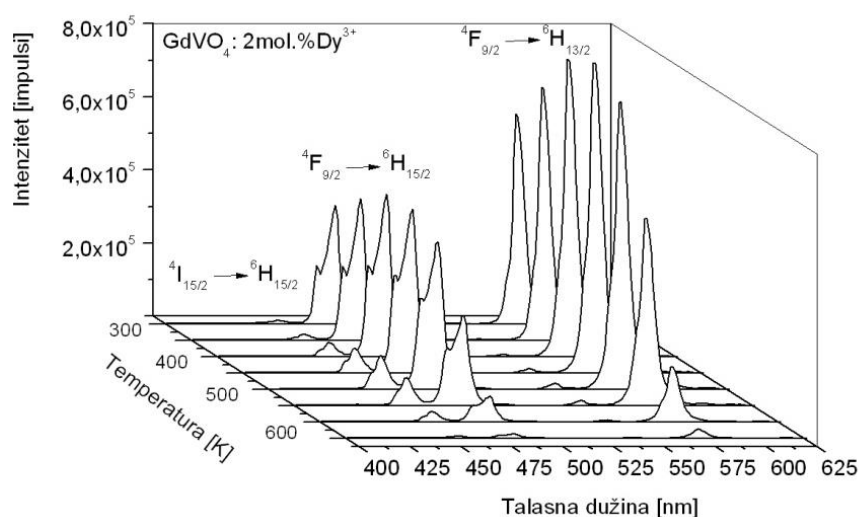
7.1.2.2 GdVO₄:Dy³⁺

Difraktogram uzorka GdVO₄:1mol.% Dy³⁺ prikazan je na slici 7.16 a. XRD analiza potvrdila je uspešno formiranje čiste faze GdVO₄. XRD difraktogram indeksiran je na osnovu JCPDS kartice # 17-0260. Uski, intenzivni difrakcioni pikovi ukazuju na dobru kristalnost uzorka.

Skaniirajućom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija reprezentativnog uzorka GdVO₄:1mol.% Dy³⁺ (slika 7.16 b).



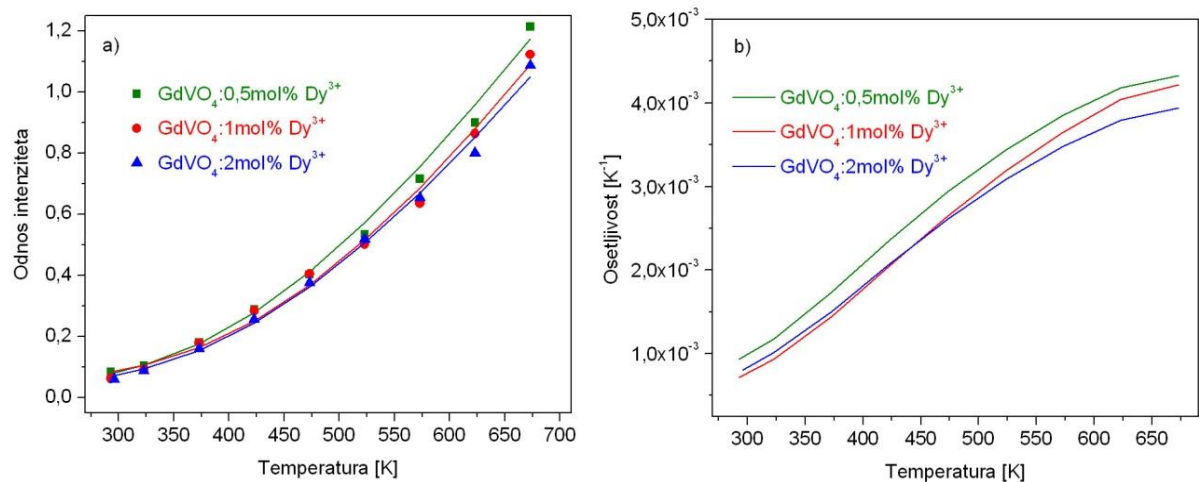
Slika. 7.16. a) XRD analizom je potvrđeno formiranje čistog, dobro kristalisanog GdVO₄:1mol%Dy³⁺ (JCPDS kartica # 17-0260), b) SEM uzorka dobijenog visokotemperaturskom sintezom u čvrstoj fazi.



Slika 7.17. Emisioni spektri uzorka GdVO₄:1mol%Dy³⁺ u temperaturskom opsegu 300-650 K.

Fotoluminescentni spektri snimljeni su u temperaturnom opsegu 300-650 K i za uzorak koji sadrži 3mol% Dy^{3+} prikazani su na slici 7.17. Tri emisije linije smeštene oko 455, 484 i 572 nm odgovaraju ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$, ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ prelazima Dy^{3+} jona, redom.

Temperaturna zavisnost odnosa intenziteta prelaza ${}^4\text{I}_{15/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ za uzorke koji sadrže tri različite koncentracije Dy^{3+} prikazana je na slici 7.18 a. Za date odnose emisijonih linija izračunate su osjetljivosti koja su prikazane na slici 7.18 b.



Slika 7.18. (a) Odnosi I_{533}/I_{611} intenziteta u zavisnosti od temperature za tri koncentracije Dy^{3+} . Puna linija predstavlja slaganje po jednačini 7.1, (b) Krive izračunate osjetljivosti senzora u zavisnosti od temperature.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dale su sledeće vrednosti:

$B=0,08$ $C = 15,8$ i $\Delta E= 1233 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 0,5mol% Dy^{3+} ,

$B=0,08$ $C = 17,7$ i $\Delta E= 1330 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 1 mol% Dy^{3+} i

$B=0,07$ $C = 15,1$ i $\Delta E= 1263 \text{ cm}^{-1}$ za koncentraciju od 2 mol% Dy^{3+}

Odnosi intenziteta I_{455}/I_{484} za tri različite koncentracije pokazuju maksimalne osjetljivosti na 670 K od:

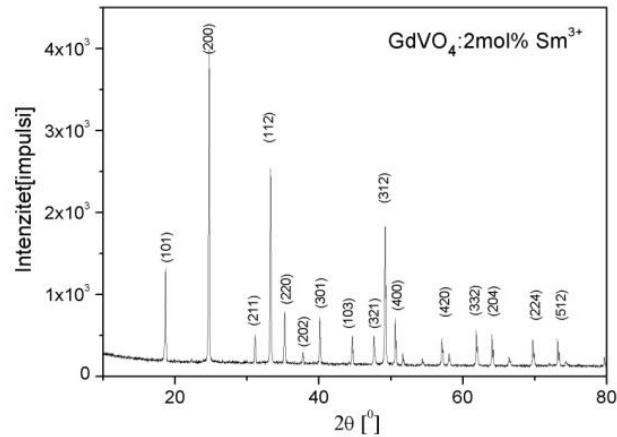
$4,3 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 0,5mol% Dy^{3+} ,

$4,2 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 1 mol% Dy^{3+} i

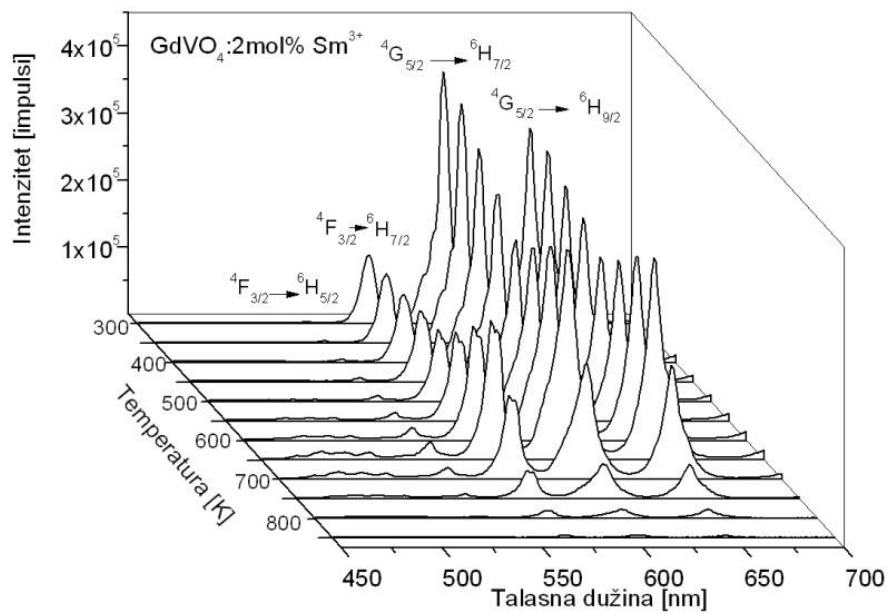
$3,9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ za koncentraciju od 2 mol% Dy^{3+} .

7.1.2.3 GdVO₄: Sm³⁺

Difraktogram uzorka GdVO₄:2mol.% Sm³⁺ prikazan je na slici 7.19. XRD analiza potvrdila je uspješno formiranje čiste faze GdVO₄. XRD difraktogram indeksiran je na osnovu JCPDS kartice # 17-0260. Uski, intenzivni difrakcioni pikovi ukazuju na dobru kristalnost uzorka.



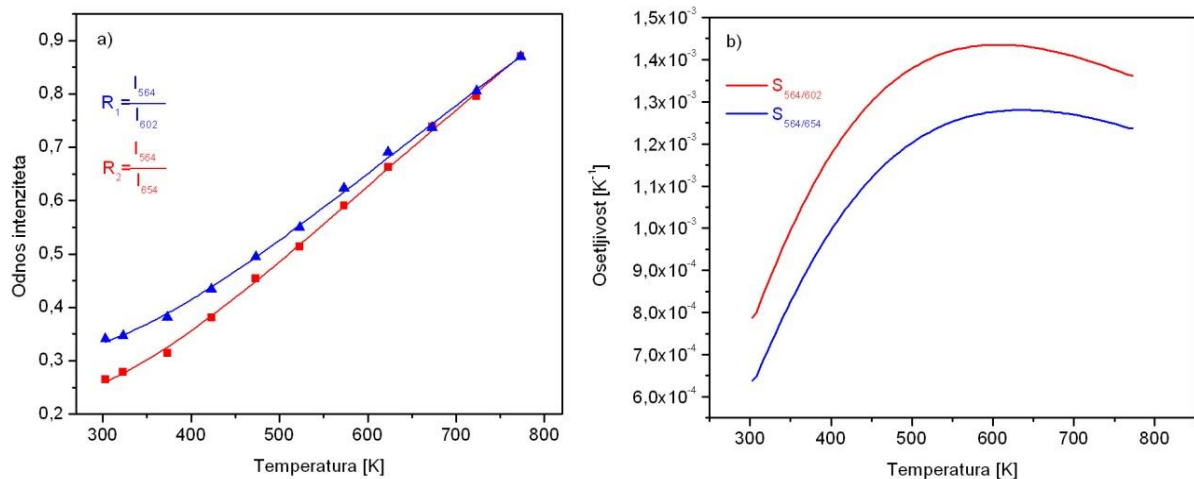
Slika. 7.19 XRD analizom je potvrđeno formiranje čistog, dobro kristalisanog GdVO₄:2mol%Sm³⁺ (JCPDS kartica # 17-0260).



Slika. 7.20 Emisioni spektar uzorka GdVO₄:2mol% Sm³⁺ u temperaturnom opsegu 300-820 K.

Fotoluminescentni spektri snimljeni su u temperaturnom opsegu 300-820 K i za uzorak koji sadrži 2 mol% Sm prikazani su na slici 7.20. Četiri emisione linije smeštene oko 533, 564, 602 i 645 nm odgovaraju ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}$ prelazima Sm^{3+} jona, redom. Kao referentna linija izabran je ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ prelaz (emisiona linija na 564 nm), dok su prelazi ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}$ uzeti kao uporedni.

Temperaturna zavisnost odnosa intenziteta u uzorku koji sadrži 2 mol% Sm^{3+} prikazana je na slici 7.21 a.



Slika. 7.21 (a) Odnos intenziteta ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}, {}^6H_{7/2}, {}^6H_{9/2}$ prelaza u zavisnosti od temperature. Puna linija predstavlja slaganje po jednačini 7.1, (b) Krive izračunatih osetljivosti senzora u zavisnosti od temperature.

Dobijeni eksperimentalni rezultati slaganja po jednačini 7.1 dale su sledeće vrednosti:

$B=0,36$ $C = 1,24$ i $\Delta E = 1039 \text{ cm}^{-1}$ za odnos intenziteta I_{564}/I_{602} i

$B=0,26$ $C = 4,09$ i $\Delta E = 1731 \text{ cm}^{-1}$ za odnos intenziteta I_{564}/I_{654} .

Osetljivost senzora definisana je jednačinom 7.2 i na slici 7.21 b prikazane su krive osetljivosti u zavisnosti od temperature. Dobijene maksimalne vrednosti su:

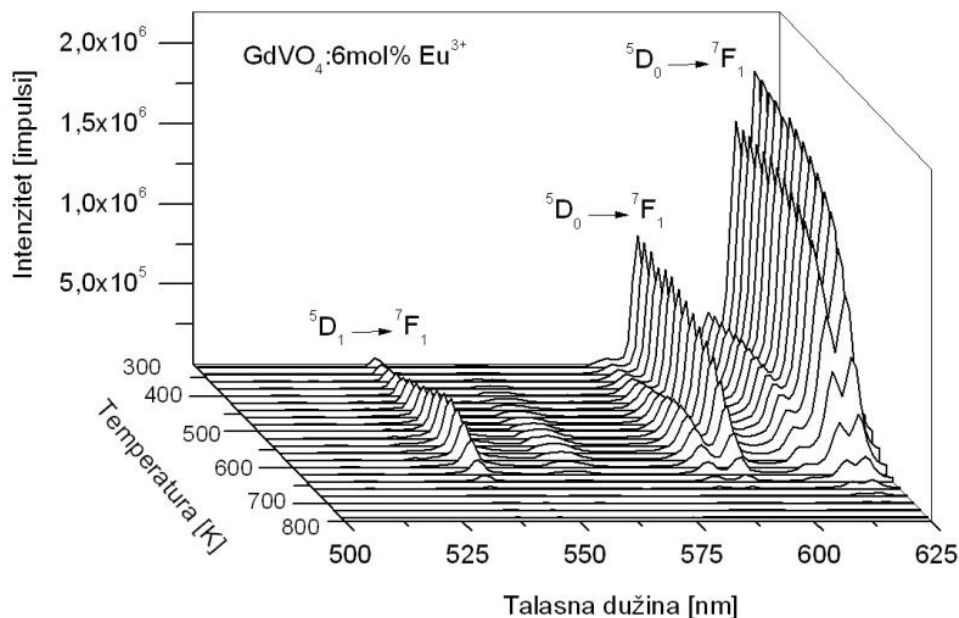
$1,43 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 600 K za odnos intenziteta I_{564}/I_{602} i

$1,28 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ na 630 K za odnos intenziteta I_{564}/I_{654} .

7.2 Relaksacija preko temperaturski zavisnog CT regiona

Prikazani mereni rezultati emisionih spektara pokazuju gašenje luminescencije u funkciji temperature. Analizu ovog efekta najbolje je izvršiti merenjem vremena života pobuđenog stanja u funkciji temperature, zbog toga što vreme života predstavlja karakteristiku materijala i ne zavisi od drugih parametara. Intenzitet emisione linije zavisi od intenziteta pobudnog signala, položaja apsorpcione linije koja se može menjati sa temperaturom, kao i od geometrijske postavke merenja (položaj tablete, ugao snimanja...).

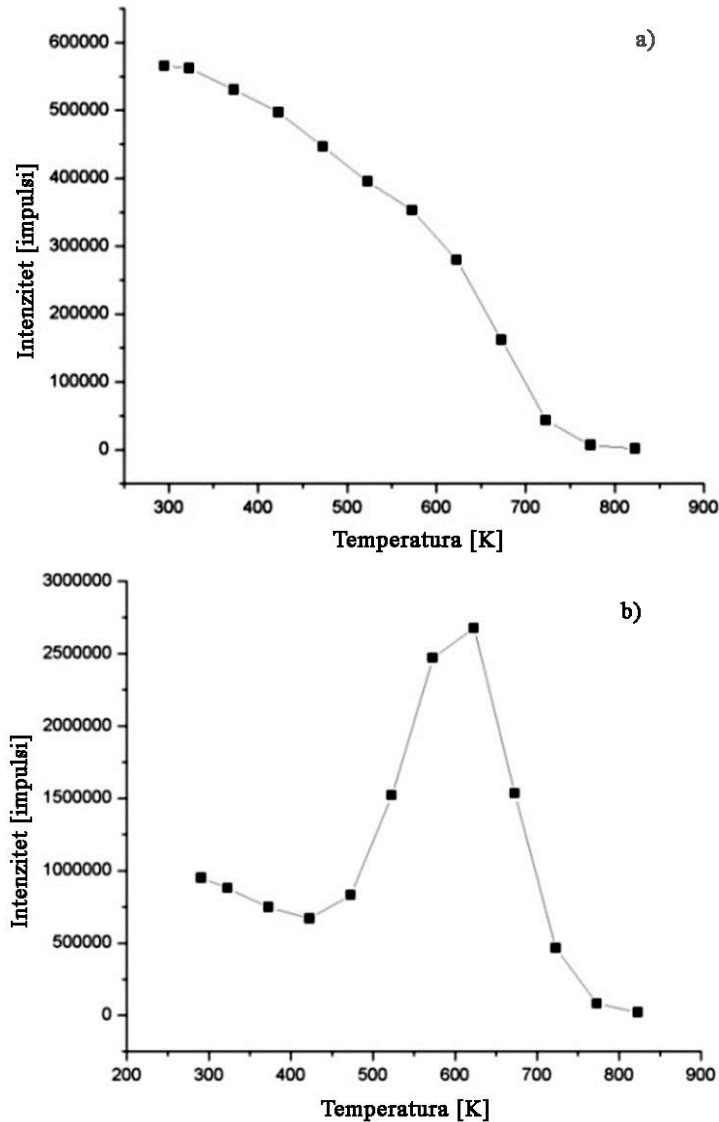
Prilikom merenja emisionih spektara vanadata dopiranih jonima Eu^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+} , primećeno je da za dve različite talasne dužine pobude intenzitet emisije određenog prelaza fosfora ima različit oblik u funkciji temperature. Na slici 7.22 prikazani su emisioni spektri GdVO_4 dopiranog sa Eu^{3+} u funkciji temperature, sa pobudom od 320 nm. Na slici se vide spektri sačinjeni od nekoliko oštih pikova što je karakteristično za retke zemlje.



Slika. 7.22 Emisioni spektari GdVO_4 dopiranog sa Eu^{3+} u funkciji temperature

Najintenzivniji pik odgovara prelazu ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ i nalazi se na talasnoj dužini od 618 nm. Na slikama 7.23 a i 7.23 b prikazana je promena intenziteta ovog prelaza u funkciji

temperature. Razlika između slika 7.23 a i 7.23 b je u tome što je za snimanje emisije kod 7.23 a korišćena pobuda talasne dužine od 320 nm, dok je kod 7.23 b pobuda bila 394 nm.



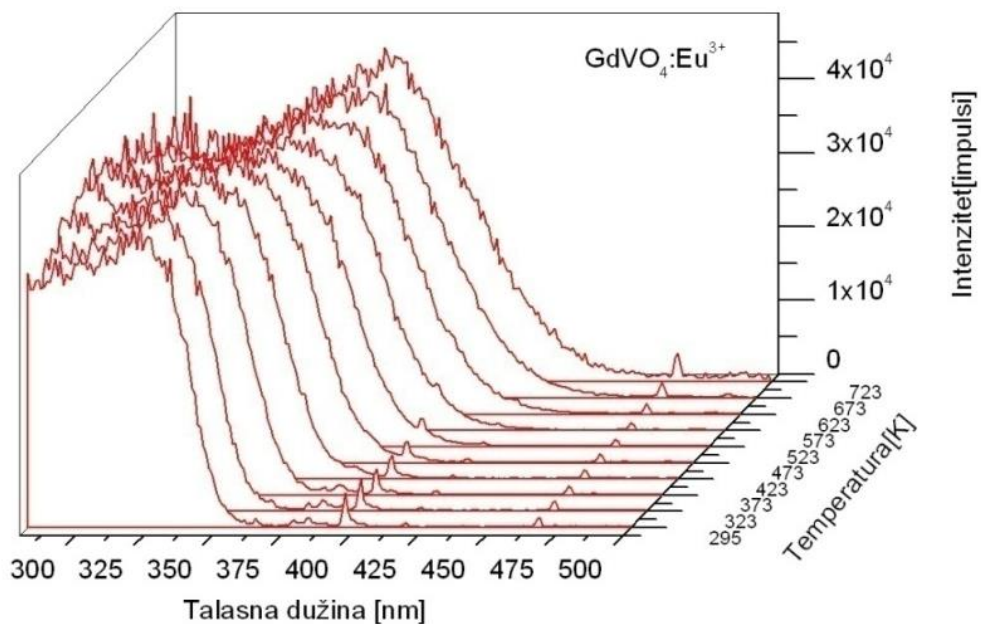
Slika. 7.23 Intenzitet prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ $GdVO_4:Eu^{3+}$ u funkciji temperature. a) Talasna dužina pobude 320 nm. b) Talasna dužina pobude 394 nm.

Sa slike se vidi da kod pobude u 320 nm porastom temperature dolazi smanjivanja intenziteta emisije, dok kod pobude direktno u jon 394 nm prvo dolazi do porasta intenziteta emisije, a onda posle neke temperature i do njegovog smanjivanja. Merenja su ponovljena nekoliko puta i dobijeni su indentični rezultati. Takođe isto pravilo važilo je i za druge dopante, pobudom u vanadatnu grupu dolazilo je do pada intenziteta sa

temperaturom, a prilikom pobude u luminescentni jon dolazilo je do rasta a nakon toga do pada intenziteta emisije.

Pretpostavljeno je da se do objašnjenja ovo razlike može doći merenjem ekscitacionih spektara u funkciji temperature i da su razlike u oblicima intenziteta emisije u funkciji temperature uzrokovani promenama u apsorpciji. Izmereni ekscitacioni spektar u funkciji temperature $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prikazan je na slici 7.24.

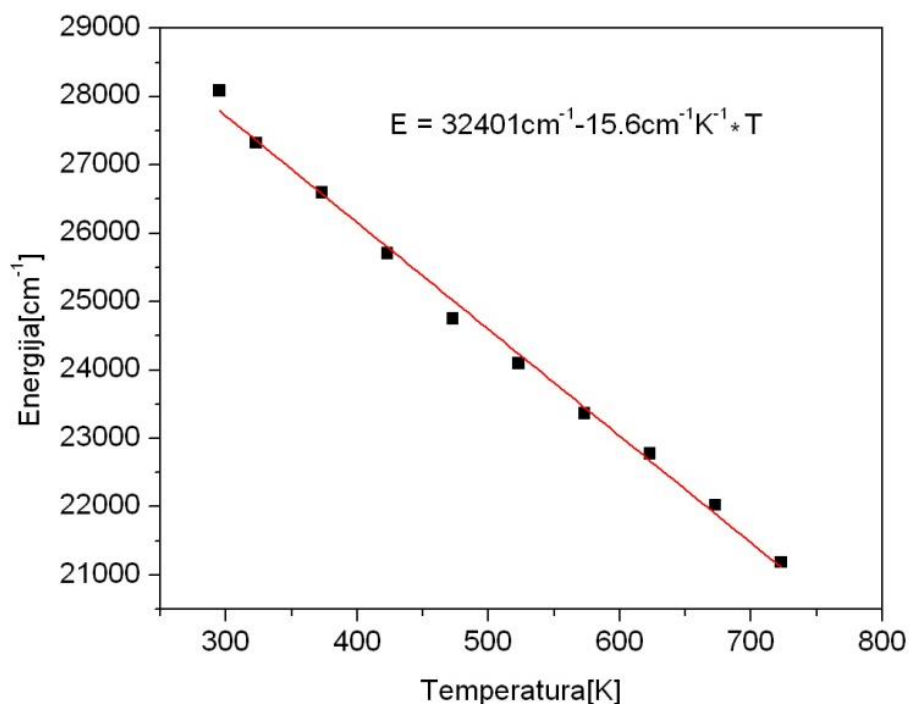
Na slici se vidi širok apsorpcioni region na manjim talasnim dužinama koji odgovara apsorpciji vanadatne grupe. Oštri uski pikovi samo manjeg intenziteta odgovaraju Apсорpcionim linijama europijuma. Treba naglasiti da su prikazani ekscitacioni spektri normirani a da realna vrednost maksimalnog intenziteta VO_4 apsorpcije prati oblik emisije prilikom korišćenja pobude od 320 nm. Prilikom korišćenja pobude od 394 nm vidimo sa ekscitacionog spektra da na sobnoj temperaturi apsorbuje samo jon europijuma dok sa povećanjem temperature dolazi do apsorpcije europijuma a takođe i do apsorpcije VO_4 grupe usled njenog pomeranja sa temperaturom. Ovaj razlog doveo je do promene u oblicima emisije sa različitim talasnim dužinama pobude.



Slika. 7.24 Ekscitacioni spektri $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ u funkciji temperature normirani na maksimalni intenzitet apsorpcije. Talasna dužina emisije 594 nm.

Osim objašnjenja zašto se razlikuju intenziteti emisionog pika na 618 nm kad se koriste dve različite pobude, merenja ekscitacionih spektara GdVO_4 u funkciji temperature dovela su do zaključka da postoji pomeranje apsorpcione trake VO_4 grupe. Povećanjem temperature apsorpcija VO_4 grupe se pomera ka većim talasnim dužinama odnosno manjim energijama što je prikazano na slici 7.24.

Vrednosti energija koje odgovaraju kraju apsorpcione trake vanadata u funkciji temperature predstavljeni su na slici 7.25, kao i njihovo slaganje sa linearnom funkcijom koja je data na slici. Može se videti da se energija koja odgovara kraju apsorpcije linearno smanjuje sa temperaturom.

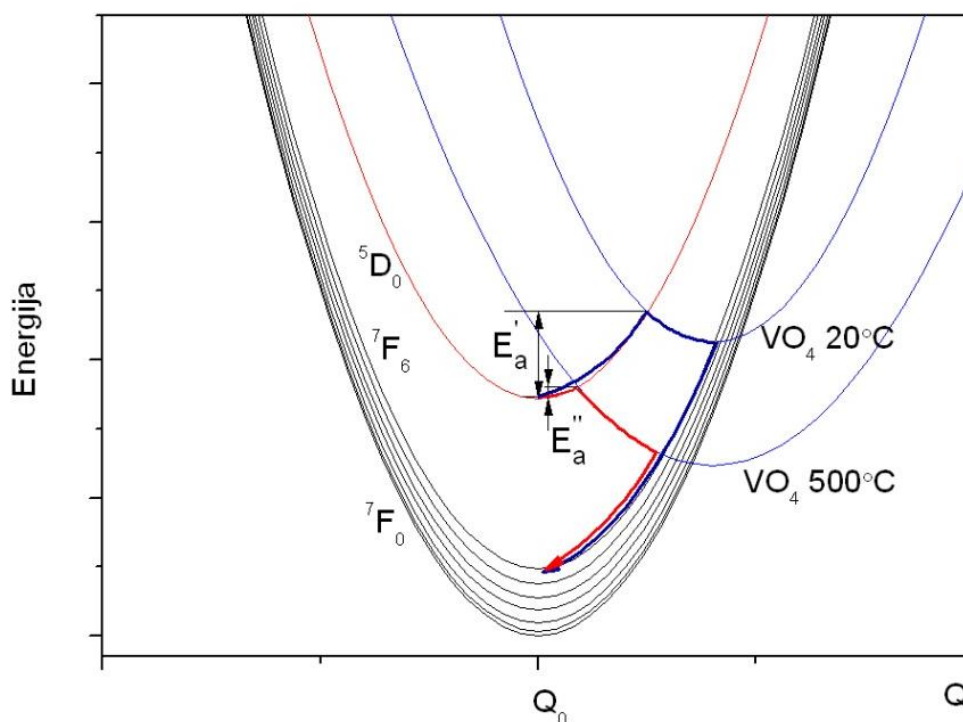


Slika. 7.25 Vrednosti energija koje odgovaraju kraju apsorpcione trake vanadata u funkciji i puna linija koja odgovara slaganju rezultata sa jednačinom predstavljenom na slici

Usled povećanja temperature dolazi do povećanja vibracija rešetke koje kod jako spregnutih elektronskih i vibracionih stanja dovodi do pomeranja elektronskih stanja VO_4 grupe ka nižim vrednostima. Ovo nije slučaj sa 4f elektronima lantanoida koji su ekranirani spoljašnjim 5s 5d elektronima i koji spadaju u slabo spregnute elektronsko vibracione nivoe. Apsorpcione linije jona retkih zemalja koje odgovaraju 4f prelazima se u odnosu na pomeranje apsorpcione trake VO_4 grupe zanemarljivo malo pomeraju sa porastom temperature .

Ove činjenice nas dovode do zaključka da pored nivoa retke zemlje koji se ne menjaju nalazi se nivo VO_4 grupe koji se usled povećanja temperature pomera ka manjim vrednostima što je predstavljeno na slici 7.26.

Nivoi VO_4 koji su na nižim temperaturama igrali ključnu ulogu u apsorpciji energije i efikasno je predaivali dopantnom jonu sada na visim temperaturama neradijativno prazne pobuđena stanja dopantnih jona. Kako je iz ekscitacionih spektara dobijeno da se energija smanjuje linearno, smatramo da i aktivaciona energija E_a nije konstanta već da se i ona smanjuje sa temperaturom. Možemo pretpostaviti da je u prvoj aproksimaciji promena energije E_a linearna i sa nagibom koji će biti reda veličine kao i dobijeni nagib iz ekscitacionog spektra.



Slika. 7.26 Model neradijativne relaksacije preko temperaturski zavisnog CT regiona kod jona Eu^{3+}

Korigovani model neradijativnog gašenja preko CT regiona imaće formule sledećeg oblika:

$$W_{CT}(T) = W_{CT}(0) \cdot T^{*\frac{1}{2}} \cdot \exp\left(-\frac{E_a - \alpha T}{kT^*}\right) \quad 7.3$$

$$T^* = \left(\frac{\hbar\omega}{2k} \right) \cdot \coth \left(\frac{\hbar\omega}{2kT} \right) \quad 7.4$$

7.3 Vreme života pobuđenog stanja u funkciji temperature

Merenja vremena života pobuđenog stanja u funkciji temperature u intervalu od 10 K do 300 K izvršena su na spektrofluorimetarskom sistemu (Horiba Jobin-Yvon) HR1000, sa pobudnim OPO laserom i iCCD detektorom (Horiba Jobin-Yvon). Za opseg temperatura od 300 K do 850 K korišćen je spektrofluorimetarimetar Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) koji koristi pobudnu 450 W Xe- lampu i TBX-04-D PMT detektor. Hlađenje uzorka do niskih temperatura izvršeno je sa kriostatom Advance Research Systems, dok je za grejanje korišćena peć naše izrade opisana u eksperimentalnom delu.

Može se videti da izmerene vrednosti do neke određene temperature imaju skoro konstantnu vrednost, a posle ove temperature dolazi do temperaturnog gašenja luminescencije i do opadanja vremena života pobuđenog stanja. Ovakva karakteristika vremena života je ista za sve merene uzorke što se temperatura početka gašenja luminescencije razlikuje zavisno od uzorka.

Na prikazanim graficima za svaki uzorak dobijeni mereni rezultati prikazani su tačkama dok su punim linijama date funkcije slaganja sa teorijskim modelima i to:

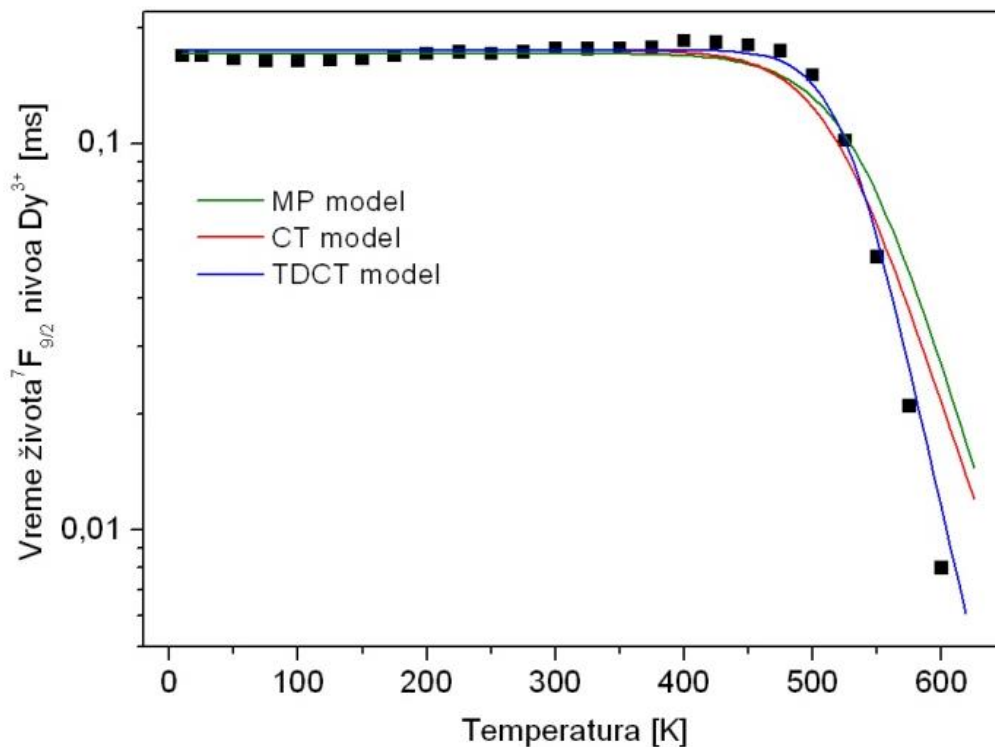
-Temperaturno gašenje luminescencije multifononskom relaksacijom

-Temperaturno gašenje luminescencije preko CT nivoa

-Temperaturno gašenje luminescencije preko temperaturni zavisnog CT nivoa

7.3.1 GdVO₄: Dy³⁺

Vreme žvota pobuđenog stanja ${}^7F_{9/2}$ GdVO₄:Dy³⁺ mereno je u funkciji temperature u opsegu od 10 K do 600 K (slika 7.27). Može se videti da izmerene vrednosti do 500 K imaju skoro konstantnu vrednost, a posle ove temperature dolazi do temperaturnog gašenja luminescencije i do opadanja vremena žvota pobuđenog stanja. Dobijeni eksperimentalni rezultati fitovani prema teorijskim modelima MP model, CT model i TDCT model dati su u tabeli 7.1.



Slika. 7.27. Vreme žvota pobuđenog stanja ${}^7F_{9/2}$ GdVO₄:Dy³⁺ opsegu od 10 K do 600 K

Tabela 7.1. Rezultati fitovanja merenih vremena žvota prvog pobuđenog stanja ${}^7F_{9/2}$ GdVO₄:Dy³⁺ modelima a) multifononska relaksacija, b) relaksacije preko CT nivoa i c) relaksacije preko TDCT nivoa

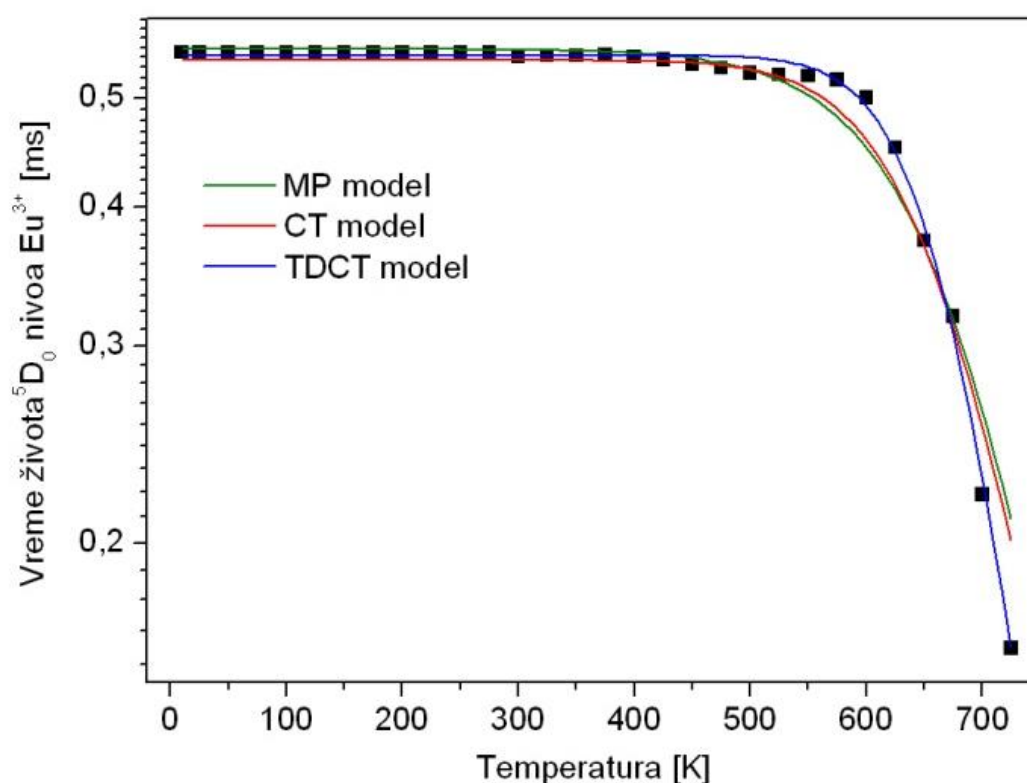
MP model	(a)
$W_r[\text{ms}^{-1}]$	5,84
$W_{mp}(0)[\text{ms}^{-1}]$	$4,58 \times 10^{-6}$
$\Delta E[\text{cm}^{-1}]$	7821
$\hbar\omega[\text{cm}^{-1}]$	315
p	25

CT model	(b)
$W_r[\text{ms}^{-1}]$	5,74
$W_{ct}(0)[\text{ms}^{-1}]$	$4,91 \times 10^{11}$
$E_a[\text{cm}^{-1}]$	9356
$\hbar\omega[\text{cm}^{-1}]$	503

TDCT model	(c)
$W_r[\text{ms}^{-1}]$	5,72
$W_{ct}(0)[\text{ms}^{-1}]$	0,381
$E_a[\text{cm}^{-1}]$	9384
$\hbar\omega[\text{cm}^{-1}]$	510
$\alpha[\text{cm}^{-1}/\text{K}]$	22,37

7.3.2 GdVO₄:Eu³⁺

Kod uzorka GdVO₄:Eu³⁺ mereno je vreme života pobuđenog stanja ⁵D₀ funkciji temperature u opsegu od 10 K do 725 K (slika 7.28). Može se videti da izmerene vrednosti do 600 K imaju skoro konstantnu vrednost, a posle ove temperature dolazi do temperaturnog gašenja luminescencije i do opadanja vremena života pobuđenog stanja. Dobijeni eksperimentalni rezultati fitovani prema teorijskim modelima MP model, CT model i TDCT model dati su u tabeli 7.2.



Slika. 7.28 Vreme života pobuđenog stanja ⁵D₀ GdVO₄:Eu³⁺ opsegu od 10 K do 725 K

Tabela 7.2. Rezultati fitovanja merenih vremena života prvog pobuđenog stanja ⁵D₀ GdVO₄:Eu³⁺ modelima a) multifononska relaksacija, b) relaksacije preko CT nivoa i c) relaksacije preko TDCT nivoa

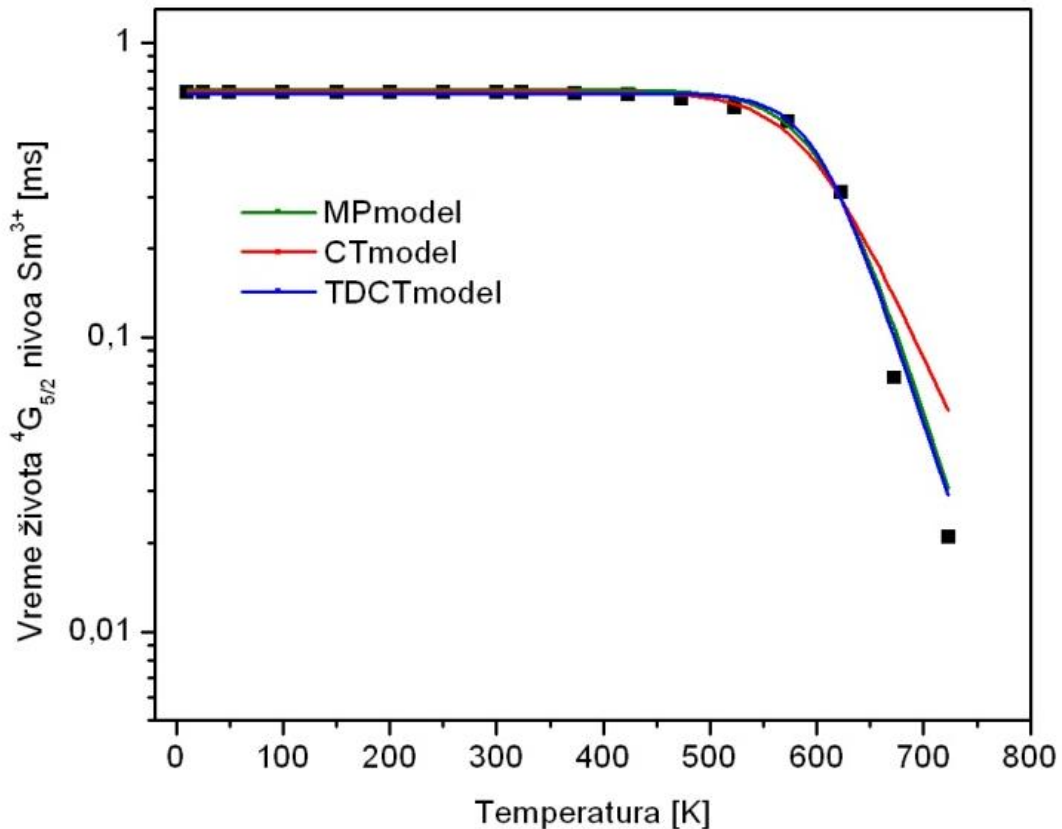
MP model	(a)
W_r [ms ⁻¹]	1,81
$W_{mp}(0)$ [ms ⁻¹]	$8,49 \times 10^{-4}$
ΔE [cm ⁻¹]	11585
$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	563
p	21

CT model	(b)
W_r [ms ⁻¹]	1,85
$W_{ct}(0)$ [ms ⁻¹]	$1,73 \times 10^8$
E_a [cm ⁻¹]	8044
$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	557

TDCT model	(c)
W_r [ms ⁻¹]	1,83
$W_{ct}(0)$ [ms ⁻¹]	0,301
E_a [cm ⁻¹]	8057
$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	551
α [cm ⁻¹ /K]	15,69

7.3.3 GdVO₄: Sm³⁺

Vreme žvota pobuđenog stanja ${}^4G_{5/2}$ GdVO₄:Sm³⁺ mereno je u funkciji temperature u opsegu od 10 K do 725 K (slika 7.29). Kod ovog uzorka do temperaturskog gašenja luminescencije dolazi na temperaturi od 550 K. Dobijeni eksperimentalni rezultati fitovani prema teorijskim modelima MP model, CT model i TDCT model dati su u tabeli 7.3.



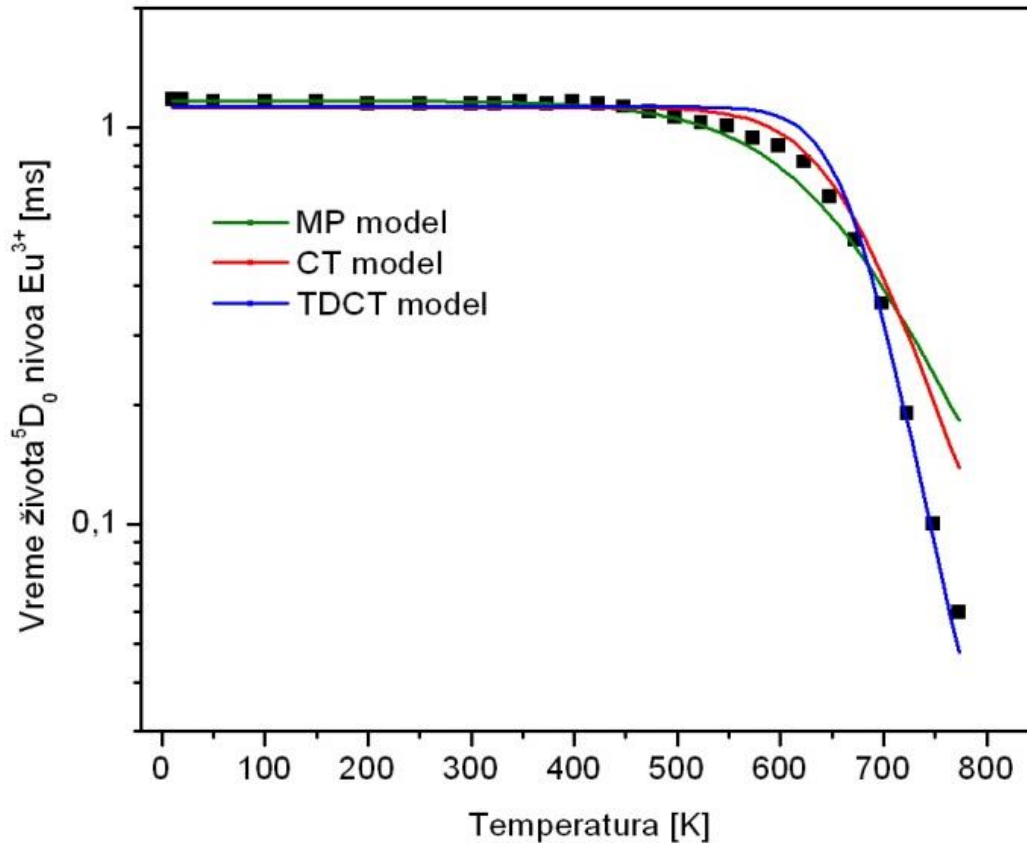
Slika. 7.29. Vreme žvota pobuđenog stanja ${}^4G_{5/2}$ GdVO₄:Sm³⁺ opsegu od 10 K do 725K

Tabela 7.3. Rezultati fitovanja merenih vremena žvota prvog pobuđenog stanja ${}^4G_{5/2}$ GdVO₄:Sm³⁺ modelima a) multifononska relaksacija, b) relaksacije preko CT nivoa i c) relaksacije preko TDCT nivoa

MP model (a)		CT model (b)		TDCT model (c)	
W_r [ms ⁻¹]	1,44	W_r [ms ⁻¹]	1,48	W_r [ms ⁻¹]	1,49
$W_{mp}(0)$ [ms ⁻¹]	$6,84 \times 10^{-6}$	$W_{ct}(0)$ [ms ⁻¹]	$1,06 \times 10^{10}$	$W_{ct}(0)$ [ms ⁻¹]	0,77
ΔE [cm ⁻¹]	16610	E_a [cm ⁻¹]	9310	E_a [cm ⁻¹]	9476
$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	503	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	530	$\hbar\omega$ [cm ⁻¹]	536
p	33			α [cm ⁻¹ /K]	18,49

7.3.4 $Gd_2O_3: Eu^{3+}$

Vreme života pobuđenog stanja 5D_0 jona Eu^{3+} u Gd_2O_3 mereno je u funkciji temperature u opsegu od 10 K do 775 K (slika 7.30). Kod ovog uzorka do temperaturnog gašenja luminescencije dolazi na temperaturi od 550 K. Dobijeni eksperimentalni rezultati fitovani prema teorijskim modelima MP model, CT model i TDCT model dati su u tabeli 4.



Slika. 7.30. Vreme života pobuđenog stanja 5D_0 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ opsegu od 10 K do 725 K

Tabela 7.4. Rezultati fitovanja merenih vremena života prvog pobuđenog stanja 5D_0 $Gd_2O_3:Eu^{3+}$ modelima a) multifononska relaksacija, b) relaksacije preko CT nivoa i c) relaksacije preko TDCT nivoa

MP model (a)		CT model (b)		TDCT model (c)	
$W_r[ms^{-1}]$	0,856	$W_r[ms^{-1}]$	0,889	$W_r[ms^{-1}]$	0,887
$W_{mp}(0)[ms^{-1}]$	0,0019	$W_{ct}(0)[ms^{-1}]$	$7,38 \times 10^9$	$W_{ct}(0)[ms^{-1}]$	0,0014
$\Delta E[cm^{-1}]$	11042	$E_a[cm^{-1}]$	10295	$E_a[cm^{-1}]$	11563
$\hbar\omega[cm^{-1}]$	583	$\hbar\omega[cm^{-1}]$	577	$\hbar\omega[cm^{-1}]$	631
p	19			$\alpha[cm^{-1}/K]$	25

7.4 Analiza rezultata vremena života pobuđenih stanja

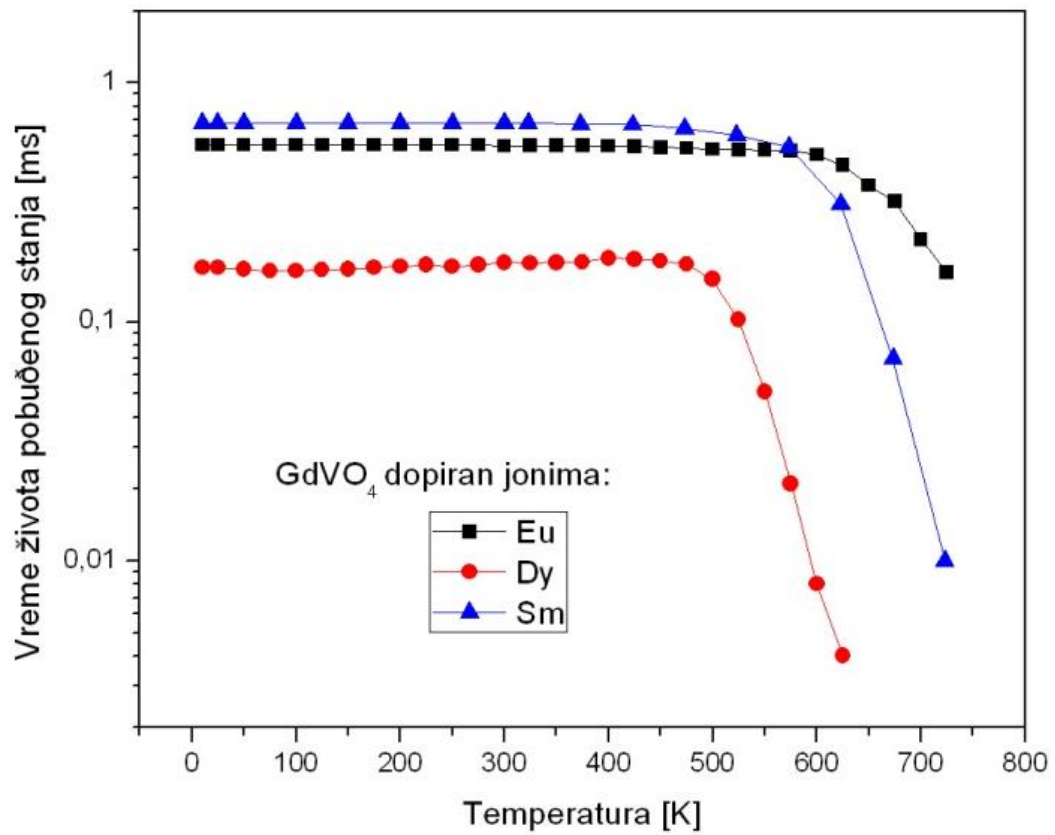
Sa prikazanih slika može se videti da najbolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima daje TDCT model.

Može se videti da MP model daje vrednost od 25 fonona za $\text{GdVO}_4:\text{Dy}^{3+}$, 21 fonon za $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$, 33 fonona za $\text{GdVO}_4:\text{Sm}^{3+}$ i 19 fonona za $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ što je daleko iznad vrednosti od 7 fonona koja predstavlja gornju granicu za ovakav tip relaksacije. Tako da se može zaključiti da ovakav model ne opisuje dobro neradijativne procese i temperaturno gašenje luminescencije u slučaju jona Dy^{3+} , Eu^{3+} i Sm^{3+} u kristalnim matricama tipa seskvioksida i ortovanadata.

CT model i TDCT model daju bliske vrednosti za verovatnoću radijativnog prelaza W_r , energiju aktivacije E_a i za vrednost dominantnog fonona $\hbar\omega$ što se može videti u predstavljenim tabelama. Bitna razlika kod ova dva modela je u dobijenim vrednostima verovatnoće neradijativnog prelaza na temperaturi apsolutne nule $W_n(0)$. Vidimo da je kod CT modela ta vrednost 10^{11} redova veličine veća u odnosu na vrednost W_r kod $\text{GdVO}_4:\text{Dy}^{3+}$, 10^8 kod $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ i 10^{10} kod $\text{GdVO}_4:\text{Sm}^{3+}$, što predstavlja ekstremno velike vrednosti i dovodi do zaključka da fosfor sa ovakvim karakteristikama i na temperaturi apsolutne nule bi imao tako mali intenzitet luminescencije da se ne bi mogao detektovati. Poznato je da ovo nije slučaj jer materijali ovog tipa imaju veliku kvantnu efikasnost (čak i na sobnim temperaturama).

Poređenje rezultata vremena života pobuđenog stanja matrice GdVO_4 dopirane različitim jonima retkih prikazani su na slici 7.31.

Može se uočiti da temperatura početka temperaturnog gašenja luminescencije je vezana za vrstu dopantnog jona. Iz Dike dijagrama se može videti da je energija prvog pobuđenog stanja najmanja je za jon Eu^{3+} 17400 cm^{-1} , zatim za jon Sm^{3+} 18100 cm^{-1} a najveća je kod jona Dy^{3+} 22000 cm^{-1} . Energija aktivacije E_a (vidi sliku 7.26) zavisi od položaja parabole pobuđenog stanja. Što je energija pobuđenog stanja veća to je energija aktivacije manja i temperatura na kojoj dolazi do temperaturnog gašenja luminescencije je manja. Izmerene vrednosti prikazane na slici 7.31 slažu sa navedenim zaključcima, tako da do temperaturnog gašenja luminescencije prvo dolazi kod jona Dy^{3+} gde je energija aktivacije najmanja, pa kod jona Sm^{3+} i na kraju kod jona Eu^{3+} sa najvećom energijom aktivacije.



Slika. 7.31 Poređenje rezultata vremena života pobuđenog stanja matrice GdVO₄ dopirane jonima Dy³⁺, Eu³⁺ i Sm³⁺

8. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog rada je temperatursko gašenje luminescencije fosfora na bazi retkih zemalja. Cilj je bio postavljanje i razvijanje metode i uređaja za merenje datih osobina neorganskih fosfora, kao i upoznavanje sa luminescentnim karakteristikama ovih materijala. Teorijsko razumevanje navedenih procesa omogućava nam mogućnost dizajna novih termofosfora sa željenim osobinama, kao što su realizacija senzora za visoke temperature (preko 1500K). Velika osetljivost senzora u malom opsegu temperatura daje mogućnost konstrukcije vrlo osetljivih senzora u opsegu od 20 do 40 stepeni Celzijusa koji nalaze primenu u medicini i biološkim ispitivanjima. Takođe, od ovih materijala mogu se dobiti čestice nanometarskih dimenzija (nekoliko desetina nanometara), čime dobijamo nano temperaturske senzore. Prahovi nanometarskih veličina mogu se sinterovati bez prisustva drugih vezivnih materijala, što daje mogućnost dobijanja keramičkih termosenzora različitih oblika i veličina. Prahovi se takođe mogu nanositi i plazma nanošenjem preko velikih površina u jako tankom sloju, čime se dobijaju površinski senzori.

Senzori temperature koji rade na ovom principu imaju vrlo visoke tačke topljenja, a zbog njihove izuzetne hemijske stabilnosti mogu se upotrebljavati i u korozivnim sredinama. Otporni su na uticaj elektromagnetnog radiofrekventnog zračenja, kao i na uticaj mikrotalasnog zračenja. Mogu se upotrebiti za merenje temperature u magnetnom polju, kao i u polju gama i X zračenja, gde im nije potreban dodatni izvor svetlosne pobude.

Zahvaljujući izuzetnim optičkim, mehaničkim, hemijskim osobinama i povećanim zahtevima za minijaturizaciju uređaja za merenje temperature termofosfori postali su izuzetno važna grupa novih, naprednih materijala. Danas je ispitivanje ovih tipova materijala u izuzetnoj ekspanziji i veliki broj naučnika širom sveta ulaže napore u njihov razvoj.

Rad je podeljen u nekoliko delova počevši od uvoda gde je dat kratak istorijat fosfora, terminologija i osnova fenomena luminescencije. U delu 2 i 3 disertacije date su teorijske osnove koje su neophodne za razumevanje osobina luminescencije kod fosfora na bazi retkih zemalja. Glava četiri obuhvata postojeće modele za procese

neradijativnog gašenja luminescencije sa povećanjem temperature datih materijala. Na osnovu ovog fenomena moguće je vršiti merenja temperature, odnosno iskoristiti ove materijale kao senzore temperature. Parametri luminescencije koji se mogu iskoristiti za ovu namenu, kao i praktične primene ove vrste fosfora predstavljeni su u petoj glavi. U šestoj glavi opisana je eksperimentalna aparatura korišćena za sva neophodna merenja predstavljena u ovom radu.

Analizirane su matrice ortovanadata i seskvioksida dopirane jonima Eu^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+} . Mernjima difrakcije rendgenskog zračenja datih materijala potvrđena je njihova struktura, a SEM i TEM merenjima potvrđena je njihova morfologija. Dobijeni emisioni spektri, odnosno broj linija u spektru, slažu se sa teorijskim modelima za ove kristalne strukture i veličine datih čestica. Pokazana je temperaturna zavisnost luminescentnih emisionih spektara ovih materijala, koja nalazi praktičnu primenu u merenju temperature. Dati materijali mogu naći praktičnu primenu kao senzori temperature u opsegu od 300 K do 800 K. Osetljivost ovih materijala je reda veličine kao i kod senzora, odnosno termofosfora koji su prikazani u tablici 5.1, glava 5.

Intenzitet linije u emisionom spektru zavisi od različitih parametara, kao što su intenzitet pobude, položaj uzorka, geometrija snimanja, osetljivost detektora. Kako rezultati dobijeni merenjem emisionih spektara u funkciji temperature zbog navedenih razloga nisu pogodni za opisivanje temperaturnog gašenja luminescencije, izvršena su merenja vremena života pobuđenog stanja dopantnih jona. Vreme života pobuđenog stanja je karakteristika materijala i ne zavisi od spoljašnjih parametara. Pokazano je da postojeći modeli ne daju zadovoljavajuće rezultate. Model multifononske relaksacije daje veliki broj emitovanih fonona prilikom neradijativnog prelaza sa pobuđenog na osnovno stanje, što ukazuje da je ovaj proces malo verovatan za analizirane jone retkih zemalja. Slaganje eksperimentalnih rezultata sa modelom neradijativnog pražnjenja preko CT nivoa dalo je veliku vrednost konstante za neradijativno gašenje na temperaturi apsolutne nule. Ova konstanta je važan parametar koji ukazuje na luminescentnu efikasnost materijala, a njena velika vrednost pokazuje da materijal nema luminescentne karakteristike. Obzirom da ova grupa materijala ima vrlo izražene luminescentne osobine dovodi do zaključka da dati model nije odgovarajući za opisivanje neradijativnog gašenja kod ortovanadata i seskvioksida dopiranih jonima Eu^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+} . Analizom ekscitacionih spektara pokazano je pomeranje apsorpcione oblasti CT

stanja. Ovaj eksperimentalni rezultat doveo je do zaključka da CT stanje nema fiksnu vrednost, već da se njegova energija menja sa promenom temperature. Kako je energija aktivacije povezana sa energijom CT stanja zaključujemo da se i ona menja sa promenom temperature. Navedeni zaključci doveli su do unapređenja postojećeg modela temperaturskog gašenja luminescencije preko CT stanja. U delu 7.3 koji opisuje merenja vremena života pobuđenih stanja prikazan je novi, unapređen model za opisivanje ovog fenomena, kao i poređenje sa postojećim modelima. Model temperaturski zavisnog CT stanja pokazao je bolje slaganje sa eksperimentalnim rezultatima od postojećih modela u slučaju razmatranih materijala. Vrednosti verovatnoće za proces neradijativnog gašenja na temperaturi apsolutne nule koje se dobijaju slaganjem rezultata sa ovim modelom su nekoliko redova veličine manje od postojećeg modela i manje od vrednosti verovatnoće za radijativni prelaz.

Pored datih temperaturskih karakteristika luminescencije ispitivanih materijala (emisioni spektri i vreme života pobuđenog stanja u funkciji temperature) koje se mogu upotrebiti za razvijanje senzora temperature, ovaj rad je doveo i do razvijanja novog modela koji je dominantan u odnosu na postojeće.

Buduća ispitivanja obuhvatiće detaljna merenja položaja CT nivoa u zavisnosti od rastojanja ligand-metal odnosno konfiguracione koordinate. U radu je data analiza uticaja energije pobuđenog stanja na veličinu aktivacione energije, ali takođe je potrebno razmotriti uticaj viših pobuđenih nivoa dopanta na proces neradijativnog gašenja. Merenja Ramanovih spektara u funkciji temperature omogućila bi određivanja promene dominantnog fonona sa promenom temperature, čime bi se videlo koliko njegova promena utiče na veličinu energiju aktivacije. Data merenja i njihovo razmatranje dovela bi do sveobuhvatnog modela neradijativnog gašenja luminescencije sa promenom temperature.

Istraživanja izvršena za potrebe ove doktorske disertacije na setu uzoraka ortovanadata i seskvioksida retkih zemalja dopiranih jonima Eu^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+} predstavljaju primer istraživanja koje za cilj nema samo fundamentalni aspekt, već i potencijalnu praktičnu primenu. U skladu sa ovim dalji rad će jednim delom biti usmeren u pravcu dobijanja konkretnog proizvoda odnosno uređaja za merenje temperature koji radi na ovom principu.

9. LITERATURA

- 1 Ronda C. Luminescence - From Theory to Applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- 2 Khalid A H, Kontis K. Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications. Sensors. 2008;8:5673-5744.
- 3 Allison S W, Gillies G T. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. Rev. Sci. Instrum. 1997;68(7).
- 4 Yen W M, Shionoya S, Yamamoto H. Phosphor Handbook. CRC Press Laser and Optical Science and Technology; 2006.
- 5 Kurepa M, Terzić M. Uvod u fiziku atoma i molekula. Beograd: 1996.
- 6 Brik M G, Sildos I, Kiisk V. Introduction to spectroscopy of atoms, molecules and crystals. Tartu 2008.
- 7 Shriver D F, Atkins P W. Inorganic Chemistry. Oxford University Press; 2001.
- 8 Garcia Sole J , Bausa L E, Jaque D. An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids. John Wiley & Sons Ltd; 2005.
- 9 Yamamoto H. Phosphor handbook: Fundamentals of luminescence. CRC Press LLC, Boca Raton; 1999.
- 10 Judd B R. Optical absorption intensities of rare-earth ions. Phys. Rev. 1962;127:750-761.
- 11 Ofelt G S. Intensities of Crystal Spectra of Rare-Earth Ions. J. Chem. Phys. 1962.;37:511.
- 12 Carnall W T, Crosswhite H, Crosswhite H M. Energy Level Structure and Transition Probabilities in the Spectra of the Trivalent Lanthanides in LaF₃. Argonne National Laboratory; 1978. Report No. ANL-78-XX-95.
- 13 Dieke G H, Crosswhite H M The Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths. Applied Optics. 1963;2(7):675-686.
- 14 Blasse G, Grabmaier B C. Luminescent Materials. Berlin: Springer Verlag; 1994.

- 15 Jorgensen C K. Electron transfer spectra of lanthanide complexes. 1962;5:271-277.
- 16 Jorgensen C K. Electron Transfer Spectra. In: Progr. Inorg. Chem. Vol 12. John Wiley & Sons; 1970. p. 101–158.
- 17 Belsky A N, Krupa J C. Luminescence Excitation Mechanisms of Rare Earth Doped Phosphors in the VUV Range. Displays. 1999;19:185.
- 18 Mott N F. On the Absorption of Light by Crystals. Proc. Roy. Soc. 1938;A167:384-391.
- 19 Mott N F, Littleton M J. Conduction in polar crystals. I. Electrolytic conduction in solid salts. Trans. Faraday Soc. 1938;34:485-499.
- 20 Di Bartolo B, Collins J. Luminescence Spectroscopy. In: Vij DR. Handbook of Applied Solid State Spectroscopy. Berlin: Springer; 2006.
- 21 Riseberg L A, Moos H W. Multiphonon Orbit-Lattice Relaxation of Excited States of Rare-Earth Ions in Crystals. Phys. Rev. 1968;174(2):429-438.
- 22 Heyes A L. On the design of phosphors for high-temperature thermometry. Journal of Luminescence. 2009;129:2004-2009.
- 23 Chambers M D, Rousseve P A, Clarke D R. Decay Pathway and High-Temperature Luminescence of Eu³⁺ in Ca₂Gd₈Si₆O₂₆. J Lumin. 2009;129:263-269.
- 24 Childs P. Practical temperature measurement. Butterworth-Heinemann; 2001.
- 25 Allison S W, Gillies G T. Remote thermometry with thermographic phosphors: instrumentation and applications. Review of Scientific Instruments. 1997;68(7):2615–2650.
- 26 Allison S W, Cates M R, Noel B W, Gillies G T. Monitoring permanent magnet motor heating with phosphor thermometry. 1988;37(4):637–641.
- 27 Heyes A L, Feist J P, Chen X, Mutasim X, Nicholls J R. Optical nondestructive condition monitoring of thermal barrier coatings. Journal of Engineering for Gas Turbines and Power. 2008;130:61301–61308.
- 28 Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Sensitive fiber optic thermometer using crystalline fluorescence for bio-medical sensing applications. 1992.
- 29 Brites C D S, Lima P P, Silva N J O, Millan A, Amaral V S, Palacio F, Carlos L D. Thermometry at the nanoscale. Nanoscale. 2012;4:4799-4829.

-
- 30 Jaque D, Vetrone F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*. 2012;4:4301-4326.
 - 31 Maurer H, Basner R, Kersten H. Measuring the temperature of microparticles in plasmas. *Review of Scientific Instruments*. 2008;79.
 - 32 Baker H J, Bannister J J, King T A, Mukhtar E S. Phosphor converter camera for near-infrared laser-beam profile recording. 1979;18(13):2136-2142.
 - 33 Walker G W, Sundar V C, Rudzinski C M, Wun A W, Bawendi M G, Nocera D G. Quantum-dot optical temperature probes. *Appl. Phys. Lett.* 2003;83:3555-3558.
 - 34 Nikolic M G , Al-Juboori A Z, Đorđević V, Dramićanin M D. Temperature luminescence properties of Eu³⁺ doped Gd₂O₃ phosphor. *Physica Scripta*. 2013.
 - 35 Brites C D S, Lima P P, Silva N J O, Millan A, Amaral V S, Palacio F, Carlos L D. A Luminescent Molecular Thermometer for Long-Term Absolute Temperature Measurements at the Nanoscale. *Adv. Mater.* 2010;22:4499–4504.
 - 36 Weinstein B A. Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvil cell. *Rev Sci Instrum.* 1986;57(5).
 - 37 Grattan K T V, Selli R K, Palmer A W. Ruby fluorescence wavelength division fiber-optic temperature sensor. *Rev Sci Instrum.* 1987;58(7):1231-1234.
 - 38 Särner G, Richter M, Aldén M. Investigation of blue emitting phosphors for thermometry. *Meas Sci Technol.* 2008;19.
 - 39 Lindén J, Takada N, Johansson B, Richter M, Aldén M. Investigation of potential laser-induced heating effects when using thermographic phosphors for gas-phase thermometry. *Appl Phys B.* 2009;98:237-240.
 - 40 Cates M R, Tobin K W, Smith D B. Evaluation of thermographic phosphor technology for aerodynamic model testing.. *Tech. Rep. ORNL/ATD-40*; 1990.
 - 41 Chyu M, Bizzak D J. Surface temperature measurement using a laser-induced fluorescence thermal imaging system. *J Heat Transf.* 1994;116:263-266.
 - 42 Krauss R, Hellier R, McDaniel J. Surface temperature imaging below 300K using La₂O₂S:Eu. *Appl Opt.* 1994;33(18):3901-3904.
 - 43 Allison S, Cates M, Goedeke S. Thermometry for single events and fast response. *Proc Int Instrum Symp.* 2005;457:81-90.

-
- 44 Omrane A, Ossler F, Aldén M. Temperature measurements of combustible and non-combustible surfaces using laser induced phosphorescence. *Exp Therm Fluid Sci.* 2004;28(7):669-676.
 - 45 Omrane A, Juhlin G, Ossler F, Aldén M. Temperature measurements of single droplets by use of laser-induced phosphorescence. *Appl Opt.* 2004;43(17):3523-3529.
 - 46 Omrane A, Petersson P, Aldén M, Linne M. Simultaneous 2d flow velocity and gas temperature measurements using thermographic phosphors. *Appl Phys B Lasers Opt.* 2008;92(1):99e102.
 - 47 Fuhrmann N, Brübach J, Dreizler A. Phosphor thermometry: a comparison of the luminescence lifetime and the intensity ratio approach. *Proc Combust Inst.* 2013;34(2):3611–3618.
 - 48 Wade S, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J Appl Phys.* 2003;94(8):4743-4756.
 - 49 Shi L, Zhang H, Li C, Suac Q. Eu³⁺ doped Sr₂CeO₄ phosphors for thermometry: fluorescence based temperature characterization. *RSC Adv.* 2011;1.
 - 50 Hehir J P, Henry M O, Larkin J P, Imbusch G F. Nature of luminescence from YAG:Cr³⁺. *J Phys C Solid State Phys.* 1993;7:2241-2247.
 - 51 Goss L P, Smith A A, Post M E. Surface thermometry by laser-induced fluorescence. *Rev Sci Instrum.* 1989;60(12):3702-3706.
 - 52 Heyes A, Seefeldt S, Feist J. Two-colour phosphor thermometry for surface temperature measurement. *Opt Laser Technol.* 2006;38(4):257-265.
 - 53 Ishiwada N, Ueda T, Yokomori T. Characteristics of rare earth (RE = Eu, Tb, Tm)-doped Y₂O₃ phosphors for thermometry. *Luminescence.* 2011;26(6):381-389.
 - 54 Ishiwada N, Fujioka S, Ueda NT, Yokomori T. Co-doped Y₂O₃: Tb³⁺/Tm³⁺ multicolor emitting phosphors for thermometry. *Opt Lett.* 2011;36(5).
 - 55 Rothamer D, Jordan J. Planar imaging thermometry in gaseous flows using upconversion excitation of thermographic phosphors. *Appl Phys B.* 2012;106(2):435-444.
 - 56 Feist J P, Heyes A L. The characterization of Y₂O₂S:Sm powder as a thermographic

- phosphor for high temperature applications. *Meas Sci Technol.* 2000;11:942-947.
- 57 Allison S W, Beshears D L, Cates M R. A widerange phosphor thermometry technique.; 1998.
- 58 Collins S F, Baxter G W, Wade S A, Sun T, Grattan K T V, Zhang Z Y. Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: theoretical analysis and experimental validation. *J Appl Phys.* 1998;84(9):4649-4654.
- 59 Särner G, Richter M, Aldén M. Two-dimensional thermometry using temperature-induced line shifts of ZnO:Zn and ZnO:Ga fluorescence.. *Opt Lett.* 2008;33(12):1327-1329.
- 60 Chambers M D, Clarke D R. Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry. *Annu Rev Mater Res.* 2009;39:325-359.
- 61 Lozykowski H J, Jadwisienczak W M. Thermal quenching of luminescence and isovalent trap model for rare-earth-ion-doped ALN. *Phys Stat Sol b.* 2007;244:2109-2126.
- 62 Aizawa H, Sekiguchi M, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T. Fabrication of ruby phosphor sheet for the fluorescence thermometer application. *Rev Sci Instrum.* 2006;77(4).
- 63 Pflitsch C, Viefhaus D, Atakan B. CVD of thin ruby films on Si(100) and stainless steel for surface temperature sensor applications. *Chem Vap Depos.* 2007;13(8):420-426.
- 64 Pflitsch C, Siddiqui R, Atakan B. Phosphorescence properties of sol-gel derived ruby measured as functions of temperature and Cr content. *Appl Phys A.* 2008;90(3):527-532.
- 65 Seat H, Sharp J. Dedicated temperature sensing with C-axis oriented single crystal ruby (Cr:Al₂O₃) fibers: temperature and strain dependences of R-line fluorescence. *IEEE Trans Instrum Meas.* 2004;53(1):140-154.
- 66 Eckert C, Pflitsch C, Atakan B. Sol-gel deposition of multiply doped thermographic surface temperature measurement application. *Prog Org Coat.* 2010;67(2).
- 67 Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Phase-locked detection of fluorescence lifetime. *Rev Sci Instrum.* 1993;64(9):2531-2539.

-
- 68 Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Temperature dependencies of fluorescence lifetimes in Cr³⁺-doped insulating crystals. *Phys Rev B*. 1993;48(11):7772-7778.
- 69 Shen Y, Bray KL. Effect of pressure and temperature on 4f-4f luminescence properties of Sm²⁺ ions in MFCl crystals (M = Ba, Sr, and Ca). *Phys Rev B*. 1998;58(18):11944-11958.
- 70 Brübach J, Kissel T, Frotscher M, Euler M, Albert B, Dreizler A. A survey of phosphors novel for thermography. *J Lumin*. 2011;131(4):559-564.
- 71 Lee C-W, Everitta H, Lee DS, Steckl AJ, Zavada JM. Temperature dependence of energy transfer mechanisms in Eu-doped GaN. *J Appl Phys*. 2004;95(12):7717-7724.
- 72 Weber M J. Luminescence decay by energy migration and transfer: observation of diffusion-limited relaxation. *Phys Rev B*. 1971;4(9).
- 73 Chambers M, Clarke D. Terbium as an alternative for luminescence sensing of temperature of thermal barrier coating materials. *Surf Coat Technol*. 2007;202:688-692.
- 74 Borisov S M, Gatterer K, Bitschnau B, Klimant I. Preparation and characterization of chromium(III)-activated yttrium aluminum borate: a new thermographic phosphor for optical sensing and imaging at ambient temperatures. *J Phys Chem*. 2007;114:9118-9124.
- 75 Allison S W, Cates M R, Beshears D L. Sub-microsecond decay time phosphors for pressure sensitive paint applications.; 2001.
- 76 Fuhrmann N, Schild M, Bensing D, Kaiser SA, Schulz C, Brübach J. Two-dimensional cycle resolved exhaust valve temperature measurements in an optically accessible internal combustion engine using thermographic phosphors. *Appl Phys B*. 2012;106(4):945-951.
- 77 Allison S W, Cates M R, Beshears D L. A survey of thermally sensitive phosphors for pressure sensitive paint applications.; 2000.
- 78 Allison S W, Cates M R, Goedeke S, Akerman A, Crawford M, Ferraro S. In-flight armature diagnostics. *IEEE Trans Magn*. 2007;43(1):329-333.

-
- 79 Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W, Meggitt B T. Potential for temperature sensor applications of highly neodymium-doped crystals and fiber at up to approximately 1000 °C. *Rev Sci Instrum.* 1997;68(7):2759-2763.
- 80 Hansel R A, Desai S K, Allison S W, Heyes A L, Walker D G. Emission lifetimes of europium-doped pyrochlores for phosphor thermometry. *J Appl Phys.* 2010;107.
- 81 Armfield J S, Graves R L, Beshears D L, Cates M R, Smith T V, Allison S W. Phosphor thermometry for internal combustion engines. SAE technical paper series. 1997.
- 82 Cates M R, Beshears D L, Allison S W, Simmons C M. Phosphor thermometry at cryogenic temperatures. *Rev Sci Instrum.* 1997;68(6):2412-2417.
- 83 van Pieterse L, Heeroma M, de Heer E, Meijerink A. Charge transfer luminescence of Yb³⁺. *J Lumin.* 2000;91:177-193.
- 84 Cates M R, Allison S W, Pogatshnik G J, Bugos A R. Solid-state fluorescence above 1000°C.; 1989.
- 85 Aizawa H, Ohishi N, Ogawa S, Watanabe E, Katsumata T, Komuro S. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application. *Rev Sci Instrum.* 2002;73(8):3089-3092.
- 86 Aizawa H, Uchiyama H, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T, Ishizawa H. Fibre-optic thermometer using sensor materials with long fluorescence lifetime. *Meas Sci Technol.* 2004;15:1484-1489.
- 87 Kissel T, Brübach J, Baum E, Dreizler A. Two-dimensional thermographic phosphor thermometry using a CMOS high speed camera system. *Appl Phys B.* 2009;96(4):731-734.
- 88 Brübach J, Feist JP, Dreizler A. Characterization of manganese-activated magnesium fluorogermanate with regards to thermographic phosphor thermometry. *Meas Sci Technol.* 2008;19.
- 89 Fericola V C, Zhang Z Y, Grattan K T V. Fiber optic thermometry based on Cr fluorescence in olivine crystals. *Rev Sci Instrum.* 1997;68(6):2418-2421.
- 90 Rubio J O. Double-valent rare-earth ions in halide crystals. *J Phys Chem Solids.* 1991;52:101-174.

-
- 91 West G A, Clements N S. A comparison of the Eu^{3+} temperature dependent emission lifetimes in Sc_2O_3 , Y_2O_3 and Gd_2O_3 host crystals. *J Lumin.* 1992;54(1).
 - 92 Bugos A R, Allison S W, Cates M R. Laser-induced fluorescent properties of europium-doped scandium orthophosphate phosphors for high temperature sensing applications.; 1991. p. 1143-1147.
 - 93 Nebatti A, Pflitsch C, Eckert C, Atakan B. Sol gel deposition of thin $\text{TiO}_2:\text{Eu}^{3+}$ thermographic phosphor films. *Prog Org Coat.* 2010;67:356-360.
 - 94 Allison S W, Gates M R, Beshears D L, Gillies G T. Phosphor thermometry at ORNL. *Temp Meas Control Sci Ind.* 2003;684:1033-1038.
 - 95 Allison S W, Gillies G T, Rondinone A, Cates M. Nanoscale thermometry via the fluorescence of YAG:Ce phosphor particles: measurements from 7 to 77 °C. *Nanotechnology.* 2003;14(8):859-863.
 - 96 Shen Y R, Bray K L. Effect of pressure and temperature on the lifetime of Cr^{3+} in yttrium aluminum garnet. *Phys Rev B.* 1997;56(17):10882-10891.
 - 97 Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Temperature dependence of the YAG: Cr^{3+} fluorescence lifetime over the range 77 to 900 K. *Phys Rev B.* 1995;51(5):2656-2660.
 - 98 Cates M, Allison S, Jaiswal S, Beshears D. YAG:Dy and YAG:Tm fluorescence to 1700°C.; 2003. p. 389-400.
 - 99 Feist J P, Heyes A L, Seefeldt S. Oxygen quenching of phosphorescence from thermographic phosphors. *Meas Sci Technol.* 2003;14:17-20.
 - 100 Kissel T, Brübach J, Frotscher M, Albert B, Dreizler A. Phosphor thermometry: on the synthesis and characterisation of $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Eu}$ (YAG:Eu) and $\text{YAlO}_3:\text{Eu}$ (YAP:Eu). *Mater Chem Phys Rev.* 2013;140(2):435–440.
 - 101 Khalid A H, Kontis K. Quantum efficiencies, absolute intensities and signal to blackbody ratios of high-temperature laser-induced thermographic phosphors. *Luminescence.* 2011;26(9):640-649.
 - 102 Djeu N, Kennedy J, Djeu D. Thermally compensated temperature sensor capable of highly accurate measurements on surfaces. *Rev Sci Instrum.* 2007;78(9).
 - 103 Mannik L, Brown S K, Campbell S R. Phosphor based thermometry of rotating

- surfaces. *Appl Opt.* 1987;26(18):4014-4017.
- 104 Someya S, Uchida M, Tominaga K, Terunuma H, Li Y, Okamoto K. Lifetime based phosphor thermometry of an optical engine using a high-speed CMOS camera. *Int J Heat Mass Transf.* 2011;54(1718):3927-3932.
- 105 Bugos A, Allison S, Dowell L, Gillies G. Remote high temperature electrooptical sensing using YVO₄:Dy³⁺ thermographic phosphors.; 1990. p. 877-879.
- 106 Noel B W, Borella H M, Franks L A, Marshall B R, Allison S W, Cates M R. Proposed laser-induced fluorescence method for remote thermometry in turbine engines. *J Propuls.* 1986;2(6):565-568.
- 107 Steenbakker R J L, Feist J P, Wellman R G, Nicholls J R. Sensor thermal barrier coatings: remote in situ condition monitoring of EB-PVD coatings at elevated temperatures. *J Eng Gas Turbines Power Trans.* 2009;131.
- 108 Nicholls J R, Wellman R G, Steenbakker R, Feist J. Self diagnostic EB-PVD thermal barrier coatings. *Adv Sci Technol.* 2010;72:65-74.
- 109 Chambers M, Clarke D. Effect of long term, high temperature aging on luminescence from Eu-doped YSZ thermal barrier coatings. *Surf Coat Technol.* 2006;201(7):3942-3946.
- 110 McClean I P, Simons A J, Thomas C B, Mutton J E. Comparison between thin film and bonded powder phosphors for thermographic sensing in gas turbine engines. *IEEE Trans Instrum Meas.* 2000;49(1):129-131.
- 111 Hollerman W, Goedeke S, Bergeron N, Muntele C, Allison S, Ila D. Effects of proton irradiation on triboluminescent materials such as ZnS:Mn. *Nucl Instrum Methods Phys Res Sect B.* 2005;241(1):578-582.
- 112 Rietveld H M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* 1969;2:65-71.
- 113 Antić Ž. Sinteza i karakterizacija luminescentnih nanoprahova dopiranih europijumom. Beograd: Univerzitet u Beogradu; 2009.
- 114 Ranson R, Evangelou E, Thomas C. J. *Appl. Phys.* 1998;72:2663.
- 115 Bihari B, Eilers H, Tissue B. Spectra and dynamics of monoclinic Eu₂O₃ and Eu³⁺:Y₂O₃ nanocrystals. 1997;75(1):1-10.

-
- 116 Duclos S J, Greskovich C D, Lyons R J, Vartuli J S, Hoffman D M, Riedner R J, Lynch M J. Nucl. Instr. Method. Phys. Res. A. 2003;68(505 (1-2)).
- 117 Yu M, Lin J, Zhou Y H, Pang M L, Han X M, Wang S B. Luminescence properties of $RP_{1-x}V_xO_4$: A (R=Y, Gd, La; A= Sm^{3+} , Er^{3+} x=0, 0.5, 1) thin films prepared by Pechini sol-gel process. Thin Solid Films. 2003;444:245-253.
- 118 Zagumennyi A I, Ostoumov V G, Shcherbakov I A, Jensen T, Meyn J P, Huber G. The Nd:GdVO₄ crystal: a new material for diode-pumped lasers. 1992;22:1071-1072.
- 119 Weber M J , Yen W M. Inorganic Phosphors, Compositions, Preparation and Optical Properties. London, New York, Washington DC: CRC Press; 2004.

10. BIOGRAFIJA

Marko G. Nikolić rođen je 28. 12. 1977. u Raškoj. Osnovnu školu, kao i srednju elektrotehničku školu "Nikola Tesla" završio je u Beogradu. Godine 1996/97. upisao je Fizički fakultet u Beogradu smer Primenjena fizika. Diplomirao je na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu 2005. godine na smeru Primenjena fizika, sa temom: "Strukturne i magnetne osobine erbijum fluorida". 2006. godine upisao je postdiplomske master studije na smeru Primenjena i kompjuterska fizika na Fizičkom fakultetu u Beogradu, koje završava 2007. godine. Iste godine upisuje postdiplomske doktorske studije na odseku Fizika, smer Primenjena i kompjuterska fizika. Od 2006. do 2009. godine, radio je u Laboratoriji za optiku i lasere Instituta za fiziku u Zemunu, gde se bavio biofizikom, spektroskopijom i metrologijom. Od 2009. zaposlen je u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku "Gama" Instituta za nuklearne nauke "Vinča". Od tada osnovni predmet istraživanja Marka G. Nikolića je optička spektroskopija i karakterizacija neorganskih luminescentnih materijala na bazi retkih zemalja i prelaznih metala.

Glavni rezultati objavljeni su u sledećim naučnim radovima:

1. **Nikolic M G**, Krmpot A J, Panic B, Grujic Z, Pantelic D V, Koester's interferometer modification for gauge blocks calibration (2007) Proceedings of SPIE - The International Society for Optical Engineering, 6604, art. no. 66040P.
2. Grujic Z D, Mijailovic M, Arsenovic D, Kovacevic A, **Nikolic M G**, Jelenkovic B M, Dark Raman resonances due to Ramsey interference in vacuum vapor cells (2008) Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics, 78 (6), art. no. 063816.

3. Rabasovic M D, **Nikolic M G**, Dramicanin M D, Franko M, Markushev D D, Low-cost, portable photoacoustic setup for solid samples (2009) *Measurement Science and Technology*, 20 (9), art. no. 095902.
4. Pantelic D, Savic-Šević S, Vasiljevic D, Muric B, Blažic L, **Nikolic M G**, Panic B, Holographic measurement of a tooth model and dental composite contraction (2009) *Materials and Manufacturing Processes*, 24 (10-11), pp. 1142-1146.
5. Savic-Šević S, Pantelic D, **Nikolic M G**, Jelenkovic B, Band-gap photonic structures in dichromate pullulan (2009) *Materials and Manufacturing Processes*, 24 (10-11), pp. 1127-1129.
6. Krsmanovic R M, Antic Z, **Nikolic M G**, Mitric M, Dramicanin M D, Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders via polymer complex solution method and luminescence properties of the sintered ceramics (2011) *Ceramics International*, 37 (2), pp. 525-531.
7. Dacanin L, Lukic S R, Petrovic D M, **Nikolic M G**, Dramicanin M D, Judd-Ofelt analysis of luminescence emission from $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ nanoparticles obtained by a polymer-assisted solgel method (2011) *Physica B: Condensed Matter*, 406 (11), pp. 2319-2322.
8. Dordevic V, **Nikolic M G**, Antic Ž, Mitric M, Dramicanin M D, $LaYO_3:Sm^{3+}$ nanocrystalline phosphor: Preparation and emission properties (2011) *Acta Physica Polonica A*, 120 (2), pp. 303-305.
9. Dacanin L R, Dramicanin M D, **Nikolic M G**, Mitric M, Petrovic D M, Lukic S R, Photoluminescence of europium doped $LiInO_2$ powder (2011) *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*, 8 (9), pp. 2830-2832.
10. Markovic Z, Kepic D, Holclajtner Antunovic I, **Nikolic M G**, Dramicanin M D, Marinovic Cincovic M, Todorovic Markovic B, Raman study of single wall carbon nanotube thin films treated by laser irradiation and dynamic and isothermal oxidation (2012) *Journal of Raman Spectroscopy*, Vol. 43 No. 10, pp. 1413-1422.

11. Lojpur V, **Nikolic M G**, Mancic L, Milošević O, Dramicanin M D, Up-conversion luminescence in Ho^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ fine powders obtained through aerosol decomposition
(2012) *Optical Materials*, 35 (1), pp. 38-44.
12. Antic Ž, Krsmanovic R M, **Nikolic M G**, Marinovic-Cincovic M, Mitric M, Polizzi S, Dramicanin M D, Multisite luminescence of rare earth doped TiO_2 anatase nanoparticles
(2012) *Materials Chemistry and Physics*, 135 (2-3), pp. 1064-1069.
13. Kepic D, Markovic Z, Holclajtnerantunovic I, **Nikolic M G**, Dramicanin M D, Cincovic M M, Markovic B T, OPO laser light absorption and evolutionary behaviour of SWCNT thin films
(2012) *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 14 (1-2), pp. 95-99.
14. Antić Ž, Krsmanović R M, **Nikolić M G**, Djordjević V, Dramićanin M D, Processing and characterization of up-converting Er^{3+} doped $(\text{Lu}_{0.5}\text{Y}_{0.5})_2\text{O}_3$ nanophosphor
(2012) *International Journal of Materials Research*, Vol. 104, No. 2, pp. 216-221.
15. Djacanin L R, Dramicanin M D, Lukic-Petrovic S R, Petrovic D M, **Nikolic M G**, Visible upconversion emission of Er^{3+} -doped and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped LiInO_2
(2012) *Central European Journal of Physics*, 10 (2), pp. 519-523.
16. **Nikolic M G**, Jovanovic D J, Dordevic V, Antic Ž, Krsmanovic R M, Dramicanin M D, Thermographic properties of Sm^{3+} -doped GdVO_4 phosphor
(2012) *Physica Scripta*, (T149), art. no. 014063.
17. Lojpur V, Antić Ž, Krsmanović R, Medić M, **Nikolić M G**, Dramićanin M D, Thermographic properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} doped Lu_2O_3 nanophosphor
(2012) *Journal of the Serbian Chemical Society*, 77(12):1735-1746
18. Lojpur V, **Nikolic M G**, Mancic L, Milosevic O, Dramicanin M D, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Tm}$ and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Ho}$ powders for low-temperature thermometry based on up-conversion fluorescence
(2013) *Ceramics International*, vol. 39 br. 2, str. 1129-1134
19. Đorđević V, **Nikolić M G**, Bartova B, Krsmanović R M, Antić Ž, Dramićanin M D, Eu^{3+} doped $(\text{Y}_{0.5}\text{La}_{0.5})_2\text{O}_3$: new nanophosphor with the bixbyite cubic structure

-
- (2013), Journal of Nanoparticle Research, Vol. 15, Issue 1, Pages 1322-1332.
20. **Nikolic M G**, Jovanovic D J, Dramicanin M D, Temperature dependence of emission and lifetime in Eu^{3+} - and Dy^{3+} -doped GdVO_4
(2013) Applied Optics Vol. 52, Iss. 8, pp. 1716–1724
21. Đaćanin Lj R, Dramićanin M D, Lukić-Petrović S R, Petrović D M, **Nikolić M G**, Eu^{3+} doped YNbO_4 phosphor properties for fluorescence thermometry
(2013) Radiation Measurements, Article in press
22. **Nikolić M G**, Lojpur V, Antić Ž, Dramićanin M D, Thermographic properties of Eu^{3+} -doped $(\text{Y}_{0.75}\text{Gd}_{0.25})_2\text{O}_3$ nanophosphor under UV and X-ray excitation
(2013)) Physica Scripta, Vol. 87, No. 5.
23. Lukić - Petrović S R, Petrović D M, **Nikolić M G**, Đaćanin L, Dramićanin M D
Low temperature photoluminescence emission of $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ phosphor powder
(2013) Optoelectronics and Advanced Materials, Vol. 7, No. 3-4, p. 290 – 292
24. Lojpur V, **Nikolic M G**, Dramicanin M D, Mancic L, Milosevic O, The low temperature effects on up-conversion emission of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ co-doped Y_2O_3
(2013) Physica Scripta, Article in Press.
25. Pantelic D, Vasiljevic D, Blazic L, Savic-Sevic S, Muric B, **Nikolic M G**,
Biomechanical model produced from light-activated dental composite resin: a holographic analysis
(2013) Physica Scripta, Article in Press.
26. **Nikolic M G**, Al-Juboori A Z, Đorđević V, Dramicanin M D, Temperature luminescence properties of Eu^{3+} doped Gd_2O_3 phosphor
(2013) Physica Scripta, Article in Press.
27. Gavrilovic T V, **Nikolic M G**, Jovanovic D J, Dramicanin M D, Up-conversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in GdVO_4
(2013) Physica Scripta, Article in Press.
28. Savić T D, Šaponjić Z V, Čomor M, Nedeljković J M, Dramićanin M D, **Nikolic M G**, Veljkovic D, Zaric S D, Jankovic I A, Surface Modification of Anatase Nanoparticles with Fused Ring Salicylate Type Ligands (3-hydroxy-2-naphthoic acids): A Combined DFT and Experimental Study of Optical Properties
(2013) Nanoscale, Accepted Manuscript, Vol. 5, pp.7601-7612
-

29. Antić Ž, Lojpur V, **Nikolić M G**, Đorđević V, Ahrenkiel P S, Dramićanin M D, Strong emission via up-conversion of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ nanopowders co-doped with alkali metals ions
(2014) Journal of Luminescence, Accepted Manuscript, Vol. 145, pp. 466–472

11. PRILOG

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisani Marko Nikolić

broj indeksa 31/2007

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

TEMPERATурсKA ZAVISNOST LUMINESCENCIJE NEORGANSKIH FOSFORA
NA BAZI RETKIH ZEMALJA

- rezultat sopstvenog istraživačkog rada,
- da predložena disertacija u celini ni u delovima nije bila predložena za dobijanje bilo koje diplome prema studijskim programima drugih visokoškolskih ustanova,
- da su rezultati korektno navedeni i
- da nisam kršio autorska prava i koristio intelektualnu svojinu drugih lica.

Potpis doktoranda



U Beogradu, 25. 9. 2013.

Prilog 2.

**Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije
doktorskog rada**Ime i prezime autora Marko NikolićBroj indeksa 31/2007Studijski program Primenjena i kompjuterska fizikaNaslov rada TEMPERATURSKA ZAVISNOST LUMINESCENCIJENEORGANSKIH FOSFORA NA BAZI RETKIH ZEMALJAMentor dr Miroslav DramićaninPotpisani Marko Nikolić

Izjavljujem da je štampana verzija mog doktorskog rada istovetna elektronskoj verziji koju sam predao/la za objavljivanje na portalu **Digitalnog repozitorijuma Univerziteta u Beogradu**.

Dozvoljavam da se objave moji lični podaci vezani za dobijanje akademskog zvanja doktora nauka, kao što su ime i prezime, godina i mesto rođenja i datum odbrane rada. Ovi lični podaci mogu se objaviti na mrežnim stranicama digitalne biblioteke, u elektronskom katalogu i u publikacijama Univerziteta u Beogradu.

Potpis doktorandaU Beogradu, 25. 9. 2013.

Prilog 3.**Izjava o korišćenju**

Ovlašćujem Univerzitetsku biblioteku „Svetozar Marković“ da u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu unese moju doktorsku disertaciju pod naslovom:

TEMPERATURSKA ZAVISNOST LUMINESCENCIJE NEORGANSKIH FOSFORA
NA BAZI RETKIH ZEMALJA

koja je moje autorsko delo.

Disertaciju sa svim priložima predao sam u elektronskom formatu pogodnom za trajno arhiviranje.

Moju doktorsku disertaciju pohranjenu u Digitalni repozitorijum Univerziteta u Beogradu mogu da koriste svi koji poštuju odredbe sadržane u odabranom tipu licence Kreativne zajednice (Creative Commons) za koju sam se odlučio/la.

- ①. Autorstvo
2. Autorstvo - nekomercijalno
3. Autorstvo – nekomercijalno – bez prerade
4. Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima
5. Autorstvo – bez prerade
6. Autorstvo – deliti pod istim uslovima

(Molimo da zaokružite samo jednu od šest ponuđenih licenci, kratak opis licenci dat je na poledini lista).

Potpis doktoranda



U Beogradu, 25. 9. 2013.