

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Milica M. Sekulić

**ODREĐIVANJE TEMPERATURE NA
OSNOVU LUMINESCENCIJE PRAHOVA
DOPIRANIH JONIMA RETKIH ZEMALJA
I PRELAZNIH METALA**

Doktorska disertacija

Beograd, 2019

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Milica M. Sekulić

**TEMPERATURE DETERMINATION
BASED ON LUMINESCENCE OF RARE-
EARTH AND TRANSITION METAL
DOPED POWDERS**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2019

Mentori:

Prof. dr Slaviša Putić

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Prof. dr Miroslav D. Dramićanin

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

redovni profesor Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

1. Prof. dr Marko Rakin

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

2. Prof. dr Vesna Radojević

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

3. Dr Vesna Đorđević

viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

4. Dr Sanja Kuzman

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: _____, Beograd

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija izrađena je u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gamma“ u Institutu za Nuklearne nauke „Vinča“ pod rukovodstvom prof. dr Miroslava Dramićanina, naučnog savetnika Instituta „Vinča“ i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i prof. dr Slaviše Putića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Miroslavu Dramićaninu koji mi je otvorio vrata u svet nauke i omogućio izradu ove doktorske disertacije od početka pa sve do samog kraja. Hvala Vam na strpljenju i pažnji posvećenju mojim eksperimentalnim rezultatima.

Zahvaljujem se svom mentoru sa fakulteta, prof. dr Slaviši Putiću na svim savetima i sugestijama u toku doktorskih studija, bez njega bi izrada ove doktorske disertacije zahtevala mnogo više utrošenog vremena.

Posebnu zahvalnost poklanjam dr Vesni Đorđević, koja je bila uvek tu da odgovori na svaku moju nedoumicu iz oblasti luminescentnih materijala kao i da mi da najbolji savet oko izvedbe eksperimenata u laboratoriji. Vesna je vrlo strpljivo sa mnom tumačila sve rezultate do kojih se došlo u toku izrade ove doktorske disertacije kako bi mi omogućila dalji samostalni rad u laboratoriji.

Veoma sam zahvalna dr Vesni Radojević, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu, dr Marku Rakinu redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu i dr Sanji Kuzman naučnom saradniku INN „Vinča“ što su prihvatili učešće kao članovi komisije ove doktorske disertacije i što su me usmerili na izmene detalja u toku izrade doktorske disertacije.

Veliko hvala svim kolegama laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gamma“, laboratoriji u kojoj provodimo svaki radni dan zajedno i u saradnji objavljujemo mnoge vrhunske naučne radove.

Na kraju zahvaljujem porodici i prijateljima na stalnom podstreku da koračam dalje dok zajedno slavimo mala dostignuća u životu. Hvala vam što ste uvek bili tu da otklonite svaku moju sumnju i da mi uvek date dobronamerni savet i podršku.

ODREĐIVANJE TEMPERATURE NA OSNOVU LUMINESCENCIJE PRAHOVA DOPIRANIH JONIMA RETKIH ZEMALJA I PRELAZNIH METALA

Rezime disertacije

Osnovni cilj ove doktorske disertacije je beskontaktno određivanje temperature korišćenjem luminescentne spektroskopije. Senzori temperature mogu biti najrazličitiji materijali, ali svi moraju imati zajedničko da im se neki fizički parametar manje ili više menja sa temperaturom. Za praktičnu primenu najznačajniji opseg temperatura je oko telesne i sobne temperature (20-50 °C) dok su za industriju interesantnije povišene temperature jer su radne temperature postrojenja dosta visoke (preko 500 °C).

U okviru ove doktorske disertacije sintetisani su različiti materijali uz upotrebu dobro poznatih metoda sinteze sa definisanim temperaturama i dužinama žarenja. Seskvioksidi su sintetisani metodom polimerno-kompleksnog rastvora, litijum metatitanati su sintetisani jednostavnom metodom u čvrstoj fazi i magnezijum ortotitanati su sintetisani Pećini metodom. Materijali su dopirani jonima retkih zemalja i prelaznih metala.

Svi uzorci su prvo okarakterisani XRD analizom kako bi se utvrdila čista faza i struktura uzorka. Najznačajniji deo ovih istraživanja je ispitivanje spektroskopskih karakteristika i njihovo ponašanje sa promenom temperature. Pokazano je da emisijski spektri i vremena života sintetisanih prahova zavise od temperature u širokom temperaturskom opsegu od 10-350 K. Visoke vrednosti relativne osetljivosti i temperaturske rezolucije koje su dobijene u okviru izrade ove doktorske disertacije pokazuju da ovi materijali mogu vrlo uspešno da se koriste kao senzori temperature.

Ključne reči: Luminescencija, Retke zemlje, Prelazni metali, Luminescentna termometrija, Temperatura

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

TEMPERATURE DETERMINATION BASED ON LUMINESCENCE OF RARE-EARTH AND TRANSITION METAL DOPED POWDERS

Abstract

The basic objective of this PhD thesis was non-contact determination of temperature using luminescence spectroscopy. The temperature sensors could be a different type of material, but all must have one thing in common - one parameter is more or less changing with the temperature. The most important temperature range for practical application is around physiological and room temperature (20-50°C). Higher temperatures might be of interest to the industry because operating temperature of the plant is very high (above 500°C).

In this study different type of materials were synthesized using well-known synthesis methods at optimum temperatures. Sesquioxide was synthesized using a polymer-complex method, lithium metatitanate using solid-state method and magnesium orthotitanate was synthesized using Peccini-type of synthesis. Rare earth and transition metal ions were used as a dopant.

All samples were first investigated using XRD analysis to confirm pure phase and crystalline structure. The most important part of this study was investigation of spectroscopic characteristic and their behavior with changes of temperature. It was shown that emission spectra and lifetime of the synthesized powders are temperature-dependent in large temperature range (from 10-350K). High values of relative sensitivity and temperature resolution shown in this thesis makes these materials suitable candidates as a temperature sensors.

Keywords: Luminescence, Rare earth, Transition metals, Luminescence thermometry, Temperature

Scientific field: Technical engineering

Scientific subfield: Materials engineering

Sadržaj

1. Uvod.....	1
2. Temperatura	4
2.1. Tipovi termometara.....	6
2.2. Često korišćeni termometri i njihova klasifikacija.....	7
2.3. Tačnost merenja temperature – Apsolutna i relativna greška i rezolucija.....	10
3. Luminescencija.....	14
3.1. Elektromagnetno zračenje.....	15
3.2. Luminescencija	17
3.3. Mehanizam luminescencije – Down-konvertori i up-konvertori	21
3.4. Načini merenja luminescencije	22
3.5. Instrumenti koji se koriste u fotoluminescenciji	25
3.6. Materijali dopirani jonima retkih zemalja i prelaznih metala	26
3.6.1. Prelazni metali.....	27
3.6.2. Retke zemlje.....	32
4. Određivanje temperature korišćenjem luminescencije.....	38
4.1. Temperatursko kvenčovanje luminescencije.....	42
4.2. Određivanje temperature na osnovu položaja, širine i intenziteta emisije	45
4.3. Određivanje temperature na osnovu odnosa intenziteta emisije	47
4.4. Određivanje temperature na osnovu vremena života	50
4.5. Materijali dopirani jonima retkih zemalja koji se koriste za određivanje temperature	52
4.6. Materijali dopirani jonima prelaznih metala koji se koriste za određivanje temperature	54
4.7. Opšti sistem za luminescentnu termometriju	56
4.8. Poređenje statične i vremeski razložene metode.....	57
4.9. Upotreba luminescentne termometrije u inženjerstvu.....	59
5. Eksperimentalni deo.....	62
5.1. Metoda sagorevanja tj. polimerno-kompleksnog rastvora $Y_2O_3:Ho^{3+}$	64
5.2. Pećini metoda sinteze $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$	65
5.3. Sinteza metodom u čvstoj fazi $Li_2TiO_3:Mn^{4+}$ i $Li_{1,8}Na_{0,2}TiO_3:Mn^{4+}$	67
5.4. Metode karakterizacije sintetisanih materijala	70
5.4.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	70
5.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	73
5.4.3. Fotoluminescentna spektroskopija	74
5.4.4. Difuzno-refleksiona spektroskopija	79

6. Rezultati i diskusija	81
6.1. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$	82
6.2. $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$	85
6.3. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$	88
6.4. $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$	94
6.5. $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$	101
7. Zaključak	107
Literatura	110
Biografija	124

1. Uvod

Ova doktorska disertacija pod nazivom „Određivanje temperature na osnovu luminescencije prahova dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala“ urađena je u laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ Instituta za Nuklearne nauke Vinča uz saradnju profesora sa Tehnološko-metalurškog fakulteta u Beogradu. U laboratoriji „Gama“ radi tim saradnika koji se bave ispitivanjem optički aktivnih materijala dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala, njihovom sintezom i karakterizacijom pri čemu dolaze do značajnih rezultata i mnogih publikacija.

Predmet ove doktorske disertacije je određivanje temperature na osnovu luminescencije materijala dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala. Korišćenjem optimalnih metoda sinteze, kao i ispitivanjem strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava dobijenih prahova napravljen je odabir luminescentnih materijala. U cilju nalaženja tačno određene kombinacije dopanta jona retkih zemalja i prelaznih metala ispitivano je nekoliko potencijalnih matrica i jona dopanata. Kompletna optimizacija uzoraka usmerena je ka povećanju temperaturske osetljivosti i rezolucije odgovarajućeg temperaturskog opsega.

Luminescentna termometrija je metoda sa najvećim potencijalom u odnosu na ostale optičke metode za beskontakno određivanje temperature zbog lakoće detekcije signala luminescencije, relativno brzog odgovora i dobre prostorne rezolucije. Temperatura se može odrediti na osnovu različitih karakteristika luminescencije, kao što su položaj ekscitacije i emisije, širina emisionih traka, odnos intenziteta luminescencije (eng=luminescence intensity ratio, LIR), anizotropija, vremena života itd. [1]. Da bi se povećala osetljivost LIR metode za određivanje temperature, mogu se koristiti materijali sa nekoliko emisionih centara, na primer materijali aktivirani sa dva lantanidna jona, materijali koji pokazuju emisiju defektnih stanja i lantanidnih jona, [2-4] i materijali dopirani jonima lantanida i prelaznih metala [5-6], gde je u svim slučajevima značajno poboljšana osetljivost merenja u odnosu na upotrebu samo jednog jona.

Luminescentni materijali treba da ispune nekoliko uslova kao što su velika zavisnost intenziteta emisije sa promenom temperature, hemijska stabilnost, potencijalna modifikacija u premazi i sl. Upotrebom takvih materijala merenje treba da daje adekvatnu temperatursku rezoluciju i osetljivost, kao i da je moguće pod istim uslovima uvek dobiti približno iste rezultate. Osim toga, za praktičnu izradu termometra, od interesa su

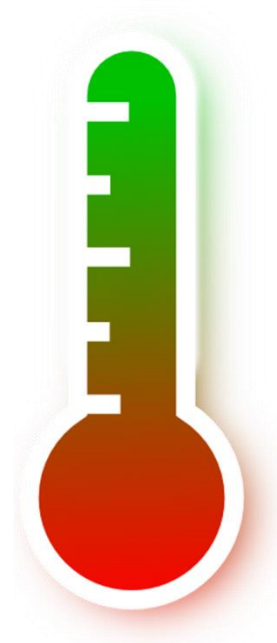
karakteristike materijala kao što su talasne dužine pobude i emisije, koje olakšavaju proizvodnju ekonomičnijih i jednostavnijih mernih uređaja.

Promenom temperature dolazi do promene luminescentnih svojstava skoro svih materijala, pa je u poslednje vreme sve interesantnija upotreba ovih materijala kao temperaturskih senzora. Da bi temperaturski senzor imao zadovoljavajuće karakteristike neophodno je odabrati odgovarajući aktivatorski jon i matricu. Određenim hemijskim sintezama moguće je napraviti materijale nanometarskih dimenzija, reda nekoliko desetina nanometara [7-9]. Ubacivanjem ovih nanočestica u biološke uzorke, moguće je veoma precizno meriti njihovu temperaturu [10].

Na početku ove doktorske disertacije u okviru drugog poglavlja prikazana je važnost temperature za svakodnevni život na zemlji kao i načini njenog merenja. U sledećem poglavlju objašnjen je pojam luminescencije, materijali koji ispoljavaju luminescenciju i koja je njena praktična primena. Nakon toga urađen je pregled do sada poznatih materijala aktiviranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala sa posebnim osvrtom na primenu ovih materijala kod luminescentne termometrije što je osnovna ideja ove doktorske disertacije.

U četvrtom poglavlju, nakon teorijskog uvoda i objašnjenja važnosti upotrebe luminescentne termometrije, prikazani su načini određivanja temperature korišćenjem raznih metoda detekcije luminescencije, zatim koji su uređaji u upotrebi i koje su to prednosti koje izdvajaju ovu metodu kao pogodnu za određivanje temperature.

Prikazan je pregled svih korišćenih metoda sinteza i kao i uslovi pri kojima su materijali sintetisani, a ukratko su predstavljeni uređaji koji su korišćeni za karakterizaciju ovih materijala. U poglavlju Rezultati i diskusija prikazani su rezultati karakterizacije materijala za svaki materijal pojedinačno, a poseban akcenat je stavljen na određivanje temperature i tom prilikom dobijene osetljivosti na promenu temperature. Na kraju je urađen pregled svih dobijenih rezultati i ukazane su pogodnosti koje ovi materijali imaju kada je u pitanju praktična primena i konstrukcija senzora temperature.



2. Temperatura

Temperatura je jedna od osnovnih fizičkih veličina i predstavlja meru zagrejanosti tela. Ona je važna jer je to nešto što osećamo i ima uticaj na svakodnevni život, počevši od toga kako da se prikladno obučemo do toga šta ćemo jesti za večeru. Na primer, kada telesna temperatura čoveka prelazi 38 °C to ukazuje na groznicu (nastalu nekom infekcijom). Temperatura predstavlja jednu od najbitnijih promenljivih veličina u skoro svim granama prirodnih nauka: fizika, hemija i biologija. Bez merenja temperature neke nauke bi bile besmislene, kao na primer aerodinamika, termodinamika, prenos toplote i nauka o atmosferi.

Za globalne klimatske promene temperatura predstavlja ključni faktor; najmanje promene prosečne temperature mogu drastično uticati na svetsko okruženje. Za početak kada bi se globalna temperatura povećala za samo nekoliko stepeni biljke bi imale znatno manje prinose jer bi povećanje temperature dovelo do pojave štetnih mikroorganizama i do pojave raznih bolesti useva. Temperatura vode ima veliku ulogu u podvodnom svetu pošto je većina životinja hladnokrvna i nema način spoljašnje regulacije temperature. Ako bi se temperatura povećala ili smanjila ispod određene temperature neki organizmi bi polako izumirali. Takođe, temperatura je važna i sa hemijskog aspekta zbog proizvodnje kiseonika.

Kvantitativna definicija temperature je da je to mera (stepen) toplote ili hladnoće kao prva definicija ljudskog osećaja za toplo i hladno. Klasična termodinamika je definiše kao proces zagrevanja, dok statička fizika povezuje temperaturu i osobine materije u jednačinu. U oba pristupa temperatura se pojavljuje kao parametar jednačine stanja idealnog gasa.

Naime, temperatura je jedna od najčešće merenih fizičkih veličina. Senzori temperature broje preko 80% svih senzora na svetu. Senzori temperature imaju upotrebu u velikom broju svakodnevnih ljudskih aktivnosti poput medicine, kućnih aparata, meteorologiji, poljoprivredi, industriji i u vojne svrhe. Trenutno Evropa predstavlja najveće svetsko tržište temperaturskih senzora, dok Azija predstavlja najveće rastuće tržište. Ključni tržišni pokretači su strogi ekološki i sigurnosni standardi, zatim povećani zahtevi temperaturskih senzora kod krajnjih korisnika industrije, poput industrije hrane i pića. Takođe povećana je upotreba temperaturskih senzora u pametnim telefonima pa je velika potreba za izuzetno malim temperaturskim sensorima; povećana je potreba za

bezkontaktним temperaturskim senzorima, ugradnja uređaja za automatsko praćenje i kontrolu u industrijskim postrojenjima i razni drugi.

2.1. Tipovi termometara

Dolazi do sve veće potrebe za novim načinima merenja temperature a potom i novih instrumenata za njeno merenje jer civilizacija i naučno-tehnološki razvoj napreduju, zdravstveni problemi su učestali i ljudi postaju svesni životne sredine. Ako krenemo od Evropske zakonske regulative iz 2014. godine koja nalaže da su termometri sa živom u staklenoj cevi nelegalni zbog štetnog uticaja žive na zdravlje i okolinu, naučnici su morali da vrate u upotrebu termometre ispunjene etil alkoholom. Novi trendovi se javljaju jer se zahtevi za konceptom merenja temperature i temperaturskih sonde stalno prilagođavaju nanotehnologiji, biotehnologiji i optičkim uređajima. U današnje vreme postoji velika potreba za bezkontaktним termometrima za pokretne predmete ili predmete osetljive na dodir, predmete sa otežanim prilazom ili na opasnim mestima [11]. Merenje temperature na osnovu promene optičkih osobina materijala se smara obećavajućim jer može da ispuni sve pomenute uslove. Neke od optičkih metoda od interesa su Ramansko rasipanje, termorefleksija, optička interferometrija i luminescentna spektroskopija.

Merenje temperature na površini klipova motora ili rotora na gasnim turbina može biti otežano kada se koriste invazivne ili poluinvazivne metode za određivanje temperature [12]. Prilikom neinvazivnih pirometrijskih metoda potrebno je poznavanje procesne površine koja se u toku rada uređaja menja, a takođe se kao problem javljaju velika isparenja prilikom sagorevanja koje mogu da ometaju svetlosnu putanju.

U mnogim uređajima protiču razne tečnosti i gasovi, na primer u raznim grejnim i rashladnim uređajima, razmenjivačima toplote i gasne smeše u raznim postrojenjima. Merenje protoka i temperature fluida u ovakvim uređajima je vrlo komplikovano, a od velike je važnosti. Stoga se javlja velika potreba za pronalaženjem novih termometara, gde se mogu koristiti čestice termografskih fosfora [13].

Tradicionalni termometri su gotovo neupotrebljivi kada se radi sa veoma malim objektima, u nanoelektronici, integrisanoj fotonici i biomedicini. Takoreći tradicionalna

termometrija ne može da obezbedi prihvatljivu rezoluciju merenja od jednog mikrometra što predstavlja potrebnu rezoluciju merenja ovakvih sistema.

Termistori su i biće jedni od najtraženijih u odnosu na sve tipove temperaturskih senzora. To su otpornici kod kojih sa promenom temperature dolazi do promene električnog otpora i zbog toga se koriste kao senzori temperature. Sledeći najtraženiji su termoparovi, detektori otpornosti na temperaturu, bimetalni temperaturski senzori i svetlosni senzori. Velika pažnja se usmerava na beskontaktno temperaturske senzore, jer oni ne samo da su jednostavni za upotrebu, već mogu da budu i precizniji i manje kompleksni od ostalih.

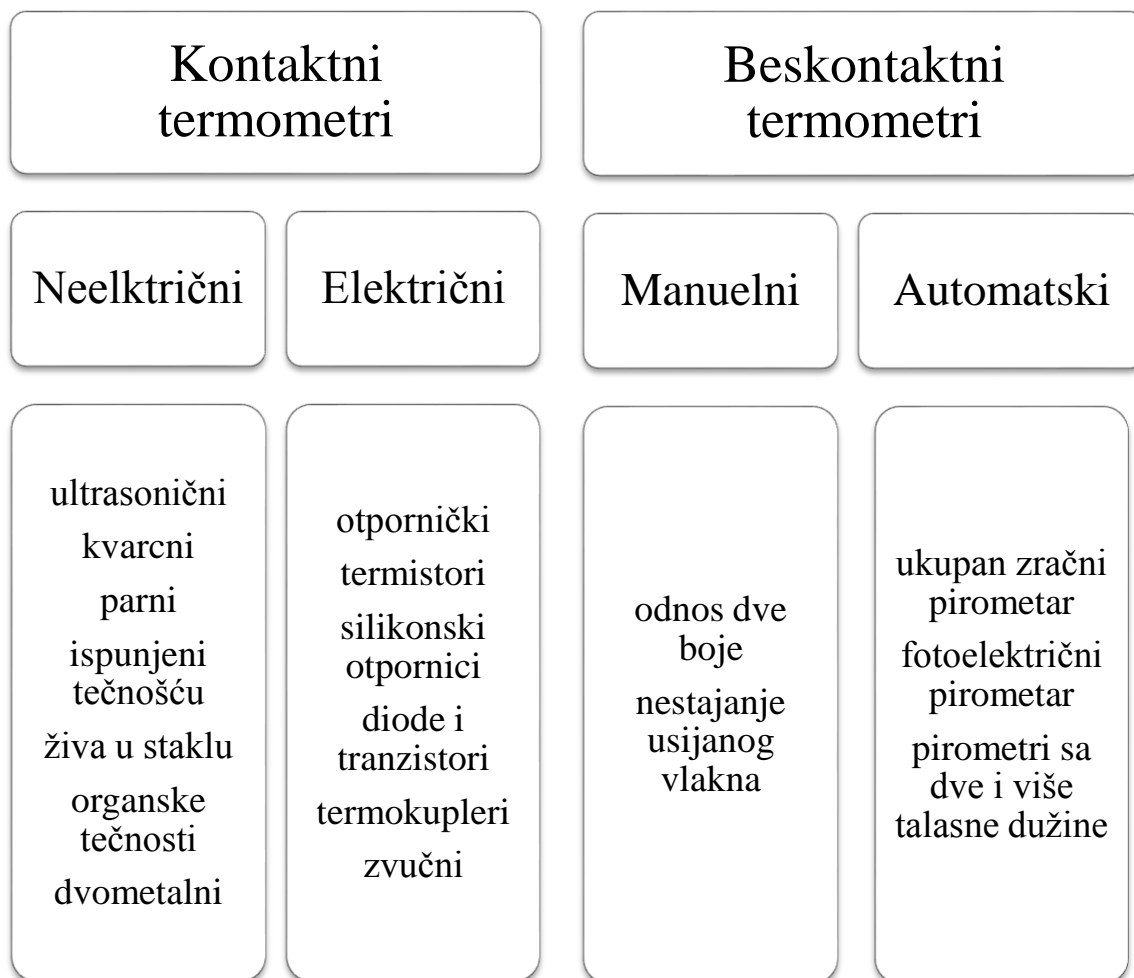
Mi smo svedoci multifunkcionalnosti materijala i vrlo je verovatno da će u bliskoj budućnosti gotovo svi materijali i strukture biti „pametni“ ili „pravljeni po meri“.

2.2. Često korišćeni termometri i njihova klasifikacija

Određivanje termodinamičke temperature korišćenjem primarnih termometara je vrlo komplikovana procedura koja zahteva precizne instrumente i kontrolisane uslove merenja. Takva merenja su često nepotrebna jer postoji više različitih tipova termometara koji se mogu koristiti za specifično merenje. Treba imati na umu da je većina osobina materijala u većoj ili manjoj meri temperaturno zavisno pa su termometri bazirani na promeni neke temperaturno zavisne osobine. Ponekad je za izradu termometra potrebno uzeti u obzir neku specifičnu promenu materijala. Generalno neophodno je da se odnos fizičke veličine i termodinamičke temperature može jasno i precizno definisati i da postoji trend promene sa temperaturom.

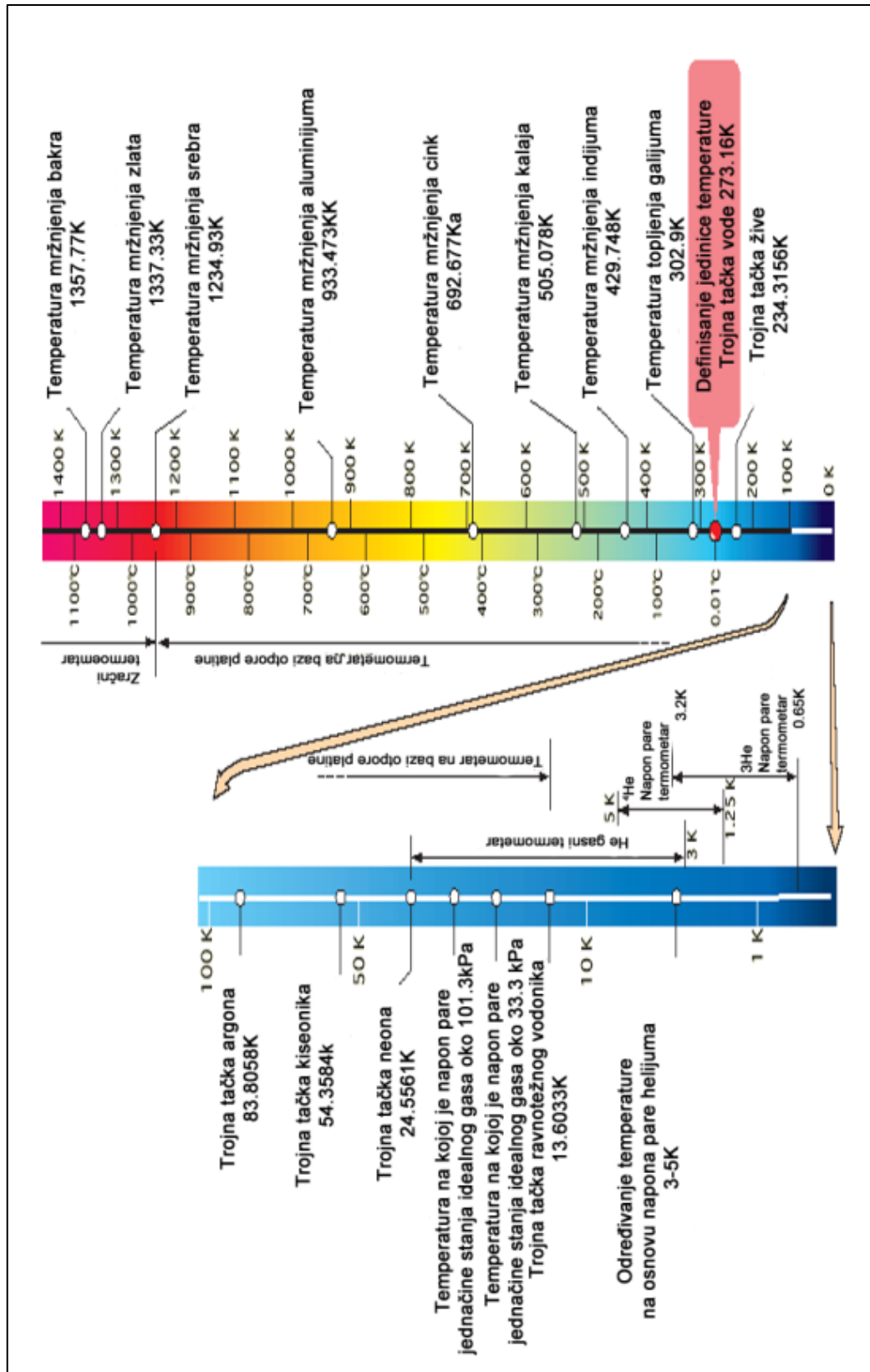
Termometri mogu biti klasifikovani na mnogo načina, ali najčešće na osnovu kontakta senzora i mernog objekta na kontaktne i beskontaktno termometre. Direktno merenje temperature je kada se meri promenljiva koja karakteriše protok toplotne energije, a u slučaju kada se meri promenljiva za čije merenje je neophodno meriti neku drugu energetska promenu kao meru promene temperature, onda se merenje naziva indirektno [12]. Merni sistemi mogu biti ručni ili automatski. Takođe, mogu biti elektronski ili ne u zavisnosti od tipa mernog signala. Česta klasifikacija je napravljena na osnovu fizičke promenljive koja je temperaturno osetljiva: zračni termometri, otpornički termometri, termometri na osnovi promene zapremine čvrstih tela, tečnosti ili gasova itd. U suštini

odabir odgovarajućeg termometra se vrši na osnovu temperaturnog opsega i preciznosti a klasifikacija termometara je prikazana na Slici 1.



Slika 1. Klasična klasifikacija termometara [14]

Danas postoji mnogo termometara kao što su i tečni termometri u staklu, bimetalni termometri, termoparovi, otpornički termometri, termistori, manometarski termometri, infracrveni termometri i mnogi drugi [15-21]. Na Slici 2. su prikazane definisane vrednosti tačaka na temperaturskoj skali. U ovoj doktorskoj disertaciji je prikazan princip merenja pomoću određenog tipa termometra, a ostatak se može pronaći u drugoj literaturi [12]

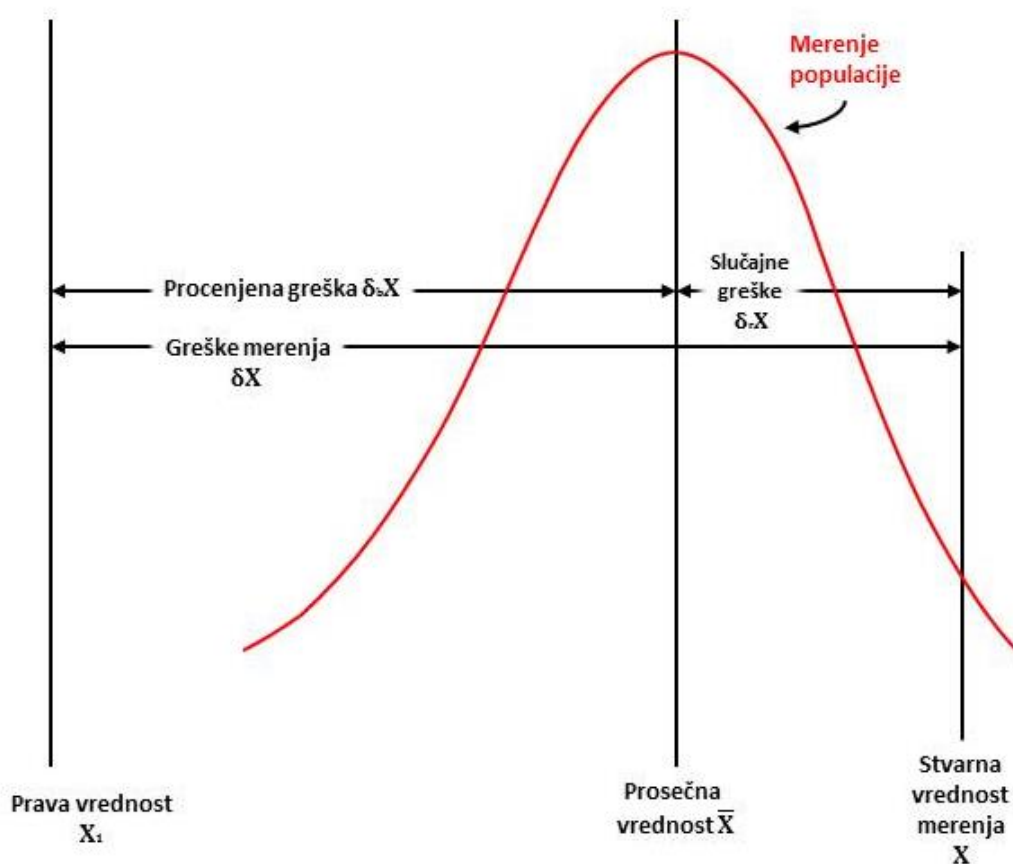


Slika 2. Fiksirane temperature po internacionalnoj skali temperatura (International Temperature Scale ITS-90)

2.3. Tačnost merenja temperature – Apsolutna i relativna greška i rezolucija

Ne postoji merenje neke fizičke veličine sa apsolutnom tačnošću merenja. Bez obzira koliko su uređaji precizni nemoguće je izmeriti nešto bez greške. U nauci i kod mnogih aplikacija neophodno je proceniti greške i smanjiti ih pošto ih je nemoguće potpuno eliminisati. Tačnost merenja je ključna za kalibraciju temperaturnog senzora i podešavanje njegovog praga tolerancije.

Stvarna vrednost neke veličine koja se meri se nalazi u okviru greške $X+\delta X$, gde je X vrednost koja se meri, a δX je odgovarajuća greška merenja. U najjednostavnijem slučaju greške merenja su prosta suma slučajnih i sistemskih greški (Slika 3.).



Slika 3. Greške merenja – odnos stvarne i izmerene vrednosti.

Slučajne greške uvek postoje, jer one nastaju zbog promene eksperimentalnih usova, šuma ili promene veličine koja se meri. Te greške se statistički analiziraju jer se pojavljuju kao nasumične tačke (Slika 3. crvena linija) oko prosečne vrednosti ponovljivog merenja \bar{X} :

$$\bar{X} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N X_i \quad (2.1)$$

Gde je N broj merenja. Procenjena standardna devijacija cele populacije merenja S_σ , se često naziva tačnost merenja [22] i izračunava se prema jednačini:

$$S_\sigma = \left[\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \right]^{1/2} \quad (2.2)$$

Ova jednačina pokazuje koliko je odstupanje merenja od tačne vrednosti i predstavlja preciznost merenja.

U termometrijskim mernim sistemima često uređaj ne prikazuje vrednost temperature, već se kao pokazatelj promene (Q) može koristiti na primer napon termoelektrične baterije ili pritisak konstantne zapremine gasnog termometra. Temperatura se meri na osnovu određenog pravila merenja – fizičke promene na čijem merenju je zasnovan merni instrument. Metod merenja je procedura ili lista procedura za poređenje veličine koja se meri u odnosu na jedinicu temperature koja se određuje. Izmerene vrednosti temperature dobijaju se na osnovu mernog modela tj. iz matematičke veze temperature, merne veličine i drugih veličina koje su uključene u proceduru merenja. Tačnost merenja je odstupanje izmerene vrednosti od stvarne vrednosti i ona nije kvantitativna i nema tačnu vrednost već se predstavlja opisno. Sa druge strane preciznost se uvek izražava kao konkretna vrednost. Procenjuje za određene/specifične uslove merenja, poput reproducibilnosti ili ponovljivosti uslova, kao slaganje između vrednosti promenljive i vrednosti izmerene temperature neophodne za ponavljanje merenja na istom predmetu.

Ponovljivost predstavlja preciznost merenja koje se postiže merenjem u kratkom vremenskom intervalu pod istim uslovima merenja i obuhvata isti postupak, sastav predmeta koji se meri, operatera, radne uslove i položaj. Slično tome, reproducibilnost je preciznost merenja pod istim uslovima koje uključuje merenja na različitim mestima, korišćenjem različitih mernih sastava i operatera [1].

Razlika između najniže i najviše temperature koja može pouzdano da se izmeri termometrom određuje dinamički opseg ili merni opseg termometra. Osetljivost i temperaturna rezolucija su verovatno najvažnije karakteristike termometra. Osetljivost termometra (S) se definiše kao koeficijent promene promenljive i promene vrednosti temperature, a izražava se kao procentualna vrednost po kelvinu (ili celzijusu):

$$S = \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right| \quad (2.3)$$

Ova osetljivost odnosi na apsolutnu osetljivost i njeno poređenje sa drugim mernim sistemom nije moguće. Relativna osetljivosti predstavlja odnos osetljivosti i vrednosti promenljive:

$$S_R = \left| \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right| \quad (2.4)$$

Relativna osetljivost je zapravo normalizovana vrednost osetljivosti u odnosu na vrednost promenljive i izražava se u K^{-1} (ili $^{\circ}C^{-1}$). U nekim slučajevima relativna osetljivost se množi sa 100 i predstavlja se kao procentualna promena vrednosti promenljive po jedinici promene temperature - $\%K^{-1}$ (ili $\%^{\circ}C^{-1}$). Temperaturna rezolucija (ΔT_{min}) je najmanja promena temperature koja dovodi do merljivih promena. Prikazuje se u kelvinima i izračunava se kao odnos tačnosti merenja i osetljivosti [1]:

$$\Delta T_{min} = \frac{S\sigma}{S} \quad (2.5)$$

Temperaturna rezolucija zavisi od karakteristika mernog sistema (na primer šuma), ali takođe zavisi i od vrednosti promenljive. Prostorna rezolucija mernog sistema se definiše kao minimalna razlika između tačaka merenja (Δx_{min}) koja može da bude obuhvaćena temperaturnom rezolucijom sistema [23] i može se računati iz jednačine [24]:

$$\Delta x_{min} = \frac{\Delta T_{min}}{|dT/dx|} \quad (2.6)$$

Međutim, prostorna rezolucija je određena granicom Rajlijeve difrakcijske koja se može izračunati iz maksimalne talasne dužine emisije koja se koristi u mernom sistemu i njegovog numeričkog otvoru. Sposobnost sistema za luminescentnu termometriju da prati promene temperature u vremenskom domenu se prikazuje njegovom vremenskom

rezolucijom (Δt_{\min}) koja se definiše kao minimalni vremenski interval između merenja koji je potreban za određivanje temperature veće od temperaturske rezolucije [19]:

$$\Delta t_{\min} = \frac{\Delta T_{\min}}{|dT/dt|} \quad (2.7)$$

Prilikom odabira metode za određivanje temperature treba obratiti pažnju u kojoj meri promene nekih drugih fizičkih veličina (pored one koja se meri) utiču na određivanje temperature.



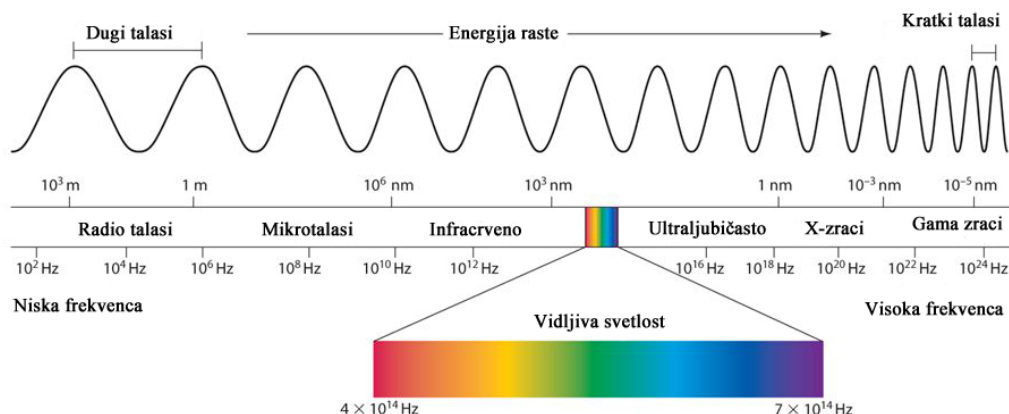
3. Luminescencija

Luminescencija (latinski lumen, luminis = svetlost) predstavlja pojavu emisije svetlosti (fotona) koje nastaje kao posledica nakon primanja nekog oblika energije bez povišenja temperature. Fenomen luminescencije je odavno primećen ali je upotreba luminescencije usledila mnogo kasnije. Emisija svetlosti predstavlja krajnji rezultat luminescencije, koji se objašnjava interakcijom elektromagnetnog zračenja sa materijom. Supstanca luminescira kada se elektroni u atomu pobude i pređu u više energetska stanje primanjem energije, a zatim se emisijom primljene energije u obliku zračenja vraćaju u osnovno stanje. Za svaku supstancu se dobija specifičan spektar emisije luminescencije, pa se ovi spektri mogu koristiti za utvrđivanje prisustva nekih elemenata. Takođe, luminescencija ima veliku primenu kao izvor osvetljenju jer su luminescentne lampe dugotrajne, a boja svetlosti koja se dobija različitim kombinacijama luminescentnih materijala može biti tačno određene nijanse bele u zavisnosti od potreba korisnika [25-27].

3.1. Elektromagnetno zračenje

Pogled na svet oko nas se sastoji iz posmatranja svetlosti kako se odbija, prelama ili prolazi kroz predmete. Svetlost je samo mali deo elektromagnetnog spektra, to je deo koji je vidljiv za ljudsko oko. Podela elektromagnetnog spektra je na sedam regiona u zavisnosti od frekvencije ili talasne dužine. Tako razlikujemo gama zrake, X-zrake, ultraljubičaste, vidljive, infracrvene, mikro i radio talase, redom, prema porastu talasne dužine (odnosno smanjenju frekvencije i energije) kao što se vidi na Slici 4.

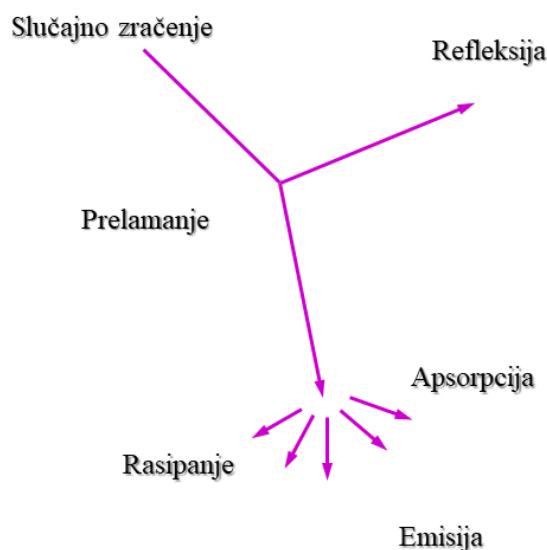
Elektromagnetni spektar



Slika 4. Elektromagnetni spektar

Predmet spektroskopije je interakcija elektromagnetnih talasa sa materijom. Postoji više vrsta spektroskopije, a najčešća podela je na osnovu frekvencije elektromagnetnih talasa na vidljivu, infracrvenu, ramansku, nuklearnu magnetnu spektroskopiju i druge. Kada su elektromagnetni talasi u kontaktu sa materijom posmatranje različitih fenomena korišćenjem spektroskopije pruža uvid u različita svojstva materije jer su korišćene različite frekvencije (energije). Karakteristike ovih interakcija zavise od strukture materije i frekvencije elektromagnetnih talasa.

Kod luminescencije od najvećeg interesa su elektromagnetni talasi koji su u ultraljubičastom, vidljivoj i bliskom infracrvenom opsegu spektra. Kada je elektromagnetni talas u kontaktu sa materijom može doći do nekoliko vidova interakcije: refleksija, refrakcija, apsorpcija, raspršenje i luminescencija (Slika 5.).



Slika 5. Interakcija elektromagnetnih talasa sa materijom

Kada elektromagnetni talas susretne predmet, deo talasa se reflektuje (odbija) sa površine na koju nailazi. Drugi deo se prelama tj. talas menja smer kretanja ka drugom medijumu (ugao skretanja zavisi od indeksa refrakcije medijuma i od ugla pod kojim talas nailazi na predmet). Dok se talas širi kroz novi medijum može biti raspršen u različitim pravcima ili elastično (bez gubitka energije) ili plastično. Takođe, deo energije fotona, odnosno određenu količinu elektromagnetnog zračenja, može uzeti materija tokom procesa apsorpcije. Na ovaj način deo energije zračenja se konvertuje na unutrašnju energiju materije. Apsorbovana energija dovodi do pobuđivanja elektrona i pri vraćanju elektrona u osnovno stanje emituju se energija u vidu svetlosti.

3.2. Luminescencija

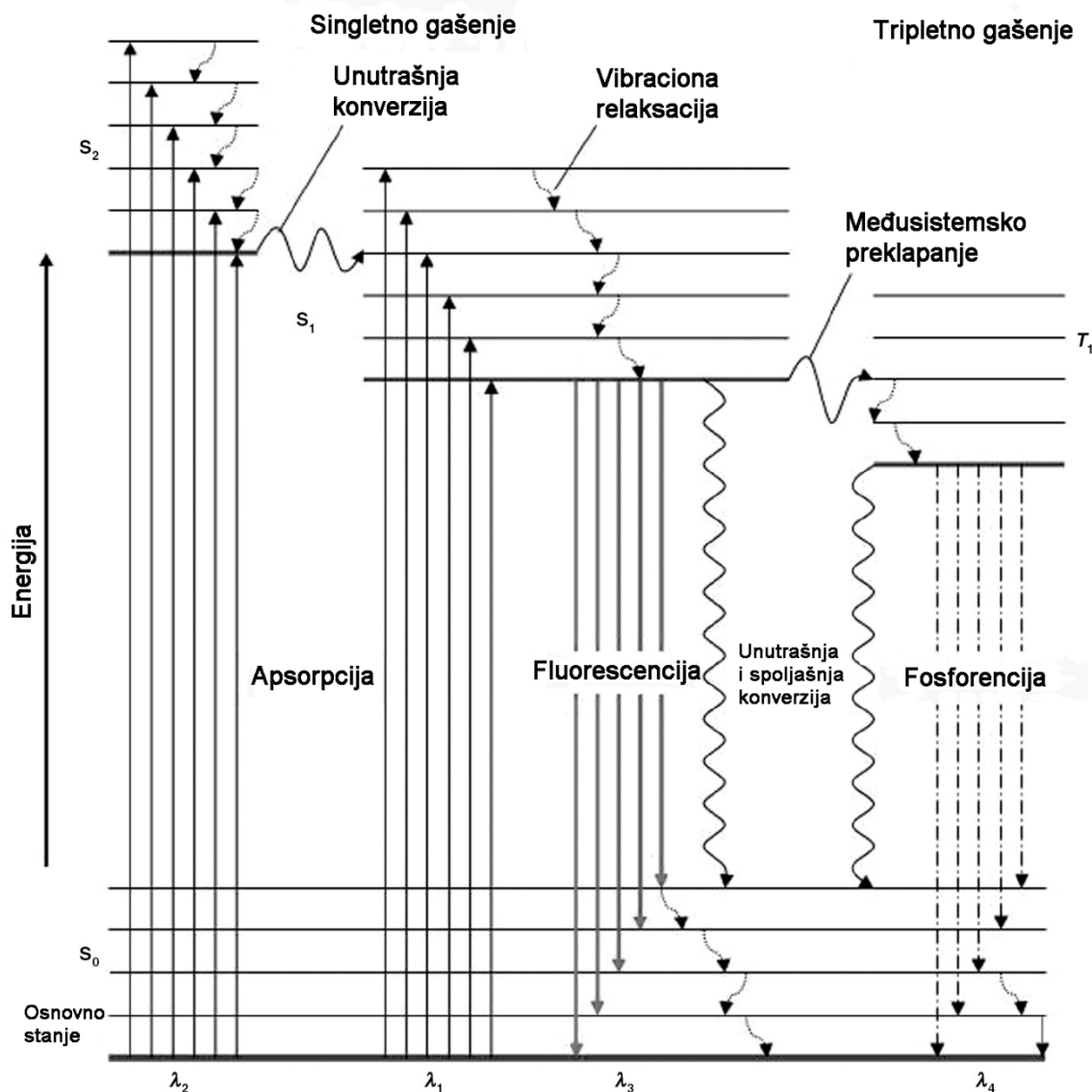
Nemački fizičar Eilhard Vildeman je prvi upotrebio termin „luminescence“ 1888. godine, ali ovaj fenomen je poznat i mnogo ranije kada je čovek prvi put primetio da tela mogu da emituju svetlost bez zagrevanja poput svetlećih crva, školjki, Polarna svetlost i drugo. Nakon otkrića luminescencije javilo se interesovanje za njeno razumevanje i korišćenje. Luminescencija se često definiše po Vildemanu kao emisija svetlosti supstance koja se pojavljuje pored toplotnog zračenja i usijanja [28]. Ova definicija nije u potpunosti tačna pošto znamo da neka zračenja mogu nastati pored luminescencije, usijanja i toplotnog

zračenja poput refleksije i rasejanja, rejljajt i Ramanovo raspršenje, Čerakovo i lasersko zračenje.

Luminescencija nastaje usled kretanja (prelaza) elektrona između različitih energetskih nivoa koje prati promena energije. Kada atom apsorbuje energiju, elektroni bivaju pobuđeni u neko više energetsko stanje. Prilikom povratka elektrona u osnovno stanje energija se oslobađa emisijom ultraljubičastog, vidljivog i bliskog infracrvenog fotona.

Fotoluminescencija je tip luminescencije koja započinje fotoekcitacijom, tj. apsorpcijom fotona (elektromagnetno zračenje). Različiti fizički procesi fotoluminescencije, radijativni ili neradijativni, su ilustrovani na Jablonskom dijagramu (Slika 6.) koji je nazvan po poljskom fizičaru Aleksandru Jablonski [29].

Fotoluminescencija započinje apsorpcijom fotona što je vrlo brz proces reda veličine 10^{-15} s i obezbeđuje energiju za elektrone u osnovnom nivou (S_0) da pređu u više energetske nivoe ($S_1, S_2...$) i vibraciona stanja. Elektroni iz višeg energetskog stanja intereaguju sa fononima kroz vibracionu relaksaciju i neradijativno gube deo energije i prelaze na niže pobuđene nivoe. Vremenski period za oba procesa je reda veličine 10^{-12} s. Nakon toga, tokom fluorescencije deo elektrona se radijativno vraća na osnovni nivo, a ostatak energije se gubi tokom nekog neradijativnog procesa. Fluorescencija je brz proces reda veličine 10^{-9} - 10^{-7} s i to je dozvoljeni elektronski prelaz pošto prilikom procesa ne dolazi do promene spina. Fosforescencija nastaje kada se emituje svetlost gde elektron prelazi između različitih stanja multipliciteta. To znači da čestica apsorbuje energiju koja se putem vibracione relaksacije vraća na niži nivo i dolazi do promene spina međusistemskim prelazom. Nakon promene spina vibracionom relaksacijom čestica dolazi na neko osnovno stanje pri čemu se emituje svetlost. Fosforescencija je nedozvoljen spor prelaz reda veličine 10^{-8} - 10^{-3} s jer se čestice zadržavaju na vibracionom nivou čak i nakon uklanjanja izvora pobude.



Slika 6. Jablonski dijagram

Luminescencija se deli u zavisnosti od tipa energije korišćene za pobudu elektrona na: foto-, hemi-, lio-, termo-, elektro-, katodo-, jono-, kristalo-, mehano-, piezo-, sono-, frakto- itd.

Kod hemiluminescencije emislija svetlosti je pobuđena nekom hemijskom ili elektrohemijom reakcijom npr. energija egzotermne reakcije. Reakcija proizvodi neke nove molekule u kojima su elektroni u pobuđenom stanju i oni se potom deekscituju oslobađanjem fotona.

Bioluminescencija je oblik hemiluminescencije pokrenute živim organizmima. Može se posmatrati npr. svitac, neke gljive i bakterije, vodeni kičmenjaci i bezkičmenjaci. Osnovni aktivator biohemijske reakcije je luciferin, pigment koji emituje svetlost, kao i luciferaza – enzim koji je katalizator oksidacije luciferina.

Lioluminescencija se takođe može smatrati oblikom hemiluminescencije, jer nastaje u toku rastvaranja čvrste materije u tečnostima, obično vodi, i tom prilikom dolazi do hemijske reakcije. Luminescenciju izazivaju slobodni radikali u rastvoru i njen intenzitet je često pojačan zbog dodatka luminola rastvoru. Kristaloluminescencija je još jedan oblik hemiluminescencije koji nastaje u toku procesa kristalizacije pri čemu nastaje novo hemijsko jedinjenje.

Katodoluminescencija nastaje pod dejstvom katodnih zraka na različite materijale, najčešće poluprovodnike. Jonoluminescencija je slična katodoluminescenciji jer nastaje pod dejstvom snopa jona. Termoluminescencija je emisija svetlosti nastala grejanjem materijala. Razikuje se od usijanja jer je to ustvari ponovna emisija prethodno apsorbovane energije. Elektronsko pobuđeno stanje, zarobljeno stanje, lokalizovani defekti ili nesavršenosti mogu biti stvoreni u kristalnom polju pod dejstvom visokoenergetskog zračenja. Elektroluminescenca je direktno, netermalno stvaranje svetlosti pod dejstvom energetskog polja na materijal. Postoje dva osnovna oblika: ubrizgavajuća i visokoenergetska elektroluminescencija. Kod ubrizgavajuće luminescencije emisija svetlosti nastaje tokom prolaza električne struje kroz material zbog raspodele elektrona sa raspoređenim centrima ili pozitivnim šupljinama. Kod visokoenergetske elektroluminescencije električno polje pomera elektrone sa donorskih nivoa na provodnu liniju i ubrzava ih sve dok se ne sudare sa luminescentnim centrima. Emisija svetlosti se pojavljuje zbog raspodele elektrona na jonskim centrima.

Mehanoluminescencija potiče od neke mehaničke aktivnosti materijala, npr. mlevenjem, trljanjem, rezanjem, cepanjem, trešenjem, grebanjem, stiskanjem ili drobljenjem. Takođe može nastati naglim hlađenjem ili grejanjem. Piezoluminescencija (elastikoluminescencija) nastaje tokom nerazarajućeg dinamičkog pritiska nekog čvrstog tela. Kod sonoluminescencije zbog jakog zvučnog polja svetlost zatreperi vrlo kratko, uglavnom kraće od nekoliko stotina pikosekundi. Ova pojava nastaje zapravo pretvaranje mehaničke u elektromagnetnu energiju i praćena je ogromnim pojačanjem gustine

energije. Bljesak nastaje od toplih tački koje se stvaraju unutar mehura koji raste i raspada se nakon puta zvučnog talasa.

Luminescencija čvrstih tela može biti unutrašnja i spoljašnja u zavisnosti od prostorne lokacije elektronskog prelaza koji je zaslužan za luminescenciju materijala. Tako unutrašnja luminescencija nastaje zbog elektronskih prelaza matričnog materijala ili matrice, a spoljašnja zbog prisustva nečistoća inkorporiranih u matricu (aktivatora ili dopanta). Spoljašnja luminescencija se još deli na dva tipa – lokalizovanu i nelokalizovanu. Kod lokalizovane do procesa luminescencije dolazi usled namerno unetih nečistoća kao luminescentnih centara, a kod nelokalizovane u procesu luminescencije učestvuju elektroni i šupljine matrice. [30]. Unutrašnja luminescencija se povećava premeštanjem elektrona iz provodne zone sa šupljinama u valentnu traku. Kod organskih materijala unutrašnja luminescencija nastaje usled elektronskih prelaza između najniže nepopunjene orbitale i najviše popunjene orbitale (Lumo i Homo) i usled formiranja međumolekulskih kompleksa koji u pobuđenom stanju [31,32]. Kada su lokalizovani centri namenski napravljeni dodavanjem nečistoća (dopanta) te nečistoće često se nazivaju aktivatori [33].

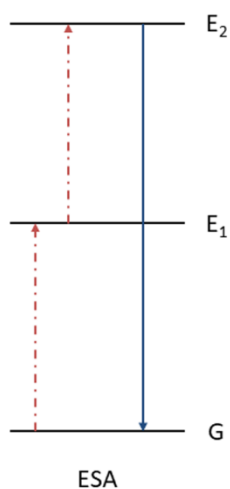
3.3. Mehanizam luminescencije – Down-konvertori i up-konvertori

Do fotoluminescencije jonskih centara retkih zemalja i prelaznih metala dolazi usled apsorpcije zračenja matrice ili usled apsorpcije ciljano uvedenih nečistoća. Nečistoće koje apsorbuju energiju i emituju je radijativnim ili neradijativnim prelazima nazivaju se aktivatori, a ukoliko se energija koju apsorbuju prenosi do aktivatora onda se takve nečistoće nazivaju senziteri. Senziteri su najčešće joni retkih zemalja ili prelaznih metala. Materijali koji imaju ovakav tip centara mogu se podeliti u 4 grupe u zavisnosti od energije koju apsorbuju ili emituju, ili broja fotona koji učestvuju u ovom procesu. Podela je na down-konverziju, up-konverziju, scintilaciju i kvantno sečenje (engl. quantum cutting). U izradi ove teze posmatrana je samo down-konverzija jer je na tom fenomenu zasnovan pregled rezultata materijala sintetisanih za ovu doktorsku disertaciju.

Down-konvertori su fosfori koji apsorbuju zračenje visoke energije i zatim emituju fotone niže energije (veće talasne dužina) od one koju su apsorbovali. Oni predstavljaju najstariji tip fosfora i samim tim imaju najveću praktičnu primenu. Usled brojnih detaljnih studija

o njihovim karakteristikama i obimnih procedura za njihovo pripremanje, poznati down-konvertori mogu imati veliku unutrašnju kvantnu efikasnost - preko 90%. Oni se pretežno mogu sintetisati od prelaznih metala pošto su retke zemlje dosta skuplje i koriste se za specifične aplikacije. Termografske karakteristike down-konverzije fosfora su nedavno objavljene uz pregled literatue u revijskom radu [34].

Fosfori koji imaju sposobnost konvertovanja niskoenergetskih fotona u visokoenergetkse fotone nazivaju se up-konvertori i oni se uglavnom koriste da konvertuju infracrvenu svetlost u vidljivu u raznim displejima, kao detektori infracrvenog zračenja, za bezbednosne oznake, kao laseri i solarne ćelije i dr. Do up-konverzije dolazi kada molekul apsorpcijom energije fonona prelazi na neki od vibracionih nivoa, a zatim se dodatno aktivira i prelazi na neki pobuđeni nivo odakle emituje više energije fotona nego što je apsorbovao. Na Slici 7. je vrlo jednostavno prikazana ilustracija up-konverzije kroz višefotonski mehanizam ESA (engl. Excited State Absorption – ESA) u kome učestvuje jedan ili više fotona. Sa G, E_1 i E_2 je označeno osnovno, među i pobuđeno stanje redom.



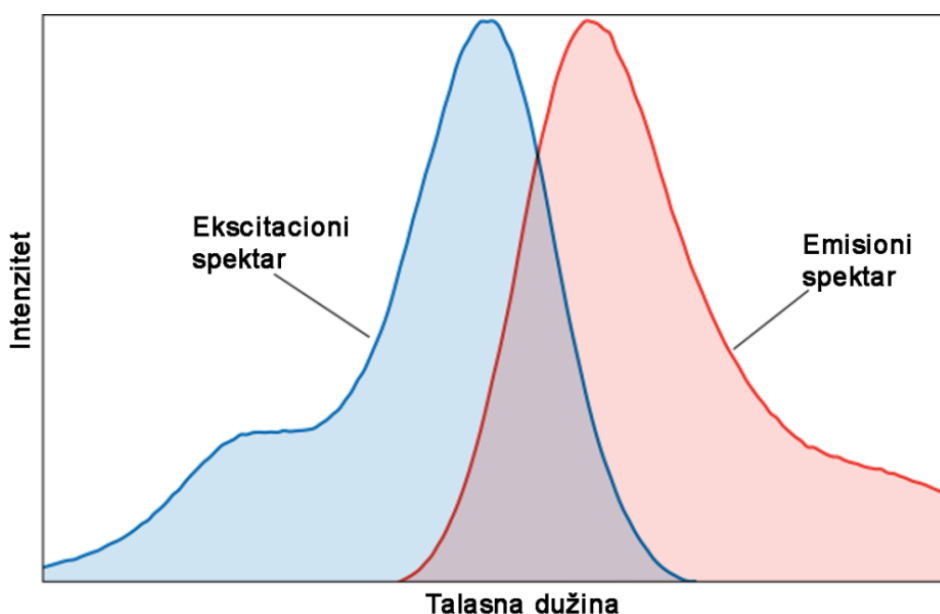
Slika 7. Višefotonski ESA mehanizam

Za up-konverziju se uglavnom biraju matični materijali koji imaju malu maksimalnu energiju fonona, poput fluorida, kako bi se smanjili neradijativni gubici. Ipak up-konverzionna emisija generealno ima malu unutrašnju kvantnu efikasnost pa zato nije prikladna za mnoge upotrebe.

3.4. Načini merenja luminescencije

Merenje luminescencije se deli na kontinualni (uspostavljeno sa konstantnim uslovima pobude engl. Steady state) i vremenski zavisno (izvodi se pulsnim pobuđivanjem, engl. Time resolved). Kontinualna merenja su jednostavnija jer ne zahtevaju kompleksne instrumente i mnogo su više u upotrebi. Međutim, ova merenja ne uzimaju u obzir sve informacije o luminescenciji.

Merenje luminescencije se takođe može podeliti na osnovu podataka koji se posmatraju. Ovde spadaju intenzitet emisije, različiti tipovi luminescentnih spektara (emisija, ekscitacija, sinhroni, ekscitaciono-emisione matrice), anizotropija, anizotropski raspad, intenzitet emisije raspada itd. Najjednostavniji oblik posmatranja je merenje intenziteta emisije, koji predstavlja promenu intenziteta emisije sa fiksiranom talasnom dužinom ekscitacije. Takođe vrlo često se posmatraju ekscitacioni spektri koji se dobijaju merenjem ekscitacione energije u traženom spektralnom opsegu pri konstantnoj talasnoj dužini emisije. U molekularnoj spektroskopiji ovi spektri su simetrični, kao lik i odraz u ogledalu, jer nastaju zbog istih prelaza i slični vibracioni nivoi su prisutni (Slika 8.).

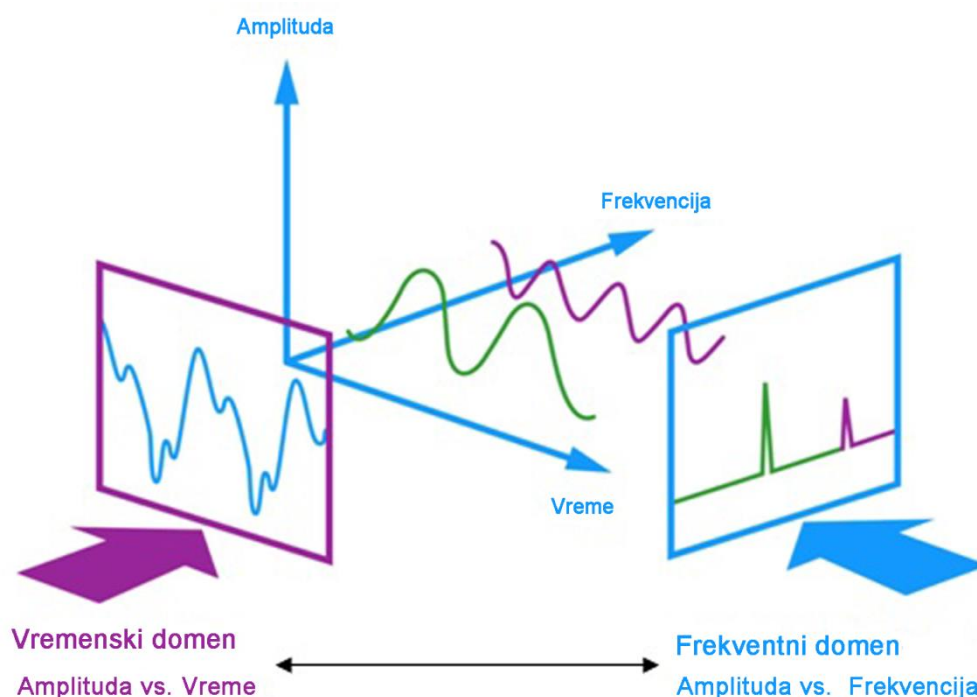


Slika 8. Opšti izgled ekscitacionog i emisionog spektra

Ekscitaciona spektroskopija se često koristi za određivanje položaja pobuđenog stanja, ali samo za ona stanja koja se mogu detektovati emisijom svetlosti. Treba obratiti pažnju

na apsorpcione spektre, jer razlike između apsorpcionog i ekscitacionog spektra vode do značajnih zaključaka.

Višedimenziono merenje luminescencije se može izvoditi vremenski zavisnim emisionim merenjem poput merenja emisionog spektra nakon nekog vremena od impulsne pobude [35]. Merenje vremena života pobuđenog stanja se izvodi ili korišćenjem metode frekventnog ili vremenskog domena, a ilustracija ovakvih merenja je prikazana na Slici 9.



Slika 9. Merenje vremena života – vremenski i frekventni domen

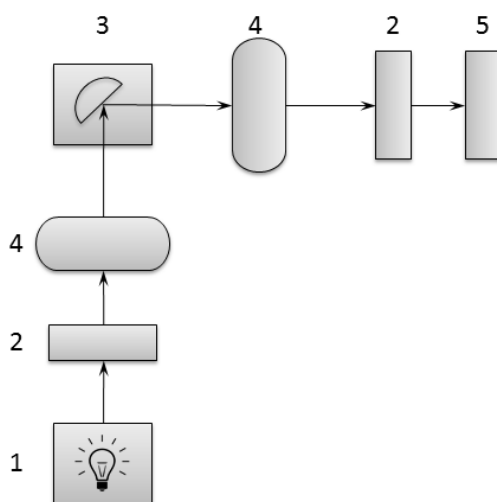
Kod metode frekventnog domena pobuda je harmonijski modulirana (često sinusoidno). Emisiono zračenje je praćeno faznim pomerajem, a vrednost vremena života pobuđenog stanja se može odrediti pomoću fazne greške i/ili iz relativne promene emisije i ekscitacione amplitude. Prilikom pobude impulsima određene energije, elektroni iz osnovnog stanja prelaze u pobuđeno stanje, a vreme života se predstavlja kao prosečno vreme koje molekul provede u pobuđenom stanju pre emisije fotona. [36].

Fluorescentna anizotropija/polarizacijska merenja mogu biti i kontinualna i vremenski zavisna merenja intenziteta emisije uzorka duž ose polarizovane svetlosti. Ova metoda se uglavnom koristi za analizu dinamike rotacije molekula u rastvorima.

U svakom slučaju treba imati na umu da ne postoji idealan instrument za merenje luminescencije. Uređaji koji su često u upotrebi ne daju stvaran ekscitacioni ili emisijski spektar, već spektar na kome je prisutan uticaj konfiguracije samog uređaja na kojem je merenje vršeno. Zbog toga postoje razlike u spektrima merenih sa različitim spektralnim izlazima izvora svetlosti, ili efikasnosti monohromatora, same optike i detektora. Zato je važno da operater prilikom merenja spektra ima znanje o uređaju koji koristi i prilikom prikaza rezultata uradi korekciju na osnovu specifikacija uređaja. Današnji moderni uređaji imaju mogućnost da sami urade korekciju spektra kako bi ovi rezultati mogli da se porede sa rezultatima merenim na nekom drugom uređaju.

3.5. Instrumenti koji se koriste u fotoluminescenciji

Najčešća postavka merenja fotoluminescencije (Slika 10.) sastoji se od pet komponenti: 1. izvor svetlosti 2. selektor talasne dužine na optičkom putu emisije i ekscitacije 3. držač uzorka 4. polarizatori i filteri i 5. detektor. U zavisnosti od upotrebe ovi instrumenti mogu imati i različite dodatne elemente.



Slika 10. Šematski prikaz izgleda instrumenta za merenje fotoluminescencije

Za pobudu luminescencije trenutno se koristi više tipova izvora svetlosti. Oni mogu da obezbede polihromatsku svetlost kroz kontinualni niz talasnih dužina (lampe, kontinualni laseri, LED lampe) ili monohromatsku svetlost (laseri i laserske diode). Zračenje varira u

zavisnosti od izvora svetlosti. Intenzitet zračenja može biti neprekidan što se koristi za kontinualna merenja, ili impulsi što se koristi kod vremenski zavisnih metode merenja. Najčešće korišćen izvor svetlosti je ksenonska lampa koja emituje zračenje u relativno širokom opsegu talasnih dužina (250-700 nm) sa relativno kontinualnim izlazom svetlosti. Izlaz ksenonske lampe je jako zavisan od talasne dužine što je velika deformacija izvora pobude. Drugi tipovi lampi, poput deuterijumove, volframova – halogena, živina ili metalne halogene lampe, nisu toliko prisutne u upotrebi. Izvor svetlosti sa kontinualnim spektralnim ospegom može se dobiti od bele LED lampe ili nekoliko LED lampi koje se blago preklapaju na različitim talasnim dužinama. Slične kontinualne pobude zračenja se postižu prilagodljivim [37], superkontinualnim [38] i bezelektronskim laserima [39], ali su oni jako skupi pa nisu toliko zastupljeni.

Da bismo pobudili materijal određenom talasnom dužinom, polihromatsko ili belo svetlo treba raspršiti, a potom i usmeriti na materijal. Slično treba uraditi sa zračenjem koje materijal emituje pre nego što dođe do detektora. Optički filteri se mogu koristiti kada se ne zahteva uzak opseg talasnih dužina za detekciju emisije ili ekscitacije. U drugim slučajevima ovaj proces se postiže korišćenjem monohromatora. Rad monohromatora se zasniva ili na optičkim prizmama ili difrakcionim rešetkama.

3.6. Materijali dopirani jonima retkih zemalja i prelaznih metala

Luminescencija raznih neorganskih jedinjenja dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala se koristi za mnoge aplikacije. Ovi materijali se koriste za osvetljenje (fluorescentne lampe i LED sijalice), displeje (elektroluminescentni, plazma, emisiona polja, katodne cevi), čvrste lasere (poput rubinskog lasera $\text{Cr:Al}_2\text{O}_3$), detektore (scintilatori i displeji X zraka), dugosvetleće luminescentne boje za prevenciju falsifikovanja. Veliki napredak nanonauke i nanotehnologije dovodi do velikih dostignuća u pogledu bioimejdžinga (eng. Bioimaging = vizuelno prikazivanje bioloških uzoraka), fotonaponskog fizičkog i hemijskog senzinga. Velika i raznovrsna upotreba ovih materijala je posledica izuzetnih osobina luminescencije jona retkih zemalja i prelaznih metala. Njihova emisija pokriva deo ultraljubičastog, vidljivog i infracrvenog opsega spektra i pri tome može da ima jaku i dugotrajnu emisiju.

Ovi materijali se dosta koriste za luminescentnu termometriju zbog pomenutih karakteristika kao i zbog mogućnosti raznih metoda sinteze materijala velike termičke i hemijske stabilnosti. Za primenu u luminescentnoj termometriji važno je da je moguće sintetisati ove materijale u skoro svim oblicima: mikro i nano prahovi, kristali, kompoziti, stakla, staklena keramika, tanki filmovi i premazi. Materijali dopirani jonima retkih zemalja i prelaznih metala omogućavaju najveći mogući opseg merenja temperature i pri tome imaju najbolju ponovljivost merenja i vrlo važno veliku osetljivost.

Prisustvo jona retkih zemala i prelaznih metala kao optički aktivnih centara kod izolatora i poluprovodnika ima mnoge interesantne osobine. Oba centra imaju energetske nivoe unutar energetskog procepa matičnog materijala u kome se može odvijati optički prelaz. Međutim pošto se elektronske konfiguracije jona retkih zemalja i prelaznih metala razlikuju, njihova interakcija kao i spektroskopske karakteristike se takođe značajno razlikuju. Neka istraživanja pokazuju da je vrlo interesantna upotreba kombinacije ovih jona, a u nekim slučajevima dolazi do potpunog izbacivanja jona retkih zemalja i zamene odgovarajućim jonom prelaznih metala koji ima slična svojstva a značajno je ekonomičniji.

3.6.1. Prelazni metali

Prelazni metali su elementi od treće do dvanaeste grupe periodnog sistema elemenata. Elementi četvrte periode (od ^{22}Ti do ^{30}Zn) imaju 3d elektrone i čine takozvanu I seriju prelaznih metala. Znatno su razlikuju od analognih atoma iz pete i šeste periode.

U odnosu na atome, joni prelaznih metala imaju manji radijus i veliku energiju kristalne rešetke. Oni imaju visoke temperature topljenja i ključanja kao i veliku gustinu i tvrdoću, a pokazali su se kao odlični provodnici toplote i elektriciteta. Prelazni metali vrlo često grade kompleksna jedinjenja jer se mogu naći u više oksidacionih stanja. Duž periode raste broj protona u jezgru atoma, a sa njima i broj nesparenih d-elektrona, pa se tako menjaju i njihove fizičke osobine

Kod jona prelaznih metala 3d elektroni ostaju vezani za jezgro jer je za njihovu jonizaciju potrebno dosta energije. Na ovaj način formirani su takozvani 3d prelazi jonskih centara koji imaju elektronsku konfiguraciju $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^n$ ($0 < n < 10$). Nepopunjena d

ljuska stvara mnogo energetskih nivoa među kojima može doći do različitih optičkih prelaza.

Kako su 3d orbitale velikog radijusa i nalaze na spoljašnjosti jona uticaj kristalnog polja koje okružuje prelazni metal je mnogo veći nego kod jona retkih zemalja. S toga su spektroskopske karakteristike optičkih centara jona prelaznih metala, poput intenziteta apsorpcije ili emisije, položaj i širina pika, posledica elektronske konfiguracije d^n jona i kristalnog polja liganada. Elektronske konfiguracije jona prelaznih metala su prikazane u Tabeli 1. gde joni iste $3d^n$ konfiguracije imaju slične optičke karakteristike.

Tabela 1. Elektronske konfiguracije 3d jona prelaznih metala

Konfiguracija	Joni					
$3d^1$	Ti^{3+}	V^{4+}	Cr^{5+}	Mn^{6+}		
$3d^2$	Ti^{2+}	V^{3+}	Cr^{4+}	Mn^{5+}		
$3d^3$		V^{2+}	Cr^{3+}	Mn^{4+}		
$3d^4$			Cr^{2+}	Mn^{3+}		
$3d^5$			Cr^+	Mn^{2+}	Fe^{3+}	
$3d^6$				Mn^+	Fe^{2+}	Co^{3+}
$3d^7$						Co^{2+} Ni^{3+}
$3d^8$						Co^+ Ni^{2+}
$3d^9$						Ni^+ Cu^{2+}
$3d^{10}$						Cu^+

Različita oksidaciona stanja elemenata dovode do različite stabilnosti, pa su određena oksidaciona stanja prisutna samo pod određenim uslovima (temperatura, agregatno stanje, vakuum i dr). Odstupanje hemijske stabilnosti jona čija se oksidaciona stanja razlikuju samo za jedan, javljaju se zbog različite veličine jonskog radijusa, elektronske strukture, jonskih potencijala i medijuma u kome se atom nalazi. Isto tako postoji dosta sličnosti između jona istih d^n elektronskih konfiguracija.

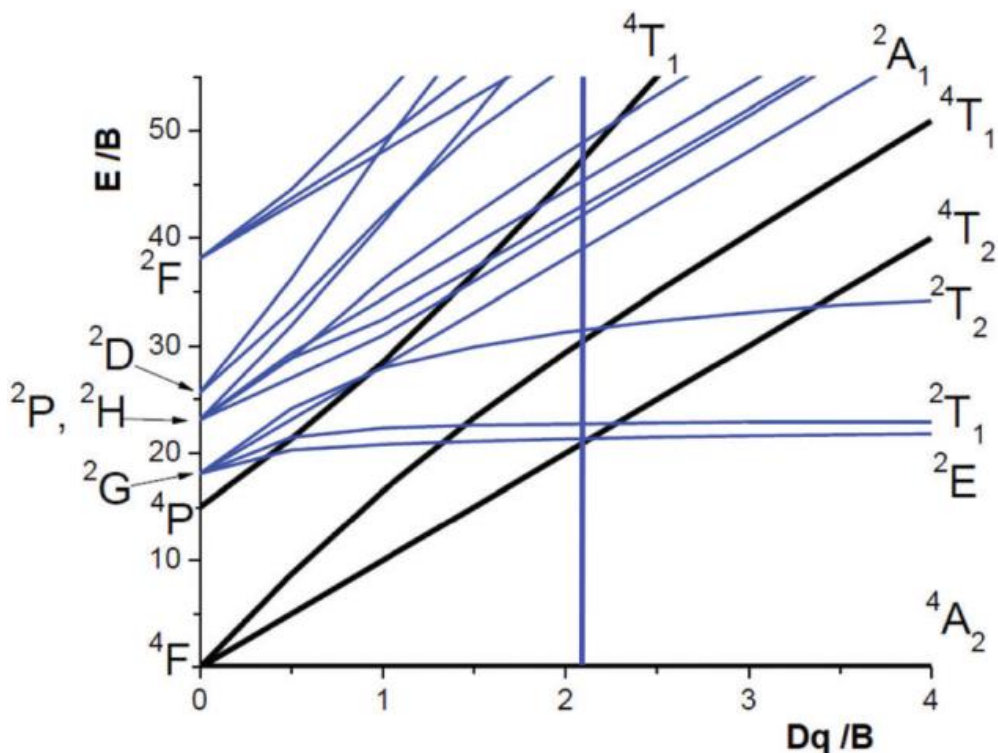
Struktura energetskih nivoa jona prelaznih metala se objašnjava na osnovu parametara kristalnog polja: $10Dq$, A, B, i C. $10Dq$ (ili Δ) predstavlja jačinu kristalnog polja i ima jedinicu energije (cm^{-1}) i u stvari predstavlja kombinaciju parametara koji uključuju osobine jona i njegovog okruženja. A, B i C su takozvani Racahovi parametri. Parametar

A je prosečno međuelektronsko odbijanje i on je konstantan u okviru jedne d konfiguracije, a B i C parametri odgovaraju individualnom odbijanju d elektrona [40-42].

Kada se jon nalazi u kristalnom polju, orbitale 3d elektrona se preklapaju što dovodi do stvaranja više energetske nivoa nego u slučaju slobodnog jona. Jukito Tanabe i Satoru Sugano, japanski fizičari, proračunali su energije stanja $3d^n$ konfiguracije i predstavili rezultate na dijagramu koji je po njima nazvan. Na ovom dijagramu x-osa prikazuje odnos parametara Dq i B , a y-osa je količnik energije i Racahovog parametra B i upravo ovaj dijagram olakšava objašnjavanje optičkog spektra 3d jona u različitim matričnim materijalima (Slika 11.).

Na ovim dijagramima jedna linija predstavlja jedno elektronsko stanje, uključujući i dozvoljena i zabranjena stanja. Svako stanje ima svoju oznaku simetrije, na primer A_{1g} ili T_{2g} a simboli termova 3P ili 1S su prikazani po porastu energije. Osnovno stanje ima nula energije.

Na većini Tanabe-Sugano dijagrama povlači se vertikalna linija na određenoj vrednosti Dq/B gde dolazi do prekida nagiba energetskog stanja pobuđenog nivoa. Luminescentni centri levo od ove linije su visokospinski (slabo kristalno polje), a desno od linije su niskospinski (jako kristalno polje).

Slika 11. Tanabe-Sugano dijagram $3d^3$ konfiguracije

Na Slici 11. prikazan je Tanabe-Sugano dijagram d^3 konfiguracije oktaedarskog kristalnog polja kao primer. Na njemu može da se objasni emisija jona Mn^{4+} za koju je poznato da se javlja u mnogim neorganskim jedinjenjima.

Kada je parametar $Dq=0$ tada je jon u slobodnom stanju i u slučaju d^3 elektronske konfiguracije sadrži osam termova (4F , 4P , 2G , 2F itd.) i usled dejstva kristalnog polja dolazi do cepanja svakog terma. Term sa namanjom energijom 4F se cepa na 4A_2 , 4T_2 i 4T_1 prored [30].

Karakteristični prelazi jona Mn^{4+} koji ima d^3 konfiguraciju su $^2E \rightarrow ^2G$ i $^4T_2 \rightarrow ^4F$ a to su upravo oni prelazi koji emituju svetlost. Na dijagramu se vidi da je za ovaj prelaz vrednost $Dq/B \approx 2,2$. Sa dijagrama se vidi da je linija koja prikazuje $^2E \rightarrow ^2G$ traku skoro paralelna sa osnovnim nivoom tako da spektralni položaj emisije ne zavisi od matričnog materijala, odnosno od njegovog kristalnog polja. Kod $^4T_2 \rightarrow ^4F$ nivoa nije takav slučaj, jer je kriva pod velikim nagibom u odnosu na osnovni nivo pa kristalno polje matrice ima veliki uticaj na položaj emisije [31, 43]. Tanabe-Sugano dijagram se po istom principu može

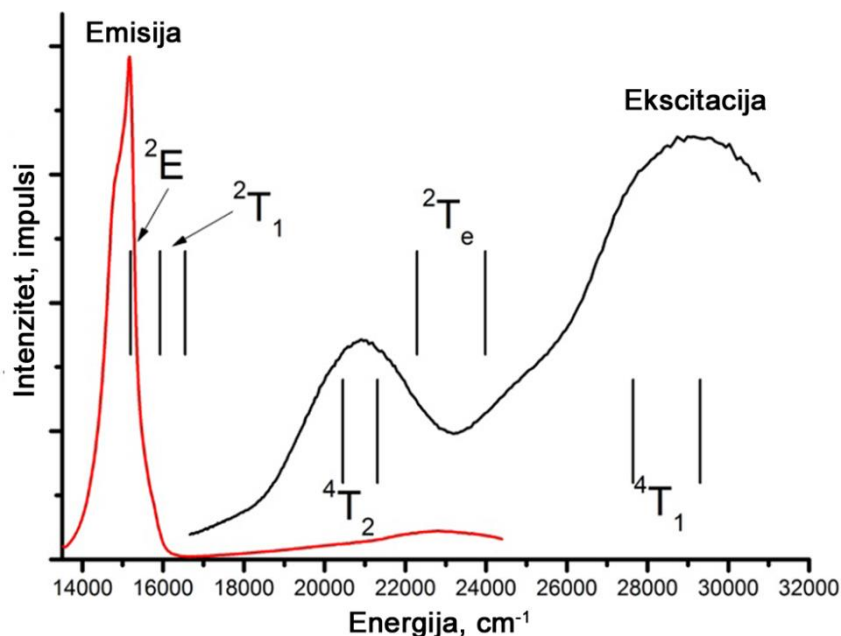
konstruisati i za analizu optičkih prelaza drugih 3d elektronskih konfiguracija. U Tabeli 2. je dato cepanje termova slobodnih jona d^n oktaedarske konfiguracije

Tabela 2. Cepanje termova slobodnih jona sa d^n oktaedarske konfiguracije

Termovi slobodnih jona	Degeneracija	Termovi u oktaedru
S	1	A_{1g}
P	3	T_{1g}
D	5	$E_g + T_{2g}$
F	7	$A_{2g} + T_{1g} + T_{2g}$
G	9	$A_{1g} + E_g + T_{1g} + T_{2g}$
H	11	$E_g + T_{1g} + T_{1g} + T_{2g}$
I	13	$A_{1g} + A_{2g} + E_g + T_{1g} + T_{2g} + T_{2g}$

Veliko je interesovanje za atome Cr^{3+} i Mn^{4+} ($3d^3$ konfiguracije) koji emituju u dalekoj crvenoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Cr^{3+} se koristi u laserima i zato je posebno važan, još od 1960. godine kada je prvi laser u čvrstom stanju konstruisan od rubina ($Al_2O_3:Cr^{3+}$). Takođe Cr^{3+} je značajan kod dugosijajućih luminescentnih materijala i nedavno je korišćen kod $MgGa_2O_4$ i $ZnGa_2O_4$ matrica [44] za bioimejdžing.

Prelazni metali su dobili na značaju zbog toga što stalno opada količina izvora elemenata retkih zemalja. Trenutno se veliki broj istraživanja bazira na pronalazak adekvatne zamene za postojeći crveni fosfor aktiviran jonom retke zemlje Eu^{3+} koji je veoma dobro ispitan i pokazao se kao jedan od najprimenjenijih elemenata iz ove grupe elemenata. U današnje vreme se emisija Mn^{4+} prikazana na Slici 12. koristi kao zamena za neke druge elemente na primer za osvetljenje, holografsko snimanje, termoluminescentna dozimetrija, da poboljša indeks prenosa boja fosfora, kao i kod fosfornih belih svetlećih dioda (WLEDs) [45]. Na Slici 12. se vidi u kojoj spektralnoj oblasti emisije se nalazi karakterističan pik koji potiče od jona mangana, kao i odgovarajući ekscitacioni spektar.

Slika 12. Ekscitacioni i emisijski spektri Mn^{4+} [45]

Zbog nove upotrebe luminescentne termometrije u bioimejdzingu, nanomaterijali dopirani 3d jonima dobijaju na važnosti zbog emisije u prvom biološkom prozoru (bliska infracrvena oblast 650-950 nm), a posebno u drugom i trećem prozoru (1000-1350 nm i 1550-1870 nm). Upotreba bliske infracrvene svetlosti u drugom i trećem biološkom prozoru ubrzano raste jer obezbeđuje veću prodornost kroz biološko tkivo, poboljšanje kontrasta, smanjenje fototoksičnosti i beljenja. Sa svim navedenim karakteristikama luminescentna termometrija koja se zasniva na crvenoj emisiji bila bi odlična metoda za određivanje i praćenje temperature na međuceljskom i intraćeljskom nivou.

3.6.2. Retke zemlje

Grupa elemenata retkih zemalja se sastoji od 17 hemijskih elemenata i to lantanida i skandijuma i itrijuma. Među mnogim luminescentnim centrima lantanidi su zauzeli vodeću ulogu u upotrebi tokom godina. Lantanide čini 15 elemenata šeste periode periodnog sistema elemenata od ^{57}La do ^{71}Lu . Lantan i lutecijum imaju jedan valentni elektron u d ljusci pa se ponekad smatra da oni pripadaju trećoj grupi. U Tabeli 3 su prikazane elektronske konfiguracije retkih zemalja i tu se vidi da popunjavanje 4f ljuske počinje nakon lantana i završava se sa iterbijumom.

Tabela 3. Elektronska konfiguracija jona retkih zemalja

Element		Elektronska konfiguracija
⁵⁷ La	Lantan	[Xe] 5d ¹ 6s ²
⁵⁸ Ce	Cerijum	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ²
⁵⁹ Pr	Praseodimijum	[Xe] 4f ³ 6s ²
⁶⁰ Nd	Neodimijum	[Xe] 4f ⁴ 6s ²
⁶¹ Pm	Prometijum	[Xe] 4f ⁵ 6s ²
⁶² Sm	Samarijum	[Xe] 4f ⁶ 6s ²
⁶³ Eu	Europijum	[Xe] 4f ⁷ 6s ²
⁶⁴ Gd	Gadolinijum	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ²
⁶⁵ Tb	Terbijum	[Xe] 4f ⁹ 6s ²
⁶⁶ Dy	Disprozijum	[Xe] 4f ¹⁰ 6s ²
⁶⁷ Ho	Holmijum	[Xe] 4f ¹¹ 6s ²
⁶⁸ Er	Erbijum	[Xe] 4f ¹² 6s ²
⁶⁹ Tm	Tulijum	[Xe] 4f ¹³ 6s ²
⁷⁰ Yb	Iterbijum	[Xe] 4f ¹⁴ 6s ²
⁷¹ Lu	Lutecijum	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹ 6s ²

[Xe], Jezgro ksenona.

Luminescentni centri kod lantanida nastaju od trostruko ili dvostruko naelektrisanih jona lantanida. S obzirom da su trovalentni lantanidni joni mnogo više korišćeni nego dvovalentnih, naročito u luminescentnoj termometriji, njihove optičke karakteristike će biti detaljno opisane.

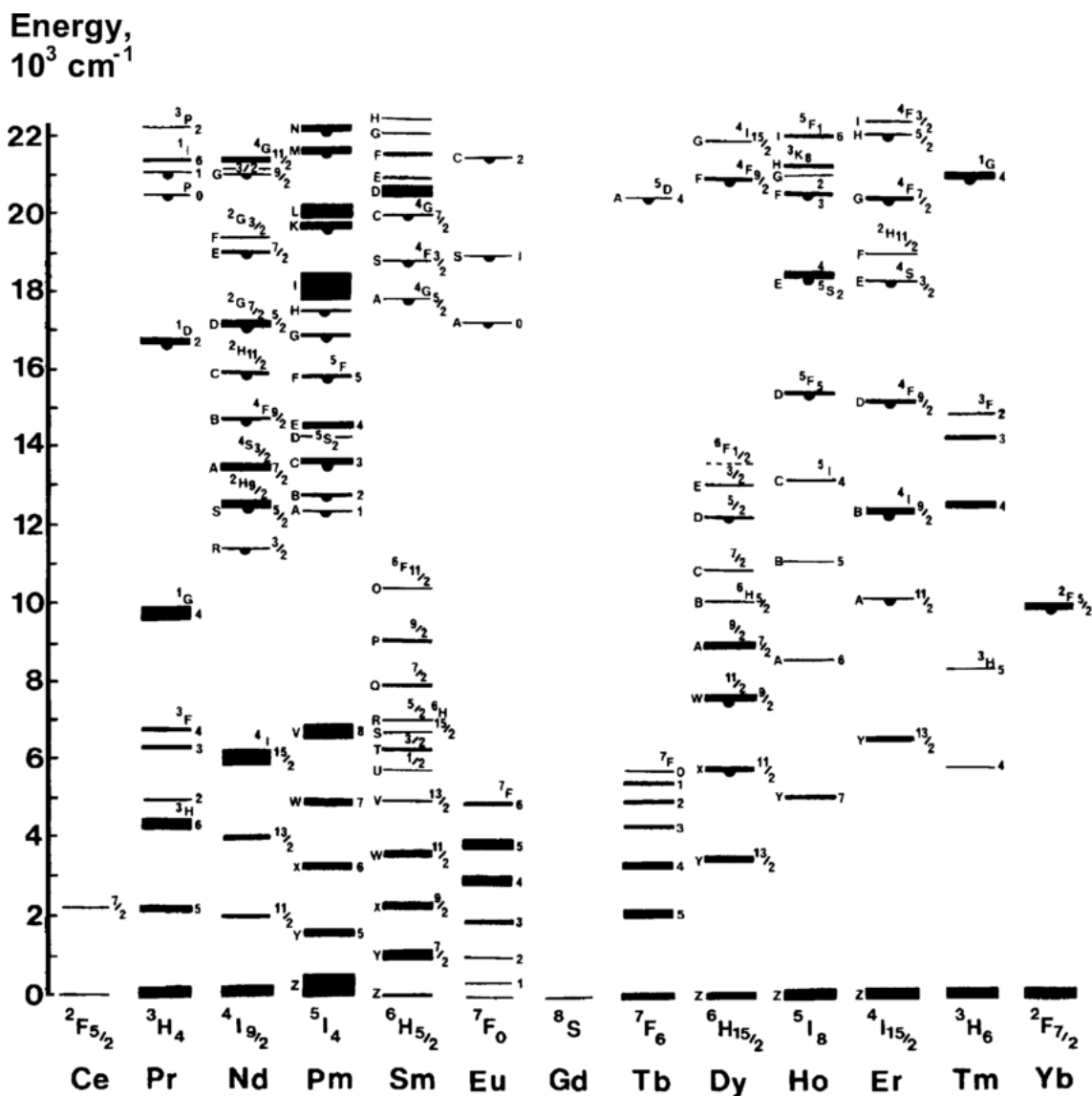
Kod trostruko naelektrisanih lantanidnih jona svi 5d i 6s elektroni su otpušteni, a 4f ljuska je samo delimično popunjena sa jednim ili trinaest elektrona (Tabela 4). Joni koji nemaju 4f elektrone, Sc³⁺, Y³⁺ i La³⁺, ili im je 4f ljuska popunjena Lu³⁺, ne ispoljavaju luminescenciju u vidljivoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Spoljašnji 5s² i 5p⁶ elektroni štite 4f elektrone od značajnog uticaja kristalnog polja. f-f prelazi su karakteristični za svaki lantanidni jon i sastoje se od uskih emisionih linija i slabo zavise od kristalnog okruženja matričnog materijala [46]. Elektronske konfiguracije trovalentnih jona lantanida su date u Tabeli 4.

Tabela 4. Elektronska konfiguracija trovalentnih jona lantanida u osnovnom stanju

Jon	4f elektroni							<i>S</i>	<i>L</i>	<i>J</i>	$2S+1L_J$
La ³⁺								0	0	0	¹ S ₀
Ce ³⁺	↑							1/2	3	5/2	² F _{5/2}
Pr ³⁺	↑	↑						1	5	4	³ H ₄
Nd ³⁺	↑	↑	↑					3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}
Pm ³⁺	↑	↑	↑	↑				2	6	4	⁵ I ₄
Sm ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑			5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}
Eu ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑		3	3	0	⁷ F ₀
Gd ³⁺	↑	↑	↑	↑	↑	↑	↑	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}
Tb ³⁺	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	↑	3	3	6	⁷ F ₆
Dy ³⁺	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}
Ho ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	2	6	8	⁵ I ₈
Er ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}
Tm ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	1	5	6	³ H ₆
Yb ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	1/2	3	7/2	² F _{7/2}
Lu ³⁺	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	0	0	0	¹ S ₀

S - ukupan broj spina elektrona, *L* - vrednost ukupnog orbitalnog momenta– *J* - ukupni moment impulsa

Energetski nivoi 4f elektrona trovalentnih jona lantanida u LaCl₃ kristalu su prikazani na Dieke-ovom dijagramu (Slika 13.) [47].

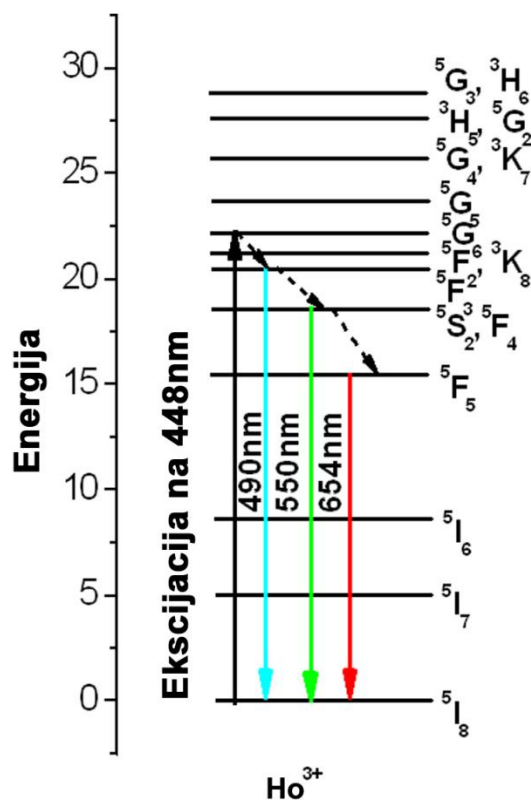


Slika 13. Dieke-ov dijagram

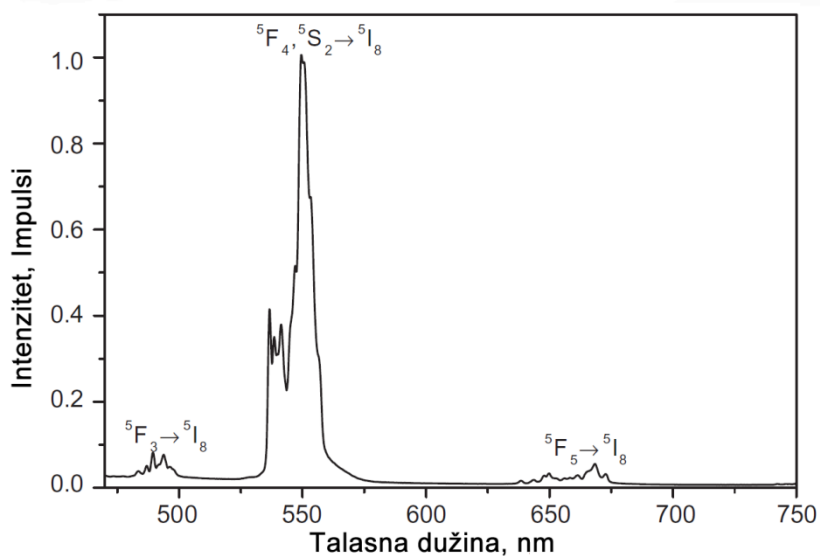
Nivo koji je na slici obeležen odgovarajućim slovom momenta impulsa (J) se cepa na podnivo jer kristalno polje pravi manje promene energije i dovodi do cepanja nivoa u određeni broj podnivoa (Štarkov efekat). Maksimalan broj podnivoa je $2J+1$ kada je J ceo broj, ili $J+1/2$ kada J ima vrednost polovine celog broja. Na Slici su malim trouglovima ispod energetskog nivoa obeleženi nivoi koji mogu da emituju svetlost. Ovaj dijagram se može primeniti na gotovo svaki matični materijal, jer su razlike u energetskim nivoima reda veličine nekoliko stotina cm^{-1} .

Na Slici 14. prikazani su energetski nivoi trovalentnog jona holmijuma kao jona retke zemlje koji će biti korišćen u okviru ove disertacije. Nakon toga prikazan je i emisijski

spektar materijala dopiranog jonom holmijuma (Slika 15) na kome se vidi karakteristična dominantna emisija u zelenom opsegu spektra.



Slika 14. Energetski prelazi jona holmijuma



Slika 15. Emisioni spektar Y_2O_3 dopiranog jonom Ho^{3+} sa pobudom na 448nm [48]

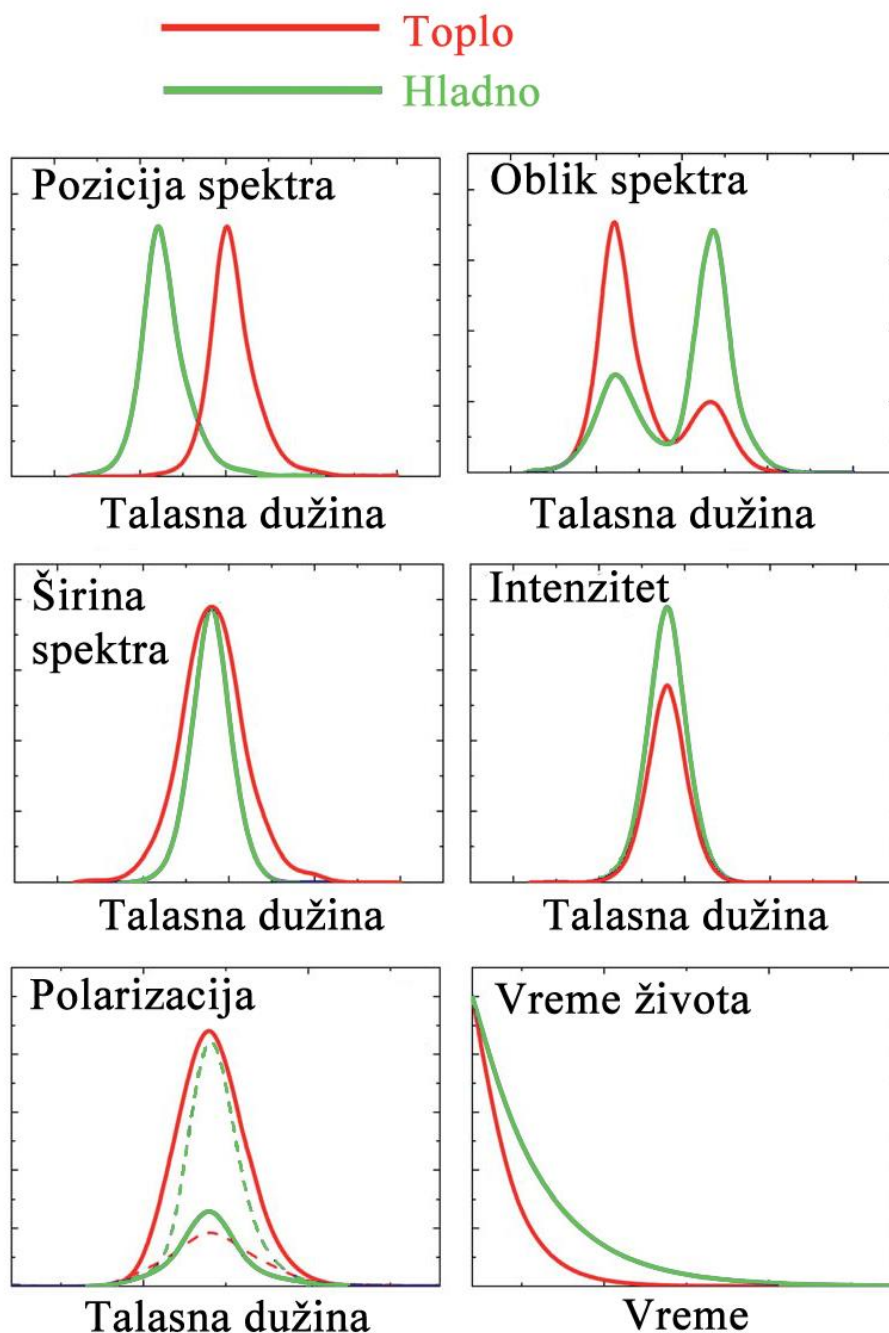
Jon $\text{Ho}^{3+} 4f^{10}$ elektronske konfiguracije ima osnovno stanje $^5\text{I}_8$ i takođe veliki broj bliskih nivoa. U većini matričnih materijala emituje svetlost u zelenoj oblasti na oko 540 nm usled $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ prelaza. Ho^{3+} takođe emituje svetlost u crvenom delu spektra na oko 660 nm ($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ prelaz) koji u retkim slučajevima može biti jači od zelene emisije i blisko infracrveni pik oko 755 nm ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$). Ponekad je moguće posmatrati ga u ultraljubičastoj oblasti u kojoj su prisutni mnogi prelazi: $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (390 nm), $^3\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{I}_6$ (420 nm), $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (428 nm), i $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$ (490 nm). Tako je za LIR metodu za određivanje temperature moguće na osnovu nekoliko parova prelaza na primer $^5\text{F}_4$ i $^5\text{S}_2$, $^5\text{F}_{2/3}$ i $^3\text{K}_8$ i $^5\text{G}_6$ i $^5\text{F}_1$.

Luminescencija trovalentnih jona lantanida se takođe karakteriše na osnovu stanja prenosa energije (charge transfer – CT) do koje dolazi kada se elektroni sa liganda prebace u 4f orbitalu što dovodi do jake široke apsorpcije. Veliki broj prelaza između 4f energetskih nivoa dovodi do luminescencije koja pokriva veliki energetski opseg od oko 40.000 cm^{-1} . Optički spektri ovih prelaza imaju karakteristične široke emisije i apsorpcione trake koje nastaju zbog spajanja 5d elektrona sa fononima rešetke. Od svih dvovalentnih jona retkih zemalja, Eu^{2+} je najznačajniji za primenu. U poslednje vreme emisija Eu^{2+} se ispituje u mnogim matričnim materijalima za izradu fosfora nove generacije toplih belih svetlećih dioda za ultraljubičastu pobudu.



4. Određivanje temperature korišćenjem luminescencije

Luminescencija većine materijala zavisi od temperature, ali se luminescencija različitih materijala različito menja sa temperaturom pri čemu se u većini slučajeva njen intenzitet smanjuje sa povećanjem temperature sve dok potpuno ne nestane. Neke supstance koje ne luminesciraju na sobnoj temperaturu, mogu ispoljiti jaku luminescenciju na niskim ili visokim temperaturama. Temperatura može dovesti do različitih promena u materijalu: intenzitet emisije prelaza, oblik emisionog spektra, vreme života i druge. Mnogi od ovih parametara se mogu koristiti za merenje temperature. Na Slici 16. je šematski prikazano na koji način se spektri menanjaju sa promenom temperature.



Slika 16. Šematski prikaz temperaturnih promena spektra. Zelenom bojom su označene niže, a crvenom više temperature

Luminescentna termometrija se može podeliti u dve osnovne grupe: vremenski nezavisna (engl. steady-state) i vremenski rasložena (engl. time-resolved) (Slika 17.). Vremenski nezavisne metode se izvode sa kontinualnim izvorom svetlosti koje ima konstantan intenzitet tokom detekcije luminiscencije. Kod ovih metoda uočavaju se promene sa

temperaturom i to energija koja dovodi do promene položaja emisije prelaza, intenziteti emisije, odnos intenziteta emisije dva različita prelaza i polarizacija/anizotropija, zatim vreme života i uspon vremena života. Vremenski razložena metoda se izvodi sa impulsnim izvorom svetlost i sastoji se u posmatranju emisije u vremenskom periodu između dva pulsa. Vreme života materijala u pobuđenom stanju se menja sa promenom temperature i na osnovu detekcije ove promene može se odrediti temperatura. Vreme uspona nakon pobude je takođe osetljivo na temperaturu i najčešće se posmatra kod materijala dopiranih retkim zemljama.



Slika 17. Različiti načini očitavanja temperature na osnovu luminescencije

Najčešće korišćene metode za određivanje temperature su zasnovane na promeni odnosa intenziteta emisionih prelaza i promene vremena života u odnosu na ostale metode luminescentne termometrije. Zahtevi za specifičnim temperaturskim opsegom ili radnim

uslovima uređaja igraju glavnu ulogu prilikom odabira metode za određivanje temperature.

4.1. Temperatursko kvenčovanje luminescencije

Energija pobuđenog elektronskog stanja se menja zbog rekombinacije radijativnih i neradijativnih procesa. Intenzitet emisije I je srazmeran gustini elektrona u pobuđenom stanju kada $I \propto N$, a trenutni rast je opisan jednačinom:

$$\frac{dN}{dt} = -(k_R + k_{NR}) \cdot N(t) \quad (4.1)$$

gde su k_R i k_{NR} brzine radijativnog i neradijativnog prelaza redom. Emisija fotona nastaje kroz radijativnu deekscitaciju dok su neradijativne promene praćena oslobađanjem vibracione energije. Kao posledica, populacija elektrona u pobuđenom stanju i intenzitet luminescencije eksponencijalno opada sa vremenom τ , koja se naziva vreme života pobuđenog stanja:

$$\tau = \frac{1}{k_R + k_{NR}} \quad (4.2)$$

Recipročna vrednost radijativnih prelaza nazviva se radijativno vreme života ili prirodno vreme života:

$$\tau_R = \frac{1}{k_R} \quad (4.3)$$

i može se izračunati za emisione spektre [49, 50], a izračunava se kao odnos izmerenog vremena života i unutrašnje kvantne efikasnosti emisije (η):

$$\tau_R = \frac{\tau}{\eta} \quad (4.4)$$

Kasnije je kvantna efikasnost definisana kao deo elektrona koji su se radijativno raspali kroz ukupan broj broj apsorbiranih fotona):

$$\eta = \frac{k_R}{k_R + k_{NR}} \quad (4.5)$$

Može se primetiti da je kvantna efikasnost definisana kao odnos broja emitovanih fotona i ukupnog broja fotona koji dolazi do materiala (uključujući reflektovane, transmitovane

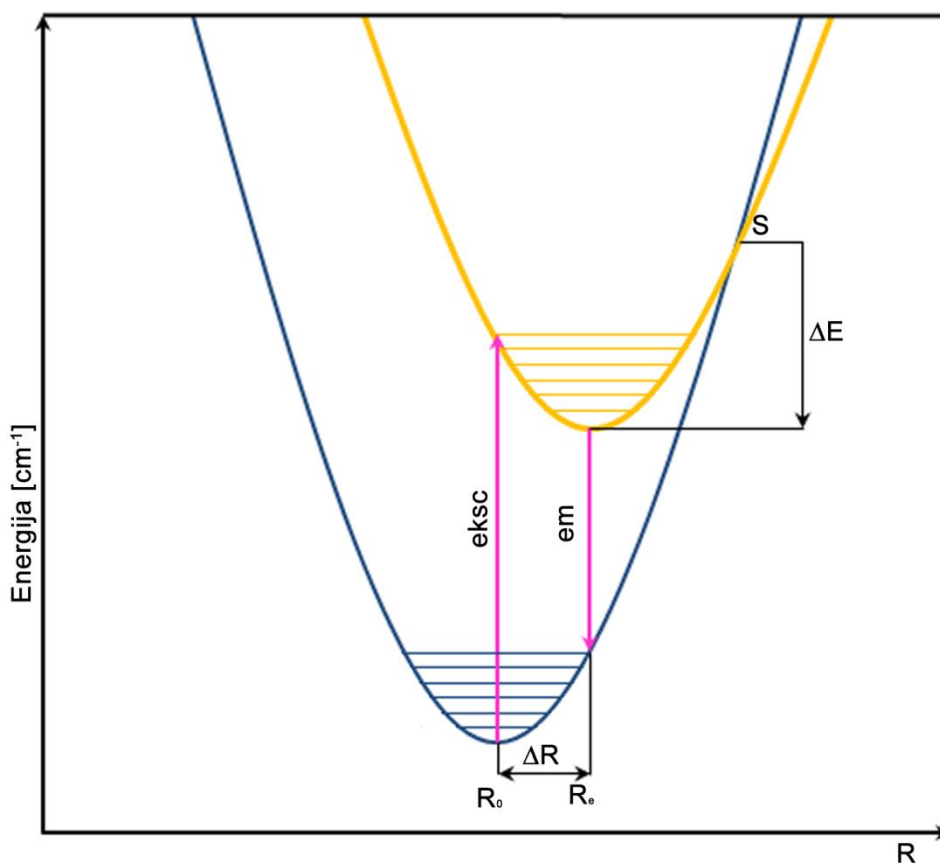
i rasute fotone). Materijal može imati jaku emisiju zbog visoke moći apsorpcije fotona iako poseduje slabu kvantnu efikasnost. Radijativno vreme života izračunato iz jednačine 4.4 i ono dobijeno spektroskopskim merenjem se u većini slučajeva razlikuju [49].

Intenzitet luminescencije može se smanjiti pod dejstvom različitih procesa i to smanjenje se naziva kvenčovanje (gašenje). Razni procesi poput pobuđivanja, prenosa energije mogu dovesti do kvenčovanja luminescencije [51]. Takođe, na kvenčovanje u velikoj meri utiču promena temperature i pritiska. Kada kvenčovanje nastaje sa povećanjem temperature materijala ono se naziva temperatursko kvenčovanje luminescencije. Temperaturna zavisnost intenziteta luminescentne emisije je rezultat temperaturne zavisnosti brzine neradijativnih prelaza:

$$I(T) = C \cdot k_R \cdot \tau(T) = C \cdot \eta(T) = C \cdot \frac{k_R}{k_R + k_{NR}(T)} \quad (4.6)$$

gde je C konstanta koja se sastoji od fizičkih promena mernog sistema i inspitivanog materijala i u suštini se ne menja sa temperaturom, kao na primer intezitet pobude, geometrija detektora, koncentracija luminescentnog centra u materijalu i dr.

Teorijsko objašnjenje temperaturskog kvenčovanja je povezano sa brzinom neradijativnih promena izazvanih temperaturom. Ove promene se često objašnjavaju Mott-Seitz-ovim dijagramom gde su prikazane koordinate konfiguracije koje se sastoje od dve parabole pomerene jedna u odnosu na drugu. [52] (Slika 18.). Ove parabole predstavljaju potencijalne krive, a svaka od njih predstavlja ukupnu energiju sistema u osnovnom i pobuđenom stanju kao funkciju konfiguracione koordinate R.



Slika 18. Mott-Seitz-ov dijagram

Na slici je sa *eksc* označeno gde se javlja maksimum pobuđenog stanja, a sa *em* je označen maksimum emisije. Uglavnom se maksimum pobude nalazi na većoj energiji od maksimuma emisije, pa je razlika ovih energija zapravo Štoksov pomeraj.

Na osnovu ove metode elektroni u pobuđenom stanju neradijativno se deekscituju na osnovno stanje jer prilikom prolaska kroz pesek S:

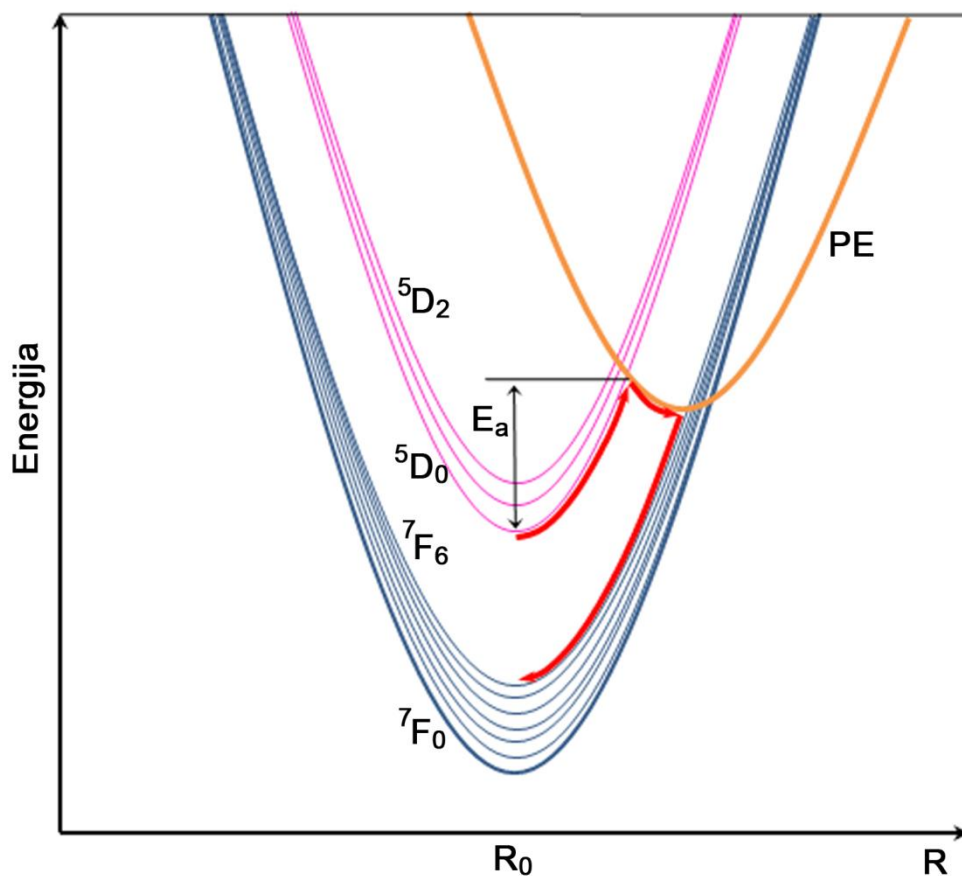
$$k_{NR}(T) = A \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.7)$$

gde je ΔE razlika između najniže energije pobuđenog stanja i tačke preseka parabola S, k_B je Bolcmanova konstanta, a A je konstanta frekvencije koja je reda veličine 10^{13}s^{-1} . Neradijativna stopa prelaza je niža za veće ΔE i raste sa porastom temperature. Izrazi za zavisnost intenziteta emisije luminescencije i vremena života od temperature se dobijaju kombinacijom jednačine 4.6 i 4.7.

$$I(T) = C \cdot \frac{1}{1 + \frac{A}{k_R} \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (4.8)$$

$$\tau(T) = \frac{1}{k_R + A \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (4.9)$$

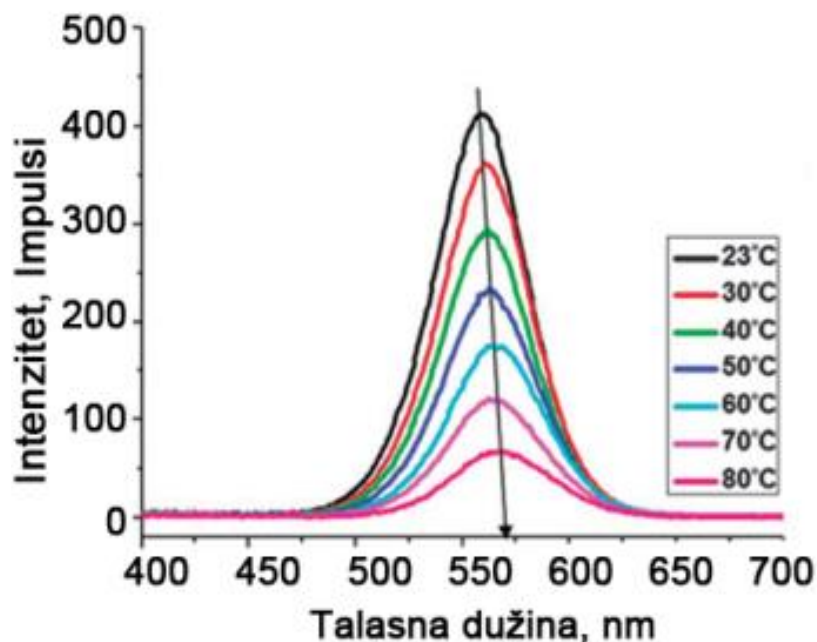
Minimum potencijalne krive prenosa energije - PE (Charge transfer - CT) stvara pomeraaj na potencijalnim krivama pobuđenog i osnovnog stanja (Slika 19.). Dovedenjem toplotne energije, popunjavaju se viša vibraciona stanja. Kada vrednost dovedene energije dostigne vrednost energije aktivacije stvara se mogućnost da se jon vrati na osnovno stanje. Mesta na kojima se potencijalne krive seku sa krivom prenosa energije stvaraju put elektronima da iz pobuđenog stanja neradijativno dođu u osnovno stanje.



Slika. 19. Relaksacija kroz prenos energije (PE) jona europijuma

4.2. Određivanje temperature na osnovu položaja, širine i intenziteta emisije

Emisioni i ekscitacioni prelazi u luminescentnom spektru su definisani položajem prelaza (talasna dužina na kojoj je intenzitet maksimalan) i širinom pika (razlika talasne dužine na kojoj intenzitet emisije ima polovinu maksimalne vrednosti emisije). Pozicija prelaza emisije i ekscitacije je u principu temperaturno zavisna kod bilo kog materijala. Ova zavisnost proizilazi iz različitih procesa poput promene energije elektronskih nivoa, deformacije kristalne rešetke, promene indeksa refrakcije i drugih fenomena. Na Slici 20. je prikazano kako se položaj emisije CdTe kvantnih tačaka menja sa promenom temperature.

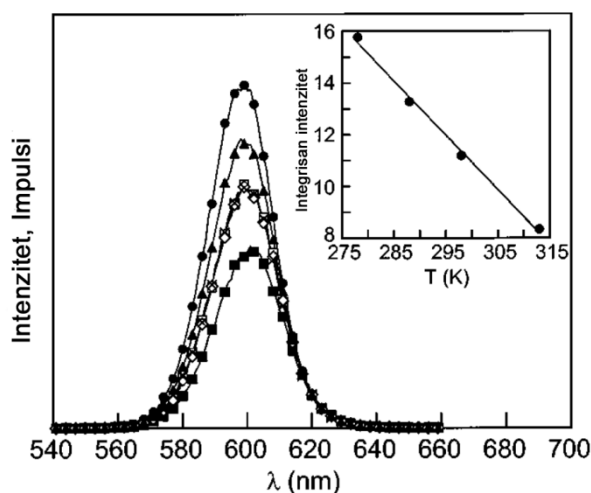


Slika 20. Promena položaja maksimuma emisionog spektra CdTe kvantnih tačaka sa promenom temperature [53]

Merenje temperature na osnovu širine emisionih pikova je prilično nepraktično, pošto su promene širine pikova relativno male i njihovo trajanje je vrlo nestabilno što može biti posledica fluktuacija izvora svetlosti. Iz tih razloga ne postoji praktična primena ovog načina očitavanja temperature do sada poznata u literaturi.

Intenzitet emisije se gasi sa temperaturom kod bilo kog materijala. Postoji nekoliko fenomena koji su odgovorni za ove pojave. Smanjenje intenziteta emisije dominantnog

prelaza sa povećanjem temperature se jednostavno posmatra, (Slika 21.) te je stoga u luminescentnoj termometriji odavno u upotrebi promena intenziteta emisije. Do sada je testiran veliki broj različitih materijala u cilju očitavanja temperature kao rezultat promene intenziteta emisije. Među materijalima su metalni oksidi i soli dopirane jonima lantanida i prelaznih metala, poluprovodnici, kvantne tačke, organski uzorci, polimeri i razni hibridni materijali. Promene mogu biti vrlo velike, i do $2\%K^{-1}$ kod kvantnih tačaka i organskih uzoraka.



Slika 21. Temperaturna zavisnost intenziteta luminescencije CdSe kvantnih tačaka [54]

Intenzitete emisije kvantnih tačaka se uobičajeno linearno menja sa temperaturom (Slika 21. umetnuta slika), dok su kod organskih materijala intenzivnije promene, ali samo u uskom temperaturnom opsegu. Negativno kvenčovanje se ređe javlja, uglavnom kod nekih luminescentnih polimera.

Prepreka u očitavanju temperature na osnovu intenziteta emisije samo jednog prelaza jeste uticaj uslova merenja na stabilnost intenziteta. Promena ekscitacije i nestabilnost detekcije su glavni razlog za velike greške merenja koje moraju adekvatno da se objasne. Takođe, tačnost prikaza rezultata može da varira zbog gustine i položaja uzorka u uređaju. Zbog navedenih razloga ova metoda se u današnje vreme slabo koristi.

4.3. Određivanje temperature na osnovu odnosa intenziteta emisije

Metoda zasnovana na odnosu intenziteta emisije dva različita prelaza nekog luminescentnog materijala se izdvojila kao najčešće korišćena metoda u luminescentnoj termometriji [55]. Ona ima veliki značaj jer je samoreferentna, pokazuje veliku osetljivost i može se koristiti kod uzoraka različitih tipova materijala što čini ovu metodu veoma prilagodljivom. Smanjene su greške koje nastaju zbog uslova merenja tako što se koristi odnos apsolutnih intenziteta. Odnos signala intenziteta emisije može se koristiti kod uzoraka sa jednim ili dva emisiona centra.

Odnos intenziteta samo jednog emisionog centra se uglavnom koristi kod materijala dopiranih retkim zemljama. Kod materijala dopiranih retkim zemljama, očitavanje temperature na osnovu odnosa intenziteta emisije najčešće prikazuje dva bliska energetska prelaza jona, a u manjoj meri i odnos intenziteta emisije koji potiču od elektronskih prelaza koji se završavaju na različitim Štarkovim podnivoima. Metoda se može koristiti i za down-konverziju i up-konverziju.

Za ovakva merenja razmatraju se dva pobuđena energetska stanja jona lantanida kod kojih je razlika energija manja od 2000 cm^{-1} . Ova energetska razlika omogućava pomeranje elektrona sa nižeg na viša energetska stanja usled dejstva toplotne energije [56]. Tada oba energetska stanja dele elektronsku popunjenost po Bolcmanovoj raspodeli:

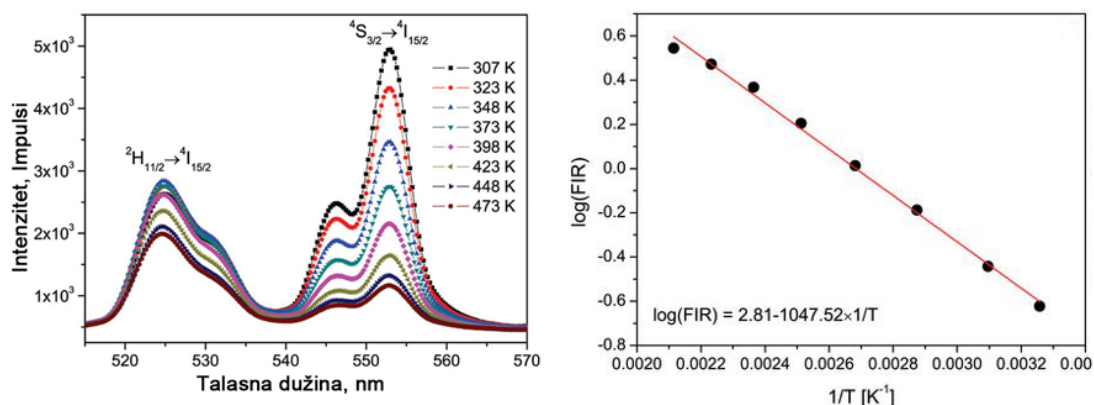
$$N_H = N_L \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.10)$$

gde su N_H i N_L brojevi elektrona u višem i nižem pobuđenom stanju, ΔE je energetska razlika između ovih stanja, k_B je Bolcmanova konstanta i T je apsolutna temperatura. Odnos intenziteta luminescencije višeg (I_H) i nižeg (I_L) nivoa pobude se može prikazati prema jednačini [57]:

$$LIR(T) = \frac{I_H(T)}{I_L(T)} = c \cdot \frac{g_H A_H h \nu_H}{g_L A_L h \nu_L} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) = B \cdot \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (4.11)$$

gde je h Plankova konstanta, g je degeneracija pobuđenog stanja, A je spontana stopa pobude, ν je frekvencija emisije, a H i L se odnose na viši i niži energetski nivo. Logaritam jednačine za LIR pokazuje linearnu zavisnost obrnuto proporcionalno temperaturi što se vidi sa Slike 22:

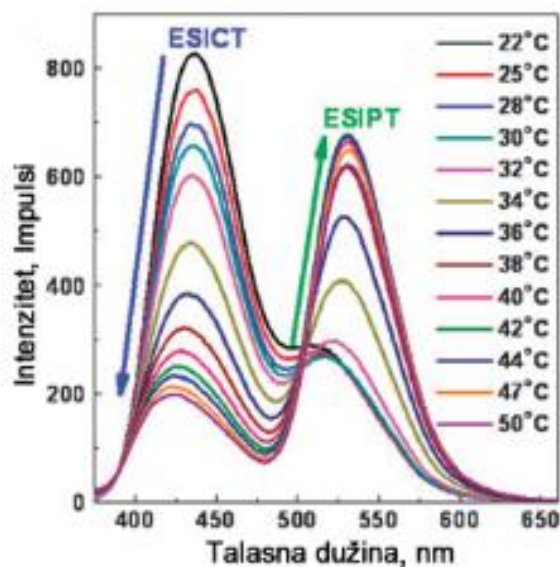
$$\log(LIR) = \log(B) - \frac{\Delta E}{k_B} \cdot \frac{1}{T} \quad (4.12)$$



Slika 22. a) Emisioni spektri GdVO₄ dopiranih Er³⁺ u funkciji temperature, b) odnos intenziteta dva emisiona prelaza erbijuma [58]

Na niskim temperaturama, visoki energetske nivoi neće biti popunjeni jer elektroni nemaju dovoljno energije da premoste energetske procep. To se dešava zbog toga što je neradijativni prenos energije sa višeg na niži energetske nivo dosta udaljeno za bliska stanja. Očitavanje na osnovu LIR metode ima nisku temperaturnu granicu koja je srazmerna sa ΔE , tako da što je niže ΔE to je niža temperatura na kojoj LIR može da se koristi. Kako temperatura raste popunjavaju se visoki energetske nivoi i intenzitet emisije ovih nivoa se povećava na račun nižih nivoa. Međutim, intenzitet obe emisije slabi zbog temperaturnog gašenja sve dok jedan ili oba intenziteta više ne mogu da se detektuju.

Gornja temperaturna granica za upotrebu LIR-a uglavnom zavisi od energije fonona matrice i lantanidnog jona. Treba obratiti pažnju da su u temperaturnom opsegu oko granica merenja greške sve veće. LIR metodu je takođe moguće koristiti za emisije koje potiču od temperaturni spregnutih energetske nivoa (energetske nivoi koji imaju negativnu promenu emisije sa porastom temperature) (Slika 23.).

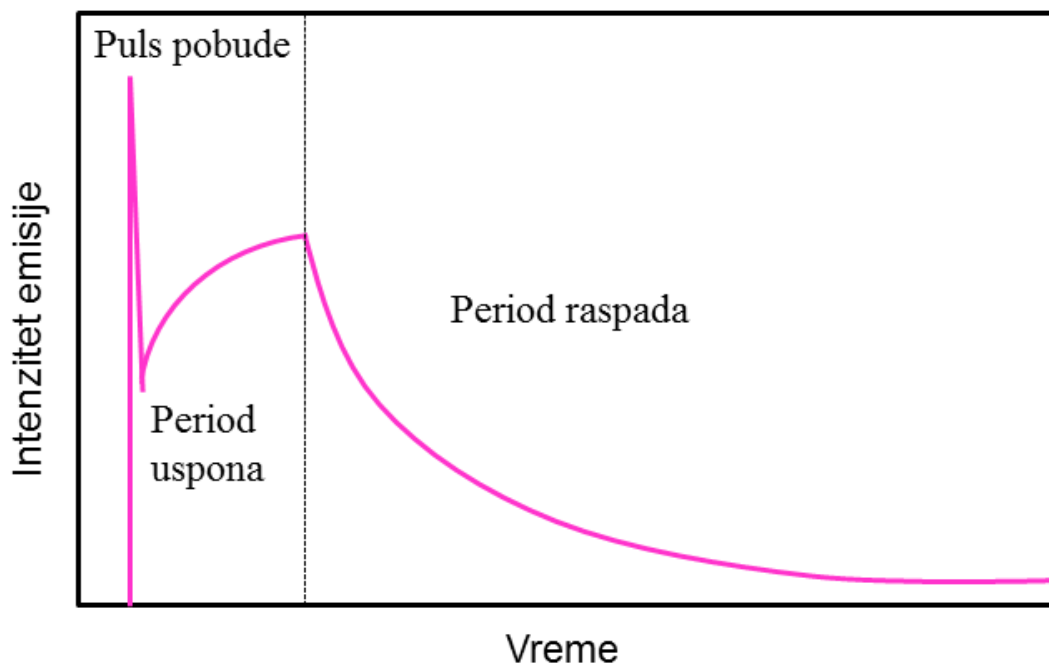


Slika 23. Emisioni spektri poli N-izopropilacrilamida u funkciji temperature [59]

U luminescentnu termometriju se koriste najrazličitiji materijali koji imaju više od jednog emisionog centra. Kombinacije su razne, na primer kvantne tačke dopirane prelaznim metalima, materijali dopirani sa dva jona retkih zemalja, materijali dopirani retkom zemljom i prelaznim metalom [60], dva luminescentna polimera itd. Skorija istraživanja su pokazala da je odnos intenziteta emisije lantanidnog jona i defekta matrice takođe osetljiv na promenu temperature [61,62]. Različitim kombinacijama materijala i dopanta može se pokriti veći temperaturni opseg. [63-74].

4.4. Određivanje temperature na osnovu vremena života

Vreme života predstavlja prosečno vreme koje elektron provede u pobuđenom stanju pre nego što pređe u osnovno stanje emisijom fotona. Vremenska zavisnost intenziteta emisije pokazuje tri karakteristična fenomena kao što je prikazano na Slici 24. U početku emisija je slična vremenskoj zavisnosti pulsa. U drugom periodu intenzitet emisije raste zbog akumulacije elektrona u pobuđenom stanju, a potom u trećem periodu dolazi do opadanja emisije. Prva dva perioda su relativno kratka u poređenju sa trećim i u svakodnevnom merenju se obično ne mere. Međutim i vreme uspona se može koristiti za određivanje temperature.



Slika 24. Opšti oblik trenutne promene emisije

Najčešće se koriste metode vremenskog (engl. time domain) i frekventnog domena (engl. frequency domain). Do sada je vrlo malo radova objavljeno o merenju temperature korišćenjem metode frekventnog domena. Dok su sve više publikovani radovi o upotrebi metode vremenskog domena očitavanja iz vremena raspada (vremena života) [75-89].

Samoreferentnost je glavna prednost termometrije zasnovane na merenju vremena života [36]. Metoda je robustna jer vreme života ne zavisi od koncentracije i rasporeda uzorka i na njega ne utiče nestabilnost izvora pobude. Metoda zahteva posmatranje samo jednog emisionog prelaza pa je zato zgodna za upotrebu. Sa druge strane rezolucija merenja temperature je manja nego kod merenja odnosa intenziteta emisije i najveći problem predstavlja temperaturski opseg jer je kod jona lantanida na niskim temperaturama vreme života vrlo malo ili čak nemerljivo. U mnogim slučajevima ova metoda se ne može koristiti u fiziološkom opsegu temperatura (od sobne temperature do 60 °C) tako da se ne može koristiti za potrebe bioloških ispitivanja, pa se ova metoda uglavnom koristi u uslovima visokih temperatura. Prelazni metali pokazuju slično ponašanje kao lantanidi sa izuzecima gde dolazi do velike promene vremena života i u fiziološkom temperaturskom opsegu.

4.5. Materijali dopirani jonima retkih zemalja koji se koriste za određivanje temperature

Za luminescentnu termometriju u velikoj meri se istražuje i down- i up-konvertujuća emisija jona retkih zemalja. Najveći broj istraživanja za određivanje temperature je fokusiran na emisiju jona aktivatora korišćenjem odnosa intenziteta luminescencije (LIR), vremena života emisije (engl.= lifetime) kao i vremena uspona (engl.= rise time).

Praktično svi jonski centri retkih zemalja mogu se koristiti za određivanje temperature LIR metodom. Kada je moguće koristiti visokoenergetsku pobudu onda je poželjno korišćenje down-konverzije emisije jer su signali intenzivniji nego sa up-konverzijom. Do sada su poznati radovi u kojima je korišćena LIR metoda koji pokazuju upotrebu Eu^{3+} , Dy^{3+} i Nd^{3+} u različitim materijalima, dok su u manjoj meri korišćeni Sm^{3+} i Pr^{3+} .

Kako su prelazi jona Eu^{3+} intenzivni može se zaključiti da je njihova emisiju veoma pogodna za LIR metodu. Sa druge strane Eu^{3+} ne može da se koristi na niskim temperaturama jer je potrebna visoka temperatura za popunjavanje $^5\text{D}_1$ nivoa sa $^5\text{D}_0$. Takođe $^5\text{D}_1$ emisija je dosta slaba čak i na sobnoj temperaturi, a merenje slabog intenziteta vodi ka slaboj preciznosti i lošoj rezoluciji. Do sad je Eu^{3+} uspešno korišćen za LIR metodu u raznim kristalima [90] i prahovima [91-96] kao i nanomaterijalima [97-99]. Detaljan pregled materijala korišćenih za luminescentnu termometriju može se naći u literaturi [55]

Za određivanja temperature najznačajnije vrednosti koje određuje da li je neki materijal pogodan za izradu senzora su apsolutna (S_A) i relativna (S_R) osetljivost materijala na promenu temperaturu koje se određuju iz jednačina:

$$S_A(T) = \left| \frac{d(LIR)}{dT} \right| = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \cdot LIR(T) \quad (4.13)$$

$$S_R(T) = \frac{1}{LIR} \left| \frac{d(LIR)}{dT} \right| 100\% = \frac{\Delta E}{k_B T^2} \cdot 100\% \quad (4.14)$$

Obe jednačine za osetljivost su u funkciji temperature pa je važno da se prilikom njihovog prikazivanja napomene na kojoj su temperaturi računate. Zapravo relativna osetljivost zavisi samo od promene energije između termalno spregnutih pobuđenih stanja i temperature ΔE i što je veće ΔE i niža temperatura to je relativna osetljivost veća.

Vrednost ΔE kod retkih zemalja se vrlo malo menja sa promenom matričnog materijala, što znači da će relativna osetljivost nekog jona retke zemlje biti prilično slična nezavisno od matričnog materijala. Drugim rečima relativna osetljivost je zapravo posledica samo svojstava jona retkih zemalja.

Relativna osetljivost merenja LIR metode ima ograničenje zbog veličine energetskog procepa termički spregnutih nivoa pa je najveća dostignuta osetljivost $2.8\%K^{-1}$ na 300K i smanjuje se sa porastom temperature. Ovo je veoma mala vrednost za mnoge upotrebe. Način da se relativna osetljivost poveća jeste upotreba dva različita luminescentna centra i poželjno je da jedna emisija bude značajno temperaturno zavisna dok druga emisija treba da bude nezavisna ili slabo zavisna od temperature kako bi služila kao referentna tačka. LIR metoda kod dva različita centra može biti postignuta upotrebom dva različita jona lantanida ili prelaznih metala dodatih u matrični materijal kao što je do sad literaturno prikazano [100-102].

Postoji veliki broj publikacija o relativnoj osetljivosti koje obuhvataju široki opseg vrednosti [103-108] koje se vrlo često značajno razlikuju od stvarne vrednosti (što se može proceniti iz emisionih spektara, ekscitacionih spektara ili na osnovu teorijskog proračuna). Greške mogu biti posledica ili greške merenja ili lošeg fitovanja.

Opseg merenja temperature se određuje na osnovu osobina matričnog materijala i dopantnog jona. Takođe, na opseg utiče i osetljivost mernog instrumenta, tj. sposobnost instrumenta da izmeri slabe intenzitete emisije sa dovoljnom tačnošću. Na niskim temperaturama viši energetski nivoi neće biti popunjeni jer elektroni nemaju dovoljno termičke energije ($k_B T$) da premoste energetski procep. Zato LIR metoda za očitavanje temperature ima donju granicu merenja temperature (T_{min}) kada se jednačina za LIR transformiše u sledeću jednačinu:

$$T = \frac{\Delta E}{k_B [\log(B) - \log(LIR_{min})]} \quad (4.15)$$

Materijali sa malom energijom fonona i sa velikom razlikom između osnovnog i pobuđenog stanja jona aktivatora uglavnom obezbeđuju visoke gornje granice merenja temperature. Naravno, treba imati na umu da greške merenja rastu bliže granicama opsega, kako na donjoj tako i na gornjoj granici.

Sa povećanjem temperature u toku merenja prisutno je toplotno zračenje koje može da ometa emisiju fosfora. Izmereni signal je suma toplotnog zračenja i emisije fosfora. Ovaj problem može da se reši merenjem spektra sa i bez pobude. Prilikom merenja bez pobude, signal će se sastojati samo od toplotnog zračenja koje se kasnije jednostavno oduzme od signala sa pobudom. Za bilo koju temperaturu, uticaj toplotnog zračenja je izraženiji na većim talasnim dužinama i zato je uvek bolje koristiti fosfore koji imaju nižu talasnu dužinu emisije.

4.6. Materijali dopirani jonima prelaznih metala koji se koriste za određivanje temperature

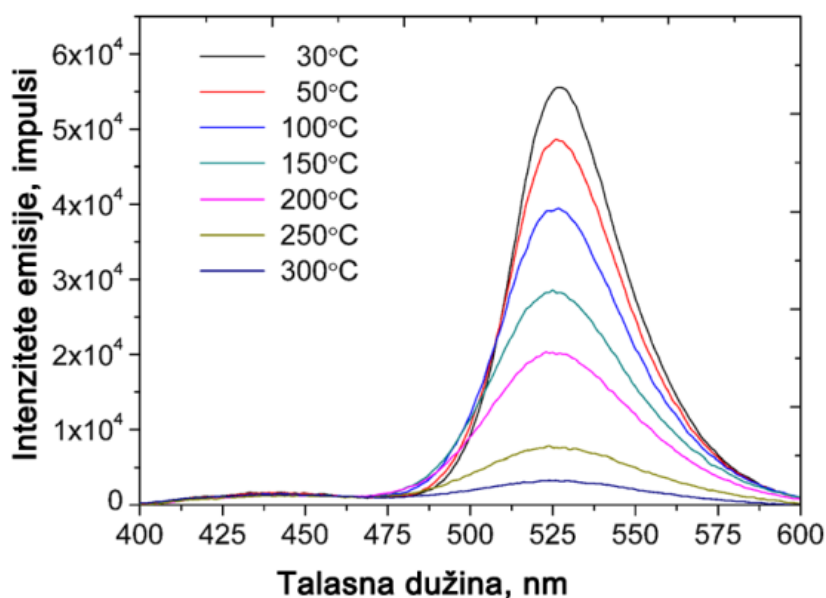
Luminescencija prelaznih metala se mnogo brže kvenčuje nego kod retkih zemalja. Postoji nekoliko opcija za upotrebu ove izražene zavisnosti od temperature za određivanje temperature korišćenjem neke samoreferentne metode. Prvi način je merenje spektralne pozicije emisionih linija, njihov odnos emisija ili odnos emisija sporednih emisionih linija sa promenom temperature.

Emisije jona Cr^{3+} i Mn^{4+} ($3d^3$ elektronske konfiguracije) su ispitivani u ove svrhe u mnogim matičnim materijalima. Kod rubina (Al_2O_3 dopiran Cr^{3+} jonom) prisutna su dva jaka emiona pika na 692,7 nm i 694,3 nm i ispitivanja su pokazala da se odnos ove dve linije menja sa porastom temperature i da se može koristiti za određivanje temperature [109,110]. Kod itrijum aluminijum garneta ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – YAG) dopiranog jonom hroma emisija je pomerena u crvenu spektralnu oblast i takođe se menja sa promenom temperature [111]. Emisija jona Cr^{3+} uglavnom potiče od termalizacije između ${}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^2\text{E}$ prelaza, a u nekim slučajevima zbog fonona ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ prelaza [112]. Slično se dešava i sa Mn^{4+} kada se ugradi u matricu Mg_4FeO_6 gde se vidi da odnos intenziteta emisije na 631 nm i na 657 nm raste linearno sa temperaturom. Međutim u ovom slučaju relativna osetljivost je dosta mala $0,4\% \text{K}^{-1}$ na 303 K. [113]

U slučajevima kada je osetljivost merenja mala, moguće je kodopiranjem u cilju postizanja samoreferentnosti. Postoje tri pristupa: (a) dopiranje nekog materijala jonom prelaznog metala gde matrica ima defektnu emisiju i, (b) materijali dopirani jonom prelaznog metala i jonom retke zemlje i (c) kvantne tačke dopirane jonom prelaznog

metala. U sva tri slučaja temperatura se može odrediti na osnovu LIR metode korišćenjem emisije različitih luminescentnih centara.

Emisioni spektri jona mangana je ugrađenog u matricu Zn_2SiO_4 [114] snimljeni na različitim temperaturama su prikazani na Slici 25. gde se temperaturna osetljivost određuje iz odnosa emisije prelaznog metala i emisije matričnog materijala. Tetraedarska orijentacija i slabo kristalno polje Mn^{2+} ($3d^5$ elektronske konfiguracije) ima izražen pik na 527 nm usled ${}^4\text{T}_1 \rightarrow {}^6\text{A}_1$ prelaza čiji intenzitet opada sa porastom temperature (Slika 25.). Intenzitet emisije koji potiče od matrice Zn_2SiO_4 ima širok pik na 437 nm koji ne zavisi od temperature pa se odnos intenziteta ova dva pika koristi vrlo uspešno sa velikom osetljivošću za merenje temperature.



Slika 25. Emisioni spektri $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ na različitim temperaturama [114]

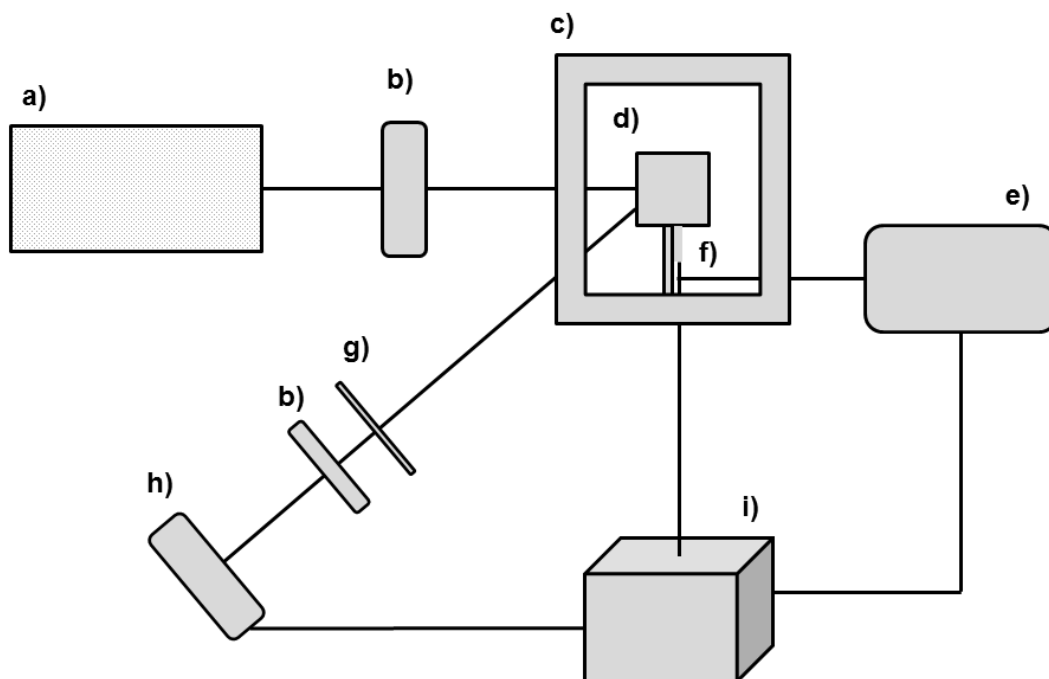
YAG se vrlo često dopira jonima retkih zemalja i prelaznih metala i kao takav je vrlo interesantan za luminescentnu termometriju [115]. Odnos intenziteta jona koji su veoma osetljivi na promenu temperature kao što su Mn^{4+} ili Cr^{3+} i slabo osetljivih jona kao Eu^{3+} , Tb^{3+} ili Dy^{3+} dovodi do velike osetljivosti od 2,32-4,81%K⁻¹. U svim pomenutim kombinacijama jona dopanta pobuda se vrši sa istom energijom zračenja.

Iako je odnos intenziteta od dva različita luminescentna centra sve popularniji, samoreferentnost merenja je vrlo važna i može biti postignuta posmatranjem vremena

života, a češće je u upotrebi kod prelaznih metala. Do sada je veliki broj materijala ispitivan za razne upotrebe i to u temperaturnim opsezima od kriogenih do veoma visokih temperatura. Luminescentna termometrija zasnovana na merenju vremena života je korišćena u mnogim materijalima dopranim Cr^{3+} [116-125] i Mn^{4+} [126-128]. Ovaj metod značajno proširuje temperaturni opseg merenja.

4.7. Opšti sistem za luminescentnu termometriju

Postoji nekoliko različitih postavki za merenje temperature na osnovu luminescencije, ali u svakom slučaju osnovni delovi svakog sistema za luminescentnu termometriju su prikazani na Slici 26. i sastoje se iz devet elemenata: (a) izvor svetlosti, (b) selektor talasne dužine na putu svetlosti pobude ili emisije ili oba (c) komora za uzorak sa kontrolorom temperature, (d) pozicioner uzorka, (e) kontroler temperature, (f) referentni termometar, (g) filter, (h) detektor i (i) sistem za prikupljanje podataka.



Slika 26. Opšta šema sistema za luminescentnu termometriju

Postoje različiti izvori svetlosti za pobudu luminescencije. Često su izbor laseri jer oni proizvode intenzivnu monohromatsku svetlost, pa u tom slučaju nema potrebe za selektorom talasne dužine na putu pobude. Kod vremenski razloženog merenja

neophodno je korišćene pulsno lasersa ili kontinualnog lasersa sa modulatorom intenziteta, na primer optičkog čopera (sekač). Međutim, laseri su veoma skupi i u većini slučajeva se menjaju laserskim diodama ili LED lampama. Lampe su i dalje u upotrebi kao izvor svetlosti, uglavnom u toku istraživanja termometrijskih osobina različitih materijala. Polihromatska svetlost se mora raspršiti pomoću disperzionog elementa odakle se svetlosni zrak zadate talasne dužine usmerava na uzorak. Rasipanje svetlosti se može postići uz pomoć prizme i difrakcione rešetke, a difrakciona rešetka se uglavnom koristi kod modernih spektrofotometara. Takođe u ove svrhe se koriste i podesivi i superkontinualni laseri koji mogu da obezbede emisiju duž traženog spektralnog opsega, iako su ovakvi uređaji izuzetno skupi.

Luminescentne karakteristike uzoraka se moraju meriti u kontrolisanim uslovima. Uzorak se uglavnom postavlja u komoru gde se temperatura vrlo precizno kontroliše i meri pomoću referentnog termometra.

Detektor može biti sa jednim ili više kanala. Kod jednokanalnih detektora uglavnom fotomultiplikaciona cev ili poluprovodnik detektuje intenzitet jedne talasne dužine. Višekanalni detektori (engl. charge-couple device - CCD) snimaju istovremeno intenzitete emisija duž celog spektralnog opsega. Pored toga, moderni uređaji poseduju i niz drugih važnih komponenti, kao što su polarizator, filteri i konektor za optičko vlakno i dr.

Na laboratorijskom nivou sistem može biti izuzetno složen i da ima mogućnost višestrukog merenja u cilju očitavanja temperature. U mnogim slučajevima zbog lakoće i mobilnosti merenja, sistem se dizajnira kao minijaturni uređaj.

4.8. Poređenje statične i vremeski razložene metode

Uzimajući u obzir složenost i cenu opreme, vremeski integrisana merenja su pogodnija od vremeski razložene metode jer su jednostavnija i jeftinija. Osim toga vremeski integrisane metode obezbeđuju sasvim dovoljno podataka za praktičnu primenu tako da su češće u upotrebi. Međutim treba skrenuti pažnju da vremeski integrisana merenja ne uzimaju u obzir sve informacije koje daje luminiscencija [1]. Ustvari, sve vremeski integrisane metode očitavanja temperature se mogu izvoditi sa pulsnom pobudom i

odloženoj detekciji. Korišćenjem odložene detekcije čak mogu da se prevaziđu neke poteškoće kod vremenski integrisanih metoda (poput jakog šuma luminescencije) te se može postići veća tačnost merenja.

I vremenski integrisan (LIR) i vremenski razložen (merenje vremena života) pristup obezbeđuju samoreferentnost za očitavanje temperature. U ranijim stadijumima razvoja luminescentne termometrije temperatura je bila određivana na osnovu merenja vremena života i to uglavnom za visokotemperaturna merenja. Sada se istraživači baziraju na prelazak na vremenski integrisanu LIR metodu i uglavnom u fiziološki bitnom temperaturnom opsegu. Svaka od metoda ima svoje prednosti. LIR metoda je brža, jednostavnija i ne zahteva sofisticiranu opremu u odnosu na merenje vremena života te je s toga dobila više pažnje u poslednje vreme. Povrh svega LIR metoda daje veću relativnu osetljivost od merenja vremena života. Dok za LIR metodu treba meriti dva emisiona prelaza, kod vremena života merimo samo jedan emisioni prelaz i merenje trenutnih promena emisije je mnogo preciznije od merenja intenziteta emisije. Povećanje preciznosti kompenzovano je nižom osetljivošću tako da vremenski razložena metoda obezbeđuje bolju rezoluciju od LIR metode [129]. Metoda zasnovana na merenju vremena života je ograničena temperaturnim opsegom jer je donja granica temperature na relativno visokim temperaturama, ali su zato gornje granice dosta veće nego kod LIR metode. Kada se u termometriji koriste materijali sa jednim emisionim centrom uglavnom je granica određena luminescentnim svojstvima jona dopanta a ne svojstvima matričnog materijala. Relativna osetljivost LIR metode koja koristi emisiju od toplotno spregnutih pobuđenih nivoa je proporcionalna energetske šupljini između ova dva nivoa. Najveća poznata energetska šupljina je kod jona Eu^{3+} i iznosi oko 1750 cm^{-1} što znači da relativna osetljivost treba da bude $251,800/T^2 [\%K^{-1}]$. Naravno najveća teorijska osetljivost za ovaj jon iznosi mnogo manje, oko $2,8\%K$ na $300K$ za različite matrične materijale. Imajući ovo u vidu, kao i veliki broj publikacija na ovu temu i upotrebu različitih kombinacija jona dopanata i matričnog materijala, jasno je da dalja istraživanja neće biti fokusirana na ispitivanje osobina lantanidnih jona sa jednim centrom. Istraživanja se uglavnom fokusiraju na postizanje veće rezolucije merenja koja je u slučaju LIR metode relativno niska (oko $1 K$).

Dalji napredak u termometriji se postiže korišćenjem različitih kombinacija lantanidnih jona sa drugim tipovima emisionih centara i na taj način se dolazi do proširenja temperaturskog opsega u kome se neki uzorak može koristiti sa velikom tačnošću. Treba još napomenuti da su tek počela istraživanja termometrije u bliskom infracrvenom opsegu emisije i da imaju veliku potencijalnu upotrebu, posebno u biomedicini.

U okviru ove doktorske disertacije biće korišćene obe metode za određivanje temperature, ali u zavisnosti od materijala koji se koristi biće odabrana metoda koja pokazuje pouzdanija merenja i proračune. U okviru rezultata biće prikazan pregled materijala koji su korišćeni i kolike su osetljivosti merenja postignute što je od velike važnosti za praktičnu upotrebu.

4.9. Upotreba luminescentne termometrije u inženjerstvu

Merenje temperature u inženjerstvu je potrebno u mnogim aplikacijama, a opseg merenja se kreće od kriogenih do visokih temperatura. Merenje temperature može biti otežano, jer nekada objekti čija temperatura treba da se izmeri mogu biti nepristupačni ili se mogu kretati. Kod mašinskog inženjerstva merenje temperature može biti vrlo jednostavno poput praćenja temperature vode, pa do komplikovanih merenja poput merenja temperature varenja, temperatura gasa iz dimnjaka postrojenja, ili raspodela temperature unutrašnje površine motora za sagorevanje. Slični problemi kod merenja temperature se mogu uočiti i u drugim granama inženjerstva. Kao odgovor na tražene zahteve veliki broj metoda i uređaja je razvijen tokom godina. Među njima luminescentna termometrija je privukla pažnju, konkretno kod merenja tačaka kojima se teško prilazi uz pomoć tradicionalnih mernih uređaja ili ukoliko su objekti u opasnom okruženju. Upotreba u inženjerstvu predstavlja najveći udeo svih upotreba luminescentne termometrije.

Ukratko će biti objašnjeno nekoliko vidova upotreba u inženjerstvu gde se luminescentna termometrija koristi u realnom vremenu. Raspodela temperature je veoma korisna u

mašinskom inženjerstvu u termodinamici fluida, dok građevinsko inženjerstvo koristi slična znanja prilikom konstruisanja elemenata. Pouzdana detekcija žarišta u elektronskim uređajima postaje sve važnija, jer se dimenzije uređaja drastično smanjuju a time uređaji postaju osjetljiviji na termička opterećenja. Merenje toplotnog fluksa je povezano sa merenjem temperature. Gradijent temperature može biti određen iz termalnih slika dobijenih u realnom vremenu čime se obezbeđuje dodatna prednost inženjerskoj upotrebi luminescentne termometrije. Nemoguće je ukratko predstaviti sve potencijalne primene luminescentne termometrije. Dodatne informacije mimo ove disertacije mogu se pronaći u literaturi [130,131].

Tokom godina elektronski uređaji su postali mnogo kompleksniji i drastično manjih dimenzija, mnogo veće snage i zato je prisutno veće zagrevanje unutar uređaja. Trenutno dizajn elektronike je takav da ima izuzetno male dimenzije, pa je i prostor između komponenti manji od 0,5 mm. Komponente su postale mnogo osjetljivije na temperaturu, a kvarove nastale usled pregrevanja je mnogo teže uočiti. Do sada se nalaženje žarišta vršilo tradicionalno dodirivanjem površina što može biti opasno ukoliko je prisutan visoki napon. Kao zamena, koriste se termo-kupleri ili tačkasti pirometri koji određuju vrednosti temperature samo na nekim tačkama na površini tako da neka žarišta mogu biti neopažena. Postoje termo infracrvene kamere koje mogu prikazati makro i mikro slike celih površina.

Luminescentna termometrija predstavlja obećavajuću metodu, naročito u slučaju izuzetno malih elektronskih sistema gde se zahteva velika rezolucija merenja temperature koja se graniči sa rezolucijom optike ili čak ide preko.

Postoje dva pristupa pozicioniranja luminescentnog uzorka koja su do sada poznata. U prvom slučaju luminescentni materijal se zakači (spoji) na kraj skenirajućeg termalnog mikroskopa i kao takav se koristi za termalno skeniranje površine [132-134]. Ovaj tip merenja obezbeđuje rezoluciju termičkog snimanja iznad rezolucije optike, što je izuzetno značajno za upotrebu na nano nivou. U drugom slučaju, luminescentni uzorak se nanosi i vezuje za površinu od interesa [135,136], a termičko snimanje se dobija iz tradicionalne tehnike fluorescentnog snimanja. U drugom slučaju rezolucija je lošija, ali sa druge strane ovo merenje može da se izvodi u realnom vremenu i olakšava upotrebu

mnogih različitih tipova luminescentnih materijala. Ovaj pristup je primenljiv za bilo koju šemu očitavanja temperature.

Pored toga luminescentna termometrija se može koristiti za merenje temperature objekata koji se kreću u elektronskim postrojenjima. Korišćenje tradicionalnih kontaktnih metoda u slučaju određivanja temperature objekata koji se rotiraju je praktično nemoguće. Pirometri ne proizvode vidljivo zračenje na niskim temperaturama i imaju poteškoće kada su u tamnom okruženju. Infracrvena termometrija ovde može da pomogne, ali samo za merenje prosečne temperature. Tako da je očigledan izbor luminescentna termometrija jer prevazilazi sve zahteve merenja. Postoji niz autora koji su testirali različite materijale na rotoru motora i drugim delovima postrojenja ili mašina koji su uspešno uspeali da izmere temperaturu na nepristupačnim i objektima koji se kreću i to sa značajnom rezolucijom i tačnošću merenja.



5. Eksperimentalni deo

U okviru eksperimentalnog dela navedene su metode sinteze svih korišćenih materijala kao i metode karakterizacije dobijenih uzoraka. Svi materijali su sintetisani u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gamma“ u Institutu za nuklearne nauke Vinča. Kao početni materijali korišćene su hemikalije visoke čistoće (98% i više) i svi dobijeni uzorci su u potpuno čistim fazama. Dalja karakterizacija materijala je izvedena različitim tehnikama uz poseban akcenat na temperaturnu zavisnost optičkih osobina.

Savremeni trendovi primene materijala zahtevaju određene osobine koje materijali treba da poseduju. Zato su naučna istraživanja u velikoj meri posvećena pronalaženju novih i adaptaciji postojećih metoda sintetisanja materijala. Od presudnog značaja su strukturne karakteristike dobijenih čestica, a zatim u skladu sa primenom odgovarajuće mehaničke, optičke, termodinamičke i druge karakteristike.

Kada su luminescentni materijali, odnosno fosfori, u pitanju oni moraju imati određene morfološke i strukturne karakteristike kao što su: uniformna raspodela veličine čestica, sferična morfologija i odsustvo aglomerata. Kao rezultat postavljanja zadatih kriterijuma dobijaju se materijali koji ispunjavaju funkcionalne karakteristike kao što su sjaj, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života emisije.

Neorganski fosfori se uglavnom mogu sintetisati vrlo jednostavnim metodama i to u velikim količinama. Danas je velika pažnja usmerena na dobijanje nanostrukturnih materijala jer pokazuju niz boljih fizičkih, mehaničkih i optičkih svojstava u odnosu na materijale čije su čestice na mikrometarskom nivou.

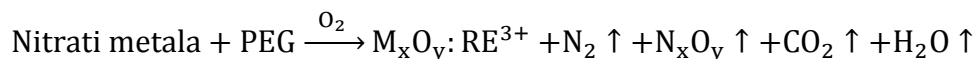
Dobijanjem čestica nanometarskih dimenzija mogu se poboljšati optičke osobine materijala zbog mogućnosti kontrole veličine, distribucije, uniformnosti i specifične površine nanomaterijala. Nanomaterijali imaju značajno nižu temperaturu topljenja ili temperaturu faznog prelaza i primetno nižu vrednost konstante parametra rešetke zbog većeg udela defekata na površini čestica. Optička svojstva nanomaterijala se mnogo razlikuju od kompaktnog materijala. Na primer, apsorpcioni pik poluprovodničkih nanočestica se nalazi na nižim talasnim dužinama u odnosu na pik koji se dobija za odgovarajući kompaktni material. Kod dobijenih nanočestica električna provodljivost opada sa smanjenjem veličine čestica, dok površinsko rasejanje raste. Magnetne osobine nanomaterijala se takođe razlikuju od kompaktnog materijala. Feromagnetizam

kompaktnog materijala prelazi u supermagnetizam na nanometarskoj skali zbog velike površinske energije. Takođe, mnoga svojstva zavise od veličine čestica. Ta svojstva se mogu kontrolisati menjanjem (podešavanjem) oblika čestica i stepena aglomeracije [137].

5.1. Metoda sagorevanja tj. polimerno-kompleksnog rastvora $Y_2O_3:Ho^{3+}$

Metoda sinteze polimerno kompleksnog rastvora koristi se za sintetisanje različitih fosfora. Sinteza je generalno jednostavna i sastoji se od rastvaranja prekursora i dobijanje jonskog rastvora, a zatim dodavanjem vodeno rastvornog polimera stvara se kompleks koji se dalje termički tretira. Pretvaranjem prahova u jonski polimerni rastvor dolazi do toga da su joni metala manje pokretni, pa se kasnijim povećanjem temperature uklanja voda iz rastvora čime se polimerni lanci približavaju i umrežavaju [138]. U polimeru nalaze preostali molekuli vode koji ostaju zarobljeni u polimernim lancima i na taj način se formira struktura gela. Raspodela metalnih jona je veoma homogena jer oni ostaju zarobljeni u mreži polimera.

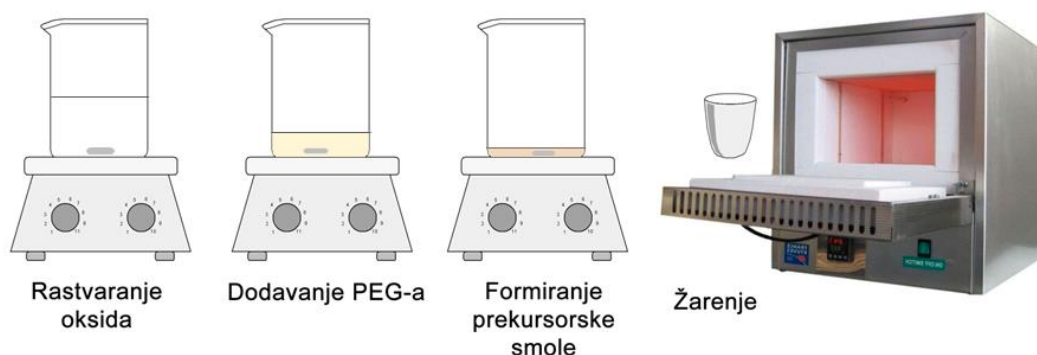
U odnosu na Pećinijevu metodu, metoda kod ove metode se dodaje znatno manja količina organskih komponenti, metoda je jednostavnija jer nema čekanja polimerizacije, a polimer koji se dodaje služi i kao gorivo i kao sredstvo za prostorni raspored jona (helatno sredstvo). Ovom prilikom polimer koji je koršćen je polietilenglikol (PEG), a u upotrebi su i razni drugi. U nazivu PEG-a stoji i broj koji predstavlja srednju molekulsku masu polimera (od 200 do 20 000 g/mol). U nastavku je prikazana reakcija sagorevanja PEG u toku sinteze polimerno-kompleksnog rastvora:



Do sagorevanja dolazi žarenjem gela na 800 °C pri čemu se stvara pufnasta struktura bele boje, jer prilikom sagorevanja velike količine nitratnih gasova odlaze i ostavljaju šupljine u strukturi. Ovom prilikom joni dopanta ostaju ravnomerno raspoređeni u materijalu.

Metodom polimerno-kompleksnog rastvora u okviru ovog doktorata, sintetisan je uzorak $Y_2O_3:Ho^{3+}$ sa koncentracijom dopanta od 1.5at% u odnosu na atom itrijuma. Kao polazne supstance korišćeni su oksidi retkih zemalja (itrijum oksid i holmijum oksid), koncentrovana azotna kiselina i polietilen glikol (PEG 200). Na osnovu stehiometrijskog

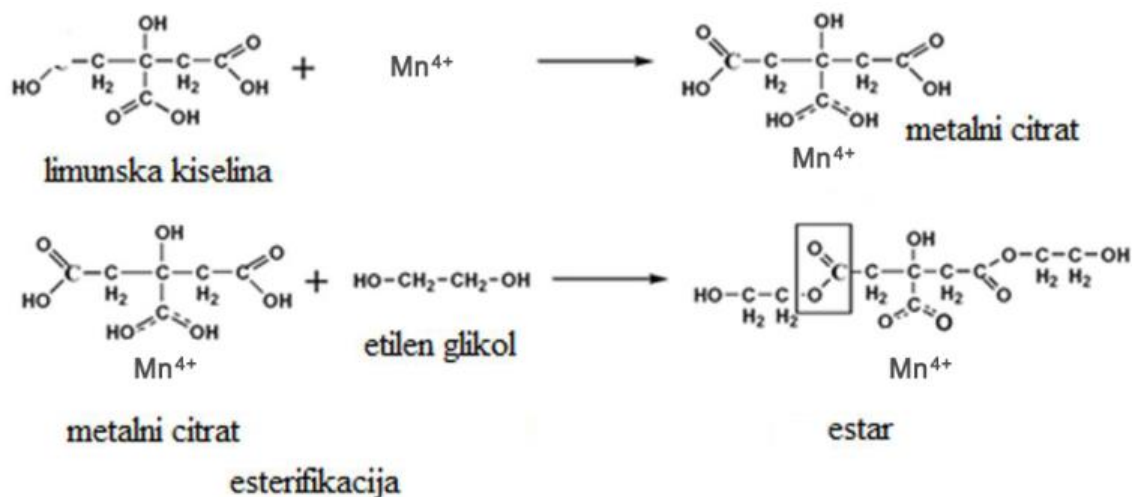
proračuna odmerene su potrebne količine polaznih oksida i rastvorene su u koncentrovanoj azotnoj kiselini uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici sa povišenom temperaturom od 130°C. Nakon potpunog rastvaranja oksida u azotnoj kiselini i stvaranja jonskog oblika rastvora temperatura je smanjena na 80°C kada je dodat PEG 200 i to u količini 1:1 u odnosu na ukupnu masu oksida. Mešanjem nekoliko sati na 80°C dolazi do otparavanja viška vode i stvaranja želatinastog kompleksa. Nakon geliranja, rastvor je prebačen u keramički tigl i spaljen u peći za žarenje na 800°C u trajanju od 2 h kako bi se dobio uzorak željene strukture i uklonile organske komponente iz uzorka. Nakon žarenja dobija se prah bele boje koji ima pufnastu strukturu. Na Slici 27. je prikazana ilustracija postupka sinteze.



Slika 27. Šema sinteze polimerno kompleksnog rastvora

5.2. Pećini metoda sinteze $Mg_2TiO_4:Mn^{4+}$

Pećini metoda se uglavnom koristi kao modifikovana sol-gel metoda i obuhvata sintezu višekomponentnih metal-oksidnih jedinjenja [139]. Pećini metoda se sastoji od procesa nastajanja helatnih kompleksa i potom polimerizacije. Osnova ove metode je stvaranje kompleksa katjona i helatnog agensa. R-karboksilna kiselina se koristi kao helatni agens za proces formiranja stabilnog metalnog kompleksa, a u našem slučaju korišćena je limunska kiselina. Zatim se poliestifikacijom formira polimerna smola dodavanjem polihidroksilnih alkohola (u ovoj disertaciji je korišćen etilenglikol EG). Polihidroksilni alkohol stvara vezu između helata za dobijanje strukture gela. Na Slici 28. se može videti reakcija poliestifikacije.

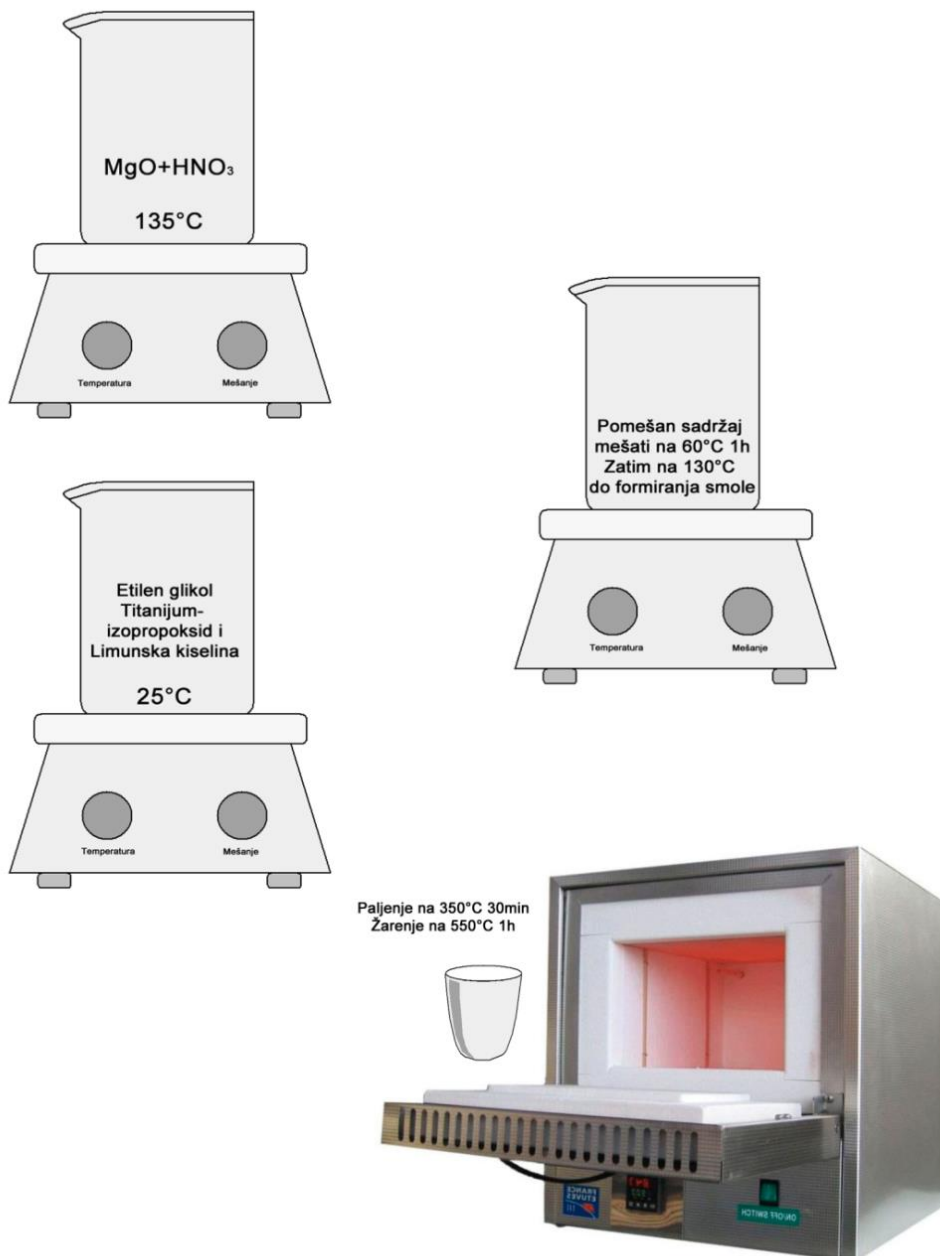


Slika 28. Reakcija poliesterifikacije

Na temperaturi od 100-150 °C počinje proces esterifikacije i tada se formira stabilna gelasta struktura koja se dalje zagreva u cilju dobijanja aglomerisane oksidne čestice i kao takav gel ide na finalno žarenje na temperature od 450-700 °C. Ovom metodom sinteze u okviru izrade ove teze sintetisan je uzorak Mg_2TiO_4 dopiran jonom mangana i dobijeni su čisti prahovi čije su čestice nano dimenzija [140].

Odmerene količine polaznih količina titan(IV)-izopropoksida i etilen glikola se mešaju na magnetnoj mešalici na sobnoj temperaturi, a zatim se u ovaj rastvor dodaje limunska kiselina i meša do potpunog rastvaranja. Odvojeno se odmeri odgovarajuća količina MgO i MnO_2 koji se mešaju u vrućoj azotnoj kiselini na 135 °C kako bi se oksidi potuno preveli u nitrata, a zatim se rastvor uparava do suvog. U čašu sa nitratima se dodaje rastvor titan(IV)-izopropoksida, etilen glikola i limunske kiseline. Mešanje se nastavlja jedan sat na temperaturi od 60 °C sve dok rastvor ne postane transparentan. Na taj način su sve polazne supstance u jonskom obliku kako bi se formirao kompleks. Narednih par sati temperatura je 130°C sve dok se ne formira gel, odnosno polimerizuje se metalni kompleks i etilen glikol. Gel se zatim spaljuje u peći za žarenje u atmosferi na 350 °C 30 minuta pri čemu se dobija prah mrke boje kao posledica sagorevanja organskih komponenti. Dobijeni prah se sprai u ahatnom avanu i dalje žari na 550 °C sat vremena u cilju dobijanja čiste faze Mg_2TiO_4 . Dobijeni materijal je penaste strukture jer prilikom paljenja i žarenja dolazi do intenzivnog sagorevanja gasova ugljenika i oksida azota pa je prah potrebno spraiti u ahatnom avanu i za potrebe karakterizacije napraviti tabletu od

praha. Na Slici 29. je prikazana ilustracija svih koraka u toku sinteze ovog uzorka kao i opreme koja je neophodna za realizaciju celog procesa.



Slika 29. Ilustracija svih koraka Pećini sinteze

5.3. Sinteza metodom u čvrstoj fazi $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ i $\text{Li}_{1.8}\text{Na}_{0.2}\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$

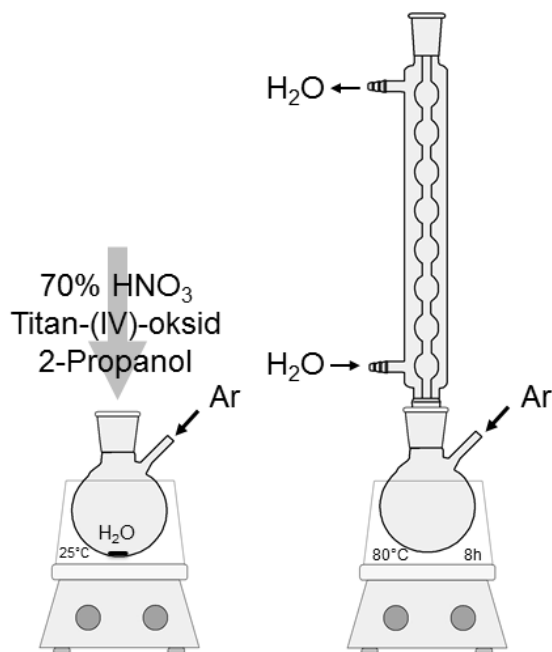
Fosfori se tradicionalno uspešno dobijaju metodom sinteze u čvrstom stanju (engl. Solid state) [141]. Kao početni materijal se koriste komponente u čvrstoj fazi (oksidi, soli i dr.) koje se dalje mešaju, a reakcija se odvija žarenjem na povišenim temperaturama (preko 500 °C). Žarenje reakcione smeše je neophodno jer čvrste supstance ne reaguju na sobnoj temperaturi. U cilju povećanja kontaktne površine zrna pre termičkog tretmana čvrsti materijali se homogenizuju u ahatnom avanu ili nekom drugom uređaju za usitnjavanje čestica. Ovaj proces ponekad može trajati i satima što može dovesti do pojave nečistoća, ali je neophodno kako bi se povećala aktivna reakciona površina. U zavisnosti od polaznog materijala postoje ograničenja temperature žarenja, jer neki materijali nisu stabilni na visokim temperaturama. Sinteza u čvrstoj fazi može se odigrati i na nižim temperaturama, na primer od sobne pa do 300 °C. Tada je moguće koristiti najrazličitije reaktante jer nema bojazni od narušavanja strukture materijala, a samim tim i ceo proces sintetisanja je ekonomičniji.

Ova metoda sinteze je veoma brza i jednostavna, ali ipak ima i neke nedostatke kao što je nepotpuno odvijanje reakcije, te zaostale količine polaznih komponenti što može dovesti do formiranja nepoželjnih kristalnih faza. U nekim slučajevima može doći do aglomeracije i neravnomernog rasporeda dopanata što dovodi do ometanja luminescencije [142]. Prilikom sintetisanja nekog materijala ovom metodom, neophodno je ispitivanje uslova sintetisanja, što znači pronalaženje odgovarajuće temperature žarenja kao i dužine žarenja u cilju dobijanja čiste faze i odgovarajuće veličine kristalita.

Za potrebe ove teze metoda sinteze u čvrstoj fazi je korišćena za sintetisanje uzoraka Li_2TiO_3 i $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3$ koji su dopirani jonom mangana. Kao početni materijali su korišćeni TiO_2 anatas faze, zatim Li_2CO_3 i MnO_2 . TiO_2 je dobijen koloidnom sintezom jer kao takav ima veću specifičnu površinu kako bi se osigurala bolja reaktivnost u čvrstoj fazi.

Na Slici 30. su šematski prikazani koraci dobijanja koloidnog TiO_2 kontrolisanom hidrolizom titan(IV)-izopropoksida [143]. Na početku sinteze titan(IV)-izopropoksid se dodaje u 2-propanol na sobnoj temperaturi u struji argona. U balon se sipa destilovana voda i rastvor titan(IV)-izopropoksida i 2-propanola se ukapava u balon pri konstantnim mešanjem. Dolazi do stvaranja belog taloga kada se u smešu dodaje koncentrovana HNO_3 (70%) i nastavlja se mešanje. Nastavak sinteze se odvija u uljanom kupatilu u kojem se

smeša meša narednih 8 h na 80°C. Koloid se potom dijalizira destilovanom vodom dok se ne dostigne pH=4. Nakon toga koloid se suši u vakuum sušnici 2 dana na 40 °C. Tako dobijeni nanoprah se dalje koristi za sintezu u čvrstoj fazi.



Slika 30. Šema sinteze koloidnog TiO₂

Sinteza u čvrstoj fazi počinje u ahatnom avanu mešanjem prahova polaznih supstanci u trajanju od 2h sa povremenim dodavanjem male količine etanola u cilju dobijanja homogene smeše. Izgled avana u toku mešanja je prikazan na Slici 31. Nakon potpune homogenizacije suvi prah se zagreva u peći za žarenje do 670 °C i tu ostaje tri sata, nakon čega se od praha pravi tableta koje se dodatno kalciniše na 800 °C 72 h kako bi se dobila čista faza odgovarajuće veličine kristalita.



Slika 31. Fotografija ahatnog avana u toku mešanja i usitnjavanja polaznih komponenti

5.4. Metode karakterizacije sintetisanih materijala

U današnje vreme nauka prevazilazi očekivanja koja su pre deset i više godina bila nezamisliva. Počevši od materijala čije su dimenzije na nano nivou pa sve do preciznosti karakterizacije istih. Naime kako tehnologija napreduje, povećavaju se i zahtevi koje neki materijal mora da ispunjava da bi mogao prikladno da se koristi u traženom uređaju. Dolazi do razvoja različitih metoda sintetisanja odnosno dobijanja zadatih materijala, a shodno tome i uređaji koji se koriste za određivanje karakteristika materijala postaju dosta precizniji i sveobuhvatniji. Pored toga najvažnija karika u proizvodnji jeste ekonomski aspekt kako bi se opravdala upotreba tačno određenog materijala.

U okviru izrade ove doktorske disertacije svi sintetisani uzorci su prvobitno analizirani korišćenjem rendgeno strukturne analize (engl. X-Ray diffraction) u cilju određivanja kristalne strukture. Zatim su uzorci okarakterisani morfološki uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). Fotoluminescentna spektroskopija je korišćena za analizu emisionih i ekscitacionih spektara kao i vremena života, a nakon toga su promene ovih spektara praćene sa promenom temperature.

5.4.1. Rendgeno-strukturna analiza

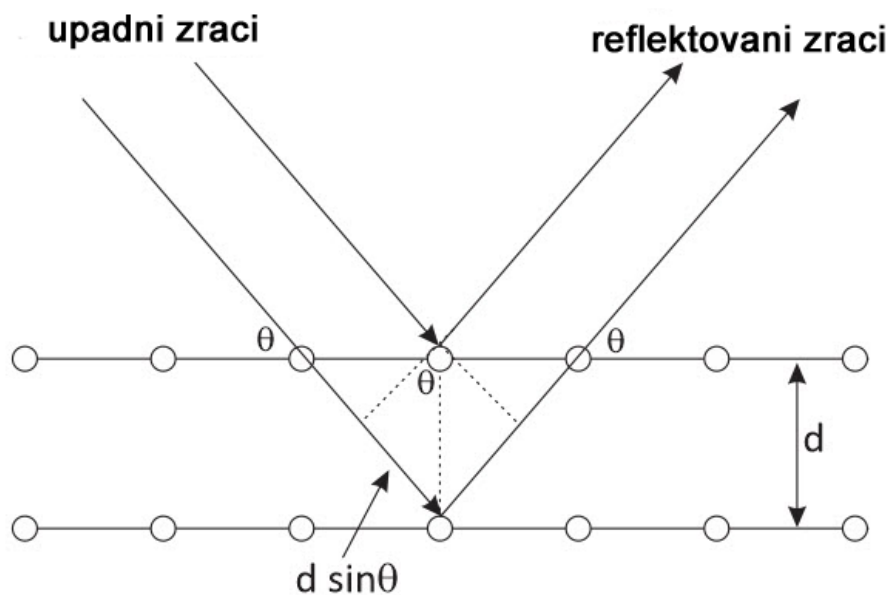
Rendgeno strukturalna analiza se koristi za ispitivanje kristalnih struktura korišćenjem difrakcione slike koja se dobija rasejavanjem X-zraka. Ova metoda se koristi za određivanje strukture jedinjenja, s tim da je u nekim slučajevima neophodna kombinacija više različitih metoda kako bi se dobila jasna slika.

Rendgenski zraci su dobili naziv po Vilhemu Konardu Rentgenu, nemačkom naučniku koji je 1895. godine otkrio rendgenske zrake. Veliki potencijal primene rendgenskih zraka je prisutan jer je do tada određivanje hemijske strukture jedinjenja bilo moguće samo korišćenjem različitih analitičkih hemijskih metoda.

Talasna dužina X-zraka je reda veličine 10^{-9} - 10^{-11} , a razmak između susednih ravni kristala je 1-10 Å što odgovara potrebnom rastojanju za difrakciju elektromagnetnog zračenja. Difrakcija predstavlja interakciju rasutih rendgenskih zraka koji padaju na kristal pri čemu deo talasa slabi, a deo se pojačava. Najčešće se fenomen difrakcije objašnjava na osnovu Bragovog zakona koji glasi:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (5.1)$$

gde je n red difrakcije, λ talasna dužina, d je međuatomsko rastojanje i θ upadni ugao X-zraka ili ugao snimanja. Na Slici 32. je prikazana ilustracija Bragovog zakona gde dva zraka padaju na ravan kristala pod uglom θ i bivaju difraktovani na dva kristalna čvora koji su na rastojanju d . Tom prilikom se zraci reflektuju paralelno pod uglom θ i izvodi se jednakost prikazana jednačinom 5.1. [144]. Određivanje međuatomskog rastojanja je moguće merenjem difrakcionih maksimuma, a kristalna faza se identifikuje analizom difraktograma.



Slika 32. Ilustracija Bragovog zakona

U okviru ove doktorske disertacije za XRD analizu korišćen je uređaj Rigaku Smartlab sa Cu-K α 1,2 izvorom. Na Slici 33. je prikazan uređaj, a merenja su vršena na sobnoj temperaturi i to u opsegu od 2θ od 10-120° sa korakom snimanja 0,02° i brzinom snimanja 0,7 °/min. Svi rezultati su obrađeni Ritveldovom poluprofilnom metodom.



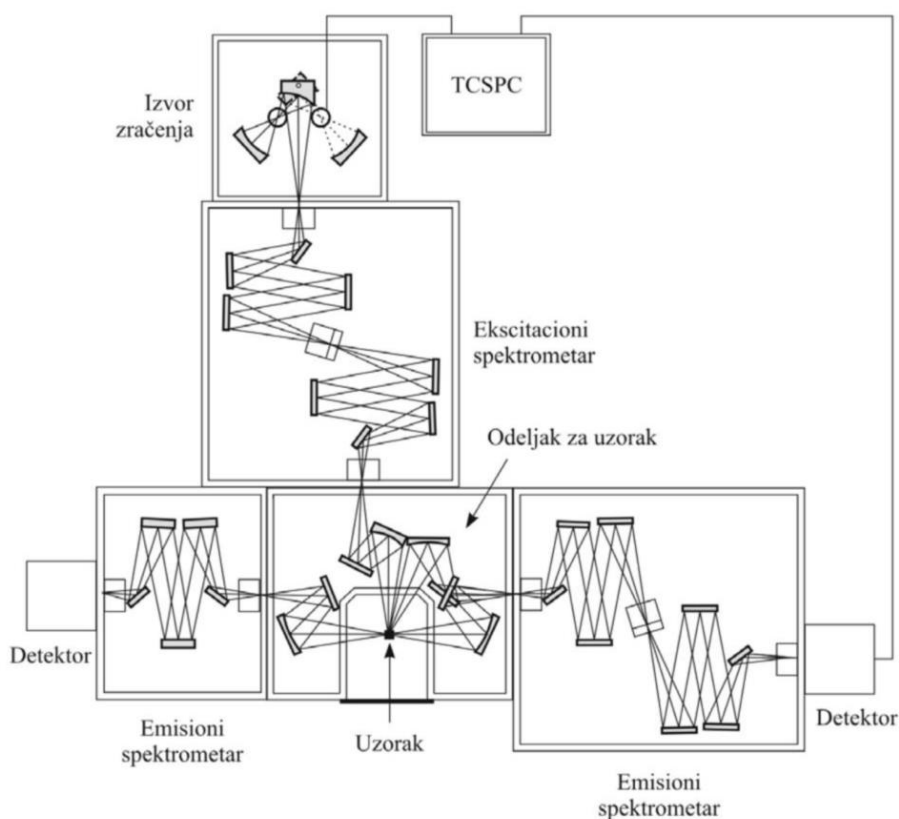
Slika 33. Rigaku Smartlab difraktometar

5.4.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Elektronska mikroskopija koristi snop elektrona koji se usmeravaju korišćenjem elektromagnetnog polja. Talasna dužina snopa elektrona je kraća od vidljivog zračenja, pa je rezolucija elektronske mikroskopije manja od optičkog mikroskopa (0,1-0,2 nm). Postoje transmisioni i skenirajući elektronski mikroskopi, a za potrebe ove teze korišćena je samo skenirajuća mikroskopija (SEM). SEM se koristi za posmatranje površine uzorka tako što se koriste sočiva pomoću kojih se elektroni usmeravaju u uzak snop na površinu uzorka, pa se tim putem skenira cela površina i dobija slika u dve dimenzije. Snop elektrona skenira površinu uzorka od oko 5 nm, a uvećanje koje može da dostigne je 200.000 puta.

5.4.3. Fotoluminescentna spektroskopija

Fotoluminescentna spektroskopija je jedna od metoda za određivanje optičkih karakteristika materijala. Moguće je snimati ekscitacioni i emisioni spektar, a takođe i vreme života pobuđenog stanja. U ranijim poglavljima su opisani osnovne komponente uređaja koji se koristi za merenje fotoluminescencije, a na Slici 34. je prikazana šema sa pokazanom putanjom snopa svetlosti koji se detektuje nakon prolaza svih delova uređaja.



Slika 34. Šema spektrofluorimetra Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 Model FL3-221

U okviru ove teze korišćen je uređaj Fluorolog-3 Model FL3-221 na kojem su snimani ekscitacioni i emisioni spektri i mereno je vreme života. Izvor svetlosti kod ovog uređaja su ksenonske lampe za kontinualni i pulzni režim rada. Kontinualni režim koristi lampu Xe od 450W za dobijanje ekscitacionih i emisionih spektara, a kod pulsnog režima se koristi Xe-Hg lampa od 150W za snimanje vremena života. Fotografija korišćene konfiguracije uređaja je prikazana na Slici 35. Ekscitacioni spektrometar koji ima dva monohromatora se nalazi na putu izvora svetlosti. Kod ovog uređaja postoje dva emisiona spektrometra za različite oblasti snimanja spektara. Jedan je za blisku infracrvenu oblast

od 800-1600 nm, a drugi za ultraljubičastu i vidljivu oblast. Detektor kod infracrvenog spektra koristi poluprovodnički fotodetektor koji se hladi na temperaturu tečnog azota (InGaAs), dok se u UV/VIS oblasti koristi TBX-04-D PMT detektor.



Slika 35. Slika spektrofluorimetra Horiba Jobin-Yvon Fluorolog-3 Model FL3-221

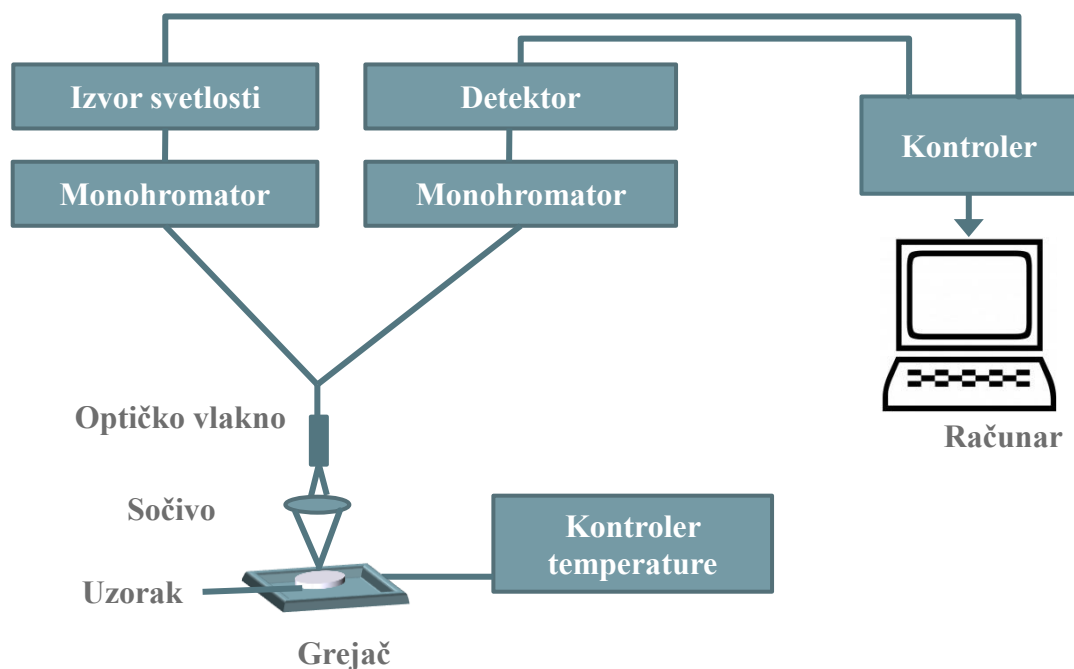
Za merenje vremena života koristi se posebna upravljačka stanica Data Station koja ima svoj integrisan program (Time Correlated Single Photon Counting). Kao što je rečeno, prilikom merenja vremena života kao izvor svetlosti se koristi impulsna lampa, pri čemu se detektuju impulsi emisije koji predstavljaju vreme dolaska svetlosti do detektora.

Poseban dodatak ovom uređaju je optičko vlakno pomoću kog su, u okviru ove teze, mereni emisioni spektri na povišenim temperaturama čija je slika prikazana na Slici 36.a). Uređaj Fluorolog -3 Model FL3-221 ima posebno predviđeno mesto za adapter sa optičkim vlaknom, a optičko vlakno se sastoji od dva kabla koji se spajaju u jedan i povezuju sa uređajem. Optičko vlakno [145] usmerava snop svetlosti na površinu uzorka koji se zagreva i potom vraća signal ka detektoru, a postavka eksperimenta je prikazana na Slici 36.a). Potpuno nezavisno, konstruisan je zaseban uređaj koji reguliše temperaturu uzorka korišćenjem kontrolora temperature koji služi za postizanje zadate temperature u

postolju za uzorak i održavanje temperature konstantnom u toku snimanja. Slika ovog uređaja je prikazana na Slici 36.b), a u pitanju je uređaj MicrOptik MHCS400 XR-MTDC600 koji ima mogućnost postizanja temperature u opsegu od $-190-500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Uređaj za regulaciju temperature se sastoji iz postolja za uzorak koje je povezano sa kontrolorom temperature i cevima sa pumpom za vodu koja služi za održavanje temperature konstantnom sa tačnošću od $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na ovaj uređaj se po potrebi priključuje i boca tečnog azota za postizanje temperatura ispod $0\text{ }^{\circ}\text{C}$. Na Slici 37. prikazana je šema spajanja optičkog vlakna i uređaja za regulaciju temperature za Fluorolog.

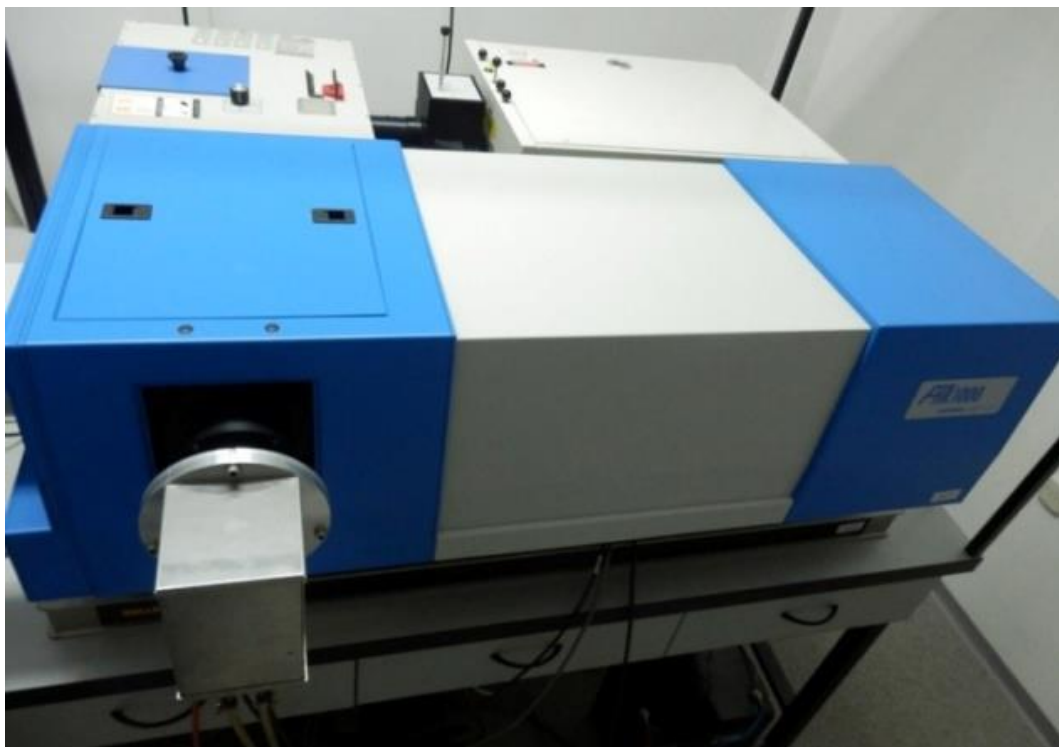


Slika 36. a) optičko vlakno, b) uređaj za regulaciju temperature



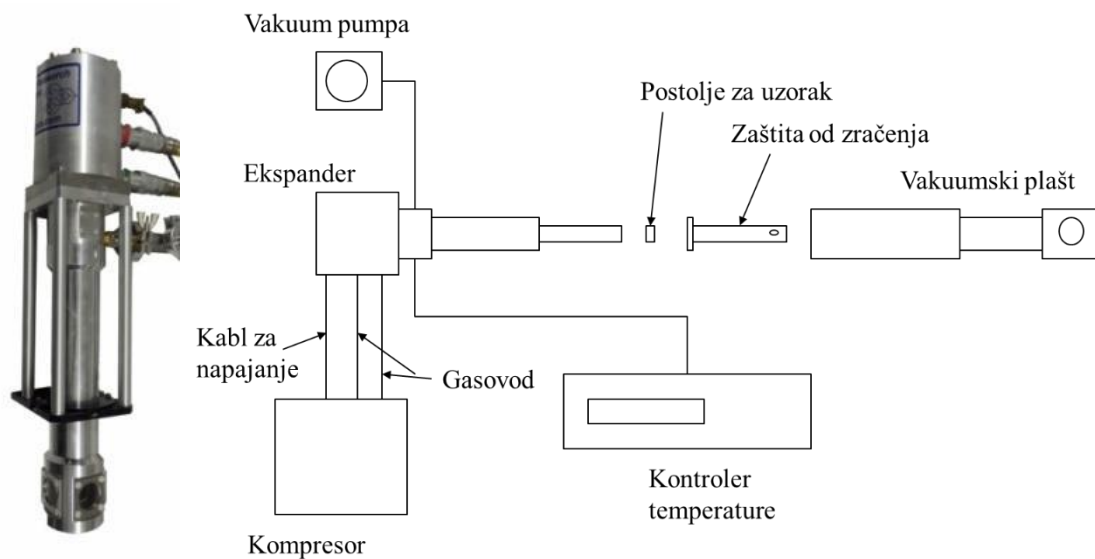
Slika 37. Šema postavke eksperimenta za određivanje zavisnosti luminescencije od temperature

Merenja emisije i vremena života na niskim temperaturama od 10-350 K su rađena na spektrofotometru Horiba Jobin-Yvon model FHR1000 sa ICCD detektorom, a izvor pobude je optički parametarski oscilator (OPO) EXPLA NT42. U okviru ovog uređaja, koji je prikazan na Slici 38., se nalazi kriostat za postizanje željene temperature (DE202AE Advanced Research Systems), koji je zatvorenog tipa i ispunjen je helijumom (Slika 39.).



Slika 38. Spektrofotometru Horiba Jobin-Yvon model FHR1000

Glavne komponente zatvorenog kriostata su ekspander, kompresor, vakuumska komora i štitnik od zračenja [146]. Deo našeg laboratorijskog sistema su regulator temperature koji pomoću ugrađenog grejača kontroliše radnu temperaturu uzorka. Pored toga u okviru uređaja je postavljena mehanička vakuumska pumpa koja obezbeđuje radni vakuum u komori. Kao rashladni medijum za hlađenje kompresora se koristi voda. Ciklus hlađenja počinje dotokom helijuma u ekspander. Helijum koji stiže u ekspander je visokog pritiska i spontano se širi a time i hladi u ekspanderu. Zatim hladan helijum napušta ekspander i hladi postolje za uzorak, a nakon čega se vraća u kompresor i kao takav se može koristiti za naredni ciklus hlađenja bez gubitka.



Slika 39. Krio sistem Advance Research Systems

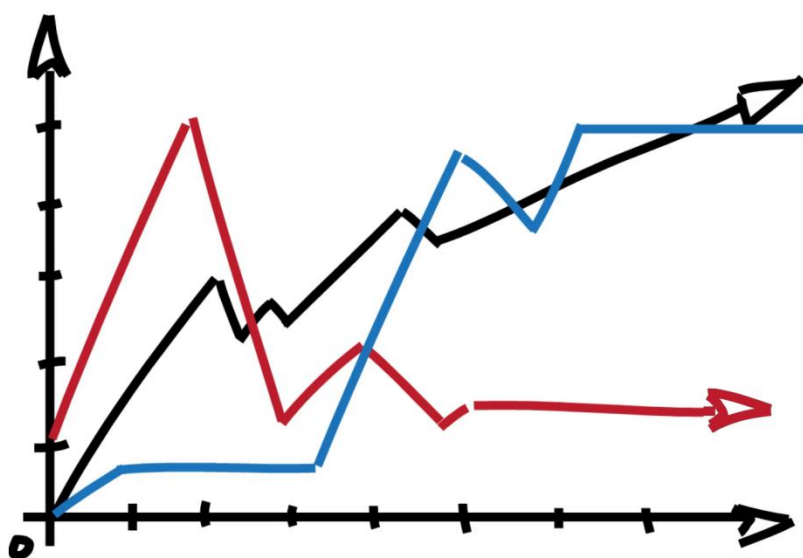
5.4.4. Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija je metoda koja se bazira na elektromagnetnom zračenju koje prilikom interakcije sa uzorkom apsorbira, transmituje i reflektuje deo zračenja. Refleksija se definiše kao odnos reflektovanog i upadnog intenziteta, a na refleksionom spektru se dobijaju vrednosti refleksije u funkciji talasne dužine. Uređaj sa integrisanom sferom meri promenu reflektovane svetlosti u odnosu na standardni materijal koji reflektuje svetlost u potpunosti (BaSO_4). Prilikom interakcije svetlosti sa uzorkom dolazi do reflektovanja svetlosti u svim pravcima, pa je cilj spektrometra da usmeri svo rasuto zračenje na detektor.

Za potrebe ove doktorske disertacije korišćen je uređaj Shimadzu UV-Visible UV2600 (Slika 40) koji se sastoji od integracione sfere ISR-2600-Plus i na ovom uređaju je moguće snimati spektre od 220-1400 nm što omogućava širok opseg detektovanja apsorpcije zračenja.



Slika 40. Spektrofotometar Shimadzu UV–Visible UV2600



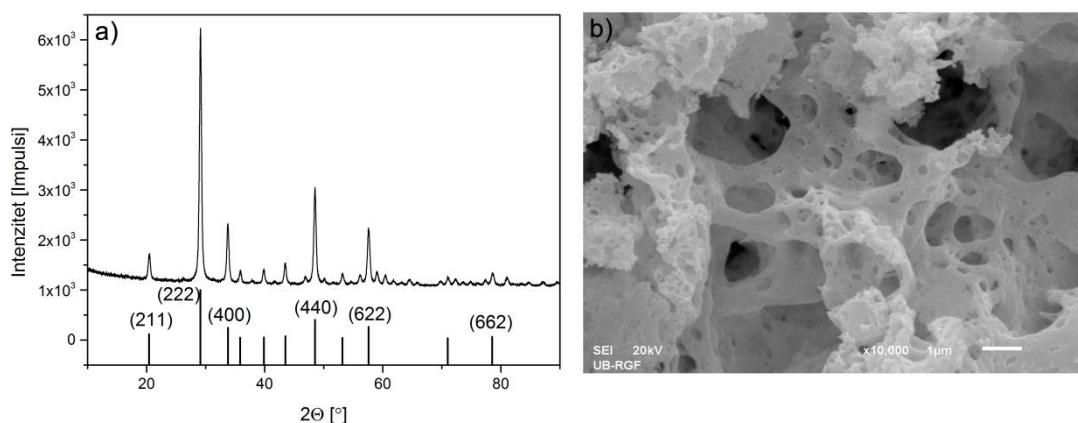
6. Rezultati i diskusija

Kao što je u prethodnim poglavljima detaljno objašnjeno način određivanja temperature na osnovu luminescencije je prikazan kroz rezultate merenja emisionih spektara i vremena života odabranih uzoraka. Kompletna analiza svih dobijenih rezultata je prikazana za svaki uzorak pojedinačno. Početni korak je utvrđivanja čistoće faze uzoraka, zatim strukturalna analiza i spektroskopska karakterizacija. Najvažniji deo rezultata je prikazan kroz temperaturnu zavisnost luminescencije.

U toku eksperimentalnog istraživanja u cilju pronalaženja novih materijala koji bi mogli da se koriste kao senzori temperature sintetisan je veliki broj uzoraka sa različitim kombinacijama matrica i dopanata. Pokazano je da su svi uzorci potpuno čistih faza, međutim nisu svi pokazali traženi trend promene luminescentnih karakteristika sa temperaturom, te u ovoj doktorskoj disertaciji nisu prikazani rezultati tih merenja.

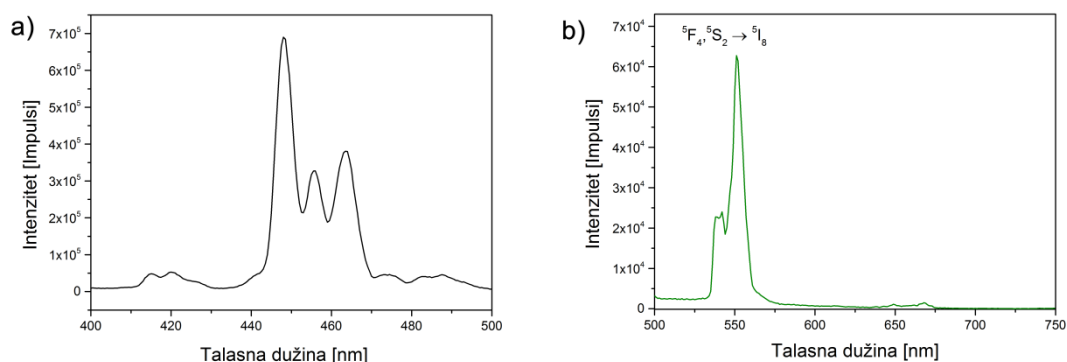
6.1. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$

Itrijum oksid spada u grupu seskvi oksida (oksidi opšte formule RE_2O_3) i ima kubnu biksbitnu strukturu sa Ia-3 simetrijom [147]. Ovi oksidi su našli široku primenu jer imaju vrlo stabilnu strukturu, odlična termo-mehanička svojstva i veliku hemijsku stabilnost. Ovom prilikom je u matricu uspešno ugrađen trovalentni jon holmijum (Ho^{3+}) koji je inkorporiran na mesto takođe trovalentnog jona itrijuma sa sličnom elektronskom konfiguracijom i jonskim radijusom. Na Slici 41. a) je prikazan difraktogram uzorka $\text{Y}_2\text{O}_3:1.5\% \text{Ho}^{3+}$. Analizom XRD-a potvrđuje se da uzorak ima kubnu strukturu i potpuno slaganje sa ICDD karticom broj 00-041-1105. Na Slici 41. b) se uz pomoć skenirajuće elektronske mikroskopije vidi da je materijal karakteristično porozan usled sagorevanja polimernog prekursora na visokim temperaturama.



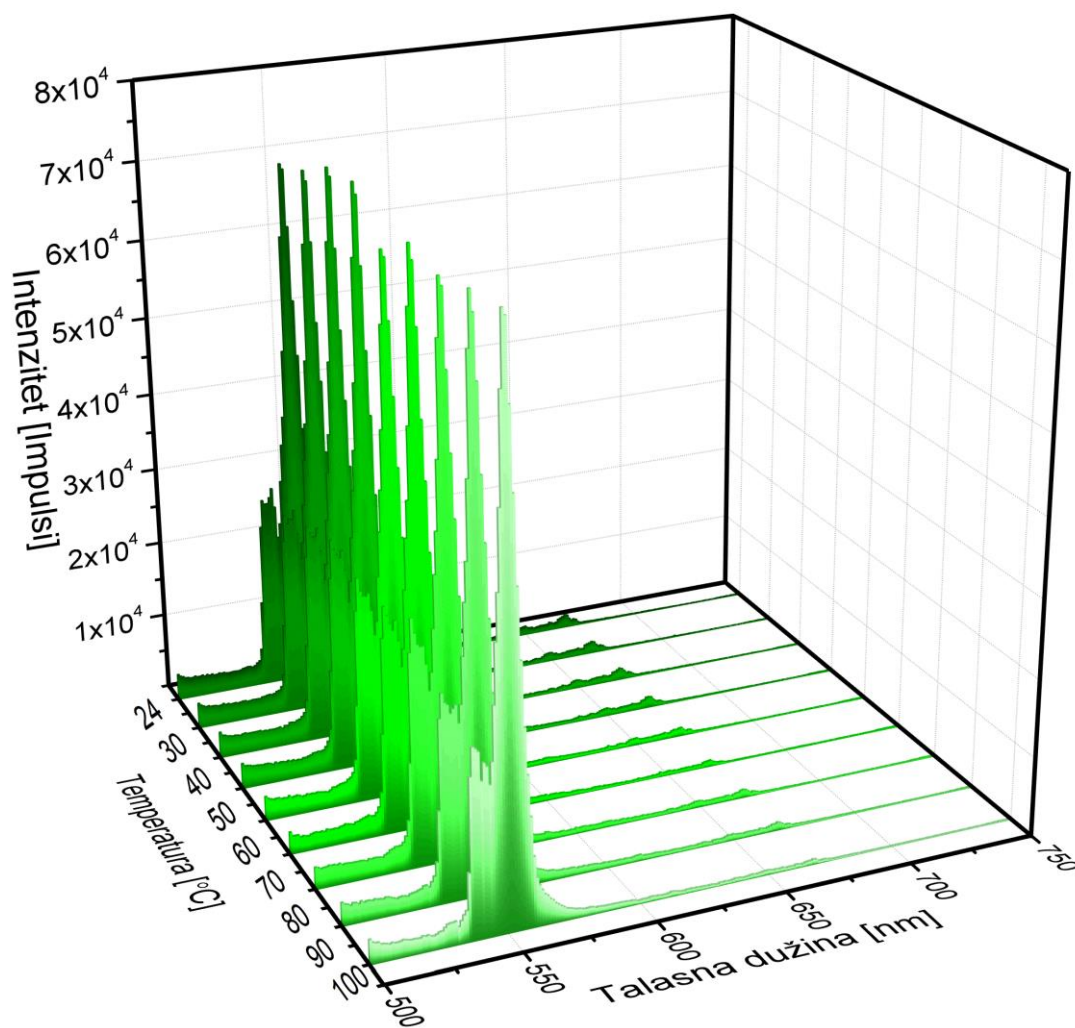
Slika 41. a) XRD difraktogram $Y_2O_3:1.5at.\%Ho^{3+}$ indeksiran na osnovu ICDD kartice broj 00-041-1105 b) SEM uzorka

Na Slici 42. a) prikazan je ekscitacioni spektar $Y_2O_3:1.5at.\%Ho^{3+}$ kako bi se odredila talasna dužina ekscitacije. Uzorak je moguće pobuditi sa bilo kojom talasnom dužinom na kojoj se javljaju maksimumi pikova (445, 455 ili 465 nm). Može se primetiti da je na Slici 42. b) prikazan emisioni spektar uzorka $Y_2O_3:1.5at.\%Ho^{3+}$ sa talasnom dužinom pobude na 465 nm što ne odgovara maksimalnoj vrednosti, ali u cilju daljeg istraživanja odabrana je upravo ova vrednost talasne dužine. Naime, na emisionom spektru se vidi karakterističan oblik spektralne linije materijala dopiranih jonom holmijuma – izražen emisioni prelaz u zelenoj oblasti spektra na 550 nm koji potiče od $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_6$ prelaza.



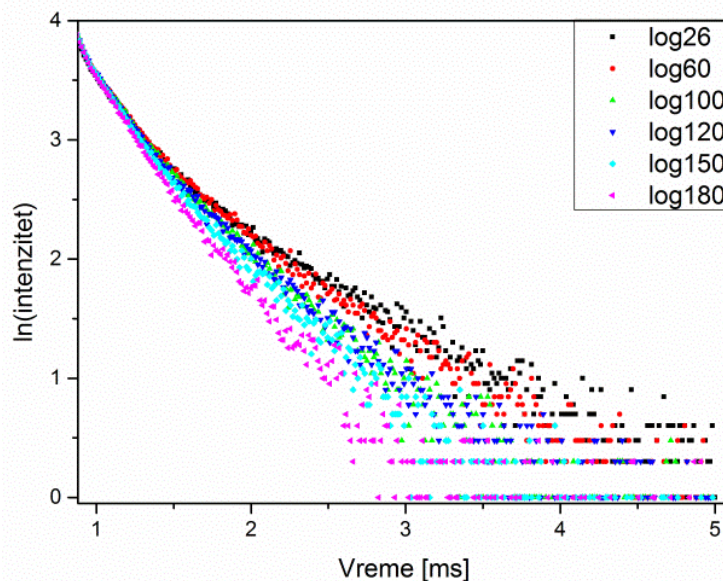
Slika 42. a) Ekscitacioni i b) Emisioni spektar uzorka $Y_2O_3:1.5\%Ho^{3+}$ na sobnoj temperaturi

Emisioni spektri su potom snimani i na povišenim temperaturama, što je prikazano na Slici 43. Uzorak je ispitivan u temperaturnom opsegu od sobne temperature do 300 °C ali su na slici prikazana merenja samo do 100 °C gde se vidi relativno konstantan intenzitet emisije pika na 550 nm. Povećanjem temperature iznad 160 °C intenzitet emisije opada, pa je iz tog razloga prikazan samo opseg merenja koji ima potencijalnu primenu za konstruisanje temperaturnog senzora kao referentna vrednost u nekim daljim aplikacijama.



Slika 41. Emisioni spektri Y₂O₃:1,5Ho³⁺ snimani od sobne temperature do 100°C

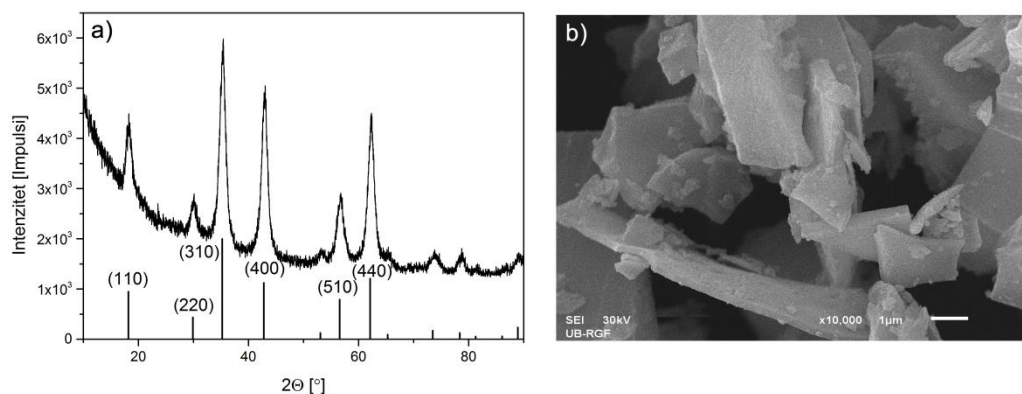
Vreme života je snimano na različitim temperatura i to od sobne temperature do 180°C. U ovom opsegu temperatura prisutno je veoma malo opadanje vrednosti vremena života kao što se može videti na Slici 44.



Slika 44. Vreme života snimljeno od sobne temperature do 180 °C

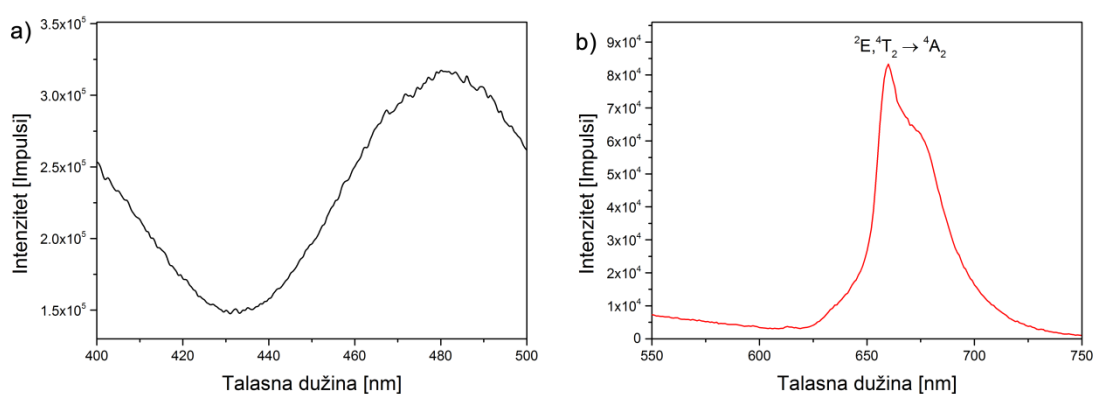
6.2. $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$

Za dobijanje magnezijum ortotitanata korišćena je Pećini metoda sinteze sa temperaturom žarenja 550 °C. Magnezijum ortotitanat ima kristalnu strukturu inverznog spinela gde magnezijum zauzima tetraedarska i oktaedarska mesta, a joni titanijuma samo oktaedarska mesta. Materijal ima kubičnu strukturu sa $Fd\bar{3}m$ simetrijom. Ovaj materijal je prilično jeftin, bez značajnih gubitaka u toku proizvodnje, pa je našao široku primenu, pre svega jer je vrlo pogodan za dopiranje jonima retkih zemalja i prelaznih metala. Na Slici 45. a) se vidi potpuno slaganje kristalne faze Mg_2TiO_4 dopiranog manganom (Mn^{4+}) sa ICDD karticom broj 01-072-6968 dok je na Slici 45. b) prikazana struktura ovog uzorka gde se vidi da se nanočestice aglomerišu u veće čestice mikronskih dimenzija. Kod uzorka Mg_2TiO_4 na tetraedarskim mestima su joni Mg^{2+} , a na oktaedarskim mestima su Mg^{2+} i Ti^{4+} ravnomerno u odnosu 1:1. Kiseonični oktaedroni se nalaze oko svakog od jona Mg^{2+} i Ti^{4+} i imaju trigonalnu simetriju C_{3i} . Zato trigonalno polje ima uticaj na Mn^{4+} jone koji zauzimaju ova oktaedarska mesta što delom povećava degeneraciju njegovog elektronskog stanja.



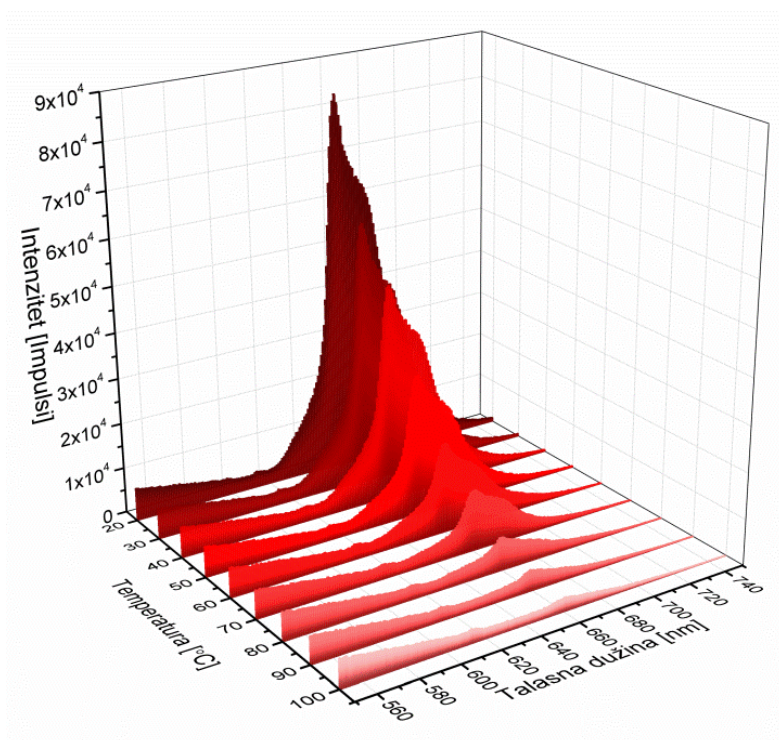
Slika 45. a) XRD difraktogram $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ indeksiran na osnovu ICDD kartice broj 01-072-6968 b) SEM uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$

Kao i kod prethodnog uzorka, inicijalno je snimljen ekscitacioni spektar uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ kako bi se ustanovilo kojom talasnom dužinom je optimalno pobuditi uzorak za snimanje emisionog spektra. Kako se na ekscitacionom spektru (Slika 46. a)) vidi široka traka od 440-500 nm moguće je pobuditi ovaj uzorak sa bilo kojom talasnom dužinom iz ovog opsega kako bi se video elektronski prelaz ${}^2\text{E}, {}^4\text{T}_2 \rightarrow {}^4\text{A}_2$ koji potiče od jona Mn^{4+} (Slika 46. b)). Vrlo intenzivan pik u crvenoj oblasti spektra na 660 nm je uočen na emisionom spektru, a kao odabrana talasna dužina za pobudu uzeta je vrednost od 465 nm.

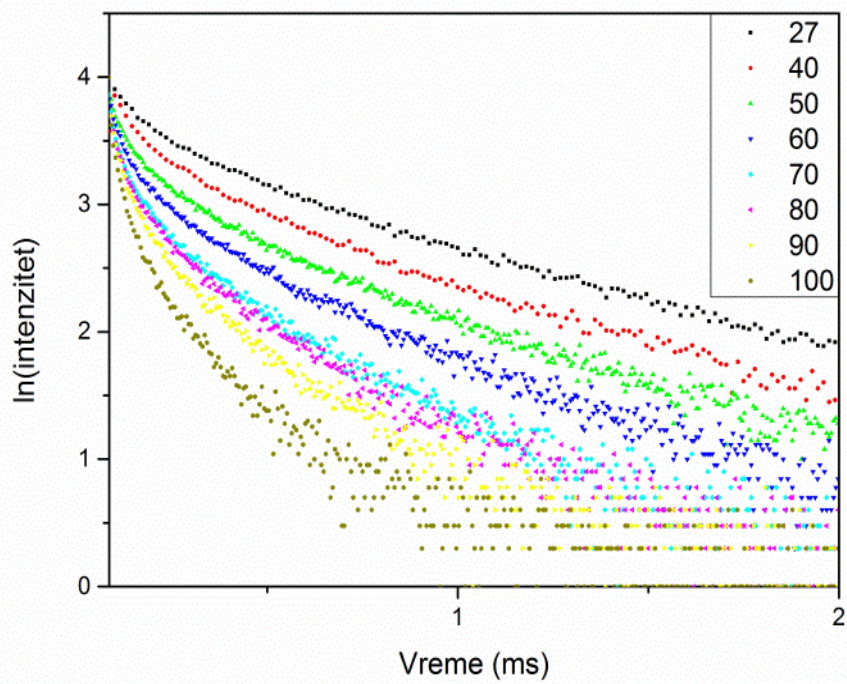


Slika 46. a) Ekscitacioni i b) Emisioni spektar uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ na sobnoj temperaturi

Dalji tok eksperimenta je vodio ka ispitivanju temperaturne zavisnosti luminescentnih karakteristika i to emisije i vremena života što je prikazano na Slikama 47. i 48. Prikazan je niz emisionih spektara snimanih od sobne temperature do 100 °C kada je uočeno gašenje intenziteta emisije. Vrlo je specifično naglo opadanje intenziteta emisije sa porastom temperature što predstavlja jednu od bitnijih karakteristika za korišćenje ovog materijala kao senzora za određivanje temperature. Takođe se vidi i da vreme života značajno opada sa porastom temperature.



Slika 47. Emisioni spektri Mg₂TiO₄:1%Mn⁴⁺

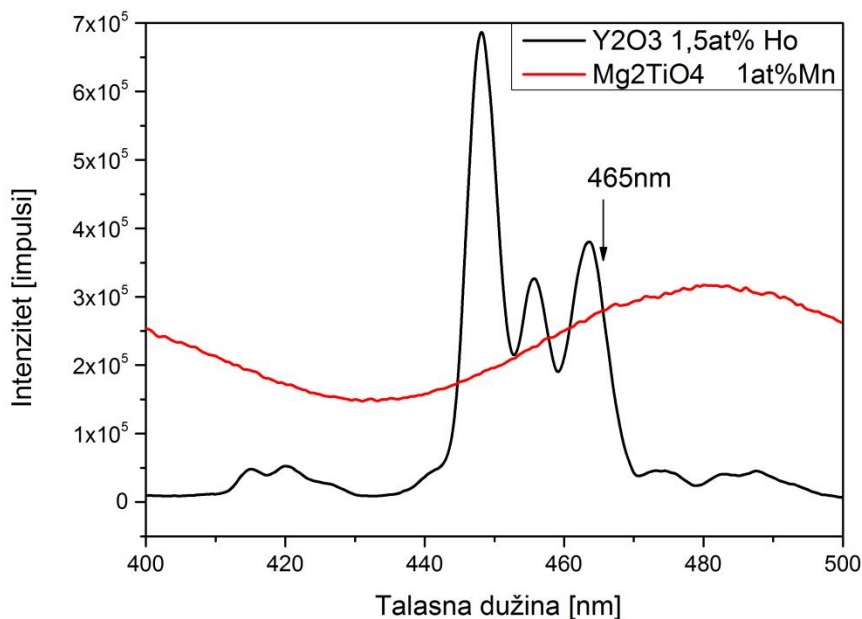


Slika 48. Vreme života snimljeno od sobne temperature do 100°C

6.3. $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$

U okviru ovog poglavlja, nakon analize pojedinačnih uzoraka $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:\text{Mn}^{4+}$ došlo se do razmatranja da se ova dva materijala mogu kombinovati i dovesti do značajnih rezultata u pogledu termometrije.

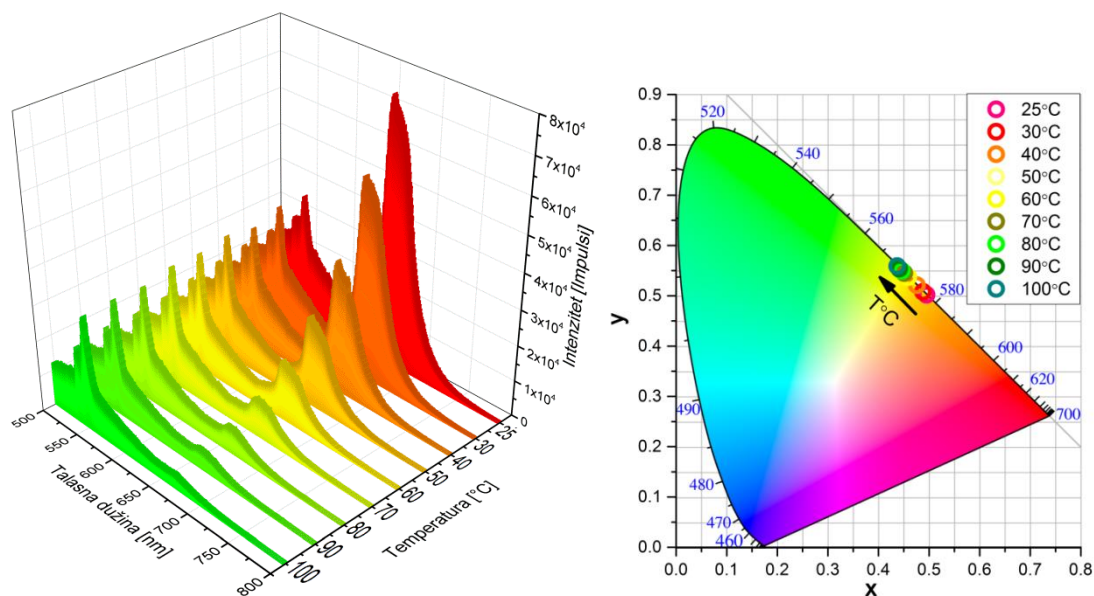
Na Slici 49. prikazani su zajedno ekscitacioni spektri uzoraka $\text{Y}_2\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ gde se vidi da je optimalna talasna dužina za pobudu oba uzorka 465 nm koja je izabrana za dalja merenja. Ova talasna dužina odgovara talasnoj dužini koju obezbeđuje jeftina LED lampa, pa je pored dobrog intenziteta emisije skrenuta pažnja i na ekonomičnost upotrebe ovog materijala kao senzora temperature. Prahovi ova dva uzorka su mehanički pomešani u ahatnom avanu u masenom odnosu 25:75 u korist uzorka $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ i tako pripremljena smeša materijala je dalje korišćena kao temperaturna proba.



Slika 49. Objedinjeni prikaz eksitacionih spektara pojedinačnih uzoraka



Na Slici 50. a) je prikazana zavisnost emisije temperaturske probe. Na 550 nm u zelenoj oblasti spektra je prisutan karakterističan pik koji potiče od jona holmijuma, a na talasnoj dužini 660 nm, u crvenoj oblasti spektra, se vidi pik koji potiče od jona mangana. Prilikom povećanja temperature dolazi do naglog opadanja intenziteta emisije na 660 nm dok je pik na 550 nm konstantan tokom celog opsega od sobne temperature pa do 100°C. Ovakav trend je vrlo pogodan za određivanje temperaturske osetljivosti metodom odnosa intenziteta emisije (LIR) jer je jedan pik konstantan, odnosno referentan, za očitavanje. Velika zavisnost odnosa emisije Ho^{3+} i Mn^{4+} od temperature dovodi do promene boje emisije od crvene na sobnoj temperaturi do zelene boje na 100°C što je ilustrovano na Slici 50. b) kroz CIE dijagram koji je konstruisan na osnovu emisionih spektara na različitim temperaturama.



Slika 50. a) Emisioni spektri smeše uzorka $\text{Y}_2\text{O}_3:1.5\%\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Mg}_2\text{TiO}_4:1\%\text{Mn}^{4+}$ u odnosu 25:75 u funkciji temperature u opsegu od sobne temperature do 100°C b) CIE dijagram

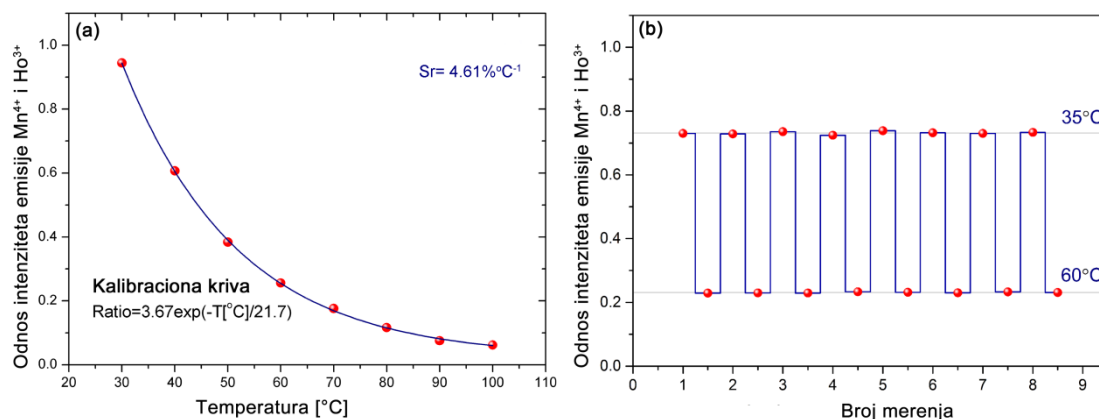
Relativna temperaturska osetljivost uzorka je određena iz jednačine:

$$S_r = \frac{1}{LIR} \left| \frac{dLIR}{dT} \right| \cdot 100\% = 4.6\% = \text{const.} \quad (6.1)$$

Gde je odnos intenziteta aproksimiran sa sledećom kalibracionom kivom (Slika 51. a)):

$$LIR = \frac{I_{Mn}}{I_{Ho}} = 3.67 \cdot \exp\left(-\frac{T[^\circ\text{C}]}{21.7}\right) \quad (6.2)$$

Pored temperaturske osetljivosti, bitna stavka je da sama merenja budu reprezentativna i ponovljiva što znači da uvek treba da se dobiju približno iste vrednosti kao što je prikazano na Slici 51. b). Proizvoljno su odabrane temperature 35°C i 60°C koje se nalaze u temperaturskom opsegu od interesa i vidi se da se u okviru vrlo male greške dobijaju veoma dobra ponavljanja merenja što ukazuje na veliku stabilnost senzora.



Slika 51. a) Odnos intenziteta emisije Mn^{4+} i Ho^{3+} u opsegu od sobne temperature do $100^{\circ}C$, b) ponovljivost merenja intenziteta emisije ilustrovan na $35^{\circ}C$ i $60^{\circ}C$ [100]

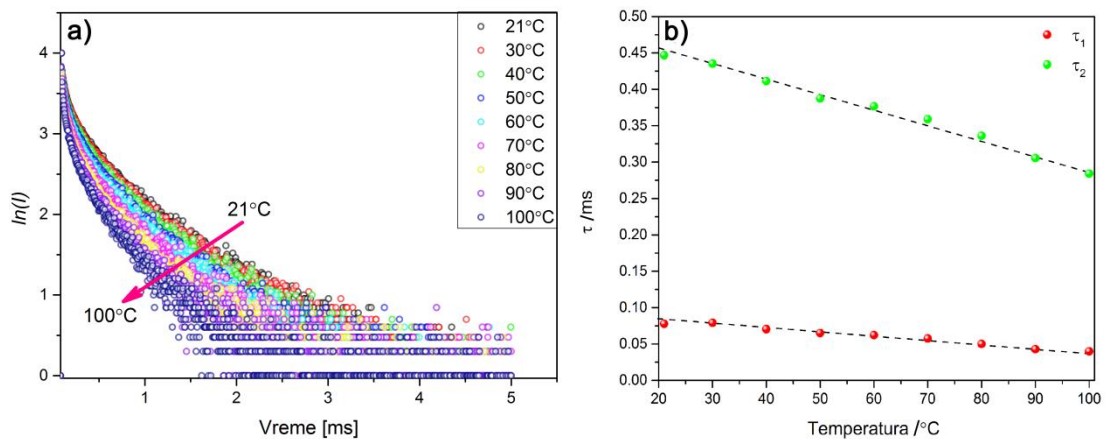
Iznad sobne temperature emisioni prelazi 2E i 4T_2 koji potiču od Mn^{4+} se preklapaju, pa emisiono vreme života ima dve komponente. Zato se kriva emisionog vremena života izvodi iz dvostruko eksponencijalne jednačine:

$$I(t) = I_{10} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_{20} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (6.3)$$

A proračunom ove jednačine se dobije:

$$\tau_{avg} = \frac{I_{10}\tau_1^2 + I_{20}\tau_2^2}{I_{10}\tau_1 + I_{20}\tau_2} \quad (6.4)$$

Merenje vremena života u funkciji temperature je prikazano na Slici 52.a) i vidi se da ono opada sa porastom temperature od sobne temperature do $100^{\circ}C$. Za fitovanje vremenske zavisnosti intenziteta od trenutka prestanka pobude korišćen je model dvostrukog eksponenta čiji su parametri τ_1 i τ_2 za jon Mn^{4+} prikazane na Slici 52. b).

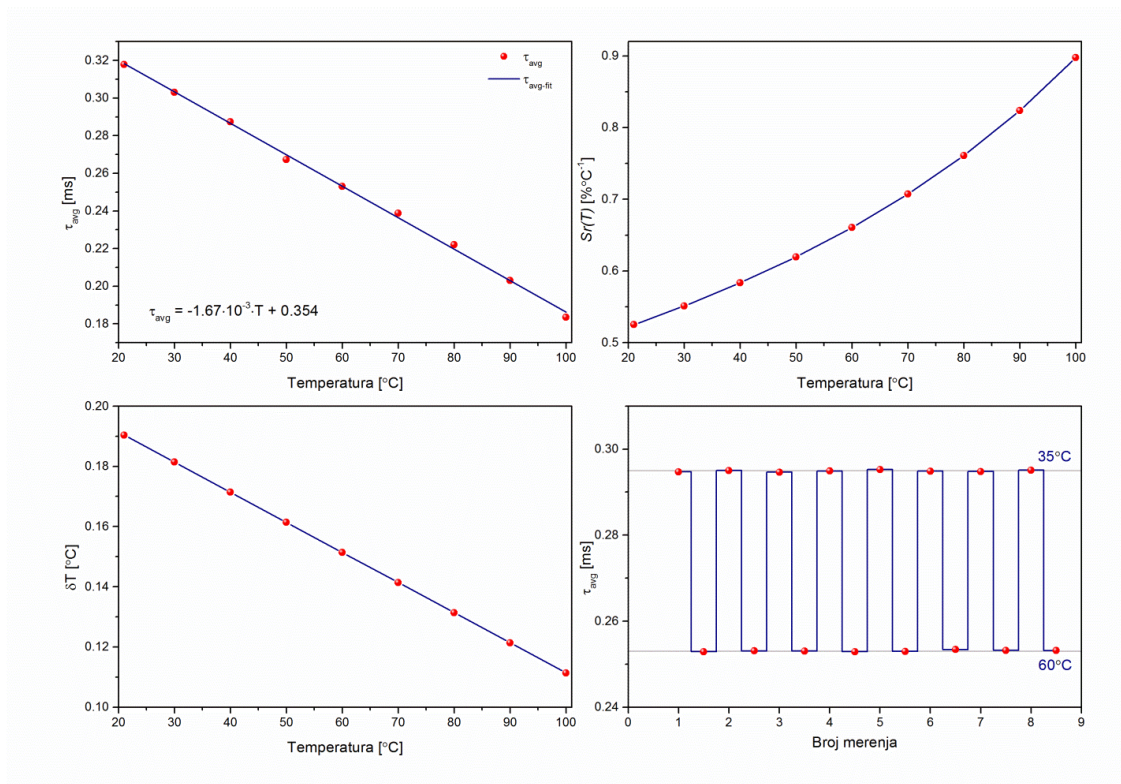


Slika 52.a). Temperaturna zavisnost vremena života temperaturske probe b) vrednosti komponenti vremena života τ_1 i τ_2

Relativna osetljivost merenja vremena života sa promenom temperature se prikazuje kao:

$$S_r = \frac{1}{\tau_{avg}} \left| \frac{\partial \tau_{avg}}{\partial T} \right| \cdot 100\% \quad (6.5)$$

I iznosi $0,53\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na sobnoj temperature, a raste do $0,9\% \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ na 100°C (Slika 53.b). Temperaturska rezolucija iznosi $0,19 \text{ } ^\circ\text{C}$ na sobnoj temperaturi i čak $0,11 \text{ } ^\circ\text{C}$ na $100 \text{ } ^\circ\text{C}$ (Slika 53. c), Na Slici 53. d) je prikazano koliko su stabilna merenja na temperaturama $35 \text{ } ^\circ\text{C}$ i $60 \text{ } ^\circ\text{C}$ kao i kod LIR metode i ponovo možemo videti veliku stabilnost merenja kao i kod merenja emisije.

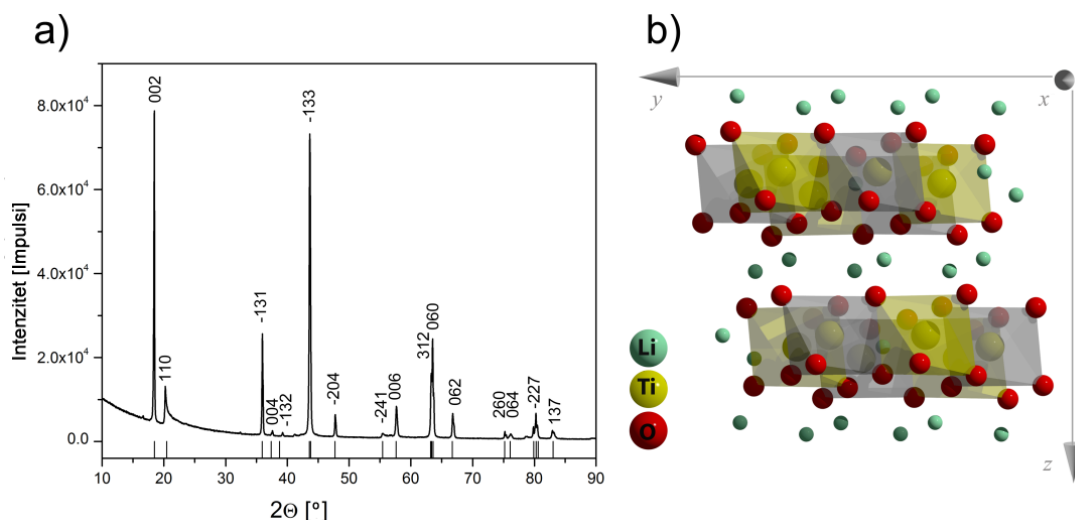


Slika 53. a) Vreme života Mn^{4+} u uzorku u funkciji temperature, b) relativna osetljivost, c) temperaturna rezolucija i d) ponovljivost merenja vremena života na 35 °C i 60 °C

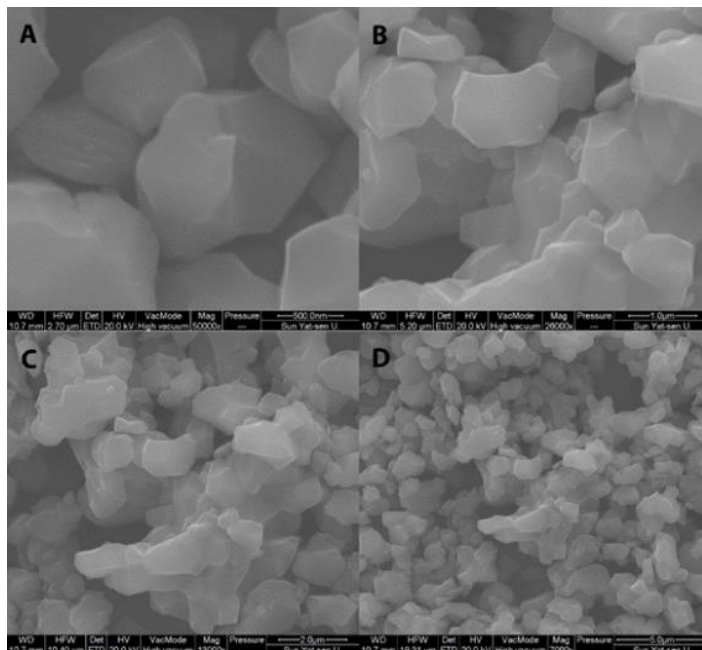
Kombinacija jona retke zemlje i prelaznog metala je korišćena kako bi se postigla što bolja osetljivost materijala. Kako su materijali koji čine ovu kombinaciju prethodno pojedinačno ispitivani može se zaključiti da je upotreba ove kombinacije materijala moguća u opsegu temperature od sobne temperature do 100°C sa izvanrednim rezultatima. Iznad ove temperature je moguće uspešno prikazati samo emisiju holmijuma, a zbog gašenja emisije mangana nije moguće detektovati njegov signal.

6.4. $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$

Još jedan materijal koji pokazuje izvanredne rezultate sa promenom temperature je litijum metatitanat Li_2TiO_3 . Ovaj materijal je sintetisan vrlo jednostavnom metodom sinteze u čvrstoj fazi i dobijen je potpuno čist $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ koji ima kubičnu strukturu i slaganje sa ICDD karticom broj 01-077-8280 što je prikazano na Slici 54. a). Na Slici 54. b) je prikazana slojevita struktura jedinične ćelije na kojoj se vide slojevima Li i LiTi_2 . Tri litijuma zauzimaju oktaedarska mesta od kojih su dva pozicionirana u sloju čistog Li, a jedan u sloju LiTi_2 gradeći vezu Li-O. Titanijum se nalazi u oktaedarskom okruženju i gradi vezu sa kiseonikom, a mangan se ugrađuje na mesto titanijuma pa se lokalna simetrija Ti reflektuje na parametre kristalnog polja i cepanje energetskih nivoa Mn^{4+} . Na Slici 55. je prikazan SEM uzorka na kome se vidi aglomeracija čestica što je karakteristično za uzorke sintetisane metodom u čvrstoj fazi okvirne temperature žarenja od $800\text{ }^\circ\text{C}$.

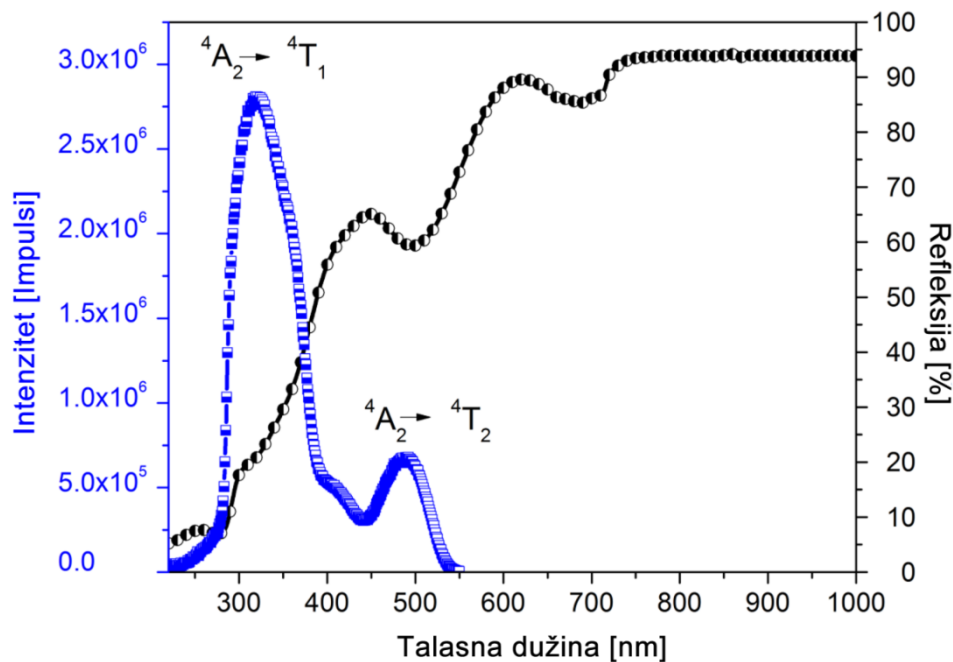


Slika 54. a) XRD difraktogram $\text{Li}_2\text{TiO}_3:0,5\% \text{Mn}^{4+}$ indeksiran na osnovu ICDD kartice broj 01-077-8280, b) šematski prikaz kristalne ćelije $\beta\text{-Li}_2\text{TiO}_3$ [148]



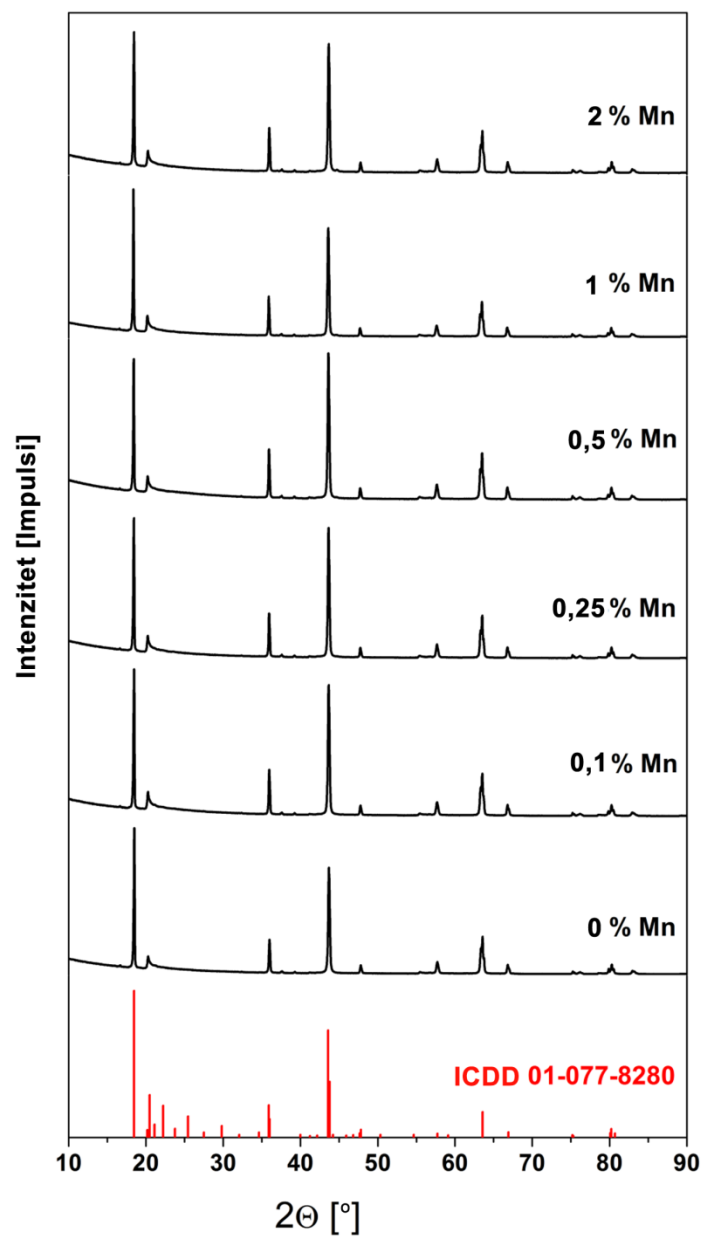
Slika 55. SEM slika uzorka $\text{Li}_2\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$ sa različitim uvećanjem a) 7000 b) 13000 c) 26000 i d) 50000 puta

Ekscitacioni i apsorpcioni spektar (spektar difuzne refleksije sa Kubelka-Munk transformacijom) je prikazan na Slici 56. gde se na ekscitacionom spektru vide ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_1$ i ${}^4\text{A}_2 \rightarrow {}^4\text{T}_2$ prelazi. Kako je pokazano da je u dobijenu matricu uspešno ugrađen jon Mn^{4+} istraživanje je u početnoj fazi zahtevalo pronalaženje optimalne koncentracije jona dopanta.

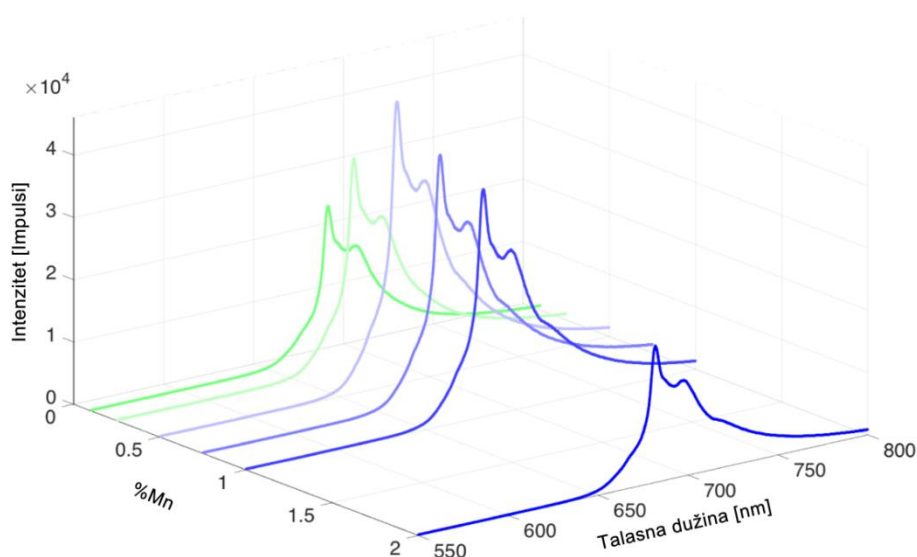


Slika 56. Plava linija sa simbolom predstavlja ekscitacioni spektar sa maksimumom na 679 nm, a crna linija sa simbolom je spektar difuzne refleksije uzorka $\text{Li}_2\text{TiO}_3:0,5\% \text{Mn}^{4+}$ merenog na sobnoj temperaturi

Do sada je u praksi poznato da su u zavisnosti od matričnog materijala optimalne koncentracije jona Mn^{4+} kao dopanta kreću od 0,1-1at%. Zato je kod svake matrice neophodno uraditi analizu koncentracionog kvenčovanje i naći maksimalnu koncentraciju dopanta koja se može ugraditi u matricu bez narušavanja njene strukture i ujedno dobijanje najboljih luminescentnih karakteristika. U slučaju litijum metatitanata odabrane su koncentracije od 0,1-2at%. Za početak je prikazano da je u svim koncentracijama dopanta dobijena čista faza (Slika 57.), a zatim su izmereni i emisijski spektri ovih uzoraka (Slika 58.). Kao što se vidi na Slici 58. najveći intenzitet emisije ima uzorak dopiran sa 0,5at% Mn^{4+} koji predstavlja i kritičnu koncentraciju. Ova koncentracija je dalje korišćena za analizu.

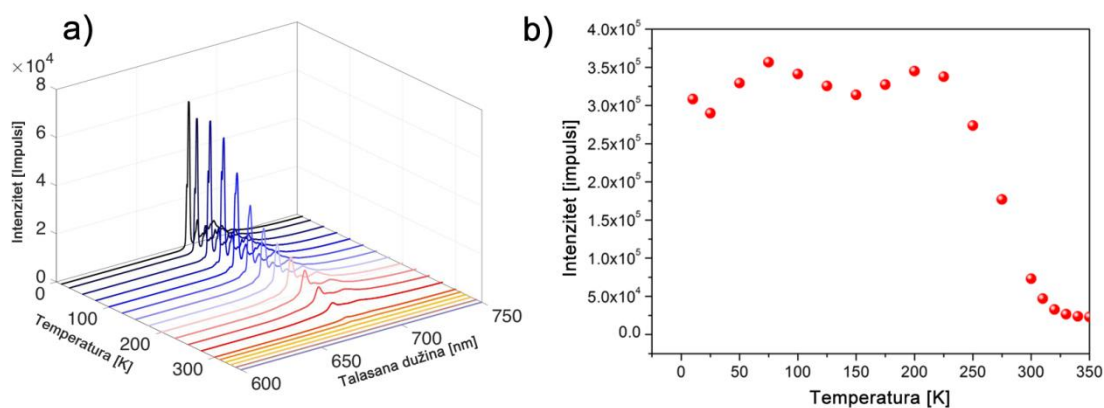


Slika 57. XRD difraktogram različitih koncentracija dopanta $\text{Li}_2\text{TiO}_3:x \% \text{Mn}^{4+}$ ($x=0,1; 0,25; 0,5; 1; 2$)



Slika 58. Emisioni spektri uzorka $\text{Li}_2\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$ različitih koncentracija dopanta (snimani na sobnoj temperaturi sa pobudom na $\lambda_{\text{ex}}=395$ nm)

Emisioni spektri $\text{Li}_2\text{TiO}_3: 0,5\%\text{Mn}^{4+}$ snimani u temperaturskom opsegu od 10-350K i prikazani su na Slici 59. a). Zapaža se promena oblika spektralne linije i intenziteta ${}^2\text{E} \rightarrow {}^4\text{A}_2$ prelaza koji potiče od Mn^{4+} . Drastično opadanje intenziteta se može lakše uočiti na Slici 59. b) na temperaturi preko 225 K, dok na temperaturama iznad sobne emisija skoro potpuno nestaje.



Slika 59. a) Emisioni spektri uzorka $\text{Li}_2\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$ od 10-350 K sa pobudom na 480 nm b) zavisnost intenziteta ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ prelaza od temperature

Formula po kojoj se temperaturska zavisnost vremena života idealno fituje:

$$\tau(T) = \frac{\tau_R(0) \cdot \tanh(h\nu/2k_B T)}{1 + (\tau_R(0) \cdot \tanh(h\nu/2k_B T) / \tau_{NR}) \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (6.6)$$

gde je $\tau_R(0) = 0,7833$ ms radijativno vreme života na 0 K, $k_B = 0,69503476$ cm⁻¹/K je Bolcmanova konstanta, $h\nu = 245,6$ cm⁻¹ je prosečna energija fonona kuplovana prelazom ²E → ⁴A₂, $\frac{1}{\tau_{NR}} = 5,534 \cdot 10^9$ s⁻¹ je stopa neradijativnog vremena života, $\Delta E = 3010,5$ cm⁻¹ je energija aktivacije procesa i T predstavlja temperaturu.

Karakteristična su tri temperaturska regiona zavisnosti vremena života emisije Mn⁴⁺ od temperature što je prikazano na slici 60. a). U prvom regionu do 50 K vreme života je konstantno, a u drugom regionu od 50-225 K vrednost opada sa temperaturom zbog povećane mogućnosti fononskog prelaza između ²E i ⁴A₂ stanja. U trećem regionu, iznad 225 K, vreme života naglo opada zbog povećanja neradijativnih gubitaka.

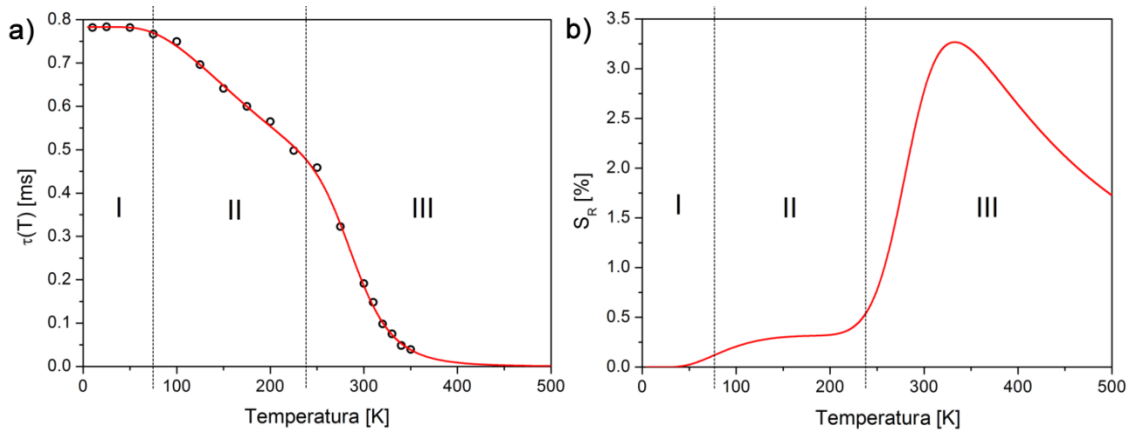
U cilju upotrebe u luminescentnoj termometriji zavisnost vremena života ovog uzorka je veoma značajna. Relativna i apsolutna promena vremena života emisije, još poznata kao apsolutna (S_a) i relativna (S_r) osetljivost, iskazane su sledećim jednačinama:

$$S_a(T) [s \cdot K^{-1}] = \frac{d\tau(T)}{dT} = - \frac{\tau_R(0) \cdot \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cdot h\nu / \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cdot \cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) + \Delta E \cdot (\tau_R(0) \cdot \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) / \tau_{NR}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right)}{k_B T^2 \left[1 + (\tau_R(0) \cdot \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) / \tau_{NR}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right]^2} \quad (6.7)$$

$$S_r(T) [\%] = \left| \frac{1}{\tau(T)} \cdot \frac{d\tau(T)}{dT} \right| \cdot 100\% = \left| \frac{1}{k_B T^2} \frac{h\nu / \left(2 \sinh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) \cdot \cosh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) + \Delta E \cdot (\tau_R(0) \cdot \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) / \tau_{NR}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)\right)}{1 + (\tau_R(0) \cdot \tanh\left(\frac{h\nu}{2k_B T}\right) / \tau_{NR}) \cdot \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right)} \right| \cdot 100\% \quad (6.8)$$

Osetljivost merenja je izuzetno važna jer ona određuje kvalitet termometra i definiše maksimalnu rezoluciju temperature koja raste sa velikom osetljivošću uzorka. Sa slike 60. b), gde je prikazana temperaturska zavisnost vrednosti osetljivosti, vidi se da je iznad 50 K moguće koristiti ovaj materijal kao temperaturski senzor jer su vrednosti osetljivosti prihvatljive za primenu. U drugom opsegu temperature, 50- 225 K, vrednosti temperaturske osetljivosti su i dalje niske (oko 0,5% K⁻¹)[133]. Međutim, iznad 225 K relativna promena vrednosti vremena života se menja i osetljivost ima vrednost od 3,21%K⁻¹ na 332 K. Pored izvanredne vrednosti osetljivosti, izračunata vrednost

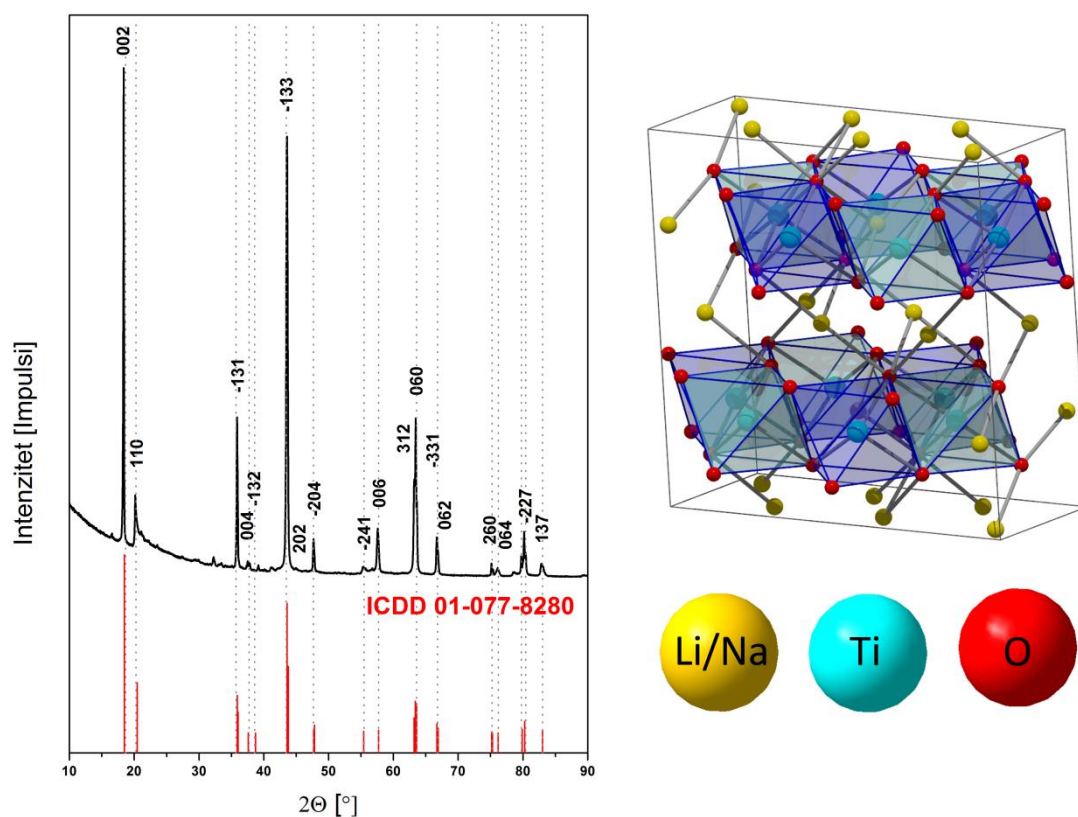
temperatureske rezolucije je 0,03 K što predstavlja mogućnost konstruisanja veoma preciznih senzora temperature u opsegu niskih temperature.



Slika 60. a) Temperaturska zavisnost ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$ emisionog vremena života (simboli predstavljaju eksperimentalne vrednosti a crvena linija fitovane vrednosti), b) temperaturska zavisnost relativne promene emisionog vremena života

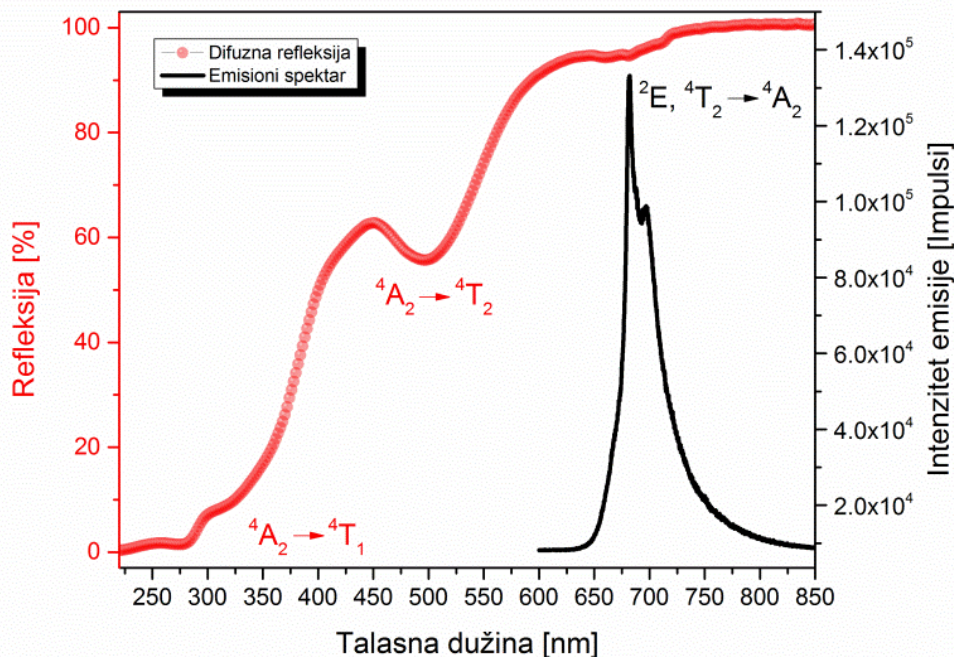
6.5. $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:\text{Mn}^{4+}$

Nakon uspešno sintetisane serije uzoraka dopiranih jonom mangana sa različitim koncentracijama u matrici litijum metatitanata, dolazi se do pretpostavke da u ovu matricu može da se doda neki drugi jon alkalnih metala na mesto jona litijuma po uzoru na slične publikacije [149]. Na mesto jona litijuma je inkorporiran jon natrijuma u različitim koncentracijama. Međutim, ukoliko se doda veća koncentracija natrijuma od 10% u odnosu na jon litijuma dolazi do narušavanja kristalne strukture matrice te samim tim izdvajanja nepoželjnih faza što je utvrđeno rendgeno strukturnom analizom. Kako je u prethodnom uzorku ove matrice ispitivan uticaj koncentracije jona dopanta, za koncentraciju jona mangana je uzeta već određena koncentracija od 0,5at% i na slici 61. a) je prikazan difraktogram uzorka $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$. Zapaža se potpuno slaganje sa ICDD karticom broj 01-077-8280 monoklinske strukture (sa C2/c prostornim rasporedom) bez prisustva neke druge faze što znači da se natrijum u potpunosti ugradio na mesto litijuma. U ovoj matrici Ti^{4+} se kao i kod prethodnog uzorka nalazi u dva skoro identična kristalna stanja sa 4e simetrijom i u oba stanja Ti^{4+} ima oktaedarski raspored. Na slici 61. b) je prikazana kristalna struktura ovog uzorka sa prostornim rasporedom jona u ovoj matrici. Na slici je žutim kuglicama ilustrovano mesto na kojem se nalaze joni litijuma i ravnomerno samo 10% joni natrijuma.



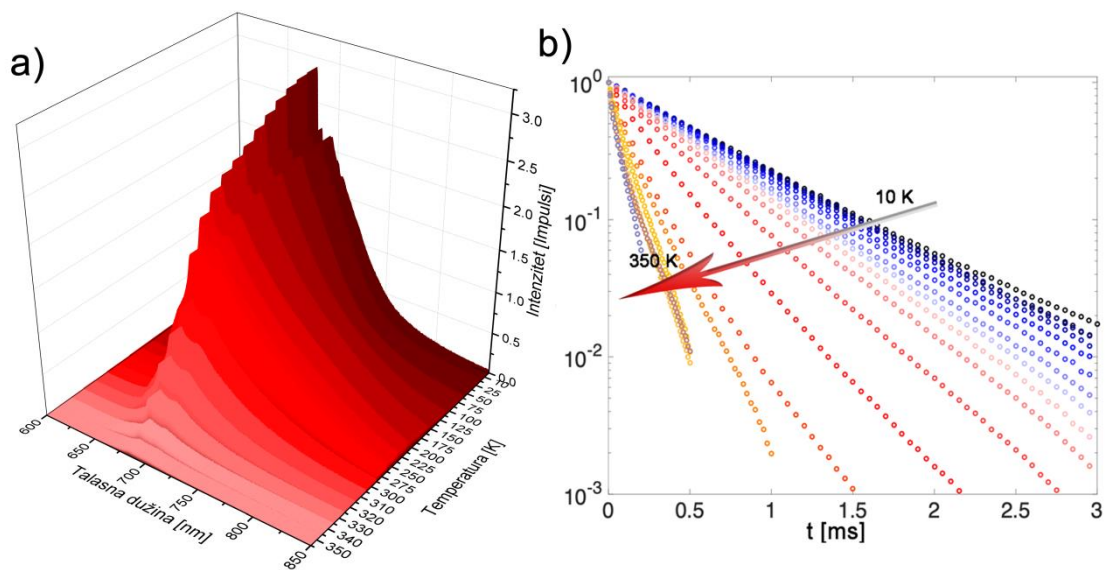
Slika 61. a) XRD difraktogram uzorka $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$ indeksiran na osnovu ICDD kartice broj 01-077-8280, b) kristalna struktura β - Li_2TiO_3

U ovom uzorku Mn^{4+} se ugrađuje na oktaedarsko mesto Ti^{4+} jona tako da je cepanja energetskih nivoa mangana pod uticajem lokalne simetrije kao što se vidi na Slici 62. gde je prikazan spektar difuzne refleksije i spektar emisije. Spektar difuzne refleksije uzorka $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$ je karakterističan po traci za prenos naelektrisanja od apsorpcije $\text{O}^{2-}\text{-Mn}^{4+}$ i $\text{O}^{2-}\text{-Ti}^{4+}$ (na oko 300 nm) i široke trake na oko 500 nm i 330 nm koji redom potiču od apsorpcije ${}^4\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}$ i ${}^2\text{A}_{2g} \rightarrow {}^4\text{T}_{1g}$ prelaza. Emisioni spektar je karakterističan po izraženom piknu na oko 679 nm koji potiče od ${}^2\text{E}_g \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$ zabranjenog elektronskog prelaza sa dodatkom pripadajuće vibracione sporedne trake i dozvoljenog prelaza ${}^4\text{T}_{1g} \rightarrow {}^4\text{A}_{2g}$.



Slika 62. Crna linija predstavlja emisijoni spektar sa pobudom na $\lambda_{\text{ex}} = 490$ nm, a crvena linija sa simbolom je spektar difuzne refleksije uzorka $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:0.5\%\text{Mn}^{4+}$ merenog na sobnoj temperaturi [150]

Temperaturna zavisnost emisije Mn^{4+} je snimana u opsegu od 10-350 K kao što je prikazano na Slici 63. a) dok je na Slici 63. b) prikazana zavisnost vremena života sa promenom temperature. Na niskim temperaturama neradijativna deekscitacija je neznatna pa se intenzitet emisije i vreme života veoma malo menjaju sa porastom temperature. Na višim temperaturama intenzitet emisije i vreme života se naglo smanjuje kroz ${}^4\text{T}_{2g}$ prelaz. [151].



Slika 63. Temperaturska zavisnost emisije $\text{Li}_{1,8}\text{Na}_{0,2}\text{TiO}_3:0,5\%\text{Mn}^{4+}$ u opsegu od 10-350 K, a) emisijski spektar sa pobudom na 490 nm, b) vremena života emisije na 679 nm

Temperaturska zavisnost vremena života se može opisati sledećom formulom kao i kod prethodnog uzorka bez dodatka natrijuma:

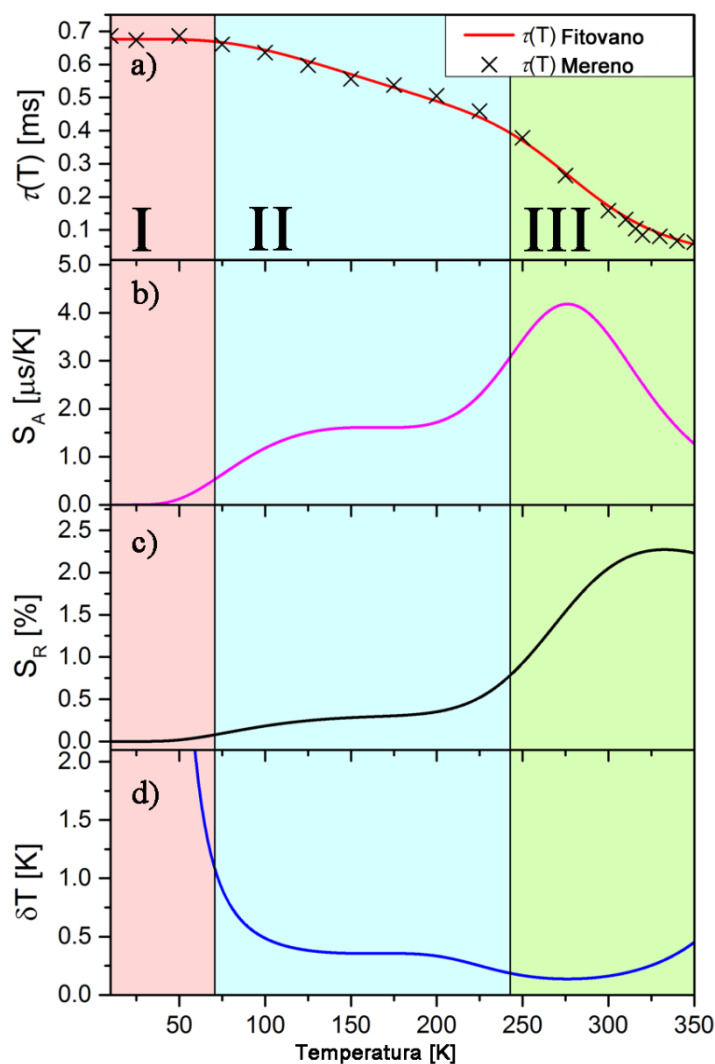
$$\tau(T) = \frac{\tau_R(0) \cdot \tanh(h\nu/2k_B T)}{1 + (\tau_R(0) \cdot \tanh(h\nu/2k_B T) / \tau_{NR}) \cdot \exp(-\Delta E/k_B T)} \quad (6.9)$$

Gde je τ_R radijativno vreme života na $T=0$ K, Bolcmanova konstanta je $k_B=0,69503476 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, $h\nu$ je prosečna energija kuplovanja fonona prelaza ${}^2E_g \rightarrow {}^4A_{2g}$, $1/\tau_{NR}$ je neradijativna stopa vremena života, ΔE je energija aktivacije i T predstavlja temperaturu.

Na Slici 64. a) je prikazana zavisnost vremena života od temperature gde su simbolima prikazane izmerene vrednosti vremena života na različitim temperaturama, a crvenom linijom je prikazano fitovanje po jednačini 6.9 pri čemu je $\tau_R = 0,6765 \text{ ms}$, $h\nu = 257,0 \text{ cm}^{-1}$, $1/\tau_{NR} = 1,5 \cdot 10^8 \text{ s}^{-1}$, $\Delta E = 2257 \text{ cm}^{-1}$, $R^2 = 0,998$. Na slici se može primetiti da su se izdvojile tri regije sa različitim trendovima promene vremena života. U prvoj regiji gde je temperatura manja od 75 K vreme života je konstantno i jednako $\tau_R(0)$. Već u drugoj regiji na temperaturama od 75-240 K vreme života se smanjuje jer raste mogućnost prelaska fonona od Mn^{4+} sa 2E_g na ${}^4A_{2g}$ stanje. Na kraju, u trećoj regiji vidi se značajno opadanje vremena života sa porastom temperature preko 240 K zbog porasta neradijativnih procesa. Upotreba ovog materijala u luminescentnoj termometriji se

zasniva na rezultatima prikazanim na slikama 64. b) i c) preko apsolutne i relativne osetljivosti koje su proračunate na osnovu formula kao u prethodnom uzorku.

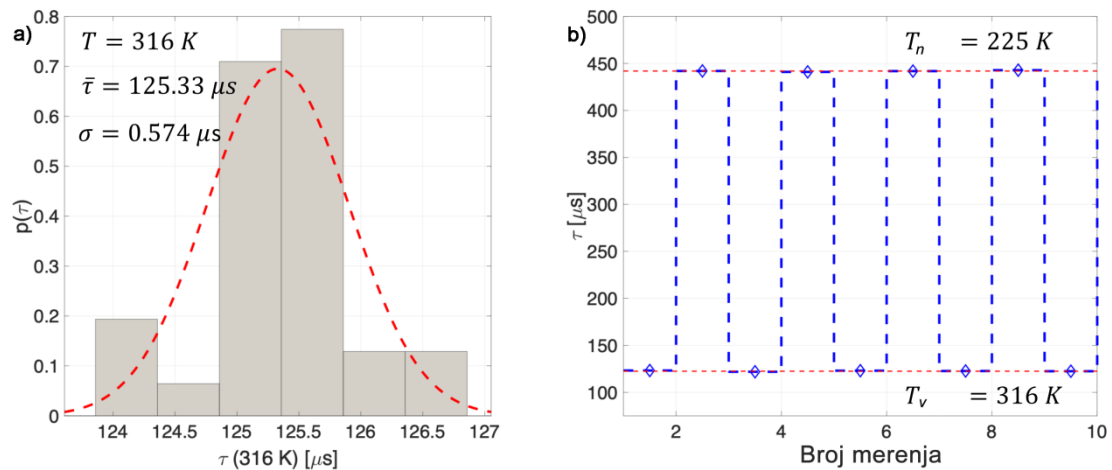
Kako se vidi iz proračuna početak upotrebe ovog uzorka kreće iznad 75 K i relativna osetljivost raste sa porastom temperature. U prvoj regiji relativna osetljivost je veoma mala 0,1-0,5%K⁻¹, ali u trećoj regiji na temperaturama preko 240 K ona iznosi 2,27%K⁻¹ na 330 K što je dosta velika vrednost.



Slika 64. a) Temperaturska zavisnost vremena života emisije Mn⁴⁺, b) apsolutna osetljivost, c) relativna osetljivost i d) temperaturska rezolucija merenja

Temperaturska rezolucija se izračunava iz grešaka merenja vremena života kao $\delta T(T) = \sigma / S_a$, gde je $\sigma = 0,574 \mu s$ (Slika 65. a). Vrednost temperaturske rezolucije za ovaj

uzorak je od 1-0,15 K u opsegu od 75-240 K, a izuzetne vrednosti su dobijene oko sobne temperature sa vrednostima 0,15 K i manje. Pored toga izvršena su i ponovljena merenja vremena života na 35°C i 60°C kao potvrda o ponovljivosti merenja pod istim uslovima (Slika 65.b).



Slika 65. a) Raspodela vrednosti vremena života izmerenih na 316 K b) ponovljivost merenja vremena života ilustrovana na 225 K i 316 K



7. Zaključak

Određivanje temperature na osnovu luminescencije je predmet istraživanja ove doktorske disertacije. Ova tema već godinama u nazad postaje sve aktuelnija zbog velike potrebe za beskontaktnim merenjem temperature na različitim mestima. Prilikom konstruisanja temperaturskog senzora najvažnije je sa kojom preciznošću je moguće odrediti vrednost temperature. Pored toga bitno je u kom opsegu temperature je senzor upotrebljiv, a zatim i ekonomski aspekt njegove izrade. Materijali koji se koriste kod luminescentne termometrije su najčešće aktivirani jonima retkih zemalja i njihovom kombinacijom sa nekim drugim jonima.

Pokazano je da materijali sintetisani u toku izrade ove doktorske disertacije imaju potpuno čiste faze i odgovarajuću morfologiju. Takođe prikazana je temperaturska zavisnost emisionih spektara i vremena života, a pokazano je da je postignuta i velika temperaturska osetljivost oko sobne temperature što je značajno za praktičnu primenu ovih materijala.

Ortotitanat dopiran jonom mangana pokazuje jaku emisiju ${}^2E \rightarrow {}^4A_2$ prelaza Mn^{4+} na sobnoj temperaturi i njegova emisija se smanjuje do potpunog gašenja na $100^\circ C$. Y_2O_3 dopiran jonom holmijuma pokazuje karakterističnu emisiju ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$ prelaza čiji je intenzitet veoma stabilan sa promenom temperature od sobne do $100^\circ C$. Ovo omogućava primenu holmijuma u kombinaciji sa manganom tako što će se napraviti temperaturska proba koja se koristi za određivanje temperature u opsegu temperature od sobne do $100^\circ C$. Metodom odnosa intenziteta dva luminescentna centra dobijena je konstantna relativna temperaturska osetljivost $4,6\%^\circ C^{-1}$ sa rezolucijom od $0,1^\circ C$. Takođe emisiono vreme života mangana kod ove temperaturske probe pokazuje veliku zavisnost od temperature. Relativna osetljivost određena iz promene vremena života raste od sobne temperature do $100^\circ C$ sa $0,53$ na $0,9\%^\circ C^{-1}$, dok se temperaturska rezolucija smanjuje sa $0,19^\circ C$ na čak $0,11^\circ C$. Na osnovu dobijenih rezultata zaključuje se da se ova kombinacija materijala može biti visoko kvalitetna temperaturska proba koja se zasniva na principu dve samoreferentne metode za određivanje temperature – LIR i na osnovu vremena života.

Kod uzorka Li_2TiO_3 prvo je određena kritična koncentracija dopanta i utvrđeno je da je maksimalna emisija je postignuta sa $0,5\% Mn^{4+}$, pa su dalja merenja u funkciji temperature vršena sa tom koncentracijom. Opseg temperature za merenje vremena

života je od 10-350 K a maksimalna vrednost relativne osetljivosti kod ovog uzorka iznosi $3,21\%K^{-1}$ na 330 K. Već na 50 K je postignuta osetljivost od oko $0,5\%K^{-1}$ što čini ovaj materijal pogodan za korišćenje i na niskim temperaturama. U ovu matricu je uspešno ugrađen jon natrijuma na mesto jona litijuma bez narušavanja strukture matrice a sa ciljem da se poboljšaju spektroskopske karakteristike materijala. Emisioni spektri i vreme života ovog uzorka su takođe mereni u opsegu od 10-350 K sa postizanjem značajnih rezultata u pogledu temperaturske osetljivosti. Maksimalna relativna osetljivost je $2,27\%K^{-1}$ na 330 K sa rezolucijom merenja od oko 0,15 K na sobnoj temperaturi.

Rezultati istraživanja koji su prikazani u ovoj disertaciji imaju značajan naučni doprinos u oblasti luminescentnih materijala i termometrije. Pored toga, ispitivani materijali, njihove strukturne, morfološke i spektralne karakteristike bi mogli u skorijoj budućnosti da daju značajan tehnološki doprinos. Značajne karakteristike za praktičnu primenu su ekonomičnost i visoki prinos sintetisanih materijala, mogućnost formiranja temperaturskih proba kao i mogućnost kuplovanja efikasnim i jeftinim LED izvorom svetlosti. Iz tog razloga, dalja istraživanja će se vršiti u pravcu konstrukcije senzora koji bi se zasnivao na luminescentnim karakteristikama ispitivanim u okviru ove doktorske disertacije. U planu je izrada i novih materijala koji takođe pokazuju značajnu temperatursku osetljivost.

Literatura

- [1] M. Dramićanin, *Luminescence Thermometry: Methods, Materials and Applications*, Woodhead Publishing, Duxford, UK 2018
- [2] S. Čulubrk, V. Lojpur, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin, Non-contact thermometry with Dy³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nanoparticles, *J. Lumin.* 2016, 170, 395.
- [3] M. G. Nikolić, Ž. Antić, S. Čulubrk, J. M. Nedeljković, M. D. Dramićanin, Temperature sensing with Eu³⁺ doped TiO₂ nanoparticles, *Sensors Actuators B Chem.* 2014, 201, 46.
- [4] M. D. Dramićanin, Ž. Antić, S. Čulubrk, S. P. Ahrenkiel, J. M. Nedeljković, Self-referenced luminescence thermometry with Sm³⁺ doped TiO₂ nanoparticles *Nanotechnology* 2014, 25, 485501.
- [5] D. Chen, S. Liu, Y. Zhou, Z. Wan, P. Huang, Z. Ji, Dual-activator luminescence of RE/TM:Y₃Al₅O₁₂ (RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺; TM = Mn⁴⁺, Cr³⁺) phosphors for self-referencing optical thermometry *J. Mater. Chem. C* 2016, 4, 9044.
- [6] E. J. McLaurin, L. R. Bradshaw, D. R. Gamelin, Dual-emitting nanoscale temperature sensors, *Chem. Mater.* 2013, 25, 1283.
- [7] Lixia L., Bing Y., Rare earth titanates ceramics Na₂La₂Ti₃O₁₀:Pr³⁺ and Re₂Ti₂O₇:Pr³⁺ (R= Gd, Y): sol-gel synthesis, characterization and luminescence, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, Vol 22, No 6, 2011, pp. 672–678.
- [8] Dharuman N., Berchmans L.J.: Low temperature synthesis of nanocrystalline gadolinium titanate by molten salt route, *Ceramics International*, Vol 39, No 8, 2013, pp. 8767–8771.
- [9] Allison S.W., Gillies G.T.: Remote thermometry with thermographic phosphors: instrumentation and applications, *Review of Scientific Instruments*, Vol 68, No 7, 1997, pp. 2615.
- [10] Kakihana M., Milanova M.M., Arima M., Okubo T., Yashima M., Yoshimura M.: Polymerized Complex Route to Synthesis of Pure Y₂Ti₂O₇

- at 750°C Using Yttrium-Titanium Mixed-Metal Citric Acid Complex, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol 79, No 6, 1996, pp. 1673-1676.
- [11] Antić Ž , Dramićanin MD , Prashanthi K , Jovanović D , Kuzman S , Thundat T. Pulsed laser deposited dysprosium-doped gadolinium–vanadate thin films for noncontact, self-referencing luminescence thermometry. *Adv Mater* 2016 ; 28 (35) : 7745 – 52.
- [12] Michalski L , Eckersdorf K , Kucharski J , McGhee J. Temperature measurement. 2nd ed. Chichester : John Wiley & Sons ; 2001. p. 501.
- [13] Childs PRN. Practical temperature measurement [Internet]. Oxford : Butterworth-Heinemann ; 2001. p. 372.
- [14] Reproduced from Michalski L, Eckersdorf K, Kucharski J, McGhee J. Temperature measurement. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons; 2001. 501 p.
- [15] Allison S W, Cates M R, Noel B W, Gillies G T. Monitoring permanentmagnet motor heating with phosphor thermometry. 1988;37(4):637–641.
- [16] 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.
- [17] Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Sensitive fiber optic thermometer using Cr:LiSaF fluorescence for bio-medical sensing applications. 1992.
- [18] 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.
- [19] Jaque D, Vetrone F. Luminescence nanothermometry. *Nanoscale*. 2012;4:4301-4326.
- [20] Maurer H, Basner R, Kersten H. Measuring the temperature of microparticles in plasmas. *Review of Scientific Instruments*. 2008;79.
- [21] 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.

- [22] Benedict R. Fundamentals of temperature . 3rd ed. New York : John Wiley & Sons ; 1984 . p. 532 .
- [23] Brites C , Pereira P , João N , Millán A , Amaral V , Palacio F , et al. Organic–inorganic $\text{Eu}^{3+}/\text{Tb}^{3+}$ codoped hybrid films for temperature mapping in integrated circuits . *Front Chem* 2013; 1:article 9 .
- [24] Kim K , Jeong W , Lee W , Reddy P . Ultra-high vacuum scanning thermal microscopy for nanometer resolution quantitative thermometry . *ACS Nano* 2012 ;6(5): 4248 – 57 .
- [25] Ronda C. Luminescence - From Theory to Applications. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- [26] 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.
- [27] Allison S W, Gillies G T. Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications. *Rev. Sci. Instrum.* 1997;68(7).
- [28] Williams F. Overview and trends of luminescent research. In: Di Bartolo B , Godberg V , Pacheco D , editors. *Luminescence of Inorganic Solids*. Boston, MA: Springer US ;1978. p. 1 – 13.
- [29] A. Jabłoński, Efficiency of Anti-Stokes fluorescence in dyes, *Nature* 131 (1933) 839–840.
- [30] Nakazawa E. Fundamentals of luminescence. In: Yen WM , Shionoya S , Yamamoto H , editors. *Phosphor Handbook*. Boca Raton : CRC Press ; 2006.
- [31] D.R. Vij; *Luminescence of Solids*; Plenum Press, New York and London, 1998.
- [32] G. Blasse, B.C. Grabmeier; *Luminescent Materials*; Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [33] Klick CC, Schulman JH. Luminescence in solids. *Solid State Phys* 1957; 5: 97 – 172.
- [34] Quintanilla M , Benayas A , Naccache R , Vetrone F , Quintanilla M , Benayas A, et al. Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped

- nanoparticles. In: Carlos LD, Palacio F, editors. Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 124 – 66.
- [35] Lenhardt L , Dramićanin MD. PARAFAC: a tool for the analysis of phosphor mixture luminescence. *J Lumin* 2016; 170: 136 – 40.
- [36] M. Nikolić, Temperaturska zavisnost luminescencije neorganskih fosfora na bazi retkih zemalja, Fizički fakultet, Beograd, (2013)
- [37] Duarte FJ. Tunable lasers handbook. Academic Press; 1995. p. 476.
- [38] Alfano RR , editor. The supercontinuum laser source. New York : Springer-Verlag ; 2006. p. 523.
- [39] Brau CA. Free-electron lasers. *Science* 1988; 239 (4844): 1115 – 21.
- [40] Inorganic Chemistry, 4th Edition by Atkins and Shriver, W. H. Freeman and Co Publisher, New York, NY, 2003, 478–483
- [41] Jørgensen, Chr Klixbüll; De Verdier, Carl-Henric; Glomset, John; Sørensen, Nils Andreas (1954). "Studies of absorption spectra IV: Some new transition group bands of low intensity". *Acta Chem. Scand.* 8 (9): 1502–1512.
- [42] Cotton, F. Albert; Wilkinson, Geoffrey; Gaus, Paul L. (1995). *Basic Inorganic Chemistry* (3rd ed.). New York: John Wiley & Sons. pp. 530–537. ISBN 0-471-50532-3.
- [43] Shigeo (deceased) Shionoya, William M. Yen, Hajime Yamamoto, *Phosphor Handbook* CRC Press, New York, 2006.
- [44] Maldiney T, Bessière A, Seguin J, Teston E, Sharma SK, Viana B, et al. The in vivo activation of persistent nanophosphors for optical imaging of vascularization, tumours and grafted cells. *Nat Mater* 2014;13(4):418–26.
- [45] Medić MM, Brik MG, Dražić G, Antić ZM, Lojpur VM, Dramićanin MD. Deep-red emitting Mn⁴⁺ doped Mg₂TiO₄ nanoparticles. *J Phys Chem C* 2015;119(1):724–30.
- [46] *Phosphor handbook*, 2nd Ed., Ed. by W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, Boca Raton, Florida (2007).
- [47] W. H. Zachariasen, E. L. Hill, The theory of X-ray diffraction in crystals, *J. Phys. Chem.* 50 (1946) 289–290.

- [48] Photoluminescence study of nanocrystalline Y₂O₃:Ho³⁺ phosphor, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 109 (2013)206–212
- [49] Introduction to fluorescence. In: Lakowicz JR , editor. Principles of fluorescence spectroscopy. Boston, MA : Springer US ; 2006. p. 1 – 26.
- [50] Strickler SJ , Berg RA. Relationship between absorption intensity and fluorescence lifetime of molecules. *J Chem Phys* 1962 ; 37 (4) : 814 – 22.
- [51] Quenching of fluorescence. In: Lakowicz JR , editor. Principles of fluorescence spectroscopy. Boston, MA : Springer US ; 2006. p. 277 – 330.
- [52] Blasse G. The influence of charge-transfer and rydberg states on the luminescence properties of lanthanides and actinides. In: Braterman PS , Blasse G, Muller A, Baran EJ, Carter RO, editors. Spectra and chemical interactions. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1976. p. 43 – 79.
- [53] Liang, R., Tian, R., Shi, W., Liu, Z., Yan, D., Wei, M., Duan, X. (2013). A temperature sensor based on CdTe quantum dots–layered double hydroxide ultrathin films via layer-by-layer assembly. *Chem. Commun.*, 49(10), 969–971.
- [54] 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
- [55] Dramićanin MD. Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review. *Methods Appl Fluoresc* 2016; 4 (4): 42001 – 23.
- [56] Quintanilla M , Benayas A , Naccache R , Vetrone F , Quintanilla M , Benayas A, et al. Luminescent nanothermometry with lanthanide-doped nanoparticles. In: Carlos LD, Palacio F, editors. Thermometry at the nanoscale: techniques and selected applications. Royal Society of Chemistry; 2015. p. 124 – 66.

- [57] Wade SA, Collins SF, Baxter GW. Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing. *J Appl Phys* 2003; 94 (8): 4743 – 56.
- [58] Gavrilović TV, Jovanović DJ, Lojpur V, Dramićanin MD. Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped GdVO_4 nanoparticles synthesized by reverse micelle method. *Sci Rep* 2014; 4: 4209 – 19
- [59] Chen, C.-Y., & Chen, C.-T. (2011). A PNIPAM-based fluorescent nanothermometer with ratiometric readout. *Chem. Commun.*, 47(3), 994–996.
- [60] Chen D, Liu S, Zhou Y, Wan Z, Huang P, Ji Z. Dual-activator luminescence of RE/TM: $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (RE= Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} ; TM= Mn^{4+} , Cr^{3+}) phosphors for self-referencing optical thermometry. *J Mater Chem C* 2016 ; 4 (38) : 9044 – 51.
- [61] Nikolić MG, Antić Ž, Čulubrk S, Nedeljković JM, Dramićanin MD. Temperature sensing with Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles. *Sens Actuators B Chem* 2014; 201: 46 – 50.
- [62] Dramićanin MD, Antić Ž, Čulubrk S, Ahrenkiel SP, Nedeljković JM. Self-referenced luminescence thermometry with Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles. *Nanotechnology* 2014; 25 (48) : 485501 – 6.
- [63] Čulubrk S, Lojpur V, Ahrenkiel SP, Nedeljković JM, Dramićanin MD. Non-contact thermometry with Dy^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nano-powders. *J Lumin* 2016; 170: 395 – 400.
- [64] Weinstein B A. Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvil cell. *Rev Sci Instrum.* 1986;57(5).
- [65] 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.
- [66] Cates M R, Tobin K W, Smith D B. Evaluation of thermographic phosphor technology for aerodynamic model testing. *Tech. Rep. ORNL/ATD-40*; 1990.

- [67] 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.
- [68] 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.
- [69] 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.
- [70] 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.
- [71] 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.
- [72] 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.
- [73] Ishiwada N, Fujioka S, Ueda NT, Yokomori T. Co-doped Y₂O₃: Tb³⁺/Tm³⁺ multicolor emitting phosphors for thermometry. *Opt Lett.* 2011;36(5).
- [74] Rothamer D, Jordan J. Planar imaging thermometry in gaseous flows using upconversion excitation of thermographic phosphors. *Appl Phys B.* 2012;106(2):435-444.
- [75] 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.
- [76] Chambers M D, Clarke D R. Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry. *Annu Rev Mater Res.* 2009;39:325-359.
- [77] 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).

- [78] 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.
- [79] 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.
- [80] 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.
- [81] Zhang Z Y, Grattan K T V, Palmer A W. Phase-locked detection of fluorescence lifetime. *Rev Sci Instrum.* 1993;64(9):2531-2539.
- [82] 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.
- [83] 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.
- [84] 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.
- [85] Allison S W, Cates M R, Beshears D L. A survey of thermally sensitive phosphors for pressure sensitive paint applications.; 2000.
- [86] 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.
- [87] 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.
- [88] 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.
- [89] Brübach J, Feist JP, Dreizler A. Characterization of manganese-activated magnesium fluorogermanate with regards to thermographic phosphor

- thermometry. *Meas Sci Technol.* 2008;19.
- [90] Liang Z , Qin F , Zheng Y , Zhang Z , Cao W . Noncontact thermometry based on downconversion luminescence from Eu³⁺ doped LiNbO₃ single crystal . *Sens Actuators A Phys* 2016 ; 238 : 215 – 9 .
- [91] Nikolić MG, Jovanović DJ, Dramićanin MD. Temperature dependence of emission and lifetime in Eu³⁺ and Dy³⁺ -doped GdVO₄ . *Appl Opt* 2013 ; 52 (8) : 1716 – 24 .
- [92] Nikolić MG, Al-Juboori AZ, Đorđević V, Dramićanin MD. Temperature luminescence properties of Eu³⁺ -doped Gd₂O₃ phosphors. *Phys Scr* 2013 ; T157 : 5 . 14056 .
- [93] Tian Y, Tian B, Cui C, Huang P, Wang L, Chen B. Excellent optical thermometry based on single-color fluorescence in spherical NaEuF₄ phosphor . *Opt Lett* 2014 ; 39 (14) : 4164 – 7 .
- [94] Lojpur V, Čulubrk S, Medić M , Dramićanin M. Luminescence thermometry with Eu³⁺ doped GdAlO₃ . *J Lumin* 2016 ; 170 : 467 – 71 .
- [95] Đaćanin LR, Dramićanin MD, Lukić -Petrović SR, Petrović DM , Nikolić MG. Eu³⁺ doped YNbO₄ phosphor properties for fluorescence thermometry . *Radiat Meas* 2013 ; 56 : 143 – 6 .
- [96] Meert KW , Morozov VA , Abakumov AM , Hadermann J , Poelman D , Smet PF . Energy transfer in Eu³⁺ doped scheelites: use as thermographic phosphor . *Opt Express* 2014 ; 22 (S3) : A961 – 72 .
- [97] Lojpur V, Čulubrk S , Dramićanin MD. Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu³⁺ doped Gd₂Ti₂O₇ nanoparticles . *J Lumin* 2016 ; 169 : 534 – 8 .
- [98] Nikolić MG, Lojpur V, Antić Ž, Dramićanin MD. Thermographic properties of a Eu³⁺ doped (Y_{0.75}Gd_{0.25})₂O₃ nanophosphor under UV and X-ray excitation . *Phys Scr* 2013 ; 87 (5) . 55703 .
- [99] Lojpur V, Antić Z, Krsmanović R, Medić M, Nikolić MG, Dramićanin MD. Thermographic properties of Eu³⁺ - and Sm³⁺ -doped Lu₂O₃ nanophosphor . *J Serbian Chem Soc* 2012 ; 77 (12) : 1735 – 46 .
- [100] Sekulić, M., Đorđević, V., Ristić, Z., Medić, M., Dramićanin, M. D., Highly Sensitive Dual Self-Referencing Temperature Readout from the

- Mn⁴⁺/Ho³⁺ Binary Luminescence Thermometry Probe, *Advanced Optical Materials* 2018, 6, 1800552
- [101] Dramićanin MD, Antić Ž, Čulubrk S, Ahrenkiel SP, Nedeljković JM . Self-referenced luminescence thermometry with Sm³⁺ doped TiO₂ nanoparticles . *Nanotechnology* 2014 ; 25 (48) . 485501 .
- [102] Das S , Som S , Yang C-Y , Chavhan S , Lu C-H . Structural evaluations and temperature dependent photoluminescence characterizations of Eu³⁺ activated SrZrO₃ hollow spheres for luminescence thermometry applications . *Sci Rep* 2016 ; 6 : 13 . 25787 .
- [103] S. Bastani, L.C. Oliveira, E.G. Yukihiro, Development and characterization of lanthanide-doped CaSO₄ for temperature sensing applications, *Optical Materials*, Volume 92, 2019, Pages 273-283,
- [104] Wubin Dai, Jin Hu, Shengwei Shi, Jia Zhou, Ke Huang, Shuo Xu, Man Xu, Optical properties of aluminosilicate phosphor for lighting and temperature sensing, *Journal of Luminescence*, Volume 213, 2019, Pages 241-248,
- [105] Shidong Li, Qingyu Meng, Shuchen Lü, Wenjun Sun, Optical properties of Sm³⁺ and Tb³⁺ co-doped CaMoO₄ phosphor for temperature sensing, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 214, 2019, Pages 537-543,
- [106] Shaoshuai Zhou, Changkui Duan, Min Yin, Shoubao Zhang, Chao Wang, High-sensitive optical temperature sensing based on 5D1 emission of Eu³⁺ in YVO₄, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 784, 2019, Pages 970-974,
- [107] Lixin Peng, Qingyu Meng, Wenjun Sun, Synthesis and optical temperature sensing performance of NaLa(MoO₄)₂: Tb³⁺, Eu³⁺ phosphors, *Ceramics International*, Volume 45, Issue 16, 2019, Pages 20656-20663,
- [108] Yao Zhu, Qingyu Meng, Wenjun Sun, Shuchen Lü, Sm³⁺, Tb³⁺ co-doped NaLa(MoO₄)₂ temperature sensing materials based on the fluorescence intensity ratio, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 784, 2019, Pages 456-462,
- [109] Weinstein BA. Ruby thermometer for cryobaric diamond-anvil cell. *Rev*

- Sci Instrum 1986;57(5):910.
- [110] Grattan KT, Selli RK, Palmer AW. Ruby fluorescence wavelength division fiber-optic temperature sensor. Rev Sci Instrum 1987;58(7):4. 1231.
- [111] Hehir JP, Henry MO, Larkin JP, Imbusch GF. Nature of the luminescence from YAG:Cr³⁺. J Phys C Solid State Phys 1974;7(12):8. 2241.
- [112] Zhang ZY, Grattan KT, Palmer AW, Fericola V, Crovini L. Temperature dependence of the YAG:Cr³⁺ fluorescence lifetime over the range 77 to 900 K. Phys Rev B 1995;51(5):2656–60.
- [113] 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 – 9.
- [114] Lojpur V, Nikolić MG, Jovanović D, Medić M, Antić Ž, Dramićanin MD. Luminescence thermometry with Zn₂SiO₄:Mn²⁺ powder. Appl Phys Lett 2013;103(14). 141912.
- [115] Chen D, Liu S, Zhou Y, Wan Z, Huang P, Ji Z. Dual-activator luminescence of RE/TM:Y₃Al₅O₁₂ (RE = Eu³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺; TM = Mn⁴⁺, Cr³⁺) phosphors for selfreferencing optical thermometry. J Mater Chem C 2016;4(38):9044–51.
- [116] Sholes RR, Small JG. Fluorescent decay thermometer with biological applications. Rev Sci Instrum 1980;51(7):882–4.
- [117] Aizawa H, Ohishi N, Ogawa S, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T, et al. Fabrication of ruby sensor probe for the fiber-optic thermometer using fluorescence decay. Rev Sci Instrum 2002;73(10):3656–8.
- [118] Fonger WH, Struck CW. Temperature dependences of Cr³⁺ radiative and nonradiative transitions in ruby and emerald. Phys Rev B 1975;11(9):3251–60.
- [119] Zhang Z, Grattan KT, Palmer AW. Fiber-optic high-temperature sensor based on the fluorescence lifetime of alexandrite. Rev Sci Instrum 1992;63(8):3869–73.
- [120] Zhang ZY, Grattan KT. Temperature dependence of YAG:Cr³⁺ fluorescence lifetime up to 550 K. J Lumin 1994;62(6):263–9.

- [121] Allison SW, Beshears DL, Cates MR, Paranthaman M, Gilles GT. LED-induced fluorescence diagnostics for turbine and combustion engine thermometry. In: Proceedings SPIE 4448, Optical Diagnostics for Fluids, Solids, and Combustion; 2001. p. 28–35.
- [122] Uchiyama H, Aizawa H, Katsumata T, Komuro S, Morikawa T, Toba E. Fiber-optic thermometer using Cr-doped YAlO₃ sensor head. *Rev Sci Instrum* 2003;74(8):3883–5.
- [123] Fuhrmann N, Kissel T, Dreizler A, Brübach J. Gd₃Ga₅O₁₂:Cr—a phosphor for two-dimensional thermometry in internal combustion engines. *Meas Sci Technol* 2011;22(4). 45301. [111] Zhang Z, Grattan KT, Palmer AW. Temperature dependences of fluorescence lifetimes in Cr³⁺-doped insulating crystals. *Phys Rev B* 1993;48(11):7772–8.
- [124] Aizawa H, Ohishi N, Ogawa S, Watanabe E, Katsumata T, Komuro S, et al. Characteristics of chromium doped spinel crystals for a fiber-optic thermometer application. *Rev Sci Instrum* 2002;73(8):3089–92.
- [125] Fernicola VC, Zhang ZY, Grattan KT. Fiber optic thermometry based on Cr-fluorescence in olivine crystals. *Rev Sci Instrum* 1997;68(6):2418–21.
- [126] Cates MR, Beshears DL, Allison SW, Simmons CM. Phosphor thermometry at cryogenic temperatures. *Rev Sci Instrum* 1997;68(6):2412–7.
- [127] Fuhrmann N, Baum E, Brübach J, Dreizler A. High-speed phosphor thermometry. *Rev Sci Instrum* 2011;82(10). 104903.
- [128] Brübach J, Kissel T, Frotscher M, Euler M, Albert B, Dreizler A. A survey of phosphors novel for thermography. *J Lumin* 2011;131(4):559–64.
- [129] Nikolić MG, Antić Ž, Čulubrk S, Nedeljković JM, Dramićanin MD . Temperature sensing with Eu³⁺ doped TiO₂ nanoparticles . *Sens Actuators B Chem* 2014 ; 201 : 46 – 50 .
- [130] Aldén M, Omrane A, Richter M, Särner G. Thermographic phosphors for thermometry: a survey of combustion applications. *Prog Energy Combust Sci* 2011; 37 (4): 422 – 61.
- [131] Khalid AH, Kontis K. Thermographic phosphors for high temperature measurements: principles, current state of the art and recent applications.

- Sensors 2008; 8 (9): 5673 – 744.
- [132] Aigouy L, De Wilde Y, Mortier M, Giérak J, Bourhis E. Fabrication and characterization of fluorescent rare-earth-doped glass-particle-based tips for near-field optical imaging applications. *Appl Opt* 2004 ; 43 (19) : 3829 – 37.
- [133] Aigouy L, Tessier G, Mortier M, Charlot B. Scanning thermal imaging of microelectronic circuits with a fluorescent nanoprobe. *Appl Phys Lett* 2005 ; 87 (18) : 184105.
- [134] Samson B, Aigouy L, Löw P, Bergaud C, Kim BJ, Mortier M. AC thermal imaging of nanoheaters using a scanning fluorescent probe. *Appl Phys Lett* 2008 ; 92 (2) : 23101.
- [135] Xiong J, Zhao M, Han X, Cao Z, Wei X, Chen Y, et al. Real-time micro-scale temperature imaging at low cost based on fluorescent intensity ratio. *Sci Rep* 2017 ; 7 : 41311.
- [136] Yarimaga O, Lee S, Ham D-Y, Choi J-M, Kwon SG, Im M, et al. Thermofluorescent conjugated polymer sensors for nano- and microscale temperature monitoring. *Macromol Chem Phys* 2011 ; 212 (12) : 1211 – 20.
- [137] G. Cao, *Nanostructures and nanomaterials*, Imperial College press, London, 2004.
- [138] V. Đorđević, *Sinteza i optička karakterizacija sistema La₂O₃–Y₂O₃ dopiranog jonima europijuma i samarijuma*, doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, (2014)
- [139] R. M.A. Roque-Malherbe; *The Physical Chemistry of Materials: Energy and Environmental Applications*; CRS Press, UK, 2009
- [140] M. Medić, *Multifunkcionalne nanočestice magnezijum-ortotitanata dopiranog jonima retkih zemalja i prelaznih metala*, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2015)
- [141] M. V. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, E. J. Popović, L. Muresan, B. S. Tsukerblat, *Solid State Commun.* 133 (2005) 183–186.
- [142] S. Ekambaram, K. C. Patil, *J. Alloy. Comp.* 217 (1995) 104–107.

- [143] B. Milićević, Modifikacija strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava anatas TiO₂ nanočestica dopiranjem trovalentnim jonima retkih zemalja, Fakultet za fizičku hemiju, (2017)
- [144] A. A. Coelho, Topas – Academic 2012.
- [145] S. Čulubrk, Sinteza, optička i termometrijska svojstva nanočestica gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata dopiranih jonima retkih zemalja, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd, (2015)
- [146] <https://www.arscryo.com/cryocooler-principles-of-operation>
- [147] C. Greskovich, S. Duclos, Annual Review of Materials Science 27, 1997, 6988.
- [148] M. D. Dramićanin, B. Milićević, V. Đorđević, Z. Ristić, J. Zhou, D. Milivojević, J. Papan, M. G. Brik, C.-G. Ma, A. M. Srivastava, M. Wu, Li₂TiO₃:Mn⁴⁺ Deep-Red Phosphor for the Lifetime-Based Luminescence Thermometry, ChemistrySelect 2019, 4, 7067.
- [149] K. Seki, S. Kamei, K. Uematsu, T. Ishigaki, K. Toda and M. Sato, Enhancement of the luminescence efficiency of Li₂TiO₃:Mn⁴⁺ red emitting phosphor for white LEDs, Journal of Ceramic Processing Research. Vol. 14, Special. 1, pp. 67-70 (2013)
- [150] Milica Sekulić, Zoran Ristić, Bojana Milićević, Željka Antić, Vesna Đorđević, Miroslav D. Dramićanin, Li_{1.8}Na_{0.2}TiO₃:Mn⁴⁺: The highly sensitive probe for the low-temperature lifetime-based luminescence thermometry, Optics Communications, Volume 452, 2019, Pages 342-346,
- [151] Senden T., van Dijk-Moes R.J.A., Meijerink A. Quenching of the red Mn luminescence in Mn-doped fluoride LED phosphors Light Sci. Appl., 7 (2018), p. 8, 10.1038/s41377-018-0013-1

Biografija

Milica M. Sekulić rođena je 15.01.1988. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu i srednju Zubotehničku školu je završila u Beogradu. Školske 2007/2008 godine je upisala Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, gde je diplomirala na odseku za Hemijsko inženjerstvo sa temom „Modelovanje termodinamičkih osobina binarnog sistema etilaktat + 1,2-propandion“. Školske 2012/2013 godine je upisala master studije na Tehnološko-metalurški fakultet Univerziteta u Beogradu, gde je masterirala na odseku za Hemijsko inženjerstvo 2014. godine sa temom „Upravljanje procesom uvođenja standarda kvaliteta u funkciji unapređenja poslovnog uspeha industrijskih preduzeća“.

Doktorske studije je upisala školske 2015/2016 godine na Tehnološko-metalurškom fakultetu Univerziteta u Beogradu, studijski program Inženjerstvo materijala, pod rukovodstvom profesora dr Slaviše Putića. U okviru doktorskih studija položila je sve ispite predviđene planom i programom, uključujući i završni ispit.

Zaposlena je od 2015. godine u Institutu za nuklearne nauke Vinča, u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku u grupi profesora dr Miroslava Dramićanina. Njeno istraživanje je fokusirano na sintezu i karakterizaciju luminescentnih materijala i određivanje temperature na osnovu luminescencije.

Publikacije:

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21a)

1. **Milica Sekulić**, Vesna Đorđević, Zoran Ristić, Mina Medić, Miroslav D Dramićanin, *Highly sensitive dual self-referencing temperature read-out from the Mn⁴⁺/Ho³⁺ binary luminescence thermometry probe*, Advanced Optical Materials, Vol 6, Issue 17, 2018, 1800552. <https://doi.org/10.1002/adom.201800552> (IF 7.125) (ISSN: 2195-1071)
2. Davidović, S., Lazić, V., Miljković, M., Gordić, M., **Sekulić, M.**, Marinović-Cincović, M., Ratnayake, I.S., Ahrenkiel, S.P., Nedeljković, J.M. *Antibacterial ability of immobilized silver nanoparticles in agar-agar films co-doped with magnesium ions*, (2019) Carbohydrate Polymers, 224, art. no. 115187, . DOI: 10.1016/j.carbpol.2019.115187 (IF 6.044) (ISSN: 0144-8617)

Radovi objavljeni u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21)

1. Aleksandar Ćirić, Stevan Stojadinović, **Milica Sekulić**, Miroslav D. Dramićanin, *JOES: an application software for Judd-Ofelt analysis from Eu³⁺ emission spectra*, Journal of Luminescence, Vol 205, 2019, Pages 351-356
2. Jelena Papan, Dragana Jovanović, **Milica Sekulić**, Estelle Glais, Miroslav D. Dramićanin, (IF 2.961) (ISSN: 0022-2313) *Photoluminescence properties and thermal stability of RE_{2-x}Eu_xSn₂O₇ (RE = Y³⁺, Gd³⁺, Lu³⁺) red nanophosphors: An experimental and theoretical study*, Powder Technology, Vol 346, 2019, Page 150-159, (IF 3.413) (ISSN: 0032-5910)

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M22)

1. **Milica Sekulić**; Zoran Ristić, Bojana Milićević, Željka Antić, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin, *Li_{1.8}Na_{0.2}TiO₃:Mn⁴⁺: the highly sensitive probe for the low-temperature lifetime-based luminescence thermometry*, Optics Communications, Volume 452, 2019, Pages 342-346 (IF 1.961) (ISSN: 0030-4018)
2. Ivica T. Vujčić, Tamara V. Gavrilović, **Milica Sekulić**, Slobodan Mašić, Slaviša Putić, Jelena Papan, Miroslav D. Dramićanin, *Gamma-radiation effects on luminescence properties of Eu³⁺ activated LaPO₄ phosphor*, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B Beam Interactions with Materials and Atoms, Vol 422, 2018, Pages 85-90, DOI: 10.1016/j.nimb.2018.03.002 (IF=1,323) (ISSN: 0168583X)
3. Ivica Vujčić, Estelle Glais, Katarina Vuković, **Milica Sekulić**, Slobodan Mašić, Corinne Chanéac, Miroslav D Dramićanin, Bruno Viana, *Radiation effects, photoluminescence and radioluminescence of Eu-doped (Y_{0.7}Gd_{0.3})₂O₃ nanoparticles with various sizes*, Optical Materials, Vol 86, 2018, Pages 582-589, DOI: 10.1016/j.optmat.2018.10.049 (IF=2,320) (ISSN: 09253467)

Radovi objavljeni u međunarodnim časopisima (M23, M24)

1. Ivica Vujčić, Tamara Gavrilović, **Milica Sekulić**, Slobodan Mašić, Bojana Milićević, Miroslav D. Dramićanin, Vesna Đorđević, *Radiation effects on luminescent and structural properties of YPO_4 : Pr^{3+} nanophosphors*, Radiation Effects and Defects in Solids, Vol 173, Issue 11-12, 2018, Pages 1054-1067, DOI: 10.1080/10420150.2018.1539722 (IF=0,526) (ISSN: 10420150)
2. Katarina Vuković, Mina Medić, **Milica Sekulić**, Miroslav D. Dramićanin, *Analysis of Eu^{3+} emission from Mg_2TiO_4 nanoparticles by judd-ofelt theory*, Advances in Condensed Matter Physics, Vol 2015, Article ID 736517, 2015, 7 pages, doi:10.1155/2015/736517, (IF 0.653) (ISSN: 1687-8124)
3. Katarina Vuković, Sanja Čulubrk, **Milica Sekulić**, Miroslav D. Dramićanin, *Analysis of luminescence of Eu^{3+} doped $Lu_2Ti_2O_7$ powders with judd-ofelt theory*, Journal of Research in Physics, Vol 38-39, Issue 1, DOI: <https://doi.org/10.1515/jrp-2015-0003>, (M24) (ISSN: 1819-3463)

Saopštenje sa međunarodnog skupa stampano u izvodu (M34)

1. **Milica Sekulić**, Bojana Milićević, Zoran Ristić, Vesna Đorđević, Miroslav Dramićanin, *Highly sensitive lifetime-based luminescence thermometry using Mn^{4+} activated $Li_{1.8}Na_{0.2}TiO_3$* ; 8th International Symposium on Optical Materials (IS-OM8), Wroclaw (Poland) June 9-14, 2019, p 62, (ISBN 978-83-60043-36-3)
2. Ivica Vujčić, **Milica Sekulić**, Slobodan Mašić, Miroslav D. Dramićanin, *Gamma radiation effects on structural and optical properties of Eu-doped $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3$ scintillators*; Programme and The Book of Abstracts of The 6th International conference - Engineering of Scintillation Materials and Radiation Technologies - ISMART 2018, Minsk, Belarus, October 2018, p. 105
3. Ivica Vujčić, Estelle Glais, Katarina Vuković, **Milica Sekulić**, Slobodan Mašić, Corinne Chanéac, Miroslav D. Dramićanin, Bruno Viana, *Gamma radiation effects on luminescence properties of different size Eu-doped $(Y_{0.7}Gd_{0.3})_2O_3$ particles*, The Book of abstracts of The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2018, Igalo, Montenegro August 27th – 31st, 2018, p. 241, (ISBN: 978-86-7306-141-2)
4. **Milica Sekulić**, Bojana Milićević, Zoran Ristić, Vesna Đorđević, Miroslav D. Dramićanin, *Temperature and concentration quenching of Mn^{4+} emission in Li_2TiO_3* , The Book of abstracts of The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2018, Igalo, Montenegro August 27th – 31st, 2018, p. 264, (ISBN: 978-86-7306-141-2)
5. Jelena Papan, Dragana Jovanović, **Milica Sekulić**, Estelle Glais, Miroslav Dramićanin, *Synthesis, structural and optical properties of nanophosphors $Y_{2-x}Eu_xSn_2O_7$ obtained via clean coprecipitation method*, The Book of abstracts of The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2018, Igalo, Montenegro August 27th – 31st, 2018, p. 251 (ISBN: 978-86-7306-141-2)
6. **Milica Sekulić**, Sanja Kuzman, Vesna Djordjević, Mina Medić, Miroslav

- Dramićanin,
Supersensitive luminescence thermometric binary films and coatings based on the emissions of rare earth and transition metal ions, Fiber Lasers and Glass Photonics: Materials through Applications; 106830P (2018), SPIE Photonics Europe, May 2018, Strasbourg, France
7. M. D. Dramićanin, **M. Sekulić**, S. Kuzman, K. Vuković, M. Medić, V. Đorđević, *Binary luminescence thermometry probe based on Mn⁴⁺ and Ho³⁺ activated phosphors*, 24th International Conference on Researches in Science and Technology (ICRST), Nov 2017, Singapore
 8. Jelena Papan, **Milica Sekulić**, Dragana J. Jovanović, Vesna Đorđević, Miroslav D. Dramićanin,
Optical and morphological properties of new red Y₂Hf₂O₇:Eu³⁺ nanophosphors, The Book of abstracts of The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices - ICOM 2015 Budva, Montenegro, August 31 – September 4, 2015, p. 230. (ISBN: 978-86-7306-134-4

Изјава о ауторству

Име и презиме аутора Милица М. Секулић

Број индекса 4025 / 2015

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Одређивање температуре на основу луминесценције прахова допираних јонима ретких земаља и прелазних метала

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Милица М. Секулић

Број индекса 4025 / 2015

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада **Одређивање температуре на основу луминесценције прахова допираних јонима ретких земаља и прелазних метала**

Ментор Др. Славиша Путић и Др. Мирослав Драмићанин

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

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

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

Потпис аутора

У Београду, _____

Изјава о коришћењу

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

Одређивање температуре на основу луминесценције прахова допираних јонима ретких земаља и прелазних метала

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прерада (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прерада (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци.

Кратак опис лиценци је саставни део ове изјаве).

Потпис аутора

У Београду, _____

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

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

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

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

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

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