UNIVERZITET U BEOGRADU

TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Sanja B. Ćulubrk

SINTEZA, OPTIČKA I TERMOMETRIJSKA SVOJSTVA NANOČESTICA GADOLINIJUM-TITANATA I LUTECIJUM-TITANATA DOPIRANIH JONIMA RETKIH ZEMALJA

doktorska disertacija

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Sanja B. Ćulubrk

SYNTHESIS, OPTICAL AND THERMOMETRIC PROPERTIES OF RARE-EARTH ION DOPED GADOLINIUM-TITANATE AND LUTETIUM-TITANATE NANOPARTICLES

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2015

Mentori:

Prof. dr Đorđe Janaćković

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 Rada Petrović

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

2. Dr Dragana Jovanović

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: _____ , Beograd

mojoj mami, tati i sestri

Ova doktorska disertacija je urađena pod rukovodstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN „Vinča“ i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Đorđa Janaćkovića, redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Najiskrenije se zahvaljujem prof. dr Miroslavu D. Dramićaninu na izuzetnoj pomoći i podršci oko izbora i realizacije problematike, na spremnosti da mi pomogne u svim aspektima rada i tumačenju rezultata, kao i na velikom znanju iz oblasti luminescentnih materijala, koje se nesebično trudio da mi prenese.

Veliko mi je zadovoljstvo što je prof. dr Đorđe Janaćković prihvatio da bude mentor ove disertacije. Zahvaljujem mu se na vrlo korisnim savetima prilikom njene izrade.

Veliku zahvalnost dugujem i prof. dr Radi Petrović, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i dr Dragani Jovanović, naučnom saradniku INN „Vinča“ na savetima, sugestijama, strpljenju i velikoj podršci.

Posebno veliku zahvalnost dugujem dr Željki Antić višem naučnom saradniku INN „Vinča“, bez čije nesebične pomoći prilikom sinteze, merenja i karakterisanja materijala ne bih uspela da završim ova istraživanja. Zahvaljujem joj i na prijateljskom odnosu, što je mnogo olakšalo moj rad.

Koleginici Katarini Vuković se zahvaljujem na pomoći oko Judd-Ofelt-ove analize emisionih spektara.

Koleginici Mini Medić se zahvaljujem na divnoj saradnji, pomoći i savetima tokom doktorskih studija i prilikom izrade ove doktorske disertacije.

Mojim dragim koleginicama i prijateljima Bojani Milićević i Ivani Zeković zahvaljujem na ogromnoj podršci, razumevanju i spremnosti da mi u svakom trenutku pomognu.

Zahvaljujem se svim svojim kolegama iz INN „Vinča“, Laboratorije za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ na divnoj saradnji i druženju uz koje je sve bilo lepše i lakše.

Najveću zahvalnost dugujem mojoj majci, sestri Branki i suprugu Goranu zbog velike ljubavi i podrške koju su mi pružali tokom svih ovih godina.

Sanja Ćulubrk

REZIME

Glavni ciljevi istraživanja, u okviru ove doktorske disertacije, su da se razviju nove metode i optimizuju parametri sinteza kojima se dobijaju neorganski luminescentni prahovi na bazi gadolinijum-titanata ($Gd_2Ti_2O_7$) i lutecijum-titanata ($Lu_2Ti_2O_7$) dopirani jonima retkih zemalja i ispitaju strukturna, morfološka, optička i termometrijska svojstava dobijenih prahova.

Nanostrukturni materijali imaju veliku primenu u različitim strukturnim i funkcionalnim materijalima kao što su, senzori, magnetni materijali, superprovodnici, katalizatori i luminescentni materijali. Dobijanje luminescentnih nanoprahova sa homogenom raspodelom komponenata i faza je od velikog značaja za materijale sa primenom u savremenim optoelektronskim uređajima. Modifikovana Pećini metoda, kao i sol-gel metoda jesu metode sinteza koje omogućavaju dobijanje nanostrukturnih materijala odgovarajućeg sastava i morfologije, kao i unapređenih svojstava.

U okviru ove doktorske disertacije, nanoprahovi gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata dopirani jonima retkih zemalja, su sintetisani modifikovanom Pećini metodom sinteze (metodom polimerno-kompleksnog rastvora) i sol-gel metodom. Sintetisani nanoprahovi su dodatno izloženi termičkom tretmanu na odgovarajućoj temperaturi, koja je određena termogravimetrijskom / diferencijalno termalnom analizom. Detaljno je ispitan uticaj dopiranosti jonima retkih zemalja (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+}) na luminescentna svojstva nanoprahova. Osim toga, uspostavljena je korelacija metode sinteze sa strukturnim, morfološkim i funkcionalnim svojstvima prahova.

Morfološke i hemijske karakteristike prahova su ispitane pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije u kombinaciji sa energetskom disperzionom analizom X-zraka, i transmisione elektronske mikroskopije. Mikroskopijom je pokazano da dobijene nanoprahove čine kompaktni komadi veličine i do nekoliko mikrona, sastavljeni od nanočestica. Energetsko-disperzionom analizom X-zraka je potvrđena homogena raspodela sastavnih elemenata.

Fazna analiza prahova je urađena difrakcijom X-zraka (XRD) i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Analizom materijala elektronskom difrakcijom na odabranoj površini i XRD analizom pokazano je da su nanostrukturni prahovi sa veličinom kristalita od 10–50 nm (zavisno od metode sinteze i korišćenog dopantnog jona). Pokazano je da prahovi kristališu u $Fd\bar{3}m$ kubnoj strukturi. Transmisiona elektronska mikroskopija je dodatno pokazala unutrašnju strukturu čestica, odnosno da se prahovi sastoje od aglomerisanih kristalnih čestica koje su nepravilnog oblika.

Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom. Emisioni spektri nanoprahova $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ pokazuju karakteristične emisione linije koje potiču od *f-f* elektronskih prelaza dopantnih jona. Korišćene su različite koncentracije dopantnih jona (Eu^{3+} (0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 15at%), Sm^{3+} (0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5at%), Dy^{3+} (1at%) i Tm^{3+} (1at%)) sa ciljem određivanja optimalne koncentracije. Određeno je i vreme života pobuđenih stanja dopantnih jona koje iznosi između 2–5 ms što je veoma dugo vreme trajanja emisije za jon europijuma.

Luminescentni emisioni spektri $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} i $Gd_2Ti_2O_7$: Dy^{3+} snimani su na visokim temperaturama kako bi se dobila temperaturska zavisnost emisije. Dobijene vrlo visoke vrednosti relativne osetljivosti materijala ukazuju na to da ovi luminescentni materijali imaju primenu u termometriji kao i senzorima temperature.

Ključne reči: luminescentni materijali, pirohlori, gadolinijum-titanat, lutecijum-titanat, retke zemlje, termometrija

Naučna oblast: Tehnološko inženjerstvo

Uža naučna oblast: Inženjerstvo materijala

UDK broj: 620.3:546.662:546.669:546.824:546.650

ABSTRACT

The main objective of this PhD thesis was development of the method for synthesis, and optimization of synthesis conditions, for the preparation of inorganic luminescent nanopowders based on the rare earth ions doped gadolinium-titanate ($Gd_2Ti_2O_7$) and lutetium-titanate ($Lu_2Ti_2O_7$), and the studies of their structural, morphological, optical and thermometric properties.

Nanostructured materials have been used in a variety of structural and functional materials such as sensors, magnetic materials, superconductors, catalysts and luminescent materials. Preparation of luminescent nano-powders that have homogeneous distribution of the components and the pure-phase structure is important from the aspect of utilization of materials in modern optoelectronic devices. The Pechini-type and sol-gel methods are two promising methods for the preparation of nanostructured materials with targeted composition and morphology.

In this study, gadolinium-titanate and lutetium-titanate, doped with rare earth ions, were synthesized by Pechini-type and sol-gel methods. Synthesized nano-powders were further exposed to thermal treatment at appropriate temperatures, which were evaluated using TG / DTA analysis. The influence of doping concentration of different rare-earth ions (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} and Tm^{3+}) on the luminescent properties of nanopowders was studied in details. Furthermore, the correlation between synthesis conditions and structural, morphological and functional properties of powders was established.

Morphological and chemical characteristics of the powders were investigated using scanning electron microscopy in combination with energy dispersive X-ray analysis, and transmission electron microscopy. It was shown that the nanopowders consist of chunks, up to a few microns in size, formed from nanoparticles. Energy dispersive X-ray analysis on the materials confirmed homogeneous arrangement of the constituent elements.

The phase identity and purity of prepared powders were investigated by X-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy. Combined analysis of materials with electron

diffraction and XRD showed the average crystallite size of nanostructured powders being from 10 to 50 nm (depending on the synthesis method and used dopant). It is shown that the powders crystallize in $Fd\bar{3}m$ cubic structure. Transmission electron microscopy demonstrated the internal structure of the particles, and suggested that powders are comprised of agglomerated crystalline particles, which are irregular in shape.

The optical properties of synthesized powders were examined by photoluminescence spectroscopy. The emission spectra of obtained nanopowders $Gd_2Ti_2O_7$ and $Lu_2Ti_2O_7$ show characteristic emission lines originating from *f-f* electronic transitions of the dopant ions. Different concentrations of dopant ions (Eu^{3+} (0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 15at%), Sm^{3+} (0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2.5at%), Dy^{3+} (1at%) and Tm^{3+} (1at%)) were used to determine the influence of concentration on the luminescence properties. Also, the lifetime of excited states of dopant ions was determined to be very long (from 2 ms to 5 ms) for the emission of Eu^{3+} ions.

The luminescent emission spectra of $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} and $Gd_2Ti_2O_7$: Dy^{3+} were measured at higher temperatures to obtain emission spectra as a function of temperature. The results showed a very high value of relative sensitivity suggesting that the luminescent materials potentially can be used in a thermometry as a temperature-sensors.

Keywords: luminescent materials, pyrochlore, gadolinium-titanate, lutetium-titanate, rare earth ions, thermometry

Scientific field: Technical engineering

Major in: Materials engineering

UDC number: 620.3:546.662:546.669:546.824:546.650

SADRŽAJ

1. UVOD 1

2. TEORIJSKI UVOD 6

2.1. Luminescencija: definicija i tipovi 6

2.2. Fotoluminescencija, fluorescencija, fosforescencija 8

2.3. Elektronske konfiguracije jona retkih zemalja, interakcije među njima 14

2.4. Dozvoljeni i nedozvoljeni prelazi, selekciona pravila, intenziteti elektronskih prelaza 20

2.5. Judd-Ofelt-ov mehanizam 21

2.6. Svojstva jona rekih zemalja 25

2.6.1. Svojstva jona europijuma 26

2.6.2. Svojstva jona samarijuma 29

2.6.3. Svojstva jona disprozijuma 31

2.6.4. Svojstva jona tulijuma 33

2.7. Luminescentna termometrija 35

2.8. Svojstva pirohlornih jedinjenja na bazi retkih zemalja 40

2.8.1. Struktura pirohlornih jedinjenja 41

2.8.2. Vrste pirohlornih jedinjenja 45

2.9. Metode sinteze $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ 46

2.9.1. Metoda sagorevanja 47

2.9.2. Sol-gel metoda 50

3. EKSPERIMENTALNI DEO 52

3.1. Opis procedura za sintezu nanoprahova $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+} i $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} ... 52

3.1.1. Modifikovana Pećini metoda polimerno-kompleksnog rastvora 52

3.1.1.1. Sinteza nedopiranog i dopiranog $Gd_2Ti_2O_7$ 52

3.1.1.2. Sinteza nedopiranog i dopiranog $Lu_2Ti_2O_7$ 53

3.1.2. Sol-gel metod 55

3.2. Metode karakterizacije $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ 57

3.2.1. Termalna analiza dobijenog materijala (TG / DTA) 58

3.2.2. Rendgeno-strukturna analiza (XRD) 58

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM) 59

3.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) 59

3.2.5. Spektroskopska karakterizacija materijala 59

3.2.6. Luminescentna termometrija u funkciji temperature 62
4. REZULTATI I DISKUSIJA 65
4.1. Termo-gravimetrijska / diferencijalno-termalna analiza (TG / DTA) 65
4.1.1. $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 65
4.1.2. $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen sol-gel metodom 66
4.1.3. $Lu_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 67
4.2. Strukturna i morfološka analiza dobijenih materijala 68
4.2.1. Rengdeno-strukturna analiza (XRD) 68
4.2.1.1. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+},Sm^{3+},Dy^{3+},Tm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora . 68
4.2.1.2. $Gd_2Ti_2O_7$:Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze 71
4.2.1.3. $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 74
4.2.2. SEM i TEM $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 76
4.2.2.1. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima europijuma 76
4.2.2.2. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima samarijuma 77
4.2.2.3. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima disprozijuma 79
4.2.2.4. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima tulijuma 80
4.2.3. SEM i TEM $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze 82
4.3. Luminescentna svojstva 83
4.3.1. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 83
4.3.2. $Gd_2Ti_2O_7$: Sm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 86
4.3.3. $Gd_2Ti_2O_7$: Dy^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 90
4.3.4. $Gd_2Ti_2O_7$: Tm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 93
4.3.5. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze 95
4.3.6. $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora 97
4.3.6.1. Judd-Ofelt-ova analiza $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} 100
4.4. Termometrijska svojstva 102
4.4.1. Termometrijska svojstva $Gd_2Ti_2O_7$: 5at%Eu^{3+} 102
4.4.2. Termometrijska svojstva $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} 106
5. ZAKLJUČAK 110
LITERATURA 113
PRILOG 120

1. UVOD

Nanotehnologija je grana nauke koja se u poslednjih 50 godina istražuje u mnogim oblastima kao što su fizika, hemija, biotehnologija, bio-informatika, medicina, zdravstvo, inženjering, energetika i uticaj na životnu sredinu. Nanomaterijali su materijali izgrađeni od strukturnih komponenti veličine 1–100 nm. Ovoj grupi materijala pripadaju tanki filmovi, prahovi sačinjeni od čestica nanometarskih dimenzija, nanometarskih kristalita ili neke druge faze čija je prostorna distribucija na nanometarskom nivou. Velika specifična površina predstavlja jednu od važnih karakteristika ovih materijala zbog čega su oni od velikog naučno-istraživačkog interesa. Nanostrukturni materijali imaju veliki potencijal za primenu u hemijskoj i mašinskoj industriji uključujući različite strukturne i funkcionalne materijale kao što su, senzori, magnetni materijali, superprovodnici, katalizatori, luminescentni materijali itd. [1]. Jedinstvene karakteristike materijala, kao što su veličina kristalita i veličina čestica zavise pre svega od prirode materijala kao i od uslova okoline u kojoj se nalaze (temperatura i pritisak). Luminescentni materijali sa poboljšanim karakteristikama su danas neophodni za izradu savremenih uređaja iz oblasti optoelektronike (Slika 1). Poslednjih decenija velika pažnja je usmerena na proučavanje morfologije nanostrukturnih prahova koja ima uticaj na njihova funkcionalna svojstva.

Slika 1. Luminescentni materijali i njihova primena

Materijali koji nakon apsorpcije, emituju svetlosti u vidljivom delu spektra su luminescentni materijali, koji se još zovu i fosfori. Materijale koji emituju svetlost obično čine jedinjena prelaznih metala ili retkih zemalja koji su uglavnom u obliku kristalnog praha čija veličina čestica iznosi od 1–100 μm. Luminescentni materijali koji sadrže čestice čije su dimenzije <100 nm zovu se nanomaterijali koji emituju svetlost, ili nanofosfori [2].

Fosfori su materijali koji se istražuju poslednjih 100 godina. Cink-sulfid predstavlja važnu klasu fosfornih materijala, kojeg je prvi put sintetisao, davne 1866. god, naučnik *Teodore Sidot*. Krajem 19. veka i početkom 20. veka, u Nemačkoj, *Philip E.A. Lenard* i saradnici su detaljno istraživali fosfore i dobili impresivne rezultate. Sintetisali su fosfore na bazi zemnoalkalnih halkogenida (sulfida i selenida) i cink-sulfida i ispitivali luminescentna svojstva [3]. Lenard i saradnici su testirali ne samo teške jone, već i razne jone retkih zemalja kao potencijalne aktivatore. Danas se fosfori alkalnih halkogenida zovu i Lenardovi fosfori.

Fosfori su uglavnom neorganska jedinjenja u obliku praha (bele ili pastelne boje) ili tankih filmova i sastoje se iz matrice i jona prelaznih metala ili jona retkih zemalja koji se dodaju u vrlo malim količinama, reda veličine nekoliko atomskih procenata. Merljive karakteristike fosfora su emisioni spektar (spektralna distribucija energije emisije) i ekscitacioni spektar (pobuđivanje), kao i odnos brzina radijativnih i neradijativnih prelaza u osnovno stanje. Talasna dužina emisije aktivatorskog jona zavisi od matrice u koju je ugrađen kao i od lokalne kristalne strukture. Matricu obično čine oksidi, nitridi, sulfidi, selenidi, halogenidi i silikati. Mnogi fosfori se proizvode pri niskotemperaturskim procesima. Istraživanje fosfora je danas od velike važnosti u savremenoj nauci i tehnologiji (Tabela 1). Sinteza i priprema neorganskih fosfora je zasnovana na fizičkoj i neorganskoj hemiji. Ovi materijali se koriste kao sastavni deo izvora svetlosti (fluorescentne lampe), displeja (katodne cevi, plazma), scintilatora, detektora visokoenergetskog zračenja, itd...

Tabela 1. Najčešće korišćeni fosfori, njihova boja i talasna dužina emisije, i uređaji u kojima se koriste [4–14]

Fosfori	**Boja emisije**	**Talasna dužina emisije**	**Upotreba**
$ZnS: Ag^{+}$	plava	450 nm	Katodne cevi
$BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}, Mn^{2+}$	plava	450 nm	Plazma displeji
$BaMgAl_{10}O_{17}: Eu^{2+}$	plava	450 nm	Fluorescentne lampe
$ZnS: Cu^{+}, Al^{3+}$	zelena	530 nm	Katodne cevi
$Zn_2SiO_4: Mn^{2+}$	zelena	528 nm	Plazma displeji
$LaPO_4: Ce^{3+}, Tb^{3+}$	zelena	544 nm	Fluorescentne lampe
$Gd_2O_2S: Tb^{3+}$	žuto-zelena	545 nm	Scintilatori

$Y_3Al_5O_{12}$: Ce^{3+}	žuto-zelena	544 nm	Fluorescentne lampe
Y_2O_2S: Eu^{3+}	crvena	626 nm	Katodne cevi
Y_2O_3: Eu^{3+}	crvena	611 nm	Plazma displeji
Y_2O_2S: Tb^{3+}	bela	545 nm	Katodne cevi
$Ca_5(PO_4)_3$(F, Cl): Sb^{3+}, Mn^{2+}	bela	-	Fluorescentne lampe

Pirohlorni materijali na bazi titanata, kao što su gadolinijum-titanat i lutecijum-titanat, predstavljaju neorganske kristalne strukture koje su, zahvaljujući svojim jonskim prečnicima i kristalnim rešetkama pogodni za inkorporiranje jonima retkih zemalja (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} ili Tm^{3+}). Inkorporirani joni imaju funkciju luminescentnih centara u kristalnoj rešetki domaćina. Ovakva jedinjenja predstavljaju luminescentne materijale koji imaju mogućnost da emituju određenu količinu zračenja u vidljivoj i ultraljubičastoj spektralnoj oblasti, nakon ekscitacije spoljašnjim izvorom energije. Emitovano zračenje je posledica interakcije atomskih stanja luminescentnih centara i kristalne rešetke domaćina. Emisija ovakvih materijala se javlja u različitim oblastima vidljivog dela spektra u zavisnosti od luminescentnog centra kojim se aktiviraju. Materijali dopirani europijumom, emituju crvenu svetlost, dopirani samarijumom crveno-narandžastu svetlost, dopirani disprozijumom emituju žutu i plavu svetlost, dok oni dopirani tulijumom pokazuju emisiju u plavoj spektralnoj oblasti. Dobra hemijska stabilnost gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata i sposobnost da prihvate visoke koncentracije jona retkih zemalja ih čini dobrim fosfornim matricama. U poslednjih par godina njihova primena je aktuelna za izradu savremenih displej uređaja. Takođe, ovi materijali se koriste i kao obeležavači koji imaju značajnu ulogu u medicinskoj dijagnostici. Da bi imali primenu u savremenim uređajima, sintetisani prahovi moraju imati određene karakteristike (uske spektralne linije u celom opsegu vidljivog dela spektra, dugo vreme života i dobra rezolucija). Ove karakteristike zavise od strukturnih i morfoloških karakteristika prahova, kao što je uniformna raspodela jona dopanta u rešetki domaćina, visoka kristaliničnost, uska raspodela veličine čestica, velika specifična površina i odsustvo aglomerata. Da bi dobijeni prah imao sve karakteristike, neophodan je razvoj pogodnih i pouzdanih metoda njihove sinteze.

Luminescentni materijali se dobijaju reakcijama u čvrstoj fazi pri čemu je teško kontrolisati morfologiju i održati uniformni sastav. To ima za posledicu dobijanje prahova sa česticama

nepravilnog oblika čije su veličine i do desetak mikrometara. Suprotno tome, hemijske metode sinteze iz rastvora, kao što su metoda sagorevanja i sol-gel metoda sinteze, omogućavaju mešanje prekursora na molekulskom nivou. Na taj način se ostvaruje velika čistoća i homogenost dobijenog praha. Proučavanje mogućih metoda sinteze, kojima se omogućavaju neophodne karakteristike prahova, usmereno je na razvoj ekonomičnih i jednostavnih postupaka koji se mogu komercijalizovati. U ovoj tezi su sintetisana i proučavana dva sistema dopirana jonima retkih zemalja:

- gadolinijum-titanat dopiran Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+}
- lutecijum-titanat dopiran Eu^{3+}

Još jedna od vrlo bitnih karakteristika luminescentnih materijala jeste njihova primena u termometriji, za merenje temperature. Ova primena je postala vrlo značajna, o čemu govori i veliki broj radova objavljenih na ovu temu [15]. Do danas su se upotrebljavali različiti uređaji za merenje temperature koji su imali ograničenu primenu u sredinama u kojima se koriste. Zato je razvijena mnogo adekvatnija metoda daljinskog bezkontaktnog merenja temperature. Ovom metodom su omogućena merenja u teškim uslovima kao i merenje na nanometarskoj skali. Najčešća upotreba je u mikro/nano-elektronici i biomedicini.

Istraživanje novih sintetskih metoda i materijala kao i funkcionalizacija okarakterisanih nanoprahova je predstavljala motivaciju za izradu ove teze.

Ova doktorska teza je koncipirana sa sledećim ciljevima:

- sinteza nanostrukturnih prahova sistema $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} ili Tm^{3+} i $Lu_2Ti_2O_7$ dopiran Eu^{3+}, modifikovanom Pećini metodom sinteze (metodom polimerno-kompleksnog rastvora) i sol-gel metodom sinteze ($Gd_2Ti_2O_7$ dopiran Eu^{3+}), pri čemu su kao prekursori korišćeni oksidi i nitrati retkih zemalja
- analiza uticaja atomske dopiranosti retkim zemljama na strukturu nanoprahova
- strukturna, morfološka i termometrijska karakterizacija prahova primenom savremenih metoda analize kao što su difrakcija X-zraka, skenirajuća elektronska mikroskopija u kombinaciji sa energetskom disperzionom analizom X-zraka,

transmisiona elektronska mikroskopija u kombinaciji sa elektronskom difrakcijom na odabranoj površini

- ispitivanje funkcionalnih karakteristika dobijenih prahova određivanjem fotoluminescentnih karakteristika (ekscitacioni i emisioni spektri), kao i određivanjem vremena života pobuđenih nivoa: $^5D_0$ (jona europijuma), $^4G_{5/2}$ (jona samarijuma), $^4F_{9/2}$ (jona disprozijuma) i $^1D_2$ (jona tulijuma).
- ispitivanje termometrijskih svojstava gadolinijum-titanata dopiranog Eu^{3+} i Dy^{3+} sa svrhom određivanja apsolutne i relativne osetljivosti dobijenih prahova.
- utvrđivanje međusobne zavisnosti morfoloških, strukturnih i luminescentnih karakteristika prahova i metode sinteze.

Doktorska teza je realizovana u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ u okviru grupe koja se bavi proučavanjem optički aktivnih materijala.

Imajući u vidu da se metodom polimerno-kompleksnog rastvora i sol-gel metodom dobijaju nanoprahovi, istraživanja u okviru ove teze idu u smeru usavršavanja i unapređenja metoda sa stanovišta dobijanja struktura kontrolisanog sastava, oblika i veličine na nanometarskoj skali. Sa druge strane, sinteza, $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ dopiranih jonima retkih zemalja, poboljšanih strukturnih, morfoloških i funkcionalnih karakteristika predstavlja značajan doprinos u istraživanjima savremenih luminescentnih materijala sa ciljem njihove primene u modernim optoelektronskim uređajima.

2. TEORIJSKI UVOD

2.1. Luminescencija: definicija i tipovi

Luminescencija (od latinske reči lumen, luminis = svetlost) predstavlja pojavu hladnog zračenja svetlosti. Pobuđivanjem, molekul ili atom prima određenu količinu energije čime prelazi u ekscitovano stanje, nakon čega se vraća u osnovno stanje emitujući energiju u vidu svetlosti. Ovaj oblik zračenja se razlikuje od toplotnog zračenja po načinu nastajanja, svojstvima i vremenu trajanja. Termin *hladna svetlost* se koristi zato što energija kojom se podstiče luminescencija ne potiče od pretvaranja toplotne energije u svetlosnu, već od drugog oblika energije. Ova svetlost se može javiti vrlo intenzivno i na niskim temperaturama i u svim agregatnim stanjima. Luminescenciju je moguće klasifikovati po načinu pobuđivanja molekula, po mehanizmu pretvaranja apsorbovane energije u svetlost i po vremenskim karakteristikama zračenja. U Tabeli 2 je prikazana podela luminescencije u zavisnosti od načina pobuđivanja kao i način njenog nastanka. Luminescencija po mehanizmu nastajanja može da bude *spontana*, *rezonantna*, *stimulisana* i *senzibilisana*.

Tabela 2. Vrste luminescencije u zavisnosti od načina pobuđivanja i mehanizmi njenog nastajanja

Vrste luminescencije	***Mehanizam nastajanja***
*Foto*luminescencija	apsorpcijom elektomagnetnog zračenja
*Katodo*luminescencija	interakcijom snopa elektrona sa tankim slojem fluorescentne supstance kojom su presvučeni ekrani katodnih cevi
*Hemi*luminescencija	pretvaranjem hemijske energije u svetlosnu u hemijskim reakcijama
*Bio*luminescencija	transformacijom energije biohemijskih reakcija nekih organizama u svetlost
*Kristalo*luminescencija	procesima kristalizacije
*Tribo*luminescencija	dejstvom mehaničke energije usled mrvljenja ili loma
*Elektro*luminescencija	dejstvom električnog polja
*Radio*luminescencija	pobuđivanjem česticama velike energije
*Termo*luminescencija	dejstvom toplotne energije (koja nije primaran izvor, već uzrok za oslobađanje energije)
*Sono*luminescencija	dejstvom ultrazvučnih talasa u tečnostima

Klasa luminescentnih materijala koji ispoljavaju fenomen luminescencije su fosfori. Ova jedinjenja nastaju ugradnjom luminescentnih centara, najčešće jona retkih zemalja ili prelaznih metala u kristalnu rešetku transparentnih, izolatorskih materijala (matrica). Kao matrice se mogu koristiti oksidi, sulfidi, fluoridi, silikati, aluminati, fosfati i vanadati.

Elementi lantanoida (Ln^{3+}) drugačije se nazivaju elementi retkih zemalja, i pripadaju III-a grupi periodnog sistema elemenata [16]. Zainteresovanost naučnika za lantanoide datira još od kraja 18. veka, kada je to bila nepoznata grupa metala u periodnom sistemu elemenata. Reč lantanoid potiče od Grčke reči koja znači "lažno sakriven", što i predstavlja objašnjenje zašto su ovi elementi smatrani retkima. Njihovo odvajanje od drugih minerala nije bilo jednostavno. Pre 50 godina nađeno je rešenje za eksploataciju ovih elemenata i od tada oni čine deo našeg svakodnevnog života. Takođe, privukli su pažnju zbog svojih jednstvenih karakteristika, posebno u oblasti bioloških primena. Luminescencija koja potiče od lantanoida čini sastavni deo osvetljenja lampi, displeja (katodne cevi [17]), plazma displeja [18], scintilatora [19] i lasera. Lantanoidi se, takođe, koriste u magnetima, proizvodnji stakla kao i za bojenje.

Elektronska konfiguracija atoma lantanoida data je opštom formulom:

$$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6\ 4s^2\ 3d^{10}\ 4p^6\ 5s^2\ 4d^{10}\ 5p^6\ 6s^2\ 4f^n\ 5d^m$$

(n ima vrednost od 0 do 14, a m može biti 0 ili 1)

Za optičke osobine ovih elemenata su odgovorni 4*f* elektroni koji predstavljaju valentne elektrone. Glavna karakteristika jona retkih zemalja jeste što svaki jon daje različitu boju u vidljivom delu spektra. Njihova jedinstvena optička svojstva i različite boje emisije proizilaze iz elektronskih prelaza između 4*f*-4*f* nivoa i 4*f*-5*d* nivoa. Tako emisija fosfornih materijala može biti bela, zelena, plava, žuta ili crvena.

Mnogi sintetisani nanomaterijali sadrže jedan, ili kombinaciju više elemenata retke zemlje čime se omogućava dobijanje niza spektralnih karakteristika. Ovakvi materijali mogu emitovati svetlost od ultraljubičaste do bliske infracrvene spektralne oblasti. Nanočestice dopirane jonima retkih zemalja se mogu podeliti u dve grupe, u zavisnosti od mehanizma kojim fluoresciraju. To su down-konvertujuće i up-konvertujuće čestice [16]. Proces u

kojem materija apsorbuje fotone više enregije, a emituje fotone niže energije naziva se down-konverzija („down-conversion“). Suprotno ovom procesu, up-konverzija („up-conversion“), je nelinearni optički proces u kome sukcesivna apsorpcija dva ili više fotona dovodi do emisije visokoenergetskog fotona u vidljivom delu spektra, kada se elektroni pobude talasnom dužinom koja je u bliskoj infracrvenoj oblasti (NIR).

Za biološke primene, a posebno za optičku mikroskopiju, proces up-konverzije je vrlo koristan jer nanočestice apsorbuju u bliskom infracrvenom region, a emituju vidljivu svetlost. Bliska infracrvena svetlost ima dobar prodor u tkiva u odnosu na vidljivu svetlost. S toga su up-konvertujuće nanočestice dopirane jonima retkih zemalja (Er^{3+}/Yb^{3+}, Tm^{3+}/Yb^{3+} ili Ho^{3+}/Yb^{3+}) odlične za *in vivo* snimanja.

Materijali koji su dobijeni dopiranjem jonima retkih zemalja imaju poboljšana svojstva kao što su: dugo vreme trajanja fluorescencije (reda veličine ms), visoka kvantna efikasnost i oštri emisioni pikovi [20].

2.2. Fotoluminescencija, fluorescencija, fosforescencija

Fotoluminescencija spada u najispitivanije luminescentne pojave. Predstavlja proces emisije svetlosti niže energije, nakon apsorbovanja fotona (elektromagnetnog zračenja) više energije. To je proces deekscitacije pobuđenih molekula koji se odvija kroz dva mehanizma prenosa energije - spoljašnji i unutrašnji. Molekuli se deekscituju fotofizičkim prelazima koji se definišu kao prelazi u kojima se vrši interna (unutrašnja) relaksacija energija sa pobuđenih elektronskih stanja, ili pobuđenog elektronskog stanja na osnovno elektronsko stanje molekula. U zavisnosti od toga da li po povratku na niže nivoe molekul emituje zračenje ili ne, fotofizički prelazi mogu biti radijacioni ili neradijacioni [21]. U osnovne fotofizičke radijacione prelaze spadaju *fluorescencija* i *fosforescencija*, dok su neradijacioni prelazi *vibraciona* i *unutrašnja relaksacija*.

Da bi se objasnili mehanizmi deekscitacije neophodno je definisati *molekulsku multipletnost*:

$$M = 2S + 1 \quad (1)$$

gde je *S* spinski kvantni broj molekula i predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu. Pobuđena stanja molekula, nastaju pobuđivanjem spoljašnjih elektrona i mogu biti *singletna S* pri čemu pobuđeni elektron zadržava svoju orjentaciju, ili *tripletna T* gde pobuđeni elektron menja svoju orjentaciju.

Većina molekula ima osnovnu elektronsku konfiguraciju sa sparenim elektronima i tada važi da je $S = 0$, multiplicitet molekula je jednak jedinici, odnosno takvo stanje je *singetno*. Osnovno singletno stanje se obeležava sa S_0. Apsorpcijom fotona iz ultraljubičaste ili vidljive oblasti može se indukovati prelaz elektrona iz najviše popunjene u praznu molekulsku orbitalu. Pri prelazu, orjentacija spina elektrona može da ostane nepromenjena ili da se promeni. U prvom slučaju, pošto je $S = 0$, pobuđeno stanje je *singletno* i obeležava se kao S_1. U drugom slučaju ukupan spin je $S = 1$, a multiplicitet molekula je tri. Takvo stanje se naziva *tripletno* i označava sa T_1. Kod molekula sa neparnim brojem elektrona gde je $S = \frac{1}{2}$, a multiplicitet dva, osnovno stanje je *dubletno*.

Proces ekscitacije podrazumeva apsorpciju energije koja je potrebna da bi elektron prešao iz osnovnog stanja (S_0) u neko od pobuđenih stanja (S_1 ili S_2). Prema zapažanju Bell-a [22], osnovno stanje je jedino stabilno stanje, tako da pobuđeni molekul ne može ostati u pobuđenom stanju. Sva apsorbovana energija mora biti i oslobođena. Vrlo brzo nakon procesa apsorpcije, molekul se oslobađa viška energije nekim od mehanizama transfera energije. Koji će mehanizam biti dominantan zavisi od strukture, simetrije molekula i spoljašnjih faktora kao što su temperatura, agregatno stanje i dr. Mogući mehanizmi transfera energije su prikazani u Tabeli 3.

Tabela 3. Pregled tipičnih procesa od ekscitacije do emisije

Prelaz	Proces	Vreme trajanja procesa
$S_0 \rightarrow S_1$	Ekscitacija, Apsorpcija,	Femtosekunda, 10^{-15} s
	Interna relaksacija	Pikosekunda, 10^{-12} s
	Vibraciona relaksacija	Pikosekunda, 10^{-12} s
$S_1 \rightarrow S_0$ (radijacioni)	Fluorescencija	Obično manje od 10^{-8} s
$S_1 \rightarrow S_0$ (neradijacioni)	Gašenje ili drugi neradijativni procesi	$10^{-7} – 10^{-5}$ s
$S_1 \rightarrow T_1$	Međusistemski prelaz	$10^{-10} – 10^{-8}$ s
$T_1 \rightarrow S_0$	Fosforescencija	$> 10^{-8}$ s

Interna (unutrašnja) relaksacija- je neradijacioni prelaz koji se vrši između vibracionih nivoa dva elektronska stanja iste multipletnosti. Uvek se dešava sa osnovnog (prvog) vibracionog nivoa višeg elektronskog stanja na neki od vibracionih nivoa nižeg elektronskog stanja. Usled velike brzine kojom se dešava, ona predstavlja dominantan proces deaktivacije viših pobuđenih elektronskih stanja.

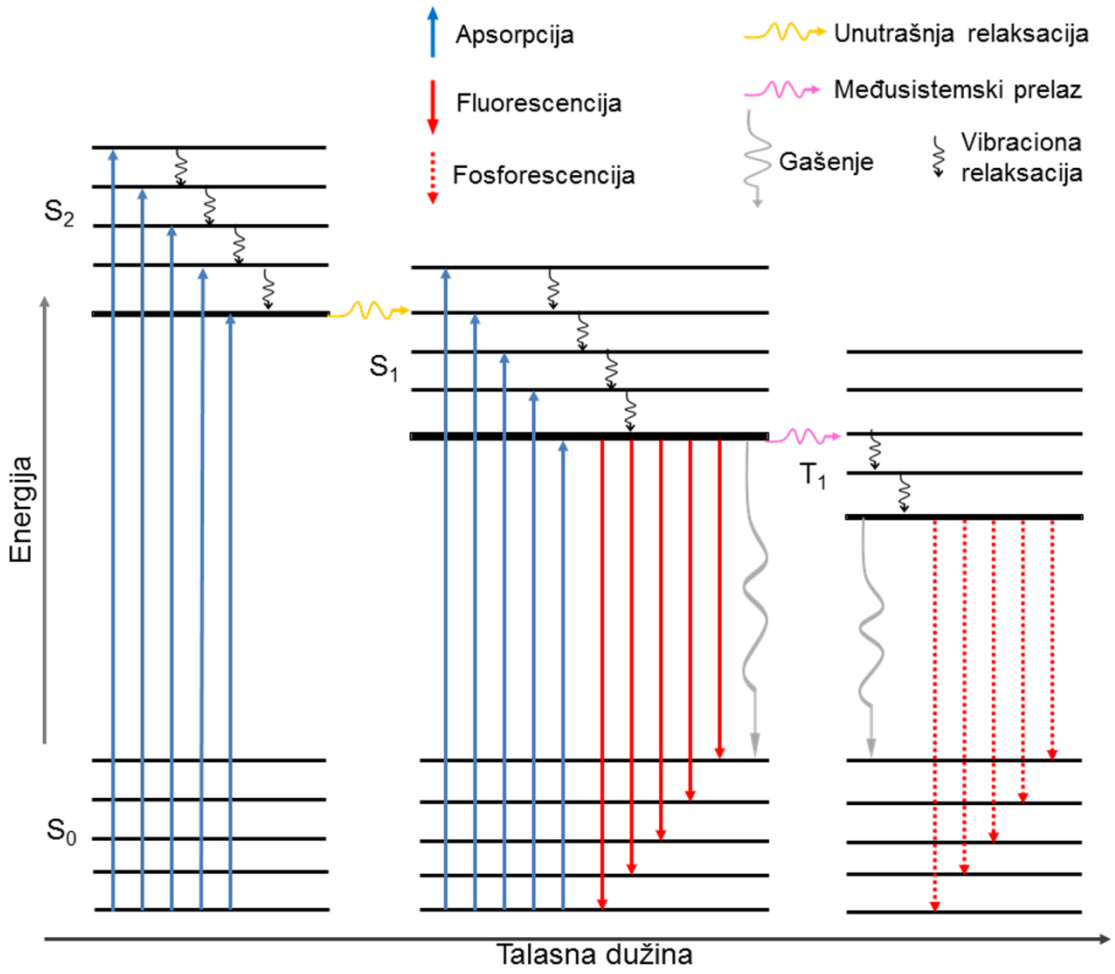
Vibraciona relaksacija- je neradijacioni prelaz koji se dešava između vibracionih nivoa jednog elektronskog stanja gde molekuli trpe sudare sa molekulima okoline u vremenu od 10^{-11} do 10^{-13}s, pri čemu gube deo apsorbovane energije u vidu toplote.

Gašenje- postoji nekoliko neradijacionih prelaza koji su konkuretni radijacionim prelazima. Jedan takav prelaz je gašenje. Do njega dolazi kada se energija prenosi u obližnji molekul. Verovatnoća pojave gašenja zavisi od brzine hlađenja supstance i njene koncentracije. Što je veća verovatnoća gašenja, to je verovatnoća luminescencije manja.

Međusistemski prelazi- su prelazi ($S_1 \rightarrow T_1$) koji zahtevaju promenu spina elektrona i imaju izuzetno nisku verovatnoću nastanka. Kako je i Turo [23] pokazao, atomi veće veličine povećavaju verovatnoću nastanka ovog prelaza, zato molekuli koji sadrže teže atome (prelazni metali) često olakšavaju intersistemski prelaz. Molekul se potom vraća u osnovno stanje nekim od sledećih mehanizama:

- *Fosforescencijom* koja predstavlja prelaz na S_0 nivo. Ovaj proces je znatno sporiji od fluorescencije. Energetski nivo T_1 je niži od S_1 i zato je talasna dužina emisije kod fosforescencije veća nego kod fluorescencije.
- *Međusistemskim prelazom* sa T_1 na S_0
- *Gašenjem* ili nekim neradijacionim prelazom
- *Odloženom (sporom) fluorescencijom*- javlja se pri ponovnom međusistemskom prelazu nazad na S_1 nivo. U tom slučaju proces vraćanja molekula u osnovno stanje počinje ispočetka. Ako se potom javi fluorescencija (sa S_1 na S_0) ona se zove odložena fluorescencija. Ovakva fluorescencija zavisi od temperature i njen spektar odgovara spektru fluorescencije, ali traje kao fosforescencija (10^{-3}s).

Mehanizmi nastajanja fluorescencije i fosforescencije opisuje dijagram Jablonskog, prikazan na Slici 2.



Slika 2. Dijagram Jablonskog

Fluorescencija predstavlja radijacioni prelaz između elektronskih stanja istog multipliciteta i nastaje prelazom sa osnovnog vibracionog nivoa prvog pobuđenog singletnog stanja molekula na neki od vibracionih nivoa osnovnog elektronskog stanja, S_1 *(v' = 0)* → S_0 *(v" = 0, 1, 2, 3, ...).*

Molekul se prevodi iz osnovnog stanja S_0 u pobuđeno stanje S_1 apsorpcijom fotona, nakon čega se brzo relaksira odavanjem viška energije emisijom fotona ili neradijativnim procesima. Vreme života pobuđenog stanja je reda veličine 10^{-7} do 10^{-9}s. Procesi kojima se molekul može vratiti iz pobuđenog u osnovno stanje su:

- za molekule koji su u gasovitom stanju, pod niskim pritiskom gde nije verovatan sudar sa molekulima okoline:

rezonantna fluorescencija (RF) ovo je tzv. re-emisija apsorbovanih fotona

- za molekule koji su u kondenzovanoj sredini, pod visokim pritiskom:
  vibraciona relaksacija (VR)- molekuli trpe sudare sa molekulima okoline u vremenu od 10^{-11} do 10^{-13}s, pri čemu gube deo apsorbovane energije u vidu toplote
  unutrašnja relaksacija (UR) - neradijacioni proces oslobađanja viška energije
  normalna fluorescencija (NF) - emisija fotona pri prelazu molekula sa nivoa *v'=0* stanja S_1 na bilo koji nivo osnovnog elektronskog stanja S_0.

Normalna fluorescencija može da nastane direktnom deaktivacijom prvog pobuđenog singletnog stanja molekula (S_1) uz emisiju kvanta svetlosti (hν):

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu \quad (2)$$

Zakasnela fluorescencija nastaje termalnom ekscitacijom tripletnog T_1 stanja u kome molekul dodatno prima energiju i vraća se u prvo pobuđeno singletno stanje S_1 iz kog se dalje vrši florescentna emisija:

$$T_1 \xrightarrow[\text{aktivacija}]{\text{termalna}} S_1 \xrightarrow[\text{dezaktivacija}]{\text{radijacionom}} S_0 + h\nu \quad (3)$$

Takođe, može nastati i anhilacijom (fuzijom) tripleta. Fuzija podrazumeva proces gde sudar dva molekula u tripletnom stanju rezultuje dezaktivaciju jednog molekula do pobuđenog singletnog stanja S_1, a drugog do osnovnog stanja S_0:

$$T_1 + T_1 \rightarrow S_0 + S_1 \quad (4)$$

$$S_1 \rightarrow S_0 + h\nu \quad (5)$$

Molekul dezaktiviran do stanja S_1 vrši fluorescentnu emisiju. Ovo je "P" tip zakasnele emisije, jer je prvi put uočen kod molekula pirena, dok se dezaktivacija prikazana jednačinom 3. naziva "E" tip zakasnele emisije jer je prvi put primećena kod molekula eozina.

Fosforescencija predstavlja radijacioni prelaz između elektronskih stanja različitog multipliciteta i nastaje prelazom sa osnovnog vibracionog nivoa pobuđenog tripletnog stanja molekula na neki od vibracionih nivoa osnovnog elektronskog stanja, *T_1 (v' = 0) → S_0 (v'' = 0, 1, 2, 3, ...).*

Nakon apsorpcije fotona, načešće iz ultraljubičastog ili vidljivog dela spektra, molekul prelazi na neki od vibracionih nivoa pobuđenog singletnog stanja. Višak vibracione energije molekul oslobađa vibracionom relaksacijom prelazeći na niže vibracione nivoe istog stanja. Ukoliko se desi da pređe na neki vibracioni nivo koji je blizak vibracionom nivou tripletnog stanja, doći će do međusistemskog prelaza u susedno tripletno stanje, uz promenu orjentacije spina elektrona. Dalje, vibracionom relaksacijom molekul dospeva do osnovnog vibracionog nivoa tripletnog stanja T_1 i tu boravi duže (od 10^{-2} do nekoliko sati), zbog čega se prelaz $T_1 \rightarrow S_0$ odvija sporo jer je spinski zabranjen.

Spektar fosforescencije je pomeren na stranu većih talasnih dužina u odnosu na apsorpcioni spektar što je posledica manje energetske razlike između pobuđenog tripletnog i osnovnog singletnog stanja.

Fotoluminescencija ima široku naučnu i tehničku primenu. Analizom fotoluminescentnih spektara mogu se dobiti važne informacije o strukturi i svojstvima atoma (molekula), kao sto su energija, vreme života i priroda singletnih odnosno tripletnih pobuđenih stanja atoma (molekula). Spektri fluorescencije nastaju spinski dozvoljenim prelazima između singletnih stanja, a spektri fosforescencije spinski zabranjenim prelazima, između tripletnih i singletnih stanja. Upravo zbog ovoga fosforescencija ima znatno duže vreme života nego fluorescencija. Prvi razlog zbog kojeg je primena fosforescencije ograničena u odnosu na fluorescenciju je zato što manji broj supstanci ima sposobnost da ispolji fosforescenciju, a drugi što se fosforescencija može zapaziti samo na niskim temperaturama čime se dodatno komplikuje eksperiment. Danas, metode atomske i molekuske fluorescencije predstavljaju najosetljivije i najselektivnije analitičke metode u hemijskoj analizi. Ove metode čine osnovu u modernoj medicini i nauci, uključujući molekularnu biologiju, biofiziku, biohemiju i kliničku dijagnostiku [20].

Fotoluminescentna svetlost široko je zastupljena kod fluorescentnih lampi. Luminescentni izvori ne zahtevaju zagrevanje i mnogo su ekonomičniji i trajniji. Materijal koji je nanesen na unutrašnje zidove fluorescentne sijalice apsorbuje ultraljubičasto zračenje i procesom fluorescencije emituje vidljivo zračenje veće talasne dužine. Na taj način fluorescentne sijalice emituju veći deo zračenja u vidljivom delu spektra. Fluorescencija se uglavnom

koristi kao nedestruktivan način praćenja ili analize bioloških molekula pomoću fluorescentne emisije na specifičnoj frekvenciji gde nema pozadinske pobudne svetlosti. Skeniranjem jačine fluorescencije u širem opsegu dobija se fluorescentni mikroskopski prikaz tkiva, ćelija, ili subcelularnih struktura. To se postiže putem obeležavanja antitelom sa fluoroforom, i omogućavanja antitelu da nađe ciljni antigen u uzorku. Fluorescencija se koristi i u analitičke svrhe, materije koje fluoresciraju mogu se detektovati u vrlo niskim koncentracijama [24].

2.3. Elektronske konfiguracije jona retkih zemalja, interakcije među njima

Kao što je već rečeno, lantanoidi, elementi III a grupe periodnog sistema se još zovu retkim zemljama. To su elementi od lantana (La) do lutecijuma (Lu), atomskog broja Z = (51–71), zajedno sa skandijumom (Sc, Z = 21) i itrijumom (Y, Z = 39). Elektronska konfiguracija ovih elemenata odgovara opštoj formuli

$$4f^{n}5s^{2}5p^{6}6s^{2}$$

Elektronske konfiguracije svih elemenata retkih zemalja, kao i njihov atomski broj (Z), su prikazani u Tabeli 4. Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem 6*s* elektrona, ostavljajući optički aktivne 4*f* orbitale unutar popunjenih 5*s* i 5*p* ljuski. Joni koji nemaju slobodnih 4*f* elektrona, poput Sc^{3+}, Y^{3+}, La^{3+}, Lu^{3+}, nemaju ni elektronske nivoe koji uzrokuju luminescenciju u vidljivom delu spektra, dok joni od Ce^{3+} do Yb^{3+} sa delimično popunjenim 4*f* orbitalama pokazuju raznovrsna luminescentna svojstva [17]. Kada se u kristalnu rešetku, odabrane matrice, ugrade joni retkih zemalja, kristalno polje okolnih atoma utiče na njih. To dovodi do cepanja energetskog nivoa (nekoliko stotina cm^{-1}), s obzirom da je efekat mešanja 4*f* orbitala sa okolinom mali. Kod *d*- elemenata nepopunjene *d* orbitale su izložene vrlo efikasnoj interakciji sa okolinom, dok su nepopunjene *f* orbitale okružene spoljašnjim popunjenim *5s* i *5p* orbitalama (ili 6*s* i 6*p* orbitalama u slučaju *5f* jona). Ove potpuno popunjene orbitale deluju kao paravan koji štiti *f* elektrone, čime se značajno smanjuje uticaj kristalnog polja [25]. Još jedna zanimljiva osobina ovih elemenata je spin-orbitna interakcija koja je mnogo jača nego kod 3*d* elemenata i ima važnu ulogu u formiranju energetskih nivoa elemenata retkih zemalja. Apsorpcioni spektri jona retkih

zemalja su izuzetno bogati apsorpcionim linijama, jer posmatrajući elektronsku konfiguraciju *f*-elemenata, zapaža se veliki broj energetskih nivoa. Veliki napor i trud je do sada uložen za razumevanje spektara tih elemenata. Elementi retkih zemalja se najčešće nalaze u trovalentnom stanju.

Tabela 4. Elementi retkih zemalja i njihova elektronska konfiguracija osnovnog stanja

Atomski broj elementa (Z)	***Lantanoid***	***Elektronska konfiguracija osnovnog stanja***
21	Skandijum (Sc^{3+})	$4f^{\mathbf{1}}5s^25p^6$
39	Itrijum (Y^{3+})	$4f^{\mathbf{2}}5s^25p^6$
57	Lantan (La^{3+})	$4f^{\mathbf{3}}5s^25p^6$
58	Cerijum (Ce^{3+})	$4f^{\mathbf{4}}5s^25p^6$
59	Prazeodijum (Pr^{3+})	$4f^{\mathbf{5}}5s^25p^6$
60	Neodimijum (Nd^{3+})	$4f^{\mathbf{6}}5s^25p^6$
61	Prometijum (Pm^{3+})	$4f^{\mathbf{7}}5s^25p^6$
62	Samarijum (Sm^{3+})	$4f^{\mathbf{8}}5s^25p^6$
63	Europijum (Eu^{3+})	$4f^{\mathbf{9}}5s^25p^6$
64	Gadolinijum (Gd^{3+})	$4f^{\mathbf{10}}5s^25p^6$
65	Terbijum (Tb^{3+})	$4f^{\mathbf{11}}5s^25p^6$
66	Disprozijum (Dy^{3+})	$4f^{\mathbf{12}}5s^25p^6$
67	Holmijum (Ho^{3+})	$4f^{\mathbf{13}}5s^25p^6$
68	Erbijum (Er^{3+})	$4f^{\mathbf{14}}5s^25p^6$
69	Tulijum (Tm^{3+})	$4f^{\mathbf{15}}5s^25p^6$
70	Iterbijum (Yb^{3+})	$4f^{\mathbf{16}}5s^25p^6$
71	Lutecijum (Lu^{3+})	$4f^{\mathbf{17}}5s^25p^6$

Retke zemlje predstavljaju elemente sa jakim međuelektronskim interakcijama. U ovoj tezi su, od retkih zemalja, korišćeni Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+} (Tabela 5). U atomima sa više elektronskih stanja javljaju se *spin-spin*, *orbitno-orbitne* i *spin-orbitne* interakcije. Najčešće korišćen model za prikazivanje ovih interakcija je Rasel-Sanders-ov model sprezanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). U okviru modela LS sprezanja, spin-orbitalna interakcija dovodi do zavisnosti energije atoma i jona od uzajamne orijentacije ukupnog orbitalnog i spinskog momenta. Usled ovog sprezanja, umesto jednog jako degenerisanog energetskog nivoa sa određenim vrednostima L i S, pojavljuje se skup podnivoa (multipleta) čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja *J,* operatora ukupnog ugaonog

momenta (tzv. fina struktura energetskog spektra). Osnovno stanje u atomima (jonima) sa više elektrona, prema ovom modelu, se obeležava sa $^{2S+1}L_J$. Ovo stanje je multipletno i sastavljeno je od $(2S + 1)(2L + 1)$ stanja. Za sistem elektrona je potrebno odrediti vrednosti kvantnih brojeva *S, L* i *J*. S' obzirom da kvantni broj ukupnog momenta impulsa ($J = \sum(L + S)$) predstavlja vektorsku sumu rezultujućeg kvantnog broja spina sistema elektrona ($S= \sum s$) i orbitalnog kvantnog broja momenta impulsa sistema elektrona ($L= \sum l$), multiplet $^{2S+1}L_J$ će biti sastavljen od $(2J + 1)$ stanja (gde *J* ima vrednosti u intervalu [L-S, L+S]) [26].

Tabela 5. *Z* - atomski broj elementa trovalentne retke zemalje, *S* - rezultujući kvantni broj spina sistema elektrona, *L* - orbitalni kvantni broj momenta impulsa sistema elektrona, *J* - kvantni broja ukupnog momenta impulsa

Z	***Retka zemlja***	***Broj nesparenih elektrona***	***S*** $\sum s$	***L*** $\sum l$	***J*** $\sum(L+S)$
62	Sm^{3+}	5	5/2	5	5/2
63	Eu^{3+}	6	3	3	0
66	Dy^{3+}	5	5/2	5	15/2
69	Tm^{3+}	2	1	5	6

Orbitalni kvantni broj (*L*) kod *4f* orbitala je 3, što znači da postoji sedam takvih orbitala (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3). Dobijene vrednosti za L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 se obeležavaju slovima S, P, D, F, H, I, K, L, M, respektivno. Kada su elektroni u osnovnom stanju oni se u orbitalama raspoređuju tako da spinski moment impulsa bude maksimalan (*S*). Tada dolazi do kombinovanja ova dva magnetna momenta tako da je:

- $L \geq S$,broj 4*f* elektrona < 7,

$$J = L+S, L+(S-1), L+(S-2),....L+1, L, L-1,.....L-(S-2), L-(S-1), L-S \quad (6)$$

- $L < S$, broj 4*f* elektrona > 7,

$$J = S+L, S+(L-1), S+(L-2),....S+1, S, S-1,.....S-(L-2), S-(L-1), S-L \quad (7)$$

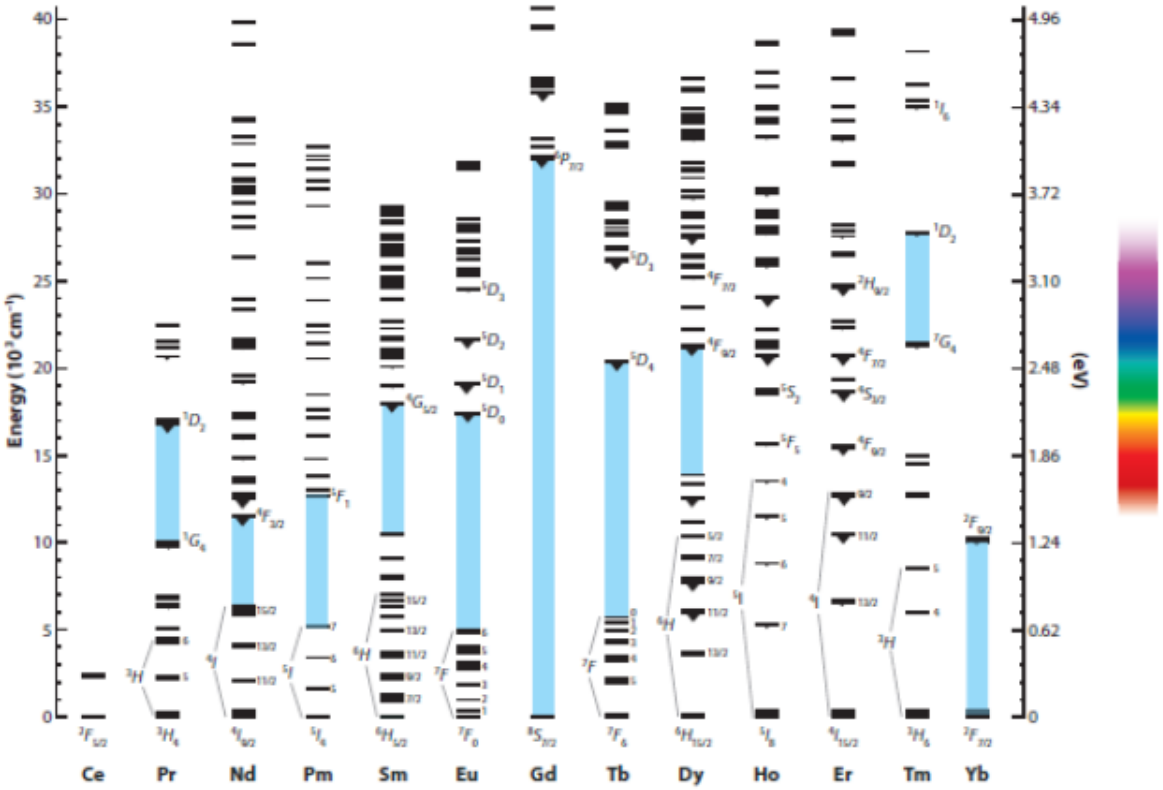
Svaki energetski nivo, označen sa *J* se cepa na više podnivoa, a cepanje zavisi od broja *J* i od simetrije kristalnog polja. Postoje dva slučaja:

- kada je *J* ceo broj, maksimalan broj podnivoa je $2J + 1$

- kada je J polovina celog broja, maksimalan broj podnivoa je $J + \frac{1}{2}$

Efekat sprezanja vrlo malo utiče na energiju nivoa, a mnogo na verovatnoću njihovih optičkih prelaza.

Cepanje energetskih nivoa, usled dejstva kristalnog polja je najbolje prikazano na Diekovom dijagramu [27]. Nivoi na dijagramu su dobijeni eksperimentalno iz optičkih spektara jona retkih zemalja ugrađenih u $LaCl_3$ kristal (Slika 3). Na dijagramu, mogu da se primete energetski nivoi koji ispod imaju trouglove i oni predstavljaju nivoe sa kojih se emituje svetlost, dok je plavim trakama prikazan energetski procep. Ovaj dijagram sadrži energetske nivoe slobodnih trovalentnih jona retkih zemalja do 40000 cm^{-1} i široko se koristi za analizu njihovih apsorpcionih spektara u raznim materijalima. Dijagram predstavlja osnovu za razmatranje energetskih nivoa trovalentnih lantanoida u kristalima, jer razlike u energetskim nivoima su nekoliko stotina cm^{-1}.



Slika 3. Diekov dijagram

Energetski nivoi prikazani na Diekovom dijagramu obuhvataju infracrvenu, vidljivu i ultraljubičastu spektralnu oblast. Emisione linije lantanoida koje potiču od *f-f* prelaza, se javljaju u celoj spektralnoj oblasti od ultraljubičaste (Gd^{3+}), do vidljive (Pr^{3+}, Sm^{3+}, Eu^{3+}, Tb^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}) i bliske infracrvene (Pr^{3+}, Nd^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Yb^{3+}). Neki joni su fluorescentni, neki fosforescentni, a neki pokazuju i jedne i druge osobine [20]. U Tabeli 6. je dat pregled najvažnijih *f-f* emisionih prelaza, osnovna i pobuđena stanja elemenata, vrednosti energetskih procepa kao i vreme života Ln^{3+} jona.

Bitni parametri koji karakterišu emisiju svetlosti su vreme života pobuđenog stanja ($\tau = 1/k$) i kvantna efikasnost (Q). Kvantna efikasnost se definiše kao:

$$Q = \frac{n_e}{n_a} \tag{8}$$

i predstavlja efikasnost fluorescencije, pri čemu je n_e broj emitovanih fotona, a n_a broj apsorbovanih fotona. Vredosti Q mogu biti od 0 do 1 i zavise od neradijativnih procesa kojima pobuđeni molekul, odajući višak energije, smanjuje broj emitovanih kvanata. Konstanta brzine smanjivanja broja pobuđenih molekula k, može se dobiti kao zbir konstanti brzina svih konkurentnih procesa.

$$k = k_F + \sum k_i \tag{9}$$

pri čemu je k_F konstanta brzine fuorescencije, k_i konstanta brzine svih neradijativnih procesa. Fluorescentni prinos se može definisati i kao frakcija pobuđenih molekula koji se relaksira do osnovnog stanja procesom fluorescencije.

$$Q = \frac{k_F}{k_F + \sum k_i} \tag{10}$$

Recipročna vrednost konstante brzine predstavlja vreme relaksacije τ (vreme života) pobuđenog stanja, a recipročna vrednost k_F vreme trajanja fluorescencije τ_F, pa se kvantni prinos tada može izraziti kao:

$$Q = \frac{\tau}{\tau_F} \tag{11}$$

Vrednost Q je karakteristična za određenu supstancu, pod određenim uslovima, što predstavlja vrlo značajan podatak koji služi u kvantitativnoj analizi za identifikaciju nepoznatog jedinjenja.

Tabela 6. Osnovno energetsko stanje (O), glavna emisija (I), i konačno stanje (F) za najvažnije *f-f* emisione prelaze, približno odgovarajuće talasne dužine (λ), vrednosti energetskog procepa između najnižeg pobuđenog i najvišeg nepobuđenog nivoa, i radijaciono vreme života Ln^{3+} jona [20]

Ln^{3+}	O	I	F	λ (nm)	Energetski procep (cm^{-1})	τ^{rad} (ms)
Ce	$^2F_{5/2}$	5d	$^2F_{5/2}$	300-450	-	-
Pr	$^3H_4$	$^1D_2$	$^3F_4$; $^1G_4$; $^3H_4$; $^3H_5$	1000; 1440; 600; 690	6,940	0,05-0,35
		$^3P_0$	^3H_J (J = 4-6)	490; 545; 615; 640	3,910	0,003-0,02
		$^3P_0$	^3F_J(J = 2-4)	700;725		
Nd	$^4I_{9/2}$	$^4F_{3/2}$	^4I_J (J = 9/2-13/2)	900; 1060; 1350	5,400	0,42 (0,2-0,5)
Sm	$^6H_{5/2}$	$^4G_{5/2}$	^6H_J (J = 5/2-13/2)	560; 595; 640; 700; 775	7,400	6,26 (4,3-6,3)
		$^4G_{5/2}$	^6F_J (J = 1/2-9/2)	870; 887; 926; 1010		
		$^4G_{5/2}$	$^6H_{13/2}$	877		
Eu	$^7F_0$	$^5D_0$	^7F_J (J = 0-6)	580; 590; 615; 650; 720; 750; 820	12,300	9,7 (1-11)
Gd	$^8S_{7/2}$	$^6P_{7/2}$	$^8S_{7/2}$	315	32,100	10,9
Tb	$^7F_6$	$^5D_4$	^7F_J (J = 6-0)	490; 540; 580; 620; 650; 660; 675	14,800	9,0 (1-9)
Dy	$^6H_{15/2}$	$^4F_{9/2}$	^6H_J (J = 15/2-9/2)	475; 570; 660; 750	7,850	1,85 (0,15-1,9)
		$^4I_{15/2}$	^6H_J (J = 15/2-9/2)	455; 540; 615; 695	1,000	3,22
Ho	$^5I_8$	$^5S_2$	^5I_J (J = 8; 7)	545; 750	3,000	0,37 (0,51)
		$^5F_5$	$^5I_8$	650	2,200	0,8
		$^5F_5$	$^5I_7$	965		
Er	$^4I_{15/2}$	$^4S_{3/2}$	^4I_J (J = 15/2; 13/2)	545; 850	3,100	0,7
		$^4F_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	660	2,850	0,6
		$^4I_{9/2}$	$^4I_{15/2}$	810	2,150	4,5
		$^4I_{13/2}$	$^4I_{15/2}$	1540	6,500	0,55 (0,7-12)
Tm	$^3H_6$	$^1D_2$	$^3F_4$; $^3H_4$; $^3F_3$; $^3F_2$	450; 650; 740; 775	6,650	0,09
		$^1G_4$	$^3H_6$; $^3F_4$; $^3H_5$	470; 650; 770	6,250	1,29
		$^3H_4$	$^3H_6$	800	4,300	3,6
Yb	$^2F_{7/2}$	$^2F_{5/2}$	$^2F_{7/2}$	980	10,250	1,3 ili 2,0

2.4. Dozvoljeni i nedozvoljeni prelazi, selekciona pravila, intenziteti elektronskih prelaza

Interakcija između fotona i materije se može opisati talasom koji čine dva polja, električno i magnetno polje, koji je poznatiji kao elektromagnetni talas ili zračenje. Prilikom apsorpcije fotona, energija se prenosi na elektron koji se premešta na nivoe veće energije, nakon čega se vraća na niži energetski nivo ili osnovni nivo.

Tipičan luminescentni spektar jona retkih zemalja karakterišu oštre i uske spektralne linije, koje potiču od spin zabranjenih *f-f* prelaza jona retke zemlje. Prema Laportovom selekcionom pravilu, koje glasi da su električno dipolni prelazi dozvoljeni samo između stanja sa različitom parnosti, električno dipolni prelazi između podnivoa u okviru 4*f* ljuske su *zabranjeni*, odnosno poseduju malu verovatnoću odigravanja. Dozvoljeni su prelazi magnetno dipolnog karaktera, kao i električno kvadropolni prelazi. *f-f* prelazi električnih dipola u 4*f* slobodnim jonima postaju delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala različite parnosti kao posledica uticaja kristalnog polja. Kristalno polje mora biti nesimetrično, odnosno da mu nedostaje centar simetrije u ravnotežnom položaju [28]. Potom, kada jon okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverzionu simetriju odigravaju se prinudni prelazi električnih dipola. Neki takvi prelazi, a pogotovo oni sa $\Delta J = 0, \pm 2$, su jako osetljivi na simetriju kristalnog polja, pa se javljaju u spektru sa velikim intenzitetom čak i u slučaju malog odstupanja od inverzione simetrije [29]. Na *f-f* prelaze magnetnih dipola ne utiče toliko simetrija kristalnog polja, jer su oni dozvoljeni po parnosti. U tom slučaju selekciono pravilo je $\Delta J = 0, \pm 1$ (osim prelaza $J=0 \rightarrow J=0$ koji je zabranjen). U Tabeli 7. su prikazana selekciona pravila.

Tabela 7. Selekciona pravila

	S	**L**	**J**	**Parnost**
Električno dipolni prelazi	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1$	$\Delta J = 0, \pm 1$	različita
Magnetno dipolni prelazi	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0$	$\Delta J = 0, \pm 1$	ista
Električno kvadropolni prelazi	$\Delta S = 0$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$	ista

Kod lantanoidnih jona se javljaju tri vrste elektronskih prelaza: 4*f*-4*f*, 4*f*-5*d*, i prelaz sa prenosom naelektrisanja (metal-ligand ili ligand-metal):

- 4*f*-4*f* elektronski prelazi su zabranjeni po pravilu parnosti, jer ne može doći do prelaza između energetskih nivoa sa istom parnošću. Ovi prelazi predstavljaju prelaze između energetskih nivoa 4*f* orbitala istog jona retke zemlje. Apsorpcioni pikovi dobijeni ovim prelazima su uski i slabog intenziteta.
- 4*f*-5*d* elektronski prelazi su dozvoljeni po pravilu parnosti, jer elektron iz 4*f* orbitale prelazi na energetski višu 5*d* orbitalu u okviru istog jona retke zemlje. Ovi prelazi se još označavaju kao $4f^{\,n} \rightarrow 4f^{\,n-1}5d$. Apsorpcione linije u spektru su široke i vrlo intenzivne.
- Prelazi sa prenosom naelektrisanja su dozvoljeni po pravilu parnosti. Obeležavaju se kao $4f^{\,n} \rightarrow 4f^{\,n+1}2p^{-1}$. Ovi prelazi nastaju pobuđivanjem 2p elektrona iz okolnog jona O^{2-} na viši energetski nivo u 4*f* orbitali jona retke zemlje. U apsorpcionom spektru se javljaju kao široki i intenzivni pikovi.

2.5. Judd-Ofelt-ov mehanizam

1962. godine, gotovo istovremeno i nezavisno jedan od dugog, *Brian R. Judd* sa fakulteta Berkli, Univerziteta Kalifornija, i student doktorskih studija, *George S. Ofelt*, sa fakulteta Johns Hopkins, Univerziteta u Baltimoru predložili dve slične, gotovo indentične formulacije teorije inteziteta emisije jona retkih zemalja.

Judd-Ofelt-ova teorija [30,31] se zasniva na statičkom modelu slobodnog jona u konfiguraciono-koordinatnom modelu. U statičkom modelu, centralni jon je pod uticajem statičkog električnog polja koji potiče od jona (liganada) matrice (domaćina), odnosno pod uticajem kristalnog polja. U modelu slobodnog jona, okruženje domaćina stvara statičko kristalno polje i tretira se kao pertubacija na Hamiltonijan slobodnog jona. Ukupno razdvajanje energetskih nivoa dobija se perturbacionim računom, a dobijeni parametric predstavljaju parametre kristalnog polja [32]. U konfiguraciono-koordinatnom modelu interakcija između elektrona jona i jona matrice se zanemaruje.

Judd-Ofelt-ova teorija opisuje intenzitet prelaza lantanoida i aktanoida u čvrstim materijama i rastvorima. Ova teorija se može primeniti na apsorpcione i emisone spektre, a kako smo u našem slučaju primenjivali ovu teoriju na karakterizaciju emisionih spektara, sledeće formule će biti predstavljene za emisioni spektar. Ova teorija omogućava da se izračuna teorijski izraz snage oscilovanja indukovanog električno-dipolnog prelaza iz osnovnog stanja u pobuđeno stanje, na sledeći način:

$$f = \frac{8\pi^2 mc\nu}{3h(2J+1)} \frac{(n^2+2)^2}{9n} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle \Psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi' J' \right\rangle \right|^2 \tag{12}$$

gde je λ - talasna dužina prelaza, *h* - Plankova konstanta, *2J+1* je degeneracija početnog stanja, *n* - indeks refrakcije, $\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ predstavlja Lorencov korekcioni faktor za apsorpcioni spektar, Ω_λ Judd-Ofelt-ovi parametri i $\left| \left\langle \Psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi' J' \right\rangle \right|^2$ dvostruko redukovani matrični elementi tenzora čija vrednost ne zavisi od lokalnog okruženja jona.

$\frac{(n^2+2)^2}{9n}$ predstavlja korekciju lokalnog električnog dipolnog prelaza jona usled uticaja dielektričnog medijuma u kome se nalazi. Na električno polje lantanoida ne utiče samo polje upadne svetlosti, već i polje koje potiče od dipola u medijumu. Ukupno električno polje koje se sastoji od električne komponente elektromagnetnog polja upadne svetlosti *E* i električnog polja dipola u medijumu se naziva efektivno polje E_{eff}, odnosno polje koje je odgovorno (sposobno) da indukuje električno dipolni prelaz.

$$\left(\frac{E_{eff}}{E} \right)^2 = \frac{(n^2+2)^2}{9} \tag{13}$$

gde je *n* indeks refrakcije medijuma. Korekcioni faktor za emisioni spektar iznosi $\frac{n(n^2+2)^2}{9}$. Za magnetno dipolne prelaze, gde je prelaz indukovan od magnetne komponente elektromagnetnog polja upadne svetlosti, Lorencova korekcija lokalnog polja se ne uzima u obzir. Ovo važi za apsorpcioni spektar, dok je za emisioni spektar potrebno

pomnožiti sa n^3, jer verovatnoća da se odigra emisija je proporcionalna gustini stanja fotona tj. momentu impulsa fotona na treći stepen [33]. U literaturi je nađeno da je vrednost indeksa refrakcije za jon europijuma n = 1,691 [34].

Elementi matrice $\left|\left\langle \Psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi' J' \right\rangle\right|^2$ opisuju međuelektronsku interakciju, kada je međusobna odbojna interakcija između 4*f* elektrona istog reda veličine kao kod sprezanja spinskih i orbitalnih momenata. Zbog malog radijusa 4*f* orbitala, elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara, već pomenutom Rasel-Sanders-ovom modelu sprezanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). U knjizi *"Spectroscopic coefficients of the p^n, d^n, and f^nconfigurations"* [35] je dat tabelarni prikaz vrednosti matričnih elemenata za LS spregu, a kasnije su izračunati matrični elementi za lantanoide. U slučaju europijuma matrični elementi iznose, respektivno, 0,0032; 0,0023; 0,0006 [36]. Vrednosti matričnog elementa ne zavise od matrice u koju se jon ugrađuje.

Matrični element predstavljaja integral dipolnog operatora u granicama koje karakterišu prelaz, talasna funkcija osnovnog i pobuđenog stanja, gde se integracija odigrava preko zapremine atoma. U^{λ} predstavlja tenzor dipolnog operatora. Tokom prelaza, atom se može posmatrati kao oscilujući električni dipol na nekoj frekvenciji, čija amplitude je proporcionalna vrednostima matričnog elementa. Interakcija dipolnog momenta sa električnim poljem upadnog elektromagnetnog talasa je ta koja indukuje prelaz. Verovatnoća ovakvog prelaza iz stanja Ψ u stanje Ψ' pod dejstvom električnog dipolnog operatora, određena je sledećim integralom:

$$\rho = \int \Psi^{*} \hat{p} \Psi' d\tau \tag{14}$$

pri čemu je $\hat{p} = -e\hat{r}$.

Ako je vrednost ovog integrala jednaka nuli onda je ovakav prelaz zabranjen. Integral će biti jednak nuli ako je podintegralna funkcija neparna odnosno, različita od nule, ako je ona parna. Proizvod funkcija početnog i finalnog stanja mora biti neparna funkcija jer je električno-dipolni operator neparna funkcija koordinate, čime je integral različit od nule. Talasne funkcije elektronskih stanja su opisane sfernim harmonicima, i kao takve, poseduju

parnost kvantnog broja *l*. Posmatrajući elektronsku ljusku kao celinu, ukupna parnost za *n* elektronski sistem je $\wp = (-1)^{l_1+l_2+\ldots+l_n}$, odakle sledi da za paran broj elektrona parnost iznosi $\wp = 1$, a za neparan broj elektrona $\wp = -1$. U slučaju slobodnih jona, električno dipolni prelazi između stanja iste parnosti su zabranjeni. Međutim, električno dipolni prelazi postaju delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala različite parnosti kao posledica uticaja neparnosti kristalnog polja.

Judd-Ofelt-ovi parametri Ω_λ određuju snagu i prirodu neparnog kristalnog polja koje deluje na jon retke zemlje. Ω_λ parametri intenziteta se mogu odrediti analizom apsorpcionih ili emisionih spektara snimljenih na sobnoj temperaturi ako je poznata koncentracija jona dopanata i indeks refrakcije materijala. Ω_2 parametar zavisi od stepena simetričnosti (asimetričnosti) okruženja jona retke zemlje i stepena kovalentnosti veze između jona retke zemlje i liganda. Vrednost ovog parametra se menja pod uticajem dinamike sprezanja između jona liganda i jona lantanoida. Sa porastom stepena kovalence i asimetrije, vrednost ovog parametra raste [37,38]. Ω_4 i Ω_6 parametri zavise od viskoznosti i rigidnosti materijala u koji se ugrađuje jon retke zemlje, kao što su rastvori, kristali ili staklo.

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

$$S_{ED} = (J, J') = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_\lambda \left| \left\langle \Psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi J' \right\rangle \right|^2 \tag{15}$$

Parametri inteziteta se računaju pojedinačno iz emisionog spektra, iz odnosa inteziteta električno dipolnih prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ (i = 2, 4), $\int I_\lambda(\nu) d\nu$, prema intenzitetu magnetno dipolnih prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, $\int I_1(\nu_1) d\nu$:

$$\Omega_\lambda = \frac{S_{MD}\nu_1^3}{e^2\nu_\lambda^3} \frac{9n^3}{n\left(n^2+2\right)^2 \left| \left\langle \Psi J \left\| U^{(\lambda)} \right\| \Psi' J' \right\rangle \right|^2} \frac{\int I_\lambda(\nu_\lambda)}{\int I_1(\nu_1)} \tag{16}$$

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

$$\nu_{\lambda} = \frac{\int \nu I(\nu) d\nu}{\int I(\nu) d\nu} \tag{17}$$

Magnetno-dipolni prelaz, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, predstavlja referentni prelaz koji potiče od $^5D_0$ pobuđenog stanja i to je jedini prelaz koji nema udeo u električno-dipolnom prelazu, i nezavisan od okruženja jona. Intenzitet prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ je konstantan i iznosi $S_{MD} = 9{,}6 \times 10^{-42}$ esu^2 cm^2.

Na osnovu gore navedenih parametara, može se izračunati verovatnoća radijativnog prelaza A_R, neradijativnog prelaza A_{NR} kao i kvantna efikasnost η.

Izraz za verovatnoću radijativnog prelaza svih pobuđenih stanja:

$$A_R(\Psi J';\Psi J) = \frac{64\pi^4 \nu^3}{3h(2J'+1)} \left[n \frac{\left(n^2+2\right)^2}{9} S_{ED} + n^3 S_{MD} \right] \tag{18}$$

Na osnovu verovatnoće radijativnog prelaza i vremena života dobijenih eksperimentalnim putem, možemo izračunati koliki je udeo neradijativnih prelaza:

$$A_{NR}(\Psi J';\Psi J) = 1/t - A_R(\Psi J';\Psi J) \tag{19}$$

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

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \tag{20}$$

2.6. Svojstva jona rekih zemalja

U ovoj doktorskoj disertaciji kao dopantni joni korišćeni su Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+} čija će svojstva biti opisana u okviru ovog poglavlja. Na dijagramima energetskih nivoa, pomenutih jona (vidi slike 4, 7, 9 i 11), plavim strelicama je prikazana apsorpcija, crvenim strelicama emisija, dok je crnim prikazana vibraciona relaksacija.

2.6.1. Svojstva jona europijuma

Europijum je element periodnog sistema koji pripada grupi retkih zemalja, 4*f* elementima, tako da se elektronska konfiguracija 4*f* orbitale može predstaviti na sledeći način:

↑	↑	↑	↑	↑	↑	

Osnovni termovi za trovalentne jone retkih zemalja se mogu dobiti na osnovu Rusell-Soundersovog pravila kojim se određuju vrednosti kvantnih brojeva J, L i S.

$$S = \text{broj nesparenih } e^- \times ½ \tag{21}$$

$S = 6 \times ½ = \mathbf{3}$

$$L = |\Sigma(m_l \times \text{broj } e^- \text{ u orbitali})| \tag{22}$$

$L = |(-3 \times 1) + (-2 \times 1) + (-1 \times 1) + (0 \times 1) + (1 \times 1) + (2 \times 1)| = \mathbf{3}$

M označava multipletnost terma koja može imati vrednosti:

$$\text{za } L \geq S \quad M = 2S+1 \tag{23}$$

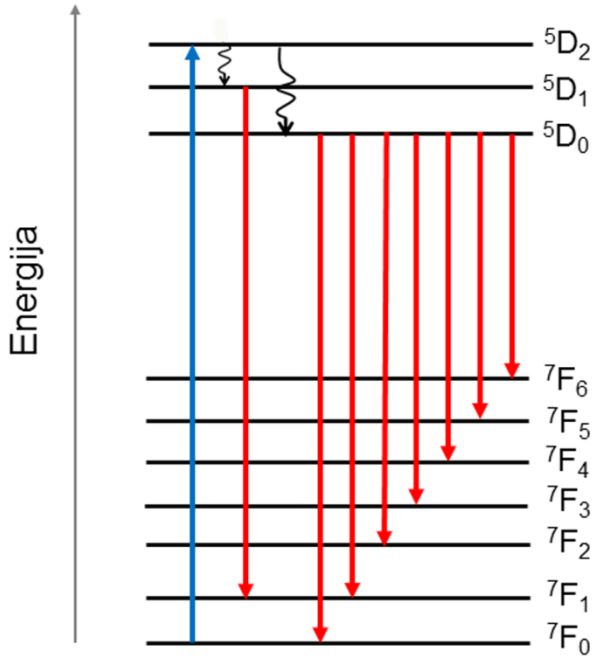
$$\text{za } L < S \quad M = 2L+1 \tag{24}$$

$M = 2 \times 3 + 1 = \mathbf{7}$

J predstavlja ukupni moment impulsa i na osnovu jednačine 6. može imati vrednosti:
J = **0, 1, 2, 3, 4, 5, 6**

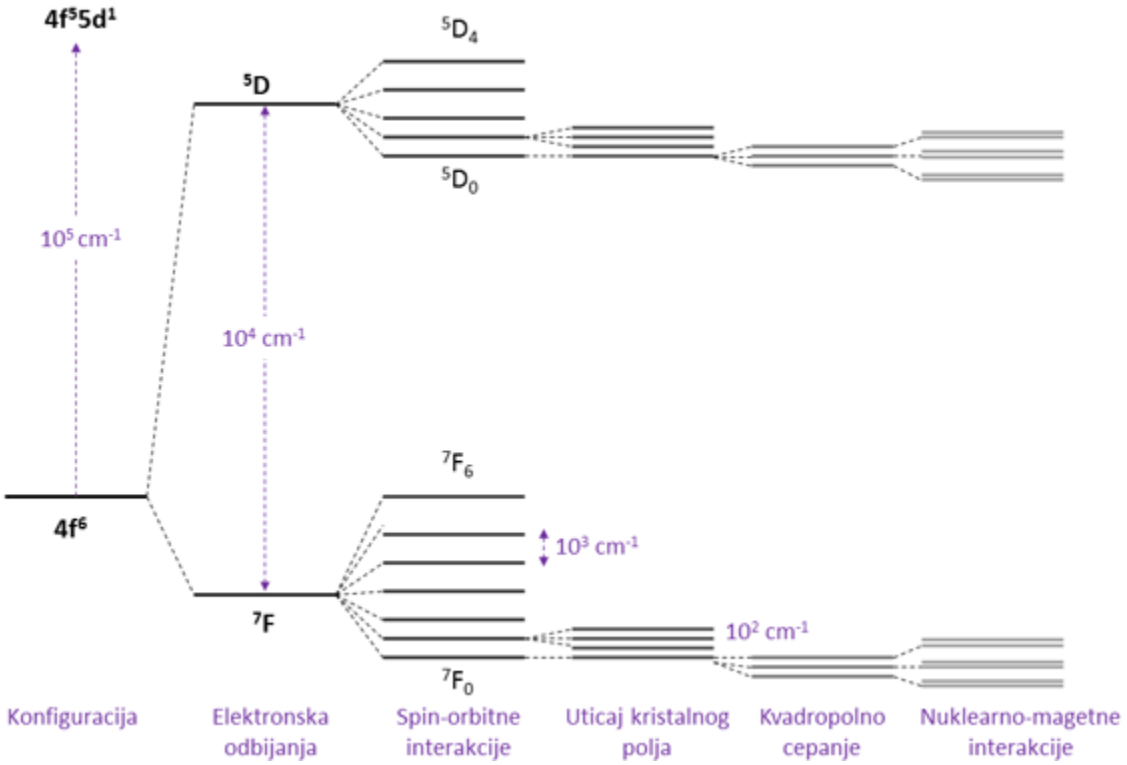
Iz ovoga sledi, da se osnovno stanje Eu^{3+} obeležava kao $^{7}\mathbf{F_0}$.

Primena jona europijuma jeste u osvetljenju i displejima [3]. Njegovu emisiju čine spektralne linije od narandžaste do infracrvene oblasti elektromagnetnog zračenja. Linije Eu^{3+} odgovaraju prelazima sa pobuđenog $^5D_0$ nivoa na ^7F_J (J = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6) nivo. Šema energetskih nivoa i prelaza prikazana je na Slici 4.



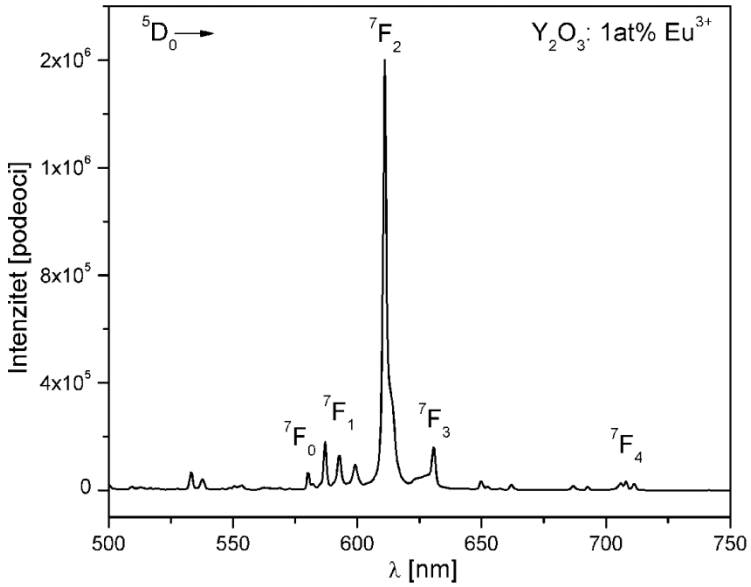
Slika 4. Luminescentni prelazi između $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ nivoa trovalentnog jona europijuma

Pod uticajem kristalnog polja, neće doći do cepanja osnovnog stanja $^5D_0$ (2x0+1=1), dok će se nivo $^7F_1$ cepati na tri podnivoa (2x1+1=3). Pored ovih emisionih linija nekada je moguće uočiti i emisiju sa viših ^5D_J nivoa kao što su $^5D_1$, $^5D_2$, $^5D_3$. Emisija jona europijuma vrlo je pogodna za ispitivanje verovatnoće prelaza ostalih jona retkih zemalja zbog svoje karakteristične boje. Na Slici 5 prikazano je cepanje energetkih nivoa trovalentnog europijuma u matrici LaF_3 koje potiče od različitih interakcija i red veličine njihove energije [39].



Slika 5. Cepanje energetskih nivoa trovalentnog jona europijuma usled dejstva različitih interakcija

Ako jon retke zemlje zauzme mesto koje nema inverznu simetriju, kao što je u slučaju prikazanom na Slici 6, tada nejednake komponente kristalnog polja dovode do mešanja stanja suprotne parnosti sa $4f^n$ konfiguracijskim nivoima. U emisionom spekru se mogu zapaziti slabe linije električno-dipolnih prelaza jer oni više nisu strogo zabranjeni. Neki prelazi ($\Delta J = 0, \pm 2$) su izuzetno osetljivi na ovaj efekat, pa se čak i mali pomeraji od inverzione simetrije jasno vide u spektru.



Slika 6. Primer emisionog spektra Y_2O_3: 1at%Eu^{3+} sa obeleženim karakterističnim emisionim prelazima [40]

Luminescentni emisioni spektar Y_2O_3: 1at%Eu^{3+} je prikazan na Slici 6. Ovaj spektar je dat kako bi se opisali emisioni prelazi karakteristični za jon europijuma. Pet karakterističnih emisionih linija se nalaze na oko 580, 593, 610, 650 i 708 nm i potiču od prelaza sa $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$, $^7F_1$, $^7F_2$, $^7F_3$, $^7F_4$, respektivno. Najjača emisija koja potiče od jona europijuma je električno-dipolnog karaktera i pripada $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelazu. Prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ je takođe električno-dipolnog karaktera, prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ je magnetno-dipolnog karaktera, dok su prelazi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ zabranjeni u oba slučaja [29].

Europijum se može nalaziti i u dvovalentnom stanju (Eu^{2+}). Tada pokazuje svojstva prelaznog metala i emisija se javlja u plavom delu spektralne oblasti.

2.6.2. Svojstva jona samarijuma

Elektronska stanja trovalentnog jona samarijuma (Sm^{3+}) su dvostruko degenerisana perturbacijom u kristalnom polju [41]. Na osnovu pravila za određivanje kvantnih brojeva S, L i J, i jednačina 6, 21–24 osnovni term za Sm^{3+} jon se određuje na sledeći način:

$S = 5 \times ½ = \mathbf{5/2}$

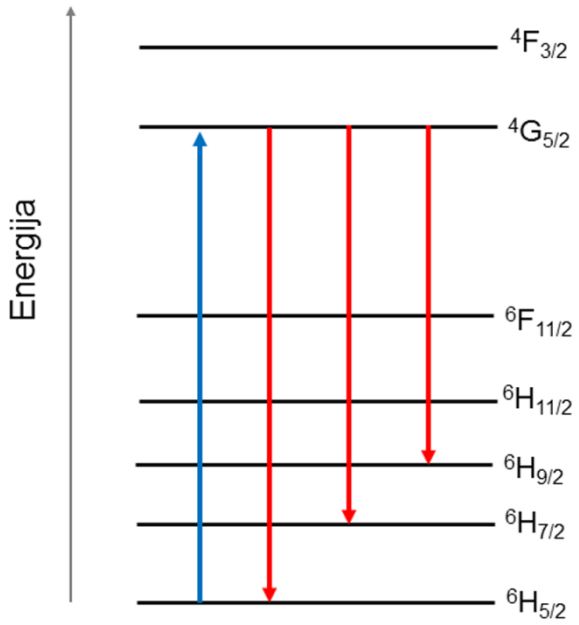
L= |(-3 × 1) + (-2 × 1) + (-1 × 1) + (0 × 1) + (1 × 1)| = **5**

M = 2S + 1 = 2 × 5/2 + 1= **6**

J = **5/2, 7/2, 9/2, 11/2, 13/2, 15/2**

Prema datim pravilima osnovni term za Sm^{3+} jon je $^{6}\mathbf{H_{5/2}}$.

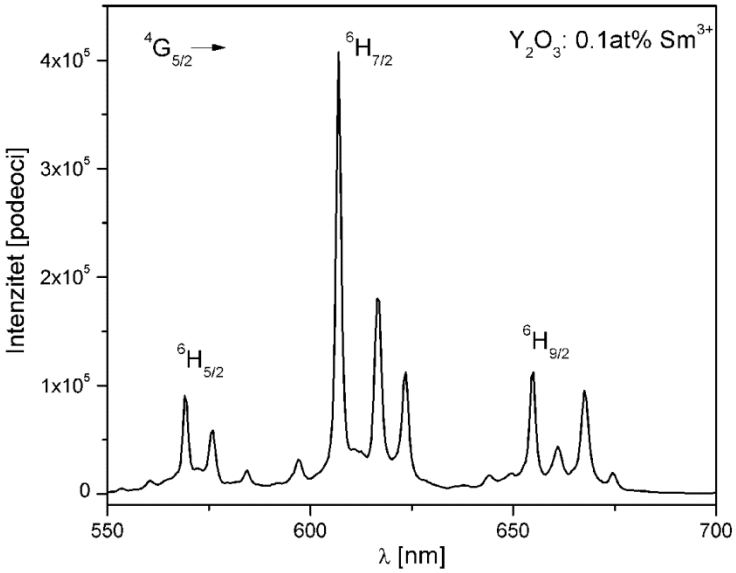
Trovalentni jon samarijuma pokazuje intenzivnu luminescenciju u crveno-narandžastom delu spektra. Rastojanje između nivoa $^{4}G_{5/2}$, sa kog se emituje zračenje, i najbližeg, po energiji nižeg, nivoa $^{6}F_{11/2}$ je ~7500 cm^{-1} (Slika 7). Ovo rastojanje je preveliko u odnosu na energiju fonona koji su sposobni da ostvare neradijacionu relaksaciju pobuđenih nivoa. Tako da sve linije jona samarijuma koje se javljaju u luminescentnom spektru potiču sa jednog pobuđenog nivoa i karakterišu se dugim vremenom života (reda veličine milisekunde) [42].



Slika 7. Dijagram energetskih nivoa jona samarijuma

Emisija jona samarijuma je manje istraživana zbog njegove slabe apsorpcije u čvrstim matricama, čime je onemogućena efikasna emisija svetlosti. Zbog povećanja neradijacionih prelaza, ni povećanje koncentracije dopanta neće omogućiti poboljšanje spektralnih

karakteristika. Emisioni spektar Sm^{3+} prisutnog u Y_2O_3 matrici prikazan je na Slici 7 [43]. Mogu se primetiti tri emisiona pika, u vidljivom delu spektralne oblasti, koja odgovaraju elektronskim prelazima sa $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ (J = 5/2, 7/2, 9/2). Prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ se sastoji od tri pika na 568, 575 i 584 nm, $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ prelaz čine četiri pika na 596, 606, 616, 623 nm, dok $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ prelazu odgovara grupa pikova na 643, 654, 660, 667, 674 nm.



Slika 8. Emisioni spektar Y_2O_3: 0,1at%Sm^{3+} sa obeleženim karakterističnim emisionim prelazima [43]

Samarijum se ispituje u nanokristaliničnim materijalima [44], zbog uskih emisionih linija i vremena života koje je reda veličine milisekunde, koristi se i za višekomponentna mikrobiološka ispitivanja [45].

2.6.3. Svojstva jona disprozijuma

Disprozijum (Dy^{3+}) je jedan od najefikasnijih Ln^{3+} jona zbog različitih elektronskih prelaza koji se javljaju u vidljivoj, ultraljubičastoj i bliskoj infracrvenoj oblasti spektra. Zbog dominantne plave (470–500 nm) i žute (570–600 nm) emisije, Dy^{3+} joni čine sastavni deo fluorescentnih materijala. Zato je razvoj novih sinteza materijala i praćenje optičkih

svojstava Dy^{3+} od velikog značaja. Elektronska konfiguracija disprozijuma u osnovnom stanju se može prikazati na sledeći način:

↑↓	↑↓	↑	↑	↑	↑	↑

Na osnovu Rusell-Soundersovog pravila i jednačina 6, 21–24 mogu se odrediti vrednosti kvantnih brojeva S, L i J za jon disprozijuma:

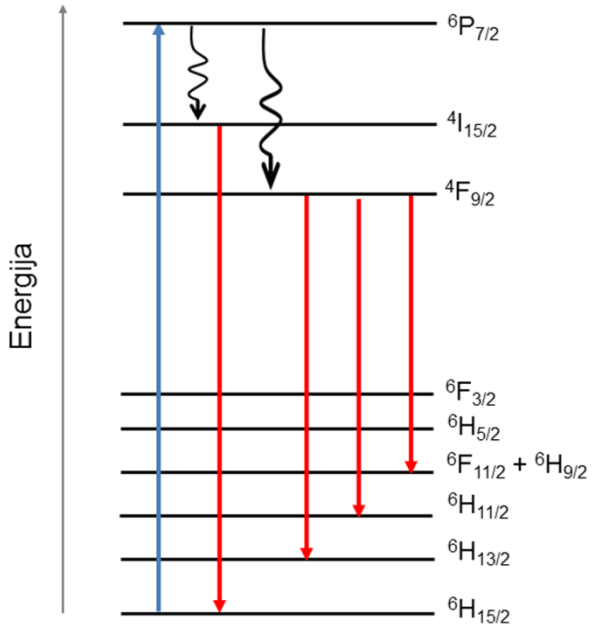
$S = 5 \times ½ = \mathbf{5/2}$

$L = |(-3 \times 2) + (-2 \times 2) + (-1 \times 1) + (0 \times 1) + (1 \times 1) + (1 \times 2) + (1 \times 3)| = \mathbf{5}$

$M = 2S + 1 = 2 \times 5/2 + 1 = \mathbf{6}$

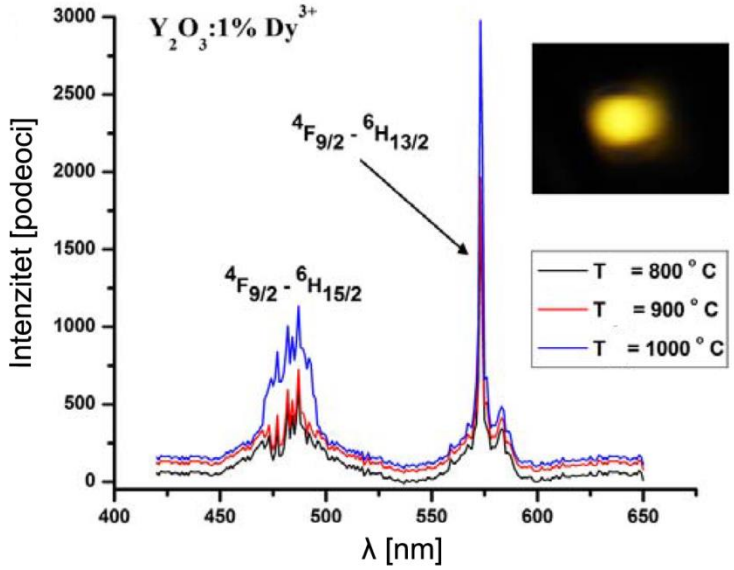
J = **15/2, 13/2, 11/2, 9/2, 7/2, 5/2**

Na ovaj način je određen osnovni energetski nivo jona disprozijuma, nivo nulte energije $^6H_{15/2}$. Na Slici 9 je prikazan energetski dijagram jona Dy^{3+} i karakteristični elektronski prelazi. Talasne dužine pomenutih elektronskih prelaza će varirati u zavisnosti od matrice u koju je inkorporiran jon disprozijuma.



Slika 9. Dijagram energetskih nivoa jona disprozijuma

Kao primer (Slika 10), prikazan je emisioni spektar Y_2O_3: 1at% Dy^{3+} gde se zapažaju dve linije koje potiču od jona Dy^{3+} [46]. Luminescencija potiče od elektronskog prelaza sa $^4F_{9/2}$ nivoa, na $^6H_{15/2}$ (460–500 nm) i $^6H_{13/2}$ (565–590 nm). Žuta emisija (elektronski prelaz $^4F_{9/2}$ → $^6H_{13/2}$) je oko tri puta intenzivnija od plave (elektronski prelaz $^4F_{9/2}$ → $^6H_{15/2}$), zato je emisija, koja je vidljiva golim okom, žute boje. Istraživanja su pokazala, da Dy^{3+} ima vrlo jaka luminescentna svojstva koja se odražavaju uskim linijama u luminescentom spektru i predstavlja obećavajući materijal za upotrebu u optoelektronskim uređajima, sigurnosnom štampanju, lampama za rasvetu, označavanju bioloških komponenti, itd.



Slika 10. Luminescentni spektar Y_2O_3: 1at%Dy^{3+} žarenog na različitim temperaturama. Dodatak: žuta emisija Y_2O_3: 1at%Dy^{3+} vidljiva golim okom [46]

2.6.4. Svojstva jona tulijuma

Karakteristične luminescentne linije koje potiču od jona tulijuma se javljaju u ultraljubičastom (350 nm), vidljivom (450 nm) i bliskom infracrvenom (780 nm) delu spektra [42]. Ako se vrši pobuđivanje jona Tm^{3+} višom energijom, onda se on koristi kao down-konvertujući. Tm^{3+} se takođe koristi i kao up-konvertujući jon kada je u kombinaciji sa jonom Yb^{3+}, tada se pobuđuje nižom energijom i ima veoma značajnu primenu u tehnološkim aplikacijama. Elektronska konfiguracija tulijuma u osnovnom stanju je:

↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑

S obzirom na dva nesparena elektrona, vrednosti kvantnih brojeva S, L i J su (jed.6, 21–24):

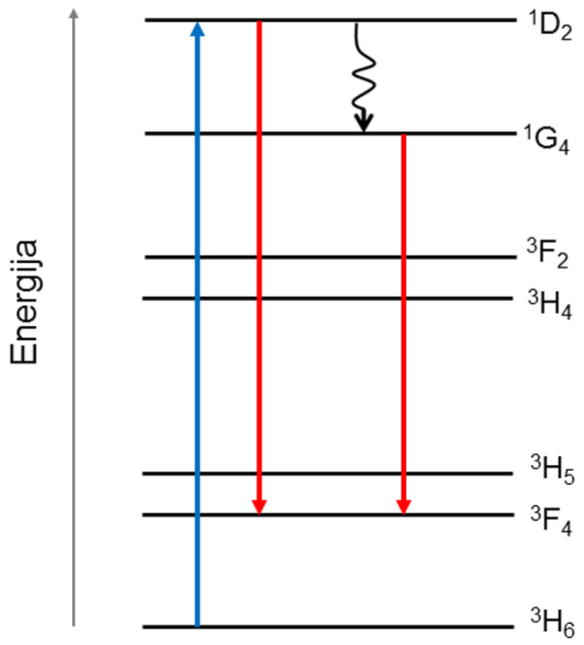
$S = 2 \times ½ = \mathbf{1}$

$L = |(-3 \times 2) + (-2 \times 2) + (-1 \times 2) + (0 \times 2) + (1 \times 2) + (2 \times 1) + (3 \times 1)| = \mathbf{5}$

$M = 2S + 1 = 2 \times 1 + 1 = \mathbf{3}$

J = **6, 5, 4**

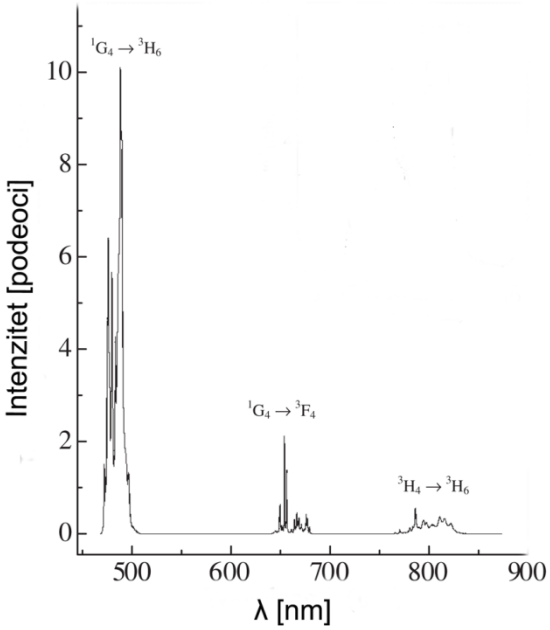
Na osnovu izračunatih vrednosti kvantnih brojeva, osnovni energetski nivo jona Tm^{3+} je $^3H_6$ što je i prikazano na Slici 11.



Slika 11. Dijagram energetskih nivoa jona tulijuma

Emisioni spektar Y_2O_3: 1at%Tm^{3+} prikazan je na Slici 12. Dobijen je pri talasnoj dužini pobude λ_{ex}= 465,8 nm. Karakteristične emisione linije jona Tm^{3+} javljaju se pretežno u

plavom delu spektra i potiču od $^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ elektronskog prelaza, čija se linija nalazi na 460 nm i $^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$ elektronskog prelaza, čija se linija nalazi na 485 nm [44].



Slika 12. Luminescentni spektar Y_2O_3: 1at%Tm^{3+} [44]

Osim toga, emisione linije se javljaju i u crvenoj i bliskoj infracrvenoj oblasti, na 650 nm (prelaz $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$) i 800 nm (prelaz $^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$).

2.7. Luminescentna termometrija

Temparatura predstavlja najosnovniji parametar u svim granama nauke. Temperaturski senzori se koriste u svakodnevnom životu, meterologiji, hemiji, biologiji, aerodinamici, medicini, praktično u svim uređajima za grejanje i hlađenje. Procenjuje se da učešće temperaturskih senzora cini 75–80% ukupnog svetskog tržišta senzora. Postoje različite vrste instrumenata za merenje temperature: onaj najpoznatiji stakleni termometar punjen tečnošću, zatim termopar i optički senzori (pirometri). Termoparovi su jeftini, precizni, laki za ugradnju, međutim u složenim uslovima protoka, rotacionim sredinama, kao što su gasne turbine, oni mogu biti problematični. Kratak pregled tehnika za merenje temperature kao i njihovi nedostaci, su prikazani u Tabeli 8.

Tabela 8. Kratak pregled nedostataka određenih tehnika za merenje temperature

Metod	Nedostatak / ograničenje
Termoparovi	Korišćenje u oksidacionom i redukcionom okruženju dovodi do oštećenja Skupa instalacija Vezivanje za površinu keramike Nemoguće merenje u uslovima jakog elektromagnetnog polja Nemoguće merenje temperature pokretnih delova Nemoguće merenje temperature rotacionih površina Ograničeno merenje temperature do 2000°C
Termalne boje	Dugotrajan proces kalibracije Diskretne vrednosti i mala rezolucija Merenje temperature do 1270°C
Pirometri	Osetljiv na druge izvore svetlosti koji su u blizini Promenljiva emisija Translucencija keramičkih premaza Čistoća optike
Termografski fosfori	Opadanje signala sa porastom temperature Vezivanje / lepljenje fosfora

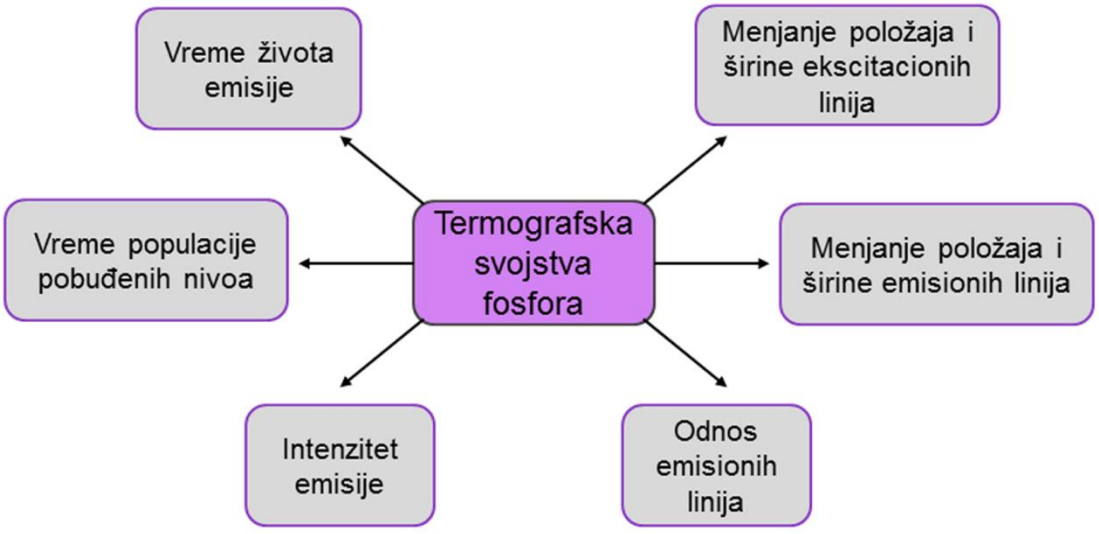
Tokom protekle dve decenije sve veći napredak u tehnologiji, elektro-optici i elektronici, zahteva nove metode za merenje temperature. Daljinsko bezkontaktno optičko temperatursko merenje, kao što je optička pirometrija, se smatra mnogo adekvatnijom od merenja termoparom. Iako postoje značajne prednosti pirometara u odnosu na termoparove ova metoda takođe ima izvesne nedostatke kao što je osetljivost na okruženje. Zbog toga je potreban novi koncept merenja temperature, takav da omogući merenje temperature u teškim uslovima, odgovaranje na nove propise životne sredine i zdravlja, merenje temperature u tačkama koje su teško dostupne i merenje na nano skali. Najčešća primena ove metode je u biomedicini, integrisanoj fotonici kao i mikro / nano elektronici.

Fosfori sintetisani specijalno za upotrebu u termometriji se zovu termofosfori. Ukoliko se emisione karakteristike fosfora menjaju sa temperaturom, onda se kaže da imaju termografska svojstva. Fosfori su materijali sačinjeni od matrice (izolatorske ili

poluprovodničke) i aktivatora. Kao aktivator se dodaje neki od elemenata retkih zemalja ili prelaznih metala. Da bi temperaturski senzor imao zadovoljavajuće karakteristike neophodno je odabrati odgovarajući aktivatorski jon i matricu. Aktivatorski jon bi trebao da sadrži bliske termalno spregnute energetske nivoe. To se postiže korišćenjem jona retkih zemalja kao što su: Eu^{3+}, Sm^{3+}, Er^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+} i Nd^{3+} jer se oni lako izmenjuju sa gradivnim jonima različitih matrica [47]. Promenom temperature menjaju se luminescentne osobine ovih materijala. U korozivnim i oksidacionim sredinama koriste se izolatorske matrice jer su otporne na ovakvo okruženje. Ovakvi materijali nisu osetljivi na elektromagnetno polje, mikrotalasna i radiofrekventna zračenja, i zato se upotrebljavaju za merenje temperature u mikrotalasnim pećima i sušnicama. Dobijanjem materijala nanometarskih dimenzija i ubacivanjem u biološke uzorke, postoji mogućnost merenja temperature ćelije. Temperaturski opseg u kom je moguće koristiti fosfore jeste od kriogenih temperatura do 2000 K [48].

Termometrija predstavlja optičku tehniku za merenje temperature površine. Ova metoda omogućava prostorni raspored temperature sa mikrometarskom rezolucijom, što je nemoguće upotrebom konvencionalnih senzora temperature.

Temperatura ima uticaj na luminescentne parametre kao što su: intenzitet emisione linije, talasna dužina emisione linije, oblik emisionog spektra, širinu emisione linije i vreme života pobuđenog stanja. Šematski prikaz ovog uticaja je dat na Slici 13.



Slika 13. Različiti odzivi termografskih fosfora

Poznavanje luminescentnih osobina materijala u funkciji temperature predstavlja uslov za merenje temperature uzorka. Luminescentnu termografiju, u zavisnosti od luminescentnog parametra koji želimo da merimo, možemo podeliti po sledećim grupama:

- Merenje intenziteta spektralne linije
- Merenje oblika emisionog spektra
- Merenje pozicije spektralne linije
- Polarizaciona metoda
- Merenje širine spektralne linije
- Merenje vremena života pobuđenog nivoa

Najčešće metode koje se koriste su metoda odnosa inteziteta luminescencije i merenje vremena života pobuđenog nivoa. Merenje vremena života pobuđenog nivoa je zasnovano na gašenju emisije u posmatranom temperaturskom opsegu. Povećanjem temperature, vreme života se smanjuje usled efekta termičkog gašenja. Tada je temparatura merljiva jedino u određenoj tački i u relativno ograničenom opsegu [49].

Sa druge strane, metoda odnosa intenziteta luminescencije se zasniva na određivanju odnosa intenziteta između dve emisione linije ili oblasti u fluorescentnom spektru. Ovaj metod ima niz prednosti, kao što je širi temperaturski opseg u poređenju sa metodom zasnovanom na gašenju emisije i neosetljiv je na fluktuacije koje potiču od pobudnog svetla, ili na druge promene uslova merenja. Intenzitet, talasna dužina ili vreme života merene emisije se koriste za određivanje temperature željene površine. Metoda je vrlo precizna, jednostavna i ne-invazivna u širokom temperaturskom opsegu (od 10–2000 K) [47]. Luminescentni materijali imaju više emisionih linija od kojih su neke više, a neke manje osetljive na promenu temperature. Dve linije se smatraju adekvatnim za metodu odnosa intenziteta ukoliko su obe dovoljno jakog intenziteta u celom temperaturskom opsegu i ako je njihov odnos takav da daje dobru temperatursku rezoluciju [47]. Upotreba metode određivanja odnosa intenziteta između dve emisione linije u fluorescentnom spektru je privukla mnogo pažnje u zadnje vreme [50–53,54]. Postoje dva načina posmatranja odnosa emisionih linija.

Prvi način uzima u obzir fluorescentne intenzitete dva bliska „termalno spregnuta“ energetska nivoa, gde je idealan slučaj da intenzitet jedne od emisionih linija bude nezavisan od temperature, dok se drugi menja. Osnovni mehanizam koji stoji iza ovog fenomena jeste termalizacija, kada su energetski nivoi retke zemlje dovoljno bliski (razlika energija nivoa $\Delta E \approx 1000$ cm^{-1}). Viši nivoi neće emitovati fotone na niskim temperaturama jer dolazi do višefotonskog otpuštanja kojim se gasi emisija. Sa povećanjem temperature, viši nivo se više naseljava i samim tim intenzitet emisije sa ovog nivoa raste na račun naseljenosti na nižem nivou [47]. Relativna naseljenost između dva takva nivoa, FIR_1, koja je u skladu sa Boltzmann-ovom raspodelom, može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$FIR_1 = \frac{I_1}{I_0} = B_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_{10}}{kT}\right) \tag{25}$$

gde je k Boltzmann-ova konstanta k = 0,695035 cm^{-1}/K, ΔE_{10} predstavlja energetsku razliku između dva pobuđena nivoa i T temperatura.

Pri nižim temperaturama naseljenost viših energetskih nivoa se smanjuje da bi na T = 0 K, *FIR* imao vrednost nula. Međutim, pri fluorescentnim merenjima instrument pokazuje male signale čak i kad nema emisije. Dakle, odnos emisije će imati konačne vrednosti A_1 na niskim temperaturama i tada se relativna naseljenost između dva nivoa retke zemlje može odrediti na osnovu jednačine:

$$FIR_1 = A_1 + B_1 \exp\left(-\frac{\Delta E_{10}}{kT}\right) \tag{26}$$

Drugi način uzima u obzir odnos intenziteta emisionih linija dopantnog jona i matrice. Ako se pretpostavi da je emisija matrice temperaturski nezavisna, tada je temperaturska zavisnost vrednosti FIR_2 dobijena odnosom intenziteta emisije matrice i intenziteta emisione linije jona dopanta, posledica temperaturskog gašenja emisije dopantnog jona. Temperaturska zavisnost ovog odnosa intenziteta može da se opiše Mott-ovom jednačinom:

$$FIR_2 = A_2 + B_2 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \tag{27}$$

gde su A_2 i B_2 konstante, a ΔE predstavlja energetsku razliku između najnižeg pobuđenog i najvišeg nepobuđenog stanja. Važno je napomenuti da ΔE_{10} iz Boltzmann-ove jednačine i ΔE u Mott-ovoj jednačini imaju različiti fizički smisao.

Promena odnosa inteziteta fluorescencije *FIR* sa temperaturom predstavlja apsolutnu osetljivost temperaturskog senzora, odnosno metode, S_a:

$$S_a = \left| \frac{dFIR}{dT} \right| \tag{28}$$

Relativna osetljivost senzora S_r se određuje sledećom jednačinom:

$$S_r = 100\% \times \left| \frac{1}{FIR} \frac{dFIR}{dT} \right| \tag{29}$$

2.8. Svojstva pirohlornih jedinjenja na bazi retkih zemalja

Poslednjih godina postoji velika težnja ka istaživanju oksidnih pirohlora. Pirohlorni materijali su dobili ime po mineralu pirohloru $NaCaNb_2O_6F$, čiju je strukturu prvi put opisao Von Gaertner 1930. godine. Ime doslovno znači "zelena vatra" što upućuje na činjenicu da mineral pokazuje zelenu boju nakon paljenja [55]. Do sada, Shannon, Sleight i Knop [56, 57] su dali pregled opštih karakterstika pirohlornih jedinjenja $A_2B_2O_7$ (A = +3 ili +2; B = +4 ili +5), ali se njihova pažnja prvenstveno odnosila na strukturu i stabilnost ovih jedinjenja. Slično njima, Barker [58] i McCauley [59] razmatrali su geometrijske aspekte i parametar kiseonika različitih pirohlornih struktura, dok su Shcherbakova [60] i Subba Rao [61] posvetili značajan deo svog istraživanja fizičkim svojstvima ovih jedinjenja. Pirohlorne strukture se smatraju potencionalnim multifunkcionalnim materijalima koji imaju primenu u različitim oblastima, kao što su anjonska i mešovita provodljivost [62], magnetna otpornost i superprovodljivost, dielektrici, brzi jonski provodnici [63–65], elektrokatalizatori [66], kao i pri izolovanju nuklearnog otpada [67].

Jedinjenja opšte formule $A_2B_2O_7$ pripadaju grupi mineralnih pirohlora. Uglavnom su kubne strukture sa mogućom različitom supstitucijom *A*, *B* i *O* elementa, takvom da su jonski radijus i kriterijumi neutralnosti naelektrisanja zadovoljeni. Kristalna struktura toleriše vakancije *A* i *O* mesta, do izvesne mere, čime je migracija katjona u strukturi olakšana.

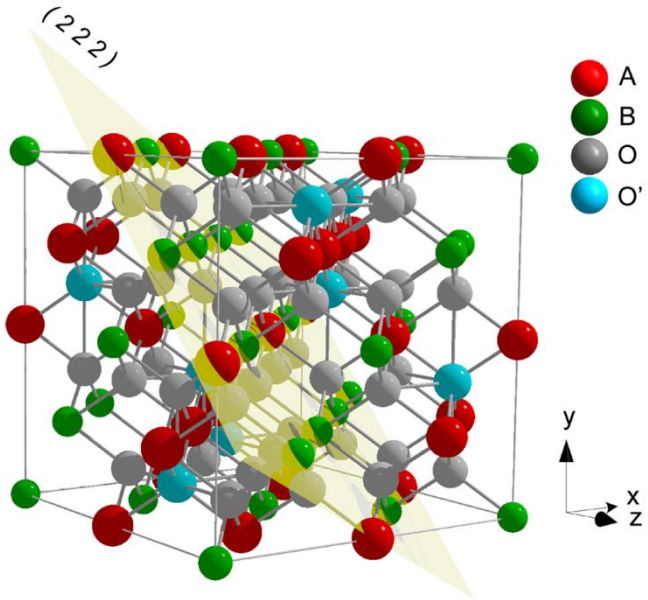
Element *A* može biti retka zemlja ili element sa nesparenim parom elektrona, dok je element *B* neki prelazni metal ili element IVa grupe periodnog sistema elemenata. Upravo zbog ovoga, $A_2B_2O_7$ jedinjenja pokazuju niz zanimljivih fizičkih svojstava. Električna svojstva pirohlora su vrlo različita i variraju od vrlo dobrih izolatorskih, kroz poluprovodničke do metalnih, a nekoliko jedinjenja pokazuje svojstva koja su na prelasku poluprovodnika i metala. Kada su elementi *A* i *B* u maksimalnom oksidacionom stanju (+3, +4), ispoljavaju interesantna dielektrična, piezoelektrično i feroelektrična svojstva. Ukoliko se pri $T \leq 77$ K izvrši supstitucija elementa *A* jonom retke zemlje i/ili elementa *B* nekim 3d prelaznim metalom, magnetna svojstva dobijenog jedinjenja mogu biti u rasponu od paramagnetnih do fero ili antifero magnetnih. Oksidni pirohlori dopirani jonima retkih zemalja pokazuju florescentno ili fosforescentno ponašanje i najčeše predstavljaju osnovu laserskih materijala.

2.8.1. Struktura pirohlornih jedinjenja

Struktura pirohlornih materijala može biti opisana na više načina. Pirohlorna jedinjenja na bazi retkih zemalja imaju idealnu stehiometriju $A_2B_2O_6O'$ i kristališu sa površinski centriranom kubnom rešetkom (prostorna grupa $Fd\bar{3}m$, broj 227), pri čemu se elementarna ćelija (Slika 14) sastoji iz 8 gradivnih jedinica ($Z=8$) i četiri kristalografski neekvivalentna mesta. Postoje četiri moguća izbora elementarne ćelije. Standardna praksa pri obeležavanju atomskih mesta u elementarnoj ćeliji je da *B* katjon zauzima mesto 16*c*, *A* je na mestu 16*d*, *O* na 48*f* i *O'* na 8*b* (Tabela 9).

Tabela 9. Relevantni parametri za opisivanje pirohlorne strukture $A_2B_2O_6O'$ prostorne grupe $Fd\bar{3}m$

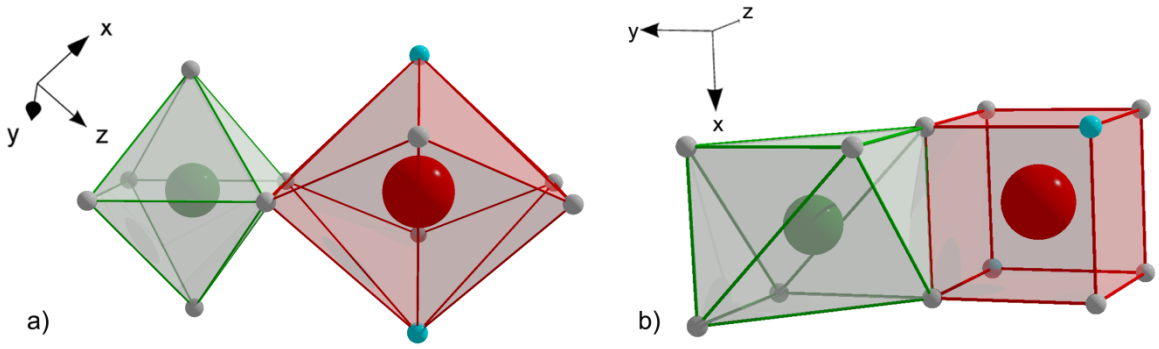
Atom	**Wyckoff-ova pozicija**	**Tačkasta grupa simetrije**	**Minimalne koordinate**
A	16*d*	3*m* (D_{3d})	$\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2}$
B	16*c*	3*m* (D_{3d})	0, 0, 0
O	48*f*	*mm* (C_{2v})	$x,\frac{1}{8},\frac{1}{8}$
O'	8*b*	43*m* (T_d)	$\frac{3}{8},\frac{3}{8},\frac{3}{8}$



Slika 14. Elementarna ćelija pirohlornih jedinjenja $A_2B_2O_6O'$ kubne strukture sa dominatnom ravni (2 2 2)

U zavisnosti od vrednosti parametra atoma kiseonika (*x*) u 48*f* mestu, koordinacioni poliedar oko *A* i *B* katjona može biti različitog oblika. Postoje dve granične vrednosti parametra *x* kod pirohlora, a to su 0,3125 i 0,375. Ova dva granična slučaja opisana su na sledeći način:

1) Za vrednost pri kojoj je $x = 0{,}3125$, *B* jon zauzima oktaedarsko mesto, dok je jon *A* osmokordinisan, okružen sa šest atoma kiseonika koji čine iskrivljeni šestougao čija je ravan normalna na *O'-A-O'* osu. Rastojanje *A-O'* je kraće od *A-O* rastojanja. Pomenuta struktura je prikazana na Slici 15a.



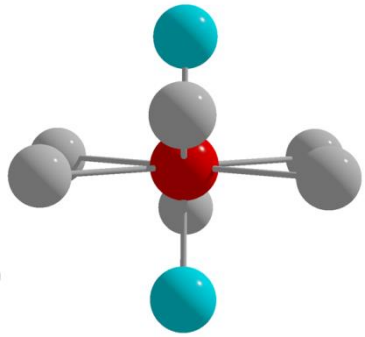
Slika 15. Promena oblika koordinacionog poliedra oko *A* i *B* jona u zavisnosti od vrednosti parametra atoma kiseonika (*x*): a) *x* = 0,3125 i b) *x* = 0,375

2) Kada je *x* = 0,375 (Slika 15b) jon *A* zauzima mesto u centru pravilne kocke i okružen je sa 8 atoma kiseonika, dok je jon *B* takođe u centru kocke, okružen sa šest atoma kiseonika (*O*), pri čemu po dijagonali kocke dva atoma kiseonika nedostaju. Ugao *B*-*O*-*B* veze kod fluoritne strukture iznosi 109°28', dok kod pirohlorne strukture ova vrednost opada na 120-140^0. Rastojanje *A*-*O'* koje zavisi od parametra atoma kiseonika *x*, uvek je kraće od rastojanja *A*-*O*, ali u slučaju kada je x = 0,375 to rastojanje je jednako. *AO'A* ugao ima vrednost ugla tetraedra i uvek iznosi 109^{0}28'.

Zapravo, kada se posmatra pirohlorna struktura, *x* se najčešće nalazi u opsegu od 0,320–0,345. Za tipičnu pirohlornu strukturu odstupanje geometrije od idealne, oko *B* jona ili 16*c* mesta je relativno malo. 3m (D_{3d}) tačkasta grupa simetrije uslovljava da svih šest *B*-O veza moraju biti jednake dužine. O-*B*-O ugao vrlo malo odstupa od vrednosti ugla idealnog oktaedra (90^0) i kreće se u rasponu od 81^0–100^0. Sa druge strane, odstupanje geometrije oko *A* jona od idealne kocke je vrlo izraženo. Upravo to ima za posledicu da ova dva poliedra nisu ni oktaedar ni kocka, već trigonalna antiprizma i skalenohedar.

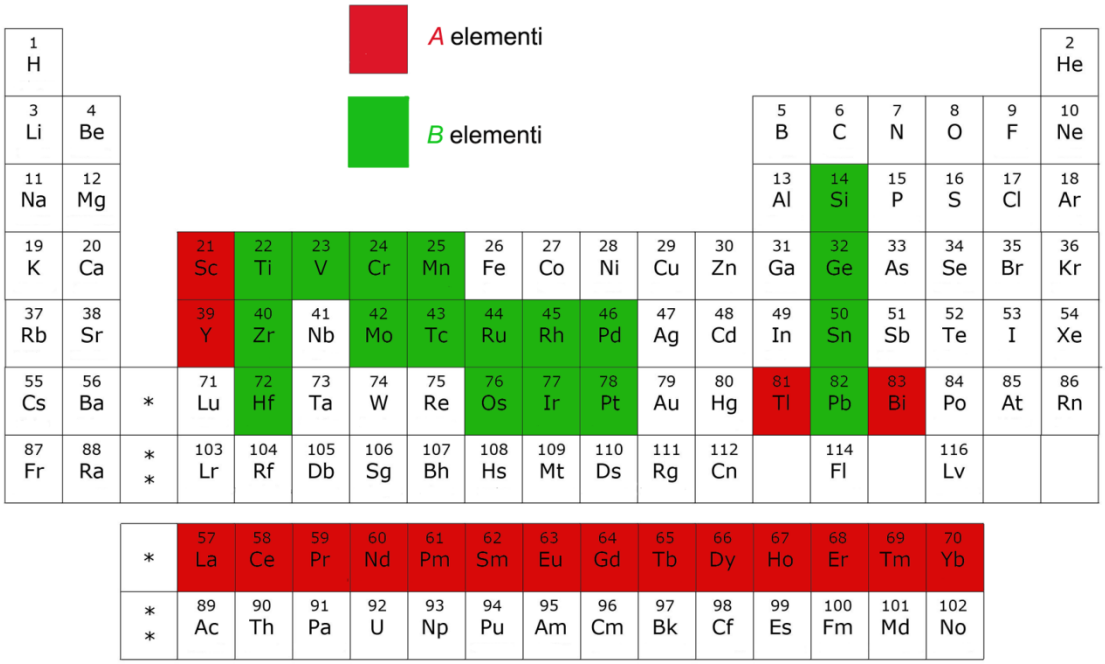
Katjon *A* (jonskog radijusa ~1Å) ima koordinacioni broj 8 i smešten je unutar skalenohedra (nepravilne kocke). Koordinacioni poliedar *A* se sastoji od nabijenih (*eng. puckered*) šestočlanih prstenova atoma O, koji sa dva atoma O' formira linearnu vezu O'-*A*-O' orjentisan normalno na ravan šestočlanog prstena. Dužine *A*-O i *A*-O' veze su vrlo različite

(Slika 16). Dok je dužina *A*-O veze od 2,4–2,5 Å, dužina *A*-O' veze je najkraća poznata veza kod oksida retkih zemalja i iznosi ≈ 2,2 Å.



Slika 16. Položaj kiseoničnih atoma oko jona *A*

Relativni jonski radijus ili odnos poluprečnika jona, RR = (r_A^{3+}/r_B^{4+}), i parametar kiseonika (x) određuju mogućnost formiranja oksidnih pirohlora i njihovu stabilnost [55]. Na standardnom pritisku, pirohlori se mogu formirati pri vrednostima relativnog joskog radijusa od 1,46 do 1,80. Kada su katjoni *A* i *B* u oksidacionom stanju +3 i +4, respektivno, oni imaju veći jonski radijus za formiranje pirohlorne strukture, pa su zato pirohlorna jedinjenja sa oksidacionim stanjem (+3, +4) brojnija od onih sa oksidacionim stanjem (+2, +5). Elementi periodnog sistema koji imaju mogućnost da formiraju pirohlornu fazu su prikazani na Slici 17. Od 3d prelaznih elemenata samo četiri (Ti^{4+}, V^{4+}, Cr^{4+}, Mn^{4+}) formiraju (+3, +4) pirohlornu fazu.



Slika 17. Periodni sistem elemenata sa obeleženim elementima koji mogu da zauzmu *A* i *B* mesta gradeći kubnu pirohlornu strukturu $A_2B_2O_7$

2.8.2. Vrste pirohlornih jedinjenja

Titanati i vanadati se formiraju pri atmosferskim pritiscima, dok su za formiranje hromata i manganata potrebni visoki pritisci. Titanati se u poslednje vreme mnogo istražuju, jer u zavisnosti od ugrađenih hemijskih elemenata pokazuju niz fizičkih i hemijskih osobina. Oni su odlični vatrostalni materijali sa tačkom topljenja 1560–2000^{0}C. U principu su bele boje, osim kada je A^{3+} = Tb i Ho (krem boje) i Er (roze boje) sa gustinom ~6,2–7,2 g/cc i indeksom prelamanja ~2,2–2,6 [60]. Vrednosti parametra rešetke (*a*) titanatnih pirohlora ($A_2Ti_2O_7$) su dati u Tabeli 10 i smanjuju se sa smanjenjem jonskog prečnika A^{3+} [68].

U ovoj tezi će biti predstavljena dva različita titanatna jedinjenja, gadolinijum-titanat (**$Gd_2Ti_2O_7$**) i lutecijum-titanat (**$Lu_2Ti_2O_7$**) dopirani jonima retkih zemalja. Dobra hemijska stabilnost gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata i sposobnost da prihvate visoke koncentracije jona retkih zemalja ih čini dobrim fosfornim matricama.

Tabela 10. Vrednosti parametra rešetke i jonskog prečnika rekih zemalja [68]

A^{3+}	*parametar rešetke* a (Å)	*jonski prečnik* r_A^{3+} (Å)
Sm	10,233	1,079
Eu	10,196	1,066
Gd	10,185	1,053
Tb	10,152	1,040
Dy	10,124	1,027
Ho	10,100	1,015
Y	10,095	1,019
Er	10,087	1,004
Tm	10,054	0,994
Yb	10,030	0,985
Lu	10,018	0,977

2.9. Metode sinteze $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$

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. Veća električna otpornost, mehanička čvrstoća, specifična toplota i difuzivnost su samo neka od poboljšanih svojstava. Kako bi se obezbedila odgovarajuća struktura, morfologija, ekonomičnost i bolji prinos, velika pažnja je usmerena na razvijanje različitih metoda sinteze.

Dobijanjem čestica nanometarskih dimenzija mogu se poboljšati optičke osobine materijala, zbog mogućnosti kontrole veličine, distribucije, uniformnosti i površine nanomaterijala. Nanomaterijali imaju značajno nižu temperaturu topljenja ili temperaturu faznog prelaza i primetno nižu vrednost konstante parametra rešetke zbog većeg udela defekata na samoj površini čestica. Optička svojstva nanomaterijala se značajno razlikuju od kompaktnog materijala. Na primer, apsorpcioni pik poluprovodničkih nanočestica se javlja na manjim talasnim dužinama u odnosu na pik koji se dobija za odgovarajući kompaktni material, a samim tim se povećava energetski procep (*eng. band gap*). 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 [69].

Materijali na bazi titanata su do sada sintetisani metodama koje podrazumevaju reakcije u čvrstoj i tečnoj fazi. Korišćenje tradicionalnih reakcija u čvrstoj fazi gde se kao prekursor koristi mešavina oksida, zahteva dodatno mlevenje i duži termički tretman na temperaturama ~1400^{0}C [70–72]. Reakcijama u tečnoj fazi, čista faza $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ se dobija na nižim temperaturama. Do danas, $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$ su uspešno sintetisani sol-gel metodom [73–75], metodom sagorevanja [76], metodom rastopa soli [77,78], hidrotermalnom [79] i metodom sa stearinskom kiselinom [80]. U ovom odeljku biće opisane metode koje su korišćene za sintezu $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$.

2.9.1. Metoda sagorevanja

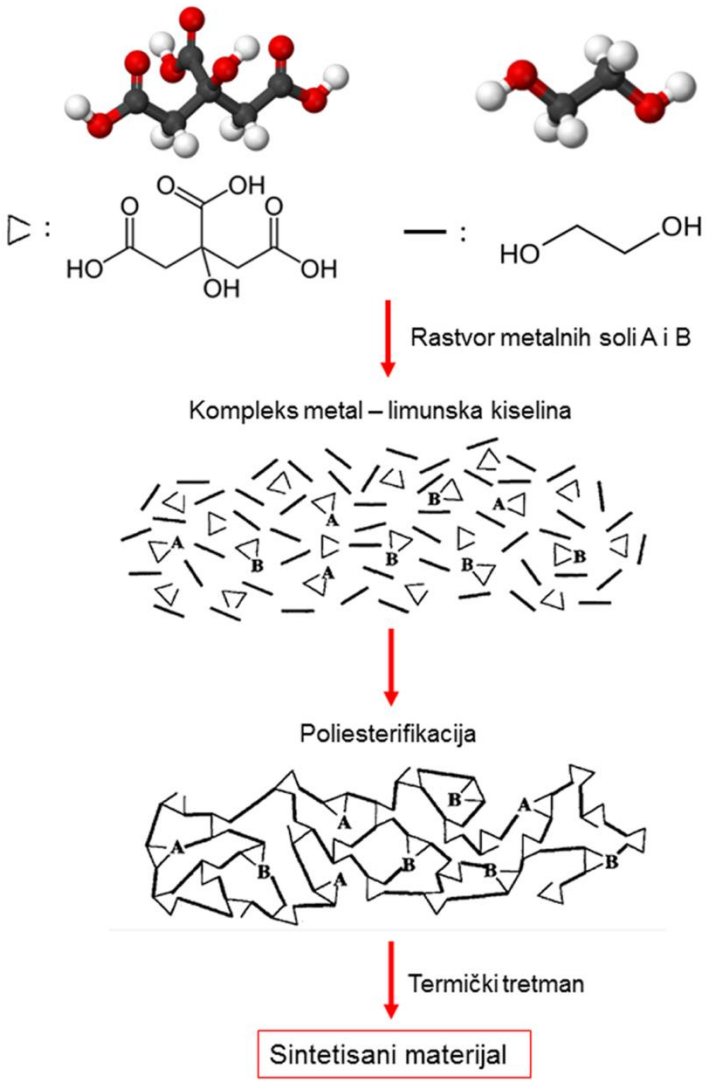
Metoda sagorevanja predstavlja jednostavnu, ekonomičnu i brzu metodu kojom se dobijaju proizvodi visoke čistoće. Najčešće se koristi za dobijanje savremenih keramičkih materijala, legura, kompozita i nanomaterijala [81]. Osnovne komponente reakcije sagorevanja su gorivo, oksidant i temperatura, a kao proizvodi reakcije se dobijaju toplota, svetlost i pepeo. Gorivo je supstanca koja je sposobna da gori. Najčešće korišćena goriva za dobijanje nanomaterijala reakcijom sagorevanja su glicin, urea, karbohidrazid i limunska kiselina. Oksidanti su supstance koje potpomažu gorenje, obično su to nitrati metala, amonijum nitrat ili amonijum perhlorat. Mešanjem goriva sa oksidantom dolazi do egzotermne reakcije u kojoj se oslobađa velika količina toplote koja potiče od entalpije proizvoda koji se formira. Proces paljenja može nastati na dva načina:

1) *Samostalnom propagirajućom sintezom na visokim temperaturama*- pomoću Volframove lampe ili lasera pri čemu paljenje započinje na jednom kraju smeše, a reakcija se nastavlja sama u celoj zapremini zbog velike egzotermnosti
2) *Zapreminskim sagorevanjem*- u pećima gde se ceo uzorak zagreva uniformno i paljenje se odvija po celoj zapremini uzorka

Tokom procesa sagorevanja formira se proizvod reakcije pri čemu se oslobodi velika količina toplote. Zaostali pepeo može biti finalni proizvod ili među proizvod, kojem je dalje potreban dodatni odgovarajući temperaturski tretman za dobijanje željene kristaliničnosti materijala. Veliki uticaj na primenu ove metode ima temperatura samopaljenja, veličina čestica, gustina, atmosfera, brzina grejanja, mehančka aktivacija, itd.

S obzirom na razvoj novih tehnologija, svakim danom se teži ka otkrivanju novih sinteza i modifikovanju postojećih, čime se optimizuju uslovi za dobijanje željenih nanomaterijala. Jedna od tih je *metoda polimerno-kompleksnog rastvora* koja predstavlja varijantu metode sagorevanja (Pećini metode) [82]. Modifikacijom reakcije sagorevanja, snižena je temperatura sagorevanja, čime je omogućena ušteda energije. Metod je baziran na poliesterifikaciji vodenog rastvora metalnih soli u koji se dodaje vodorastvorni polimer. Kao gorivo se koriste polimerne supstance kao sto su polietilenglikol (PEG), polivinilalkohol (PVA), polipropilenglikol (PPG) ili njihovi kopolimeri. Svaki od njih, sadrži parcijalno negativno naelektrisan atom kiseonika koji koordinira pozitivno naelektrisane metalne jone. Metalni joni se mešaju u rastvoru, što dovodi do povećanja interakcije između katjona metala i polimera, usled smanjene pokretljivosti slobodnih metalnih jona. Polimerni lanci postaju sve bliži uklanjanjem viška vode, što dovodi do njihovog umrežavanja. Na taj način mešanje gradivnih elemenata dešava se već na atomskom nivou omogućujući dobijanje uniformnih materijala i homogenu distribuciju malih koncentracija aktivatorskih jona retkih zemalja. Nasumično umrežavanje polimernih lanaca prevodi sistem u gel.

U ovoj tezi biće predstavljena metoda polimerno-kompleksnog rastvora bazirana na poliesterifikaciji između limunske kiseline i etilen glikola, koja je prikazana na Slici 18 [83].



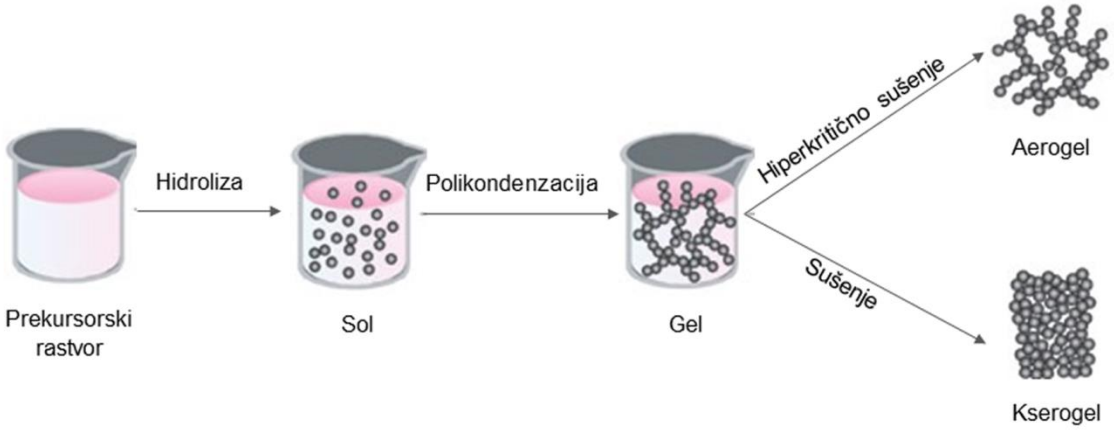
Slika 18. Dobijanje polimerne smole nasumično umreženih polimera sa homogeno raspoređenim katjonima

Etilen glikol se koristi kao gorivo i obezbeđuje temperaturu neophodnu za početak hemijske reakcije. Takođe, negativno naelektrisani joni kiseonika iz polimernog rastvora koordiniraju pozitivno naelektrisane katjone metala čime je omogućena homogena distribucija metalnih katjona u polimernom rastvoru i nastanak gela. Uklanjanje polimernog gela zagrevanjem na temperaturi od 350°C dovodi do formiranja proizvoda homogenog sastava. Dodatnim termičkim tretmanom, dobijenog prekusorskog praha, nastaju fini

nanoprahovi. Ovako dobijeni prahovi mogu da se tabletiraju i dalje karakterišu, a koriste se i kao prekursori u proizvodnji transparentnih, translucentnih i keramika velikih gustina.

2.9.2. Sol-gel metoda

Sol-gel predstavlja jednu od metoda sinteze u tečnoj fazi koja ima široku primenu u oblasti nauke i inženjerstva. Hemijski rastvor (sol) je prekursor za integrisanu mrežu diskretnih čestica (gel). Kao prekursori se najčešće koriste alkoksidi $M(OR)_n$ (M= Si, Ti, Al; OR= OC_nH_{2n+1}) ili soli metala poput nitrata, sulfata, hlorida, itd. Sol-gel metoda je pogodna za sintezu jedinjenja sastavljenih iz više elemenata, jer su u prekursoru komponente izmešane na molekulskom nivou. U rastvoru, reakcijom hidrolize alkoksi-grupa ili deponovanjem molekula vode dolazi do hidroksilacije alkoksida ili soli metala, pri čemu se rastvor prevodi u sol. Formiranjem reaktivnih hidroksi grupa, formiraju se i razgranati polimeri koji stvaraju, reakcijom polikondenzacije, makromolekulsku mrežu i tečnost se transformiše u gel, nakon čega se suši. Brzina uklanjanja tečnosti određuje udeo i veličinu pora u gelu (Slika 19). Ukoliko se tečnost uklanja u hiperkritičnim uslovima, dobijaju se aerogelovi, izuzetno porozni materijali vrlo male gustine, a kada se proces sušenja vrši na nižim temperaturama (25–100°C) i atmosferskom pritisku dobijaju se porozne čvrste matrice-kserogelovi. Ovakvom sintezom materijala, koja se vrši na sobnoj temperaturi, da bi se dobio materijal poželjne tvrdoće, optičke transparentnosti, dobre hemijske i toplotne otpornosti i prilagođene poroznosti, neophodan je termički tretman [84]. Termički tretman dovodi do aglomeracije i ukrupnjavanja nanočestica iako su temperature znatno niže od onih koje se koriste u tradicionalnim metodama u čvrstoj fazi.



Slika 19. Šema i postupak za dobijanje materijala sol-gel sintezom

U sol-gel sintezi $Gd_2Ti_2O_7$ kao organski rastvarači obično se koriste etilen glikol, metanol, etanol, sirćetna kiselina, dok se kao helatno sredstvo najčešće upotrebljava titan(IV)-isopropoksid ($Ti(O_iPr)_4$), titan(IV)-etoksid ($Ti(OC_2H_5)_4$) i tetrabutil titanat ($Ti(OC_4H_9)_4$). Prekursori mogu biti nitrati, karbonati, hloridi i oksidi. Do sada, u literaturi, sol-gel metodom sinteze, finalni prahovi su dobijani termičkim tretmanom gelova na temperaturama od 600–1300°C, čija je veličina čestica bila u opsegu od 7–70 nm [85–88].

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Opis procedura za sintezu nanoprahova $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+} i $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}

Hemikalije korišćene za sintezu nanoprahova modifikovanom Pechini metodom polimerno-kompleksnog rastvora su prikazane u Tabeli 11, dok su hemikalije korišćene za sintezu sol-gel metodom prikazane u Tabeli 15.

3.1.1. Modifikovana Pećini metoda polimerno-kompleksnog rastvora

Metoda polimerno-kompleksnog rastvora je bazirana na poliesterifikaciji između limunske kiseline i etilen glikola [89]. Vrlo važan aspekt ove metode je odnos gadolinijuma, odnosno lutecijuma prema titanu koji je Gd (Lu) : Ti = 1 : 1. U zavisnosti da li su kao prekursori korišćeni metalni nitrati ili oksidi, razlikuju se dva načina sinteze nanočestica ovom metodom.

Tabela 11. Hemikalije korišćene za sintezu nanoprahova metodom polimerno-kompleksnog rastvora, njihova hemijska formula, proizvođač i čistoća

Hemikalija	**Hemijska formula**	**Proizvođač**	**Čistoća**
Titan(IV)-izopropoksid	$Ti(OiPr)_4$	Alfa Aesar	97%
Etilen glikol	$C_2H_6O_2$	Lach-Ner	99%
Limunska kiselina	$C_6H_8O_7$	Kemika	99,5%
Gadolinijum(III)-oksid	Gd_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Lutecijum(III)-oksid	Lu_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Europijum(III)-oksid	Eu_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Samarijum(III)-oksid	Sm_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Disprozijum(III)-oksid	Dy_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Tulijum(III)-oksid	Tm_2O_3	Alfa Aesar	99,9%
Koncentrovana azotna kiselina	conc. HNO_3	Baker	69-70%
Gadolinijum(III)-nitrat heksahidrat	$Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	Alfa Aesar	99,9%

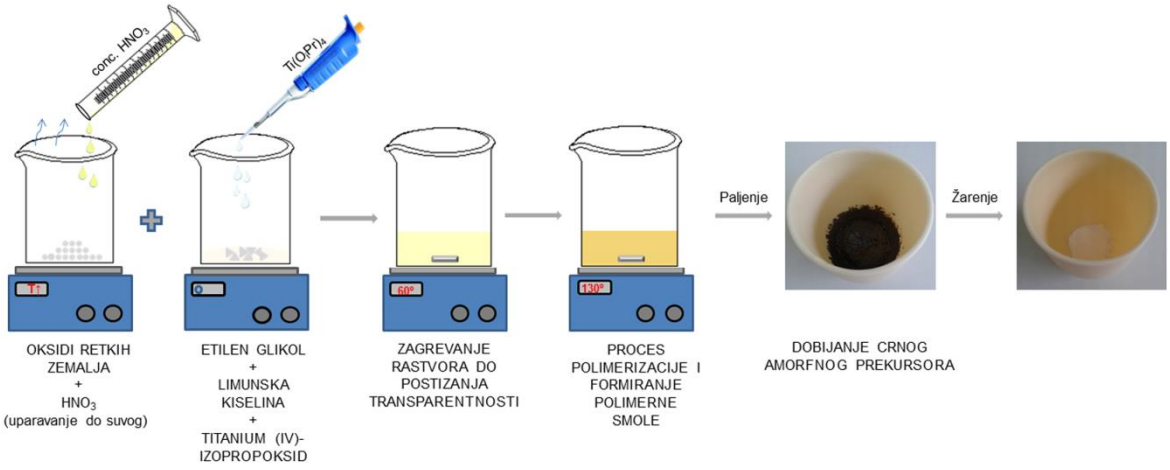
3.1.1.1. Sinteza nedopiranog i dopiranog $Gd_2Ti_2O_7$

Za sintezu nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$, titan(IV)-izopropoksid, gadolinjium(III)-nitrat, limunska kiselina i etilen-glikol su pomešani u molarnom odnosu 1 : 1 : 5 : 20. Prvo je titan(IV)-izopropoksid rastvoren u etilen-glikolu uz konstantno mešanje na magnetnoj mešalici.

Limunska kiselina je dodata u rastvor i mešano je do njenog potpunog rastvaranja. Za uzorke koji su dopirani jonima Sm^{3+}, Eu^{3+}, Dy^{3+} ili Tm^{3+} potrebna količina Gd_2O_3 i Sm_2O_3 ili Eu_2O_3 ili Dy_2O_3 ili Tm_2O_3 je rastvorena u vrućoj koncentrovanoj HNO_3 i uparavano je do suvog (Slika 20). Mešavina titan(IV)-izopropoksid / etilen glikol / limunska kiselina je dodata uparenim oksidima. Za nedopiran uzorak $Gd_2Ti_2O_7$, gadolinijum(III)-nitrat heksahidrat je dodat u pomenutu mešavinu gde je u potpunosti rastvoren. Rastvor je zagrevan na 60^0C uz konstantno mešanje, dok nije postao potpuno transparentan. Zatim je temperatura podignuta na 130^0C i rastvor je zagrevan nekoliko sati kako bi otpočela polimerizacija, uklonio se višak rastvarača i rastvor transformisao u formu smole. Dobijena smola je spaljena u tiglu od alumine na 350^0C / 30 min. Nakon spaljivanja, dobijen je crni amorfni prekursor, koji je potom sprašen u avanu. Mali deo sprašenog crnog amorfnog prekursora je izdvojen za karakterizaciju TG/DTA analizom, kako bi se odredila temperatura kristalizacije $Gd_2Ti_2O_7$, potrebna za dobijanje čiste faze sintetisanih prahova. Nedopiran i jonima Eu^{3+} ,Sm^{3+}, Dy^{3+} ili Tm^{3+} dopirani prahovi $Gd_2Ti_2O_7$ su žareni na 880^0C / 4h, u peći za žarenje (VIMS Elektrik), gde su i ostavljeni da se spotano hlade do sobne temperature. Dobijeni prah bele boje je dodatno sprašen u avanu, nakon čega je korišćen za karakterizaciju u vidu praha, ili je presovan u tabletu prečnika 12 mm, u hidrauličnoj presi Perken Elmer model 062566, pod pritiskom od 5 tona. Potrebne količine polaznih supstanci su preračunate za dobijanje 2,5 g finalnog proizvoda i prikazane su u Tabeli 12 za nedopirani uzorak $Gd_2Ti_2O_7$, i u Tabeli 13 za uzorke $Gd_2Ti_2O_7$ dopirane jonima retkih zemalja Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} ili Tm^{3+}.

3.1.1.2. Sinteza nedopiranog i dopiranog $Lu_2Ti_2O_7$

Za sintezu nedopiranog i dopiranog $Lu_2Ti_2O_7$, kao prekursori su korišćeni metalni oksidi Lu_2O_3 i Eu_2O_3 i postupak sinteze je bio isti kao što je navedeno u poglavlju 3.1.1.1. (Slika 20). Jedina razlika je to što su za dobijenje čiste faze nedopiranog i dopiranog $Lu_2Ti_2O_7$ uzorci su bili podvrgnuti termičkom tretmanu na 820°C / 4h. Izračunate količine polaznih supstanci, za dobijanje 1,4 g finalnog proizvoda su prikazane u Tabeli 14.



Slika 20. Šematski prikaz sinteze nanočestica $Gd_2Ti_2O_7$ ($Lu_2Ti_2O_7$) modifikovanom Pećini metodom sinteze (metodom polimerno-kompleksnog rastvora)

Uzorci sintetisani modifikovanom Pećini metodom su:

- nedopiran $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$,
- $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran sa x at%Eu^{3+} (x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10 i 15 u odnosu na Gd^{3+}),
- $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran sa x at%Sm^{3+} (x = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 i 2,5 u odnosu na Gd^{3+}),
- $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran sa 1at% Dy^{3+} (u odnosu na Gd^{3+}),
- $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran sa 1at% Tm^{3+} (u odnosu na Gd^{3+}),
- $Lu_2Ti_2O_7$ dopiran sa x at%Eu^{3+} (x =1; 3; 5; 7; 10 i 15 u odnosu na Lu^{3+}).

Tabela 12. Proračunate količine polaznih supstanci za dobijanje nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$

$Gd_2Ti_2O_7$	**$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$** (g)	**Etilen-glikol** (g)	**Limunska kiselina** (g)	**$Ti(O_iPr)_4$** (cm^3)
nedopiran	2,2563	6,2070	5,2535	1,48

Tabela 13. Proračunate količine polaznih supstanci za dobijanje $Gd_2Ti_2O_7$ dopiranog različitom koncentracijom Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+}

$Gd_2Ti_2O_7$	Gd_2O_3 (g)	Eu_2O_3 (g)	Sm_2O_3 (g)	Dy_2O_3 (g)	Tm_2O_3 (g)	Etilen-glikol (g)	Limunska kiselina (g)	$Ti(O_iPr)_4$ (cm^3)
0,1at%	0,9053		0,0009			6,2070	5,2535	1,48
0,2at%	0,9044		0,0017			6,2070	5,2535	1,48
0,5at%	0,9017	0,0050	0,0044			6,2070	5,2535	1,48
1at%	0,8972	0,0088	0,0174	0,0093	0,0096	6,2070	5,2535	1,48
1,5at%	0,8927		0,0131			6,2070	5,2535	1,48
2at%	0,8881		0,0174			6,2070	5,2535	1,48
2,5at%	0,8836		0,0218			6,2070	5,2535	1,48
3at%	0,8791	0,0264				6,2070	5,2535	1,48
5at%	0,8609	0,0440				6,2070	5,2535	1,48
7at%	0,8428	0,0616				6,2070	5,2535	1,48
10at%	0,8156	0,0880				6,2070	5,2535	1,48
15at%	0,7703	0,1320				6,2070	5,2535	1,48

Tabela 14. Proračunate količine polaznih supstanci za dobijanje $Lu_2Ti_2O_7$ dopiranog različitom koncentracijom Eu^{3+}

$Lu_2Ti_2O_7$	Lu_2O_3 (g)	Eu_2O_3 (g)	Etilen-glikol (g)	Limunska kiselina (g)	$Ti(O_iPr)_4$ (cm^3)
nedopiran	0,4974		3,1025	2,6267	0,74
0,5at%	0,4949	0,0022	3,1025	2,6267	0,74
1at%	0,4924	0,0044	3,1025	2,6267	0,74
3at%	0,4825	0,0131	3,1025	2,6267	0,74
5at%	0,4725	0,0219	3,1025	2,6267	0,74
7at%	0,4628	0,0306	3,1025	2,6267	0,74
10at%	0,4477	0,0438	3,1025	2,6267	0,74
15at%	0,4230	0,0658	3,1025	2,6267	0,74

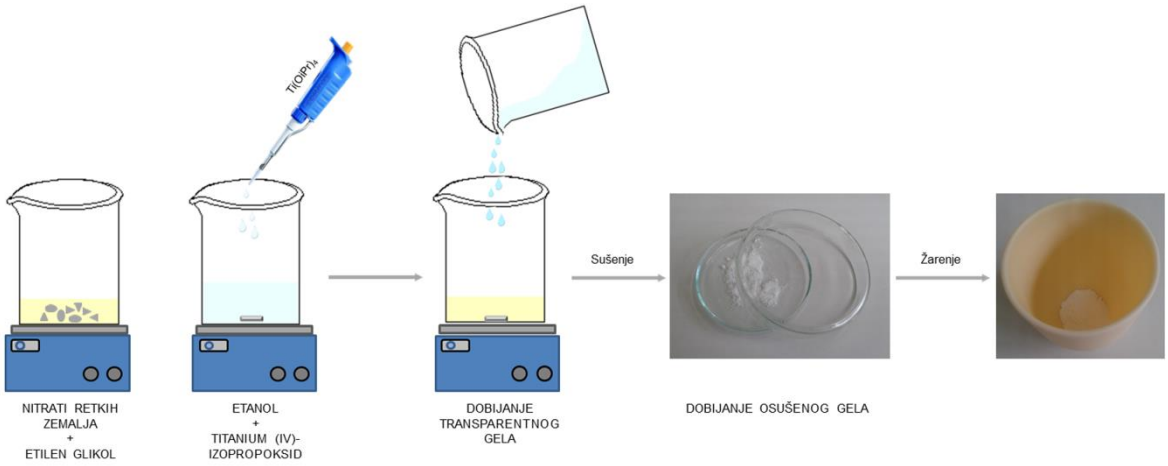
3.1.2. Sol-gel metod

Ovom metodom sinteze je sintetisan nedopirani i dopirani $Gd_2Ti_2O_7$. Dopiranje je vršeno različitim koncentracijama Eu^{3+} (1, 3, 5, 7, 10, 15 at%, u odnosu na Gd^{3+}). I ovde, kao i u prethodnoj metodi, važi da je odnos Gd : Ti = 1 : 1.

Tabela 15. Hemikalije korišćene za sintezu nanoprahova sol-gel metodom, njihova hemijska formula, proizvođač i čistoća

Hemikalija	**Hemijska formula**	**Proizvođač**	**Čistoća**
Titan(IV)-izopropoksid	$Ti(OiPr)_4$	Alfa Aesar	97%
Etanol	C_2H_6O	Fisher Chemical	99,5%
Koncentrovana azotna kiselina	conc. HNO_3	Baker	69–70%
Gadolinijum(III)-nitrat heksahidrat	$Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	Alfa Aesar	99,9%
Europijum(III)-nitrat heksahidrat	$Eu(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$	Alfa Aesar	99,9%

Kao prekursori su korišćeni nitrati retkih zemalja i titan(IV)-izopropoksid. Titan(IV)-izopropoksid, prečišćena destilovana voda, etanol i azotna kiselina su pomešani u molskom odnosu 1 : 3 : 20 : 0,08. Titan(IV)-izopropoksid je rastvoren u etanolu pri konstantnom mešanju na magnetnoj mešalici. Za dopirane uzorke, stehiometrijska količina $Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ i $Eu(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ je rastvorena u odgovarajućoj količini koncentrovane azotne kiseline i prečišćene destilovane vode, kome je dodata pripremljena mešavina titan (IV)-izopropoksid / etanol. Tansparentni gel je dobijen u roku od nekoliko minuta (Slika 21). Destilovana voda je prečišćena pomoću Milli-Q Water sistema (Milipore Corporations), i ovako dobijena voda, čija je provodljivost $4\text{-}6{\cdot}10^{-5}$ Sm^{-1} je četiri puta čistija od destilovane vode. Za nedopirani $Gd_2Ti_2O_7$, samo je $Gd(NO_3)_3{\cdot}6H_2O$ rastvoren u odgovarajućoj količini koncentrovane azotne kiseline i vode. Dobijeni gel je osušen u sušnici, pri atmosferskom pritisku, na 70^0C / 5h. Deo osušenog gela je upotrebljen za karakterizaciju TG / DTA analizom, na osnovu koje je ostatak osušenog gela žaren u tiglu od alumine na 840^0C / 4h, u peći za žarenje (VIMS Elektrik), a zatim je ostavljen da se hladi u peći do sobne temperature. Dobijeni prah bele boje je dodatno sprašen u avanu nakon čega je korišćen za karakterizaciju u vidu praha ili je presovan u tabletu prečnika 12 mm, u hidrauličnoj presi Perken Elmer model 062566, pod pritiskom od 5 tona. Potrebne količine polaznih supstanci, preračunate za dobijanje 2,5 g finalnog proizvoda, su prikazane u Tabeli 16.



Slika 21. Šematski prikaz sinteze nanočestica $Gd_2Ti_2O_7$ sol-gel metodom

Tabela 16. Proračunate količine polaznih supstanci za dobijanje $Gd_2Ti_2O_7$ dopiranog različitom koncentracijom Eu^{3+}

$Gd_2Ti_2O_7$	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (g)	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (g)	Azotna kiselina (cm^3)	Destilovana voda (cm^3)	Etanol (cm^3)	$Ti(O_iPr)_4$ (cm^3)
nedopiran	2,2563		0,0167	0,27	5,83	1,48
0,5 at%	2,2451	0,0111	0,0167	0,27	5,83	1,48
1 at%	2,2338	0,0223	0,0167	0,27	5,83	1,48
3 at%	2,1886	0,0669	0,0167	0,27	5,83	1,48
5 at%	2,1435	0,1115	0,0167	0,27	5,83	1,48
7 at%	2,0984	0,1561	0,0167	0,27	5,83	1,48
10 at%	2,0307	0,2230	0,0167	0,27	5,83	1,48
15 at%	1,9179	0,3345	0,0167	0,27	5,83	1,48

3.2. Metode karakterizacije $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$

Poslednjih godina, proučavanje velikog broja nanomaterijala najviše je bilo fokusirano na njihova svojstva. Sve veća primena ovih materijala zahteva odgovarajuće instrumente za merenje i karakterizaciju nanomaterijala. Karakterzacija pojedinačnih nanostruktura zahteva ne samo dobru osetljivost i preciznost, već i rezoluciju na atomskom nivou [69].

Karakterizacija nanomaterijala uglavnom podrazumeva analizu površine materijala kao i uobičajene metode karakterizacije. Da bi se odredila dobra temperatura sinterovanja i

ispratilo ponašanje dobijenih prahova pri zagrevanju korišćena je termo-gravimetrijska / diferencijalno-termalna analiza (*TG / DTA*). Rendgeno strukturna analiza (*eng. X-Ray Diffraction - XRD*) je korišćena za određivanje kristaliničnosti, morfologije i parametra rešetke nanočestica. Morfološke karakteristike i semikvantitativna analiza hemijskog sastava sintetisanih prahova ispitivane su metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (*SEM*). Ovaj mikroskop je povoljan za analizu kao što je mapiranje po energetskom disperzionom rendgenskom spektroskopijom (EDS). Transmisionom elektronskom mikroskopijom (*TEM*) je analizirana substruktura dobijenih prahova, kao i elektronska difrakcija na odabranoj površini (*eng. Scanning Transmission Electron Diffraction - SAED*) u cilju detaljne analize sastava i strukture čestica.

Za potrebe ove doktorske disertacije korišćene su sledeće metode karakterizacije: termalna analiza (TG / DTA), rendgenostrukturna analiza (XRD), skanirajuća elektronska mikroskopija (SEM), transmisiona elektronska mikroskopija (TEM) i fotoluminescentna spektroskopija (PL).

3.2.1. Termalna analiza dobijenog materijala (TG / DTA)

TG / DTA analiza je urađena na uređaju SETARAM SETSYS Evolution-1750. Dobijeni praškasti prekursori su stavljeni u čančić (~10–15 mg) i zagrevani brzinom od $10^{o}Cmin^{-1}$ u atmosferi vazduha, pri protoku vazduha od 16 ml min^{-1}.

3.2.2. Rendgeno-strukturna analiza (XRD)

XRD merenja sintetisanih uzoraka su izvršena metodom difrakcije praha X-zracima odnosno XRPD (*eng. X-ray powder diffraction*) metodom. Ovom metodom je određen fazni sastav dobijenih uzoraka. Uređaj korišćen za ispitivanje uzoraka rendgenskom difrakcijom je Rigaku SmartLab difraktometar sa CuK_{α} zračenjem sa antikatode, pri 30 mA i 40 kV. Podaci su prikupljeni u opsegu 2θ od 10-90°, sa korakom snimanja od 0,02° i brzinom snimanja od 0,7° / min.

Parametar rešetke, veličina kristalita, mikronapon i kvalitativni parametri su dobijeni korišćenjem softvera PDXL Integrated X-ray powder diffraction. Određivanje srednje

vrednosti kristalita vršeno je pomoću Debaj-Šererove formule FWHM (*eng. Full Width at Half Maximum*) funkcije.

3.2.3. Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM)

Skenirajućim elektronskim mikroskopom je rađena morfološka karakterizacija površine ispitivanih uzoraka. S obzirom da se analiza materijala vrši pod elektronskim snopom, potrebno je da ispitivani materijal bude provodan. Da bi uzorci postali provodni, neophodno je bilo napariti ih, tj. prekriti tankim slojem provodnog materijala, u ovom slučaju, zlatom. Snimanje je vršeno na sobnoj temperaturi, skenirajućim elektronskim mikroskopima:

- JOEL JSM-6610LV, pri radnom naponu od 20 kV. Uređaj sadrži dodatni deo INCA EDX energetsko-disperzivni spektrometar, na osnovu koje je određena površinska homogenost uzorka i njegov sastav.
- FE-SEM (*eng. Field-Emission Scanning Electron Microscope*) JAMP 9500F, pri radnom naponu od 15 kV.

3.2.4. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM)

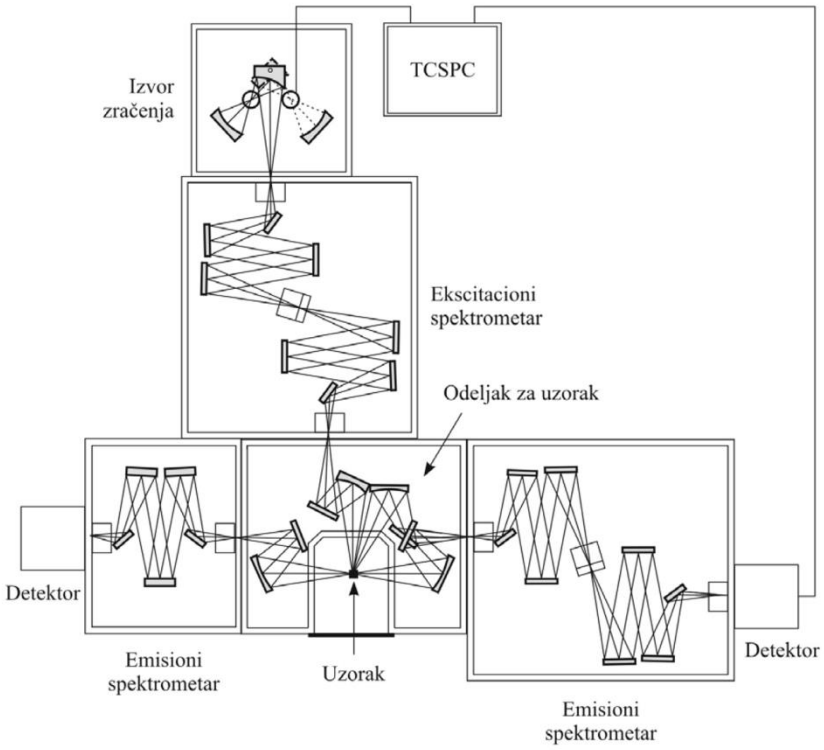
Morfološka karakterizacija dobijenih prahova je takođe ispitivana i transmisionom elektronskom mikroskopijom. Osim ispitivanja morfologije uzorka, ovom mikroskopijom se mogu dobiti i podaci o njegovoj kristalografiji, što podrazumeva detekciju defekata na atomskom nivou i uređenje atoma u uzorku. Za TEM merenja korišćen je elektronski mikroskop JEOL-JEM 2100 LaB_6 koji radi na 200 kV, opremljen sa Gatan Orius kamerom. U cilju detaljne analize sastava i strukture čestica korišćena je elektronska difrakcija na odabranoj površini, SAED (*eng. Selected Area Electron Diffraction*).

3.2.5. Spektroskopska karakterizacija materijala

Spektroskopska metoda karakterizacije koja se koristi za analizu pojava opisanih u poglavlju 2.2., je fotoluminescentna spektroskopija. Ovom metodom, je moguće snimiti dva tipa spektara: emisioni i ekscitacioni. Kod ekscitacionog spektra, intenzitet luminescencije se posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj

talasnoj dužini. Snimanjem emisionih spektara se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije, pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini. Osim emisionih i ekscitacionih spektara, fotoluminescentnom spektroskopijom moguće je meriti i vreme života pobuđenih energetskih stanja.

Za snimanje luminescentnih osobina sintetisanih uzoraka, korišćen je spektrofluorimetar Flurolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon), čija je šema prikazana na Slici 22. Pre početka merenja, potrebno je bilo da se sintetisani praškasti uzorci ispresuju u tablete (prečnika 12 mm). Presovanje je vršeno u hidrauličnoj presi Perken Elmer model 062566. Ovaj model spektrofluorimetra sadrži dve ksenonske lampe, kontinualnu (Xe 450 W) koja predstavlja izvor kod emisionih i ekscitacionih merenja, dok se za merenje vremena života koristi pulsna lampa (Xe-Hg 150 W). Zračenje sa izvora se usmerava sistemom sočiva na ekscitacioni filter koji razdvaja zračenje veoma uskog opsega talasnih dužina, monohromatsko zračenje.



Slika 22. Šema spektrofluorimetarskog sistema Horiba Jobin-Yvon Flurolog-3 Model FL3-221

Kod ovog modela uređaja, ekscitacioni spektrometar sadrži dva monohromatora radi dobijanja što kvalitetnijeg pobuđivačkog zračenja. Emisioni spektrometar se nalazi pod uglom od 90° u odnosu na osu ekscitacionog spektrometra i ovaj uređaj sadrži dva emisiona spektrometra. Jedan sadrži monohromator koji pokriva blisku infracrvenu oblast spektra (800–1600 nm), dok drugi ima dvostruki monohromator i koristi se za ultraljubičastu i vidljivu oblast spektra. Kao detektor se koristi fotomultiplikator, kojim se signal prevodi na računar i na ekranu se iscrtava fotoluminescentni spektar. Za snimanje emisionih i ekscitacionih spektara i merenje vremena života, u ultraljubičastoj i vidljivoj spektralnoj oblasti, korišćen je TBX-04-D PMT detektor. Za merenje u infracrvenoj spektralnoj oblasti se koristi poluprovodnički fotodetektor (InGaAs) ohlađen na temperaturu tečnog helijuma.

Emisiona merenja na niskim temperaturama (10 K) su vršena na spektrofluorimetarskom sistemu Horiba Jobin-Yvon model FHR1000, gde je kao izvor ekscitacije korišćen OPO laser (Optički parametarski oscilator, EXPLA NT42). Ovaj uređaj sadrži dve difrakcione rešetke od 300 i 1800 zareza po milimetru. Pošto za potrebe ove teze nije bila neophodna visoka spektralna rezolucija, korišćena je difrakciona rešetka sa 300 zareza po milimetru. Kao detektor, korišćen je ICCD Jobin-Yvon 3771. Niska temperatura, u delu za postavljenje uzorka, je postignuta pomoću kriostata (Advanced Research System DE202-AE) koji radi sa zatvorenim sistemom napunjenim helijumom, pri čemu omogućava dostizanje minimalne temperature od 9 K, a opremljen je i kontrolorom temperature (Lakeshore model 331). Emisioni spektri na temperaturi od 10 K, su snimljeni za uzorke:

- $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Eu^{3+}
- $Gd_2Ti_2O_7$: 0,2at% Sm^{3+}

Vreme života nekog energetskog stanja predstavlja srednje vreme koje elektron provede u pobuđenom stanju pre nego što se vrati u osnovno stanje. Spektrofluorimetar omogućava merenje vremena života upravljačkom stanicom (*eng. Data Station*), sa TCSPC programom (*eng. Time Corelated Single Photon Counting*). Suština ove metode je merenje brzine kojom se menja naseljenost pobuđenog stanja. Kada dobijene krive sintetisanih uzoraka imaju oblik eksponencijalne funkcije prvog reda onda važi da je:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp(-\frac{t}{\tau}) \tag{30}$$

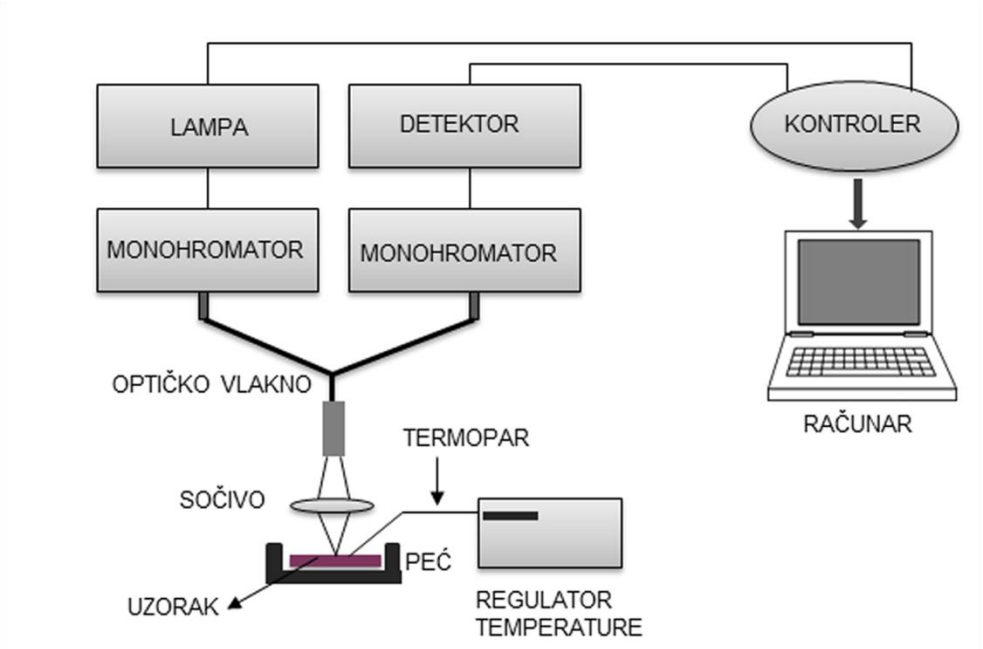
pri čemu je $I(t)$ intenzitet emisije u trenutku t, $I(0)$ intenzitet emisije u trenutku $t = 0$, τ je vreme života.

Ukoliko se dobijeni rezultati logaritmuju i prikažu kao log $I(t)$ = f(t), dobijena zavisnost je linearna, pri čijem fitovanju (u programu Origin Pro 8) se računa nagib i time dobija vrednost vremena života. Kada se eksponencijalnom funkcijom prvog reda ne može opisati deekscitacija, određuje se srednje vreme života τ_{sr} [90]:

$$\tau_{sr} = \frac{\int_0^\infty tI(t)dT}{\int_0^\infty I(t)dT} \tag{31}$$

3.2.6. Luminescentna termometrija u funkciji temperature

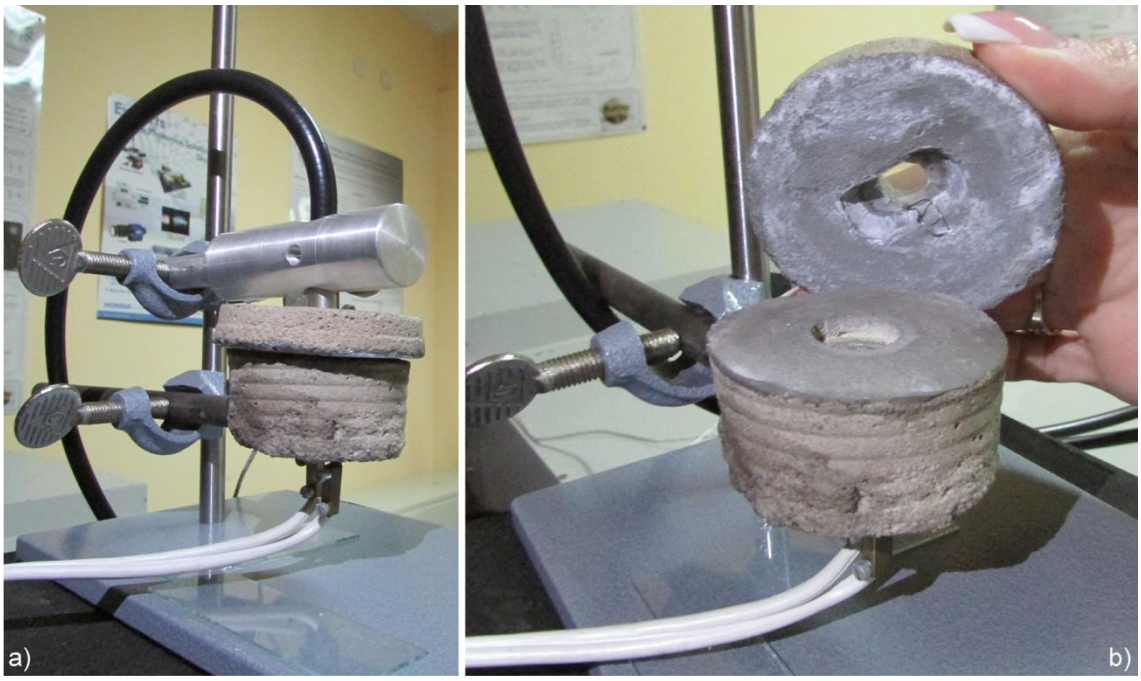
Praćenje luminescentnih karakteristika materijala na visokim temperaturama rađena su na instrumentu Flurolog-3 Model FL3-221 koji ima mogućnost postavljanja adaptera sa optičkim vlaknom. Šema pomenutog uređaja je prikazana na Slici 23.



Slika 23. Uređaj za merenje luminescentnih karakteristika materijala na visokim temperaturama

Na kraju optičkog vlakna, koji se postavlja iznad peći u kojoj je uzorak, je kvarcno sabirno sočivo koje ima funkciju da fokusira snop pobudne svetlosti na uzorak, i da emitovanu svetlost sa uzorka fokusira na kraj optičkog vlakna. Kako bi se dobio maksimalni signal luminescencije, treba voditi računa da se fokus pobudne svetlosti nalazi pored vrha termopara.

Peć za grejanje uzorka, prikazana na Slici 24, je napravljena u našoj laboratoriji. Sastoji se od metalne kutije, na čijem se poklopcu nalazi kvarcni prozor (kvarc trpi temperaturu do 1800°C) koji je transparentan u vidljivom, ultraljubičastom i infracrvenom delu spektra. U poklopcu se još nalazi i termopar K-tipa, čija je maksimalna temperatura merenja 1370°C. Prilikom zatvaranja peći, termopar dolazi u kontakt sa površinom uzorka. Na osnovu napona dobijenog sa termopara kontroler preračunava intenzitet struje koju pušta kroz grejač. Maksimalna temperatura peći je 900°C. Temperatura uzorka stabilisana je oko zadate vrednosti sa greškom ±1°C.



Slika 24. a) Peć za grejanje uzorka sa optičkim vlaknom postavljenim u položaj za merenje; b) unutrašnjost peći sa mestom predviđenim za postavljenje tabletiranog uzorka i termoparom

Sintetisani uzorci, nakon adekvatnog termičkog tretmana, su dobijeni u vidu praha, potom su presovani u tablete prečnika 12 mm i postavljeni u peć za zagrevanje uzorka. Tablete su dobijene presovanjem u hidrauličnoj presi Perken Elmer model 062566, pod pritiskom od 5 tona.

U ovoj doktorskoj disertaciji, uzorci ispitivani luminescentnom termometrijom su:

- $Gd_2Ti_2O_7$: 5at% Eu^{3+}
- $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+}

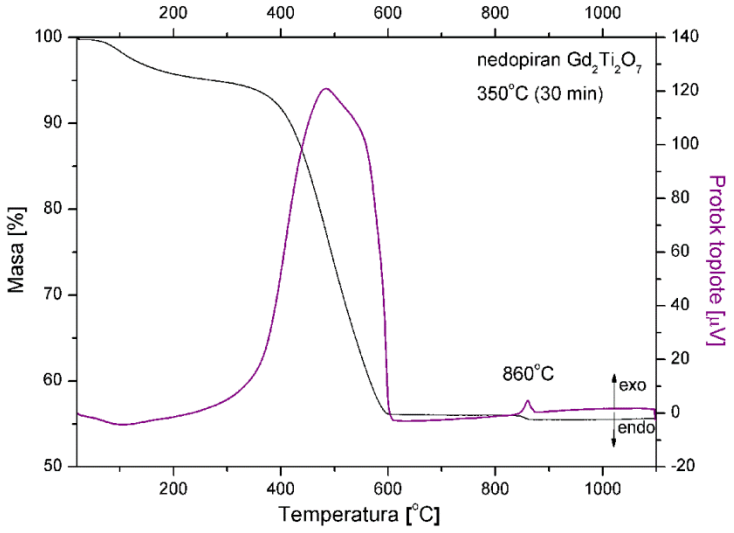
4. REZULTATI I DISKUSIJA

U okviru ovog poglavlja biće prikazani rezultati istraživanja, koji su podeljeni u četiri dela, sintetisanih materijala gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata. U prvom delu će biti predstavljeni rezultati dobijeni termo-gravimetrijskom / diferencijalno-termalnom analizom (TG / DTA). U drugom delu, će se diskutovati o strukturnim i morfološkim karakteristikama dobijenih materijala, pomoću rendgeno strukturne analize (XRD), transmisione elektronske mikroskopije (TEM) i skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM). U trećem delu će biti predstavljeni rezultati na osnovu analize luminescentnih svojstava dobijenih materijala, dok će u četvrtom delu biti predstavljena termometrijska svojstva dobijenih prahova gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata.

4.1. Termo-gravimetrijska / diferencijalno-termalna analiza (TG / DTA)

4.1.1. $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

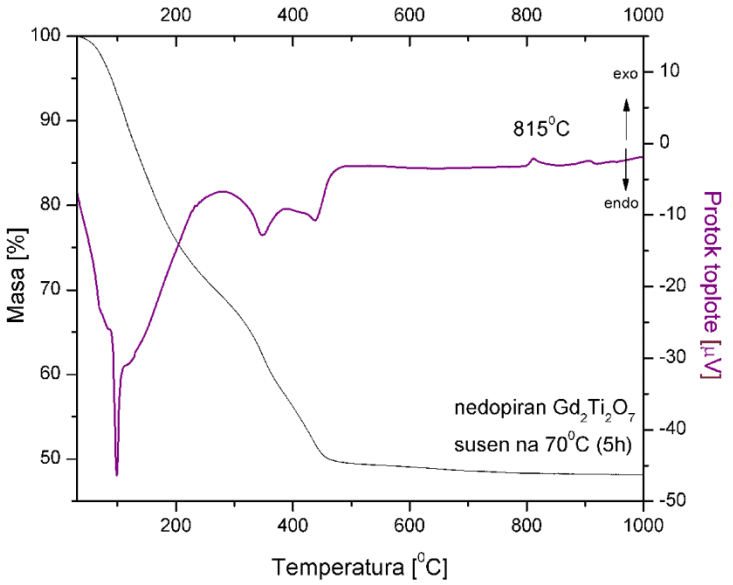
Termalna analiza ovog sistema je urađena u cilju utvrđivanja odgovarajuće temperature sinterovanja pri kojoj se formira pirohlorna faza. TG / DTA analiza je pokazala postojanje tri temperaturska regiona (Slika 25). Prvi region pokazuje DTA endotermni pik između sobne temperature i 300°C, koji se može pripisati isparavanju adsorbovanih organskih molekula, dok kriva TG pokazuje mali gubitak mase (~5%). Gubitak mase u drugom regionu (~40%), posmatran između 300°C i 600°C, i egzotermalni efekat označen na DTA krivoj, ukazuje na otklanjanje zaostalih organskih jedinjenja. Nakon 600°C masa ostaje konstantna, dok se na DTA krivoj pojavljuje egzotermni pik na ~860°C, koji ukazuje na transformaciju $Gd_2Ti_2O_7$ iz amorfne u kristalnu fazu. Na osnovu ovih rezultata, temperatura koje je odabrana za žarenje uzoraka je 880°C.



Slika 25. Termo-gravimetrijska (TG, crna linija) i diferencijalno-termalna analiza (DTA, ljubičasta linija) za nedopirani uzorak $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen nakon spaljivanja gela na 350°C / 30 min

4.1.2. $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen sol-gel metodom

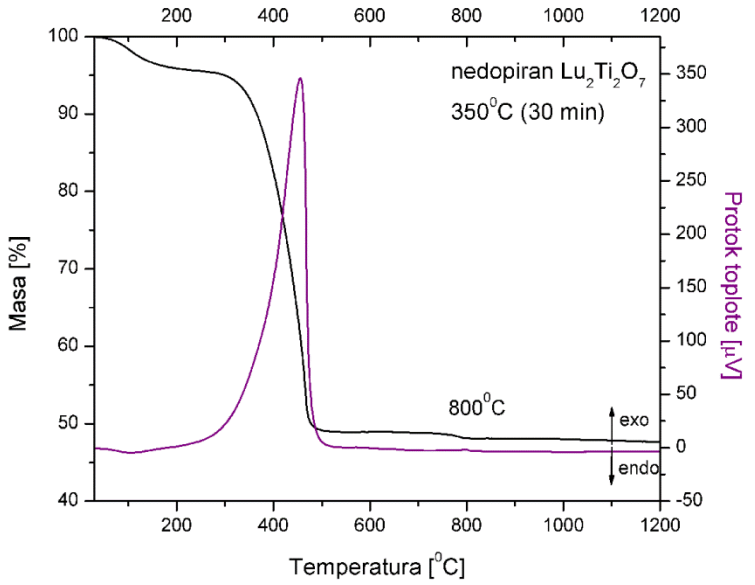
Termalna analiza osušenog gela je urađena kako bi se odredila temperatura na kojoj će gel da se transformiše u pirohlornu fazu. Rezultat TG / DTA analize je pokazao postojanje tri temperaturska regiona (Slika 26). Prvi intenzivan endotermalni pik na DTA krivoj nalazi se između sobne temperature i 275^{0}C potiče od isparavanja organskih molekula, dok TG kriva za isti temperaturski interval pokazuje gubitak mase ~30%. Dva endotermalna pika na DTA krivoj u temeraturskom intervalu između 275^{0}C i 500^{0}C i gubitak mase ~20% na TG krivoj, ukazuju na eliminaciju zaostalih organskih jedinjenja. Egzotermalni pik na ~815^{0}C može se pripisati transformaciji amorfnog $Gd_2Ti_2O_7$ u kristalnu pirohlornu fazu, dok posle 500^{0}C masa ostaje konstantna. Na osnovu ovih rezultata, temperatura odabrana za žarenje uzorka je 840^{0}C. U poređenju sa prethodnim rezultatima gde je $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora ova temperatura je donekle niža. Pored toga, oblik TG / DTA krive pokazuje da je termičko ponašanje materijala dobijenih sol-gel metodom, mnogo složenije u odnosu na materijale dobijene metodom polimerno-kompleksnog rastvora.



Slika 26. Krive termo-gravimetrijske (TG, crna linija) i diferencijalno-termalne analize (DTA, ljubičasta linija) za osušeni gel nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$

4.1.3. $Lu_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

TG / DTA analizom nedopiranog $Lu_2Ti_2O_7$ je utvrđeno postojanje tri temperaturska regiona (Slika 27). Prvi region odgovara isparavanju adsorbovanih organskih molekula u kome se javlja DTA endotermalni pik između sobne temperature i 300°C, dok kriva TG pokazuje gubitak mase ~5%. Drugi region, posmatran između 300°C i 520°C, pokazuje veći gubitak mase ~45%, a intenzivni egzotermalni pik na DTA krivoj ukazuje na otklanjanje zaostalih organskih jedinjenja. Nakon 520°C masa ostaje konstantna, dok se na DTA krivoj pojavljuje vrlo mali egzotermalni pik na ~800°C, što ukazuje na transformaciju $Lu_2Ti_2O_7$ iz amorfne u kristalnu fazu. S obzirom na temperaturu na kojoj se pojavljuje pik kristalizacije, temperatura odabrana za žarenje uzorka je 820°C.



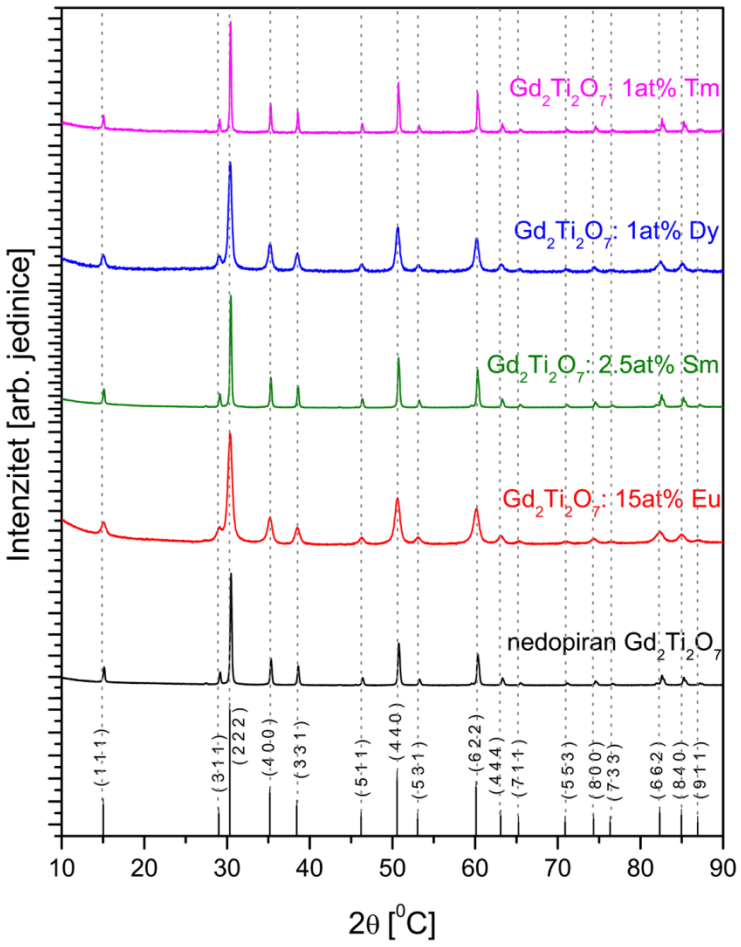
Slika 27. Termo-gravimetrijska (TG, crna linija) i diferencijalno-termalna analiza (DTA, ljubičasta linija) za nedopirani uzorak $Lu_2Ti_2O_7$ dobijen nakon spaljivanja gela na 350°C / 30 min

4.2. Strukturna i morfološka analiza dobijenih materijala

4.2.1. Rengdeno-strukturna analiza (XRD)

4.2.1.1. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}, Tm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Rendgenskom difrakcionom analizom dobijeni su difraktogrami, prikazani na Slici 28, na osnovu kojih je potvrđena čista faza dobijenih prahova, nedopiranog gadolinijum-titanata i uzoraka dopiranih jonima Eu^{3+} (0,5; 1; 3; 5; 7; 10 i 15 at%), Sm^{3+} (0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2 i 2,5 at%), 1at% Dy^{3+} i 1at% Tm^{3+}. Uzorci su snimljeni nakon termičkog tretmana na 880°C / 4h. Difrakcioni pikovi su indeksirani na osnovu ICDD kartice broj 01-074-9640.



Slika 28. XRD difraktogrami nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$ i uzoraka dopiranih Eu^{3+}, Sm^{3+}, Tm^{3+} i Dy^{3+}

Na osnovu Slike 28 može se zaključiti da tragovi nečistoća nisu detektovani ni u jednom uzorku. Takođe se primećuje da se čak i najveća koncentracija Eu^{3+}(15at%) i Sm^{3+}(2,5at%) dobro ugrađuje u matricu $Gd_2Ti_2O_7$.

Vrednosti parametara dobijene strukturnom analizom (parametar rešetke, veličina kristalita, mikronaprezanje i kvalitativni parametri), gore navedenih uzoraka, prikazani su u Tabeli 17. Polazni parametri za strukturnu analizu određeni su na osnovu reference [71].

Tabela 17. Strukturni parametri dobijeni rendgenskom difrakcionom analizom, uzoraka $Gd_2Ti_2O_7$ sintetisanih metodom poilimerno-kompleksnog rastvora

$Gd_2Ti_2O_7$	**Veličina kristalita (nm)**	**a (Å)**	**Mikronaprezanje (%)**	**Rwp (%)**	**Rp (%)**	**GOF**
nedopiran	32,17(14)	10,1828(3)	0,096(18)	1,80	1,20	2,1393
uzorci dopirani Sm^{3+}						
0,1 at% Sm^{3+}	24,95(18)	10,1840(5)	0,15(3)	1,45	0,93	2,3726
0,2 at% Sm^{3+}	21,29(13)	10,1842(6)	0,15(3)	1,32	0,89	2,1846
0,5 at% Sm^{3+}	21,2(2)	10,1866(4)	0,15(2)	1,68	1,07	2,7537
1 at% Sm^{3+}	19,98(15)	10,1902(8)	0,17(4)	1,43	1,02	2,4806
1,5 at% Sm^{3+}	17,58(17)	10,1945(7)	0,17(4)	1,47	1,03	2,4210
2 at% Sm^{3+}	11,13(9)	10,2009(7)	0,28(11)	2,38	1,89	1,0443
2,5 at% Sm^{3+}	13,06(13)	10,2032(6)	0,26(10)	2,33	1,85	1,0666
uzorci dopirani Eu^{3+}						
0,5at% Eu^{3+}	16,03(13)	10,1939(2)	0,21(6)	1,08	0,78	1,7872
1 at% Eu^{3+}	16,15(10)	10,1858(3)	0,26(10)	1,09	0,81	1,7874
3 at% Eu^{3+}	16,05(10)	10,1949(19)	0,18(6)	1,03	0,74	1,8019
5 at% Eu^{3+}	17,34(14)	10,1991(18)	0,20(5)	1,13	0,79	1,9205
7 at% Eu^{3+}	17,52(16)	10,2020(2)	0,21(6)	1,46	1,07	2,4308
10 at% Eu^{3+}	11,96(5)	10,2077(3)	0,05(8)	0,91	0,68	1,4356
15 at% Eu^{3+}	9,77(6)	10,2210(4)	0,26(12)	1,02	0,74	1,6469
uzorak dopiran Tm^{3+}						
1 at% Tm^{3+}	36,0(3)	10,1739(8)	0,12(20)	4,21	3,19	1,6105
uzorak dopiran Dy^{3+}						
1 at% Dy^{3+}	12,76(10)	10,1972(6)	0,26(8)	2,33	1,85	1,0130

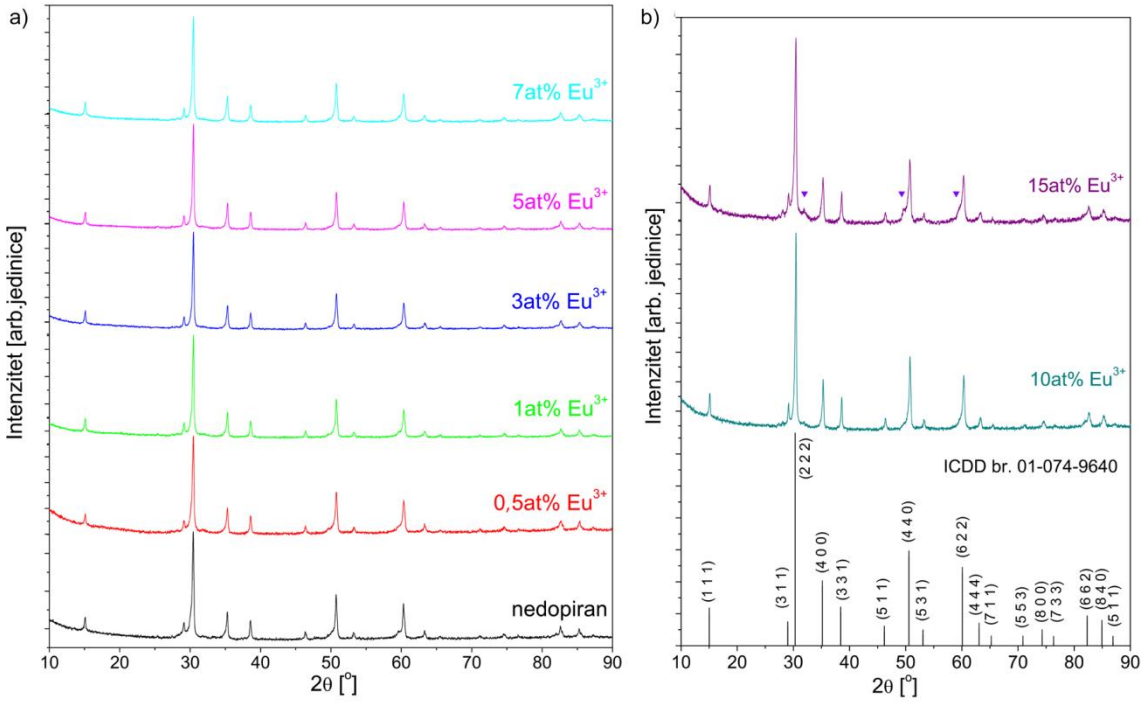
Veličina kristalita se smanjuje sa dodatkom veće koncentracije retke zemlje. Shodno tome, najniža je za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 15at%Eu^{3+}. To potvrđuju XRD difraktogrami (Slika 28) gde je proširenje difrakcionih linija jasno vidljivo. Do smanjenja veličine kristalita dolazi zbog ugradnje dopantnih jona Sm^{3+} ili Eu^{3+} u matricu, što prouzrokuje deformaciju (iskrivljenost) rešetke. S druge strane, parametar rešetke *a* se povećava sa povećanjem

koncentracije dopanta, zbog zamene manjeg Gd^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,053 Å) većim Sm^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,079 Å) ili Eu^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,066 Å) [68]. Najveći parametar rešetke ima uzorak sa najvećom koncentracijom dopantnog jona Eu^{3+}. Veličina kristalita uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+} je mnogo manja (~12,8 nm) od veličine kristalita $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Tm^{3+} (~36 nm), što je potvrđeno širim difrakcionim linijama $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+} na Slici 28. Smanjenje veličine kristalita je posledica različite veličine dopantnih jona. Ugradnjom većeg po veličini jona Dy^{3+} (r_{VIII}^{3+} = 1,027 Å, [68]), u odnosu na manji jon Tm^{3+} r_{VIII}^{3+} = 0,994 Å, [68]) u matricu $Gd_2Ti_2O_7$, i veličina parametra rešetke će biti veća.

Kvalitativni parametri, Rp (*eng. regression sum of relative errors*), Rwp (*eng. regression sum of weighted squared errors*) i GOF (*eng. goodness of fit*) pokazuju niske vrednosti što ukazuje na vrlo veliku pouzdanost. Niske vrednosti mikronaprezanja sugerišu dobru ugradnju jona u nanokristalu.

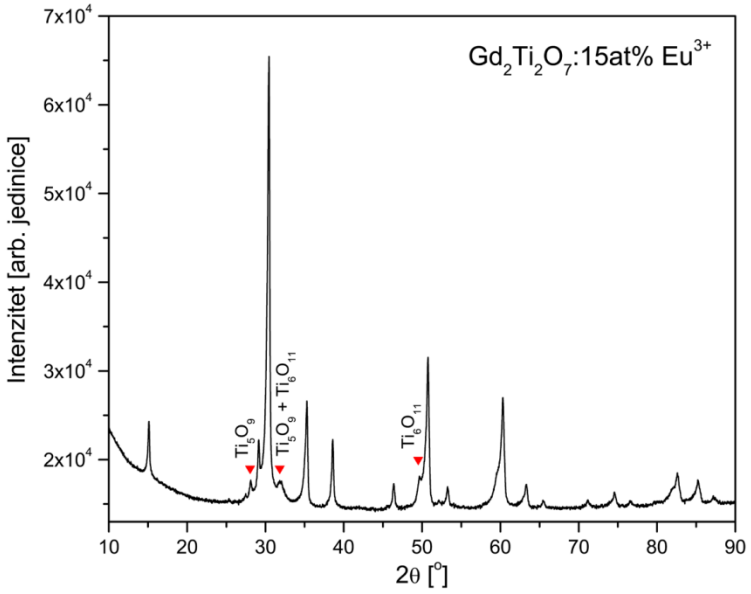
4.2.1.2. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze

Rendgenskom difrakcionom analizom analizirani je nedopiran $Gd_2Ti_2O_7$ dobijeni sol-gel metodom sinteze, i uzorci dopirani Eu^{3+}. Rendgenski difraktogrami $Gd_2Ti_2O_7$ dopiranog sa 10at% i 15at% Eu^{3+} su prikazani zajedno sa ICDD karticom broj 01-074-9640 na Slici 29b, dok su difraktogrami nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$ i dopiranog sa 0,5at%, 1at%, 3at%, 5at% i 7at% Eu^{3+} prikazani na Slici 29a.



Slika 29. Rendgenski difraktogrami a) nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$ i dopiranog jonima europijuma (0,5-7at%Eu^{3+}); b) uzorci $Gd_2Ti_2O_7$: 10at% i 15at%. Pikovi označeni trouglićima predstavljaju nečistoće u strukturi. Difrakcioni pikovi su indeksirani na osnovu ICDD kartice broj 01-074-9640

Tragovi nečistoća kao i postojanje druge faze nije zapaženo za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} što ukazuje da se joni europijuma u ovoj koncentraciji efikasno ugrađuju u matricu. Međutim, pri većim koncentracijama dopirajućih jona (≥ 15at%) prisutni su tragovi nečistoća, ali jedva vidljivi (Slika 29b). U cilju istraživanja prisutnih nečistoća, na Slici 30 je posebno prikazan difraktogram $Gd_2Ti_2O_7$: 15at%Eu^{3+}. Pomenute nečistoće potiču od tragova Ti_5O_9 (br. ICDD kartice 01-075-1815) i Ti_6O_{11} (br. ICDD kartice 01-085-1058). Na osnovu faznog dijagrama Ti-O [91], veliki broj oksida i suboksida kao što su TiO_2, Ti_6O, Ti_3O, Ti_2O, TiO, Ti_2O_3 i Ti_3O_5, kao i Magnelli (*eng.*) faze Ti_nO_{2n-1} ($4 < n < 10$) mogu biti prisutne na 298 K. Ipak, u ovom slučaju nečistoće najverovatnije potiču od formiranja Magnelli faze. Iako su količine svih jona precizno izračunate i izmerene, visoka koncentracija jona europijuma dovodi do strukturnog disbalansa i formiranja nečistoća koje potiču od Ti_5O_6 i Ti_6O_{11}.



Slika 30. XRD difraktogram $Gd_2Ti_2O_7$:15at%Eu^{3+} dobijen dužim snimanjem. Nečistoće koje potiču od Magnelli faza Ti_5O_9 (br. ICDD kartice 01-075-1815) i Ti_6O_{11}((br. ICDD kartice 01-085-1058)

U poređenju sa prethodnim rezultatima, može se zaključiti da sol-gel metoda sinteze omogućava ugradnju Eu^{3+} u $Gd_2Ti_2O_7$ matricu pri nižim koncentracijama (do 10at%) u poređenju sa metodom polimerno-kompleksnog rastvora (do 15at%).

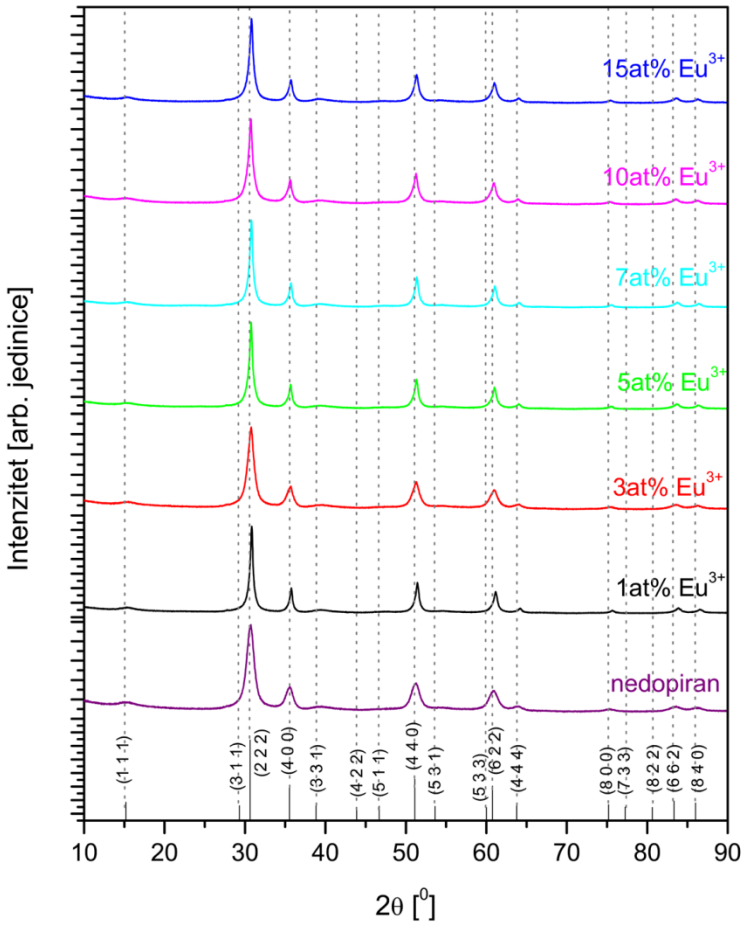
Rezultati strukturne analize (parametri rešetke, veličina kristalita, mikronaprezanje i kvalitativni parametri) su prikazani u Tabeli 18. Parametar rešetke *a* raste sa porastom koncentracije Eu^{3+}, jer se manji joni po veličini Gd^{3+} (r_{VIII}^{3+}= 1,053 Å) zamenjuju većim Eu^{3+} (r_{VIII}^{3+}= 1,066 Å). Najveći parameter rešetke ima nedopiran uzorak. Veličina kristalita je slična kod svih uzoraka i iznosi oko 20 nm, što znači da koncentracija dopantnih jona ne utiče na veličinu kristalita. Parametri Rp, Rwp i GOF imaju niske vrednosti i ukazuju na zadovoljavajuću pouzdanost. Niske vrednosti mikronaprezanja sugerišu na dobru ugradnju jona u nanokristalu.

Tabela 18. Strukturni parametri dobijeni rendgenskom difrakcionom analizom, uzoraka $Gd_2Ti_2O_7$ sintetisanih sol-gel metodom

$Gd_2Ti_2O_7$	Veličina kristalita (nm)	a (Å)	Mikronaprezanje (%)	Rwp (%)	Rp (%)	GOF
nedopiran	21,7(12)	10,1770(4)	0,17(3)	2,97	2,30	1,2116
0,5at% Eu^{3+}	17,9(3)	10,1624(4)	0,23(10)	3,02	2,42	1,0467
1at% Eu^{3+}	23,8(3)	10,1692(6)	0,04(8)	3,56	2,75	1,4959
3at% Eu^{3+}	26,4(3)	10,1714(6)	0,07(6)	3,76	2,89	1,5241
5at% Eu^{3+}	25,0(3)	10,1722(4)	0,12(8)	2,69	2,14	1,1209
7at% Eu^{3+}	24,7(2)	10,1724(5)	0,07(6)	2,79	2,21	1,1396
10at% Eu^{3+}	21,6(4)	10,1731(6)	0,05(10)	2,86	2,26	1,1435

4.2.1.3. $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Čista faza dobijenih prahova lutecijum-titanata dopiranog jonima Eu^{3+} (1; 3; 5; 7; 10 i 15 at%) potvrđena je rendgenskom difrakcionom analizom, što je i prikazano na Slici 31. Uzorci su snimljeni nakon termičkog tretmana na 820°C / 4h. Difrakcioni pikovi su indeksirani na osnovu ICDD kartice broj 01-075-7721. Tragovi nečistoća nisu prisutni ni u jednom uzorku, čak ni u uzorku dopiranom sa 15at%Eu^{3+}, što ukazuje na to da se i najveća koncentracija dopantnog jona dobro ugradila u matricu $Lu_2Ti_2O_7$.



Slika 31. XRD difraktogrami nedopiranog $Lu_2Ti_2O_7$ i uzoraka $Lu_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+} (x = 1; 3; 5; 7; 10; 15)

Vrednosti parametara dobijeni strukturnom analizom (parametar rešetke, veličina kristalita, mikronaprezanje i kvalitativni parametri), su prikazani u Tabeli 19.

Tabela 19. Strukturni parametri dobijeni rendgenskom difrakcionom analizom, uzoraka $Lu_2Ti_2O_7$ sintetisanih metodom poilimerno-kompleksnog rastvora

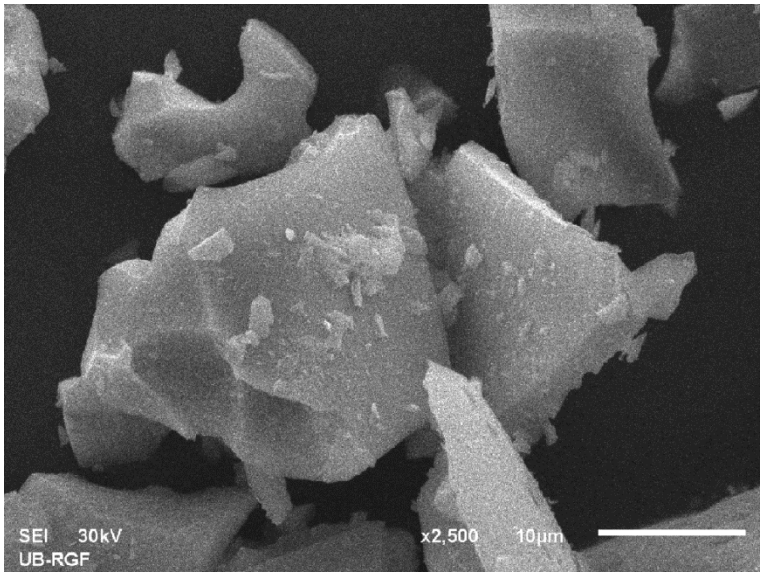
$Lu_2Ti_2O_7$	**Veličina kristalita (nm)**	**a (Å)**	**Mikronaprezanje (%)**	**Rwp (%)**	**Rp (%)**	**GOF**
nedopiran	5,9 (9)	10,0913(11)	0,09(11)	5,03	3,65	2,5941
1at% Eu^{3+}	9,7(12)	10,0631(5)	0,44(12)	5,08	3,43	2,5240
3at% Eu^{3+}	6,2(6)	10,0874(11)	0,38(3)	5,17	3,69	2,6836
5at% Eu^{3+}	8,5(9)	10,0775(13)	0,52(11)	5,29	3,54	2,6466

7at% Eu^{3+}	8,9(10)	10,0779(6)	0,48(12)	5,20	3,60	2,6328
10at% Eu^{3+}	7,3(5)	10,0862(8)	0,49(9)	4,85	3,39	2,4379
15at% Eu^{3+}	7,9(8)	10,0877(8)	0,48(14)	4,50	3,24	2,2744

4.2.2. SEM i TEM $Gd_2Ti_2O_7$ dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

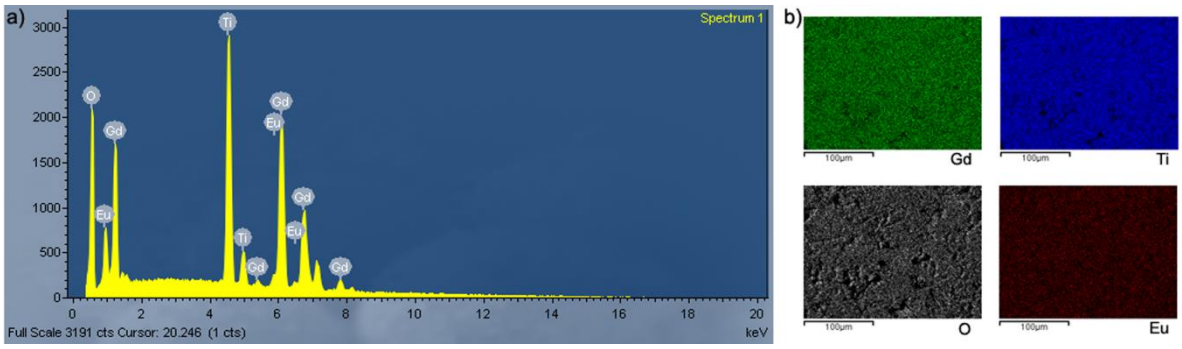
4.2.2.1. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima europijuma

Na Slici 32 je prikazan mikrograf za $Gd_2Ti_2O_7$: 7at%Eu^{3+} koji je sniman skenirajućom elektronskom mikroskopijom. Uzorak se sastoji od velikih, kompaktnih komada veličine i do nekoliko mikrometara koji su sastavljeni od nanočestica.



Slika 32. SEM slika uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 7at% Eu^{3+} dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora

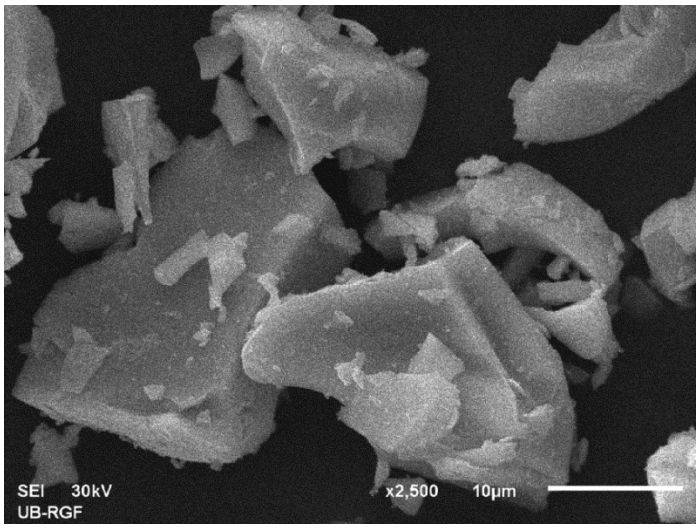
Na osnovu položaja maksimuma energija potvrđeno je prisustvo svih sastavnih elemenata uzorka (gadoliijuma, titana, kiseonika i europijuma), metodom energetsko-disperzione spektroskopije X-zraka (EDX), Slika 33a. Korišćenjem tehnike EDX mapiranja je potvrđena homogenost dopiranog uzorka, gde elementarne mape pokazuju jednaku distribuciju gustine (Slika 33b).



Slika 33. a) Energetsko-disperzioni spektar sa pikovima sastavnih elemenata uzorka; b) elementarne mape Gd, Ti, O i Eu

4.2.2.2. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima samarijuma

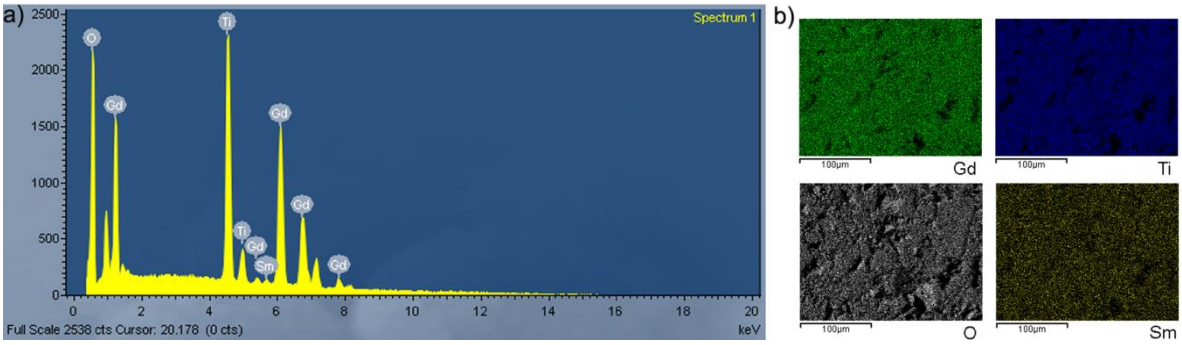
SEM merenje je urađeno kako bi se istažila morfologija prahova što je i prikazano na Slici 34, pri čemu je kao reprezentativan uzorak odabran $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran sa 2,5at%Sm^{3+}. Mikrogarf pokazuje da se uzorak sastoji od velikih i kompaktnih komada veličine i do nekoliko mikrometara, koji su sastavljeni isključivo od nanočestica.



Slika 34. SEM slika uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 2,5at% Sm^{3+} dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora

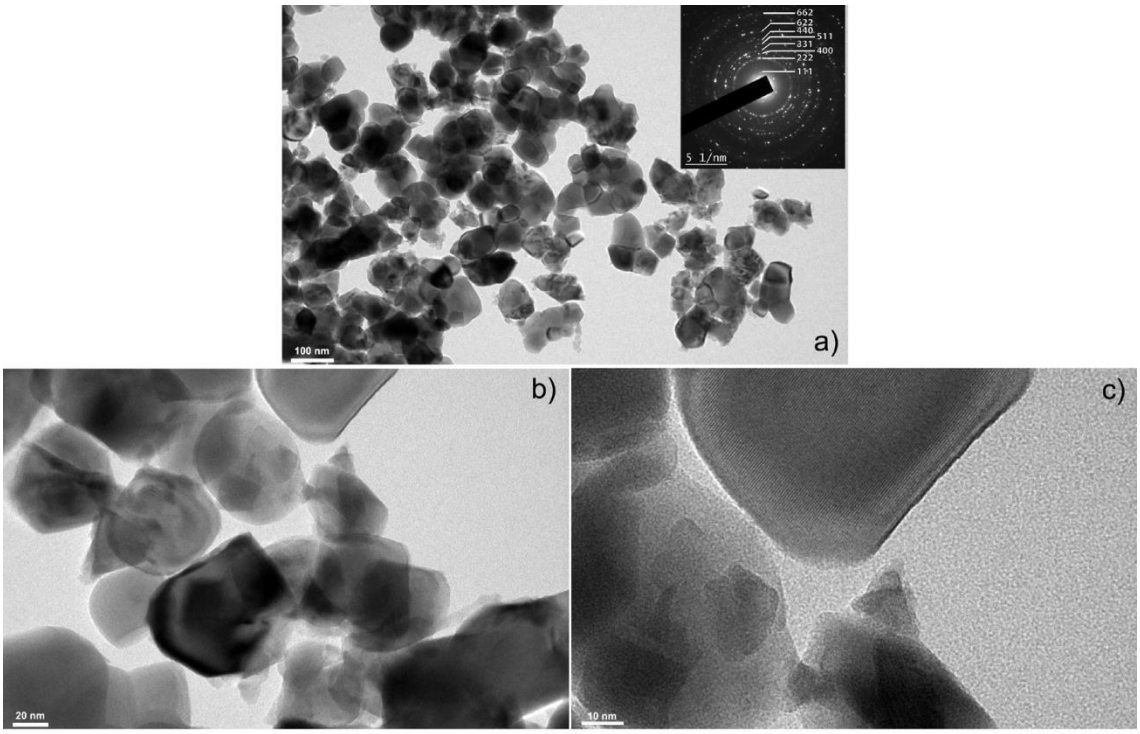
Energetsko-disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDX) potvrđeno je prisustvo svih sastavnih elemenata uzorka (gadoliijuma, titana, kiseonika i samarijuma) na osnovu

položaja maksimuma energija, što je prikazano na Slici 35a. Hemijska homogenost dopiranog uzorka se proverava korišćenjem tehnike EDX mapiranja. Elementarne mape Gd, Ti, Sm i O pokazuju jednaku distribuciju gustine, što potvrđuje homogenost materijala i prikazane su na Slici 35b.



Slika 35. a) Energetsko-disperzioni spektar sa pikovima sastavnih elemenata uzorka; b) elementarne mape Gd, Ti, O i Sm

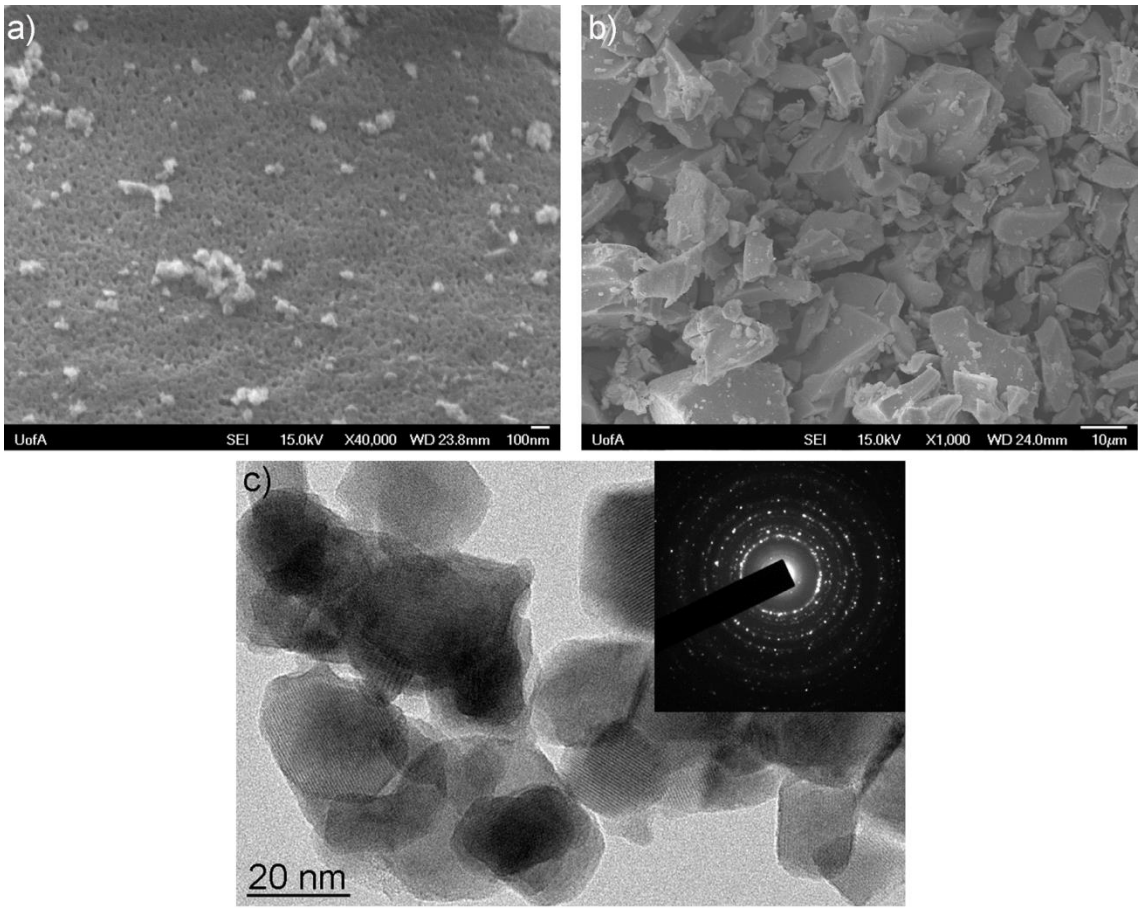
Morfološke karakteristike uzorka posmatrane su transmisionim-elektronskim mikroskopom i na Slici 36a-c su prikazane TEM slike reprezentativnog uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 2,5at%Sm^{3+}. Rezultati su pokazali (Slika 36a i b) da se prah sastoji od slabo aglomerisanih sfernih i pravougaonih čestica različitih veličina. Prosečna veličina čestica je od 20–50 nm. Na Slici 36c) se primećuje dobra kristalna struktura nanočestica bez nepravilnosti i amorfnog površinskog sloja. Prstenasti difrakcioni profil (dodatak na Slici 36a) potvrđuje dobru kristaliničnost, na atomskom nivou, kao i kubnu strukturu proučavanog materijala.



Slika 36. TEM mikrografi uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 2,5at%Sm^{3+} snimani sa većom (a) i manjom (b, c) rezolucijom. Kao dodatak (Slika 36a) je prikazan prstenasti difrakcioni profil sa obeleženim Millerovim indeksima

4.2.2.3. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima disprozijuma

Reprezentativni SEM mikrografi za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+} su prikazani na Slici 37a i b. Analizom SEM slike, pri manjem uvećanju (x 1000) može se zaključiti da se uzorak sastoji od velikih, kompaktnih komada veličine nekoliko mikrometara, koji su sastavljeni isključivo od nanočestica (Slici 37b). Mikrograf dobijen pri većem uvećanju (x 40000) jasno pokazuje razlike u veličini čestica i poroznosti, čime je utvrđeno da se uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} sastoji od manjih čestica sa značajnim prisustvom šupljina (Slika 37a).



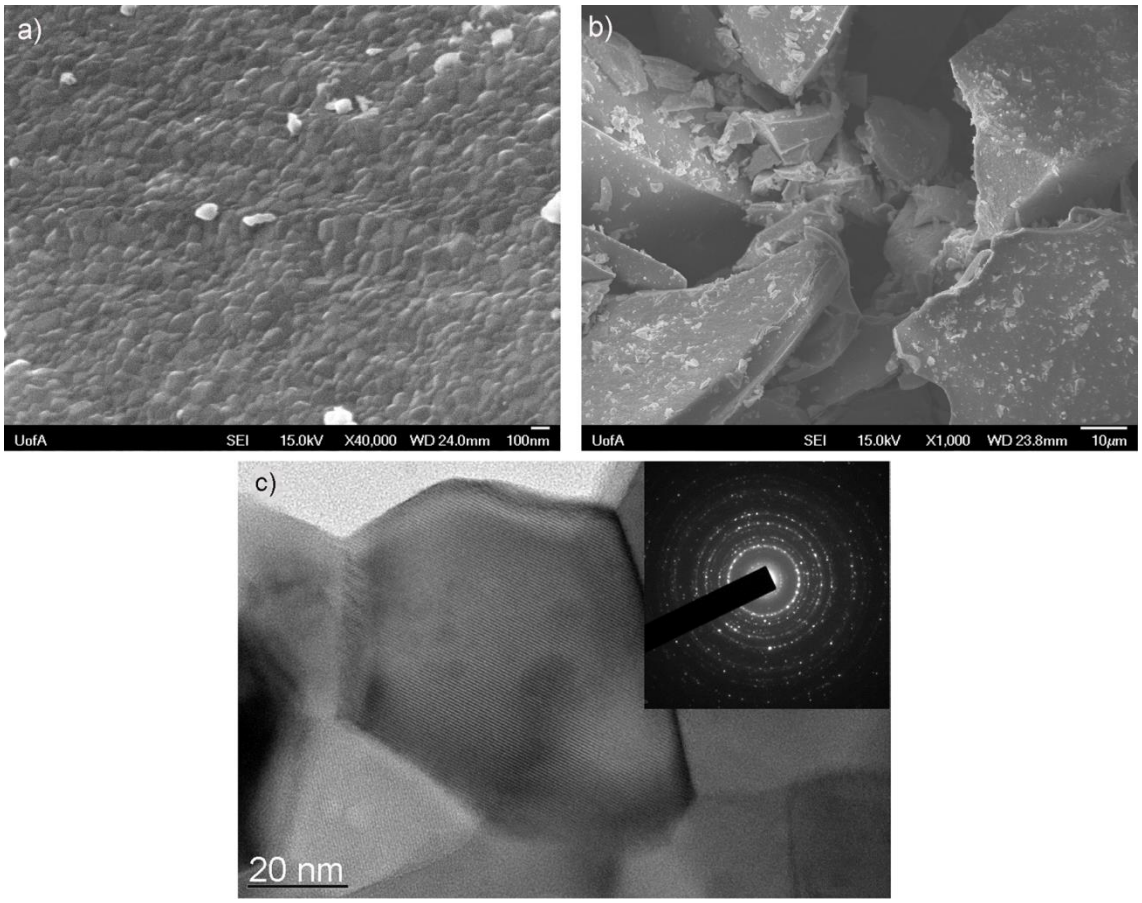
Slika 37. Reprezentativni snimci uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+}: SEM slika pri a) većem i b) manjem uvećanju; c) TEM slikapokazuje kružne i pravougaone nanočestice prosečne veličine ~25 nm. Kao dodatak (Slika 37c) je prikazan prstenasti difrakcioni profil

TEM merenja su pokazala da se $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} sastoji od aglomerisanih kristalnih čestica koje su nepravilnog, zaobljenog i pravougaonog oblika, čije su granične linije jasno vidljive (Slika 37c). Čestice su prosečne veličine ~25 nm, što je potvrđeno i rendgeno-strukturnom analizom. Lokalna kristalna struktura ispitana je elektronskom difrakcijom. Prstenasti difrakcioni profil, prikazan kao dodatak na Slici 37c, ukazuje na polikristaliničan praškasti uzorak sa kristalitima na nano nivou.

4.2.2.4. $Gd_2Ti_2O_7$ dopiran jonima tulijuma

Ispitivanje uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} skenirajućom elektronskom mikroskopijom je urađeno kako bi se istražila morfologija površine i reprezentativni snimci su prikazani na

Slici 38a i b. Pri manjem uvećanju (x 1000) se zapaža da se uzorak sastoji od velikih, kompaktnih komada veličine nekoliko mikrmetara, koji su sastavljeni isključivo od nanočestica (Slika 38a). Većim uvećanjem (x 40000) se primećuje vrlo gusta mikrostruktura uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} (Slika 38b).

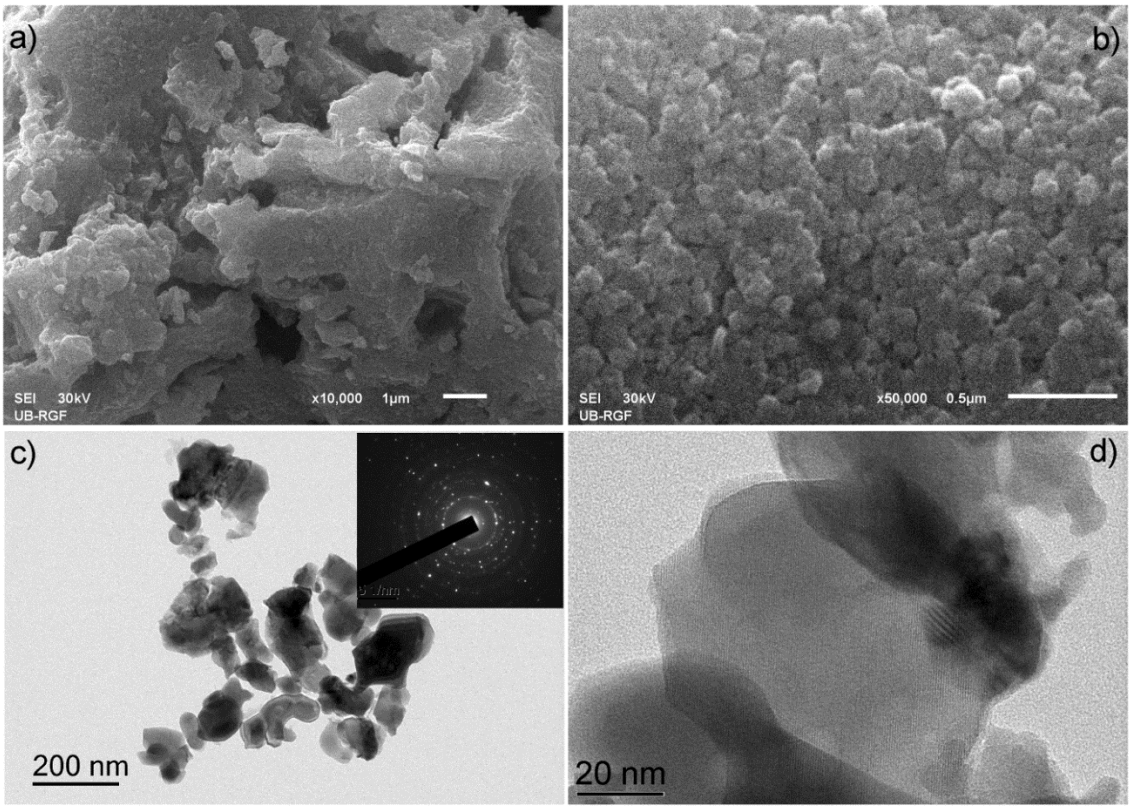


Slika 38. Reprezentativni snimci uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+}: SEM slika pri a) većem i b) manjem uvećanju; c) TEM slika pokazuje kružne i pravougaone nanočestice prosečne veličine ~50 nm. Kao dodatak (Slika 38c) je prikazan prstenasti difrakcioni profil

TEM merenja su pokazala da su čestice $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+} prosečne veličine ~50 nm i da se uzorak sastoji od aglomerisanih kristalnih čestica zaobljenog, nepravilnog i pravougaonog oblika, sa vrlo izraženim ivicama (Slika 38c). Prstenasti difrakcioni profil je prikazan kao dodatak, na Slici 38c, kojim je potvrđeno da je uzorak polikristaličan, sa kristalitima nanometarskih dimenzija.

4.2.3. SEM i TEM $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze

SEM merenja su urađena da bi se ispitala morfologija površine uzorka, a kao reprezentativan uzorak izabran je $Gd_2Ti_2O_7$: 3at%Eu^{3+} (Slika 39a i b). Na osnovu dobijenih snimaka može da se zaključi da se uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 3at%Eu^{3+} sastoji od kompaktnih, gustih aglomerata sastavljenih isključivo od nanočestica. Mikrostruktura na lokalnom nivou je istražena TEM analizom (Slika 39c i d) kojom je utvrđeno da prahovi napravljeni sol-gel metodom sadrže čestice nepravilnog oblika i veličine. Čestice su organizovane u aglomerate od kojih neki formiraju velike kristale. Dobra kristaliničnost čestica je potvrđena prstenastim difrakcionim profilom koji je prikazan kao dodatak na Slici 39c. Prisustvo prstenova je dokaz da je $Gd_2Ti_2O_7$: 3at%Eu^{3+} polikristaličan, dok zrnasti izgled ukazuje na činjenicu da su kristaliti veličine ~20 nm.



Slika 39. a) i b) SEM slike nanopraha $Gd_2Ti_2O_7$: 3at%Eu^{3+}. TEM slike pokazuju da: c) prah se sastoji od čestica nepravilne veličine i oblika, d) čestice su organizovane u aglomerate. Kao dodatak (Slika 39c) je prikazan prstenasti difrakcioni profil

4.3. Luminescentna svojstva

4.3.1. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

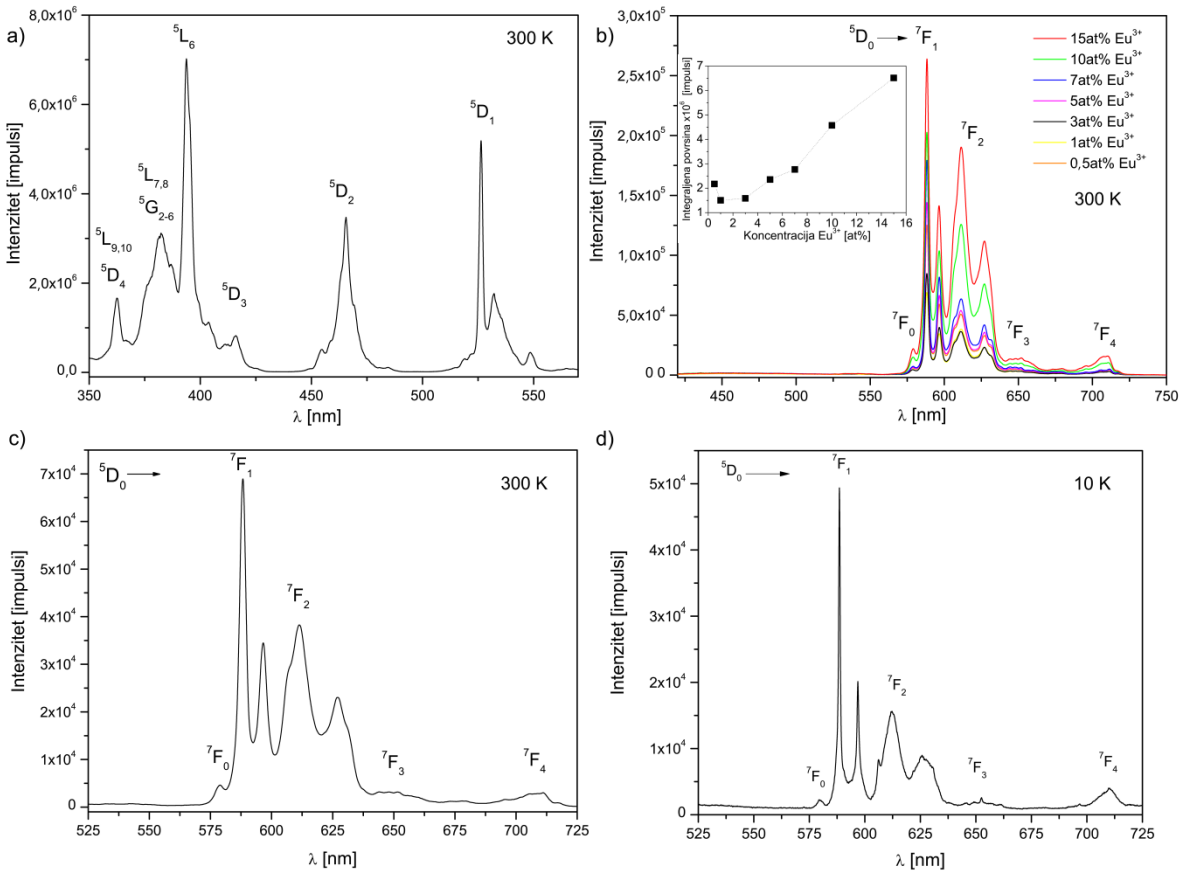
Na Slici 40a je prikazan ekscitacioni spektar uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Eu^{3+} sa obeleženim energetskim prelazima, izmeren u spektralnoj oblasti od 350 nm do 570 nm na sobnoj temperaturi. Iz ekscitacioih i emisionih spektara određeni su položaji energetskih nivoa jona europijuma u $Gd_2Ti_2O_7$ nanokristaličnom prahu. Vrednosti energija nivoa su date u Tabeli 20. Određivanjem položaja maksimuma koji odgovara prelazu $^7D_0 \rightarrow {}^7F_0$ u emisionom spektru sa najnižeg pobuđenog na najniži osnovni nivo, izračunava se njegova energija kojoj se dodeljuje nulta vrednost na energetskoj skali. U odnosu na njega određuju se energije ostalih prelaza.

Tabela 20. Eksperimentalno dobijeni položaji Štarkovih energetskih nivoa jona europijuma u $Gd_2Ti_2O_7$ nanoprahu na temperaturama 10 K i 300 K

$^{2S+1}L_J$	Eksperimentalni Štarkovi nivoi (cm^{-1})	
	10 K	300 K
$^7F_0$	0	0
$^7F_1$	260	279
	498	507
$^7F_2$	756	783
	912	918
	1273	1322
$^7F_3$	1763	1767
	1846	1862
	1927	1945
	2022	2027
	2135	2120
$^7F_4$	3172	3207
$^5D_0$	17252	17271
$^5D_1$		18790
		18997
$^5D_2$		21313

	21478
	21988
$^5D_3$	24038
	24331
$^5L_6$	24765
	25394
$^5L_{7,8}$, $^5G_{2-6}$	25853
	26151
	26567
$^5L_{9,10}$, $^5D_4$	27278
	27563

Fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka sa različitom koncentracijom Eu^{3+}, snimljen u opsegu od 425-725 nm, su prikazani na Slici 40b. Intenzitet emisije u funkciji koncentracije Eu^{3+} (dodatak na Slici 40b) pokazuje da $Gd_2Ti_2O_7$ matrica može da primi jone europijuma u koncentraciji do 15at%, a da ne dođe do koncentracionog gašenja. Kao što može da se primeti, emisija raste sa povećanjem koncentracije Eu^{3+}, i dostiže maksimum sa 15at%. Slike 40c i b prikazuju emisione spektre $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Eu^{3+} snimljene na sobnoj (300 K) i na niskoj (10 K) temperaturi.

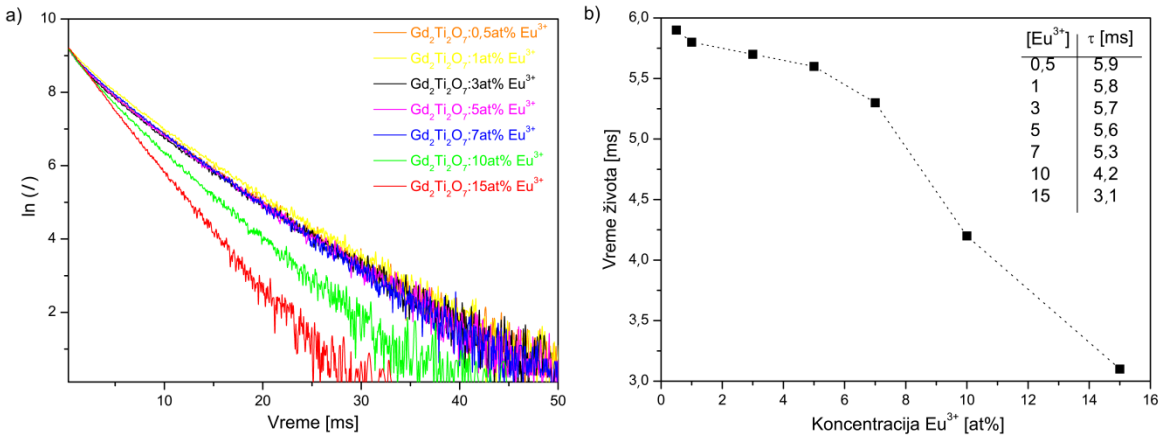


Slika 40. a) Ekscitacioni spektar (λ_{em} = 589 nm) uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Eu^{3+} sa označenim prelazima snimljen na sobnoj temperaturi; b) emisioni spektar (λ_{exc} = 393 nm) uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: xat%Eu^{3+} (x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 15) sa dodatom zavisnošću intenziteta emisije od koncentracije Eu^{3+}. Emisioni spektri reprezentativnog uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Eu^{3+} snimljeni u spektralnom opsegu od 525–725 nm na c) 300 K i d) 10 K

Ekscitovanje $^5L_6$ nivoa (λ_{ex} = 393 nm) proizvodi različite luminescentne trake u vidljivoj spektralnoj oblasti. Oba spektra pokazuju pet karakterističnih traka centriranih na 579 nm, 589 nm, 612 nm, 652 nm i 712 nm koje odgovaraju spinski zabranjenim f-f prelazima $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4). Najintenzivnija je emisiona linija u narandžasto-crvenom delu spektralne oblasti, na 589 nm (magnetno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), nakon koje sledi prilično široka emisiona linija u crvenom delu spektralne oblasti na 612 nm (električno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Usled D_{3d} simetrije, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ se cepa i u spektru se pojavljuje u vidu dubleta [90, 92]. Odnos intenziteta emisije između $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ prelaza, se

često posmatra kao stepen narušavanja lokalne simetrije oko jona europijuma ugrađenog u rešetku domaćina [93]. U ovom slučaju, vrednost odnosa intenziteta je približno 0,46 (uzorak sa 5at%Eu^{3+}), što je u skladu sa činjenicom da Eu^{3+} zauzima centrosimetrično mesto.

Krive zavisnosti intenziteta emisije $^5D_0$ nivoa od vremena dobijene pri λ_{ex} = 393nm (λ_{em} = 589 nm) prikazane su na Slici 41a. Dobijene zavisnosti za sve uzorke mogu se fitovati jednom eksponencijalnom funkcijom, čime je potvrđeno da je samo jedan deekscitacioni proces prisutan. Slika 41b prikazuje kako koncentracija dopanta utiče na vrednosti vremena života. Do 7at%Eu^{3+} vrednosti vremena života su slične, nakon čega naglo opadaju sa povećanjem koncentracije jona europijuma.

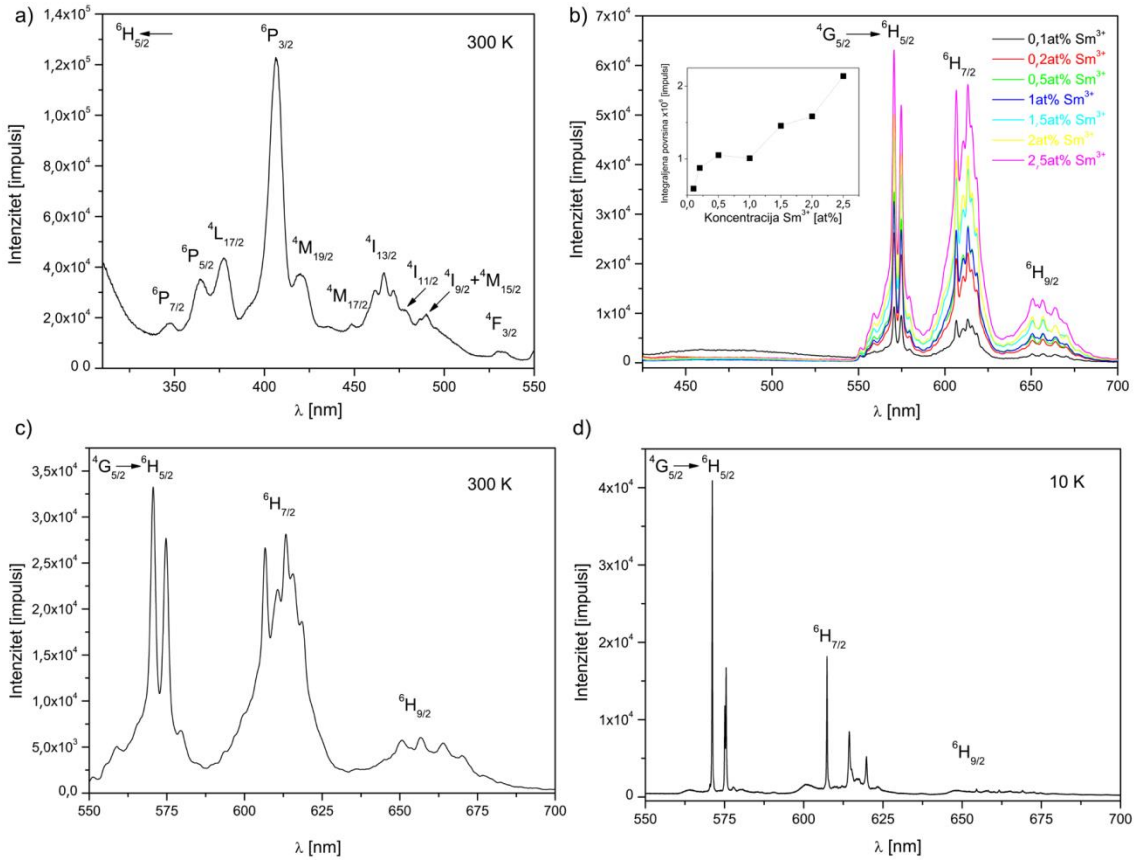


Slika 41. a) Krive zavisnosti intenziteta emisije uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+} (x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10; 15) od vremena nakon pobuđivanja sa λ_{ex} = 393 nm; b) Promena vremena života $^5D_0$ nivoa sa koncentracijom dopanta

4.3.2. $Gd_2Ti_2O_7$: Sm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Na Slici 42a je prikazan eksitacioni spektar uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 0,2at%Sm^{3+}, snimljen na sobnoj temperaturi (λ_{em} = 571 nm). Spektar čine linije, koje odgovaraju elektronskim prelazima jona samarijuma iz osnovnog stanja ($^6H_{5/2}$) u pobuđena: $^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^4L_{17/2}$, $^6P_{3/2}$, $^4M_{19/2}$, $^4M_{17/2}$, $^4I_{13/2}$, $^4I_{11/2}$, $^4I_{9/2,}$ $^4M_{15/2}$ i $^4F_{3/2}$ [94]. Najintenzivnija apsorpciona linija se nalazi na oko 407 nm i odgovara prelazu $^6H_{5/2} \leftarrow {}^6P_{3/2}$. Fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka sa različitom koncentracijom Sm^{3+} snimljeni u spektralnoj oblasti od 425–700 nm,

pri λ_{exc}= 407 nm, prikazani su na Slici 42b. Emisija se povećava kako se povećava koncentracija dopantnog jona i dostiže maksimum za uzorak sa 2,5at% Sm^{3+}.



Slika 42. a) Eksitacioni spektar (λ_{em} = 571 nm) uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 0,2at%Sm^{3+} sa obeleženim prelazima snimljen na sobnoj temperaturi; b) Emisioni spektar uzoraka $Gd_2Ti_2O_7$: xat%Sm^{3+} (x = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5) (λ_{exc} = 407 nm) sa dodatom zavisnošću intenziteta emisije od koncentracije Sm^{3+}. Fotoluminescentni emisioni spektari reprezentativnog uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 0,2at% Sm^{3+} snimljeni u spektralnoj oblasti od 550-700 nm na c) sobnoj temperaturi i d) niskoj temperaturi (10 K)

Da bi se jasnije prikazale spektralne karakteristike, na Slici 42 (c i d) su prikazni emisioni spektri $Gd_2Ti_2O_7$: 0,2at%Sm^{3+} snimljeni u spektralnoj oblasti od 550–700 nm na sobnoj temperaturi i na 10 K. Emisija koja potiče od Sm^{3+} u crveno-narandžastom delu spektralne oblasti, se sastoji od tri emisione linije koje se pojavljuju u vidljivom delu spektra na oko 571 nm, 613 nm i 657 nm i odgovaraju $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ prelazima (J = 5/2, 7/2 i 9/2,

respektivno) [79]. Prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ ($\Delta J = 0$) je manetno-dipolnog karaktera, dok je $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ prelaz magnetno-dipolnog karaktera sa električno-dipolnom komponentom. Prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ ima dominanti električno-dipolni karakter i njegov intenzitet je vrlo osetljiv na mesto simetrije. Merenja na sobnoj i niskoj temperaturi pokazuju isti trend. Najjači intenzitet emisije je na 571 nm (prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$), zatim emisija na 613 nm (prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$) i na 657 nm (prelaz $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$), respektivno. Sm^{3+} zamenjuje Gd^{3+} koji se nalazi u centrosimetričnom mestu, tako da je posmatrani trend u skladu sa Laportovim pravilom i interakcijama koje potiču od $^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ prelaza (J = 5/2, 7/2 i 9/2).

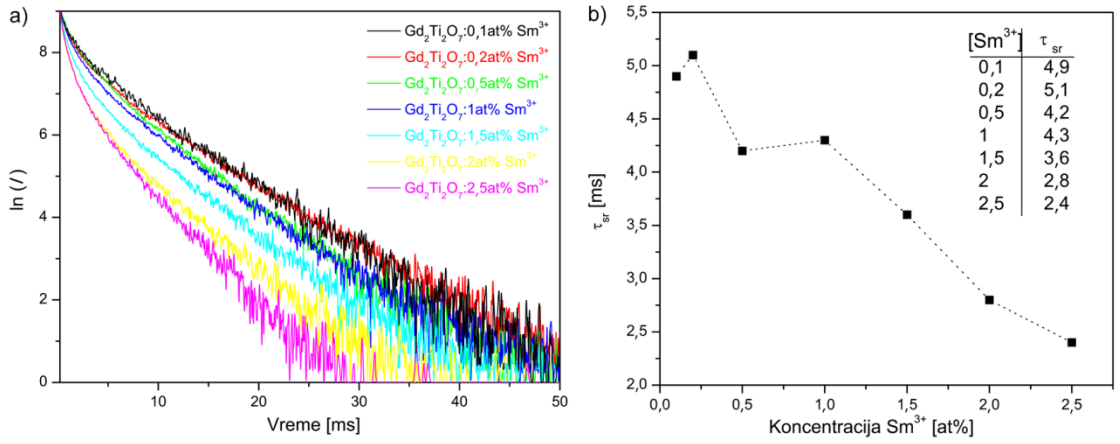
Iz ekscitacionih i emisionih spektara određene su energije Sm^{3+} u kubnoj strukturi $Gd_2Ti_2O_7$ i prikazane su u Tabeli 21.

Tabela 21. Eksperimentalno dobijeni položaji Štarkovih energetskih nivoa jona samarijuma u $Gd_2Ti_2O_7$ nanoprahu na temperaturama 10 K i 300 K

$^{2S+1}L_J$	Eksperimentalni Štarkovi nivoi (cm^{-1})	
	10 K	300 K
$^6H_{5/2}$	0	0
	133	122
	194	182
	274	272
$^6H_{7/2}$	1044	1040
	1234	1148
	1306	1229
	1375	1281
	1466	1360
$^6H_{9/2}$	2019	2156
	2314	2296
	2465	2468
	2564	2603
$^4G_{5/2}$	17509	17889
$^4F_{3/2}$		18734
		18854

$^4I_{9/2} + {}^4M_{15/2}$	20202
	20408
	20568
$^4I_{11/2}$	20920
$^4I_{13/2}$	21204
	21432
	21673
$^4M_{17/2}$	22321
$^4M_{19/2}$	23809
$^6P_{3/2}$	24582
$^4L_{17/2}$	26469
$^6P_{5/2}$	27442
$^6P_{7/2}$	28935

Krive zavisnosti intenziteta emisije $^4G_{5/2}$ nivoa od vremena, prikazane na Slici 43a pokazuju kompleksan proces raspada. Sve krive bi trebalo da se fituju sa dve eksponencijalne funkcije. Iz tog razloga, upotrebljeno je mnogo jednostavnije rešenje, a to je izračunavanje srednje vrednosti vremena života korišćenjem jednačine 31.



Slika 43. a) Krive zavisnosti intenziteta emisije uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: xat%Sm^{3+} (x = 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5) od vremena nakon pobuđivanja sa λ_{ex} = 407 nm; b) Promena srednjeg vremena života sa koncentracijom Sm^{3+} za $^4G_{5/2}$ nivo

Slika 43b prikazuje kako koncentracija dopanta utiče na vreme života $^4G_{5/2}$ nivoa. Vreme života $^4G_{5/2}$ nivoa opada od 5,1 ms (0,2at%) do 2,4 ms (2,5at%) kako raste koncentracija Sm^{3+}. Iako rezultati pokazuju da je 0,2at%Sm^{3+} optimalna koncentracija za $Gd_2Ti_2O_7$ matricu, detaljnijim istraživanjem je potrebno odrediti idealnu koncentraciju. Relativno velike vrednosti srednjeg vremena života jesu posledica toga što jon samarijuma zauzima centrosimetrično mesto u pirohlornoj strukturi.

4.3.3. $Gd_2Ti_2O_7$: Dy^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Na Slici 44c je prikazan ekscitacioni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} snimljen na sobnoj temperaturi (λ_{em}= 580 nm) sa ekscitacionim linijama koje odgovaraju $^6H_{15/2} \rightarrow {}^6P_{7/2}$, $^6P_{5/2}$, $^4K_{17/2}$, $^4G_{11/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4F_{9/2}$ prelazima (pik na 350 , 363 , 391 , 425 , 456 , 471 nm, respektivno). Na ekscitacionom spektru $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} se primećuje jaka apsorpcija od 340–410 nm, kao i na ~456 nm. Emisioni spektri $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} su snimljeni pri ekscitaciji u ultraljubičastoj, λ_{ex} = 350 nm (Slika 44a), i plavoj spektralnoj oblasti, λ_{ex} = 456 nm (Slika 44b). Može se zaključiti da fosfor pokazuje emisiju u celom vidljivom delu spektra od 400–750 nm. U oba slučaja, u emisionim spektrima se javljaju dva intenzivna pika, u plavoj spektralnoj oblasti (~483 nm, magnetno-dipolni prelaz $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$) i u žutoj spektralnoj oblasti (~580 nm, električno-dipolni prelaz $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$), nakon čega sledi mali pik u crvenoj spektralnoj oblasti (~674 nm, prelaz $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$). Na emisionom spektru dobijenom pri ekscitaciji u ultraljubičastoj spektralnoj oblasti, dobijene emisione linije potiču od emisije matrice $Gd_2Ti_2O_7$ (~425 nm) i od $^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ prelaza (~456 nm). Opše je poznato, da kada jon retke zemlje zauzme centrosimetrično mesto, na osnovu Laportovog pravila, jedino su magnetno-dipolni prelazi mogući (u ovom slučaju $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ prelaz). Međutim, prisustvo intenzivnog pika u žutoj spektralnoj oblasti, koji potiče od $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ prelaza, je posledica iskrivljene površine nanočestica ili prisustva nekih drugih defekata. Ovo predstavlja veliku prednost pri korišćenju fosfora, jer odnos žute / plave boje ima vrlo važnu ulogu u dobijanju bele svetlosti [95].

Slika 44d prikazuje CIE dijagram (*eng. Commission International de L' Eclairage*). Hromatične koordinate uzorka su određene na osnovu fotoluminescentnog spektra (pri ekscitaciji u plavoj i ultraljubičastoj spektralnoj oblasti). CIE kolorni sistem boje se dobija

na osnovu luminescentnih vrednosti parametra Y i koordinata boje x i y koje daju određenu tačku na hromatičnom dijagramu. U program, 1931 CIE DIJAGRAM, se unesu sve vrednosti Y koordinate, dobijene sa luminescentnog spektra, na osnovu kojih se odrede vrednosti X, Y, Z. Potom se izračunavaju vrednosti x, y i z pomoću sledećih jednačina:

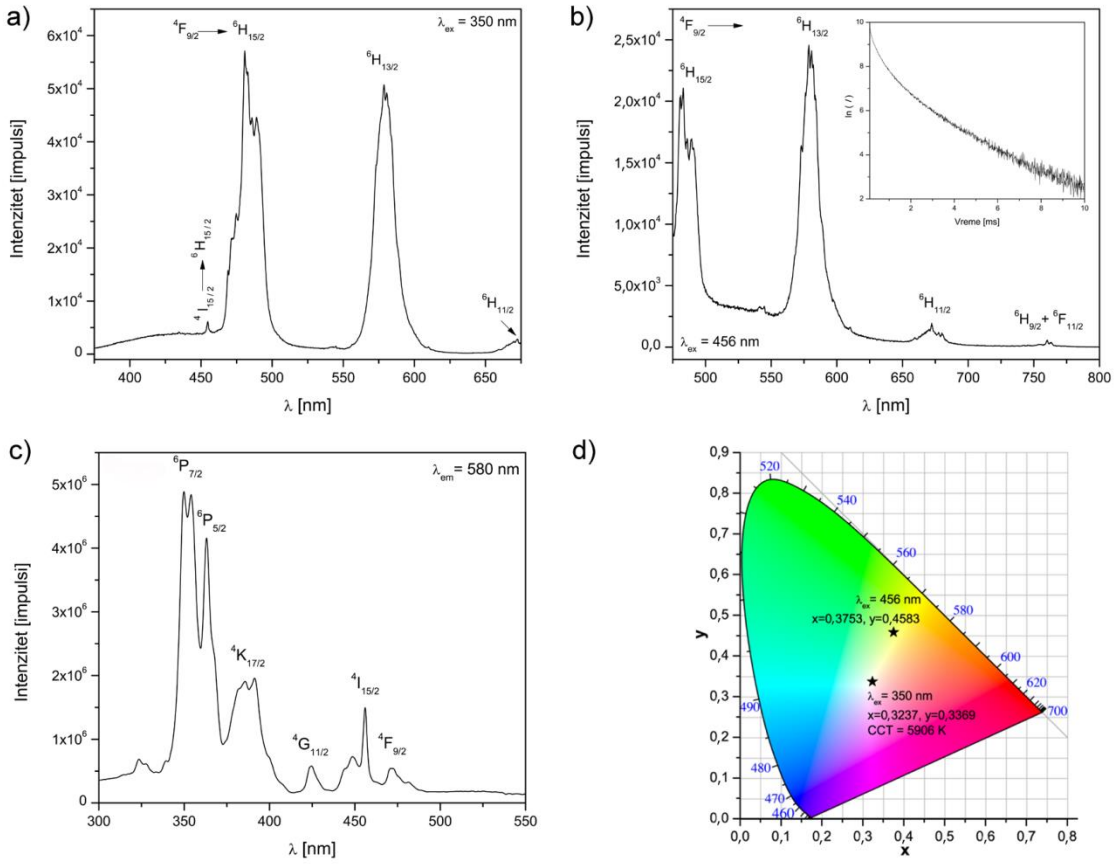
$$x = \frac{X}{X + Y + Z}$$

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

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

Izračunate vrednosti za x i y se unose u program 1931 CIE DIJAGRAM, na osnovu čega se dobija određena tačka na dvodimenzionalnom CIE dijagramu.

Emisija $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} koja je dobijena pri ekscitaciji od 350 nm se nalazi u regionu označenom belom bojom sa koordinatama hromatičnosti (x = 0,3237; y = 0,3369). Boja odgovarajuće temperature CCT (*eng. Correlated color temperature*) čija je vrednost 5906 K je vrlo bliska standardno beloj boji (x = 0,333; y = 0,333). Pri ekscitaciji na 456 nm, boja koja odgovara emisiji je žuta sa hromatičnim koordinatama x = 0,3753; y = 0,4583.



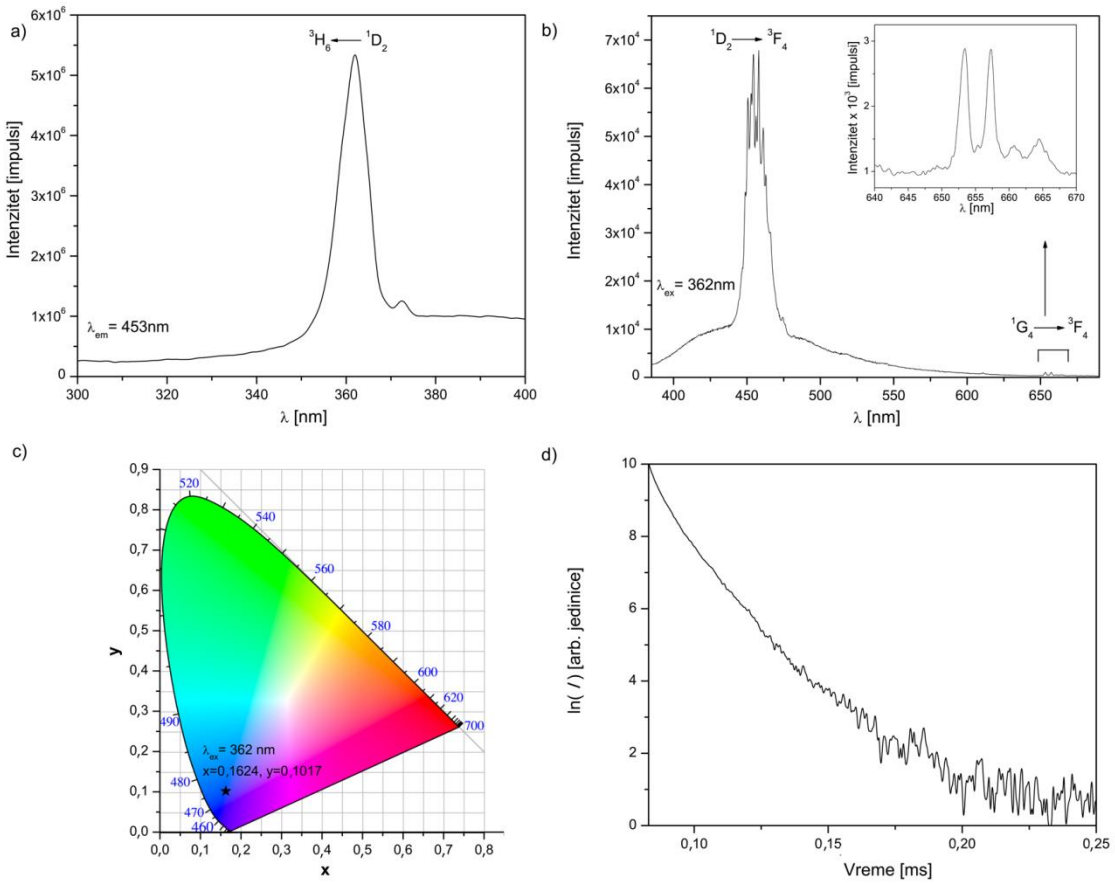
Slika 44. Fotoluminescentni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} snimljen na sobnoj temperaturi: a) emisioni spektar snimljen pri ekscitaciji u ultraljubičastoj spektralnoj oblasti (λ_{ex} = 350 nm); b) emisioni spektar snimljen pri ekscitaciji u plavoj spektralnoj oblasti (λ_{ex} = 456 nm). Kao dodatak je data kriva zavisnosti intenziteta emisije $^4F_{9/2}$ nivoa od vremena (λ_{ex} = 350 nm, λ_{em} = 482 nm); c) ekscitacioni spektar (λ_{em} = 580 nm) i d) CIE dijagram sa ucrtanim hromatičnim koordinatama u belom i žutom delu spektralne oblasti

Kriva zavisnosti intenziteta emisije $^4F_{9/2}$ nivoa od vremena (dodatak na slici 44b) prikazuje kompleksan proces raspada zbog čega je i fitovana sa dve eksponencijalne funkcije. Mnogo je prikladnije izračunavanje srednje vrednosti vremena života korišćenjem jednačine 31. Na osnovu jednačine, prosečna vrednost vremena života $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} iznosi 1,1 ms (pri uslovima merenja λ_{ex} = 350 nm, λ_{em} = 482 nm).

4.3.4. $Gd_2Ti_2O_7$: Tm^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Ekscitacioni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} prikazan je na Slici 45a. Najjači intenzitet ima linija na ~362 nm, koja odgovara prelazu $^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$. Emisioni spektar, dobijen pri ekscitaciji na 362 nm (Slika 45b), čine široka emisiona linija koja potiče od matrice i nalazi se u opsegu od 400-550 nm, intenzivna emisiona linija u plavoj spektralnoj oblasti na ~460 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ prelaz) i slaba emisiona linija u crvenoj spektralnoj oblasti (od 640–670 nm). Eksperimentalni uslovi su postavljani odvojeno kako bi se dobio spektar boljeg intenziteta i rezolucije u crvenoj spektralnoj oblasti, što je i prikazano kao dodatak na Slici 45b. Grupa linija koje se nalaze na ~657 nm potiču od prelaza $^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$.

Slika 45c prikazuje CIE dijagram sa hromatičnim koordinatama dobijenim na osnovu fotoluminescentnog spektra. Pri ekscitaciji na 362 nm, emisija je u plavoj spektralnoj oblasti sa hromatičnim koordinatama čije su vrednosti x = 0,1624 i y = 0,1017. Ove vrednosti ukazuju na to da $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} može da se koristi kao fosfor za dobijanje plave svetlosti.

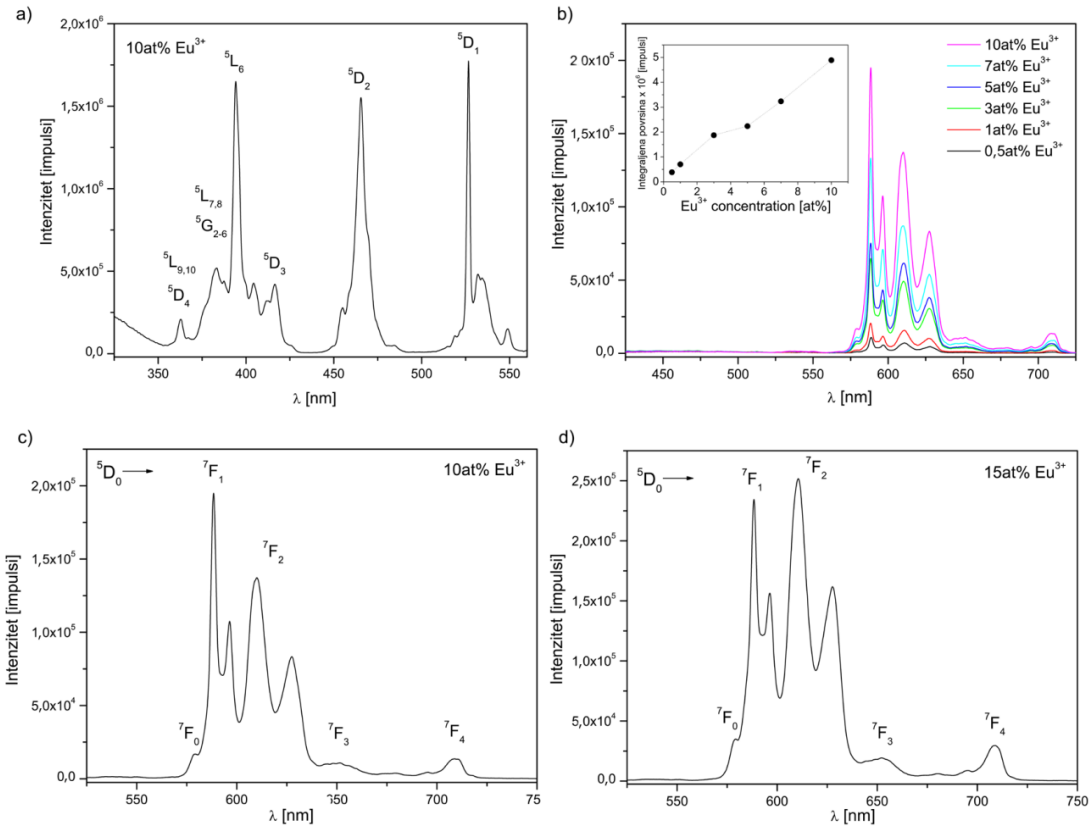


Slika 45. Fotoluminescentni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} snimljen na sobnoj temperaturi: a) ekscitacioni spektar (λ_{em} = 453 nm); b) emisioni spektar snimljen pri ekscitaciji u ultraljubičastoj spektralnoj oblasti (λ_{ex} = 362 nm). Spektar snimljen od 640–670 nm pri različitim eksperimentalnim uslovima je dat kao dodatak. c) CIE dijagram sa hromatičnim koordinatama u plavoj spektralnoj oblasti i d) kriva zavisnosti intenziteta emisije $^1D_2$ nivoa od vremena (λ_{ex} = 362 nm, λ_{em} = 453 nm)

Kriva zavisnosti intenziteta emisije $^1D_2$ nivoa od vremena (Slika 45d) pokazuje kompleksan proces raspada zbog čega je i fitovana sa dve eksponencijalne funkcije. Mnogo je prikladnije izračunavanje srednje vrednosti vremena života korišćenjem jednačine 31. Prosečna vrednost vremena života $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} iznosi 90 μs (pri uslovima merenja λ_{ex} = 362 nm, λ_{em} = 453 nm).

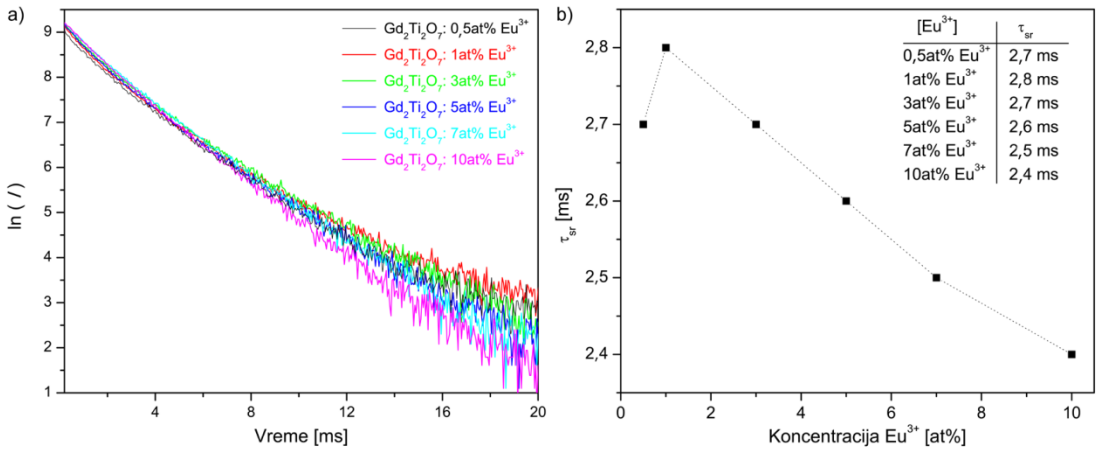
4.3.5. $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} dobijen sol-gel metodom sinteze

Na Slici 46a je prikazan ekscitacioni spektar uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} snimljen u spektralnoj oblasti od 325–560 nm na sobnoj temperaturi. Fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka sa različitom koncentracijom Eu^{3+} jona, snimljeni u opsegu od 425–725 nm, su prikazani na Slici 46b. Intenzitet emisije u funkciji koncentracije Eu^{3+} (dodatak na Slici 46b) pokazuje da $Gd_2Ti_2O_7$ matrica može da primi jone europijuma u koncentraciji do 10at%, a da ne dođe do koncentraconog gašenja.



Slika 46. a) Ekscitacioni spektar (λ_{em} = 589 nm) uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} sa obeleženim energetskim prelazima, smimljen na sobnoj temperaturi; b) emisioni spektar (λ_{exc} = 393 nm) uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: xat%Eu^{3+} (x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10) sa dodatom zavisnošću intenziteta emisije od koncentracije Eu^{3+}. Fotoluminescentni emisioni spektar snimljen u opsegu od 525–725 nm na sobnoj temperaturi c) za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} i d) za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 15at%Eu^{3+}

Slike 46c i d prikazuju mnogo jasnije emisone spektre uzoraka $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} i 15at%Eu^{3+} snimljene na sobnoj temperaturi. Ekscitovanje $^5L_6$ nivoa (λ_{ex} = 393 nm) dovodi do pojave luminescentnih traka u vidljivom delu spektra. Oba emisiona spektra sa slike 46c i d, pokazuju pet karakterističnih traka centriranih na 579 nm, 589 nm, 612 nm, 652 nm i 712 nm koje odgovaraju spinski zabranjenim *f-f* prelazima $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4). Posmatranjem emisionog spektra $Gd_2Ti_2O_7$: 10at%Eu^{3+} najintenzivnija je emisiona linija na 589 nm u narandžasto-crvenoj spektralnoj oblasti (magnetno-dipolni prelaz, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), potom sledi prilično široka emisiona linija na 612 nm u crvenoj spektralnoj oblasti (električno-dipolni prelaz, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$). S druge strane, kod uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 15at%Eu^{3+} je obrnuto. S obzirom da jon retke zemlje zauzima centrosimetrično mesto, na osnovu Laportovog pravila, jedino su mogući magnetno-dipolni prelazi. Prema Tanner-u [92] kada Eu^{3+} zauzima kristalografsko mesto gde je tačkasta grupa simetrije D_{3d}, vidljiv je samo dublet koji odgovara prelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Prisustvo vrlo oštrog dubleta, kod uzoka sa 10at%Eu^{3+}, koji odgovara prelazu $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ ukazuje na kristalno okruženje jona europijuma i njegovu ugradnju u nanočestice. Široki, zabranjeni, električno-dipolni prelazi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 2, 3, 4) su posledica iskrivljenosti površine nanočestica ili nekih drugih prisutnih defekata u strukturi. Posmatranje intenzivnog $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza, kod uzorka 15at%Eu^{3+} ukazuje na prisustvo dodatnih defekata unutar strukture. Rendgeno-strukturna analiza je pokazala jedva primetne razlike između ova dva uzorka, dok je fotoluminescentnom spektroskopijom utvrđeno prisustvo dodatnih nečistoća. Ovo zapažanje ukazuje na to da fotoluminescentna spektroskopija predstavlja vrlo efikasan metod za detekciju prisustva defekata u strukturi.



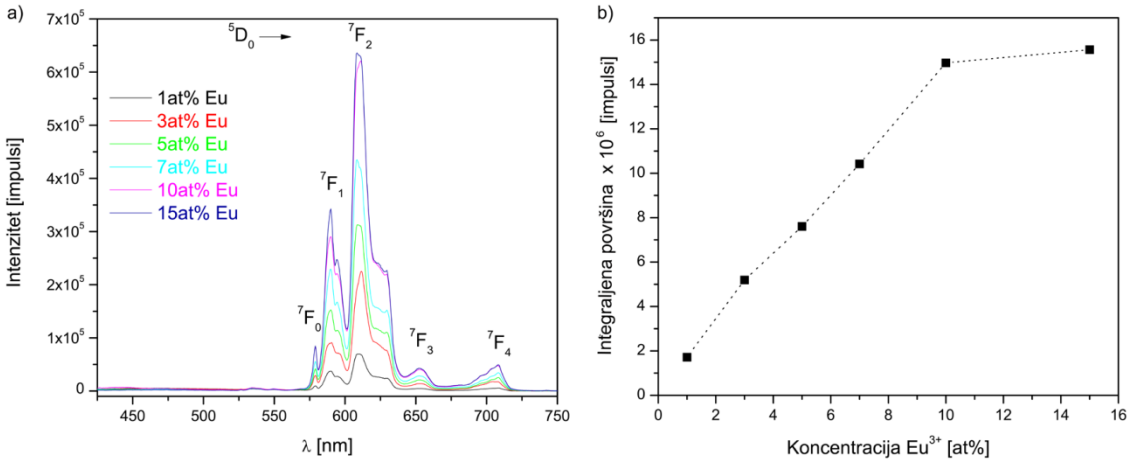
Slika 47. a) Krive zavisnosti intenziteta emisije uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+} (x = 0,5; 1; 3; 5; 7; 10) od vremena (λ_{em} = 588 nm, λ_{ex} = 393 nm); b) Promena vremena života $^5D_0$ nivoa sa koncentracijom dopanta

Krive zavisnosti intenziteta emisije $^5D_0$ nivoa od vremena dobijene pri λ_{ex} = 393nm (Slika 47a) pokazuju kompleksan proces raspada. Korišćenjem jednačine 31, izračunava se vreme života $^5D_0$ nivoa za svaki uzorak, čije su vrednosti prikazane na Slici 47b. Na ovoj slici je prikazano i kako koncentracija dopanta utiče na vrednosti vremena života. Dopiranjem do 3at%Eu^{3+} dobijaju se vrlo slične vrednosti, nakon čega sledi pad vremena života pri višim koncentracijama. Generalno, ove dobijene vrednosti su skoro dva puta kraće od vrednosti dobijenih, za isti materijal, modifikovanom Pechini metodom sinteze (metodom polimerno-kompleksnog rastvora). To jasno pokazuje da se sol-gel metodom sinteze dobijaju materijali sa više defekata u strukturi kao i to da se fotoluminescentna spektroskopija uspešno koristi za praćenje strukturnih promena.

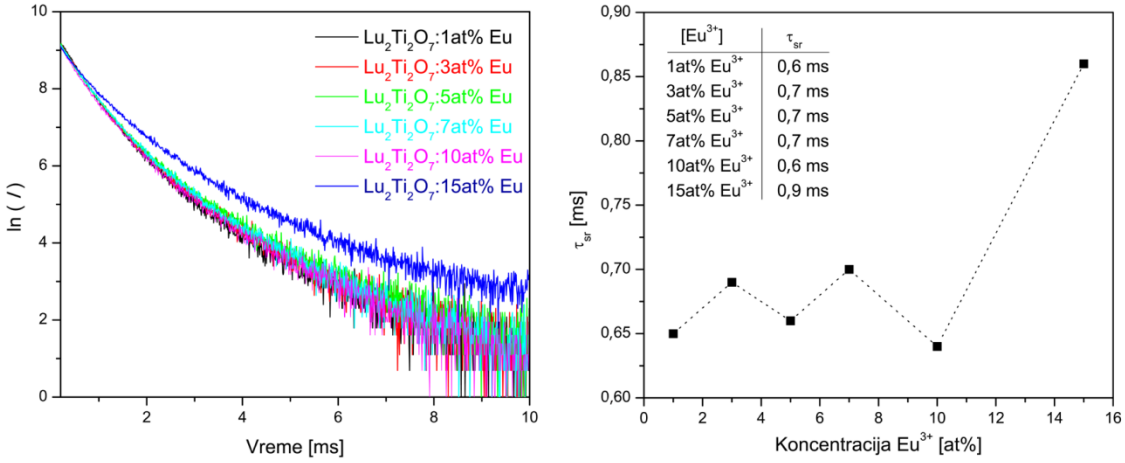
4.3.6. $Lu_2Ti_2O_7$:Eu^{3+} dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Emisioni spektri uzoraka $Lu_2Ti_2O_7$ dopiranog različitom koncentracijom Eu^{3+}, snimljeni su u opsegu od 425-750 nm (Slika 48a). Intenzitet emisije u funkciji koncentracije Eu^{3+} je prikazan na Slici 48b, i pokazuje da $Lu_2Ti_2O_7$ matrica može da primi jone europijuma u koncentraciji do 15at%, a da ne dođe do koncentracionog gašenja. Emisija raste sa povećanjem koncentracije Eu^{3+}, i dostiže maksimum sa 15at%Eu^{3+}. Na spektru su prikazani karakteristični energetski prelazi za jon europijuma, koji se nalaze na 579 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$

prelaz), 590 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 609 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$), 653 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$) i 707 nm ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$).



Slika 48. a) Emisioni spektri (λ_{exc} = 393 nm) uzorka $Lu_2Ti_2O_7$: xat%Eu^{3+} (x = 1; 3; 5; 7; 10; 15) snimljeni na sobnoj temperaturi; b) Zavisnost integraljene površine ispod emisionih pikova od koncentracije Eu^{3+}



Slika 49. a) Krive zavisnosti intenziteta emisije uzorka $Lu_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+} (x = 1; 3; 5; 7; 10; 15) od vremena (λ_{em}= 610 nm, λ_{ex}= 393 nm); b) Promena vremena života $^5D_0$ nivoa sa koncentracijom dopanta

Krive zavisnosti intenziteta emisije $^5D_0$ nivoa od vremena su dobijene pri λ_{ex} = 393nm (Slika 49a). Dobijene zavisnosti za sve uzorke pokazuju kompleksan proces raspada. Korišćenjem jednačine 31, izračunava se srednje vreme života $^5D_0$ nivoa za svaki uzorak, čije su vrednosti prikazane na Slici 49b. Na slici se vidi kako koncentracija dopanta utiče na vrednosti vremena života. Vrednosti su vrlo slične do uzorka sa 10at%Eu^{3+} i iznose ~0,7 ms dok je za uzorak sa 15at%Eu^{3+} vrednost ~0,9 ms.

Poređenjem emisionih spektara $Gd_2Ti_2O_7$ i $Lu_2Ti_2O_7$, dopiranih različitim koncentracijama Eu^{3+} i dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora (Slika 40b i 48a), analizirane su razlike između dobijenih prahova.

Jasno se vidi da je intenzitet prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ viši od intenziteta prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ u matrici $Gd_2Ti_2O_7$, dok je u matrici $Lu_2Ti_2O_7$ obrnuto. Za Eu^{3+} je poznato da je intenzitet, delimično dozvoljenog magnetno-dipolnog prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, malo zavistan od matrice. Električno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ je vrlo osetljiv na lokalno okruženje, pa njegov intenzitet opada sa povećanjem simetrije kristalnog polja oko Eu^{3+}. Faktor asimetrije (R) predstavlja odnos površina ispod posmatranih prelaza i računa se po formuli $R = P(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / P(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ [96]. Ovaj faktor ukazuje na asimetriju koordinacionog okruženja. Porast vrednosti ovog odnosa površina ukazuje na smanjenje simetrije kristalnog polja oko jona europijuma, što uzrokuje povećanje električno-dipolnih interakcija. Faktor asimetrije je određen za oba uzorka i vrednosti su prikazane u Tabeli 22.

Tabela 22. Vrednosti parametra asimetrije $Gd_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+} i $Lu_2Ti_2O_7$: xat% Eu^{3+}, gde je x = 1; 3; 5; 7; 10 i 15

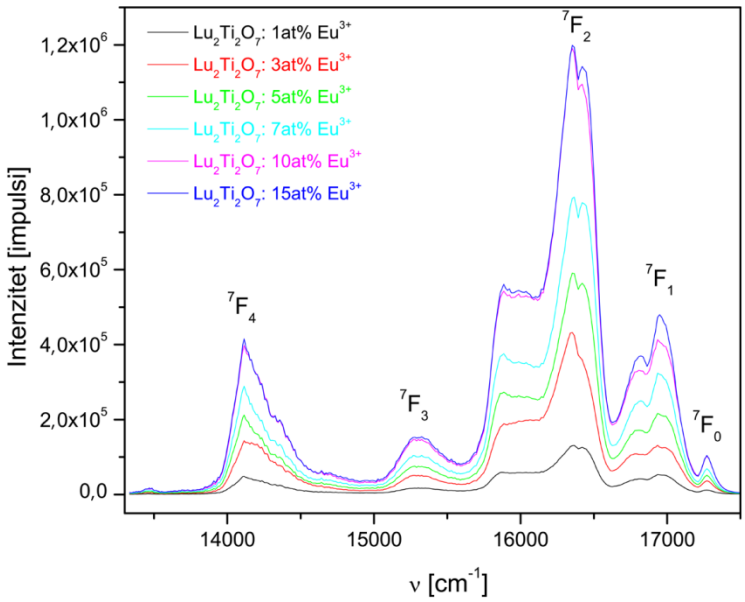
Eu^{3+}	**1 at%**	**3 at%**	**5 at%**	**7 at%**	**10 at%**	**15 at%**
***R* ($Gd_2Ti_2O_7$)**	1,54	1,33	1,26	1,23	1,67	1,75
***R* ($Lu_2Ti_2O_7$)**	2,55	2,98	2,76	2,63	2,92	2,76

Vrednosti R za uzorke gadolinijum-titanata su niže od vrednosti R dobijenih za uzorke lutecijum-titanata. To potvrđuje činjenicu da su intenziteti prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ u matrici $Gd_2Ti_2O_7$ niži od intenziteta prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dok je u slučaju $Lu_2Ti_2O_7$ obrnuto. Ovakav

odnos intenziteta je posledica toga što se u strukturi gadolinijum-titanata, Gd^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,053Å) izmenjuje sa malo većim po veličini Eu^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,066Å), pa smanjenje simetrije kristalnog polja nije toliko izraženo. Suprotno tome, u matrici $Lu_2Ti_2O_7$, Lu^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 0,977Å) izmenjuje se sa mnogo većim po veličini Eu^{3+}(r_{VIII}^{3+} = 1,066Å), pa je smanjenje simetrije kristalnog polja jako izraženo i intenzitet $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza je dominantan.

4.3.6.1. Judd-Ofelt-ova analiza $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}

Fluorescentni emisioni spektri $Lu_2Ti_2O_7$ dopiran različitim koncentracijama Eu^{3+} jona (1at%; 3 at%; 5 at%; 7 at%; 10 at%; 15 at%) u zavisnosti od talasnog broja je predstavljen na Slici 50.



Slika 50. Emisioni spektar lutecijum-titanata dopiranog različitom koncentracijom Eu^{3+} u zavisnosti od talasnog broja

Usled parnog broja elektrona u 4f ljusci ($4f^6$ konfiguracija), pertubacija kristalnog polja pod uticajem jona matrice dovodi do degeneracije Eu^{3+} nivoa [97]. Emisioni spektar karakteriše pet emisionih linija na talasnim dužinama 17293,75 cm^{-1}, 16897,45 cm^{-1}, 16215,91 cm^{-1}, 15334,30 cm^{-1} i 14262,36 cm^{-1} koje su posledica prelaza sa nivoa $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ (i = 0, 1, 2, 3 and 4). Prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ je magnetno dipolne prirode i dozvoljen je. Sa druge strane,

prelazi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ (i = 2, 4, 6) su električno dipolnog karaktera i oni su zabranjeni, odnosno poseduju malu verovatnoću odigravanja. Prelazi niske energije, $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_4$ su takođe vidljivi. Prelazi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_5$ (12990–13510 cm^{-1}) i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ (11900–12350 cm^{-1}) nisu detektovani usled instrumentalnih ograničenja.

Judd-Ofelt-ovi parametri opisuju lokalnu strukturu i veze između jona retkih zemalja. Ovom teorijom je moguće dobiti informacije o snazi oscilatora, radijativnom vremenu života (τ_R) kao i o verovatnoći prelaza (*A*). Takođe, dobijaju se podaci o kvantnoj efikasnost η i stepenu kovalentnosti Eu–O veze.

Verovatnoća prelaza, *A,* je određena na osnovu jednačine 18. Verovatnoće prelaza jona retkih zemalja se uglavnom određuju za prelaze električno dipolnog karaktera $^5D_0 \rightarrow {}^7F_i$ (*i* = 2, 4) i magnetno-dipolnog karaktera $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Prelazi $^5D_0 \rightarrow {}^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ su strogo zabranjeni prema Judd-Ofelt-ovoj teoriji, i verovatnoća odigravanja ovih procesa se neće razmatrati. S obzirom, da je intezitet magnetno dipolnog prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ nezavisan od okruženja, posmatra se kao konstanta S_{MD} = 9,6 x 10^{-42} esu^2cm^2.

Ω_2 parametar inteziteta zavisi od simetrije lokalnog okruženja oko mesta gde se nalazi Eu^{3+} i on je pod uticajem stepena kovalentnosti veze između Eu^{3+} i jona liganda. Ω_4 i Ω_6 parametri opisuju viskoznost i rigidnost matrice. Što je jača kovalentna veza, viša je vrednost Ω_2 [98, 99]. Faktor asimetrije $R = I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_2) / I(^5D_0 \rightarrow {}^7F_1)$ [100], predstavlja meru stepena kovalentnosti veze Eu-O [101]. Kako vrednost *R* raste, simetrija oko trovalentnog jona europijuma se smanjuje [102]. Ω_2 i *R* daju komplementarnu fizičku informaciju o prirodi veza između Eu^{3+} i okolnih anjona [103]. Ω_6 parametar nije određen jer emisiju $^5D_0 \rightarrow {}^7F_6$ u ovom uzorku nije bilo moguće detektovati usled instrumentalnih ograničenja. Parametri intenziteta (Ω_2 i Ω_4), verovatnoća radijativnih (*A*) i neradijativnih (A_{NR}) prelaza, kvantna efikasnost (η) i odnos intenziteta emisije europijumovog jona (*R*) u $Lu_2Ti_2O_7$ pri različitim koncentracijama Eu^{3+} su određeni na osnovu jednačina datih u poglavlju 2.5. i prikazani su u Tabeli 23.

Vrednosti parametara Ω_2 i Ω_4 su slične za sve uzorke. Ω_2 ima veće vrednosti od Ω_4, što potvrđuje postojanje kovalentne veze između jona europijuma i liganda, kao i asimetriju oko jona metala. Relativno niska vrednost parametra Ω_2 i posmatrani trend pokazuje visoku

asimetriju na mestu gde se ugradio Eu^{3+} [104]. Dobijeni rezultati su u skladu sa vrednostima odnosa inteziteta emisije jona europijuma, faktorom asimetrije: 3,32; 3,91; 3,56; 3,43; 3,72 i 3,53. Konstantne vrednosti Judd-Ofelt-ovih parametara pokazuju stabilnost materijala pri različitim koncentracijama Eu^{3+}.

Tabela 23. Parametri inteziteta, radijativni i neradijativni prelazi, kvantna efikasnost i odnos inteziteta emisije jona europijuma u $Lu_2Ti_2O_7$ pri različitim koncentracijama Eu^{3+}

at% Eu^{3+}	$\Omega_2 \cdot 10^{-20}$ (cm^{-1})	$\Omega_4 \cdot 10^{-20}$ (cm^{-1})	A_R (s^{-1})	A_{NR} (s^{-1})	η (%)	R
1	4,68	2,53	717,30	711,27	50,20	3,32
3	5,52	3,02	822,15	529,22	60,80	3,91
5	5,02	2,58	752,51	655,94	53,40	3,56
7	4,83	2,46	728,60	604,77	54,60	3,43
10	5,25	2,62	777,34	737,80	51,30	3,72
15	4,97	2,48	743,17	923,51	44,60	3,53

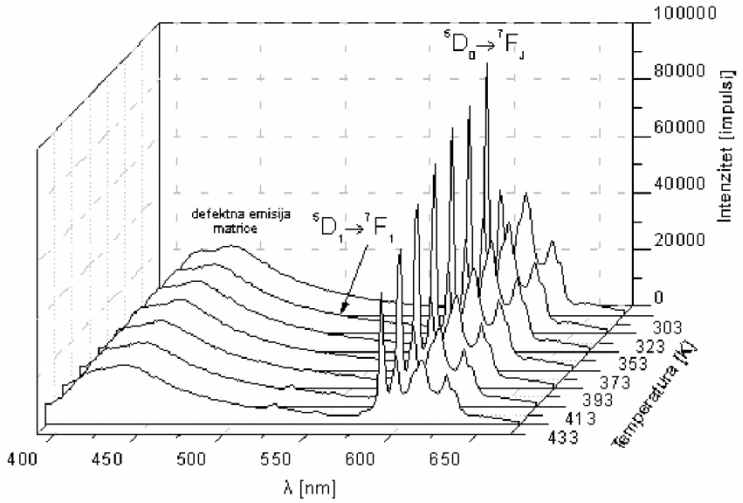
Kvantna efikasnost se razlikuje za različite koncentracije jona Eu^{3+}. Minimalna je za 15at% Eu^{3+} i ima vrednost ~45%, a maksimalna je za 3at% Eu^{3+} i iznosi ~61%.

4.4. Termometrijska svojstva

4.4.1. Termometrijska svojstva $Gd_2Ti_2O_7$: 5at%Eu^{3+}

Fotoluminescentni spektri $Gd_2Ti_2O_7$: 5at%Eu^{3+} su izmereni u funkciji temperature (293–423 K) i prikazani na Slici 51. Zapažaju se dve spektralne oblasti, prva je oblast visokih energija, u kojoj se javlja emisija koja potiče od matrice (od 400–550 nm), i druga spektralna oblast niskih energija u kojoj se javlja emisija koja potiče od Eu^{3+}. Emisiju dopantnog jona čine karaktristične emisione linije koje odgovaraju spinski zabranjenim elektronskim prelazima i nalaze se na talasnim dužinama 589 nm, 597 nm (prelaz $^7D_0 \rightarrow {}^7F_1$), 611 nm i 627 nm (prelaz $^7D_0 \rightarrow {}^7F_2$). Na talasnoj dužini 535 nm se zapaža emisiona linija koja potiče od $^7D_1 \rightarrow {}^7F_1$ prelaza. Kao što može da se primeti, emisija dopantnog jona je vrlo osetljiva na promenu temperature, dok emisija koja potiče od matrice se minimalno menja sa temperaturom. Minimalna promena intenziteta emisije matrice je posledica promene optičkih svojstava matrice (energija zabranjene zone i reflektivnost) i

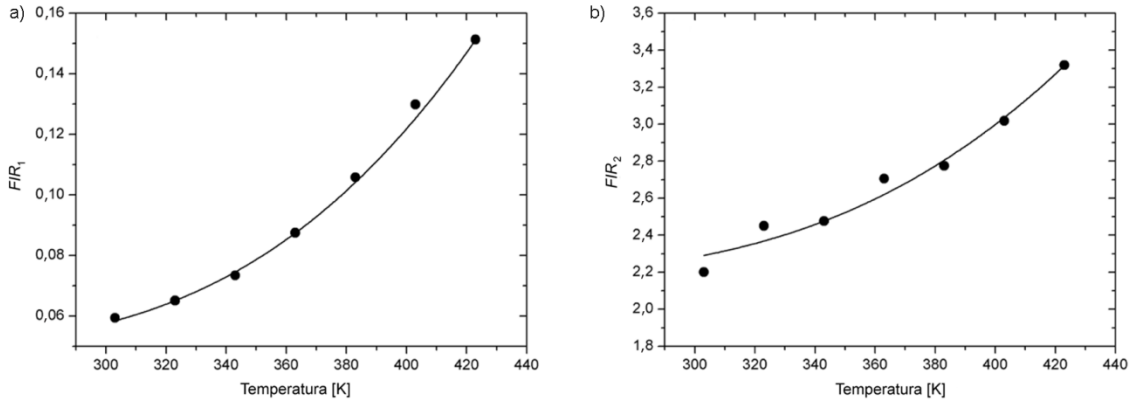
eksperimentalnih parametara tokom merenja (izvor ekscitacije i detektor). S druge strane, usled neradijativnih procesa, dolazi do naglog smanjenja emisije dopantnog jona sa povećanjem temperature.



Slika 51. Fotoluminescentni spektari $Gd_2Ti_2O_7$: 5at% Eu^{3+} snimljeni u temperaturskom opsegu od 293–563 K

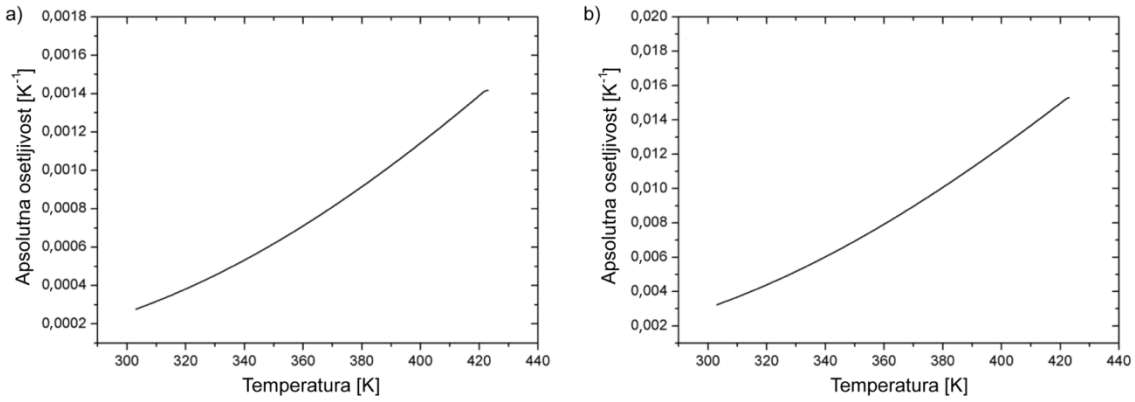
Već je pomenuto, u poglavlju 2.7. da postoje dva načina posmatranja odnosa intenziteta emisionih linija. Posmatran je odnos intenziteta dva bliska termalno spregnuta energetska nivoa jona europijuma ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na 627 nm i $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ na 535 nm) kao i odnos intenziteta defektne emisije matrice (λ = 437 nm) i emisije jona europijuma ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, λ = 627 nm) u temperaturskom intervalu od 303–423 K (Slika 51).

Na osnovu jednačine 26, određene su vrednosti parametara, fitovanjem dobijenih eksperimentalnih podataka, A_1 = 0,048, B_1 = 35,53 i ΔE_{10} = 1718 cm^{-1} (Slika 52a). U slučaju termometrijskog određivanja odnosa intenziteta emisione linije jona europijuma i defektne emisije matrice, Slika 52b, vrednosti dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka (jednačina 27) su: A_2 = 2,168, B_2= 321,1 i ΔE = 1656,2 cm^{-1}.

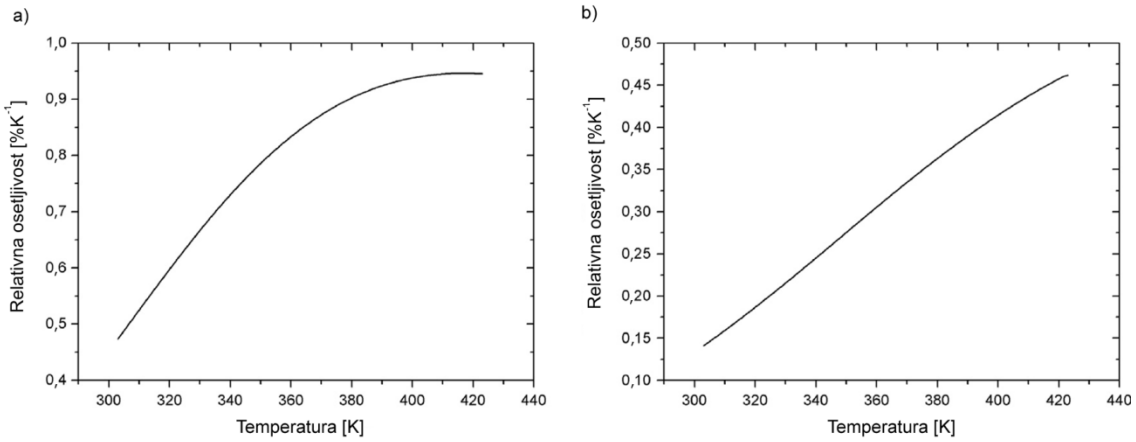


Slika 52. Temperaturska zavisnost FIR-a dobijen iz odnosa intenziteta: a) dve emisione linije jona europijuma ($^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ na 627 nm i $^5D_1 \rightarrow {}^7F_1$ na 535 nm); b) emisione linije jona europijuma (λ = 627 nm) i defektne emisije matrice (λ = 437 nm)

Slike 53a i b prikazuju apsolutnu osetljivost materijala koja je dobijena na osnovu određenih vrednosti *FIR* iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona europijuma (FIR_1) i iz odnosa intenziteta jedne emisione linije jona europijuma i defektne emisije matrice (FIR_2), respektivno. Na isti način, slika 54 prikazuje dobijene vrednosti relativne osetljivosti, određivanjem vrednosti FIR_1 i FIR_2 na pomenuta dva načina.



Slika 53. Apsolutna osetljivost u zavisnosti od temperature određena na osnovu vrednosti: a) FIR_1 dve emisione linije Eu^{3+}; b) FIR_2 emisione linije Eu^{3+} i defektne emisije matrice



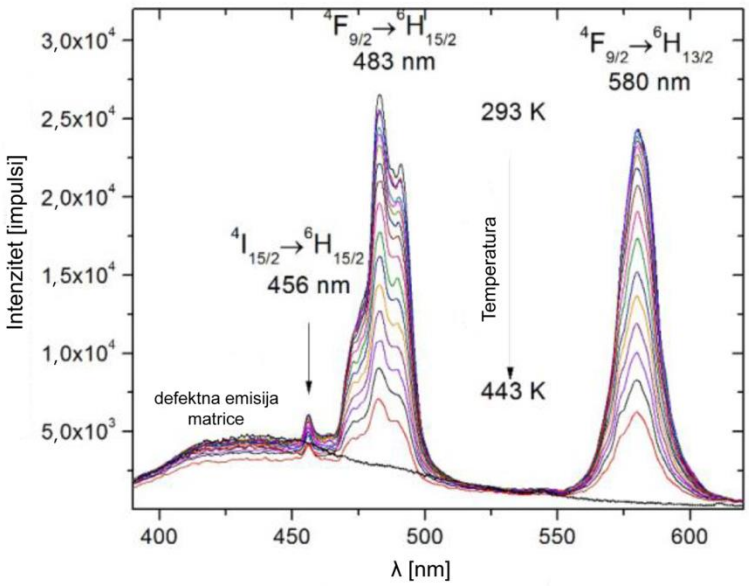
Slika 54. Temperaturska zavisnost relativne osetljivosti određena na osnovu vrednosti: a) FIR_1 dve emisione linije Eu^{3+}; b) FIR_2 emisione linije Eu^{3+} i defektne emisije matrice

Vrednosti apsolutne osetljivosti dobijene na oba načina pokazuju sličnu zavisnost. Najniže vrednosti apsolutne osetljivosti dobijaju se na sobnoj temperaturi i rastu sa temperaturom. Apsolutna osetljivost određena na osnovu vrednosti FIR_1 dobijene iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona europijuma, se nalazi u opsegu od $2{,}77 \cdot 10^{-4}$ K^{-1} do $14{,}26 \cdot 10^{-4}$ K^{-1}. Apsolutna osetljivost, određena na osnovu vrednosti FIR_2 dobijene iz odnosa intenziteta emisione linije jona europijuma i defektne emisije matrice, ima vrednosti od $3{,}23 \cdot 10^{-3}$ K^{-1} do $15{,}3 \cdot 10^{-3}$ K^{-1}. Veće vrednosti apsolutne osetljivosti su dobijene u drugom slučaju zbog veće vrednosti FIR_2. Vrednosti apsolutne osetljivosti su dobijene korišćenjem jednačine 28, dok su vrednosti relativne osetljivosti određene korišćenjem jednačine 29. Relativna osetljivost dobijena na osnovu FIR_1 koja je određena iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona europijuma (od 0,47 $\%K^{-1}$ do 0,95 $\%K^{-1}$) ima malo veću vrednost od vrednosti dobijene na osnovu FIR_2 koja je određena iz odnosa intenziteta emisione linije jona europijuma i defektne emisije matrice (od 0,14 $\%K^{-1}$ do 0,46 $\%K^{-1}$). Kada se porede ova dva načina određivanja vrednosti *FIR*, koja podrazumevaju različitu kombinaciju odnosa intenziteta, može se primetiti da se Boltzmann-ovim pristupom dobijaju veće vrednosti relativne senzitivnosti od onih koje su dobijene iz odnosa intenziteta emisione linije jona europijuma i defektne emisije matrice.

4.4.2. Termometrijska svojstva $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+}

U ovom odeljku će biti prikazana tamperaturska zavisnost fotoluminescencije $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} posmatrana u temperaturskom opsegu od 293–443 K, kao i primenljivost dobijenih nanočestica u nano-termometriji. Treba naglasiti, da do sada $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} nikada nije bio korišćen za bezkontaktno merenje temperature.

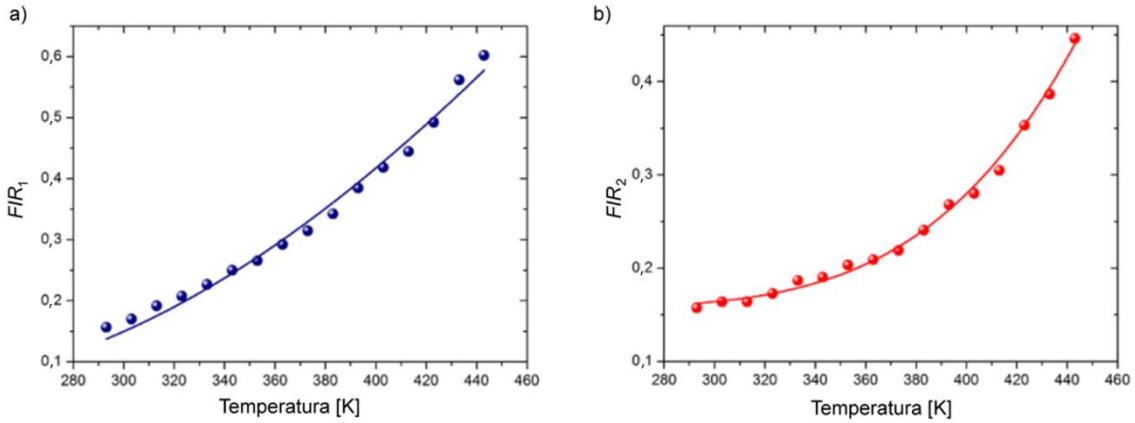
Fotoluminescentni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} u zavisnosti od temperature je prikazan na Slici 55. Široke emisione linije u spektralnoj oblasti od 400–550 nm potiču od emisije matrice (crna linija na Slici 55). Emisija koja potiče od jona disprozijuma pokazuje karakteristične emisione linije na 456, 483 i 580 nm koje odgovaraju spinski zabranjenim elektronskim prelazima $^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ i $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$, respektivno. Emisione linije na 456 i 483 nm odgovaraju defektnoj emisiji matrice. Na osnovu spektra, može se zaključiti da je emisija koja potiče od dopantnog jona, u ovom slučaju Dy^{3+}, vrlo osetljiva na promenu temperature. Dakle, emisija dopantnog jona se smanjuje povećanjem temperature. Ovaj efekat je posledica povećanja neradijativnih relaksacionih procesa sa povećanjem temperature. Suprotno tome, emisija matrice se minimalno menja sa temperaturom u posmatranom mernom opsegu. Neznatno smanjenje intenziteta emisije matrice sa temperaturom, je posledica promene optičkih svojstava materijala usled nekontrolisanih promena eksperimentalnih parametara (izvor ekscitacije i detektor) tokom merenja. Upravo zbog ovoga, emisija koja potiče od matrice $Gd_2Ti_2O_7$ predstavlja odličan interni standard pri određivanju vrednosti *FIR*.



Slika 55. Fotoluminescentni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} snimljen u temperaturskom opsegu od 293–443 K. Fotoluminescentni spektar nedopiranog $Gd_2Ti_2O_7$ (matrice) snimljen na sobnoj temperaturi je predstavljen crnom linijom

Veličina FIR_1 je određena iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona disprozijuma, na 456 i 483 nm i njena zavisnost od temperature je prikazana na Slici 56. U posmatranom temperaturskom opsegu, vrednost FIR_1 se menja oko četiri puta, pa samim tim ovi podaci se mogu efikasno koristiti za očitavanje temperature. U principu, za dalju primenu neophodno je poznavanje temperature na kojoj će emisija uzorka $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+} da se ugasi. Slaganje po funkciji eksperimentalnih podataka predstavlja kalibracionu krivu za očitavanje temperature.

Menjanje vrednosti FIR_1 sa temperaturom se može objasniti Boltzmann-ovom raspodelom između susednih energetskih nivoa retkih zemalja. Vrednosti FIR_1 dobijene iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona disprozijuma, na 456 i 483 nm (jednačina 26), prikazane su na Slici 56a. Fitovanjem eksperimentalnih podataka dobijene su vrednosti $A_1 = 0$, $B_1 = 14{,}07$, $\Delta E_{21} = 1002$ cm^{-1}.

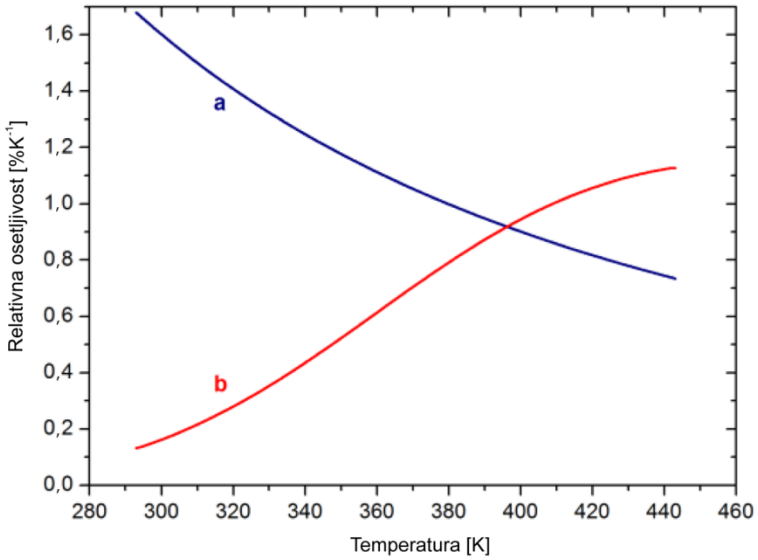


Slika 56. FIR vrednosti u zavisnosti od temperature predstavljene simbolima na slici za $Gd_2Ti_2O_7$: 1at% Dy^{3+} dobijene iz odnosa intenziteta: a) dve emisione linije jona disprozijuma na 456 i 483 nm; b) emisione linije jona disprozijuma na 483 nm i defektne emisije matrice na 438 nm. Odgovarajuća plava i crvena kriva predstavljene na slici su dobijene fitovanjem *FIR*-a.

Vrednosti FIR_2 dobijenog iz odnosa intenziteta emisije $Gd_2Ti_2O_7$ matrice na 438 nm i intenziteta emisije jona disprozijuma na 483 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ prelaz) su prikazane na Slici 56b. Zapaža se slična temperaturska zavisnost za dobijene vrednosti FIR_1 i FIR_2.

Crvena linija prikazana na Slici 56b, dobijena nakon fitovanja jednačinom 27, pokazuje idealno slaganje sa eksperimentalno dobijenim vrednostima. Vrednosti dobijene nakon fitovanja su: A_2 = 0,157, B_2= 675,9 i ΔE = 2394,3 cm^{-1}. Relativna osetljivost senzora, dobijena na osnovu FIR_1 koji je određen iz odnosa intenziteta dve emisione linije jona disprozijuma (Slika 57, kriva a), opada sa temperaturom. Maksimalna vrednost dobijena je na temperaturi 293 K i iznosi 1,68 $\%K^{-1}$.

Relativna osetljivost senzora, dobijena na osnovu FIR_2 koji je određen iz odnosa intenziteta emisije jona disprozijuma i intenziteta emisije matrice (Slika 57, kriva b) raste sa temperaturom u posmatranom temperaturskom opsegu. Najmanja i najveća vrednost relativne osetljivosti koje su dobijene korišćenjem jednačine 29, u ovom slučaju razlikuju se za oko jedan red veličine (0,133 i 1,127 $\%K^{-1}$, respektivno).



Slika 57. Temperaturska zavisnost relativne osetljivosti $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+}. Krive a i b dobijene diferenciranjem *FIR* vrednosti prikazanim na Slici 56a i b, respektivno

Prednost ovog senzora, u odnosu na druge materijale, je mogućnost korišćenja različitih kombinacija emisionih pikova kako bi se dobila najveća moguća osetljivost u različitim temperaturskim opsezima. Kombinacijom krivih relativne osetljivosti senzora, prikazanih na slici 57, najniža dobijena vrednost je 0,9 $\%K^{-1}$. Maksimalne vrednosti relativne osetljivosti senzora su veće od vrednosti dobijenih za uzorak $Gd_2Ti_2O_7$: 5at%Eu^{3+}, posmatrano u sličnom temperaturskom intervalu.

5. ZAKLJUČAK

Pirohlorni nanomaterijali na bazi gadolinijum-titanata i lutecijum-titanata sintetisani su metodom polimerno-kompleksnog rastvora, dok je gadolinijum-titanat dodatno sintetisan i sol-gel metodom. Sinteze su izvedene iz prekusorskih rastvora odgovarajućih oksida i nitrata retkih zemalja. Dobijeni prekursorski gel i smola su izloženi odgovarajućem termičkom tretmanu sa ciljem dobijanja čiste kristalne faze u vidu belog praha.

Rendgeno-strukturna analiza dobijenih prahova pokazala je da uzorci gadolinijum-titanata odnosno lutecijum-titanata imaju dobru kristaliničnost i odgovarajući fazni sastav. Svi uzorci imaju kubnu strukturu sa prostornom grupom $Fd\bar{3}m$. Na osnovu dobijenih difraktograma, određena je veličina kristalita. Uzorci $Gd_2Ti_2O_7$ imaju veličinu kristalita u opsegu od 20-50 nm, dok uzorci $Lu_2Ti_2O_7$ pokazuju veličinu kristalita do 10 nm. Razlog tome je velika razlika u veličini između Lu^{3+} (r_{VIII}^{3+}= 0,977 Å) i Gd^{3+} (r_{VIII}^{3+}= 1,053 Å) koji zauzimaju centrosimetrično mesto u kristalnoj rešetki, čime je proces kristalizacije $Lu_2Ti_2O_7$ sporiji u odnosu na $Gd_2Ti_2O_7$. Nanoprahovi dobijeni sol-gel metodom sinteze, za razliku od onih dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora, imaju manju mogućnost ugradnje dopantnih jona u pirohlornu matricu. Dopiranje većim koncentracijama jona retkih zemalja dovodi do pojave nečistoća u materijalu.

Morfologija, sastav i homogenost distribucije elemenata u uzorcima su analizirani skenirajućom elektronskom mikroskopijom i energetsko-disperzionom spektroskopijom X-zraka (EDX), sa tehnikom elementarnog mapiranja. Analizirani uzorci se sastoje od velikih kompaktnih komada veličine i do nekoliko mikrometara, koji su sastavljeni isključivo od nanočestica. Čistoća kao i sastav materijala su potvrđeni homogenим rasporedom sastavnih elemenata.

Transmisionom elektronskom mikroskopijom ispitana je morfologija i struktura sintetisanih nanoprahova. Nanoprahovi se sastoje od aglomerisanih kristalnih čestica koje su nepravilnog, kružnog i pravougaonog oblika. Rezultati XRD analize ispitivanih nanoprahova su dodatno potvrđeni i elektronskom difrakcijom, gde prstenasti difrakcioni profil ukazuje na polikristaliničost praškastog uzorka koji kristališe u kubnoj strukturi.

Fotoluminescentnom spektroskopijom ispitane su optičke osobine trovalentnih jona retkih zemalja u različitim matricama: gadolinijum-titanatu (Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+}) i lutecijum-titanatu (Eu^{3+}). Dobijeni su tipični ekscitacioni i emisioni spektri Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+} i Tm^{3+} ugrađenih u rešetku gadolinijum-titanata i Eu^{3+} ugrađenog u rešetku lutecijum-titanata. Emisioni spektri $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} su dobijeni na sobnoj temperaturi, ekscitacijom jona europijuma pri talasnoj dužini 393 nm i karakteristične emisione linije su pripisane $^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ (J = 0, 1, 2, 3, 4) prelazima, sa najintenzivnijim emisionim pikom koji odgovara narandžasto-crvenoj emisiji na 589 nm. Primećeno je da intenzitet emisije raste čak i pri dopiranju sa 15at% Eu^{3+}, a da pri tome ne dolazi do koncentracionog gašenja, za uzorke sintetisane metodom polimerno-kompleksnog rastvora. Suprotno tome, emisija uzoraka $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} sintetisanih sol-gel metodom, raste i dostiže maksimum sa 10at%Eu^{3+} i dalje dopiranje nije moguće. To potvrđuje i emisioni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 15at%Eu^{3+}, na kome se vidi da je najintenzivniji električno-dipolni prelaz $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, što ukazuje na prisustvo dodatnih defekata unutar strukture.

Vrednosti vremena života $^5D_0$ nivoa, uzoraka dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora, (za 1at%Eu^{3+}, τ = 5,8 ms) su skoro dva puta veće od vrednosti dobijenih sol-gel metodom sinteze (za 1at%Eu^{3+}, τ_{sr} = 2,8 ms). Ovi rezultati potvrđuju da se sol-gel metodom sinteze dobijaju materijali sa više defekata u strukturi, kao i da fotoluminescentna spektroskopija predstavlja vrlo efikasnu metodu za praćenje strukturnih promena.

Takođe, poređenjem emisionih spektara $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} i $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} primećuje se razlika u odnosu intenziteta emisionih linija koje odgovaraju $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ i $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelazima. Određen je faktor asimetrije *R*, koji ima veće vrednosti za uzorak $Lu_2Ti_2O_7$: Eu^{3+} nego za $Gd_2Ti_2O_7$: Eu^{3+}, što potvrđuje činjenicu da su intenziteti prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ u matrici gadolinijum-titanata niži od intenziteta prelaza $^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, dok je u slučaju $Lu_2Ti_2O_7$ obrnuto. Uzrok ovakvog odnosa intenziteta emisionih linija, jeste smanjenje simetrije kristalnog polja koje je jako izraženo u matrici $Lu_2Ti_2O_7$ jer se Lu^{3+} (r_{VIII}^{3+} = 0,977Å) u kristalnoj rešetki izmenjuje se sa mnogo većim po veličini Eu^{3+} (r_{VIII}^{3+} = 1,066Å). Judd-Ofelt-ovom metodom je data kvantna efikasnost Eu^{3+} jona u pirohlornoj matrici.

Na osnovu emisionih spektara $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Dy^{3+}, snimljenih pri ekscitaciji na 350 nm i 456 nm, može se zaključiti da ovaj uzorak pokazuje emisiju u celom vidljivom delu spektra. Karakteristični emisioni pik u plavoj spektralnoj oblasti potiče od prelaza $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ (na ~483 nm), dok u žutoj spektralnoj oblasti odgovara prelazu $^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{13/2}$ (na ~456 nm). Prisustvo ovog intenzivnog pika u žutoj spektralnj oblasti predstavlja posledicu prisustva defekata u strukturi. Emisioni spektar $Gd_2Ti_2O_7$: 1at%Tm^{3+} čine karakteristične emisione linije koje se nalaze u plavoj spektralnoj oblasti na ~460 nm ($^1D_2 \rightarrow {}^3F_4$ prelaz) i grupa slabih emisionih linija u crvenoj spektralnoj oblasti od 640–670 nm ($^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$). Srednja vrednost vremena života za uzorak dopiran Dy^{3+}, odnosno Tm^{3+} iznosi 1,1 ms (nivo $^4F_{9/2}$) i 90 μs (nivo $^1D_2$), respektivno.

Termometrijskim merenjem, u ovoj doktorskoj disertaciji, je potvrđeno da dobijeni $Gd_2Ti_2O_7$ prahovi dopirani Eu^{3+} i Dy^{3+} mogu biti korišćeni za bezkontaktno merenje temperature, zbog velike vrednosti relativne osetljivosti.

LITERATURA

[1] C.H. Lee, K.Y. Jung, J.G. Choi, Y.C. Kang, *Materials Science and Engineering B*, 116 (2005) 59-63.

[2] A. Henglein, *Chemical Reviews*, 89 (1989) 1861-1873.

[3] W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook, CRC Press, Boca Raton, 2006.

[4] S.W. Choi, S.H. Hong, *Journal of American Ceramic Society*, 91 (2008) 451-455.

[5] W.Wang, B. Liu, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, L. Wei ,*Materials Letters*, 65 (2011) 3580-3582.

[6] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, J. Liu, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 72 (2011) 995-1001.

[7] S.J. Lee, J.E. Jang, Y.W. Jin, G.S. Park, H.S. Park, N.H. Kwon, Y.J. Park, J.E. Jung, N.S. Lee, J.B. Yoo, J.H. You, J.M. Kim, *Journal of Electrochemical Society*, 148 (2001) 139-141.

[8] X. Yu, Y. Wang, *Journal of Alloys and Compounds*, 497 (2010) 290-294.

[9] L. Zhiqi, R. Le, Z. Zhaowu, C. Dali, Z. Na, L. Minglai, C. Meisheng, H. Xiaowei, *Journal of Rare Earths*, 24 (2006) 137-140.

[10] A.A. da Silva, M.A. Cebim, M.R. Davolos, *Journal of Luminescence*, 128 (2008) 1165-1168.

[11] A. Katelnikovas, P. Vitta, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, J.E. Jorgensen, A. Kareiva, *Journal of Crystal Growth*, 304 (2007) 361-368

[12] M. Itoh, L. Ozawa, *Annual reports on the progress of chemistry-section C*, 102 (2006) 12-42.

[13] M.K. Devaraju, S.Yin, T. Sato, *Inorganic Chemistry*, 50 (2011) 4698-4704.

[14] A.M. Srivastava, C.R. Ronda, Phosphors, *The Electrochemical Society Interface*, 12 (2003) 48-51.

[15] M.D. Dramićanin, Ž. Antić, S. Ćulubrk, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, *Nanotechnology*, 25 (2014) 485501.

[16] T.T.Y. Tan , Rare Earth Nanotechnology, CRC Press, Boca Raton, 2012.

[17] W.M.Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook 2nd Edition, CRC Press, New York, 2006

[18] P. Zhang, A. Navrotsky, B. Guo, I. Kennedy, A.N.Clark, C. Lesher, Q. Liu, *The Journal of Physical Chemistry C*,112 (2008) 932-938.

[19] D.S. Jung, H.Y. Koo, H.C. Jang, J.H. Kim, Y.H. Cho, J.H. Lee, Y.C. Kang, *Journal of Alloys and Compounds*, 487 (2009) 693-697.

[20] P. Hanninen, H. Harma, Lanthanide luminescence, Springer, Berlin, 2011.

[21] S. Shionoya, Luminescence of Solids, Plenium Press, New York, 1998.

[22] A.H. Khalid, K. Kontis, *Sensors*, 8 (2008) 5673-5744.

[23] N.J. Turro, Modern Molecular Photochemistry, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA, 1978.

[24] J.R. Lakowicz, Principles of fluorescence spectroscopy, Berlin, Springer, 2006.

[25] N.M. Avram, M.G. Brik, Springer, Berlin, 2013.

[26] X. Chen, Y. Liu, D. Tu, Lanthanide-doped luminescent nanomaterials, Springer, Berlin, 2014.

[27] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, *Applied Optics*, 2 (1963) 675–686.

[28] B.M. Walsh, Judd-Ofelt theory: Principles and practices, Springer, Netherlands, 2006.

[29] G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent Materials, Spring-Verlag, Berlin, 1994.

[30] B.R. Judd, *Physical Review*, 127 (1962) 750-761.

[31] G.S. Ofelt, *Journal of chemical physics*, 37 (1962) 511-520.

[32] N.F. Mott, M.J. Littleton, *Transactions of the Faraday Society*, 34 (1938) 485-499.

[33] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 4 (2002) 1542-1548.

[34] M.J. Weber,Handbook of OpticalMaterials, CRC Press, BocaRaton, 2003.

[35] C.W. Nielson, G.F. Koster, Spectroscopic coefficients of the p^n, d^n, and f^n configurations, The MIT Press, Massachusetts, 1963.

[36] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, *Journal of Chemical Physics*, 49 (1968) 4424-4442.

[37] C. Koeppen, S. Yamada, G. Jiang, A.F. Garito, L.R. Dalton, *Journal of the Optical Society of America B*, 14 (1997) 155-162.

[38] S.S. Braga, R.A. Saferreira, I.S. Goncalves, M. Pillinger, J. Rocha, *Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 1143011437.

[39] G. Lin, B. Jacquier, Spectroscopic properties of rare earth in optical materials, Springer, Berlin, 2005.

[40] S. Ćulubrk, V. Lojpur, Ž. Antić, M.D. Dramićanin, *Journal of research in physics*, 37 (2013) 39-45.

[41] P.S. May, D.H. Metcalf, F.S. Richardson, R.C. Carter, C.E. Miller, *Journal of Luminescence*, 51 (1992) 249−268.

[42] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, Luminescence spectroscopy of minerals and materials, Springer, Berlin, 2005.

[43] S. Ćulubrk, V. Lojpur, V. Đorđević, M.D. Dramićanin, *Science of Sintering*, 45 (2013) 323-329.

[44] F. Vetrone, J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Nanotechnology* 15 (2004) 75−81.

[45] P. Huhtinen, M. Kivela , O. Kuronen, V. Hagren, H. Takalo, H. Tenhu, T. Lovgren, H. Harma, *Analytical Chemistry*, 77 (2005) 2643−2648.

[46] T.Sh. Atabaev, H.H.T. Vu, H.K. Kim, Y.H. Hwang, *Journal of the Korean Physical Society*, 60 (2012) 244-248.

[47] Ž. Antić, V. Lojpur, R.M. Krsmanović, M. Medić, S. Ćulubrk, M.G. Nikolić, M.D. Dramićanin, Proceedings of the 57th ETRAN Conference, Zlatibor, 2013, NM1.4. 1-5

[48] S.W. Allison, G.T. Gillies, *Review of Scientific Instruments*, 68 (1997) 2615–2650.

[49] S. Ćulubrk, V. Lojpur, M. Medić, M.D. Dramićanin, Eu^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$ nanoparticles as a luminescence thermometry probes, Testing and Measurement: Techniques and Applications, (CRC Press), Ch. 35 (2015) 159-162.

[50] C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millan, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, *Nanoscale*, 4 (2012) 4799-4829.

[51] D. Jaque, F. Vetrone, *Nanoscale*, 4 (2012) 4301–4326.

[52] D.X. Wang, O.S. Wolfbeis, R.J. Meier, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 7834–7869.

[53] H.S. Peng, S.H. Huang, O.S. Wolfbeis, *Journal of Nanoparticle Research*, 12 (2010) 2729-2733.

[54] V.M. Lojpur, M.G. Nikolić, M.D. Dramićanin, *Journal of Applied Physics*, 115 (2014) 203106.

[55] J.S.Gardner, M.J.P Gingras, J.E. Greedan, *Reviews of Modern Physics*, 82 (2010) 53.

[56] R.D. Shannon, A.W. Sleight, *Inorganic Chemistry*, 7 (1968) 1649-1651.

[57] F. Brisse, D.J. Stewart, V. Seidl, O. Knop, *Canadian Journal of Chemistry*, 50 (1972) 3648-3666.

[58] W.W. Baker, J. Graham, O. Knop, F. Brisse, Crystal chemistry of oxide pyrochlores, North Holand, London, 1970.

[59] R.A. McCauley, *Journal of Applied Physics*, 51 (1980) 290-294.

[60] L.G. Shcherbakova, L.G. Mansurova, G.E. Sukhanova, *Russian Chemical Reviews*, 48 (1979) 228.

[61] C.N.R. Rao, G.V. Subba Rao, *Physica Status Solidi*, 1a (1970) 597-652.

[62] M.A. Subramanian, G. Aravamudan, G.V. Subba Rao, *Progress in Solid State Chemistry*, 15 (1983) 55–143.

[63] S.A. Kramer, H.L. Tuller, *Solid State Ionics*, 82 (1995) 15–23.

[64] C. Heremans, B.J. Wuensch, J.K. Stalick, E. Prince, *Journal of Solid State Chemistry*, 117 (1995) 108–121.

[65] P.P. Rao, S.J. Liji, K.R. Nair, P. Koshy, Materials Letters, 58 (2004) 1924–1927.

[66] J.B. Goodenough, R.N. Castellano, *Journal of Solid State Chemistry*, 44 (1982) 108–112.

[67] R.C. Ewing, W.J. Weber, J. Lian, *Journal of Applied Physics*, 95 (2004) 5949–5971.

[68] R.D. Shannon, *Acta Crystallographica A*, 32 (1976) 751-767.

[69] G. Cao, Nanostructures and nanomaterials, Imperial College press, London, 2004.

[70] A.R. Heredia, M.Q. García, J.L.P. Mazariego, R. Escamilla, *Journal of Alloys and Compounds*, 504 (2010) 446–451.

[71] A.F. Fuentes, K. Boulahya, M. Maczka, J. Hanuza, U. Amador, *Solid State Sciences*, 7 (2005) 343–353.

[72] N.P. Raju, M. Dion, M.J.P. Gingras, T.E. Mason, J.E. Greedan, *Physical Review B*, 59 (1999) 14489–14498.

[73] K.M. Lin, C.C. Lin, C.Y. Hsiao, Y.Y. Li, *Journal of Luminescence*, 127 (2007) 561–567.

[74] L. Lin, B. Yan, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 22 (2011) 672–678.

[75] B.R. Li, L. Chen, Z.D. Li, N.Q. Zhang, *Materials Letters*, 94 (2013) 38-40.

[76] L.K. Joseph, K.R. Dayas, S. Damodar, B. Krishnan, K. Krishnankutty, V.P.N. Nampoori, P. Radhakrishnan, *Spectrochimica Acta A*, 71 (2008) 1281–1285.

[77] N. Dharuman, L.J. Berchmans, *Ceramics International*, 39 (2013) 8767–8771.

[78] B.R. Li, H.B. Chang, H. Gao, S.X. Hou, *Materials Letters*, 79 (2012) 219-221.

[79] P. Wen, H. Bin, Ch. Yan, H. Wei-wei, G. Li, Y. Hong-ming, F. Shou-hua, *Chemical Research in Chinese Universities*, 27 (2011) 161-165.

[80] W. Zhang, L. Zhang, H. Zhong, L. Lu, X. Yang, X. Wang, *Materials Characterization*, 61 (2010) 154-158.

[81] W.M. Yen, M.J. Weber, Inorganic Phosphors: Compositions, Preparation and Optical Properties, CRC Press, 2004.

[82] M. P. Pechini, U.S.Patent No. 3330697, Jul 1967.

[83] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 72 (1999) 1427–1443.

[84] L.L. Hench, J.K. West, *Chemical Reviews*, 90 (1990) 33-72.

[85] M.L. Pang, J. Lin, J. Fu, Z.Y. Cheng, *Materials Research Bulletin*, 39 (2004) 1607-1614.

[86] M. Saif, *Journal of photochemistry and photobiology A: Chemistry*, 205 (2009) 145-150.

[87] A. Garbout, S. Bouattour, A.M. Botelho do Rego, A. Ferraria, A.W. Kolsi, *Journal of Crystal Growth*, 304 (2007) 374-382.

[88] S. Bouattour, D.P. Ferreira, A. Hamidi, L.F. Vieira Ferreira, A.M. Botelho do Rego, *Materials Chemistry and Physics*, 138 (2013) 507-513.

[89] M. Kakihana, M.M. Milanova, M. Arima, T. Okubo, M. Yashima, M. Yoshimura, Journal of the American Ceramic Society, 79 (1996) 1673-1676.

[90] E. Nakazawa, Phosphor Handbook, CRC Press, New York, 1999.

[91] H. Okamoto, *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*, 32 (2011) 473–474.

[92] P.A. Tanner, *Chemical Society Reviews*, 42 (2013) 5090-5101.

[93] M.D. Dramićanin, V. Jokanović, B. Viana, E. Antić-Fidancev, M. Mitrić, Ž. Andrić, *Journal of Alloys and Compounds*, 424 (2006) 213-217.

[94] J.B. Gruber, B. Zandi, M.F. Reid, *Physical Review B*, 60 (1999) 15643-15653.

[95] M. Vijayakumar, K. Marimuthu, *Journal of Alloys and Compounds*, 629 (2015) 230-241.

[96] M. Nazarov, D.Y. Noh, New Generation of Europium- and Terbium-Activated Phosphors: From Syntheses to Applications, Pan Stanford Publishing, 2011.

[97] K. Binnemans, *Coordination Chemistry Reviews*, 295 (2015) 1-45.

[98] C. Koeppen, S. Yamada, G. Jiang, A.F. Garito, and L.R. Dalton, *Journal of the Optical Society of America B*, 14 (1997) 155-162.

[99] S.S. Braga, R.A. Sá Ferreira, I.S. Gonçalves, M. Pillinger, J. Rocha, J.J.C. Teixeira-Dias, L.D. Carlos, *The Journal of Physical Chemistry B*, 106 (2002) 11430-11437.

[100] A. Patra, E. Sominska, S. Ramesh, Y. Koltypin, Z. Zhong, H. Minti, R. Reisfeld, A. Gedanken, *The Journal of Physical Chemistry B*, 103 (1999) 3361-3365.

[101] G. Ehrhart, M. Bouazaoui, B. Capoen, V. Ferreiro, R. Mahiou, O. Robbe, S. Turrell, *Optical Materials*, 29 (2007) 1723-1730.

[102] K. Binnemans, K. Van Herck, *Chemical Physics Letters*, 266, (1997) 297-302.

[103] P. Babu, C.K. Jayasankar, *Physica B: Condensed Matter*, 279 (2000) 262-281.

[104] M. Kumar, T.K. Seshagiri, S.V. Godbole, *Physica B: Condensed Matter*, 410 (2013) 141-146.

PRILOG

BIOGRAFIJA

Master fizikohemičar, Sanja Ćulubrk je rođena 16.08.1985. godine u Vinkovcima, Republika Hrvatska. Osnovnu i srednju školu je završila u Beogradu. Školske 2004/05 godine upisala je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu. Diplomirala je 05.04.2011. godine sa prosečnom ocenom 8,23 i sa ocenom 10 na diplomskom ispitu sa temom „Termička stabilnost amorfne legure $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$“. Master studije upisala je školske 2010/11 na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, i završila ih 23.12.2011. godine sa prosečnom ocenom 9,20 i sa ocenom 10 na odbrani master rada pod nazivom „Uticaj temperature na stabilnost amorfne legure $Fe_{75}Ni_2Si_8B_{13}C_2$“. U oktobru 2012. godine upisala je doktorske studije na Tehnološko-metalurškom fakultetu, Univerziteta u Beogradu, na Katedri za neorgansko hemijsku tehnologiju pod rukovodstvom profesora dr Đorđa Janaćkovića.

Od maja 2013. godine zaposlena je kao istraživač pripravnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, u laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“, u grupi dr Miroslava Dramićanina. Angažovana je na projektu III45020 „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“, čiji je rukovodilac dr Jovan Nedeljković, naučni savetnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 22.05.2014. godine.

Sanja Ćulubrk je autor šest i koautor pet štampanih radova u naučnim časopisima međunarodnog značaja, dva usmena saopštenja jednog sa skupa nacionalnog značaja štampanog u celini i jednog sa skupa nacionalnog značaja štampanog u izvodu i šesnaest posterskih saopštenja na konferencijama mađunarodnog značaja. Do sada je objavila šest radova u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21), jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rad u časopisu međunarodnog značaja (M23), jedan rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51) i dva rada u tematskom zborniku vodećeg međunarodnog značaja (M13). Šesnaest radova saopšteno je na skupovima međunarodnog značaja i štampano u izvodu (M34), jedan rad je saopšten na skupu nacionalnog značaja i štampan je u celini (M63) i jedan rad saopšten je na skupu nacionalnog značaja i štampan je u izvodu (M64).

BIBLIOGRAFIJA

Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21):

1. **Ćulubrk, S**., Antić, Ž., Marinović-Cincović, M., Ahrenkiel, P.S., Dramićanin, M.D.: „Synthesis and luminescent properties of rare earth (Sm^{3+} and Eu^{3+}) doped $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlore nanopowders“, -*Optical Materials*, vol 37, pp. 598-606, 2014 (**IF= 2.075**) (ISSN: 0925-3467).
2. Dramićanin, M.D., Antić, Ž., **Ćulubrk, S.**, Ahrenkiel, P.S., Nedeljković, J.M.: „Self-referenced luminescence thermometry with Sm^{3+} doped TiO_2 nanoparticles“, -*Nanotechnology*, vol 25, no. 48, pp. 485501, 2014 (**IF= 3.672**) (ISSN: 0957-4484).
3. Nikolić, M.G., Antić, Ž., **Ćulubrk, S.**, Nedeljković, J.M.: „Temperature sensing with Eu^{3+} doped TiO_2 nanoparticles“, -*Sensors and Actuators B*, vol 201, pp. 46-50, 2014 (**IF = 3.840**) (ISSN: 0925-4005).
4. Lojpur, V., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin, M.D.: „Ratiometric luminescence thermometry with different combinations of emissions from Eu^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$ nanoparticles“, -*Journal of Luminescence*, in press, 2015 (**IF = 2.367**) (DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.01.027).
5. **Ćulubrk, S.**, Lojpur, V., Ahrenkiel, P.S., Nedeljković, J.M., Dramićanin, M.D.: „Non-contact thermometry with Dy^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$ nano-powders“, -*Journal of Luminescence*, in press, 2015 (**IF = 2.719**) (DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.006)
6. Lojpur, V., **Ćulubrk, S.**, Medić, M., Dramićanin, M.D., „Luminescence Thermometry with Eu^{3+} doped $GdAlO_3$“, -*Journal of Luminescence*, in press, 2015 (**IF = 2.719**) (DOI: 10.1016/j.jlumin.2015.06.032)

Rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22):

1. **Ćulubrk, S.**, Antić, Ž., Lojpur, V., Marinović-Cincović, M., Dramićanin, M.D.: „Sol-gel derived Eu^{3+}-doped $Gd_2Ti_2O_7$ pyrochlore nanopowders“, -*Journal of Nanomaterials*, vol 2015, pp. 8, 2015 (**IF = 1.611**) (ISSN: 1687-4129, Online).

Rad u časopisu međunarodnog značaja (M23):

1. **Ćulubrk, S.**, Lojpur, V., Đorđević, V., Dramićanin, M.D.: „Annealing and doping concentration effects on Y_2O_3:Sm^{3+} nanopowder obtained by self-propagation room temperature reaction“, -*Science of Sintering*, vol 45, no. 3, pp. 323-329, 2013 (**IF = 0.444**) (ISSN: 0350-820X).

Rad u vodećem časopisu nacionalnog značaja (M51):

1. **Ćulubrk, S**., Lojpur, V., Antić, Ž., Dramićanin, M.D.: „Structural and optical properties of europium doped Y_2O_3 nanoparticles prepared by self-propagation room temperature reaction method“, -*Journal of Research in Physics*, vol 37, no. 1, pp. 39-45, 2013 (ISSN: 2217-933X).

Rad u tematskom zborniku vodećeg međunarodnog značaja (M13):

1. **Ćulubrk, S**., Lojpur, V., Medić, M., Dramićanin, M.D.: „Eu^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$ nanoparticles as a luminescence thermometry probes“, -*Testing and Measurement: Techniques and Applications 2015,* ed Chan K., ch. 35, pp. 159-168, 2015 (ISBN: 978-1-138-02812-8).
2. Lojpur, V., Milićević, B., Medić, M., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin, M.D.: „Temperature sensing from luminescence of Eu^{3+} doped $YAlO_3$ ceramics“, -*Testing and Measurement: Techniques and Applications 2015*, ed Chan K. ch. 89, pp. 435-439, 2015 (ISBN: 978-1-138-02812-8).

Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu (M34):

1. **Ćulubrk, S.**, Lojpur, V., Matović, B., Medić, M., Nikolić, M.G., Dramićanin, M.D.: „Effects of annealing on structure and luminescent properties of Y_2O_3: Eu^{3+} nanoparticles prepared by self-propagating room temperature reaction“, -*Physics Conference TIM-12*, Timisoara, 27-30. novembar 2012, Book of abstract, str. 123.
2. **Ćulubrk, S.**, Nikolić, M.G., Lojpur, V., Dramićanin, M.D.: „Synthesis of Eu and Sm doped Y_2O_3 nanophosphors by room temperature self-propagating reaction“, -*International Conference functional materials and nanotechnologies*, Tartu, 21-24. april 2013, Book of abstract, PO-25.
3. **Ćulubrk, S.**, Lojpur, V., Đorđević, V., Dramićanin, M.D.: „Annealing and doping concentration effects of Y_2O_3: Sm^{3+} nanopowder obtained by self-propagating room temperature reaction“, -*The Serbian Ceramic Society Conference Advance Ceramics and Applicatiion*, Belgrade, 30.09-01.10. 2013, Book of abstract, str. 41.
4. Dramićanin, M.D., Nikolić, M.G., **Ćulubrk, S.**, Nedeljković, J.M.: „Thermometry at the nanoscale with TiO_2:Eu^{3+} nanoparticles“, -*2nd NANOSMAT-USA Conference*, Houston, 19-22. maj 2014, Book of abstract, str. 67.
5. **Ćulubrk, S.**, Antić, Ž., Lojpur, V., Dramićanin, M.D.: „Synthesis and luminescence of Sm^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$“, -*2nd NANOSMAT-USA Conference*, Houston, 19-22. maj 2014, Book of abstract, str. 69.
6. Medić, M., Antić, Ž., Lojpur, V., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin, M.D.: „Synthesis, structure and luminescent properties of undoped and Eu^{3+}-doped Mg_2TiO_4 nanoparticles“, -*2nd NANOSMAT-USA Conference*, Houston, 19-22. maj 2014, Book of abstract, str. 70.
7. **Ćulubrk, S.**, Antić, Ž., Ahrenkiel, P.S., Dramićanin, M.D.: „Luminescence properties of rare earth doped $Gd_2Ti_2O_7$ nanoparticles“, -*IEEE Nanotechnology materials and devices conference*, Aci Castello, 12-15. oktobar 2014, Book of abstract, str. 35.
8. Jovanović, D., **Ćulubrk, S.**, Gavrilović, T., Medić, M., Lojpur, V., Dramićanin, M.D.: „Synthesis and luminescence properties of colloidal $GdVO_4$: Re^{3+} (Re^{3+}= Eu^{3+}, Dy^{3+}, Nd^{3+})“, -*Pure and applied chemistry international conference 2015 PACCON*, Bangkok, 21-23. januar 2015, Book of abstract, str. 210.
9. Lojpur, V., **Ćulubrk, S.**, Medić, M., Antić, Ž., Dramićanin, M.D.: „Effect of Eu^{3+} dopant concentration on structural and luminescence properties of SrY_2O_4

nanocrystalline phosphor“, -*Pure and applied chemistry international conference 2015 PACCON*, Bangkok, 21-23. januar 2015, Book of abstract, str. 210.

10. **Ćulubrk, S.**, Lojpur, V., Medić, M., Dramićanin, M.D.: „Synthesis and luminescent properties of Dy^{3+} and Tm^{3+} doped $Gd_2Ti_2O_7$“, -*Pure and applied chemistry international conference 2015 PACCON*, Bangkok, 21-23. januar 2015, Book of abstract, str. 211.
11. Gavrilović, T., Jovanović, D., **Ćulubrk, S.**, Smits, K., Dramićanin, M.D.: „Up conversion white light and multicolor luminescence in $GdVO_4$:Ln^{3+}/Yb^{3+} (Ln^{3+} = Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}, Ho^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}) nanorods“, -*4th International conference on the physics of optical materials and devices*, Budva, 31.08.-04.09. 2015, Book of abstract, str. 257.
12. Antić, Ž., Prashanthi, K., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin M.D., Thundat, T.: „Effect of annealing conditions on Eu^{3+}- doped $Gd_2Ti_2O_7$ thin film luminescence“, -*4th International conference on the physics of optical materials and devices*, Budva, 31.08.-04.09. 2015, Book of abstract, str. 196.
13. **Ćulubrk, S.**, Vuković, K., Marinović-Cincović, M., Dramićanin, M.D.: „Synthesis and properties of Eu^{3+} doped $Lu_2Ti_2O_7$“, -*4th International conference on the physics of optical materials and devices*, Budva, 31.08.-04.09. 2015, Book of abstract, str. 244.
14. Milićević, B., Marinović-Cincović, M., **Ćulubrk, S.**, Antić, Ž., Dramićanin M.D.: „Non-isothermal kinetic behavior of crystallization process of $Y_2Ti_2O_7$“, -*4th International conference on the physics of optical materials and devices*, Budva, 31.08.-04.09. 2015, Book of abstract, str. 233.
15. Jovanović, D.J., Gavrilović, T.V., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin, M.D.: „Syntheses and morphologies of $GdVO_4$ powders: from bulk to nano“, -*4th International conference on the physics of optical materials and devices*, Budva, 31.08.-04.09. 2015, Book of abstract, str. 42.
16. Marinović-Cincović, M., Milićević, B., **Ćulubrk, S.**, Dramićanin M.D.: „Non-isothermal kinetic behavior for crystallization process of $Lu_2Ti_2O_7$ precursor powder prepared by Pechini method“, -*3rd Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, Ljubljana, 25-28. August 2015., Book of abstract, str. 193.

Saopštenje sa skupa nacionalnog značaja štampano u celini (M63):

1. Antić Ž., Lojpur V., Krsmanović R.M., Medić M., **Ćulubrk S.**, Nikolić M.G., Dramićanin M.D.: „Tomografska svojstva Eu^{3+} i Sm^{3+} dopiranog Lu_2O_3 nanofosfora“, -*57. Konferencija za elektroniku, telekomunikacije, računarstvo, automatiku i nuklearnu tehniku*, Zlatibor, 3-6. jun 2013, Zbornik radova, str. 74 (ISBN: 978-86-80509-68-6).

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

1. **Ćulubrk, S.**, Antić, Ž., Lojpur, V., Dramićanin, M.D.: „Luminescentna svojstva nanočestica $Gd_2Ti_2O_7$ dopiranih trovalentnim jonima Eu i Sm“, -*Sedma radionica fotonike*, Kopaonik, 10-14. marta 2014, str. 14 (ISBN: 868244139-7).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписана Сања Б. Ћулубрк

број уписа 4051 / 2012

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза, оптичка и термометријска својства наночестица гадолинијум-титаната и лутецијум-титаната допираних јонима ретких земаља

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

_____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Сања Б. Ћулубрк

Број уписа 4051 / 2012

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада **Синтеза, оптичка и термометријска својства наночестица гадолинијум-титаната и лутецијум-титаната допираних јонима ретких земаља**

Ментори др Ђорђе Јанаћковић и др Мирослав Д. Драмићанин

Потписана Сања Ћулубрк

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

_____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза, оптичка и термометријска својства наночестица гадолинијум-титаната и лутецијум-титаната допираних јонима ретких земаља

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

_____