



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



mr Ljubica Đaćanin

**LUMINESCENTNA SVOJSTVA
LITIJUM-INDIJUM OKSIDA
DOPIRANOG JONIMA RETKIH ZEMALJA**

- doktorska disertacija -

Novi Sad, 2014.

mojoj mami

PREDGOVOR

Ova disertacija je proizašla iz eksperimenata koje sam radila na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, dok je najveći deo karakterizacije ispitivanih materijala urađen u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. Tokom rada na disertaciji imala sam podršku i pomoć osoba kojima izražavam posebnu zahvalnost:

- dr Svetlani Lukić-Petrović, redovnom profesoru Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na ukazanom poverenju i podršci prilikom izbora i realizacije problematike istraživanja, na stručnim i korisnim primedbama i savetima, kao i na velikom strpljenju i angažovanju u svim fazama rada i savesnosti pri pregledu rukopisa;
- dr Miroslavu Dramićaninu, redovnom profesoru Fizičkog fakulteta u Beogradu i naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, i mentoru ovog rada, koji mi je omogućio merenja fotoluminescentnih osobina uzoraka u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku; takođe mu se zahvaljujem na velikoj podršci i spremnosti da mi pomogne u svim aspektima rada i tumačenja rezultata, kao i na velikom znanju iz oblasti luminescentnih materijala, koje se nesebično trudio da mi prenese;
- dr Miodragu Mitriću, naučnom savetniku, i dr Vesni Lojpur, naučnom saradniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, na merenjima difrakcije X-zraka;
- dr Željki Cvejić, vanrednom profesoru i Elviri Đurđić, stručnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na merenjima Ramanske spektroskopije;
- dr Tamari Ivetić, naučnom saradniku Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, na velikoj pomoći prilikom obrade rezultata Ramanske spektroskopije i difrakcije X-zraka;
- mojim dragim kolegama i prijateljima Radenku Kisiću i mr Mirjani Šiljegović, kao i ostalim kolegama sa Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, dr Imreu Gutu, dr Fedoru Skubanu, dr Goranu Štrpcu i Kristini Čajko, na spremnosti da u svakom trenutku pomognu, i uz čiju saradnju i druženje je sve bilo lakše i lepše.

Novi Sad, 25. avgust 2014.

Ljubica Đaćanin

SADRŽAJ

1. UVOD	1
1.1. Luminescenca, fosfori	1
1.1.1. <i>Scintilatori</i>	5
1.2. Materijali na bazi litijum-indijum oksida	6
1.3. Cilj rada	7
2. TEORIJSKI DEO	9
2.1. Fotoluminescenca	9
2.1.1. <i>Model konfiguracione koordinate</i>	12
2.1.2. <i>Vreme života radijativnog prelaza i efikasnost fotoluminescence</i>	14
2.1.3. <i>Konverzija naviše</i>	15
2.1.3.1. <i>Teorija konverzije naviše</i>	18
2.1.3.2. <i>Apsorpciona i ekscitaciona spektroskopija</i>	20
2.1.3.3. <i>Vremenska evolucija emisije konverzije naviše</i>	20
2.1.3.4. <i>Zavisnost konverzije naviše od snage</i>	22
2.1.3.5. <i>Fosfori sa konverzijom naviše</i>	22
2.2. Struktura energetskih nivoa kod višeelektronskih atoma	23
2.2.1. <i>Tipovi sprega orbitalnog momenta</i>	25
2.2.1.1. <i>LS sprega (Russell-Saunders sprega)</i>	26
2.2.1.2. <i>jj sprega</i>	27
2.2.1.3. <i>Mešovita sprega</i>	28
2.3. Izborna pravila radijativnih prelaza	28
2.3.1. <i>Izborno pravilo za kvantni broj J</i>	30
2.4. Joni u kristalnom polju	31
2.5. Elementi retkih zemalja	32
2.5.1. <i>Luminescentne osobine jona retkih zemalja</i>	34
2.6. Merenje temperature na bazi fotoluminescence	37
2.6.1. <i>Metoda odnosa intenziteta emisije</i>	38
2.7. Sinteza luminescentnih materijala reakcijama u čvrstoj fazi	39
2.7.1. <i>Specifična površina čvrstih čestica</i>	41
2.7.2. <i>Nukleacija i rast kristala</i>	42
2.7.3. <i>Difuzija jona</i>	43
3. EKSPERIMENTALNI DEO	45

3.1. Metode karakterizacije materijala	45
3.1.1. Analiza rendgenske difrakcije	45
3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	47
3.1.3. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza	48
3.1.4. Ramanska spektroskopija	49
3.1.5. Fotoluminescentna spektroskopija	52
3.1.5.1. Merenje vremena života radijacionog prelaza	53
3.1.6. Difuzno-refleksiona spektroskopija	54
3.2. Postupak sinteze materijala	56
4. REZULTATI I DISKUSIJA	59
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije	59
4.1.1. Optimizacija metode sinteze	59
4.1.2. Analiza rendgenske difrakcije sintetisanih uzoraka	60
4.1.3. Rietveld-ova analiza	63
4.2. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije	66
4.2.1. Karakterizacija mikrostrukture	66
4.2.2. Energetska disperzija X-zraka	69
4.3. Rezultati termijske analize	70
4.4. Rezultati Ramanske spektroskopije	72
4.5. Rezultati fotoluminescentne spektroskopije	80
4.5.1. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$	80
4.5.1.1. Vreme života 5D_0 nivoa jona Eu^{3+}	86
4.5.2. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$	87
4.5.2.1. Vreme života $^4G_{5/2}$ nivoa jona Sm^{3+}	91
4.5.3. Fotoluminescentna spektroskopija uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$	92
4.5.3.1. Ko-dopiranje jonima Yb^{3+}	94
4.5.3.2. Vreme života $^4S_{3/2}$ nivoa jona Er^{3+}	96
4.5.3.3. Vreme života $^4F_{9/2}$ nivoa jona Er^{3+}	98
4.5.3.4. Merenje temperature na bazi konverzije naviše jona Er^{3+}	101
4.6. Rezultati difuzno-refleksione spektroskopije	104
5. ZAKLJUČAK	107
LITERATURA	111

1. UVOD

1.1. Luminescenca, fosfori

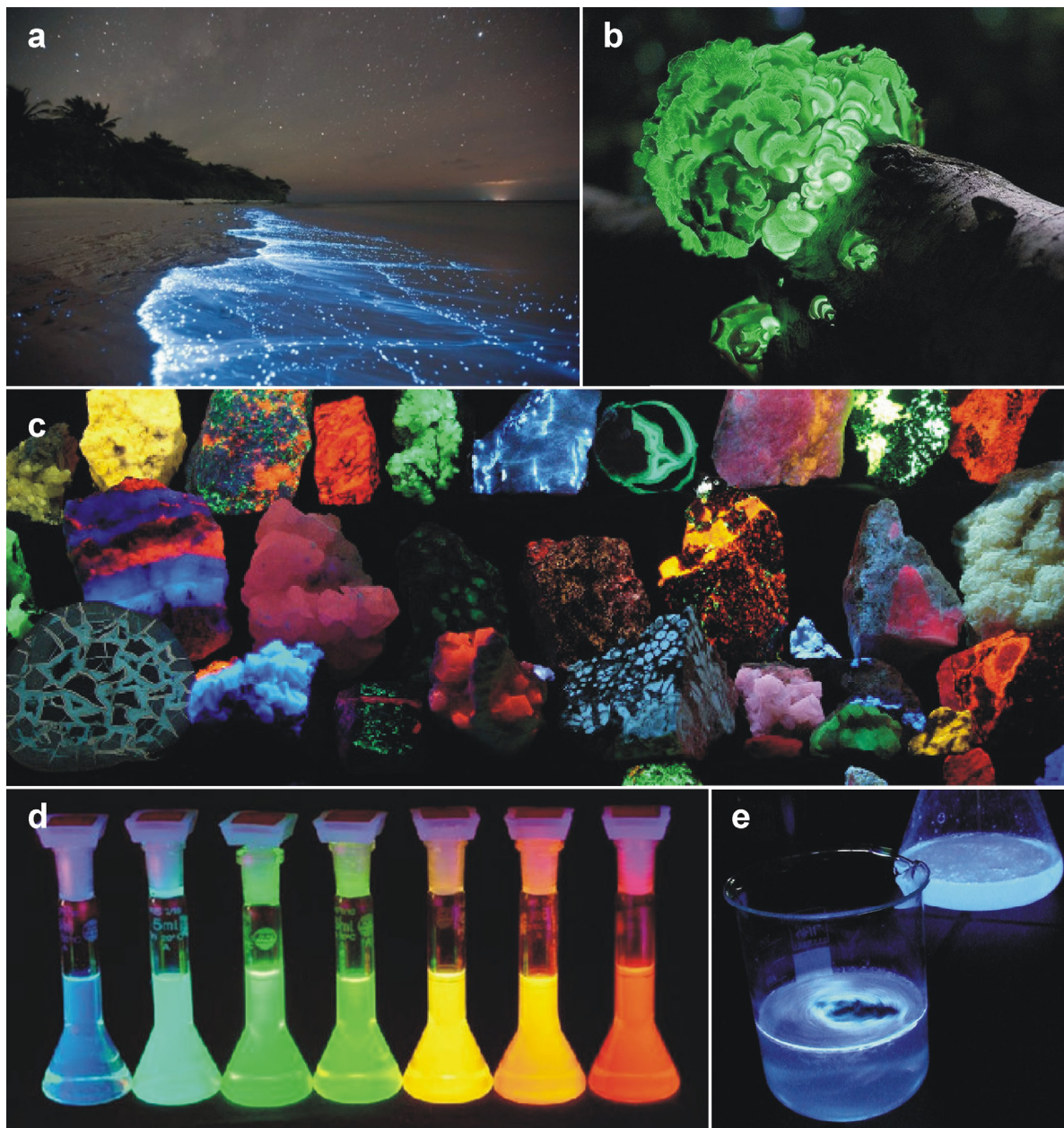
Luminescenca se definiše kao fenomen u kome se supstanca pobuđuje nekom vrstom spoljašnje energije, a zatim se apsorbirana energija emituje u formi svetlosti. Ovde reč *svetlost* ne podrazumeva samo elektromagnetne talase u vidljivom regionu, već i one iz susednih regiona sa oba kraja vidljivog – bliskog ultraljubičastog i bliskog infracrvenog. Luminescenca nastaje od pobuđivačke energije koja ne uključuje toplotu, dakle, razlikuje se od inkandescence, zračenja crnog tela, i drugih efekata koji uzrokuju sjaj materijala pri visokim temperaturama*.

Fenomen luminescence je više puta opisivao tokom istorije. Još stari indijski i kineski spisi, nastali pre 1500. godine p.n.e., govore o svetlosti koju emituju svici; Aristotel je u 4. veku p.n.e. primetio luminescencu od bakterija, gljivica i riba, i razlikovao je od inkandescence („*neke stvari, iako nisu po svojoj prirodi vatra, niti bilo koja vrsta vatre, izgleda da proizvode svetlost*“) [1],[2]. Čak su i veliki naučnici poput Roberta Bojla i Isaka Njutna pokušali da objasne pojavu luminescence, no to je najpre pošlo za rukom Džordžu Stoksu 1852. godine [2]. Termin *luminescenca* (lat. *lumen* - svetlost) je prvi uveo nemački naučnik Ailhard Videman (nem. Eilhard Wiedemann) 1888. godine, kao zajednički naziv za fluorescencu i fosforescencu [3]. Reč *fluorescenca* je uvedena da opiše pojavu karakterističnu za mineral fluorit (CaF_2), kod koga je prvi put uočen kratki sjaj nakon ultraljubičaste ekscitacije, dok se *fosforescenca* odnosila na dugotrajnu emisiju koja može trajati i satima nakon prestanka pobuđivanja. Danas se razlika između ova dva pojma definiše u zavisnosti od toga da li podrazumeva dozvoljene kvantnomehaničke prelaze (fluorescenca), ili striktno nedozvoljene kvantnomehaničke prelaze (fosforescenca), o čemu će biti više reči u narednim odeljcima.

Danas se pod terminom luminescenca podrazumeva više različitih pojava emisije svetlosti nakon pobuđivanja supstance različitim vrstama energije. Prefiks u nazivu vrste luminescence ukazuje upravo na metod kojim je izazvano pobuđivanje. Na primer,

* Inkandescenca je specijalan slučaj termičkog zračenja koje se odnosi na emisiju vidljive svetlosti od strane tela zagrejanog na visoku temperaturu (preko 550°C) Naziv potiče od latinskog *incandescere* - sijati belo.

fotoluminescencu izaziva apsorpcija elektromagnetnog zračenja, kod hemiluminescence pobuđeni molekul se formira u hemijskoj reakciji. Ako se ovaj proces odvija u živim organizmima, energijom metaboličkih reakcija, radi se o *bioluminescenci*.



Slika 1.1.1. Različite vrste luminescence: a - bioluminescentni plankton na plaži na Maldivima, b - vrsta bioluminescentne gljive, c - različiti fotoluminescentni minerali, d - različite fotoluminescentne suspenzije, e - hemiluminescencija luminola, nastala nakon reakcije sa vodonik-peroksidom u prisustvu hemoglobina, koristi se u forenzici za detektovanje prisustva krvi

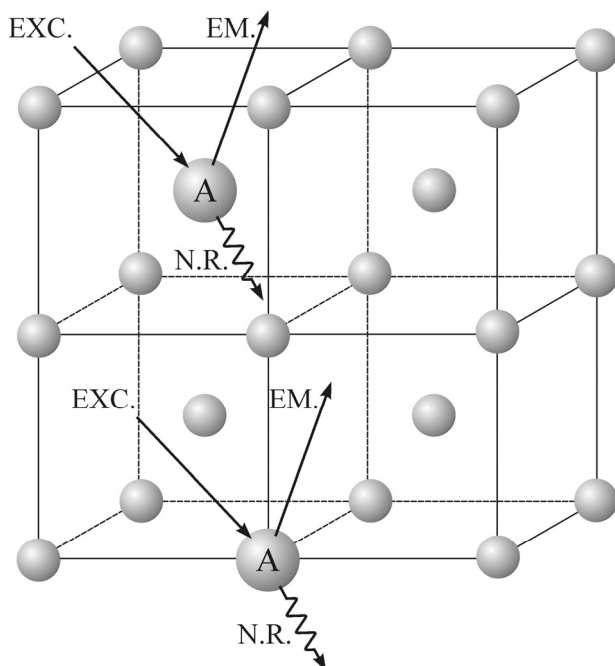
Termoluminescencija je re-emitovanje prethodno apsorbovane energije (elektromagnetnog ili jonizujućeg zračenja) u formi svetlosti nakon umerenog zagrevanja. *Elektroluminescencija* izaziva električna struja, *radioluminescencija* je posledica ekscitacije

česticama velike energije, a *triboluminescencija* se izaziva mehanički, usled mrvljenja ili loma [4],[5]. Na slici 1.1.1 prikazane su pojave nekih vrsta luminescence.

Moderno društvo se ne može zamisliti bez uređaja koji se zasnivaju na luminescenci. Televizori, monitori računara, fluorescentne lampe, medicinski uređaji za rendgensko snimanje, laseri – svi sadrže luminescentne materijale.

Luminescentne materijale su prvi pravili alhemičari, uglavnom slučajno, pokušavajući da naprave zlato [2],[3]. Poznata je priča o „bolonjskom kamenu“. Naime, alhemičar iz Bolonje Vincentius Casciarolo je 1603. godine pronašao sjajni kamen u podnožju vulkana, i, pokušavajući da ga konvertuje u plemeniti metal, žario ga u peći na ugalj. Casciarolo nije sintetisao zlato ali je otkrio da je dobijeni kamen počeo da emituje crvenu svetlost u mraku, nakon što je bio izložen sunčevoj svetlosti tokom dana. Danas se pretpostavlja da je „bolonjski kamen“ bio barit (BaSO_4), koji je Casciarolo žarenjem preveo u barijum-sulfid (BaS), koji je čest matrični luminescentni materijal [3]. Nakon ovog otkrića, slični nalazi su se javljali širom Evrope, dok to kamenje sa osobinom emitovanja svetlosti nije imenovano *fosforima*. Na grčkom reč $\varphi\omega\sigma\phi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ znači „nosač svetlosti“, i

javlja se u grčkim mitovima kao personifikacija „Jutarnje zvezde“, planete Venere**.



Slika 1.1.2. Luminescentni jon A u kristalnoj rešetki matričnog materijala; EXC.-pobuđivanje, EM.-emisija, N.R.-neradijativna emisija (emisija fonona)

Moderna naučna istraživanja fosfora traju duže od jednog veka i usmerena su, kako na potragu za novim materijalima, tako i na pronalaženje novih tehnika sinteze ili procesiranja u cilju unapređivanja osobina već poznatih fosfora i pokrivanja novih polja primene, čak i onih koje trenutno ne mogu ni da se zamisle.

Danas se fosforima nazivaju čvrsti luminescentni materijali, koji konvertuju neki tip energije u elektromagnetno zračenje, najčešće u vidljivoj oblasti,

** Pojam *fosfor* (eng. *phosphor*) kao zajednički naziv za luminescentne materijale, treba razlikovati od naziva elementa fosfora, P (eng. *phosphorus*). Element fosfor je dobio ime po tome što jedna njegova forma (beli fosfor) emituje svetlost kad dođe u kontakt sa kiseonikom, odnosno, ispoljava hemiluminescenciju.

mada se može javiti i u ultraljubičastom ili infracrvenom spektralnom regionu. Komercijalni fosfori su uglavnom neorganska jedinjenja u formi „bulk”-a, prahova ili tankih filmova, koja sadrže određene jone, *aktivatore*, obično u količini od 0.01-10 mol%. Na slici 1.1.2 dat je šematski prikaz kristalne strukture fosfornog materijala, koji se sastoji iz kristalne rešetke matričnog materijala i jona aktivatora, A, koji je nasumično raspoređen tako da zamenjuje pojedine jone u rešetki. Aktivator apsorbuje pobuđujuće zračenje, prelazi u pobuđeno stanje, nakon čega se vraća u osnovno stanje na dva konkurentna načina – radijativnom emisijom ili neradijativnim procesima. Da bi fosfor bio efikasan potrebno je neradijativne procese svesti na minimum. Ukoliko jon aktivatora pokazuju suviše slabu apsorpciju, u matricu fosfora se dodaju i joni *senzitora* koji poboljšavaju luminescencu na taj način što apsorbuju zračenje, zatim ga u procesu transfera energije predaju jonu aktivatora, koji vrši emisiju [4],[6].

Tipični aktivatori fosfornih materijala su joni retkih zemalja i prelaznih metala, kao i molekularni anjoni, kao što su volframatne i vanadatne grupe. Joni retkih zemalja i prelaznih metala se dodaju u veoma maloj količini, reda veličine nekoliko atomskih procenata, i tako je međusobna interakcija tih jona zanemarljiva. Joni prelaznih metala se formiraju kada se uklone elektroni iz spoljašnjih *4s* orbitala neutralnih atoma. Na taj način se formiraju joni *3d* konfiguracije, gde su *3d* orbitale velikih radijusa i izložene uticaju okolnih atoma matrice. Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem *6s* elektrona, ostavljajući optički aktivne *4f* orbitale unutar popunjenih *5s* i *5p* ljuski. To znači da su one malog radijusa, i delom zaštićene od spoljašnjeg uticaja atoma matrice. Zato se može reći da optičke karakteristike jona prelaznih metala umnogome zavise od kristalne strukture matričnog materijala i značajno se razlikuju u odnosu na slobodne jone. Nasuprot tome, joni retkih zemalja zadržavaju slične optičke karakteristike i u kristalnoj rešetki različitih matričnih materijala. Zbog svega navedenog emisioni spektri fosfora dopiranih jonima retkih zemalja se sastoje od uskih, oštih traka, dok fosfori dopirani jonima prelaznih metala daju spektre širokih traka [3].

Aplikacije fosfora mogu da se klasifikuju na sledeći način: (1) svetlosni izvori (laseri, LED diode, fluorescentne lampe); (2) displeji (katodne cevi, plazma displeji, površinsko emisioni displeji, TFT displeji); (3) detektorski sistemi (ekrani za rendgensku tomografiju i pozitronsku emisionu tomografiju, scintilatori); (4) ostale, jednostavnije aplikacije, kao što su luminescentne boje sa dugom i trajnom fosforescencijom.

Tradicionalno, fosfori se dobijaju metodama sinteze u čvrstoj fazi (eng. *solid state reaction*), gde se polazne komponente mešaju, melju i satima kalcinišu na visokim temperaturama u cilju odvijanja reakcija između njih. Kako se reakcije odvijaju između

čvrstih čestica, dobijanje materijala klasičnim postupcima je ograničeno difuzijom atoma ili jonskih vrsta kroz reaktant i proizvod, te zahteva više ponavljanja postupaka mlevenja i termičkog tretmana. U cilju prevazilaženja ovih poteškoća u poslednje dve decenije počelo je korišćenje takozvanih „mekih hemijskih metoda“ (eng. *soft chemical methods*) sinteze. Najčešće korišćene takve metode su sol-gel, hidrotermalna metoda, homogeno taloženje, metoda raspršivanja, metoda sagorevanja i druge. Iako meke hemijske metode imaju mnoštvo prednosti, mogu biti veoma osetljive na procesne uslove i zahtevati preciznu kontrolu parametara sinteze, te je sinteza fosfora jednostavnim metodama reakcije u čvrstoj fazi i dalje konkurentna i široko korišćena.

1.1.1. Scintilatori

Fluorescencija izazvana X-zracima, kao i radioaktivnim česticama i kosmičkim zračenjem, se naziva *scintilacija*, a *scintilatori* su luminescentni materijali koji apsorbuju ovaj vid zračenja i efikasno ga konvertuju u elektromagnetno zračenje talasnih dužina u vidljivom ili bliskom vidljivom regionu [6]-[8]. Scintilatori se najčešće koriste za detekciju i merenje energije, pozicije ili vremena trajanja incidentnog zračenja, a veoma bitna je i primena u medicinskoj dijagnostici.

U principu, osobine scintilatora mogu imati supstance u sva tri agregatna stanja. Kada se govori o čvrstim materijalima, organski scintilatori su laki za dobijanje i jeftini, imaju kratko vreme života (~ 1 ns), te se koriste za snimanje brzih događaja. Međutim, zbog male gustine (~ 1 g/cm³) nisu pogodni za detekciju X- ili γ -zraka. Neorganski scintilatori imaju duža vremena života u poređenju sa organskim, mogu se dobijati u vidu kristala velikih površina, imaju dobru zaustavnu snagu i efikasni su emiteri svetlosti [8].

Procese koji se dešavaju u scintilatorima je zgodno podeliti na tri dela, iako kompletni fizički fenomeni u njima i dalje nisu potpuno razumljivi i objašnjeni. Dakle: (i) proces konverzije, u kome se ulazno zračenje (čestice) prevodi u veliki broj parova elektron-šupljina, (ii) proces transfera, u kome se energija jednog para elektron-šupljina prenosi na luminescentni jon, i (iii) proces emisije, u kome se luminescentni jon radijativno vraća iz pobuđenog u osnovno stanje. Važno je istaći da je energija potrebna za stvaranje para elektron-šupljina daleko veća od energije koju par poseduje [7].

Zahtevi koje treba scintilator da ispunjava su: visoka luminescentna efikasnost, brza de-ekscitacija, transparentnost materijala matrice za njegovu emisiju, indeks refrakcije približan vrednosti za staklo [8]. No, generalno govoreći, dobri scintilatori sadrže teške elemente i imaju veliku gustinu. Za detekciju X- i γ -zraka ovo je neophodno, dok je za

detekciju neutrona potrebno postojanje specifičnih elemenata (B, Li, Gd). Kratka vremena života mogu biti postignuta dopiranjem matrice luminescentnim jonima sa dozvoljenim emisionim prelazima (najbolji primer jeste $5d \rightarrow 4f$ prelaz jona Ce^{3+} , mada se mogu koristiti i drugi joni retkih zemalja) [7].

Scintilatori imaju važne primene u industriji, nauci i medicinskoj dijagnostici. Najinteresantnija primena im je u vidu elektromagnetnih kalorimetara – najveći napravljen u CERN-u, Ženeva, se sastoji od 12000 BGO ($Bi_4Ge_3O_{12}$) kristala dužine 24 cm i ukupne zapremine 1.2 m^3 , i koristi se za merenje energije elektrona, pozitrona i fotona u Velikom hadronskom sudaraču (eng. *Large Hadron Collider*) [7]. Pored toga, scintilatori se koriste u modernim medicinskim uređajima za dijagnostiku. Kompjuterska tomografija (CT) meri slabljenje intenziteta X-zraka koji prolaze kroz ljudsko telo, dok izvor zračenja i detektor rotiraju u ravni oko pacijenta. Trodimenzionalni snimci unutrašnjih organa se generišu ponovnim projektovanjem podataka očitanih sa detektora pod različitim uglovima. Pozitronska emisiona tomografija (PET) radi na principu detekcije γ -zraka koje emituje pacijentovo telo, nakon prethodno injektovanih radioaktivnih lekova kratkog vremena života. Radioaktivni lek emituje pozitron, koji nailazi na elektron i brzo se poništava dajući dva γ -zraka koji se prostiru pod uglom od 180° u suprotnim smerovima. Ovi parovi γ -zraka se detektuju na scintilatoru koji u vidu prstena okružuje pacijenta, a zatim kompjuter kreira sliku posmatranog dela tela [9].

1.2. Materijali na bazi litijum-indijum oksida

Dvostruki oksidi indijuma sa nekim elementima (na primer La, Ga, Ta, Na, Li) predstavljaju novu familiju materijala interesantnih osobina, sa potencijalnom primenom u vidu scintilatora i fosfora jer imaju kratka rastojanja između katjona i jona kiseonika koji ih okružuju, što pogoduje visokoj svetlosnoj efikasnosti [10].

Litijum-indijum oksid kristališe u tetragonalnoj strukturi tipa γ - $LiFeO_2$, sa prostornom grupom $I4_1/amd$ [11]-[13]. On ima veliku gustinu (5.88 g/cm^3 [13]), što ga čini odličnim kandidatom za scintilatore, a naročito za detekciju solarnih neutrina. Da bi se neutriini detektovali iz kosmičkog zračenja potrebni su detektori sa malim šumom (pošto je intenzitet solarnog zračenja mali). Prema Raghavan-u, jednačina inverznog β^- -raspada za ^{115}In glasi: $^{115}\text{In}(9^+/2) \rightarrow ^{115}\text{Sn}(7^+/2) + \beta^-$ (128 keV) [14]. Međutim, β^- -zraci upravo predstavljaju šum prilikom detekcije neutrina. Balcerzyk i saradnici, ispitujući nova jedinjenja scintilatora, istakli su da je β^- -radioaktivnost indijuma ^{115}In oko 316 puta manja

β^- -radioaktivnost prirodnog lutecijuma koji sadrži ^{176}Lu . Zbog ovoga su scintilatori na bazi indijuma pogodniji izbor u nuklearnim aplikacijama koje zahtevaju velike zapremine materijala od jedinjenja na bazi lutecijuma [10].

Sa druge strane, mogućnost korišćenja ovog materijala u vidu matrice fosfora za jone retkih zemalja nagovestili su još Blasse i saradnici, ispitujući niz jedinjenja sa nepravilnom LiFeO_2 strukturom - LiGdO_2 , NaGdO_2 , LiYO_2 [15]-[17]. U tom strukturnom tipu trovalentni jon zauzima kristalografski položaj u kome je oktaedarski koordiniran jonima kiseonika. Prilikom dopiranja joni retkih zemalja supstituišu trovalentne jone u tim kristalografskim položajima, i upravo zbog oktaedarske koordinacije jonima kiseonika, spin orbitalne interakcije i kristalnog polja, ispoljavaju specifična emisiona svojstva.

Pored fotoluminescence koja potiče od aktivatora - jona retkih zemalja, dokumentovana je i fotoluminescenca u UV oblasti zračenja [18], kao i vidljiva katodoluminescenca same matrice LiInO_2 [19]. Takođe, litijumom obogaćen indijum-oksidi ima potencijal za primenu u vidu uređaja za čuvanje i konverziju energije jer ispoljava redoks reakciju umetanja/izvlačenja jona litijuma u odgovarajućem elektrolitu [20]. Dvostruki oksidi indijuma imaju potencijalnu primenu čak i u fotokatalizi [21]-[23].

Međutim, i pored različitih nagoveštaja atraktivnih i raznovrsnih primena, veoma je malo objavljenih rezultata istraživanja o osobinama litijum-indijum oksida. Iako se neorganski fosfori istražuju više od sto godina, razvoj novih optoelektronskih naprava, njihova minijaturizacija, primene fosfora u biomedicini i mnogim drugim oblastima, podstiče na dalja istraživanja u ovoj oblasti i pronalaženje novih matrica za efikasnu fotoluminescencu [24],[25]. Iz svega navedenog proističe važnost istraživanja u oblasti sinteze i karakterizacije, kao i veze između strukture i optičkih osobina, materijala litijum-indijum oksida dopiranog različitim jonima retkih zemalja.

1.3. Cilj rada

Istraživanje u okviru ove doktorske disertacije je imalo za cilj pronalaženje optimalne metode za dobijanje prahova novih luminescentnih materijala – litijum-indijum oksida dopiranog različitim jonima retkih zemalja. Takođe, ispitane su strukturne, morfološke i optičke osobine sintetisanih materijala kao najvažnije osobine sa stanovišta njihove primene. Poseban akcenat je stavljen na istraživanje emisije koja potiče od optičkih aktivatora, ugrađenih u strukturu materijala u postupku njihove sinteze. Cilj je bio da se

dobiju prahovi koji po svojim emisionim svojstvima (položaji emisionih traka i vremena života emisionih prelaza), svojom strukturom (kristaliničnost i monofaznost) i veličinom čestica, mogu biti konkurentni materijalima koji se tradicionalno koriste kao fosfori.

Materijali koji su ispitivani u okviru ovih istraživanja jesu kristalni prahovi litijum-indijum oksida, dopiranih jonima retkih zemalja (europijum, Eu^{3+} ; samarijum, Sm^{3+} ; erbijum, Er^{3+} ; i iterbijum, Yb^{3+}), i sintetisani klasičnom reakcijom u čvrstoj fazi.

U prvom delu ove disertacije date su teorijske osnove fotoluminescence, kao i optičkih osobina jona retkih zemalja. Takođe, fenomenološki je opisana metoda sinteze korišćena u ovim istraživanjima za dobijanje optičkih materijala. U drugom delu predstavljene su eksperimentalne metode korišćene za karakterizaciju strukturnih, luminescentnih i morfoloških osobina dobijenih prahova, i detaljno je opisana korišćena metoda sinteze. Konačno, dobijeni rezultati svih metoda karakterizacije detaljno su diskutovani i objašnjeni u skladu sa aktuelnim tumačenjima u stručnoj literaturi.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Fotoluminescenca

Fotoluminescenca je proces emisije svetlosti koji sledi nakon pobuđivanja atoma ili molekula usled apsorbovanja kvanta elektromagnetnog zračenja. Dakle, to je proces *radijativne deekscitacije* pobuđenih atoma (molekula). Proces povratka iz pobuđenog u osnovno stanje se može odigrati na različite načine. Apsorbovana svetlost može se izračiti kao toplota u tzv. *neradijativnim prelazima*, kada pobuđeni molekuli gube višak energije u sudarima sa molekulima okoline. Drugi način gubitka energije su *radijativni prelazi* kod kojih se apsorbovana energija emituje najčešće u obliku svetlosti koja se odlikuje većim talasnim dužinama tj. manjim energijama nego apsorbovana svetlost. Kod nekih pobuđenih atoma karakteristična je pojava da je emitovana svetlost kraće talasne dužine, odnosno, veće energije nego apsorbovana. Tada je u pitanju proces *konverzije naviše* (eng. *upconversion*). Energija emitovana radijacionim prelazima se predaje okolini u vidu svetlosnog zračenja koje napušta materiju i može se detektovati.

Mehanizam fotoluminescence je vrlo pogodno objasniti pomoću *dijagrama Jablonskog*, koji je predložio poljski fizičar Aleksandar Jablonski za objašnjavanje fotoluminescence u molekularnim sistemima (organskim fosforima). U tu svrhu treba najpre definisati *molekulsku multiplentnost*, kao:

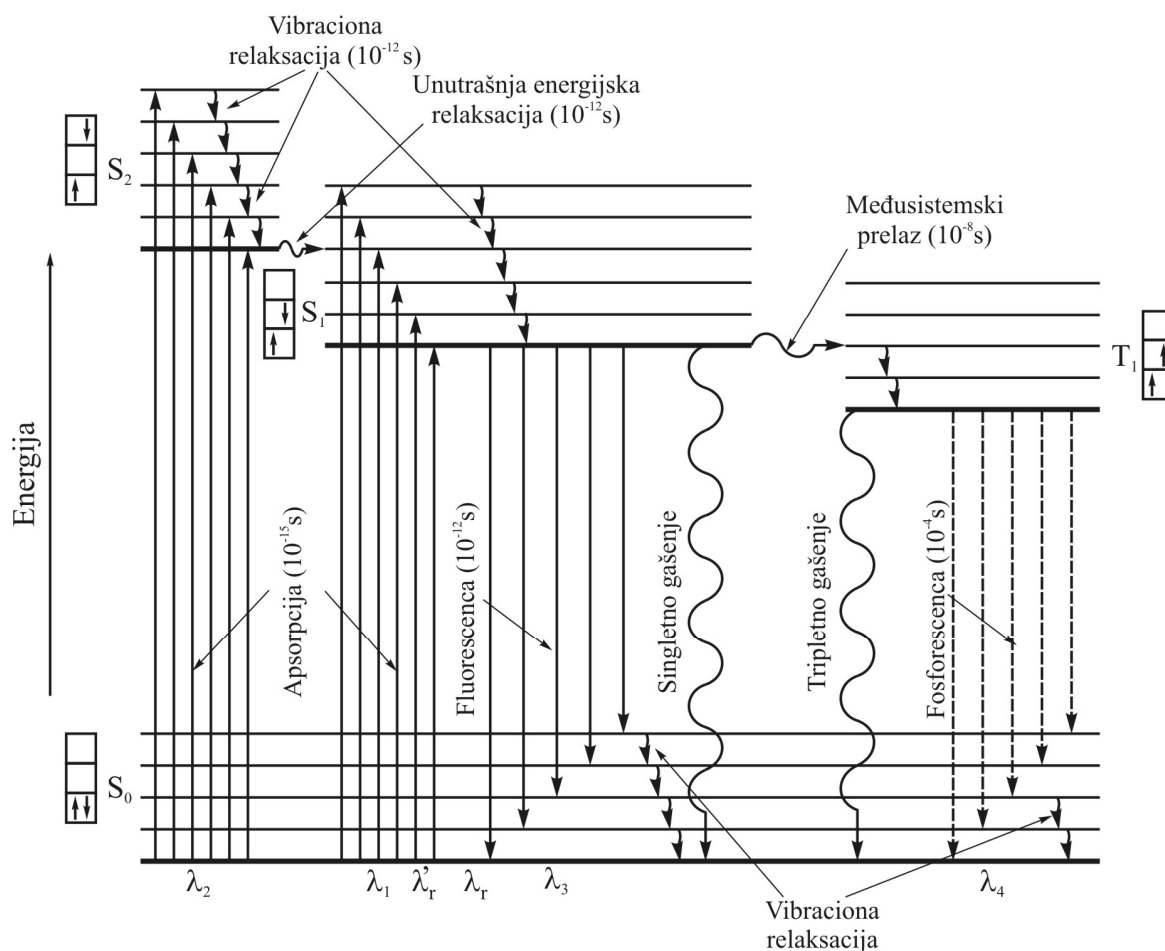
$$M = 2S + 1, \quad (2.1.1.)$$

gde je S spinski kvantni broj molekula, i predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu. Za molekul sa parnim brojem elektrona važi da je $S = 0$. Tada je multiplentnost molekula jednaka jedinici, i takvo stanje se naziva *singletno*. Osnovno singletno stanje se označava sa S_0 , dok se prvo i drugo ekscitovano singletno stanje označavaju sa S_1 i S_2 , respektivno. U ekscitovanom molekulu jedan elektron može da obrne spin. Tada je $S = 1$, a multiplentnost molekula je tri. Takvo stanje se naziva *tripletno*. Tripletno stanje najniže energije se označava sa T_1 . Kod molekula sa neparnim brojem elektrona osnovno stanje je *dubletno* ($S = \frac{1}{2}$, a $M = 2$). Na dijagramu su prikazana elektronska i vibraciona stanja

molekula, kao i prelazi između njih, slika 2.1.1. Konvencionalni spektrometri nemaju dovoljnu rezoluciju za detekciju rotacionih prelaza, pa oni nisu prikazani na dijagramu.

Apsorpcijom elektromagnetnog zračenja molekul se sa osnovnog singletnog stanja (S_0) dovodi u neko od pobuđenih elektronskih stanja (S_1, S_2, \dots) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Molekul u tom pobuđenom stanju ne ostaje, već teži da se vrati u jedino stabilno, osnovno stanje S_0 , putem nekog od sledećih mehanizama [3]:

Vibraciona relaksacija. Apsorpcija može dovesti do pobuđivanja molekula u više vibraciono stanje u okviru pobuđenog elektronskog stanja. U tom slučaju, najveću verovatnoću imaće prelaz relaksacije na nulti vibracioni nivo pobuđenog elektronskog stanja, i on se odvija veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s). Ova pojava se manifestuje u vidu vibracija kristalne rešetke, ponekad nazvana emisijom fonona, i predstavlja gubitak energije u vidu toplote.



Slika 2.1.1. Dijagram Jablonskog

Unutrašnja energijska relaksacija. Ako se molekul ekscitovao na najniži vibracioni nivo pobuđenog nivoa S_2 , on će za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s), predati energiju višim

vibracionim stanjima prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Ovo se dešava kada su odgovarajuća dva elektronska nivoa dovoljno blizu. Energija se gubi u vidu toplote.

Fluorescenca. Iz najnižeg vibracionog nivoa pobuđenog elektronskog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje radijativnim procesom, uz emisiju fotona. Radijativni prelaz $S_1 \rightarrow S_0$ se smatra dozvoljenim po spinu (stanja su iste multiplernosti) i zato se odvija nakon $\sim 10^{-12}$ - 10^{-9} s. Sa dijagrama se vidi da fluorescenca i apsorpcija imaju bar jedan elektronski prelaz iste energije. Kako se ovaj prelaz dešava između nultih vibracionih nivoa S_1 i S_0 , često se naziva *0-0 prelaz* [26].

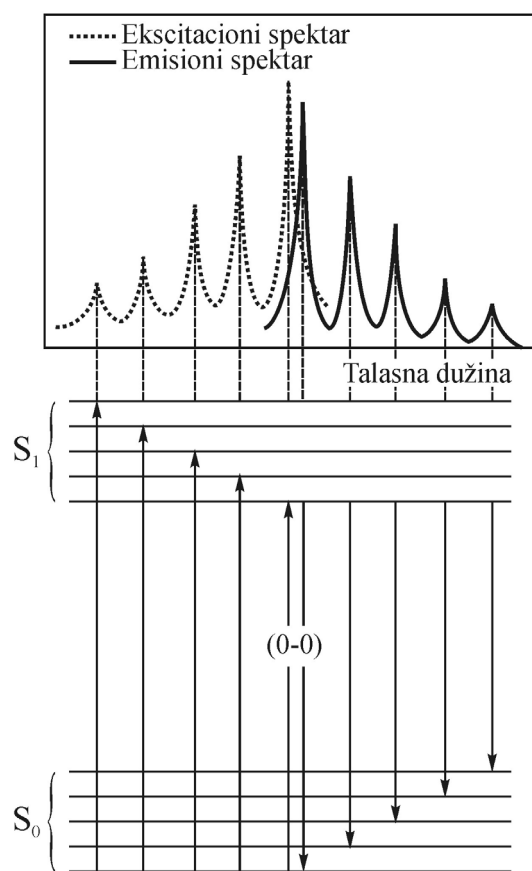
Gašenje, kvenčovanje (eng. quenching). Nekoliko neradijativnih procesa relaksacije je konkurentno radijativnim. Takav je proces gašenja, kada se energija prenosi na obližnji molekul ili jon (kiseonik je efikasan kvenčer). Verovatnoća za pojavu gašenja zavisi od vrste i koncentracije kvenčera, i što je ona veća, manja je verovatnoća radijativnih prelaza.

Međusistemski prelaz. Prelaz $S_1 \rightarrow T_1$. Pri povećanoj singlet-triplet interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama i pri nižim temperaturama), molekul može da pređe u tripletno elektronsko stanje (sa paralelnim spinovima) na pobuđeni vibracioni nivo. Ovi prelazi imaju veoma malu verovatnoću jer zahtevaju promenu spina, ali postojanje teških atoma olakšava njihovu pojavu. Molekul iz tripletnog može da se vrati na osnovni nivo na sledeće načine:

- **vibracionom relaksacijom**;
- **fosforescencijom**, emisijom fotona. Kako je energija nivoa T_1 niža od energije S_1 , talasna dužina emisije fosforescence je veća od talasne dužine fluorescence. Takođe, s obzirom na to da su prelazi između nivoa različite multiplernosti zabranjeni po spinu, fosforescenca ima znatno duže vreme života nego fluorescenca;
- **gašenjem** i ostalim neradijativnim procesima.

S obzirom na relativno dugačko vreme života fosforescence ($\sim 10^{-4}$ s), ona je konkurentnija neradijativnim procesima deekscitacije i češće se javlja od fluorescence.

Apsorpcionim fluorescentnim i fosforescentnim prelazima odgovaraju i određeni elektronski spektri. Kada se govori o

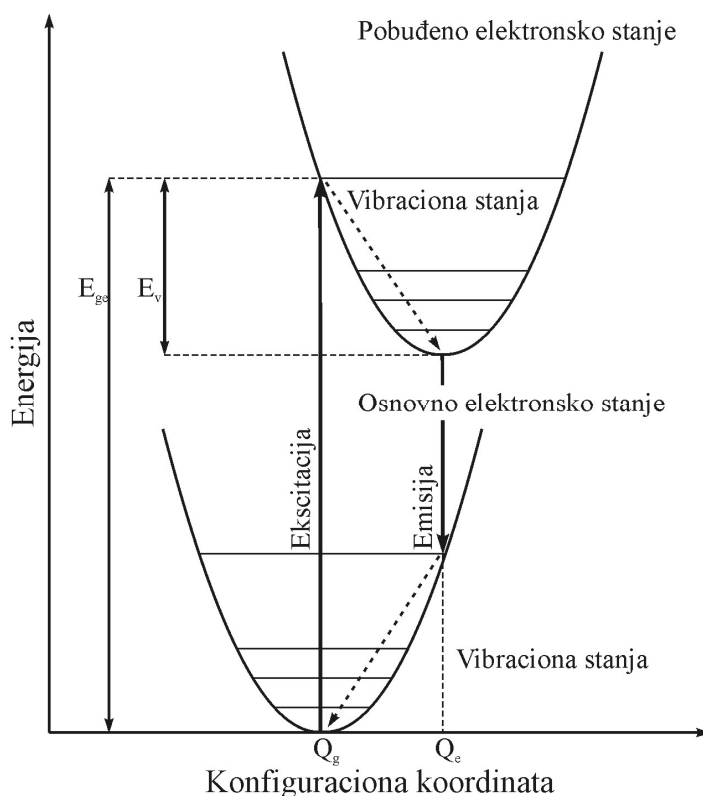


Slika 2.1.2. Šematski prikaz ekscitacionog i emisionog spektra

fluorescentnim spektrima, mogu se definisati dva tipa spektara: ekscitacioni, gde se intenzitet fluorescence posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, i emisioni, gde se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini. Zbog određenih gubitaka energije do kojih dolazi pre fluorescence, fluorescentni spektar biće pomeren ka većim talasnim dužinama (*Stoksovo pomeranje*) od apsorpcionog spektra koji je pandan ekscitacionom. To je šematski prikazano na slici 2.1.2. [26]. U određenim uslovima fluorescentni spektar je približno ogledalski simetričan apsorpcionom. Međutim, s obzirom na to da fosforescencija predstavlja emisiju sa tripletnog stanja, ovo poklapanje ne postoji kod fosforescentnog spektra.

2.1.1. Model konfiguracione koordinate

Kada se razmatra luminescencija koja potiče od jednog jona ili grupe jona u čvrstoj supstanci, kakav je slučaj kod većine fosfora, govori se o *lokalizovanom centru*. U svrhu objašnjenja ovakve luminescencije koristi se *model konfiguracione koordinate*, koji tretira optičke osobine lokalizovanog centra na osnovu krivih potencijalne energije (ukupne energije molekula u osnovnom i pobuđenom stanju) u funkciji konfiguracione koordinate [6],[26],[27]. Ovde ukupna energija predstavlja sumu energije elektrona i jona, a konfiguraciona koordinata odstupanje od ravnotežnog rastojanja između jona (lokalizovanog centra) i liganada koji ga okružuju. Za razumevanje ovog modela treba se najpre podsetiti adijabatskog potencijala dvoatomnog molekula, gde je promenljiva na apscisi samo rastojanje između atoma. Adijabatski potencijal višeatomnog molekula zahteva multidimenzionalni prostor ali se može aproksimirati jednodimenzionalnim modelom konfiguracione koordinate, koji, uprkos svojoj jednostavnosti, daje veoma dobro kvalitativno objašnjenje apsorpcije i emisije.



Slika 2.1.3. Ilustracija modela konfiguracione koordinate

Na dijagramu konfiguracione koordinate, prikazanom na slici 2.1.3., Q_g i Q_e predstavljaju ravnotežna rastojanja jon-ligand u osnovnom (eng. *g-ground*) i pobuđenom (eng. *e-excited*) stanju, respektivno. Odstupanje ravnotežnog rastojanja pobuđenog stanja se objašnjava na sledeći način. Nakon ekscitacije, elektron lokalizovanog centra „skače“ na orbitalu većeg radijusa. Kako su ligandi negativna naelektrisanja, Kulonovo odbijanje između liganada i pobuđenog elektrona postaje jače, zbog čega novo ravnotežno rastojanje između liganada i jona, Q_e , postaje veće nego u osnovnom stanju [27]. Na slici 2.1.3. elektronska stanja su predstavljena parabolama, horizontalne linije reprezentuju vibracione nivoe jezgra, a strelicama naviše i naniže su obeležene pojave apsorpcije i emisije. Neradijativni prelazi na osnovne vibracione nivoe emisijom fonona označeni su isprekidanim strelicama. Sa osnovnog nivoa elektron optičkom apsorpcijom prelazi na pobuđeni nivo, odakle najpre gubi deo energije vibracionom relaksacijom a zatim emituje foton. Razlika energija apsorbovanog i emitovanog fotona predstavlja Stoksovo pomeranje. Matematički, jednačine parabola potencijalnih energija osnovnog i pobuđenog stanja, E_g i E_e , mogu se napisati kao [27]:

$$E_g(Q) = \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_g)^2, \text{ i} \quad (2.1.2.)$$

$$E_e(Q) = E_{ge} - \frac{1}{2} M \omega^2 (Q_e - Q_g)^2 + \frac{1}{2} M \omega^2 (Q - Q_e)^2, \quad (2.1.3.)$$

gde je M masa jednog liganada, ω frekvencija vibracije okolnih liganada, a E_{ge} energija apsorbovanog fotona, slika 2.1.3. Jedna od ključnih postavki adijabatske aproksimacije je Franck-Condon princip. U grafickoj prezentaciji modela konfiguracione koordinate ovaj princip se ogleda u tome da se elektronski prelazi dešavaju tako brzo da se odvijaju „vertikalno“ tj. bez promene konfiguracione koordinate (nukleus luminescentnog jona ostaje na istom mestu). Ovde treba spomenuti i Huang-Rhys faktor, S , koji daje informaciju o broju fonona koji učestvuju u apsorpciji/emisiji, odnosno o meri elektron-vibracione interakcije. On se definiše kao:

$$S = \frac{1}{2} \frac{M \omega^2}{\hbar \omega} (Q_e - Q_g)^2 = \frac{E_v}{\hbar \omega}, \quad (2.1.4.)$$

gde je E_v razlika energija prikazana na slici 2.1.3. Huang-Rhys faktor se uglavnom koristi za razlikovanje sistema sa jakim ($S > 10$), srednjom ($1 < S < 10$), i slabom ($S < 1$) elektron-vibracionom interakcijom [27]. Model konfiguracione koordinate se uspešno može koristiti za kvalitativno objašnjenje oblika i širine apsorpcionih i emisionih traka u spektrima, zavisnosti njihovog oblika od temperature, kao i termalnog kvenčovanja luminescence (smanjenja intenziteta emisije na povišenim temperaturama) [26],[27].

2.1.2. Vreme života radijativnog prelaza i efikasnost fotoluminescence

Brzina spontane emisije za radijativni prelaz između dva nivoa je određena Ajnštajnovim koeficijentom, A , na sledeći način [5],[28]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{rad} = -AN, \quad (2.1.5.)$$

odnosno, brzina emitovanja fotona je proporcionalna broju elektrona u pobuđenom stanju, N , i Ajnštajnovom koeficijentu A , za određeni prelaz. Rešavanjem ove jednačine dobija se:

$$N(t) = N(0) \cdot \exp(-t/\tau_R), \quad (2.1.6.)$$

gde $\tau_R = A^{-1}$ predstavlja vreme života radijativnog prelaza. Suštinski, vreme života se odnosi na prosečno vreme tokom koga molekul (atom) ostaje u pobuđenom stanju pre nego što emituje foton. Ajnštajnov koeficijent A predstavlja verovatnoću spontane emisije za određeni prelaz i direktno zavisi od verovatnoće apsorpcije, što se naziva Ajnštajnovim koeficijentom B , po jednačini:

$$A_{i \rightarrow j} = \frac{\hbar \omega_{ij}^3}{\pi^2 c^3} B_{i \rightarrow j}, \quad (2.1.7.)$$

gde su i i j dva diskretna energetska nivoa između kojih se prelaz dešava, a ω_{ij} je ugaona frekvencija svetlosti [3]. Koeficijent verovatnoće apsorpcionog prelaza se definiše kao:

$$B_{i \rightarrow j} = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} |M_{ij}|^2, \quad (2.1.8.)$$

gde je M_{mn} srednja vrednost dipolnog momenta, definisan jednačinom:

$$M_{ij} = \int \psi_i^* \hat{p} \psi_j d\tau, \quad (2.1.9.)$$

gde su ψ_i i ψ_j talasne funkcije stanja i i j , respektivno, a \hat{p} operator električnog dipola koji zavisi od vektora položaja elektrona u atomu. Na osnovu svega navedenog zaključuje se da će prelazi sa velikim apsorpcionim koeficijentima takođe imati veću verovatnoću emisije, a tako i kraća vremena života [28].

Kako je rečeno u prethodnom odeljku, radijativna emisija nije jedini mehanizam putem koga elektroni prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje, već su mogući i mnogi procesi neradijativne relaksacije (na primer gubitak energije u vidu toplote emitovanjem fonona). U vezi sa tim uvodi se pojam efikasnosti fotoluminescence. Razlikuju se kvantna, radijativna i svetlosna efikasnost fotoluminescence. *Kvantna efikasnost*, q , definiše se kao odnos broja emitovanih kvanata i broja apsorbovanih kvanata elektromagnetnog zračenja. *Svetlosna efikasnost*, L , predstavlja odnos svetlosnog fluksa emitovanog od strane materijala i apsorbovane energije [4]. *Radijativna efikasnost*, η_R , se može izvesti iz brzine emisije u slučaju kada su mogući i neradijativni prelazi [28]:

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{tot} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N\left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}}\right), \quad (2.1.10.)$$

gde su τ_R i τ_{NR} vremena života radijativnog i neradijativnog prelaza, respektivno. Tada se radijativna efikasnost definiše kao odnos brzina radijativne i ukupne emisije, deljenjem jednačina (2.1.5.) i (2.1.10.) i uz činjenicu da je $\tau_R = A^{-1}$:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R/\tau_{NR}}. \quad (2.1.11.)$$

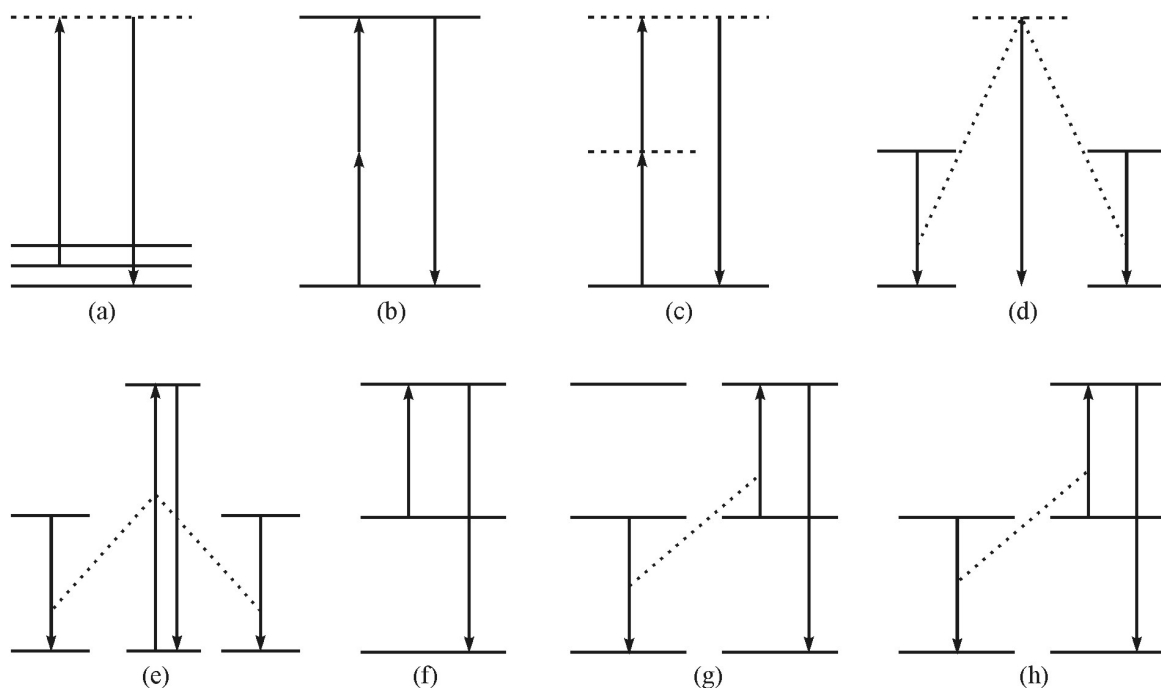
Iz ove jednačine se vidi da efikasna fotoluminescencija zahteva da vreme života radijativnog prelaza bude znatno manje od vremena života neradijativnog prelaza.

2.1.3. Konverzija naviše

Kako je već pomenuto, putem luminescence supstanca emituje foton koji je najčešće niže energije od energije apsorbovanog fotona, i to se u spektrima detektuje kao Stoksovo pomeranje. Međutim, u nekim slučajevima može doći do emisije fotona više energije od apsorbovane i takvi procesi se jednim imenom nazivaju *konverzija naviše* (eng. *upconversion*). Materijali koji ispoljavaju ovu pojavu imaju mogućnost mnogih fascinantnih aplikacija, iako praktična primena zavisi od vrste i mehanizma konverzije energije.

Procesi konverzije naviše se mogu podeliti na nekoliko vrsta, u zavisnosti od mehanizma kojim se konverzija energije dešava [6],[29]. Generalno, postoje procesi koji uključuju jedan foton (eng. *single-photon*) ili više fotona (*multi-photon*). Najpoznatiji jedan-foton proces je *anti-Stoksova emisija*, gde se apsorbuje jedan foton, i emituje jedan, više energije. Povećanje energije obično potiče od vibracije rešetke, na račun jednog ili više

fonona. Trake anti-Stoksove emisije se obično ispituju u Ramanskoj spektroskopiji, pošto se javljaju na tačno određenim energijama fonona rešetke matrice. Kod višefotonskih procesa, dva ili više apsorbovanih fotona se konvertuju u jedan emitovani, znatno više energije. Na slici 2.1.4. dat je pregled različitih procesa konverzije naviše [6]. Strelice naviše (naniže) označavaju prelaze ekscitacije (emisije), horizontalne isprekidane linije predstavljaju virtuelne nivoe, dok su tačkastim linijama obeleženi neradijativni procesi transfera energije.



Slika 2.1.4. Idealizovana šema energetskih nivoa kod različitih procesa konverzije naviše: (a) anti-Stoksova Ramanova emisija; (b) apsorpcija dva fotona; (c) stvaranje drugog harmonika; (d) kooperativna luminescenca; (e) kooperativna senzitivacija; (f) apsorpcija sa ekscitovanog stanja; (g) konverzija naviše transferom energije; (h) konverzija naviše transferom energije senzitora

Na slici 2.1.4.a opisuje se proces anti-Stoksove emisije. Pobuđuje se više vibraciono stanje osnovnog elektronskog stanja, i, nakon apsorpcije fotona, emisija se dešava sa nekog virtuelnog ekscitovanog stanja na realno osnovno stanje. Energija emisije je nešto viša od energije ekscitacije, a ta razlika je pokazatelj fononskog spektra materijala. Tipičan primer je silicijum koji pokazuje anti-Stoksovu Ramanovu emisiju sa efikasnošću $\sim 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{W}^*$, a iz razlike ekscitaciog i emisionog spektra mogu se odrediti neki fononski modovi silicijuma.

Šema 2.1.4.b ilustruje proces **apsorpcije dva fotona** (eng. *two-photon absorption*, TPA), koji se dešava kada energija jednog fotona nije dovoljna da premosti optički procep

* Pošto su procesi konverzije naviše nelinearni procesi, uobičajena efikasnost izražena u procentima nema fizičkog smisla jer ona linearno zavisi od intenziteta ekscitacije. Ovde se vrednosti za efikasnost normalizuju u odnosu na incidentni fluks i daju u $[\text{cm}^2/\text{W}]$ [29].

ali energija dva fotona jeste. Nije neophodno da dva apsorbovana fotona budu iste talasne dužine, mada je to najčešći slučaj. Potrebna je veoma intenzivna ekscitacija, pošto je simultana apsorpcija dva fotona osnovni proces, koji je mnogo manje efikasan od apsorpcije jednog. Pojavu apsorpcije dva fotona ispoljava $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$ sa efikasnošću $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$, koji emituje plavu svetlost jona Eu^{2+} nakon ekscitacije crvenom svetlošću rubinovog lasera.

Stvaranje drugog harmonika (eng. *second harmonic generation*, SHG) je prikazano na slici 2.1.4.c. Sa slike se vidi da je samo osnovni nivo stvarni nivo, a intermedijerni i ekscitovani nivoi su virtuelni. Ovo implicira da dva ekscitujuća fotona moraju biti koherentni. Dalje, zbog uslova simultane apsorpcije dva fotona, jačina oscilatora za ovaj prelaz je veoma mala. Konačno, kako je ekscitovano stanje virtuelno, njegovo vreme života će biti jednako nuli. Pojava stvaranja drugog harmonika ispoljavaju kristali KH_2PO_4 , sa efikasnošću $\sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{W}$. U ovom materijalu dva blisko-infracrvena fotona se „sumiraju” i stvaraju jedan zeleni foton, što se široko koristi u modernim laserima.

Proces **kooperativne luminescence** (eng. *cooperative luminescence*), pri kome dva različita aktivna jona uzastopno apsorbuju dva fotona i pobuđuju se, ilustrovan je na slici 2.1.4.d. Nakon pobuđivanja, oba jona istovremeno se vraćaju u svoja osnovna stanja emitujući jedan foton zbirne energije. Emisiona verovatnoća kooperativne luminescence je prilično mala jer se emisija dešava sa virtuelnog stanja. Dva aktivna jona ne moraju biti iste vrste, niti u istom ekscitovanom stanju, iako je to najčešći slučaj. Generalno, ako su joni u pobuđenim stanjima sa vremenima života τ_1 i τ_2 , tada će njihova kooperativna luminescencija imati vreme života τ_{coop} dato jednačinom:

$$\tau_{coop} = (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})^{-1}. \quad (2.1.12.)$$

Poznati primer materijala koji ispoljava kooperativnu luminescenciju jeste $\text{YbPO}_4:\text{Yb}^{3+}$, sa efikasnošću $\sim 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{W}$, gde dva pobuđena jona Yb^{3+} stvaraju jedan foton dvostruko veće energije, u zelenom delu spektra.

Slika 2.1.4.e prikazuje šemu **kooperativne senzitivacije**, procesa pri kome se dva različita aktivna jona pobuđuju uzastopnim apsorbovanjem dva fotona. Tada se energija ekscitovanih jona prenosi na drugi jon, pobuđujući njega u stanje definisano sumom energija dva, u početku apsorbovana, fotona. Kako je konačno pobuđeno stanje realno, za razliku od kooperativne luminescence, kooperativna senzitivacija je znatno efikasniji proces, a joni koji apsorbuju fotone ne moraju biti iste vrste. $\text{YF}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ pokazuje kooperativnu senzitivaciju terbijuma, Tb^{3+} , koja je potekla od jona iterbijuma, Yb^{3+} , sa efikasnošću od

$\sim 10^{-6}$ cm²/W. Ekscitovani joni Yb³⁺ simultano prenose svoju energiju jonima Tb³⁺, koji vrši emisiju.

Na slici 2.1.4.f-h ilustrovani su procesi konverzije naviše koji imaju najveće efikasnosti. To su **apsorpcija sa ekscitovanog stanja** (eng. *excited state absorption*, ESA), **konverzija naviše transferom energije** (eng. *energy transfer upconversion*, ETU), **konverzija naviše transferom energije senzitora** (eng. *sensitized energy transfer upconversion*), respektivno. Najznačajnija razlika u odnosu na procese na slici 2.1.4.a-e je u tome što ovi procesi konverzije naviše zavise od stvarnog intermedijernog stanja [29]. Ovo stanje mora imati konačno vreme života, dovoljno dugo da se omogući druga ekscitacija istog elektrona na još više pobuđene nivoe. Po pravilu, vreme života intermedijernog ekscitovanog stanja mora biti bar 1 μs. Kako su svi relevantni nivoi u ovim procesima stvarni, nije potrebna veoma velika snaga ekscitacije da bi se izazvala emisija; eksperimentalni podaci pokazuju da se koriste snage koje su za 5-10 redova veličina manje nego one potrebne za generaciju drugog harmonika ili apsorpciju dva fotona. Apsorpcija sa ekscitovanog stanja je snimljena kod kristala SrF₂:Er³⁺ (efikasnosti $\sim 10^{-5}$ cm²/W), gde joni erbijuma, Er³⁺, mogu apsorbovati do tri fotona talasne dužine 1 μm uzastopno, stvarajući emisiju u crvenoj, zelenoj ili plavoj oblasti spektra. YF₃:Er³⁺ ispoljava konverziju naviše transferom energije sa efikasnošću $\sim 10^{-3}$ cm²/W. Pri tome jedan jon erbijuma prenosi energiju na drugi, već pobuđeni jon, omogućavajući konverziju fotona talasne dužine 1.5 μm u foton zelene spektralne oblasti. Konačno, konverzija naviše transferom energije senzitora se javlja kod NaYF₄:(Tm³⁺, Yb³⁺) sa efikasnošću $\sim 10^{-1}$ cm²/W. Tri ili četiri blisko-infracrvena fotona kojima se ekscituje jon Yb³⁺ se prenose jedan po jedan na Tm³⁺, rezultujući emisijom u ljubičastoj i ultraljubičastoj oblasti [6].

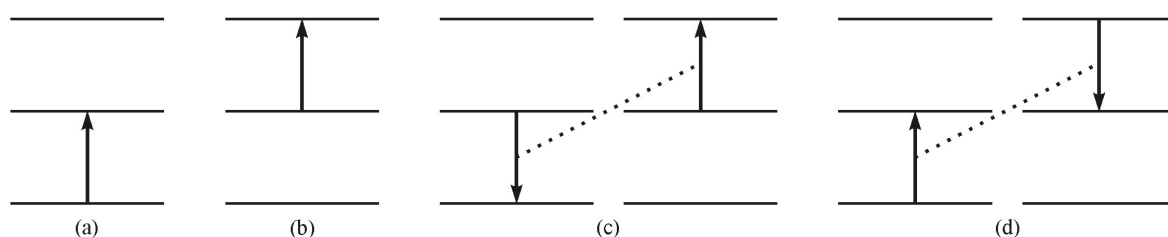
U realnosti se mogu dešavati i komplikovaniji procesi, odnosno, različiti mehanizmi konverzije naviše se mogu odigravati istovremeno, i njihovi efekti mogu uslovljavati ili pojačavati jedan drugog [29].

2.1.3.1. Teorija konverzije naviše

Kada se govori o procesima prikazanim na slici 2.1.4.f-h, koji se u užem smislu nekad nazivaju konverzijom naviše, mogu se klasifikovati prema tome da li u njima učestvuju joni iste ili različite vrste (da li u materijalu postoji senzitor ili ne) [6]. U oba slučaja fosfor najpre apsorbuje dva ili više fotona uzastopno, nakon čega emituje jedan foton više energije. Pri tome najčešće postoji neki međukorak neradijativne relaksacije između apsorpcije dva (više) fotona i emisije. Međutim, kako to ne doprinosi novim fizičkim

fenomenima relevantnim za sam proces konverzije naviše, procesi relaksacije se mogu u razmatranju zanemariti.

Slika 2.1.5. šematski prikazuje četiri najbitnija mehanizma koji se javljaju u procesu konverzije naviše. U prva dva mehanizma, slika 2.1.5.a-b, materijal se pobuđuje iz osnovnog (eng. *ground state absorption*, GSA), ili iz već pobuđenog stanja (ESA). Ukoliko su dva jona u pobuđenom stanju, može se desiti konverzija naviše transferom energije (ETU), slika 2.1.5.c. Kao rezultat toga jedan od jona se vraća u niže (ne nužno i osnovno) energetsko stanje a drugi prelazi u više energetsko stanje. Mehanizam unakrsne relaksacije (eng. *cross-relaxation*), slika 2.1.5.d, je obrnut od konverzije naviše transferom energije - prvi jon se pobuđuje u više energetsko stanje na račun energije de-ekscitacije drugog jona. Za fosforne materijale sa konverzijom naviše transfer energije je poželjan proces, dok se unakrsna relaksacija smatra gubitkom.



Slika 2.1.5. Osnovni mehanizmi koji učestvuju u konverziji naviše: (a) apsorpcija sa osnovnog stanja, GSA; (b) apsorpcija sa ekscitovanog stanja, ESA; (c) konverzija naviše transferom energije, ETU; (d) unakrsna relaksacija

Pojavu konverzije naviše obično ispoljavaju trovalentni joni lantanida, jer imaju više od jednog metastabilnog elektronskog nivoa, što je osnovni uslov za tu pojavu. Kod f - f elektronskih prelaza jona lantanida samo je mali pomeraj između osnovnog i pobuđenog stanja duž konfiguracione koordinate, pa se u tom slučaju *slabog kuplovanja* (eng. *weak coupling*) konstanta brzine multifononske (neradijativne) relaksacije može opisati sledećom relacijom:

$$k_{NR} \propto \exp\left(-\beta \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{\max}}\right), \quad (2.1.13.)$$

koja pokazuje da se konstanta brzine neradijativne relaksacije, k_{NR} , eksponencijalno smanjuje sa povećanjem energetskog procepa ΔE . Ovde je β konstanta specifična za materijal, a $\hbar\omega_{\max}$ najviši vibracioni mod. Pravilo kod sistema sa f - f elektronskim prelazima jeste da je radijativna relaksacija dominantna ukoliko je energetski procep do prvog nižeg elektronskog nivoa više od 5 puta veći od fonona najviše energije ($\Delta E > 5\hbar\omega_{\max}$) [6].

2.1.3.2. Apsorpciona i ekscitaciona spektroskopija

U apsorpcionoj spektroskopiji jona retkih zemalja vrlo se često koristi Judd-Ofelt teorija za izračunavanje apsorpcionih jačina relevantnih $4f-4f$ elektronskih prelaza [6]. Kod fosfora sa konverzijom naviše, gde je direktno merenje apsorpcionih jačina pobuđenih stanja često nemoguće, Judd-Ofelt teorija može biti vrlo korisna. Po ovoj teoriji, polazno i konačno stanje apsorpcionog prelaza su obeleženi kao $|JLS\rangle$ i $|J'L'S'\rangle$, respektivno. J , L , i S predstavljaju kvantne brojeve ukupnog spin-orbitalnog, orbitalnog, i spinskog momenta, respektivno, i o njima će više biti reči u narednim poglavljima. Judd i Ofelt su nezavisno izveli jednačinu za jačinu oscilatora $4f-4f$ elektronskog prelaza kao funkciju indeksa refrakcije materijala, energije pobuđivačke svetlosti, redukovanih matričnih elemenata i eksperimentalnih parametara koji zavise od vrste jona lantanida i njegovog koordinacionog okruženja i nalaze se fitovanjem [30]-[32]. Koristeći ovu teoriju i poznavajući eksperimentalne parametre za neki jon, može se proceniti gde će se desiti apsorpcija. Judd-Ofelt teorija se pokazala vrlo korisnom za istraživanje fosfora sa konverzijom naviše, pogotovo kada se apsorpcija sa osnovnog stanja i apsorpcija sa ekscitovanog stanja ne poklapaju po pobuđivačkoj energiji. Njenom primenom se mogu izračunati apsorpcioni spektri svakog koraka apsorpcije posebno (GSA ili ESA) [6]. U slučajevima gde je dominantan proces transfera energije (senzitora), n fotona se apsorbuje od strane jona i prenosi na emitujući jon, a oblik ekscitacionog spektra će zavisi od broja apsorbovanih fotona [6]. Mehanizam ekscitacije se može ispitivati i korišćenjem dve pobuđivačke energije istovremeno, od kojih se jedna menja a druga ostaje ista. Na taj način se dobija maksimalan emisioni odziv. Takođe, ukoliko postoje, aktiviraju se različiti mehanizmi ekscitacije koji se javljaju pri različitim energijama [6].

2.1.3.3. Vremenska evolucija emisije konverzije naviše

Uvid u prisutne mehanizme konverzije naviše može dati i tehnika vremenske evolucije emisionog intenziteta. Bazirana je na veoma brznoj ekscitaciji i praćenju vremenske zavisnosti intenziteta emisije, i daje jasnu razliku između ESA i ETU procesa. U skladu sa jednačinom (2.1.6.) može se definisati broj elektrona u gornjem pobuđenom stanju, $N_2(t)$, (stanju iz koga se vrši emisija nakon konverzije naviše) za ESA proces:

$$N_2^{ESA}(t) \propto \exp(-k_{UC}t), \quad (2.1.14.)$$

gde je k_{UC} konstanta brzine emisije sa ovog stanja (recipročna vrednost vremena života stanja). Kod ETU procesa elektronima se naseljavaju dva stanja, najpre intermedijerno, a

zatim i stanje sa koga se vrši emisija, pa se mogu definisati odgovarajući brojevi elektrona u tim stanjima [6]:

$$\frac{\partial N_1(t)}{\partial t} = -k_{IG}N_1(t) - 2k_T[N_1(t)]^2, \text{ i} \quad (2.1.15.)$$

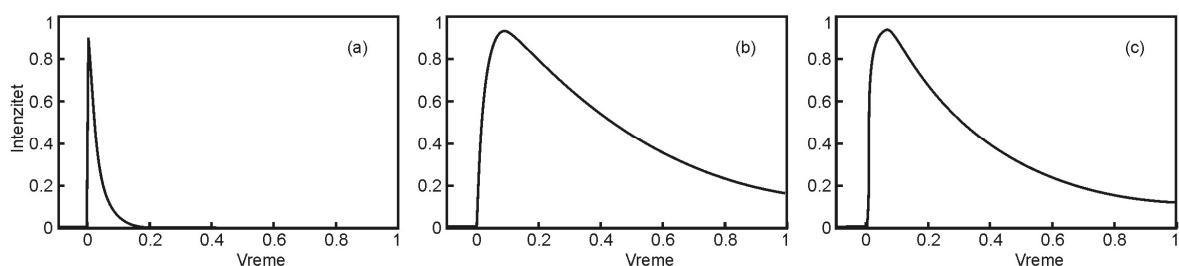
$$\frac{\partial N_2(t)}{\partial t} = +k_T N_1(t) - k_{UC}N_2(t), \quad (2.1.16.)$$

gde su $N_1(t)$ i $N_2(t)$ brojevi elektrona u intermedijernom i konačnom stanju, a pojedinačni koraci koji se pri ETU procesu dešavaju opisani su konstantama brzine: k_{IG} (emisija sa intermedijernog na osnovno stanje), k_T (transfer energije sa intermedijernog na konačno stanje) i k_{UC} (emisija sa konačnog ekscitovanog stanja na osnovno). Faktor 2 i kvadrat u jednačini (2.1.15.) su posledica toga da su pri ETU procesu dva jona u svojim pobuđenim stanjima i simultano prenose energiju, jedan u više, emitujuće stanje, a drugi se vraća u osnovno stanje. Rešavanjem ovih jednačina dobijaju se konačni izrazi za broj elektrona u intermedijernom i konačnom stanju, respektivno:

$$N_1(t) \propto \exp[(k_T - k_R)t], \text{ i} \quad (2.1.17.)$$

$$N_2^{ETU}(t) \propto (1 - \exp[(k_T + k_{UC} - k_R)t])\exp(-k_{UC}t). \quad (2.1.18.)$$

Upoređivanjem izraza za $N_2^{ESA}(t)$ i $N_2^{ETU}(t)$ vidi se da se na osnovu vremenske evolucije intenziteta emisije može zaključiti o kom mehanizmu konverzije naviše se radi. To je šematski prikazano na slici 2.1.6. Kada su prisutna oba mehanizma, ESA i ETU (slika 2.1.6.c), na osnovu oblika krive zavisnosti intenziteta emisije od vremena, fitovanjem se može odrediti i udeo jona koji ispoljavaju pojedini mehanizam.



Slika 2.1.6. Vremenska evolucija emisionog intenziteta konverzije naviše, nakon veoma kratkog ekscitujućeg pulsa: (a) apsorpcija sa pobuđenog stanja, ESA; (b) transfer energije, ETU; (c) konverzija naviše sa mešovitim mehanizmom ESA i ETU

2.1.3.4. Zavisnost konverzije naviše od snage

Mehanizmi konverzije naviše mogu se izučavati praćenjem zavisnosti intenziteta emisije od snage ekscitacije. Teoretskim razmatranjima se mogu izvesti jednačine koje povezuju broj elektrona naseljenih na pojedinim emitujućim stanjima i snagu izvora pobude [33],[34]. U Tabeli 2.1 date su teorijski izvedene zavisnosti gustine naseljenosti, N_i , nekog pobuđenog stanja $|i\rangle$, i intenziteta emisije konverzije naviše sa tog stanja, od snage, P , za tri glavna mehanizma konverzije naviše. Ukupan broj pobuđenih stanja posmatranog jona i broj fotona koji učestvuje u ekscitaciji je obeležen sa n . Eksperimentalno, ovo se postiže snimanjem serije emisionih spektara konvertujućeg fosfora menjajući snagu pobude za nekoliko redova veličina, koristeći neutralne filtere. Prevođenjem intenziteta emisije u fluks fotona pri konstantnoj energiji, integral relevantnih emisionih traka se prikazuje u funkciji snage izvora u log-log obliku. Zatim se iz nagiba linearnog dela krive dobija broj fotona koji se apsorbuju, što ukazuje na prisutni mehanizam konverzije naviše [35]-[38]. Kod fosfora koji imaju veoma brze transfere energije, pa je teško doći do podataka o vremenskoj evoluciji emisije, ovaj metod ispitivanja mehanizma konverzije naviše je nezamenljiv.

Tabela 2.1. Teorijski izvedene zavisnosti intenziteta emisije konverzije naviše od snage [33],[34]

Mehanizam konverzije naviše	Prelaz sa stanja	Zavisnost od snage
ESA	$ i\rangle, i < n$	$N_i \propto P^0$
	$ i\rangle, i = n$	$N_i \propto P^1$
ETU	$ i\rangle, i < n$	$N_i \propto P^{1/2}$
	$ i\rangle, i = n$	$N_i \propto P^1$
ETU senzitora	$ i\rangle, i < n$	$N_i \propto P^1$
	$ i\rangle, i = n$	$N_i \propto P^2$

2.1.3.5. Fosfori sa konverzijom naviše

Većina poznatih konvertujućih fosfora sadrži trovalentne jone retkih zemalja kao aktivne komponente u kojima se dešava konverzija naviše. Najčešće su to joni prazeodijuma, Pr^{3+} , neodijuma, Nd^{3+} , erbijuma, Er^{3+} , tulijuma, Tm^{3+} , i iterbijuma, Yb^{3+} . Ti joni imaju više metastabilnih elektronskih nivoa, koji pružaju mogućnost pobuđivanja

različitim energijama, a pre svega u bliskoj infracrvenoj oblasti koristeći jeftine blisko-infracrvene laserske diode [36],[37],[39]-[42]. Kao matrica za jone erbijuma i iterbijuma najefikasniji se pokazao kristal NaYF_4 jer ima veoma niske energije fonona kristalne rešetke. Takođe, ne zahteva visoke snage pobuđivanja i efikasan je na sobnoj temperaturi, što sugeriše potencijalnu primenu $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ fosfora u vidu lasera ili displeja [6]. Fluoridna i germanatna stakla, u formi balka ili optičkih vlakana, obično služe kao matrice za jone prazeodijuma i neodijuma.

Danas su u upotrebi tri glavne vrste lasera koji rade po principu konverzije naviše. Najpre, to su ZBLAN ($\text{ZrF}_4\text{-BaF}_2\text{-LaF}_3\text{-AlF}_3\text{-NaF}$) vlakna dopirana jonima Tm^{3+} , koji, nakon pobuđivanja na oko 1120 nm, emituju plavu svetlost na oko 480 nm. Zatim, laser $\text{LiYF}_4:\text{Er}^{3+},\text{Yb}^{3+}$ koji radi na sobnoj temperaturi i emituje zelenu svetlost na 551 nm, nakon pobuđivanja titanijum-safirnolampom na oko 955-970 nm. Dodavanjem jona Yb^{3+} (kodopiranjem) se postiže efikasnija ekscitacija viših nivoa lasera putem transfera energije senzitora. Postoje i laseri na bazi jona Pr^{3+} , koji se pobuđuju fotonima od 850 nm (apsorpcija sa osnovnog stanja) ili 1035 nm (apsorpcija sa pobuđenog stanja), i emituju svetlost različitih talasnih dužina u vidljivoj oblasti, u zavisnosti od toga na koje finalno stanje se spušta jon nakon emisije. Moguća je emisija jona Pr^{3+} u crvenoj (635 nm), narandžastoj (605 nm), zelenoj (520 nm) ili plavoj (491 nm) oblasti.

Pored jona retkih zemalja, i joni prelaznih metala su veoma atraktivni fosfori sa konverzijom naviše upravo zbog pristupačnosti svojih optički aktivnih *d*- orbitala. Jedan od prvih konvertujućih fosfora sa prelaznim metalom kao aktivnim jonom bio je monokristal $\text{MgF}_2:\text{Ni}^{2+}$ [43]. Pored jona nikla, ispitivani su i joni Mn^{2+} , Cr^{3+} , Ti^{2+} , Re^{4+} , Os^{4+} , Mo^{3+} u kristalnim matricama različitih halida [44]. Takođe, interesantno je kombinovano dopiranje jedne matrice jonima retkih zemalja i prelaznih metala, koje daje mogućnost inovativnih kooperativnih mehanizama konverzije naviše, a izborom matrice se može optimizovati emisija prelaznog metala [45],[46].

2.2. Struktura energetskih nivoa kod višeelektronskih atoma

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

- Kulonova interakcija između svakog elektrona i jezgra,
- Kulonova interakcija između svakog pojedinačnog elektrona i ostalih elektrona,
- spin-orbitalna interakcija,

- spin-spin interakcija (interakcija spinskih magnetnih momenata), i
- interakcija spinskih i orbitalnih magnetnih momenata sa magnetnim momentom jezgra.

Proračun energetskih nivoa složenih atoma se zasniva na Šredingerovoj jednačini [47]. Najpre treba reći da se atom ili jon posmatra kao tačkasto jezgro beskonačne mase i naelektrisanja Ze , okruženo sa N elektrona, svaki sa masom m i naelektrisanjem $-e$. Nerelativistički hamiltonijan takvog sistema definiše se kao:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.2.1.)$$

gde je $\frac{p_i^2}{2m}$ kinetička energija i -tog elektrona, $\frac{Ze^2}{r_i}$ je njegova potencijalna energija u polju

jezgra, a $\frac{e^2}{r_{ij}}$ elektrostatička interakcija između i -tog i j -tog elektrona. Vektor položaja

između i -tog elektrona i jezgra obeležen je sa r_i a između dva elektrona sa r_{ij} . Međutim, bolji opis strukture energetskih nivoa atomskog sistema dobija se uračunavanjem i uticaja relativističkih efekata, odnosno, magnetnih interakcija elektronskih orbita i spinova. Spin-orbitalna interakcija je najdominantnija među njima, i uvođenjem odgovarajućeg člana jednačina (2.2.1.) postaje:

$$H = \sum_{i=1}^N \left[\frac{p_i^2}{2m} - \frac{Ze^2}{r_i} + \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \right] + \sum_{i>j=1}^N \frac{e^2}{r_{ij}}, \quad (2.2.2.)$$

gde je $\xi(r_i)$ radijalni operator koji predstavlja spin-orbitalnu interakciju, a \vec{l}_i i \vec{s}_i su orbitalni i spinski moment impulsa elektrona, respektivno. Iz date formule se vidi da je hamiltonijan sastavljen od nekoliko članova pa se može napisati u obliku:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO}, \quad (2.2.3.)$$

gde H_0 opisuje kinetičku i potencijalnu energiju elektrona u elektrostatičkom polju jezgra, H_C predstavlja Kulonovu interakciju između svakog zasebnog elektrona i ostalih elektrona, a H_{SO} predstavlja spin-orbitalnu interakciju. U opštem slučaju hamiltonijan ima više članova koji odgovaraju interakcijama nabrojanim na početku odeljka, ali ovde se uzimaju u obzir samo najintezivnije interakcije u atomu.

Tačno rešenje Šredingerove jednačine je nemoguće naći analitički za atome koji sadrže više od jednog elektrona, već je neophodna primena aproksimativnih modela. Uobičajena aproksimacija za rešavanje Šredingerove jednačine za složene atome jeste *aproksimacija centralnog polja*, kod koje se smatra da se svaki elektron kreće u polju jezgra, i u srednjem centralnom polju koje potiče od raspodele naelektrisanja ostalih elektrona [48],[49]. Tako se svakom individualnom elektronu i može dodeliti efektivni potencijal (sferne simetrije), U_{add} , koji modeluje Kulonov potencijal nastao od ostalih $N-1$ elektrona. Tada će potencijalna energija posmatranog elektrona u polju jezgra i ostalih elektrona biti:

$$U(r) = -\frac{Ze^2}{r} + U_{add}(r), \quad (2.2.4.)$$

Preostalih $N-1$ elektrona se mogu tretirati kao ekran postavljen između izabranih elektrona i jezgra i tada se efektivni potencijal može napisati kao $U_{add}(r) = \frac{\sigma(r)e^2}{r}$, gde je $\sigma(r)$ funkcija rastojanja koja ubraja dati efekat od ostalih elektrona. Zatim je

$$U(r) = -\frac{(Z - \sigma(r))e^2}{r} = -\frac{Z_{eff}(r)e^2}{r}, \quad (2.2.5.)$$

a $Z_{eff}(r)$ je efektivno naelektrisanje (u jedinicama elementarnog naelektrisanja) koje deluje na izabrani elektron na rastojanju r . Aproksimacija centralnog polja i uvođenje efektivnog potencijala daje vrlo dobre rezultate za elektrone iz spoljašnjih orbitala atoma (upravo one koji najčešće učestvuju u nastajanju optičkih spektara) [27]. Dalje je neophodno podsetiti se kvantnih brojeva elektrona u atomu - n (glavni, određuje pripadnost elektrona ljuski), l (orbitalni ili azimutalni, određuje pripadnost podljuski), m (magnetni, određuje pripadnost elektronskoj orbitali), i s (spinski, određuje smer spina elektrona).

Interakcije između elektrona u višeelektronskim atomima vode formiranju konačnog broja elektronskih stanja različite energije. Broj tih stanja zavisi od broja elektrona u atomu a njihove energije od rasporeda elektrona u orbitalama kao i od zajedničke orijentacije orbitalnih momenata elektrona.

2.2.1. Tipovi sprega orbitalnog momenta

Orbitalni momenti elektrona u delimično popunjenoj podljusci se kombinuju i daju ukupni orbitalni moment, u zavisnosti od vrste dominantne inter-elektronske interakcije.

Orbitalno kretanje i magnetni moment spina se kombinuju preko magnetne interakcije spinskog magnetnog momenta i magnetnog polja orbitalnog kretanja elektrona. Hamiltonijan koji opisuje spin-orbitalnu interakciju je uveden u prethodnom odeljku i definisan je kao:

$$H_{SO} = \sum_{i=1}^N \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i . \quad (2.2.6.)$$

Kako vrednosti članova H_C i H_{SO} zavise od atomskog broja Z , mogu se razmatrati različite aproksimacije hamiltonijana u zavisnosti od veličine atoma [47],[50].

2.2.1.1. LS sprega (Russell-Saunders sprega)

Za atome sa malim atomskim brojem Z Kulonova elektrostatička interakcija između svakog zasebnog elektrona i ostalih elektrona je veća od spin-orbitalne interakcije, $H_C \gg H_{SO}$, pa se hamiltonijan može predstaviti u obliku [47],[50]:

$$H = H_0 + H_C . \quad (2.2.7.)$$

U takvim atomima se najpre kombinuju orbitalni momenti svakog od elektrona tako da čine ukupni orbitalni moment:

$$\vec{L} = \sum_{i=1}^N \vec{l}_i . \quad (2.2.8.)$$

Zatim se na isti način formira ukupni spinski moment:

$$\vec{S} = \sum_{i=1}^N \vec{s}_i . \quad (2.2.9.)$$

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

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} . \quad (2.2.10.)$$

Uobičajeno je da se elektronska stanja (optički termovi) u slučaju LS sprege obeležavaju sa:

$${}^M L_J, \quad (2.2.11.)$$

gde se orbitalni moment impulsa, L , označava slovima $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$, što odgovara vrednostima $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$, respektivno. M predstavlja multipletnost terma; ona definiše broj nivoa u finoj strukturi terma i može imati vrednosti [27]:

$$\begin{aligned} M &= 2S + 1, \text{ za } L \geq S, \text{ i} \\ M &= 2L + 1, \text{ za } L < S. \end{aligned} \quad (2.2.12.)$$

Ukupni ugaoni moment impulsa, J , može imati vrednosti:

$$\begin{aligned} J &= L + S, L + (S - 1), L + (S - 2), L + 1, L, L - 1, L - (S - 2), L - (S - 1), L - S, \\ &\quad \text{za } L \geq S, \text{ i} \\ J &= S + L, S + (L - 1), S + (L - 2), S + 1, S, S - 1, S - (L - 2), S - (L - 1), S - L, \\ &\quad \text{za } L < S. \end{aligned} \quad (2.2.13.)$$

Treba istaći da ukupni orbitalni kvantni broj L može imati samo celobrojne vrednosti, dok ukupni ugaoni kvantni broj J može imati celobrojne ili polovine celobrojne vrednosti, u zavisnosti od vrednosti spinskog kvantnog broja S .

2.2.1.2. *jj* sprega

Za atome sa velikim atomskim brojem Z spin-orbitalna interakcija je mnogo jača od Kulonove elektrostatičke interakcije između elektrona (spin-orbitalna interakcija je proporcionalna četvrtom stepenu atomskog broja). Dakle, važi da je $H_c \ll H_{so}$, pa se hamiltonijan za višeelektronske atome može predstaviti u obliku [47],[50]:

$$H = H_0 + H_{so}. \quad (2.2.14.)$$

U ovom slučaju, najpre se kombinuju spinski i orbitalni moment svakog elektrona posebno, da se dobije ukupni ugaoni moment svakog individualnog elektrona:

$$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i, \quad (2.2.15.)$$

a zatim se ti pojedinačni momenti elektrona sabiraju da daju ukupan ugaoni moment atoma:

$$\vec{J} = \sum_{i=1}^N \vec{j}_i. \quad (2.2.16.)$$

Slučaj jj sprege se obično razmatra samo kod najtežih atoma (npr. aktinida) ili za lakše atome u visoko jonizovanim stanjima.

2.2.1.3. Mešovita spregra

Ukoliko su elektrostatičke interakcije u višeelektronskom atomu istog reda veličine kao i spin-orbitalne interakcije, $H_c \sim H_{so}$, oba ova člana hamiltonijana treba da budu uključeni u Šredingerovu jednačinu za dati atom. Tada ne dolazi do cepanja atoma na odvojene sisteme sa približno nezavisnim momentima impulsa. U ovoj sprezi deo elektrona se kombinuje prema jj sprezi, a deo prema LS sprezi. Ukupan moment impulsa se obrazuje iz sume ukupnih momenata impulsa ovih grupa elektrona [47],[50].

2.3. Izborna pravila radijativnih prelaza

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

$$\hat{p} = -e\hat{r}, \quad (2.3.1.)$$

gde je \hat{r} operator vektora položaja elektrona, određena je integralom $\int \psi_i^* \hat{p} \psi_j d\tau$ definisanim jednačinom (2.1.9.). Ako je taj integral jednak nuli, prelaz će biti zabranjen. Treba reći da direktno rešavanje integrala može biti veoma komplikovan posao. Međutim, postoje pravila pomoću kojih se utvrđuje da li je njegova vrednost jednaka nuli ili nije, i bez direktnog rešavanja. Ta pravila se nazivaju *izborna pravila* [47].

Najpre treba primetiti da je dipolni operator ustvari operator koordinate (pomnožen sa $-e$), pa se može predstaviti preko x , y , i z komponentata radijus vektora \hat{r} :

$$\begin{aligned} x_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{x} \psi_j d\tau, \\ y_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{y} \psi_j d\tau, \\ z_{ij} &= \int \psi_i^* \hat{z} \psi_j d\tau. \end{aligned} \quad (2.3.2.)$$

Rešavanje ovog sistema jednačina se vrši tako što se najpre talasne funkcije stanja predstave u obliku proizvoda radijalne talasne funkcije i Ležandrovih polinoma. Prelaskom u sferni koordinatni sistem i primenom određenih algebarskih transformacija dobija se novi sistem jednačina u kome figurišu kvantni brojevi n , l , i m . Ova izvođenja su izvan obima ove disertacije ali mogu se naći detaljno objašnjena u literaturi [27]. Konačno, izvodi se zaključak da su ti integrali različiti od nule ako i samo ako $m' = m \pm 1$ ili $m' = m$, gde su m' i m magnetni kvantni brojevi stanja između kojih se prelaz dešava. Na taj način se dobija *izborno pravilo za kvantni broj m* : prelaz električnog dipola između dva stanja je dozvoljen samo ako je razlika magnetnih kvantnih brojeva ta dva stanja:

$$\Delta m = 0, \pm 1. \quad (2.3.3.)$$

Sličnim zaključivanjem izvodi se *izborno pravilo za kvantni broj l* : prelaz električnog dipola između dva stanja je dozvoljen samo ako je zadovoljena jednakost:

$$\Delta l = \pm 1. \quad (2.3.4.)$$

Oba navedena izborna pravila moraju biti ispunjena istovremeno da bi električno dipolni prelaz između dva stanja bio dozvoljen.

Druga formulacija izbornog pravila za kvantni broj l se može definisati koristeći koncept *parnosti stanja* [5],[27],[47]. Talasne funkcije ψ_{nlm} se ponašaju na dva različita načina, ako se razmatra inverziona transformacija koordinata. Transformacijom koordinata u sfernom sistemu dobija se $r \rightarrow r$, $\theta \rightarrow \pi - \theta$, $\varphi \rightarrow \pi + \varphi$. Prilikom transformacije koordinata radijalni deo ne menja znak, dok ugaoni zahteva množenje sa $(-1)^l$. Kao posledica ovoga, mogu se razlikovati dve situacije: ako je l paran broj onda talasna funkcija ne menja svoj znak (kaže se da je talasna funkcija parna); ako je l neparan broj onda talasna funkcija menja svoj znak (kaže se da je talasna funkcija neparna).

Električni dipolni operator (jednačina (2.3.1.)) je neparna funkcija koordinate. Kako se verovatnoća prelaza, definisana jednačinom (2.1.9.), nalazi integracijom u celom prostoru, ovaj integral će biti jednak nuli ako je podintegralna funkcija neparna, odnosno, različit od nule ako je ona parna. Zbog toga proizvod funkcija inicijalnog i finalnog stanja prelaza mora biti neparna funkcija (da bi cela podintegralna funkcija bila parna), kako bi integral bio različit od nule, a prelaz dozvoljen. Drugim rečima, dva stanja između kojih se dešava prelaz električnog dipola moraju biti različite parnosti. Ovako definisano izborno pravilo se još naziva i *Laporteovo izborno pravilo*.

Laporteovo izborno pravilo može biti narušeno u nekoliko slučajeva različitih interakcija talasne funkcije [51]:

1. *Elektron-fonon interakcija.* U slučaju interakcije sa nekim vibracionim modovima kristalne rešetke matrice, parna talasna funkcija može dobiti delimično neparan karakter i time prelaz može postati dozvoljen.
2. *Interakcija sa višim orbitalama.* Mešanjem talasnih funkcija različitih orbitala, talasnim funkcijama se može dodati neparan karakter. Ova interakcija zavisi od simetrije okruženja jona, i generalno je izraženija u okruženjima bez centra simetrije.
3. *Interakcija sa orbitalama liganada.* U kovalentnim kristalima može doći do mešanja talasne funkcije aktivnog jona sa orbitalama atoma liganada koji ga okružuju, i stvaranja delimično neparanog karaktera talasne funkcije.

Izborno pravilo po spinu nalaže da pri prelazu električnog dipola spin elektrona treba da bude očuvan, odnosno:

$$\Delta S = 0. \quad (2.3.5.)$$

Ovo izborno pravilo je narušeno u slučaju spin-orbitalne interakcije.

2.3.1. Izborno pravilo za kvantni broj J

Kod jona retkih zemalja, kod kojih su delimično popunjene $4f$ orbitale optički aktivne, izborno pravilo za ukupni kvantni broj J izveli su Judd i Ofelt [30],[31] i ono glasi:

$$|\Delta J| \leq 6, \quad (2.3.6.)$$

odnosno, prelaz električnog dipola je dozvoljen ako je razlika ukupnih kvantnih brojeva ≤ 6 . Izuzetak su sledeći $J \rightarrow J$ prelazi: prelaz $0 \rightarrow 0$ je zabranjen, a $0 \rightarrow 1$, $0 \rightarrow 3$, i $0 \rightarrow 5$ prelazi se javljaju kao veoma slabi u jonima retkih zemalja koji imaju neparan broj elektrona [52]. Za prelaze magnetnog dipola važi da su dozvoljeni ako je:

$$|\Delta J| = 0, \pm 1, \quad (2.3.7.)$$

sa izuzetkom $0 \rightarrow 0$ prelaza.

2.4. Joni u kristalnom polju

Optički aktivan jon inkorporiran u kristalnu rešetku matrice interaguje sa kristalnom rešetkom, koja utiče na njegove optičke osobine tako da se njegov hamiltonijan, definisan jednačinom (2.2.3.), uvećava za član uticaja kristalnog polja i postaje:

$$H = H_0 + H_C + H_{SO} + H_{CF}, \quad (2.4.1.)$$

gde je H_{CF} član interakcije elektrona sa kristalnim poljem (eng. *CF-crystal field*) nastalim od jona kristalne rešetke. Poslednja tri člana u jednačini (2.4.1.) se mogu smatrati relativno malim perturbacijama (u odnosu na hamiltonijan slobodnog jona) koje mogu pomerati i/ili cepati energetske nivoe slobodnog jona. U zavisnosti od veličina ta tri člana, različiti slučajevi se razlikuju [53]:

1. *Slabo kristalno polje*, kada je jačina kristalnog polja znatno manja od jačina Kulonovih i spin-orbitalnih interakcija ($H_{CF} < H_C, H_{SO}$). Ovo je obično slučaj kod jona retkih zemalja, kod kojih su nepopunjene $4f$ orbitale zaštićene od uticaja kristalnog polja spoljašnjim $5s$ i $5p$ orbitalama. Tada se cepanje energetskih nivoo jona pod uticajem kristalnog polja može naći primenom H_{CF} operatora na $|JM\rangle$ talasne funkcije (koje su svojstvene funkcije ukupnog operatora magnetnog momenta $J = L + S$).
2. *Srednje kristalno polje*, kada je jačina kristalnog polja znatno veća od jačine spin-orbitalne interakcije, ali i značajno manja od Kulonove interakcije ($H_{SO} < H_{CF} < H_C$). Ovo generalno važi za jone sa delimično popunjenim $3d$ orbitalama. Tada se cepanje energetskih nivoo jona pod uticajem kristalnog polja može naći primenom H_{CF} operatora na $|LM\rangle$ talasne funkcije (koje su sopstvene funkcije operatora orbitalnog momenta L). Nakon toga, ukoliko je potrebno, spin-orbitalna interakcija se može uključiti primenom operatora H_{SO} na sopstvene funkcije H_{CF} operatora.
3. *Jako kristalno polje*, ukoliko je jačina kristalnog polja najveća od svih perturbacija ($H_C, H_{SO} < H_{CF}$), što je generalno slučaj kod jona sa delimično popunjenim $4d$ i $5d$ orbitalama. Tada se d orbitale cepaju pod uticajem kristalnog polja a zatim popunjavaju elektronima u skladu sa Kulonovom i spin-orbitalnom interakcijom između njih. Kulonov i spin-orbitalni operator su tada mala perturbacija primenjena na $|\gamma\Gamma\rangle$ talasne funkcije (gde je Γ ireducibilna prezentacija odgovarajuće tačkaste

grupe simetrije kristalnog polja a γ je red odgovarajuće matrice ireducibilne prezentacije).

2.5. Elementi retkih zemalja

Retke zemlje je trivijalni naziv koji se koristi za grupu od 17 elemenata Periodnog sistema: skandijum, itrijum i set lantanoida, od lantana do lutecijuma (atomske brojevi 21, 39 i 57-71). Samo ime *retke zemlje* nije ispravno, jer u pitanju nisu niti retki elementi ni zemlje. U vreme njihovog otkrića oksidi ovih elemenata smatrani su retkim mineralima, pa odatle potiče ime. Reč *lantanid*, koja se takođe koristi kao naziv za elemente retkih zemalja, potiče od grčke reči *λανθηανειν* koja ima značenje „sakriven“. Ovaj naziv je sasvim prikladan s obzirom na to da je naučnicima bilo potrebno više od jednog veka da ih razdvoje i sve otkriju [54]. Joni retkih zemalja se mogu unositi kao dopanti u kristalnu rešetku različitih kristalnih materijala za raznovrsne tehnološke aplikacije zasnovane na luminescenci, kao što su kristalni laseri, katodne cevi, elektroluminescentni uređaji, fosfori. Joni se u kristalnu matricu, gde zamenjuju jone domaćina u rešetki, unose u maloj količini, tako da se interakcije između susednih dopantnih jona mogu zanemariti. Njihovim ubacivanjem u kristalnu matricu menjaju im se spektralne karakteristike (pozicija, širina i intenziteti luminescentnih i apsorpcionih traka) u odnosu na slobodne jone u gasnoj fazi. Kada se nalaze u kristalnoj strukturi retke zemlje se najčešće nalaze u trovalentnom stanju (RE^{3+}), mada je moguće i dvovalentno stanje (RE^{2+}).

Elektronska konfiguracija lantanida, sa rastućim energijama elektrona, odgovara formuli:

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^n 5d^m, \quad (2.5.1.)$$

gde n uzima vrednosti od 0 do 14, a m može biti 0 ili 1. Joni se formiraju uklanjanjem 6s i/ili 5d elektrona, ostavljajući optički aktivne 4f orbitale unutar popunjenih 5s i 5p ljuski. Joni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , koji nemaju slobodnih 4f elektrona, nemaju ni elektronske nivoe koji mogu uzrokovati ekscitaciju ili luminescencu u vidljivoj oblasti spektra. Nasuprot tome, joni od Ce^{3+} do Yb^{3+} , čije su 4f orbitale delimično popunjene, imaju karakteristične energetske nivoe i pokazuju raznovrsne luminescentne osobine u i oko vidljivog regiona [3]. Elektronska konfiguracija lantanida je prikazana u Tabeli 2.2, zajedno sa oznakama osnovnih energetskih nivoa jona, dobijenim u skladu sa razmatranjima iz poglavlja 2.2.1. Elektronska struktura atoma i jona retkih zemalja odgovara normalnom ili Russel-Saunders-

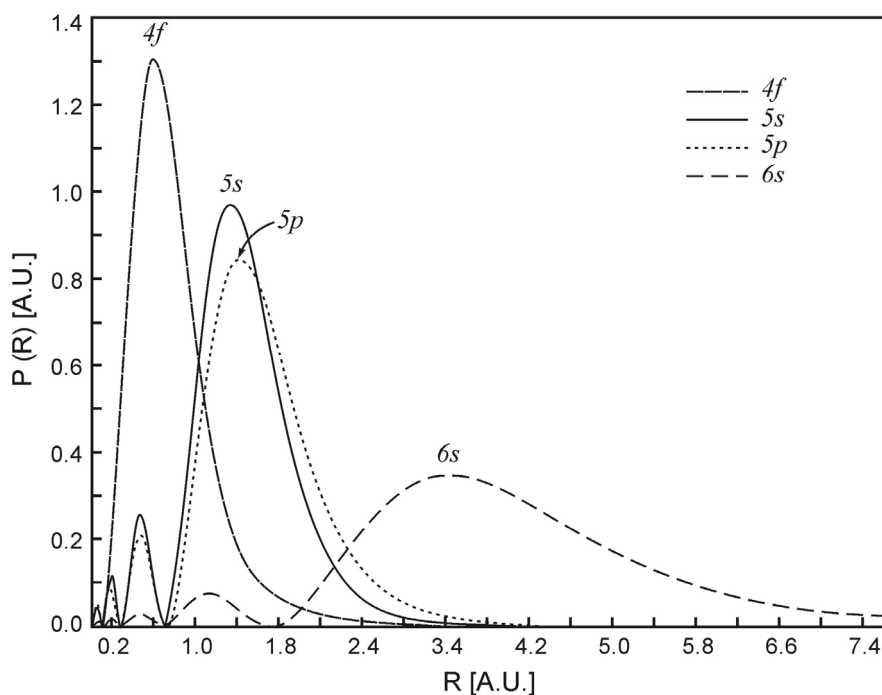
ovom modelu sprezanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). Štaviše, oni se zbog malog radijusa $4f$ orbitala odlikuju izrazito jakom LS spregom. Orbitalni momenti pojedinih elektrona sabiraju se u ukupni orbitalni moment atoma L , a na isti način i spinski momenti se sabiraju i daju ukupni spinski moment atoma S . U okviru modela LS sprege, spin-orbitalna interakcija dovodi do zavisnosti energije atoma od uzajamne orijentacije ukupnog orbitalnog i spinskog momenta, usled čega se pojavljuje skup podnivoa (multipleta) čija energija zavisi od vrednosti kvantnog broja J operatora ukupnog ugaonog momenta. Bogata struktura energetske nivoa retkih zemalja je ono što ih čini izuzetno efikasnim u konverziji upadnog zračenja u svetlost različitih talasnih dužina.

Tabela 2.2. Elektronske konfiguracije trovalentnih jona retkih zemalja rednog broja Z [3]

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

2.5.1. Luminescentne osobine jona retkih zemalja

Kada se joni retke zemlje ubace u kristalnu rešetku matričnog materijala, postaju izloženi dejstvu kristalnog polja atoma koji ih okružuju. Međutim, kako su kod njih optički aktivne $4f$ orbitale zaštićene potpuno popunjenim spoljašnjim $5s$ i $5p$ orbitalama, uticaj kristalnog polja na te jone je mali [3],[4],[26]. Ovo je ilustrovano na slici 2.5.1. gde je prikazana radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja $4f$, $5s$, $5p$, $6s$ elektrona za jon Gd^{+} [52]. Vidi se da se $4f$ elektroni nalaze duboko unutar jona, zaklonjeni od dejstva kristalnog polja u kome se jon nalazi spoljašnjim $5s$, $5p$ i $6s$ elektronima. Ova zavisnost predstavlja rastojanje elektrona od njihovog jezgra, a samim tim i rastojanje od okolnih jona kristalne rešetke. Odnosno, što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu rešetku. Intenzitet kristalnog polja opada sa kvadratom rastojanja, tako da se u slučaju lantanida valentni $4f$ elektroni nalaze na dovoljno velikim rastojanjima od susednih jona. Kako je uticaj kristalnog polja na njih mali, kaže se da se energetske nivoe slobodnih jona retkih zemalja pri ubacivanju u kristalnu rešetku nekog materijala razdvajaju na više finih termova pre svega usled spin-orbitalne interakcije.

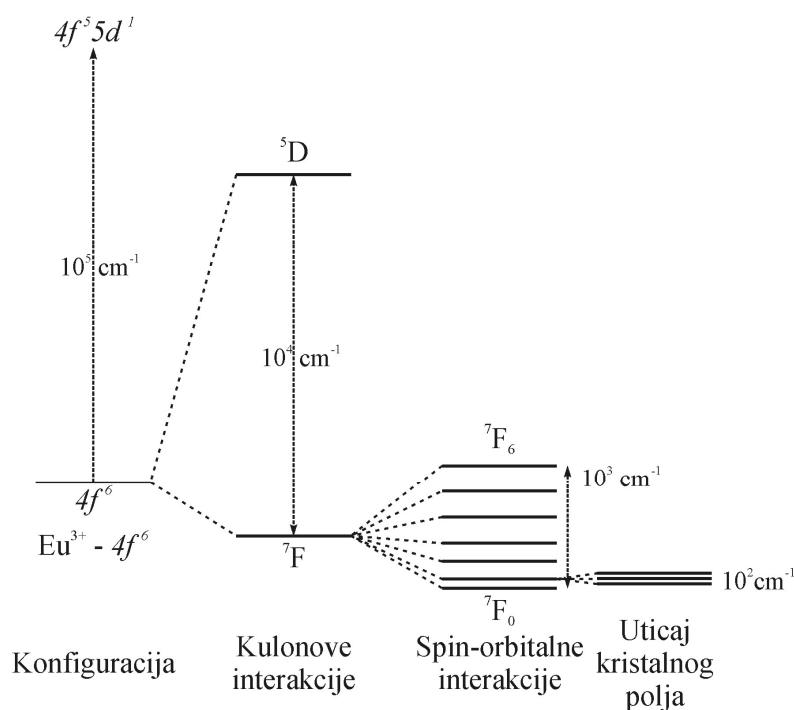


Slika 2.5.1. Radijalna distribucija naelektrisanja radijalne talasne funkcije $4f$, $5s$, $5p$ i $6s$ orbitala jona Gd^{+} . R je rastojanje elektrona od jezgra

Na slici 2.5.2 prikazano je cepanje energetskih nivoa jona retke zemlje usled Kulonovih, spin-orbitalnih i interakcija sa kristalnim poljem na primeru europijumovog trovalentnog jona. Vidi se da se ne može zanemariti uticaj kristalnog polja na cepanje

energetskih nivoa jona lantanida, ali je to cepanje za red veličine manje od cepanja usled spin-orbitalne interakcije.

Karakteristične energetske nivoe $4f$ elektrona podrobno su ispitali Dieke i saradnici, a rezultati su dati na slici 2.5.3, koja je poznata kao Dieke-ov dijagram [52]. Nivoi su eksperimentalno određeni iz optičkih spektara pojedinačnih jona inkorporiranih u LaCl_3 kristal, ali ovaj dijagram se može primeniti na jone u gotovo bilo kojoj sredini, jer je maksimalna varijacija položaja nivoa reda veličine nekoliko stotina cm^{-1} . Svaki nivo na slici 2.5.3 obeležen brojem J se dalje cepa pod uticajem kristalnog polja na više podnivoa (Stark-ov efekat). Broj podnivoa zavisi od broja J , kao i od simetrije kristalnog polja. Maksimalan broj podnivoa je $2J + 1$, ako je J ceo broj, odnosno, $J + 1/2$, ako je J polovina celog broja. Tako se na primer osnovno stanje jona Eu^{3+} ne cepa pod uticajem kristalnog polja ($2 \cdot 0 + 1 = 1$), dok se nivo 7F_1 u kristalnom polju cepa na 3 podnivoa ($2 \cdot 1 + 1 = 3$), slika 2.5.2. Širina svakog nivoa na Dieke-ovom dijagramu je indikacija opsega cepanja. Nivoi sa kojih se dešava emisija obeleženi su polukrugom. Većina tih nivoa odvojena je sledećeg nižeg nivoa bar za $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Takvi nivoi su emisijski zbog toga što sa povećanjem energetske razlike između nivoa značajno opada brzina neradijativne emisije fonona, pa kompetitivni radijativni proces emisije postaje dominantan [3].



Slika 2.5.2. Cepanje energetskih nivoa jona Eu^{3+} usled Kulonovih, spin-orbitalnih i interakcija sa kristalnim poljem

Luminescenca, čije je poreklo u elektronskim prelazima između $4f$ nivoa, uglavnom je posledica električnih dipolnih i magnetnih dipolnih interakcija. $f-f$ prelazi električnih dipola u $4f$ slobodnim jonima su zabranjeni po parnosti, ali mogu postati delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala različite parnosti kao posledica uticaja kristalnog polja. Ovo se dešava kada jon okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverzionu simetriju. Tada se prelazi nazivaju prinudni prelazi električnih dipola. Neki takvi prelazi, a pogotovo oni sa $\Delta J = 0, \pm 2$, su jako osetljivi na simetriju kristalnog polja, pa se javljaju u spektru sa velikim intenzitetom čak i u slučaju malog odstupanja od inverzione simetrije [4]. Na $f-f$ prelaze magnetnih dipola ne utiče toliko simetrija kristalnog polja, jer su oni dozvoljeni po parnosti [3],[4]. U tom slučaju izborno pravilo je $\Delta J = 0, \pm 1$ (osim prelaza $J = 0 \rightarrow J = 0$ koji je zabranjen). Jačine oscilatora su reda veličine 10^{-5} do 10^{-8} za delimično dozvoljene prelaze električnog dipola, a oko 10^{-8} za prelaze magnetnog dipola [3]. Verovatnoće prelaza električnog dipola između $4f$ nivoa retkih zemalja mogu se uspešno računati primenom Judd-Ofelt teorije [30],[31].

Generalno, luminescentni spektri jona retkih zemalja se sastoje od grupa ili nekoliko oštih linija, od kojih svaka odgovara jednom karakterističnom prelazu. Određivanje prirode tih prelaza se može izvršiti na osnovu Dieke-ovog dijagrama. Vremena života emisije usled $4f-4f$ prelaza su uglavnom reda veličine milisekunda upravo zbog svog „zabranjenog” karaktera.

2.6. Merenje temperature na bazi fotoluminescence

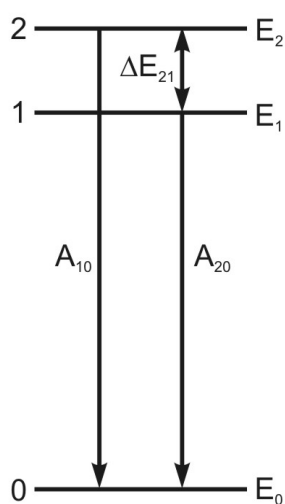
Termometrija fosforima je bezkontaktna tehnika koji koristi fotoluminescentne signale za daljinsko merenje temperature. Fosfori specijalno dizajnirani za termometriju nazivaju se *termografski fosfori* (eng. *thermographic phosphors*, TPs), i njihove emisione karakteristike se predvidivo menjaju sa temperaturom. Za razliku od konvencionalnih metoda merenja temperature (termoparovi, termistori, termo boje), termografski fosfori su otporni na oksidaciju pri visokim temperaturama i ne reaguju sa jakim hemikalijama, jer su to uglavnom keramički materijali dopirani jonima retkih zemalja, i kao takvi pogodni za korišćenje u ekstremnim okruženjima zbog svoje hemijske inertnosti. Oni se odgovarajućim metodama nanose u tankim slojevima na površine od interesa, ili se prahovi fosfora suspenduju sa vezivima i aplikuju kao boje ili kao visokotemperaturni sprejevi. Na taj način omogućuju precizno merenje temperature jer su u direktnom kontaktu sa površinom. Nakon što se površina izloži elektromagnetnom zračenju, luminescentne osobine materijala se povezuju sa temperaturom i na taj način vrši njeno merenje. Primene fosforne termometrije

uključuju merenja unutar mlaznih turbina, raketnih motora, gasnih centrifuga i druga [55], [56].

Fosforna termometrija se zasniva na dve glavne metode: merenja na bazi vremena života i merenja na osnovu odnosa intenziteta emisije [57]-[59]. Ova druga je široko prihvaćena jer eliminiše veliki broj grešaka koje mogu poticati iz oscilacija izvora svetlosti pobude, temperaturne promene ekscitacionih traka i neujednačene koncentracije dopanata [58], i korišćena je u ovom istraživanju.

2.6.1. Metoda odnosa intenziteta emisije

Metoda odnosa intenziteta fluorescentne emisije (eng. *fluorescence intensity ratio*, FIR) zasniva se na praćenju odnosa intenziteta između dve emisije linije u fotoluminescentnom spektru. Primena ove metode smanjuje uticaj uslova merenja i stoga poboljšava osetljivost merenja. Dve emisije linije se smatraju odgovarajućim za FIR metod ako se njihovi intenziteti različito menjaju sa temperaturom, a dovoljno su jaki da se izbegne optički fon [58]. Tada se dve linije prate, njihovi intenziteti mere, a temperatura procenjuje iz odnosa intenziteta. U idealnom slučaju, intenzitet jedne od emisija je nezavisan od temperature (interna referenca), i na ovaj način će kalibracija odnosa intenziteta linija biti indikacija temperature. Međutim, u termofosforima na bazi jona retkih zemalja temperaturno nezavisne emisije ne postoje zbog prenosa energije između nivoa.



Slika 2.6.1. Uprošćena šema tri energetska nivoa RE jona

Poseban slučaj FIR tehnike merenja koristi fluorescentne intenzitete emisija koje potiču od dva bliska energetska nivoa RE jona, koja su termički kuplovana i pretpostavlja se da su u termodinamičkoj kvazi-ravnoteži. Za razumevanje fenomena u pozadini ovog procesa, korisno je razmotriti uprošćeni dijagram tri energetska nivoa RE jona, prikazan na slici 2.6.1. Vide se tri energetska nivoa RE jona i optički prelazi između njih (sa odgovarajućim konstantama brzina). Nivoi 1 i 2 su bliski pobuđeni nivoi, odakle se elektron može radijativno spustiti na osnovni nivo 0. ΔE_{21} je energetski procep između dva pobuđena nivoa i on je mali (reda veličine nekoliko kT , gde je k Bolcmanova konstanta), tako da se nivo 2 može naseliti elektronima sa nivoa 1 putem termalne ekscitacije. Zbog ovog procesa termalizacije, populacija takvih „termički kuplovanih“ energetskih nivoa može biti opisana Bolcmanovom raspodelom. Relativna naseljenost između dva nivoa, R , je data jednačinom [60]:

$$R = \frac{I_{20}}{I_{10}} = B \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right), \quad (2.6.1.)$$

gde je $B = A_{20} \nu_{20} g_2 / A_{10} \nu_{10} g_1$, a I_{i0} , ν_{i0} , i g_i ($i = 1, 2$) su intenzitet i frekvencija emitovanog zračenja i degeneracije nivoa 1 i 2, respektivno. Temperaturna senzitivnost FIR metode, S , se definiše kao brzina kojom se R menja sa temperaturom (u okviru određenog temperaturnog opsega):

$$S = \left| \frac{dR}{dT} \right| = R \left(\frac{\Delta E_{21}}{kT^2} \right). \quad (2.6.2.)$$

Iz izraza (2.6.1.) i (2.6.2.) jasno je da je osetljivost veća sa većom razlikom energije ΔE_{21} i pred-eksponencijalnog faktora B . Međutim, kada je energetska razlika prevelika, naseljavanje višeg energetskog nivoa više nije moguće termalizacijom. Onda metoda nije primenljiva jer nivoi nisu termički kuplovani. Može se računati i relativna temperaturna senzitivnost S_r , kao:

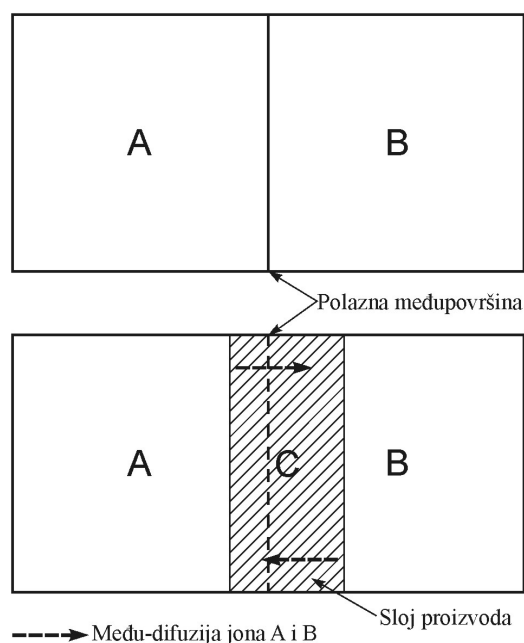
$$S = \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right| = \frac{\Delta E_{21}}{kT^2}. \quad (2.6.3.)$$

2.7. Sinteza luminescentnih materijala reakcijama u čvrstoj fazi

Neorganski luminescentni materijali se mogu dobijati različitim metodama sinteze u čvrstoj fazi (eng. *solid state reaction*), kao i takozvanih „mekih hemijskih metoda“ sinteze (eng. *soft chemical methods*), najčešće iz tečne faze [61]. U literaturi se mogu naći mnogi navodi o sintezi fosfora mekim hemijskim metodama, i to: *homogenim taloženjem* (ko-precipitacijom) [62], *sol-gelom* [63],[64], *hidrotermalnom metodom* [65], *metodom raspršivanja* [66], *metodom sagorevanja* [67], itd. Prednosti mekih hemijskih metoda su najpre u činjenici da se njima dobija dobra homogenost hemijskog sastava fosfora, što je naročito bitno sa stanovišta dopiranja fosfora različitim optički aktivnim jonima. Zatim, one generalno zahtevaju niže temperature procesiranja i omogućavaju dobijanje prahova manje veličine čestica [68]. Međutim, pored očitih prednosti, meke hemijske metode mogu biti veoma osetljive na procesne uslove, zahtevati komplikovanu aparaturu i preciznu kontrolu parametara sinteze, te je sinteza fosfora jednostavnim metodama reakcije u čvrstoj fazi i dalje konkurentna i široko korišćena [69]-[72].

Najstariji i još uvek široko korišćen metod sinteze multikomponentnih materijala jeste direktna reakcija između čvrstih komponenata na visokim temperaturama [73],[74]. Ovo ne znači da su na temperaturi reakcije sve komponente obavezno u čvrstom stanju, moguća je pojava tečne faze (rastopa) ili čak gasovitih intermedijera. Kako čvrste komponente ne reaguju na sobnim temperaturama, u ovoj metodi su neophodne veoma visoke temperature ($\sim 1000^{\circ}\text{C}$) za odvijanje reakcija značajnim brzinama. Prednost reakcija u čvrstom stanju jeste jednostavnost, dostupnost prekursora i mala cena proizvodnje keramičkih prahova na industrijskoj skali [73].

Kod ove metode sinteze polazne komponente se mešaju (suvi prahovi ili suspenzije čvrstih čestica), melju i kalcinišu na visokim temperaturama u cilju odvijanja reakcija između njih. Može se reći da se proces sinteze u čvrstom stanju odvija u četiri koraka: (i) difuzija atoma ili jonskih vrsta na međugraničnim površinama čvrstih čestica; (ii) hemijska reakcija na nivou atoma; (iii) nukleacija kristala; i (iv) transport materijala i rast nukleusa [69]. Pošto se reakcije odvijaju između čvrstih čestica, ono što najčešće ograničava brzinu reakcije jeste difuzija kroz reaktant i proizvod. Reakcija u čvrstom stanju između dva kristala (A i B) u međusobnom kontaktu preko jedne kristalografske ravni je



Slika 2.7.1. Šematski prikaz reakcije između kristala A i B koji se dodiruju u jednoj ravni

Kada se tokom reakcije ne formira rastop, reakcija mora započeti na površini kontakta između A i B, formirajući nukleus kristala C. Ovo može biti dosta teško, ukoliko je neophodna značajna strukturna reorganizacija da bi se produkt formirao. Nakon nukleacije kristala produkta C on nastavlja da raste, formirajući sloj produkta. Sada postoje dve reakcione površine (između A i C i između C i B), i da bi se reakcija dalje odvijala, neophodna je difuzija jona A i B kroz sloj proizvoda do novih reakcionih međupovršina. Kako reakcija odmiče, sloj produkta je sve deblji, što otežava difuziju i smanjuje brzinu reakcije, delujući kao barijera između reagujućih čestica. U jednostavnom slučaju kod koga je reakcija kontrolisana brzinom difuzije kroz planarni sloj, brzina reakcije ima parabolični oblik:

$$\frac{dx}{dt} = k \cdot x^{-1}, \quad (2.7.1.)$$

gde je x količina proizvoda reakcije (ovde jednaka debljini sloja produkta), a k konstanta brzine reakcije. Samo na veoma visokim temperaturama joni imaju dovoljnu energiju da difunduju kroz kristalnu rešetku. Po pravilu, smatra se da je dovoljno postići dve trećine vrednosti temperature topljenja jedne od komponentata da bi se aktivirala difuzija i omogućila reakcija u čvrstom stanju [73].

Iz prethodne diskusije može se zaključiti da na brzinu reakcije u čvrstom stanju najviše utiču sledeći faktori [73]:

- površina kontakta između čvrstih čestica, odnosno, njihova specifična površina;
- brzina nukleacije kristala faze produkta;
- brzine difuzije jona kroz različite faze, a posebno kroz fazu produkta.

Bilo da je čitav proces kontrolisan nukleacijom ili difuzijom, izbor polaznih komponentata i njihove forme igra glavnu ulogu u definisanju procesnih parametara - brzine zagrevanja, temperature, vremena zadržavanja na određenoj temperaturi, broja mlevenja, reakcione atmosfere, itd.

Iako je veoma jednostavna i efikasna, metoda sinteze iz čvrste faze ima nekoliko nedostataka [67]:

- moguće je stvaranje neželjenih kristalnih faza, ili zaostale količine reaktanata, kao posledica nekompletnog odvijanja reakcije;
- homogenu distribuciju dopantnih jona, što je veoma bitno za kvalitet luminescentnih materijala, je ponekad teško postići;
- formiranje velikih čestica;
- kao posledica mehaničkog tretmana mogu se uneti nečistoće i defekti, koji štete luminescenci.

2.7.1. Specifična površina čvrstih čestica

Specifična površina čvrstih čestica se definiše kao površina po jedinici zapremine. Dakle, što su čestice manje, specifična površina je veća, a samim tim i površina kontakata između čestica tokom reakcije. Zbog toga je kod metoda reakcije u čvrstom stanju neophodno usitnjavanje čestica ručnim ili mašinskim mlevenjem. Međutim, čak i kod čestica veličine oko $10\ \mu\text{m}$ dužina difuzionih rastojanja je oko 10^4 jediničnih ćelija, te je prednost smanjivanja veličine na nanometarsku skalu nesumnjiva [73].

Iako specifična površina čestica veoma utiče na površinu kontakta između zrna koja reaguju, ona ne figuriše u jednačini (2.7.1.) za brzinu reakcije. Međutim, uključena je

indirektno, pošto je u obrnutoj srazmeri sa debljinom nastalog produkta, x . Načini povećanja specifične površine čestica, a samim tim i kontaktne površine za reakciju su sledeći:

- smanjivanje veličine čestica mlevenjem. Posebno je korisno periodično zagrevanje, hlađenje i mlevenje, zbog toga što tokom zagrevanja nastaje sloj produkta koji smanjuje kontaktnu površinu za reakciju. Hlađenjem i ponovnim mlevenjem nastaju nove kontaktne površine;
- presovanjem reakcionog praha u tabletu, što pospešuje kontakt između reagujućih čestica;
- poboljšavanje mešanja reaktanata njihovim rastvaranjem (ko-precipitacijom, sol-gelom, itd.);
- dodavanje komponenata koje povećavaju reaktivnost smeše sopstvenim topljenjem ili rastvaranjem nekog od reaktanata. One stvaraju tečni medijum u kome se lakše formira nukleus produkta. Te komponente se najčešće razgrađuju na visokoj temperaturi i napuštaju reakcionu smešu, mada ih je ponekad potrebno ukloniti ispiranjem produkata u odgovarajućem rastvaraču. Specifična površina, a samim tim i reaktivnost, se može povećati i izborom prekursora u formi karbonata, nitrata ili hidroksida. Oni se razlažu pri zagrevanju uz emisiju gasova, što vodi stvaranju reaktivnije smeše [61].

2.7.2. Nukleacija i rast kristala

Nukleacija predstavlja formiranje termodinamički stabilne čvrste čestice (nukleusa) iz kontinualne faze agregacijom molekulskih vrsta ili klastera molekula. *Heterogena nukleacija* je stvaranje kristala na stranom telu (drugi nukleus, čestica prašine, površina), dok je *homogena nukleacija* nukleacija u odsustvu bilo kojeg stranog tela. Da bi novoformirani nukleus bio stabilan, mora biti veličine nekoliko desetina angstrema, odnosno, mora biti značajno veći od jedinične ćelije kristala [74]. *Kritična veličina nukleusa* je određena ravnotežom između slobodne energije formiranja određene kristalne vrste i površinske energije nukleusa. Kako je neophodno da veliki broj atoma bude na jednom mestu u odgovarajućem rasporedu da bi se formirao stabilan nukleus, nukleacija je prilično težak proces. Heterogena nukleacija je znatno verovatnija i lakše se odvija od homogene, pogotovo ako se nukleus formira na površini slične strukture.

Kada je nukleacija kristala produkta najsporiji korak procesa sinteze u čvrstoj fazi, i , samim tim, čitav proces je kontrolisan nukleacijom, brzina reakcije se definiše Avrami-Erofeev jednačinom [75]-[77]:

$$x(t) = 1 - \exp(-(kt)^n), \quad (2.7.2.)$$

gde je k konstanta brzine nukleacije a n broj koji zavisi od mehanizma i dimenzionalnosti nukleacije i rasta kristala.

Kao posledica odigravanja reakcije u čvrstoj fazi, najpre nastaje veliki broj nukleusa, zatim nukleusi rastu, a reakcioni front se pomera sa slobodnom površinom nukleusa. Kada nastali regioni produkta dodirnu jedan drugi, brzina reakcije opada. Nukleacija je olakšana kada postoji strukturna sličnost između bar jednog od reaktanata i produkta, jer je u tom slučaju potrebna manja strukturna reorganizacija. Poznat je primer reakcije između MgO i Al₂O₃ da bi se formirao MgAl₂O₄ spinelne strukture. U strukturi spinela sličan je raspored jona kiseonika kao i kod MgO (kubno gusto pakovanje). Zato se nukleus spinela relativno lako formira na površini MgO kristala, tako da je raspored oksidnih jona isti duž MgO-spinel međupovršine. U vezi sa ovim, razlikuju se *epitaktične* i *topotaktične reakcije* [73],[74]. Kod epitaktičnih reakcija strukturna sličnost između površine na kojoj se formira nukleus i samog nukleusa je ograničena samo na dvodimenzionalnu površinu, dok strukture sa obe strane površine mogu biti različite. Topotaktične reakcije su specifičnije jer zahtevaju trodimenzionalnu strukturnu sličnost, odnosno, sličnost koja se nastavlja unutar obe kristalne faze u reakciji.

2.7.3. *Difuzija jona*

U jednačini (2.7.1.) data je brzina reakcije u čvrstom stanju ukoliko je difuzija jona najsporiji korak procesa, i, samim tim, čitav proces kontrolisan difuzijom. Tokom reakcije difuzija jona se dešava kroz sloj kristala koji reaguju, i, posebno, kroz sloj nastalog produkta. Na difuziju pre svega utiče veličina čestica reaktanata, zatim stepen homogenizacije postignute tokom mešanja, i prisnost kontakta između kristalnih zrna. Difuzija se umnogome pospešuje prisustvom kristalnih defekata, posebno vakansi i intersticija, ali i strukturnih defekata kao što su dislokacije i granice zrna.

Difuzioni putevi su mnogo kraći ukoliko se katjoni približe i dovedu u bliski kontakt. Umesto zagrevanja mešavine prahova, mogu se koristiti čvrste komponente koje sadrže različite katjone idealno dispergovane. Takve modifikovane reakcije u čvrstoj fazi se koriste gotovo jedino za dobijanje oksidnih materijala. U modifikaciji *zajedničkog taloženja* soli metala se rastvaraju i mešaju, da bi se nakon toga istaložile. Talog se sastoji od homogene smeše različitih soli ili od čvrstog rastvora. Kod *metode prekursora* svi katjoni između kojih se dešava reakcija su prisutni u jednom čvrstom prekursoru. Kod obe modifikovane metode potrebna je visoka temperatura za odigravanje reakcije koja vodi stvaranju finalnog produkta, ali ta temperatura je generalno niža od one neophodne kod direktne reakcije između čvrstih prahova.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo ovog rada sastojao se najpre u sintezi uzoraka litijum-indijum oksida dopiranih jonima retkih zemalja, a zatim i karakterizaciji njihove strukture, mikrostrukture i optičkih osobina. U ovom odeljku biće objašnjene osnovne postavke korišćenih metoda karakterizacije.

3.1. Metode karakterizacije materijala

Metode ispitivanja strukturnih i optičkih osobina materijala korišćene u ovom radu su:

1. analiza rendgenske difrakcije,
2. skenirajuća elektronska mikroskopija,
3. termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza,
4. Ramanska spektroskopija,
5. fotoluminescentna spektroskopija, i
6. difuzno-refleksiona spektroskopija.

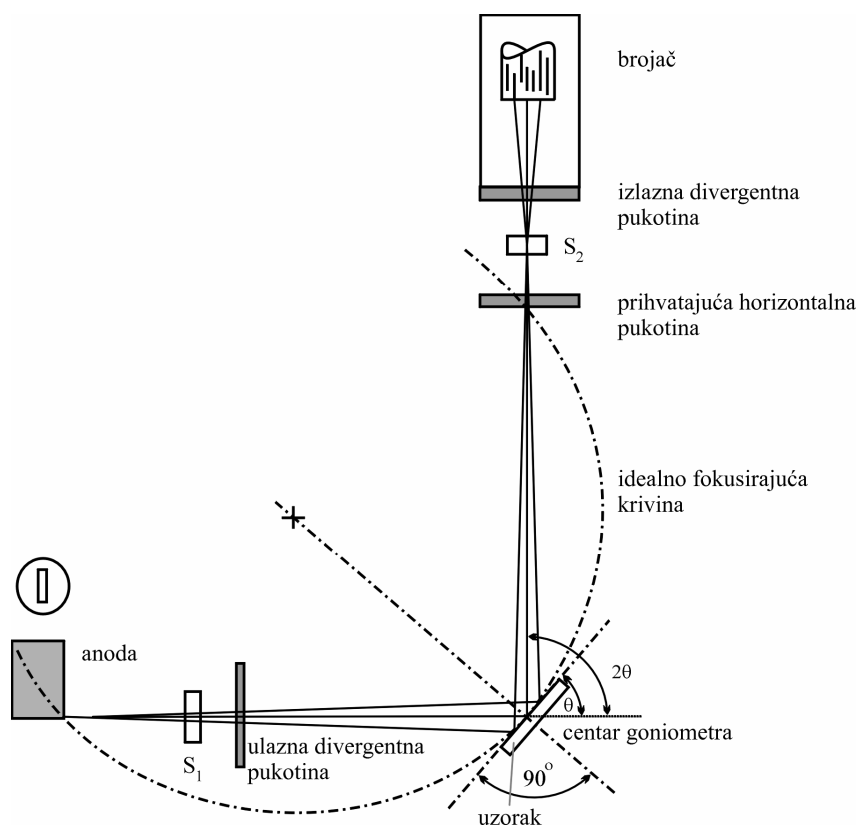
3.1.1. Analiza rendgenske difrakcije

Rendgenska difrakcija (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD) je nedestruktivna eksperimentalna metoda koja se zasniva na korišćenju difrakcije X-zraka talasne dužine reda veličine perioda kristalne rešetke. Ova metoda služi za kvalitativnu (identifikacija prisutnih kristalnih komponenata) i kvantitativnu analizu (procena učešća različitih komponenata) sadržaja uzorka kao i izračunavanje parametara koji karakterišu jediničnu ćeliju kristala.

Kod difraktometrijske metode koristi se snop X-zraka, monohromatizovan posebnim apsorpcionim filtrima ili monokristalnim monohromatorima, koji pada na uzorak i difrakuje se na kristalnoj rešetki prema Bragovom zakonu:

$$2d \sin \theta = \lambda, \quad (3.1.1.)$$

gde je d međuravansko rastojanje, λ talasna dužina X-zraka, a θ upadni ugao X-zraka u odnosu na kristalografsku ravan. Kao detektor efekta difrakcije koristi se osetljivi scintilacioni brojač. Preko jonizacije koju izazivaju fotoni rasejanih X-zraka, moguće je direktno precizno merenje svih intenziteta. Sistemom pukotina snop se kolimiše ka uzorku, presovanog u tabletu na specijalnom nosaču, koji se može obrtati različitim brzinama oko



Slika 3.1.1. Šematski prikaz difraktometra

ose normalne na pravac upadnog snopa. Scintilacioni brojač se sinhrono kreće sa obrtanjem uzorka dvostruko većom ugaonom brzinom. Ovo je neophodno jer je iz osnovnih postavki Bragg-ovog modela difrakcije očigledno da je u slučaju ugla između kristalografske ravni i pravca upadnog zraka čija je vrednost θ , aktuelno merenje pod dvostruko većim uglom, odnosno pod uglom čija je vrednost 2θ . Dobijeni difraktogram, zavisnost

intenziteta difrakcije od difrakcionog ugla 2θ , se koristi za indentifikaciju kristalne faze uzorka i druga izračunavanja. Slika 3.1.1 daje šematski prikaz difraktometra sa obeleženim najbitnijim delovima.

Na osnovu činjenice da širina difrakcionog maksimuma zavisi od veličine kristalita na kome se vrši difrakcija [78],[79], moguće je odrediti veličinu kristalita, D , iz Šererove formule:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (3.1.2.)$$

gde je λ talasna dužina X-zraka, β je širina difrakcionog pika na polovini njegove visine, θ je upadni ugao X-zraka, a K korekcionni faktor koji zavisi od oblika kristalita. Obično je

$K = 0.87 - 1.0$ a najčešće se uzima vrednost 0.9 [79]. Međutim, veličinu kristalita nije tako jednostavno odrediti iz jednačine (3.1.2.) jer na širinu difrakcionog pika utiču i instrumentalni faktori konkretnog uređaja kao i mikronaprezanja u jediničnoj ćeliji do kojih dolazi prilikom smanjenja veličine kristalita [79]. I pored toga, jednačina (3.1.2.) je često vrlo korisna za procenu veličine kristalita ili čestica nanomaterijala jer veličina kristalita najviše utiče na širinu difrakcionog pika [80].

Merenja u sklopu ove doktorske disertacije izvršena su na instrumentima Philips PW 1050 i Rigaku SmartLab. Precizno određivanje parametara kristalne strukture je izvedeno Ritveldovom metodom [81] koristeći GSAS paket sa EXPGUI grafičkim interfejsom [82],[83].

3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (eng. *Scanning Electron Microscopy*, SEM) koristi dobro fokusirani snop brzih elektrona koji klizi po površini uzorka, „skenirajući“ je i dajući trodimenzionalnu sliku topografije površine, kao i informaciju o hemijskom sastavu ispitivanog dela površine. Skenirajući elektronski mikroskop može imati rezoluciju i do nekoliko nanometara, pri čemu može da radi sa uvećanjima 10000-300000 puta, i kao takav je jedan od najčešće korišćenih uređaja za karakterizaciju nanomaterijala.

Interakcija između primarnog elektronskog snopa i površine uzorka je vrlo složena i praćena je nizom fenomena. Najčešće se koristi tehnika detektovanja *sekundarnih elektrona*, emitovanih od strane K-orbitala atoma uzorka usled neelastičnih sudara sa primarnim elektronima. *Povratno rasejani elektroni* su elektroni visoke energije, nastali usled elastičnih sudara sa primarnim elektronima. Verovatnoća povratnog rasejanja je mnogo veća kod teških elemenata (većeg atomskog broja), pa se na slici javljaju značajni kontrasti između oblasti sa vrstama različitog atomskog broja. Elektroni uzorka mogu da emituju i X-zrake vraćajući se iz pobuđenog u osnovno stanje. Ova pojava je osnova metode energetske disperzije X-zraka (eng. *Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy*, EDX ili EDS), koja je često moguća u sklopu samog elektronskog mikroskopa. Emitovani X-zraci se analiziraju i daju podatke o hemijskom sastavu površine uzorka na osnovu činjenice da su karakteristični za svaki element.

Korišćeni snop elektrona se fokusira specijalnim kondenzatorskim sočivima koja koriste magnetna i elektrostatička polja. Uzorak je smešten na nosaču koji dozvoljava pomeranje u svim pravcima, kao i rotaciju. Uzorak mora da bude električni provodnik, a to se rešava prevlačenjem površine tankim slojem provodnika, obično zlata. Sistemi za

detekciju su različiti, u zavisnosti od efekata proizvedenih interakcijom primarnog elektronskog snopa i uzorka. Sekundarni elektroni se detektuju sistemom scintilator-fotomultiplikator, nakon čega se signal konvertuje u digitalni oblik i daje trodimenzionalnu sliku na ekranu.

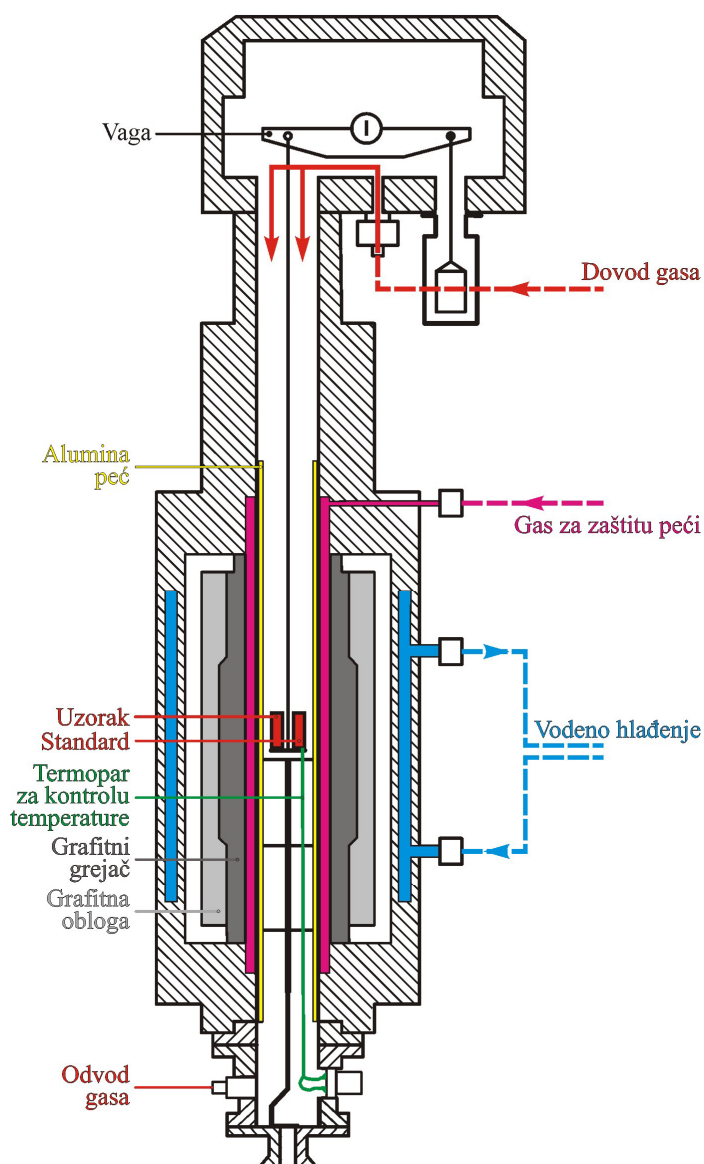
Merenja u sklopu ovog istraživanja vršena su na skenirajućem elektronskom mikroskopu tipa JEOL JSM 6460 LV.

3.1.3. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza

Diferencijalno-termijska analiza (eng. *Differential Thermal Analysis*, DTA) se zasniva na upoređivanju termičkih osobina ispitivanog uzorka i termički inertnog materijala, pri čemu se registruje razlika temperature između ispitivanog uzorka i referentnog materijala koji se zagrevaju/hlade pri istim uslovima, konstantnom brzinom. Različita temperatura ispitivanog uzorka pri zagrevanju i hlađenju u odnosu na temperaturu referentnog materijala uslovljena je promenom entalpije usled odvijanja nekog procesa u ispitivanom uzorku. Ti procesi mogu biti: fazne transformacije, topljenje, kristalizacija, reakcije dehidratacije, disocijacije, oksidacije, i praćeni su oslobađanjem toplote (egzotermni efekti) ili apsorpcijom toplote (endotermni efekti). Primena DTA za kvalitativna određivanja najviše se zasniva na određivanju temperature pojedinih transformacija. Takođe, može se i kvantitativno određivati toplota koja se razmeni u toku procesa, jer je površina endoternog, odnosno egzoternog pika proporcionalna promeni ukupne energije vezane za dati proces.

Termogravimetrija (eng. *Thermogravimetry*, TG) je metoda koja prati promenu mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja. Na taj način se snima zavisnost promene mase od temperature. Zbog toga termogravimetrija predstavlja pogodnu metodu za praćenje svih fizičko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene mase, na primer isparavanja, sublimacije, dehidratacije, dehidroksilacije, sagorevanja, reakcije sa gasovima iz atmosfere u kojima se stvaraju neisparljivi produkti i drugo. Rezultati termogravimetrijske analize su: temperatura početka i završetka reakcije i promena mase uzorka.

Često se termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza realizuju u istom uređaju, što omogućava simultano praćenje svih promena koje se dešavaju u uzorku tokom zagrevanja. Merenja u sklopu ove doktorske disertacije vršena su na SETARAM Setsys Evolution-1750 uređaju, koji predstavlja integrisani uređaj za DTA i TG analizu, i njegova šema je data na slici 3.1.2.



Slika 3.1.2. Šematski prikaz SETARAM Setsys Evolution-1750 uređaja

Signal promene mase se direktno registruje preko vage. Pored toga, uređaj ima dva termopara za detekciju temperature u prostoru u kome se ravnomerno i paralelno zagrevaju ispitivani uzorak i inertna supstanca (standard). Inertna supstanca mora biti izabrana tako da u ispitivanom temperaturnom intervalu nema egzotermnih ili endotermnih promena. Kontrolni termopar služi za podešavanje temperature standarda. Drugi, diferencijalni termopar, meri jačinu struje koja odgovara razlici temperatura između standarda i ispitivanog materijala. Kada dođe do endoternog ili egzoternog efekta u uzorku, registruje se razlika temperatura ispitivanog i inertnog materijala. Analogni signal sa detektora pretvarač konvertuje u digitalni signal, odnosno toplotni protok, koji se vodi na računar na kojem se onda iscrtava DTA kriva.

3.1.4. Ramanska spektroskopija

Ramanska spektroskopija (eng. *Raman Spectroscopy*) je vibraciona spektroskopska metoda koja proučava spektre nastale usled vibracija molekula. Kako svaki molekul ima karakteristične vibracije, koje zavise od prirode veza i mase delova molekula koji vibriraju, ova metoda omogućava određivanje prirode veza u molekulima i funkcionalnih grupa od kojih se molekul sastoji [84].

Najjednostavniji model oscilovanja molekula se opisuje oscilovanjem atoma vezanog za telo mnogo veće mase idealno elastičnom oprugom. Takav model se može primeniti na dvoatomski molekul i tada je frekvencija vibriranja molekula data relacijom:

$$\nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}, \quad (3.1.3.)$$

gde je k konstanta sile koja atome drži na okupu, a μ redukovana masa molekula. Frekvencija ν_0 određuje vibracione energetske nivoe molekula:

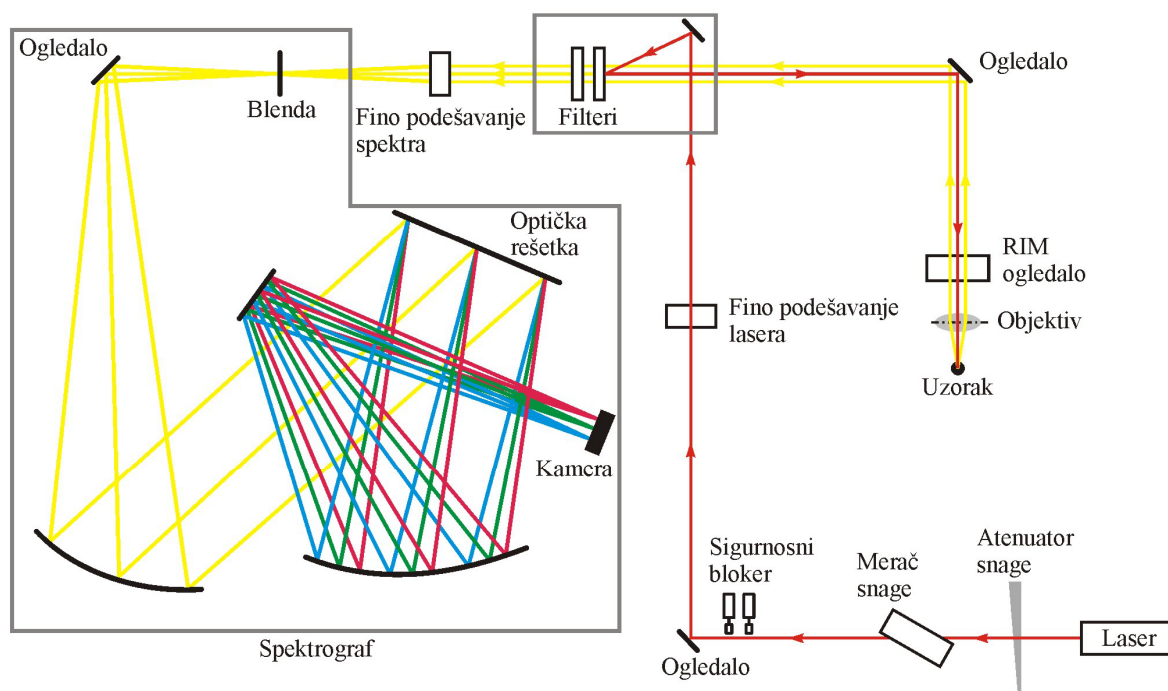
$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right), \quad (3.1.4.)$$

gde v predstavlja vibracioni kvantni broj i može imati vrednosti 0, 1, 2, 3,... Minimalna vrednost energije vibracionog stanja dobija se za vrednost vibracionog broja $v=0$. Molekul koji je ozračen kontinualnim spektrom infracrvenog zračenja može da apsorbuje kvant energije $h\nu_s$, što će mu omogućiti da pređe u pobuđeno vibraciono stanje u okviru istog elektronskog nivoa. Spektar infracrvenog zračenja dobijen nakon interakcije sa molekulom pokazivaće apsorpcionu liniju koja odgovara energiji $h\nu_s$, i ta pojava se može registrovati tehnikom *infracrvene spektroskopije*. Uslov za apsorpciju infracrvenog zračenja od strane molekula jeste da ono izaziva promenu dipolnog momenta molekula, tako da se potpuno simetrične vibracije ne mogu detektovati u infracrvenom spektru.

Prelaz sa osnovnog na viši ili niži vibracioni nivo u okviru istog elektronskog nivoa se može ostvariti i neelastičnim rasejanjem kvanta svetlosti više energije. Naime, nakon ozračivanja molekula monohromatskom svetlošću iz ultraljubičaste, vidljive ili blisko-infracrvene oblasti, svetlost se rasejava na dva načina. *Rejljevo (Rayleigh) rasejanje* ima identičnu energiju kao i incidentna svetlost, dok se *Ramanovo rasejanje*, koje je obično mnogo manjeg intenziteta od Rejljevog, javlja ili na manjim ili na većim talasnim dužinama. Foton svetlosti iz lasera, frekvencije ν_0 , pobuđuje molekul u virtuelno stanje, nakon čega se on brzo vraća u osnovno elektronsko stanje, menjajući pritom vibraciono stanje u kome se nalazi. Vraćajući se u krajnje vibraciono stanje, koje se od polaznog razlikuje za frekvenciju ν_l , molekul emituje foton frekvencije $\nu_0 \pm \nu_l$, u zavisnosti od toga da li je krajnje vibraciono stanje niže ili više od početnog. Dakle, Ramanovo rasejanje je posledica molekulskih vibracija, i Ramanov spektar neke supstance čine trake na frekvencijama $\Delta\nu_i$, koje odgovaraju specifičnim vibracionim prelazima. Nasuprot vibracijama koje se detektuju infracrvenom spektroskopijom, uslov za nastanak Ramanovog

efekta je da data vibracija proizvodi promenu polarizabilnosti molekula, odnosno, da je potpuno simetrična. Zato se kaže da su ove dve spektroskopske metode komplementarne.

Merenja u sklopu ove doktorske disertacije izvršena su na instrumentu Thermo Scientific DXR Raman Microscope opremljen sa CCD kamerom kao detektorom i diodnim laserom pobuđivačkog zračenja talasne dužine 532 nm (2.33 eV) i snage od 5 mW. Šema uređaja je data na slici 3.1.3. Laserski zrak prolazi najpre kroz atenuator snage, što sprečava pregrevanje uzorka, nakon čega mali deo zraka dolazi do merača snage. Nakon dela za detekciju snage zrak dolazi do solenoidnih zaustavljača zraka koji se mogu aktivirati prekidačima u: optičkoj rešetki, odeljku za uzorak ili filter bloku. Nakon niza elemenata koji služe za podešavanje i usmeravanje, laserski zrak pada na uzorak. Svetlost se od uzorka usmerava ka filterima koji uklanjaju reflektovan laserski zrak i propuštaju Ramanski rasejanu svetlost ka spektrografu. Detektor rasejane svetlosti je CCD kamera (*eng. Charge-Coupled Device*), uređaj koji na svojoj površini sadrži milione fotosenzitivnih dioda poređanih u redove i kolone, koje pretvaraju prikupljene fotone u električni napon. Rezultujući Ramanski spektar se iscrtaava na monitoru računara.

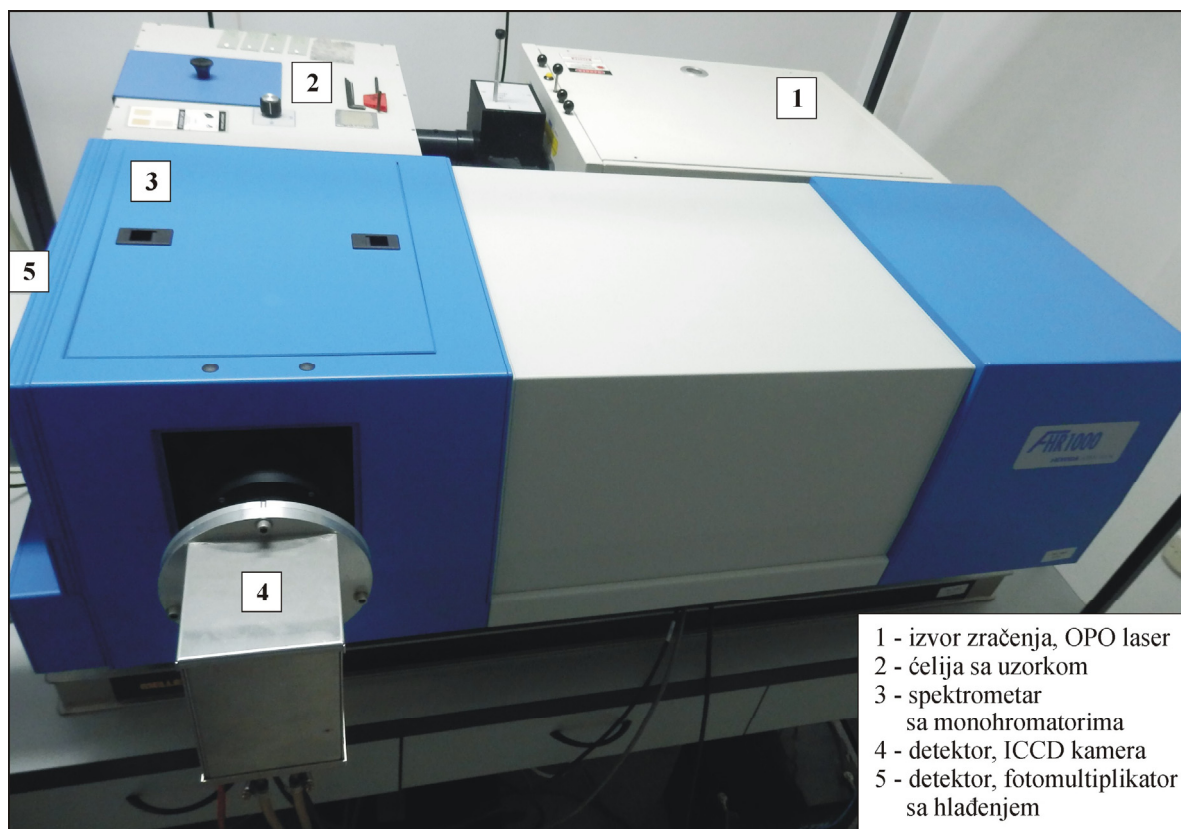


Slika 3.1.3. Šema Ramanskog spektrofotometra Thermo Scientific DXR Raman Microscope

3.1.5. Fotoluminescentna spektroskopija

Fotoluminescentna spektroskopija (eng. *Photoluminescence Spectroscopy*, PL) predstavlja spektroskopsku metodu analize pojava detaljno objašnjenih u poglavlju 2.1. Već je napomenuto da se fotoluminescentni spektar nalazi na većim talasnim dužinama od apsorpcionog spektra iste supstance. Eksperimentalna metoda se sastoji u snimanju dva tipa spektara: ekscitacionog, gde se intenzitet luminescence posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, i emisioni, gde se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj ekscitujućoj talasnoj dužini.

Luminescentni spektrofotometar koji je korišćen u sklopu ovog istraživanja dat je na slici 3.1.4. To je složen sistem koji se sastoji od izvora zračenja (OPO laser EKSPLA NT 342), visokorezolucionog spektrometra FHR 1000 (Horiba Jobin-Yvon), ICCD detektora (Horiba Jobin-Yvon) i kriostata (Advance Research Systems).



Slika 3.1.4. Visokorezolucioni luminescentni spektrofotometarski sistem FHR 1000 (Horiba Jobin-Yvon)

Kao i kod većine spektralnih metoda, osnovne komponente instrumenta su: izvor zračenja, monohromatori, ćelija sa uzorkom i detektori. U ovom slučaju za pobudu je korišćen OPO laser (optički parametarski oscilator), koji se sastoji od optičkog rezonatora i

nelinearnog kristala. Optički parametarski oscilator je oscilator koji radi u opsegu optičkih frekvencija. On pretvara ulazni laserski elektromagnetni talas sa frekvencijom ω_p u dva izlazna talasa niže frekvencije ω_s i ω_i pomoću drugog reda nelinearnih optičkih interakcija. Zbir energija izlaznih fotona jednak je energiji ulaznog fotona. Dva izlazna talasa nazivaju se *signal* i *idler*, gde je talas sa višom frekvencijom signal, a sa manjom idler. Postoje kontinualni i impulsni OPO laseri. OPO laser EKSPLA NT 342 ima mogućnost promene talasne dužine u opsegu od 220 nm do 2300 nm sa korakom od 0.1 nm. Monohromator je jednostruki sa fokalnim rastojanjem od jednog metra, i sadrži dve difrakcione rešetke od 300 i od 1800 zarezova po milimetru, koje se mogu birati zavisno od rezolucije koja se želi postići. Veća spektralna rezolucija postiže se korišćenjem difrakcione rešetke od 1800 zarezova, ali je signal nekoliko puta slabiji. U ovom radu korišćena je difrakciona rešetka sa 1800 zarezova po milimetru. Detektor je pod pravim uglom u odnosu na pobudni snop svetlosti i njegova uloga je da svetlost prevede u električni signal. U ovom slučaju korišćen je detektor u vidu CCD kamere, odnosno ICCD kamere sa delom za pojačanje svetlosnog signala.

Za merenje emisionih spektara i vremena života pobuđenih stanja na temperaturama od 10 do 300 K može se koristiti dodatni detektor u vidu termo-električno hlađenog fotomultiplikatora (hlađenje sa Peltije-ovim elementom, broj 5 na slici 3.1.4). Takođe, u delu za postavljanje uzorka predviđena je mogućnost montaže rashladnog sistema, što je u ovom istraživanju i korišćeno. Kriostat radi sa zatvorenim sistemom napunjenim helijumom i omogućava postizanje minimalne temperature od 9 K.

3.1.5.1. Merenje vremena života radijacionog prelaza

Luminescentni spektrofotometar, pored snimanja fotoluminescentnih spektara, nudi mogućnost merenja vremena života određenog radijativnog elektronskog prelaza. Vremenski-korelisano brojanje fotona (eng. *Time Correlated Single-Photon Counting*, TCSPC), zahteva postojanje pulsnog ekscitujućeg zračenja (daje oštro, intenzivno zračenje u početnom vremenskom trenutku), kao i detektor sposoban da snimi vremensku evoluciju intenziteta emisije [5],[85],[86]. OPO EKSPLA NT 342 laser radi u impulsnom režimu kod koga je trajanje impulsa 5 ns sa frekvencijom od 10 impulsa u sekundi i sa maksimalnom energijom na 430 nm od 45 mJ.

Sušтина jeste u merenju promene intenziteta emisije u vremenu nakon pobudnog svetlosnog impulsa [85]. Tada intenzitet luminescence eksponencijalno opada u vremenu po jednačini:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (3.1.5.)$$

gde je τ vreme života radijativnog prelaza, a $I(0)$ intenzitet emisije u vremenu $t = 0$. Vrednosti za τ mogu varirati od 10^{-8} s do 1 s u zavisnosti od prirode prelaza. Zavisnost definisana jednačinom (3.1.5.) može da odstupa od eksponencijalne ukoliko postoji više radijativnih prelaza ili prenos energije (zavisnost može biti zbir dve ili više eksponencijalnih funkcija), u kom slučaju se može računati srednja vrednost vremena života.

U eksperimentu se meri vremenski interval između pobuđujućeg pulsa i dolaska prvog fotona na detektor. To se radi tako što se napon linearno povećava u vremenu počevši od momenta početka pulsa, do momenta detekcije prvog fotona. Visina dostignutog napona je mera vremena proteklog između ta dva momenta. Distribucija ovih vremena daje eksponencijalnu krivu zavisnosti intenziteta emisije od vremena.

3.1.6. Difuzno-refleksiona spektroskopija

Difuzno-refleksiona spektroskopija (eng. *Diffuse Reflectance Spectroscopy*, DRS) je alternativa apsorpcionoj spektroskopiji za dobijanje spektara jedinjenja u čvrstom stanju, a posebno prahova, čime se prevazilazi nedostatak apsorpcione spektroskopije koji se tiče ispitivanja jedinjenja u rastvoru.

Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa uzorkom, pored apsorbovanog i transmitovanog dela zračenja, javlja se i reflektovani deo. Odnos intenziteta reflektovanog i upadnog zračenja definiše *reflektancu*:

$$R = \frac{I_R}{I_0}. \quad (3.1.6.)$$

Dok *regularna refleksija* nastaje na glatkim površinama i ugao refleksije je jednak upadnom uglu, *difuznu refleksiju* karakteriše izotropna raspodela reflektovanog zračenja, i ona dominira pri uslovu da je veličina delića sredine reda veličine talasne dužine zračenja.

Za objašnjenje pojave difuzne refleksije uobičajeno je korišćenje fenomenološke teorije Kubelke i Munka [87], na bazi čijih pretpostavki se dobija analitički izraz koji povezuje reflektancu, R , sa koeficijentom apsorpcije, k , i koeficijentom rasejanja, s , sredine:

$$\frac{k}{s} = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \equiv F(R_\infty), \quad (3.1.7.)$$

gde R_∞ predstavlja reflektancu dovoljno debelog uzorka. U izrazu (3.1.7.) veličina $F(R_\infty)$ predstavlja *reemisionu* ili *Kubelka – Munkovu funkciju*, i ona omogućuje određivanje apsorpcionog koeficijenta na osnovu merenja difuzne refleksije. Kako je koeficijent rasejanja, s , funkcija talasne dužine bliska konstanti ili monotona u dosta širokim intervalima, iz izraza (3.1.7.) sledi da maksimumi koeficijenta apsorpcije odgovaraju maksimumima Kubelka – Munkove funkcije.

Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom, u odnosu na supstance koje se smatraju belim standardima (reflektanca im je približno jednaka jedinici). Kao bela tela najviše se koriste MgO, BaSO₄ i Al₂O₃. Reflektanca se tada eksperimentalno određuje iz odnosa struje detektora za uzorak i struje detektora za belo telo, odnosno:

$$r_\infty = \frac{I_U}{I_S}, \quad (3.1.8.)$$

pri čemu se smatra da I_S odgovara inicijalnom zračenju. Takođe, da bi se ova relacija mogla primeniti za određivanje reflektance uzorka, moraju biti ispunjeni uslovi na kojima počiva teorija Kubelke i Munka. To podrazumeva sledeće:

- a) dominacija difuzne refleksije nad regularnom, što se postiže usitnjavanjem uzorka praha ili mešanjem sa belim telom,
- b) odsustvo transparentije, što se postiže pri dovoljno velikoj debljini uzorka, što u eksperimentalnim uslovima iznosi 1 – 2 mm,
- c) ravna površina uzorka, ali bez sjaja, jer je tada najveći udeo difuzne refleksije.

Metoda difuzno-refleksione spektroskopije se može koristiti za određivanje širine optičkog procepa. Širina optičkog procepa, E_g , i apsorpcioni koeficijent α , poluprovodnika sa direktnim dozvoljenim prelazima nosioca naelektrisanja iz valentne u provodnu zonu, povezani su poznatom jednačinom [88]:

$$\alpha h\nu = C_1 (h\nu - E_g)^{1/2}, \quad (3.1.9.)$$

gde je α linearni apsorpcioni koeficijent materijala, $h\nu$ energija fotona a C_1 konstanta proporcionalnosti. Kada se svetlost potpuno difuzno reflektuje na materijalu, smatrajući da

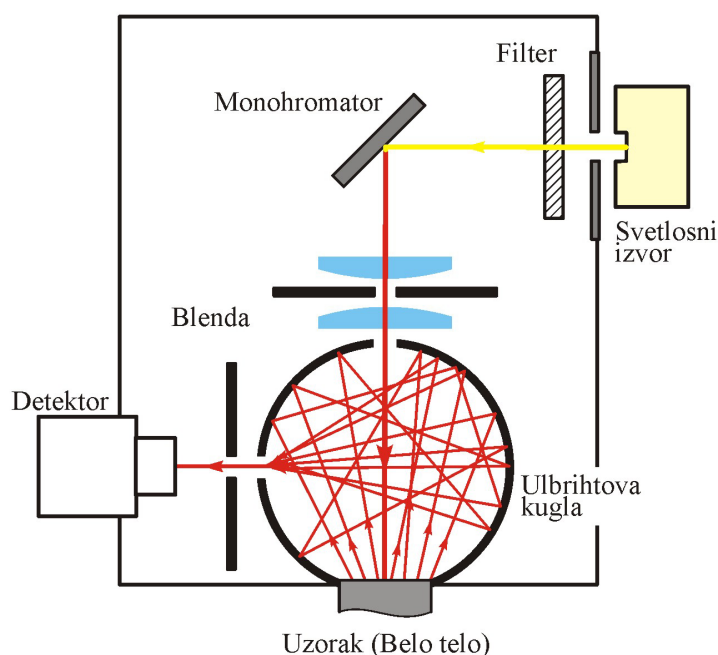
Kubelka – Munkov koeficijent rasejanja s ne zavisi od talasne dužine svetlosti i kombinujući jednačine (3.1.7.) i (3.1.9.), dobija se izraz:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g). \quad (3.1.10.)$$

Dakle, ekstrapolacijom linearnog dela zavisnosti $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = f(h\nu)$ lako se može dobiti širina optičkog procepa materijala.

Šema uređaja za difuzno-refleksionu spektroskopiju sa integrisanom fotometričnom Ulbrihtovom sferom pomoću koje se uzorak difuzno ozračuje data je na slici 3.1.5. Detekcija difuzno reflektovane svetlosti se vrši u pravcu normalnom na površinu uzorka.

Merenja u sklopu ovog rada vršena su Ocean Optics S2000 spektrometru, opremljenom integrisanom sferom za difuznu refleksiju.



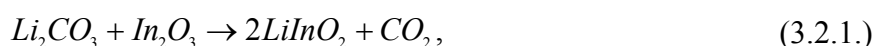
Slika 3.1.5. Šema spektrofotometra za difuzno-refleksionu spektroskopiju

3.2. Postupak sinteze materijala

Polikristalni prahovi litijum-indijum oksida dopiranih jonima retkih zemalja mikronske i submikronske veličine čestica, sintetisani su metodom reakcije u čvrstoj fazi.

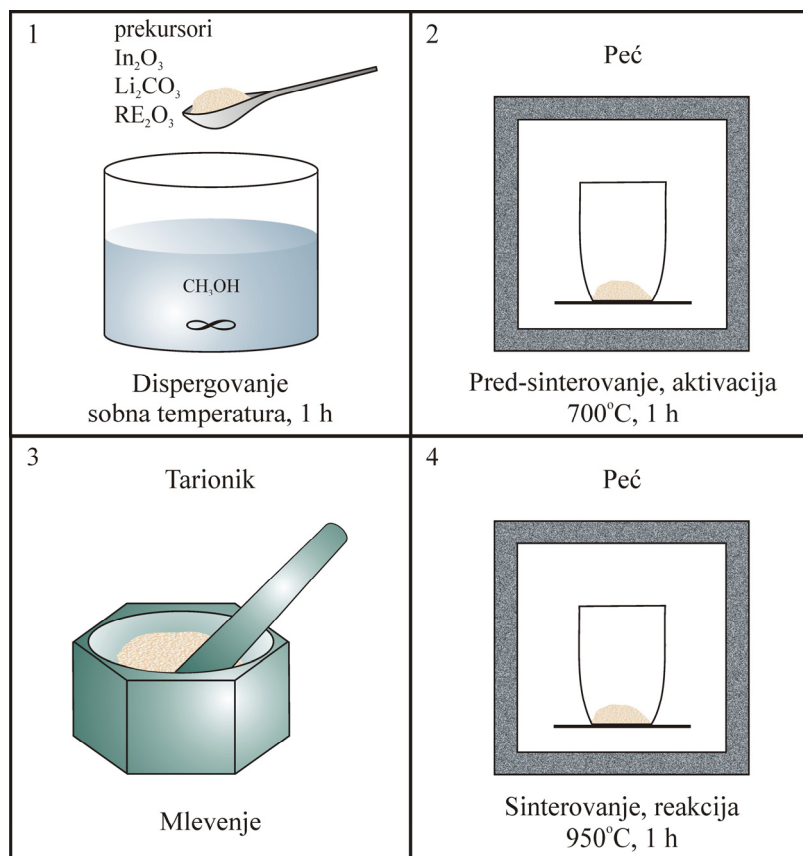
Sintetisano je pet uzoraka, svaki dopiran različitim jonom. Kao polazne komponente za sintezu korišćeni su indijum-oksidi (In_2O_3 , Alfa Aesar, 99.99 %) i litijum-karbonat (Li_2CO_3 , Kemika, p.a.), dok su prekursori jona retkih zemalja bili europijum-oksidi (Eu_2O_3 , Aldrich, 99.99 %), samarijum-oksidi (Sm_2O_3 , Aldrich, 99.99 %), erbijum-oksidi (Er_2O_3 , Aldrich, 99.99 %), i iterbijum-oksidi (Yb_2O_3 , Alfa Aesar, 99.99 %). Kao tečna faza za dispergovanje čvrstih polaznih komponenata korišćen je metanol.

Reakcija između komponenata u sintezi može se prikazati jednostavnom jednačinom:



iz koje se vidi da su potrebne jednake količine litijum-karbonata i indijum-oksida. Međutim, tokom ovog istraživanja, kao i u literaturi [61],[89], pokazalo se da jon Li^+ lako napušta sistem zbog svoje isparljivosti, stvarajući tako manjak litijuma potrebnog za reakciju stvaranja LiInO_2 . Nakon isprobanih različitih količina viška litijuma, ustanovljeno je da je za efikasnu reakciju dobijanja litijum-indijum oksida potrebno dodati litijum-karbonat u količini od 15 mol% viška u odnosu na količinu indijum oksida.

Šema postupka sinteze data je na slici 3.2.1. Odmerene odgovarajuće količine prahova indijum-oksida i litijum-karbonata, kao i prekursora jona retke zemlje korišćenog kao dopant, pomešani su i dispergovani u metanolu mešanjem u trajanju od jednog časa. Joni retkih zemalja (europijum, Eu^{3+} , samarijum, Sm^{3+} , erbijum, Er^{3+}) su dodavani u neorgansku matricu u količini od po 3 at% u odnosu na atome indijuma, dok je kod uzorka ko-dopiranog jonima erbijuma i iterbijuma, Yb^{3+} , ukupna koncentracija dopantnih jona bila 3 at% (1.5+1.5 at%). Kako se pretpostavlja da dopantni atom zamenjuje atom indijuma u strukturi litijum-indijum oksida, proračunati broj molova dopantnog jona je oduziman od broja molova indijuma, i na taj način je računata potrebna količina indijum-oksida. Nakon mešanja, disperzija čvrstih čestica prekursora je kratko sušena radi uklanjanja metanola a zatim stavljena u peć kako bi se na povišenoj temperaturi (700°C, tokom 1 h) čestice aktivirale i započela reakcija u čvrstom stanju. Zatim je sledilo ručno mlevenje i homogenizovanje reakcione smeše u cilju smanjenja veličine čestica, olakšavanja difuzije i pospešivanja odvijanja reakcije. Završni termički tretman, sinterovanje, vršeno je u peći u atmosferi vazduha, na 950°C tokom 1 h.



Slika 3.2.1. Šema korišćenog postupka sinteze

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom odeljku su predstavljeni i diskutovani rezultati primenjenih eksperimentalnih metoda, navedenih i objašnjenih u poglavlju 3, u cilju karakterizacije prahova fosfora na bazi litijum-indijum oksida.

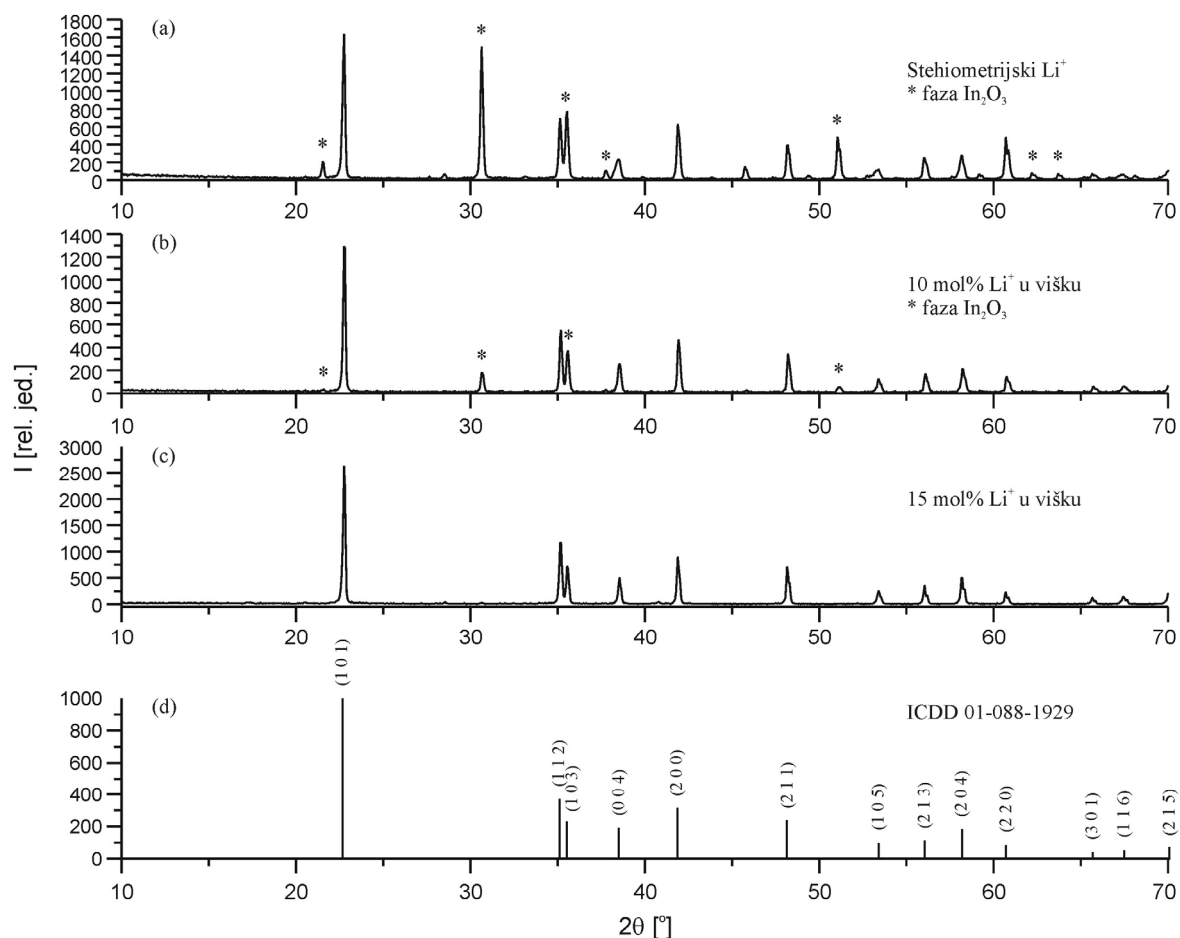
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije

Rendgenska difrakcija izvršena je korišćenjem Ni-filtriranog Cu $K_{\alpha 1,2}$ zračenja, u intervalu 2θ od 10° do 70° , sa korakom od 0.02° i zadržavanjem od 3 s po koraku.

4.1.1. Optimizacija metode sinteze

U cilju nalaženja optimalnog postupka sinteze prahova litijum-indijum oksida dopiranih različitim jonima retkih zemalja, najpre je sintetisan uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ metodom objašnjenom u odeljku 3.2, sa stehiometrijskim količinama Li_2CO_3 i In_2O_3 (jednakim brojem molova). Difraktogram ovog uzorka, prikazan na slici 4.1.1.a, pokazuje prisustvo znatne količine faze indijum-oksida (pikovi obeleženi zvezdicom na slici 4.1.1.a, u skladu sa podacima JCPDS No. 06-0416 [90]), pored željene faze LiInO_2 . Ovo ukazuje na nedovoljnu količinu litijuma potrebnog za reakciju dobijanja litijum-indijum oksida i izdvajanje neproreagovanog indijuma u vidu oksida. Zbog toga je sintetisan uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ istom metodom, s tim što je Li_2CO_3 dodat u količini od 10 mol% viška u odnosu na količinu In_2O_3 . Difraktogram tog uzorka je opet pokazao pikove neželjene faze indijum-oksida ali u znatno manjoj količini, slika 4.1.1.b. Konačno, uzorak sintetisan sa 15 mol% viška Li_2CO_3 je fazno čist i pokazuje samo pikove željene faze LiInO_2 , slika 4.1.1.c. Na slici 4.1.1.d dati su difrakcioni podaci sa kartice litijum-indijum oksida, ICDD No. 01-088-1929 [91], zajedno sa Milerovim indeksima svih difrakcionih pikova.

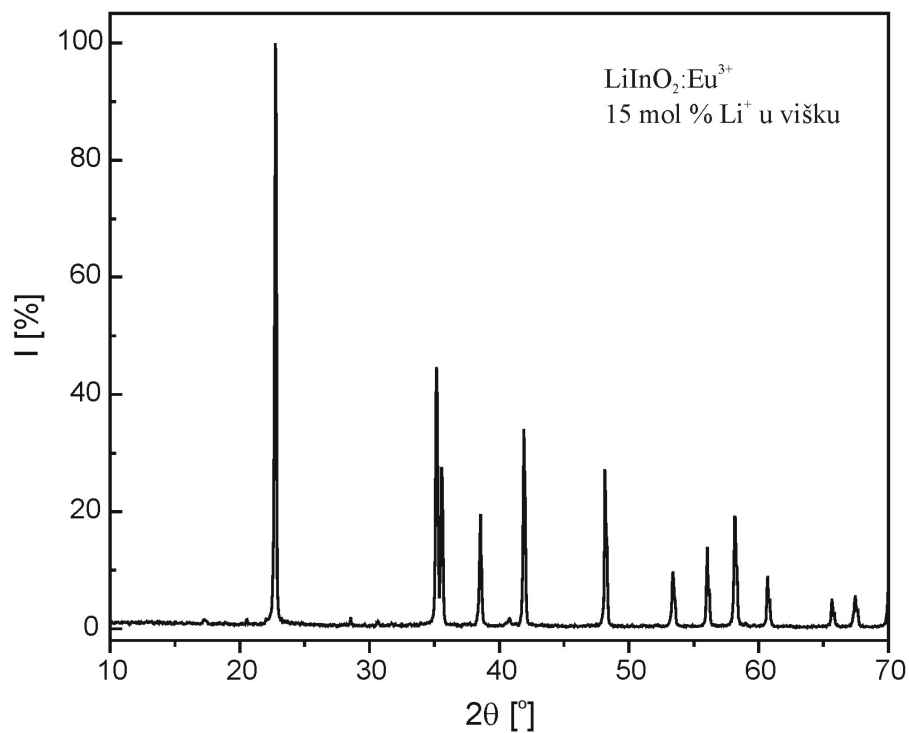
Nakon preliminarnih eksperimenata sinteze usvojen je metod koji koristi višak polazne komponente Li_2CO_3 od 15 mol%. Pokazalo se da je ova polazna količina jona litijuma dovoljna da nadomesti njegov manjak u reakciji koji je posledica isparljivosti.



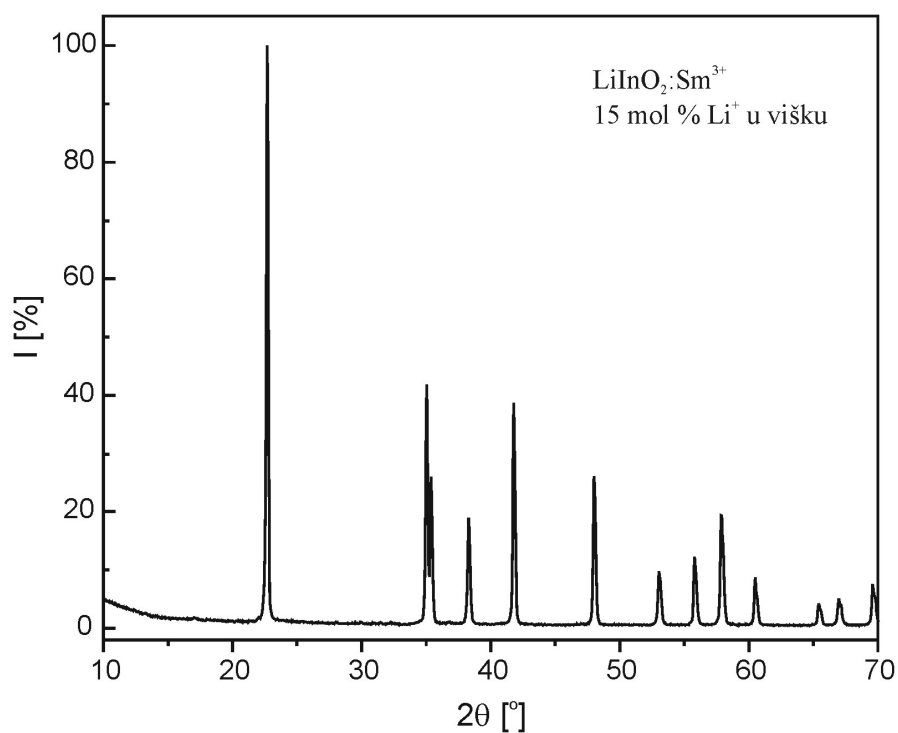
Slika 4.1.1. Difraktogrami uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, pripremljenih sa (a) stehiometrijskom količinom Li^+ , (b) 10 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijsku, (c) 15 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijsku, i (d) difrakcioni podaci ICDD 01-088-1929 za LiInO_2 , sa označenim Milerovih indeksima

4.1.2. Analiza rendgenske difrakcije sintetisanih uzoraka

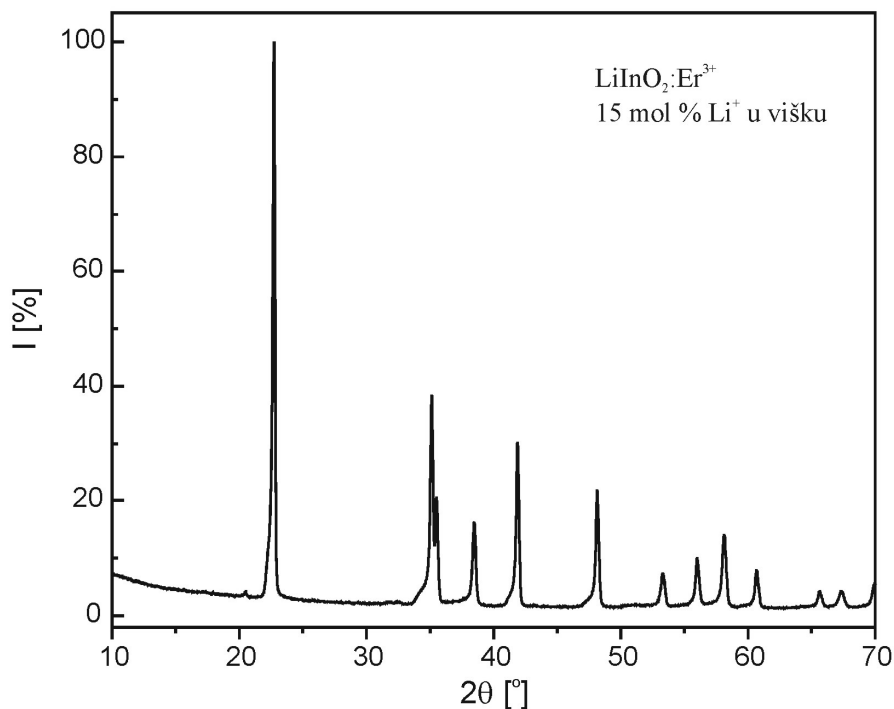
Difraktogram uzorka praha $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, sintetisanog reakcijom u čvrstoj fazi, sa 15 mol% Li^+ viška, odvojeno je prikazan je na slici 4.1.2, sa normiranim intenzitetom. Uzorak je fazno čist, prisutna je samo faza LiInO_2 , a izgled pikova ukazuje na prah dobre kristaliničnosti. Na slikama 4.1.3, 4.1.4 i 4.1.5 dati su difraktogrami uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, respektivno, takođe normiranih intenziteta. Ovi spektri rendgenske difrakcije su snimljeni na drugom uređaju, pa zbog korišćenja drugačije geometrije i detektora imaju karakterističan oblik u oblasti 2θ 10-15°.



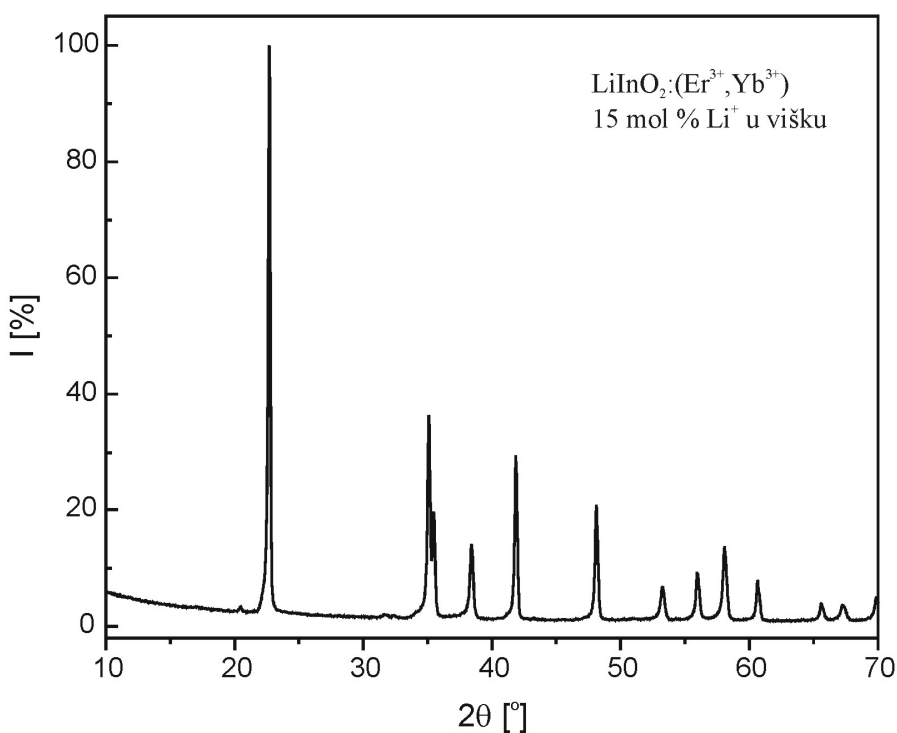
Slika 4.1.2. Difraktogram uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, pripremljenog sa 15 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijski potrebnu količinu količinu



Slika 4.1.3. Difraktogram uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, sintetisanog reakcijom u čvrstoj fazi, sa 15 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijsku količinu



Slika 4.1.4. Difraktogram uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, sintetisanog reakcijom u čvrstoj fazi, sa 15 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijsku količinu



Slika 4.1.5. Difraktogram uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, sintetisanog reakcijom u čvrstoj fazi, sa 15 mol% viška Li^+ u odnosu na stehiometrijsku količinu

Sa difraktograma na slikama 4.1.2-5 vidi se da su svi sintetisani uzorci fazno čisti i dobre kristaliničnosti. Srednja veličina kristalita za sve uzorke procenjena je iz jednačine

3.1.2, razmatrajući širinu najintenzivnijeg difrakcionog pika koji se javlja na 2θ od 22.69° . Uzorci $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ imaju srednju veličinu kristalita oko 45 nm, dok za uzorke $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ ona iznosi oko 30 nm. Ove vrednosti su relativno bliske i može se reći da ne zavise od vrste dopanta. Poređenjem položaja difrakcionih maksimuma nedopiranog uzorka i uzoraka sa različitim dopantnim jonima uočava se malo pomeranje ka nižim vrednostima 2θ , tabela 4.1. Zbog većih vrednosti jonskog radijusa jona dopantnih jona u odnosu na matične katjone (In^{3+}), što uzrokuje male promene parametara jedinične ćelije, očekivano je malo pomeranje difrakcionih maksimuma ka nižim vrednostima 2θ . To ukazuje da se dopantni joni uspešno inkorporiraju u matricu prilikom dopiranja.

Tabela 4.1. Položaj odabranog difrakcionog maksimuma za različite uzorke i jonski radijusi odgovarajućih jona u matrici

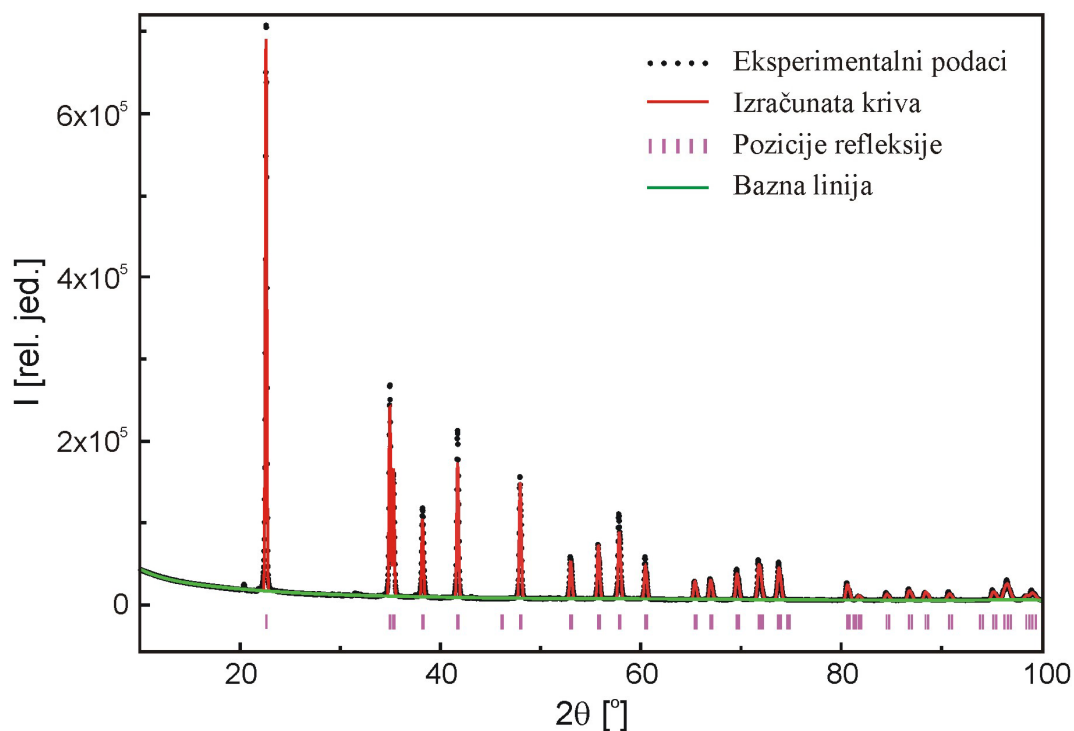
Uzorak	Jon	Jonski radijus [Å] [92]	2θ [°]
LiInO_2	In^{3+}	0.940	48.24
$\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$	Eu^{3+}	1.087	48.16
$\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$	Sm^{3+}	1.098	48.00
$\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$	Er^{3+}	1.030	48.14
$\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$	$\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$	1.030, 1.008	48.10

4.1.3. Rietveld-ova analiza

Ritveldov (*Hugo Rietveld*) metod analize [81] primenjen je u cilju potpunog određivanja parametara strukture LiInO_2 . Taj metod koristi poznate kristalne strukture da modeluje izmerene podatke uzorka praha, utičnjavajući parametre strukture metodom najmanjih kvadrata dok se izračunati difraktogram ne poklopi sa eksperimentano dobijenim difraktogramom. Metod je primenjen na uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$. Slika 4.1.6 daje eksperimentalno dobijeni difraktogram i difraktogram izračunat Ritveldovom analizom.

Pod uobičajenim uslovima litijum-indijum oksid kristališe u tetragonalnu strukturu tipa $\gamma\text{-LiFeO}_2$, sa prostornom grupom $I4_1/amd$ [11]-[13]. U ovoj strukturi joni indijuma su oktaedarski koordinisani jonima kiseonika, i svaki InO_6 oktaedar deli ivice sa ostalim InO_6 oktaedrima, kao što se vidi na slici 4.1.7, gde je data šema strukture litijum-indijum oksida. To je slojevita struktura, gde, u tetragonalnom sistemu litijum, indijum i kiseonik okupiraju Wyckoff-ove pozicije $8e$ ($z/c = 0.5299$), $4a$ ($z/c = 0$), i $8e$ ($z/c = 0.2313$), respektivno [13]. U ovom strukturnom modelu joni litijuma su takođe oktaedarski koordinisani jonima

kiseonika, i ne popunjavaju potpuno $8e$ kristalografske pozicije, već nasumično sa koeficijentom popunjenosti 0.5. Kao što je prikazano na slici 4.1.7 ovaj strukturni model se može dobro aproksimirati sa idealnim slučajem gde joni Li^+ okupiraju mesto $4b$ ($z/c = 0.5$), sa potpunom popunjenošću [13].



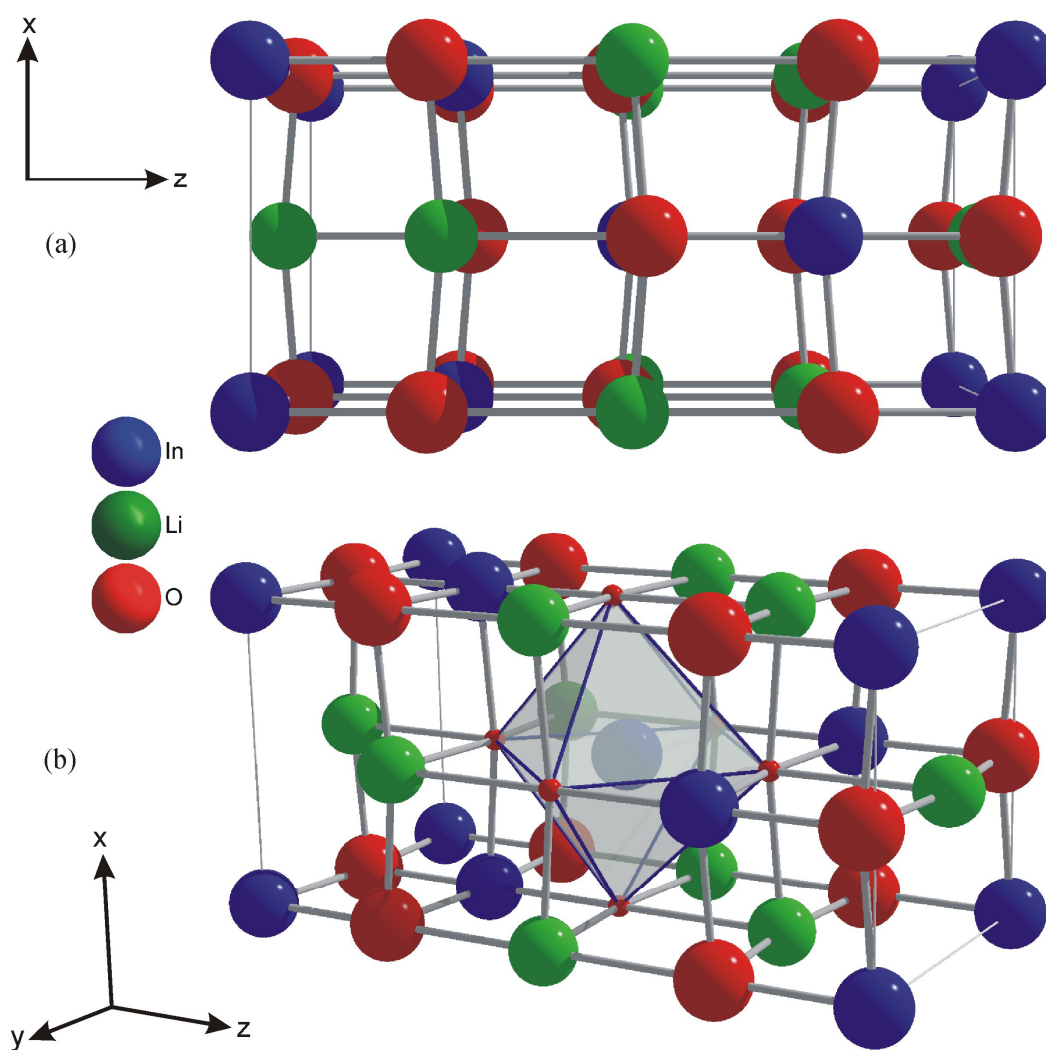
Slika 4.1.6. Difraktogram uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ i kriva dobijena Ritveldovom analizom

Kako su jonski radijusi dopantnih jona lantanida Ln^{3+} korišćenih u ovom istraživanju i jona In^{3+} bliski [92], a oksidaciona stanja ista, pretpostavlja se da joni retkih zemalja u strukturi LiInO_2 pri dopiranju zamenjuju jone indijuma. Ovo je vrlo važno za razumevanje luminescentnih osobina $\text{LiInO}_2:\text{RE}^{3+}$.

U tabeli 4.2 dati su strukturni parametri LiInO_2 izračunati Rietveld-ovom metodom utaćnjavanja difrakcionih podataka. Vrednosti Ritveldovih R-faktora ukazuju na dobar kvalitet fitovanja. Izračunate vrednosti parametara rešetke su nešto veće nego u ICCD 01-088-1929 podacima ($a = b = 4.312 \text{ \AA}$, $c = 9.342 \text{ \AA}$) [91]. Kako je ispitivani uzorak dopiran jonima Sm^{3+} , koji u strukturi zamenjuju jone In^{3+} , i imaju nešto veći jonski radijus nego joni indijuma [92], povećanje zapremine jedinične ćelije je očekivano.

Tabela 4.2. Strukturni parametri LiInO_2 izračunati Rietveld-ovom metodom utajnjavanja difrakcionih podataka

Parametri rešetke [Å]		Rietveld-ovi R-faktori [%]	
$a = b = 4.328385(48)$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$wR_p = 11.01$	
$c = 9.41639(203)$		$R_p = 7.47$	
Koordinate jona	x	y	z
Li^+	0.000000	0.250000	-0.227612
In^{3+}	0.000000	-0.250000	0.125000
O^{2-}	0.000000	0.250000	0.114002

Slika 4.1.7. Struktura LiInO_2 : (a) dvodimenzionalni prikaz, (b) trodimenzionalni prikaz sa izdvojenim InO_6 oktaedrom

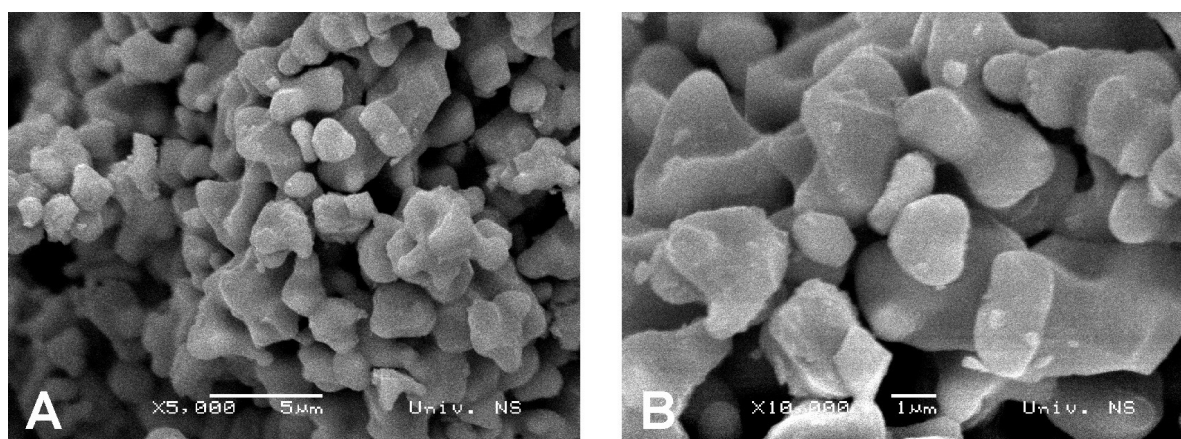
4.2. Rezultati skenirajuće elektronske mikroskopije

Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije ispitivana je mikrostruktura sintetisanih prahova. Takođe, korišćenjem metode energetske disperzije X-zraka izvršena je i kvalitativna i kvantitativna analiza hemijskog sastava, čime je ujedno proveren i kvalitet dopiranja.

4.2.1. Karakterizacija mikrostrukture

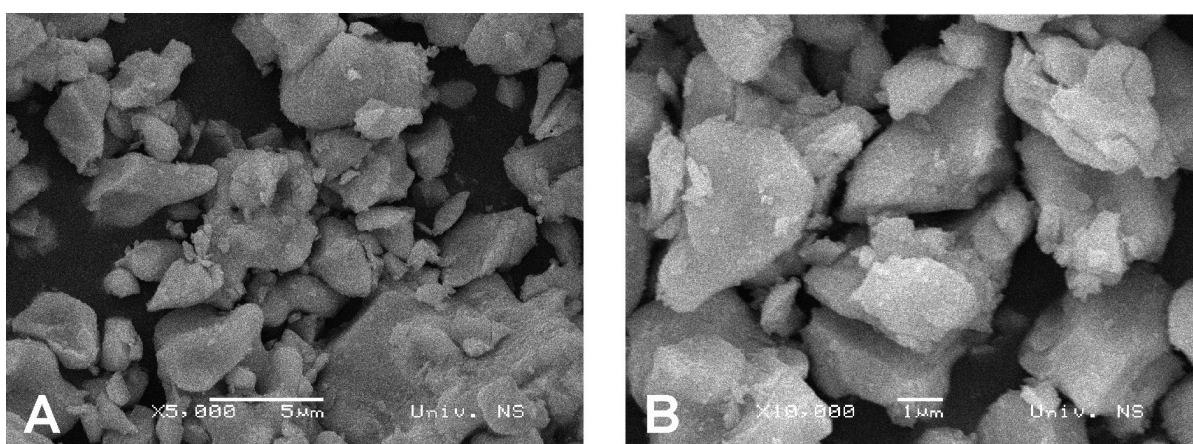
Mikrostruktura svih sintetisanih uzoraka je posmatrana na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Najpre je posmatran nedopiran uzorak LiInO_2 , a zatim i svi uzorci dopirani različitim jonima retkih zemalja.

Na slici 4.2.1 prikazani su SEM snimci LiInO_2 praha, pri različitim uvećanjima. Pri uvećanju 5000 puta vidi se relativno uniformna mikrostruktura, čestica približno jednakih veličina od nekoliko mikrometara. Veće uvećanje otkriva postojanje aglomerata čestica koje su nastale tokom procesa difuzije materije pri odvijanju reakcije u čvrstoj fazi. Na visokoj temperaturi, tokom sinterovanja, dešava se difuzija materije i stvaranje „vratova” između čestica, u kojima se formira produkt reakcije. To je još izraženije ukoliko je sinterovanje u prisustvu tečne faze, što je upravo slučaj kod posmatranih uzoraka (prekursor Li_2CO_3 se topi na 723°C). Tako uočene mikrostrukture na slici 4.2.1 potpuno odgovaraju primenjenoj metodi sinteze. Takođe, vidljivo je i prisustvo manjih čestica ili aglomerata, za koje deluje da su „odlomljeni” od većih aglomerata tokom mehaničke aktivacije koja se primenjuje u dva navrata tokom sinteze.

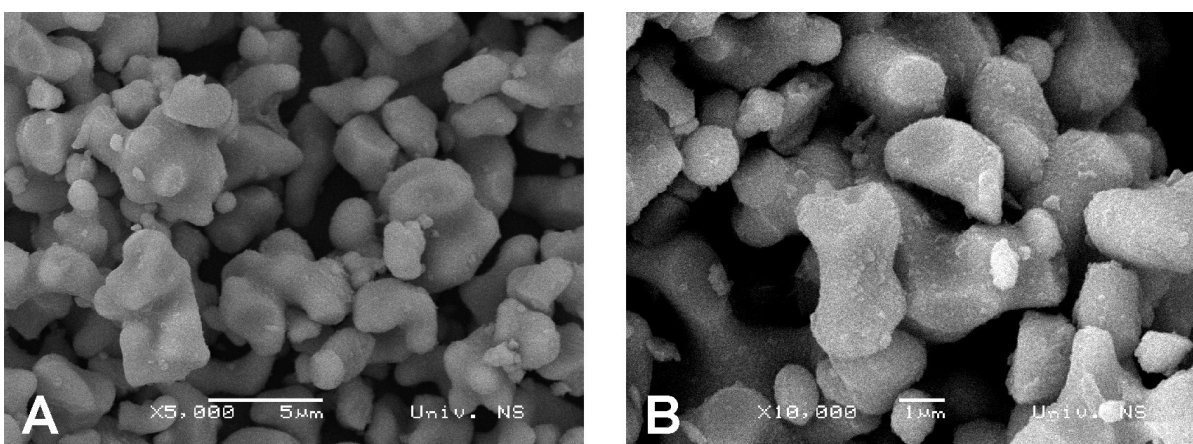


Slika 4.2.1. SEM mikrografi praha LiInO_2 , pri različitim uvećanjima (A-5000 puta, B-10000 puta)

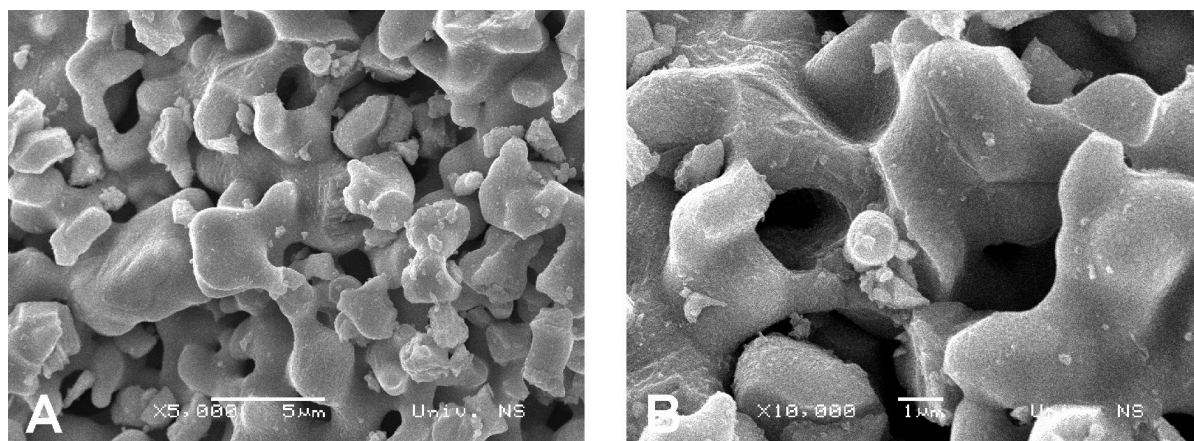
Pretpostavlja se da vrsta jona retke zemlje koji se ubacuje kao dopant u matricu LiInO_2 ne utiče na mikrostrukturu dobijenih prahova, jer su u pitanju veoma male količine koje ne utiču ni na fazni sastav. Ipak, primećene su male razlike u mikrostrukтури, koje su verovatno posledica neznatnih razlika u dužini trajanja mehaničkog tretmana, i vidljive su na narednim slikama. Slika 4.2.2 oslikava mikrostrukturu uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Primećuju se aglomerati nepravilnih oblika i različitih veličina, sa izraženim izgledom „odlomljenih” delova, što ukazuje na to da je kod ovog uzorka najveći uticaj na mikrostrukturu imao mehanički tretman tokom sinteze. Na slici 4.2.3 prikazana je mikrostruktura praha dopiranog samarijumom. Uočavaju se sličnosti sa nedopiranim uzorkom, dakle, relativno pravilna mikrostruktura, sa aglomeratima sfernog ili elipsastog oblika. Uzorci $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ imaju veoma slične mikrostrukture, slike 4.2.4 i 4.2.5, respektivno. Veoma su izraženi zakrivljeni vratovi koji spajaju aglomerisane čestice, stvarajući šupljine između aglomerata praha i mikrostrukturu nalik na saće.



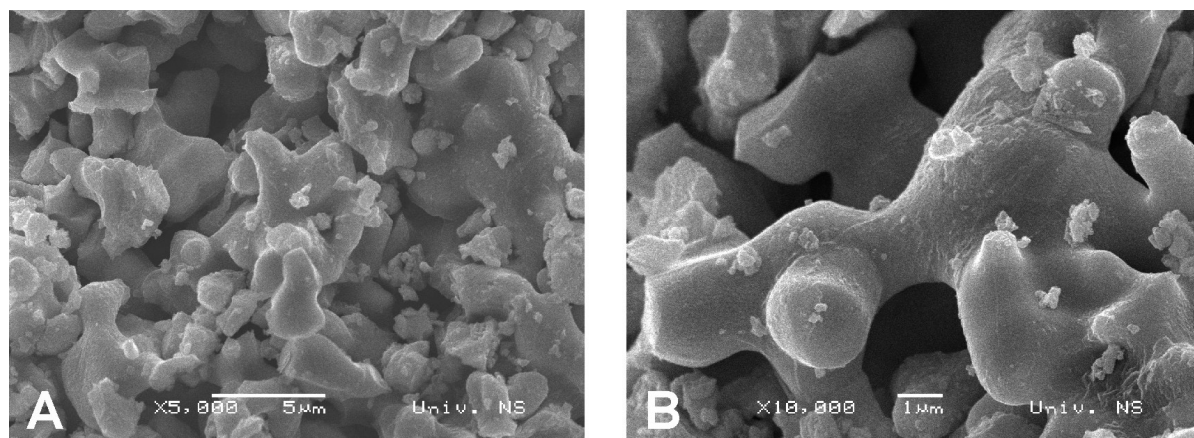
Slika 4.2.2. SEM mikrografi praha $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, pri različitim uvećanjima (A-5000 puta, B-10000 puta)



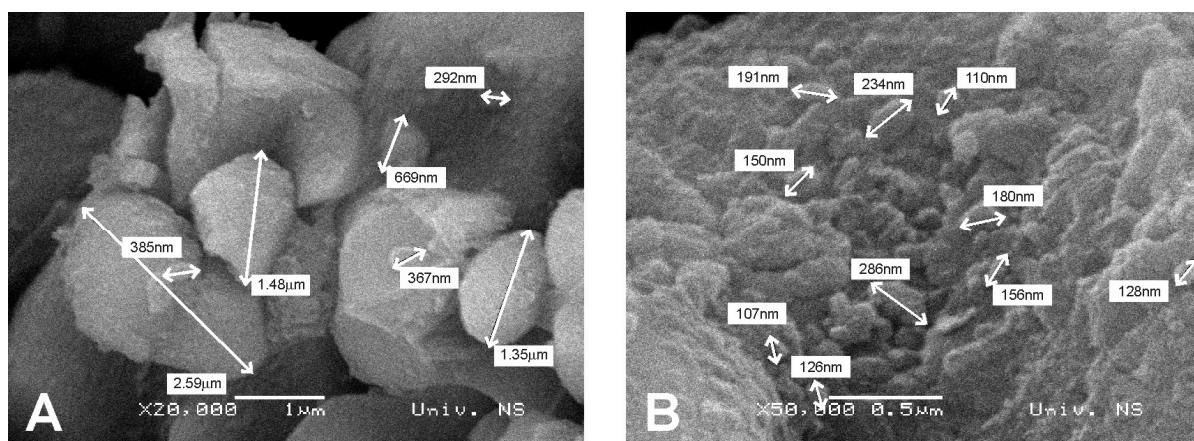
Slika 4.2.3. SEM mikrografi praha $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, pri različitim uvećanjima (A-5000 puta, B-10000 puta)



Slika 4.2.4. SEM mikrografi praha $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, pri različitim uvećanjima (A-5000 puta, B-10000 puta)



Slika 4.2.5. SEM mikrografi praha $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, pri različitim uvećanjima (A-5000 puta, B-10000 puta)



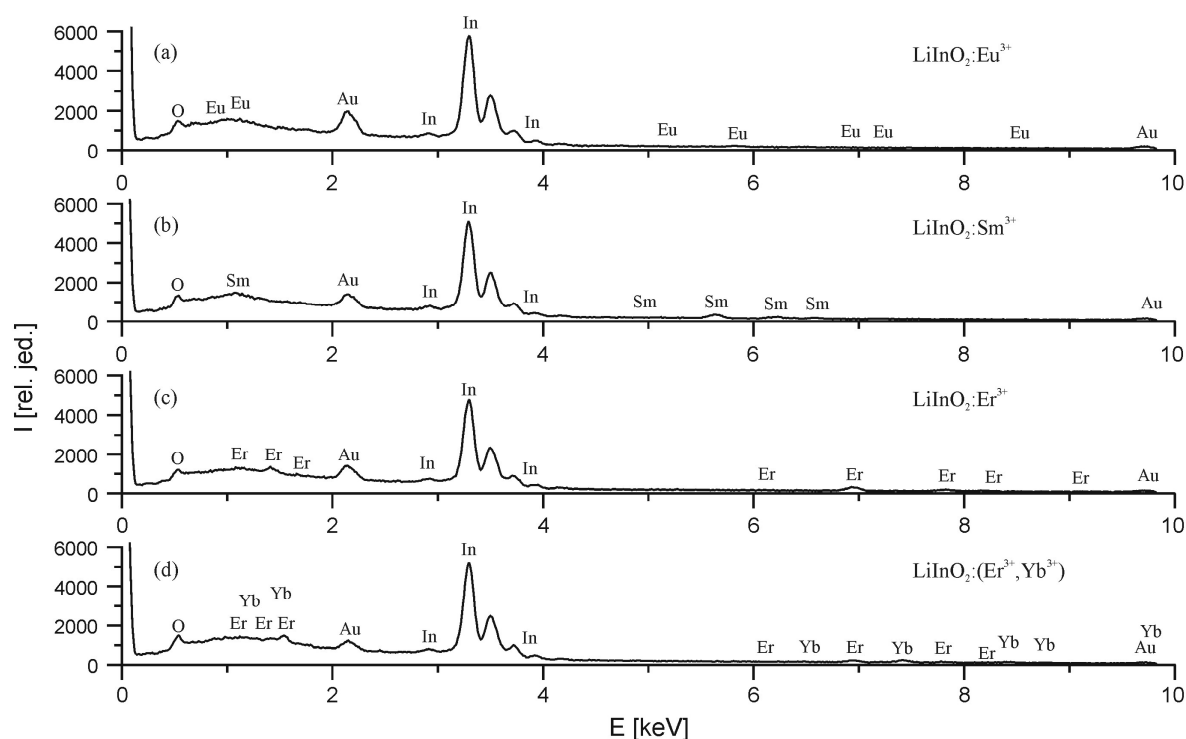
Slika 4.2.6. SEM mikrografi prahova: A - $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, 20000 puta, i B - $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, 50000 puta

Posmatranja pri uvećanjima 20000 i 50000 puta dala su informaciju o veličini aglomerata, i primarnih čestica koje ih čine. Slika 4.2.6 potvrđuje ranije zapažanje da su aglomerati veličine nekoliko mikrometara. Uvećanje od 50000 puta otkriva topologiju jednog aglomerata, gde se mogu razlikovati i uočiti primarne čestice, veličine nekoliko stotina nanometara, koje ustvari čine aglomerate, vidljive pri manjim uvećanjima.

4.2.2. Energetska disperzija X-zraka

Spektri dobijeni kvalitativnom EDX analizom, potvrdili su kvalitativno čistoću sastava svih sintetisanih uzoraka. Međutim, EDX metoda ne može da detektuje vodonik, helijum i litijum zbog njihovih malih energija emitovanih X-zraka. Zbog toga su u ispitivanim uzorcima detektovani samo indijum, kiseonik i odgovarajući dopantni joni retkih zemalja.

Na slici 4.2.7 dati su EDX spektri svih uzoraka, gde se vidi prisustvo svih elemenata osim litijuma, odnosno, kvalitativno se potvrđuje hemijski sastav. Prisutni su i pikovi zlata, koji su posledica naparavanja uzoraka zlatom u cilju pripreme za posmatranje na elektronskom mikroskopu.



Slika 4.2.7. EDX spektri uzoraka

Kvantitativna EDX analiza svih uzoraka je pokazala uspešno dopiranje, odnosno, prisustvo jona retkih zemalja. Teorijski sastav jedinjenja $\text{LiInO}_2\text{:RE}$ je: 25 at% Li^+ , $(25-x)$ at% In^{3+} , 50 at% O^{2-} i x at% RE^{3+} . Međutim, dobijene količine svih atoma (u atomskim procentima) su drugačije nego proračunate i unete količine tokom sinteze. To je takođe posledica nemogućnosti detekcije litijuma. U tabeli 4.3 dati su rezultati određivanja sastava svih uzoraka kvantitativnom EDX analizom. Vidi se da EDX analiza pokazuje veće količine jona indijuma i kiseonika od teorijskih. Kod uzorka $\text{LiInO}_2\text{:Eu}^{3+}$ izmeren udeo jona europijuma je manji od unetog (3 at%), delom zbog lokalne nehomogenosti u rasporedu dopanta u delu koji se snima pri analizi, delom zbog ograničenja samog uređaja. Kod ostalih uzoraka izmerene količine su bliske teorijskim.

Tabela 4.3. Kvantitativna EDX analiza uzoraka

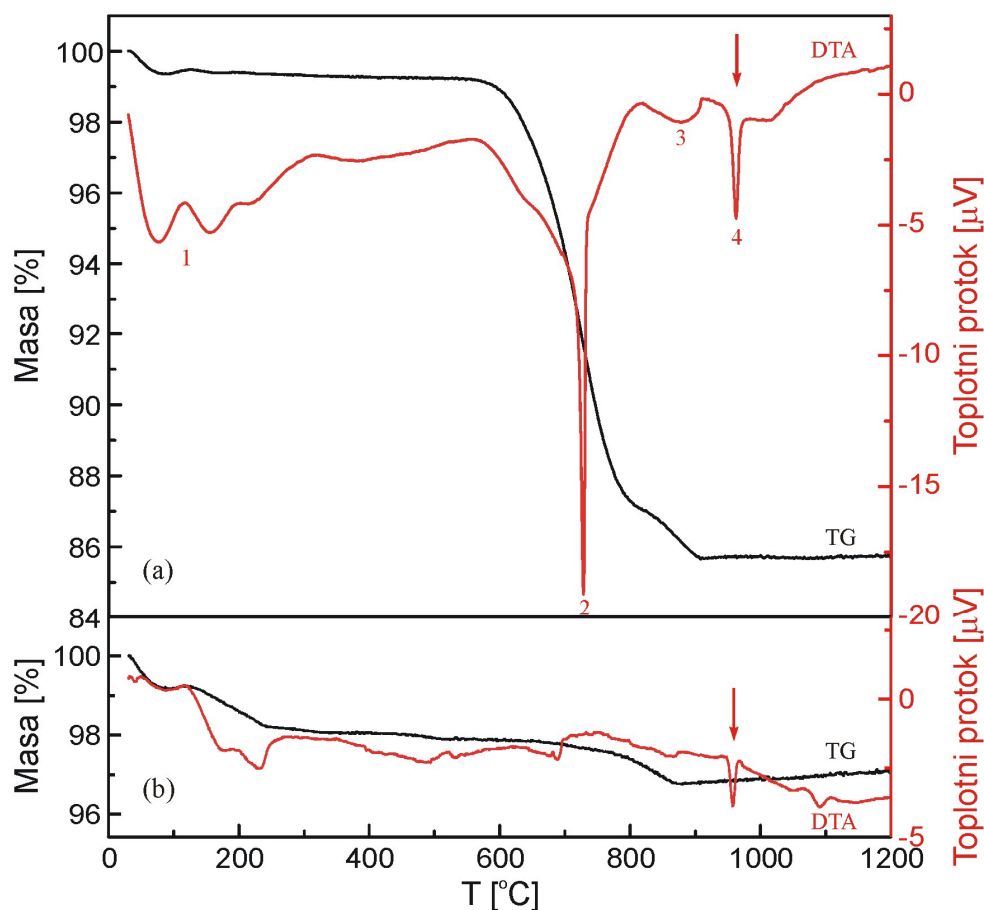
Jon	sastav $\text{LiInO}_2\text{:Eu}^{3+}$ [at%]	sastav $\text{LiInO}_2\text{:Sm}^{3+}$ [at%]	sastav $\text{LiInO}_2\text{:Er}^{3+}$ [at%]	sastav $\text{LiInO}_2\text{:}(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ [at%]
In^{3+}	35.55	32.22	27.95	24.11
O^{2-}	63.87	65.37	69.16	73.19
RE^{3+}	0.58	2.42	2.89	1.27 - Er 1.43 - Yb

4.3. Rezultati termijske analize

Tokom termijske analize ispitivani su uzorci prahova mase oko 15 mg, zagrevani u temperaturnom intervalu od sobne do 1200°C , brzinom zagrevanja $10^\circ\text{C}/\text{min}$ u atmosferi argona, sa protokom od 20 ml/min. Na slici 4.3.1 date su krive termogravimetrije i diferencijalne termijske analize za uzorke praha (a) dobijenog nakon mešanja polaznih komponenata Li_2CO_3 i In_2O_3 u metanolu, sušenja i mehaničkog aktiviranja u tarioniku, i (b) nakon mešanja i predsinterovanja na 700°C u toku 1 h.

Termogravimetrijska analiza uzorka dobijenog nakon mešanja i mehaničkog aktiviranja polaznih komponenata, slika 4.3.1a), pokazuje tri oblasti gubitka mase, dok DTA kriva ukazuje na četiri karakteristična egzotermna procesa pri zagrevanju do 1200°C . Svi procesi su nabrojani i opisani u tabeli 4.4. U skladu sa reakcijom između čvrstih čestica prekursora (3.2.1.) i formiranja jedinjenja litijum-indijum oksida, pretpostavlja se da procesi dekompozicije 2 i 3 odgovaraju izdvajanju CO_2 iz stehiometrijskog Li_2CO_3 , i CO_2 koji potiče iz viška Li_2CO_3 , respektivno. U tom slučaju posle zagrevanja bi ostao litijum-oksidi iz

viška Li_2CO_3 , u količini od 1.24 mas%, koji se ne može detektovati na difraktometru. Iz tabele 4.4 vidi se relativno dobro poklapanje eksperimentalnih i proračunatih teorijskih količina izdvojenih jedinjenja. Oštar egzotermni maksimum na temperaturi 961°C odgovara kristalizaciji željene tetragonalne faze litijum-indijum oksida i opravdava korišćenje odabrane temperature sinterovanja od 950°C . Iz površine maksimuma izračunata je entalpija kristalizacije koja iznosi 2.25 J/g .



Slika 4.3.1. TG i DTA krive uzoraka praha (a) dobijenog nakon mešanja polaznih komponenta u metanolu, sušenja i mehaničkog aktiviranja u tarioniku, i (b) nakon mešanja i predsinterovanja na 700°C u toku 1 h

Termogravimetrijska kriva praha dobijenog nakon mešanja i predsinterovanja na 700°C u toku 1 h, slika 4.3.1b), pokazala je mali gubitak mase u tri koraka, koji odgovara procesima kompletne dekompozicije (koja je u tom uzorku zaopočela tokom predsinterovanja) i završavaju se na 880°C . Na DTA krivoj karakterističan egzotermni pik kristalizacije tetragonalne faze litijum-indijum oksida odvija se u opsegu $943\text{--}967^\circ\text{C}$, sa maksimumom na 957°C . Izračunata entalpija kristalizacije iznosi 1.86 J/g . Temperatura i entalpija kristalizacije imaju manje vrednosti nego za uzorak koji nije bio predsinterovan,

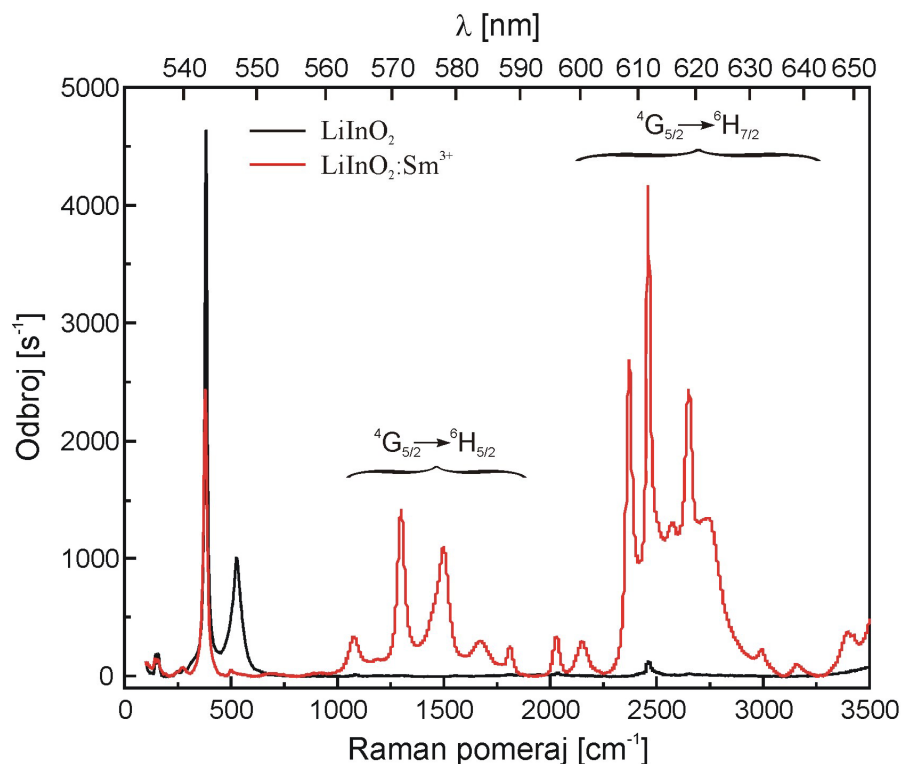
što pokazuje da je predsinterovani uzorak reaktivniji i opravdava primenu ovog koraka tokom sinteze.

Tabela 4.4. TG analiza praha dobijenog nakon mešanja i mehaničkog aktiviranja polaznih komponenata

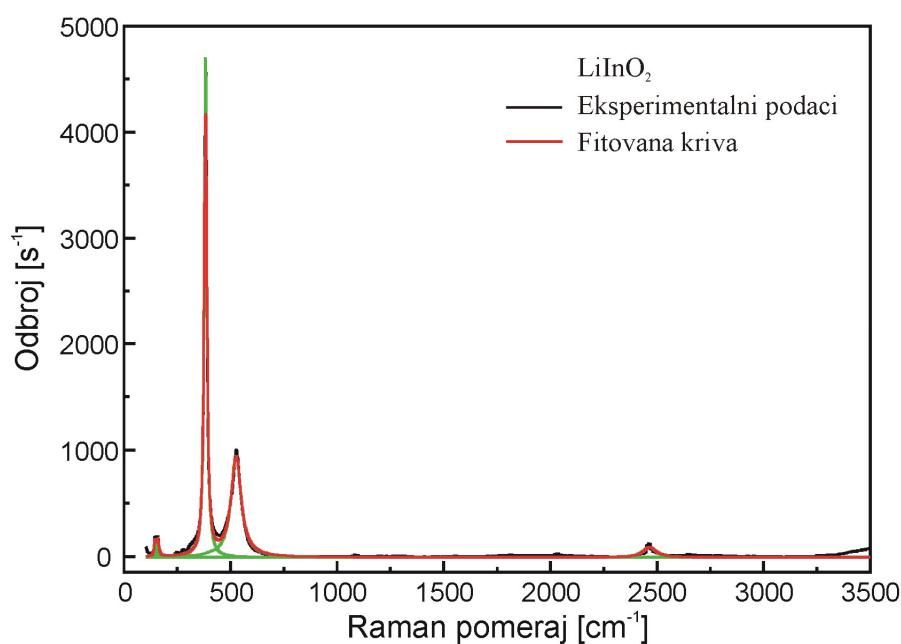
R. br.	Temperaturni interval [°C]	Eksperimentalni gubitak mase [%]	Proračunati gubitak mase [%]	Hemijski proces
1	30-200	0.63	-	izdvajanje CH ₃ OH i adsorbovane H ₂ O
2	558-815	12.43	12.69	izdvajanje CO ₂ iz stehiometrijskog Li ₂ CO ₃
3	815-910	1.34	1.90	izdvajanje CO ₂ iz viška Li ₂ CO ₃
4	920-980	-	-	kristalizacija LiInO ₂ faze

4.4. Rezultati Ramanske spektroskopije

Ramanska spektroskopija je primenjena u cilju potpunijeg razumevanja strukture litijum-indijum oksida. Raman spektri uzoraka nedopiranog LiInO₂ i uzorka dopiranog jonima samarijuma, su po prvi put snimljeni u širokom opsegu 100-3500 cm⁻¹, pri pobudi laserom talasne dužine 532 nm, i prikazani su na slici 4.4.1. Kao što je očekivano, spektar nedopiranog uzorka pokazuje samo vibracije karakteristične za strukturu, dok su kod dopiranog uzorka primećene i dodatke trake. Naime, kako zračenje lasera talasne dužine 532 nm (18797 cm⁻¹) može dovesti do pobuđivanja jona Sm³⁺ u ⁴F_{3/2} emitujuću nivo, odakle se jon može vratiti u osnovni nivo emisijom u vidljivoj oblasti, logično je bilo očekivati pojavu luminescentnih linija u Raman spektru. To se i vidi na slici 4.4.1, gde se kod dopiranog uzorka uočavaju dodatne trake u oblasti 1000-3500 cm⁻¹. Određivanjem apsolutnog položaja traka, i poređenjem sa fotoluminescentnim spektrom LiInO₂:Sm³⁺ (odeljak 4.5.2), utvrđeno je da trake u oblasti 560-590 nm i 595-640 nm potiču od prelaza ⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2} i ⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2} jona Sm³⁺, respektivno. Kako Ramanska spektroskopija ima mnogo veću rezoluciju od fotoluminescentne spektroskopije, trake koje odgovaraju datim prelazima cepaju se na veći broj linija. Fotoluminescentni spektri uzorka LiInO₂:Sm³⁺ će biti detaljno objašnjeni i upoređeni sa Raman spektrom u odeljku 4.5.2.



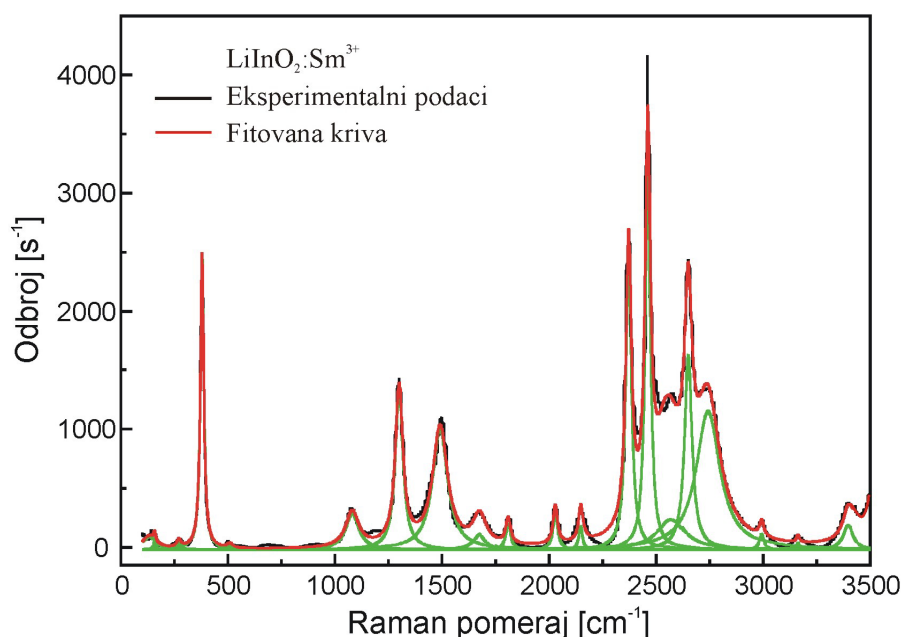
Slika 4.4.1. Raman spektri nedopiranog i Sm^{3+} -dopiranog uzorka LiInO_2



Slika 4.4.2. Raman spektar nedopiranog LiInO_2 (Raman modovi fitovani Lorencijan funkcijom)

Tačni položaji Raman modova u spektrima određeni su fitovanjem pikova Lorencijan funkcijama korišćenjem OriginPro 8.5 programa za fitovanje pikova. Na slici 4.4.2 dat je fitovani spektar nedopiranog uzorka LiInO_2 , dok su u tabeli 4.5 rezultati njegovog fitovanja. Dat je položaj pikova fitovane krive, intenzitet i širina na polovini visine

(eng. *full width half maximum* - FWHM). Slika 4.4.3 prikazuje fitovani spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ a tabela 4.6 parametre fitovanja.



Slika 4.4.3. Raman spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ (Raman modovi fitovani Lorencijan funkcijom)

Tabela 4.5. Parametri fitovanja (položaj, intenzitet, FWHM) LiInO_2 Raman modova

R. br.	Položaj pika [cm ⁻¹]	Intenzitet	FWHM [cm ⁻¹]
1	145	162.1	7.4
2	158	179.6	11.1
3	383	4707.9	13.9
4	526	946.0	56.7
5	2465	95.4	73.1

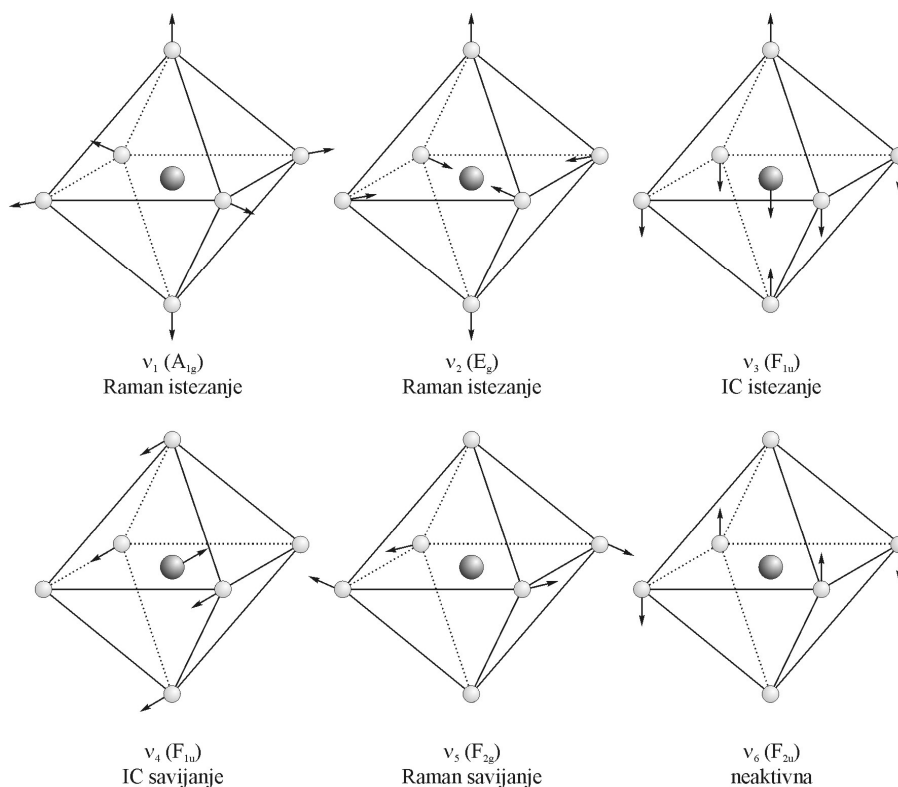
Identifikacija vibracionih modova u Raman spektrima nije jednostavan proces. Obično se koriste dva pristupa, *metod grupe frekvencije* [93] (eng. *group frequency method*) i *metod faktor grupe* (eng. *factor group method, correlation method*) [94]. Prvi pristup je jednostavniji i zasniva se na činjenici da jedan hemijski entitet (na primer piramidalna XY_3 jedinica, XY_4 tetraedarska grupa, XY_6 oktaedar) ima približno iste frekvencije vibracionih modova u različitim jedinjenjima. Tada se pojedinačne vibracije pripisuju na osnovu poređenja sa vibracijama sličnih grupa atoma ili molekula. Kod drugog pristupa koristi se teorija grupa da se izračuna broj infracrvenih i Raman-aktivnih vibracija, na osnovu poznate prostorne grupe simetrije kristala i tačnih Wyckoff-ovih pozicija svih atoma u datoj kristalnoj rešetki. Dakle, ovakva analiza je moguća samo ako je detaljno

poznata struktura, i, osim nekih jednostavnih slučajeva, ona ne pripisuje pojedinačne modove vibracijama datih atoma.

Tabela 4.6. Parametri fitovanja (položaj, intenzitet, FWHM) $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ Raman modova

R. br.	Položaj pika [cm^{-1}]	Intenzitet	FWHM [cm^{-1}]
1	133	108.5	74.2
2	157	74.3	12.1
3	271	64.2	22.0
4	379	2504.8	18.9
5	509	37.7	29.83
6	1081	303.9	73.2
7	1300	1342.6	42.9
8	1491	1017.3	83.9
9	1671	128.1	67.2
10	1809	217.3	26.9
11	2029	324.4	25.2
12	2147	197.7	19.4
13	2372	2460.8	31.5
14	2461	3244.7	28.8
15	2569	253.2	153.4
16	2650	1642.1	41.5
17	2743	1167.9	133.6
18	2993	134.8	24.4
19	3162	58.1	15.5
20	3397	208.4	53.4

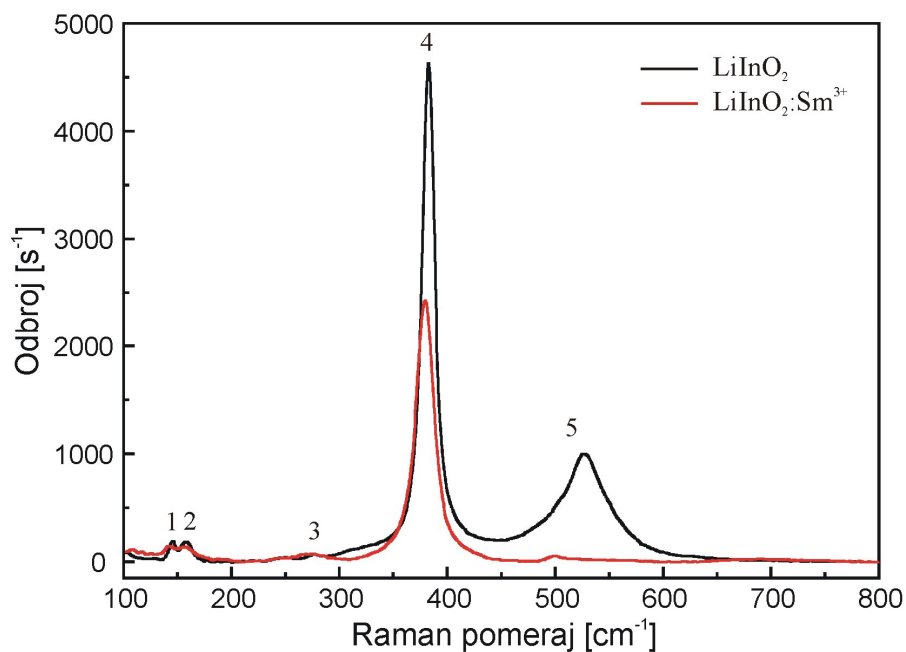
Prema metodu grupne frekvencije, oktaedarski XY_6 molekuli (ili grupe atoma u kristalnoj strukturi) sa O_h simetrijom imaju šest normalnih vibracionih modova, prikazanih na slici 4.4.4 [93]. Vibracije ν_1 , ν_2 , i ν_5 su Raman-aktivne, dok su ν_3 i ν_4 IC-aktivne. Generalno, frekvencije ovih vibracija se odnose kao $\nu_1 > \nu_3 \gg \nu_2$, ili $\nu_1 < \nu_3 \gg \nu_2$, u zavisnosti od jedinjenja. Intenziteti Raman traka oktaedarskih grupa atoma obično prate trend $I(\nu_1) > I(\nu_2) > I(\nu_5)$. Kako u strukturi LiInO_2 postoje oktaedarske koordinacije InO_6 i LiO_6 , moguće je pripisati neke vibracione trake karakterističnim vibracijama XY_6 oktaedra.



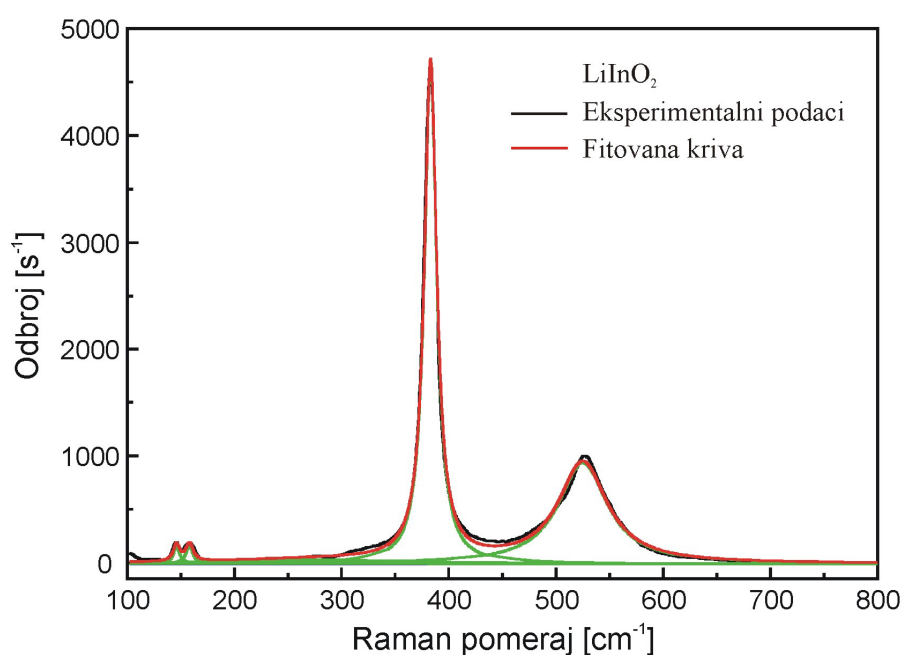
Slika 4.4.4. Normalni vibracioni modovi oktaedarske XY_6 koordinacije

Prema korelacionom metodu, ireducibilna reprezentacija fonon modova tetragonalne strukture prostorne grupe simetrije $I4_1/amd$ može se dobiti kao: $\Gamma_{ac} = 1A_{2u} + 1E_u$, za akustične vibracije, i $\Gamma_{opt} = 1A_{1g} + 2B_{1g} + 2A_{2u} + 1B_{2u} + 4E_g + 3E_u$ za optičke modove. A_{2u} i E_u modovi su IC-aktivni, A_{1g} , B_{1g} , i E_g su Raman-aktivni, a B_{2u} je neaktivna vibracija. To znači da prema teoriji grupa $LiInO_2$ treba da ima sedam aktivnih Raman modova, i to: $1A_{1g} + 2B_{1g} + 4E_g$ [94].

Raman spektri u oblasti $100-800\text{ cm}^{-1}$ uzoraka koji su bili predmet istraživanja su dati na slici 4.4.5. Izabran je ovaj uži opseg kako bi se zanemarile luminescentne trake kod Sm^{3+} -dopiranog uzorka, odnosno, pratile samo strukturne vibracije. Uočeno je pet vibracionih Raman modova (obeleženi brojevima na slici).



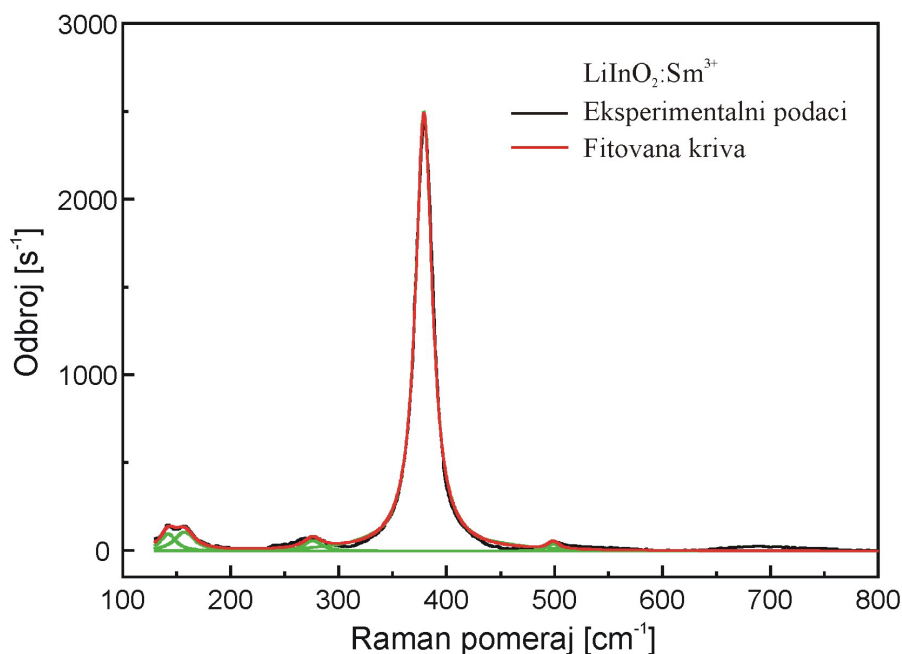
Slika 4.4.5. Raman spektar nedopiranog i Sm^{3+} -dopiranog uzorka LiInO_2 , u oblasti $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$



Slika 4.4.6. Raman spektar nedopiranog LiInO_2 u oblasti $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ (Raman modovi fitovani Lorencijan funkcijom)

Zatim je urađena dekonvolucija pikova samo za posmatrani region $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$, kako bi se došlo do tačnijih položaja vibracionih modova nego što je bio slučaj fitovanjem u celom opsegu. Rezultati fitovanja prikazani su na slikama 4.4.6 i 4.4.7, za nedopiran i Sm^{3+} -dopiran uzorak, respektivno. Precizni položaji maksimuma, njihovi intenziteti i širine na polovini visine, određeni fitovanjem, prikazani su u tabelama 4.7 i 4.8. Smanjenje

intenziteta vibracionih traka kod dopiranog uzorka je rezultat pojave luminescentnih traka u tom spektru, koje su većih intenziteta i zato delimično sakrivaju strukturne vibracije [95].



Slika 4.4.7. Raman spektar Sm^{3+} -dopiranog $LiInO_2$ u oblasti $100-800\text{ cm}^{-1}$ (Raman modovi fitovani Lorencijan funkcijom)

Tabela 4.7. Parametri fitovanja (položaj, intenzitet, FWHM) $LiInO_2$ Raman modova u opsegu $100-800\text{ cm}^{-1}$

R. br.	Položaj pika [cm^{-1}]	Intenzitet	FWHM [cm^{-1}]
1	146	161.2	6.8
2	158	165.6	7.8
3	277	36.4	207.1
4	383	4697.4	13.7
5	525	944.9	55.3

U literaturi su pronađena samo dva navoda o Raman spektrima litijum-indijum oksida. Kushida i saradnici opisali su Raman spektre filmova $LiInO_2$ na Si i SiO_2 supstratima [19], i praha $LiInO_2$ sintetisanog sol-gelom [96], i to u opsegu $100-700\text{ cm}^{-1}$. U ovim radovima [19],[96] identifikovano je sedam vibracionih modova, koji su pripisani modovima tetragonalne strukture prostorne grupe simetrije $I4_1/amd$ ali nisu objašnjeni.

U tabeli 4.9 sumirani su rezultati Raman spektroskopije litijum-indijum oksida i upoređeni sa rezultatima iz literature. Kako je korelacioni metod dao samo ukupan broj

vibracionih modova a ne i njihovo objašnjenje, izvršeno je moguće pripisivanje nekih vibracionih modova u skladu sa metodom grupne frekvencije. U pitanju su različite vibracije InO_6 i LiO_6 grupa oktaedarskih koordinacija (istezanja O-In-O i O-Li-O veza).

Tabela 4.8. Parametri fitovanja (položaj, intenzitet, FWHM) $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ Raman modova u opsegu $100\text{-}800\text{ cm}^{-1}$

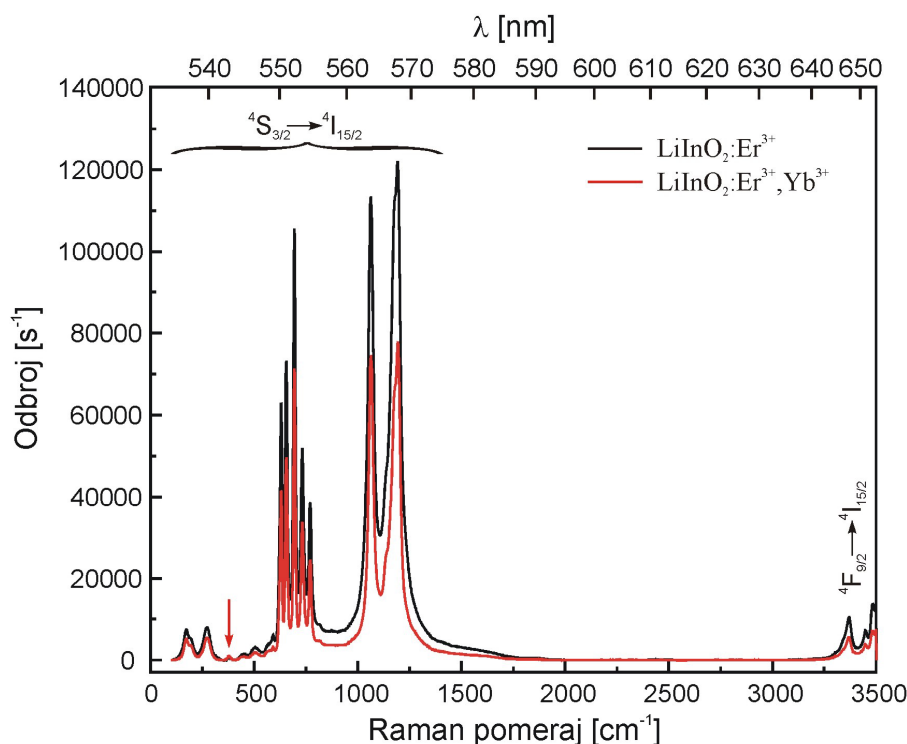
R. br.	Položaj pika [cm^{-1}]	Intenzitet	FWHM [cm^{-1}]
1	142	98.7	16.9
2	157	109.4	22.1
3	276	61.7	20.0
4	379	2500.4	18.8
5	499	43.9	12.3

Tabela 4.9. Vibracioni modovi strukture LiInO_2 i njihovo moguće objašnjenje

R. br.	Položaj pika u LiInO_2 [cm^{-1}]	Položaj pika u $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ [cm^{-1}]	Položaj pika u Ref. [96] [cm^{-1}]	Moguće objašnjenje
1	146	142	-	
2	158	157	161	
3	-	-	251	
4	277	276	280	E_{1g} istežanje
5	383	379	385	E_{1g} istežanje
6	525	499	508	A_{1g} istežanje
7	-	-	560	
8	-	-	650	
9	2465	-	-	E_{1g} istežanje

Konačno, snimljeni su i Raman spektri uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ i prikazani na slici 4.4.8. Slično kao kod uzorka dopiranog jonima Sm^{3+} , pobuđivačka svetlost lasera talasne dužine 532 nm (18797 cm^{-1}) dovodi do pobuđivanja jona Er^{3+} u ${}^4S_{3/2}$ emitujući nivo, odakle se jon može vratiti u osnovni nivo emisijom u vidljivoj oblasti. Određivanjem apsolutnog položaja traka, i poređenjem sa fotoluminescentnim spektrima $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ (odjeljak 4.5.3), utvrđeno je da traka u oblasti $532\text{-}580\text{ nm}$ potiče od prelaza ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, dok traka koja započinje na oko 640 nm odgovara prelazu ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ jona Er^{3+} . Vidi se da su luminescentne trake toliko intenzivne, da gotovo potpuno prekrivaju strukturne vibracije matrice LiInO_2 . Samo jedan vibracioni mod je

uočljiv na ovim spektrima, i obeležen je strelicom na slici 4.4.8. To je najintenzivniji vibracioni mod strukture LiInO_2 na $\sim 380 \text{ cm}^{-1}$ (tabela 4.9). Luminescenca jona Er^{3+} , snimljena Raman spektroskopijom, je intenzivnija za uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, jer je u njemu veća koncentracija dopantnih jona, a uticaj ko-dopiranja je nevažan zbog toga što se joni Yb^{3+} ne mogu pobuditi zračenjem talasne dužine 532 nm. Više o uticaju dodatka jona Yb^{3+} na luminescencu jona Er^{3+} biće objašnjeno u odeljku 4.5.3.1.



Slika 4.4.8. Raman spektri Er^{3+} - i ($\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$)-dopiranog LiInO_2

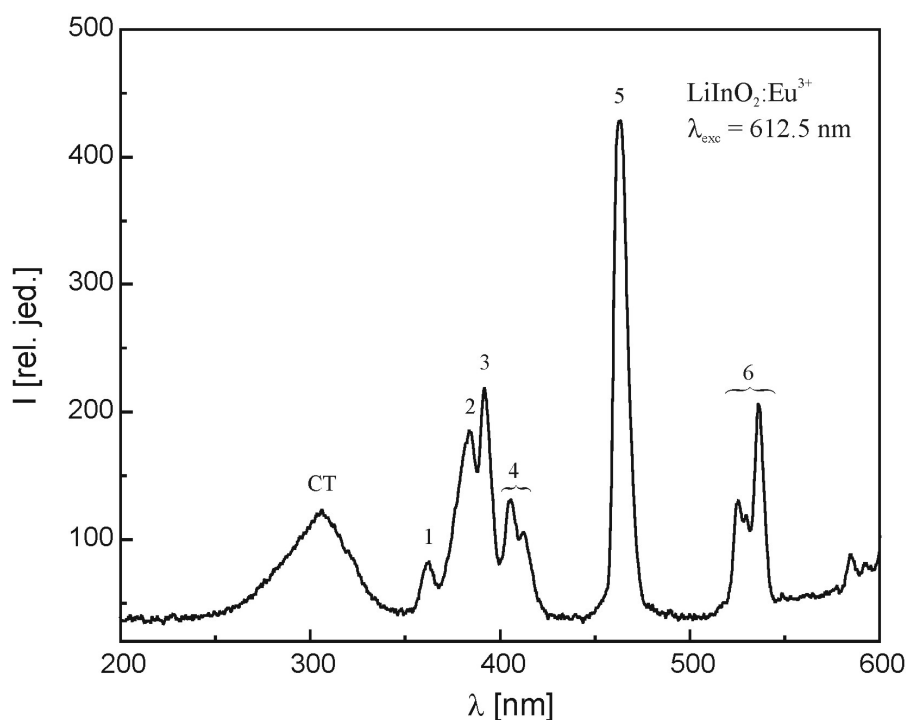
4.5. Rezultati fotoluminescentne spektroskopije

Metodom fotoluminescentne spektroskopije izvršena je karakterizacija luminescentnih osobina uzoraka. Snimljeni su ekscitacioni i emisioni spektri, a izmerena su i vremena života karakterističnih radijativnih nivoa dopantnih jona u matrici litijum-indijum oksida.

4.5.1. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$

Ekscitacioni spektar litijum-indijum oksida dopiranog jonima Eu^{3+} , pripremljenog reakcijom u čvrstoj fazi, prikazan je na slici 4.5.1. Spektar je snimljen koristeći fiksiranu

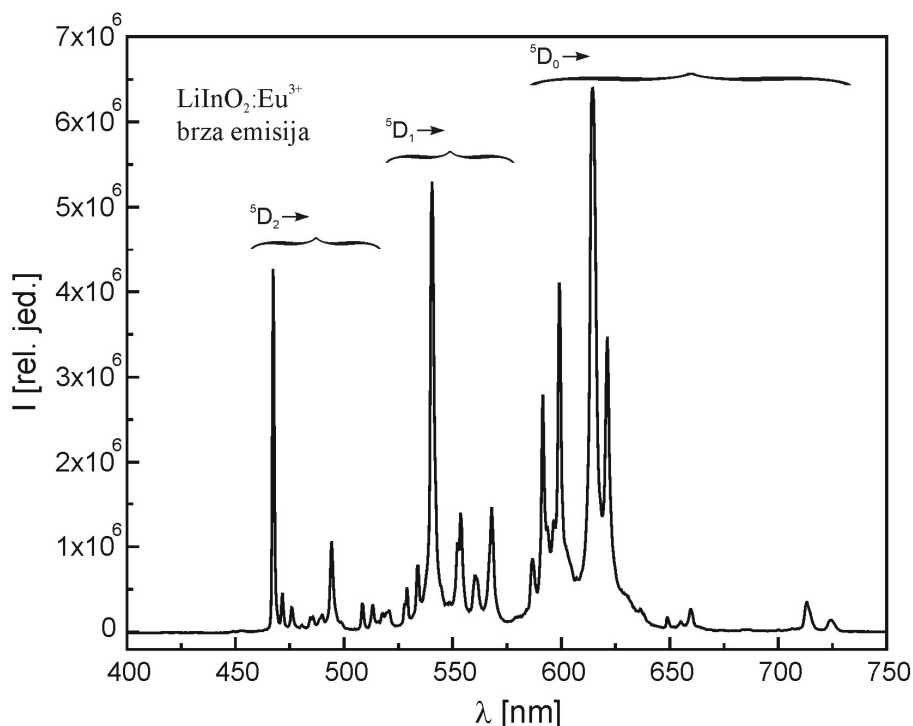
emisionu talasnu dužinu od 612.5 nm, koja je izabrana jer daje spektar najvećeg intenziteta, a odgovara emisionom prelazu ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Na spektru se uočava široka traka na oko 300 nm i ona se pripisuje transferu naelektrisanja (*charge transfer*, CT). Elektron prelazi sa $2p$ orbitale kiseonika na delimično popunjenu $4f$ orbitalu europijuma, pa se ovaj prelaz može okarakterisati kao prelaz transfera naelektrisanja sa liganda na Eu^{3+} jon [15]. Oštri pikovi u oblasti 350 do 550 nm predstavljaju tipične intra- $4f$ prelaze jona Eu^{3+} . Pikovi na 362, 384, 392, 405-413, 463 i 537 nm (obeleženi brojevima 1-6) odgovaraju $f-f$ prelazima sa nivoa 7F_0 na nivoe 5D_4 , 5G_3 , 5L_6 , 5D_3 , 5D_2 , i 5D_1 respektivno [97]-[99]. U poređenju sa konvencionalnim fosforima dopiranih europijumom, značajno je primetiti da je traka prenosa naelektrisanja znatno manjeg intenziteta od traka intra- $4f$ prelaza, koji dominiraju ekscitacionim procesom. Ovaj fenomen je neobičan, pošto tipični fosfori aktivirani Eu^{3+} jonima obično pokazuju veoma jaku apsorpcionu CT traku [100]-[102]. To znači da je pobuda jona Eu^{3+} direktnom apsorpcijom jača nego pobudom matrice i prenosom energije sa matrice na Eu^{3+} jone. Ovaj rezultat je objavljen u radu [103].



Slika 4.5.1. Ekscitacioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{exc} = 612.5 \text{ nm}$

Emisioni spektar praha $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, snimljen nakon 10 ns od momenta pobude, prikazan je na slici 4.5.2. Ovaj način snimanja spektra omogućava snimanje emisije sa viših pobuđenih nivoa jona Eu^{3+} , koji imaju kratka vremena života. Pobuđivanje je vršeno korišćenjem zračenja talasne dužine 465 nm, koja izaziva emisiju maksimalnog intenziteta i odgovara prelazu ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$. Na spektru se vide tri trake u oblastima 460-525, 525-575 i

575-750 nm koje odgovaraju emisionim prelazima sa pobuđenih stanja 5D_2 , 5D_1 i 5D_0 na niža pobuđena ili 7F_J osnovna stanja jona Eu^{3+} , respektivno.

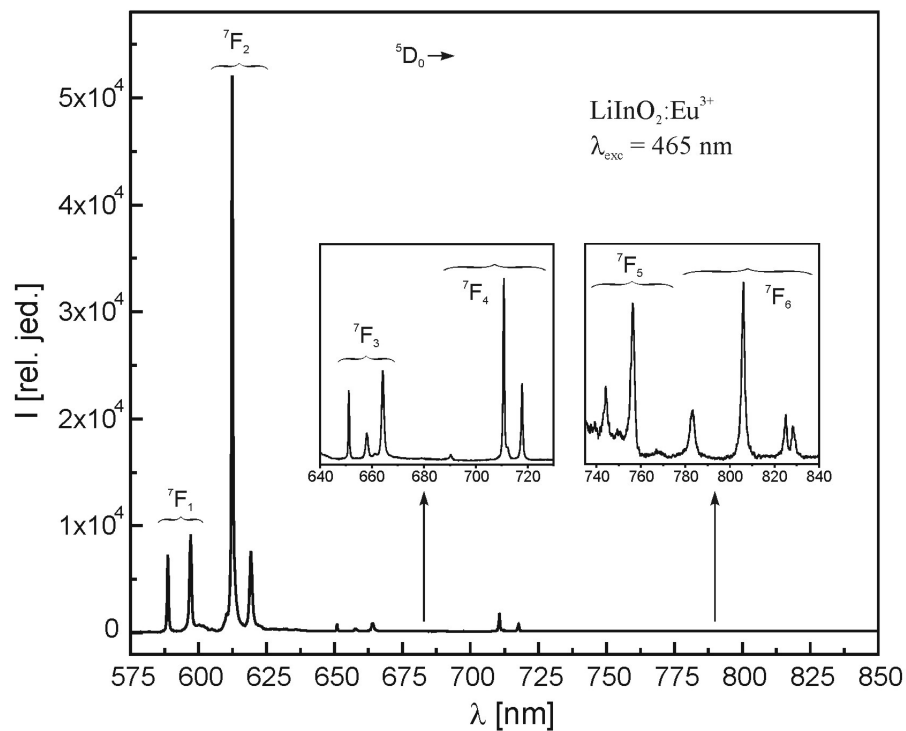


Slika 4.5.2. Emisioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{exc} = 465 \text{ nm}$, nakon 10 ns od momenta pobude

Standardno snimanje emisije dugog vremena života (sa prvog pobuđenog nivoa), nakon 1 ms od momenta pobude, i korišćenjem talasne dužine ekscitacije 465 nm, dalo je kao rezultat spektar prikazan na slici 4.5.3. Na spektru se može uočiti šest traka, u oblastima 585-600, 607-625, 645-670, 685-720, 740-775 i 780-830 nm, koje odgovaraju ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4, 5$ i 6) $f-f$ prelazima zabranjenim po spinu, respektivno [89],[103]-[105]. Ovakav način snimanja ne može da detektuje luminescencu sa viših ekscitovanih stanja (${}^5D_2, {}^5D_1$), što ukazuje na veoma efikasnu neradijativnu relaksaciju na 5D_0 nivo pri datim uslovima [106]. Kako se 5D_0 nivo Eu^{3+} jona ne cepa pod uticajem kristalnog polja (jer je $J = 0$), cepanje emisionih prelaza je posledica cepanja 7F_J nivoa [4].

Blasse i Bril, koji su ispitivali različite fosfore sa matricama strukture tipa $\gamma\text{-LiFeO}_2$, predložili su da, s obzirom na to da katjoni u ovoj strukturi zauzimaju mesto sa D_{2d} simetrijom (odsustvo centra inverzije), broj linija koje se očekuju u emisionom spektru jeste po dve linije za prelaze ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ i ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, dok je prelaz ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ zabranjen [16].

Spektar na slici 4.5.3 pokazuje dobro slaganje sa navedenom tvrdnjom. ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ prelaz je prelaz magnetnog dipola dozvoljen po parnosti ($\Delta J = 0$) i njegov intenzitet se ne menja u matrici, odnosno, sa simetrijom mesta u kome jon Eu^{3+} nalazi. Nasuprot tome, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prinudni prelaz električnog dipola ($\Delta J = 2$), koji je u ovom slučaju najdominantniji, veoma zavisi od okruženja Eu^{3+} jona, i njegov intenzitet zavisi od simetrije kristalnog polja u kome se nalazi ovaj jon. Prema izbornom pravilu po parnosti, ovaj prelaz je dozvoljen i najintenzivniji je u spektru ukoliko Eu^{3+} jon okupira kristalografsko mesto sa odsustvom inverzione simetrije [4]. Iako su $\text{In}(\text{Eu})\text{O}_6$ oktaedri u ovoj strukturi centrosimetrični, raspored monovalentnih i trivalentnih katjona (najbliže okruženje jona Eu^{3+}) u LiInO_2 matrici je takav da mesto koje zauzima Eu^{3+} nema centar inverzije [16],[89].



Slika 4.5.3. Emisioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{\text{exc}} = 465 \text{ nm}$, nakon 1 ms od momenta pobude

Prelazi manje energije, ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_{3,4,5,6}$, su takođe jasno vidljivi, iako znatno manje intenzivni. U tabeli 4.10 dat je prikaz broja teorijski dozvoljenih prelaza za jone u kristalografskim položajima sa D_{2d} simetrijom [107] i broja uočenih prelaza sa 5D_0 pobuđenog stanja u uzorku $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, kao i pozicije pikova, rezultat objavljen u radu [104].

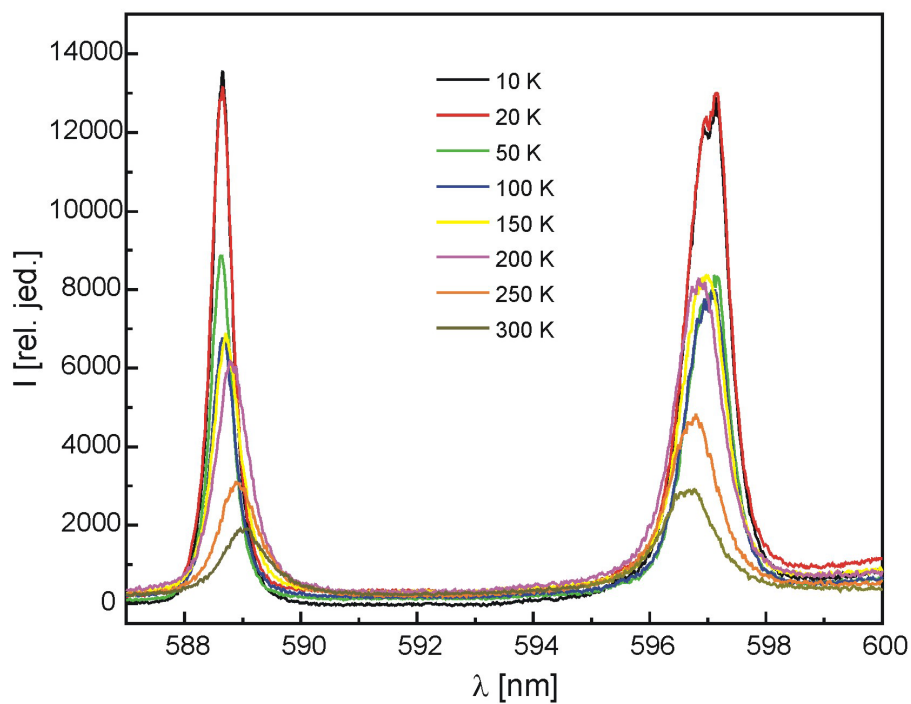
Takođe, ispitivana je emisija na nižim temperaturama - od sobne temperature do 10 K. Slika 4.5.4 prikazuje ponašanje ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ prelaza na nižim temperaturama. Kao što se i očekuje, smanjenje temperature izaziva povećanje jačine kristalnog polja, drugim rečima, dovodi do izraženijeg razdvajanja energetskih nivoa. Ovo je kvantitativno prikazano na slici 4.5.5, odakle se vidi da maksimum razdvajanja višestrukog 7F_1 nivoa varira od 215.9 cm^{-1} na 300 K do 239.3 cm^{-1} na 10 K.

Tabela 4.10. Broj dozvoljenih i uočenih emisioh prelaza u uzorku $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, sa početnog 5D_0 nivoa

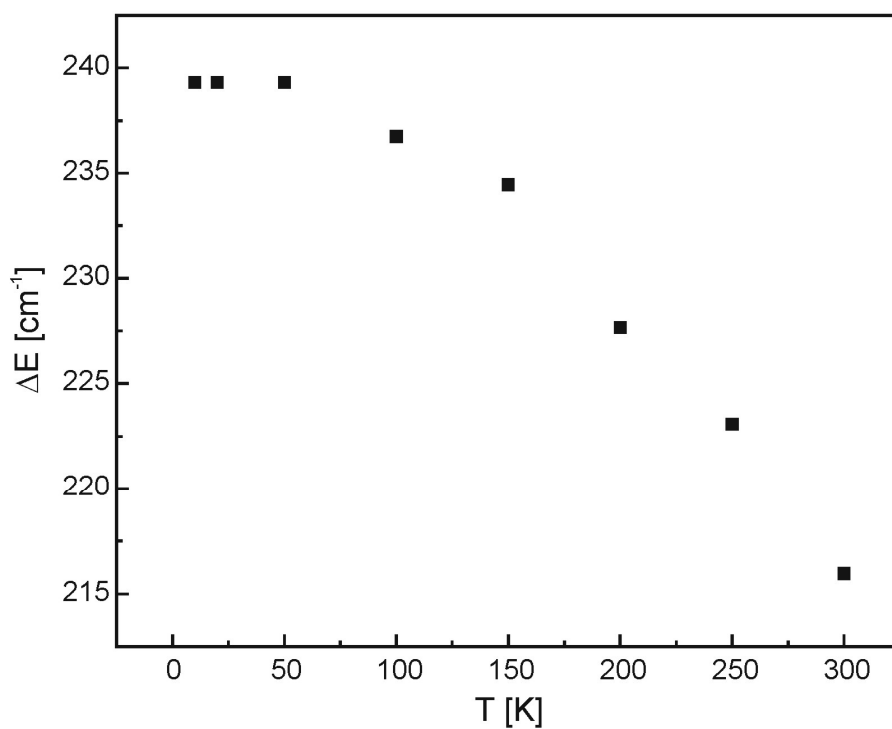
Krajnji nivo	Teorijski broj prelaza	Broj uočenih prelaza	Položaj maksimuma [nm]
7F_0	0	0	-
7F_1	2	2	588.68 597.11
7F_2	2	2	612.31 619.23
7F_3	3	3	651.2 658.1 664.3
7F_4	3	3	690.36 710.93 717.84
7F_5	4	4	744.21 749.63 756.14 767.91
7F_6	5	5	783.22 806.02 825.12 828.05 829.31

povoljno za fosforne aplikacije. U ovom slučaju nema promene u obliku spektralne ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$ linije, odnosno, simetrija kristalografskog mesta se ne menja sa smanjenjem temperature, što znači da nema fazne transformacije na nižim temperaturama. Takođe, nije primećena anomalija u temperaturnoj zavisnosti cepanja kristalnog polja, prikazanoj na slici 4.5.5.

U tetragonalnim strukturama termičko širenje kristalne rešetke je anizotropno pa se simetrija mesta u kome se nalazi jon In^{3+} (Eu^{3+}) može promeniti. Kada termičko širenje sledi takvu temperaturnu zavisnost da se oba parametra rešetke postepeno povećavaju sa porastom temperature, simetrija mesta ostaje nepromenjena, iako se odnos parametara rešetke menja. U ovom slučaju raste samo zapremina mesta (rastojanja ligand-katjon), što se manifestuje monotonim opadanjem razdvajanja kristalnog polja (slika 4.5.5). Anomalije u temperaturnoj zavisnosti parametara rešetke mogu biti indikacija prisustva jakih kvadrupolarnih interakcija retkih zemalja sa kristalnom rešetkom, što nije



Slika 4.5.4. Temperaturna zavisnost razdvajanja višestrukog 7F_1 nivoa



Slika 4.5.5. Energija cepanja kristalnog polja višestrukog 7F_1 nivoa u funkciji temperature

4.5.1.1. Vreme života 5D_0 nivoa jona Eu^{3+}

Na slici 4.5.6 dati su rezultati merenja vremena života 5D_0 nivoa jona Eu^{3+} , snimljeni za emisiju na 612 nm, za uzorak praha litijum-indijum oksida dopiranog Eu^{3+} jonima. Data je zavisnost prirodnog logaritma intenziteta luminescence od vremena. Uočeno je da se opadanje intenziteta luminescence sa vremenom može aproksimirati eksponencijalnom zavisnošću:

$$I(t) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right), \quad (4.5.1.)$$

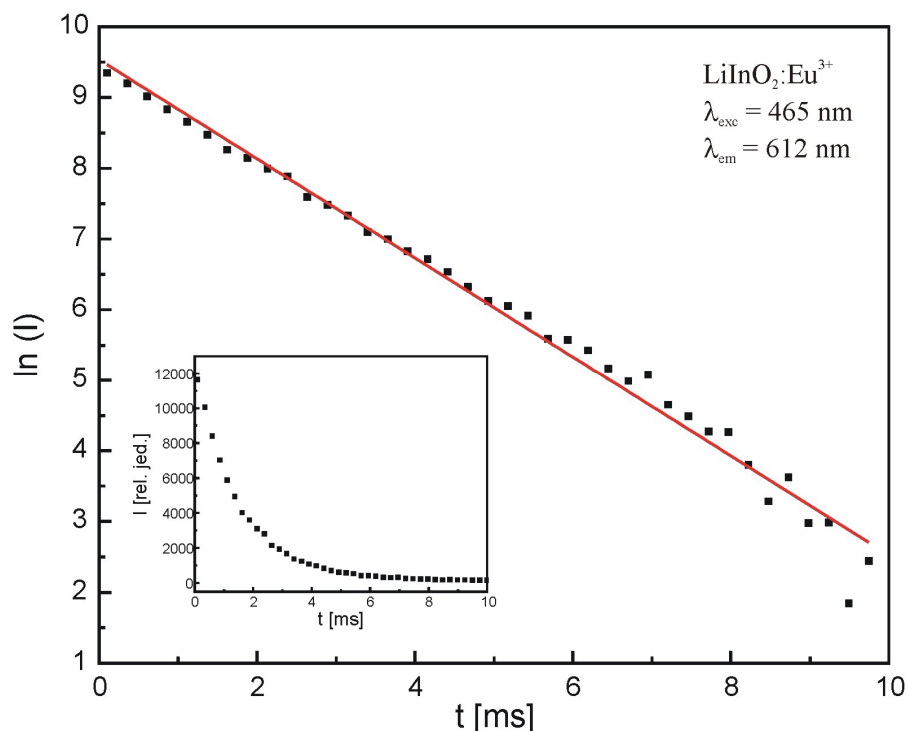
gde je τ vreme života 5D_0 nivoa jona Eu^{3+} . Činjenica da se emisiona kinetika može aproksimirati jednom eksponencijalnom funkcijom ukazuje na uniformnu raspodelu jona Eu^{3+} u matrici LiInO_2 i emisiju koja potiče od izolovanih jona u ekvivalentnim kristalografskim položajima [99],[108],[109].

Vreme života 5D_0 nivoa pri najintenzivnijoj emisiji u spektru se može izračunati iz parametara linearnog fita linearizovane jednačine eksponencijalne zavisnosti:

$$\ln(I) = \ln I(0) - \frac{1}{\tau} \cdot t. \quad (4.5.2.)$$

Zajedno sa podacima $\ln I = f(t)$ na slici 4.5.6 dat je i linearni fit date funkcije (crvena linija), dok umetnuti grafik predstavlja smanjenje intenziteta luminescence sa vremenom. U tabeli 4.11 dati su parametri linearne funkcije, dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka. Iz vrednosti parametra B izračunato je vreme života, τ , 5D_0 radijativnog nivoa:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 1.411(27) \text{ ms}. \quad (4.5.3.)$$



Slika 4.5.6. Vremenska evolucija intenziteta emisije uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$. Crvena prava: linearni fit funkcije $\ln I-t$

Tabela 4.11. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije za uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$

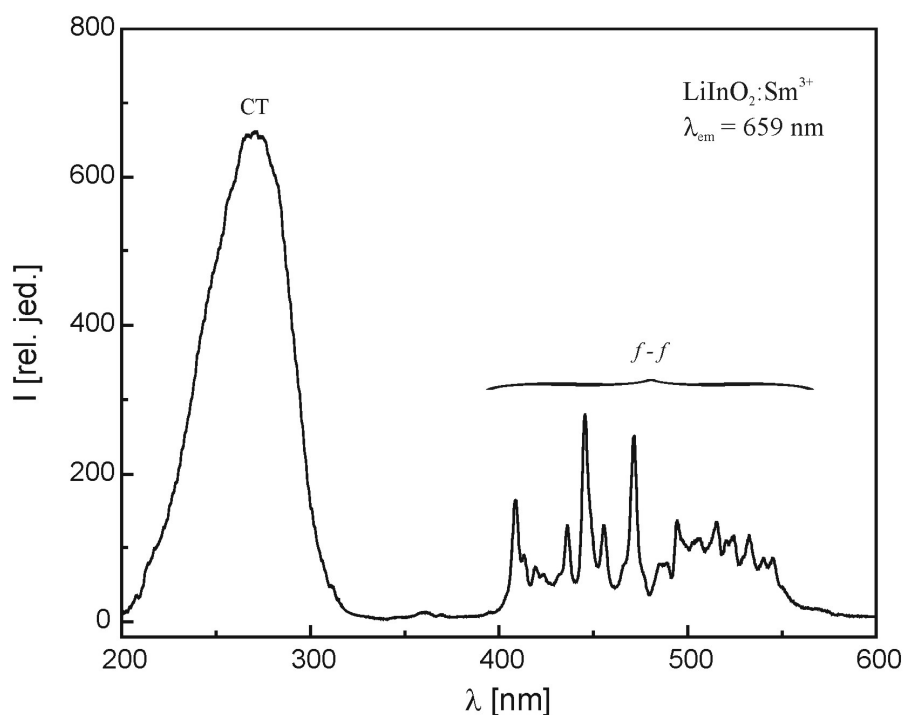
fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.994$		
Standardna devijacija $SD = 0.23$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.54	0.07
B	-0.701	0.013

4.5.2. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$

Trovalentni samarijum $4f^5$ konfiguracije ima veoma složene energetske nivoe i raznovrsne mogućnosti prelaza između f nivoa [110]. Ti prelazi su izuzetno selektivni i obično se u spektru javljaju u vidu oštih linija, a položaj im malo varira u zavisnosti od lokalne simetrije okruženja u kome se joni Sm^{3+} nalaze.

Ekscitacioni spektar litijum-indijum oksida dopiranog jonima Sm^{3+} , pripremljenog reakcijom u čvrstoj fazi, prikazan je na slici 4.5.7. Spektar je snimljen koristeći fiksiranu emisionu talasnu dužinu od 659 nm, koja odgovara emisionom prelazu ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$.

Široka traka na oko 270 nm se, kao i kod $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ uzorka, pripisuje transferu naelektrisanja, u ovom slučaju sa kiseonika na samarijum [99],[111]. Za razliku od uzorka dopiranog jonom Eu^{3+} , vidi se da CT prelaz dominira nad procesom ekscitacije, što je uobičajeno kod većine fosfora. Oštri pikovi u oblasti 400-550 nm, odgovaraju $f-f$ prelazima jona Sm^{3+} sa osnovnog $^6H_{5/2}$ nivoa na različite pobuđene nivoe, koji su indeksirani u skladu sa iscrpnim podacima o položaju nivoa jona Sm^{3+} u matrici itrijum-aluminijum garneta (lokalna simetrija jona Sm^{3+} u njemu je D_2) [110]. Položaji uočenih nivoa u uzorku $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ su dati u tabeli 4.12.



Slika 4.5.7. Ekscitacioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{em} = 659$ nm

Emisioni spektar litijum-indijum oksida dopiranog jonima Sm^{3+} , snimljen pri talasnoj dužini pobuđujućeg zračenja od 310 nm, prikazan je na slici 4.5.8. Spektar prikazuje karakterističnu narandžasto-crvenu emisiju jona samarijuma, u vidu četiri trake locirane oko 560-590, 590-630, 650-690 i 720-730 nm. Te trake se pripisuju emisionim prelazima sa pobuđenog $^4G_{5/2}$ nivoa na osnovne nivoe 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$), respektivno [99],[111],[112].

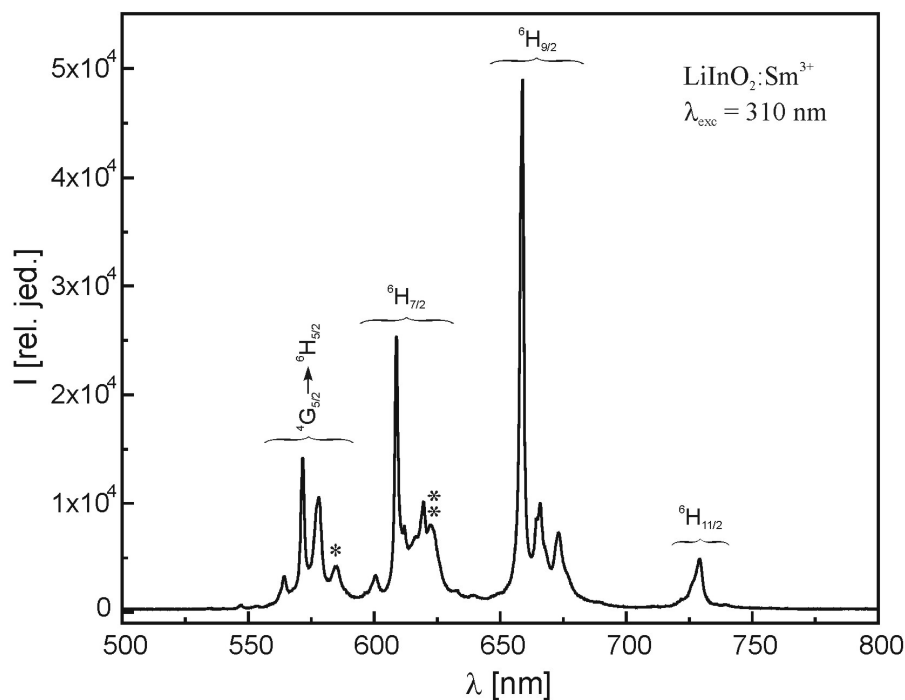
Tabela 4.12. Uočeni ekscitacioni prelazi jona Sm^{3+} , u uzorku $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, pripisani na osnovu Ref. [110]

Prelaz ${}^6H_{5/2} \rightarrow$	Broj uočenih prelaza	Položaj maksimuma [nm]
${}^4L_{13/2}$	2	408.92 413.33
${}^6P_{5/2}$	1	419.39
${}^4M_{19/2}$	1	423.33
${}^4G_{9/2}$	1	436.41
${}^4M_{17/2}$	1	445.75
${}^4F_{5/2}$	1	455.97
${}^4I_{13/2}$	1	471.19
${}^4I_{11/2} + {}^4M_{15/2}$	1	484.62
${}^4I_{9/2} + {}^4M_{15/2}$	1	488.95
${}^4M_{15/2}$	1	494.32
${}^4G_{7/2}$	1	505.22
${}^4F_{3/2}$	1	532.35
${}^4G_{5/2}$	1	544.45
<hr/>		
Prelaz ${}^6H_{7/2} \rightarrow$		
		514.85
${}^4G_{7/2}$	4	520.14 524.26 540.14

vrednosti - 5/2 (tabela 2.2) i važi Kramersova teorema degeneracije (*Hendrik Anthony "Hans" Kramers*), tj. stanja ovakvih jona se cepaju na dublete u kristalnim poljima niske simetrije [107]. Maksimalan broj Stark-ovih podnivoa za svaki ${}^{2S+1}L_J$ multiplet jona Sm^{3+} je $J+1/2$ zbog Kramersove degeneracije neparne $4f^5$ konfiguracije, što znači da je teorijski predviđen i očekivan broj prelaza 3, 4, 5 i 6 za 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) nivoe, respektivno.

Prelazi magnetnog dipola ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ su dozvoljeni (izborno pravilo $\Delta J = 0$ i $\Delta J = 1$), dok je prelaz ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ prinudni prelaz električnog dipola ($\Delta J = 2$) i zabranjen je. To je prelaz koji je izuzetno osetljiv na simetriju kristalografskog mesta, a činjenica da je on najintenzivniji u spektru ukazuje na to da se jon Sm^{3+} nalazi na mestu sa odsustvom inverzije simetrije [4]. Prelaz male energije ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$ je takođe jasno vidljiv, što nije čest slučaj u literaturi. Ovaj rezultat je objavljen u radu [103].

Kako su $4f$ orbitale jona Sm^{3+} delimično popunjene neparnim brojem elektrona ($4f^5$ konfiguracija), ukupni spinski broj je polovina celobrojne



Slika 4.5.8. Emisioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{\text{exc}} = 310 \text{ nm}$

Tabela 4.13. Broj dozvoljenih i uočenih emisionih prelaza u uzorku $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$, iz luminescentne i Raman spektroskopije

Prelaz	Teorijski broj prelaza	Broj uočenih prelaza	Položaj maksimuma [nm]	Položaj maksimuma u Raman spektru [nm]
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	3	3	564.32	564.46
			571.65	571.53
			579.95	577.83
* ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$	-	1	585.13	583.91
V	-	1	-	588.65 ^R
V	-	1	-	596.37 ^R
V	-	1	600.57	600.60
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$	4	4	608.85	608.83
			612.00	612.14
			-	616.22 ^R
			619.59	619.31
** ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	-	1	622.32	622.89
V	-	1	-	632.75 ^R
V	-	1	-	639.59 ^R
			-	649.35 ^R
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$	5	4	658.83	-
			665.82	-
			673.24	-
${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{11/2}$	6	1	729.03	-

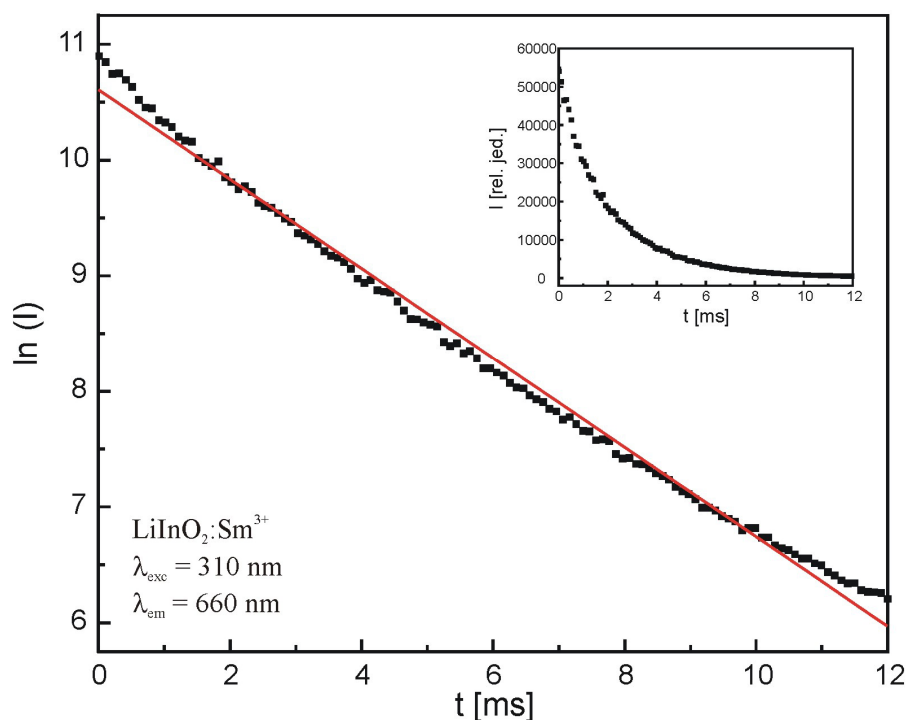
U tabeli 4.13 dat je prikaz broja dozvoljenih i uočenih prelaza sa ${}^4G_{5/2}$ pobuđenog stanja u kristalografskim položajima sa D_{2d} simetrijom, kao i pozicije pikova. Uočene su i dodatne linije u spektru (označene sa * i ** na slici 4.5.8). Moguće je da se viši pobuđeni nivo ${}^4F_{3/2}$ delimično naseljava elektronima i da dodatne linije u spektru potiču od ${}^4F_{3/2} \rightarrow {}^6H_J$ prelaza [111]. Zatim je izvršeno poređenje sa podacima dobijenim Raman spektroskopijom (slika 4.4.3, tabela 4.6). Kako Raman spektroskopija ima veću rezoluciju od luminescentne, uočene su linije koje se ne mogu videti u luminescentnom emisionom spektru, i one su u tabeli 4.13 obeležene sa ^R. Dodatne linije se mogu pojaviti usled nekoliko mogućih uzroka - smeštanje jona Sm^{3+} u neekvivalentna kristalografska mesta, emisija sa viših metastabilnih stanja i vibronski prelazi (nazivaju se i *hot band* prelazi, jer se njihovi intenziteti povećavaju sa temperaturom) [113]. U ovom slučaju su najverovatnije u pitanju vibronski prelazi i oni su u tabeli 4.13 obeleženi sa V.

4.5.2.1. Vreme života ${}^4G_{5/2}$ nivoa jona Sm^{3+}

Na identičan način kao kod uzorka dopiranog sa Eu^{3+} je okarakterisana emisiona kinetika ${}^4G_{5/2}$ nivoa pri najintenzivnijoj emisiji u spektru jona samarijuma. Na slici 4.5.9 je predstavljena zavisnost prirodnog logaritma intenziteta emisije na 660 nm od vremena, zajedno sa linearnim fitom u skladu sa jednačinom (4.5.2.), dok umetnuti grafik predstavlja smanjenje intenziteta luminescence sa vremenom. U tabeli 4.14 dati su parametri linearne funkcije, dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka. Iz vrednosti parametra B izračunato je vreme života, τ , ${}^4G_{5/2}$ radijativnog nivoa:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 2.587(19) \text{ ms.} \quad (4.5.4.)$$

Dobijena vrednost vremena života je znatna i među većim vrednostima u literaturi za kristalne neorganske matrice fosfora dopirane jonima Sm^{3+} [99],[111],[114],[115].



Slika 4.5.9. Vremenska evolucija intenziteta emisije uzorka LiInO₂:Sm³⁺. Crvena prava: linearni fit funkcije lnI-t

Tabela 4.14. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije za uzorak LiInO₂:Sm³⁺

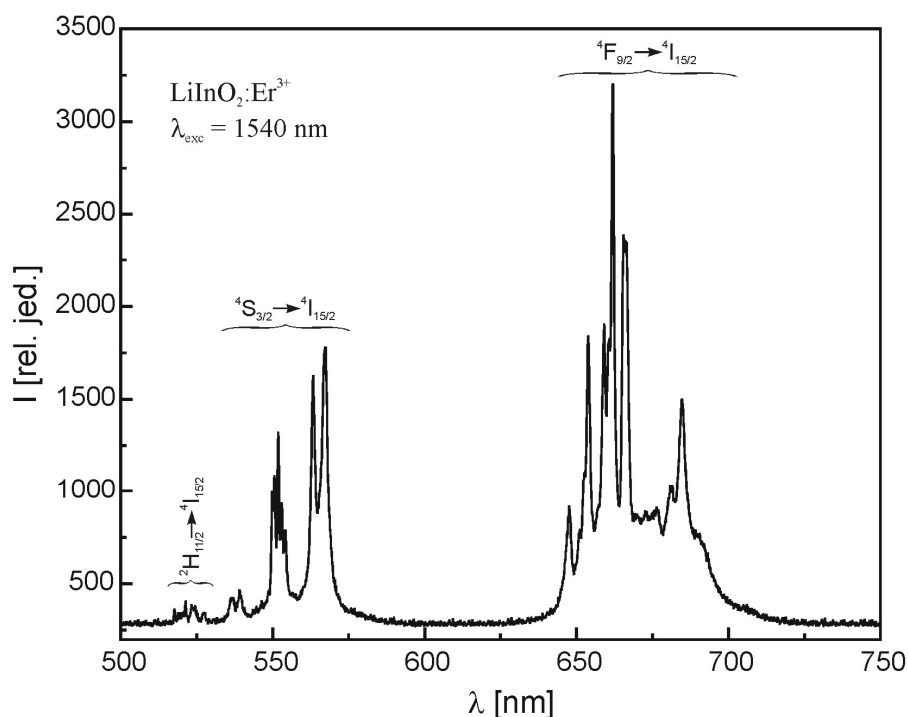
fit $Y = A + B \cdot X$		
Koefficient korelacije $R = 0.997$		
Standardna devijacija $SD = 0.11$		
Parametri	vrednost	greška
A	10.61	0.02
B	-0.387	0.003

4.5.3. Fotoluminescentna spektroskopija uzoraka LiInO₂:Er³⁺ i LiInO₂:(Er³⁺, Yb³⁺)

Poslednjih godina napredak u oblasti lasera sa radnim telom u čvrstom stanju i poluprovodničkih laserskih dioda rezultirao je u stvaranju efikasnijih izvora infracrvenog zračenja. Kao posledica toga, izuzetno atraktivni za istraživanje postali su fosforni materijali koji mogu da apsorbuju dva ili više fotona male energije a emituju jedan veće energije. U odeljku 2.1.3 date su teorijske postavke pojave konverzije naviše, odnosno, luminescence pri kojoj se emituje svetlost veće energije od apsorbovane. Jedan od najčešće korišćenih dopantnih jona kod ovakvih fosfora jeste jon erbijuma, Er³⁺, jer on poseduje metastabilne

nivoje koji se lako pobuđuju bliskim IC zračenjem koje se može dobiti iz komercijalnih i jeftinih laserskih dioda [116].

Na slici 4.5.10 dat je emisijski spektar konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, snimljen pri talasnoj dužini ekscitacije od 1540 nm. Uočavaju se tri emisijske trake u spektru. Trake u zelenoj oblasti na oko 516-529 nm i 532-580 nm pripisuju se prelazima ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ i ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, respektivno, dok traka u crvenoj oblasti na oko 640-710 nm potiče od ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ prelaza jona Er^{3+} [35],[39],[117]. Emisiona traka ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ prelaza je izuzetno malog intenziteta, verovatno usled brze neradijativne relaksacije sa nivoa ${}^2H_{11/2}$ na ${}^4S_{3/2}$, jer su ta dva nivoa razdvojena samo za oko 1000 cm^{-1} . Ovaj rezultat je objavljen u radu [118].



Slika 4.5.10. Emisioni spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, snimljen pri $\lambda_{\text{exc}} = 1540 \text{ nm}$

Pretpostavljeni mehanizam konverzije naviše kod jona Er^{3+} prikazan je šemom na slici 4.5.11. Najpre se ekscitacijom lasera talasne dužine 1540 nm jon dovodi u pobuđeno stanje ${}^4I_{13/2}$. Nakon toga se dešava apsorpcija sa ekscitovanog stanja (ESA) dva fotona talasne dužine 1540 nm zaredom i na taj način se jon pobuđuje u stanje ${}^2H_{11/2}$. Odatle se emituje slaba zelena emisija na oko 525 nm, i multifononskom relaksacijom jon neradijativno dovodi u niža pobuđena stanja ${}^4S_{3/2}$ i ${}^4F_{9/2}$. Ova stanja su emitujuća i otud

intenzivne emisijske trake na oko 570 i 660 nm. Dakle, pretpostavlja se da u konverziji naviše uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, pri pobudi od $\lambda_{\text{exc}} = 1540$ nm, učestvuju tri fotona (tri-fotonski proces).

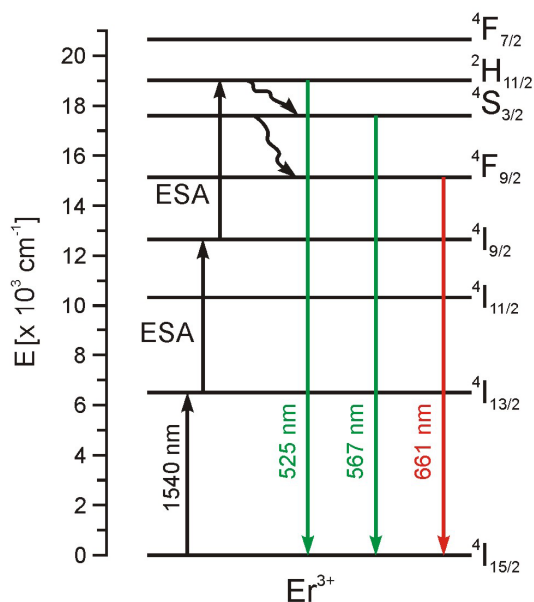
4.5.3.1. Ko-dopiranje jonima Yb^{3+}

Emisija jona erbijuma može se pobuditi i zračenjem talasne dužine 980 nm, jer se na taj način pobuđuje emitujući nivo $^4I_{11/2}$. Slika 4.5.12 daje emisijski spektar uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ (crna linija), snimljen pri talasnoj dužini ekscitacije od $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm. Vidi se da je emisija većeg intenziteta od one snimljene pri $\lambda_{\text{exc}} = 1540$ nm (slika 4.5.10).

Često se fosfori sa konverzijom naviše na bazi jona erbijuma ko-dopiraju jonima iterbijuma, Yb^{3+} . U tom slučaju joni Yb^{3+} deluju kao senzitori, apsorbujući fotone i prenoseći ih transferom energije na jon Er^{3+} . Senzitivizacija ko-dopiranjem jonima Yb^{3+} je poznati način povećanja intenziteta konverzije naviše zbog velikog apsorpcionog preseka jona Yb^{3+} oko 980 nm i efikasnog prenosa energije na druge jone retkih zemalja [36]-[38], [119], [120].

Na slici 4.5.12 crvena linija predstavlja emisijski spektar uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$. Kao što je i očekivano, ko-dopirani uzorak ima veći intenzitet emisije. Integrirani intenzitet zelene emisijske trake uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ je povećan za faktor 2 a crvene trake za oko 1.4 u odnosu na intenzitet emisije uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$.

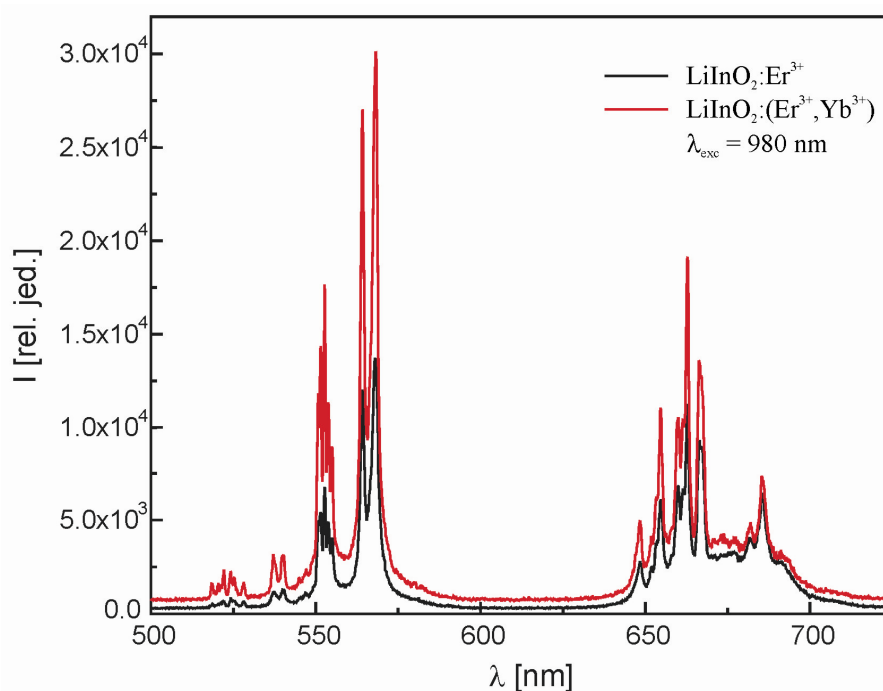
Najverovatniji mehanizam konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ pri pobudi od 980 nm je prikazan šemom na slici 4.5.13. Kako se spektralni region $^2F_{7/2} \rightarrow ^2F_{5/2}$ prelaza jona Yb^{3+} preklapa sa regionom $^4I_{15/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$ prelaza jona Er^{3+} , nakon pobuđivanja jona senzitora moguć je efikasan transfer energije sa Yb^{3+} na Er^{3+} [121]. Tako joni erbijuma mogu biti pobuđeni u $^4I_{11/2}$ nivo apsorpcijom sa osnovnog stanja $^4I_{15/2}$, kao i transferom energije sa već pobuđenih iterbijumovih jona (ET2 na slici 4.5.13). Drugi mehanizam je dominantniji, pošto Yb^{3+} joni imaju oko 10 puta veći apsorpcioni presek od jona Er^{3+} pri



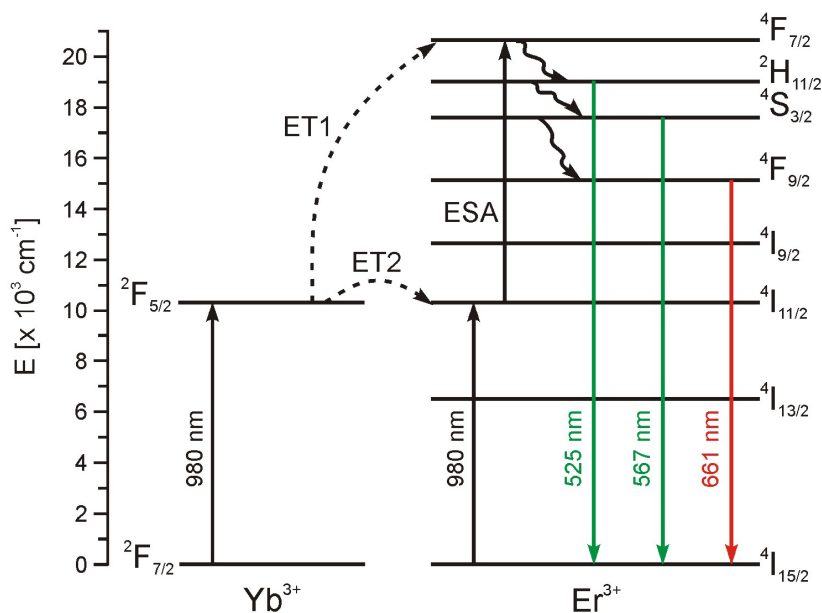
Slika 4.5.11. Mogući mehanizam konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, pri $\lambda_{\text{exc}} = 1540$ nm. Krive linije označavaju neradijativnu deekscitaciju

talasnoj dužini od 980 nm [37]. Pobuđeni joni Er^{3+} u $^4I_{11/2}$ nivou se mogu dalje pobuditi do $^4F_{7/2}$ nivoa apsorpcijom sa ekscitovanog stanja (ESA) ili transferom energije sa Yb^{3+} jona (ET1). Nakon toga, emitujućii nivoi jona erbijuma ($^2H_{11/2}$, $^4S_{3/2}$ i $^4F_{9/2}$) se dostižu neradijativnom relaksacijom.

Predloženi mehanizam konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ pri pobudi od 980 nm može pomoći i u objašnjenju činjenice da se ko-dopiranjem više utiče na emisiju u zelenom delu spektra. Naime, apsorpcijom fotona talasne dužine 980 nm, pobuđuju se oba dopantna jona, pa se nivo $^4F_{7/2}$ jona Er^{3+} naseljava elektronima u znatno većoj meri nego kod pobude zračenjem talasne dužine 1540 nm. Odatle elektron neradijativno brže dolazi do nivoa $^4S_{3/2}$, odakle emituje svetlost u zelenoj oblasti, nego do nivoa $^4F_{9/2}$ koji je polazni za emisiju u crvenom delu spektra.



Slika 4.5.12. Emisioni spektri uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, snimljeni pri $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$



Slika 4.5.13. Mogući mehanizam konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$ pri $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$. Krive linije označavaju neradijativnu deekscitaciju

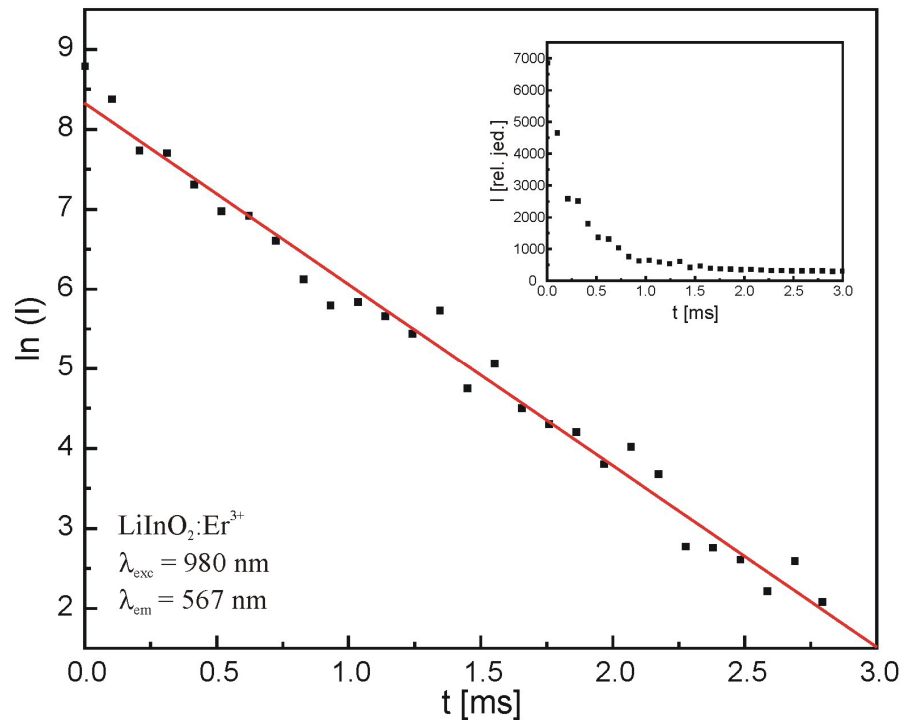
4.5.3.2. Vreme života ${}^4S_{3/2}$ nivoa jona Er^{3+}

Emisiona kinetika zelene emisije trake na 567 nm u spektru uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ predstavljena je na slici 4.5.14. Zavisnost intenziteta luminescence od vremena je fitovana linearnom funkcijom, čiji su parametri dati u tabeli 4.15. Iz vrednosti parametra B izračunato je vreme života, τ , ${}^4S_{3/2}$ radijativnog nivoa:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 0.440(11) \text{ ms.} \quad (4.5.5.)$$

Tabela 4.15. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije na 567 nm za uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$

fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.992$		
Standardna devijacija $SD = 0.25$		
Parametri	vrednost	greška
A	8.33	0.09
B	-2.27	0.06

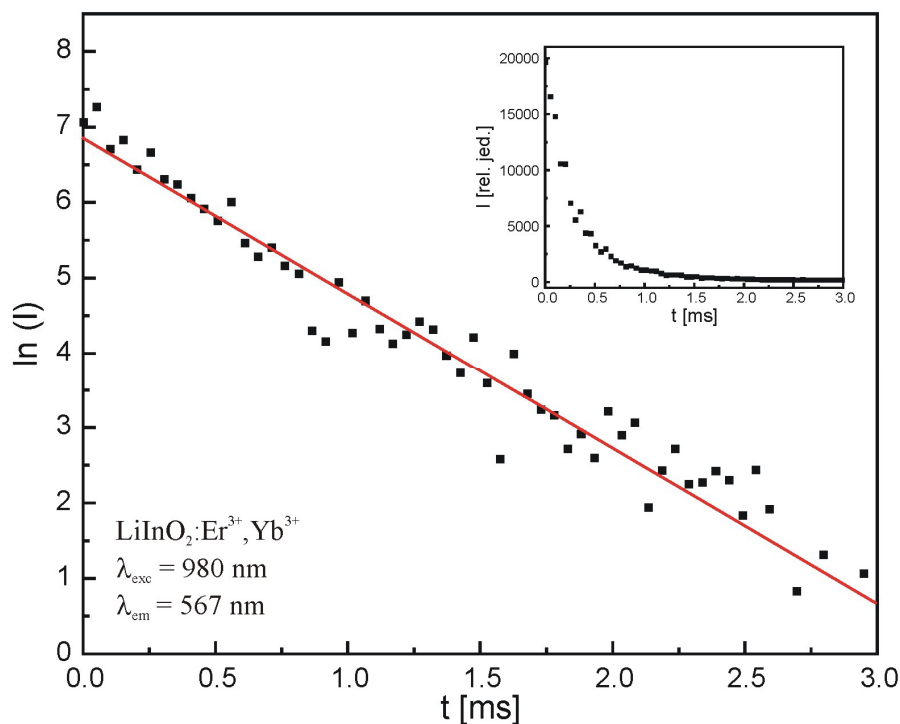


Slika 4.5.14. Vremenska evolucija intenziteta emisije na 567 nm uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$. Crvena prava: linearni fit funkcije $\ln I-t$

Na slici 4.5.15 data je emisiona kinetika istog emisijonog nivoa u zelenoj oblasti, za ko-dopirani uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, snimana pri pobudi od 980 nm (odgovara pobuđivanju jona Yb^{3+} na nivo $^4F_{5/2}$, slika 4.5.13). U tabeli 4.16 su predstavljeni parametri linearnog fita jednačine $\ln I-t$, odakle se, koristeći jednačinu (4.5.2.), može izračunati vreme života $^4S_{3/2}$ nivoa:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 0.485(18) \text{ ms.} \quad (4.5.6.)$$

Dakle, ko-dopiranjem se postiže i neznatno povećanje vremena života $^4S_{3/2}$ emitujućeg nivoa.



Slika 4.5.15. Vremenska evolucija intenziteta emisije na 567 nm uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$. Crvena prava: linearni fit funkcije $\ln I-t$

Tabela 4.16. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije na 567 nm za uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$

fit $Y = A + B \cdot X$		
Koefficient korelacije $R = 0.967$		
Standardna devijacija $SD = 0.46$		
Parametri	vrednost	greška
A	6.85	0.12
B	-2.06	0.07

4.5.3.3. Vreme žvota ${}^4F_{9/2}$ nivoa jona Er^{3+}

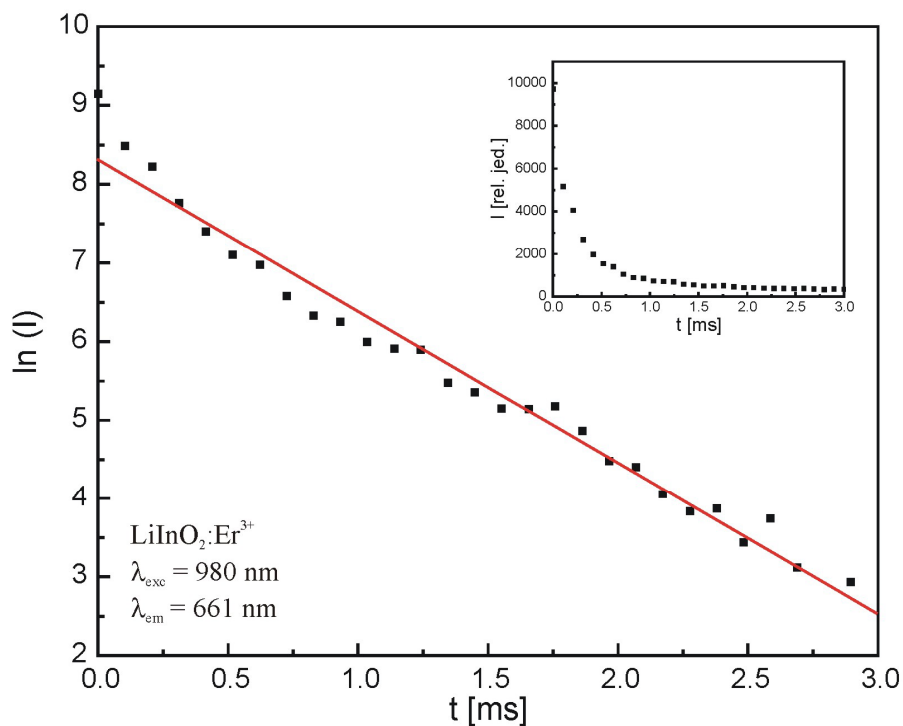
Na isti način je ispitana emisiona kinetika najintenzivnije emisijone trake u crvenoj oblasti spektra (661 nm) uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i rezultati su prikazani na slici 4.5.16. U tabeli 4.17 dati su parametri linearne funkcije, dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka. Iz vrednosti parametra B izračunato je vreme žvota ${}^4F_{9/2}$ radijativnog nivoa:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 0.518(17) \text{ ms.} \quad (4.5.7.)$$

Uticaj ko-dopiranja na emisionu kinetiku ${}^4F_{9/2}$ nivoa predstavljen je na slici 4.5.17. Data je zavisnost prirodnog logaritma intenziteta emisije od vremena, linearni fit u skladu sa jednačinom (4.5.2.), kao i grafik smanjenja intenziteta luminescence u vremenu, za ko-dopirani uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, pri pobudi od 980 nm. Vreme života, izračunato iz parametara linearnog fita (parametri dati u tabeli 4.18), iznosi:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 0.491(15) \text{ ms.} \quad (4.5.8.)$$

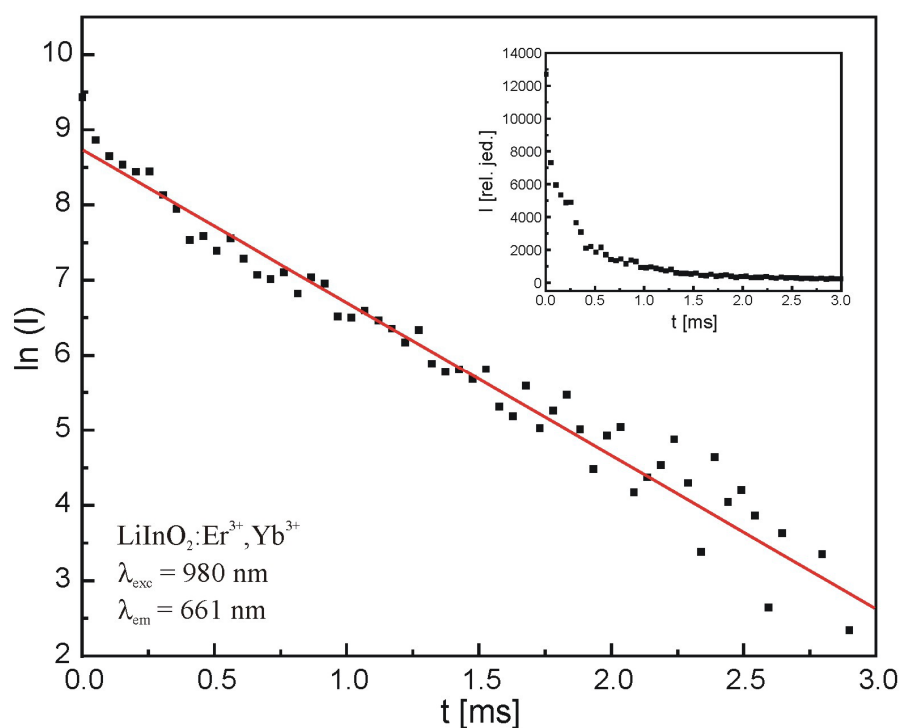
Kada se uzme u obzir greška pri određivanju vremena života, može se reći da ko-dopiranje ne utiče na vrednost vremena života nivoa ${}^4F_{9/2}$ u crvenoj oblasti spektra. Ovo je u skladu sa zapažanjima iz odeljka 4.5.3.1, odnosno, ko-dopiranje ima veći uticaj na intenzitet i trajanje vremena života emisije sa nivoa ${}^4S_{3/2}$ u zelenoj oblasti spektra nego na emisiju i vreme života nivoa ${}^4F_{9/2}$ u crvenoj regiji.



Slika 4.5.16. Vremenska evolucija intenziteta emisije na 661 nm uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$. Crvena prava: linearni fit funkcije $\ln I-t$

Tabela 4.17. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije na 661 nm za uzorak $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$

fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.987$		
Standardna devijacija $SD = 0.27$		
Parametri	vrednost	greška
A	8.3	0.1
B	-1.93	0.06



Slika 4.5.17. Vremenska evolucija intenziteta emisije na 661 nm uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$. Crvena prava: linearni fit funkcije $\ln I-t$

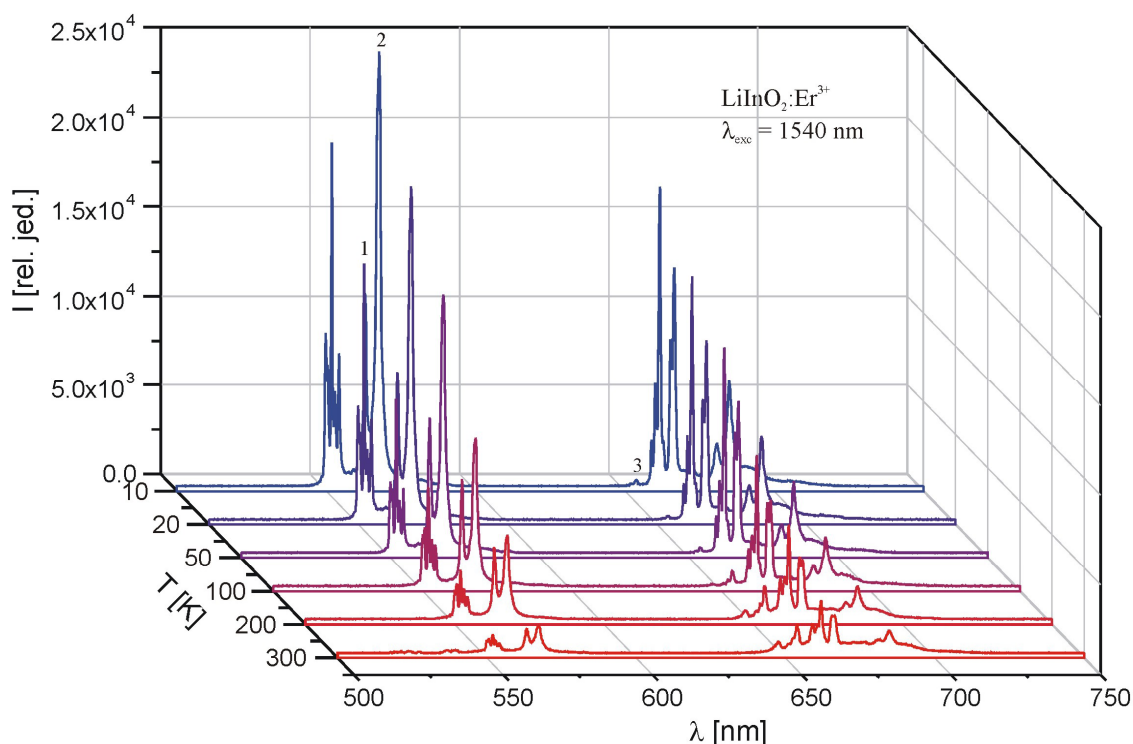
Tabela 4.18. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka vremenske evolucije intenziteta emisije na 661 nm za uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$

fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.975$		
Standardna devijacija $SD = 0.37$		
Parametri	vrednost	greška
A	8.7	0.1
B	-2.04	0.06

4.5.3.4. Merenje temperature na osnovu konverzije naviše jona Er^{3+}

U cilju ispitivanja mogućnosti korišćenja uzorka $LiInO_2:Er^{3+}$ kao termografskog fosfora (temperaturnog senzora) za niske temperature, snimljeni su njegovi emisijski spektri na različitim temperaturama u opsegu 10-300 K, slika 4.5.18. Kao što se i očekuje, intenzitet emisijskih linija raste sa smanjenjem temperature zbog smanjenja neradijativne emisije fonona. Takođe, može se primetiti da emisijska traka u zelenoj oblasti na oko 516-529 nm potpuno nestaje na temperaturama nižim od 300 K.

Za ispitivanje termografskih karakteristika datog uzorka primenjen je metod odnosa intenziteta emisije (*fluorescence intensity ratio*, FIR). Vodeći računa o uslovu da se intenziteti emisijskih linija koje se prate različito menjaju sa temperaturom, i da je poželjno da se intenzitet jedne od njih slabo menja sa temperaturom [58], ispitani su odnosi intenziteta linija na 563, 567 i 653 nm (obeležene brojevima 1, 2 i 3, respektivno, na slici 4.5.18). Linija na 653 nm (3) može se smatrati internom referencom, odnosno, njen intenzitet se slabo menja sa temperaturom. Tada se prati zavisnost I_3/I_1 i I_3/I_2 od temperature.



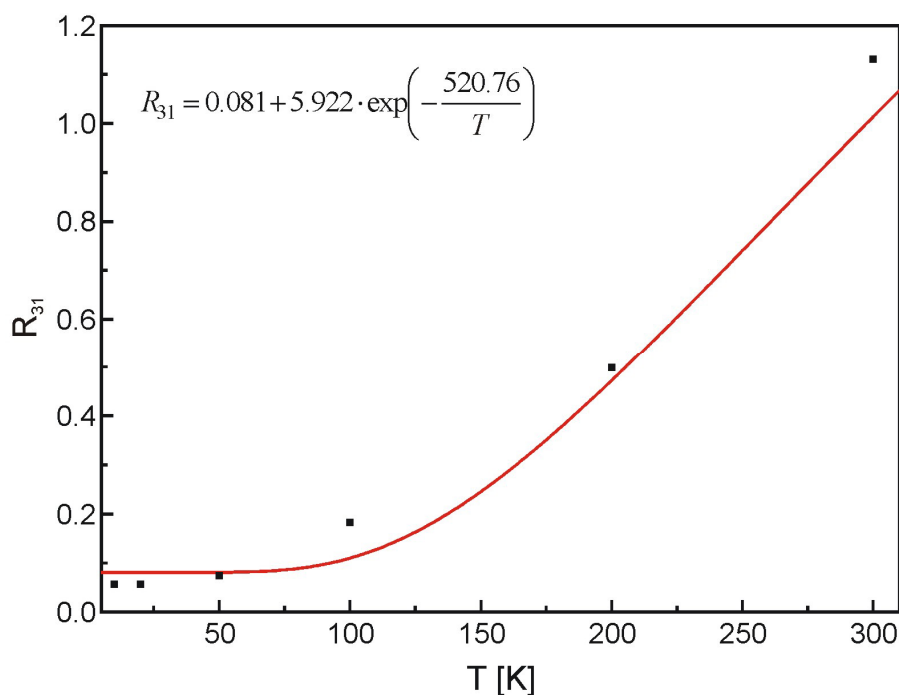
Slika 4.5.18. Emisioni spektri uzorka $LiInO_2:Er^{3+}$ na različitim temperaturama, snimljeni pri $\lambda_{exc} = 1540$ nm

Na slikama 4.5.19 i 4.5.20 dati su odnosi I_3 / I_1 i I_3 / I_2 u funkciji temperature. Vidi se da odnosi intenziteta izrazito zavise od temperature, i da se ta zavisnost može aproksimirati funkcijom oblika:

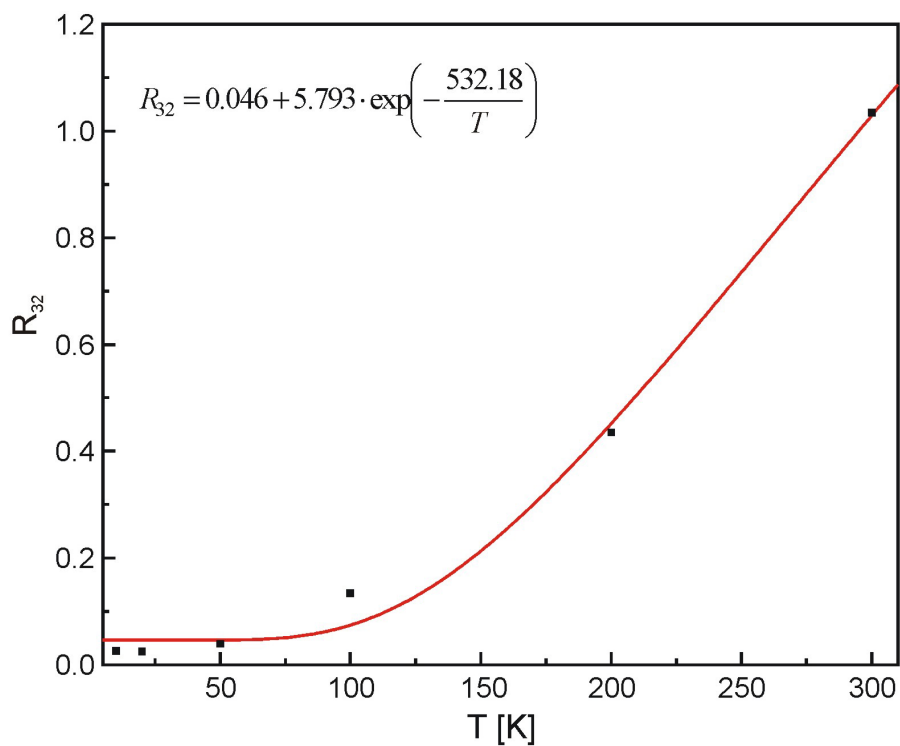
$$R = \frac{I_i}{I_j} = A_0 + A_1 \cdot \exp\left(-\frac{A_2}{T}\right). \quad (4.5.9.)$$

Funkcije dobijene fitovanjem odnosa intenziteta, R_{31} i R_{32} , date su na slikama 4.5.19 i 4.5.20.

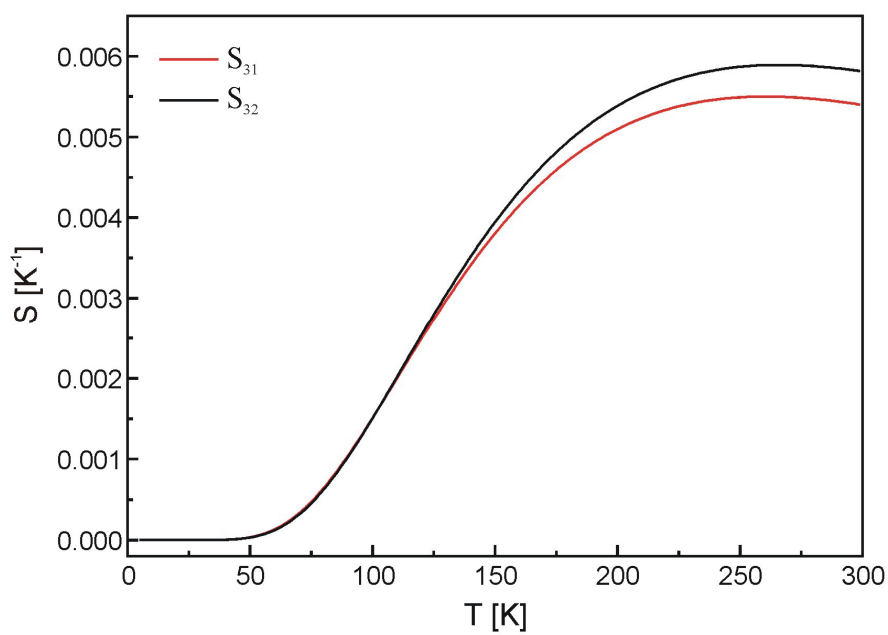
Senzitivnost merenja temperature na ovaj način, S , definiše se kao brzina kojom se R menja sa temperaturom (u okviru određenog temperaturnog opsega), $S = \left|\frac{dR}{dT}\right|$, i dobijene krive su prikazane na slici 4.5.21. Ukoliko se prate linije na 653 i 563 nm (3 i 1 na slici 4.5.18), najveća senzitivnost je u opsegu temperatura 200-300 K i iznosi $5.5 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$. Praćenjem temperaturne zavisnosti linija na 653 i 567 nm (3 i 2 na slici 4.5.18), maksimalna senzitivnost je oko $5.9 \times 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ u oblasti 200-300 K. Izračunata je i relativna temperaturna senzitivnost, S_r , kao $S_r = \left|\frac{1}{R} \frac{dR}{dT}\right|$ i rezultujuće krive prikazane na slici 4.5.22.



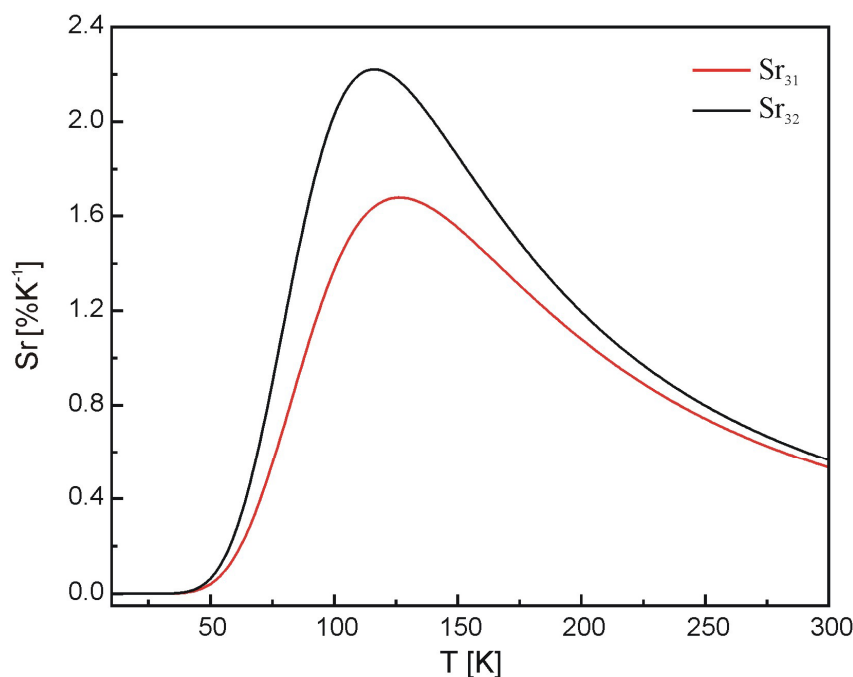
Slika 4.5.19. Odnos intenziteta luminescentnih linija na 653 nm i 563 nm, R_{31} , u funkciji temperature



Slika 4.5.20. Odnos intenziteta luminescentnih linija na 653 nm i 567 nm, R_{32} , u funkciji temperature



Slika 4.5.21. Temperaturna senzitivnost u funkciji temperature



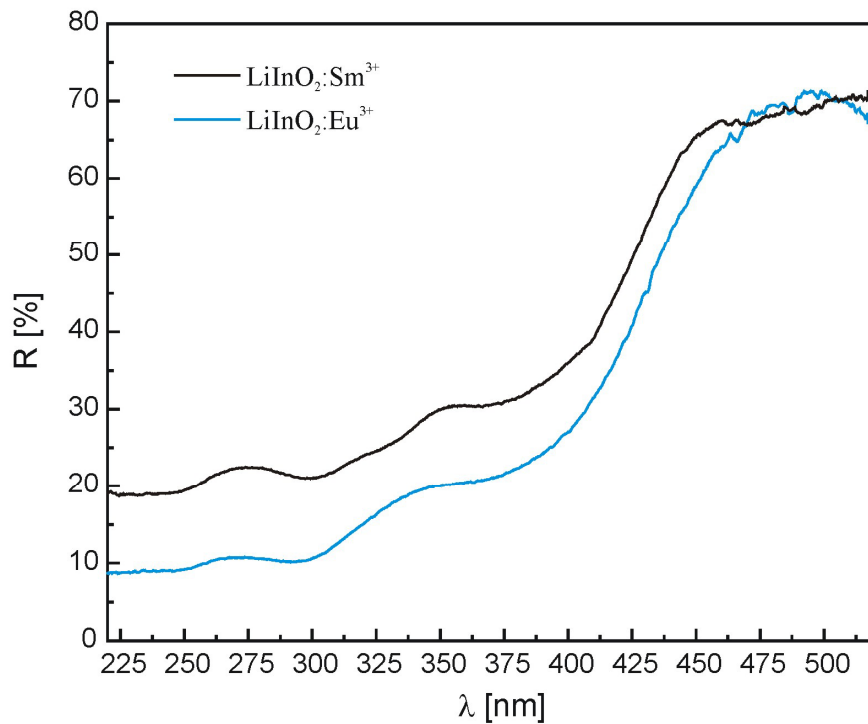
Slika 4.5.22. Relativna temperaturna senzitivnost u funkciji temperature

Dobijene maksimalne vrednosti relativnih senzitivnosti su oko $1.7\ \%K^{-1}$ i $2.25\ \%K^{-1}$ u opsegu 100-150 K, a za 300 K senzitivnosti su oko $0.6\ \%K^{-1}$. Brites i saradnici [122] su u svom preglednom radu dali iscrpnu listu termografskih fosfora za različite temperaturne opsege. Za neorganske fosfore dopirane jonima Er^{3+} i Yb^{3+} , vrednosti relativnih senzitivnosti su: $0.6\ \%K^{-1}$ za $ZnO:Er^{3+}$ u opsegu 273-473 K [123], $1.0\ \%K^{-1}$ za $PbF_2:Er^{3+}/Yb^{3+}$ u opsegu 315-415 K [124],[125] $1.1\ \%K^{-1}$ za Er^{3+}/Yb^{3+} ko-dopirane fluoridne staklene čestice u opsegu 335-375 K [126], i $1.0\ \%K^{-1}$ za $NaYF_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ u opsegu 298-318 K [127]. Dakle, vidi se da su vrednosti dobijene u ovom istraživanju znatne i među najvećim vrednostima u literaturi za materijale dopirane jonima Er^{3+} i Yb^{3+} .

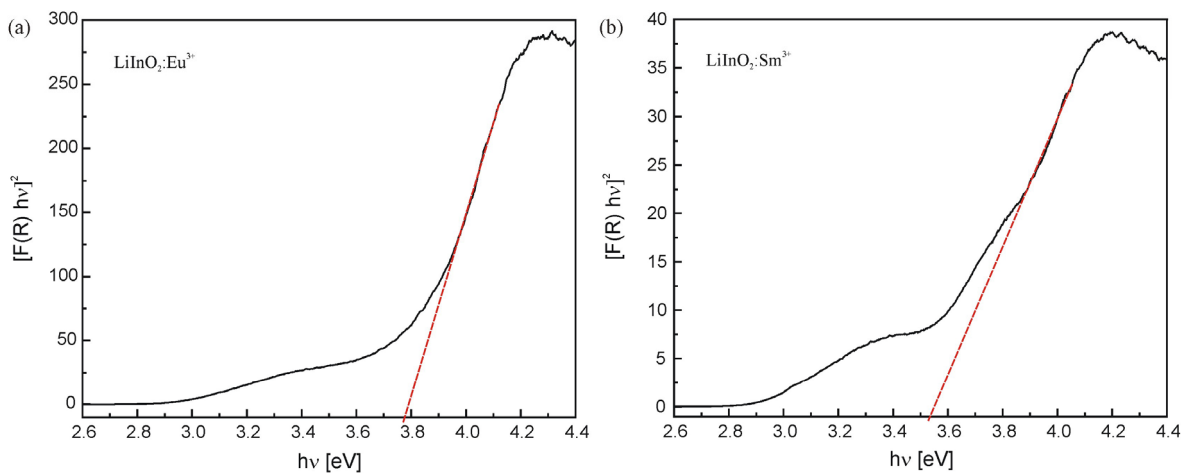
4.6. Rezultati difuzno-refleksione spektroskopije

U cilju poboljšanja efikasnosti scintilatora i fosfora, od značaja je poznavati širinu optički zabranjene zone. Širinu optički zabranjene zone litijum-indijum oksida ispitalo je nekoliko grupa autora. Kushida i Kuriyama [96] odredili su optički procep metodom fotoakustične spektroskopije za $LiInO_2$ sintetisan sol-gelom i dobili vrednost 4.3 eV. Kushida i saradnici [19] izračunali su i vrednost za film $LiInO_2$ na SiO_2 supstratu (4.2 eV). Za litijum-indijum oksid sintetisan reakcijom u čvrstom stanju Kawakami i saradnici [128] su koristeći metod optičke apsorpcije dobili vrednost 3.7 eV, dok su Asiri Naidu i Varadaraju [89] za uzorak $LiInO_2:Eu^{3+}$ izračunali 4.1 eV putem difuzno-refleksione

spektroskopije. Nanokristali LiInO_2 imaju optički procep od 3.7 eV, kako su odredili Hsiao i Chang [18] metodom optičke apsorpcije. Za primene fosfornih materijala potrebne su matrice sa velikom širinom optičkog procepa jer u njima joni retkih zemalja daju emisiju većeg intenziteta. Sa druge strane, za primenu u površinsko emisionim displejima (eng. *field emission displays*, FEDs) potrebni su fosfori malih širina optičkog procepa da se minimizuju efekti naelektrisavanja [89]. Stoga je od interesa korišćenje matrica sa optimalnom vrednošću širine optičkog procepa.



Slika 4.6.1. Difuzno-refleksioni spektri uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$



Slika 4.6.2. Transformisane Kubelka-Munk funkcije uzoraka (a) $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$, i (b) $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$. Crvene linije pokazuju ekstrapolaciju linearnog dela spektra

U ovom istraživanju snimljeni su difuzno-refleksioni spektri uzoraka litijum-indijum oksida dopiranih jonima Eu^{3+} i Sm^{3+} i prikazani na slici 4.6.1. Na snovu podataka o reflektanci dobijene su krive zavisnosti $[F(R_{\infty})h\nu]^2 = f(h\nu)$, date na slici 4.6.2. Ekstrapolacijom linearnog dela krive, što je uobičajena procedura za ovakav tip analiza, procenjene su vrednosti širine optičkog procepa za uzorke $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ i one iznose 3.78 eV i 3.53 eV, respektivno. Dobijene vrednosti su nešto manje od vrednosti u literaturi za uzorke sintetisane reakcijom u čvrstoj fazi [89],[128].

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je mešoviti oksid litijuma i indijuma, dopiran različitim jonima retkih zemalja (europijum, Eu^{3+} ; samarijum, Sm^{3+} ; erbijum, Er^{3+} ; i iterbijum, Yb^{3+}) u koncentraciji od 3 at%. Izvršena je sinteza prahova litijum-indijum oksida dopiranih jonima retkih zemalja metodom reakcije u čvrstoj fazi i njihova detaljna karakterizacija, počevši od strukture, preko mikrostrukture, do optičkih i luminescentnih karakteristika, presudnih za primenu ispitivanih prahova.

Optimizovanjem metode sinteze utvrđeno je da je za dobijanje fazno čistih prahova iz prekursora litijum-karbonata i indijum-oksida neophodno dodavanje prekursora Li_2CO_3 u količini 15mol% većoj od stehiometrijske, te mehanička aktivacija u tarioniku, koju sledi dvostepeni proces žarenja na 700°C i 950°C od po 1h.

Rendgenska analiza svih uzoraka sintetisanih izabranom metodom pokazala je da su prahovi dobre kristaliničnosti i fazno čisti, sa jedinom prisutnom fazom litijum-indijum oksida. Srednja veličina kristalita u rasponu od 30-45 nm za sve uzorke procenjena je razmatrajući širinu najintenzivnijeg difrakcionog pika. Takođe, uočeno je malo pomeranje difrakcionih maksimuma ka nižim vrednostima 2θ za uzorke dopirane različitim jonima, što je očekivano zbog većih vrednosti jonskog radijusa dopantnih jona u odnosu na matrične katjone (In^{3+}), i ukazuje na to da se dopantni joni uspešno inkorporiraju u matricu prilikom dopiranja. Rietveld-ova analiza difrakcionih podataka je dala parametre kristalne rešetke, kao i koordinate pojedinih jona.

Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije uočeno je da su prahovi aglomerisani, sa veličinom aglomerata od nekoliko mikrometara i veličinom čestica koje čine te aglomerate od 100-300 nm. Uočena mikrostruktura potpuno odgovara primenjenoj metodi sinteze. Aglomerati čestica nastaju tokom procesa difuzije materije pri odvijanju reakcije u čvrstoj fazi, a stvaranje „vratova” između aglomerata se dešava tokom sinterovanja, pogotovo ukoliko je sinterovanje u prisustvu tečne faze. Razlike u mikrostrukturi različitih uzoraka nisu velike i posledica su neznatnih razlika u dužini trajanja mehaničkog tretmana. Energetska disperzija X-zraka u okviru skenirajuće elektronske mikroskopije pokazala je kvalitativno i kvantitativno uspešno dopiranje optički aktivnim jonima, i bliskost sa sastavom $\text{LiIn}_{0.88}\text{RE}_{0.12}\text{O}_2$, proračunatim na osnovu količine dopantnih jona od 3at%.

Simultana termogravimetrijska i diferencijalno-termijska analiza uzoraka pokazala je procese očekivane za odvijanje reakcije između polaznih jedinjenja, kao i formiranje željene faze litijum-indijum oksida. Analizirano je termičko ponašanje uzorka dobijenog samo mešanjem i mehaničkom aktivacijom i upoređeno sa uzorkom na kome je izvršeno i predsinterovanje na 700°C. Rezultati su pokazali nešto nižu temperaturu formiranja faze LiInO_2 (957°C naspram 961°C) i manju entalpiju kristalizacije (1.86 J/g naspram 2.25 J/g) za predsinterovani uzorak.

Ramanski spektri, kako nedopiranog, tako i LiInO_2 dopiranog jonima Sm^{3+} , Er^{3+} i (Er^{3+} , Yb^{3+}) su snimljeni u opsegu 100-3500 cm^{-1} . Ramanski spektri LiInO_2 u ovako širokom opsegu do sada nikad nisu objavljeni u stručnoj literaturi. Spektri su pokazali vibracije karakteristične za strukturu LiInO_2 prostorne grupe simetrije $I4_1/amd$, a vibracioni modovi pripisani su na osnovu metode grupne frekvencije. Spektri Sm^{3+} , Er^{3+} i (Er^{3+} , Yb^{3+})-dopiranih uzoraka ispoljavaju i luminescentne prelaze, i upoređeni su u daljoj analizi sa luminescentnim spektrima odgovarajućih uzoraka.

U okviru fotoluminescentne spektroskopije uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Eu}^{3+}$ snimljeni su ekscitacioni i emisioni spektri koji su pokazali karakteristične prelaze jona europijuma. Snimanje duge emisije dalo je kao rezultat spektar sa šest karakterističnih traka u crvenoj oblasti, u regionima 585-600, 607-625, 645-670, 685-720, 740-775 i 780-830 nm, koje odgovaraju $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 1, 2, 3, 4, 5$ i 6) $f-f$ prelazima zabranjenim po spinu, respektivno. Svaka od tih traka se cepa usled uticaja kristalnog polja i broj uočenih termova odgovara teorijskom, predviđenom za slučaj kada je luminescentni jon u okruženju D_{2d} simetrije. Praćenjem ponašanja trake $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ na temperaturama 10-300 K uočeno je monotono opadanje energije cepanja kristalnog polja višestrukog 7F_1 nivoa, što ukazuje na nepostojanje anomalija u temperaturnoj zavisnosti, odnosno, simetrija kristalografskog mesta se ne menja sa smanjenjem temperature. Emisiona kinetika prelaza sa 5D_0 nivoa se može aproksimirati jednom eksponencijalnom funkcijom i to ukazuje na uniformnu raspodelu jona Eu^{3+} u matrici. Vrednost vremena života iznosi 1.411(27) ms.

Fotoluminescentna spektroskopija (ekscitacioni i emisioni spektar) uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Sm}^{3+}$ ilustruje bogatu i kompleksnu šemu nivoa jona Sm^{3+} , i njihovi položaji su određeni u skladu sa položajima odgovarajućih linija u spektrima. Emisioni spektar ispoljava trake u narandžasto-crvenoj oblasti spektra, lociranih oko 560-590, 590-630, 650-690 i 720-730 nm, koje su pripisane emisionim prelazima sa pobuđenog $^4G_{5/2}$ nivoa na osnovne nivoe 6H_J ($J = 5/2, 7/2, 9/2, 11/2$) jona Sm^{3+} , respektivno. Takođe, razmatran je

broj Stark-ovih podnivoa u okviru svake emisione trake i poređen sa teorijskim brojem. Uočene su i dodatne linije u luminescentnom spektru, koje su najverovatnije posledica dva procesa. Sa jedne strane, moguće je da se i viši pobuđeni nivo $^4F_{3/2}$ delimično naseljava elektronima i da dve od sedam dodatnih linija u spektru potiču od $^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_J$ prelaza. Pored toga, poređenjem sa položajima prelaza snimljenim Ramanskom spektroskopijom, utvrđeno je da preostalih pet dodatnih prelaza najverovatnije predstavljaju vibronske (*hot band*) prelaze. Rezultati merenja vremena života prelaza sa $^4G_{5/2}$ nivoa, najintenzivnijeg u spektru, ukazuju na postojanje jednostavnog emisionog procesa, a znatna vrednost vremena života od 2.587(19) ms je pokazatelj efikasnog fosfora.

Ispitivanje fosfora na bazi konverzije naviše sastojalo se u ispitivanju uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, a zatim i uticaja ko-dopiranja, kod uzorka $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$. Emisioni spektar konverzije naviše uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, pri talasnoj dužini ekscitacije od 1540 nm, ispoljava tri emisione trake - u zelenoj oblasti na oko 516-529 nm i 532-580 nm koje su pripisane prelazima $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ i $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$, respektivno, dok traka u crvenoj oblasti na oko 640-710 nm potiče od $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ prelaza jona Er^{3+} . Razmatran mehanizam konverzije naviše otkrio je najverovatnije postojanje tri-fotonske ekscitacije. Uticaj dodatka jona Yb^{3+} na emisiju jona Er^{3+} ispitan je poređenjem emisionih spektara uzoraka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ i $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$, snimljenih pri pobudi od 980 nm. Kao što je i očekivano, ko-dopiranjem se povećava intenzitet emisije, i to za faktor 2 integrisani intenzitet zelene emisione trake, a za oko 1.4 intenzitet crvene trake. Razmatranjem mehanizma konverzije naviše objašnjen je uzrok povećanog intenziteta emisije (transferom energije sa pobuđenog jona senzitora), kao i veći uticaj ko-dopiranja na emisiju u zelenoj oblasti (efikasnije naseljavanje nivoa $^4F_{7/2}$ apsorpcijom fotona talasne dužine 980 nm, odakle elektron neradijativno brže dolazi do nivoa $^4S_{3/2}$ i emituje svetlost u zelenoj oblasti). Ispitivanje kinetike crvene i zelene emisije pokazalo je postojanje jednostavnih emisionih procesa u oba slučaja. Takođe, ustanovljeno je da ko-dopiranje utiče na blago povećanje vremena života nivoa na 567 nm (0.440(11) ms za $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, naspram 0.485(18) ms za uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$), dok gotovo i ne utiče na vreme života nivoa na 661 nm (0.518(17) ms za $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$, naspram 0.491(15) ms za uzorak $\text{LiInO}_2:(\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+})$).

Snimanjem luminescentnih emisionih spektara uzorka $\text{LiInO}_2:\text{Er}^{3+}$ na temperaturama u opsegu 10-300 K, i primenom metoda odnosa intenziteta emisije na spektralne podatke, pokazano je da se ovaj uzorak može koristiti kao termografski fosfor, odnosno, za procenu temperature na osnovu spektralnih karakteristika u posmatranom temperaturnom intervalu. Dobijene maksimalne vrednosti relativnih senzitivnosti su oko $1.7\% \text{K}^{-1}$ i $2.25\% \text{K}^{-1}$ (za

korišćenje dva različita para spektralnih linija) u opsegu 100-150 K, a za 300 K senzitivnosti su oko $0.6 \%K^{-1}$. Ovi rezultati pokazuju veliki potencijal u korišćenju prahova na bazi $LiInO_2$ u vidu termografskih fosfora.

Rezultati difuzno-refleksione spektroskopije omogućili su da se proceni širina optičkog procepa uzoraka $LiInO_2:Eu^{3+}$ i $LiInO_2:Sm^{3+}$. Ekstrapolacijom linearnog dela disperzionih krivih Kubelka-Munkove funkcije, određene su vrednosti 3.78 eV i 3.53 eV, za $LiInO_2:Eu^{3+}$ i $LiInO_2:Sm^{3+}$, respektivno.

LITERATURA

1. E.N. Harvey, „A History of Luminescence From the Earliest Times Until 1900”, J.H., Furst Company, Baltimore, Maryland, 1957.
2. H.W. Leverenz, „An Introduction to Luminescence of Solids”, Dover Publications, New York, 1968.
3. „Phosphors Handbook 2nd Edition”, editori W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, New York, 2007.
4. G. Blasse, B.C. Grabmaier, „Luminescent Materials”, Springer Verlag, Berlin, 1994
5. J. Garcia Sole, L.E. Bausa, D. Jacque, „An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids“, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2005.
6. „Luminescence, From Theory to Applications”, editor C. Ronda, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
7. G. Blasse, „Scintillator Materials”, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1465
8. A. Lakshmanan, „Luminescence and Display Phosphors: Phenomena and Application”, Nova Science Publishers, Inc., New York, 2008.
9. S.J. Duclos, „Scintillator Phosphors for Medical Imaging”, *The Electrochem. Soc. Interface* (1998) 34
10. M. Balcerzyk, Z. Brylewicz, A. Ostrowski, Z. Gontarz, M. Moszynski, W.W. Moses, M.J. Weber, S. Derenzo, M. Kapusta, J. Zachara, 2000 *IEEE Nucl. Sci. Symp.* **1** 6/25
11. M. Tabuchi, S. Tsutsui, C. Masquelier, R. Kanno, K. Ado, I. Matsubara, S. Nasu, H. Kageyama, *J. Solid State Chem.* **140** (1998) 159
12. R. Hoppe, H.J. Röhrborn, *Die Naturwissenschaften* **48** (12) (1961) 452
13. H. Glaum, S. Voigt, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **598** (1991) 129
14. R.S. Raghavan, *Phys. Rev. Lett.* **37** (1976) 259
15. G. Blasse, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 2356
16. G. Blasse, A. Bril, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 3327
17. G. Blasse, A. Roos, A.C. Van der Steen, *J. Solid State Chem.* **24** (1978) 233
18. Y-J. Hsiao, S-C. Chang, *Mat. Lett.* **65** (2011) 2920
19. K. Kushida, T. Koba, K. Kuriyama, *J. Appl. Phys.* **93** (5) (2003) 2691
20. G. Zhang, S. Zhang, X. Wu, *Phys. Stat. Sol. A* **207** (2010) 101-105
21. J. Wang, T. Nonami, *Key Eng. Mat.* **317-318** (2006) 819
22. J. Sato, H. Kobayashi, Y. Inoue, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 7970
23. J. Sato, H. Kobayashi, N. Saito, H. Nishiyama, Y. Inoue, *J. Photoch. Photob. A* **158** (2003) 139
24. B. Moine, G. Bizarri, „Why the quest of new rare earth doped phosphors deserves to go on”, *Opt. Mater.* **28** (2006) 58
25. C. Feldmann, T. Jüstel, C.R. Ronda, P.J. Schmidt, „Inorganic Luminescent Materials: 100 Years of Research and Application”, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 511
26. „Fundamentals of Phosphors”, editori W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, 2007.
27. M.G. Brik, I. Sildos, V. Kiisk, „Introduction to spectroscopy of atoms, molecules and crystals”, Tartu University Press, Tartu, 2008.

28. M. Fox, „Optical Properties of Solids”, Oxford University Press, New York, 2001.
29. F. Auzel, „Upconversion and Anti-Stokes Processes with f and d Ions in Solids”, *Chem. Rev.* **104** (2004) 139
30. B.R. Judd, *Phys. Rev.* **127** (1962) 750
31. G.S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511
32. M.H. V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4** (2002) 1542
33. M. Pollnau, D.R. Gamelin, S.R. Lüthi, H.U. Güdel, M.P. Helen, „Power dependence of upconversion luminescence in lanthanide and transition-metal-ion systems“, *Phys. Rev. B* **61** (2000) 3337
34. J.F. Suyver, A. Aebischer, P. Gerner, S. Garcia-Revilla, H.U. Güdel, „Anomalous power dependence of sensitized upconversion luminescence“, *Phys. Rev. B* **71** (2005) 125123
35. G.S. Maciel, M.A.R.C. Alencar, C.B. de Araujo, A. Patra, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **10** (2010) 2143
36. H. Guo, N. Dong, M. Yin, W. Zhang, L. Lou, S. Xia, *J. Alloys Compd.* **415** (2006) 280
37. A.S.S. de Camargo, L.A.O. Nunes, J.F. Silva, A.C.F.M. Costa, B.S. Barros, J.E.C. Silva, G.F. de Sa, S. Alves Jr, *J. Phys.: Condens. Matter* **19** (2007) 246209
38. S. Xu, Z. Yang, J. Zhang, G. Wang, S. Dai, L. Hu, Z. Jiang, *Chem. Phys. Lett.* **385** (2004) 263
39. J.A. Capobianco, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* **106** (2002) 1181
40. R. Balda, J. Fernandez, M.A. Arriandiaga, J.M. Fernandez-Navarro, *J. Phys. Condens. Matter* **19** (2007) 086223
41. Y. Dwivedi, A. Rai, S.B. Rai, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 043509
42. D.A. Simpson, W.E. Gibbs, S.F. Collins, W. Blanc, B. Dussardier, G. Monnom, P. Peterka, G.W. Baxter, *Optics Express*, **16** (2008) 13781
43. R. Monocorgé, J.M. Breteau, F. Auzel, *Philos. Mag. B* **51** (1985) 489
44. D.R. Gamelin, H.U. Güdel „Upconversion Processes in Transition Metal and Rare Earth Metal Systems” u „Transition Metal and Rare Earth Compounds. - Excited States, Transitions, Interactions II”, editor H. Yersin *Topics in Current Chemistry* **214** (2001) 1
45. W. Chen, A.G. Joly, J.-O. Malm, J.-O. Bovin, *J. Appl. Phys.* **95** (2004) 667
46. P. Gerner, C. Fuhrer, C. Reinhard, H.U. Güdel, *J. Alloys Comp.* **380**, (2004) 39
47. Z.B. Goldschmidt, „Atomic properties (free atom)”, Chapter 1 u „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 1”, editori K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, North-Holland Publishing Company, 1978.
48. J.C. Slater, *Phys. Rev.* **34** (1929) 1293
49. E.U. Condon, G.H. Shortley, “The Theory of Atomic Spectra”, Cambridge University Press, 1951.
50. G. Liu „Electronic Energy Level Structure“, Chapter 1 u „Spectroscopic properties of Rare Earths in Optical Materials”, editori G. Liu, B. Jacquier, Tsinghua University Press, Springer, 2005.
51. H. Forest, G. Ban. *J. Electrochem. Soc.* **116** (1969) 474
52. G.H. Dieke, „Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals”, Wiley Interscience, New York, 1968.
53. И.Б. Берсукер, „Строение и свойства координационных соединений”, Издательство „Химия“, Ленинград, СССР, 1971.

-
54. P. van der Krogt „Elementymology & Elements Multidict”, Universiteit Utrecht, Netherlands, 2003.
 55. E.B. Noel, W.D. Turley, S.W. Allison, „Thermographic-Phosphor temperature measurements: commercial and defense-related applications“ u *Instrumentation in the Aerospace Industry: Proc. Int. Symp.* (Instrument Society of America) 1994.
 56. S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter, *J. Appl. Phys.* **94** (2003) 4743
 57. S.W. Allison, G.T. Gillies, „Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications“, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 2615
 58. H. Khalid, K. Kontis, „Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications“, *Sensors* **8** (2008) 5673
 59. M.D. Chambers, D.R. Clarke, „Doped oxides for high-temperature luminescence and lifetime thermometry“, *Annu. Rev. Mater. Res.* **39** (2009) 325
 60. L. Heyes, „Thermographic phosphor thermometry for gas turbines“ u „Advanced Measurement techniques for aeroengines and stationary gas turbines“, editori C.H. Sieverding, J.-F. Brouckaert, Von Karmen Institute for fluid dynamics, Rhode-St-Genèse, 2004.
 61. W.M. Yen, M.J. Weber, „Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties”, Section 6, CRC Press, 2004
 62. D.W. Johnson Jr., *Ceram. Bull.* **60** (1981) 221
 63. S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agarwal, F.W. Ainger, W.B. White, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 745
 64. R.P. Rao, *Solid State Commun.* **99** (1996) 439
 65. M.L.F. Phillips, *Soc. Photo-Opt. Indust. Eng.* **2408** (1995) 200
 66. Y.C. Kang, Y.S. Chung, S.B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 2056
 67. S. Ekambaram, K.C. Patil, *J. Alloy. Comp.* **217** (1995) 104
 68. V.V. Srdić, „Procesiranje novih keramičkih materijala“, Ed. Z. Zavargo, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004
 69. R.-J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, *Materials* **3** (2010) 3777
 70. C.W. Won, H.H. Nersisyan, H.I. Won, J.H. Lee, K.H. Lee, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 2621
 71. Z. Song, J. Liao, X. Ding, X. Liu, Q. Liu, *J. Cryst. Growth* **365** (2013) 24
 72. T.H. Cho, H. J. Chang, *Ceram. Int.* **29**, (2003) 611
 73. U. Schubert, N. Hüsing, „Synthesis of Inorganic Materials, 2nd revised and updated edition”, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
 74. A.R. West, „Basic Solid State Chemistry, 2nd edition”, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, England, 1999.
 75. M. Avrami “Kinetics of Phase Change. I. General Theory” *J. Chem. Phys.* **7** (1939) 1103
 76. M. Avrami “Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei” *J. Chem. Phys.* **8** (1940) 212
 77. M. Avrami “Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure” *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 177
 78. L.V. Azaroff, „Elements of X-Ray Crystallography”, Mac Grow Hill Book Company, New York, 1968
 79. C. Hammond, „The Basics of Crystallography and Diffraction”, Third Edition, Oxford University Press Inc., New York, 2009.

80. Z.D. Dohčević-Mitrović, M.J. Šćepanović, M. Grujić-Brojčin, Z.B. Popović, „Optička svojstva nanomaterijala“, Institut za fiziku, Akademska misao, Beograd, 2011.
81. H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65
82. A.C. Larson, R.B. Von Dreele “General Structure Analysis System (GSAS)”, Los Alamos National Laboratory Report LAUR 86-748 1994.
83. B.H. Toby “EXPGUI, a graphical user interface for GSAS”, *J. Appl. Cryst.* **34** (2001) 210
84. B. Schrader, “Infrared and Raman Spectroscopy - Methods and Applications”, VCH, Weinheim, 1995.
85. A. Meijerink, „Experimental Techniques” u „Luminescence of Solids”, editor D.R. Vij, Plenum Press, New York, 1998.
86. D.J.S. Birch, R.E. Imhof, „Volume 1: Techniques“ u „Topics in Fluorescence Spectroscopy“, editor J.R. Lakowicz, Plenum Press, New York, 1991.
87. P. Kubelka, F. Munk, *Zeit. Für Tekn. Physik*, **12** (1931) 593
88. R.A. Smith, „Semiconductors, 2nd edition”, Cambridge University Press, Cambridge, 1978
89. A. Asiri Naidu, U.V. Varadaraju, *Electrochem. Solid-State Lett.* **11** (2008) J42
90. Joint Committee on Powder Diffraction Standards No. 06-0416
91. International Centre for Diffraction Data No. 01-088-1929
92. R.D. Shannon “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides”, *Acta Cryst.* **A32** (1976) 751
93. K. Nakamoto „Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds, Second edition”, John Willey & Sons, New York, 1970.
94. W.G. Fateley, F.R. Dollish, N.T. McDevitt, F.F. Bentley, „Infrared and Raman Selection Rules for Molecular and Lattice Vibrations: The Correlation Method”, John Willey & Sons, Toronto, 1972.
95. M. Nazarov, Y. J. Kim, E. Y. Lee, K.-I. Min, M. S. Jeong, S. W. Lee, D. Y. Noh, *J. Appl. Phys.* **107** (2010) 103104
96. K. Kushida, K. Kuriyama, *Phys. Status Solidi C* **8** (2006) 2800
97. C.A. Morrison and R.P. Leavitt, „Spectroscopic properties of triply ionized lanthanides in transparent host crystals”, Chapter 46 u „Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, Volume 5”, editori K.A. Gschneidner, Jr., L. Eyring, North-Holland Publishing Company, 1982.
98. H. Yang, J. Shi, M. Gong, K.W. Cheah, *J. Lumin.* **118** (2006) 257
99. Y-C Li, Y-H Chang, Y-F Lin, Y-S Chang, Y-J Lin, *J. Alloys Compd.* **439** (2007) 367
100. R. Schmechel, M. Kennedy, H. von Seggern, H. Winkler, M. Kolbe, R.A. Fischer, X.M. Li, A. Benker, M. Winterer, H. Hahn, *J. Appl. Phys.* **89** (2001) 1679
101. Y. Sun, L. Qi, M. Lee, B.I. Lee, W.D. Samuels, G.J. Exarhos, *J. Lumin.* **109** (2004) 85
102. Y. Zhou, J. Lin, M. Yu, S. Wang, *J. Alloys Compd.* **375** (2004) 93
103. Lj. Đačanin, S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, M.D. Dramićanin, *Phys. Scr.* **85** (2012), 065703
104. Lj.R. Đačanin, M.D. Dramićanin, M.G. Nikolić, M. Mitrić, D.M. Petrović, S.R. Lukić, *Phys. Status Solidi C* **8** (2011), 2830
105. M.D. Faucher, O.K. Moune, M-G Alves, B. Piriou, Ph. Sciau, M. Pham-Thi, *J. Solid State Chem.* **121** (1996) 457
106. D. Ananias, M. Kostova, F.A. Almeida Paz, A. Ferreira, L.D. Carlos, J. Klinowski, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 10410

-
107. P.A. Tanner “Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium”, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 5090
 108. A. Morell, N. El Khiati, *J. Electrochem. Soc.* **140** (1993) 2019
 109. A. Patra, G.A. Baker, S.N. Baker, *Opt. Mater.* **27** (2004) 15
 110. J.B. Gruber, B. Zandi, M.F. Reid, *Phys. Rev. B* **60** (3) (1999) 15643
 111. S. Sakirzanovas, A. Katelnikovas, H. Bettentrup, A. Kareiva, T. Justel, *J. Lumin.* **131** (2011) 1525
 112. X.Y. Chen, M.P. Jensen, G.K. Liu, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 13991
 113. C.A. Kodaira, R. Stefani, A.S. Maia, M.C.F.C. Felinto, H.F. Brito, *J. Lumin.* **127** (2007) 616
 114. S. Lange, I. Sildos, M. Hartmanova, J. Aarik, V. Kiisk, *J. Non-Cryst Solids* **354** (2008) 4380
 115. G. Jia, Y. Song, M. Yang, Y. Huang, L. Zhang, H. You, *Opt. Mater.* **31** (2009) 1032
 116. H. Lin, G. Meredith, S. Jiang, X. Peng, T. Luo, N. Peyghambarian, E. Yue-Bun Pun, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 186
 117. A. Patra, C.S. Friend, R. Kapoor, P.N. Prasad, *Chem. Mater.* **15** (2003) 3650
 118. Lj.R. Đačanin, M.D. Dramićanin, S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, M.G. Nikolić, *Cent. Eur. J. Phys.* **10** (2012), 519
 119. F. Vetrone, J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *J. Phys. Chem. B* **107** (2003) 1107
 120. A.S. Oliveira, M.T. de Araujo, A.S. Gouveia-Neto, J.A. Medeiros Neto, A.S.B. Sombra, Y. Messaddeq, *Appl. Phys. Lett.* **72** (1998) 753
 121. V.P. Gapontsev, S.M. Matisin, A.A. Iseneev, V.B. Kravchenko, *Opt. Laser Technol.* **14** (1982) 189
 122. C.D.S. Brites, P.P. Lima, N.J.O. Silva, A. Millán, V.S. Amaral, F. Palacio, L.D. Carlos, “Thermometry at the nanoscale”, *Nanoscale* **4** (2012) 4799
 123. X. Wang, X.G. Kong, Y. Yu, Y. J. Sun, H. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **111** (2007) 15119
 124. L. Aigouy, G. Tessier, M. Mortier, B. Charlot, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 184105
 125. L. Aigouy, E. Saidi, L. Lalouat, J. Labeguerie-Egea, M. Mortier, P. Low, C. Bergaud, *J. Appl. Phys.* **106** (2009) 074301
 126. E. Saidi, B. Samson, L. Aigouy, S. Volz, P. Low, C. Bergaud, M. Mortier, *Nanotechnology* **20** (2009) 115703
 127. F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarron, A.J. de la Fuente, F. Sanz-Rodriguez, L.M. Maestro, E.M. Rodriguez, D. Jaque, J.G. Sole, J.A. Capobianco, *ACS Nano* **4** (2010) 3254
 128. S. Kawakami, M. Sasaki, H. Tabata, H. Shimooka, S. Kohiki, S. Matsushima, M. Oku, T. Shishido, *J. Alloy. Compd.* **359** (2003) 278

Biografija



Ljubica Đaćanin je rođena u Sremskoj Mitrovici 19. 04. 1980. godine. Gimnaziju prirodno-matematičkog smera završila je u Novom Sadu 1999. godine sa, a iste godine upisala je studije na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Bila je dobitnik nekoliko nagrada Tehnološkog fakulteta za postignut uspeh u toku studija, stipendije Kraljevine Norveške za 2004. godinu, specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za postignut uspeh u toku studiranja, a bila je i stipendista Vlade Autonomne pokrajine Vojvodine. Diplomirala je 2004. godine sa prosečnom ocenom 9.31 na Katedri za inženjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta.

U periodu 2005-2006. godine zaposlena je u Pokrajinskom sekretarijatu za nauku i tehnološki razvoj Vlade Autonomne pokrajine Vojvodine kao stručni saradnik za tehničko-tehnološke i poljoprivredne nauke. Na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta zapošljava se 15. novembra 2006. godine. Od aprila do juna 2007. godine boravila je u Laboratoriji za nanosisteme i nanometrologiju Aristotel Univerziteta u Solunu, Grčka, u okviru stipendije Grčke vlade, radeći istraživanja iz oblasti nanošenja i karakterizacije tankih filmova. Magistrirala je 2009. na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta sa prosečnom ocenom iz položenih ispita 9.33 i sa temom magistarskog rada „Optičke i strukturne osobine prahova cink-silikata dopiranih jonima rethik zemalja i prelaznih metala“, iz oblasti sinteze i karakterizacije nanostrukturnih optičkih materijala. U zvanje asistenta na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta je izabrana 01. januara 2014. godine.

Na Katedri za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije je angažovana u radu na nekoliko naučno-istraživačkih projekata. Najuže polje rada su joj postupci sinteze materijala, ispitivanje njihovih termičkih osobina i fotoluminescentnih svojstava. Koautor je 12 naučnih radova u međunarodnim naučnim časopisima, 2 u domaćim, 18 saopštenja sa međunarodnih i 7 sa domaćih naučnih skupova, sa ukupnim indeksom kompetencije od 82 i ukupnim brojem citata preko 50. Većina ovih radova bavi se problematikom sinteze i karakterizacije nanostrukturnih materijala, kao i karakterizacije amorfnih halkogenidnih stakala. Bila je recenzent u nekoliko međunarodnih naučnih časopisa ranga M22 i M23.

Pored rada na naučnim projektima, aktivno učestvuje u održavanju računskih i eksperimentalnih vežbi opšteg kursa fizike za studente Tehnološkog fakulteta.

**UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET**

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj: RBR	
Identifikacioni broj: IBR	
Tip dokumentacije: TD	Monografska dokumentacija
Tip zapisa: TZ	Tekstualni štampani materijal
Vrsta rada (dipl., mag., dokt.): VR	Doktorat
Ime i prezime autora: AU	Ljubica Đaćanin
Mentor (titula, ime, prezime, zvanje): MN	prof. dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor prof. dr Miroslav Dramićanin, redovni profesor, naučni savetnik
Naslov rada: NR	Luminescentna svojstva litijum-indijum oksida dopiranog jonima retkih zemalja
Jezik publikacije: JP	Srpski (latinica)
Jezik izvoda: JI	srp. / eng.
Zemlja publikovanja: ZP	Republika Srbija
Uže geografsko područje: UGP	Vojvodina
Godina: GO	2014.
Izdavač: IZ	autorski reprint
Mesto i adresa: MA	Novi Sad, Seljačkih buna 83
Fizički opis rada: FO	6 poglavlja / 115 stranica / 66 slika i grafikona / 20 tabela / 128 referenci)

Naučna oblast: NO	Fizika
Naučna disciplina: ND	Fizika kondenzovane materije
Predmetna odrednica, ključne reči:	luminescentni i optički materijali, litijum-indijum oksid, retke zemlje, reakcija u čvrstoj fazi
PO UDK	
Čuva se: ČU	Biblioteka departmana za fiziku, Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu
Važna napomena: VN	Ova disertacija je realizovana u okviru istraživačkih projekata „Fizika amorfnih i nanostrukturnih materijala” (ON171022) i „Materijali redfukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije” (III45020), Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije.
Izvod: IZ	Predmet istraživanja ove doktorske disertacije su prahovi litijum-indijum oksida dopirani različitim jonima retkih zemalja (Eu^{3+} ; Sm^{3+} ; Er^{3+} ; Yb^{3+}), sintetisani reakcijom u čvrstoj fazi. Litijum-indijum oksid ima raznovrsne potencijalne primene u vidu scintilatora, matrice fosfora za jone retkih zemalja, za čuvanje i konverziju energije i u fotokatalizi. U istraživanju je ustanovljena optimalna metoda sinteze fazno čistih prahova novih fosfora $\text{LiInO}_2\text{:RE}^{3+}$ i izvršena njihova detaljna karakterizacija primenom difrakcije X-zraka, skenirajuće elektronske mikroskopije, termogravimetrije i diferencijalno termijske analize, Ramanske spektroskopije i difuzno-refleksione spektroskopije. Fotoluminescentna spektroskopija je primenjena u cilju ispitivanja osobina presudnih za primenu ovih materijala. Emisioni spektri i vrednosti vremena života pokazuju efikasne potencijalne fosfore, dok ispitivanja emisije uzorka $\text{LiInO}_2\text{:Er}^{3+}$ na različitim temperaturama ukazuju na to da je u pitanju veoma dobar temperaturni senzor u oblasti temperatura (10-300) K.

Datum prihvatanja teme od strane NN veća: 23.04.2013.

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

(ime i prezime / titula / zvanje / naziv organizacije / status)

KO

Predsednik:

prof. dr Dragoslav Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

prof. dr Svetlana Lukić-Petrović, redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

prof. dr Miroslav Dramićanin, redovni profesor Fizičkog fakulteta u Beogradu i naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“

član:

prof. dr Imre Gut, vanredni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu

član:

prof. dr Goran Stojanović, redovni profesor Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCES**

KEY WORD DOCUMENTATION

Accession number:
ANO

Identification number:
INO

Document type: Monograph documentation
DT

Type of record: Textual printed material
TR

Contents code:
CC

Author: Ljubica Đaćanin
AU

Mentor: dr Svetlana Lukić-Petrović, Full profesor
dr Miroslav Dramićanin, Full profesor, naučni
savetnik
MN

Title: Luminescent properties of lithium-indium oxide
doped with rare earth ions
TI

Language of text: Serbian (latin)
LT

Language of abstract: eng. / srp.
LA

Country of publication: Republic of Serbia
CP

Locality of publication: Vojvodina
LP

Publication year: 2014.
PY

Publisher: Author's reprint
PU

Publication place: Novi Sad, Seljačkih buna 83
PP

Physical description: 6 chapters / 115 pages / 66 figures and graphs /
20 tables / 128 references)
PD

Scientific field Physics
SF

Scientific discipline

Physics of Condensed Matter

SD

Subject, Key words

Luminescent and optical materials, lithium-indium oxide, rare earths, solid state reaction

SKW

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Novi Sad

HD

Note:

This work was supported by the Serbian Ministry of Science within projects „Physics of amorphous and nanostructured materials” (ON171022) and „Materials of reduced dimensionality for efficient light absorption and energy conversion” (III45020)

N

Abstract:

The subject of this dissertation are powders of lithium-indium oxide doped with different rare earth ions (Eu^{3+} ; Sm^{3+} ; Er^{3+} ; Yb^{3+}), synthesized by solid-state reaction. Lithium-indium oxide has a variety of potential applications in the form of scintillators, phosphor matrixes for rare-earth ions, storage and energy conversion devices and photocatalysts. In this study the optimal method of synthesis of pure-phased powders of new phosphors $\text{LiInO}_2\text{:RE}^{3+}$ was determined. Also, their detailed characterization using the X-ray diffraction, scanning electron microscopy, thermogravimetry and differential thermal analysis, Raman spectroscopy and diffuse-reflection spectroscopy was performed. Photoluminescence spectroscopy was applied to investigate the properties crucial for the application of these materials. Emission spectra and lifetime values, showed these materials are potential efficient phosphors. Examining the emission of $\text{LiInO}_2\text{:Er}^{3+}$ sample at different temperatures indicated that this is a very good temperature sensor in the temperature range (10-300) K

AB

Accepted on Scientific Board on:

23.04.2013.

AS

Defended:

DE

**Thesis Defend Board:
DB**

President: dr Dragoslav Petrović, Full Profesor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Svetlana Lukić-Petrović, Full Profesor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Miroslav Dramićanin, Full Profesor, Faculty od Physics, Belgrade, Research Fellow, Institute of Nuclear Sciences „Vinča“

Member: dr Imre Gut, Associate Profesor, Faculty of Sciences, Novi Sad

Member: dr Goran Stojanović, Full Profesor, Faculty of Technical Sciences, Novi Sad