

UNIVERZITET U BEOGRADU

HEMIJSKI FAKULTET

Tamara V. Gavrilović

**SINTEZE, OPTIČKA I STRUKTURNA SVOJSTVA
LUMINESCENTNIH PRAHOVA NA BAZI
GADOLINIJUM-VANADATA DOPIRANOG JONIMA
RETKIH ZEMALJA**

-Doktorska disertacija-

Beograd, 2015

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF CHEMISTRY

Tamara V. Gavrilović

**SYNTHESES, OPTICAL AND STRUCTURAL
PROPERTIES OF LUMINESCENT POWDERS BASED ON
RARE EARTH IONS DOPED GADOLINIUM VANADATE**

-Doctoral Dissertation-

Belgrade, 2015

Mentori:

dr Dragana Jovanović

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”

prof. dr Živoslav Tešić

redovni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

1. dr Dragana Jovanović

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”

2. prof. dr Živoslav Tešić

redovni profesor Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

3. prof. dr Miroslav Dramićanin

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča”

redovni profesor Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

4. dr Aleksandar Nikolić

naučni savetnik Hemijskog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane: _____, Beograd

Zahvalnica

Ova doktorska disertacija urađena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, u laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku „Gama” pod mentorstvom dr Dragane Jovanović, naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča” i prof. dr Živoslava Tešića, redovnog profesora Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu.

Autor koristi priliku da se najiskrenije zahvali dr Dragani Jovanović na izuzetnoj pomoći i podršci oko izbora i realizacije problematike, izrade i pisanja teze u svim njenim fazama, korisnim sugestijama koje su doprinele potpunijem sagledavanju problema obuhvaćenih ovom tezom, kao i ukazanom poverenju tokom svih godina zajedničkog rada.

Veliku zahvalnost dugujem i profesoru Živoslavu Tešiću, koji je prihvatio da bude mentor ove teze, na veoma korisnim savetima pri završnoj izradi rada.

Iskreno se zahvaljujem prof. dr Miroslavu Dramićaninu, koji mi je omogućio izradu eksperimentalnog dela rada u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku, na svestranoj pomoći koju mi je pružio u toku postdiplomskih studija, kao i na velikom doprinosu, primedbama i sugestijama prilikom realizacije ove teze.

Takođe, zahvaljujem se i dr Aleksandru Nikoliću, naučnom savetniku Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu, na stručnim savetima prilikom izrade ove disertacije.

Zahvaljujem se i svim kolegama iz laboratorije „Gama” koji su na bilo koji način učestvovali u istraživanjima i doprineli da ova doktorska disertacija dobije svoju konačnu formu.

Na kraju želela bih da se zahvalim svojoj porodici i prijateljima na nesebičnoj podršci.

Tamara Gavrilović



REZIME

Sinteze, optička i strukturna svojstva luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata dopiranog jonima retkih zemalja

Glavni cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije bio je da se razviju metode i optimizuju parametri sinteza koje su pogodne za dobijanje neorganskih luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata (GdVO_4) dopiranog jonima retkih zemalja i ispituju strukturna, morfološka i optička svojstva dobijenih prahova.

Poslednjih nekoliko godina sve se više pažnje posvećuje proučavanju fosfora koji su na bazi ortovanadata. Razvoj savremenih uređaja iz oblasti optoelektronike u velikoj meri zavisi od poboljšanih karakteristika luminescentnih materijala koji se koriste za njihovu izradu. Otkriveno je da su fosfori na bazi gadolinijum-vanadata dopiranog jonima retkih zemalja jedni od neorganskih luminescentnih materijala koji najviše obećavaju, čineći prilagodljiv izvor za brojne primene.

U okviru ove doktorske disertacije luminescentni prahovi na bazi gadolinijum-vanadata, GdVO_4 , koji su dopirani jonima retkih zemalja, dobijeni su na sledeća tri načina: metodom reakcije u čvrstoj fazi, metodom hemijske precipitacije iz rastvora i metodom inverznih micela. Ovim metodama su sintetisani sledeći luminescentni prahovi: $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, ispitan je njihov fazni sastav i struktura, kao i uticaj postupka sinteze na njihovu morfologiju. Takođe, u cilju proučavanja i poređenja optičkih svojstava (Stoksove i anti-Stoksove emisije) ovih sistema, detaljno je proučavano i prisustvo različitih kombinacija dopanata i ko-dopanata, kao i njihov stehiometrijski odnos. Za neke sisteme optička svojstva su merena u funkciji temperature u cilju određivanja potencijalne primene materijala u termometriji.

Rendgeno-strukturna analiza svih dobijenih materijala pokazala je dobru kristaliničnost i dobijanje odgovarajuće, čiste faze sintetisanih prahova. Svi sistemi su dali čistu tetragonalnu fazu cirkonatnog tipa.

Morfologija prahova snimana je na transmissionom i skenirajućem elektronskom mikroskopu u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zraka. Utvrđeno je da se metodom reakcije u čvrstoj fazi dobijaju deformisane (nepravilne) sferne čestice prosečnog prečnika od 1,4 μm do 8,4 μm . Ko-dopiranjem ovih sistema Li^+

jonima veličina kristalita raste do 90 nm za bilo koju koncentraciju Li^+ . Kod sinteze metodom precipitacije veličine kristalita kreću se od ~14 nm (nežareni uzorci) do ~59 nm (uzorci žareni na 1000°C). TEM mikrografi pokazuju da su dobijene čestice u obliku nanoštapića koji se spontano samo-organizuju u snopiće, a sa porastom temperature žarenja (od 300°C do 1000°C), ovi štapići se transformišu, preko elipsoidnih (~20 nm) i deformisanih (izduženih) sfernih čestica (~100 nm), u nanoštapiće dužine od nekoliko μm i prečnika 1-2 μm . Veličina čestica koje su sintetisane u inverznim micelama je prečnika 3-4 nm (izmerena pomoću TEM-a) i slična je veličini kristalita (~3,9 nm) koja je izračuna na osnovu odgovarajućih difraktograma, što sugeriše na to da se svaka čestica sastoji od jednog kristalita.

Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom u vidljivom, bliskom infracrvenom i UV delu spektra. Merenja su uglavnom odrađena na sobnoj temperaturi, a kod nekih sistema ova svojstva su praćena i u funkciji temperature, na višim temperaturama (od sobne do 200°C). Kod svih Stoksovih i anti-Stoksovih sistema u emisionim spektrima se javljaju karakteristični pikovi koji su posledica $f-f$ prelaza jona aktivatora (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Krive vremena života pokazuju eksponencijalno ponašanje prvog reda za sve sintetisane uzorke, sa vrednostima koje se kreću od 80 do 100 μs .

Kod uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi, iz odnosa intenziteta blisko infracrvene i plave emisije, potvrđeno je da je konverzija bliskog infracrvenog zračenja na 980 nm u plavu emisiju veoma efikasna u svim sintetisanim sistemima.

Ispitivanjem sistema $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji je sintetisan reakcijom u čvrstoj fazi, proučavan je efekat različitih koncentracionih odnosa jona dopanta (Er^{3+}) i jona senzibilizatora (Yb^{3+}) na luminescentne osobine GdVO_4 , čime je postignuta promena i poboljšanje intenziteta zelene Stoksove i anti-Stoksove emisije. Analiziran je i uticaj ko-dopiranja uzorka $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%\text{Er}^{3+}/20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ različitim koncentracijama Li^+ jona na intenzitet Stoksove i anti-Stoksove emisije i pokazano da ko-dopiranje ovog sistema pojačava obe emisije, za sve koncentracije Li^+ jona.

U sistemu $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, sintetisanom reakcijom u čvrstoj fazi, pokazano je da je odgovarajućim odabirom koncentracije dopanata ($\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i ko-dopanta (Li^+) koji se ugrađuju u matricu GdVO_4 , moguće postići visok procenat dominantne

zelene Stoksove emisije (oko 98 %) i dominantne crvene anti-Stoksove emisije (oko 89 %), kao i pojačanje njihovih intenziteta dodatkom Li^+ jona.

U cilju dobijanja crvene, zelene, plave i bele emisije u $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ili Ho^{3+} ili Tm^{3+} ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) sintetisani su nanoštapići sa različitim koncentracijama dopanta $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ metodom hemijske precipitacije. Analizom ovih spektara pokazano je da se, pri ekscitaciji od 980 nm, može dobiti crvena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), zelena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i plava emisija (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). U cilju generisanja bele boje, a variranjem koncentracijskog odnosa između $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jona, dobijena su 4 uzorka kod kojih izračunate koordinate hromatičnosti imaju vrednosti blizu vrednostima standarda za belu svetlost, na osnovu 1931 CIE dijagrama.

Optička svojstva nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ veličine ~ 4 nm koje su dobijene metodom inverznih micela su poređena sa istim materijalom mikronskih dimenzija ~ 5 μm i pokazano je da nanočestice imaju manji intenzitet emisije zbog površinskih defekata koji se javljaju kod nanočestica. Međutim, ove nanočestice su pokazale veoma veliku vrednost osetljivosti emisije u funkciji temperature u opsegu od 307 – 473 K, što je ukazalo na činjenicu da se ovaj luminescentni materijal potencijalno može koristiti u termometriji, kao temperaturni senzor.

Pored toga što GdVO_4 koji je dopiran jonima retkih zemalja, može da služi u termometriji kao temperaturni senzor i da ima Stoksovu i anti-Stoksovu emisiju, zbog svojih osobina nalazi primenu i u proizvodnji optičkih uređaja visoke rezolucije, kao što su: katodne cevi, elektroluminescentni displeji i displeji sa emisijom polja, laseri i fluorescentne lampe, detektori rendgenskih zraka. Nanočestice GdVO_4 mogu da posluže kao T1-pozitivni kontrastni agensi za MRI (eng. *Magnetic Resonance Imaging*), jer Gd^{3+} joni poseduju nesparene elektrone koji efikasno menjaju vreme relaksacije okolnih protona molekula vode.

Ključne reči: sinteze, luminescentni materijali, gadolinijum-vanadat, joni retkih zemalja, fosfori, Stoksovi materijali, anti-Stoksovi materijali, termometrija

Naučna oblast: Hemija

Uža naučna oblasti: Hemija materijala

UDK broj:



ABSTRACT

Syntheses, optical and structural properties of luminescent powders based on rare earth ions doped gadolinium vanadate

The main goal of this PhD thesis was the optimization of parameters and development of the corresponding method for synthesis inorganic luminescent powders based on the rare earth ions doped gadolinium vanadate (GdVO₄). The obtained materials were characterized and structural, morphological and optical properties were studied.

In the last years, more attention was paid to the study of phosphors based on orthovanadate. The development of modern devices in the field of optoelectronics depends on the improved characteristics of the luminescent materials which have been used to make them. It has been found that the phosphors based on rare earth ions doped gadolinium-vanadate are inorganic luminescent materials that are the most promising, making a customizable resource for numerous applications.

In this PhD thesis luminescent powders based on the rare earth ions doped gadolinium vanadate (GdVO₄) materials were synthesized by three different techniques: solid state reaction, chemical precipitation from solution and inverse micelles method. The GdVO₄: Tm³⁺, GdVO₄: Tm³⁺/Yb³⁺, GdVO₄: Er³⁺/Yb³⁺, GdVO₄: Ho³⁺/Yb³⁺, GdVO₄: Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺, GdVO₄: Ho³⁺/Yb³⁺/Li⁺ and GdVO₄: Tm³⁺/Er³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ systems were synthesized and characterized. The phase compositions and structure, morphologies and optical properties were investigated. In order to compare the optical properties (Stokes and anti-Stokes emissions) of obtained systems, effects and presence of different combinations of dopants and co-dopants, as well as their stoichiometric ratio were studied in details. In order to determine the potential application the systems in the thermometry their optical properties were measured as a function of temperature.

XRD analysis suggests that obtained materials crystallize in the tetragonal structure without any impurities and with good crystallinity.

The morphologies of the powders were recorded by transmission and scanning electron microscopes in combination with an energy dispersive analysis of X-rays. It was found that deformed (irregular) spherical particles in the range from 1.4 to about 8.4 micrometers were obtained by solid state reaction. The calculated crystallite size for these particles is about 60 nm, while in Li⁺ co-doped systems this size increases up to

90 nm for any concentration of Li^+ ions. TEM micrographs suggest that the particles obtained by chemical precipitation were in the form of nanorods, which spontaneously self-organize in bundles. These separated nanorods with 4-5 nm in diameter and 15 nm in length were transformed via ellipsoidal (~20 nm) and deformed (elongated) spherical particle (~100 nm) to the long nanorods with a length of several micrometers and diameters of 1-2 micrometers as annealing temperature was increased. Crystallite size was ranging from 14 nm (non-annealed samples) to 59 nm (samples annealed at 1000°C). The spherical nanoparticles synthesized in inverse micelles have a diameter of about 3-4 nm (measured by TEM) and is similar to the average crystallite size (~3.9 nm) calculated from diffraction patterns, which suggests that each particle consists of a single crystallite.

The optical properties of the synthesized powders were examined by photoluminescence spectroscopy in the visible, near-infrared and UV region. The spectra were measured at a room temperature, but some systems are recorded at higher temperatures (from room temperature to 200°C) in order to obtain emission spectra in function of temperature. The (Stokes and anti-Stokes) emission spectra show characteristic peaks of corresponding $f - f$ transitions of activator ions (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Life time curves show an exponential behavior of the first order for all synthesized samples, and their values ranging from 80 to 100 μs .

In the $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ systems, obtained by reaction in the solid state, from the intensity ratio of near-infrared and blue emission, it was confirmed that the conversion of near-infrared radiation at 980 nm in the blue emission is very effective in all the synthesized systems.

Effect of different concentration ratio between dopant (Er^{3+}) ions and the sensitizers (Yb^{3+}) ions on the luminescent properties of GdVO_4 was studied for the $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ systems which were synthesized by solid state reaction. Also, co-doping effect, with different concentrations of Li^+ ions in the sample $\text{GdVO}_4: 1.5\text{mol}\%\text{Er}^{3+}/20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$, on the intensity of both (Stokes and anti-Stokes) emissions was studied. The results were indicated that co-doping of this system enhances both, Stokes and anti-Stokes emissions, for all concentrations of Li^+ ions.

It has been shown that for good selection of the concentration of dopants ($\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) and co-dopant (Li^+), in the $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$ systems synthesized by

solid state reaction, it is possible to achieve a high percentage of the dominant green Stokes emission (approximately 98%) and the dominant red anti-Stokes emission (approximately 89%) as well as enhance of their intensities by addition of Li^+ ions.

In order to obtain red, green, blue and white emission in $\text{GdVO}_4: \text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ or Ho^{3+} or Tm^{3+} or $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$) nanorods were synthesized with different concentrations ratio of dopant $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ by chemical precipitation. The obtained spectra suggest that, under excitation at 980 nm, it is possible to obtain red (for the system $\text{GdVO}_4: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), green (for the system $\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) and blue (for the system $\text{GdVO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) emissions. In order to obtain white color, the concentrations between the $\text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ions were varied. The calculated chromaticity coordinates of 4 samples have been close to the values of the standard for white light, based on the 1931 CIE diagram.

The optical properties of the nanoparticles $\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (~4 nm in size), which are obtained by the inverse micelles method, were compared with the same bulk $\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (~5 μm in size) material. It has been shown that the nanoparticles have lower emission intensity due to surface defects that occur in the nanoparticles. However, these nanoparticles have a very high value of relative sensitivity in the temperature range of 307 – 473 K and it suggests that this luminescent material potentially can be used in thermometry, as well as temperature sensor.

The GdVO_4 doped with rare earth ions, can be used in thermometry as a temperature sensor and this material shows very strong Stokes and anti-Stokes emissions. Also, this material can find application in optical devices of high resolution, such as cathode ray tubes, electroluminescent displays and field emission displays, lasers and fluorescent lamps, X-ray detectors. Nanoparticles GdVO_4 can act as T1-positive contrast agents for MRI (eng. *Magnetic Resonance Imaging*), because Gd^{3+} ions possess unpaired electrons that effectively alter the proton relaxation time of the surrounding water protons.

Keywords: synthesis, luminescent materials, gadolinium vanadate, rare earth ions, phosphors, Stokes materials, anti-Stokes materials, thermometry

Scientific field: Chemistry

Major in: Chemistry of materials

UDC number:

SADRŽAJ

1. UVOD	1
2. OPŠTI DEO	7
2.1. Pojam i podela luminescencije.....	8
2.1.1. Fotoluminescencija.....	10
2.1.1.1. Fluorescencija.....	10
2.1.1.2. Fosforencija.....	12
2.1.2. Merenje luminescencije.....	14
2.1.3. Pojam i mehanizmi Stoksove i anti-Stoksove luminescencije.....	16
2.1.3.1. Mehanizmi Stoksovih prelaza.....	17
2.1.3.2. Mehanizmi anti-Stoksovih prelaza.....	18
2.1.4. Vreme života luminescencije.....	23
2.2. Neorganski luminescentni materijali.....	26
2.2.1. Istorija fosfora.....	27
2.2.2. Definicija i podela fosfora.....	28
2.2.3. Fosfori na bazi matrica dopiranih jonima retkih zemalja.....	32
2.2.3.1. Aktivatori – joni retkih zemalja.....	32
2.2.3.2. Tipovi elektronskih prelaza kod jona retkih zemalja.....	38
2.2.3.3. Fosfori na bazi up-konverzionih luminescentni materijala.....	41
2.2.3.4. Energetski prelazi između aktivatora i senzibilizatora.....	41
2.2.4. Termografski fosfori.....	44
2.2.4.1. Temperaturna zavisnost emisionih spektara.....	45
2.2.5. Primena fosfora.....	47
2.2.6. Metode sinteze luminescentnih materijala	50
3. EKSPERIMENTALNI DEO	61
3.1. Sintaza prahova na bazi $GdVO_4$	62
3.1.1. Sintaza reakcijom u čvrstoj fazi.....	63
3.1.2. Sintaza metodom precipitacije.....	65
3.1.3. Sintaza metodom inverznih micela.....	68
3.2. Metode karakterizacije sintetisanih prahova.....	69
3.2.1. Analiza rendgenske difrakcije.....	69

3.2.2.	Skenirajuća elektronska mikroskopija.....	71
3.2.3.	Transmisiona elektronska mikroskopija.....	72
3.2.4.	Fotoluminescentna spektroskopija.....	73
3.2.5.	CIE kolorni sistem.....	74
4.	REZULTATI I DISKUSIJA.....	76
4.1.	Luminescentni materijali na bazi vanadatnih matrica.....	77
4.2.	Prahovi dobijeni sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi.....	80
4.2.1.	Sistem GdVO ₄ : Tm ³⁺ , Yb ³⁺	80
4.2.1.1.	Rendgeno-strukturalna analiza.....	80
4.2.1.2.	Karakterizacija mikrostrukture.....	81
4.2.1.3.	Optičke osobine.....	82
4.2.2.	Sistem GdVO ₄ : Er ³⁺ , Yb ³⁺	87
4.2.2.1.	Rendgeno-strukturalna analiza.....	88
4.2.2.2.	Karakterizacija mikrostrukture.....	89
4.2.2.3.	Optičke osobine.....	90
4.2.3.	Sistem GdVO ₄ : Er ³⁺ , Yb ³⁺ , Li ⁺	97
4.2.3.1.	Rendgeno-strukturalna analiza.....	97
4.2.3.2.	Karakterizacija mikrostrukture.....	101
4.2.3.3.	Optičke osobine.....	103
4.2.4.	Sistem GdVO ₄ : Ho ³⁺ , Yb ³⁺ , Li ⁺	107
4.2.4.1.	Rendgeno-strukturalna analiza.....	107
4.2.4.2.	Karakterizacija mikrostrukture.....	111
4.2.4.3.	Optičke osobine.....	111
4.3.	Prahovi sintetisani metodom precipitacije.....	121
4.3.1.	Strukturalne i mikrostrukturne osobine.....	122
4.3.2.	Optičke osobine.....	126
4.3.2.1.	UC luminescencija uzoraka GdVO ₄ :Re ³⁺ /Yb ³⁺	126
4.3.2.2.	Crvena, zelena i plava UC emisija.....	126
4.3.2.3.	UC bela emisija uzorka Gd _{1-x-y-z-w} Tm _x Er _y Ho _z Yb _w VO ₄	129
4.4.	Prahovi dobijeni sintezom pomoću inverznih micela.....	134

4.4.1. Poređenje osobina čestica GdVO ₄ : 2mol%Er ³⁺ , 10mol%Yb ³⁺ na nanometarskoj i mikrometarskoj skali.....	135
4.4.1.1. Rendgeno-strukturna analiza.....	135
4.4.1.2. Karakterizacija mikrostrukture.....	137
4.4.1.3. Optičke osobine.....	138
5. ZAKLJUČAK.....	145
6. REFERENCE.....	149
7. PRILOG.....	168

1. UVOD

Poslednjih godina raste interesovanje za sintezama i ispitivanjem luminescentnih materijala. Pojam luminescencije definiše se kao fenomen u kome se supstanca pobuđuje nekom vrstom spoljašnje energije, posle čega se apsorbovana energija spontano emituje u vidu svetlosti. Proces pri kom materija apsorbuje fotone više energije, a emituje fotone niže energije naziva se Stoksova luminescencija, odnosno down-konverzija („down-conversion“). Suprotno procesu Stoksove luminescencije, anti-Stoksova luminescencija, odnosno up-konverzija („up-conversion“), je nelinearni optički proces u kome sukcesivna apsorpcija dva ili više fotona dovodi do emisije visokoenergetskog fotona u vidljivom delu spektra, kada se elektroni pobude talasnom dužinom koja je u bliskoj infracrvenoj oblasti (NIR). Pojava up-konverzije izuzetan je fenomen i ne javlja se u prirodi. Za biološke primene, proces anti-Stoksove luminescencije ima veliku prednost nad Stoksovom emisijom, pošto ove čestice mogu da apsorbuju u bliskom infracrvenom delu spektra i proizvode vidljivu svetlost.

Luminescentni materijali koji nakon pobuđivanja svetlošću ispoljavaju fenomen luminescencije nazivaju se „fosfori“. Naučna istraživanja u oblasti fosfora imaju dugu istoriju, gledajući unazad može se reći da ona traju više od 100 godina. Do danas je uspešno sintetisan i proučen veliki broj luminescentnih materijala sa odličnim optičkim svojstvima i širokom primenom. Komercijalni fosfori su obično neorganska jedinjenja u obliku prahova ili tankih filmova, koja su transparentna u vidljivom delu spektra. Najčešće se sastoje od materijala domaćina (matrice), tzv. „host“ materijal i aktivatora (luminescentnog centra), a u nekim slučajevima dodaju im se i joni senzibilizatora.

Joni aktivatora formiraju se kada se elektroni uklone iz $6s$ orbitala, a ostave optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjenih $5s$ i $5p$ ljuski. Najmanju energiju veze u atomu (jonu) imaju $4f$ elektroni i predstavljaju valentne elektrone, odgovorne za luminescentne (optičke) osobine ovih elemenata. Sama činjenica da su f -orbitale „unutrašnje orbitale“ zapravo predstavlja ključ kako hemijskih, tako i spektroskopskih, odnosno optičkih osobina jona retkih zemalja. Uopšteno, luminescentni spektri jona retkih zemalja sastoje se od grupa ili nekoliko oštih linija, od kojih svaka odgovara jednom karakterističnom prelazu. Korišćenje jona retkih zemalja predstavlja prekretnicu u tehnološkom razvoju optičkih naprava, jer zahvaljujući uskim linijama u spektru $f - f$ prelaza, emisija fosfora može biti sužena na vidljivi deo spektra, što rezultuje visokom efikasnošću i intenzitetom osvetljenosti (lumenom). Joni retkih

zemalja imaju veliki broj pobuđenih nivoa koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju fotona u opsegu od ultraljubičaste do infracrvene oblasti. Svaki jon daje različitu boju u vidljivom delu spektra koja je posledica karakterističnih energetskih prelaza između njihovog pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja. Joni aktivatora su okruženi jonima kristala domaćina i formiraju luminescentne centre na kojima se dešavaju procesi ekscitacije i emisije fosfora. Pored aktivatora i senzibilizatora, matrici fosfora se mogu dodati i različiti joni alkalnih metala (najčešće Li^+ joni), kako bi došlo do povećanja intenziteta anti-Stoksove emisije.

Interesovanje za up-konverzije luminescentne materijale, koji se još nazivaju i up-konverzionim fosforima, kao specijalne vrste čvrstih luminescentnih materijala sve više raste. Kod ovih materijala do apsorpcije fotona dolazi zbog dugoživećih pobuđenih stanja jona retkih zemalja, koji mogu da deluju kao metastabilni energetski nivoi, tako da mogu biti efikasno pobuđeni čak i pri relativno niskim ekscitacionim gustinama snage. Zato se kao ekscitacioni izvori mogu upotrebljavati jeftine laserske diode iz bliskog infracrvenog dela spektra. NIR ekscitacija čini up-konverzije materijale korisnim u biološkim primenama, jer minimizuje gubitke intenziteta ekscitacione svetlosti, koje se na primer dešavaju usled apsorpcije proteina. Kao senzibilizator često se koristi jon Yb^{3+} , a joni aktivatora su većinom Er^{3+} , Tm^{3+} ili Ho^{3+} . Joni Yb^{3+} su veoma dobri pojačivači (senzibilizatori) up-konverzije luminescenije i poseduju dve karakteristike koje im daju prednosti nad ostalim senzibilizatorima: 1) Yb^{3+} jon ima jednostavnu energetsku strukturu koju opisuju samo dva stanja, osnovno $^2\text{F}_{7/2}$ i pobuđeno $^2\text{F}_{5/2}$, sa energetskom razlikom oko $10,000 \text{ cm}^{-1}$ i 2) Yb^{3+} jon apsorbuje u infracrvenoj oblasti (oko 1000 nm) gde jeftine laserske diode efikasno rade i poboljšava efikasnost luminescencije pomoću transfera apsorbovane energije do aktivatora.

Metode sinteze nanočestica tačno određene strukture i morfologije od presudnog su značaja za unapređenje funkcionalnih karakteristika materijala. Iz tog razloga, naučna istraživanja usmerena su ka konstatnom pronalaženju novih tehnika sinteze luminescentnih materijala u cilju unapređivanja njihovih osobina radi proširenja oblasti njihove primene.

Do sada je sintetisano i okarakterisano preko desetine hiljada fosfora. Ali, samo pedeset tipova neorganskih luminescentnih materijala, pokazuju osobine koje su dovoljne za tehnološku primenu. U zavisnosti od primene, sintetisani fosfori moraju

imati tačno određene funkcionalne karakteristike, kao što su sjaj, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života emisije. Ova svojstva su posledica određenih strukturnih i morfoloških karakteristika prahova, među kojima su najvažnije: uniformna raspodela veličine čestica, sferična morfologija, visoka čistoća i homogena raspodela jona aktivatora i odsustvo aglomerata.

Neorganske fosfore karakteriše veliki broj prednosti u odnosu na druge luminescentne materijale: veoma dugo vreme trajanja emisije, netoksičnost, nepostojanje fotoisijavanja i stabilnost u odnosu na promenu temperature i pH vrednost, manja verovatnoća neradijativne relaksacije u poređenju sa ostalim jonima što im omogućava lakše ispoljavanje luminescencije u bliskoj infracrvenoj oblasti i up-konverziju fotona.

Glavni cilj istraživanja u okviru ove doktorske disertacije se prvenstveno zasnivao na optimizaciji parametara i razvoju novih metoda sinteze neorganskih luminescentnih prahova na bazi gadolinijum-vanadata ($GdVO_4$) dopiranog jonima retkih zemalja i ispitivanju strukturnih, morfoloških i optičkih svojstava dobijenih prahova.

Poslednjih nekoliko godina se sve više pažnje posvećuje proučavanju ortovanadata retkih zemalja, jer su takvi materijali izuzetno važne matrice luminescentim aktivatorima (retkim zemljama), koji nalaze značajnu primenu u proizvodnji lasera, izvora veštačkog svetla i drugim emisionim napravama. Jedan iz grupe ortovanadata je $GdVO_4$.

Materijali na bazi $GdVO_4$ imaju interesantne luminescentne i magnetne osobine i zbog ekvivalentne valence i jonskog radijusa između Gd^{3+} jona i luminescentnih jona retkih zemalja, lako se mogu dopirati. Zbog jake apsorpcije VO_4^{3-} grupe i energetskog prenosa sa $GdVO_4$ do jona aktivatora oni se mogu efikasno pobuditi pomoću ultraljubičastog zračenja. Odlična termalna stabilnost, veliki efikasni presek apsorpcije („cross-sections“), jaka emisija i druge fizičko-mehaničke osobine čine $GdVO_4$ prilagodljivim i obećavajućim izvorom za proizvodnju velikog broja optičkih uređaja.

Jedan od ciljeva ove doktorske disertacije je bio da se razviju i optimizuju različite metode sinteze (reakcija u čvrstoj fazi, precipitacija iz rastvora i sinteza u inverznim micelama), a sa ciljem dobijanja luminescentnih prahova na bazi $GdVO_4$ dopiranog jonima retkih zemalja, koji se sastoje od različitih veličina čestica (dimenzija od nekoliko mikrometara do nekoliko nanometara). Drugi cilj ove doktorske disertacije se

zasnivaao na detaljnom proučavanju i poređenju uticaja veličine čestica na strukturne, morfološke i luminescentne osobine. Svojstva nanočestica i nanostrukturnih materijala često se drastično razlikuju od svojstava odgovarajućeg mikrometarskog („bulk”) materijala, i kao takve imaju veći broj primena u fizici, biologiji, biomedicini i farmaceutskoj industriji. Stoga, luminescentni prahovi na bazi GdVO_4 dopiranog jonima retkih zemalja su sintetisani različitim sintezama i proučavane su njihove osobine. Metoda koja je optimizovana za dobijanje mikrometarskog (bulk) GdVO_4 materijala je sinteza reakcijom u čvrstom stanju na visokoj temperaturi. Ovom metodom su dobijene deformisane (nepravilne) sferne čestice mikrometarskih dimenzija (1,4 – 8,4 μm). Druga metoda koja je korišćena za sintezu je metoda hemijske precipitacije. Prahovi koji su dobijeni ovom metodom su sačinjeni od nanometarskih štapića koji su naslagani u snopiće. Treća metoda koja je korišćena za sintezu $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}$ je metoda sinteze u inverznim micelama. Treba naglasiti da su nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ prvi put sintetisane u inverznim micelama upravo u ovoj doktorskoj disertaciji veličine od oko 4 nm. Kod svih sintetisanih sistema proučavan je uticaj različitih koncentracijskih odnosa dopanta $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i detaljno su okarakterisani: strukturno – određeni su fazni sastavi difrakcijom X-zraka (XRD) i pokazano je da kod svih sintetisanih materijala nije došlo do formiranja nove faze koja bi poticala od jona dopanta; morfološki – oblik i veličina dobijenih čestica određeni su pomoću skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije; optički – snimani su karakteristični emisijski spektri i proučavan je uticaj koncentracija različitih dopanata i različitih međusobnih odnosa dopanata, kao i uticaj ko-dopanta na ove karakteristike. Treba naglasiti da su sva ova svojstva uporedo analizirana kod materijala mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Jedan od ciljeva je bio da se ispita i mogućnost upotrebe sintetisanih luminescentnih nanoprahova u termometriji prateći temperaturske promene (na $T > 298 \text{ K}$) elektronskih prelaza trovalentnih jona, koji su korišćeni kao aktivatori, sa viših energetske nivoa na osnovno stanje. Sintetisane nanočestice su pokazale veoma veliku vrednost osetljivosti emisije u funkciji temperature u opsegu od 307 – 473 K, što je ukazalo na činjenicu da se ovaj luminescentni materijal potencijalno može koristiti u termometriji, kao temperaturski senzor.

Aktuelnost ove doktorske disertacije upravo se ogleda u samoj primeni luminescentnih materijala. Luminescentni materijali mogu naći svoju primenu u elektroluminescentnim lampama, televizijskim katodnim cevima, a u poslednjih par godina ovi materijali imaju veoma značajnu ulogu u savremenim displej uređajima, kao što su ravni ekrani, plazma ekrani, ekrani sa tečnim kristalima, elektroluminescentni ekrani sa tankim filmom, ekrani sa emisijom polja. Razvoj savremenih uređaja iz oblasti optoelektronike u mnogome zavisi od poboljšanih karakteristika luminescentnih materijala koji se koriste za njihovu izradu, čija primena u savremenim uređajima uslovljava posedovanje tačno određenih funkcionalnih karakteristika sintetisanih prahova, kao što su sjajnost koju emituju, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života. Ova svojstva su posledica određenih strukturnih i morfoloških karakteristika prahova, kao što su uniformna raspodela veličine čestica, sferična morfologija i odsustvo aglomerata. Imajući sve ovo u vidu, razvoj savremenih luminescentnih materijala je u velikoj meri uslovljen razvojem pogodnih i pouzdanih metoda sinteze. Za biološku primenu i specijalno za optičku mikroskopiju, proces up-konvertorskih luminescentnih procesa ima veliku prednost pošto ove čestice mogu da apsorbuju u bliskom infracrvenom regionu i proizvode vidljivu svetlost, eliminišući pozadinsku autofluorescenciju obzirom da biološke supstance ne apsorbuju u bliskom infracrvenom regionu. Bliska infracrvena svetlost dobro prodire u tkivo u poređenju sa ultraljubičastom i vidljivom svetlošću. Tako da su up-konvertorske nanočestice retkih zemalja odlični kandidati za *in vivo* slikanje. Primena ovih materijala zahteva posedovanje tačno određenih funkcionalnih karakteristika sintetisanih prahova, pa je razvijanje i unapređivanje pouzdanih metoda sinteze od velikog značaja.

Sva istraživanja u okviru ove doktorske disertacije se uklapaju u savremene tokove nauke o materijalima pružajući značajan i fundamentalni doprinos za dobijanje luminescentnih materijala sa poboljšanim optičkim karakteristikama u odnosu na slične materijale koji se mogu naći u literaturi.

2. OPŠTI DEO

2.1. Pojam i podela luminescencije

Termin luminescencija (od latinske reči „lumen“ ili „luminis“ što znači „svetlost“) je 1888. godine uveo nemački fizičar Ailhard Videman, kao zajednički naziv za fluorescenciju i fosforescenciju [1]. Reč fluorescencija uvedena je da opiše pojavu karakterističnu za mineral fluorit (CaF_2), gde je prvi put uočen kratki sjaj materijala nakon izlaganja ultraljubičastoj svetlosti („ultra-violet“, UV), dok se fosforescencija odnosila na dugotrajnu emisiju, koja može trajati i satima, nakon prestanka dejstva svetlosti na materijal. Danas se razlika između ova dva pojma definiše u zavisnosti od toga da li podrazumeva dozvoljene kvantnomehaničke prelaze (fluorescencija) ili striktno nedozvoljene kvantnomehaničke prelaze (fosforescencija), o čemu će biti više reči u narednim poglavljima.

Pojam luminescencije definiše se kao fenomen u kome se supstanca pobuđuje nekom vrstom spoljašnje energije, posle čega se apsorbovana energija spontano emituje u vidu svetlosti. U ovom slučaju, svetlost ne podrazumeva samo elektromagnetne talase u vidljivom delu spektra, već i one u susednim regionima – u ultraljubičastom i bliskom infracrvenom („near infrared“, NIR) delu spektra. Takođe, luminescencija je u suprotnosti sa emisijom svetlosti od strane usijanih tela, odnosno u ovom slučaju energija pobuđivanja ne potiče od toplote, i zbog toga se razlikuje od „inkandescence“ (lat. *incandescere* – sijati belo, specijalan slučaj termičkog zračenja koje se odnosi na emisiju svetlosti od strane tela zagrejanog na temperaturu preko 550°C), zračenja crnog tela [2] i drugih efekata koji uzrokuju sjaj materijala pri visokim temperaturama. Dakle, luminescencija nije toplotno zračenje i često se naziva „hladna“ svetlost. Sama pojava luminescencije kroz istoriju je više puta opisivana. Još stari indijanski i kineski spisi (1500. godine p.n.e.) govore o svetlosti koju emituju svici. Zatim, Aristotel je u IV veku p.n.e. primetio luminescenciju koja potiče od bakterija, gljivica i riba i razlikovao je od inkandescence [3, 4]. Takođe, i Robert Bojl i Isak Njutn su pokušali da objasne pojavu luminescencije, ali to je najpre pošlo za rukom Džordžu Stoksu 1852. godine [3, 4].

Danas se pojava luminescencije može zapaziti u neonskim i fluorescentnim lampama, televizorima, radarima, organskim supstancama (kao što su luminol i luciferini u leptirima i svicima) itd.

U zavisnosti od načina pobuđivanja postoji i više vrsta luminescencije, a prefiks u nazivu ukazuje upravo na metod kojim je ono izazvano:

- **Fotoluminescencija** nastaje nakon apsorpcije elektromagnetnog zračenja, pri čemu se deo energije apsorbovanog zračenja neradijativnim prelazima pretvara u neki drugi vid energije (najčešće u toplotnu energiju), dok se preostali deo emituje u vidu fotona (kvant elektromagnetnog zračenja) vidljive svetlosti. Zavisno od vrednosti srednjeg vremena života pobuđenih stanja, fotoluminescencija se deli na fluorescenciju i fosforescenciju [1]. Pod pojmom **fluorescencija** podrazumeva se emisija svetlosti materijala tokom perioda kada je ona izložena ekscitacionom zračenju, dok **fosforescencija** podrazumeva pojavu emisije svetlosti i nakon prestanka procesa ekscitacije. Fotoluminescencija je prisutna kod mnogih minerala i većine organskih jedinjenja.
- **Elektroluminescencija** se javlja usled izlaganja materijala jakom električnom polju. Karakteristična je za gasove kod kojih se proces prenosa energije vrši prilikom sudara elektrona (jona) i elementarnih čestica gasa (npr. „neonske” lampe), ali i za poluprovodne materijale (npr. svetleće diode – LED) kod kojih se energija prenosi rekombinacijom elektrona i šupljina [5].
- **Radioluminescencija** nastaje kao posledica dejstva jonizujućeg zračenja (α -, β -, γ -zruci, X-zruci, kratkotalasno UV zračenje).
- **Katodoluminescencija** se pojavljuje pri sudaru elektrona sa katodoluminescentnim materijalom. Koristi se u katodnim cevima koje su primenjene u televizorima, monitorima i osciloskopima [6].
- **Hemiluminescencija** nastaje direktnim pretvaranjem hemijske energije u svetlosnu.
- **Bioluminescencija** je pojava hemiluminescencije koja se javlja u živim organizmima (svici, meduze, neke gljive itd.) [7, 8].
- **Kristaloluminescencija** se pojavljuje u procesu kristalizacije.
- **Triboluminescencija** nastaje dejstvom mehaničke energije usled mrvljenja, lomljenja ili grebanja.
- **Sonoluminescencija** je prouzrokovana dejstvom ultrazvučnih talasa u tečnostima.

- **Termoluminescencija** nastaje usled dejstva toplotne energije na materijal koji je već prethodno elektronski pobuđen pomoću elektromagnetnog ili drugog jonizujućeg zračenja.

2.1.1. Fotoluminescencija

Suštinski, fotoluminescencija predstavlja proces emisije svetlosti nakon apsorbovanja fotona elektromagnetnog zračenja. To je zapravo proces deekscitacije koji se može odigrati na više načina. Apsorbovana svetlost poseduje mogućnost da se izrača kao toplota preko *neradijativnih prelaza* ili se može emitovati preko *radijativnih prelaza* najčešće u obliku svetlosti koja se javlja na većim talasnim dužinama, odnosno manjih energija u odnosu na apsorbovanu svetlost. Kod nekih luminescentnih materijala karakteristična je i pojava da je emitovana svetlost kraće talasne dužine, odnosno veće energije nego apsorbovana. Jedan od mogućih neradijativnih procesa koji je konkurentan radijativnim prelazima jeste gašenje ili kvenčovanje (eng. *quenching*). U ovom procesu energija se prenosi na obližnji molekul ili jon (npr. kiseonik je efikasan kvenčer) [9-11]. Sa porastom koncentracije kvenčera, smanjuje se verovatnoća radijativnih prelaza. Energija emitovana radijativnim prelazima predaje se okolini u vidu svetlosnog zračenja koje napušta materiju i može se direktno detektovati. Kao što je već ranije pomenuto fotoluminescencija se deli na fluorescenciju i fosforescenciju.

2.1.1.1. Fluorescencija

Emisija svetlosti iz materijala, koja se dešava tokom vremena kada je taj materijal izložen ekscitacionom zračenju, naziva se fluorescencija. Fluorescencija je spinski dozvoljen emisioni proces, $\Delta S = 0$, koji se dešava relativno brzo.

Apsorpcijom fotona od strane materijala domaćina ekscituje se osnovno stanje aktivatora (luminescentni centar), S_0 , do pobuđenog stanja S_1 (detaljnije objašnjenje aktivatora kao luminescentnog centra i materijala domaćina kao matrice opisano je u poglavlju 2.2.2). Vreme života pobuđenog stanja je $10^{-7} - 10^{-9}$ s, tako da se povratak u osnovno stanje uz oslobađanje viška energije radijativnim ili neradijativnim procesima (relaksacija) dešava vrlo brzo.

Kvantni prinos fluorescencije definiše se kao:

$$\Phi_F = \frac{\text{broj emitovanih fotona}}{\text{broj apsorbiranih fotona}} = (0 - 1) \quad (2.1.)$$

ili

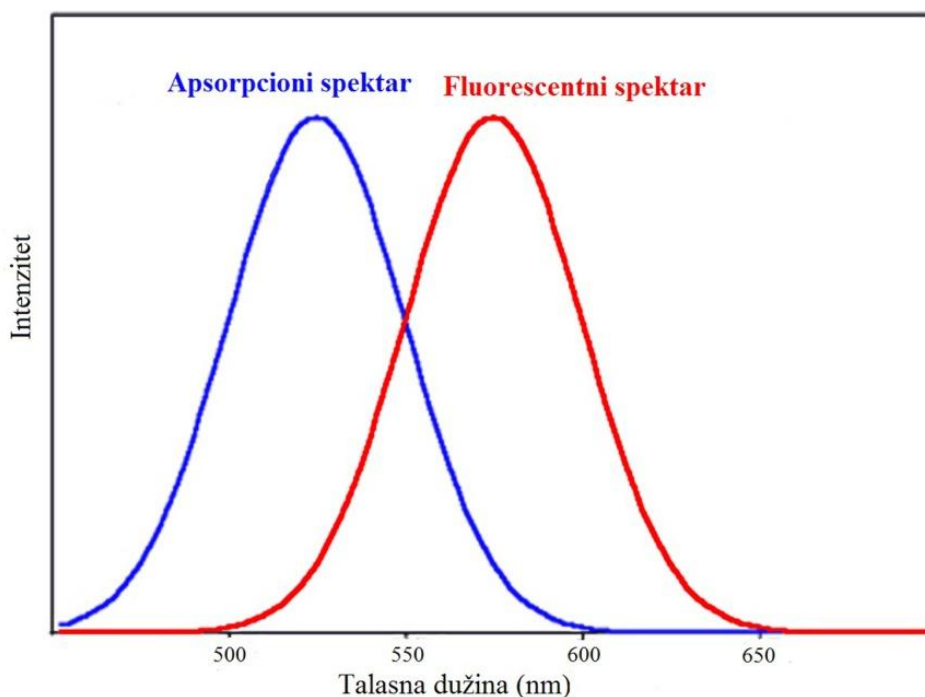
$$\Phi_F = \frac{K_F}{K_F + \sum K_{nr}} \quad (2.2.)$$

k_F – konstanta brzine fluorescencije

k_{nr} – konstanta brzine neradijativnog procesa relaksacije

Φ_F – predstavlja frakciju pobuđenih molekula koji se relaksiraju fluorescencijom do osnovnog stanja.

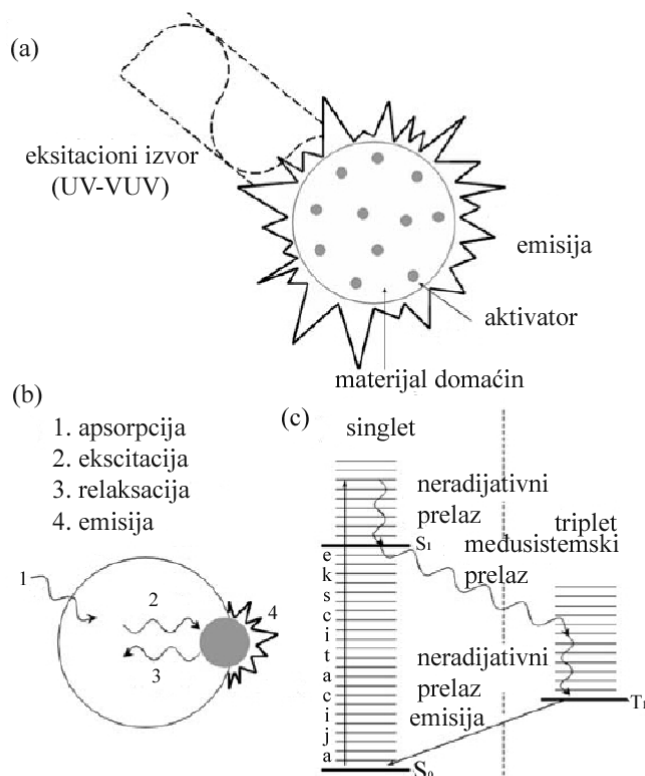
Apsorpcionim fluorescentnim i fosforescentnim prelazima odgovaraju i određeni elektronski spektri. Kada se govori o fluorescentnim spektrima, mogu se definisati dva tipa spektara: **ekscitacioni**, gde se intenzitet fluorescencije posmatra kao funkcija talasne dužine ekscitacije na određenoj talasnoj dužini emisije, i **apsorpcioni**, gde se intenzitet emisije posmatra kao funkcija talasne dužine emisije pri određenoj talasnoj dužini ekscitacije. Fluorescentni spektri daju informacije o vibracionoj strukturi osnovnog stanja, dok apsorpcioni spektri nose podatke o vibracionoj strukturi pobuđenog stanja. U odnosu na apsorpcioni spektar, fluorescentni spektar je pomeren ka većim talasnim dužinama (Stoksovo pomeranje), zbog udela vibracione relaksacije u ukupnoj energiji koja se oslobađa pri relaksaciji [1]. Oni izgledaju približno kao predmet i lik u ogledalu, što je šematski prikazano na slici 2.1.



Slika 2.1. Poređenje apsorpcionog i fluorescentnog spektra.

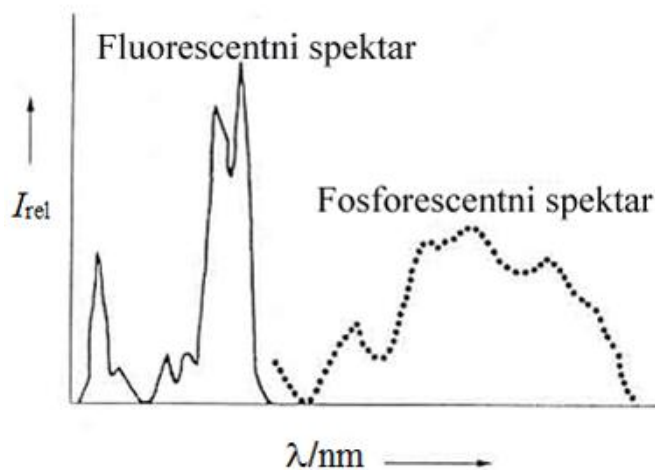
2.1.1.2. Fosforescencija

Emisiju zračenja koju je moguće detektovati nakon prestanka dejstva izvora ekscitacije nazivamo fosforescencijom. Kada se fosforescentna čestica izloži dejstvu ekscitacionog izvora, kao što je ultraljubičasta ili vidljiva svetlost, ona prolazi kroz proces apsorpcije, relaksacije i emisije. Svetlost se apsorbuje od strane materijala domaćina i apsorbovana energija se prenosi sa materijala domaćina na aktivator. Aktivator emituje vidljivu svetlost putem mehanizma prenosa energije. Šematski prikaz mehanizma prenosa energije dat je na slici 2.2 [12]. Fosforescentni spektri nastaju spinski zabranjenim prelazom, koji se dešava narušavanjem izbornog pravila $\Delta S = 0$, usled spin-orbitnog sprezanja. S obzirom na to da su prelazi zabranjeni po spinu, fosforescencija ima znatno duže vreme života nego fluorescencija. Pošto je vreme života fosforescencije relativno dugačko ($>10^{-2}$ s), neradijativni procesi deekscitacije verovatniji su kod fosforescencije u odnosu na fluorescenciju.



Slika 2.2. Šematski prikaz procesa emitovanja svetlosti sa fosforescentne čestice a) eksitacioni izvor (UV ili VUV) b) apsorpcija svetlosti od strane materijala domaćina; prenos energije na aktivator; emitovanje svetlosti određene talasne dužine c) mehanizam prenosa energije za slučaj fosforescencije.

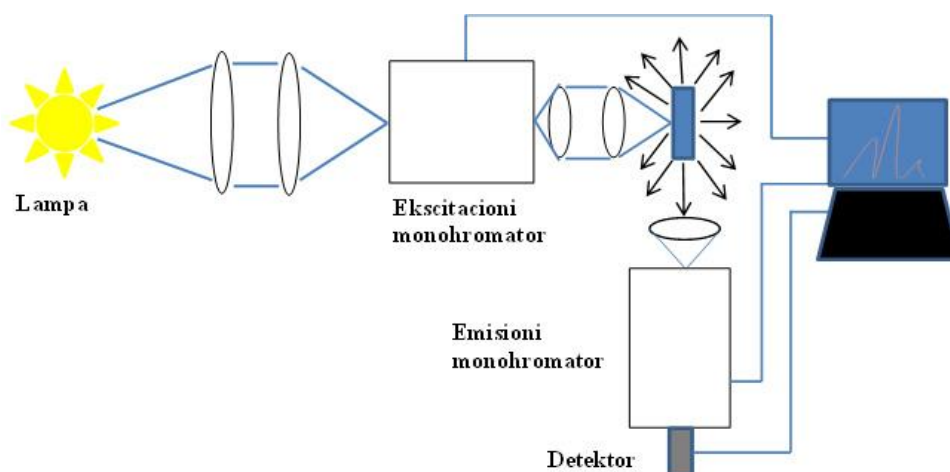
Fosforescencija može trajati od 0,01 s do nekoliko minuta pa čak i sati, i posle uklanjanja izvora pobuđivanja. Fosforescencija se javlja ređe od fluorescencije. Da bi fosforescencija bila moguća treba da postoje bliska tripletna i singletna stanja kako bi se dogodila intersistemska konverzija. Drugi potreban uslov za fosforescenciju je da relaksacija uz emisiju fotona bude verovatnija od neradijativnog procesa, a to je ispunjeno u uslovima smanjenog broja sudara, uglavnom na niskim temperaturama, u zamrznutim rastvorima ili u čvrstom stanju. Spektar fosforescencije pomeren je ka većim talasnim dužinama u odnosu na spektar fluorescencije, jer je tripletno stanje, T_1 , energetski niže od singletnog stanja, S_1 (vidi slike 2.2 i 2.3). Tako da aktivator koji je na najnižem energetskom nivou biva zarobljen, a tripletno stanje ponaša se kao rezervoar postepenog zračenja, jer je vraćanje u osnovno energetsko stanje spin zabranjeno, a samim tim i manje verovatno.



Slika 2.3. Uporedni prikaz fluorescentnog i fosforescentnog spektra.

2.1.2. Merenje luminescencije

Tipična aparatura za merenje luminescencije sa svojim glavnim elementima prikazana je na slici 2.4. Fotoluminescentni spektri uglavnom se snimaju pomoću kompaktne komercijalne opreme koja se naziva spektrofluorimetar. Kao i kod većine spektralnih metoda, tako i za merenje luminescencije, osnovne komponente instrumenta predstavljaju izvor, sistem za razlaganje talasnih dužina (monohromator), ćelija sa uzorkom i detektor. Kao izvor svetlosti, odnosno pobude, koriste se lampe sa monohromatorom, laseri ili diode koje emituju svetlost (LED).

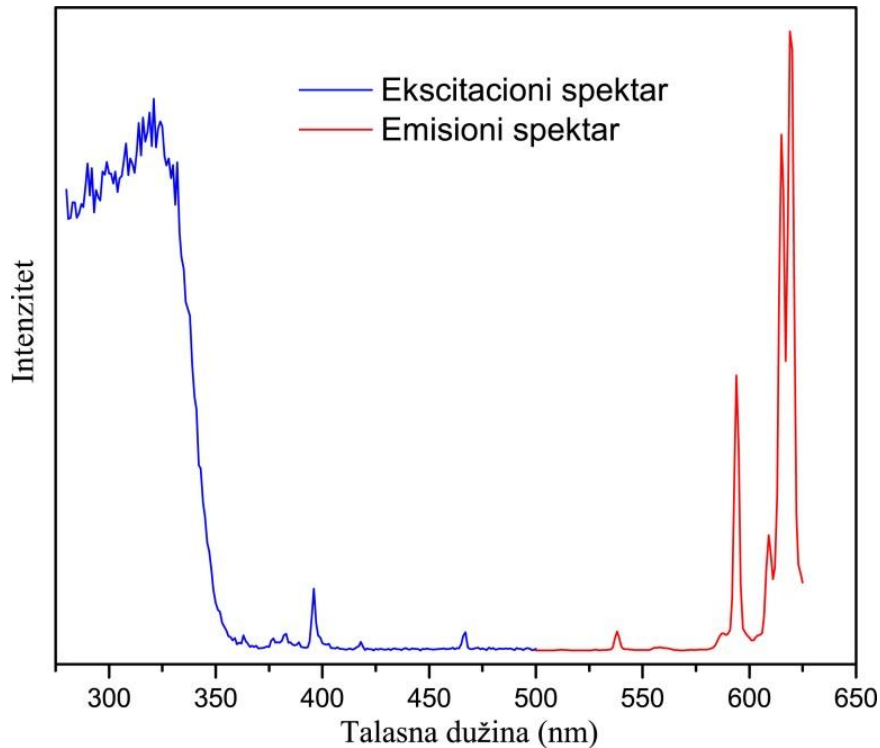


Slika 2.4. Šematski prikaz glavnih komponenta za merenje fotoluminescentnog spektra.

Kod komercijalnih uređaja kao izvor svetlosti uglavnom se koriste lampe, jer se njima može postići širi opseg pobude. U upotrebi su najčešće halogena, živina, ksenonska, deuterijumska i volframova lampa. Ako se kao izvor svetlosti koristi lampa, za selektivno propuštanje upadne svetlosti pobude koriste se filtri ili ekscitacioni monohromatori, koji mogu biti sa prizmom ili difrakcionom rešetkom. Nakon pobude, emitovana svetlost sa uzorka prolazi kroz još jedan filter ili emisioni monohromator, a potom biva usmerena ka detektoru. Monohromatore, na ekscitacionoj strani uređaja, nije neophodno koristiti, ako se kao izvor svetlosti koristi monohromatska svetlost, na primer laserka svetlost. Emitovana svetlost iz ispitivanog uzorka širi se u svim pravcima, pa je moguće izvršiti njenu detekciju pod bilo kojim uglom u odnosu na upadni zrak. Međutim, u praksi se pokazalo da je najbolje da detektor bude pod pravim uglom u odnosu na pobudni snop svetlosti. Zapravo, detektor ima ulogu da svetlost prevede u električni signal. Idealan detektor je onaj koji daje linearan odgovor u širokom opsegu, sa malo šuma i sa velikom osetljivošću. Postoje više tipova detektora koji se koriste u ultraljubičastom i vidljivom spektralnom području, a to su: fotomultiplikatori, poluprovodničke fotodiode, CCD kamere (eng. *Charge Coupled Device*) kao i ICCD (engl. *Intensified Charge Coupled Device*) kamere sa delom za pojačanje svetlosnog signala [13, 14].

Pomoću opisane aparature za merenje luminescencije moguće je dobiti dve vrste spektra, njihovi oblici su prikazani na slici 2.5:

1. emisioni spektar – gde je talasna dužina ekscitacije fiksirana na jednoj određenoj vrednosti, a intenzitet emitovane svetlosti posmatra se kao funkcija različitih talasnih dužina emisije [15].
2. ekscitacioni spektar – kod kojeg je emisiona talasna dužina fiksirana na nekoj vrednosti, a intenzitet emitovane svetlosti se posmatra kao funkcija talasne dužine ekscitacije u određenom spektralnom regionu [15].

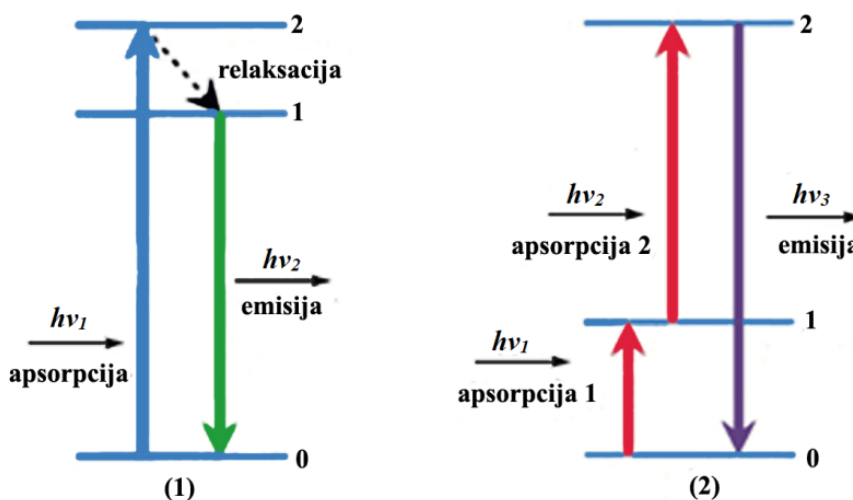


Slika 2.5. Grafički prikaz ekscitacionog i emisionog spektra ($\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$) [16].

2.1.3. Pojam i mehanizmi Stoksove i anti-Stoksove luminescencije

Proces pri kom materija apsorbira fotone više energije, a emituje fotone niže energije naziva se **Stoksova luminescencija**, odnosno **down-konverzija** („down-conversion“, DC) (slika 2.6a).

Suprotno procesu Stoksove luminescencije, **anti-Stoksova luminescencija**, odnosno **up-konverzija** („up-conversion“, UC), je nelinearni optički proces u kome sukcesivna apsorpcija dva ili više fotona dovodi do emisije visokoenergetskog fotona u vidljivom delu spektra, kada se pobude talasnom dužinom koja je u bliskoj infracrvenoj oblasti (slika 2.6b). Jedinstvena anti-Stoksova emisija omogućava „background-free“ detekciju luminescencije, što je od suštinskog značaja za mnoge dijagnostičke primene, „bioimaging“ i hemijsku detekciju.



Slika 2.6. Proces energetskeg transfera za 1) Stoksovu i 2) anti-Stoksovu luminescenciju.

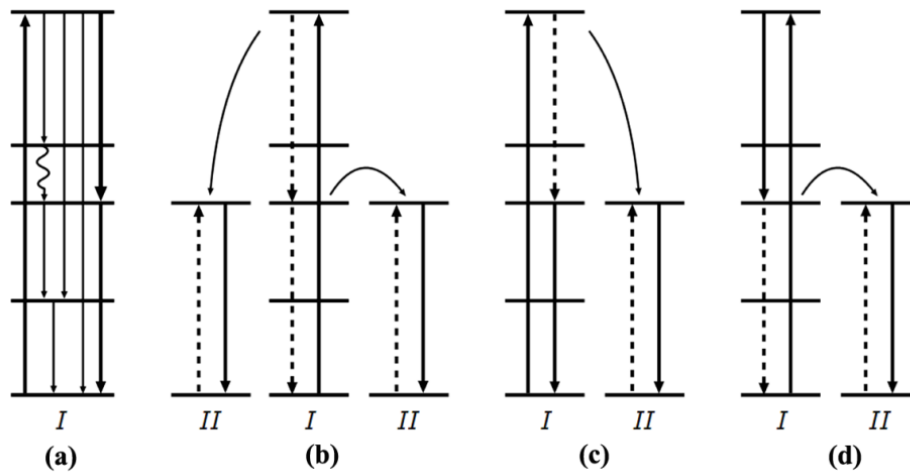
2.1.3.1. Mehanizmi Stoksovih prelaza

Pojavu Stoksove emisije prvi je otkrio Dekster 1957. godine [17]. Fizički proces sastoji se u apsorpciji fotona energije $h\nu_1$ i emisiji fotona manje energije $h\nu_2$ (slika 2.6a).

Kada se Stoksov prelaz dešava po principu istovremenog prenosa energije sa jona senzibilizatora na dva jona akceptora, pri čemu svaki od njih uzima po pola njegove ekscitovane energije (eng. *quantum cutting*, jedan apsorbovani foton veće energije deli se na dva fotona niže energije), a pobuđeni nivo se deekscituje preko različitih kaskadnih prelaza, takav mehanizam poznat je kao kaskadni mehanizam i prikazan je na slici 2.7a. Do sada je uočeno da se kaskadni mehanizam javlja kod Pr^{3+} [18], Tm^{3+} [19] i Gd^{3+} [20]. Stoksovi materijali apsorbuju energiju u UV oblasti, a emituju svetlost u vidljivom ili infracrvenom delu spektra. Za preostala tri mehanizma prikazana na slici 2.7 (b-d) prvi korak predstavlja pobuđivanje jona I na viši energetski nivo. Zatim se pomoću energetskeg transfera sa jona I pobuđuje jon II. Nakon toga, dolazi do emitovanja dva fotona iz jonskih parova pomoću kros-relaksacije¹ (CR, unakrsno

¹ eng. *cross-relaxation* – razmena magnetizacije među spinovima. Brzina kros-relaksacije zavisi od pokretljivosti molekula i obrnuto je proporcionalna šestom stepenu rastojanja među spinovima.

otpuštanje fotona) između jona I i II i emisije sa jona II (slika 2.7b) ili od strane oba jona I i II (slika 2.7c). Down-konverzija može se još odigrati putem emisije fotona sa jona I, koja je praćena energetske transferom do jona II (slika 2.7d). Poslednja dva mehanizma down-konverzije (c,d) pokazuju jednostepeni energetske transfer jona I i II uz emisiju fotona sa oba jona.



Slika 2.7. Šematski prikaz nekoliko različitih mehanizama down-konverzije. Pune vertikalne linije predstavljaju radijativne prelaze, a isprekidane linije neradijativne prelaze [21].

2.1.3.2. Mehanizmi anti-Stoksovih prelaza

Pre 1960. godine, sve vrste anti-Stoksove (up-konverzije) luminescencije koje su bile poznate, uključivale su emisione energije koje su premašivale ekscitacionu energiju za samo nekoliko kT (k – Bolzmanova konstanta, T – apsolutna temperatura) i kao takve bile su vezane za termalnu populaciju energetskih stanja. Anti-Stoksove linije, za koje se znalo, vrlo su se teško mogle detektovati. Danas je, međutim, moguće izvršiti povećanje ekscitacione energije od 10 do 100 kT , što je omogućilo dobijanje anti-Stoksovih linija većeg intenziteta kao i njihovu primenu. Pobuđivanjem jona retkih zemalja elektromagnetnim talasima infracrvene oblasti, javljaju se anti-Stoksove linije u vidljivom delu spektra (Eu^{3+} : 619 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_2$), 538 nm (${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_1$), 594 nm (${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$); Pr^{3+} : ${}^3\text{F}_4 \rightarrow {}^1\text{D}_2$ 605, 977 nm, Er^{3+} : 532 nm (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 555 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$), 625 nm (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$); Ho^{3+} : 543 nm (${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$), 656 nm (${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$), 750 nm (${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$); Tm^{3+} : 475 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$), 650 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$), 780 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$)).

[22]. Prva takva primena je prezentovana tokom `70-tih godina XX veka [23-25]. Od tada se lasersko pobuđivanje u infracrvenoj oblasti spektra toliko razvilo da je danas veoma lako postići anti-Stoksovu emisiju u svim materijalima, specijalno u onima koja se dopiraju jonima retkih zemalja i prelaznih metala.

Procesi up-konverzije liminescencije mogu se podeliti na nekoliko vrsta u zavisnosti od mehanizama pomoću kojih se dešava konverzija energije [26, 27]. Generalno, postoje procesi koji uključuju jedan foton (eng. *single-photon*) ili više fotona (eng. *multi-photon*). Povećanje energije obično potiče od vibracije rešetke na račun jednog ili više fonona. Trake up-konverzije emisije uglavnom se ispituju u Ramanskoj spektroskopiji, pošto se javljaju na tačno određenim energijama fonona rešetke matrice [28].

Sam proces up-konverzije emisije, kao što je ranije pomenuto, može se odigrati putem nekoliko osnovnih mehanizama, koji se javljaju ili pojedinačno ili u kombinaciji, kao što su: up-konverzija transferom energije – APTE²/ETU³ apsorpcija u dva koraka – GSA⁴/ESA⁵, kooperativna senzibilizacija – CS⁶, kooperativna luminescencija – CL⁷, generisanje drugog harmonika – SHG⁸, dvofotonska apsorpcija – TPA⁹ i fotonska lavina – PA¹⁰ (slika 2.8) [26, 27, 29-31].

Neki od pomenutih up-konverzionih mehanizama uključuju samo jednu vrstu jona i tada su relativno neosetljivi na njihovu koncentraciju, dok postoje mehanizmi koji uključuju doprinos odvojenih energijskih transfera jona aktivatora i jona senzibilizatora

² APTE – *Addition de Photons par Transfers d'Energie*

³ ETU – *Energy transfer up-conversion*

⁴ GSA – *Ground state absorption*

⁵ ESA – *Excited state absorption*

⁶ CS – *Cooperative sensitization*

⁷ CL – *Cooperative luminescence*

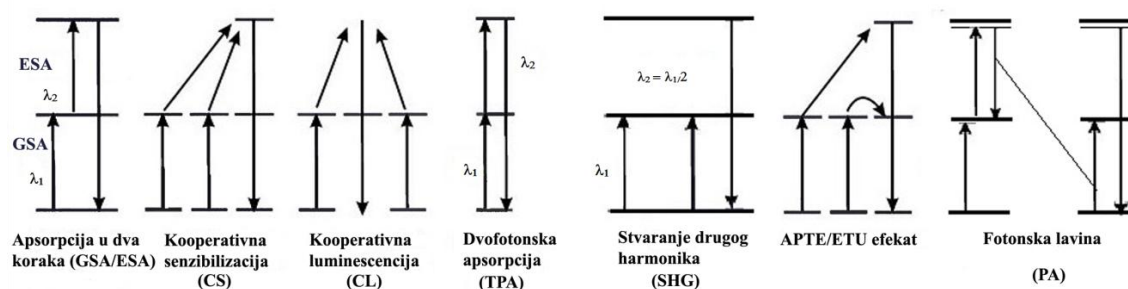
⁸ SHG – *Second Harmonic Generation*

⁹ TPA – *Two-photon absorption*

¹⁰ PA – *Photon avalanche*

(više o senzibilizatorima u odeljku 2.2.2), gde koncentracija i distribucija jona utiče na up-konverzije mehanizme, pre svega zbog zavisnosti brzine transfera energije od jonske udaljenosti [32, 33].

Najjednostavniji mehanizmi up-konverzije emisije zasnivaju se na apsorpciji sa osnovnog i pobuđenog stanja (GSA/ESA) – **apsorpcija u dva koraka**, jednog jona retke zemlje koja vodi ka, sa možda nekim gubitkom energije putem neradijativnih procesa, pobuđenom stanju koje se može radijativno relaksirati do nižeg pobuđenog stanja ili do osnovnog stanja i to putem emisije fotona više energije. Sam ESA proces uključuje višestepenu ekscitaciju sekvencijalnom apsorpcijom jednog ili više fotona sa osnovnog na intermedijarno stanje i popunjavanje ekscitovanog stanja sa koga se dešava emisija. Kada jon ili elektron sa osnovnog nivoa apsorbuje jedan foton, prvo se ekscituje na međunivo i ovaj proces je poznat kao apsorpcija sa osnovnog stanja (GSA), a zatim kada apsorbuje i drugi foton, dolazi na pobuđeno stanje i emituje veću energiju fotona kada se deekscituje na osnovno stanje. Apsorpcija u dva koraka uglavnom se dešava kod materijala sa niskom koncentracijom dopanata [34].



Slika 2.8. Mehanizmi procesa anti-Stoksove luminescencije.

Kod **kooperativne luminescencije** (CL) uzastopno se apsorbuju dva fotona od strane dva aktivna jona, koja se time dovode u svoja pobuđena stanja. Dalje, oba pobuđena jona se simultano deekscituju u svoja osnovna stanja, emitujući foton sa energijom koja je jednaka zbiru energija oba jona. Verovatnoća kooperativne luminescencije je prilično mala, jer se emisija dešava sa virtuelnog stanja. Dva apsorbujuća jona ne moraju biti iste vrste, niti u istom ekscitovanom stanju.

Kooperativna senzibilizacija (CS) uključuje kooperativni neradijativni transfer energije sa dva pobuđena jona do sledećeg susednog jona aktivatora, pri čemu se sada taj jon ekscituje u stanje koje je definisano zbirom energija dva apsorbovana fotona,

odakle se može radijativno relaksirati [35]. Kako je konačno pobuđeno stanje realno, za razliku od kooperativne luminescencije, kooperativna senzibilizacija je znatno efikasniji proces, a joni koji apsorbuju fotone ne moraju biti iste vrste.

Direktna pobuda energetskih nivoa koji imaju veću energiju od energije fotona moguća je sukcesivnom apsorpcijom dva ili više fotona (multifotonska apsorpcija). Da bi se ostvarila ekscitacija dva fotona, odnosno **dvofotonska apsorpcija** (TPA), oni moraju da budu koherentni i tačno iste talasne dužine. Takođe, neophodna je i velika snaga za ekscitaciju, tako da se moraju koristiti ultrabrzi laserski izvori, što u značajnoj meri ograničava njihovu primenu. Veoma intenzivna ekscitacija je neophodna, jer se ovde osnovni proces odvija simultanom apsorpcijom dva fotona, koji je manje efikasan od apsorpcije jednog fotona. Dakle, TPA se dešava kada energija jednog fotona nije dovoljna da premosti optički procep, ali zato je energija dva fotona dovoljna da se odigra ovaj proces [36, 37].

Stvaranje drugog harmonika (SHG) je nelinearni optički proces u kome interaguju fotoni sa istom frekvencijom generišući nove fotone sa duplo većom vrednošću energije, odnosno duplo manjom talasnom dužinom od upadne svetlosti ($\lambda_2 = \lambda_1/2$). Ovakav mehanizam moguć je u materijalima sa inverznom simetrijom.

Transfer energije između dva različita susedna jona – APTE (ETU) je jedan od najefikasnijih procesa up-konverzije i ne zavisi od snage pobudnog zračenja (eng. *pump power*). Sastoji se od energetskog transfera dva različita susedna jona (S i A), primarno putem dipol-dipol interakcije i njihove anti-Stoksove emisije. Ako je up-konverziono emisija posledica APTE efekta između dva jona, populacija luminescentnog nivoa zahteva kros-relaksaciju između metastabilnih stanja, tako da se konačni porast energije može detektovati samo ako je vreme života metastabilnog stanja dovoljno dugo. Obično APTE mehanizam dominira nad GSA/ESA mehanizmom pri velikim koncentracijama jona dopanta. U ovom mehanizmu GSA je praćena neradijativnim rezonantnim transferom energije sa jona S do jona A, koji vodi populaciji pobuđenog stanja više energije. Jon koji je dobar senzibilizator nema rezonantna energetska stanja iznad njegovog prvog pobuđenog, što transfer energije čini još efikasnijim zahvaljujući nedostatku kompetitivnih (konkurentskih) procesa. Ova vrsta mehanizma je oko 100 puta efikasnija od samog ESA mehanizma, gde se jon pobuđuje iz već pobuđenog stanja.

Kao najskorije otkriven up-konverzioni proces, **efekat fotonske lavine** (PA), poznat je kao i lavina apsorpcije, uključuje nerezonantnu apsorpciju osnovnog stanja, rezonantnu apsorpciju pobuđenog stanja, i kros-relaksaciju između dva susedna jona [38, 39]. Termin „fotonska lavina” odnosi se na pojačanje intenziteta luminescencije (za nekoliko redova veličine), koji se opaža kada je gustina snage izvora ekscitacije povećana u odnosu na graničnu (kritičnu) vrednost (eng. *pump threshold*). Klasičan mehanizam fotonske lavine okarakterisan je tačno određenom graničnom vrednošću za gustinu snage zbog neradijativne apsorpcije osnovnog stanja. Efekat lavine može se desiti iznad kritične vrednosti samo ako je verovatnoća transfera energije putem kros-relaksacije veća od brzine relaksacije sa pobuđenog nivoa sa koga se dešava up-konverzionna emisija do nivoa koji su smešteni ispod metastabilnog intermedijernog nivoa. U samom procesu PA, jon senzibilizator biva promovisan od osnovnog stanja do pobuđenog mehanizmom GSA, a zatim na viša energetska stanja mehanizmom ESA. Korak CR ima ulogu pri populaciji intermedijernog pobuđenog nivoa oba susedna jona, jer energija ekscitacije nije rezonantna sa GSA prelazom direktno već samo pomoću sledećeg ESA prelaza. GSA korak je u početku vrlo neefikasan, ali se to nadomešćuje naknadno ESA korakom koji populiše viša energetska stanja veoma efikasno. Efekat fotonske lavine uključuje i apsorpciju sa metastabilnog intermedijernog nivoa koji se ponaša kao rezervoar za skladištenje energije tako da lavina jona može da se uspostavi. Iako je PA jako efikasan proces up-konverzije, teško ga je iskoristiti zbog njegovog sporog odgovora na pobudu (do nekoliko sekundi) [40].

Proces up-konverzije nije ograničen na apsorpciju dva fotona (kao što je ilustrovano na slici 2.8), već je moguće da tri ili čak i više fotona budu uključena da bi se došlo i do nivoa sa većom energijom.

Uopšteno gledano, do up-konverzije emisije može doći samo u luminescentnim materijalima gde multifononska relaksacija ne dominira, dozvoljavajući više od jednog metastabilnog pobuđenog stanja. Fenomen up-konverzije luminescencije javlja se u jedinjenjima retkih zemalja, ali i kod sistema prelaznih metala u kombinaciji sa elementima retkih zemalja.

U jedinjenjima na bazi elemenata retkih zemalja, *4f* ili *5d* elektroni efikasno su zaklonjeni (od dejstva kristalnog polja *5s*, *5p* i *6s* elektronima) i samim tim nisu jako uljučeni u vezivanje metala za ligande i multifononska relaksacija je manje verovatna.

Kod f - f elektronskih prelaza jona retkih zemalja pomeraj između osnovnog i pobuđenog stanja duž konfiguracione koordinate je mali, pa se u tom slučaju slabog kuplovanja (eng. *weak coupling*) konstanta brzine multifononske (neradijativne) relaksacije opisuje sledećom relacijom:

$$k_{nr} \propto \exp\left(-\beta \frac{\Delta E}{\hbar\omega_{max}}\right) \quad (2.3.)$$

Iz formule 2.3 može se videti da se konstanta brzine neradijativne relaksacije, k_{nr} , eksponencijalno smanjuje povećanjem energetske procepa ΔE . Ovde je β konstanta koja je specifična za dati 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 ($\max \Delta E > 5\hbar\omega$) [26]. Pojava up-konverzije toliko je izuzetan fenomen, da se ne javlja u prirodi. Omogućava totalno eliminisanje autofluorescencije i rasejanja ekscitovane svetlosti, jer se emisija meri na kraćim talasnim dužinama nego što je talasna dužina na kojoj se ekscitacija dešava [41, 42].

Luminescentni materijali koji ispoljavaju pojavu up-konverzije emisije imaju mogućnost mnogih primena, iako praktična primena zavisi od pomenutih vrsta i mehanizma konverzije energije.

Za biološku primenu, a specijalno za optičku mikroskopiju, proces anti-Stoksove luminescencije ima veliku prednost nad Stoksovom emisijom, pošto ove čestice mogu da apsorbuju u bliskom infracrvenom delu spektra i proizvode vidljivu svetlost, eliminišući pozadinsku autofluorescenciju i time obezbeđujući bolju detekciju kontrasta („background-free”), jer prirodne biološke supstance ne absorbuju u NIR delu spektra (NIR svetlo dobro prodire u tkivo u poređenju sa UV i vidljivom svetlošću) [43].

2.1.4. Vreme života luminescencije

Generalno, vreme života luminescencije odnosi se na prosečno vreme tokom koga jon (molekul, atom) ostaje u pobuđenom stanju pre nego što emituje foton i predstavlja jedno od veoma važnih svojstava za primenu luminescentnih materijala.

Brzina spontane emisije za radijativni prelaz između dva jona, odnosno brzina emitovanja fotona, proporcionalna je broju elektrona u pobuđenom stanju, N , i Ajnštajnovom koeficijentu A , za određeni prelaz (jednačina 2.4).

$$\left(\frac{dN}{dt}\right)_{rad} = -AN \quad (2.4)$$

Rešavanjem jednačine 2.4 dobija se:

$$N(t) = N(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_R}\right) \quad (2.5)$$

gde $\tau_R = A^{-1}$ predstavlja vreme života radijativnog prelaza, $N(t)$ je broj elektrona u datom trenutku, $N(0)$ je početni broj pobuđenih elektrona u vremenu $t = 0$. Ajnštajnov koeficijent A predstavlja verovatnoću spontane emisije za određeni prelaz i direktno zavisi od verovatnoće apsorpcije, koja se još naziva Ajnštajnovim koeficijentom B [1]. Odavde se može zaključiti da će prelazi sa velikim apsorpcionim koeficijentima imati veću verovatnoću emisije i kraća vremena života [44]. Pretpostavljajući da je populacija elektrona proporcionalna intenzitetu luminescencije koji se opaža, jednačina vremena života može se zapisati i kao:

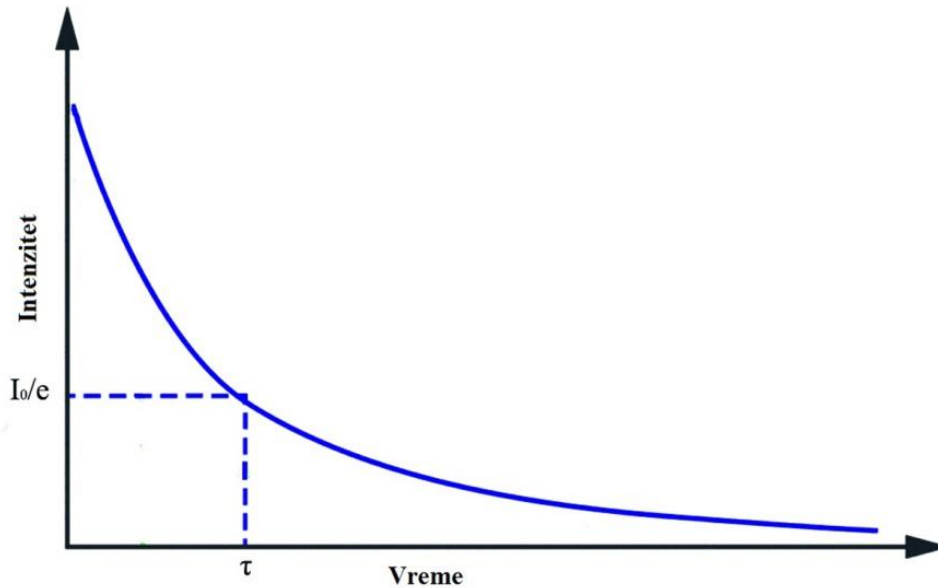
$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.6)$$

gde je $I(t)$ intenzitet emisije u trenutku vremena t nakon upadnog intenziteta I_0 . Iz jednačine 2.6 proizilazi da intenzitet emitovane svetlosti opada tokom vremena, kako se smanjuje populacija pobuđenog stanja. Zapravo, vreme koje je potrebno da ovaj intenzitet opadne e puta naziva se vreme života pobuđenog stanja i obrnuto je proporcionalno verovatnoći prelaska elektrona sa pobuđenog na osnovno stanje (slika 2.9). Logaritmovanjem dobijenih rezultata i prevođenjem u grafički prikaz $\log I(t)-t$, dobija se linearna zavisnost na osnovu koje se računanjem nagiba dobijaju vrednosti vremena života.

Osim radijativne emisije (emisija fotona), gde elektroni prelaze iz pobuđenog u osnovno ravnotežno stanje, mogući su i mnogi procesi neradijativne relaksacije kao što je gubitak energije u vidu toplote emitovanjem jednog ili više fonona. U tom slučaju

ukupnu verovatnoću možemo predstaviti zbirom verovatnoća za radijativne A_r i neradijativne procese A_{nr} :

$$\tau = \frac{1}{A_{nr}(T) + A_r} \quad (2.7.)$$



Slika 2.9. Grafik zavisnosti intenziteta spontane emisije od vremena.

Što je verovatnoća radijativnog prelaza manja, verovatnoća neradijativnog prelaza je veća. Verovatnoća za radijativni prelaz određena je karakteristikom datog luminescentnog materijala, tj. selekcionim pravilima i ona se smatra konstantnom veličinom (za dati materijal) i ne zavisi od temperature. Međutim, verovatnoća neradijativnog prelaza zavisi od temperature [45, 46], pa je i vreme života pobuđenog stanja zavisno od temperature.

U nekim slučajevima logaritmovanjem se dobija više linearnih nagiba, koji se zasebno računaju. Uglavnom se dobija dvostruko eksponencijalna zavisnost, gde postoji jedan brzi i jedan spori stepen. Ukoliko se put deekscitacije ne može opisati eksponencijalnom funkcijom prvog reda ili sumom eksponencijalnih funkcija, odnosno ukoliko postoji više radijativnih prelaza ili prenos energije, računa se prosečno vreme života τ_{sr} prema sledećoj formuli:

$$\tau_{sr} = \frac{\int_0^{\infty} t I(t) dT}{\int_0^{\infty} I(t) dT} \quad (2.8)$$

Tipična vremena života nekih aktivatorskih jona prikazana su u tabeli 2.1.

Tabela 2.1. Vremena života nekih jona aktivatora.

Jon	Prelaz	Vreme života (s)
Mn ²⁺	3d→3d	~10 ⁻²
Cu ⁺	4s→3d	~10 ⁻³ - 10 ⁻⁴
Ag ⁺	5s→4d	~10 ⁻⁶ - 10 ⁻⁵
Eu ³⁺	4f→4f	~10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
Tb ³⁺	4f→4f	~10 ⁻⁴ - 10 ⁻²
Ce ³⁺	5d→4f	~3×10 ⁻⁸
Eu ²⁺	5d→4f	~8×10 ⁻⁷

Efikasna luminescencija zahteva da vreme života radijativnog prelaza bude znatno manje od vremena života neradijativnog prelaza.

2.2. Neorganski luminescentni materijali

Neorganski luminescentni materijali su poznati još od X veka u Kini i Japanu, a u Evropi od srednjeg veka [1, 4, 47-49]. Prvi neorganski luminescentni materijali su pronađeni u prirodi, kao što su vilemit (tipično zelenkasto-žute boje, koji se sastoje od silikata cinka), kristali šelita (CaWO₄) i kalcita (CaCO₃). Dalje, dobro je poznata i priča o „bolonjskom kamenu“ (engl. *Bolognian phosphor*). Početkom XVII veka, alhemičar Vinsent Kaskiarolo iz Bolonje, je u podnožju vulkana pronašao sjajni kamen kristalne strukture, i žarenjem u peći, pokušao je da ga prevede u plemeniti metal. Kaskiarolo nije uspeo da sintetiše zlato, ali je otkrio da je dobijeni kamen sa dugom istrajnošću emitovao crvenu svetlost u mraku, nakon što je bio izložen sunčevoj svetlosti tokom dana. Ovo je takozvani „bolonjski kamen“, koji je u to vreme bio korišćen samo u dekorativne svrhe, a danas se pretpostavlja da je u osnovi odgovarao kristalnoj strukturi

barijum-sulfata (BaSO_4), a da se nakon njegovog sagorevanja kao proizvod dobijao barijum-sulfid (BaS), koji se i danas koristi kao matrica za dobijanje luminescentnih materijala [1, 47]. Ovo je najverovatnije i prvi sintetisani luminescentni materijal koji je imao malu efikasnost luminescencije i osobinu brzog razlaganja na vlažnom vazduhu pri čemu se dobijao vodonik sulfid (H_2S). Nakon ovog otkrića, slični pronalasci su se javljali širom Evrope.

2.2.1. Istorija fosfora

Luminescentni materijali koji nakon pobuđivanja svetlošću ispoljavaju fenomen luminescencije nazivaju se „fosfori”. Ovde treba naglasiti da se reč fosfor (eng. *phosphor*) prvi put javlja u publikaciji još 1640. godine i odnosi se na bilo koji mikrokristalni čvrsti luminescentni materijal i razlikuje se od elementa fosfora (P) (eng. *phosphorus*) koji je otkriven tek kasnije (1669. godine). Element fosfor je dobio ime po tome što jedna njegova forma (beli fosfor) emituje svetlost kad dođe u kontakt sa kiseonikom, odnosno, ispoljava hemiluminescenciju.

Naučna istraživanja u oblasti fosfora imaju dugu istoriju, gledajući unazad može se reći da ona traju više od 100 godina. Veoma stabilan fosfor na bazi sulfida, a koji je stabilniji i od BaS , je ZnS koji je prvi put sintetisan od strane mladog francuskog hemičara Teodora Sidaa 1866. godine i to zagrevanjem cink oksida u struji vodonik sulfida. Ovaj rad predstavlja početak naučnog istraživanja luminescentnih materijala na bazi fosfora, a sam ZnS pripada veoma važnoj klasi fosfora, koji je našao primenu u izradi televizijskih ekrana. Kasnije je otkriveno da i drugi materijali, kao što su oksidi, silikati i fosfati, luminesciraju ako su pripremljeni specijalnim procedurama. Međutim, 1887. godine pokazalo se da ovi fosfori ne luminesciraju u svom hemijski čistom stanju, već samo kada sadrže male količine takozvanih metala aktivatora [4].

Sredinom XX veka nemački naučnik Filip Lenard sa saradnicima je utvrdio principe sinteze fosfora na bazi alkalnih halkogenida (sulfida i selenida) i ZnS ubacujući u njihovu strukturu metalne nečistoće koje im daju luminescentna svojstva [1]. Ova grupa autora je prva uočila da se bolje osobine fosfora mogu dobiti dopiranjem, odnosno ubacivanjem jona metala u određene materijale. Ovi joni su nazvani luminescentnim centrima. Nemački naučnik Pol [50-53] sa saradnicima je proučavao fosfore na bazi alkalnih halida koji su dopirani jonima talijuma (Tl). Ova

grupa autora, u saradnji sa američkim naučnikom Saicom, je prva predstavila konfiguraciono-koordinatni model luminescentnog centra i postavila osnovu današnje, moderne luminescentne fizike [54-57].

Pedesetih godina XX veka, istraživanja u oblasti fosfora su proširena, jer je došlo do naglog napredovanja fizike čvrstog stanja i atomske fizike, razumevanjem spektroskopskih karakteristika materijala dobijenih dopiranjem jonima prelaznih metala i retkih zemalja. Do danas je uspešno sintetisan i proučen veliki broj luminescentnih materijala sa odličnim optičkim svojstvima i širokom primenom.

2.2.2. Definicija i podela fosfora

Fosfori predstavljaju klasu čvrstih luminescentnih materijala koji imaju ulogu da konvertuju neki tip upadne energije u elektromagnetno zračenje, uglavnom u vidljivoj oblasti, a nešto ređe i u ultraljubičastom ili infracrvenom spektralnom regionu. Komercijalni fosfori su obično neorganska jedinjenja u obliku prahova ili tankih filmova, transparentna u vidljivom delu spektra. Najčešće se sastoje od materijala domaćina (matrice), tzv. „host“ materijali, i luminescentnog centra aktivatora – A (emiter, eng. *activator*), a u nekim slučajevima dodaju im se i joni senzibilizatora – S (apsorbera, eng. *sensitizer*) [58]. Nakon dejstva svetlosti na uzorak, jon koji je prvi prešao u pobuđeno stanje naziva se senzibilizator, neki ga nazivaju i donator, dok se jon na koji se energija prenosi i koji emituje izlazne fotone naziva aktivator [22]. Pored aktivatora i senzibilizatora, matrici fosfora se mogu dodati i različiti joni alkalnih metala (najčešće Li^+ joni), kako bi došlo do povećanja intenziteta anti-Stoksove emisije [59-61].

Nemački fizičar Filip Lenard prvi je opisao (1890. godine) distribuciju jona aktivatora u cink sulfidu. Joni aktivatora su okruženi jonima kristala domaćina i formiraju luminescentne centre na kojima se dešavaju procesi ekscitacije i emisije fosfora. Da bi se postigla bolja efikasnost luminescencije samo se mala količina aktivatora, reda veličine nekoliko atomskih procenata, inkorporira u materijal matrice. Tipični aktivatori (dopanti) su joni prelaznih metala (Cr^{3+} , Mn^{4+} , Mn^{2+} itd.) i joni retkih zemalja (Eu^{2+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Ce^{3+} , Tm^{3+} , Tb^{3+} itd.). Pošto joni prelaznih metala popunjavanju $3d$ orbitale koje su velikog radijusa, oni su izloženi uticaju okolnih atoma

matrice. Nasuprot njima, joni retkih zemalja koji popunjavaju 4f orbitale koje su malog radijusa zaštićeni su od spoljašnjeg uticaja atoma matrice. Zato se može reći da optičke karakteristike jona prelaznih metala u velikoj meri zavise od kristalne strukture materijala matrice i značajno se razlikuju u odnosu na slobodne jone. Nasuprot tome, joni retkih zemalja zadržavaju slične optičke karakteristike i u kristalnoj rešetki različitih matrica. Zbog svega navedenog, emisioni spektri fosfora koji su dopirani jonima retkih zemalja sastoje se od uskih, oštih traka, dok fosfori dopirani jonima prelaznih metala daju spektre širokih emisionih traka [1].

Neki od osnovnih uslova koje materijal domaćin mora da ispunjava su: da poseduje dobre provodne karakteristike, da je energija potrebna za prevođenje elektrona iz valentne u provodnu zonu veća od energije fotona koji se generiše od strane luminescentnog centra i da je dielektrični potencijal domaćina reda veličine većeg od 1 MeVcm^{-1} . Ovo je od značaja jer se time sprečava apsorpcija vidljive svetlosti i smanjuje intenzitet luminescencije usled rasejanja elektrona [62]. Takođe, materijal domaćin mora biti termalno stabilan, da se odlikuje niskom rastvorljivošću u vodi, velikom čvrstoćom, itd. Primeri materijala koji imaju ulogu domaćina u luminescentim materijalima dati su u tabeli 2.2.

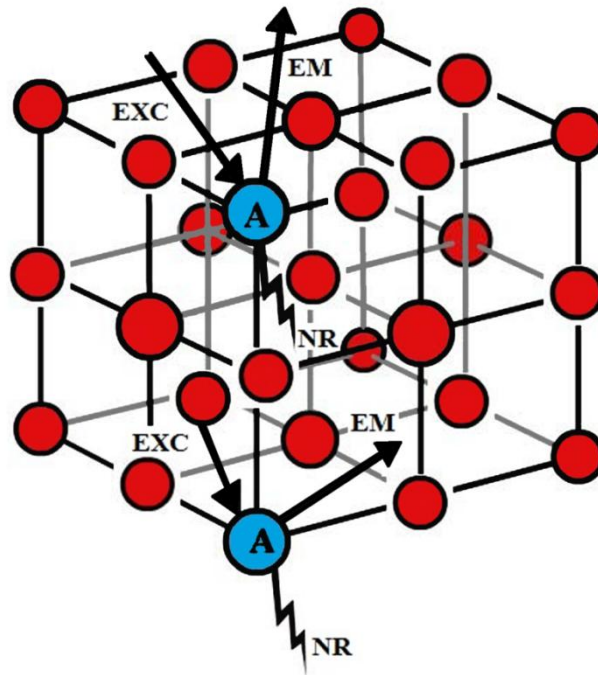
Na slici 2.10. dat je šematski prikaz kristalne strukture fosfornog materijala, koji se sastoji iz kristalne rešetke materijala domaćina i jona aktivatora (A) koji su nasumično raspoređeni tako da zamenjuju pojedine jone u rešetki.

Kada su čvrste supstance bombardovane fotonima, ekscitacija centara može se odigrati direktno ili putem energetskog transfera. U jednostavnom slučaju, ekscitaciona energija deluje direktno na aktivator, koji apsorbuje upadno zračenje, prelazi u pobuđeno stanje i zatim 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. U fosforima, kao čvrstim telima koja ispoljavaju fenomen luminescencije, vezivna energija između jona ili atoma kristalne rešetke je jaka u poređenju sa silama koje deluju između čestica tečnosti, i ekscitaciona energija elektrona se ne pretvara lako u vibracionu energiju, što vodi do dobre efikasnosti radijativnih procesa. Ukoliko jon aktivatora pokazuju suviše slabu apsorpciju, u matricu fosfora se dodaju i nečistoće koje poboljšavaju luminescenciju

(joni senzibilizatora) apsorbujući zračenje, a zatim ga u procesu transfera energije predaju jonu aktivatora, koji vrši emisiju (slika 2.11) [63, 26].

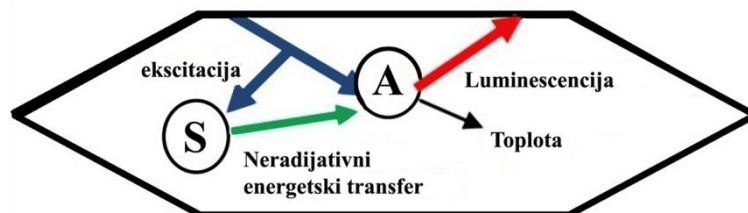
Tabela 2.2. Primeri materijala domaćina.

Primeri domaćina (matrica)	Hemijska formula
Oksidi	Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , Al_2O_3 , ZnO , TiO_2
Oksisulfidi	La_2O_2S , Gd_2O_2S , Y_2O_2S
Garneti itrijuma	YAG, $Y_3(Al,Ga)_5O_{12}$
Mešani oksidi	$Y_{1-x}Gd_x)_2O_3$, $(Y_{1-x}La_x)_2O_3$, ZnO-Si
Vanadati	$GdVO_4$, $YbVO_4$, $LuVO_4$, YVO_4 , $Ca_2NaZn_2V_3O_{12}$, $Rb_2CaV_2O_7$, $Cs_2CaV_2O_7$, SrV_2O_7 , BaV_2O_7 , $LaVO_3$
Fosfati	YPO_4 , $LuPO_4$, $KCaPO_4$, $NaCaPO_4$, $SrMg_2(PO_4)_2$
Silikati	Ln_2SiO_5 , $Ln_2Si_2O_7$
Fluoridi	$NaYF_4$, $KMgF_3$, $LiYbF_4$, $NaLuF_4$, YF_3 , $LiGdF_4$
Aluminati	$MgAl_2O_4$, $ZnAl_2O_4$, $BaAlO_4$
Molibdati	Bi_2MoO_6 , $PbMoO_4$
Sulfidi	ZnS , Ga_2S_3



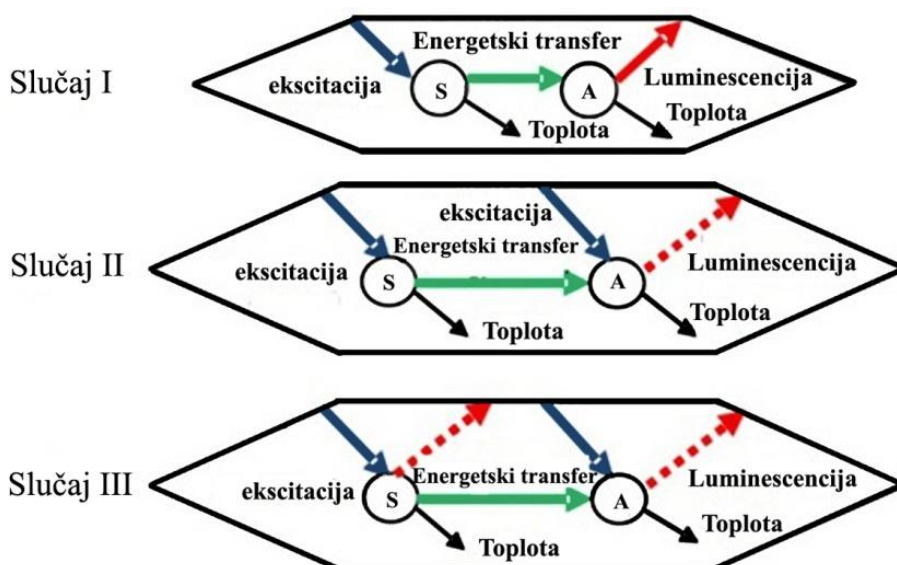
Slika 2.10. Luminescentni jon (aktivator) A u kristalnoj rešetki materijala matrice; EXC – pobuđivanje, EM – emisija, NR – neradijativna emisija (emisija fonona).

Energetski transfer između lokalizovanih centara u luminescentnim materijalima prvi su opisali Forster i Dekster [64-66]. Energetski transfer je moguć kada se emisijski spektar senzibilizatora (donora) preklapa sa apsorpcionim spektrom aktivatora (akceptora). Manifestuje se gašenjem donora i povećanom apsorpcijom od strane aktivatora što dovodi do intenzivnije emisije. Luminescentni centri unutar kristala domaćina ne smeju biti previše blizu jedni drugima da se ne bi međusobno deaktivirali, što je jedan od razloga zašto se aktivatori i dodaju u vrlo malim količinama [67].



Slika 2.11. Šematski prikaz interakcije između ekscitacione energije, senzibilizatora i aktivatora.

U nekim fosforima, aktivator jedino proizvodi radijativnu emisiju ako je prisutan senzibilizator, slučaj I, gde i sama kristalna rešetka domaćina može delovati kao senzibilizator ($\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$). U drugim slučajevima, i aktivator i senzibilizator mogu biti direktno pobuđeni (slučaj II), dok u slučaju III i senzibilizator takođe može biti luminescentan centar (slika 2.12) [58].



Slika 2.12. Primeri interakcije između ekscitacione energije, senzibilizatora i aktivatora.

2.2.3. Fosfori na bazi matrica dopiranih jonima retkih zemalja

2.2.3.1. Aktivatori –joni retkih zemalja

Međunarodna unija za čistu i primijenjenu hemiju (IUPAC, eng. *International Union of Pure and Applied Chemistry*) definisala je elemente (metale) retkih zemalja (eng. *Rare Earth Elements, REE*) kao grupu od sedamnaest hemijskih elemenata u periodnom sistemu, koju čine petnaest lantanoida (koji se takođe nazivaju lantanidi)¹¹ plus skandijum (Sc) i itrijum (Y). Skandijum i itrijum smatraju se elementima retkih

¹¹ **Napomena:** Iako lantanoid znači „poput lantana“ i kao takav ne bi trebalo uključivati lantan, uobičajeno je da se i on smešta u grupu lantanoida.

zemalja, jer imaju tendenciju da se javljaju u istim rudnim ležištima kao i lantanoidi, a pokazuju i slična hemijska svojstva.

Elementi retkih zemalja predstavljaju najveću grupu elemenata u periodnom sistemu koja se javlja u prirodi i danas se koriste za veoma veliki broj primena (tabela P1, koja je data kao prilog 1). Spadaju u litofilne elemente (doslovno imaju afinitet prema stenama), a zbog velikog afiniteta prema kiseoniku većina je skoncentrisana u Zemljinoj kori; mnogi od njih su zastupljeniji nego cerijum (Ce), bakar (Cu), olovo (Pb), kalaj (Sn) i zlato (Au) [68]. Zbog velike reaktivnosti i gotovo identičnog hemijskog ponašanja, ove elemente je bilo vrlo teško dobiti u čistom stanju. Efikasan proces njihovog razdvajanja razvijen je tek početkom XX veka, kada su američki hemičar Frenk Speding i njegovi saradnici objavili seriju radova o praktičnom načinu razdvajanja elemenata retkih zemalja pomoću jonoizmjenjivačke hromatografije. Kao rezultat toga, hemičarima su prvi put bile dostupne značajne količine čistih elemenata i konačno su svi elementi retkih zemalja bili identifikovani [69].

Najčešća podela elemenata retkih zemalja je na lake (elementi od atomskog broja 57, lantana (La), do elementa s atomskim brojem 64, gadolinijuma (Gd)) i teške elemente retkih zemalja (elementi od atomskog broja 65, terbijuma (Tb), do elementa s atomskim brojem 71, lutecijuma, plus itrijum (Y) s atomskim brojem 39) i zasnovana je na njihovoj elektronskoj konfiguraciji (slika 2.13).

														3	IIIB
														21	Sc
														44.956	
														39	Y
														88.906	
57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
138.91	140.12	140.91	144.24	(145)	150.36	151.96	157.25	158.93	162.50	164.93	167.26	168.93	173.04	174.97	

Slika 2.13. Levo (crveno): laki elementi retkih zemalja i desno (plavo): teški elementi retkih zemalja.

Sa porastom atomskog broja dolazi do smanjenja metalnih i jonskih radijusa elemenata i ova pojava se naziva „lantanoidna kontrakcija” [70]. Kako naelektrisanje

jona ostaje konstantno, a jonski radijus se smanjuje, smanjuje se i baznost njihovih oksida.

Tipično oksidaciono stanje im je +3, a neki od lantanoida grade jedinjenja sa oksidacionim brojevima +2 (Eu, Yb, Tm i Sm) i +4 (Tb, Pr, Ce). Povećanje rednog broja, Z , kod elemenata retkih zemalja nije praćeno promenom valentosti. Boja katjona zavisi od broja nesparenih elektrona u $4f$ podnivou. Trovalentni joni su bezbojni i u čvrstom stanju i u rastvoru [71, 72] Generalno je utvrđeno da skoro svi imaju elektronsku konfiguraciju $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$ (svi imaju elektronsku konfiguraciju sa $6s^2$, ali različitu zauzetost $4f$ i $5d$ podnivoa, jer je razlika u energiji $4f$ i $5d$ orbitala veoma mala i konfiguracija nije uvek u skladu sa očekivanom). Na primer, Gd ($Z=64$) ima delimično popunjene f orbitale ($4f^7$), Yb ($Z=70$) im potpuno popunjenu f orbitalu ($4f^{14}$), dok Lu ($Z=71$) ima popunjenu $5d$ orbitalu. Jedino Gd, Ln i Lu imaju elektron u $5d$ orbitali (tabela 2.3).

Tabela 2.3. Elektronske konfiguracije i jonski radijusi elemenata retkih zemalja.

Naziv elementa	Simbol	Redni broj	Elektronska konfiguracija neutralnih jona	Elektronska konfiguracija trovalentnih jona	Jonski radijus (nm)
skandijum	Sc	21	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]$	0,081
itrijum	Y	39	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$	0,093
lantan	Ln	57	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]$	0,115
cerijum	Ce	58	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$	0,106
prazeodimijum	Pr	59	$[\text{Xe}]4f^35d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$	0,103
neodomijum	Nd	60	$[\text{Xe}]4f^45d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$	0,101
prometijum	Pm	61	$[\text{Xe}]4f^55d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$	0,100
samarijum	Sm	62	$[\text{Xe}]4f^65d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$	0,098
europijum	Eu	63	$[\text{Xe}]4f^75d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$	0,096
gadolinijum	Gd	64	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$	0,095
terbijum	Tb	65	$[\text{Xe}]4f^95d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$	0,094
disprozijum	Dy	66	$[\text{Xe}]4f^{10}5d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$	0,092
holmijum	Ho	67	$[\text{Xe}]4f^{11}5d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$	0,089
erbijum	Er	68	$[\text{Xe}]4f^{12}5d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$	0,088
tulijum	Tm	69	$[\text{Xe}]4f^{13}5d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$	0,087
iterbijum	Yb	70	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^06s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$	0,086
lutecijum	Lu	71	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$	0,085

Sličan radijus (tabela 2.3) i oksidaciono stanje elemenata retkih zemalja omogućava njihovu međusobnu zamenu u raznim kristalnim matricama. Različite hemijske i fizičke osobine koje se javljaju kod elemenata retkih zemalja uzrokovane su malim razlikama u jonskom radijusu i generalno omogućavaju njihovo odvajanje u depozite koji su obogaćeni ili lakim ili teškim lantanoidima i itrijumom.

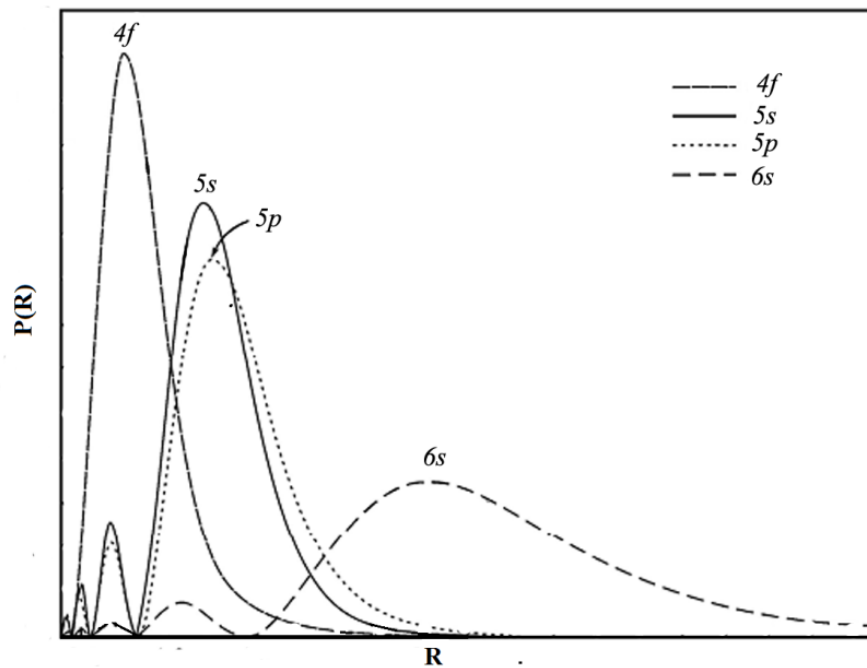
Joni retkih zemalja formiraju se kada se elektroni uklone iz $6s$ orbitala, a ostave optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjenih $5s$ i $5p$ ljuski. Najmanju energiju veze u atomu (jonu) imaju $4f$ elektroni i predstavljaju valentne elektrone, odgovorne za luminescentne (optičke) osobine ovih elemenata. Broj valentnih elektrona za trovalentne jone retkih zemalja prikazan je u tabeli 2.4. Sama činjenica da su f -orbitale „unutrašnje orbitale” zapravo predstavlja ključ kako hemijskih, tako i spektroskopskih, odnosno optičkih osobina jona retkih zemalja. Tako joni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , bez slobodnih $4f$ elektrona, nemaju elektronske nivoe koji mogu uzrokovati ekscitaciju ili luminescenciju 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 i u vidljivom delu spektra [1]. Njihove $f-f$ emisione linije pokrivaju čitav spektar, od UV (Gd^{3+}) do vidljivog (npr. Pr^{3+} , Sm^{3+} , Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} , Tm^{3+} , Ln^{3+}) i bliskog infracrvenog (npr. Pr^{3+} , Nd^{3+} , Ho^{3+} , Er^{3+} , Yb^{3+}) dela spektra [73].

Kada se joni retkih zemalja ubace u kristalnu rešetku matrice (domaćina), postaju izloženi dejstvu kristalnog polja atoma koji ih okružuju. Sa stanovišta optičkih osobina ovih jona u kristalu, veoma je važna radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja $4f$, $5s$, $5p$, $6s$ elektrona, data na slici 2.14. Jasno se vidi da su optički aktivne $4f$ orbitale zaštićene popunjenim spoljašnjim $5s$ i $5p$ orbitalama, jer se nalaze duboko unutar atoma (jona), pa je u suštini uticaj kristalnog polja na te jone jako mali [1, 63, 74]. Ova radijalna zavisnost predstavlja rastojanje elektrona od njihovog jezgra, ali i rastojanje od okolnih jona kristalne rešetke. Što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu rešetku i manje izložen njihovom uticaju.

Tabala 2.4. Broj $4f$ elektrona kod trovalentnih jona retkih zemalja.

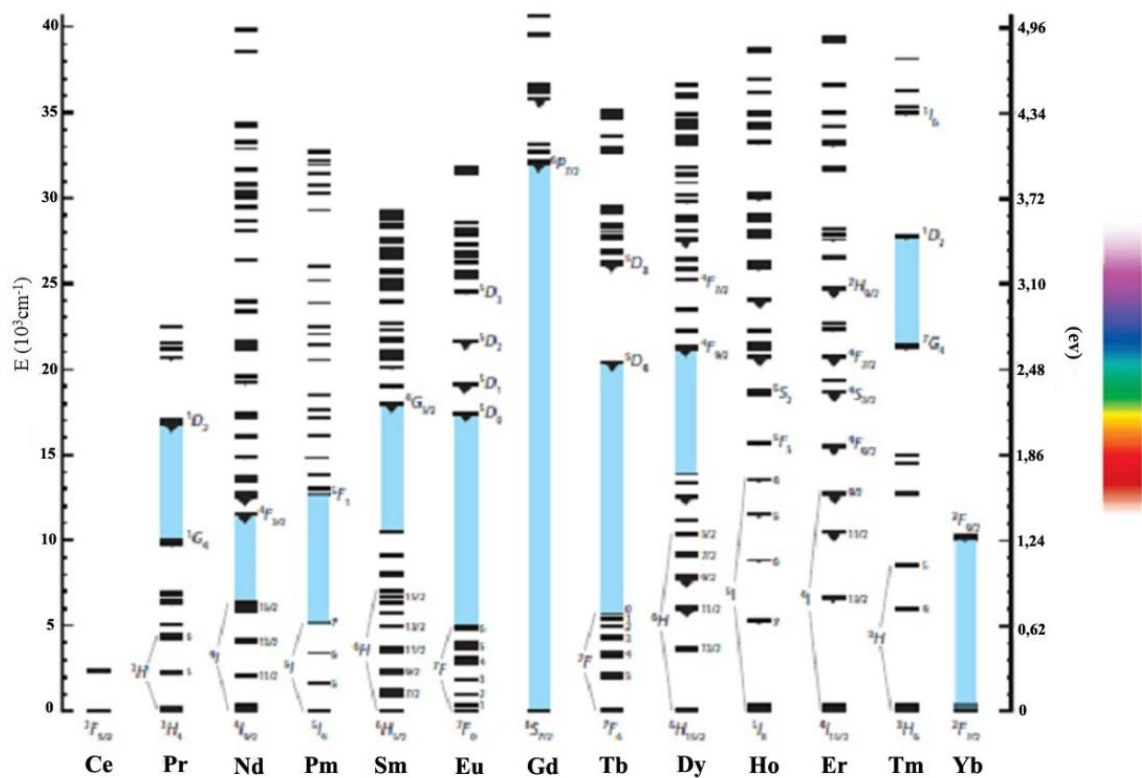
Jon	Broj valentnih elektrona
Ce ³⁺	1
Pr ³⁺	2
Nd ³⁺	3
Pm ³⁺	4
Sm ³⁺	5
Eu ³⁺	6
Gd ³⁺	7
Tb ³⁺	8
Dy ³⁺	9
Ho ³⁺	10
Er ³⁺	11
Tm ³⁺	12
Yb ³⁺	13

Intenzitet kristalnog polja opada sa kvadratom rastojanja R , tako da se u slučaju elemenata retkih zemalja valentni $4f$ elektroni nalaze na dovoljno velikoj udaljenosti od susednih jona, pa zato možemo reći da su njihovi energetske nivoi u kristalima veoma slični kao u slučaju slobodnih jona (jona u vakuumu). Međutim, iako uticaj kristalnog polja na njih nije veliki, energetske nivoi slobodnih jona nakon ubacivanja u kristalnu rešetku nekog materijala se razdvajaju na više finih termova pre svega usled spin-orbitne interakcije (interakcija između magnetnih spinskih momenata (μ_s) elektrona i magnetnog orbitalnog momenta (μ_l) elektrona koji je posledica kretanja elektrona oko jezgra) [75, 76].



Slika 2.14. Radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja $4f$, $5s$, $5p$, $6s$ elektrona.

Uopšteno, luminescentni spektri jona retkih zemalja sastoje se od grupa ili nekoliko oštih linija, od kojih svaka odgovara jednom karakterističnom prelazu. Određivanje prirode tih prelaza može se izvršiti na osnovu Dieke-ovog dijagrama (karakteristične energetske nivoe $4f$ elektrona ispitivali su Dieke i saradnici, a rezultati su dati na slici 2.15, koja je poznata kao Dieke-ov dijagram) [74]. Zapravo, Dike-ov dijagram predstavlja grafički prikaz energetske nivoe za sve jone retkih zemalja, dok je širina svakog nivoa indikacija opsega cepanja [22, 77, 78].



Slika 2.15. Dieke-ov dijagram energetske nivoa trovalentnih jona retkih zemalja.

2.2.3.2. Tipovi elektronskih prelaza kod jona retkih zemalja

Kod elemenata retkih zemalja postoje tri tipa elektronskog prelaza koji se znatno razlikuju po intenzitetu i širini spektralnih linija: oštar $4f - 4f$ prelaz, širi $4f - 5d$ prelaz i širok prelaz prenosa naelektrisanja (CT, eng. *charge transfer*). Kod $4f - 4f$ prelaza, elektroni se prenose između različitih energetske nivoa $4f$ orbitala u okviru istog jona retke zemlje. Luminescencija, koja se zasniva na elektronskim prelazima između $4f$ nivoa, uglavnom je posledica po parnosti zabranjenog prelaza električnih dipola (ED, eng. *electric dipole*) i prelaza magnetnog dipola (MD, eng. *magnetic dipole*) koji je dozvoljen po parnosti. Laportovo selekciono pravilo podrazumeva da stanja iste parnosti ne mogu biti povezana prelazom električnog dipola, pa su u $4f$ slobodnim jonima $f - f$ prelazi električnih dipola zabranjeni po parnosti (parne – s , d orbitale ili neparne – p , f orbitale, po tome da li menjaju znak pri inverziji) [79]. Međutim, oni mogu postati delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala (elektronskih stanja) različite (suprotne) parnosti kao posledica uticaja kristalnog polja, što se dešava kada jon

okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverznu simetriju. Kod $4f - 5d$ prelaza, jedan $4f$ elektron se premešta na nivo veće energije u $5d$ orbitali u okviru istog jona retke zemlje. Pobuđivanje f elektrona u $5d$ podnivo je dozvoljeno po parnosti; odgovarajući prelaz je širi od $f - f$ prelaza i njihova energija u velikoj meri zavisi od okruženja pošto su $5d$ orbitale spoljašnje i direktno reaguju sa orbitalama liganda. Ovi prelazi se označavaju kao $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Za razliku od $4f - 4f$ prelaza apsorpcioni spektri su veoma intenzivni [80]. U prelazima prenosom naelektrisanja (CT), jedan elektron iz $2p$ orbitale okolnog jona (npr. O^{2-}) je pobuđen na viši energetski nivo u $4f$ orbitalu jona retke zemlje. Ovi prelazi se označavaju kao $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}2p^{-1}$. Slično kao i kod $4f - 5d$, ovi elektronski prelazi su dozvoljeni i prisutni su u apsorpcionom spektru kao široki i intenzivni pikovi.

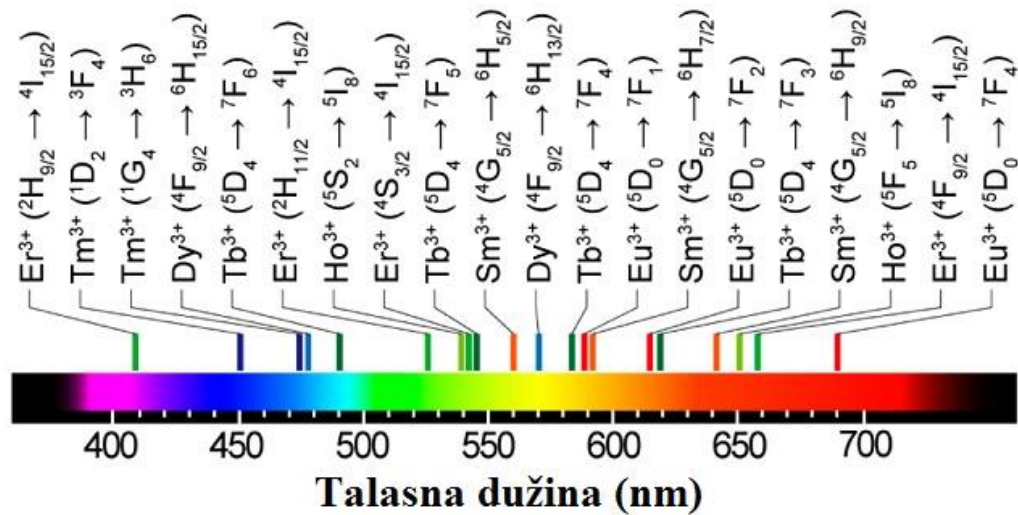
Korišćenje jona retkih zemalja predstavlja prekretnicu u tehnološkom razvoju optičkih naprava, jer zahvaljujući uskim linijama u spektru $f - f$ prelaza, emisija fosfora može biti sužena na vidljivi deo spektra, što rezultuje visokom efikasnošću i intenzitetom osvetljenosti (lumenom). Joni retkih zemalja imaju veliki broj pobuđenih nivoa koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju fotona od ultraljubičaste do infracrvene oblasti. Svaki jon daje različitu boju u vidljivom delu spektra koja je posledica karakterističnih energetskih prelaza između njihovog pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja (slika 2.16).

Neorganski materijali dopirani jonima retkih zemalja imaju veliki broj prednosti nad većinom drugih luminescentnih materijala zbog njihovog veoma dugog vremena trajanja emisije, netoksičnosti, nepostojanja fotoisijavanja i stabilnosti u odnosu na promenu temperature i pH vrednost. Takođe, imaju manju verovatnoću neradijativne relaksacije u poređenju sa ostalim jonima i tako lakše ispoljavaju luminescenciju u bliskoj infracrvenoj oblasti i up-konverziju fotona [82].

Pošto elementi retkih zemalja imaju vrlo bogatu elektronsku strukturu, tokom luminescencije fosfora mogu se javiti mnogi kompetitivni procesi, kao što su:

- Procesi gašenja od strane liganda koji stabilizuju nanočesticu vezujući se za njenu površinu i/ili absorbovanu vodu. Zapravo, pobuđene jone retkih zemalja najefikasnije gase OH vibracije vode [83].
- Procesi kros-relaksacije koji uništavaju ključna pobuđena stanja.

- Fononsko gašenje od strane matrice domaćina.
- Gašenje od strane (površinskih) defekata.



Slika 2.16. Glavni luminescentni prelazi jona retkih zemalja u vidljivom delu elektromagnetnog spektra [81].

Kao što je već ranije pomenuto, sam proces luminescencije fosfora koji su dopirani jonima retkih zemalja s jedne strane, posledica je interakcije atomskih stanja vezanih za luminescentni centar, i rešetke materijala domaćina, s druge strane [63]. Pošto se joni unose u malim količinama interakcija između susednih jona dopanata može se zanemariti. Već smo u prethodnom delu teksta i kroz tabelu 2.2 nabrojali koji materijali mogu da se koriste kao matrice i da su obično u matrici domaćina prisutne dve vrste jona: joni aktivatora (dopant) i joni senzibilizatora (ko-dopant) [84]. Međutim, nekad nisu potrebni joni senzibilizatora, jer rešetka domaćina ili joni aktivatora apsorbuju ekscitacionu energiju [63]. Tako da se klasifikacija luminescentnih materijala može izvršiti na osnovu toga da li oni sadrže ili ne sadrže jone retkih zemalja, kao aktivatore i senzibilizatore. U tom slučaju moguće su sledeće grupe luminescentnih materijala: a) materijal domaćin ne sadrži senzibilizator, ali je aktiviran jonima retkih zemalja; b) materijal domaćin sadrži senzibilizator i aktiviran je jonima retkih zemalja; c) materijal domaćin ne sadrži senzibilizator i nije aktiviran jonima retkih zemalja.

2.2.3.3. Fosfori na bazi up-konverzionih luminescentnih materijala

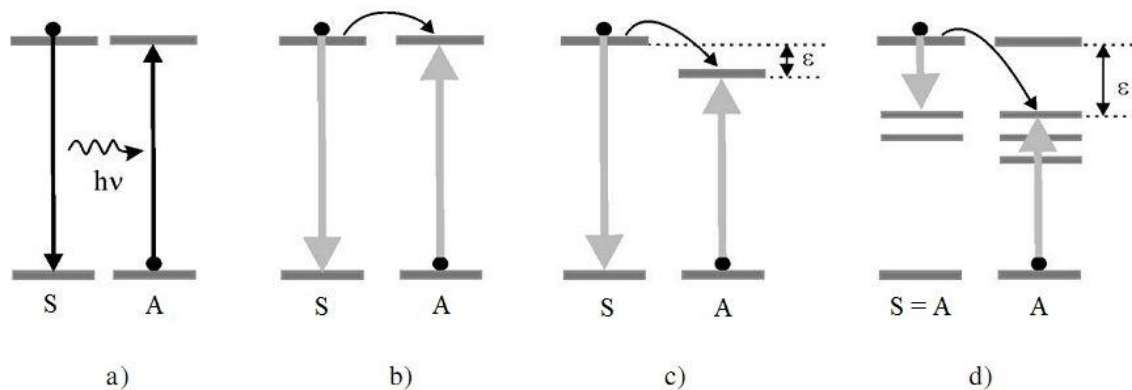
U zavisnosti od sastava, fosfori u čije matrice su ubačeni joni retkih zemalja, mogu biti sintetisani tako da emituju u širokom delu spektra, počev od ultraljubičastog do bliskog infracrvenog regiona preko Stoksove ili anti-Stoksove emisije. Tako da se fosfori na bazi retkih zemalja prema mehanizmima luminescencije mogu podeliti na: materijale koji ispoljavaju Stoksovu ili up-konverzionu emisiju [85, 86]. Interesovanje za up-konverzije luminescentne materijale, koji se još nazivaju i up-konverzionim fosforima, kao specijalne vrste čvrstih luminescentnih materijala sve više raste. Kod ovih materijala do apsorpcije fotona dolazi zbog dugoživećih pobuđenih stanja jona retkih zemalja, koji deluju kao metastabilni energetske nivoi, tako da mogu biti efikasno pobuđeni čak i pri relativno niskim ekscitacionim gustinama snage [38]. Zato se kao ekscitacioni izvori mogu upotrebljavati jeftine laserske diode iz bliskog infra-crvenog dela spectra (NIR) [42]. NIR ekscitacija čini up-konverzije fosfore korisnim u biološkim primenama, jer minimizuje gubitke intenziteta ekscitacione svetlosti, koje se na primer dešavaju usled apsorpcije proteina. Kao senzibilizator često se koristi jon Yb^{3+} , a joni aktivatora su većinom Er^{3+} , Tm^{3+} ili Ho^{3+} [87]. Joni Yb^{3+} su veoma dobri pojačivači (senzibilizatori) up-konverzije luminescencije i poseduju dve karakteristike koje im daju prednosti nad ostalim senzibilizatorima: 1) Yb^{3+} jon ima jednostavnu energetsku strukturu koju opisuju samo dva stanja, osnovno $^2\text{F}_{7/2}$ i pobuđeno $^2\text{F}_{5/2}$, sa energetskom razlikom oko $10,000 \text{ cm}^{-1}$ i 2) Yb^{3+} jon apsorbuje u infracrvenoj oblasti (oko 1000 nm), gde jeftine laserske diode efikasno rade, i poboljšava efikasnost luminescencije pomoću transfera apsorbovane energije do aktivatora.

Relativni intenziteti up-konverzionih emisionih traka zavise od nekoliko faktora, kao što su uslovi snimanja i koncentracija jona dopanta [29, 88]. Jedan od najpoznatijih materijala koji se koristi za up-konverziju je heksagonalni $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$. Ovaj neorganski luminescentni materijal emituje u crvenom, zelenom i plavom spektralnom regionu [89].

2.2.3.4. Energetski prelazi između aktivatora i senzibilizatora

Mogući procesi transfera energije između dva jona retkih zemalja, senzibilizatora – S i aktivatora – A, prikazani su na slici 2.17. Svi se prelazi mogu podeliti na:

radijacione prelaze (slika 2.17a), neradijacione prelaze, slika 2.17b, multifononske prelaze sa pojavom energije transfera (ET) (slika 2.17c) i multifononske prelaze koji mogu dovesti do pojave samogašenja fotona putem kros-relaksacije (slika 2.17d).



Slika 2.17. Proces transfera energije između jona senzibilizatora i aktivatora: a) rezonantni radijacioni prelaz, b) rezonantni neradijacioni prelaz, c) fononski prelaz sa energijom transfera (ε je energetska neslaganost) i d) kros-relaksacioni prelaz (unakrsno otpuštanje (fotona)) – samogašenje fotona [22].

U slučaju radijacionog prelaza, slika 2.17a, fotoni emitovani sa S jona se apsorbuju od strane bilo kog A jona koji se nađe na putanji emitovanog fotona. S obzirom da ne postoji privilegovani pravac putanje, emitovan foton može, ali ne mora biti apsorbovan. Apsorpcija će se desiti samo ukoliko se na njegovoj putanji nađe jon A, pa zbog toga radijacioni prelaz zavisi od oblika uzorka. Pored toga, zavisno od stepena preklapanja između emisionog spektra jona S i apsorpcionog spektra jona A, uočeno je da se struktura emisionog spektra S menja sa koncentracijom jona A. Nasuprot tome, pošto se fotoni svejedno emituju, koncentracija jona A ne utiče na vreme života jona S. Navedene tri činjenice, pri izučavanju radijacionog prelaza, upotrebljene su za međusobno razlikovanje radijacionih i neradijacionih prelaza [22]. Verovatnoću (P_{SA}) da dođe do opisanog transfera energije na velikom rastojanju (R) izučavao je Auzel sa saradnicima. Rezultat njihovih istraživanja predstavlja matematički izraz koji je dat 1980. godine [22, 90], na osnovu koga je uočljivo da verovatnoća transfera opada sa kvadratom rastojanja ($P_{SA}(R) \approx R^{-2}$). Ovaj rezultat je značajan, jer ukazuje da se ovakav rezonantni prelaz može preneti na identične jone koji se nalaze na velikim rastojanjima, ali da verovatnoća tog prelaza opada sa kvadratom rastojanja.

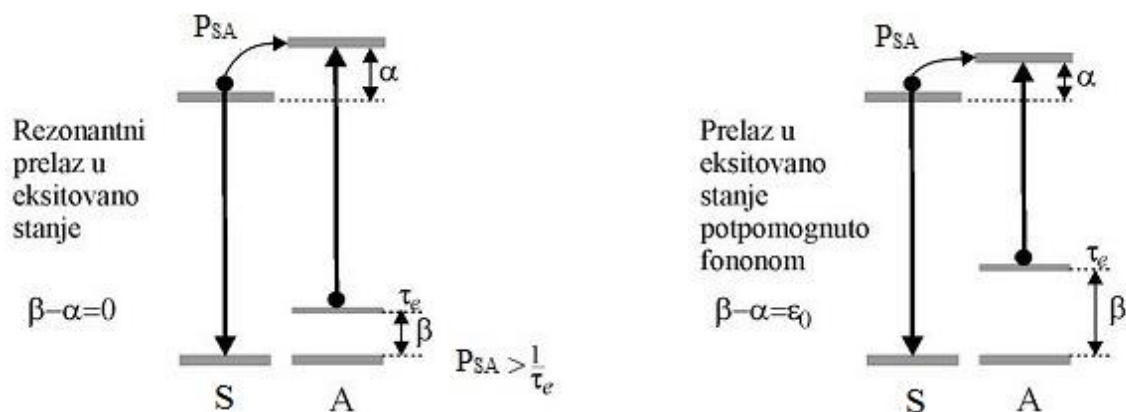
Slučaj neradijacionog prelaza, slika 2.17b, javlja se kada postoje dva jona, takva da su im pobuđeni nivoi na približno istim energijama. Pobuđeni elektron sa jona S će preći na jon A, pre nego što jon S stigne da ga vrati u osnovni nivo fluorescencijom. Ovaj tip prelaza prvi je pretpostavio i teorijski razmatrao Foster, 1948. godine. Energija interakcije neradijacionog procesa je obrnuto proporcionalna sa trećim stepenom međujonskih rastojanja, a verovatnoća prelaza opada sa šestim stepenom rastojanja ($P_{SA}(R) \approx R^{-6}$) [22, 90]. Prvi eksperimentalni dokaz ovakvog prelaza dao je Auzel [91]. On je dokazao postojanje multifononskih prelaza kod trovalentnih jona retkih zemalja, primenom laserke ekscitacione spektroskopije, što objašnjava zbog čega se ovakav prelaz nije mogao ranije uočiti. Dalje, treba napomenuti da se razlika između radijativnog i neradijativnog rezonantnog prelaza između jona retkih zemalja u osnovi zasniva na činjenici da kod radijativnog prelaza ne postoji granično rastojanje (R_0 , za koje prelaz elektrona i spontana deaktivacija imaju jednaku verovatnoću) koje bi zavisilo samo od koncentracije jona [92].

Ukoliko postoje dva jona čija pobuđena stanja imaju različitu energiju, slika 2.17c, verovatnoća prelaza bi trebalo da je nula, zato što je integral preklapanja između emisionog spektra jona S i apsorpcionog spektra jona A jednak nuli. Nasuprot ovim teorijskim pretpostavkama, eksperimentalno je utvrđeno da je moguć energetski prelaz i bez elektronskih preklapanja, pod uslovom da je energija proizvodnje ili anihilacije fonona $\approx k\Theta_d$ ($\Theta_d \approx 100 \text{ cm}^{-1}$ – Debaje-va temperatura, koja zavisi od matrice domaćina). Kod jona retkih zemalja, energija proizvodnje fonona iznosi i nekoliko stotina cm^{-1} , što ukazuje da je ovaj prelaz kod njih nemoguć. Međutim, istraživanja Mijakave i Dekstera su pokazala da se i kod jona retkih zemalja ovakav prelaz ipak dešava [22, 93]. Poseban značaj njihovim matematičkim pretpostavkama dali su eksperimentalni dokazi Auzela. Oni su teorijski ukazali na postojanje multifononskih prelaza kod trovalentnih jona retkih zemalja, iako ovi prelazi nisu eksplicitno uočeni u apsorpcionim spektrima. Pomenuti multifononski prelazi su, međutim, registrovani kada su kao izvori pobuđivanja počeli da se koriste laseri velike snage [27].

Kros-relaksacioni prelaz, slika 2.17d, uobičajeno obuhvata sve vrste prelaza na niža stanja ukoliko se dešava između identičnih jona ($S = A$). Ovakav prelaz može da dovede do povećanja difuzionih procesa koji se već dešavaju između jona S i A kada su im pobuđena ista stanja, ili do njihovog samogašenja (eng. *self-quenching*) ukoliko nisu

pobuđena ista stanja. U prvom slučaju nema gubitka energije emitovanog fotona, dok u drugom postoji gubitak energije i dolazi do promene energije emitovanog fotona [22, 93].

Opisani procesi predstavljeni na slici 2.17 podrazumevaju da su A joni u svom osnovnom stanju. Auzel je, međutim, predložio još jedan slučaj, kada se jon A nalazi u pobuđenom stanju s obzirom da jon ima samo jedno osnovno stanje, a više pobuđenih (slika 2.18). Ovakvo njegovo razmišljanje je bilo u skladu sa Snitzerovim rezultatima [94]. Ovaj efekat uočen je i u sistemu za par $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$. Teorijsko objašnjenje procesa su preko dvofotonske apsorpcije dali Ovnskin i Feofilov za jon Tm^{3+} [22]. Zapravo, jon Tm^{3+} , koji se nalazi u osnovnom stanju, apsorpcijom dva fotona emitovana od jona Yb^{3+} prelazi u pobuđeno stanje, sa koga pri povratku u osnovno stanje emituje poznate plave linije Tm^{3+} ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$: 450 nm i $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$: 360 nm). Kasnija objašnjenja ovog prelaza, izvršena uvođenjem metastabilnog stanja, poznata su kao APTE proces (Haves i Sarver) [22, 95] čiji je osnovni korak energetski transfer ka jonu koji je već u pobuđenom stanju (videti sliku 2.8). Neradijativni prelaz je ili rezonantni ili potpomognut fononom, što je prikazano na slici 2.18.



Slika 2.18. Prenos energije pobuđenog jona S na pobuđeni jon A, gde je P_{SA} – verovatnoća prelaza sa S na A.

2.2.4. Termografski fosfori

Luminescentni materijali na bazi retkih zemalja predstavljaju važnu grupu materijala čija je upotreba kao temperaturskih senzora postala veoma interesantna. Da

bi ovakav temperaturski senzor imao dovoljno dobre karakteristike potrebno je odabrati odgovarajuću matricu i aktivatorski jon fosfora. Jon aktivatora optičkog termografskog senzora mora sadržati bliske „termalno spregnute“ energetske nivoe. To je slučaj sa jonima retkih zemalja kao što su Eu^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i Nd^{3+} koji se pored toga mogu lako izomorfno izmeniti sa gradivnim jonima velikog broja različitih matrica. Dakle, fosfori koji su specijalno napravljeni za merenje temperature nazivaju se termografski fosfori ili termofosfori. Sa promenom temperature dolazi do promene njihovih luminescentnih osobina. Zapravo, talasna dužina i intenzitet emisije kao i vreme života određenog prelaza može se iskoristiti za merenje temperature. Odgovarajućim hemijskim sintezama moguće je napraviti ove materijale nanometarskih dimenzija (nekoliko nanometara) i kao takve ih ubacivati u biološke uzorke (ćelije) i veoma precizno meriti njihovu temperaturu. Pomoću termofosfora moguće je meriti i temperaturu u mikrotalasnim pećima, sušnicama, transformatorima, pokretnim mašinama i uređajima (motori sa unutrašnjim sagorevanjem, lopatice turbine). Tako je, na primer, korišćenje laserski indukovane fosforescencije iskorišćeno za merenje temperature rotora (permanentni magnet) u elektromotoru [96]. Zatim, korišćenjem termofosfora moguće je bezkontaktno meriti temperaturu turbine [97]. Često se primenjuju i kao biomedicinski termometri [98]. Temperatursko gašenje luminescencije koristi se i pri merenju profila snopa jakih infracrvenih lasera [99]. Opseg korišćenja termofosfora kreće se od kriogenih temperatura pa sve do 2000 K sa mogućnošću pomeranja ovih granica ka još većim vrednostima [58].

2.2.4.1. Temperaturska zavisnost emisionih spektara

Kod termofosfora promenom temperature dolazi do menjanja verovatnoće za neradijativno gašenje luminescencije, što dovodi do promene radijativnih, luminescentnih karakteristika ovih materijala. Potoje više mogućih efekata do kojih može doći promenom temperature, kao što su: menjanje pozicije spektralnih linija, oblika emisionog spektra, širine i intenziteta spektralne linije i promena vrednosti vremena života pobuđenog stanja.

Jedna od metoda merenja temperaturske zavisnosti emisionih spektara, koja je korišćena u ovoj doktorskoj disertaciji, jeste metoda odnosa intenziteta emisionih pikova. Bazirana je na izboru dve emisije linije u fotoluminescentnom spektru i

određivanju temperature na osnovu odnosa njihovih intenziteta. Primenom ove metode eliminišu se greške koje mogu nastati usled fluktuacija intenziteta izvora pobude i nehomogene raspodele dopantnih jona. Kao poseban slučaj metode odnosa intenziteta, uzimaju se u obzir intenziteti dva bliska, „termalno spregnuta”, energetska nivoa. Relativna populacija ovih nivoa u skladu je sa Bolcmanovom raspodelom i zavisa je od temperature i energetske razlike između nivoa. Relativna populisanost između dva nivoa (razlika energija ΔE oko 1000 cm^{-1}), R , može se predstaviti sledećom jednačinom:

$$R = \frac{I_{31}}{I_{21}} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.9.)$$

gde je: k Boltzmanova konstanta ($k = 0,69503476(63) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$), h Plankova konstanta, ΔE energetska razlika između dva pobuđena nivoa i T je temperatura.

Npr. konkretno za jon Er^{3+} gornja jednačina može se napisati u sledećem obliku:

$$\begin{aligned} R &= I(^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) / I(^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}) = \\ &= \frac{g_H A_H h \nu_H}{g_S A_S h \nu_S} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \end{aligned} \quad (2.10)$$

gde je g_H i g_S degenerisanost $^2H_{11/2}$ i $^4S_{3/2}$ nivoa, respektivno A_H , A_S i ν_H , ν_S brzine spontane emisije i frekvencije $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ i $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ prelaza, respektivno [100].

Jednačina 2.10 za jon Er^{3+} može se napisati i na sledeći način:

$$\ln R = \ln B + \left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) = \ln B + \left(-\frac{C}{T}\right) \quad (2.11.)$$

gde su B i C konstante koje se moraju odrediti fitovajem eksperimentalnih rezultata u datu jednačinu.

Osetljivost senzora, S , definisana je kao promena odnosa intenziteta R sa temperaturom:

$$S = \left| \frac{dR}{dT} \right| = R \left(\frac{\Delta E}{kT^2} \right) \quad (2.12.)$$

a relativna osetljivost senzora:

$$S_r = 100\% \left| \frac{1}{R} \frac{dR}{dT} \right| = 100\% \left(\frac{\Delta E}{kT^2} \right) \quad (2.13.)$$

Luminescenta termometrija je obećavajuća metoda za merenje temperature u nano sistemima [101-103]. Promena temperature do koje dolazi može se pratiti merenjem promena luminescentnih osobina različitih vrsta nanočestica ili organskih boja. Omogućava merenja temperature sa prostornom rezolucijom manjom od 1 μm , koja se ne može postići upotrebom tradicionalnih termometra, a može biti jako korisna u različitim oblastima biomedicine, mikro/nano-elektronike i integrisane nano-fotonike [102].

2.2.5. Primena fosfora

Zahvaljujući ogromnog uloženom naporu naučnika, današnje društvo ne može se zamisliti bez uređaja koji se zasnivaju na luminescenciji. Širok spektar primena fosfora nalazimo u proizvodnji elektroluminescentnih lampi, televizijskih katodnih cevi (CRT¹²), a u poslednjih par godina ovi materijali imaju veoma značajnu ulogu u savremenim displej uređajima, kao što su ravni ekrani (FPD¹³), plazma displeji, ekrani sa tečnim kristalima (LCD¹⁴), elektroluminescentni ekrani sa tankim filmom (TFEL¹⁵), ekrani sa emisijom polja (FED¹⁶), fluorescentne i kompaktne fluorescentne lampe, dijagnostički aparati koji se koriste u medicini (rendgenska topografija i pozitronska emisiona tomografija), čvrsti laseri i laserske diode, markeri za sigurnosno

¹² CRT- Cathode Ray Tube

¹³ FPD – Flat Panel Display

¹⁴ LCD – Liquid Crystal Display

¹⁵ TFEL- Thin Film Electroluminescence

¹⁶ FED – Field Emission Display

obeležavanje, a isto tako i kao termometri osetljivi na daljinu, infracrveni detektori sa kvantnim brojačem itd. [104-109]. Tako da, primene fosfora možemo klasifikovati na način kao što je navedeno u tabeli 2.5:

1. Izvori svetlosti (fluorescentne lampme, laseri LED diode)
2. displeji (površinsko emisioni displeji, katodne cevi, plazma displeji)
3. detektorski sistemi (ekrani za tomografiju, scintilatori)
4. jednostavnije aplikacije (luminescentne boje sa dugom i trajnom luminescencijom).

U sve ove svrhe sintetisano je i okarakterisano preko desetine hiljade fosfora. Ali, samo pedeset tipova neorganskih luminescentnih materijala, pokazuju osobine koje su dovoljne za tehnološku primenu (tabela 2.2). Neki od najvažnijih faktora koji se moraju uzeti u obzir pri primeni fosfora su efikasnost i vreme života luminescencije, boja emisije, efekti gašenja, fizička i hemijska stabilnost, reproduktivnost, dostupnost materijala, ekološki uticaj i cena [47, 111, 112]. Dalje, mnoge primene fosfora zahtevaju i čestice nanometarskih dimenzija kao i visoku čistoću i homogenu raspodelu jona aktivatora.

Istraživanja i razvitak u oblasti fosfora se i dalje nastavljaju sve više uključujući optimizaciju topologije fosfornih slojeva, morfologiju čestica fosfora, generisanje i propagaciju svetlosti, kao i efekte degradacije [47, 113].

Tabela 2.5. Primena fosfora [110].

Boja emisije	Katodne cevi	Plazma displeji	Fluorescentne lampe	Scintilatori
Plava	ZnS:Ag ⁺ , Cl ⁻	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl:Eu ²⁺ CaWO ₄	NaI:Tl ⁺ Ba(F,Br):Eu ²⁺ LaBr ₃ :Ce ³⁺ Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ LuAlO ₃ :Ce ³⁺ YTaO ₄ :Nb ⁵⁺
Zelena	ZnS:Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ ZnS:Cu ⁺ , Al ³⁺	BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ ZnSiO ₄ :Mn ²⁺ BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺	CsI:Tl ⁺ Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺
Žuta			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺	
Crvena	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ (Y,Gd)(P,V)O ₄ :Eu ³⁺	
Bela			Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F, Cl):Sb ³⁺ , Mn ²⁺	

2.2.6. Metode sinteze luminescentnih materijala

Razvoj savremenih uređaja iz oblasti optoelektronike u mnogome zavisi od poboljšanih karakteristika luminescentnih materijala, odnosno fosfora, koji se koriste za njihovu izradu. Iz tog razloga, naučna istraživanja usmerena su ka konstatnom pronalaženju novih tehnika sinteze fosfora u cilju unapređivanja njihovih osobina radi proširenja oblasti njihove primene.

U zavisnosti od primene, sintetisani fosfori moraju imati tačno određene funkcionalne karakteristike, kao što su sjaj, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života emisije. Ova svojstva su posledica određenih strukturnih i morfoloških karakteristika prahova, među kojima je najvažnije: uniformna raspodela veličine čestica, sferična morfologija i odsustvo aglomerata.

Ultrafine čestice tj. nanočestice reda veličine od nekoliko nm do 100 nm, kao i fine čestice reda veličine od 100 nm do 1000 nm od velikog su naučnog interesa, jer ispoljavaju nove fenomene i iznenađujuće specifične osobine koje se znatno razlikuju od svojstava koje poseduju materijali mikronskih dimenzija („bulk’’) [114]. Dakle, materijali domaćina sa nanometarskim dimenzijama poseduju različite fizičke osobine u poređenju sa istim materijalima mikronskih dimenzija, što se u velikoj meri odražava kako na optičke osobine jona dopanta, tako i na ostale hemijske i fizičke osobine. Odgovarajućom kontrolom veličine, uniformnosti, distribucije i površine nanočestica moguće je poboljšati optičke osobine materijala, kao što su vremena života inermedijernih nivoa, pojačanje emisije jona dopanta na određenoj talasnoj dužini, smanjenje neželjenog rasejanja svetlosti kada je veličina nanočestica mnogo manja od talasne dužine upadne svetlosti itd. Iz ovih razloga je i razvijen veliki broj različitih tehnika za dobijanje ultrafinih i finih čestica koje poseduju zahtevane morfološke karakteristike.

Nanostrukturni materijali, po definiciji, mogu postojati kao pojedinačne čestice ili klasteri nanočestica različitih veličina i oblika [115-117]. Istraživanja su dokazala da nanostrukturni materijali, generalno pokazuju geometriju koja reflektuje vezivanje između atoma koje je analogno vezivanju u materijalima mikronskih dimenzija. Nanomaterijali su značajni, jer se nalaze između mikro i molekularnog nivoa što im daje specifične mogućnosti za nove primene. Primena nanomaterijala i nanostrukture zasniva se na veoma velikom odnosu zapremine i površine (veliki deo atoma se nalazi

na površini, raspoloživ za reagovanje sa okolnim molekulima) u poređenju sa odgovarajućim materijalima mikronskih dimenzija. Takođe, male čestice nude dodatne mogućnosti za manipulaciju i prostor koji omogućava dopiranje jonima aktivatora. Pošto se veliki broj jona dopanta nalazi blizu površine čestica u takvom asimetričnom kristalnom okruženju njihova emisija se razlikuje od emisije iz regularnih kristalografskih položaja.

Materijali nanometarskih dimenzija, osim promene u optičkim svojstvima, menjaju i ostale osobine kao što su strukturne, magnetne, hemijske i fiziko-hemijske (tačka topljenja, tvrdoća, rastvorljivost, itd.) [118] u odnosu na kompaktne „bulk“ materijale. Važna razlika između kompaktnog materijala i nanočestica (materijala nanometarskih dimenzija) je u tome da sa smanjenjem veličine materijala raste odnos između broja atoma na površini i broja atoma unutar čestice. Primera radi, za kocku sa ivicom $a = 1$ cm odnos površinskih i zapreminskih atoma 6×10^{-8} , dok je za kocku sa ivicom $a = 1$ nm ovaj odnos $\sim 0,6$. Na osnovu ovoga može se zaključiti da se na površini nanočestica nalazi daleko veći broj atoma u poređenju sa brojem atoma na površini kompaktnog materijala, i upravo zbog toga su nanočestice hemijski reaktivnije, jer površinski atomi imaju više energije od atoma u unutrašnjosti. Pokazano je da i mnoge od osobina zavise od veličine samih nanočestica [119]. Međutim, što je nanočestica manja zbog većeg odnosa njene površine i zapremine, više je naglašena neradijativna relaksacija zahvaljujući defektima površine, kao i gašenje luminescencije izazvano rastvaračem. Ovo se može smanjiti pasiviziranjem površine nanočestice [120, 121]. Dodatno, nečistoće u matrici mogu povećati brzinu multifononske relaksacije i smanjiti intenzitet emisije [122].

Razvijanje metoda pomoću kojih bi se obezbedilo dobijanje luminescentnih materijala visoke čistoće i zahtevane kristaliničnosti, koje uz to imaju i definisanu uniformnu veličinu, morfologiju i sastav, uniformno i homogeno distribuiranje aktivnih primesa u materijalu, je od velikog značaja za sintezu savremenih materijala. Kako bi takav proces bio i industrijski primenljiv, on mora da bude ekonomičan i da obezbedi kontinualnu proizvodnju i visoke prinose. Svi ovi zahtevi dovode do toga da se traže nove metode sinteze u cilju poboljšanja karakteristika i performansi fosfora.

Generalno, neorganski fosfori mogu se brzo i u velikim količinama sintetisati pomoću relativno jednostavnih metoda. Kontrola veličine i oblika nanočestica postiže se

pažljivom optimizacijom reakcionih uslova. Dakle, sam razvoj savremenih luminescentnih materijala je u velikoj meri uslovljen razvojem pogodnih i pouzdanih metoda sinteze. Jedan od osnovnih načina sistematizacije ovih metoda polazi od činjenice da se nanostrukturni materijali dobijaju usitnjavanjem krupnih zrna osnovnog materijala upotrebom tzv. „top-down“ pristupa, ili se pak nanostrukture formiraju u procesu nukleacije, rasta i agregacije atoma ili primarnih čestica u okviru tzv. „bottom-up“ pristupa. S druge strane, metode sinteze nanostrukturnih materijala mogu se posmatrati sa aspekta da li se one dešavaju u čvrstoj, tečnoj ili gasovitaj fazi. Ovakvom podelom obuhvaćene su kako konvencionalne metode sinteze, koje se baziraju na klasičnim reakcijama u čvrstoj fazi, tako i savremene metode sinteze reakcijama u tečnoj fazi i disperznom sistemu, a koje predstavljaju predmet budućih naučno-istraživačkih ispitivanja.

Tradicionalno, fosfori se dobijaju metodama **sinteze u čvrstoj fazi** (eng. *solid state method*) [123, 124]. Polazne komponente su čvrsti prekursori (elementi, oksidi ili soli metala) koji se mešaju, melju i kalcinišu na visokim temperaturama (od 500°C do 2000 °C), radi odigravanja reakcije među njima. Termički tretman je neophodan u cilju pojačanja difuzije jona ili atoma prilikom reakcije. Difuzija zavisi od kontaktne površine na granici zrna i temperature hemijskog procesa [125, 126]. Mešanje i mlevenje reakcione smeše često se ponavljaju više puta i dugo traju, jer se time obezbeđuju aktivne kontaktne površine, ali s druge strane i povećava mogućnost prljanja sistema što negativno utiče na funkcionalne karakteristike materijala [127]. U takvim slučajevima može doći do neželjenih pojava kao što su hemijska nehomogenost i aglomeracija prahova koja vodi ka formiranju čestica velikih dimenzija, reda veličine 5-20 μm [123]. Zahtevi za visokom temperaturom, radi poboljšanja difuzije, nameću ozbiljna ograničenja što se tiče vrste reaktanata koji se mogu koristiti, jer oni moraju da budu stabilni na datoj temperaturi. Metode sinteze u čvrstoj fazi pri niskim temperaturama pokrivaju raspon od sobne do približno 300°C. Nisko-temperatureske metode imaju prednost zbog mogućnosti korišćenja šireg spektra reaktanata, dobijanja faza koje su nestabilne na visokim temperaturama i manje cene sintetskog procesa.

Na brzinu reakcije u čvrstom stanju najviše utiče kontaktna površina između čestica, brzina difuzije jona kroz različite faze i brzina nukleacije kristala [128]. Kao vrlo brza i efikasna metoda sinteze ona poseduje i neke nedostatke: moguće stvaranje

neželjenih kristalnih faza ili zaostale količine reaktanta kao posledica nepotpunog odvijanja reakcije, nekad je teško postići homogenu distribuciju dopantnih jona što je od velikog značaja za kvalitet luminescencije, može doći do formiranja velikih čestica i kao posledica mehaničkog tretmana unose se nečistoće i defekti koje štete luminescenciji [129].

Iako neke od hemijskih metoda imaju brojne prednosti, one su istovremeno vrlo osetljive na procesne uslove i zbog zahteva za preciznom kontrolom samog toka sinteze, sinteza fosfora jednostavnim metodama reakcije u čvrstoj fazi je i dalje široko korišćena [130-132]. Nekad se ove reakcije izvode u vakuumu ili inertnoj atmosferi što može dovesti do ubrzanja reakcije [133].

Za razliku od reakcija u čvrstoj fazi, metode sinteze u tečnoj ili gasnoj fazi imaju prednost, jer je proces difuzije u ovim sistemima brži za nekoliko redova veličine u odnosu na čvrstu fazu. Njihovom primenom moguće je sintetisati nanostrukturne materijale pri nižim temperaturama, pa se još nazivaju i „meke hemijske metode“ (eng. *soft chemical methods*) [134].

Generalno, metodama sinteze u tečnoj fazi dobijaju se materijali veće čistoće i homogenosti raspodele aktivatora, dobre kristaliničnosti, visoke specifične površine i uske raspodele veličine čestica. One obezbeđuju mešanje početnih komponenti na molekulskom nivou, kao i direktno dobijanje nanostrukturnih materijala, pri čemu je redukovano vreme i temperatura samog procesa i time uštedena energija. Neke od ovih metoda su: sol-gel [135], precipitacija (homogeno taloženje)/ko-precipitacija [136], hidrotermalna (solvotermalna) sinteza [137], metoda raspršivanja [138], sagorevanje iz rastvora (eng. *combustion synthesis*) [129], inverzne micelle [139].

Sol-gel sinteza predstavlja varijaciju gel metode kojom se proizvode monokristali jonskih materijala, gde direktna kombinacija rezultira trenutnim nastankom proizvoda, pri čemu ne dolazi do stvaranja velikih monokristala. Međutim, kada se dva jona drže odvojeno jedan od drugog pomoću inertnog vodenog gela, joni lagano difunduju zajedno i formiraju se veliki kristali [140]. Pojednostavljeni šematski prikaz sol-gel metoda sinteze dat je na slici 2.19. Prekursori mogu biti metal-organska jedinjenja kao što su alkoksidi, opšte formule $M(OR)_n$ ($M=Si, Ti, Zr, Al$; $OR = OC_nH_{2n+1}$), zatim helatni alkoksidi i soli metala kao što su sulfati, nitrati i hloridi. U sol-gel metodi mreža silicijum-dioksida često se dobija od tetraetilortosilikata ($Si(OCH_2CH_3)_4$), obično

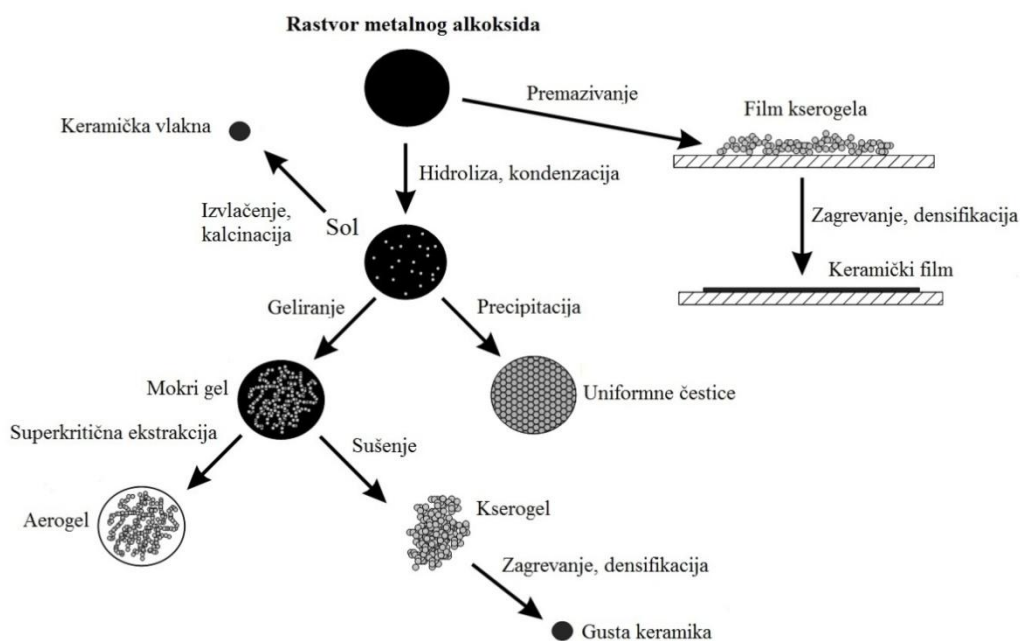
skrraćeno TEOS i tetrametilortosilikata (TMOS). Hemijskom modifikacijom TEOS-a, može se dobiti modifikovani SiO_2 [141] Zapravo, sol-gel metoda se zasniva na formiranju rastvora koloidnih čestica (sola¹⁷) koji se potom razvija u čvrstu međupovezanu mrežu sa porama submikrometarskih dimenzija i polimernim lancima prosečnih dužina većih od mikrometra u tečnoj fazi (gel¹⁸) [142]. U rasvoru se prvo odigrava reakcija hidrosilacije prekursora reakcijom hidrolize alkoksi grupa ili deprotonovanjem molekula vode pri čemu nastaje metastabilni sol. Kada se formiraju reaktivne hidroksi grupe nastaju razgranati polimeri koji stvaraju makromolekulsku mrežu. Procesom sušenja eliminiše se tečna faza i nastaju porozni materijali. Struktura i morfologija dobijene mreže u velikoj meri zavisi od prirode prekursora, količine vode, pH, temperature, vremena reakcije, rastvarača itd. Brzina kojom se tečnost uklanja određuje veličinu pora u sintetisanom gelu. Ukoliko je tečnost u vlažnom gelu uklonjena u hiperkritičnim uslovima, dobijaju se aergelovi, izuzetno porozni materijali ekstremno male gustine, a kada se proces sušenja dešava na niskim temperaturama (25-100°C) i atmosferskom pritisku dobijaju se porozne čvrste matrice-kserogelovi (slika 2.19) [142]. Sol-gel metoda pogodna je za sintezu jedinjenja sa više elemenata, jer su gel prekursori komponente izmešane na molekulskom nivou. Takođe, mogu se uvoditi termo-osetljivi organski molekuli u neorganske mreže na nanometarskom nivou, čime se poboljšavaju hemijske i fizičke karakteristike materijala. Na ovaj način, dolazi se do potpuno novih svojstava kao što su optička, elektronska, biohemijska i hemijska i do formiranja neorganskih nanostrukturnih i hibridnih materijala [143].

Neke prednosti sol-gel metode u odnosu na reakcije u čvrstoj fazi, pored dobijanja višekomponentnih materijala, su i visoka uniformna raspodela dopanta u materijalima, niska temperatura sinteze, što omogućava dopiranje vrlo osetljivim biološkim ili organskim komponentama, mali nivo kontaminacije i mogućnost kontrole poroznosti i veličine pora sintetisanog materijala [134]. U nedostatke sol-gel metode ubrajaju se teško uklanjanje organskih grupa koje zaostaju u materijalu i zahtevi za dugim

¹⁷ *suspenciju čvrstih čestica u tečnoj fazi*

¹⁸ *dvofazni sistem koga čine čvrsta mreža međusobno povezanih lanaca i slojeva i tečna faza*

sušenjem da ne bi došlo do pojave neželjenih pukotina u sintetisanom materijalu [134].



Slika 2.19. Šematski prikaz sol-gel procesa [144, 145].

Hidrotermalna (solvotermalna) sinteza bazirana je na rastvorljivosti skoro svih neorganskih supstanci u vodi (ili nekom drugom rastvaraču) pri uslovima povišene temperature i pritiska daleko iznad 100°C i 1 atm, nakon čega sledi kristalizacija rastvorenih supstanci u fluidu [146]. Rastvaranje prekursora i precipitacija jedinjenja željenog sastava odvija se u zatvorenom sistemu (reaktoru, autoklavu) u kojem pritisak, temperatura, pH vrednost i izbor reagensa definiše morfologiju i veličinu precipitiranih čestica (nanožice, tube, folije, sfere, kocke) [147]. Razlika između hidrotermalne i solvotermalne metode je u tome što se kod hidrotermalne metode kao rastvarač koristi voda, a kod solvotermalne neki drugi rastvarač. Zbog visokog pritiska koji se upotrebljava za odigravanje ove sinteze potrebna je skupa oprema.

Za **sintezu sagorevanjem iz rastvora** karakteristično je da se izabrani prekursori mešaju u tačno određenom odnosu sa gorivom koje u daljem procesu sagorevanja oslobađa dovoljnu količinu energije za formiranje željenog jedinjenja. Ovom metodom

mogu se dobiti veće količine nanostrukturnih prahova nepravilnih morfoloških karakteristika. S obzirom na visoku reaktivnost čestica tokom sinteze velika je verovatnoća pojave intermedijarnih jedinjenja [148].

Metoda termalne dekompozicije generalno se zasniva na potpomaganju reakcije dekompozicijom prisutnih rastvarača sa visokom tačkom ključanja (trioktilfosfin oksid (TOPO), oleinska kiselina (OA), oleilamin (OM), 1-oktadecen (OD), polioli itd), koji su prisutni u sistemu. Kako reakcija u rastvoru napreduje, dekompozicija prekursora, nukleacija i rast proizvoda može se detaljno kontrolisati naročito pomoću podešavanja unutrašnjih parametara kao što su temperatura i koncentracija, ili u kombinaciji spoljašnjeg ubrizgavanja drugih reaktanata. Tako dolazimo do produkta koji obično imaju dobru kristaliničnost, uniformnu veličinu i morfologiju [148].

Metoda sprej pirolize podrazumeva formiranje prekursorskog rastvora na bazi metalnih soli polaznih komponenti i/ili metal-organskih jedinjenja i njegovo propuštanje kroz generator aerosola kako bi se formirale kapi suspendovane u gasu. Dobijeni aerosol se zatim strujom nosećeg gasa uvodi u reaktor, gde pod dejstvom odgovarajućeg izvora energije dolazi do razlaganja (dekompozicije) aerosola¹⁹, odnosno hemijske reakcije i formiranja finih prahova. Kod ove metode čestica nastaje iz kapi aerosola, čime je obezbeđena njena sferična morfologija, dok je njena veličina diktirana veličinom kapi [149]. Ovakve karakteristike čestica mogu da uslove realizaciju filmova sa velikom gustinom pakovanja i visokom uniformnošću, za npr. finalne displej uređaje, i dodatno mogu pomoći postizanje visokih intenziteta fotoluminescencije krajnjih proizvoda. Glavni koncept na kome se zasniva tehnika sprej pirolize jeste da se jedna čestica nagradi u jednoj kapljici. U većini slučajeva, neophodno je razvijanje tehnike do te mere da, pri izlazu iz raspršivača, nastane što veći broj manjih kapljica kako bi se dobijeni materijal dalje upotrebio. Raspršivanjem polaznog rastvora nastaju kapljice koje se veoma brzo zagrevaju, u peći na određenoj temperaturi i pri tome prolaze kroz nekoliko stupnjeva: 1) isparavanje rastvarača sa površine kapljice, difuzija pare rastvarača od kapi u gasnu fazu, smanjenje zapremine kapi, promena temperature kapi i difuzija rastvorene supstance prema centru kapi; precipitacija rastvorene supstance, po čitavoj zapremini ili samo na površini kapljice; 2)

¹⁹ *suspenzija čvrstih ili tečnih čestica dispergovanih u gasnoj fazi*

sušenje kapljice koja sadrži precipitirane rastvorene supstance; 3) razlaganje precipitata na visokim temperaturama (termoliza) i formiranje mikroporozne čestice definisanog faznog sastava; „unutrašnje“ sinterovanje i formiranje čvrste (pune) čestice [150]. Zbog toga što su čestice dobijene nakon termolize vrlo reaktivne, neophodno je njihovo unutrašnje („in situ“) sinterovanje, što je jedino moguće samo pri tehnici sprej pirolize što joj i daje najveću prednost u odnosu na druge tehnike. Sprej piroliza jedna je od retkih aerosol metoda koja može da se koristi za sintezu hemijski homogenih kompleksnih metalnih oksida, metala, metal-organskih jedinjenja itd [151, 152]. Takođe, metode u aerosolu imaju veliku prednost nad ostalim metodama, jer su u pitanju kontinualni procesi kod kojih je moguće uspostaviti kontrolu nad sferičnom morfologijom prahova.

Sinteza pomoću mikrotalasa koristi mikrotalasno zračenje koje se upotrebljava u mikrotalasnim reaktorima i pećnicama, koje je zapravo elektromagnetno zračenje talasnih dužina od 0,03 do 1 mm, odnosno frekvencije, od 0,3 do 300 GHz. Pri ovoj sintezi uzorak apsorbira elektromagnetno zračenje i samozagreva se, odnosno dolazi do uniformnog i brzog zagrevanja i to na temperaturama znatno nižim od temperatura koje se zahtevaju prilikom zagrevanja u klasičnim pećima, a time se postiže ušteda energije i vremena. Takođe, zahvaljujući velikoj prodornosti mikrotalasa, lokalna temperatura u mikroskopskoj reakciji može se iznenadno podići do značajno velike vrednosti, dok je ukupna temperatura reakcionog sistema znatno niža. Stoga, brza dekompozicija prekursora i eksplozivna (veoma brza) nukleacija produkata je olakšana, što rezultuje nastankom nanočestica malih dimenzija sa drastično smanjenim vremenom trajanja sinteze. Ograničavajući korak u ovoj sintezi je izbor reaktanata, jer je neophodno da bar jedna od komponenti polazne smeše bude apsorber mikrotalasnog zračenja. Mikrotalasna sinteza se ponekad koristi u kombinaciji sa drugim sintetičkim sistemima, kao što je hidrotermalna sinteza [153-155].

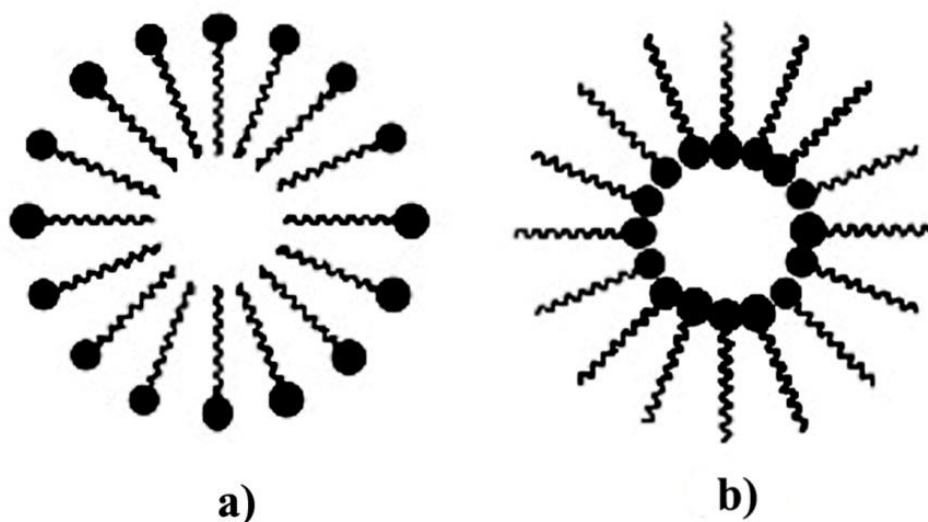
Metoda precipitacije/ko-precipitacije podrazumeva formiranje nerastvornih hidroksida (karbonata ili oksalata) iz kojih se naknadnim termičkim tretmanom usled dehidratacije (razlaganja) formiraju željeni oksidi. Prahovi dobijeni ovom metodom sačinjeni su od nanometarskih čestica nepravilnog oblika uz čestu pojavu aglomerata [109, 156]. Odlikuje se veoma jednostavnom eksperimentalnom procedurom, koja se sastoji iz nekoliko koraka: rastvaranje odgovarajućih soli (nitrati, sulfati, hloridi itd) u

vodi, zatim dodavanje precipitacionog agensa (na bazi hidroksida, hidrogen karbonata, karbonata itd), korak starenja, razdvajanje suspenzije od precipitata i sušenje precipitata. Brzina precipitacije može varirati u zavisnosti od vrste metalnih jona, pa se u tim slučajevima koriste određeni koordinacioni reagensi da bi se procesi uskladili i dobili homogeni proizvodi sa željenim sastavom. Homogenom precipitacijom u rastvor se ravnomerno uvodi precipitacioni agens i dobijaju se čestice malih dimenzija sa uniformnom raspodelom. Kod ko-precipitacije (eng. *co-precipitation*) rastvori soli dva ili više metala mešaju se sa agensom precipitacije. Prednost metoda precipitacije/ko-precipitacije je u tome što one obezbeđuju mešanje na atomskom nivou. Postoje dva moguća pravca odvijanja reakcija. Jedan od pravaca je da se dve ili tri različite soli metala rastvore u odgovarajućem rastvaraču i zajedno sa precipitacionom agensom pomešaju u određenom stehiometrijskom odnosu uz dodatak precipitacionog agensa. Ova metoda zapravo predstavlja pravu ko-precipitaciju. Drugi pravac vodi ka tome da soli različitih metala odvojeno precipitiraju, pomešaju i nakon njihovog mešanja dođe do agregacije. Ako se radi sa koloidnim česticama koje su nestabilne one se mogu sjediniti i formirati mešovitu česticu. Ovaj slučaj se naziva simultana precipitacija ili koagregacija. Koja će se vrsta ko-precipitacije dogoditi zavisi od termodinamike rastvora.

Sinteza u micelama koristi voda/ulje/surfaktant sistem za konstruisanje kapljica (bazenčića) u kojima se formiraju nanočestice. Veličina nastalih sfernih kapljica skoro je monodisperzna i kreće se u opsegu od 10-100 nm i ne menja se u toku vremena, ali zavisi od veličine i broja molekula surfaktanta. Da bi se sprečila aglomerizacija i dobile uniformne čestice za stabilizaciju micela koriste se surfaktanti rastvorljivi u vodi ili rastvorljivi u ulju. Ako je ulje dispergovano u vodi amfifilni delovi molekula surfaktanta biće okrenuti prema spolja, odnosno prema vodi, a hidrofobni delovi biće okrenuti ka unutra, odnosno prema ulju. Ovakva micela naziva se obična ili „normalna“ micela ili „ulje u vodi“ micela (slika 2.20a). Ako je voda dispergovana u ulju tada su liofilni delovi molekula surfaktanta okrenuti ka spolja, odnosno ka ulju, a liofobni delovi biće okrenuti ka unutra, ka vodi i tako prave jezgro micela. Ovakva micela naziva se inverzna micela ili „voda u ulju“ micela (slika 2.20b) [157-158].

Surfaktanti su zapravo površinski aktivne supstance (eng. *surface active agent*) koje značajno smanjuju površinski napon na graničnoj površini između dveju faza. Po svojoj

hemijskoj prirodi mogu biti amfifilni, ili amfipatični, tj. imaju dva prostorno razdvojena dela, liofilni (rastvara se u datoj tečnosti) i liofobni deo (ne rastvara se u datoj tečnosti). Kada je data tečnost voda, onda govorimo o hidrofilnom i hidrofobnom delu ili o glavi i repu amfifilnog molekula. Hidrofilnu glavu čini jedna polarna grupa, koja je jonska ili nejonska, dok je rep nepolaran i slabo interaguje sa molekulima vode. Dakle, zavisno od strukture hidrofilnog dela, koji obezbeđuje afinitet prema vodi, surfaktanti se mogu podeliti na: anjonske (natrijum bis(2-etilheksil) sulfosukinat, AOT), katjonske (Cetiltrimetilamonijum bromid, CTAB), nejonske (Triton X-100) i cviter-jonske (Lecitin). Jedan od najpoznatijih nejonskih surfaktanata je Triton X-100 čija je hemijska struktura prikazana sa slici 2.21 [159-160].

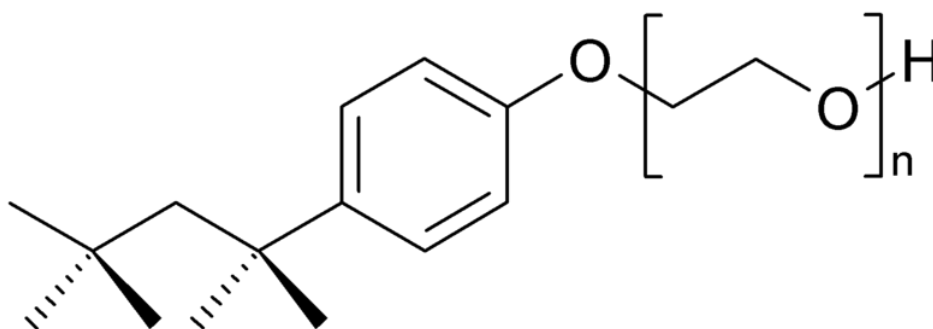


Slika 2.20. a) obična micela i b) inverzna micela.

Alkoholi srednje dužine ugljovodoničnog niza (n-pentanol, n-butanol ili n-heksanol), kao ko-surfaktantni, sa hidrofobnim lancem i terminalnom hidroksi grupom, interagujući sa površinskim monoslojevima i distribuišući se između vodene faze i faze u micelarnom medijumu, mogu uticati na konačnu raspodelu veličine nanočestica [161, 162].

Jedna od značajnih tehnika sinteze nanočestica željenog prečnika i oblika jeste metoda inverznih micela. Do sada je pokazano da se inverzne micide mogu koristiti kao

idealni nanoreaktori za sintezu sfernih nanočestica (poznato je da je sferna morfologija sa uskom raspodelom veličine čestica dobra za fosfore visoke osvetljenosti i rezolucije) velikog broja neorganskih jedinjenja, pri čemu se njihova veličina može kontrolisati [163]. Takođe, metoda inverznih micela uspešno je primenjena u pripremi različitih tipova materijala, kao što su metalni, silikatni i drugi oksidi, polimeri, poluprovodnici i bimetalne nanočestice (sa strukturom jezgro-ljuska ili u vidu legure) [164-167].



Slika 2.21. Triton X-100.

Postoje dva načina sinteze nanočestica u inverznim micelama i to: 1) metoda mešanja dve odvojene inverzne micelle sa različitim reaktantima i 2) metoda jedne inverzne micelle koja sadrži reaktant i u koju se uvodi drugi reaktant [168, 169].

Najčešće se dve mikroemulzije odvojeno pripremaju, tako da je u vodenim kapljicama jedne mikroemulzije rastvoren jedan reaktant, a u drugoj drugi reaktant. Posle mešanja ovih micela dolazi do razmene njihovog sadržaja (intermicelarna razmena), reaktanti (reakcioni prekursori) hemijski reaguju i grade željeni proizvod koji precipituje u vodenim kapljicama inverznih micela, gde se odigrava hemijska reakcija, a isto tako kontroliše nukleacija i rast čestica [170]. Faktori koji mogu da utiču na oblik, veličinu i raspodelu veličine čestica su: međumicelarna razmena, fleksibilnost sloja surfaktanta (vrsta i koncentracija surfaktanta), prisustvo ko-surfaktanta, koncentracija reaktanata, vrsta ulja, sadržaj vode ($w = [H_2O]/[surfaktant]$), radna temperatura, vreme reakcije, način homogenizacije, izloženost ultrazvučnim talasima [171-173]. Druga metoda sinteze nanočestica u inverznim micelama uglavnom se koristi za dobijanje oksida pri čemu u jednoj miceli imamo određeni prekursor i u istu micelu uvodimo ili gas ili neko oksidujuće sredstvo.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Sinteza prahova na bazi $GdVO_4$

Prilikom izrade ove doktorske disertacije, sinteze svih prahova $GdVO_4$ koji su dopirani različitim jonima retkih zemalja, kao i ispitivanje njihovih strukturnih i optičkih karakteristika, izvedeni su u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča”, dok su njihova morfološka svojstva (SEM i TEM) ispitivana na Rudarsko-geološkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, u Sjedinjenim Američkim Državama (South Dakota School of Mines and Technology) i Litvaniji (University of Latvia, Riga Institute of Solid State Physics).

U okviru eksperimentalnog rada korišćene su hemikalije visoke čistoće i bez dodatnog prečišćavanja i njihov spisak je dat u tabeli 3.1.

Svi oksidi i nitrati retkih zemalja i prekursor vanadijumovog jona (NH_4VO_3), koji su korišćeni kao polazni reagensi, proizvodi su Alfa Aesar kompanija (čistoće 99,9%), dok su: cikloheksan, n-pentanol i metanol proizvodi firme JT Baker, dok je Triton X-100 proizvod kompanije ACROS Organics, prekursor Li^+ jona (Li_2CO_3) je proizvod firme Kemika, a natrijum hidroksid (NaOH) je proizvod Moss Hemos kompanija (čistoće 99,9%). U pripremi rastvora upotrebljavana je voda dobijena prečišćavanjem destilovane vode pomoću Milli-Q Water sistema (Millipore Corporations), čija je provodljivost $4-6 \times 10^{-5} \text{ Sm}^{-1}$.

Tabela 3.1. Hemikalije korišćene u eksperimentalnom radu.

Oksidi retkih zemalja	Nitrati retkih zemalja	Ostale hemikalije
Alfa Aesar (čistoće 99,9%)	Alfa Aesar (čistoće 99,9%)	
Gd_2O_3	$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	NH_4VO_3
Yb_2O_3	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	NaOH
Er_2O_3	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	metanol
Tm_2O_3	$Tm(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Li_2CO_3
Ho_2O_3	$Ho(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	n-pentanol
	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	cikloheksan
	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Triton X-100
	$Dy(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	

Korišćenjem tri različite metode sinteze (reakcija u čvrstoj fazi, metoda precipitacije i metoda inverznih micela, vidi odeljak 2.2.6), kao krajnji proizvodi, dobijeni su različiti sistemi luminescentnih materijala koji su prikazani u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Krajnji proizvodi eksperimentalnog rada.

Reakcija u čvrstoj fazi	Metoda precipitacije	Inverzne micelle
GdVO ₄ :Tm ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Tm ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Er ³⁺ , Yb ³⁺
GdVO ₄ :Er ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Er ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Eu ³⁺
GdVO ₄ :Ho ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Ho ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Sm ³⁺
GdVO ₄ :Er ³⁺ , Yb ³⁺ , Li ⁺	GdVO ₄ :Tm ³⁺ , Er ³⁺ , Ho ³⁺ , Yb ³⁺	GdVO ₄ :Dy ³⁺
GdVO ₄ :Ho ³⁺ , Yb ³⁺ , Li ⁺		

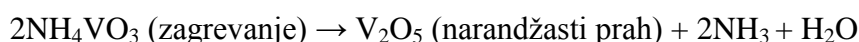
3.1.1. Sinteza reakcijom u čvrstoj fazi

Uzorci prahova GdVO₄ koji su dopirani jonima retkih zemalja (Tm³⁺, Yb³⁺, Er³⁺, Ho³⁺) i ko-dopirani jonima lakih metala (Li⁺), tabela 3.3, dobijeni su na visokoj temperaturi metodom reakcije u čvrstoj fazi, koja se može predstaviti uprošćenom hemijskom jednačinom:

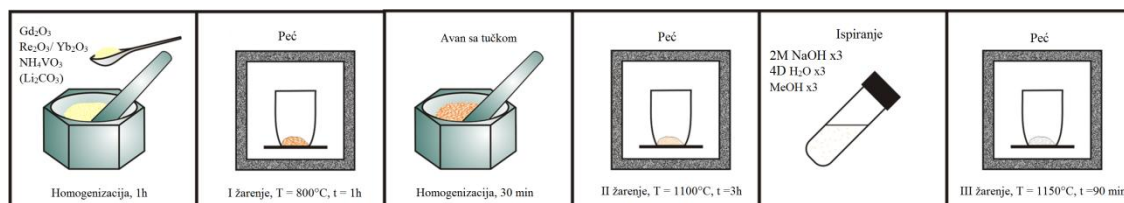


Pošto se pretpostavlja da jon dopanta zamenjuje jon gadolinijuma (Gd³⁺) u strukturi GdVO₄, izračunati broj molova jona dopanta oduzima se od broja molova gadolinijuma i na taj način se izračunava potrebna količina gadolinijum-oksida (Gd₂O₃). Dalje, ustanovljeno je da je za efikasnu reakciju dobijanja GdVO₄ potrebno dodati NH₄VO₃ u količini od 10mol% viška (lako napušta sistem zbog svoje isparljivosti) u odnosu na količinu Gd₂O₃. Stehiometrijska smeša Gd₂O₃, Re₂O₃/Li₂CO₃ i višak NH₄VO₃ mehanički je homogenizovana u avanu (1 sat). Tokom homogenizacije, kao tečna faza za dispergovanje čvrstih polaznih komponenata, korišćen je metanol (radi boljeg sjedinjavanja supsatnci). Zatim je disperzija čvrstih čestica prekursora kratko sušena na vazduhu radi uklanjanja metanola i potom prebačena u tigl za žarenje i postepeno (8 °C/min) zagrevana u peći od sobne temperature do 800°C i na ovoj temperaturi držana

sat vremena. Na povišenoj temperaturi dolazi do aktiviranja čestica i početka reakcije u čvrstom stanju. Proizvod je zatim izvađen iz peći, ohlađen do sobne temperature, mehanički homogenizovan u cilju smanjenja veličine čestica i olakšavanja difuzije i ponovo žaren na temperaturi od 1100°C (u atmosferi vazduha) ukupno 3 sata u cilju završetka reakcije. Nastali proizvod bio je narandžaste boje zbog prisustva V_2O_5 . Nečistoća faze V_2O_5 javlja se iz NH_4VO_3 koji nije izreagovao sa oksidima retkih zemalja, već se termalno razložio kroz hemijsku reakciju:



Dobijen prah je još jednom homogenizovan u avanu i ispran 2M rastvorom NaOH, kako da bi se uklonio V_2O_5 , a zatim i vodom i metanolom, što je rezultovalo dekolorizacijom (dobijanje belog ili blede žutog praha). Svako ispiranje je praćeno centrifugiranjem (4000 obr/min), i to za svaki rastvarač po tri puta, i odvajanjem taloga od rastvora. U finalnom koraku, ovako dobijeni prah je dodatno žaren na 1150°C u atmosferi vazduha u trajanju od 90 minuta, radi povećanja kristaliničnosti materijala i uklanjanja liganda koji su se vezali za površinu čestica tokom procesa njegovog ispiranja. Šematski prikaz dobijanja uzoraka $GdVO_4$ koji su dopirani jonima retkih zemalja (i lakih elemenata) sintezom u čvrstom stanju prikazan je na slici 3.1. U toku sinteze, u zavisnosti od sistema, da bi se ispitale osobine uzoraka (morfološke, strukturne i optičke), menjan je odnos koncentracija jona dopanta (Re^{3+}), jona senzibilizatora (Yb^{3+}) i jona kodopanta (Li^+) (tabela 3.3).



Slika 3.1. Šematski prikaz dobijanja uzoraka $GdVO_4$ koji su dopirani jonima retkih zemalja (i lakih elemenata) sintezom u čvrstom stanju.

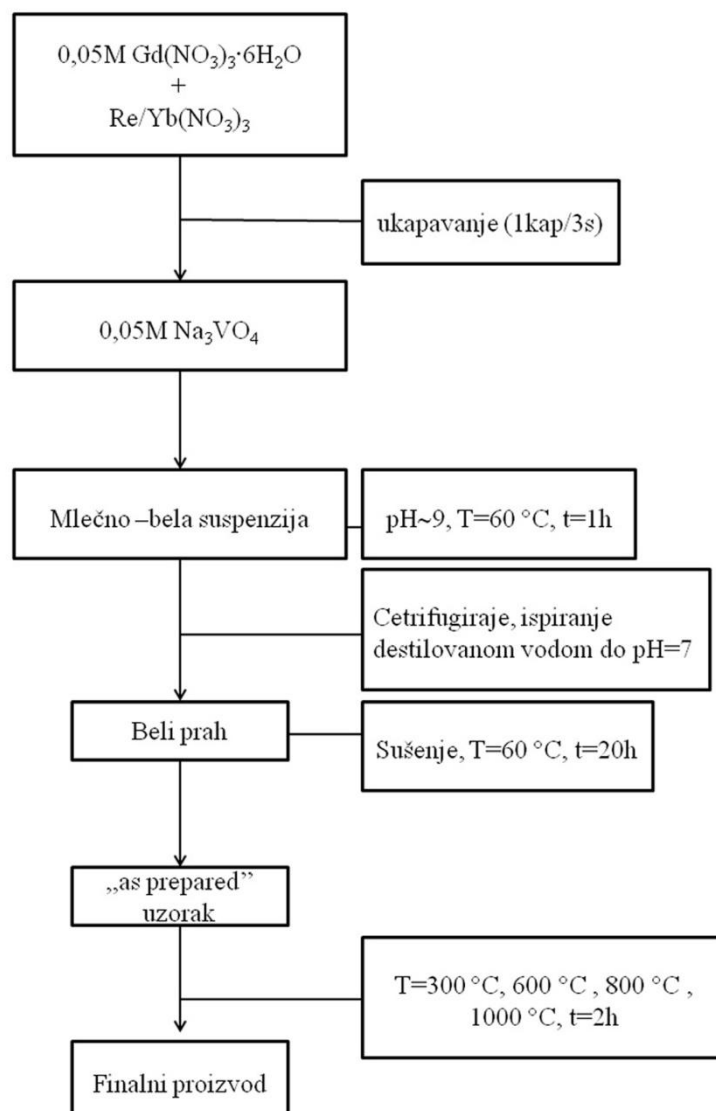
Tabela 3.3. Uzorci prahova GdVO₄ dobijeni sintezom u čvrstom stanju.

Formula	Odnos dopanata (mol%)	Skraćeni nazivi
Gd _{0,97} Tm _{0,03} VO ₄	Tm : Yb = 3:0	
Gd _{0,94} Tm _{0,03} Yb _{0,03} VO ₄	Tm : Yb = 3:3	
Gd _{0,91} Tm _{0,03} Yb _{0,06} VO ₄	Tm : Yb = 3:6	
Gd _{0,88} Tm _{0,03} Yb _{0,09} VO ₄	Tm : Yb = 3:9	
Gd _{0,93} Er _{0,02} Yb _{0,05} VO ₄	Er : Yb = 2:5	
Gd _{0,88} Er _{0,02} Yb _{0,10} VO ₄	Er : Yb = 2:10	
Gd _{0,83} Er _{0,02} Yb _{0,15} VO ₄	Er : Yb = 2:15	
Gd _{0,78} Er _{0,02} Yb _{0,20} VO ₄	Er : Yb = 2:20	
Gd _{0,79} Er _{0,01} Yb _{0,20} VO ₄	Er : Yb = 1:20	
Gd _{0,94} Er _{0,01} Yb _{0,05} VO ₄	Er : Yb = 1:5	
Gd _{0,785} Er _{0,015} Yb _{0,20} VO ₄	Er : Yb = 1,5:20	
Gd _{0,935} Er _{0,015} Yb _{0,05} VO ₄	Er : Yb = 1,5:5	
Gd _{0,735} Er _{0,015} Yb _{0,20} Li _{0,05} VO ₄	Er : Yb : Li = 1,5: 20: 5	
Gd _{0,685} Er _{0,015} Yb _{0,20} Li _{0,10} VO ₄	Er : Yb : Li = 1,5: 20: 10	
Gd _{0,635} Er _{0,015} Yb _{0,20} Li _{0,15} VO ₄	Er : Yb : Li = 1,5: 20: 15	
Gd _{0,94} Ho _{0,01} Yb _{0,05} VO ₄	Ho : Yb = 1:5	Ho1Yb5
Gd _{0,89} Ho _{0,01} Yb _{0,10} VO ₄	Ho : Yb = 1:10	Ho1Yb10
Gd _{0,84} Ho _{0,01} Yb _{0,15} VO ₄	Ho : Yb = 1:15	Ho1Yb15
Gd _{0,79} Ho _{0,01} Yb _{0,20} VO ₄	Ho : Yb = 1:20	Ho1Yb20
Gd _{0,895} Ho _{0,005} Yb _{0,10} VO ₄	Ho : Yb = 0,5:10	Ho0,5Yb10
Gd _{0,885} Ho _{0,015} Yb _{0,10} VO ₄	Ho : Yb = 1,5:10	Ho1,5Yb10
Gd _{0,88} Ho _{0,02} Yb _{0,10} VO ₄	Ho : Yb = 2:10	Ho2Yb10
Gd _{0,74} Ho _{0,01} Yb _{0,20} Li _{0,05} VO ₄	Ho : Yb : Li = 1: 20: 5	Ho1Yb20Li5
Gd _{0,715} Ho _{0,01} Yb _{0,20} Li _{0,075} VO ₄	Ho : Yb : Li = 1: 20: 7,5	Ho1Yb20Li7,5
Gd _{0,69} Ho _{0,01} Yb _{0,20} Li _{0,10} VO ₄	Ho : Yb : Li = 1: 20: 10	Ho1Yb20Li10
Gd _{0,64} Ho _{0,01} Yb _{0,20} Li _{0,15} VO ₄	Ho : Yb : Li = 1: 20: 15	Ho1Yb20Li15

3.1.2. Sinteza metodom precipitacije

Odgovarajuća količina NH₄VO₃ rastvorena je u 0,15M rastvoru NaOH uz mešanje i blago zagrevanje na magnetnoj mešalici. Na ovaj način dobijen je 0,05M vodeni rastvor Na₃VO₄ čiji je pH = 12. Zatim je mešavina 0,05M vodenog rastvora (Gd(NO₃)₃·6H₂O i Re/Yb(NO₃)₃ (Re = Tm(NO₃)₃·5H₂O ili Er(NO₃)₃·5H₂O ili Ho(NO₃)₃·5H₂O ili smeša sve tri komponente) u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu ukapavana (1kap/3s) u prethodno pripremljeni rastvor Na₃VO₄ (slika 3.2). Tokom ukapavanja je formirana mlečno-bela opalescentana suspenzija (Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO₄) koja se dodatno zagreva na 60°C uz mešanje, u trajanju od sat vremena, posle ukapavanja. Nakon završetka sinteze, nastala mlečno-bela suspenzija imala je pH vrednost oko 9. Precipitat

je odvojen od suspenzije centrifugiranjem (10000 obr/min) i ispran više puta destilovanom vodom, sve dok pH vrednost rastvora iznad precipitata nije bila 7. Na kraju, sakupljeni prahovi ($Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO_4$) sušeni su na temperaturi od $60^{\circ}C$ u trajanju od 20 sati (u daljem tekstu ovi uzorci će imati oznaku „ap“, eng. *as-prepared*). U cilju poboljšanja kristaliničnosti, intenziteta i čistoće anti-Stoksove emisije (up-konverzije), pripremljeni uzorci su dodatno žareni na različitim temperaturama, $T = 300^{\circ}C, 600^{\circ}C, 800^{\circ}C$ i $1000^{\circ}C$, u trajanju od 2 sata (tabela 3.4).



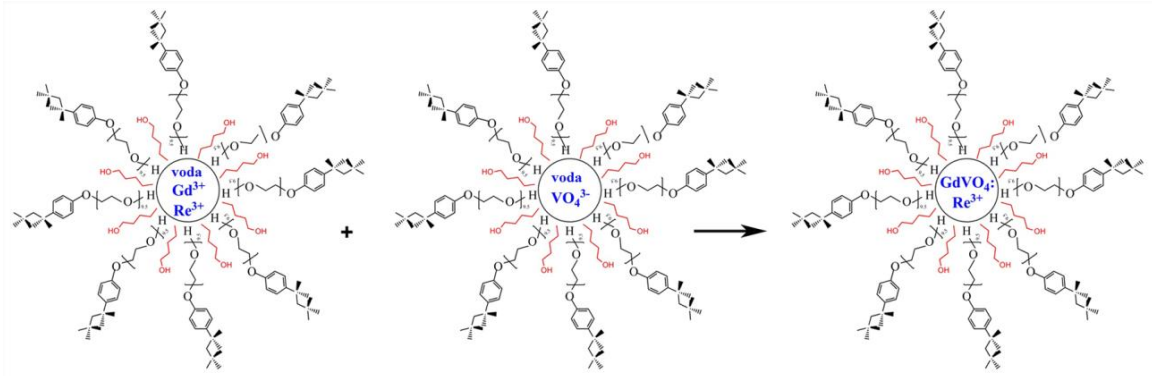
Slika 3.2. Šematski prikaz sinteze uzoraka $GdVO_4$ koji su dopirani jonima retkih zemalja metodom precipitacije.

Tabela 3.4. Koncentracije dopanta, formule i skraćena imena sintetisanih uzoraka ($Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO_4$) koji su dobijeni metodom precipitacije.

Formula	T _{zarenja}	Odnos dopanata (mol%)	Skraćeni nazivi (i oznake uzoraka)
Seriya 1		°C	Ho:Yb
$Gd_{0,89}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	60	1:10	1Ho10Yb-ap (S11)
$Gd_{0,89}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	300	1:10	1Ho10Yb-300 (S12)
$Gd_{0,89}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	600	1:10	1Ho10Yb-600 (S13)
$Gd_{0,89}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	800	1:10	1Ho10Yb-800 (S14)
$Gd_{0,89}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	1000	1:10	1Ho10Yb-1000 (S15)
Seriya 2			Er:Yb
$Gd_{0,88}Er_{0,02}Yb_{0,10}VO_4$	60	2:10	2Er10Yb-ap (S21)
$Gd_{0,88}Er_{0,02}Yb_{0,10}VO_4$	300	2:10	2Er10Yb-300 (S22)
$Gd_{0,88}Er_{0,02}Yb_{0,10}VO_4$	600	2:10	2Er10Yb-600 (S23)
$Gd_{0,88}Er_{0,02}Yb_{0,10}VO_4$	800	2:10	2Er10Yb-800 (S24)
$Gd_{0,88}Er_{0,02}Yb_{0,10}VO_4$	1000	2:10	2Er10Yb-1000 (S25)
Seriya 3			Tm:Yb
$Gd_{0,87}Tm_{0,03}Yb_{0,10}VO_4$	60	3:10	3Tm10Yb-ap (S31)
$Gd_{0,87}Tm_{0,03}Yb_{0,10}VO_4$	300	3:10	3Tm10Yb-300 (S32)
$Gd_{0,87}Tm_{0,03}Yb_{0,10}VO_4$	600	3:10	3Tm10Yb-600 (S33)
$Gd_{0,87}Tm_{0,03}Yb_{0,10}VO_4$	800	3:10	3Tm10Yb-800 (S34)
$Gd_{0,87}Tm_{0,03}Yb_{0,10}VO_4$	1000	3:10	3Tm10Yb-1000 (S35)
Seriya 4			Tm:Er:Ho:Yb
$Gd_{0,84}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	60	3: 2: 1:10	3Tm2Er1Ho10Yb-ap (S41)
$Gd_{0,84}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	800	3: 2: 1:10	3Tm2Er1Ho10Yb-800 (S42)
$Gd_{0,84}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,10}VO_4$	1000	3: 2: 1:10	3Tm2Er1Ho10Yb-1000 (S43)
$Gd_{0,74}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,20}VO_4$	60	3: 2: 1:20	3Tm2Er1Ho20Yb-ap (S44)
$Gd_{0,74}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,20}VO_4$	800	3: 2: 1:20	3Tm2Er1Ho20Yb-800 (S45)
$Gd_{0,74}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,20}VO_4$	1000	3: 2: 1:20	3Tm2Er1Ho20Yb-1000 (S46)
$Gd_{0,54}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	60	3: 2: 1:40	3Tm2Er1Ho40Yb-ap (S47)
$Gd_{0,54}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	800	3: 2: 1:40	3Tm2Er1Ho40Yb-800 (S48)
$Gd_{0,54}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	1000	3: 2: 1:40	3Tm2Er1Ho40Yb-1000 (S49)
Seriya 5			Tm:Er:Ho:Yb
$Gd_{0,475}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	60	10: 2: 0,5:40	10Tm2Er0,5Ho40Yb-ap (S51)
$Gd_{0,475}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	800	10: 2: 0,5:40	10Tm2Er0,5Ho40Yb-800 (S52)
$Gd_{0,475}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	1000	10: 2: 0,5:40	10Tm2Er0,5Ho40Yb-1000 ... (S53)
$Gd_{0,470}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	60	10: 2: 1:40	10Tm2Er1Ho40Yb-ap(S54)
$Gd_{0,470}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	800	10: 2: 1:40	10Tm2Er1Ho40Yb-800 (S55)
$Gd_{0,470}Tm_{0,1}Er_{0,02}Ho_{0,01}Yb_{0,40}VO_4$	1000	10: 2: 1:40	10Tm2Er0,5Ho40Yb-1000 (S56)
$Gd_{0,555}Tm_{0,03}Er_{0,01}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	60	3: 1: 0,5:40	3Tm1Er0,5Ho40Yb-ap (S57)
$Gd_{0,555}Tm_{0,03}Er_{0,01}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	800	3: 1: 0,5:40	3Tm1Er0,5Ho40Yb-800 (S58)
$Gd_{0,555}Tm_{0,03}Er_{0,01}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	1000	3: 1: 0,5:40	3Tm1Er0,5Ho40Yb-1000 (S59)
$Gd_{0,545}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	60	3: 2: 0,5:40	3Tm2Er0,5Ho40Yb-ap (S510)
$Gd_{0,545}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	800	3: 2: 0,5:40	3Tm2Er0,5Ho40Yb-800 (S511)
$Gd_{0,545}Tm_{0,03}Er_{0,02}Ho_{0,005}Yb_{0,40}VO_4$	1000	3: 2: 0,5:40	3Tm2Er0,5Ho40Yb-1000 (S512)

3.1.3. Sinteza metodom inverznih micela

U ovoj doktorskoj disertaciji, cilj pripreme nanočestica $GdVO_4$ koje su dopirane jonima Er^{3+}/Yb^{3+} metodom inverznih micela je ispitivanje njihovih multifunkcionalnih optičkih osobina. Osnovna motivacija ovog načina sinteze vanadata retkih zemalja leži u očekivanju da ona može da obezbedi visokokristalinične čestice veoma male veličine. Uljanu fazu čine cikloheksan kao nepolaran organski rastvarač, n-pentanol kao ko-surfaktant i Triton X-100 kao nejonski surfaktant koji je korišćen zahvaljujući visokom stepenu fleksibilnosti i mnogo manjoj vrednosti kritične micelarne koncentracije (u poređenju sa jonskim surfaktantima) zbog odsustva elektronskog odbijanja između jonizujućih grupa [174]. Vodeni rastvori (10ml) 0,1M $Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ i $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O/Yb(NO_3)_3$ dodaju se u mikroemulziju koja sadrži 100ml cikloheksana, 60ml Triton-a X-100 i 20ml n-pentanela, u zapreminskom odnosu 5:3:1. Zatim se odgovarajuća količina NH_4VO_3 rastvara u 0,15M rastvoru NaOH, tako da se dobije 10ml 0,1M rastvora Na_3VO_4 . U sledećem koraku, mešaju se uljana faza i rastvor koji sadrži jone VO_4^{3-} , odnosno rastvor koji sadrži Re^{3+} jone ukapava se u uljanu fazu uz stalno mešanje i na sobnoj temperaturi. Pojednostavljeni šematski prikaz sinteze dat je na slici 3.3. U svim sintezama, zapreminski odnos vode i ulja iznosio je 1:9. Na kraju svake sinteze, nakon mešanja mikroemulzije u trajanju od 60 minuta na sobnoj temperaturi, dobija se stabilan žućkasti koloidni rastvor koji sadrži inverzne micide. Nakon starenja precipitata (na sobnoj temperaturi) u vremenskom periodu od 24 sata, dodaje mu se metanol u cilju njegove destabilizacije. Zatim se dobijena smeša odvaja centrifugiranjem (10000 obr/min) i finalni precipitat ispira tri puta metanolom, destilovanom vodom i ponovo metanolom, radi uklanjanja viška surfaktanta. Sakupljeni precipitat suši se u peći na temperaturi od $70^\circ C$ u trajanju od 20 sati i kao takav koristi za dalja merenja.



Slika 3.3. Pojednostavljeni šematski prikaz dobijanja uzoraka GdVO₄ koji su dopirani jonima retkih zemalja metodom inverznih micela.

3.2. Metode karakterizacije sintetisanih prahova

Metode ispitivanja strukturnih, morfoloških i optičkih osobina sintetisanih prahova, na bazi GdVO₄, koje su korišćene u ovoj doktorskoj disertaciji su:

- analiza rendgenske difrakcije
- skenirajuća elektronska mikroskopija
- transmisiona elektronska mikroskopija
- fotoluminescentna spektroskopija

3.2.1. Analiza rendgenske difrakcije

Rendgenska difrakcija (XRD, eng. *X-ray Diffraction*) predstavlja nedestruktivnu eksperimentalnu metodu koja se zasniva na difrakciji X-zraka čija je talasna dužina reda veličine perioda kristalne rešetke. Ova metoda karakterizacije materijala pruža informacije o prisutnim kristalnim komponentama (kvalitativna analiza), o proceni učešća različitih komponenata (kvantitativna analiza), kao i mogućnost izračunavanja parametara koji karakterišu datu jediničnu ćeliju kristala.

Snop X-zraka koji pada na uzorak difrakuje se na kristalnoj rešetki prema Bragovom zakonu:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (3.1.)$$

λ talasna dužina X-zraka, θ upadni ugao X-zraka u odnosu na kristalografsku ravan, a n red difrakcije (ceo broj). Merenjem difrakcionih maksimuma moguće je odrediti međuatomske rastojanje, d . Dobijeni difraktogram predstavlja zavisnost intenziteta difrakcije od difrakcionog ugla 2θ i može se koristiti za indentifikaciju kristalne faze uzorka. Pošto širina difrakcionog maksimuma zavisi od veličine kristalita na kome se vrši difrakcija [175, 176], moguće je odrediti veličinu kristalita iz Debaj-Šererove (eng. *Debye-Scherrer*) formule:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.2)$$

gde je D veličina kristalita (Å), λ talasna dužina X-zraka i iznosi 1,5418 Å za $\text{CuK}\alpha$; β je širina difrakcionog pika na polovini visine maksimuma intenziteta pika (radian); θ je upadni ugao X-zraka, ugao snimanja, odnosno Bragov ugao (stepen), a K je korekcionni faktor koji zavisi od oblika kristalita (i obično se uzima vrednost 0,9 ili 1). Međutim, osim veličine kristalita, na širinu difrakcionog pika utiču i instrumentalni faktori konkretnog uređaja kao i mikronaprezanja u jediničnoj ćeliji koja se javljaju prilikom smanjenja veličine kristalita [175.]. Odakle sledi da veličinu kristalita nije baš tako jednostavno izračunati iz jednačine 3.2.

Određivanje faznog sastava sintetisanih uzoraka u okviru ove doktorske disertacije izvršeno je metodom difrakcije praha pomoću X-zraka (XRPD, eng. *X-ray Powder Diffraction*). Zatim su Ritveldovom (eng. *Hugo Rietveld*) metodom [177] pomoću dobijenih podataka precizno i potpuno određeni parametri kristalne strukture. Ritveldov metod koristi poznatu kristalnu strukturu, u cilju poređenja izmerenih podataka, utičnjavajući parametre strukture metodom najmanjih kvadrata dok se izračunati difraktogram ne poklopi sa eksperimentalno dobijenim difraktogramom. Zapravo, Ritveldovim utičnjavanjem dolazimo do mikrostrukturnih parametara, kao što su: veličina kristalita (definisana kao domen koherentnog rasejanja), naprezanje, dimenzije jedinične ćelije, ugradnje jona u strukturu rešetke [178]. Za razliku od analize kristalne strukture, analiza mikrostrukturnih parametara nije vezana za detalje strukturnog modela već pre svega za analizu profila i širine refleksija. U tom smislu, detaljni podaci o atomskim parametrima, odnosno atomskom sadržaju kristala, za ovu vrstu analize

nisu neophodni. Utačanjavanje je vršeno u programu Topas Akademik (verzije 4 i 5) [179].

Ispitivanje uzoraka rendgenskom difrakcijom rađeno je na sledećim uređajima:

- Philips 1050 difraktometar sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem talasne dužine $\lambda_{\alpha}=1,54056$ Å. Opseg uglova snimanja, 2θ , iznosio je od $10-90^{\circ}$ sa korakom snimanja od $0,05^{\circ}$ i vremenu zadržavanja po koraku od 10s.
- Rigaku Smartlab difraktometar sa $\text{CuK}\alpha$ zračenjem sa antikatode, pri 30 mA i 40 kV. Podaci su sakupljeni u opsegu 2θ od $10-100^{\circ}$, sa korakom snimanja od $0,02^{\circ}$ i $0,7^{\circ}/\text{min}$.

Određivanje srednje vrednosti kristalita vršeno je na bazi širine pika na polovini maksimalne visine pika (eng. *Full Width at Half Maximum*) U daljem tekstu za tu veličinu biće korišćena skraćenica FWHM, koja se uobičajeno koristi u literaturi.

3.2.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

Skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM, eng. *Scanning Electron Microscopy*) je tehnika karakterizacije površine kompaktnih materijala. Pomoću ove tehnike mogu se dobiti informacije o spoljnoj morfologiji, hemijskom sastavu, kristalnoj strukturi i orijentaciji materijala od koga se sastoji određeni uzorak. SEM skenira površinu čvrstih uzoraka, a fokusiranim visokoenergetskim elektronskim snopom sa njihove površine dobijaju se različiti signali, nastali usled interakcija između elektrona i materijala. Skenirajuća elektronska mikroskopija neobična je metoda zbog doživljaja dubine koji se stiče posmatranjem prikazanih struktura. Podaci se najčešće prikupljaju sa odabranog dela površine pri čemu se dobija dvodimenzionalna slika.

Konvencionalnim SEM metodama može se skenirati odabrani deo površine materijala širine između $5\mu\text{m}$ i 1cm , pri uvećanjima od 20 do približno 30 000 puta i rezoluciji od 50 do 100 nm. Mogućnost analize specifične tačke uzorka omogućava i semikvantitativno određivanje hemijskog sastava, odnosno EDX (eng. *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) analizu. Pre SEM analize, uzorci se naparavanjem prevlače tankim slojem zlata, s ciljem povećanja provodljivosti, odnosno postizanja

kvalitetnije slike strukture uzorka, jer zlato daje bolji kontrast na snimku (ističe pore, ivice i druge morfološke karakteristike uzorka).

Mikrostrukturna karakterizacija uzoraka u sklopu ove doktorske disertacije urađena je na pomoću sledećih skenirajućih elektronskih mikroskopa:

- JEOL JSM – 6610LV koji je povezan sa INCA EDX jedinicom. Uzorci se prevlači tankim slojem zlata, debljine oko 5nm, radi dobijanje provodljive površine materijala. Za sve analize korišćen je napon ubrzanja u iznosu od 20 kV.
- SEM Lyra (Tescan) sa radnim naponom ubrzanja od 25 kV. Uzorci su pripremljeni za merenja vezivanjem za provodnu, lepljivu ugljeničnu traku i obloženi zlatom.

3.2.3. Transmisiona elektronska mikroskopija

Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, eng. *Transmission Electron Microscopy*) omogućava posmatranje materijala na atomskom nivou i ispitivanje objekata veličine nekoliko angstroma što ovu tehniku čini nezamenljivom u medicini, biologiji i istraživanju materijala. TEM nam može dati dva tipa informacija:

- morfološke, kao što su veličina, uređenje, oblik čestica uzorka i njihov odnos na atomskom nivou
- kristalografske (uređenje atoma u datom materijalu i detekcija defekata na atomskom nivou).

TEM oblikuje sliku pomoću elektrona koji prolaze kroz uzorak, a kao „izvor svetlosti” koristi elektrone čija je talasna dužina znatno niža od veličine posmatranih objekata. Tako da, moguće je dobiti nekoliko hiljada puta bolju rezoluciju nego što je to slučaj kod optičkog mikroskopa. Takođe, TEM može biti opremljen i detektorima koji omogućavaju određivanje sastava uzorka .

U okviru ove doktorske disertacije, substruktura dobijenih prahova analizirana je korišćenjem transmisionih elektronskih mikroskopa sledeće vrste:

- JEOL JEM – 2100 (Akishima-shi, Japan) sa LaB_6 katodom i radnim naponom od 200 kV. Ovaj uređaj opremljen je Gatan Orius kamerom.
- Tecnai G20 (FEI) sa radnim naponom od 200 kV.

3.2.4. Fotoluminescentna spektroskopija

Optičke osobine ispitivanih uzoraka, u okviru ove doktorske disertacije, analizirane su primenom fotoluminescentne spektroskopije. Fotoluminescentna merenja koja se odnose na Stoksovu emisiju, rađena su na spektrofluorimetarskom sistemu Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon). Ovaj instrument pored osnovnih delova koji omogućavaju merenje emisionih i ekscitacionih spektara, sadrži i dodatak koji se koristi pri merenju vremena života određenog radijativnog elektronskog prelaza sa integrisanim TCSPC²⁰ softverom. Kao izvor koristi 450W Xe-lampu za snimanje emisionih spektara, dok Xe-Hg pulsnu lampu (daje oštro, intenzivno zračenje u početnom vremenskom trenutku) od 150W koristi za merenje vremena života. U oba slučaja je korišćen TBX-04-D PMT detektor. Emisioni spektri mogu se snimati u opsegu od 200 nm do 800 nm. Za uzorke GdVO_4 dopirane jonima Er^{3+} talasna dužina ekscitacije iznosila je 345 nm, za sistem dopiran Eu^{3+} $\lambda_{\text{exc}} = 330$ nm, za uzorke koji sadrže jone Ho^{3+} $\lambda_{\text{exc}} = 456$ nm., a za jone Tm^{3+} $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm.

Za jedan deo merenja, koji se odnosi na anti-Stoksovu emisiju sintetisanih prahova i vreme života emisije, korišćen je spektrofluorimetarski sistem koji se sastoji od optičkog parametrijskog oscilatornog (OPO²¹) izvora pobude (EKSPLANT 342, emisioni opseg 210-2300 nm), kriostata (Advance Research Systems DE202-AE) sa Lakeshore model 331 kontrolorom, spektrografa FHR 1000 (Horiba Jobin- Yvon) i ICCD detektora (Horiba Jobin-Yvon 3771). Sistem sadrži i termoelektrično hlađeni fotomultiplikator (može se koristiti kao dodatni detektor). Emisioni spektri su mereni u UV i vidljivoj oblasti, pri ekscitaciji od 980 nm. Za drugi deo merenja, koji se odnosi na anti-Stoksovu emisiju sintetisanih prahova, korišćen je spektrofluorimetarski sistem

²⁰ TCSPC – *Time Corelated Single Photon Counting*

²¹ OPO – *Optical parameter oscillation*

AvaSpec-2048, gde su merenja izvršena takođe pri talasnoj dužini ekscitacije od 980nm (MDLH 980 3w).

Termometrijska merenja ispitivana su na temperaturama u opsegu od 307–473 K pri ekscitaciji od 980 nm. Fluorolog-3 Model FL3-221 u delu za postavljanje uzorka poseduje mogućnost postavljanja adaptera sa optičkim kablom. Peć za grejanje samog uzorka napravljena je u našoj laboratoriji.

Pri određivanju vremena života, dobijene krive kod naših sistema imale su oblik eksponencijalne funkcije prvog reda, gde se intenzitet opadanja luminescencije sa vremenom prikazuje jednačinom 2.6, koja je data u odelju 2.1.4. Logaritmovanjem dobijenih rezultata i prevođenjem u grafički prikaz $\log I(t)-t$, dobija se linearna zavisnost na osnovu koje se računanjem nagiba dolazi do vrednosti vremena života. Linearno fitovanje rađeno je u programu Origin Pro 8 [180]. Zapravo, u samom eksperimentu, meri se 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 mera je vremena proteklog između ta dva momenta. Distribucija dobijenih vremena daje eksponencijalnu krivu zavisnosti (intenziteta emisije od vremena).

3.2.5. CIE kolorni sistem

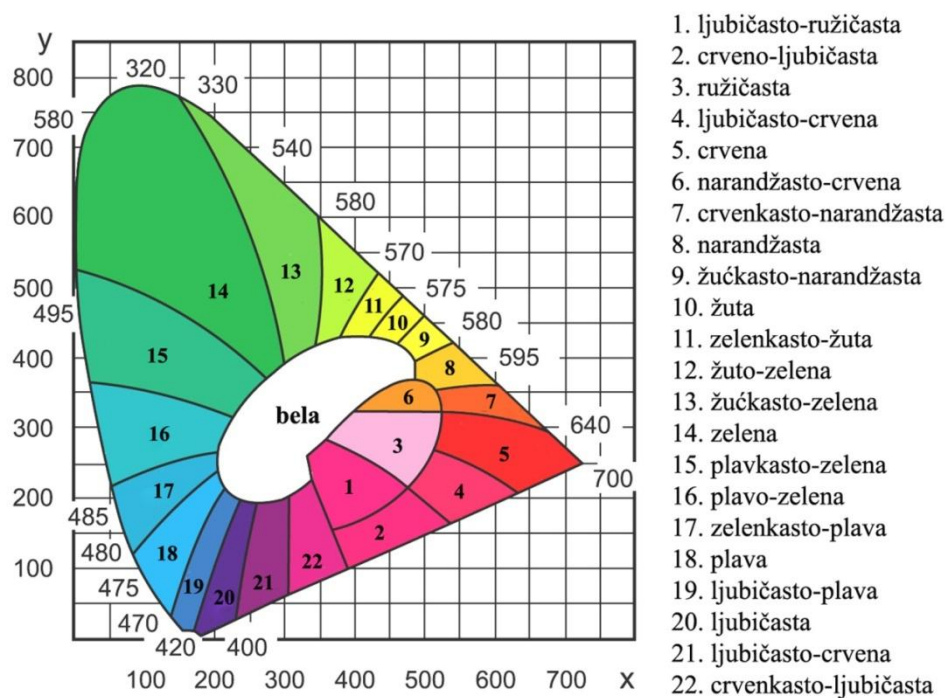
Kolorni sistemi su nastali iz potrebe da se objektivno i sistematično klasifikuju boje celokupnog spektra, kao i da se precizno vrednuju odnosi među njima.

Najčešće korišćeni kolorni koordinatni sistemi su objektivni sistemi zasnovani na CIE²² (Commision Internationale de l’Eclairage) zakonitostima (CIE XYZ, CIE LAB, CIE LUV). Po CIE sistemu boja se definiše preko:

- dominantne talasne dužine i čistoće boje (%), koje zajedno zapravo predstavljaju pokazatelj hromatičnosti
- svetline (srednja reflektanca) (%).

²²CIE (*eng. International Commission of Illumination*) – Međunarodna komisija za osvetljenost

Dakle, CIE XYZ prostor osmišljen je tako da parametar Y meri svetlinu boje, a hromatičnost boje se određuje pomoću dva parametra x i y koji su funkcija sva tri tristimulusna koeficijenta X, Y i Z ($x = X / X + Y + Z$, $y = Y / X + Y + Z$, $z = Z / X + Y + Z = 1 - x - y$) [181]. Dobijeni prostor boja poznat je kao CIE xyY prostor i primenjuje se za specifikaciju boja u praksi. Dalje, X i Z tristimulusne vrednosti mogu se izračunati pomoću hromatičnih vrednosti x i y i tristimulusne vrednosti Y ($x = Y y x$, $z = Y y (1 - x - y)$). Na ovaj način se dobijaju koordinate koje određuju mesto posmatrane boje unutar dijagrama hromatičnosti CIE 1931 (vidi sliku 3.4) [182].



Slika 3.4. Prikaz dijagrama hromatičnosti (sistem CIE 1931) sa označenim monohromatskim svetlostima (po obodu potkovice) i oblastima boja.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

4.1. Luminescentni materijali na bazi vanadatnih matrica

Ortovanadati retkih zemalja, opšte formule AVO_4 ($A = Y, Gd, Lu,$) proučavani su već dugo vremena. Zahvaljujući sličnom jonskom radijusu, elektronskim strukturama i elektronegativnosti, joni itrijuma (Y^{3+}), gadolinijuma (Gd^{3+}) ili lutecijuma (Lu^{3+}) mogu se lako zameniti sa luminescentno aktivnim jonima retkih zemalja u širokom opsegu koncentracija, bez velikog uticaja na strukturu rešetke. Okarakterisani znatnom stabilnošću, Y^{3+} sa elektronskom strukturom plemenitog gasa (f^0), Lu^{3+} sa popunjenom $4f$ orbitalom (f^{14}) i Gd^{3+} sa polupopunjenom $4f$ orbitalom ($4f^7$), imaju dobru osnovu za strukturu efikasnog matričnog materijala u kombinaciji sa odgovarajućim anjonima [183]. Poželjno je da katjoni retkih zemalja (aktivatori) formiraju izostrukturalna jedinjenja sa katjonima matrice, da bi se sprečila distorzija (iskrivljenost) kristalne rešetke, koja može negativno da utiče na efikasnost emisije svetlosti.

Levin i Palila su 1964. godine [184] razvitkom YVO_4 dopiranog jonima Eu^{3+} , kao crvenog fosfora za komercijalne upotrebe, doveli do opširnih studija o ovom materijalu dopiranom različitim jonima retkih zemalja kao što su Nd^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} [185-187]. Mono-kristali $YVO_4:Nd^{3+}$ upotrebljavaju se kao aktivan laserski medijum za diodne i čvrste lasere, a $YVO_4:Dy^{3+}$ fosfori kao potencijalni kandidati za diode koje emituju belu svetlost. Kristalni YVO_4 dopiran jonima Eu^{3+} odličan je polarizator i laserski materijal, dok se u formi praha koristi za tube sa katodnim zracima i fluorescentne lampe [188]. Zapravo, $YVO_4:Eu^{3+}$ bio je prvi crveni fosfor koji je omogućio nastanak televizijskih ekrana u boji. Može se uspešno pobuditi pomoću UV zračenja i efikasno preneti foton energije sa vanadatne grupe na luminescentni centar sa fotoluminescentnim kvantnim prinosom od 70 %.

Materijali na bazi $GdVO_4$ igraju važnu ulogu pri proizvodnji optičkih uređaja visoke rezolucije, kao što su katodne cevi (eng. *Cathode Ray Tubes* – CRTs), elektroluminescentni displeji i displeji sa emisijom polja, lasera i fluorescentnih lampi, detektora rendgenskih zraka [184, 189-197]. Za razliku od fosfora koji u osnovi imaju sulfidnu matricu, luminescentni materijali bazirani na matricama ortovanadata, stabilni su u vakuumu, a karakteriše ih i odsustvo korozivne emisije gasova prilikom elektronskog bombardovanja [198]. Poseduju izuzetno visoku efikasnost konverzije energije, termičku stabilnost i čistoću spektralnih boja, a što je najvažnije, nanočestice

GdVO₄ mogu da posluže kao T1-pozitivni kontrastni agensi za MRI (eng. *Magnetic Resonance Imaging*), jer Gd³⁺ joni poseduju nesparene elektrone koji efikasno menjaju vreme relaksacije okolnih protona molekula vode [1, 199, 200]. Europijumom aktiviran gadolinijum ortovanadat (GdVO₄:Eu³⁺) još je efikasniji crveni fosfor od YVO₄:Eu³⁺, sa kvantnom efikasnošću od 95 %.

Kod GdVO₄ pod UV ekscitacijom energija prelazi sa matrice na ugrađene Re³⁺ jone kroz prenos naelektrisanja V⁵⁺-O²⁻ što rezultuje u efikasnoj luminescenciji Re³⁺ aktivatora [201]. Zapravo, Zagunieni i saradnici [202] su utvrdili da GdVO₄, kao matrični materijal, ima prednosti u odnosu na YVO₄ [203, 204], posebno zbog svoje više termalne provodljivosti (11.7W/mK) i većeg emisionog i apsorpcionog efikasnog preseka (eng. *absorption cross-section*) [205]. Dakle, uprkos sličnim strukturnim osobinama i istoj prostornoj simetriji, luminescentne osobine aktivatora mogu se značajno razlikovati u zavisnosti od matrice u koju su inkorporirani. Tako npr., luminescencija Tb³⁺ opaža se u GdVO₄ i LuVO₄, ali uopšte ne pokazuje emisiju u YVO₄ [206]. Tako da je nedavno, 1992. godine, izostrukturalni GdVO₄ koji pripada istoj grupi gde YVO₄ i LuVO₄, privukao pažnju kao potencijalno novi matrični luminescentni materijal.

U polju luminescentnih materijala, fosfori bazirani na jedinjenjima gadolinijuma igraju važnu ulogu zato što Gd³⁺ jon poseduje svoje najniže pobuđene nivoe (⁴F₇, ⁸S) na relativno visokoj energiji, što je posledica stabilnosti njegove polupopunjene ljske osnovnog stanja [152, 63]. Pa, jon Gd³⁺ u GdVO₄ ima važnu ulogu senzibilizatora (luminescencije jona retkih zemalja). GdVO₄ jedan je od neorganskih luminescentnih materijala koji najviše obećava. Materijali bazirani na GdVO₄ imaju interesantne luminescentne i magnetne osobine. Odlična termalna stabilnost, niža rastvorljivost u vodi, velika čvrstina i druge fizičko-mehaničke karakteristike čine ga prilagodljivim i obećavajućim izvorom za proizvodnju optičkih uređaja. Posедуje tetragonalni ZrSiO₄-cirkonatni tip stukture (prostorna grupa I4₁/amd, Z = 4). Sastoji se od [VO₄]³⁻ tetraedara u kome su atomi vanadijuma (V) tetraedarski koordinisani i iskrivljenih dodekaedara u kojima su Gd³⁺ joni povezani za osam susednih kiseonikovih jona formirajući bidisvenoid [207, 208]. Svaki atom V ima četiri kiseonična suseda na udaljenosti V-O od 1,710 Å. Dužina sve četiri veze koje su duž z-ose između Gd i O iznosi 2,461 Å, a za preostale četiri veze koje su u x-y ravni je 2,344 Å [209, 210].

Pod UV ekscitacijom GdVO_4 energija lako migrira kroz vanadatnu grupu ($[\text{VO}_4]^{3-}$) i zatim se prenosi na jone dopanta (aktivatora) dajući karakteristične $f-f$ prelaze jona retkih zemalja sa veoma efikasnom emisijom [63]. Matrica vanadata pokazuje jaku apsorpciju usled prenosa naelektrisanja, koja se nalazi u oblasti od 200 do 350 nm i time olakšava i migraciju energije od domaćina do jona retkih zemalja. Na ovaj način, može se značajno pospešiti efikasnost apsorpcije i ekscitacije dopanata retkih zemalja. Koristi se kao matrični materijal za lasere [211-215], luminescentne displeje, katodne cevi i fosforescentne lapme kada se dopira različitim jonima retkih zemalja [63, 152, 216-220]. Štaviše, GdVO_4 dopiran jonima Eu^{3+} pokazuje relativno veliki intenzitet osvetljenosti na povišenoj temperaturi, što je pogodno za živine lampe visokog pritiska [216]. Generalno, GdVO_4 može se koristiti kao fosfor (kada se dopira sa Eu^{3+} , Dy^{3+} , Sm^{3+}), up-konverzioni materijal (kada se dopira sa $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) ili kao laser (kada se dopira Nd^{3+}) [16, 200, 221-226].

Luminescentne osobine $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Eu}^{3+}$, Sm^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+} , Dy^{3+}) dobro su proučene [191, 227-230]. Poznato je da GdVO_4 dopiran Dy^{3+} daje karakterističnu žutu i plavu emisiju kada se pobudi UV svetlošću [192, 204], a Sm^{3+} daje narandžastu boju. GdVO_4 dopiran Eu^{3+} odličan je crveni emiter koji ima mnoge primene u luminescentnim displejima, katodnim cevima i lampama [230]. Komercijalno korišćeni plavi fosfor (u oblasti emisionih displeja – FEDs) na bazi ZnS kao što je $\text{ZnS}:\text{Ag}$ pokazuje ograničenja zbog degradacije ZnS i stvaranja štetnih gasova (kao što su H_2S , SO_2) pod uticajem snopa elektronskog zračenja [231, 232]. I materijali dopirani Tm^{3+} emituju plavu boju, tako da je jako korisno proučavati luminescentne osobine $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ i $\text{YVO}_4:\text{Tm}^{3+}$ menjanjem eksperimentalnih parametara kao što su veličina čestica i efekat koncentracije. Štaviše, GdVO_4 dopiran jonima Tm^{3+} mogao bi biti idealan kandidat za fosfore koji emituju plavu boju u plazma displejima, jer i $\text{BaMgAl}_{10}\text{O}_{17}:\text{Eu}^{2+}$ ispoljava određene nedostatke prilikom starenja, kao što su deformacije materijala domaćina i oksidacija dvovalentnih jona europijuma [233]. Dalje, $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}$, Tm^{3+} ima primenu pri konstrukciji laserskih mikročipova i lasera velike snage [234, 235]. Modifikovani up-konverzioni $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}$ ($\text{Re} = \text{Yb}/\text{Ho}$, Yb/Tm , Er/Yb) sistemi mogu se koristiti za pH kontrolisano otpuštanje lekova u organizmima, pri zaštiti od falskifikovanja novčanica i dokumenata, kao efektivne sonde za slikanje, odnosno bio-probe i biomarkeri, pa se

moгу primenjivati za detekciju tumora [200, 236]. Dakle, multifunkcionalne nanočestice vanadata retkih zemalja mogu se koristiti za biološka snimanja i terapiju [225].

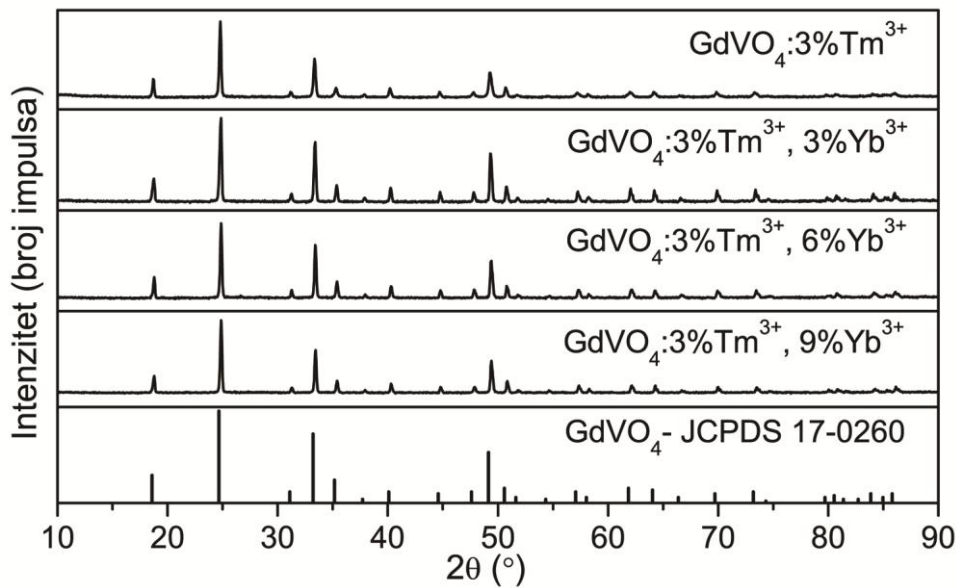
GdVO₄, kao materijal domaćin, obećava uspešno i uniformno inkorporiranje različitih koncentracija Re³⁺ u širokom opsegu koncentracija bez redukovanja efikasnosti emisije [225, 226, 237, 238]. Čist GdVO₄ (bez aktovatora) daje široku emisiju traku oko 435 nm (plava luminescencija). GdVO₄ koji je dopiran jednim jonom retke zemlje odlikuje se DC emisijom, dok ko-dopirani fosfori GdVO₄, uz DC emisiju pokazuju i UC emisiju [239].

4.2. Prahovi dobijeni sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi

4.2.1. Sistem GdVO₄: Tm³⁺, Yb³⁺

4.2.1.1. Rendgeno-strukturna analiza

Na slici 4.1 predstavljeni su uporedni difraktogrami koji su dobijeni prilikom XRD analize Tm³⁺/Yb³⁺-ko-dopiranih uzoraka GdVO₄. U ispitivanim sistemima, sintetisanim pomoću reakcije u čvrstoj fazi, koncentracija jona Tm³⁺ je konstantna i iznosi 3 mol%, dok je koncentracija jona Yb³⁺ promenljiva i iznosi 0 mol%, 3 mol%, 6 mol%, 9 mol% u odnosu na Gd³⁺ jone. Svi difraktogrami potvrđuju da je dobijena čista faza GdVO₄, jer nisu pronađeni pikovi koji pripadaju nekim drugim fazama, što potvrđuje da su se Tm³⁺ i Yb³⁺ joni uspešno ugradili u matricu GdVO₄ i time supstituisali Gd³⁺ jone. Uski i intenzivni pikovi ukazuju na dobru kristaliničnost, a struktura se potpuno slaže sa tetragonalnim ZrSiO₄-cirkonatnim tipom strukture [240] (prostorna grupa I4₁/amd, Z = 4) [241] koja odgovara referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260.



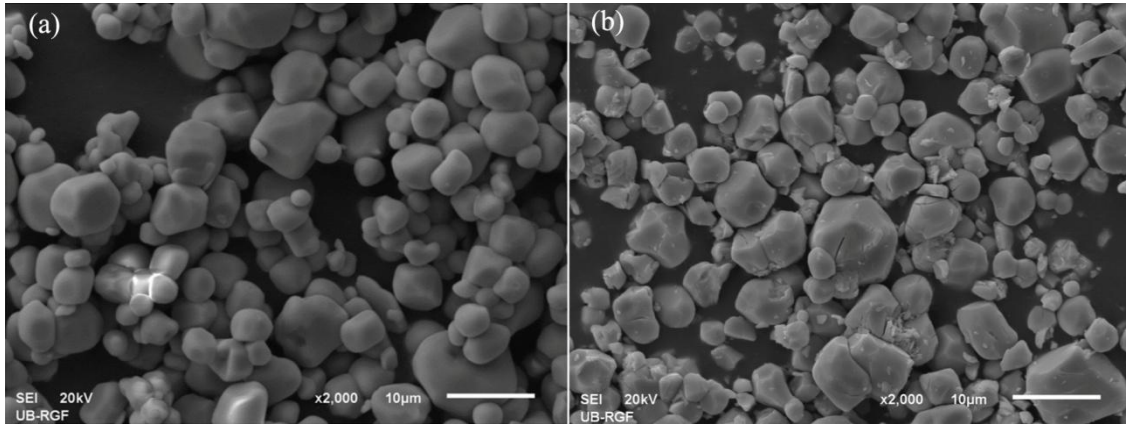
Slika 4.1. Usporedni prikaz rendgenskih difraktograma $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (3/0; 3/3; 3/6; 3/9)-ko-dopiranih prahova GdVO_4 koji su dobijeni sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi.

4.2.1.2. Karakterizacija mikrostrukture

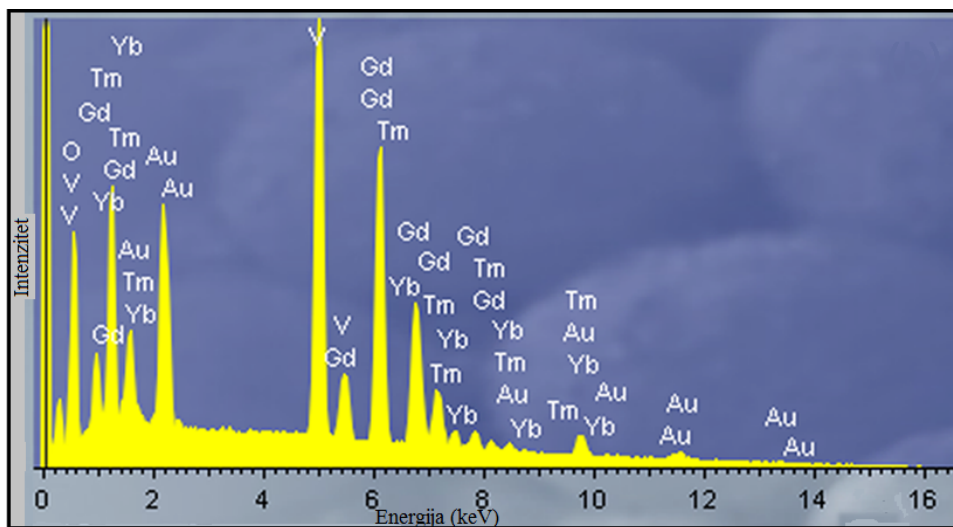
Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije (SEM) ispitivana je mikrostruktura sintetisanih prahova $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Takođe, korišćenjem metode energetske disperzije X-zraka (EDX) izvršena je i kvalitativna i kvantitativna analiza hemijskog sastava sintetisanih uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ čime je ujedno proveren i kvalitet dopiranja. Na slici 4.2 prikazani su SEM mikrografi prahova $\text{GdVO}_4:3\text{mol}\%\text{Tm}^{3+}$, $9\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:3\text{mol}\%\text{Tm}^{3+}$ pri uvećanju od 2000 puta, na kojoj se vidi da se oba uzorka sastoje od deformisanih (nepravilnih) sfernih čestica, sa prosečnim prečnikom od $1,4\ \mu\text{m}$ do $8,4\ \mu\text{m}$. Odnosno, poređenjem oba SEM mikrografa (slika 4.2) možemo zaključiti da se morfologija čestica i njihova veličina ne menjaju značajno dodatkom jona ko-dopanta (Yb^{3+}). Veličina kristalita izračunata je iz širine poluisine difrakcionog pika koji je dobijen XRD analizom pomoću Debaj-Šererove formule (videti jednačinu 3.2).

Kvantitativna EDX analiza, slika 4.3, potvrđuje uspešno ugrađivanje jona dopanta i ko-dopanta: dobijeni atomski udeli od 0,37 at% za Tm^{3+} i 1,41 at% za Yb^{3+} jone vrlo su blizu njihovim početnim koncentracijama od 0,5 at% (3 mol%) i 1,5 at% (9 mol%), respektivno. Ovo je još jedan dokaz o efikasnosti ko-dopiranja Tm^{3+} i Yb^{3+} jona u matricu GdVO_4 pomoću sinteze metodom reakcije u čvrstoj fazi. Na EDX spektru

prisutni su i pikovi Au, koji su posledica neparavanja uzoraka zlatom u cilju pripreme za posmatranje na elektronskom mikroskopu.



Slika 4.2. SEM mikrograf praha a) $\text{GdVO}_4:3\text{mol}\% \text{Tm}^{3+}, 9\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ pri uvećanju od 2000 puta; b) $\text{GdVO}_4:3\text{mol}\% \text{Tm}^{3+}$ pri uvećanju od 2000 puta.



Slika 4.3. EDX spektar sintetisanog uzorka $\text{GdVO}_4:3\text{mol}\% \text{Tm}^{3+}, 9\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$.

4.2.1.3. Optičke osobine

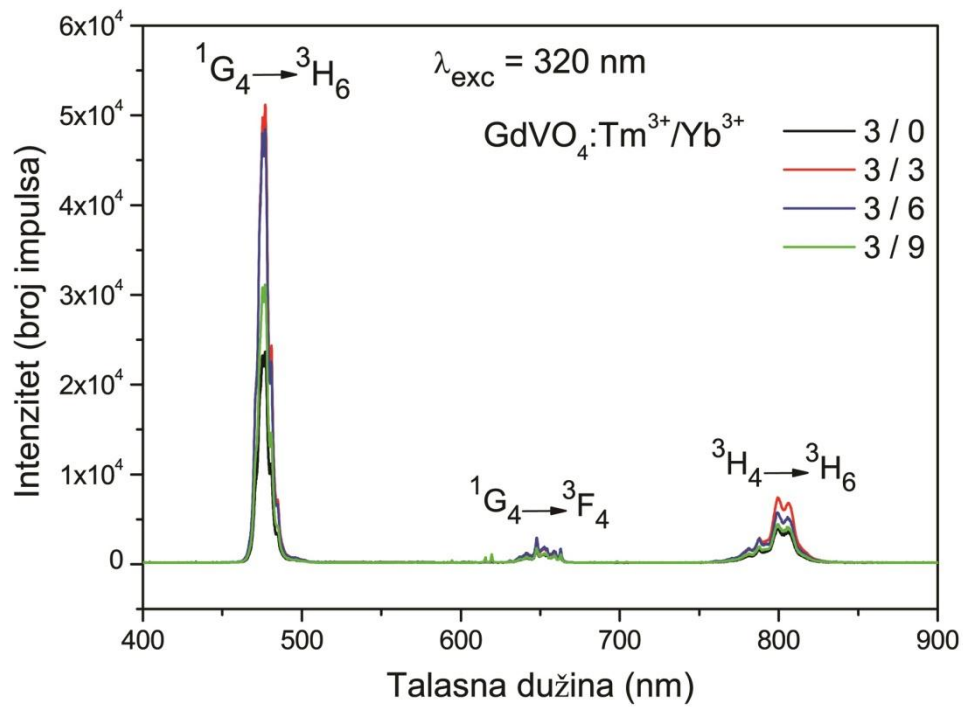
Sistemi $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sa različitim sadržajem ko-dopanta, sintetisani pri identičnim uslovima metodom reakcije u čvrstoj fazi, imaju iste strukturne i morfološke karakteristike, dok to nije slučaj sa njihovim luminescentnim svojstvima. Metodom fotoluminescentne spektroskopije izvršena je karakterizacija luminescentnih osobina

uzoraka. Snimljeni su ekscitacioni i emisijski spektri u vidljivoj, bliskoj infracrvenoj (NIR) i ultraljubičastoj (UV) oblasti i izmerena vremena života karakterističnih radijativnih prelaza jona dopanta u matrici GdVO₄.

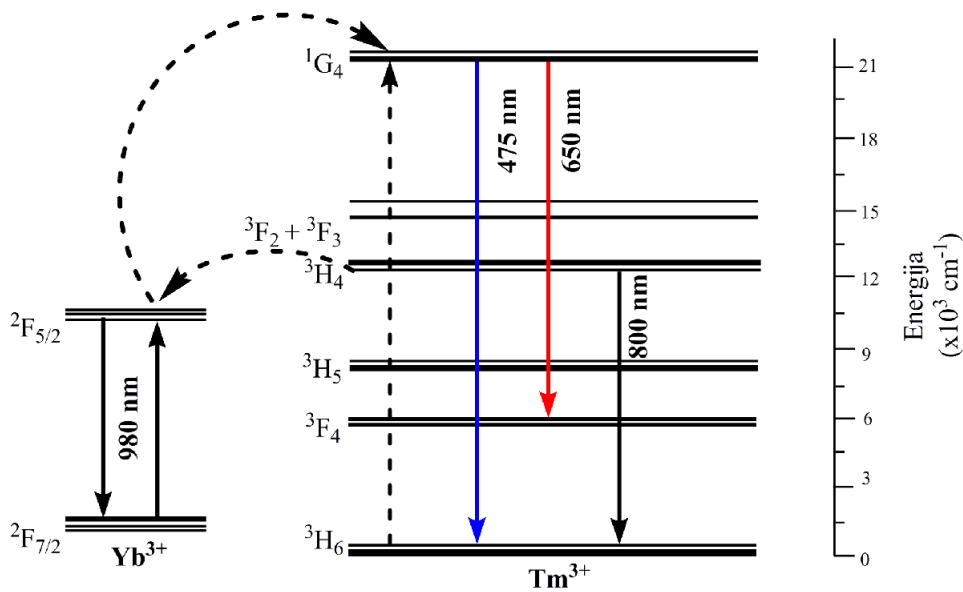
Fotoluminescentna merenja izvršena su na sobnoj temperaturi, pri talasnoj dužini ekscitacije od $\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm (DC) i $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm (UC). Spektri DC ($\lambda_{\text{exc}} = 320$ nm) uzoraka pokazuju emisijske pikove koji potiču od $f-f$ elektronskih prelaza Tm³⁺ jona na 475 nm (¹G₄→³H₆), 648 nm (¹G₄→³F₄) i na 800 nm (³H₄→³H₆). Emisije u crvenom (648 nm) i bliskom infracrvenom (800 nm) spektralnom regionu slabog su intenziteta, dok je plava emisija u vidljivom delu (475 nm) najviše izražena i sa maksimalnim intenzitetom za sistem gde koncentracije Tm³⁺ i Yb³⁺ jona iznose po 3 mol% (vidi sliku 4.4).

UC luminescencija može nastati posredstvom nekoliko procesa kao što je: apsorpcija zračenja u pobuđenom stanju, transfer energije, multifotonska apsorpcija, itd (mehanizmi UC detaljno su opisani u odeljku 2.1.3.2.). U slučaju jona Tm³⁺ i Yb³⁺ dolazi do procesa transfera energije, sledećim mehanizmom: joni Yb³⁺ apsorbuju fotone talasne dužine od 980 nm koji ekscituju elektrone Yb³⁺ jona iz osnovnog (²F_{7/2}) do pobuđenog nivoa (²F_{5/2}), zatim se energija prenosi iz pobuđenog Yb³⁺ jona do jona Tm³⁺, ekscitujući elektrone Tm³⁺ jona iz osnovnog nivoa (³H₆) u više nivoe, ³F₂(³F₂) i ¹G₄ (slika 4.5) čijom radijativnom relaksacijom dolazi do emisije svetlosti [242].

Na slici 4.6 predstavljena je UC emisija Tm³⁺/Yb³⁺-ko-dopiranih uzoraka GdVO₄ koja je dobijena pomoću ekscitacije diodnim laserom na talasnoj dužini od 980 nm. Sva merenja vršena su na sobnoj temperaturi i za različiti koncentracijski odnos između Tm³⁺ i Yb³⁺ jona (Tm³⁺/Yb³⁺ - 3/0; 3/3; 3/6; 3/9). Svaki snimljeni spektar sastoji se od tri različite spektralne oblasti u kojima se nalaze UC emisijski pikovi: plavi (B), crveni (R) i blisko infracrveni (NIR). Jaka emisija pojavljuje se na 475 nm i ona odgovara ¹G₄→³H₆ prelazu i na 800 nm koja odgovara ³H₄→³H₆ prelazu, dok se emisija u crvenom regionu (¹G₄→³F₄ prelaz), koja se javlja na talasnoj dužini od oko 648 nm, veoma slaba. Pokazano je da se intenzitet emisije u bliskoj infracrvenoj oblasti povećava sa povećanjem koncentracije Yb³⁺ jona, najveća je za 6 mol%, ali se smanjuje za koncentraciju od 9 mol% Yb³⁺ jona verovatno zbog pojave gašenja luminescencije pri većim koncentracijama.



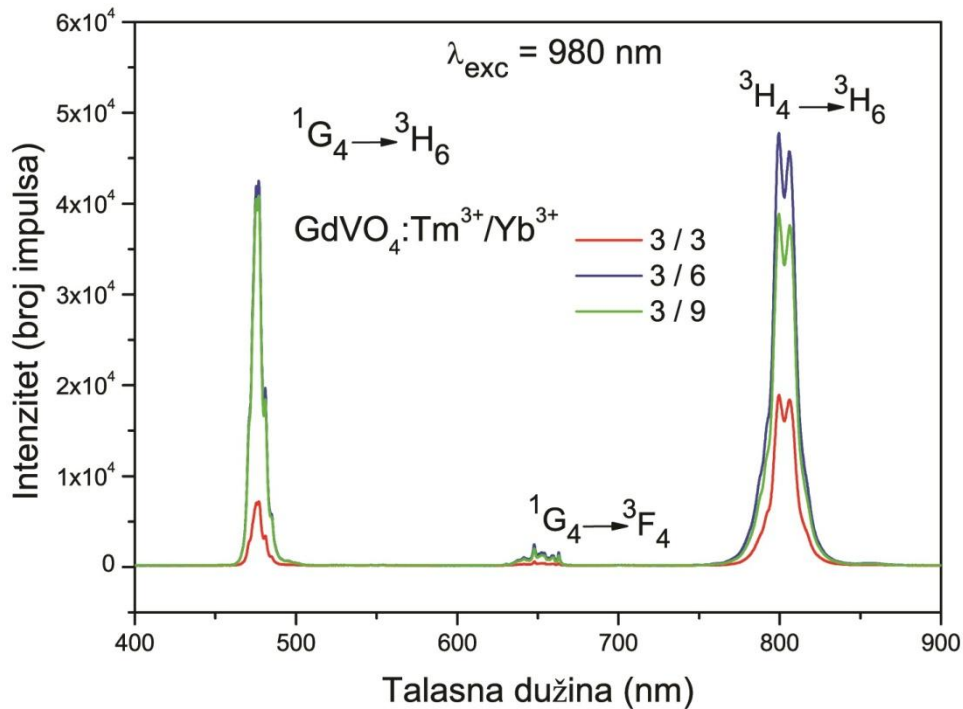
Slika 4.4. Emisioni spektri $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (3/0; 3/3; 3/6; 3/9)-ko-dopiranih prahova GdVO_4 pri talasnoj dužini eksitacije od 320 nm.



Slika 4.5. Energetski dijagram UC mehanizma jona Tm^{3+} koji je senzibilisan jonom Yb^{3+} .

Odnosi intenziteta blisko infracrvene i plave emisije, I_{NIR}/I_B , za ekscitaciju na 980 nm, iznosili su 2,63, 1,12 i 0,95 u zavisnosti od koncentracijskog odnosa između Tm^{3+} i

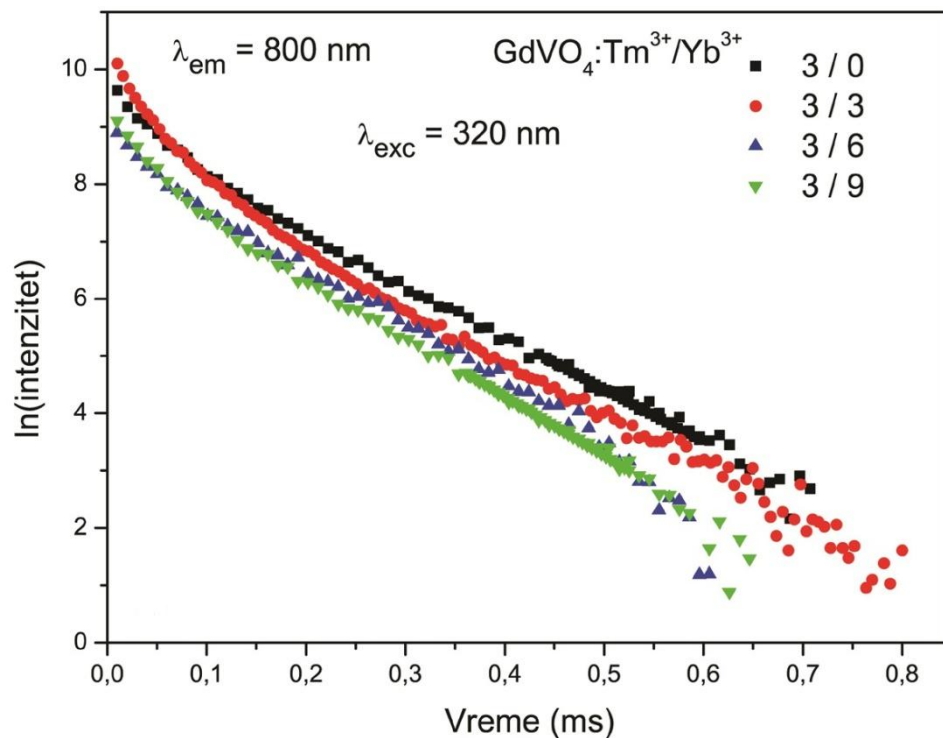
Yb^{3+} , dok je odnos ovih intenziteta za ekscitaciju na 320 nm konstantan (oko 0,3) za sve odnose koncentracija. Ovi podaci potvrđuju da je konverzija bliskog infracrvenog zračenja na 980 nm u plavu anti-Stoksovu emisiju veoma efikasna u svim sintetisanim sistemima. Za uzorke bez Yb^{3+} jona anti-Stoksova emisija nije uočena, zato što Tm^{3+} joni ne apsorbiraju zračenje talasne dužine od 980 nm.



Slika 4.6. Emisioni spektri $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (3/0; 3/3; 3/6; 3/9)-ko-dopiranih prahova GdVO_4 pri talasnoj dužini ekscitacije od 980 nm.

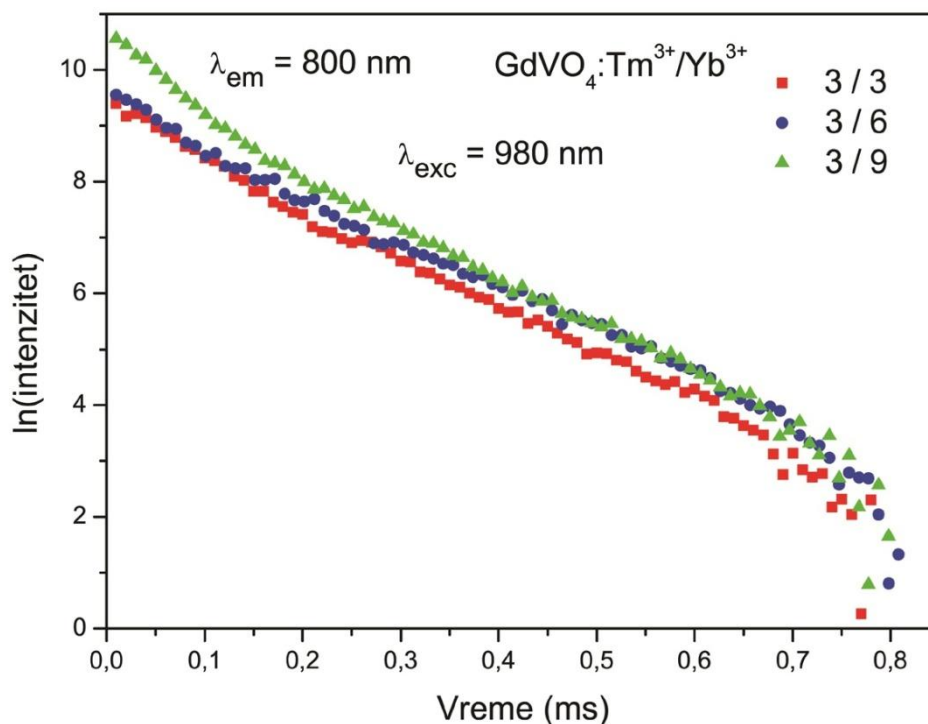
UC plava emisija naših sistema kvalitativno je slična emisiji koja je uočena u drugim matricama koje sadrže Yb^{3+} i Tm^{3+} jone. Veliki intenzitet up-konverzione NIR emisije koja potiče od $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ prelaza jona Tm^{3+} nosi u sebi potencijalni laserski materijal. Guel i saradnici su ispitivanjem anti-Stoksove emisije sistema $\text{KGd}(\text{WO}_4):\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ uočili plavu emisiju na 476 nm (ekscitacija na 940 nm), 650 nm i 802 nm. Poznato je da je $\text{KGd}(\text{WO}_4)$ dobar matrični materijal za lasere čvrstog stanja [243-246]. Pokazali su da se pri konstantnoj koncentraciji jona Tm^{3+} povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona povećava i intenzitet plave emisije, takođe i emisije na 648 nm i 800 nm. Kod njih nije uočeno gašenje luminescencije pri većim koncentracijama jona ko-dopanta (senzibilizatora).

Krive vremena života za prelaz ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ (800 nm) prikazane su na slici 4.7 za DC emisiju i na slici 4.8 za UC emisiju. Utvrđeno je da ove krive pokazuju eksponencijalno ponašanje prvog reda za sve uzorke. Izračunata vremena života emisije data su u tabeli 4.1. Vrednosti vremena života na 475 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) i 648 nm (${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{F}_4$) približno su iste i iznose oko 80 μs , ali je vreme života nešto veće na talasnoj dužini od 800 nm i iznosi oko 100 μs .



Slika 4.7. Vremena života $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (3/0; 3/3; 3/6; 3/9)-ko-dopiranih prahova GdVO_4 za emisiju na 800 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) sa ekscitacijom od 320 nm.

Dobijene vrednosti za vremena života up-konverzije luminescencije kod uzoraka koji su dopirani $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ su slične sa vrednostima (10-100 μs) koje su prikazane u literaturi [247-249].



Slika 4.8. Vremena života $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (3/0; 3/3; 3/6; 3/9)-ko-dopiranih prahova GdVO_4 za emisiju na 800 nm (${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$) sa ekscitacijom od 980 nm.

Tabela 4.1. Dobijene vrednosti vremena života svih emisija prahova $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pri ekscitaciji od 320 i 980 nm.

GdVO ₄ ko-dopirani Tm ³⁺ (mol%)/Yb ³⁺ (mol%)	Vreme života (ms)					
	Ekscitacija 320 nm			Ekscitacija 980 nm		
	475 nm, ¹ G ₄ → ³ H ₆	648 nm, ¹ G ₄ → ³ F ₄	800 nm, ³ H ₄ → ³ H ₆	475 nm, ¹ G ₄ → ³ H ₆	648 nm, ¹ G ₄ → ³ F ₄	800 nm, ³ H ₄ → ³ H ₆
3 / 0	0,085	0,081	0,108	-	-	-
3 / 3	0,066	0,064	0,097	0,071	0,742	0,116
3 / 6	0,078	0,076	0,098	0,086	0,087	0,124
3 / 9	0,073	0,075	0,097	0,091	0,071	0,106

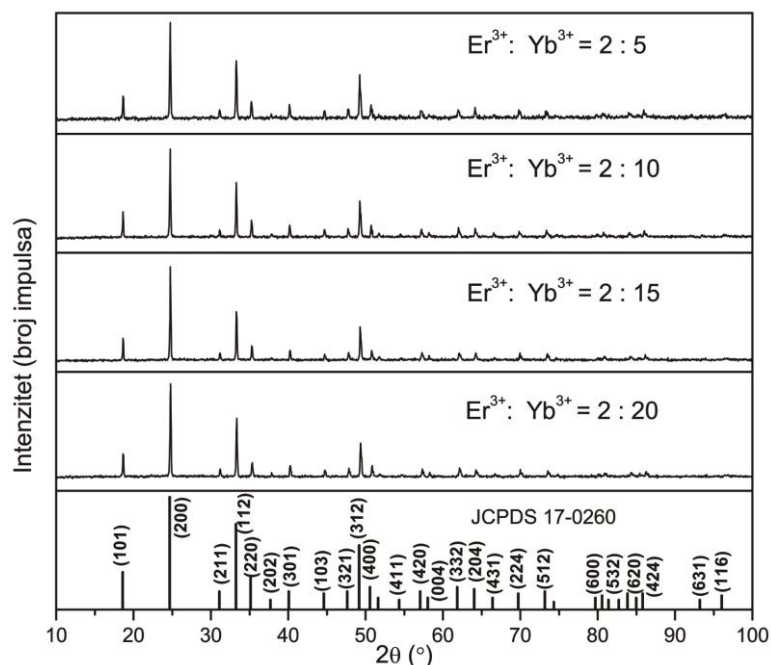
4.2.2. Sistem GdVO₄: Er³⁺, Yb³⁺

Prahovi $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sintetisani su metodom reakcije u čvrstoj fazi (odjeljak 3.1.1) i podeljeni u tri serije: Serija 1 sadrži uzorke sa 2 mol% jona Er^{3+} i različitim koncentracijama x-mol% (x = 5; 10; 15; 20) senzibilizatora Yb^{3+} , Serija 2 obuhvata

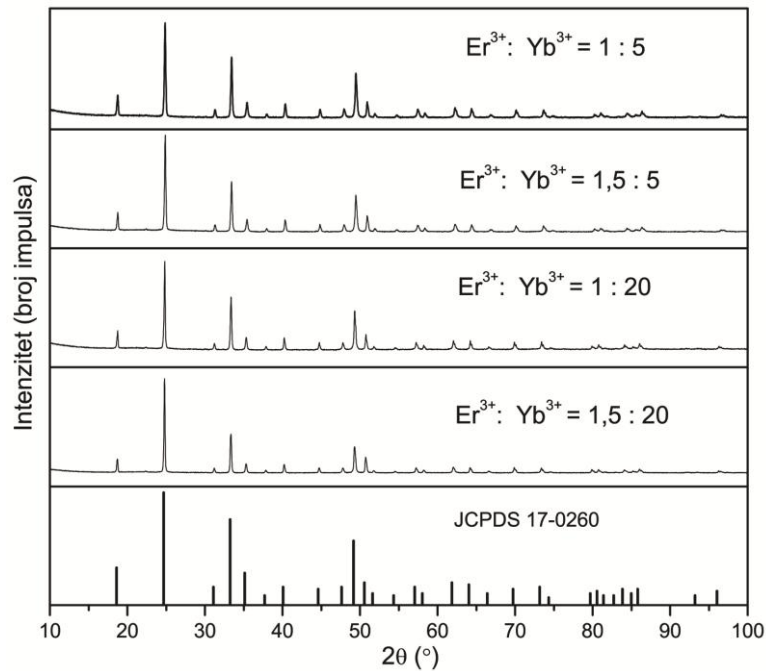
uzorke sa različitim koncentracijama x-mol% ($x = 1; 1,5; 2$) jona Er^{3+} i 5 mol% jona Yb^{3+} , dok Serija 3 sadrži uzorke sa različitim koncentracijama x-mol% ($x = 1; 1,5; 2$) Er^{3+} jona i 20 mol% jona Yb^{3+} .76

4.2.2.1. Rendgeno-strukturna analiza

Na slikama 4.9 i 4.10 predstavljeni su uporedni difraktogrami prahova iz sve tri serije $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -ko-dopiranih uzoraka GdVO_4 koji su dobijeni prilikom XRD analize. Svi difraktogrami potvrđuju da je sintetisana čista faza GdVO_4 , pošto nema pikova koji pripadaju nekim drugim fazama, što ukazuje na to da su se Er^{3+} i Yb^{3+} joni uspešno ugradili u matricu GdVO_4 i time supstituisali Gd^{3+} jone. Uski i intenzivni pikovi ukazuju na dobru kristaliničnost. Takođe, difraktogrami jasno pokazuju da se struktura potpuno slaže sa tetragonalnim ZrSiO_4 -cirkonatnim tipom stukture GdVO_4 [240]. (prostorna grupa $I4_1/amd$, $Z = 4$) [241] koja odgovara referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260. Milerovi indeksi kristalografskih ravni svih difrakcionih pikova su označeni iznad vertikalnih linija koje predstavljaju referentnu karticu, odnosno položaje difrakcionih maksimuma za kompaktni GdVO_4 materijal.



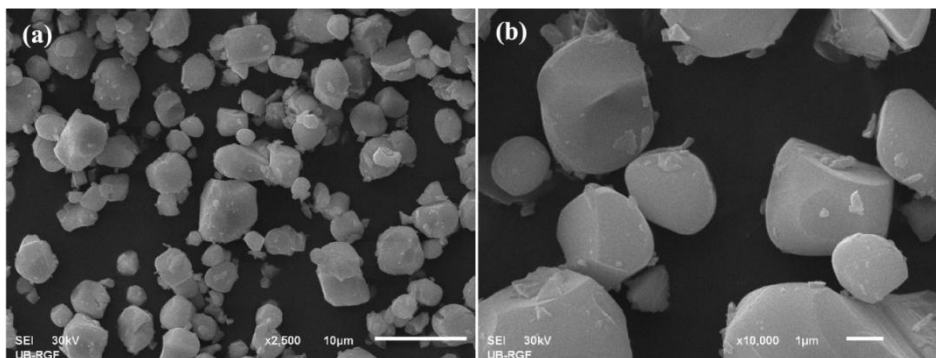
Slika 4.9. Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za Seriju 1 mikrokristala $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji su dobijeni sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi.



Slika 4.10. Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za Seriju 2 i Seriju 3 mikrokristala $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji su dobijeni sintezom pomoću reakcije u čvrstoj fazi.

4.2.2.2. Karakterizacija mikrostrukture

Pomoću SEM-a ispitivana je mikrostruktura sintetisanih prahova. Na slici 4.11 prikazani su reprezentativni SEM mikrografi uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pri različitim uvećanjima (2500 i 10000 puta), sa kojih se vidi da se mikrokristali sastoje od nepravilnih (deformisanih) sfernih čestica sa prosečnim prečnikom od 2 μm do 8 μm . Veličina kristalita izračunata je iz širine poluvisine difrakcionog pika koji je dobijen XRD analizom pomoću Debaj-Šererove formule (vidi jednačinu 3.2).



Slika 4.11. SEM mikrografi mikrokristala $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pri uvećanju od a) 2500 puta; b) 10000 puta.

4.2.2.3. Optičke osobine

Dobro je poznato da optičke osobine luminescentnih materijala u velikoj meri zavise i od materijala domaćina, a i elektronske strukture i koncentracije jona dopanta [250, 251].

U okviru ove doktorske disertacije, proučavali smo efekat različitih koncentracionih odnosa između jona dopanta (Er^{3+}) i jona senzibilizatora (Yb^{3+}) na luminescentne osobine mikrokristala GdVO_4 koji su dopirani $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jonima, a u cilju promene i poboljšanja intenziteta zelene DC i UC emisije. Ispitivanja su izvršena na uzorcima sa različitim koncentracijama (između 1 i 2 mol%) jona Er^{3+} kao emitujućeg dopanta i različitim koncentracijama (između 5 i 20 mol%) Yb^{3+} kao jona senzibilizatora. Snimljeni su fotoluminescentni spektri za ekscitaciju u bliskoj UV i NIR oblasti i dobijeni emisijski spektri u down-konverziji i up-konverziji za sve sintetisane $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ uzorke.

Na slici 4.12 prikazani su DC spektri uzoraka iz Serije 1, a na slici 4.13 DC spektri uzoraka iz Serije 2 $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -dopiranog GdVO_4 , pri talasnoj dužini ekscitacije od 320 nm. Svi uzorci pokazuju dve jake emisije trake u zelenom spektralnom regionu na 525 nm i 552 nm, koje odgovaraju ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ elektronskim prelazima Er^{3+} jona. Sa promenom koncentracionog odnosa $\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$ menjao se i intenzitet zelene emisije. U cilju određivanja uticaja koncentracije jona Yb^{3+} na intenzitet zelene DC emisije, snimljena je Stoksova emisija uzoraka sa konstantnim sadržajem Er^{3+} (2 mol%) i promenljivom koncentracijom Yb^{3+} (5-20 mol%) (Serija 1), slika 4.12. Kao što se vidi, intenzitet obe emisije trake koje daju zelenu DC emisiju smanjuje se sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona i ima maksimalnu vrednost za uzorak sa molarnim odnosom 2:5 ($\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$). Da bi se ispitaio koncentracioni efekat Er^{3+} na intenzitet zelene DC emisije, sintetisana su i analizirana dva nova sistema sa nižim koncentracijama jona Er^{3+} (1 mol% i 1,5 mol%) i konstantnom koncentracijom jona Yb^{3+} (5 mol%), čiji su DC spektri prikazani na slici 4.13 (Serija 2). Kao što se vidi, u ovom slučaju, intenzitet zelene emisije povećava se za niže koncentracije jona Er^{3+} i dostiže maksimalnu vrednost za molarni odnos 1:5 ($\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$). Nakon ovog poređenja luminescentnih osobina uzoraka, sa slika 4.12 i 4.13, može se zaključiti da je najintenzivnija zelena emisija pri talasnoj dužini ekscitacije od 320 nm, dobijena za 1mol% Er^{3+} :5mol% Yb^{3+} -dopirani uzorak GdVO_4 . Tako da, molarni odnos 1:5

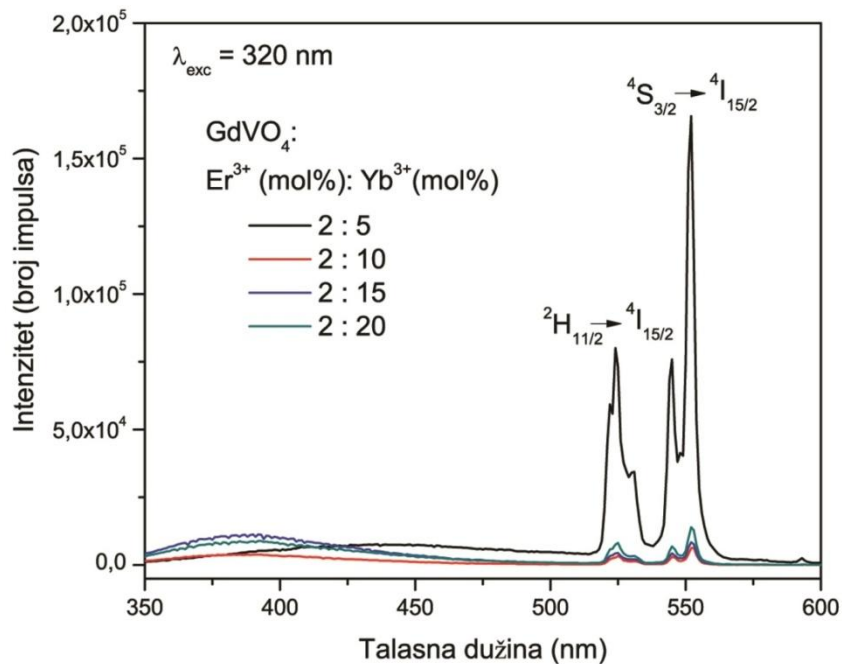
(Er³⁺:Yb³⁺) može biti optimalan koncentracijski odnos za proizvodnju materijala sa visokim intenzitetom zelene DC emisije.

Dobro je poznato da se pri ekscitaciji vanadatnih matrica od 320 nm javlja traka koja se može pripisati prenosu naelektrisanja sa pobuđenih kiseoničnih liganada (O²⁻) do centralnog atoma vanadijuma (V⁵⁺) u VO₄³⁻ grupi, što je slučaj i kod naših uzoraka (vidi sliku 4.13). Prema molekularno orbitalnoj teoriji, ovo odgovara prelazu sa ¹A₂ (¹T₁) osnovnog stanja na ¹A₁ (¹E) i ¹E (¹T₂) pobuđeno stanje VO₄³⁻ grupe, tj, u kristalnom GdVO₄ prvobitna T_d simetrija slobodnih VO₄³⁻ jona redukovana je do D_{2d} simetrije pod uticajem kristalnog polja, što izaziva cepanje degenerisanih nivoa VO₄³⁻.

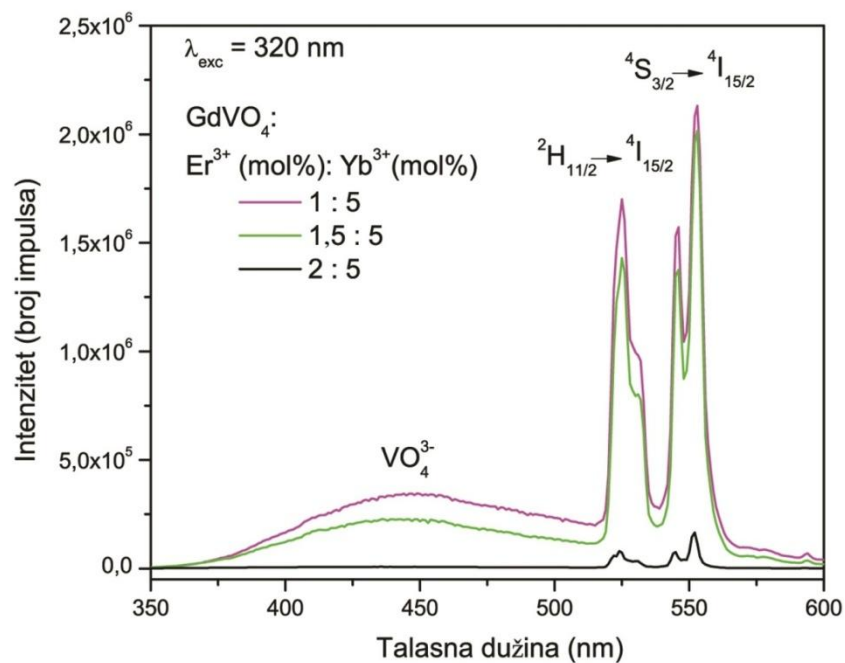
Kod luminescentnih materijala, posebno onih koji su dopirani jonima Er³⁺, idealan ko-dopantni jon za anti-Stoksovu emisiju je Yb³⁺ [252-255]. Iako je jon Er³⁺ jedan od najpopularnijih i najefikasnijih za procese anti-Stoksove emisije, jer njegovi ⁴I_{9/2} i ⁴I_{11/2} nivoi mogu biti lako populisani pomoću komercijalnih, jeftinih diodnih lasera velike snage, odgovarajući prelazi relativno su slabi pri pobudi lasera od 980 nm [88, 256]. Tako da, joni Yb³⁺ imaju funkciju odličnog senzibilizatora, jer poseduju krajnje jednostavnu energetsku strukturu sa samo dva stanja, ²F_{7/2} osnovno stanje i ²F_{5/2} pobuđeno stanje, koja su međusobno udaljena za 10000 cm⁻¹ (približne vrednosti kao one kod Er³⁺). Takođe, treba napomenuti i da joni Yb³⁺ imaju veoma veliki efikasni presek apsorpcije na oko 980 nm, u NIR oblasti (gde rade laserske diode velike snage) i da veoma efikasno prenose ekscitovanu energiju do Er³⁺ jona [242, 257].

Šematski prikaz procesa koji su odgovorni za UC emisiju jona Er³⁺ dat je na slici 4.14. Energija ⁴I_{11/2} nivoa Er³⁺ jona veoma je slična energiji ²F_{5/2} nivoa jona Yb³⁺. Zbog toga, i joni Er³⁺ i Yb³⁺ apsorbuju fotone talasne dužine od 980 nm. Međutim, poprečni presek apsorpcije ²F_{7/2} → ²F_{5/2} prelaza jona Yb³⁺ veći je nego za ⁴I_{15/2} → ⁴I_{11/2} prelaz Er³⁺ jona; zato joni Yb³⁺ apsorbuju većinu ekscitacione energije. Pobuđeni joni Yb³⁺ ili se relaksiraju do osnovnog nivoa (²F_{7/2}) ili učestvuju u prenosu energije do susednih Er³⁺ jona. Dakle, energetski nivoi jona Er³⁺ se popunjavaju putem apsorpcije osnovnog i pobuđenog stanja (GSA i ESA, odeljak 2.1.3.2) i prenosom naelektrisanja sa Yb³⁺ jona. Zbog dugo-živeće prirode pobuđenih nivoa Er³⁺, njegovi nivoi na višim energijama mogu se popunjavati nakon apsorpcije dva ili više fotona kombinacijom gore pomenutih procesa. Radijativna relaksacija ovih viših energetskih nivoa dovodi do UC emisije. U slučaju relaksacije sa ²H_{11/2} i ⁴S_{3/2} (jaka zelena emisija) i ⁴F_{9/2} (slaba

crvena emisija) na osnovni nivo ($^4I_{15/2}$) Er^{3+} ukupan proces UC zahteva apsorpciju dva fotona u svakom od slučajeva.

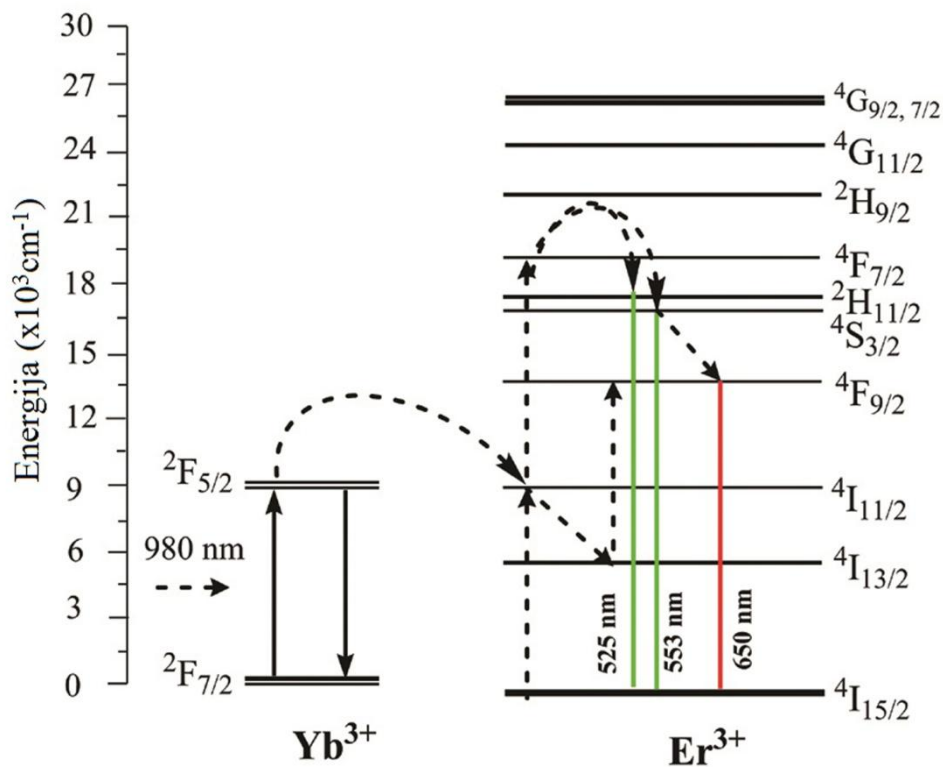


Slika 4.12. DC emisijski spektar za seriju sa promenljivom koncentracijom Yb^{3+} jona (5 mol%; 10 mol%, 15 mol% i 20 mol%) i 2 mol% Er^{3+} - dopiranih uzoraka $GdVO_4$ za ekscitaciju na $\lambda_{exc} = 320$ nm.

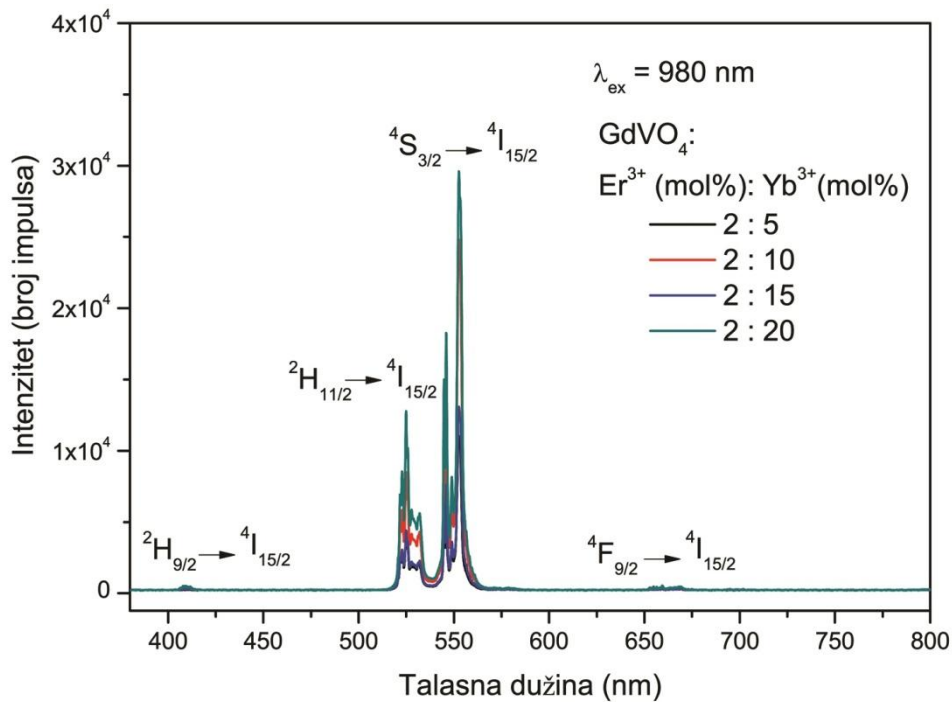


Slika 4.13. DC emisijski spektar za serije sa promenljivom koncentracijom Er^{3+} jona (1 mol%; 1,5 mol% i 2 mol%) i 5 mol% Yb^{3+} - dopiranih uzoraka $GdVO_4$ za ekscitaciju na $\lambda_{exc} = 320$ nm.

Na slici 4.15 i 4.16 predstavljeni su UC emisijski spektri mikrokristala $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ za Seriju 1 i Seriju 3. Svi emisijski spektri mereni su na sobnoj temperaturi, pri talasnoj dužini ekscitacije od 980 nm i identičnim uslovima, radi poređenja intenziteta UC emisije. Svaki UC spektrar sadrži dve jake zelene emisije na talasnim dužinama od 525 nm i 552 nm koje odgovaraju ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelazima i dve emisije slabog intenziteta, jednu ljubičastu na oko 410 nm i drugu crvenu na oko 660 nm koje odgovaraju ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelazima, respektivno [258].

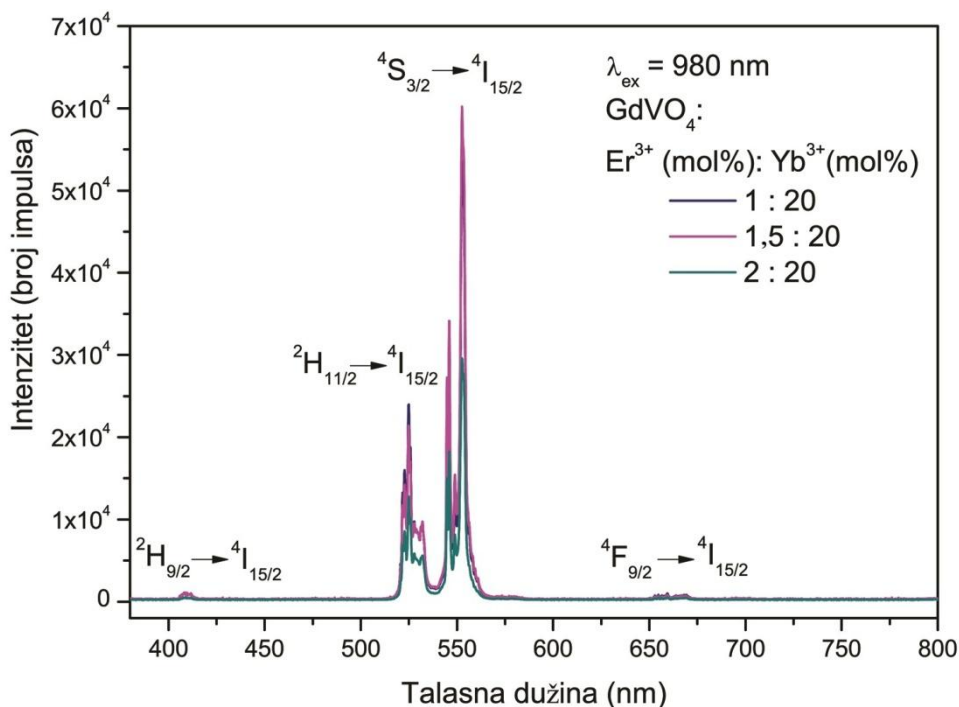


Slika 4.14. Energetski dijagram UC mehanizma jona Er^{3+} koji je senzibilisan jonom Yb^{3+} .



Slika 4.15. UC emisijski spektar za seriju sa promenljivom koncentracijom Yb^{3+} jona (5 mol%; 10 mol%, 15 mol% i 20 mol%) i 2 mol% Er^{3+} -dopiranih uzoraka GdVO_4 za ekscitaciju na $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm.

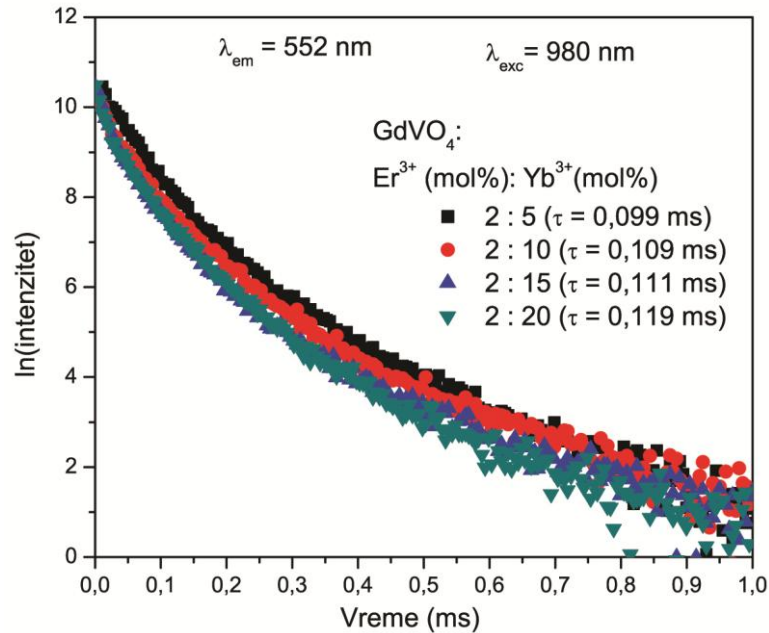
Da bi se ispitaio koncentracijski efekat Yb^{3+} jona na intenzitet zelene UC emisije, proučavane su optičke osobine uzoraka iz Serije 1 i dobijeni spektri su prikazani na slici 4.15. Intenzitet obe linije koje pripadaju UC emisiji u zelenoj oblasti se povećava sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona i dostiže svoju maksimalnu vrednost za uzorak sa molarnim odnosom 2:20 ($\text{Er}^{3+}:\text{Yb}^{3+}$) dopiranih mikrokristala GdVO_4 . Pokazano je da su emisije prelaza ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ veoma slabe i da ne zavise od promene koncentracije Yb^{3+} jona. Da bi se video koncentracijski efekat jona Er^{3+} na intenzitet zelene emisije, sintetisana su još dva nova uzorka sa nižom koncentracijom Er^{3+} jona (1 mol% i 1,5 mol%) i konstantnom koncentracijom jona Yb^{3+} (20 mol%), a dobijeni spektri predstavljeni su na slici 4.16 (Serija 3). U ovom slučaju, intenzitet zelene emisije prvo se povećava sa povećanjem koncentracije Er^{3+} jona i dostiže maksimum za koncentraciju od 1,5 mol%, dok dalje povećanje koncentracije jona Er^{3+} dovodi do smanjenja intenziteta zelene emisije. Nakon ovog poređenja, može se zaključiti da je najintenzivnija zelena UC emisija dobijena za 1,5 mol% $\text{Er}^{3+}:\text{20 mol% Yb}^{3+}$ -dopirani uzorak GdVO_4 , čija je vrednost intenziteta oko 2 puta veća nego za 2 mol% $\text{Er}^{3+}:\text{20 mol% Yb}^{3+}$ -dopirani uzorak GdVO_4 .



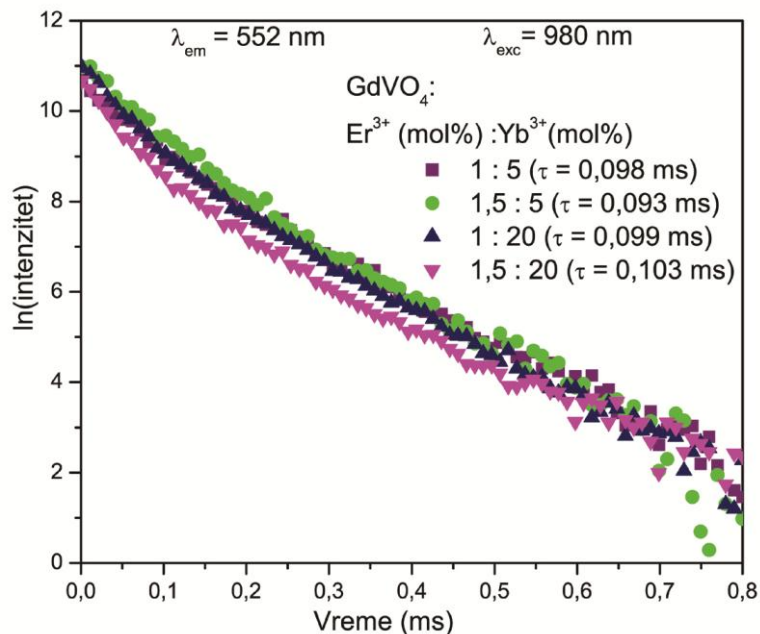
Slika 4.16. UC emisijski spektar za serije sa promenljivom koncentracijom Er^{3+} jona (1 mol%; 1,5 mol% i 2 mol%) i 20 mol% Yb^{3+} -dopiranih uzoraka GdVO_4 za ekscitaciju na $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm.

U ovoj doktorskoj disertaciji nije proučavan uticaj koncentracije jona Er^{3+} i Yb^{3+} na odnos intenziteta zelene i crvene emisije, kao što je to rađeno za sistem uzoraka $\text{GdVO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (odjeljak 4.2.1.3), jer je crvena emisija veoma slaba i ne zavisi od promene koncentracije Er^{3+} i Yb^{3+} jona. Na primer, ovaj odnos intenziteta za 1,5 mol% Er^{3+} , 20 mol% Yb^{3+} -dopirani uzorak GdVO_4 je oko 120. Što ukazuje na to da dobijeni materijal ima veoma veliku čistoću UC emisije zelene boje. Ova vrednost je oko tri puta veća nego ona koju je objavio Mahalingam sa saradnicima [259] za sličan sistem $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -dopirani nanokristalni GdVO_4 . Takođe, treba istaći da u seskvioksidu Y_2O_3 nanokristala ko-dopiranje sa $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pokazuje povećanje intenziteta crvene emisije na 660 nm, odnosno smanjenje odnosa između intenziteta zelene i crvene emisije i samim tim manju čistoću boja [260-262]. Tako da je od posebne važnosti dobijena čista zelena boja emisije u našim sistemima, jer ljudsko oko poseduje maksimalnu osetljivost u tom delu elektromagnetnog spektra, što potencijalno ove fosfore čini idealnim za široki spektar primena u poljima bioanalize i biomedicine.

Krive vremena života, snimane na sobnoj temperaturi, kao i izračunate vrednosti za sve tri serije $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -dopiranih mikrokristala GdVO_4 za ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelaz (552 nm) dati su na slikama 4.17 i 4.18.



Slika 4.17. Vremena života za seriju sa promenljivom koncentracijom Yb^{3+} jona (5 mol%; 10 mol%, 15 mol% i 20 mol%) i 2 mol% Er^{3+} -dopiranih uzoraka GdVO_4 za emisiju na 552 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) pri ekscitaciji od $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm.



Slika 4.18. Vremena života za serije sa promenljivom koncentracijom Yb^{3+} jona (5 mol% i 20 mol%) i promenljivom koncentracijom (1 mol% i 1,5 mol%) Er^{3+} -dopiranih uzoraka GdVO_4 za emisiju na 552 nm (${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) pri ekscitaciji od $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm.

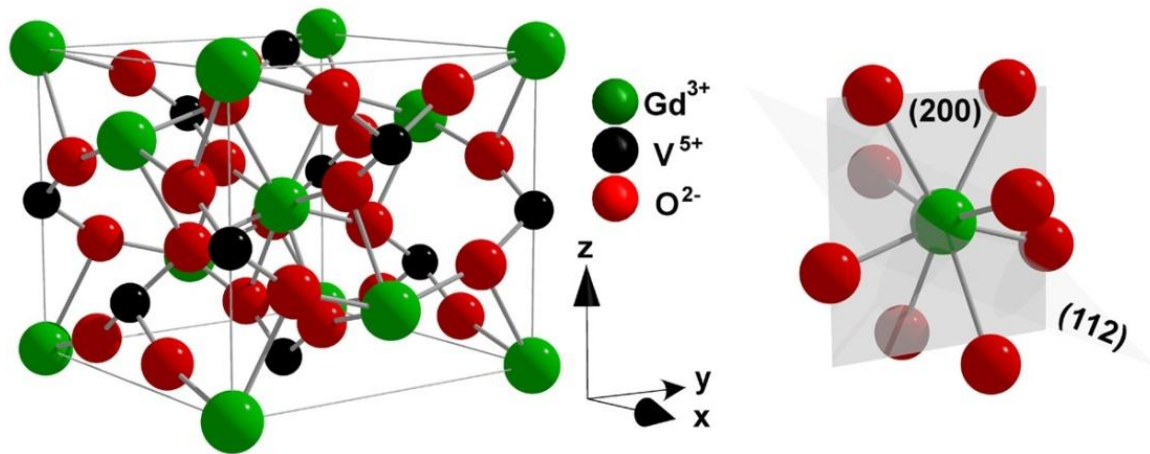
Utvrđeno je da ove krive vremena života (slike 4.17 i 4.18), pokazuju eksponencijalno ponašanje prvog reda za sve sintetisane uzorke. Vrednosti vremena života na talasnoj dužini od 552 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) iznose oko 100 μ s.

4.2.3. Sistem $GdVO_4: Er^{3+}, Yb^{3+}, Li^+$

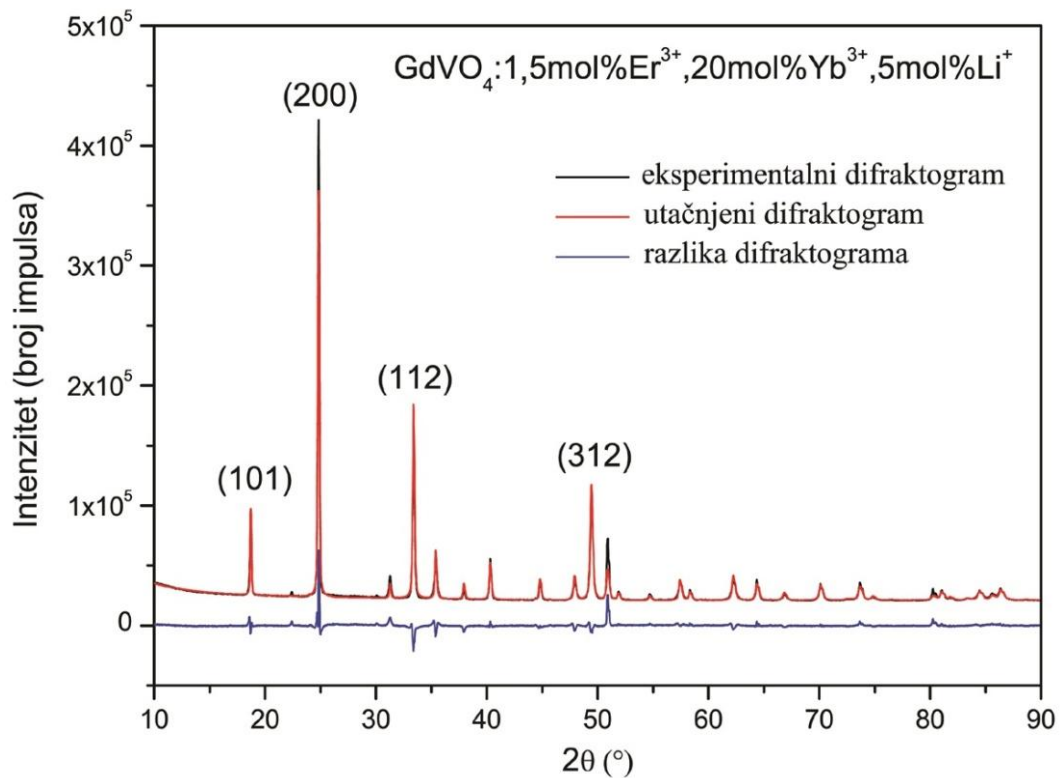
U cilju poboljšanja intenziteta emisije, sintetisani su prahovi $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ kopolirani jonima Li^+ (u koncentracijama od 0, 5, 10 i 15 mol%), na visokoj temperaturi metodom reakcije u čvrstoj fazi (tabela 3.3) i dodatno proučavane njihove morfološke, strukturne i optičke osobine.

4.2.3.1. Rendgeno-strukturna analiza

Pomoću analize XRD difraktograma, svih sintetisanih uzoraka $GdVO_4: Er^{3+}/Yb^{3+}/Li^+$, potvrđuje se da se $GdVO_4$ karakteriše tetragonalnim $ZrSiO_4$ -cirkonatnim tipom kristalne stukture [240] (prostorna grupa $I4_1/amd$, $Z = 4$, kao što je pokazano na slici 4.19) [241] koja odgovara referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260. Sa slike 4.19 vidi se da su joni V^{5+} u $[VO_4]^{3-}$ tetraedarski koordinisani za O^{2-} jone, dok su trovalentni Gd^{3+} katjoni (sa D_{2d} tačkasta simetrija) koordinisani sa osam O^{2-} tako da formira bidisvenoid. Trodimenzionalna struktura sastoji se od naizmeničnih GdO_8 dodekaedara koji imaju zajedničku ivicu sa VO_4 tetraedrima u čijem je samom centru vanadijum i formiraju lance paralelne c-osi [253]. Kada se joni Yb^{3+} i Er^{3+} inkorporiraju u martricu $GdVO_4$ ne dolazi do promene u tipu kristalne strukture, jer je $GdVO_4$ izostrukturalan i sa $YbVO_4$ i sa $ErVO_4$. Strukturni parametri oba uzoraka $GdVO_4:1,5mol\% Er^{3+}, 20mol\% Yb^{3+}$, bez i sa dodatkom jona Li^+ (do 15 mol%), analizirani su korišćenjem Ritveldove metode. Rezultati utičnjavanja dati su u tabeli 4.2, dok su reprezentativni eksperimentalni i utičnjeni difraktogrami, kao i njihova razlika prikazani na primeru sistema $GdVO_4:1,5mol\% Er^{3+}, 20mol\% Yb^{3+}, 5mol\% Li^+$ na slici 4.20.



Slika 4.19. Šematski prikaz GdVO₄ cirkonatnog-tipa kristalne strukture i koordinacije Gd³⁺ jona (D_{2d} tačkasta simetrija).



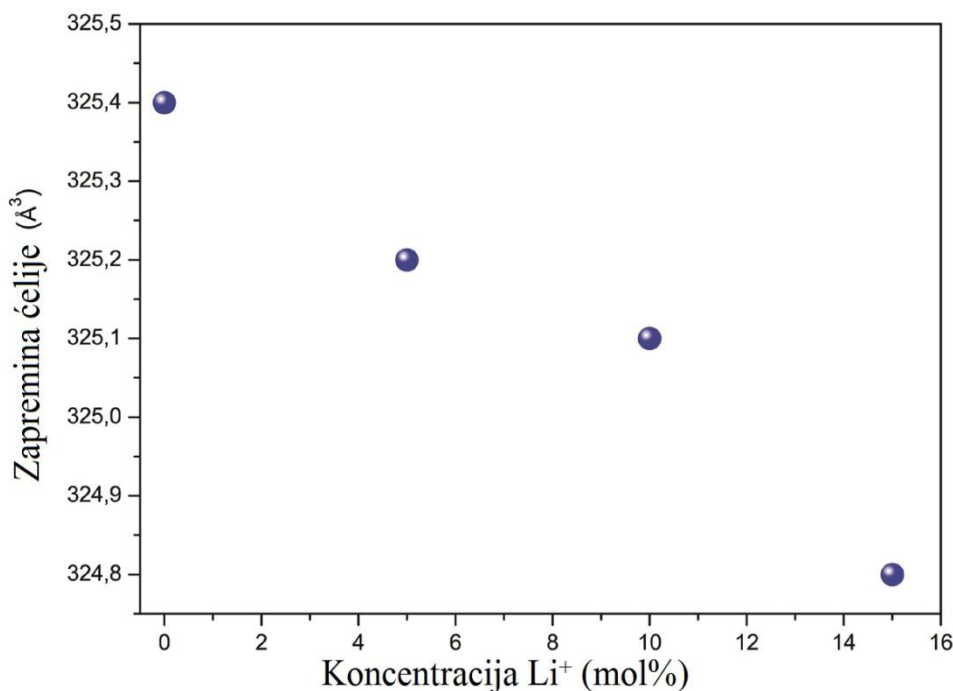
Slika 4.20. Difraktogram i struktorno utičnjavanje uzorka GdVO₄:1,5mol% Er³⁺, 20mol% Yb³⁺, 5mol% Li⁺ koji je sintetisan metodom reakcije u čvrstoj fazi; glavni difrakcioni pikovi su indeksirani prema referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260.

Tabela 4.2. Strukturni parametri sintetisanih uzoraka prahova $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}\text{-GdVO}_4$ bez i sa dodatkom Li^+ (5, 10, 15 mol%) jona koji su izračunati korišćenjem Ritveldove metode.

	Bez Li^+	5 mol% Li^+	10 mol% Li^+	15 mol% Li^+
Veličina kristalita (nm)	56,0(5)	90,8(7)	92,8(2)	90,1(2)
a = b (Å)	7,173(6)	7,172(1)	7,170(1)	7,168(1)
c (Å)	6,323(5)	6,323(9)	6,323(1)	6,321(1)
V (Å ³)	325,4(7)	325,2(1)	325,1(2)	324,8(2)
Mikronaprezanje (%)	0,0622	0,287	0,2947	0,2944
R_p^a	2,096	3,289	3,866	3,063
R_{wp}^b	3,239	4,456	6,147	5,541
R_{Bragg}	4,499	5,017	5,239	4,625

R_p^a – Regresiona suma relativnih grešaka fitovanja.

R_{wp}^b – Regresiona suma kvadrata grešaka fitovanja.



Slika 4.21. Zavisnost zapremine ćelije uzorka, $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+},x\text{mol}\%\text{Li}^+$ sa promenom koncentracije jona Li^+ ($x = 0, 5, 10$ i 15 mol%).

Rezultati utičnjavanja (tabela 4.2) pokazuju da se nakon ko-dopiranja prahova $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ jonima Li^+ , veličina kristalita povećava, a

istovremeno smanjuju parametri kristalne rešetke. Pošto, lokalna simetrija (prva koordinaciona sfera) oko jona Re^{3+} ima najviše uticaja na njihove luminescentne osobine, zamena jona Gd^{3+} jonima Er^{3+} dovodi do emisije koja je karakteristična za D_{2d} tačkastu simetriju. Zahvaljujući tome što je jon Li^+ veoma mali, on može da zauzme bilo koji položaj u strukturi [263]: ili supstitucionalno, na mesto Gd^{3+} ili V^{5+} , ili intersticijalno. Kao rezultat toga, vrednosti parametra i zapremina jedinične ćelije se menjaju, tačkasta simetrija na mestu Gd^{3+} je poremećena i dolazi do pojave neravnoteže naelektrisanja u kristalu. U opštem slučaju, supstitucija dovodi do skupljanja kristalne rešetke domaćina, dok intersticijalno zauzimanje od strane Li^+ jona dovodi do širenja kristalne rešetke same matrice [264]. U našem slučaju, zapremina jedinične ćelije uzorka koji je ko-dopiran jonima Li^+ smanjuje se sa povećanjem koncentracije ko-dopiranih Li^+ jona (slika 4.21). U prisustvu Li^+ jona, brzina formiranja kristalita u materijalima se povećava (što je se može nazvati kao „flux efekat“) i može se zaključiti da se joni Li^+ ugrađuju u kristal uglavnom supstitucijom na mesto Gd^{3+} ili V^{5+} jona. Da bi se kompenzovalo naelektrisanje koje je poremećeno inkorporiranjem jona Li^+ , stvaraju se dodatni defekti. Moguće je, uz pomoć nekoliko mehanizama, kompenzovati naelektrisanje. Prema atomističkoj simulaciji Rezende i saradnika [265] postoji energetska sklonost Li^+ jona da se ugradi na mesto Gd^{3+} i da se ovo mesto kompenzuje $V_{\text{Gd}}^{\ddot{}}$ antipoložajem. Takođe, zbog male dimenzije Li^+ jona granična koncentracija inkorporiranja istog jona nije detektovana čak ni pri njegovim relativno visokim koncentracijama (15 mol%) koje smo koristili u našem radu. Međutim, i u drugim matricama kao što su: NaGdF_4 [264], Y_2O_3 [266], LaPO_4 [60], CaWO_4 [267] i CaMoO_4 [268] pokazalo se da visoka koncentracije ko-dopanta (Li^+) ne utiče na promenu njihove strukture. Već je pomenuto da se i dodatkom najmanje koncentracije Li^+ jona povećava veličina kristalita, poboljšava se kristaliničnost sintetisanih prahova i samim tim menja se lokalno okruženje Gd^{3+} jona, odnosno skraćuje se dužina veze katjon-kiseonik i povećava mikronaprezanje. Kod većih kristalita manji deo jona dopanta se nalazi u neposrednoj blizini površine kristalita, gde se energija, odnosno intenzitet emisije, može izgubiti u interakciji sa površinskim ligandima [269]. Tako u našem slučaju kod materijala koji je ko-dopiran sa 5 mol% Li^+ jona, veličina kristalita se povećava sa 56 nm na oko 90 nm u odnosu na materijal koji nije ko-dopiran Li^+ jonima. Dalje povećanje koncentracije jona Li^+ ne izaziva dodatne promene u veličini

kristalita. S obzirom, da je mikronaprezanje mera lokalne distorzije kristalne rešetke (varijacije d-razmaka), koja nastaja usled nesavršenosti unutar kristalne rešetke, uključujući šupljine i dislokacije, sama vrednost mikronaprezanja povećava se sa povećanjem koncentracije Li^+ jona (tabela 4.2), što sugeriše da Li^+ joni dovode do distorzije u kristalnoj rešetki. Vrednosti mikronaprezanja pokazuju isti trend u ponašanju kao i veličina kristalita. Ove vrednosti mikronaprezanja se povećavaju od oko 0,06 % za prahove bez jona Li^+ do oko 0,29 % kod prahova koji su ko-dopirani sa 5 mol% Li^+ jona i vrednost ostaje približno ista i pri većim koncentracijama ko-dopanta. Nasuprot tome, drugi strukturni parametri, kao što su zapremina jedinične ćelije i parametri kristalne rešetke, konstantno opadaju sa povećanjem ko-dopirajuće koncentracije jona Li^+ . Ove mikrostrukturne promene mogu poboljšati intenzitet fotoluminescencije jona dopanta pojačavanjući jačinu oscilacija optičkih prelaza [270] i smanjujući unutrašnju refleksiju na površini kristalita.

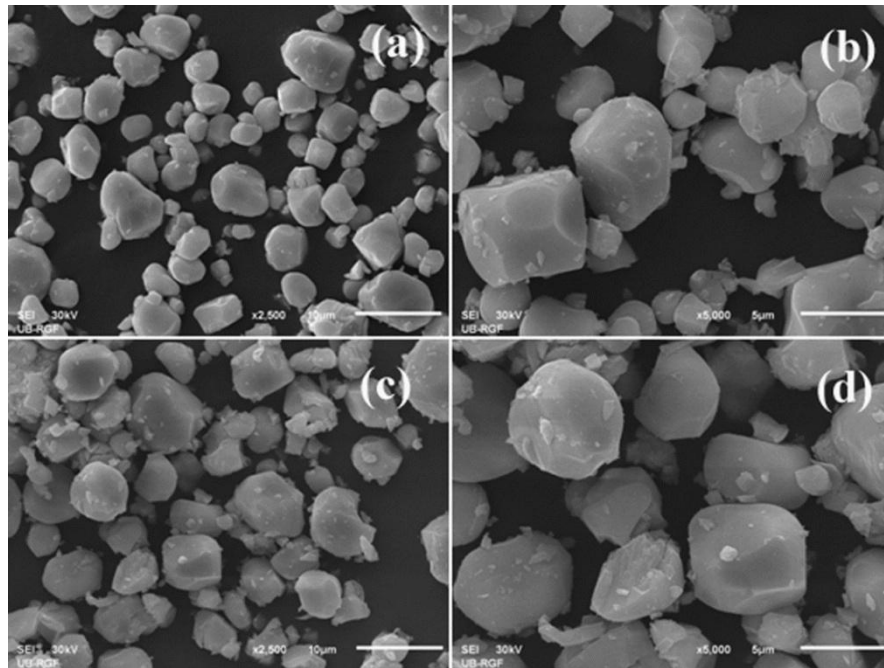
4.2.3.2. Karakterizacija mikrostrukture

Na slici 4.22 prikazani su SEM mikrografi prahova $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%, \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}, 5\text{mol}\% \text{Li}^+$, pri različitim uvećanjima (2500 i 5000 puta), sa kojih se vidi da se mikrokristali sastoje od komada nepravilnih (deformisanih) sfernih čestica sa prosečnim prečnikom od 1 μm do 8 μm , koji je izračunat iz širine poluisine difrakcionog pika pomoću Debaj-Šererove formule (jednačina 3.2).

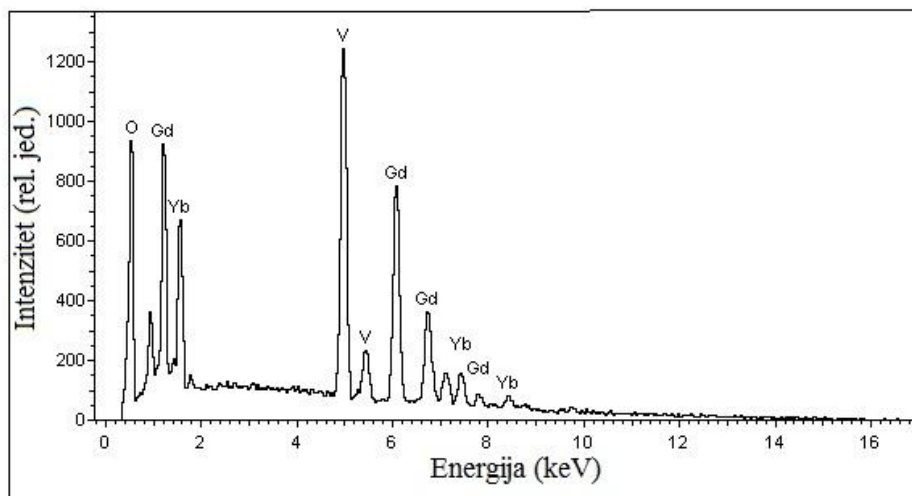
Kod uzoraka koji su ko-dopirani jonima Li^+ gustina pakovanja atoma na granici zrna manja je nego kod uzoraka bez ko-dopiranih jona Li^+ zbog veće veličine kristalita (90 nm umesto ~50 nm, kao što je navedeno u tabeli 4.2). Granice zrna deluju kao centri rasipanja svetlosti, a takođe služe da redukuju intenzitet boje luminescencije. Zbog toga, uzorci koji su ko-dopirani jonima Li^+ (sa manjim brojem atoma na granici zrna) imaju mogućnost intenzivnije emisije nego uzorci sintetisani bez Li^+ jona.

Hemijski sastav prahova analiziran je EDX metodom, slika 4.23, koja potvrđuje uspešno ugrađivanje jona dopanta (Er^{3+}) i ko-dopanta (Yb^{3+}): dobijeni atomski udeli od 12,96 at% za Gd, 17,12 at% za V, 66,85 at% za O i 3,07 at% za Yb. Ovo je još jedan dokaz o efikasnosti ko-dopiranja Er^{3+} i Yb^{3+} jona u matricu GdVO_4 pomoću sinteze metodom reakcije u čvrstoj fazi. EDX analiza ne može da detektuje litijum (ni vodonik i

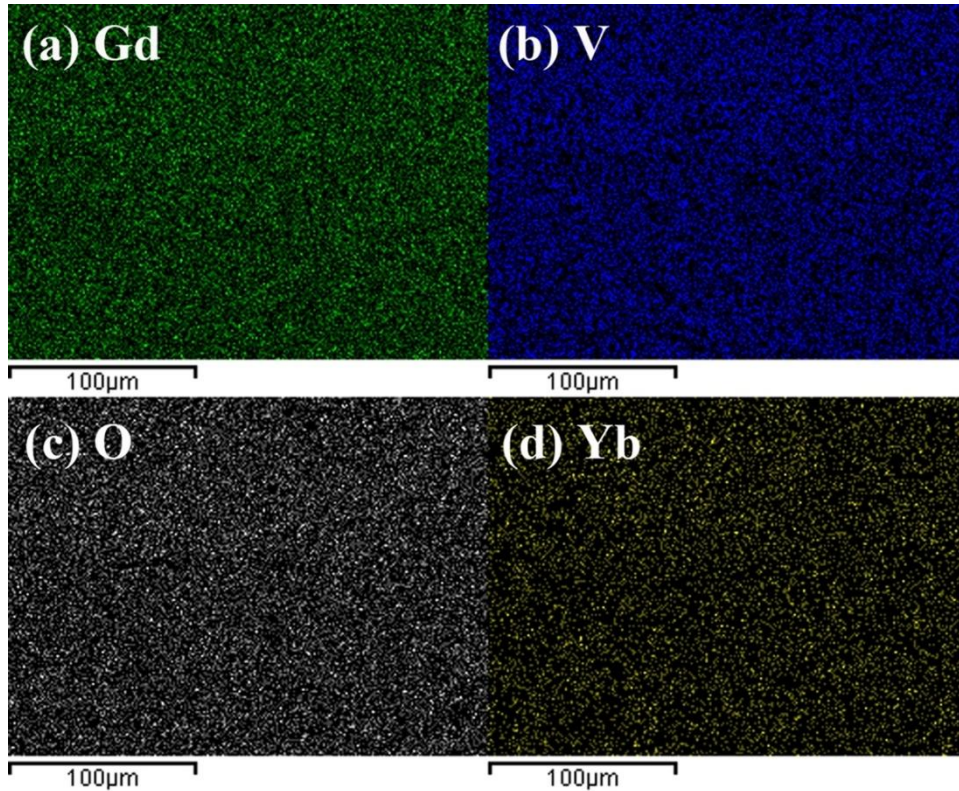
helijum) zbog njegove male energije emitovanja X-zraka. Takođe, homogenost ugradnje ovih dopanata po celom uzorku je proverena EDX tehnikom mapiranja. Na slici 4.24 prikazane su mape elemenata Gd, V, O i Yb koje su utvrđene kod uzorka $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}, 5\text{mol}\% \text{Li}^+$. Vidi se da su optički aktivni joni Er^{3+} i Yb^{3+} homogeno raspoređeni kroz uzorak, što je od velike važnosti za luminescentne osobine dobijenog materijala.



Slika 4.22. SEM mikrografi mikrokristala (a, b) $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ i (c, d) $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}, 5\text{mol}\% \text{Li}^+$ pri različitim uvećanjima (2500 i 5000 puta).



Slika 4.23. EDX spektar uzorka $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}/20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$.



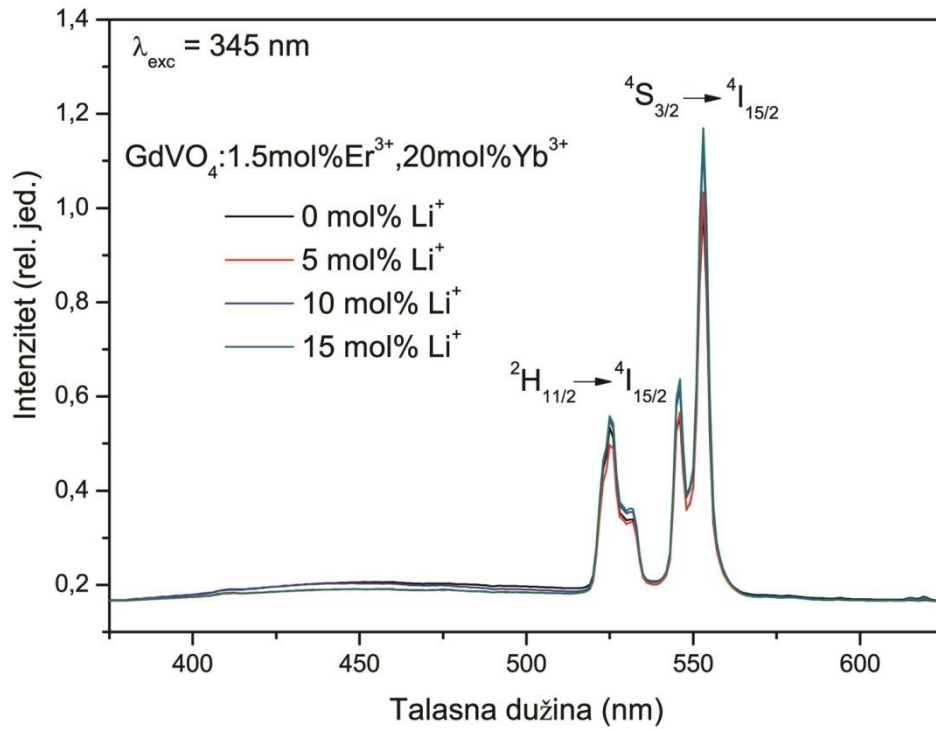
Slika 4.24. EDX mapiranje za (a) Gd, (a) V, (a) O, (a) Yb.

4.2.3.3. Optičke osobine

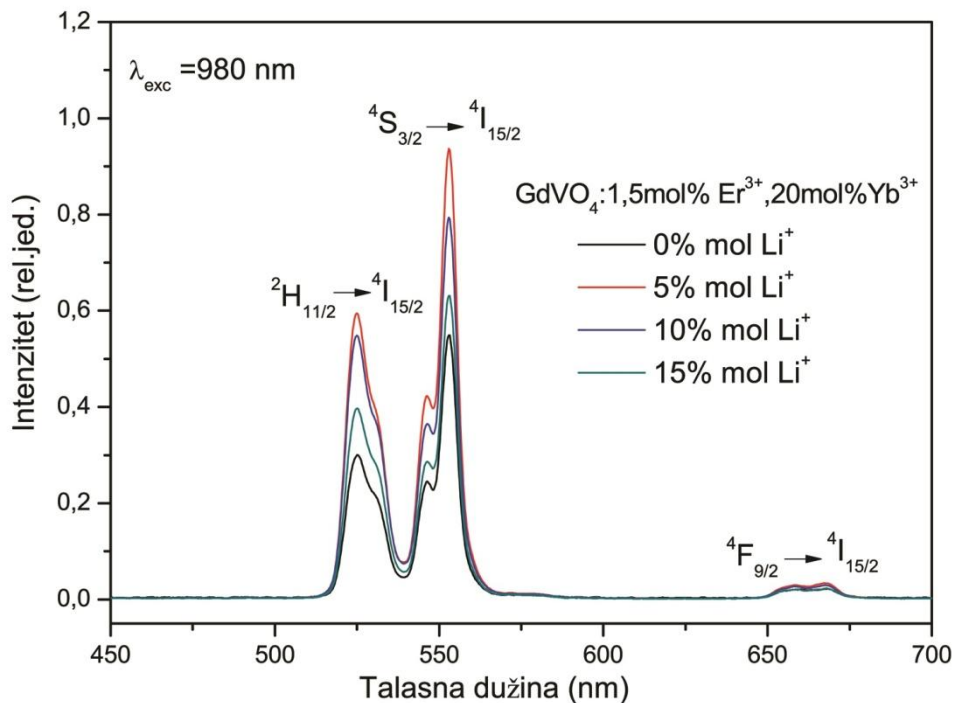
Snimanjem fotoluminescentnih spektara, ispitivali smo efekat ko-dopiranja različitim koncentracijama jona Li^+ u sistemu $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$, na intenzitet DC i UC emisije. Poređenjem uticaja koncentracije Yb^{3+} jona (između 5 i 20 mol%) i jona Er^{3+} (između 0,5 i 2 mol%) na intenzitet luminescencije, kako je već detaljno opisano u prethodnom odeljku (4.2.2.3), pokazalo se da koncencracije dopanta od 1,5 mol% Er^{3+} i 20 mol% Yb^{3+} daju najveći intenzitet luminescencije i za DC i za UC emisiju. Ovaj sastav materijala je zatim promenjen dodavanjem jona Li^+ (5, 10 i 15 mol%) i analiziran je koncentracioni efekat na intenzitet i DC i UC emisije, kao i na oblik emisionog spektra. Na slici 4.25 prikazan je emisioni spektar praha $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ ko-dopiranog različitim koncentracijama jona Li^+ (0, 5, 10 i 15 mol%), koji je dobijen pri talasnoj dužini ekscitacije od 345 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$). U datom opsegu merenja, DC emisioni spektri pokazuje dve emisione trake u zelenom spektralnom region (između 520 i 560 nm) sa maksimalnim vrednostima intenziteta luminescencije na oko 525 nm i 552 nm. Zelene emisione trake posledica su

${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ elektronskih prelaza jona Er^{3+} . Intenzitet ove emisije blago raste sa porastom koncentracije jona Li^+ u uzorku koji je ko-dopiran sa 15 mol% Li^+ , maksimalan intenzitet emisije veći je za oko 40 % u odnosu na uzorak bez Li^+ jona.

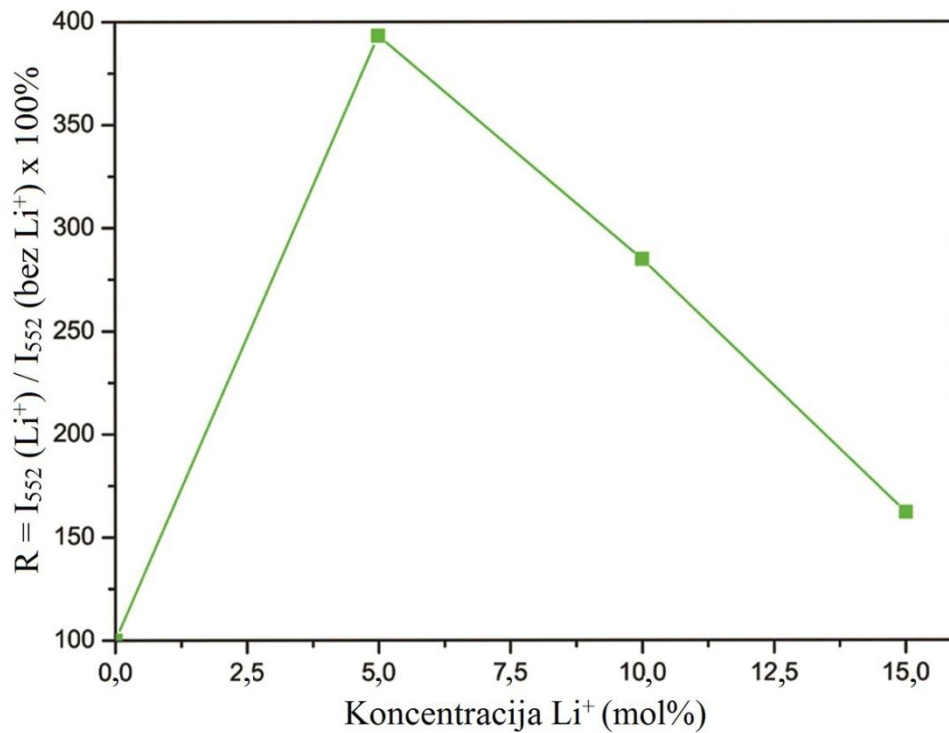
Pošto je veoma čest slučaj da UC emisija pokazuje nedovoljno visoke intenzitete za praktične primene, posebno u materijalima koji su dopirani jonima Re^{3+} , danas su mnoga istraživanja fokusirana na razvijanje novih, efikasnijih UC materijala kao i na poboljšanje već postojećih. Jedna od obećavajućih strategija, u cilju poboljšanja intenziteta UC emisije, zapravo i jeste ko-dopiranje materijala lakim alkalnim metalnim jonima, što je potvrđeno i analizom naših sistema. Na slici 4.26 prikazan je efekat ko-dopiranja Li^+ jona na intenzitet UC emisije koja je snimljena pri ekscitaciji na 980 nm ($\lambda_{\text{exc}} = 980$). Sekvencijonalnom apsorpcijom dva ili više fotona (preko intermedijarnog dugo-živećeg energetskog stanja Re^{3+} jona) emituje se svetlost manje talasne dužine od pobudne. U spektralnoj oblasti od 380 nm do 800 nm, pojavljuju se četiri karakteristične emisije jona Er^{3+} : dve zelene emisije (posledica ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ elektronskih prelaza), slaba crvena emisija (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) i slaba plava emisija (${}^4\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$). Zelena i crvena emisija rezultat su dvo-fotonskih UC procesa, dok plava emisija potiče od tri-fotonskih UC procesa. Dakle, uzorci ko-dopirani jonima Li^+ pokazuju značajno jaču UC emisiju. Najveći efekat, gde je intenzitet emisije četiri puta veći (u poređenju sa uzorkom bez Li^+), postignut je dodatkom 5 mol% Li^+ jona, što je prikazano na slici 4.27. Dalje, sa povećanjem koncentracije Li^+ jona intenzitet UC emisije se smanjuje; ali je i za 15% mol Li^+ jona taj intenzitet veći za oko 50 % u odnosu na sistem koji nije ko-dopiran Li^+ jonima. Najverovatnije objašnjenje za ovu pojavu je da u uzorcima koji su ko-dopirani velikim koncentracijama jona Li^+ postoji jedan deo Li^+ jona koji je dovoljno veliki da podstakne brz prenos energije sa domaćina na jon Er^{3+} , a samim tim i povećanje koncentracije kiseoničnih šupljina (mogu da pospeše energetski transfer) što dovodi do smanjenja kompetitivne apsorpcije [264].



Slika 4.25. Uporedni prikaz DC emisionih spektara uzorka $\text{GdVO}_4:1.5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ koji je ko-dopiran različitim koncentracijama jona Li^+ sniman pri $\lambda_{\text{exc}} = 345 \text{ nm}$.



Slika 4.26. Uporedni prikaz UCemisionih spektara uzorka $\text{GdVO}_4:1.5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ koji je ko-dopiran različitim koncentracijama jona Li^+ sniman pri $\lambda_{\text{exc}} = 980 \text{ nm}$.



Slika 4.27. Povećanje intenziteta zelene emisije ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ prelaz) u funkciji koncentracije jona Li⁺ kao ko-dopanta.

Oдавде se ukratko može zaključiti da prilikom dodatka Li⁺ jona dolazi do povećanja intenziteta DC i UC emisije.

Za razliku od UC emisije, povećanje intenziteta DC emisije stalno raste sa porastom koncentracije jona Li⁺. Međutim, sa Li⁺ ko-dopiranjem, veličina povećanja intenziteta emisije je manja za DC nego za UC za sve koncentracije Li⁺ (do 15 mol%, kada njihove veličine postaju uporedive). Stoga, razumno je pretpostaviti da je nekoliko procesa odgovorno za poboljšanu luminescenciju u uzorcima koji su ko-dopirani jonima Li⁺ i da oni doprinose jačanju intenziteta emisije u različitoj meri. Ko-dopiranjem sa 5 mol% jona Li⁺ postiže se najveće povećanje u intenzitetu emisije, kao i najveće povećanje veličine kristalita. Ova povezanost ukazuje na jak uticaj veličine kristalita na intenzitet UC emisije. Pri DC luminescenciji, emisija potiče od jona Er³⁺, a jon Yb³⁺ nema nikakvog uticaja, dok kod UC emisije Yb³⁺ joni imaju značajnu ulogu u apsorpciji bliskog infracrvenog zračenja i prenosa energije do jona Er³⁺. Zbog toga, razlika u jačini intenziteta emisije između DC i UC procesa ukazuje na to da ko-dopiranje jonima Li⁺ ima veliki uticaj na jon Yb³⁺. S obzirom da je koncentracija dopiranog Yb³⁺ jona veoma visoka (20 mol%), dodatak jona Li⁺ verovatno doprinosi raskidanju

(razdvajanju) uparenih jona Yb^{3+} ; a sparivanje jona Yb^{3+} naročito dovodi do smanjenja UC emisije [269].

U poslednjih nekoliko godina, intenzivno se radi na tome da se pojača intenzitet emisije pomoću ko-dopiranja materijala Li^+ jonima i do sada je to postiguto u sledećim sistemima: $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ i $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [266, 271-274]; $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [275]; $\text{Gd}_{2-x}\text{Y}_x\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ [276]; NaYF_4 dopiran sa $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [59]; $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Tm}^{3+}$ [277]; $\text{YVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [278, 279]; $\text{LaPO}_4:\text{Eu}^{3+}$ [60]; $\text{CaMoO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [268]; $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [280]; $\text{Y}_2\text{MoO}_6:\text{Eu}^{3+}$ [281]; $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$ [282]; $\text{Y}_2\text{SiO}_5:\text{Pr}^{3+}$ [269]; $\text{ZnO}:\text{Er}^{3+}$ [283]; $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$ [284]; $\text{BaTiO}_3:\text{Er}^{3+}$ [285]; $\text{CaZrO}_3:\text{Eu}^{3+}$ [286]; $\text{Y}_2\text{Zr}_2\text{O}_7:\text{Dy}^{3+}$ [287]; $\text{La}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Eu}^{3+}$ [61]; $\text{Y}_2\text{Ti}_2\text{O}_7:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [288]; i $\text{CaB}_2\text{O}_4:\text{Tb}^{3+}$ [289]. Nedavno, pokazana su i višenamenska optička svojstva super-tankih $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ GdVO_4 nanočestica [253]. Napori za poboljšanjem intenziteta emisije GdVO_4 (i drugih ortovanadata) koji je aktiviran jonima Re^{3+} i razumevanje mahanizama koji su odgovorni za povećanje intenziteta luminescencije, veoma su značajni za mnoge primene.

4.2.4. Sistem $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}, \text{Yb}^{3+}, \text{Li}^+$

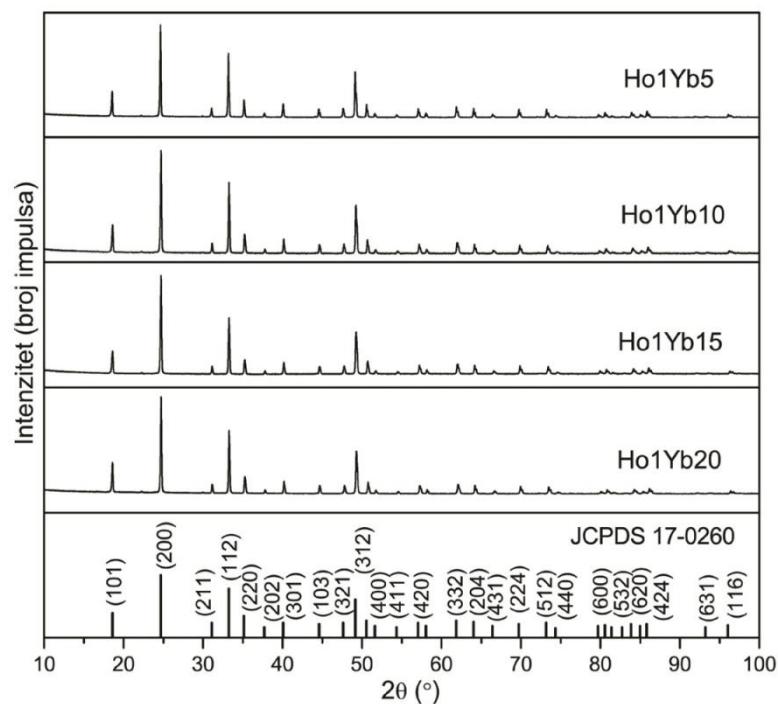
Uzorci prahova $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sintetisani su metodom reakcije u čvrstoj fazi na visokim temperaturama, sa različitim koncentracijama (između 0,5 i 2 mol%) Ho^{3+} jona kao emitujućeg dopanta i različitim koncentracijama (između 5 i 20 mol%) jona Yb^{3+} kao senzibilizatora. Kako bi se i u ovim sistemima proučavao uticaj ko-dopiranja Li^+ jonima. Materijali $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$ sintetisani su pod istim uslovima uz dodavanje Li^+ jona (5, 7,5,10 i 15 mol%). Eksperimentalne oznake dopiranih uzoraka GdVO_4 i njihovi odnosi jona dopanta (Ho^{3+} , Yb^{3+} i Li^+) dati su u tabeli 3.3. Analiziran je uticaj koncentracionog odnosa $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ kao i efekat koncentracije Li^+ jona na boju i razdvajanje emisije za procese DC i UC.

4.2.4.1. Rendgeno-strukturna analiza

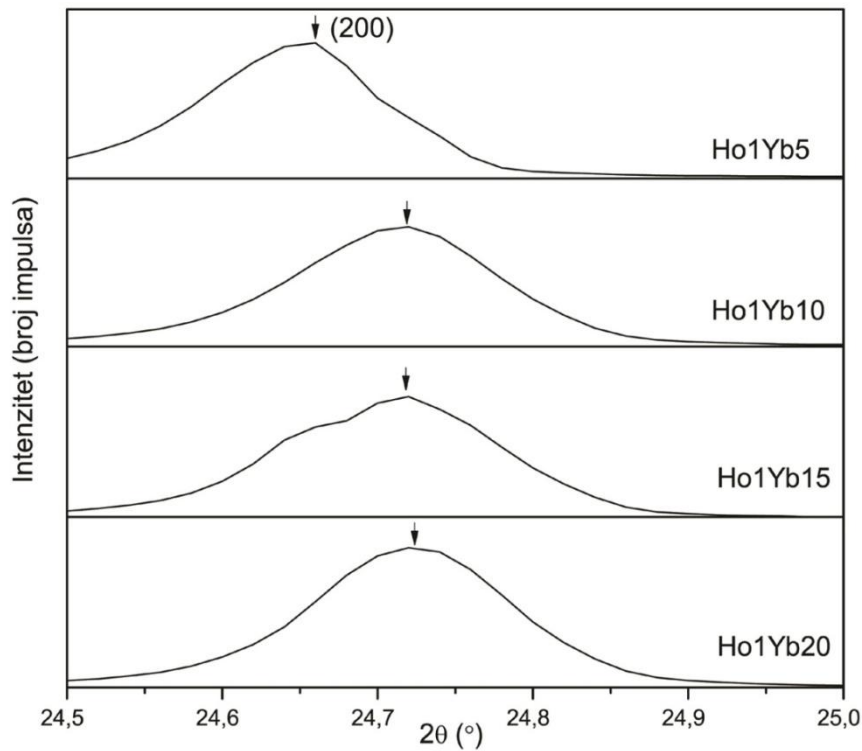
Na slici 4.28 dat je uporedni prikaz difraktograma uzoraka GdVO_4 koji je dopiran različitim koncentracionim odnosima jona Ho^{3+} i Yb^{3+} . Difraktogrami pokazuju da materijal kristališe u tetragonalni ZrSiO_4 -cirkonatni tip strukture [240], sa prostornom grupom $I4_1/amd$ [241], gde glavni pikovi odgovaraju referentnoj JCPDS kartici br. 17-

0260. Na difraktogramima su obeleženi i Milerovi indeksi kristalografskih ravni svih difrakcionih pikova. Ovi difraktogrami potvrđuju da je dobijena čista faza GdVO_4 , jer nisu pronađeni pikovi koji pripadaju nekim drugim fazama, što potvrđuje da su se Ho^{3+} i Yb^{3+} joni uspešno ugradili u matricu GdVO_4 i time supstituisali jone Gd^{3+} . Uski i intenzivni pikovi ukazuju na dobru kristaliničnost. Dalje, povećanjem koncentracije jona Yb^{3+} dolazi do pomeranja difrakcionog pika (200) ka većim vrednostima ugla 2θ (slika 4.29), kao posledica smanjenja konstante kristalne rešetke, koje nastaje zamenom Gd^{3+} jona (jonski radijus = 0,938 Å) sa jonima Ho^{3+} (jonski radijus = 0,901 Å) i Yb^{3+} (jonski radijus = 0,868 Å) [263].

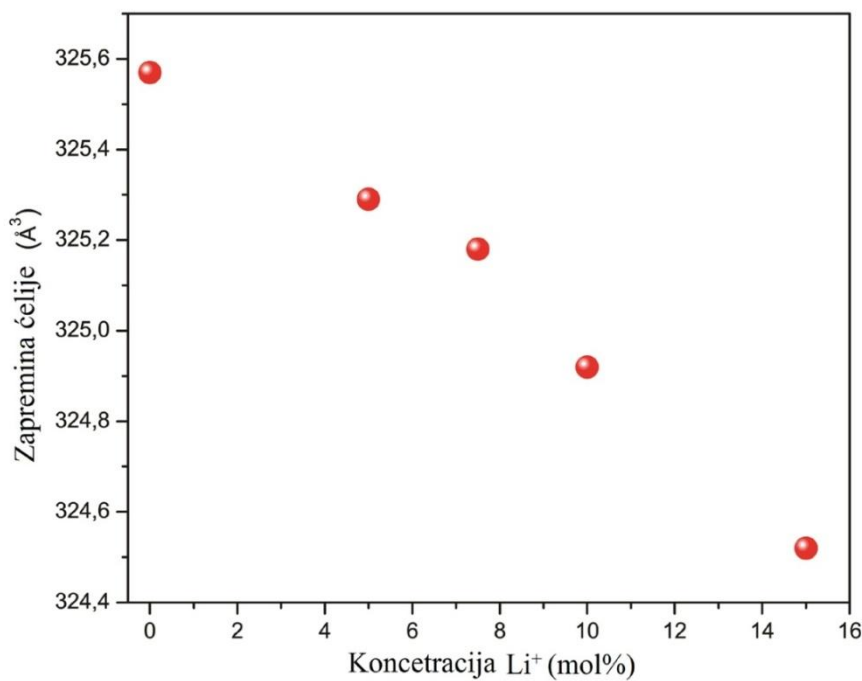
Takođe, promena parametara kristalne rešetke opaža se i kod uzoraka koji su ko-dopirani jonima Li^+ . Pošto jon Li^+ ima manji jonski radijus od jona Gd^{3+} on lako migrira kroz kristalnu rešetku i zauzima položaj Gd^{3+} ili položaje između njih (intersticijalne). Kao rezultat, zapremina jedinične ćelije uzoraka koji su ko-dopirani jonima Li^+ se smanjuje sa povećanjem koncentracije Li^+ jona (vidi sliku 4.30). Zbog svega navedenog, može se zaključiti, kao i u slučaju sistema $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, da se jon Li^+ inkorporira u kristal substitucijom položaja Gd^{3+} ili V^{5+} jona.



Slika 4.28. Uporedni prikaz XRD difraktograma za prahove GdVO_4 koji su dopirani različitim koncentracijama $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.



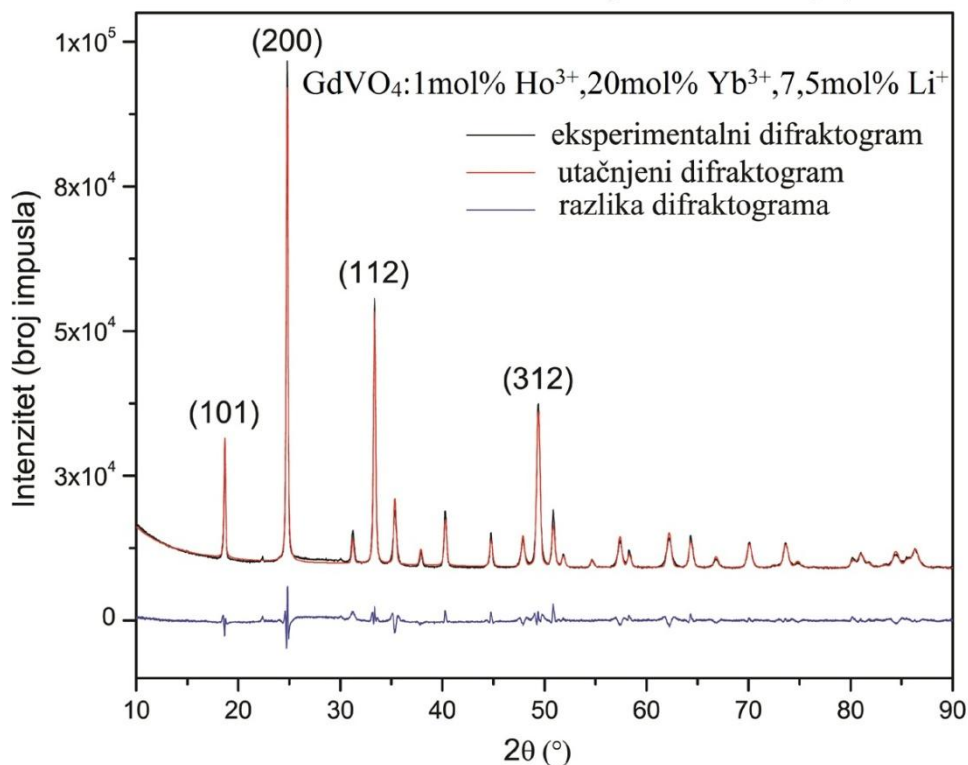
Slika 4.29. XRD difraktogrami prahova GdVO_4 : $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji su dopirani različitim koncentracijama $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ blizu $\theta = 24,7$, koji pokazuju pomeranje (200) difrakcionog pika sa povećanjem koncentracije dopanta.



Slika 4.30. Zavisnost zapremine ćelije uzorka GdVO_4 :1mol% Ho^{3+} ,10mol% Yb^{3+} nakon dopiranja različitim koncentracijama jona Li^+ .

Tabela 4.3. Strukturni parametri sintetisanih uzoraka prahova $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ bez i sa ko-dopiranim jonima Li^+ koji su izračunati korišćenjem Ritveldove metode.

	Ho1Yb2	Ho1Yb20L	Ho1Yb20Li7	Ho1Yb20Li	Ho1Yb20Li
	0	i5	,5	10	15
Veličina kristalita (nm)	58,5(5)	54,3(4)	43,6(6)	53,6(4)	64,3(3)
a = b (Å)	7,175(2)	7,173(3)	7,170(2)	7,169(3)	7,166(1)
c (Å)	6,324(4)	6,323(2)	6,324(2)	6,321(1)	6,319(2)
V (Å ³)	325,57	325,29	325,18	324,92	324,52
Mikronaprezanje (%)	0,054(2)	0,09(4)	0,079(5)	0,05(3)	0,359(1)
R _p ^a	1,70	1,92	1,84	1,93	1,53
R _{wp} ^b	2,73	3,15	3,17	3,23	2,49
R _{Bragg}	4,499	5,017	5,239	4,625	

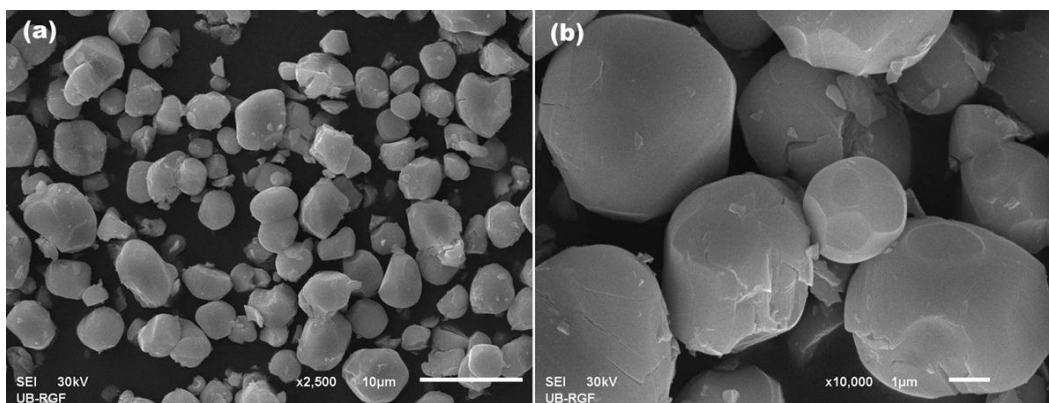


Slika 4.31. Difraktogram i struktorno utičnjavanje uzorka GdVO_4 (Ho1Yb20Li7,5); glavni difrakcioni pikovi su indeksirani prema referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260.

Parametri kristalne strukture uzorka HoYb_2O_7 koji su ko-dopirani jonima Li^+ u koncentracijama do 15 mol% izvedeni su iz XRD podataka pomoću Ritveldove metode (korišćenjem Topas Academic softvera). Rezultati analize sumirani su u tabeli 4.3, dok je reprezentativni utučnjeni difraktogram za uzorak $\text{HoYb}_2\text{O}_7\text{Li}_{7,5}$ prikazan na slici 4.31. Rezultati utučnjavanja jasno pokazuju smanjenje parametara kristalne rešetke nakon ko-dopiranja jonima Li^+ .

4.2.4.2. Karakterizacija mikrostrukture

Reprezentativni SEM mikrografi uzorka HoYb_2O_7 , pri malom i velikom uvećanju (2500 i 10000 puta), pokazuju da se prahovi sastoje od komadića nepravilnih (deformisanih) sfernih čestica sa prosečnim prečnikom od 2 μm do 8 μm (slika 4.32). Naime, svi sintetisani uzorci imaju slične morfologije.



Slika 4.32. SEM mikrografi uzorka HoYb_2O_7 pri uvećanju od a) 2500 puta; b) 10000 puta.

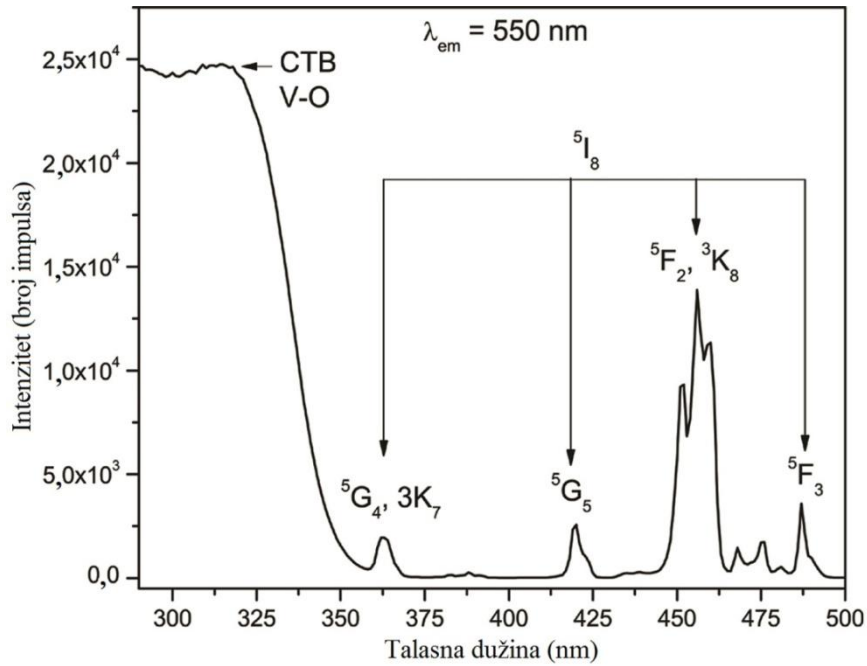
4.2.4.3. Optičke osobine

Luminescentna aktivacija dopiranjem jonima Re^{3+} obezbeđuje efikasnu emisiju različitih boja iz istog materijala, kroz DC i UC procese. Jon Ho^{3+} važan je kandidat za takvu aktivaciju, zbog njegove povoljne raspodele energetske nivoa. Radijativni prelaz elektrona sa $^5\text{S}_2$ nivoa jona Ho^{3+} na osnovni nivo ($^5\text{I}_8$) i nivo $^5\text{I}_7$ proizvodi zelenu i blisku infracrvenu emisiju na oko 545 nm i 750 nm, respektivno, dok radijativni prelaz sa $^5\text{F}_5$ nivoa jona Ho^{3+} na osnovni nivo pokazuje crvenu emisiju na 650 nm [290]. Međutim, samo nekoliko materijala koji su dopirani $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jonima emituju intenzivnu zelenu DC emisiju pri talasnim dužinama ekscitacije u UV oblasti i

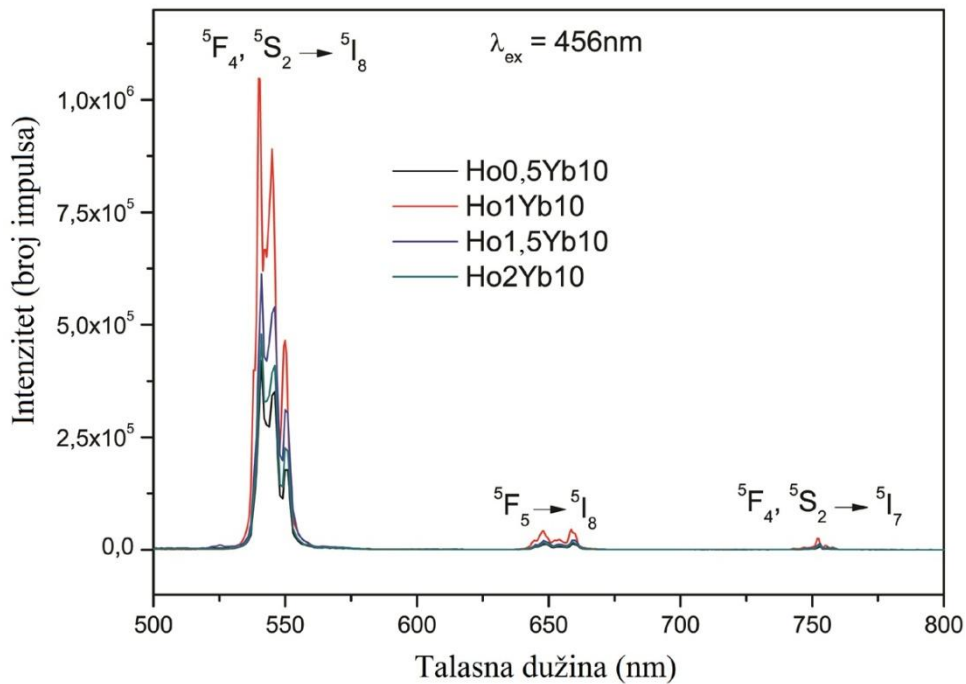
intenzivnu crvenu UC emisiju pri talasnim dužinama ekscitacije u bliskoj infracrvenoj oblasti. Generalno, za $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dopirane materijale, kao što je Y_2O_3 [291, 292], CaSc_2O_4 [293], $\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ [294], CaIn_2O_4 [295] i ZrO_2 [296], zelena emisija je dominantna i u DC i u UC emisionom spektru. Chung i saradnici [297] su dobili žutu UC luminescenciju u $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ko-dopiranom CaMoO_4 , dok samo neke $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dopirane matrice imaju dominantnu intenzivnu crvenu emisiju i slabu zelenu UC emisiju, kao što su: kristal YVO_4 [298], oksifluoridna stakla [299], monokristal $\text{Gd}_{0.9}\text{La}_{0.1}\text{VO}_4$ [300], kristali $\text{NaGd}(\text{WO}_4)_2$ [301], $\text{YF}_3\text{-BaF}_2\text{-Ba}(\text{PO}_3)_2$ staklo [302].

Snimanjem foltoluminescentnih spektara uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su sintetisani u ovoj disertaciji, pokazalo se da i matrica GdVO_4 dopirana kombinacijom Ho^{3+} i Yb^{3+} jona, daje intenzivnu crvenu emisiju. Na slici 4.33 predstavljen je tipičan ekscitacioni spektar jona Ho^{3+} u matrici GdVO_4 sniman za emisioni pik na 550 nm, u opsegu talasnih dužina od 290-500 nm. Spektar sadrži jaku, široku traku na oko 320 nm, koja potiče od apsorpcije VO_4^{3-} grupe, i uske trake u opsegu od 350-500 nm koje potiču od $f-f$ elektronskih prelaza jona Ho^{3+} . Među svim navedenim, najjača ekscitaciona traka nalazi se na 456 nm i rezultat je $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{F}_2, ^3\text{K}_8$ prelaza, dok su ostale ekscitacione trake smeštene na 362 nm, 419 nm i 487 nm i potiču od sledećih prelaza: $^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_4, ^3\text{K}_7, ^5\text{I}_8 \rightarrow ^5\text{G}_5$ i $^5\text{I}_8 \rightarrow ^3\text{F}_3$.

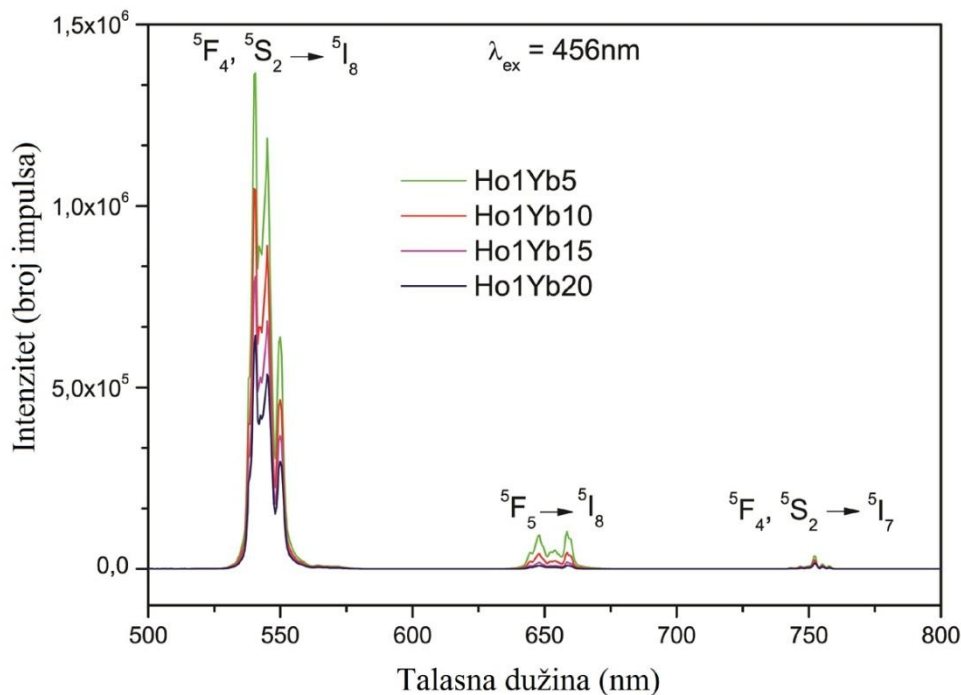
DC i UC spektri uzorka GdVO_4 koji su dopirani jonima $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, snimljeni na sobnoj temperaturi, prikazani su na slikama 4.34 - 4.37. Spektri se sastoje od emisionih traka čiji su maksimumi na 542 nm (zelena), 659 nm (crvena) i 755 nm (NIR), a potiču od $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8, ^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ i $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ prelaza Ho^{3+} jona, respektivno. DC spektri uzoraka sa promenljivom koncentracijom Ho^{3+} jona (0,5, 1,0, 1,5 i 2,0 mol%) i konstantnom koncentracijom jona Yb^{3+} (10 mol%) prikazani su na slici 4.34, dok su spektri uzoraka sa konstantnom koncentracijom Ho^{3+} jona (1 mol%) i promenljivom koncentracijom jona Yb^{3+} (5,0, 10,0, 15,0 i 20,0 mol%) dati na slici 4.35.



Slika 4.33. Ekscitacioni spektar Ho1Yb10 uzorka meren na 550 nm ($\text{Ho}^{3+}:^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$).



Slika 4.34. Uporedni prikaz DC emisionih spektara uzorka $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji je dopiran različitim koncentracijama jona Ho^{3+} sniman pri $\lambda_{\text{exc}} = 456 \text{ nm}$.

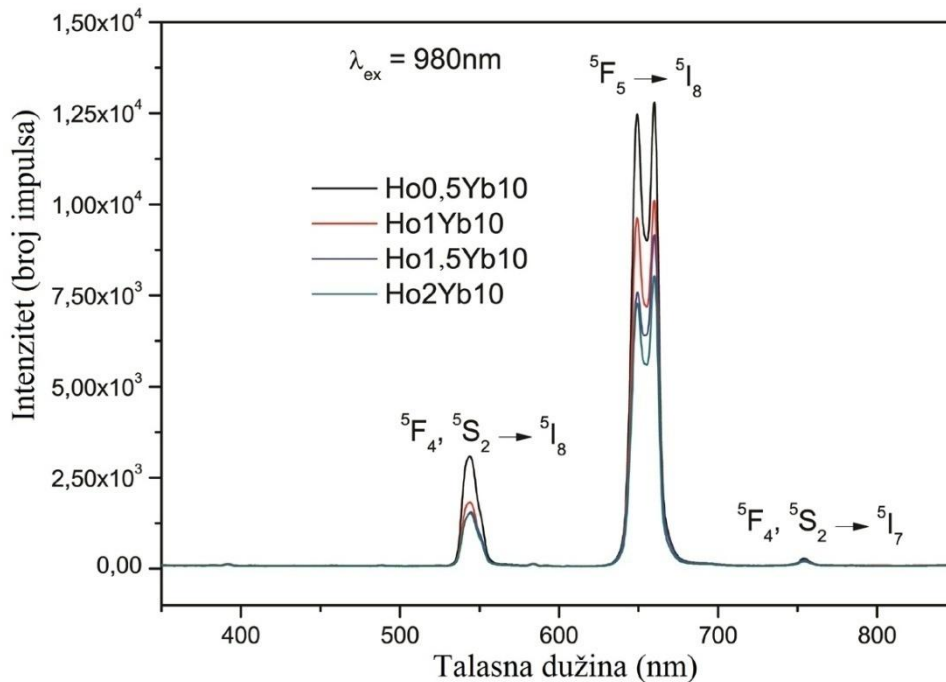


Slika 4.35. Uporedni prikaz DC emisionih spektara uzorka $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji je dopiran različitim koncentracijama jona Yb^{3+} sniman pri $\lambda_{\text{exc}} = 456 \text{ nm}$.

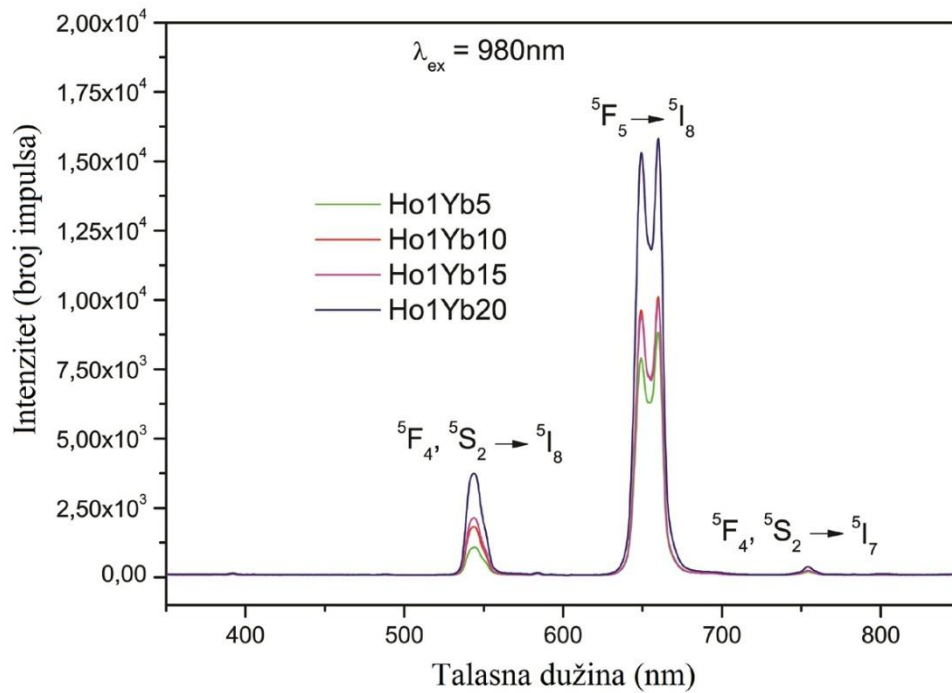
Na slici 4.34 uočeno je povećanja intenziteta zelene emisije sa porastom koncentracije jona Ho^{3+} . Maksimalna vrednost intenziteta emisije dostiže se pri koncentraciji od 1 mol% jona Ho^{3+} ; dalje povećanje koncentracije Ho^{3+} smanjuje intenzitet zelene emisije. Intenziteti crvene i NIR emisije jako su slabi i ne zavise u velikoj meri od koncentracije jona Ho^{3+} . U tabeli 4.4 sumirane su koordinate emisionih boja i intenziteti DC emisije. Iako jon Yb^{3+} ne doprinosi direktno procesu DC, slika 4.35 jasno pokazuje uticaj Yb^{3+} na intenzitet emisije kao i odnos intenziteta između zelene, crvene i bliske infracrvene emisije. Ovaj uticaj može biti posledica promene zapremine jedinične ćelije kristala GdVO_4 sa povećanjem koncentracije jona Yb^{3+} , koja menja kristalno polje oko jona Ho^{3+} . U ovom slučaju, intenzitet emisije se smanjuje sa povećanjem koncentracije jona Yb^{3+} , i udeo zelene emisije u totalnoj emisiji menja se od 90,5 % za 5 mol% Yb^{3+} do 96,6 % za 20 mol% Yb^{3+} , kao što je prikazano u tabeli 4.4.

Nakon ekscitacije zračenjem od 980 nm, najjača UC emisija javlja se u crvenoj oblasti na 659 nm i potiče od ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ elektronskog prelaza jona Ho^{3+} . Najintenzivnija emisija javlja se pri koncentraciji Ho^{3+} od 0,5 mol%, što je prikazano na slici 4.36. Kod UC procesa, koncentracija jona Yb^{3+} ima veliki uticaj na intenzitet emisije, pošto je jon

Yb^{3+} apsorbirao zračenje od 980 nm i preneo energiju na obližnji jon Ho^{3+} . Slika 4.37 prikazuje konstantan rast intenziteta UC emisije sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona. U tabeli 4.5 sumirane su koordinate UC emisionih boja, kao i procenat zastupljenosti zelene, crvene i bliske infracrvene emisije za uzorke GdVO_4 koji su dopirani različitim koncentracijama dopanta $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. U ovom slučaju, povećanje koncentracije Yb^{3+} jona dovodi do blagog smanjenja udela crvene emisije u celokupnoj UC emisiji. Naime, za razliku od većine fosfora, GdVO_4 dopiran $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ispoljava i jaku zelenu i jaku crvenu UC emisiju. Kao što je već prethodno navedeno iz literature, jaka crvena UC emisija obično se javlja kod sistema koji su dopirani Ho^{3+} i Yb^{3+} jonima za relativno velike koncentracije jona Ho^{3+} i objašnjena je pomoću procesa kros-relaksacije između različitih nivoa Ho^{3+} jona, što dovodi do inhibiranja zelene UC emisije [290, 297, 299-303]. U rezultatima iz ove doktorske disertacije, jasno se vidi da $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sistem daje veoma intenzivnu crvenu UC emisiju i to pri relativno malim koncentracijama jona Ho^{3+} , kao i za sve različite koncentracijske odnose između Ho^{3+} i Yb^{3+} jona, tabela 4.5.



Slika 4.36. Uporedni prikaz UC emisionih spektara uzorka $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji je dopiran različitim koncentracijama jona Ho^{3+} i konstantnom koncentracijom Yb^{3+} jona sniman pri $\lambda_{\text{exc}} = 980$ nm.



Slika 4.37. Uporedni prikaz UCemisionih spektara uzorka $GdVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ koji je dopiran različitim koncentracijama jona Yb^{3+} i konstantnom koncentracijom Ho^{3+} sniman pri $\lambda_{exc} = 980$ nm.

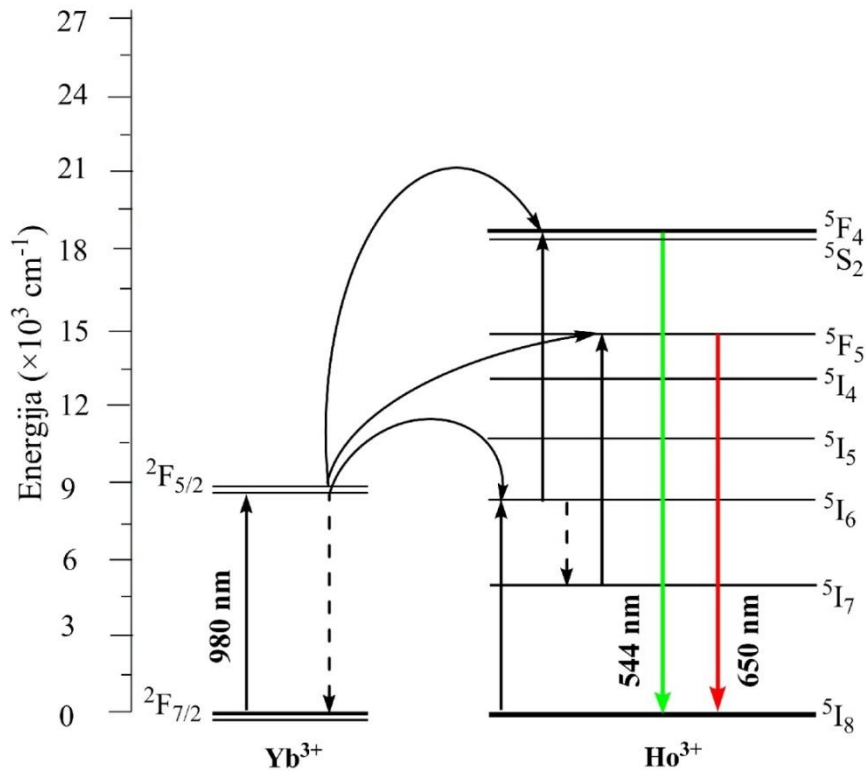
Tabela 4.4. Emisione CIE koodronate boja (x, y) i procentni udeo zelene, crvene i bliske infracrvene emisije za uzorke $GdVO_4$ dopirane jonima Ho^{3+}/Yb^{3+} pri različitim koncentracijama dopanta pri ekscitaciji na 345 nm.

Ho^{3+} (mol%)	Yb^{3+} (mol%)	x	y	Zelena	Crvena	NIR
				emisija (%) (542 nm) ($^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$)	emisija (%) (651 nm) ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8$)	emisija (%) (755 nm) ($^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7$)
0,5	10,0	0,264	0,660	95,2	4,0	1,8
1,0	10,0	0,267	0,714	93,7	5,2	1,1
1,5	10,0	0,269	0,686	94,6	4,3	1,1
2,0	10,0	0,269	0,683	94,7	4,4	0,9
1,0	2,0	0,273	0,713	90,5	8,3	1,2
1,0	15,0	0,265	0,716	95,7	3,1	1,2
1,0	20,0	0,266	0,623	96,6	2,1	1,3

Tabela 4.5. Emisione CIE koodronate boja (x, y) i procentni udeo zelene, crvene i bliske infracrvene emisije za uzorke GdVO₄ dopirane jonima Ho³⁺/Yb³⁺ pri različitim koncentracijama dopanta pri ekscitaciji na 980 nm.

Ho ³⁺ (mol%)	Yb ³⁺ (mol%)	x	y	Zelena	Crvena	NIR
				emisija (%) (542 nm) (⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₈)	emisija (%) (651 nm) (⁵ F ₅ → ⁵ I ₈)	emisija (%) (755 nm) (⁵ F ₄ , ⁵ S ₂ → ⁵ I ₇)
0,5	10,0	0,503	0,434	14,5	84,1	1,4
1,0	10,0	0,512	0,401	11,7	86,4	1,9
1,5	10,0	0,508	0,404	11,7	86,7	1,6
2,0	10,0	0,501	0,406	12,1	86,0	1,9
1,0	2,0	0,523	0,372	8,5	89,6	1,9
1,0	15,0	0,504	0,419	13,3	84,9	1,8
1,0	20,0	0,511	0,432	13,7	84,6	1,7

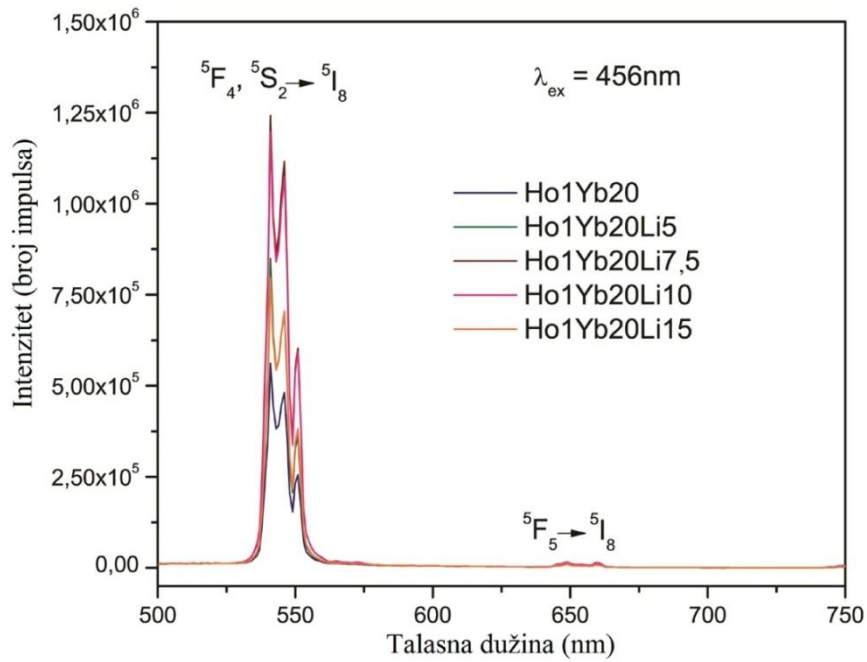
Objavljeno je nekoliko radova gde su opisani i mehanizmi UC emisije za Yb³⁺/Ho³⁺ dopirane materijale [290, 304]. Što se tiče sistema koji je opisan u ovoj doktorskoj disertaciji, mogući mehanizam UC procesa je sledeći: zbog dosta većeg sadržaja Yb³⁺ jona u odnosu na jone Ho³⁺, svaki jon Ho³⁺ okružen je sa nekoliko jona Yb³⁺ u mikrokrystalu GdVO₄. Prvo se Yb³⁺, kao jon senzibilizator, pobuđuje sa ²F_{7/2} na ²F_{5/2} nivo, pri apsorpciji NIR fotona od 980 nm (slika 4.38). Dalje, Yb³⁺ joni prenose energiju na susedne aktivatorske jone Ho³⁺, pobuđujući ih sa osnovnog (⁵I₈) na ⁵I₆ nivo. Za zelenu emisiju, joni Ho³⁺ direktno se pobuđuju na ⁵F₄, ⁵S₂ nivo apsorpcijom energije fotona lasera (apsorpcija pobuđenog stanja, ESA mehanizmom, vidi odeljak 2.1.3.2) [302]. Za crvenu emisiju, jon Ho³⁺ sa ⁵I₆ nivoa može se neradijativno relaksirati do ⁵I₇ nivoa; takođe, joni Ho³⁺ mogu biti pobuđeni na ⁵F₅ nivo apsorpcijom energije laserskih fotona. Prenos energije jona Ho³⁺ sa ⁵F₄, ⁵S₂ nivoa na osnovni nivo daje zelenu emisiju na 543 nm, dok prenos energije jona Ho³⁺ sa ⁵F₅ nivoa daje crvenu emisiju na 654 nm.



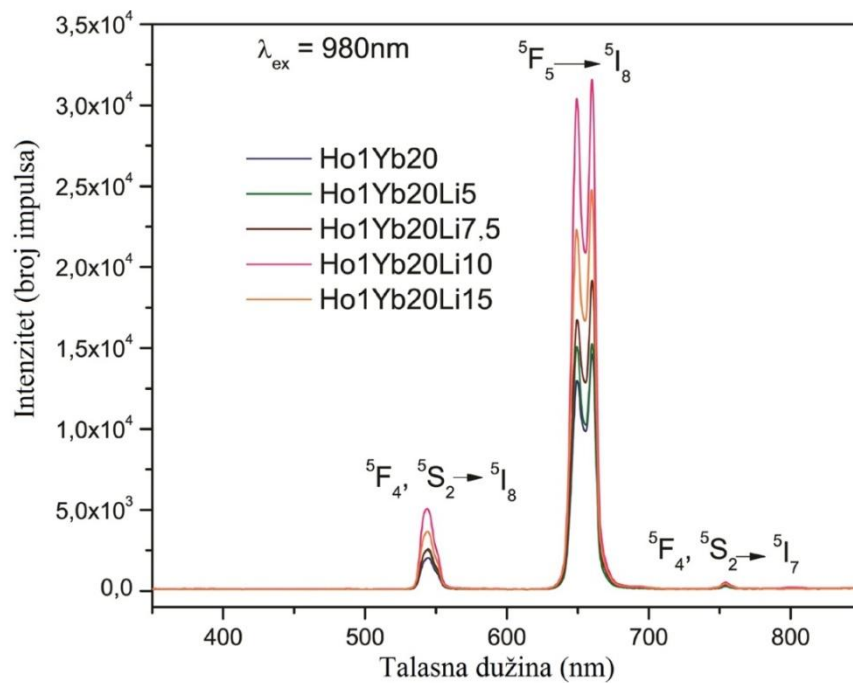
Slika 4.38. Energetski dijagram UC mehanizma između Yb^{3+} i Ho^{3+} jona.

Efekat inkorporiranja jona Li^+ u uzorak $\text{Ho}_1\text{Yb}_{20}$ na DC i UC emisiju prikazan je na slikama 4.39 i 4.40. Kao što se očekivalo, položaji glavnih emisionih traka ostaju konstantni i posle dodatka Li^+ u $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dopiran GdVO_4 . Kod DC (slika 4.39) intenzitet zelene emisije povećava se dodatkom Li^+ (do 7,5 mol% Li^+). Dalje povećanje koncentracije jona Li^+ dovodi do blagog smanjenja intenziteta zelene emisije. Intenzitet emisije u uzorku koji je ko-dopiran sa 7,5 mol% Li^+ je oko 2,2 puta veći nego u uzorku bez Li^+ jona. Pored toga, uzorci koji su ko-dopirani Li^+ pokazuju značajno jaču crvenu UC emisiju (slika 4.40). Najveći efekat postiže se dodatkom 10 mol% Li^+ jona, gde je intenzitet emisije više nego duplo veći u poređenju sa uzorkom koji je sintetisan bez Li^+ ko-dopiranja. Joni Yb^{3+} , koji okružuju jone Ho^{3+} , olakšavaju prenos energije (senzibilizatori), a kada su uzorci ko-dopirani Li^+ jonima, onda su ovi joni razdvojeni i značajnim brojem optički neaktivnih jona Li , pri čemu se izbegava gubitak energije. Efekat ko-dopiranja jonima Li^+ na intenzitet emisije, koordinate boja i razdvajanje emisije u DC i UC sumirani su u tabeli 4.6. Dijagram hromatičnosti 1931 CIE prahova $\text{GdVO}_4:1\text{mol}\% \text{Ho}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$, bez i sa ko-dopiranjem različitim koncentracijama jona Li^+ (5 mol%, 7,5 mol%, 10 mol% i 15 mol%), pri ekscitaciji od 456 nm i 980 nm,

prikazan je na slici 4.41. Sa dijagrama se jasno uočava razdvajanje boja emisije za down-konverziju (zeleno područje) i up-konverziju (crveno područje).



Slika 4.39. Uporedni prikaz DC emisijskih spektara za uzorak Ho1Yb20 koji je kodopiran različitim koncentracijama Li^+ jona.



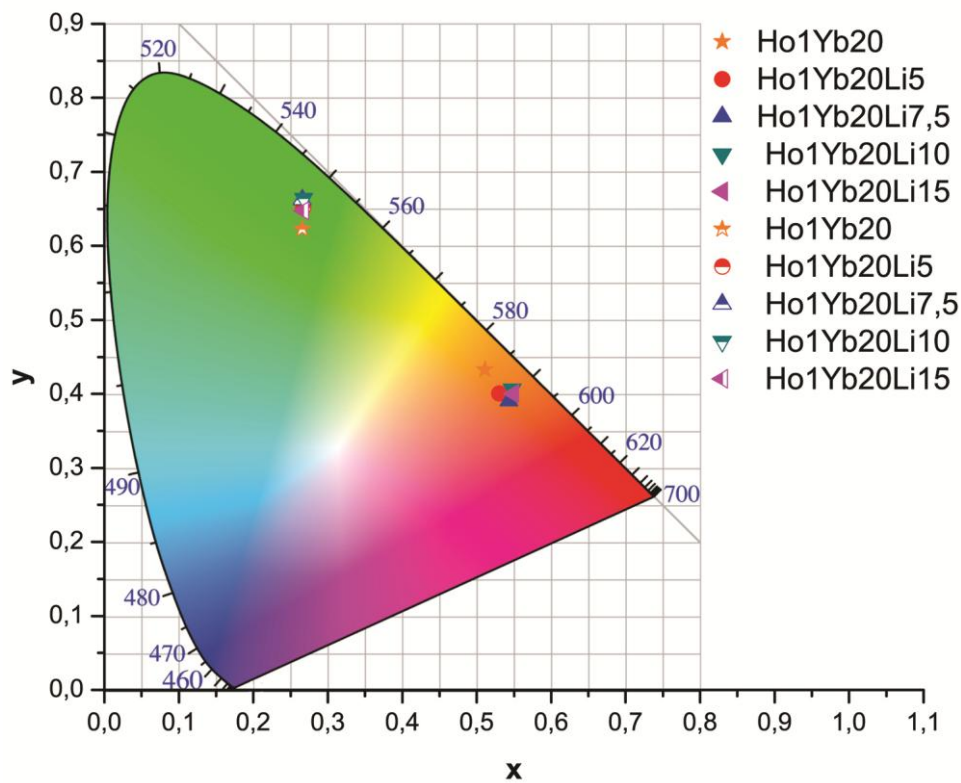
Slika 4.40. Uporedni prikaz UC emisijskih spektara za uzorak Ho1Yb20 koji je kodopiran različitim koncentracijama Li^+ jona.

Tabela 4.6. Uticaj dodatka (ko-dopiranja) Li^+ jona na intenzitet emisije, CIE koodronate boja (x, y) i procentulani udeo pojedinačne boje u DC i UC emisiji za uzorak $\text{GdVO}_4:1\text{mol}\% \text{Ho}^{3+}, 20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$.

Li^+ (mol%)	Relativni intenziteti emisije (%)	x	y	Zelena	Crvena	NIR
				emisija (%) (542 nm) ($^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$)	emisija (%) (651 nm) ($^3\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$)	emisija (%) (755 nm) ($^3\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$)
Down-konverzija						
0	100	0,266	0,623	97,3	2,5	0,2
5	150	0,267	0,652	98,0	1,8	0,2
7,5	220	0,266	0,663	98,1	1,7	0,2
10	210	0,268	0,664	97,9	1,8	0,3
15	140	0,267	0,647	98,1	1,6	0,3
Up-konverzija						
0	100	0,511	0,432	9,5	89,0	1,5
5	105	0,530	0,401	10,6	88,1	1,3
7,5	130	0,543	0,391	9,3	89,2	1,5
10	215	0,548	0,407	10,4	88,5	1,1
15	170	0,549	0,400	9,9	88,9	1,2

Već smo pokazali da i u sistemu $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ [255] ko-dopiranje fosfornih materijala Li^+ jonima poboljšava luminescenciju i pri DC i pri UC procesu. Joni Li^+ mogu služiti kao fluks za kristalizaciju, i u većim kristalima emisija je jača što je manji gubitak energije pri interakciji jona dopanta sa površinskim ligandima [255, 269]. Ko-dopiranje sistema Li^+ jonima dodatno utiče na lokalno kristalno polje, ili simetriju jona Re^{3+} , raskida sparivanje jona Re^{3+} i stvara kiseonične šupljine koje mogu da poboljšaju energetski transfer što sve doprinosi povećanju intenziteta emisije [255, 269].

Dakle, pokazali smo da odgovarajućim odabirom koncentracije dopanata, tj. odnosa koncentracija $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i Li^+ kao ko-dopanta koji se ugrađuje u prah GdVO_4 , je moguće postići visok procenat dominantne zelene DC emisije (oko 98 %) i dominantne UC emisije (oko 89 %), kao i pojačanje njihovih inteziteta dodatkom Li^+ jona.



Slika 4.41. Dijagram hromatičnosti 1931 CIE prahova $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$ pri talasnoj dužini pobude od 456 nm i 980 nm.

4.3. Prahovi sintetisani metodom precipitacije

Relativno efikasan proces up-konverzije (pri malim gustinama snage lasera, ekscitacija od 980 nm) moguć je samo dopiranjem matričnog materijala sa nekoliko trovalentnih jona retkih zemalja (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} , Pr^{3+} i Tb^{3+}) [39]. Efikasnost i intenzitet UC emisije veoma su niski kod materijala koji su dopirani samo jednom vrstom retke zemlje, zbog njihovog malog apsorpcionog poprečnog preseka. Međutim, dodatkom Yb^{3+} kao jona senzibilizatora, efikasnost i intenzitet emisije postaju veći za nekoliko redova veličine u odnosu na sisteme bez Yb^{3+} jona. Procesi up-konverzije fofora koji su dopirani jonima retkih zemalja imaju sposobnost emisije svetlosti različitih boja, sa konverzijom energije $\leq 2\%$, kada su odabrani odgovarajući joni Re^{3+} , matrice domaćina i talasna dužina pobude (ekscitacije) [305]. Realizacija emisije različitih boja svetlosti zahteva kontrolu njihovog stvaranja i veličinu intenziteta emisije tri fundamentalne (osnovne) boje: crvene, zelene i plave. Kontrolisanje koncentracionog odnosa jona aktivatora (Ho^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} i Yb^{3+}) pod uticajem

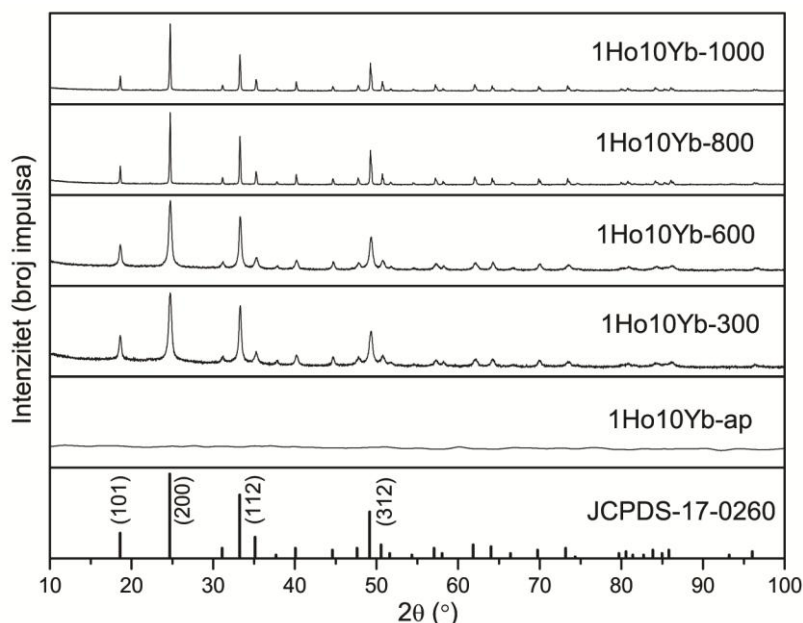
infracrvenog zračenja, pruža mogućnost generisanja UC emisije svetlosti različitih boja (crvene, plave i zelene) kao i bele svetlosti, zahvaljujući odgovarajućem odnosu intenziteta njihovih emisija [306]. Za uspešnu UC emisiju važno je odabrati odgovarajući matični materijal visoke kvante efikasnosti i odličnih optičkih svojstava. Do sada, bilo je mnogo izveštaja o različitim matricama domaćina koje su pogodne za UC luminescenciju, kao što su fluoridne [307-309], oksifluoridne [310, 311], oksidne [312, 313] i vanadatne matrice [314]. U ovoj doktorskoj disertaciji, za proučavanje crvene, zelene, plave i bele UC emisije izabrali smo matricu $GdVO_4$.

U cilju dobijanja crvene, zelene, plave i bele UC emisije u $GdVO_4:Re^{3+}/Yb^{3+}$ ($Re^{3+} = Er^{3+}$ ili Ho^{3+} ili Tm^{3+} ili $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Er^{3+}$) sintetisali smo nanoštapiće sa različitim koncentracijama dopanta Re^{3+}/Yb^{3+} kao što su: $Gd_{1-x-w}Tm_xYb_wVO_4$ ($x = 0,03$; $w = 0,1$), $Gd_{1-y-w}Er_yYb_wVO_4$ ($y = 0,02$; $w = 0,1$), $Gd_{1-z-w}Ho_zYb_wVO_4$ ($x = 0,01$; $w = 0,1$) i $Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO_4$ ($x = 0,03, 0,1$; $y = 0,01, 0,02$; $z = 0,005, 0,01$; $w = 0,1, 0,2, 0,4$) metodom hemijske precipitacije (tabela 3.4, poglavlje 3.1.2).

4.3.1. Strukturne i mikrostrukturne osobine

Za sve uzorke koji su sintetisani metodom precipitacije, a radi indentifikovanja njihove strukture, kao i njihove čistoće, korišćena je XRD analiza. Kod svih sintetisanih uzoraka potvrđena je visoka kristaliničnost i čista struktura koja odgovara tetragonalnoj strukturi zirkonatnog tipa (sa prostornom grupom I41/amd) [240, 241] i koja je identifikovana JCPDS karticom broj 17-0260. Na slici 4.42 su reprezentativno prikazani difraktogrami za jednu seriju ($GdVO_4:1mol\%Ho^{3+}, 10mol\%Yb^{3+}$) sintetisanih i dodatno žarenih uzoraka. Potvrda o čistoj strukturi $GdVO_4$ nam ukazuje na to da su se svi joni dopanata uspešno i homogeno ugradili u matricu na mesto Gd^{3+} jona. Sa difraktograma se jasno vidi da se širina na poluvisini difrakcionog maksimuma sužava kako temperatura žarenja uzoraka raste. Ako to povežemo sa veličinom kristalita preko Debaj-Šererove formule, dolazimo do zaključka da se veličina kristalita povećava sa porastom temperature žarenja uzorka. Svi strukturni parametri, za seriju ($GdVO_4:1mol\%Ho^{3+}, 10mol\%Yb^{3+}$) uzoraka (koji su žareni na temperaturama od 300 °C, 600 °C, 800 °C i 1000 °C) su dobijeni Ritveldovom metodom utičnjavanja i prikazani su u tabeli 4.7. Iz tabele se može videti da se veličine kristalita (koje su izračunate na osnovu (101) difrakcionog pika) kreću u opsegu od 14 nm, za nežaren

uzorak, do 59 nm za uzorak žaren na temperaturi od 1000 °C u trajanju od 2 sata, i da je mikronaprezanje vrlo malo što ukazuje na dobru raspodelu jona u nanokristalima.



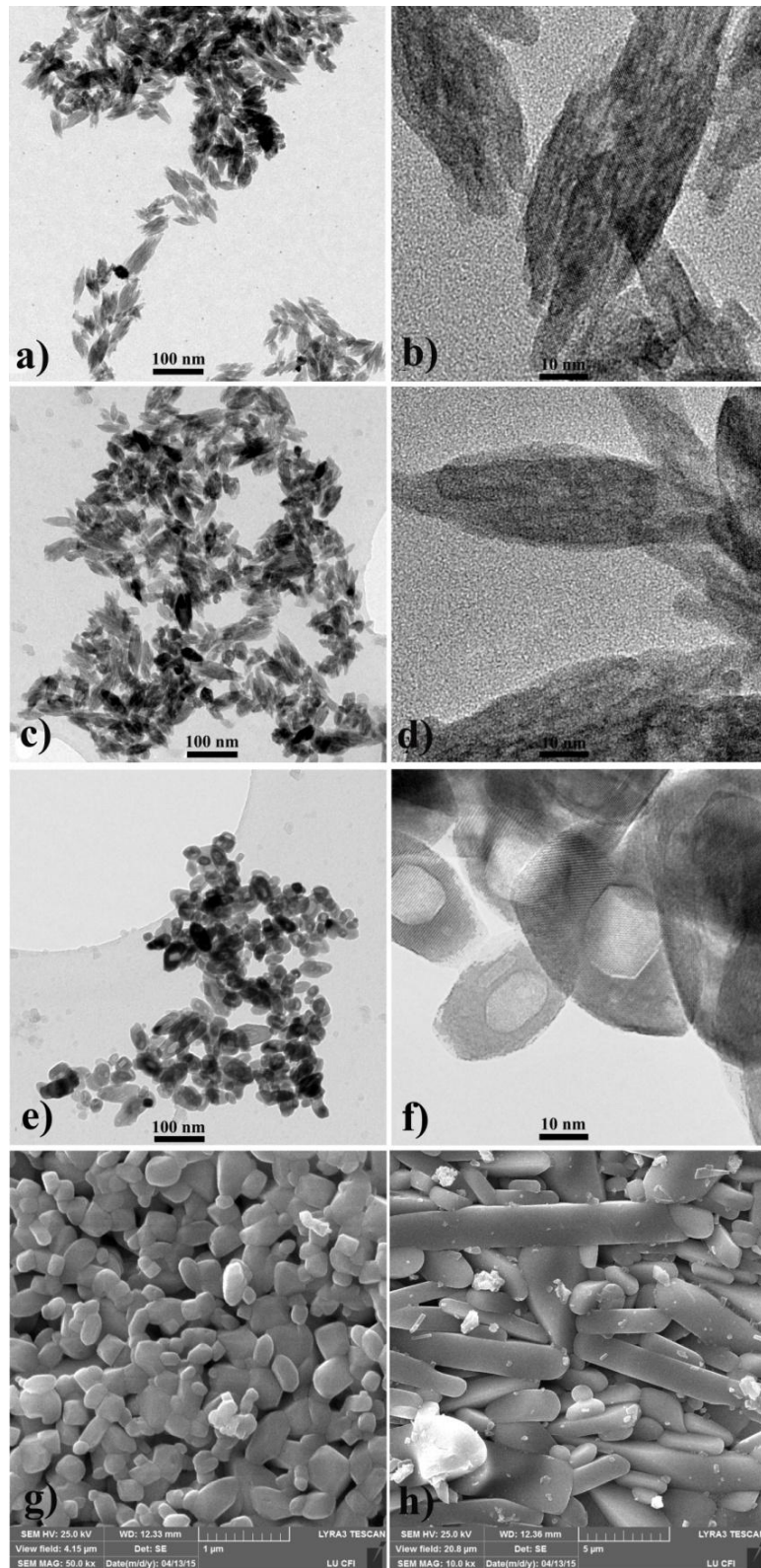
Slika 4.42. Uporedni prikaz XRD difraktograma za nanoštapiće 1Ho10Yb koji su žareni na različitim temperaturama. Vertikalne linije predstavljaju referentnu karticu, odnosno položaje difrakcionih maksimuma za kompaktni GdVO₄ materijal.

Tabela 4.7. Strukturni parametri dobijeni nakon utičnjavanja Ritveldovom metodom za seriju uzoraka GdVO₄:1Ho%,10% Yb³⁺ koji su žareni na različitim temperaturama.

	1Ho10Yb- ap	1Ho10Yb- 300	1Ho10Yb- 600	1Ho10Yb- 800	1Ho10Yb- 1000
Veličina					
kristalita (nm)	14,7(2)	16,2(3)	17,2(6)	52,6(6)	59,0(3)
a = b (Å)	7,1921(7)	7,1866(7)	7,1821(13)	7,1903(3)	7,1899(4)
c (Å)	6,3379(6)	6,3334(6)	6,3281(12)	6,3362(3)	6,3360(4)
V (Å ³)	327,84	327,10	326,42	327,58	327,54
Mikronaprezanje					
(%)	0,23(10)	0,28(9)	0,16(2)	0,06(4)	0,033(13)
R _p ^a	2,56	2,58	2,06	2,71	3,20
R _{wp} ^b	3,34	3,40	2,69	3,71	4,32
GOF	1,5312	1,5884	1,2292	1,5228	1,8515

Na osnovu XRD analiza, kao što je već opisano, potvrđeno je da kristaliničnost uzoraka raste kako i temperature žarenja sintetisanih uzoraka. Da bismo potvrdili ove rezultate, pratili smo promenu morfologije tih uzoraka uz pomoć TEM i SEM mikroskopije (slika 4.43).

Pošto svi uzorci nakon sinteze imaju sličnu morfologiju, na slici 4.43 je prikazana promena morfologije $\text{GdVO}_4:1\text{mol}\%\text{Ho}^{3+},10\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ čestica u zavisnosti od temperature žarenja istog uzorka. TEM mikrografi (slike 4.43a i 4.43c), dobijeni pri niskoj rezoluciji, za 1Ho10Yb-ap i 1Ho10Yb-300 uzorke ukazuju na to da su dobijene čestice u obliku nanoštapića koji su različito orjentisane i koji se spontano samoorganizuju u snopiće, dok TEM mikrografi (slike 4.43b i 4.43d), dobijeni pri visokoj rezoluciji za iste uzorke, pokazuju da se ovi snopići sastoje od 5-6 nanoštapića čija je dužina oko 20 nm, a prečnik 5 nm. Kako temperatura žarenja uzoraka raste do 600 °C, nanoštapići se transformišu do pojedinačnih elipsoidnih čestica veličine oko 20 nm (slike 4.43e i 4.43f). Zbog dobijanja velikih kristala na višim temperaturama žarenja, za uzorke 1Ho10Yb-800 i 1Ho10Yb-1000 su prikazani mikrografi dobijeni na SEM-u. Slike 4.43g i 4.43h nam daju informaciju o morfologiji ovih žarenih uzoraka. Vidi se da uzorak 1Ho10Yb-800 sadrži deformisane (izdužene) sfere veličine od oko 100 nm, dok uzorak 1Ho10Yb-1000 sadrži štapiće dužine od nekoliko mikrometara i prečnika 1-2 μm .



Slika 4.43. TEM mikrografi $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ praha, (a-f) niska rezolucija (levo) i visoka rezolucija (desno) za nežaren uzorak (a,b), žaren na: $T = 300\text{ °C}$ (c, d), $T = 600\text{ °C}$ (e, f). SEM mikrografi za: uzorke žarene na: $T = 800\text{ °C}$ (g) i $T = 1000\text{ °C}$ (h).

4.3.2. Optičke osobine

4.3.2.1. UC luminescencija uzoraka $GdVO_4:Re^{3+}/Yb^{3+}$

UC luminescencija je dobijena pri ekscitaciji laserskom diodom na 980 nm za sve žarene $GdVO_4:Re^{3+}/Yb^{3+}$ ($Re^{3+} = Ho^{3+}, Er^{3+}, Tm^{3+}$ i $Ho^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$) uzorke i to za sve kombinacije dopanata (tabela 3.4). Uočeno je da sa povećanjem temperature žarenja uzoraka dolazi do pojačane emisije, pri čemu je najintenzivnija dobijena za uzorke koji su žareni na $T = 1000^\circ C$. Poboljšanje intenziteta emisije je najverovatnije vezano za povećanu kristaliničnost, povećanje veličine čestica i odstranjivanju adsorbovanih materija na površini uzoraka. Iz već navedenih razloga i zbog malih intenziteta UC emisije prahova koji su žareni na temperaturama ispod $800^\circ C$, ovde će biti predstavljene i razmatrane osobine samo uzoraka koji su žareni na $T = 800^\circ C$ i $T = 1000^\circ C$. Kao što je već opisano u prethodnim poglavljima (4.2.2.3), Yb^{3+} joni zbog posedovanja izuzetnih osobina i jednostavne energetske strukture i u ovim uzorcima koji su sintetisani metodom precipitacije i dodatno žareni, imaju ulogu senzibilizatora.

4.3.2.2. Crvena, zelena i plava UC emisija

Svi UC emisijski spektri $GdVO_4:Re^{3+}/Yb^{3+}$ ($Re^{3+} = Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}$) uzoraka koji su žareni na $T = 800^\circ C$ i $T = 1000^\circ C$, prikazani su na slici 4.44. Analizom ovih spektara pokazano je da prilikom ekscitacije na 980 nm dolazi do pojave crvene ($GdVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$), zelene ($GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$) i plave ($GdVO_4:Tm^{3+}/Yb^{3+}$) UC emisije.

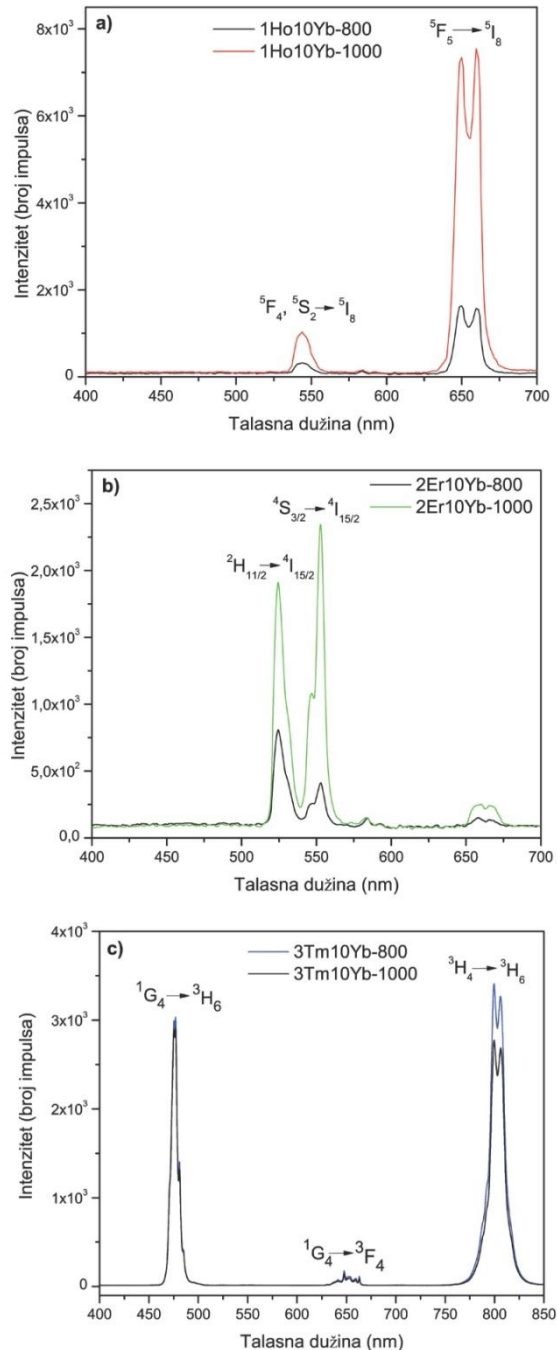
$GdVO_4:Ho^{3+}/Yb^{3+}$ uzorci daju dve emisije trake na UC luminescentnim spektrima i to: veoma slabu zelenu traku koja se javlja na 542 nm i odgovara prelazu ${}^5F_4({}^5S_2) \rightarrow {}^5I_8$, i izrazito jaku crvenu traku koja se javlja na 659 nm i odgovara prelazu ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ (slika 4.44a). Izračunate CIE (x, y) koordinate prema 1931 CIE dijagramu su: (x = 0,504, y = 0,369) što odgovara crvenoj boji za uzorak žaren na $T = 1000^\circ C$ (1Ho10Yb-1000, (S15)) i (x = 0,411, y = 0,362) što odgovara narandžastoj boji, za uzorak žaren na $T = 800^\circ C$ (1Ho10Yb-800, (S14)) (slika 4.47). Iz ovoga se može zaključiti da je kod uzorka 1Ho10Yb-1000 intenzitet crvene UC emisije dominantniji nad intenzitetom zelene UC emisije koja, što ukazuje na to tretman dodatnog žarenja na višim temperaturama, dovodi do povećanja čistoće crvene boje.

Kako smo već napomenuli u odeljku 4.2.4, većina fosfora koji su dopirani $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jonima daju intenzivnu zelenu UC emisiju, ali u slučaju $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dominantna je crvena UC emisija. Do sada je u literaturi prikazano da se crvena UC emisija kod ovih sistema isključivo javlja za visoke koncentracije jona Ho^{3+} i objašnjena je procesom unakrsnog otpuštanja (kros-relaksacije) između različitih nivoa jona Ho^{3+} , što dovodi do inhibicije zelene UC emisije [290, 297, 299-303]. Međutim, ispitivanje sistema $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ u ovoj doktorskoj disertaciji, dovodi do zaključka da se jaka crvena UC emisija postiže i pri relativno malim koncentracijama jona Ho^{3+} , dok su ostali odnosi koncentracija jona $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ (iz tabele 3.4) ispitivani i detaljno već diskutovani u poglavlju 4.2.4 [315].

Na slici 4.44b su prikazani UC spektri $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ uzoraka koji su žareni na $T = 800^\circ\text{C}$ i $T = 1000^\circ\text{C}$. ($2\text{Er}10\text{Yb}-800$ i $2\text{Er}10\text{Yb}-1000$ (tabela 3.4) snimljeni na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 980 nm. Luminescentni UC spektri dobijeni za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ daju dve jake emisione trake u zelenom delu vidljivog spektra i to na talasnim dužinama od 525 nm koja odgovara ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i na 552 nm koja odgovara ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ elektronskom prelazu jona Er^{3+} . Pored ove dve jake emisione trake, na spektrima se javlja i jako slab intenzitet crvene emisije na oko 655 nm koja odgovara ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelazu. Kao što se može videti (slika 4.43), intenziteti i zelene emisije i crvene emisije se povećavaju sa povećanjem temperature žarenja. Iz odnosa intenziteta zelene i crvene emisije može se zaključiti da uzorak koji je žaren na $T = 1000^\circ\text{C}$ ima čistiju zelenu boju. Izračunate CIE (x, y) koordinate prema 1931 CIE dijagramu su (0,282, 0,577) za uzorak žaren na $T = 1000^\circ\text{C}$ ($2\text{Er}10\text{Yb}-1000$, (S15)) što odgovara zelenoj boji i (0,290, 0,446), za uzorak žaren na $T = 800^\circ\text{C}$ ($2\text{Er}10\text{Yb}-800$ (S14)), što odgovara zeleno-žutoj boji (slika 4.47). Iz ovoga se može zaključiti da je kod uzorka $2\text{Er}10\text{Yb}-1000$ intenzitet zelene UC emisije dominantniji nad intenzitetom zelene UC emisije uzorka $2\text{Er}10\text{Yb}-800$, što ukazuje na to da tretman dodatnog žarenja na višim temperaturama dovodi do povećanja čistoće zelene boje.

Na slici 4.44 prikazani su UC emisijski spektri uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koji su žareni na $T = 800^\circ\text{C}$ ($3\text{Tm}10\text{Yb}-800$) i $T = 1000^\circ\text{C}$ ($3\text{Tm}10\text{Yb}-1000$) snimljeni na sobnoj temperaturi pri ekscitaciji na 980 nm. Svi spektri se sastoje od tri različita regiona u kojima se nalaze UC emisijski pikovi: plavi, crveni i blisko infracrveni. Dva jaka emisijska pika na 475 nm i 800 nm odgovaraju ${}^1\text{G}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ i ${}^3\text{H}_4 \rightarrow {}^3\text{H}_6$ prelazima,

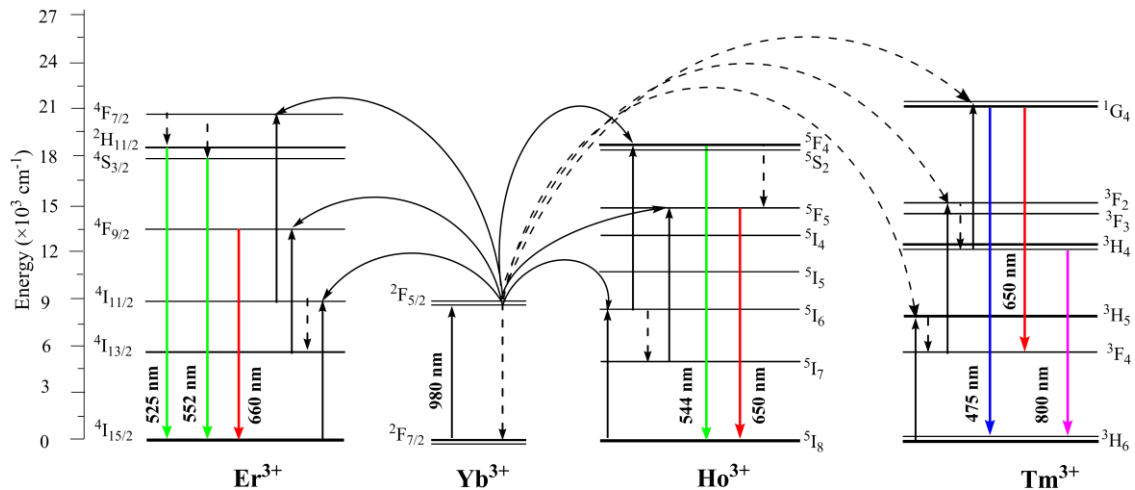
dok je emisija u crvenom regionu (na oko 650 nm) veoma slaba i posledica je $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$ prelaza. Izračunate CIE (x, y) koordinate prema 1931 CIE dijagramu su (0,142, 0,125) za uzorak 3Tm10Yb-1000 (S35) i (0,143, 0,124), za uzorak 3Tm10Yb-800 (S34) i obe pripadaju plavoj oblasti na CIE dijagramu.(vidi sliku 4.47).



Slika 4.44. UC emisijski spektri snimljeni na sobnoj temperaturi pri ekscitaciji na 980 nm, za: (a) GdVO₄:Ho³⁺/Yb³⁺, (b) GdVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ i (c) GdVO₄:Tm³⁺/Yb³⁺ uzorke koji su žareni na T = 800 °C i T = 1000 °C (korišćene skraćenice za oznaku uzoraka su prikazani u tabeli 3.4).

4.3.2.3. UC bela emisija uzorka $Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO_4$

Šematski prikaz distribucije Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} i Yb^{3+} energetske nivoa i predložen mehanizam UC procesa dat je na slici 4.45.



Slika 4.45. Dijagram energetske nivoa Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} jona i predloženi UC mehanizmi u $Gd_{1-x-y-z-w}Tm_xEr_yHo_zYb_wVO_4$ nanoštapićima.

Svaki Yb^{3+} jon se pobuđuje apsorpcijom fotona do nivoa ${}^2F_{5/2}$ nakon čega se relaksira do osnovnog nivoa (${}^2F_{7/2}$) ili učestvuje u prenosu energije do susjednih jona (Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Energetski nivoi jona Er^{3+} se popunjavaju procesima GSA i ESA (odjeljak 2.1.3.2) i putem prenosa naelektrisanja (CT) sa Yb^{3+} jona. Radijativna relaksacija jona sa ovih viših energetske stanja dovodi do UC emisije. Dve zelene emisone trake na 525 nm i 552 nm javljaju se u slučajevima gde dolazi do relaksacije sa pobuđenih ${}^2H_{11/2}$ i ${}^4S_{3/2}$ energetske nivoa jona Er^{3+} na njegov osnovni nivo (${}^4I_{15/2}$), dok veoma slaba crvena emisija na 660 nm odgovara relaksaciji sa pobuđenog ${}^4F_{9/2}$ nivoa do osnovnog nivoa (${}^4I_{15/2}$) jona Er^{3+} [253]. Joni Yb^{3+} prenose energiju do Ho^{3+} jona, pobuđujući jone Ho^{3+} sa osnovnog na 5I_6 nivo. Za dobijanje zelene emisije, joni Ho^{3+} sa 5I_6 nivoa mogu se direktno pobuditi na 5F_4 , 5S_2 nivo apsorpcijom energije fotona lasera. [316]. Za crvenu emisiju, joni Ho^{3+} mogu se, potpomognuti fononom, neradijativno relaksirati sa 5I_6 nivoa na 5I_7 nivo; onda se dalje pobuđuju na 5F_5 apsorpcijom energije fotona (lasera). Prenos energije jona Ho^{3+} sa 5F_4 , 5S_2 nivoa i 5F_5 nivoa na osnovni 5I_8 nivo rezultuje u zelenoj emisiji na 544 nm i crvenoj emisiji na 650 nm, respektivno. Jaka plava, slaba crvena i jaka bliska infracrvena emisija od Tm^{3+} jona nastaju usled

sledećih energetskih prelaza: ${}^1G_4 \rightarrow {}^3H_6$, ${}^1G_4 \rightarrow {}^3F_4$ i ${}^3H_4 \rightarrow {}^3H_6$. Popunjavanje 1G_4 nivoa jona Tm^{3+} objašnjava se uzastopnim procesima tri-fotonska prenosa energije sa pobuđenog ${}^2F_{5/2}$ nivoa jona Yb^{3+} , pomoću koga se u prvom koraku popunjava 3F_4 nivo procesom višefotonske relaksacije koja je potpomognuta fononima do 3H_5 pobuđenog stanja, zatim drugi elektronski prenos energije pobuđenog jona Tm^{3+} na 3F_2 nivo, koji se relaksira naseljavajući 3F_3 i 3H_4 nivoe sa kojih dolazi do infracrvene emisije, i konačno treći elektronski prenos energije populiše 1G_4 nivo sa kojeg se dešava relaksacija do osnovnoga nivoa (3H_6) jona Tm^{3+} uz plavu emisiju na 475 nm i do 3F_4 nivoa sa koga dolazi do crvene emisije na ~ 660 nm. Populacija 3H_4 nivoa jako je favorizovana zbog relaksacije sa 3F_2 nivoa i neradijativnog prelaza posle drugog prenosa sa ${}^2F_{5/2}$ nivoa Yb^{3+} jona. Joni Tm^{3+} se sa naseljenog 3H_4 nivoa relaksiraju na svoj osnovni nivo (3H_6) dajući jaku infracrvenu emisiju na 800 nm [306, 314].

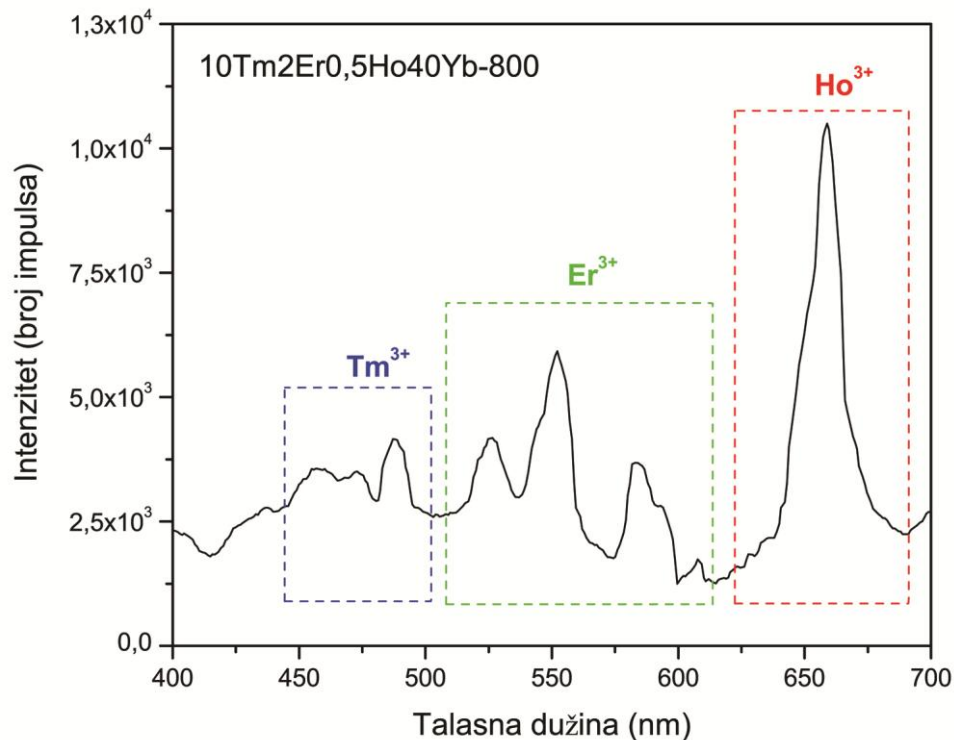
Kao što je već poznato, kombinacijom različitih intenziteta, crvene, zelene i plave boje, dobija se milion različitih nijansi, među kojima i bela boja, u vidljivom delu spektra. Kao što je već rečeno, u ovom delu doktorske disertacije izučavano je dobijanje različitih boja UC emisije, pri čemu se težilo dobijanju bele boje, u zavisnosti od koncentracijskog odnosa tri dopanta $Ho^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}$ u matrici $GdVO_4$ pri ekscitaciji na 980 nm. U cilju sinteze materijala koji bi emitovao svetlost bele boje, napravljeno je nekoliko uzoraka mešanjem različitih odnosa koncentracija sve tri vrste dopanta (Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}). Prvo smo sintetisali uzorak sa konstantnim koncentracionim odnosom između jona Ho^{3+} (1 mol%), Er^{3+} (2 mol%) i Tm^{3+} (3 mol%) i različitim koncentracijama Yb^{3+} (10, 20 i 40 mol%), kasnije je koncentracija Yb^{3+} bila konstantna (40 mol%) dok smo menjali odnose koncentracija između Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} . Svi pripremljeni uzorci dodatno su žareni na $T = 800$ °C i $T = 1000$ °C.

Svi $3Tm2Er1Ho10Yb$ uzorci pokazali su jaku crvenu emisiju i nešto manjeg intenzita, za oko dva puta slabiju zelenu emisiju, što ukupno daje zelenkasto-žutu luminescenciju (uzorak $3Tm2Er1Ho10Yb-1000$ (S43) (tabela 3.4). U cilju dobijanja ravnoteže između crvene, zelene i plave emisije, sintetisali smo i uzorke gde smo povećavali koncentraciju Yb^{3+} jona u $GdVO_4:Ho^{3+}/Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ uzorcima, dok je koncentracijski odnos između Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} bio konstantan (Serija 4 u tabeli 3.4). Relativna emisija se promenila, jer su opali intenziteti crvene i zelene UC emisije. Ovo se može objasniti na sledeći način: kada koncentracija Yb^{3+} jona raste koncentracijski

efekat kvenčovanja dominira tako da počinje da gasi i crvenu i zelenu emisionu traku koje potiču od Ho^{3+} i Er^{3+} jona [317]. Tako uzorak sa najvišom koncentracijom Yb^{3+} jona $3\text{Tm}2\text{Er}1\text{Ho}40\text{Yb}-800$ (S48) već daje žućkasto-belu boju sa odgovarajućim (x, y) koordinatama (0,354, 0,399) na CIE dijagramu (slika 4.47). Dobijanje upravo žućkasto bele boje sa ovom kombinacijom dopanata, nas je navelo na to da dalje sintetišemo uzorke sa konstantnom koncentracijom (40mol%) Yb^{3+} jona i različitim koncentracijskim odnosom između Ho^{3+} , Er^{3+} i Tm^{3+} jona, (Serija 5 u tabeli 3.4), kako bi došli do kombinacije koja odgovara beloj boji na CIE dijagramu. Takođe, eksperimenti koji su se odnosili na Seriju 4 pokazali su da u cilju dobijanja bele boje, promenom koncentracije Tm^{3+} jona, dolazi i do pojačanja intenziteta emisije trake koja pripada plavoj oblasti spektra. UC emisioni spektar emisije bele svetlosti za uzorak $10\text{Tm}2\text{Er}0,5\text{Ho}40\text{Yb}-800$ pri talasnoj dužini pobude od 980 nm dat je na slici 4.46.

U cilju dobijanja bele boje, a variranjem koncentracijskog odnosa između $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jona, dobijena su 4 uzorka kod kojih izračunate koordinate imaju vrednosti blizu vrednostima standarda za belu svetlost, a koja na osnovu 1931 CIE dijagrama ima (0,333, 0,333) koordinate. Izračunate koordinate hromatičnosti su: (0,326, 0,339) za uzorak $10\text{Tm}2\text{Er}0,5\text{Ho}40\text{Yb}-800$ (S52), (0,346, 0,343) za uzorak $10\text{Tm}2\text{Er}0,5\text{Ho}40\text{Yb}-1000$ (S53), (0,323, 0,327) za uzorak $10\text{Tm}2\text{Er}1\text{Ho}40\text{Yb}-800$ (S55) i (0,342, 0,340) za uzorak $10\text{Tm}2\text{Er}1\text{Ho}40\text{Yb}-1000$ (S56). Sa CIE dijagrama (slika 4.47) može se videti da ova četiri para koordinata pripadaju centralnom delu 1931 CIE dijagrama koji odgovara beloj boji. Sve ostale izračunate CIE koordinate, koje su dobijene za različite kombinacije koncentracijskog odnosa dopanta, su prikazane u tabeli 4.8 i ucrtane na CIE dijagramu (slika 4.47).

Treba naglasiti, da je do sada, pregledom literature dobijeno samo nekoliko materijala koji su dopirani sa $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jonima, a koji imaju CIE koordinate (x, y) čije vrednosti odgovaraju beloj boji na CIE dijagramu, to su: BiPO_4 (0,318, 0,356) [306], GdPO_4 (0,328, 0,327) [318], YVO_4 (0,323, 0,325) [319] i $\text{SiO}_2\text{-GdVO}_4$ sa CIE koordinatama blizu standarnih vrednosti [314].



Slika 4.46. UC emisijski spektar emisije bele svetlosti za uzorak 10Tm₂Er_{0,5}Ho₄₀Yb-800 pri talasnoj dužini pobude od 980 nm.

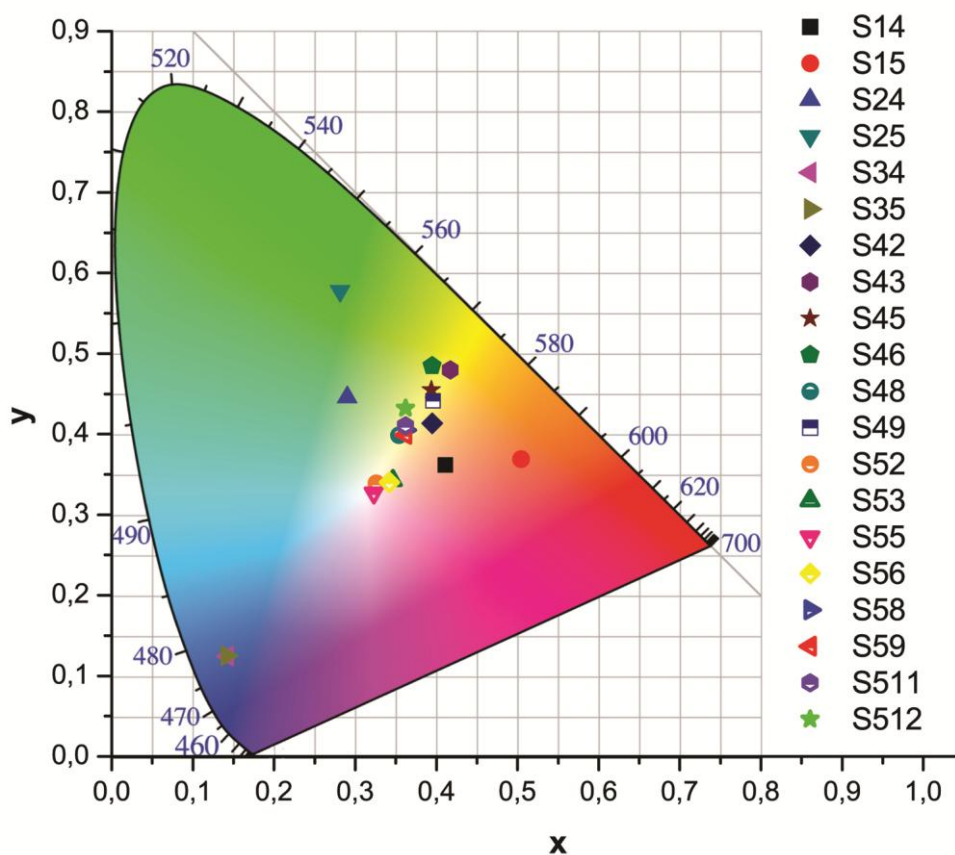
Generisanje bele svetlosti, kao adekvatne kombinacije crvene, zelene i plave emisije nanočestica dopirane jonima Re^{3+} , predstavlja alternativni način njenog dobijanja u odnosu na druge sisteme koji, takođe, emituju svetlost bele boje, ali npr. kombinacijom žuto-plavih svetlosnih izvora, kao što su GaN LEDs obložen tankim filmovima Ce-YAG [320], bele OLEDs [321] ili nanokristali CdSe jako malih dimenzija [322]. U svakom slučaju, za primene u proizvodnji displeja u boji ili tehnologije dobijanja bele svetlosti [313], kritičan uslov predstavlja sinteza materijala sa intenzivnom, vidljivom luminescencijom. Prilikom generisanja bele svetlosti UV ekscitacijom, npr. nanočestica $\text{YVO}_4:\text{Re}^{3+}$, može doći do fotodegradacije materijala zbog korišćenja malih talasnih dužina ekscitacije, tj. velikih energija, što vodi smanjenju efikasnosti luminescencije [323]. Zbog toga je jedna od prednosti razvika UC materijala koji mogu da emituju belu svetlost ta što se lako mogu pobuditi pomoću veoma jeftinih, komercijalnih NIR dioda male snage. Ovo je moguće, jer $4f$ energetske nivou Re^{3+} jona imaju duga vremena života i na taj način eliminišu potrebu za ultrabrzim NIR laserima.

Tabela 4.8. Izračunate koordinate hromatičnosti (x; y) i dobijene boje emisije za sintetisane prahove.

Broj uzorka	Koordinate hromatičnosti (x; y)	Boja emisije
S14	(0,411; 0,362)	narandžasto-crvena
S15	(0,504; 0,369)	crvenkasto- narandžasto
S24	(0,290; 0,446)	zelena
S25	(0,282; 0,577)	žućkasto-zelena
S34	(0,143; 0,124)	plava
S35	(0,142; 0,125)	plava
S42	(0,395; 0,413)	žućkasto-narandžasta
S43	(0,417; 0,480)	zelenkasto-žuta
S45	(0,394; 0,455)	zelenkasto-žuta
S46	(0,395; 0,485)	zelenkasto-žuta
S48	(0,354; 0,399)	žućkasto-narandžasta
S49	(0,396; 0,441)	žućkasto-narandžasta
S52	(0,326; 0,339)	bela
S53	(0,346; 0,343)	bela
S55	(0,323; 0,327)	bela
S56	(0,342; 0,340)	bela
S58	(0,362; 0,405)	žuta
S59	(0,407; 0,399)	žuta
S511	(0,354; 0,410)	žuta
S512	(0,408; 0,432)	zelenkasto-žuta

Na osnovu izračunavanja CIE koordinata hromatičnosti (x, y) uzorka $\text{Gd}_{0,829}\text{Yb}_{0,15}\text{Tm}_{0,01}\text{Ho}_{0,009}\text{Er}_{0,002}\text{VO}_4$, koji je sintetisan nisko-temperaturnom hidrotermalnom metodom, pokazano je da je postignuta skoro idealna UC emisija bele svetlosti [314], što je u rangu sa dobijenim rezultatima za CIE koordinate naših prahova S52, S53, S55 i S56 (vidi tabelu 4.8). Isto važi i za GdVO_4 koji je dopiran $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ sa vrednostima $x = 0,34$ i $y = 0,32$ [324]. Međutim, za emisiju bele svetlosti monokristalnog $\text{LiNbO}_3:0,025\text{mol}\% \text{Ho}^{3+}/2,0\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}/0,2\text{mol}\% \text{Tm}^{3+}$ ($x = 0,31$; $y = 0,40$) [325, 326] i $\text{BiPO}_4:20\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}/1\text{mol}\% \text{Er}^{3+}/0,5\text{mol}\% \text{Tm}^{3+}/0,15\% \text{Ho}^3$ ($x = 0,318$; $y = 0,356$) [306] dobijene su lošije vrednosti CIE koordinata hromatičnosti u poređenju sa našim uzorcima. Tako da smo, optimizovanjem sadržaja

jona Re^{3+} koje smo inkorporirali u nanokristalni GdVO_4 ($\text{Gd}_{1-x-y-z-w}\text{Tm}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z\text{Yb}_w\text{VO}_4$), demonstrirali njegovu pogodnost primene u tehnologijama osvetljenja. Pošto se pokazalo da se matrica GdVO_4 može dopirati različitim kombinacijama dopanta, dajući tako različite boje (crvena, zelena, plava i bela) emisije, kako je i pokazano u ovom delu doktorske disertacije, svi sintetisani materijali imaju mogućnost za primenu u velikom broju detektora i pozadinskim izvorima zračenja (svetlosti).



Slika 4.47. Dijagram hromatičnosti 1931 CIE prahova $\text{Gd}_{1-x-y-z-w}\text{Tm}_x\text{Er}_y\text{Ho}_z\text{Yb}_w\text{VO}_4$ pri talasnoj dužini pobude od 980 nm.

4.4. Prahovi dobijeni sintezom pomoću inverznih micela

Osobine nanočestica (NPs) i nanostrukturnih materijala često se drastično razlikuju od osobina mikro materijala istog hemijskog sastava i imaju prednost u mnogim fizičkim, biološkim, biomedicinskim i farmaceutskim primenama [327]. Zato je sinteza

nanomaterijala sa dobro kontrolisanim oblikom, veličinom, čistoćom faze, hemijskim sastavom i sa ciljanim, obično multifunkcionalnim osobinama jedan od najizazovnijih problema današnjice, što se tiče nauke o materijalima. Shodno tome, neorganske nanočestice, dopirane malim količinama jona aktivatora, privukle su veliku pažnju zbog svojih fascinantnih optičkih, magnetnih i termalnih osobina, a njihov potencijal kao multifunkcionalnih materijala izuzetno je širok.

Zbog svega navedenog, u ovom delu doktorske disertacije, poredili smo strukturne, morfološke i optičke osobine mikro i nano prahova $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$. Nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ sintetisane su metodom inverznih micela (odjeljak 3.1.3), dok su čestice mikronskih dimenzija $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, dobijene metodom reakcije u čvrstoj fazi (vidi odeljak 4.2.2).

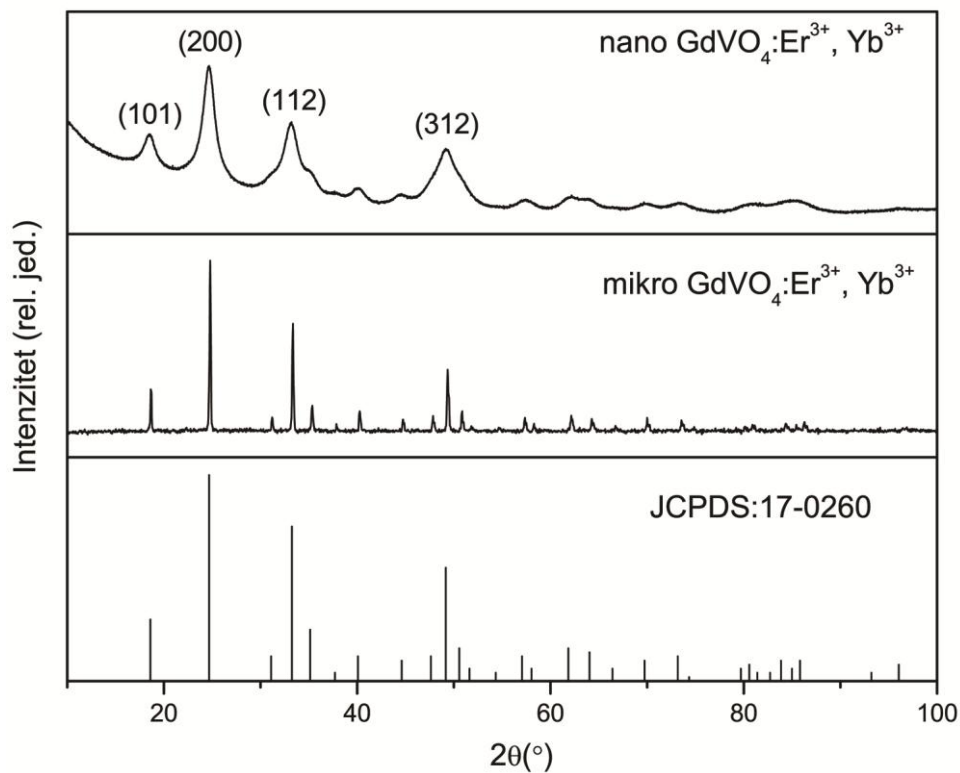
Do sada, nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ uspešno su sintetisane sledećim metodama: solvotermalna [199, 328], ko-precipitacija [226], hidroliza uree [220], hidrotermalna [329, 330]. Pomoću navedenih metoda dobijene su tetragonalne čestice ($d \sim 70$ nm), sferne čestice ($d \sim 40$ nm), elipsoidne čestice ($d \sim 20$ nm, $l \sim 25$ nm), nanošipke ($d \sim 5$ nm, $l \sim 20$ nm) i nanožice ($d = 15$ nm, $l =$ nekoliko mikrona) [220, 226, 328-330]. Poliedri $\text{GdVO}_4:\text{RE}^{3+}$ ($\text{RE} = \text{Sm}^{3+}, \text{Dy}^{3+}, \text{Er}^{3+}$) ($d \sim 300$ nm) submikronskih dimenzija dobijeni su lakom hidrotermalnom metodom sinteze [331]. Međutim, nanočestice GdVO_4 koje su sintetisane u ovoj doktorskoj disertaciji su reda veličine oko 4 nm.

4.4.1. Poređenje osobina čestica GdVO_4 : 2mol% Er^{3+} , 10 mol% Yb^{3+} na nanometarskoj i mikrometarskoj skali

4.4.1.1. Rendgeno-strukturna analiza

Tipični XRD difraktogrami mikročestičnih i nanočestičnih $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dopiranih- GdVO_4 uzoraka predstavljeni su na slici 4.48. Oba difraktograma pokazuju da GdVO_4 kristališe u tetragonalnu kristalnu stukturu cirkonatnog tipa (ZrSiO_4) sa prostornom grupom $I4_1/amd$ i koja odgovara referentnoj JCPDS kartici br. 17-0260 [253]. Odsustvo nečistoća i malo pomeranje refleksionih položaja u odnosu na čist GdVO_4 ukazuje da su se joni dopanata uspešno i ravnomerno ugradili u kristalnu rešetku GdVO_4 , kod oba uzorka. Treba dodati i to, da relativno intenzivni refleksioni pikovi sugerišu na visoku kristaliničnost sintetisanih nanočestica bez dodatnog temperaturnog tretmana, a da se

tako visoka kristaliničnost može pripisati homogenoj nukleaciji u inverznim micelama. Prosečna veličina kristalita nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ izračunata je pomoću Halder-Vagnerove (eng. *Halder-Wagner*) [332, 333] metode iz difrakcionih pikova nanočestica i iznosila je 3,9 nm. Ova veličina kristalita potvrđena je i izračunavanjem iz Šererove formula (jednačina 3.2). Korišćenjem strukturnog utučnjavanja dobijena je vrednost veličine kristalita od 4,2 nm za nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, dok je veličina kristalita kod čestica koja su mikronskih dimenzija oko 55 nm. Ostali strukturni parametri mikro i nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ izračunati su Ritveldovom metodom i prikazani su u tabeli 4.9.



Slika 4.48. XRD difraktogrami čestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mikronskih i nano dimenzija sa označenim kristalografskim ravnima kod najizrazitijih difrakcionih pikova.

Prethodna proučavanja strukture nanočestica GdVO_4 [329, 334] ukazala su na to da širenje ili kontrakcija kristalne rešetke zavisi od veličine čestica. Analizom naših sistema (tabela 4.9) vidmo da nema značajne promene u parametrima kristalne rešetke između čestica mikronskih dimenzija i nanočestica. Smanjenje veličine čestica mikronskih dimenzija do veličine od 4 nm izaziva povećanje zapremine ćelije GdVO_4 :

$\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ od 0,42%. Širenje rešetke povezano je sa povećanjem broja površinskih defekata koji su izazvani od strane molekula adsorbovanih na površini, što je prouzrokovalo negativan površinski pritisak. Sa smanjenjem veličine čestica dolazi i do smanjenja mikronaprezanja od 0,057 % za mikro $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ do 0,0001 % za nano $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Tabela 4.9. Strukturni parametri sintetisanih uzoraka mikro i nano GdVO_4 koji su dopirani $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ izračunati korišćenjem Ritveldove metode.

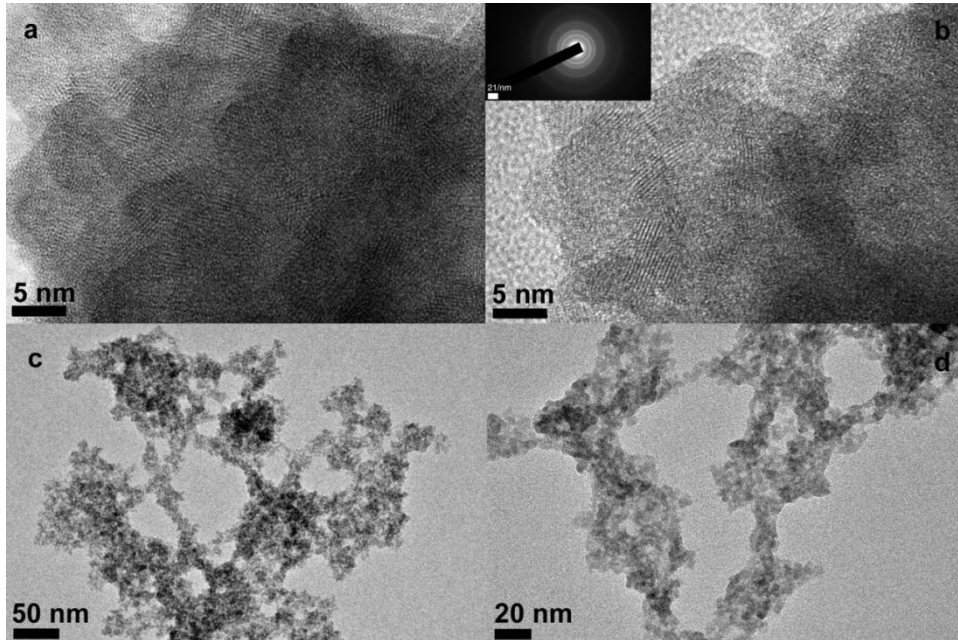
	mikro $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$	nano $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$
Veličina kristalita (nm)	55(6)	4,30(2)
Mikronaprezanje (%)	0,057	0,0001
R (Brag)	3,59	0,57
a = b (Å)	7,174(6)	7,17(2)
c (Å)	6,323(5)	6,35(5)
c/a	0,8814	0,8861
V (Å ³)	325,4(6)	326,(2)
R _p (%)	2,04	1,41
R _{wp} (%)	3,11	1,95

4.4.1.2. Karakterizacija mikrostrukture

TEM mikrografi nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su snimani na nedispergovanim prahovima pri velikim uvećanjima, prikazani su na slici 4.49 (a i b), dok su mikrografi koji su snimani na mrežici na kojoj je ukapan rastvor nanočestica dispergovanih u etanolu, pri manjim uvećanjima, prikazani na slici 4.49. (c i d). Veličina čestica koja je izmerena pomoću TEM-a (prečnik 3-4 nm) slična je veličini kristalita koja je dobijena iz XRD difraktograma, što sugeriše da se svaka čestica sastoji od jednog kristalita. Dijagram površinske elektronske difrakcije (SAED)²³ (umetnut u sliku 4.48b) ukazuje na polikristalnu strukturu praha sa ekstremno malim česticama. Dakle, našom sintezom u inverznim micela dobijene su jako sitne čestice uzoraka

²³ SAED – Selected Area Electron Diffraction

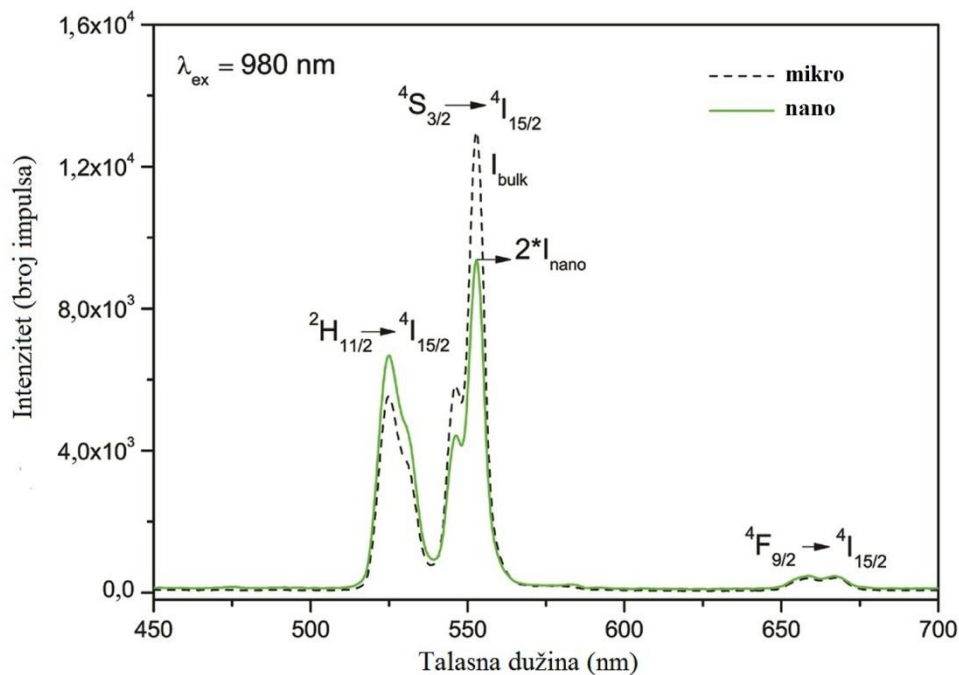
GdVO₄:Er³⁺/Yb³⁺ (oko 4 nm) u odnosu na veličinu koja je do sada predstavljena u literaturi [199, 220, 225, 226, 328-331].



Slika 4.49. TEM slike unutrašnje strukture nanočestica GdVO₄: Er³⁺/Yb³⁺ (a,b) pri velikim i (c,d) malim uvećanjima. Umetnuta slika prikazuje sliku odgovarajuće površinske elektronske difrakcije – SEAD spektar (b).

4.4.1.3. Optičke osobine

Procesi up-konverzije kod nanočestica su od posebnog značaja, jer imaju ogroman potencijal u biomedicinskim primenama (pobuđuju se u bliskom infracrvenom spektralnom regionu gde biološki materijali imaju minimalnu apsorpciju); mogu se koristiti za poboljšanje efikasnosti solarnih ćelija (jer slojevi nanočestica rasejavaju značajno manje svetlosti nego čestice mikronskih dimenzija); i moguće je fino podešavanje različitih osobina nanočestica, a određenu primenu moguće je postići kontrolisanjem njihovog oblika i veličine na nanometarskom nivou [38]. Dopiranje materijala jonima Er³⁺/Yb³⁺, gde se jon Yb³⁺ koristi kao senzibilizator, a jon Er³⁺ da obezbedi emisiju, do sada je najčešće korišćeni metod dobijanja UC materijala koji su bazirani na jonima Re³⁺.



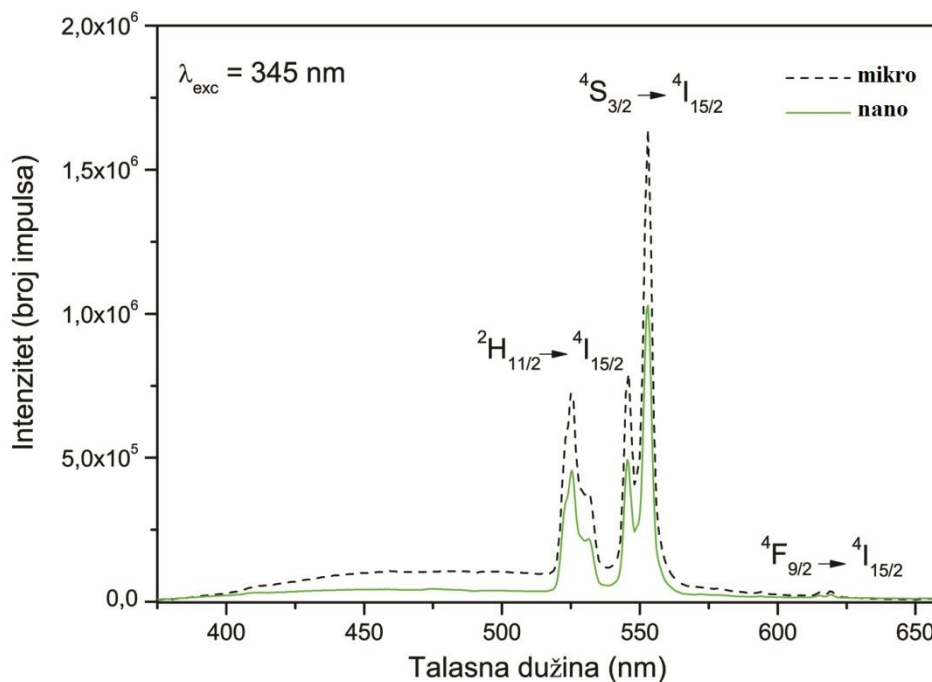
Slika 4.50. Uporedni prikaz DC emisionih spektara za nanočestice i čestice mikronskih dimenzija uzorka $\text{GdVO}_4:2\text{mol}\%\text{Er}^{3+}, 10\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$, snimljeni na sobnoj temperaturi.

Na slici 4.50. predstavljen je uporedni prikaz UC emisionih spektara nanočestica i čestica mikronskih dimenzija prahova $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ pri ekscitaciji od 980 nm. Spektari su snimljeni na sobnoj temperaturi i pod identičnim uslovima radi poređenja njihovih intenziteta emisije. Uočeni UC emisioni pikovi (slika 4.50) karakteristični su za emisiju jona Er^{3+} i nalaze se u zelenom (${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelazi) i crvenom spektralnom regionu (${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelaz).

Šematski prikaz i opis procesa koji je odgovoran za UC emisiju nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ dat je u odeljku 4.2.2.3, slika 4.14. UC emisija nanočestica manjeg je intenziteta nego emisija iz materijala mikronskih dimenzija čestica, zbog površinskih efekata. Nanočestice imaju veći odnos površina/zapremina i mnoge ligande vezane na svojoj površini; pa je zbog toga, veći deo emisije Re^{3+} jona kvenčovani (eng. *quench*, ugašen) [335-339]. Takođe, nema promena u obliku emisionih traka nanočestica i čestica mikronskih dimenzija, kao ni u odnosu intenziteta zelene i crvene emisije.

Uporedni DC emisioni spektri nanočestica i čestica mikronskih dimenzija prahova $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, snimljeni na sobnoj temperaturi i pri talasnoj dužini ekscitacije od 345 nm, dati su na slici 4.51. Intenzivne DC emisione trake koje se javljaju na ~545 nm i ~555 nm, i pripadaju zelenoj oblasti, pripisuju se ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ prelazima

sa pobuđenih nivoa na osnovni $^4I_{15/2}$ nivo Er^{3+} jona. Prilikom procesa DC dolazi i do pojave veoma slabe crvene emisije (~ 625 nm) kao posledica $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ prelaza, koja se inače ne javlja u UC spektru pri ekscitaciji od 980 nm (slika 4.51). Ova pojava ukazuje na to da je $^4F_{9/2}$ nivo odgovoran za crvenu emisiju i da nije popunjen preko $^4F_{9/2}$ i $^4F_{9/2}$ ili viših nivoa, već putem re-ekscitacije nivoa koji su smešteni na nižim energetskim nivoima [340]. Kao što je već poznato, intenzitet emisije materijala koji su dopirani jonima Re^{3+} generalno je niži za nanokristale nego za mikrokristale (zbog površinskih efekata), što je potvrđeno i analizom optičkih osobina nanočestica $GdVO_4:Er^{3+}/Yb^{3+}$ razmatranih u ovom delu doktorske disertacije.



Slika 4.51. Uporedni prikaz DC emisijonih spektara za nanočestice i čestice mikronskih dimenzija uzorka $GdVO_4:2\text{mol}\%Er^{3+}, 10\text{mol}\% Yb^{3+}$, snimljeni na sobnoj temperaturi.

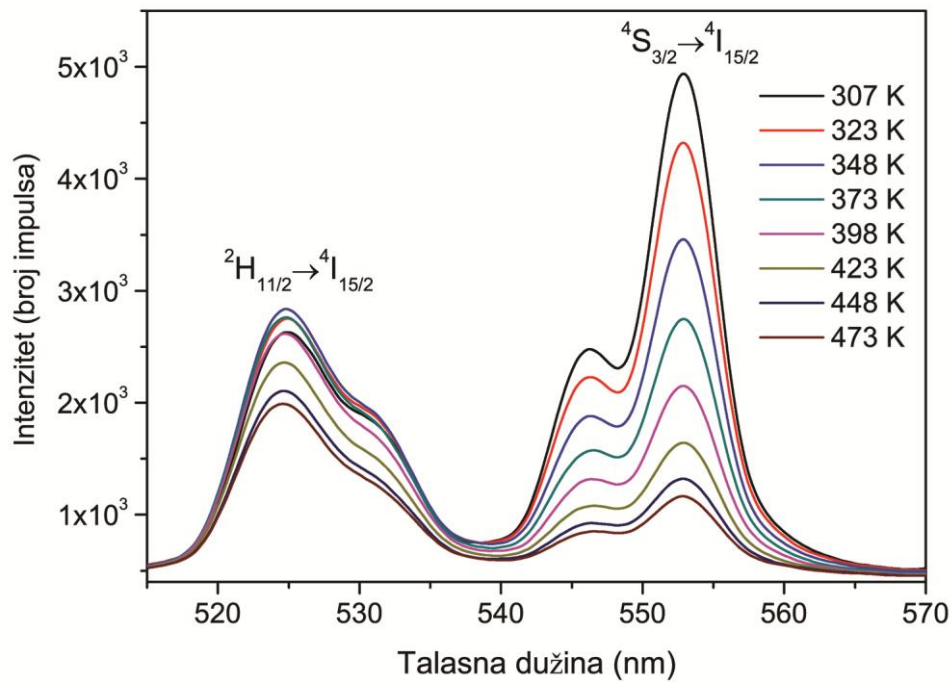
Pošto je do sada pokazano da je $GdVO_4$ pogodna matrica za ugrađivanje različitih dopanata i njihovih kombinacija, može se zaključiti da ista matrica, prilikom korišćenja dve različite talasne dužine (u vidljivom i infracrvenom delu spektra) za njihovo pobuđivanje, daje dve različite vrste luminescencije i to Stoksovu (DC) i anti-Stoksovu (UC) luminescenciju, o čemu je bilo više reči u prethodnim poglavljima.

Na primeru nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ koje su sintetisane u inverznim micelama, ispitana je potencijalna primena ovog jedinjenja kao termofosfora, odnosno detektovanje temperature.

Luminescentna termometrija je obećavajući pristup za detekciju temperature u okruženju nanometraskih dimenzija [101-103]. Evolucija temperature može se odrediti merenjem promene luminescentnih svojstava različitih tipova nanočestica, kao i organskih boja. Ovaj pristup omogućava merenje temperature sa prostornom rezolucijom koja je manja od 1 μm , što se ne može postići tradicionalnim termometrima, pa može biti od velike koristi u mikro/nano-elektronici i integrisanoj fotonici [102]. Detekcija temperature pomoću UC nanočestica od posebnog je interesa za biomedicinu, jer se pobuda tipično dešava u NIR regionu, i stoga, autofluorescencija (prirodna emisija svetlosti biološke strukture, kao što je slučaj kod mitohondrija i lizozoma) iz biološkog materijala ne utiče na merenja. Takođe, NIR ekscitacija pokazuje odličnu moć prodiranja u tkivo i postoji veliki broj prilično jeftinih izvora svetlosti koji rade u ovom spektralnom regionu. Tako da je, u ovoj doktorskoj disertaciji, ispitivana potencijalna primena nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ za detekciju temperature. UC emisioni spektri nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ snimljeni u temperaturskom opsegu od 307 – 447K prikazani su na slici 4.52.

Zbog toga što, dva bliska razdvojena nivoa pokazuju Bolcmanov tip relativne populisanosti, možemo aproksimirati integrisani odnos intenziteta fluorescencije (FIR) prelaza sa $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ nivoa do osnovnog nivoa koristeći Bolcmanovu raspodelu (videti jednačine 2.10 i 2.11, odeljak 2.2.4.1) [100].

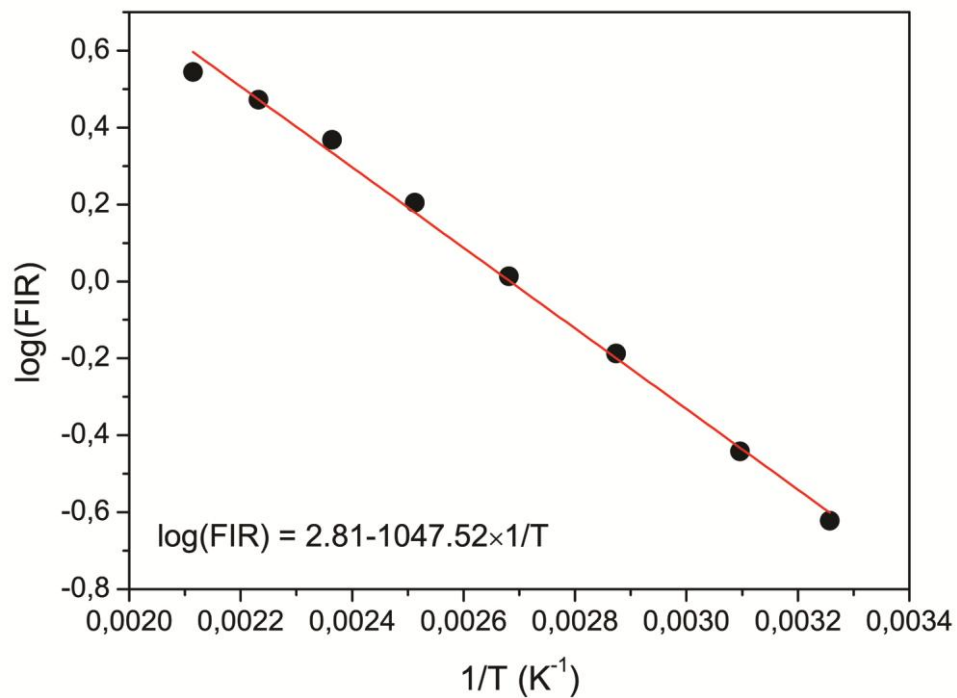
Fitovanje dobijenih eksperimentalnih podataka u jednačinu 2.11, slika 4.53, pokazuje dobro slaganje između eksperimenta i teorije, kao i korelaciju sa prethodnim izveštajima o termometiji koja je analizirana korišćenjem UC emisije Er^{3+} jona [100, 103]. Dobijeni parametri, $\log(B) = 2,81$ i $C = 1047,52 \text{ cm}^{-1}$, daju vrednost apolutne osetljivosti senzora, $S_a (\text{K}^{-1})$ (jednačina 2.12) i relativne osetljivosti senzora, $S_r (\% \text{K}^{-1})$ (jednačina 2.13).



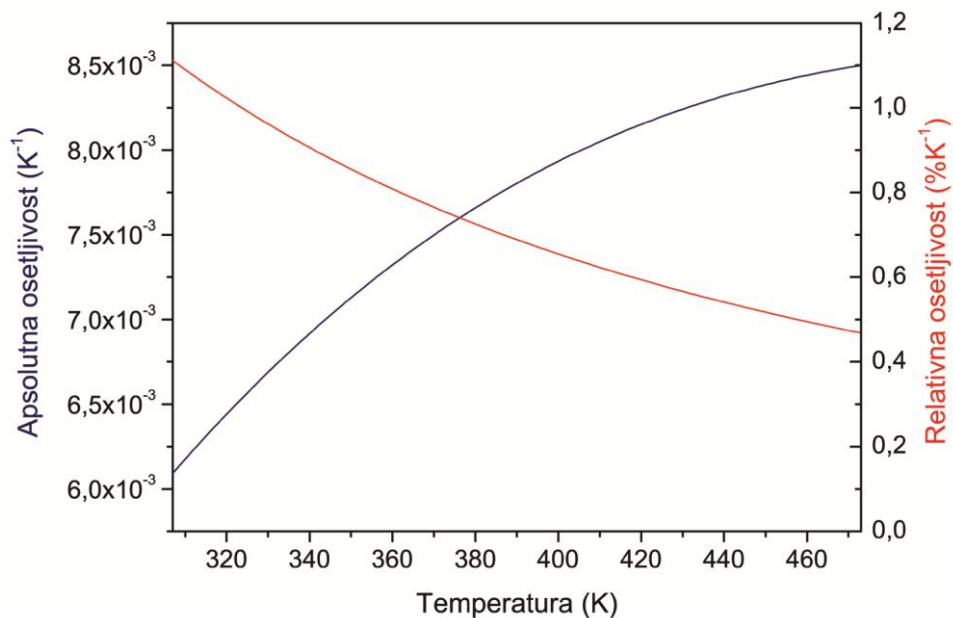
Slika 4.52. UC emisijski spektri nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ snimljeni u temperaturnom opsegu od 307 – 447 K.

Vrednosti osjetljivosti, koje su izračunate iz jednačina 2.12. i 2.13. prikazane su na slici 4.54. Maksimalna vrednost relativne osjetljivosti iznosi $1,11\% \text{K}^{-1}$ i snimljena je pri temperaturi od 307 K. Dobijena vrednost osjetljivosti veoma je slična onoj koja je nađena za $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [341, 342] i zlatom obložen $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ [100]. Naš rezultat je među najvišim dobijenim za relativnu osjetljivost termometra koji su bazirani na UC emisiji [103]. Temperaturna rezolucija od $\sim 1 \text{ K}$ može se proceniti iz $\delta FIR/S_a$, gde je δFIR standardna devijacija ostatka polinomne interpolacije eksperimentalnih podataka [100, 101]. Informacije o temperaturnoj rezoluciji (rezoluciji merenja temperature) mogu se izvesti i iz osjetljivosti detekcionog sistema i izračunate osjetljivosti.

Dakle, pokazano je da se metodom sinteze pomoću inverznih micela dobija nanoprah $\text{GdVO}_4: 2\text{mol}\% \text{Er}^{3+}, 10\text{mol}\% \text{Yb}^{3+}$ sa zanimljivim fizičkim osobinama u poređenju sa istim materijalom mikronskih dimenzija čestica i koji se potencijalno može koristiti kao UC temperaturni senzor.



Slika 4.53. Vrednosti odnosa intenziteta fluorescencije (FIR) nanopraha $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ u funkciji temperature (crne tačke) i odgovarajuća prava koja je dobijena fitovanjem u jednačinu 4.2.



Slika 4.54. Apsolutna (plava linija) i relativna (crvena linija) osetljivost FIR temperaturnog senzora koji je baziran na procesu UC nanoprahova $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$.

Na kraju može se zaključiti da je u ovom delu doktorske disertacije pokazano da je matricu GdVO_4 moguće sintetisati i metodom inverznih micela i da je veličina tih nanočestica između 3 nm i 4 nm. Ovo je rezultat od velikog značaja, jer poslednjih godina vlada veliko interesovanje za nanokristalnim fosforima sa uskom raspodelom veličine čestica koje im pružaju nove mogućnosti primene u visoko kvalitetnim, naprednim i efikasnim displejima, usled njihovih poboljšanih strukturnih, elektronskih i optičkih osobina [343-348].

Takođe, pokazano je da je istu matricu moguće dopirati različitim jonima aktivatora i da ti joni, u zavisnosti talasne dužine kojom se pobuđuju, mogu dati dve različite luminescencije i da nanočestice $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ mogu da služe i kao temperaturni senzori.

5. ZAKLJUČAK

U okviru ove doktorske disertacije neorganski luminescentni prahovi na bazi gadolinijum-vanadata, GdVO_4 , koji su dopirani jonima retkih zemalja, su dobijeni na tri načina: metodom reakcije u čvrstoj fazi, metodom hemijske precipitacije iz rastvora i metodom inverznih micela. Nakon optimizacije parametara sinteza sintetisani su sledeći luminescentni prahovi: $\text{GdVO}_4: \text{Tm}^{3+}$, $\text{GdVO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, $\text{GdVO}_4: \text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4: \text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, $\text{GdVO}_4: \text{Tm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i na njima je ispitivan fazni sastav i struktura, kao i uticaj tri pomenute vrste sinteza na njihovu morfologiju. Važno je istaći da su se koristile tri različite metode sinteze upravo zbog dobijanja čestica različitih veličina i uporednog proučavanja svih njihovih osobina.

Takođe, u cilju proučavanja i poređenja optičkih svojstava (Stoksove i anti-Stoksove emisije) ovih sistema, detaljno je proučavan i uticaj različitih kombinacija dopanata i senzibilizatora, kao i njihov stehiometrijski odnos, u cilju pronalaženja optimanih koncentracija za dati sistem. Kod nekih sistema ($\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ i $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) je dodatno ubacivan i jon ko-dopanta, u našem slučaju je to bio Li^+ jon, koji je omogućio pojačanje intenziteta i Stoksove i anti-Stoksove emisije, dok su za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ optička svojstva merena u funkciji temperature u cilju određivanja potencijalne primene materijala u termometriji.

Na osnovu rendgeno-strukturne analize pokazano je da svi sintetisani materijali: 1) kristališu u tetragonalnom sistemu cirkonatnog tipa; 2) imaju dobru kristaliničnost i 3) ne pokazuju dodatne nečistoće koje bi mogle da poteknu od dopanata, odnosno pokazuju identičnost sa referentnom karticom koja je data za kompaktni material GdVO_4 . Iz dobijenih difraktograma određena je i veličina kristalita i ona iznosi: oko 60 nm (odnosno oko 90 nm u sistemima gde je dodat Li^+ jon) za prahove dobijene metodom sinteze u čvrstoj fazi, od 14 nm (nežareni uzorci) do 59 nm (uzorci žareni na 1000°C) za prahove dobijene metodom ko-precipitacije i 3,9 nm za prahove dobijene metodom inverznih micela. Morfologija prahova analizirana je snimanjem na transmissionom i skenirajućem elektronskom mikroskopu u kombinaciji sa energetsom disperzionom analizom X-zraka. Utvrđeno je da se metodom reakcije u čvrstoj fazi dobijaju deformisane (nepravilne) sferne čestice prosečnog pečnika od 1,4 μm do 8,4 μm . Na osnovu energetske disperzione analize X-zraka pokazano je da su se dopanti ugradili homogeno po celom uzorku i da je dobijeni procenat približan onom procentu

dopanata koji je i ubačen na početku sinteze. TEM mikrografi za materijale koji su dobijeni metodom ko-precipitacije pokazali su da dobijene čestice imaju oblike nanoštapića koji se spontano samo-organizuju u snopiće, a sa porastom temperature žarenja (od 300°C do 1000°C), ovi štapići se transformišu, preko elipsoidnih (~20 nm) i deformisanih (izduženih) sfernih čestica (~100 nm), u nanoštapiće dužine od nekoliko μm i prečnika 1-2 μm. Veličina čestica koje su sintetske u inverznim micelama je prečnika 3-4 nm i slična je veličini kristalita (~3,9 nm) koja je izračuna na osnovu odgovarajućih difraktograma, što sugeriše na to da su ove nanočestice monokristali.

Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom u vidljivom, bliskom infracrvenom i UV delu spektra, i sva merenja su uglavnom odrađena na sobnoj temperaturi, a kod $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ova svojstva su praćena i u funkciji temperature, na višim temperaturama (od sobne do 200°C), uporedo za čestice mikrometarskih i nanometarskih dimenzija. Kod svih sintetisanih sistema u emisionim spektrima se javljaju karakteristični pikovi koji su posledica $f-f$ prelaza jona aktivatora (Tm^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+}). Izmerena vremena života za sve sintetisane uzorke kreću od 80 do 100 μs, što su veoma slične vrednosti u poređenju sa literaturom.

Kod uzoraka $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji su dobijeni reakcijom u čvrstoj fazi, iz odnosa intenziteta blisko infracrvene i plave emisije, potvrđeno je da je konverzija bliskog infracrvenog zračenja na 980 nm u plavu emisiju veoma efikasna u svim sintetisanim sistemima.

Ispitivanjem sistema $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$, koji je sintetisan reakcijom u čvrstoj fazi, proučavan je uticaj različitih koncentracionih odnosa jona dopanta (Er^{3+}) i jona senzibilizatora (Yb^{3+}) na luminescentne osobine GdVO_4 , čime je postignuta promena i poboljšanje intenziteta zelene Stoksove i anti-Stoksove emisije. Analiziran je i potvrđen uticaj ko-dopiranja uzorka $\text{GdVO}_4:1,5\text{mol}\%\text{Er}^{3+},20\text{mol}\%\text{Yb}^{3+}$ različitim koncentracijama Li^+ jona na intenzitet obe (Stoksove i anti-Stoksove) emisije i pokazano da ko-dopiranje ovog sistema, pojačava obe emisije, za sve koncentracije Li^+ jona.

U sistemu $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Li}^+$, sintetisanom reakcijom u čvrstoj fazi, pokazano je da je odgovarajućim odabirom koncentracije dopanata ($\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i ko-dopanta (Li^+) koji se ugrađuju u matricu GdVO_4 , moguće postići visok procenat dominantne

zelene Stoksove emisije (oko 98 %) i dominantne anti-Stoksove emisije (oko 89 %), kao i pojačanje njihovih intenziteta dodatkom Li^+ jona.

U cilju dobijanja crvene, zelene, plave i bele emisije sintetisani su nanoštapići $\text{GdVO}_4:\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Re}^{3+} = \text{Er}^{3+}$ ili Ho^{3+} ili Tm^{3+} ili $\text{Tm}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}$) sa različitim koncentracijama dopanta $\text{Re}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ metodom hemijske precipitacije. Analizom ovih spektara pokazano je da, pri ekscitaciji od 980 nm, može dobiti crvena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), zelena (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$) i plava emisija (za sistem $\text{GdVO}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$). U cilju dobijanja bele boje, a variranjem koncentracijskog odnosa između $\text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ jona, dobijena su 4 uzorka kod kojih izračunate koordinate hromatičnosti imaju vrednosti blizu vrednostima standarda za belu svetlost, na osnovu 1931 CIE dijagrama.

Optička svojstva nanočestica $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ od ~4 nm koja su dobijena metodom inverznih micela su poređena sa istim materijalom mikronskih dimenzija ~5 μm i pokazano je da nanočestice imaju manji intenzitet emisije zbog površinskih defekata koji se javljaju kod nanočestica. Međutim, ove nanočestice su pokazale veoma veliku vrednost osetljivosti emisije u funkciji temperature u opsegu od 307 – 473K, što je ukazalo na činjenicu da se ovaj luminescentni materijal potencijalno može koristiti u termometriji, kao temperaturski senzor.

Na kraju se može zaključiti da sintetisani i proučavani materijali u okviru ove doktorske disertacije, a koji su na bazi GdVO_4 dopirani kombinacijom jona retkih zemalja, imaju već neke svoje potencijalne primene: 1) mogu da imaju Stoksovu i anti-Stoksovu emisiju i 2) mogu se koristiti u termometriji kao temperaturski senzori. Pored ovih brojne su i ostale primene ovog materijala: materijali na bazi GdVO_4 imaju važnu ulogu pri proizvodnji optičkih uređaja visoke rezolucije, kao što su katodne cevi (elektroluminescentni displeji i displeji sa emisijom polja, lasera i fluorescentnih lampi, detektora rendgenskih zraka). Za razliku od materijala koji u osnovi imaju sulfidnu matricu, luminescentni materijali bazirani GdVO_4 su stabilni u vakuumu, a karakteriše ih i odsustvo korozivne emisije gasova prilikom elektronskog bombardovanja. Takođe, poseduju izuzetno visoku efikasnost konverzije energije, termičku stabilnost i čistoću spektralnih boja, a što je najvažnije, nanočestice GdVO_4 mogu da posluže kao T1-pozitivni kontrastni agensi za MRI (eng. *Magnetic Resonance Imaging*).



6. REFERENCE

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook*, 2nd edition, CRC Press, Taylor & Francis Group, New York, 2007.
- [2] D. Greenberger, K. Hentschel, F. Weinert, *Compendium of Quantum Physics*, Springer, 2009.
- [3] E. N. Harvey, *A History of Luminescence from the Earliest Times Until 1900*, J.H., Furst Company, Baltimore, Maryland, 1957.
- [4] H. W. Leverenz, *An Introduction to Luminescence of Solids*, Dover Publications, New York, 1968.
- [5] A. V. Babichev, A. A. Lazarenko, E. V. Nikitina, E. V. Pirogov, M. S. Sobolev, A. Yu. Egorov, *Semiconductors* **48** (2014) 501–504.
- [6] C. R. Ronda, L. E. Shea, A. M. Srivastava, *Physics and Chemistry of Luminescent Materials*, Pennington, New Jersey, 2000.
- [7] O. Shimomura, *Bioluminescence: Chemical Principles and Methods*, World scientific publishing Co., Singapore, 2006.
- [8] Y. Ando, K. Niwa, N. Yamada, T. Enmoto, T. Irrie, H. Kubota, Y. Ohmiya, H. Akiyama, *Nature Photon.* **2** (2008) 44–47.
- [9] S. V. Camyshan, N. P. Gritsan, V. V. Korolev, N. M. Bazhin, *Chem. Phys.* **142** (1990) 59–68.
- [10] H. Kautsky, *Trans. Faraday Soc.* **35** (1939) 216–219.
- [11] M. Arik, N. Celebi, Y. Onganer, *J. Photochem. Photobio. A: Chem.* **170** (2005) 105–202.
- [12] S. Jung, Y. C. Kang, J. H. Kim, *J. Mater. Sci.* **42** (2007) 9783–9794.
- [13] J. P. Theuwissen, *Solid-State Imaging with Charge-Coupled Devices*, Springer, 1995.
- [14] R. Fickler, M. Krenn, R. Lapkiewicz, S. Ramelow, A. Zeilinger, *Sci. Rep.* **3** (2013) 1914 (7 pp).
- [15] J. G. Solé, L. E. Bausá, D. Jaque, *An Introduction to the Optical Spectroscopy of Inorganic Solids*, John Wiley & Sons, England, 2005.
- [16] M. G. Nikolić, D. J. Jovanović, M. D. Dramićanin, *Appl. Opt.* **52** (2013) 1716–1724.
- [17] D. L. Dexter, *Phys. Rev.* **108** (1957) 630–633.
- [18] W. Piper, J. De Luca, F. Ham, *J. Lumin.* **8** (1974) 344–348.
- [19] R. Rappalardo, *J. Lumin.* **14** (1976) 159–193.

- [20] R. Wegh, H. Donker, A. Meijerink, R. Lamminmäki, J. Hölsä, *Phys. Rev. B* **56** (1997) 13841–13848.
- [21] R. Wegh, H. Donker, K. Oskam, and A. Meijerink, *Science* **283** (1999) 663–666.
- [22] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Tsinghua University Press, Springer, New York, 2005.
- [23] F. Auzel, D. Pecile, *J. Lumin.* **11** (1976) 321–330.
- [24] G. F. Garlick, *Contemp. Phys.* **17** (1976) 127–144.
- [25] J. C. Wright, *Radiationless process in molecules and condensed phases, topics and applied physics*, Springer, New York, 1976.
- [26] C. R. Ronda, A. M. Srivastava, *Luminescence: from Theory to Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.
- [27] F. Auzel, *Chem. Rev.* **104** (2004) 139–174.
- [28] E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, New York, 1955.
- [29] P. Hänninen, H. Härmä, *Lanthanide Luminescence in Solids*. Springer series on fluorescence: Lanthanide Luminescence: Photophysical, Analytical and Biological aspects, vol. 7, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.
- [30] H. U. Güdel, M. Pollnau, *J. Alloys. Compd.* **303-304** (2000) 307–315.
- [31] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Acc. Chem. Res.* **33** (2000) 235–242.
- [32] D. R. Gamelin, H. U. Güdel, *Top. Curr. Chem.* **214** (2001) 1–56.
- [33] L. Zhang, H. Hu, C. Qi, F. Lin, *Opt. Mater.* **17** (2001) 371–444.
- [34] D. Qian-Qian, Z. Hua, Z. Zhi-Guo, J. Ao-Qun, S. Sheng-Bo, Z. Wen-Dong, *Chin. Phys. Lett.* **31** (2014) 087801 (4 pp).
- [35] G. M Salley, R. Valiente, H. U. Güdel, *J. Phys.: Condens. Matter* **14** (2002) 5461–5475.
- [36] A. Hayat, A. Nevet, P. Ginzburg, M. Orenstein, *Semicond. Sci. Technol.* **26** (2011) 083001 (18 pp).
- [37] F. El-Diasty, F. A. Wahab, M. Abdel-Baki, S. Ibrahim, *Am. J. Cond. Matter Phys.* **4** (2014) 71–77.
- [38] M. Haase, H. Schafer, Upconverting nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 5808–5829.
- [39] J. Chen, J. X. Zhao, *Sensors* **12** (2012) 2414–2435.

- [40] J. Marie-France, *Opt. Mater.* **11** (1999) 181–203.
- [41] W. H. Wright, N. A. Mufti, N. T. Tagg, R. R. Webb, L. V. Schneider, *Proc. SPIE - Int. Soc. Opt. Eng.* **2985** (1997) 248–255.
- [42] T. Soukka, K. Kuningas, T. Rantanen, V. Haaslahti, T. Lövgren, *J. Fluoresc.* **15** (2005) 513–528.
- [43] J. F. Suyver, A. Aebischer, D. Biner, P. Gerner, J. Grimm, S. Heer, K.W. Krämer, C. Reinhard, H. U. Güdel, *Opt. Mat.* **27** (2005) 1111–1130.
- [44] M. Fox, *Optical Properties of Solids*, Oxford University Press, New York, 2001.
- [45] N. F. Mott, *Proc. Roy. Soc. A* **167** (1938) 384–391.
- [46] N. F. Mott, M. Littleton, *J. Trans. Faraday Soc.* **34** (1938) 485–511.
- [47] S. Shionoya, W. M. Yen, *Phosphor Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1998.
- [48] E. N. Harvey, *A History of Luminescence*, American Philosophical Society, Philadelphia, PA, 1957.
- [49] N. Arpiarian, *Proc. Int. Conf. Luminescence* (1966) 903-906.
- [50] R. Hilsch, R. Pohl, *Z. Phys.* **57** (1929) 145–153.
- [51] R. Hilsch, R. Pohl, *Z. Phys.* **59** (1930) 812.
- [52] R. Hilsch, R. Pohl, *Z. Phys.* **48** (1928) 384–396.
- [53] B. Gudden, R. Pohl, *Z. Phys.* **44** (1927) 860.
- [54] F. Seitz, *Chem. Phys.* **6** (1938) 150–162.
- [55] E. Wigner, E. Seitz, *Phys. Rev.* **43** (1933) 804–810.
- [56] F. Seitz, *Modern Theory of Solids*, Sec. 76, McGraw-Hill, New York, 1940.
- [57] F. Seitz, D. Turnbull, *Solid State Physics: Advances in Research and Applications*, vol. 10, Academic Press, New York, 1960.
- [58] S. W. Allison, G.T. Gillies, *Rev. Sci. Instrum.* **68** (1997) 2615–2650.
- [59] M. Misiak, B. Cichy, A. Bendarkiewicz, W. Streck, *J. Lumin.* **145** (2014) 956–962.
- [60] W. Li, J. Lee, *J. Chem. C* **112** (2008) 11679–11684.
- [61] H. H. Zang, H. Cheng, Y. G. Tang, Z. G. Lu, *J. Am. Ceram. Soc.* **92** (2009) 931–936.
- [62] P. D. Rack, P. H. Holloway, *Mater. Sci. Eng.* **R21** (1998) 171–219.

- [63] G. Blasse, B. C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer-Verlag, Berlin, 1994.
- [64] T. Förster, *Ann. Phys.* **2** (1948) 55–75.
- [65] T. Förster, *Discuss. Faraday Soc.* **27** (1959) 7–17.
- [66] D. L. Dexter, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 836–850.
- [67] T. Mu-Tsun, L. Fu-Hsing, W. Jun-Min, W. Yen-Kai, L. Jian-You, *Conf. Ser: Mater. Sci. Eng.* **18** (2011) 032012 (4pp).
- [68] S. R. Taylor, S. M. McClennan, *Geol. Mag.* **122** (1985) 673–673.
- [69] J. Emsley, *Natures's Building Blocks: an A-Z Guide to the Elements*, 2nd edition, Oxford University Press, 2001.
- [70] B. E. Douglas, *J. Chem. Educ.* **31** (1954) 598–599.
- [71] G. S. Ofelt, *J. Chem. Phys.* **37** (1962) 511–520.
- [72] K. A. Gschneidner, L. Eyring, G. H. Lander, *Handbook on the physics and Chemistry of Rare Eraths*, vol. 32, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- [73] S. Comby, J.-C. G. Bünzli, *Lanthanide near-infrared luminescence in molecular probes and devices in: Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, eds. Gschneidner Jr., K. A., Bünzli, J.-C. G., and Pecharsky, V. K., Vol. 37, Ch. 24, Elsevier, Amsterdam, 2007.
- [74] G. H. Dieke, *Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals*, Interscience Publishers, New York, 1968.
- [75] R. Brout, H. Suhl, *Phys. Rev. Lett.* **2** (1959) 387–389.
- [76] S. Svanberg, *Atomic and Molecular Spectroscopy, Basic Concepts and Practical Applications*, 4th edition, Springer-Verlag, New York, 2004.
- [77] W. T. Carnall, J. V. Beitz, H. Crosswithe, K. Rajnak, J. B. Mann, *Systematics and the Properties of the Lanthanides*, ed. S. P. Shina, D. Reideal Publishing Com., Dordrecht, 1983.
- [78] W.T. Carnall, *Chem. Phys.* **96** (1992) 8713–8726.
- [79] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, *Spectral Intensities of f-f Transitions*. In: *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*, vol 25, K. A Gschneidner, L. Eyring, Elsevier (eds.), Amsterdam, Ch. 167, 1998.
- [80] J. C. Bünzli, *Acc Chem Res.* **39** (2006) 53–61.
- [81] F. Wang, X. Liu, *Acc. Chem. Res.* **47** (2014) 1378–1385.
- [82] M. H. Werts, *Sci. Prog.* **88** (2005) 101–131.

- [83] M. P. Oude Wolbers, F. C. J. M. van Veggel, B. H. M. Snellink-Rüel, J. W. Hofstraat, F. A. J. Geurts, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 138–144.
- [84] K. Franz, *Ulmans encyclopedia of industrial chemistry*, 7th edition, Wiley Inter Science, New York, 2009.
- [85] H. J. Zijlmans, J. Bonnet, J. Burton, K. Kardos, T. Vail, R. S. Niedbala, H. J. Tanke, *Anal. Biochem.* **267** (1999) 30–36.
- [86] D. Dosev, M. Nickkova, I. M. Kennedy, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8** (2008) 1052–1067.
- [87] I. Hemmilä, V. Laitala, *J. Fluoresc.* **15** (2005) 529–542.
- [88] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghiniand, M. Bettinelli, *J. Appl. Phys.* **96** (2004) 661–667.
- [89] J. F. Suyver, J. Grimm, K. W. Krämer, H. U Güdel, *J. Lumin.* **114** (2005) 53–59.
- [90] F. Auzel, *Radiationless Process*, eds. B. Di Bartolo, V. Goldberg, Plenum Publishing Co., New York, 1980.
- [91] F. Auzel, *Phys. Rev. B* **13** (1976) 2809–2817.
- [92] F. Auzel, F. Bonfigli, S. Gagliari, G. J. Baldacchini, *J. Lumin.* **94/95** (2001) 293–297.
- [93] T. Miyakowa, D. L. Dexter, *Phys. Rev. B* **1** (1970) 70–80.
- [94] E. Snitzer, R. Woocock, *Appl. Phys. Lett.* **6** (1965) 5
- [95] R. A. Hawes, J. F. Sarver, *Phys. Rev.* **182** (1969) 427 [SD-008].
- [96] S. W Allison, M. R Cates, B. W Noel, G. T Gillies, *IEEE T. Instrum. Meas.* **37** (1988) 637–641.
- [97] A. L Heyes, J. P. Feist, X. Chen, X. Mutasim, J. R. Nicholls, *J. Eng. Gas Turbines Power* **130** (2008) 61301–61308.
- [98] Z. Y. Zhang, K. T. V. Grattan, A. W. Palmer, *Proc. Of 8th Optical Fiber Sensors Conference*, 93-96, 1992.
- [99] H. J. Baker, J. J. Bannister, T. A. King, E. S. Mukhtar, *Appl. Opt.* **18** (1979) 2136–2142.
- [100] M. L. Debasu, D. Ananias, I. Pastoriza-Santos, L.M. Liz-Marzán, J. Rocha, L. D Carlos, *Adv. Mater.* **25** (2013) 4868–4874.
- [101] C. D. S. Brites, P. P. Lima, N. J. O. Silva, A. Millán, V. S Amaral, F. Palacio, L. D. Carlos, *Nanoscale* **4** (2012) 4799–4829.
- [102] D. Jaque, F. Vetrone, *Nanoscale* **4** (2012) 4301–4326.

- [103] L. H. Fischer, G. S. Harms, O. S. Wolfbeis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4546–4551.
- [104] A. Rapaport, J. Milliez, *IEE J. Disp. Techno.* **2** (2006) 68–78.
- [105] G. Blasse, A. Bril, *Philips Tech. Rundsch.* **10** (1970) 320.
- [106] J. R. Coaton, A. M. Marsden, *Lamps and Lighting*, 4th edition, Arlond, London, 1997.
- [107] A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, *IEEE/OSA J. Display Technol.* **2** (2006) 66–78.
- [108] C. Li, B. Dong, C. Ming, M. Lei, *Sensors* **7** (2007) 2652–2659.
- [109] M. Abdullah, C. Panatarani, T. Kim, K. Okuyama, *J. Alloys Compd.* **377** (2004) 298–305.
- [110] C. Feldmann, T. Jüstel, C. R. Ronda, P. J. Schmidt, *Adv. Funct. Mater.* **13** (2003) 511–516.
- [111] M. Born, T. Jüstel, *Phys J.* **2** (2003) 43–48.
- [112] L. Ozawa, *Cathodoluminescence*, Weinheim/VCH, New York/Kodansha, Tokio, 1990.
- [113] M. Bredol, U. Kynast, C. R. Ronde, *Adv. Mater.* **3** (1991) 361–367.
- [114] G. Cao, *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*, Imperial College Press, London, 2004.
- [115] S. V. N. T. Kuchibhatle, A. S. Karakoti, D. Bera, S. Seal, *Prog. Mater. Sci.* **52** (2007) 699–913.
- [116] D. Bera, S. C. Kuiry, S. Seal, *Jom.* **56** (2004) 49–53.
- [117] B. D. Fahlman, *Material Chemistry*, 2nd edition, Springer, London, New York, 2011.
- [118] V. V. Pishko, S. L. Gnatchenko, V. V. Tsapenko, R. H. Kodama, S. A. Makhlof, *J. Appl. Phys.* **93** (2003) 7382–7384.
- [119] A. P. Alivisatos *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 3226–3239.
- [120] A. Huignard, T. Gacoin, J. P. Boilot, *Chem Mater.* **12** (2000) 1090–1094.
- [121] Y. P. Fang, A. W. Xu, W. F. Dong, *Small* **1** (2005) 967–971.
- [122] H. Schäfer, P. Ptacek, K. Kömpe, M. Haase, *Chem Mater.* **19** (2007) 1396–1400.
- [123] M. V. Nazarov, J. H. Kang, D. Y. Jeon, E. J. Popović, L. Muresan, B. S. Tsukerblat, *Solid State Commun.* **133** (2005) 183–186.

- [124] S. H. Shin, J. H. Kang, D. Y. Jeon, S. H. Choi, S. H. Lee, Y. C. You, D. S. Zang, *Solid State Commun.* **135** (2005) 30–33.
- [125] J. N. Lalena, D. A. Cleary, *Principles of Inorganic Materials Design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [126] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [127] K. M. Kinsman, J. McKittrick, E. Sluzky, K. Hesse, *J. Am. Ceram. Soc.* **77** (1994) 2866–2872.
- [128] U. Schubert, N. Hüsing, *Synthesis of Inorganic Materials*, 2nd edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2005.
- [129] S. Ekamparam, K. C. Patil, *J. Alloy. Comp.* **217** (1995) 104–107.
- [130] R. J. Xie, N. Hirosaki, Y. Li, T. Takeda, *Materials* **3** (2010) 3777–3793.
- [131] C. W. Won, H. H. Nersisyan, H. I. Won, J. H. Lee, K. H. Lee, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 2621–2626.
- [132] Z. Song, J. Liao, X. Ding, X. Liu, Q. Liu, *J. Cryst. Growth* **365** (2013) 24–28.
- [133] M. E. Brown, D. Dollimore, A. K. Galwey, *Comprehensive Chemical Kinetics*, (eds. C. H. Bamford, C. F. H. Tipper), Reactions in the Solid State, volume 22, Elsevier, New York, 1980.
- [134] W. M. Yen, M. J. Weber, *Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties*, Section 6, CRC Press, Boca Raton, 2004.
- [135] S. Erdei, R. Roy, G. Harshe, H. Juwhari, D. Agarwal, F. W. Ainger, W. B. White, *Mater. Res. Bull.* **30** (1995) 745–753.
- [136] D. W. Johnson, *Am. Ceram. Soc. Bull.* **60** (1981) 221–224.
- [137] M. L. F. Phillips, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2408** (1995) 200–206.
- [138] Y. C. Kang, Y. S. Chung, S. B. Park, *J. Am. Ceram. Soc.* **82** (1999) 2056–2060.
- [139] V. Uskoković, M. Drofenik, *Surf. Rev. Lett.* **12** (2005) 239–277.
- [140] H. K. Henisch, *Crystal Growth in Gels*, Dover Publications, Inc., New York, 1970.
- [141] F. Chaput, B. Darracq, J. P. Boilot, D. Riehl, T. Gacoin, M. Canva, Y. Levy, A. Brun, In (eds. B. K. Coltrain, C. Sanchez, D. W. Schaefer, G. L. Wilkes), *Better Ceramics Through Chemistry VII: Organic/Inorganic Hybrid Materials*, MRS Symp. Proc. **435** (1996) 583.
- [142] L. L. Hench, J. K. West, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33–72.

- [143] A. de J. Morales Ramirez, A. Garcia Murillo, F. de J. Carrillo Romo, J. Ramirez Salgado, C. Le Luyer, G. Chadeyron, D. Boyer, J. Moreno Palmerin, *Thin Solid Films* **517** (2009) 6753–6758.
- [144] J. N. Lalena, D. A. Cleary, *Principles of inorganic materials design*, 2nd edition, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2010.
- [145] J. Crank, *The Mathematics of Diffusion*, 2nd edition, Oxford University Press, Oxford, 1975.
- [146] R. A. Laudise, *Chem. Eng. News* (1987) 30–43 (Sept 28).
- [147] Ph. Knauth, J. Schoonman, *Nanostructured materials: Selected synthesis methods, properties and applications*, Kluwer Academic Publisher, New York, 2004.
- [148] T. T. Y. Tan *Rare earth nanotechnology*, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2012.
- [149] G. L. Messing, S. C. Zhang, G. V. Jayanthi, *J. Am. Ceram. Soc.* **76** (1993) 2707–2726.
- [150] D. Jovanović, Doktorska disertacija, *Ispitivanje oblika i veličine sulfidnih i oksidnih nanočestica dobijenih metodama inverznih micela i sprej pirolize*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2010.
- [151] A. Gurav, T. Kodas, T. Pluym, Y. Xiong, *Aerosol Sci. Tech.* **19** (1993) 411–452.
- [152] J. W. Chung, H. K. Yang, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, J. S. Bae, K. H. Kim, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) S222–S225.
- [153] X. H. Liao, J. M. Zhu, J. J. Zhu, J. Z. Xu, H. Y. Chen, *Chem. Commun.* **10** (2001) 937–938.
- [154] M. Godinho, C. Ribeiro, E. Longo, E. R. Leite, *Cryst. Growth Des.* **8** (2008) 384–386.
- [155] L. Ma, W. X. Chen, Y. F. Zheng, J. Zhao, Z. D Xu, *Mater. Lett.* **61**(2007) 2765–2768.
- [156] C. Wu, W. Qin, G. Qin, D. Zhao, J. Zhang, S. Huang, S. Lu, H. Liu, H. Lin, *Appl. Phys. Lett.* **82** (2003) 520–522.
- [157] T. Jurkin, M. Gotić, *Kem. Ind.* **62** (2013) 389–399.
- [158] T. Masui, K. Fujiwara, K. Machida, G. Adachi, T. Sakata, H. Mori, *Chem. Mater.* **9** (1997) 2197–2204.
- [159] G. F. Wang, W. P. Qin, J. S. Zhang, C. Y. Cao, L. L. Wang, G. D. Wei, P. F. Zhu, R. Kim, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 12161–12167.
- [160] M. H. Cao, C.W. Hu, Q.Y. Wu, C. X Guo, Y. J. Qi, E. B. Wang, *Nanotechnology* **16** (2005) 282–286.

- [161] T. Charinpanitkul, A. Chanagul, J. Dutt, U. Rungsardthong, W. Tanthapanichakoon, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **6** (2005) 266–271.
- [162] L. Qi, *Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles* in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Taylor and Francis, London, UK, 6183–6207, 2006.
- [163] D. G. Shchukin, G. B. Sukhorukov, *Adv. Mater.* **16** (2004) 671 – 681.
- [164] J. Eastoe, M. J. Hollamby, L. Hudson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **128–130** (2006) 5–15.
- [165] M. A. Malik, M. Y. Wani, M. A. Hashim, *Arab. J. Chem.* **5** (2012) 397–417.
- [166] S. A. Tovstun, V. F. Razumov, *Russ. Chem. Rev.* **80** (2011) 953–969.
- [167] D. J. Jovanović, I. L. Validžić, I. A. Janković, N. Bibić, J. M. Nedeljković, *Mater. Lett.* **61** (2007) 4396–4399.
- [168] M. A. López-Quintela, J. Rivas, M. C. Blanco, C. Tojo, *Synthesis of nanoparticles in microemulsion*, in L. M. Liz-Marzán, P. V. Kamat (ed.) *Nanoscale Material*, Kluwer Academic Publishers, New York, 2003.
- [169] C. Destrée, J. B. Nagy, *Adv. Colloid Interface Sci.* **123–126** (2006) 353–367.
- [170] M. P. Pileni, *Nature Mater.* **2** (2003) 145–150.
- [171] K. Holmberg, *J. Colloid Interface Sci.* **274** (2004) 355–364.
- [172] I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **110** (2004) 49–74.
- [173] A. R. Kumar, G. Hota, A. Mehra, K. C. Khilar, *Mater. Interface. Electrochem. Phenom.* **50** (2004) 1556–1567.
- [174] D. G. Hall, *Nonionic Surfactants. Physical Chemistry* (ed. M. J. Schick, M. Dekker), New York, USA, 1987.
- [175] C. Hammond, *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 3rd edition, Oxford University Press Inc., New York, 2009.
- [176] L. V. Azaroff, *Elements of X-Ray Crystallography*, Mac Grow Hill Book Company, New York, 1968.
- [177] H. M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65–71.
- [178] R. W. Cheary, A. A. Coelho, *J. Res. of the Natl. Inst. Stan. and Technol.* **109** (2004) 1–25.
- [179] A. A. Coelho, Topas Academic software, 2012.
- [180] Origin Pro 8.0.
- [181] D. A. Kerr, *The CIE XYZ and xyY Color Spaces*, Issue 1, 2010 (16pp).
- [182] T. Smith, *J. Guild, Trans. Opt. Soc.* **33** (1932) 77–134.

- [183] F. C. Palilla, A. K. Kevine, M. Rinkevics, J. Electrochem. Soc. **112** (1965) 776–779.
- [184] K. Levine, F. C. Palilla, Appl. Phys. Lett. **5** (1964) 118–120.
- [185] K. Riwozki, M. Haase, J. Phys. Chem. B **105** (2001) 12709–12713.
- [186] L. Chen, G. Liu, Y. Lin, K. Huang, J. Mater. Processing Technol. **198** (2008) 129–133.
- [187] Y. H. Zhou, J. Lin, J. Alloys Compd. **408** (2006) 856–859.
- [188] C. H. Yan, Z. G. Yan, Y. P. Du, J. Shen, C. Zhang, W. Feng, in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, (ed. K. A. Gschneidner), vol. 41, Academic Press, Burlington, 275–472 (Chapter 251), 2011.
- [189] K. Riwozki and M. Haase, J. Phys. Chem. B **102** (1998) 10129–10135.
- [190] M. Yu, J. Lin, Z. Wang, J. Fu, S. Wang, H. J. Zhang, and Y. C. Han, Chem. Mater. **14** (2002) 2224–2231.
- [191] G. Liu, G. Hong, J. Wang, and X. Dong, Nanotechnology **17** (2006) 3134–3138.
- [192] B. Yan and X. Q. Su, J. Alloys Compd. **431** (2007) 342–347.
- [193] L. R. Singh, R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. D. Singh, G. K. Dey, and S. K. Kulshreshtha, Nanotechnology **19** (2008) 055201(8pp).
- [194] L. Yanhong, H. Guangyan, J. Solid State Chem. **178** (2005) 645–649.
- [195] R. S. Ningthoujam, R. Shukla, R. K. Vatsa, V. Duppel, L. Kienle, and A. K. Tyagi, J. Appl. Phys. **105** (2009) 084304–084311.
- [196] D. Jin, H. Yang, G. Ding, X. Yu, L. Wang, and Y. Zheng, Inorg. Mater. **44** (2008) 1121–1126.
- [197] R. S. Ningthoujam, L. R. Singh, V. Sudarsan, S. D. Singh, J. Alloys Compd. **484** (2009) 782–789.
- [198] K. S. Shim, H. K. Yang, Y. R. Jeong, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, J. S. Bae, S. S. Yi, and J. H. Kim, Appl. Surf. Sci. **253** (2007) 8146–8150.
- [199] N. O. Núñez, S. Rivera, D. Alcántara, J. M. de la Fuente, M. Ocaña, Trans. **42** (2013) 10725–10734.
- [200] X. Kang, Nanoscale **5** (2013) 253–261.
- [201] A. V. Zenkov, Phys. Solid State **47** (2005) 451–458.
- [202] A. I. Zagumiennyi, V. G. Ostoumov, I. A. Shcherbakov, T. Jensen, J. P. Meyn, G. Huber, Sov. J. Quantum Electron. **22** (1992) 1071–1072.

- [203] N. Ter-Gabrielyan, V. Fromzel, W. Ryba-Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Dubinskii, *Opt. Mater. Express* **2** (2012) 1040–1049.
- [204] M. Anitha, P. Ramakrishnan, A. Chatterjee, G. Alexander, H. Singh, *Appl. Phys. A* **74** (2002) 153–162.
- [205] A. I. Zagumennyi, Y. D. Zavartsev, P. A. Studenikin, I. A. Shcherbakov, A. F. Umyskov, P. A. Popov, V. B. Ufimtsev, *Solid State Lasers V* **2698** (1996) 182–192.
- [206] G. Blasse, A. Bril, *Phil. Res. Rep.* **22** (1967) 481–486.
- [207] S. Mahapatra, A. Rahmanan, *Alloys Compd.* **395** (2005) 149–153.
- [208] X. Wang, I. Loa, K. Syassen, M. Hanfland, B. Ferrand, *Phys. Rev. B* **70** (2004) 064109 (9pp).
- [209] B. C. Chakoumakos, M. M. Abraham, L. A. Boatner, *J. Solid State Chem.* **109** (1994) 197–202.
- [210] J. A. Baglio, G. Gashurov, *Acta Cryst. B* **24** (1968) 292–293.
- [211] N. Zhuang, X. Hu, B. Zhao, J. Chen, X. Lin, J. Chen, *J. Cryst. Growth* **271** (2004) 151–158.
- [212] A. A. Kaminskii, K. Ueda, H. J. Eichler, Y. Kuwano, H. Kouta, S. N. Bagaev, T. H. Chyba, J. C. Barnes, G. M. A. Gad, T. Murai, J. Lu, *Opt. Commun.* **194** (2001) 201–206.
- [213] A. S. S. de Camargo, M. R. B. Andreetta, A. C. Hernandez, L. A. O. Nunes, *Opt. Mater.* **28** (2006) 551–555.
- [214] Y. Yang, B. Yao, B. Chen, C. Wang, G. Ren, X. Wang, *Opt. Mater.* **29** (2007) 1159–1165.
- [215] S. Li, X. Zhang, Q. Wang, Z. Cong, Z. Liu, S. Fan, X. Zhang, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** (2008) 055104 (4pp).
- [216] A. Bril, W. L. Wanmaker, J. Broos, *J. Chem. Phys.* **43** (1965) 311 (SD-008).
- [217] S. Lin, W. Xiong, L. Li, Y. Xie, *J. Cryst. Growth* **270** (2004) 133–136
- [218] X. He, L. Zhang, G. Chen, Y. Hang, *J. Alloys Compd.* **467** (2008) 366–369.
- [219] M. Kim, S. Kang, *J. Mater. Res.* **22** (2007) 2288–2291.
- [220] N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, L. Romila Devi, N. Yaiphaba, V. Sudarsan, S. D. Singh, R. K. Vatsa, R. Tewari, *J. Appl. Phys.* **104** (2008) 104307 (9pp).
- [221] N. S. Singh, R. S. Ningthoujam, G. Phaomei, S. D. Singh, A. Vinud, R. K. Vatsab, *Dalton Trans.* **41** (2012) 4404–4412.

- [222] Z. Ling, Z. Chun-Yu, W. Zhi-Yi, Z. Zhi-Guo, S. Strohmaier, H. J. Eichle, *Chin. Phys. Lett.* **23** (2006) 2088–2091.
- [223] D. Wang, P. Yang, Z. Cheng, W. Wang, P. Ma, X. Zhai, J. Lin, *J. Nanopart. Res.* **14** (2012) 707 (10pp).
- [224] S. Tang, M. Huang, J. Wang, F. Yu, G. Shang, J. Wu, *J. Alloys Compd.* **513** (2012) 474–480.
- [225] W. Yin, L. Zhou, Z. Gu, G. Tian, S. Jin, L. Yan, X. Liu, G. Xing, W. Ren, F. Liu, Z. Pan, Y. Zhao, *J. Mater. Chem.* **22** (2012) 6974–6981.
- [226] D. J. Jovanović, Ž. Antić, R. M. Krsmanović, M. Mitrić, V. Đorđević, B. Bártova, M. D. Dramićanin, *Opt. Mater.* **35** (2013) 1797–1804.
- [227] T. Minami, T. Miyata, Y. Suzuki, Y. Mochizuki, *Thin Solid Films* **469-470** (2004) 65–69.
- [228] M. Anitha, G. Li, Z. Wang, M. Yu, Z. Quan, J. Lin, *J. Solid State Chem.* **179** (2006) 2698–2706.
- [229] W. Xiong, S. Lin, Y. Xie, *J. Cryst. Growth* **263** (2004) 353–357.
- [230] X. Su, B. Yan, H. Huang, *J. Alloys Compd.* **399** (2005) 251–255.
- [231] R. Y. Lee, F. L. Zhang, J. Penczek, B. K. Wagner, P. N. Yocom, C. J. Summers, *J. Vac. Sci. Technol. B* **16** (1998) 855–857.
- [232] J. H. Gwak, S. H. Park, J. E. Jang, S. J. Lee, J. E. Jung, J. M. Kim, Y. W. Jin, N. S. Lee, W. K. Yi, V. A. Vorobyov, *J. Vac. Sci. Technol. B* **18** (2000) 1101–1105.
- [233] H. Lai, B. Chen, W. Xu, X. Wang, Y. Wang, Q. Meng, *J. Alloys Compd.* **395** (2005) 181–184.
- [234] Y. Bao-Quan, C. Fang, W. Qiang, W. Chun-Ting, L. Gang, Z. Chao-Hui, W. Yue-Zhu, J. You-Lun, *Chin. Phys. Lett.* **28** (2011) 024210 (3pp).
- [235] W. Yue-Zhu, Z. Guo-Li, J. You-Lun, Y. Bao-Quan, *Chin. Phys. Lett.* **28** (2011) 094211 (5pp).
- [236] J. Zhou, Q. Liu, W. Feng, Y. Sun, F. Li, *Chem. Rev.* **115** (2015) 395–465.
- [237] T. Taniguchi, T. Watanabe, K. I. Katsumata, K. Okada, N. Matsushita, *J. Phys. Chem. C* **114** (2010) 3763–3769.
- [238] A. Huignard, V. Buissette, G. Laurent, T. Gacoin, J.-P. Boilot, *Chem. Mater.* **14** (2002) 2264–2269.
- [239] X. Huang, S. Han, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **42** (2013) 173–201.

- [240] H. Schwarz, *Die Phosphate, Arsenate und Vanadate der Seltenen Erden*, Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 1963.
- [241] T. Hahn, , *International Tables for Crystallography, Volume A: Space-group symmetry*, 5th edition, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 2005.
- [242] F. Guell, R. Sole, J. Gavalda, M. Aguilo, M. Galan, F. Diaz, J. Massons, *Opt. Mater.* **30** (2007) 222–226.
- [243] A. A. Kaminskii, *Crystalline Lasers: Physical Processes and Operating Schemes*, CRC Press, Boca Raton, Florida, 1996.
- [244] A. A. Kaminskii, L. Li, A. V. Butashin, V. S. Mironov, A. A. Pavlyuk, S. N. Bagayev, K. Ueda, *Jpn. J. Appl. Phys.* **36** (1997) L107–L109.
- [245] A. A. Lagatsky, N. V. Kuleshov, V. P. Mikhailov, *Opt. Commun.* **165** (1999) 71–75.
- [246] V. Petrov, F. Guell, J. Massons, J. Gavalda, R. Sole, M. Aguilo, F. Diaz, U. Griebner, *IEEE J. Quantum. Elect.* **40** (2004) 1244–1251.
- [247] A. Toncellia, B. Ahmadi, F. Marchetti, *J. Lumin.* **132** (2012) 2268–2274.
- [248] W. Ryba-Romanowski, P. Solarz, G. Dominiak-Dzik, R. Lisiecki, T. Lukaszewicz, *Laser Phys.* **14** (2004) 250–257.
- [249] F.S. Ermeneux, C. Goutaudier, R. Moncorge, M.T. Cohen-Adad, M. Bettinelli, E. Cavalli, *Opt. Mater.* **8** (1997) 83–90.
- [250] X. Chen, Z. Xia, M. Yi, X. Wu, H. Xin, *J. Phys. Chem. Solids* **74** (2013) 1439–1443.
- [251] A. J. Kenyon, *Prog. Quant. Electron.* **26** (2002) 225–284.
- [252] J. A. Capobianco, F. Vetrone, J. C. Boyer, A. Speghini, M. Bettinelli, *Opt. Mater.* **19** (2002) 259–268.
- [253] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, V. Lojpur, M. D. Dramićanin, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4209 (9pp).
- [254] F. Auzel, G. Baldacchini, L. Laversenne, G. Boulon, *J. Lumin.* **24** (2003) 103–109.
- [255] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, V. M. Lojpur, V. Đorđević, M. D. Dramićanin, *J. Solid State Chem.* **217** (2014) 92–98.
- [256] H. Guo, *Opt. Mater.* **29** (2007) 1840–1843.
- [257] D. Matsuura, *J. Appl. Phys. Lett.* **81** (2002) 4526–4528.

- [258] F. Vetrone, J. C. Boyer, J. A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, *Chem. Mater.* **15** (2003) 2737–2743.
- [259] V. Mahalingam, C. Hazra, Rafik Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, *J. Mater. Chem. C* **1** (2013) 6536–6540.
- [260] Y. Onodera, T. Nunokawa, O. Odawara, H. Wada, *J. Lumin.* **137** (2013) 220–224.
- [261] X. Hou, S. Zhou, W. Li, Y. Li, H. Lin, H. Teng, T. Jia, *J. Amer. Cer. Soc.* **93** (2010) 2779–2782.
- [262] G. De, W. Qin, J. Zhang, D. Zhao, *J. Rare Earths* **22** (2004) 140–143.
- [263] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. A* **32** (1976) 751–767.
- [264] Q. Cheng, J. Siu, W. Cai, *Nanoscale* **4** (2012) 779–784.
- [265] M. V. S. Rezende, M. E. G. Valerio, R. Mouta, E. M. Diniz, C. W. A. Paschoal, *J. Lumin.* **158** (2015) 75–80.
- [266] G. Y. Chen, H. C. Liu, G. Somesfalean, Y. Q. Sheng, H. J. Liang, Z. G. Zhang, Q. Sun, F. P. Wang, *Appl. Phys. Lett.* **92** (2008) 113–114.
- [267] J. H. Chung, J. Lee, S. L. Ryu, J. H. Ryu, *Ceram. Int.* **39** (2013) S369–S372.
- [268] J. H. Chung, J. H. Ryu, J. W. Eun, J. H. Lee, S. Y. Lee, T. H. Heo, K. B. Shim, *Mater. Chem. Phys.* **134** (2012) 695–699.
- [269] E. L. Cates, A. P. Wilkinson, J. H. Kim, *J. Phys. Chem. C* **116** (2012) 12772–12778.
- [270] C. Misbra, J. K. Berkowitz, K. H. Johnson, P. C. Schmidt, *Phys. Rev. B* **45** (1992) 10902–10906.
- [271] H. Liang, Y. Zheng, G. Chen, L. Wu, Z. Zhang, W. Cao, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 409–413.
- [272] Y. Bai, K. Yang, Y. Wang, X. Zhang, Y. Song, *Opt. Commun.* **281** (2008) 2930–2932.
- [273] Y. Bai, Y. Wang, G. Peng, W. Zhang, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, Y. Song, *Opt. Commun.* **282** (2009) 1922–1924.
- [274] G. Chen, H. Liu, H. Liang, G. Somesfalean, Z. Zhang, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 12030–12036.
- [275] Ž. Antić, V. Lojpur, M. Nikolić, V. Đorđević, P.S. Ahrenkiel, M. Dramićanin, *J. Lumin.* **145** (2014) 466–472.

- [276] S. H. Byeon, M. G. Ko, J. C. Park, D. K. Kim, *Chem. Mater.* **14** (2002) 603–608.
- [277] O. A. Lopez, J. McKittrick, L. E. Shea, *J. Lumin.* **71** (1997) 1–11.
- [278] H. K. Yang, K. S. Shim, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, S. S. Yi, J. H. Kim, *Thin Solid Films* **516** (2008) 5577–5581.
- [279] J. S. Bae, S. S. Park, T. E. Hong, J. P. Kim, J. H. Yoon, E. D. Jeong, M. S. Won, J. H. Jeong, *Curr. Appl. Phys.* **9** (2009) S241–S244.
- [280] J. Sun, B. Xue, H. Du, *Infrared Phys. Technol.* **60** (2013) 10–14.
- [281] H. Jin, H. Wu, L. Tian, *J. Lumin.* **132** (2012) 1188–1191.
- [282] X. Liu, Y. Fan, S. Chen, M. Gu, C. Ni, B. Liu, S. Huang, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2370–2374.
- [283] Y. Bai, Y. Wang, K. Yang, X. Zhang, G. Peng, Y. Song, Z. Pan, C.H. Wang, *J. Phys. Chem. C* **112** (2008) 12259–12263.
- [284] H. K. Yang, J. W. Chung, B. K. Moon, B. C. Choi, J. H. Jeong, J. S. Bae, K. H. Kim, *Solid State Sci.* **13** (2011) 1420–1423.
- [285] Q. Sun, X. Chen, Z. Liu, F. Wang, Z. Jiang, C. Wang, *J. Alloys Compd.* **509** (2011) 5336–5340.
- [286] Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, H. Zhou, *J. Lumin.* **137** (2013) 83–87.
- [287] Q. Du, G. Zhou, J. Zhou, X. Jia, H. Zhou, *J. Alloys Compd.* **552** (2013) 152–156.
- [288] Z. Chen, T. Chen, W. Gong, W. Xu, D. Wang, Q. Wang, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 1857–1862.
- [289] W. Zhao, Z. Xu, T. Sun, X. Wu, S. Liu, Z. Ma, *Solid State Commun.* **178** (2014) 42–45.
- [290] N. M. Sangeetha, F. C. J. M. van Veggel, *J. Phys. Chem. C* **113** (2009) 14702–14707.
- [291] A. Pandey, V. K. Rai, R. Dey, K. Kumar, *Mater. Chem. Phys.* **139** (2013) 483–488.
- [292] V. Lojpur, M. Nikolić, L. Mančić, O. Milošević, M.D. Dramićanin, *Ceram. Int.* **39** (2013) 1129–1134.
- [293] J. Li, J. Zhang, Z. Hao, X. Zhang, J. Zhao, Y. Luo, *Chem. Phys. Chem.* **14** (2013) 4114–4120.
- [294] J. Zhao, N. Qin, D. Bao, *J. Am. Ceram. Soc.* **96** (2013) 3768–3774.

- [295] T. Li, C.-F. Guo, Y.-M. Yang, L. Li, N. Zhang, , *Acta Mater.* **61** (2013) 7481–7487.
- [296] E. De la Rosa, P. Salas, H. Desirena, C. Angeles, R.A. Rodríguez, *Appl. Phys. Lett.* **87** (2005) 241912 (3pp).
- [297] J. H. Chung, J. H. Ryu, S. Y. Lee, J. H. Lee, B. G. Choi, K. B. Shim, *Mater. Res. Bull.* **47** (2012) 1991–1995.
- [298] R. Lisiecki, W.R. Romanowski, T. Lukasiewicz, M. Mond, K. Petermann, *Laser Phys.* **15** (2005) 306–312.
- [299] L. Feng, Q. Sub, Y. Lia, C. Zhenga, C. Wanga, H. Du, *Spectrochim. Acta A* **73** (2009) 41–43.
- [300] W. Xiong, P. Yang, J. Liao, S. Lin, *J. Cryst. Growth* **280** (2005) 212–216.
- [301] H. Wang, C. Tu, Z. You, F. Yang, Y. Wei, Y. Wang, J. Li, Z. Zhu, G. Jia, X. Lu, *Appl. Phys. B* **88** (2007) 57–60.
- [302] B. Lai, L. Feng, J. Zhang, J. Wang, Q. Su, *Appl. Phys. B* **110** (2013) 101–110.
- [303] L. Feng, J. Wang, Q. Tang, L. Liang, H. Liang, Q. Su, *J. Lumin.* **124** (2007) 187–194.
- [304] X. X. Zhang, P. Hong, M. Bass, B. H. T. Chai, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2606–2608
- [305] X. Han, E. Castellano-Hernández, J. Hernández-Rueda, J. Solís, C. Zaldo, *Opt. Express* **22** (2014) 24111–24116.
- [306] Z. Wang, J. Feng, M. Pang, S. Pan, H. Zhang, *Dalton Trans.* **42** (2013) 12101–12108.
- [307] J. C. Boyer, F. Vetrone, L. A. Cuccia, J. A. Capobianco, *J. Am. Chem. Soc.* **128** (2006) 7444–7445.
- [308] S. Wang, S. Song, R. Deng, H. Guo, Y. Lei, F. Cao, X. Li, S. Su, H. Zhang, *Cryst. Eng. Comm.* **12** (2010) 3537–3541.
- [309] S. Wang, S. Su, S. Song, R. Deng, H. Zhang, *Cryst. Eng. Comm.* **14** (2012) 4266–4269.
- [310] K. Zheng, Y. Liu, Z. Liu, Z. Chen, W. Qin, *Dalton Trans.* **42** (2013) 5159–5166.
- [311] S. Wang, R. Deng, H. Guo, S. Song, F. Cao, X. Li, S. Su, H. Zhang, *Dalton Trans.* **39** (2010) 9153–9158.

- [312] Z. Liu, Z. Li, J. Liu, S. Gu, Q. Yuan, J. Ren, X. Qu, *Biomaterials*, **33** (2012) 6748–6757.
- [313] J. Yang, C. Zhang, C. Peng, C. Li, L. Wang, R. Chai, J. Lin, *Chem. A Eur. J.* **15** (2009) 4649–4655.
- [314] R. Calderon-Villajos, C. Zaldo, C. Cascales, *Nanotechnology* **23** (2012) 505205 (10pp).
- [315] T. V. Gavrilović, D. J. Jovanović, L. V. Trandafilović, M. D. Dramićanin, *Opt. Mater.* **45** (2015) 76–81.
- [316] X. Li, J. Zhu, Z. Man, Y. Ao, H. Chen, *Sci. Rep.* **4** (2014) 4446 (7pp).
- [317] Y. Zhang, X. Li, X. Kang, Z. Hou, J. Lin, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16** (2014) 10779–10787.
- [318] Z. Fu, T. Sheng, Z. Wu, Y. Yu, T. Cui, *Mater. Res. Bull.* **56** (2014) 138–142.
- [319] J. Sun, J. Yhu, X. Liu, H. Du, *Mater. Res. Bull.* **48** (2013) 2175–2179.
- [320] T. Justel, H. Nikol, C. Ronda, *Angew. Chem. Int. Edn.* **37** (1998) 3084–3103.
- [321] H. T. Nicolai, A. Hof, P. W. M Blom, *Adv. Funct. Mater.* **22** (2012) 2040–2047.
- [322] T. E. Rosson, S. M. Claiborne, J. R. McBride, B. S. Stratton, S. J. Rosenthal, *J. Am. Chem Soc.* **134** (2012) 8006–8009.
- [323] M. N. Luwang, R. S. Ningthoujam, S. K. Srivastava, R. K. Vatsa, *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 5326–5337.
- [324] V. Mahalingam, R. Naccache, F. Vetrone, J. A. Capobianco, *Opt. Express* **20** (2012) 111–119.
- [325] L. Xing, X. Wu, R. Wang, W. Xu, Y. Qian, *Opt. Lett.* **37** (2012) 3537–3539.
- [326] L. Xing, Y. Xu, R. Wang, W. Xu, S. Gu, X. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **577** (2013) 53–57.
- [327] A. Albanese, P. S. Tang, W. C. Chan, *Annu. Rev. Biomed. Eng.* **14** (2012) 1–16.
- [328] M. J. Kim, Y. D. Huh, *Bull. Korean Chem. Soc.* **32** (2011) 4454–4457.
- [329] L. Yang, L. Li, M. Zhao, C. Fu, G. Li, *Nanotechnology* **24** (2013) 305701(10pp).
- [330] Y. Zheng, H. You, G. Jia, K. Liu, Y. Song, M. Yang, H. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **9** (2009) 5101–5107.
- [331] H. Xin, L. X. Lin, J. H. Wu, B. Yan, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **22** (2011) 1330–1334.
- [332] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, *Acta Crystallogr.* **20** (1966) 312–313.

- [333] N. C. Halder, C. N. J. Wagner, *Adv. X-ray Anal.* **6** (1966) 91–110.
- [334] L. Yang, L. Li, M. Zhao, G. Li, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14** (2012) 9956–9965.
- [335] A. E. Efros, A. L. Efros, *Sov. Phys. Semicond.* **16** (1982) 772–775.
- [336] L. E. Brus, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2555–2560.
- [337] A. D. Yofee, *Advances in Physics* **42** (1993) 173–262.
- [338] A. P. Alivisatos, *Science* **271** (1996) 933–937.
- [339] C. B. Murray, D. J. Norris, M. G. Bawendi, *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 8706–8715.
- [340] H. Naruke, T. Mori, T. Yamase, *Opt. Mater.* **31** (2009) 1483–1487.
- [341] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, F. A. Juarranz, F. Sanz-Rodríguez, L. Martínez Maestro, E. Martín Rodríguez, D. Jaque, J. García Solé, J. A. Capobianco, *ACS Nano* **4** (2010) 3254–3258.
- [342] S. H. Zhou, K. M. Deng, X. T. Wei, G. C. Jiang, C. K. Duan, Y. H. Chen, M. Yin, *Opt. Commun.* **291** (2013) 138–142.
- [343] D. K. Williams, B. Bihari, and B. M. Tissue, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 916–920.
- [344] R. S. Ningthoujam, V. Sudarsan, S. V. Godbole, L. Kienle, S. K. Kushreshtha, A. K. Tyagi, *Appl. Phys. Lett.* **90** (2007) 173113 (3pp).
- [345] Q. Lü, A. Li, F. Y. Guo, L. Sun, L. Zhao, *Nanotechnology* **19** (2008) 205704–205713.
- [346] B. Cheng, Z. Zhang, H. Liu, Z. Han, Y. Xiao, S. Lei, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 7821–7826.
- [347] H. M. Xiong, *J. Mater. Chem.* **20** (2010) 4251–4262.
- [348] R. S. Ningthoujam, *Chem. Phys. Lett.* **497** (2010) 208–212.

7. PRILOG

Tabela P1. Neke od najvažnijih primena elemenata retkih zemalja.

Element	Primena
Lantan	Koristi se za pravljenje punjivih lantan-nikl-metal hidridnih baterija koje se nalaze u električnim i hibridnim vozilima, laptop kompijuterima, kamerama; u optici vlakana radi povećanja brzine prenosa svetlosti; za konstrukciju teleskopa, dvogleda, jer La povećava jasnoću vizualizacije, stakala koja apsorbuju infracrveno zračenje, pravljenje naočara za noćno osmatranje, smanjenje nivoa fosfata kod bolesnika sa oboljenjem bubrega, pravljenje specijalizovanih legura kao što su one koje se koriste u upaljačima, proizvodnju osvetljenja visokog intenziteta kao kod filmskih projekcija; u sensorima visoke osetljivosti, emisionim izvorima, u instrumentima kao što je elektronski mikroskop, rafinerijama nafte za proizvodnju goriva.
Cerijum	Koristi se za poliranje stakla, metala i dragog kamenja (nakita), za kompijuterske čipove, tranzistore i druge elektronske komponente; u automobilima kao katalizator za smanjenje zagađenja; dodaje se u procesu pravljenja stakla radi obezbojavanja, a kompaktnim fluorescentnim sijalicama daje zelenu boju.
Prazeodimijum	Primenjuje se u kombinaciji sa neodimijumom, njegova primarna upotreba je u pravljenju stalnih magneta visoke magnetne moći. Koristi se za proizvodnju naočara koje se upotrebljavaju pri varenju materijala i duvanju stakla pošto oksid prazeodimijuma štiti od UV zračenja, ima ga u plastici i keramici koja je jarko žute boje.
Neodimijum	Glavna upotreba mu je u proizvodnji najjačih stalnih magneta na svetu (koji se koriste kod mobilnim telefonima, pa sve do aparata za MRI snimanja, zatim satelitima, hibridnim automobilima i agregatima u električnim generatorima). Druge važne primene uključuju širok asortiman lasera i sistema za navigaciju i komunikacije.
Samarijum	Primarna upotreba je u proizvodnji stalnih magneta koji mogu da podnesu visoke temperature (do 700°C), lasera (u oblasti X-zračenja) i u nuklearnim elektranama za apsorpciju neutrona i za proizvodnju superprovodnika.
Europijum	Glavnu upotreba pronašao je u fosforima koji se koriste u displej ekranima, televizorima (daju crvenkasto-narandžastu boju) i visokoefikasnim fluorescentnim lampama (daju crvenkasto-narandžastu i plavu boju). Kompleksi europijuma sa kamforom korisni su reagensi za analizu optički aktivnih organskih jedinjenja.

Skandijum	Primenjuje se pri pravljenju legura metala visokih performansi (za sportsku opremu i avio industriju), gorivih ćelija i proizvodnju vrlo intenzivnih izvora svetlosti.
Itrijum	Najveća potražnja mu je u proizvodnji fosfora, kao što su oni neophodni za stvaranje crvene boje koja se koristi u televizijskim ekranima. Takođe, upotrebljava se za proizvodnju lasera velike moći, štedljivih dioda koje emituju svetlost, za povećanje tvrdoće i trajnosti magnezijumovih i aluminijumovih legura; u specijalizovanim vrstama stakla i optičkih sočiva, sensorima za gas, keramikama visokih permormansi i lekovima koji se koriste pri lečenju karcinoma.
Prometijum	Veoma radioaktivan, koristi se u malim količinama za proizvodnju nuklearnih baterija.
Gadolinijum	Koristi se za usporavanje brzine reakcije u nuklearnim reaktorima, pravljenje temperaturno i oksidaciono stabilnih legura gvožđa i drugih metala; kao kontrastni agens (MRI); u kompak diskovima (CD), mnogim sensorima i analitičkim instrumentima, zelenim fosforima za televizore i kompijterske ekrane. Takođe, pokazuje tendenciju ka stvaranju superprovodnih materijala i u određenim legurama snažan magnetsko-kalorijski efekat (važna osobina pri razvitku energetske efikasne rashladne magnetne tehnologije koji nisu štetni za okolinu).
Terbijum	Upotrebljava se u elektronici čvrstog stanja, potencijalno ekološki značajnim tehnologijama gorivih ćelija, raznim osetljivim sensorima i aktuatorima (električni, hidraulični ili pneumatski uređaj koji upravlja tokom materijala ili energije, npr. pretvarač energije u kretanje), sonarnim sistemima. Međutim, njegova najznačajnija primena je u proizvodnji energetske efikasne fluorescentne sijalice (gde služi kao izvor svetlosti), žutih i zelenih fosfora u kompijuterskim monitorima i televizijskim ekranima.
Disprozijum	Za proizvodnju veoma jakih permanentnih (stalnih) magneta koji su značajni za širok spektar proizvoda visoke tehnologije (telefoni, računari itd.), kompijuterske memorije i uređaja za njeno skladištenje. Koristi se i u izvorima svetlosti visokog intenziteta, infracrvenim fosforima i za kontrolu i ograničenje nuklearnih reakcija.
Holmijum	Male količine mogu da se koriste u kombinaciji sa drugim elementima radi povećanja snage magneta. Nalazi primenu u nuklearnim kontrolnim šipkama, analitičkim instrumentima, kao kolorant u staklima i nakitu. Njegovi laseri se koriste kao hirurški laseri u poljima medicine i dentalne hirurgije, kao i u optičkim

	komunikacijama.
Erbijum	U optičkim vlaknima se koristi kao pojačivač signala. Njegovi laseri se upotrebljavaju za medicinske, stomatološke i dermatološke primene. Jači laseri, koji kombinuju erbijum i iterbijum, primenjuju se za sečenje metala i zavarivanje. U upotrebi je kao ružista boja u staklu, keramici, nakitu. I erbijum efikasno apsorbuje slobodne neutrone, pa se koristi u kontrolisanju i ograničavanju nuklearnih reakcija u nuklearnim postrojenjima za proizvodnju energije.
Tulijum	Koristi se za proizvodnju medicinskih i drugih lasera, bezbednije medicinske opreme sa X-zračenjem. Pokazuje potencijal ka razvoju superprovodnih materijala.
Iterbijum	Zapanjujuće koristan element kada su u pitanju tehnologije solarnih ćelija, čeličnih legura visokih performansi, lasera visoke snage i tehnologija anti-falsifikovanja.
Lutecijum	U manjem obimu koristi se kao hemijski katalizator i u procesu prerade nafte. Važan je u medicinskim primenama, uključujući proizvodnju lekova za borbu protiv karcinoma i senzorskih materijala u PET (pozitronska emisiona tomografija) skenerima. Obećava upotrebu u analitičkim instrumentima, naprednoj memoriji računara, nuklearnoj industriji, fosforima, u raznim poljima medicinske dijagnostike i lečenja.

Biografski podaci

Tamara Gavrilović rođena je 30. septembra 1986. godine u Beogradu, Srbija. Osnovnu i srednju školu završila je u Smederevu. Hemijski fakultet Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2005/2006. godine, a diplomirala 30. septembra 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,00 i ocenom 10 na završnom ispitu pod naslovom „Određivanje sulfita u hrani i piću pomoću jonske hromatografije”, sa zvanjem diplomirani hemičar. Master akademske studije pri Katedri za analitičku hemiju Hemijskog fakulteta Univerziteta u Beogradu upisala je školske 2010/2011. godine, a iste završila sa prosečnom ocenom 9,75. Master rad pod naslovom „Određivanje sadržaja metahloroizotiozolinona i metaizotiozolinona u kozmetičkim proizvodima primenom TLC-a i HPLC-a” je odbranila 27. jula 2011. godine ocenom 10 i tako stekla zvanje diplomirani hemičar – master. Doktorske akademske studije je upisala školske 2011/2012. godine na Hemijskom fakultetu Univerziteta u Beogradu.

Od oktobra 2012. godine zaposlena je u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, Laboratorija za radijacionu hemiju i fiziku „Gama“ u grupi dr Miroslava Dramićanina, koja se bavi sintezom, karakterizacijom i primenom fluorescentnih materijala. Oktobra 2012. godine stekla je zvanje istraživač – pripravnik u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”, a zvanje istraživač – saradnik, u kome se i sada nalazi, je stekla u 2014. godini takođe u Institutu za nuklearne nauke „Vinča”. Istraživač doktorand Tamara Gavrilović je uključena na projekat integralnih i interdisciplinarnih istraživanja Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, projekat br. III 45020 pod nazivom: „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije”.

U toku doktorskih studija do sada je bila učesnik na 9 konferencija od čega 8 međunarodnog karaktera. Dobitnik je prve nagrade za najbolji rad na četiri strane koji je prezentovan na 1. Konferenciji mladih hemičara Srbije. Do sada ima objavljena 5 rada u međunarodnim časopisima i to 3 rada (kategorije M21) u vrhunskom međunarodnom časopisu i 2 rada u međunarodnim časopisima (kategorije M23).

Naučni radovi:

1. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Vesna Lojpur, Miroslav D. Dramićanin, Multifunctional Eu^{3+} - and $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -doped GdVO_4 nanoparticles synthesized by reverse micelle method, *Scientific Reports* 4, 2014, 4209 (9pp) (M21).
2. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Vesna M. Lojpur, Vesna Đorđević, Miroslav D. Dramićanin, Enhancement of luminescence emission from $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ phosphor by Li^+ co-doping, *Journal of Solid State Chemistry* 217, (2014) 92-98 (M21).
3. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Lidija V. Trandafilović, Miroslav D. Dramićanin, Effects of Ho^{3+} and Yb^{3+} doping concentrations and Li^+ co-doping on the luminescence of GdVO_4 powders, *Optical Materials* 45, (2015) 76-81 (M21).
4. Tamara V. Gavrilović, Marko G. Nikolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Up-conversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in GdVO_4 , *Physica Scripta T* 157, (2013) 014055 (4pp) (M23).
5. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Vesna Lojpur, Aleksandar Nikolić, Miroslav D. Dramićanin, Influence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ concentration ratio on the down-conversion and up-conversion luminescence and lifetime in $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microcrystals, *Science of Sintering* 47, (2015) 221-228 (M23).

Saopštenja:

1. Tamara V. Gavrilović, Marko G. Nikolić, Vesna Đorđević, Dragana J. Jovanović, and Miroslav D. Dramićanin, Up-conversion luminescence of Tm^{3+} sensitized by Yb^{3+} ions in GdVO_4 , *The 3rd International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices „ICOM 2012“* Belgrade, September 3 – 6, 2012, p. 78 (M34).
2. D. J. Jovanović, Tamara V. Gavrilović, Marko G. Nikolić and Miroslav D. Dramićanin, Reverse micelles as nanoreactors for synthesis undoped and rare-earth-doped GdVO_4 nanoparticles, *The 4th International Conference on Colloid Chemistry and Physicochemical Mechanics „IC-CCPCM 13“*, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia, 30 June – 05 July, 2013, pp. 64-65 (M34).

3. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, A comparative study of structural and optical properties of Eu^{3+} -doped GdVO_4 synthesized by three different methods: from bulk to nanoparticles, YUCOMAT 2013, Herceg Novi, Montenegro, September 2-6, 2013 (M34).
4. Dragana J. Jovanović, Tamara V. Gavrilović, Miroslav D. Dramićanin, Multifunctionality of the super thin rare-earth doped GdVO_4 nanoparticles, The XII international conference on Nanostructured Materials (NANO 2014), Moscow, Russia, July 13 – 18, 2014 (M34).
5. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, Effect of Li^+ co-doping ions on the down-conversion and up-conversion luminescence in $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ and $\text{GdVO}_4:\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ microcrystals, XVIth International Krutyn Summer School 2014: "Lanthanide-based photonic materials and structures: breakthrough applications and cutting edge systems", Krutyn, Poland, 31st August - 6th September 2014 (M34).
6. Tamara V. Gavrilović, Dragana J. Jovanović, Vesna Lojpur, Aleksandar Nikolić, Miroslav D. Dramićanin, Influence of $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Concentration Ratio on the Down-conversion and Upconversion Luminescence and Lifetime in $\text{GdVO}_4:\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Microcrystals, The Third Serbian Ceramic Society Conference „Advanced Ceramics and Application” September 29-October 1, 2014, Belgrade, Serbia (M34).
7. T. Gavrilović, D. Jovanović, S. Čulubrk, K. Smits, M. D. Dramićanin, Upconversion white light and multicolor luminescence in $\text{GdVO}_4:\text{Ln}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ ($\text{Ln}^{3+} = \text{Ho}^{3+}, \text{Er}^{3+}, \text{Tm}^{3+}, \text{Ho}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) nanorods, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August -4th September 2015, Budva, Montenegro (M34).
8. Dragana J. Jovanović, Tamara V. Gavrilović, Sanja Čulubrk, Miroslav Dramićanin, Syntheses and morphologies of GdVO_4 powders: from bulk to nano, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, 31st August -4th September 2015, Budva, Montenegro (M34).
9. Tamara V. Gavrilović, Marko G. Nikolić, Dragana J. Jovanović, Miroslav D. Dramićanin, „Up-conversion" luminescencija u $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ - GdVO_4 , Prva konferencija mladih hemičara Srbije, 19-20. oktobar 2012, Beograd, Srbija (M63).

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а _____ Тамара В. Гавриловић _____

број уписа _____ ДХ 08/2011 _____

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтезе, оптичка и структурна својства луминесцентних прахова на бази

гадолинијум-ванадата допираног јонима ретких земаља

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора _____ Тамара В. Гавриловић

Број уписа _____ ДХ 08/2011

Студијски програм _____ Доктор хемијских наука

Наслов рада _____ Синтезе, оптичка и структурна својства луминесцентних прахова на бази гадолинијум-ванадата допираног јонима ретких земаља

Ментори _____ проф. др Живослав Тешић и др Драгана Јовановић

Потписани _____ Тамара Гавриловић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтезе, оптичка и структурна својства луминесцентних прахова на бази

гадолинијум-ванадата допираног јонима ретких земаља

која је моје ауторско дело.

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

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

1. Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

У Београду, _____
