

UNIVERZITET U BEOGRADU

FIZIČKI FAKULTET

ANA D. MARTINOVIĆ

**TERMOMETRIJA NA BAZI LUMINESCENCIJE
TROVALENTNOG DISPROZIJUMA:
TEORIJSKO MODELOVANJE
TERMOMETRIJSKIH PERFORMANSI**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Beograd, 2024

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF PHYSICS

ANA D. MARTINOVIĆ

**THERMOMETRY BASED ON TRIVALENT
DYSPROSIUM LUMINESCENCE:
THEORETICAL MODELING OF
THERMOMETRICAL PERFORMANCES**

DOCTORAL DISSERTATION

Belgrade, 2024

Mentor doktorske disertacije:

dr Aleksandar Ćirić

naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

Članovi komisije za odbranu doktorske disertacije:

prof. dr Miroslav D. Dramićanin

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča, Univerzitet u Beogradu

prof. dr Stevan Stojadinović

redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

prof. dr Ivan Belča

redovni profesor Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane doktorata: _____

Ovim putem se zahvaljujem svom mentoru dr Aleksandru Ćiriću, na svesrdnoj podršci, pomoći i punoj posvećenosti pri istraživanju i izradi doktorske disertacije. Posebnu zahvalnost dugujem prof. dr Miroslavu D. Dramićaninu i prof. dr Stevanu Stojadinoviću na iskreno pruženoj podršci i saradnji tokom studija.

Doktorsku disertaciju posvećujem svojoj mami Stanki, koja mi je безусловna podrška puna ljubavi u svemu.

Takođe, disertaciju posvećujem svom pokojnom tati Dragosavu, koji je uvek bio najponosniji na mene.

REZIME

Luminescentna termometrija koristi temperaturno zavisnu emisiju svetlosti za merenje temperature na daljinu. Dy^{3+} jon je utvrđen kao perspektivan jon za visokotemperaturne sonde, ali s obzirom na to da postoji beskonačan broj potencijalnih matrica nemoguće je konvencionalnim putem naći onu sa najboljim performansama. Razlog tome je što tradicionalna termometrija podrazumeva merenje spektara na više temperatura i kompleksnu obradu podataka, što iziskuje mnogo vremena, energije i sredstava. Džad-Ofeltov termometrijski model može predvideti osetljivosti, ali do sada nije bio eksperimentalno potvrđen za Dy^{3+} jon. Po prvi put smo se bavili određivanjem najbolje matrice za Dy jon za termometriju pomoću LIR metode i predviđanjem termometrijskih veličina pomoću Džad-Ofeltove teorije. Dodatno, u analizu smo uključili i 3. termalizovani nivo Dy čija primena na visokim temperaturama dovodi do značajnog povećanja osetljivosti.

Pozicije energijskih nivoa, vrednosti indeksa prelamanja, Džad-Ofeltovi parametri intenziteta, Slaterovi integrali, kao i parametri spin-orbitalne sprege, su uzeti iz literature za 27 Dy^{3+} dopiranih materijala (5 kristala i 22 stakla). Istraživani su samo prelazi koji se koriste za termometre koji se zasnivaju na odnosu intenziteta luminescencije (LIR) Bolcmanovog tipa (prelazi sa tri termalizovana nivoa $^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2}$ i $^4G_{11/2}$ na osnovni nivo). Redukovani matrični elementi ova tri prelaza su izračunati pomoću Slaterovih integrala i parametara spin-orbitalne sprege i upoređeni su sa najčešće korišćenim vrednostima iz Karnalovih tabela. Poređenje Džad-Ofeltovih parametara pokazalo je manju varijaciju Ω_6 parametra, vezanog za rigidnost, u kristalnim matricama nego u staklima, a suprotno je primećeno za $\Omega_{2,4}$ parametre. Performanse LIR-a su simulirane Džad-Ofeltovim termometrijskim modelom za svaki materijal konvencionalnim LIR-om i LIR-om koji koristi treći termalizovani nivo. Poređenjem predviđenih veličina u luminescentnoj termometriji otkriveni su Dy^{3+} dopirani kristali i stakla čija termometrijska primena najviše obećava.

Radi testiranja poklapanja rezultata predviđenih Džad-Ofeltovim termometrijskim modelom i eksperimentalno dobijenih rezultata konvencionalne termometrije, korišćena je dobro poznata Dy dopirana matrica $CaYAlO_4:Dy^{3+}$. Čista faza $CaYAlO_4:Dy^{3+}$ praha je sintetizovana putem modifikovane Pechini metode. Fotoluminescentni spektri su snimani od 300 do 600 K. Odnos intenziteta luminescencije je procenjen koristeći $^4I_{15/2}$ i $^4F_{9/2}$ nivoe. Eksperimentalno dobijene vrednosti termometrijskih parametara i osetljivosti su pokazale odlično slaganje sa onim dobijenim Džad-Ofeltovim modelom, ukazujući na potencijalnu primenu Džad-Ofeltovog modela za brzu procenu termometrijske perspektive Dy^{3+} dopiranih luminescentnih senzora. Maksimalne apsolutne i relativne osetljivosti su $\sim 0.001 K^{-1}$ na 600 K i $\sim 1.4\% K^{-1}$ na 300 K, redom. Optimalni temperaturni opseg za $CaYAlO_4:Dy^{3+}$ sondu je od 370 do 616 K.

Ključne reči: Džad-Ofelt, fotoluminescencija, termometrija, disprozijum

Naučna oblast: Fizika

Uža naučna oblast: Primenjena fizika

UDK:

ABSTRACT

Luminescence thermometry uses temperature-dependent emission of light for remote sensing. Dy^{3+} is established as a perspective ion for high temperature probes, but given that there is an infinite number of potential hosts it is impossible to find conventionally the one with the best performance. The reason behind this is that traditional thermometry involves measuring spectra at multiple temperatures and complex data processing, which requires a lot of time, energy, and resources. Judd-Ofelt thermometric model can predict sensitivities, but it has not been experimentally validated on Dy^{3+} ion so far. For the first time, we dealt with the determination of the best Dy ion matrix for thermometry using the LIR method and the prediction of thermometric quantities using the Judd-Ofelt theory. In addition, we included in the analysis the 3rd thermalized level of Dy, the application of which at high temperatures leads to a significant increase in sensitivity.

Energy level positions, refractive index values, Judd-Ofelt intensity parameters, Slater integrals, and spin-orbit coupling parameters were taken from the literature for 27 Dy^{3+} doped materials (5 crystals and 22 glasses). Investigated were only the transitions that are used for the Boltzmann-type luminescence intensity ratio (LIR) thermometers (transitions from the three thermalized levels $^4\text{F}_{9/2}$, $^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{G}_{11/2}$ to the ground level). Reduced matrix elements of these three transitions were calculated from the Slater integrals and spin-orbit coupling parameters and they are compared to the most frequently used values from Carnall's tables. The comparison of Judd-Ofelt parameters showed the smaller variation of the Ω_6 , related to rigidity, in crystal hosts than in glasses, and the opposite was observed for the $\Omega_{2,4}$ parameters. LIR performances were simulated by the Judd-Ofelt thermometric model for each material by the conventional LIR and the LIR that exploits the third thermalized level. The comparison of the predicted figures of merit in luminescence thermometry revealed the most promising thermometric Dy^{3+} doped crystals and glasses.

To test the agreement between the results predicted by the Judd-Ofelt thermometric model and the experimentally obtained results of conventional thermometry, the well-known Dy doped matrix $\text{CaYAlO}_4:\text{Dy}^{3+}$ was used. Pure phase $\text{CaYAlO}_4:\text{Dy}^{3+}$ powder was synthesized via the modified Pechini method. Photoluminescence spectra were taken from 300-600 K. Luminescence intensity ratio was estimated using $^4\text{I}_{15/2}$ and $^4\text{F}_{9/2}$ levels. Experimentally obtained thermometric parameters and sensitivities showed an excellent matching with those obtained from the Judd-Ofelt, indicating the potential application of the Judd-Ofelt model for fast assessment of Dy^{3+} -doped luminescent sensor thermometric perspective. The maximum absolute and relative sensitivities are $\sim 0.001 \text{ K}^{-1}$ at 600 K and $\sim 1.4\% \text{ K}^{-1}$ at 300 K, respectively. The optimum temperature range for the $\text{CaYAlO}_4:\text{Dy}^{3+}$ probe is from 370-616 K.

Keywords: Judd-Ofelt, photoluminescence, thermometry, dysprosium

Scientific field: Physics

Research area: Applied physics

UDC number:

Sadržaj:

1. Uvod.....	1
1.1. Rendgenska difraktometrija	1
1.2. Fotoluminescencija.....	1
1.2.1. Mehanizam fotoluminescencije.....	2
1.2.2. Konfiguraciono-koordinatni dijagram.....	3
1.2.3. Merenje fotoluminescencije.....	4
1.3. Lantanoidi.....	10
1.4. Merenje temperature	12
1.4.1. Invazivne tehnike	12
1.4.2. Neinvazivne tehnike	13
1.4.3. Poluinvazivne metode	13
1.5. Džad-Ofeltova teorija	14
2. Teorijski deo.....	15
2.1. Luminescentna termometrija	15
2.1.1. Temperaturno gašenje luminescencije lantanoida	15
2.1.2. Termometrijske veličine.....	16
2.1.3. Vremenski integrisane metode i LIR.....	17
2.1.4. Vremenski zavisne metode	20
2.2. Džad-Ofeltova teorija	22
2.2.1. Ukupan Hamiltonijan.....	22
2.2.2. Elektrostatička interakcija slobodnog jona	23
2.2.3. Vremensko-integrisana perturbaciona teorija	24
2.2.4. Interakcije prvog reda.....	24
2.2.5. Aproksimacija srednje sprege	30
2.2.6. Mehanizmi prelaza za RZ	33
2.2.7. Džad-Ofeltova šema parametrizacije, električne dipolne i oscilatorne jačine	39
2.2.8. Džad-Ofeltove izvedene veličine	40
2.2.9. Interpretacija Džad-Ofeltovih parametara.....	42
2.2.10. Džad-Ofeltov termometrijski model.....	43
2.3. Disprozijum	44
3. Eksperimentalni deo.....	45

3.1. Sinteza CaYAlO ₄ :Dy ³⁺	45
3.2. Analiza veličine čestica.....	45
3.3. Rendgenska difraktometrija.....	46
3.4. Spektrofluorometrija	46
4. Rezultati i diskusija	46
4.1. Proračun radijativnih karakteristika Dy ³⁺ jona u različitim matricama	46
4.2. Proračun LIR parametara Dy ³⁺ jona u različitim matricama	53
4.3. Morfološka i fazna karakterizacija CaYAlO ₄ :Dy ³⁺	57
4.4. Fotoluminescentne karakteristike CaYAlO ₄ :Dy ³⁺	58
4.5. Luminescentna termometrija, Džad-Ofeltova analiza i termometrijski model CaY:Dy ³⁺	60
5. Zaključak	64

1. Uvod

1.1. Rendgenska difraktometrija

Rendgenska difraktometrija (XRD) je nedestruktivna tehnika koja daje detaljne informacije o kristalografskoj strukturi, hemijskoj kompoziciji, i fizičkim karakteristikama materijala [1]. Ova tehnika se tradicionalno koristi za analizu balk uzorka, ali sa pojavom novih optičkih sistema analiza tankog filma takođe može da se izvede korišćenjem ove tehnike [2]. Ova tehnika se zasniva na Bragovom zakonu koji definiše uslove za nastanak difrakcionih maksimuma rendgenskih zraka na kristalnoj strukturi. Uslov za dobijanje maksimalnog intenziteta glasi:

$$2d_{(hkl)}\sin\theta = n\lambda \quad (1.1.1)$$

gde je d ekvidistantno rastojanje između kristalografskih ravni, θ ugao između upadnog zraka i ravni od koje se zrak odbija odnosno polovina ugla između upadnog i reflektovanog zraka, n red difrakcije, a λ talasna dužina zraka. Milerovi indeksi su označeni sa h , k i l i predstavljaju cele brojeve koji određuju ravan kristala.

Difraktogram praha predstavlja rezultat snimanja nekog polikristalnog materijala na difraktometru odnosno predstavlja rezultat interakcije rendgenskih zraka sa polikristalnim materijalom. Sastoji se od pikova koje odlikuje intenzitet i širina na poluisini. Na apsici difraktograma se nalazi položaj pika koji je određen uglom 2θ ($^{\circ}$), a na ordinati intenzitet koji je predstavljen brojnim vrednostima. Pikovi na difraktogramu praha su sve širi, što je stepen kristaliniteta niži, što znači da amorfne materijale odlikuju široki pikovi [3,4]. Položaj maksimuma je u funkciji uslova datih Bragovim zakonom, dok intenzitet zavisi od različitih faktora.

1.2. Fotoluminescencija

Luminescencija je emisija elektromagnetnog zračenja, pretežno vidljive svetlosti, koja sledi posle prethodne apsorpcije energije [5]. Postoji više vrsta luminescencije, a prefiks u nazivu ukazuje na metod kojim je izazvano pobuđivanje. Fotoluminescenciju izaziva optička ekscitacija, i u zavisnosti od elektronske konfiguracije pobuđenog stanja i emisione putanje, deli se na fluoroscenciju i fosforoscenciju. Prelazi između dva elektronska stanja istog multipliciteta (npr. sa singletnog na singletno stanje), su dozvoljeni, odnosno statistički imaju veliku verovatnoću za dati proces i njih nazivamo fluoroscencijom. Pobuđena stanja su u ovom slučaju kratkoživeća, reda veličine od 10^{-4} do 10^{-9} s. Iz tog razloga se stvara utisak da prilikom prekida pobude dolazi do istovremenog gašenja emisije svetlosti. Za razliku od fluoroscencije, kod fosforoscencije elektron mora promeniti spin stanja (npr. iz tripletnog u singletno stanje). Ovo je nedozvoljeni prelaz, pa duže traje (od 10^{-4} s do nekoliko minuta ili čak sati). Zbog toga se može uočiti da prekidom pobude fosforoscentni materijal i dalje svetli. Fluoroscencija i fosforoscencija se mogu meriti putem optičke spektroskopije ako je energija prelaza između 1.1 i 3.8 eV.

1.2.1. Mehanizam fotoluminescencije

U optičkoj spektroskopiji, za ilustriranje mehanizma fotoluminescencije često se koristi dijagram Jablonskog (Ilustracija 1). Nazvan je po poljskom fizičaru Aleksandru Jablonskom, koji ga je predložio tridesetih godina prošlog veka da bi pružio vizuelni prikaz i teorijski okvir za razumevanje energijskih prelaza i procesa vibracione relaksacije koji se javljaju u molekulima nakon apsorpcije svetlosti. Ako se molekuli nalaze u gasovitom stanju, pored elektronskih i vibracionih, javljaju se i rotacioni prelazi, ali fluorometri nemaju dovoljnu rezoluciju za njihovu detekciju, stoga nisu prikazani na dijagramu.

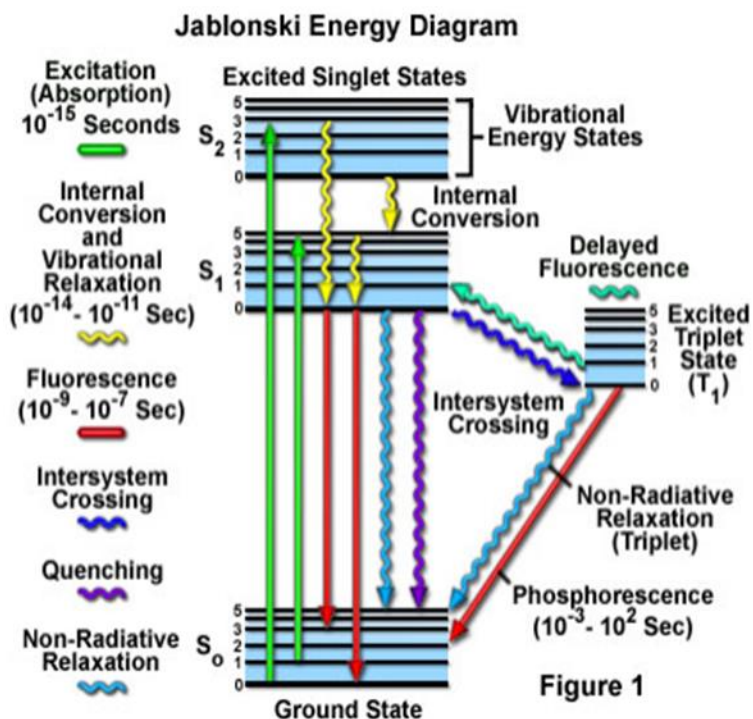


Figure 1

Ilustracija 1. Energijski dijagram Jablonskog radijativnih i neradijativnih procesa¹

¹ Ilustracija preuzeta sa: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/java/jablonski/jabintro/index.html>

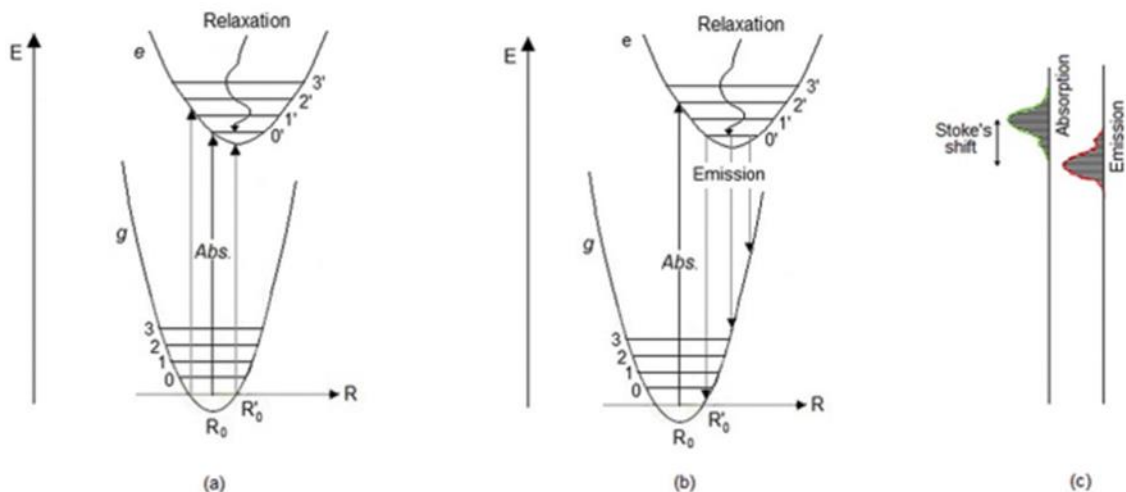
Pri apsorpciji svetlosti molekuli prelazi sa osnovnog singletnog stanja na jedno od pobuđenih elektronskih stanja istog multipliciteta (S_1, S_2, \dots) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Ako se molekuli ekscitovao na pobuđeni nivo S_2 , on će putem interne konverzije, za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s), predati energiju okolini i preći na neki vibracioni nivo prvog pobuđenog singletnog stanja (S_1). Brzina interne konverzije je obrnuto proporcionalna energijskoj razlici između dva elektronska stanja. Zatim, u procesu vibracione relaksacije ($\sim 10^{-12}$ s), putem sudara sa susednim molekulima pri uspostavljanju termičke ravnoteže, oscilatorna energija molekula se takođe gubi i on ostaje sa nultom oscilatornom energijom odnosno prelazi na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Iz tog stanja molekuli može preći na osnovno singletno stanje uz emisiju fotona (fluorescencijom) ili neradijativnim procesom (singletno gašenje). Radijativni prelaz $S_1 \rightarrow S_0$ je dozvoljen po spinu (stanja su istog multipliciteta) i brzo se odvija nakon $\sim 10^{-9}$ s. Druga mogućnost je da, pri povećanoj singlet-triplet interakciji, molekuli pređe među-sistemskim prelazom na vibracioni nivo iste energije koji pripada elektronskom stanju različitog multipliciteta (T_1). Ovaj prelaz je u principu zabranjen zbog zakona održanja spinskog momenta impulsa; ipak, spin-orbitalno sprezanje između spinskog momenta impulsa i orbitalnog momenta impulsa delimično ga omogućava. Posle ovog prelaza molekuli će veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s), kroz proces vibracione relaksacije, preći na osnovni vibracioni nivo prvog pobuđenog tripletnog stanja T_1 . Dalje, sa stanja T_1 na stanje S_0 , molekuli može da pređe radijativno (fosforoscencijom). Kako je prelaz iz tripletnog u singletno stanje zabranjen pravilima izbora, odnosno njegova verovatnoća je jako mala, stanje T je metastabilno i jako se sporo prazni. Fosforoscencija koja se javlja u prelazu $T \rightarrow S_0$ naziva se β -fosforoscencijom. Takođe, molekuli može preći sa stanja T_1 na stanje S_0 tripletnim gašenjem (neradijativno). Neradijativni procesi zbog relativno dugog vremena života (od 10^{-4} do 10^2 s) se efikasnije takmiče sa fosforoscencijom, nego sa fluorescencijom [6].

Apsorpciji, fluorescenciji i fosforoscenciji odgovaraju određeni elektronski spektri. Zbog određenih gubitaka energije pre fluorescentne emisije, fluorescentni spektar je pomeren ka većim talasnim dužinama od apsorpcionog (Stoksov pomeraj).

1.2.2. Konfiguraciono-koordinatni dijagram

U čvrstim telima veoma je uobičajeno detektovanje spektralnih traka umesto izolovanih apsorpcionih ili emisionih linija. Širinu traka u čvrstim telima objašnjava konfiguraciono-koordinatni dijagram (Ilustracija 2). Pri malim pomeranjima, centralni jon se približno ponaša kao harmonijski oscilator. Elektronska stanja su prikazana parabolama, a apsorpcija i emisija vertikalnim linijama. Horizontalnim linijama na dijagramu prikazani su vibracioni nivoi, pri čemu je energijska razlika između njih oko 100 cm^{-1} [7]. Kod ovog, pojednostavljenog, modela koristi se samo jedna vibraciona koordinata, koja se naziva koordinaciona koordinata, a dijagram ima za cilj prikazivanje prelaza i relativnih pozicija elektronskih nivoa. Ravnotežno rastojanje između centralnog jona i liganda označeno je sa R_0 . Ordinata E predstavlja energiju sistema aktivator-ligand, dok R označava međuatomsko rastojanje koje definiše konfiguraciju liganda. Apsorpcija i neradijativni relaksacioni procesi su prikazani na Ilustracija 2(a). Emisija se odvija kao prelaz centra sa najnižeg vibracionog nivoa ekscitovanog stanja na osnovno stanje (Ilustracija 2(b)). Na 0 K , biće prisutan samo $0-0$ prelaz, ali na višim temperaturama, vibraciono sprezanje dovodi do toga da elektronski prelazi od strane svih centara formiraju ekscitacione i emisione trake u

neprekidnom opsegu vrednosti energije. Energijska razlika između apsorpcione i emisije trake naziva se *Stoksov pomeraj* (Ilustracija 2(c)).



Ilustracija 2. Konfiguraciono-koordinatni dijagram: (a) tri apsorpciona prelaza; (b) apsorpcija i sledstvene emisije; (c) Stoksov pomeraj [19]

S obzirom na to da kristalno polje slabo utiče na lantanoidni jon, pomeranje jona u konfiguraciono-koordinatnom dijagramu je malo, i spektar se sastoji iz uskih emisijonih linija.

1.2.3. Merenje fotoluminescencije

Spektroskopija je disciplina koja se bavi proučavanjem uzajamnog delovanja elektromagnetnog zračenja i materije. Luminescentna spektroskopija meri radijativne prelaze između energetskih nivoa luminescentnih centara [8]. Fotoluminescentni spektri se uobičajeno mere pomoću spektrofluorometara. Pre nego što se izvrši teorijska analiza, dobijeni emisijoni i ekscitacioni spektri se moraju korigovati. Merenje vremena života zahteva pulsnu ekscitaciju sa periodom koji je zanemarljiv u poređenju sa vremenom života emisije.

1.2.3.1. Instrumenti

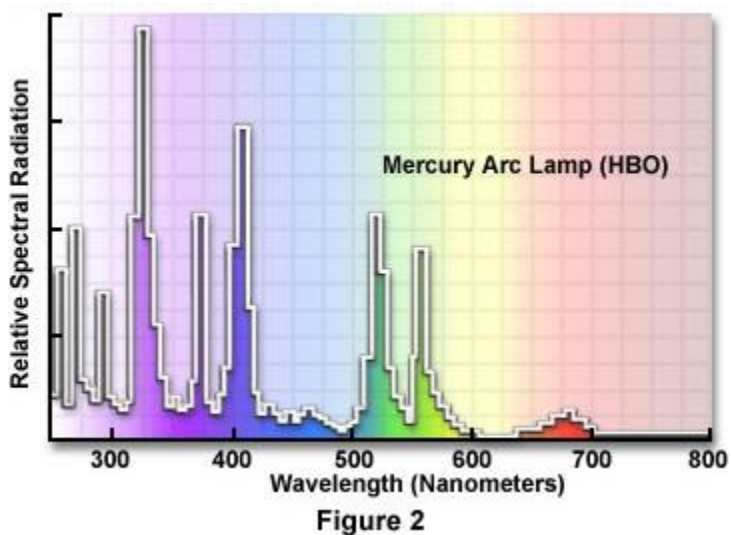
Svi instrumenti za merenje luminescencije sadrže osnovne komponente: izvor svetlosti, držač uzorka, difrakcionu rešetku, prizmu ili filtere, i detektor. Uzorak za fotoluminescentna merenja poželjno je ozračiti što idealnijim monohromatskim svetlosnim izvorom. Intenzitet svetlosti na merenoj talasnoj dužini se dobija pomoću detektora. Ako se samo filteri koriste za odabir talasne dužine, instrument se naziva fluorometar. Spektrofluorometri koriste dva

monohromatora u tu svrhu i sposobni su takođe za merenje promene intenziteta emisije u zavisnosti od ekscitacione talasne dužine [9]. Neki instrumenti su hibridi, koji filter koriste za odabir ekscitacione talasne dužine, a monohromator za odabir emisione talasne dužine [10].

1.2.3.1.1. Izvori svetlosti

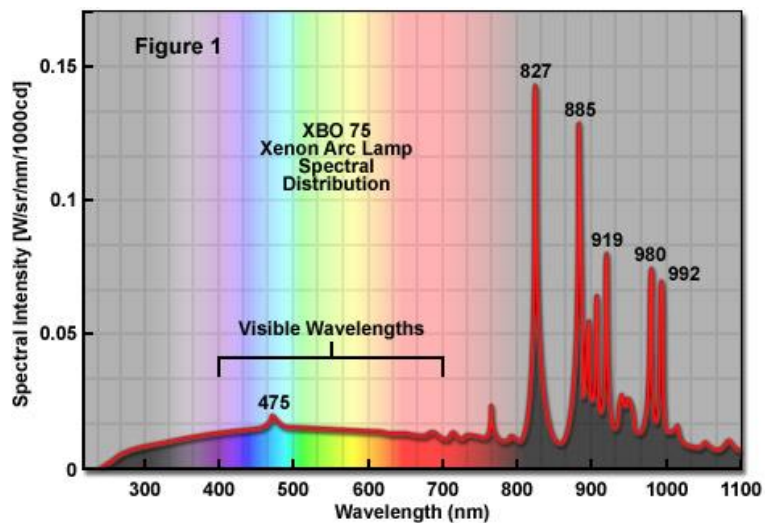
Svetlosni izvori koji se uobičajeno koriste u spektroskopiji imaju spektar u vidu kontinuuma energije širokog opsega ili u vidu serije diskretnih linija. U idealnom slučaju trebalo bi da imaju jednak intenzitet po celom spektru, ali, u praksi, takav svetlosni izvor ne postoji.

U fluorometrima se uglavnom koristi živina ili ksenonska lampa [9]. Živina lampa se može koristiti za ekscitovanje fluorescencije na 254, 302, 313, 546, 578, 691 i 773 nm.



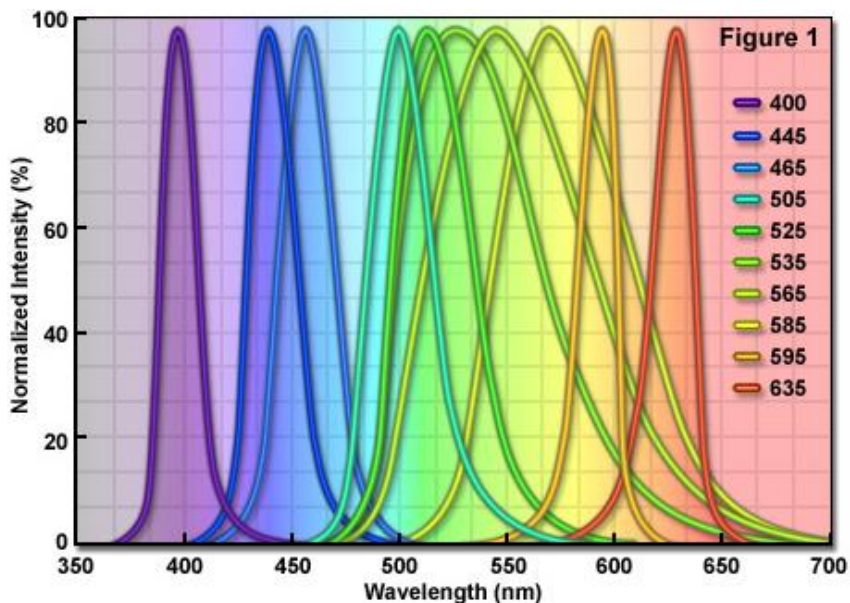
Ilustracija 3. Emisioni spektar živine lampe [13]

Ksenonske lampe su najuobičajeniji izvor svetlosti u spektrofluorometrima zbog njihovog visokog intenziteta na talasnim dužinama većim od 250 nm [10].



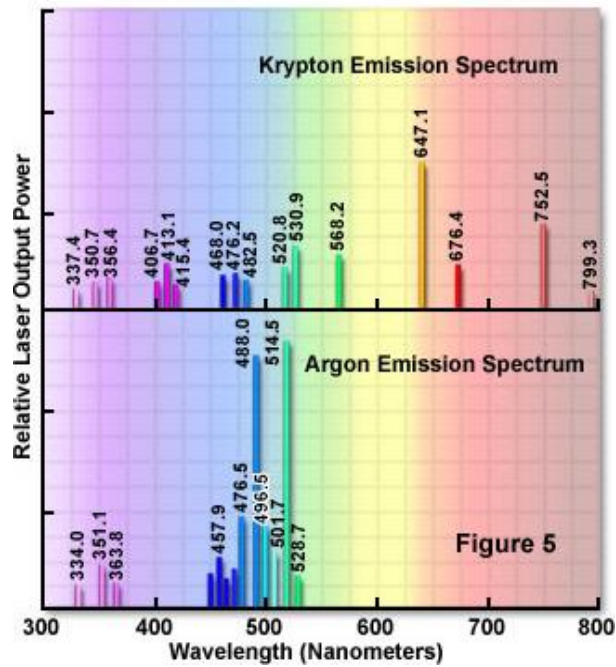
Ilustracija 4. Emisioni spektar ksenonske lampe [12]

LED lampe su relativno nov uređaj za ozračivanje uzorka. Mogu uključivati varijacije tako da omogućuju pokrivanje širokog opsega UV i IC talasnih dužina. Karakterišu ih uski i dobro definisani pikovi, mala cena, visok intenzitet, i lakoća upotrebe, pa upotreba komercijalnih LED lampi omogućava jednostavnu i pristupačnu izradu moćnih svetlosnih izvora za vršenje eksperimenata [11].



Ilustracija 5. Spektralni profili LED dioda [12]

Laseri mogu dati vrlo uzak opseg talasnih dužina, i poslednjih godina se beleži porast njihove upotrebe, uprkos visokoj ceni. Svaki laser pruža jedinstven emisijski spektar.



Ilustracija 6. Emisioni spektri kriptonskog i argonskog lasera [13]

1.2.3.1.2. Selektori talasnih dužina

Odabir željene talasne dužine može se izvršiti putem interferencionih ili apsorpcionih filtera u slučaju fluorometara. Monohromatori koji se koriste u spektrofotometrima selektuju talasnu dužinu uz pomoć prizme ili difrakcione rešetke, i najčešće se primenjuju u reflektivnom modu.

1.2.3.1.3. Detektori

Uobičajeni detektori koji se koriste u spektroskopiji su fotomultiplikatori (PMT), diode i CCD.

Anatomy of the Active Pixel Sensor Photodiode

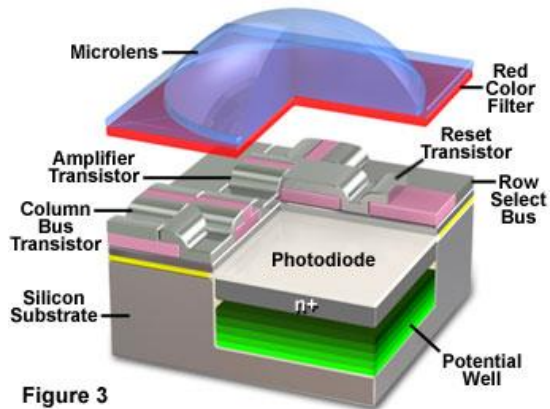


Figure 3

Common Photomultiplier Dynode Chain Configurations

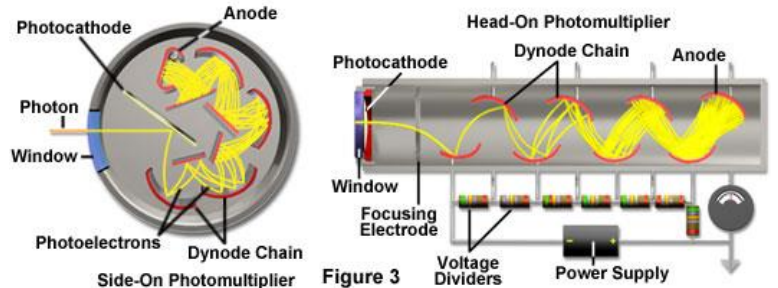


Figure 3

Ilustracija 7. Fotodioda (levo) i fotomultiplikaciona cev (desno) [139]

Anatomy of a Charge Coupled Device (CCD)

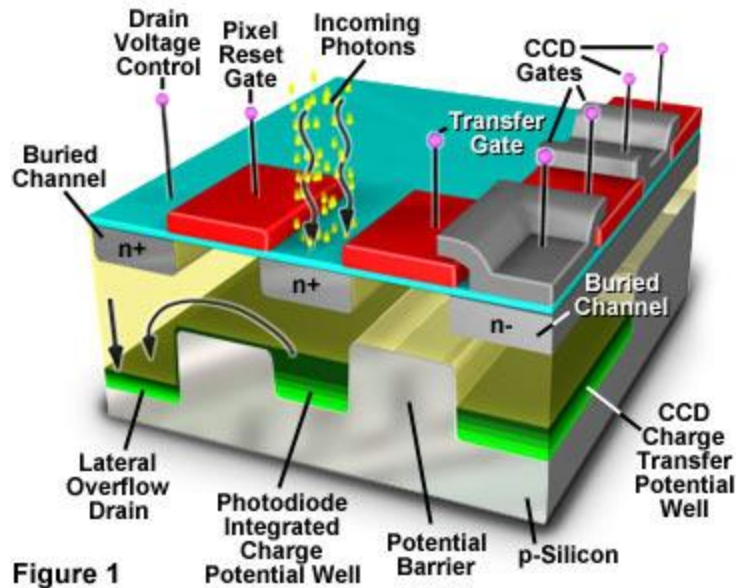


Figure 1

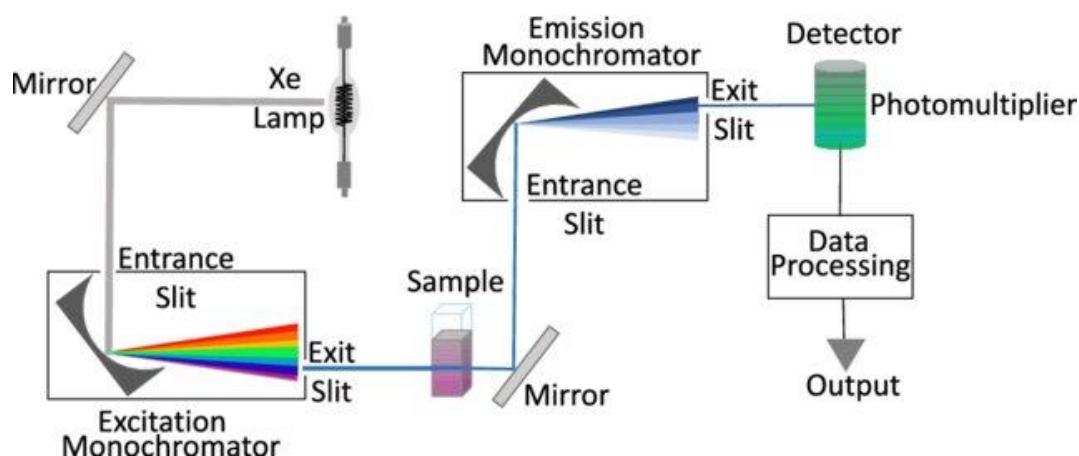
Ilustracija 8. CCD senzor [140]

Instrumentalna osjetljivost može se izraziti kao odnos signala i šuma instrumenta ili minimalna vrednost intenziteta koja se može detektovati. Granica osjetljivosti fotomultiplikacione cevi je određena tamnom strujom. Spektralni odgovor detektora takođe zavisi od talasne dužine

[14]. Standardni CCD senzori su najosetljiviji na zelenu i crvenu svetlost odnosno na talasne dužine u intervalu od 500 nm do 800 nm.

1.2.3.2. Spektri

Spektri koji se koriste u izučavanju fotoluminescencije mogu se podeliti na tri tipa. Kod apsorpcionog spektra uzorak se ozračuje svim talasnim dužinama, a talasna dužina od interesa se prati. Apsorpcioni spektar nam pokazuje koje talasne dužine su apsorbovane od strane rastvora. Ekscitacioni spektar se koristi za prikazivanje talasnih dužina upadne svetlosti koje su odgovorne za fluoroscenciju. Materijal je ekscitovan putem grupe uzastopnih talasnih dužina, a fluorescentna emisija se obično prati na talasnoj dužini najvećeg intenziteta. Emisioni spektar se meri putem ekscitacije uskim opsegom upadne svetlosti određene ekscitacionim spektrom, i praćenjem fluoroscencije u željenom opsegu talasnih dužina [15].



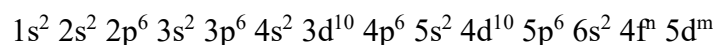
Ilustracija 9. Glavne komponente spektrofluorometra [141]

Fotoluminescentna spektroskopija je među najosetljivijim analitičkim metodama koje postoje. Pozadinska luminescencija i signali koji potiču od rasejanja i drugih izvora određuju granice detekcije. Fotoluminiscentna spektroskopija ima 1-3 reda veličine bolje detekcione granice u odnosu na apsorpcionu, ali je preciznost i tačnost 2-5 puta manja, zbog šuma izvora i drifta, ili prisustva kontaminatora. Polarizacija ili anizotropija emitovane svetlosti može takođe uticati na merene intenzitete fluoroscencije, pa se fluorescentna svetlost najčešće detektuje u pravcu normalnom u odnosu na ekscitacioni snop. Ovim se minimalizuju doprinosi rasejanja ili zračenja izvora [10].

1.3. Lantanoidi

Lantanoidi predstavljaju grupu elemenata od lantana do lutecijuma u periodnom sistemu elemenata [16]. Iako su prvobitno opisani kao *retke zemlje* nisu svi tako retki [17]. Nazivaju se i *industrijskim vitaminima*, zbog njihove ogromne i mnogostrane primene u modernoj nauci i tehnologiji. Retke zemlje sve više postaju neizostavni elementi s obzirom na razvoj novih materijala, koji na taj način privlače sve veće interesovanje za nauku o materijalima [18].

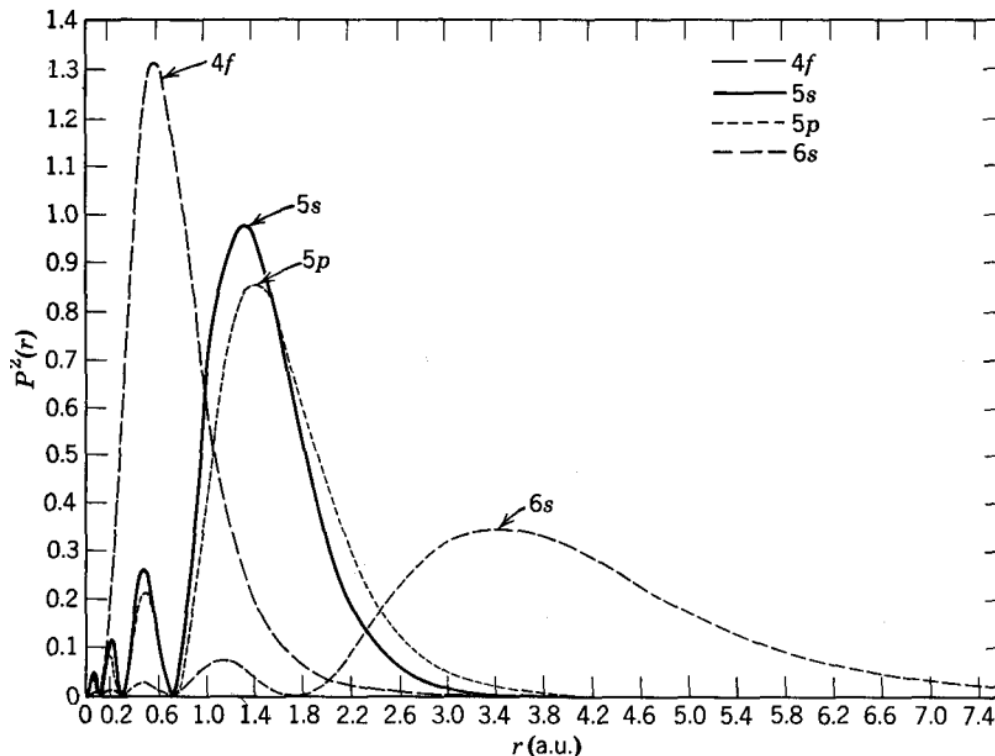
Elektronska konfiguracija atoma lantanoida, vodeći računa o energijama elektrona, data je opštom formulom:



pri čemu n ima vrednosti od 0 do 14, a m može biti 0 ili 1. Iz ove konfiguracije možemo zaključiti da 4f elektroni imaju najmanju energiju veze u atomu i predstavljaju valentne elektrone, odgovorne za optičke osobine ovih elemenata.

Kada se nalaze u kristalnoj strukturi retke zemlje se najčešće nalaze u obliku trovalentnog jona (RZ^{3+}), što je i najstabilnije stanje, mada je moguće i dvovalentno stanje (RZ^{2+}) [6]. RZ^{3+} joni imaju maksimalno moguć broj nesparenih elektrona, i pokazuju kompleksno magnetno ponašanje jer elektroni u nepopunjenim ljuskama daju ukupni magnetni moment [19].

Sa stanovišta optičkih osobina jona lantanoida u kristalu, veoma je važna radijalna zavisnost verovatnoće nalaženja 4f, 5s, 5p, 6s elektrona data na Ilustracija 10.



Ilustracija 10. Radijalna distribucija naelektrisanja kao funkcija od r za 4f, 5s, 5p i 6s orbitale [6]

Vidi se da se 4f elektroni nalaze duboko unutar atoma (jona) zaklonjeni od dejstva kristalnog polja spoljašnjim 5s, 5p i 6s elektronima. Odnosno, ova zavisnost predstavlja rastojanje elektrona od njihovog jezgra, ali takođe i rastojanje od okolnih jona kristalne rešetke. Što je elektron bliži svom jezgru, to je udaljeniji od ostalih jona koji čine kristalnu rešetku. Intenzitet kristalnog polja opada sa rastojanjem, tako da u slučaju lantanoida valentni 4f elektroni se nalaze na dovoljno velikim rastojanjima od susednih jona, pa možemo reći da su energetske nivoe u kristalima veoma slični kao u slučaju slobodnih jona [6]. S obzirom na to da su 4f elektroni zaštićeni od uticaja kristalnog polja spoljnim orbitalama, spektralne karakteristike retkih zemalja uključuju uske emisione linije i relativno visoke temperature gašenja luminescencije [20,21]. Naime, ne može se zanemariti uticaj kristalnog polja na cepanje energetskih nivoe jona lantanoida, ali je to cepanje za red veličine manje od cepanja usled spin-orbitalne interakcije [6].

Optičke karakteristike lantanoida potiču od unutrašnjih 4f elektrona. Verovatnoće 4f-4f prelaza su osetljive na okruženje lantanoidnog jona. Emisione boje lantanoida se kreću od UV, preko vidljive svetlosti do infracrvene oblasti. Trovalentni Eu, Tb i Gd imaju najjaču luminescenciju, koja je posledica dugačkog vremena života. Gd emituje u UV regiji. Trovalentni Dy i Sm imaju manji fotoluminescentni prinos i kraće vreme života. Trovalentni Nd, Er i Yb imaju primenu u NIR oblasti. [22]

Energije slobodnog jona su opisane konfiguracijom, termovima i nivoima. Podnivoi se javljaju kada se slobodni jon nađe u spoljašnjem polju (u našem slučaju to je kristalno polje matrice). Kulonovo odbijanje između elektrona cepa degeneraciju $4f^N$ elektronske konfiguracije na LS termove. Termovi se dalje cepaju na J nivoe putem spin-orbitalne interakcije. Ovo stanje slobodnog jona se prikazuje kao $^{2S+1}L_J$, gde je $2S+1$ multiplicitet terma.

U koordinacionom okruženju, J nivoe se cepaju na podnivoje, koji se nazivaju Štarkovi nivoe, zbog efekta kristalnog polja. Broj mogućih orijentacija orbitala je dat brojem mogućih vrednosti magnetnog kvantnog broja, i iznosi $2J+1$ prema $(2J+1)$ pravilu.

Hundovo pravilo može pomoći u proceni osnovnog stanja [19]:

1. term najniže energije će imati najveći multiplicitet,
2. najveća vrednost L,
3. za RZ sa manje od pola popunjenom ljuskom, minimalno J; sa više od pola popunjenom, sa maksimalnim J.

Karakteristični apsorpcioni i emisioni spektar lantanoida je pripisan prelazima između 4f nivoe i njihovim ostrim linijama sa oscilatornim jačinama koje su uobičajeno reda veličine 10^{-6} [23].

4f-4f električno dipolni (ED) prelazi su zabranjeni prema Laportovom pravilu, dok magnetno dipolni (MD) prelazi su delimično dozvoljeni. Posledica ovoga je mali intenzitet 4f-4f prelaza. U koordinacionom okruženju zabranjeni prelazi su delimično dozvoljeni, pa se rezultujući prelazi nazivaju indukovani ED prelazi. Iako relativni intenziteti u najvećem broju slučajeva pokazuju zavisnost od vrste okoline, 4f-4f prelazi najčešće imaju nepromenjene talasne dužine.

RZ često zahtevaju indirektnu ekscitaciju, tzv. senzitivaciju ili antena efekat [24]. Postoje dva glavna mehanizma međumolekularnog prelaza energije sa tripletnog stanja liganda na centralni jon: Dekster (razmena elektrona) i Ferster (dipol-dipol). Dodatno, prelazi sa prenosom

naelektrisanja postoje, ali oni zahtevaju veće energije i više su verovatni za Eu^{3+} , Sm^{3+} , i Yb^{3+} kao i za druge RZ^{3+} [24]. Drugi tip su f-d prelazi, koji iako su dozvoljeni, ipak zahtevaju veće ekscitacione energije [22].

1.4. Merenje temperature

Procena temperature je važna kako u naučnoj tako i u industrijskoj oblasti, a tačnost njenog merenja je u nekim slučajevima od najvećeg značaja [25–28]. Mnogi parametri moraju se uzeti u obzir, kao što su: preciznost, osetljivost, cena, dinamički odgovor, opseg itd. [29].

Tehnike merenja temperature mogu biti klasifikovane u zavisnosti od prirode kontakta između mernog uređaja i medijuma od interesa na [29]:

1. invazivne: merni instrument je u direktnom kontaktu sa medijumom,
2. semi-invazivne: medijum je izmenjen na način da omogućava posmatranje na daljinu,
3. neinvazivne: medijum se posmatra na daljinu.

Temperaturni senzori na daljinu su od posebnog značaja za različite naučne i industrijske primene (kao što su mikrofluidika i nanofluidika, mikroelektronika i nanoelektronika, fotonika i biomedicina).

1.4.1. Invazivne tehnike

Upotreba invazivne instrumentacije nužno podrazumeva uticaj na merenu supstancu, s obzirom na to da termalni kontakt može biti postignut adhezijom površine glave senzora, ili insertovanjem u mereni objekat [30]. Na taj način se može promeniti stvarna temperatura uzorka jer ovakve tehnike zahtevaju toplotni transfer i toplotni ekvilibrijum između senzora i objekta. Tradicionalni uređaji za invazivno merenje su gasni termometri ili termometri sa tečnošću u staklu. Gasni termometri mere promenu pritiska ili zapremine inkapsuliranog gasa u cilju određivanja temperature. Tačnost ovog metoda može biti vrlo visoka, ali je primena generalno ograničena na specifične naučne eksperimente. Termometri sa tečnošću u staklu mogu postići tačnost od 5 mK, dok je postojeća instrumentalna greška jedino posledica nesavršenosti postupka izrade [29]. Njihove prednosti su pre svega jednostavna konstrukcija i niska cena [31], ali standardni nedostaci uključuju krhkost stakla, mogućnost korišćenja samo na mestima gde je stub sa tečnošću vidljiv, nemogućnost korišćenja za merenje površinske temperature, nemogućnost očitavanja sa udaljenosti i nepogodnost za merenje visokih temperatura [32]. Postoji trend menjanja tradicionalnih termometara sa tečnošću sa alternativnim sensorima [33], npr. bimetalnim trakama. One mogu postići tačnost od 1 K.

Termoparovi su najrasprostranjenije korišćeni temperaturni senzori u industriji [30]. Termoparovi su netoksični, laki za upotrebu, precizni, imaju širok operativni opseg (od 3 K do 3300 K) i signal može biti lako digitalizovan, s obzirom na to da je osnova njihovog rada Zibekov efekat (elektromotorna sila koja se indukuje u kolu dva različita provodnika između kojih postoji

termalni gradijent). Ova elektromotorna sila iznosi samo nekoliko mikrovolti po jednom temperaturnom stepenu razlike na spojevima i za njeno merenje mogu se koristiti samo vrlo osetljivi instrumenti – galvanometri ili elektronski voltmetri. Pre svega, potrebno je poznavati funkciju koja povezuje temperaturnu razliku i termoelektromotornu silu koja se javlja, da bi se mogla izmeriti temperatura. Npr. kod para platina-platinarodijum (Pt-PtRh), postoji linearan odnos između termoelektromotorne sile i temperaturne razlike u veoma širokom temperaturnom intervalu. Termopar tip K, NiCrNi, je najčešća i najpovoljnija termopar sonda opšte namene, čiji je merni opseg od -200 °C do 1400 °C [34]. Termoparovi imaju brz odgovor, i adekvatnu tačnost. Mane su potreba za električnom vezom sa senzorom, ograničenje u korozivnim sredinama i što u velikoj meri na njih utiču elektromagnetna polja.

Poluprovodnici se mogu koristiti za temperaturna merenja. U temperaturnom opsegu od -55 do +150 °C, tranzistor ili dioda se mogu koristiti sa dobrom tačnošću unutar 0.8 °C. Termistori su poluprovodnici čiji se otpor menja sa temperaturom. Uglavnom su izrađeni od metalnih oksida, koristeći kobalt, mangan ili nikel [35]. Oni se mogu koristiti za merenje nižih temperaturnih opsega u odnosu na platinaste RTD i termoparove (uobičajeni opseg je od -100 do +300 °C [35]). Tačnost industrijskih senzora je oko 1 K. Njihova prednost je niska cena i jednostavna i jeftina instrumentacija za očitavanje. Mana je podložnost dekalibraciji i driftu.

1.4.2. Neinvazivne tehnike

Optički senzori imaju prednosti u vidu istovremenih merenja temperature u dvodimenzionalnim poljima i beskontaktnog merenja [36–39]. Zračenje koje je isključivo posledica temperature objekta naziva se toplotno zračenje [14,19]. Optički pirometri ili IC termometri, bazirani na zračenju crnog tela, brzo snimaju, ali nedostaje im dobra prostorna rezolucija i pate od zavisnosti preciznosti od karakteristika uzorka. S obzirom na to da staklo atenuira IC zračenje, senzori se ne mogu koristiti u termometriji u kombinaciji sa mikroskopima. Tačnost komercijalnih uređaja leži između 1 i 5 °C [29]. Mana je takođe što pirometrija zahteva znanje o emisivnosti merene površine, a emisivnost je zavisna od talasne dužine, ugla detekcije i karakteristika površine. Takođe ne postoje kalibracioni standardi za optičke pirometre kao što postoje za termoparove i RTD [40].

Optičke metode mogu se klasifikovati u dve grupe: pasivne, gde se posmatraju prirodne radijacione karakteristike materijala, i aktivne, gde se ekscitacioni izvor koristi [33]. Dok je IC termometrija pasivna metoda, druge popularne neinvazivne metode su spontano Rejljevo i Ramanovo rasejanje, gde je elektromagnetno zračenje apsorbavano ili ponovo emitovano.

Njihov radni raspon je od sobne temperature do oko 2200 °C, a tačnost od 1% do 7%. Primene uključuju merenje temperature plazme ili gasova [29]. Njihova mana je upotreba skupe opreme.

1.4.3. Poluinvazivne metode

Senzori sa tačnošću, bimetalne trake, termoparovi, pirometri i termistori ne mogu se lako smanjiti i samim tim nisu pogodni za merenje temperature sa prostornom rezolucijom <10 μm.

Samim tim, ne mogu se koristiti npr. za intracelularna merenja temperature [33]. Drugi primeri primene su gasne turbine gde je trend razvoja usmeren ka povećanju ulaznih temperatura turbine da bi se povećala efikasnost motora. Ovaj porast temperature zahteva zaštitne prevlake i tačna merenja temperature [41].

Termografski fosfori i luminescentna termometrija nema ovih nedostataka, i od svih poluin vazivnih metoda je privukla najviše pažnje. Druge metode kao što su poluin vazivna dijagnostika bazirana na termo-hromnim tečnim kristalima ili temperaturno osetljivim bojama su u opštem slučaju ograničene na temperature manje od 100 °C [42]. Luminescentna termometrija je polukontaktna metoda, koja se može koristiti u širokom temperaturnom rasponu, imajući potencijalnu primenu u kriogenim okruženjima, kao i u uslovima ekstremno visoke temperature. Postigla je uspeh na polju nanotehnologije, biomedicine i optoelektronike, gde su mnoge druge, ako ne i sve, termometrijske tehnike doživele neuspeh. Luminescentni temperaturni senzori zavređuju pažnju kao temperaturni senzori u realnom vremenu, na daljinu, zbog svog brzog odgovora, visoke prostorne rezolucije, i niske perturbacije temperature uzorka tokom merenja [43].

Materijali za luminescentnu termometriju se uobičajeno sastoje iz polikristalne matrice dopirane retkim zemljama ili prelaznim metalima. Interakcija između matrice i dopantnih jona u velikoj meri određuje karakteristike termografskih fosfora [20,21]. Velik broj optički aktivnih emitera može uspešno biti korišten u luminescentnoj termometriji, kao što su: organske boje, kvantne tačke, metalno-organski okviri, polimeri, nanodijamanti, neorganske nanočestice dopirane lantanoidnim jonima (Ln^{3+}), joni prelaznih metala, itd. [44]. Primena RZ za merenje temperature uključuje biranje RZ, njegovo inkorporiranje u matricu od izbora, selektovanje metode za temperaturno očitavanje i na kraju, kalibraciju senzora. Najvažniji kriterijum za izbor fosfora je njegova osetljivost u željenom temperaturnom rasponu [42]. Ostali podrazumevaju dinamički temperaturni opseg i stabilnost [45].

Osetljivost na fluorescenciju ovih senzora u opštem slučaju opada sa porastom temperature, dok na visokim temperaturama doprinos zračenja crnog tela raste [41].

1.5. Džad-Ofeltova teorija

U intra-konfiguracijskim 4f prelazima, razmena energija je električno dipolnog ili magnetno dipolnog tipa. Magnetno dipolni prelazi imaju parnu parnost i stoga su dozvoljeni u slučaju 4f-4f prelaza. Električno dipolni prelazi imaju neparnu parnost i stoga su zabranjeni prema Laportovom pravilu. Poreklo ovih električno dipolnih prelaza je istovremeno objašnjeno 1962. od strane Džada i Ofelta u zasebnim naučnim radovima [46,47]. Džad-Ofeltova teorija je semi-empirijska teorija, koja opisuje intenzitete elektronskih prelaza lantanoida i aktinoida u čvrstim sredinama i rastvorima [48]. U mogućnosti je da predvidi jačine indukovanih električnih dipola, frakcije grananja luminescencije, radijativna vremena života pobuđenih stanja, verovatnoće radijativnih prelaza, poprečne preseke i proceni kvantne efikasnosti koristeći samo tri parametra, Ω_λ ($\lambda=2,4,6$) [49]. Ovi parametri daju informaciju o uticaju matrice na verovatnoće prelaza, i zajedno sa indeksom prelamanja može se upotrebiti za radijativne karakteristike termografskih

fosfora [50]. Nagli porast važnosti područja lantanoidnih materijala prati trend porasta broja naučnih radova koji spominju ovu teoriju [51].

2. Teorijski deo

2.1. Luminescentna termometrija

2.1.1. Temperaturno gašenje luminescencije lantanoida

Da bismo razumeli uticaj temperature na intenzitet fotoluminescencije, neophodno je prvo razmotriti procese koji otpočnu u momentu kad elektron pređe u pobuđeno stanje. U procesu deekscitacije, energija može biti predata radijativno ili na više neradijativnih načina. Ako je populacija optički aktivnih elektrona pobuđenog stanja označena sa N , deekscitacija je data sa [52,53]:

$$\frac{dN}{dt} = - (A_R + A_{NR})N(t) \quad (2.1.1)$$

gde su A_R i A_{NR} verovatnoće radijativnih i neradijativnih prelaza, redom. Iz toga sledi eksponencijalno pražnjenje pobuđenog stanja, sa posmatranim vremenom života [54]:

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{1}{A_R + A_{NR}} = \frac{1}{\frac{1}{\tau} + A_{NR}} \quad (2.1.2)$$

gde je τ radijativno vreme života, koje može biti izmereno iz spektra ili iz količnika posmatranog vremena života i kvantne efikasnosti: $\tau = \tau_{\text{obs}}/\eta$.

Kvantna efikasnost se definiše kao količnik emitovanih fotona i fotona koji su uključeni u proces [55]:

$$\eta = \frac{A_R}{A_R + A_i + A_{ec} + A_{ic} + A_{pd} + A_d} = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (2.1.3)$$

gde i označava međusistemski prelaz, ec eksternu konverziju, ic internu konverziju, pd pred-disocijaciju (prelaz bez emisije iz stabilnog pobuđenog stanja u nestabilno pobuđeno stanje koje vodi u disocijaciju) i d disocijaciju (razlaganje molekula). Svi neradijativni procesi posmatraju se kao jedan.

Vrednosti radijativnog vremena života koje su izračunate iz prethodne jednačine i one dobijene iz spektroskopijskih merenja razlikuju se u mnogim slučajevima, ipak, daleko je važnije da se u većini slučajeva može smatrati da radijativno vreme života ne zavisi od temperature [52]. Stoga, temperaturna zavisnost fotoluminescencije rezultuje iz temperaturne zavisnosti mehanizama gašenja, a intenzitet emisije se može predstaviti kao:

$$I(T) = C A_R \tau_{\text{obs}} = C \eta = C \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (2.1.4)$$

gde je C temperaturno nezavisna konstanta, koja se sastoji iz mnogih fizičkih parametara. Neradijativna relaksacija u velikoj meri zavisi od temperature, i za većinu lantanoidnih jona, uključujući Dy³⁺, dominantna je multifononska relaksacija [56].

U zavisnosti od vremenske prirode temperaturno indukovanih promena luminescencije, metode merenja mogu biti klasifikovane kao vremenski integrisane i vremenski zavisne [53].

2.1.2. Termometrijske veličine

Merenja u luminescentnoj termometriji ne obezbeđuju direktno vrednost temperature. Druga merljiva veličina koja može biti konvertovana u temperaturu naziva se indikacija (Q). Dinamički opseg definiše se kao opseg između najniže i najviše temperature koje mogu biti određene sa adekvatnom preciznošću. Tačnost merenja je stepen slaganja izmerene i prave vrednosti, izražena u %. Preciznost je zasnovana na reproducibilnosti merenja putem relativne standardne devijacije [33].

Najčešće referisana veličina, je apsolutna osetljivost, definisana kao brzina promene indikacije sa temperaturom [57]:

$$S = \left| \frac{\partial Q}{\partial T} \right| \quad (2.1.5)$$

S obzirom na to da je apsolutna osetljivost zavisna od indikacije, nije pogodna za poređenje rezultata. Normalizovana vrednost osetljivosti u odnosu na indikaciju se naziva relativna osetljivost, i data je sa [52]:

$$S_R [\%K^{-1}] = \left| \frac{1}{Q} \frac{\partial Q}{\partial T} \right| \cdot 100\% \quad (2.1.6)$$

Temperaturna rezolucija je najmanja promena temperature koja uzrokuje vidljivu promenu indikacije:

$$\Delta T_{\min} = \frac{\sigma}{S} \quad (2.1.7)$$

gde je σ standardna devijacija.

Prostorna rezolucija je minimalno rastojanje između tačaka merenja koje se mogu razlučiti:

$$\Delta x_{\min} = \left| \frac{\Delta x}{\Delta T} \right| \Delta T_{\min} \quad (2.1.8)$$

Analogno sa prostornom rezolucijom, vremenska rezolucija je data kao:

$$\Delta t_{\min} = \left| \frac{\Delta t}{\Delta T} \right| \Delta T_{\min} \quad (2.1.9)$$

2.1.3. Vremenski integrisane metode i LIR

Upotreba dva termalizovano spregnuta nivoa za LIR ima nekoliko prednosti u odnosu na dva nespregnuta nivoa: teorija relativnih promena u intenzitetu fotoluminescencije je dobro proučena i lakša za predviđanje, naseljenost svakog nivoa je proporcionalna ukupnoj naseljenosti, stoga promene u ekscitacionom intenzitetu neće uticati na odnos individualnih nivoa. Takođe, upotrebom relativno bliskih energijskih nivoa, uticaj efekata koji su zavisni od talasne dužine optičkih elemenata će biti smanjeni [57].

Kriterijumi za nivoe koji se koriste za LIR su: manja od 2000 cm^{-1} energijska razlika (s obzirom na to da veće energijske razlike imaju ekstremno male naseljenosti višeg nivoa za temperaturne opsege od interesa) i veća od 200 cm^{-1} (da bi se izbeglo preklapanje) [57,58]. Upotreba parova nivoa sa većom energijskom razlikom bi povećala osetljivost, ali kako se energijska razlika povećava, naseljenost višeg termalizujućeg nivoa se smanjuje, što bi prouzrokovalo problem zbog malih intenziteta svetlosti [57].

Na 0 K jedino najniži energijski nivo je naseljen. Frakciona termalna naseljenost nivoa sa kog emisija počinje na temperaturi T može biti izračunata iz Bolcmanove distribucije [59]:

$$\frac{N_i(T)}{N} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right)}{\sum_j g_j \exp\left(-\frac{\Delta E_j}{kT}\right)} \quad (2.1.10)$$

gde N_i označava broj optički aktivnih jona na nivou i [60], N je ukupna naseljenost, stoga zbir svih nivoa (označeno sa j), ΔE je energijska razlika između nivoa j i osnovnog stanja, $k = 0.695 \text{ cm}^{-1}\text{K}^{-1}$ je Bolcmanova konstanta, T je temperatura u kelvinima, i $g = 2J+1$ označava nivo degeneracije.

Onda je odnos naseljenosti višeg (H) i nižeg (L) pobuđenog nivoa takođe dat Bolcmanovom distribucijom [61]: $N_H/N_L = g_H/g_L \cdot \exp(-\Delta E/kT)$, gde, ΔE ovde označava energijsku razliku između dva emitujuća nivoa. Stoga, intenzitet emisije je jednak:

$$I = h\nu NA \quad (2.1.11)$$

LIR dva termalizovano spregnuta nivoa dat je izrazom [57,61,62]:

$$LIR(T) = \frac{I_H}{I_L} = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.1.12)$$

gde je $B = A_{HV}g_H/A_{LV}g_L$ približno temperaturno invarijantni parametar.

Na niskim temperaturama moguće je da energetski više stanje ne bude naseljeno jer elektroni nemaju dovoljno termalne energije da premoste energijsku razliku između dva emitujuća nivoa. Stoga, LIR ima nisku temperaturnu granicu: što je manje ΔE niža je temperatura od koje LIR može biti upotrebljen. Porast temperature je praćen povećanjem naseljenosti H nivoa što posledično dovodi do porasta intenziteta H emisije. Ovo se dešava na račun naseljenosti L nivoa. Ipak, kako temperatura raste, sveukupna emisija opada po intenzitetu zbog porasta temperaturnog gašenja, sve dok jednu od emisija više nije moguće detektovati [22].

Za LIR, absolutna i relativna osetljivost su date izrazima, redom [57,63,64]:

$$S_a = \frac{\Delta E}{kT^2} B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.1.13)$$

$$S_r = \frac{\Delta E}{kT^2} \cdot 100\% \quad (2.1.14)$$

Očigledna je krucijalna zavisnost relativne osetljivosti od energijske razlike nivoa. S obzirom na to da energijska razlika slabo zavisi od vrste matrice, već je više karakteristika dopiranog lantanoidnog jona, relativne osetljivosti istog lantanoida će biti približno iste u bilo kojoj matrici.

Bilo iz relativne ili apsolutne osetljivosti, temperaturna rezolucija može biti procenjena izvođenjem višestrukih merenja pod istim eksperimentalnim uslovima i procenjivanjem apsolutne ili relativne greške, redom, date kao σ_a ili σ_r :

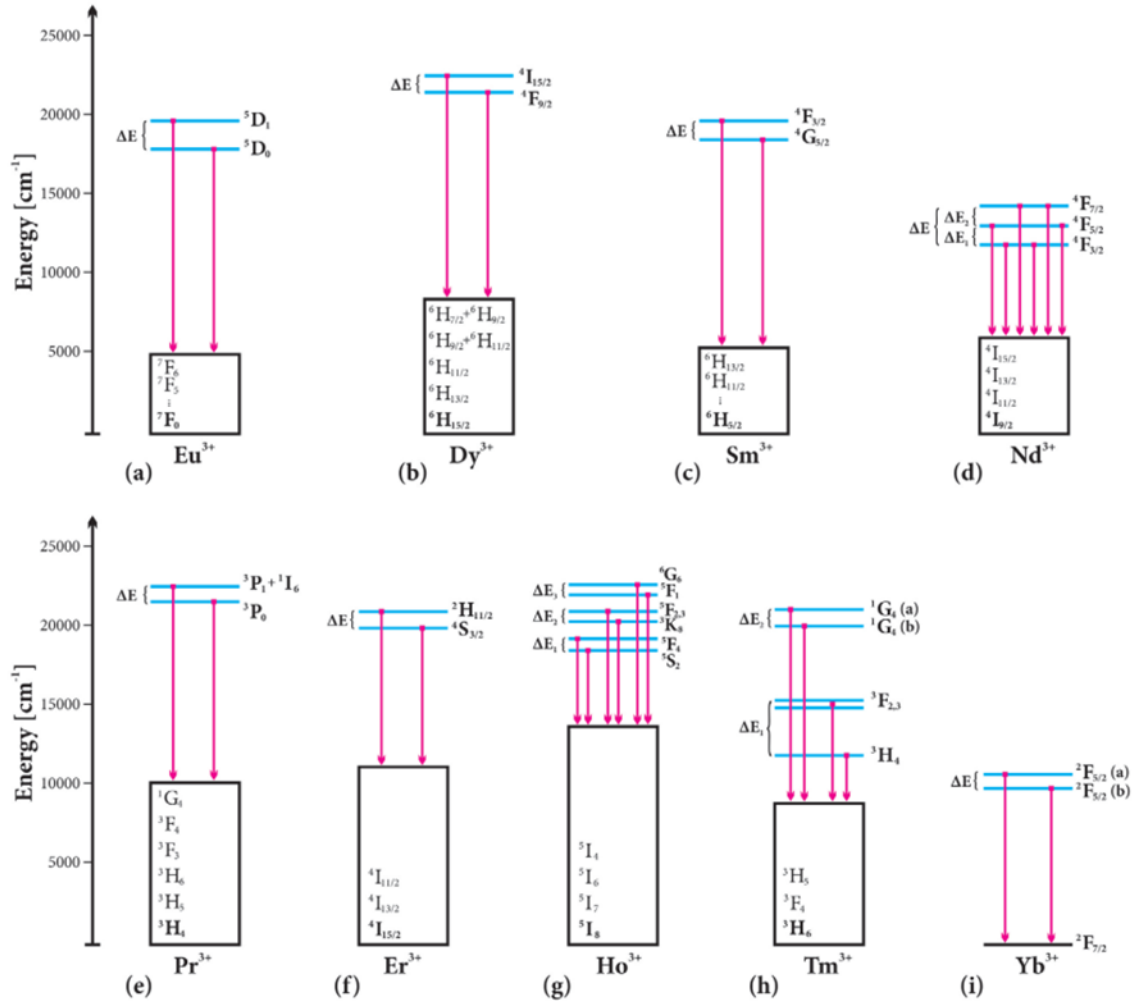
$$\Delta T = \frac{\sigma_a}{S_a} = \frac{\sigma_r}{S_r} \quad (2.1.15)$$

Greška LIR metoda je procenjena iz standardne devijacije, greške u merenju intenziteta H i L emisija [65]:

$$\sigma_r(T) = \sqrt{\frac{\sigma_H^2}{I_H^2(T)} + \frac{\sigma_L^2}{I_L^2(T)}} \quad (2.1.16)$$

2.1.3.1. Lantanoidi koji se koriste za LIR

Lantanoidni joni koji se uobičajeno koriste za LIR i njihovi termalno upareni nivoi su prikazani na Ilustracija 11. Zbog velike energijske razlike od oko 991 cm^{-1} između termalizovano spregnutih nivoa ($^4I_{15/2}$ i $^4F_{9/2}$) [64,66], Dy^{3+} obezbeđuje najveću relativnu temperaturnu osetljivost među retkim zemljama, odmah nakon Eu^{3+} sa energijskom razlikom od oko 1750 cm^{-1} [67].



Ilustracija 11. Termalizovano spregnuti nivoi i prelazi retkih zemalja koji se koriste za LIR [52]

2.1.3.2. LIR eksperiment

LIR termometrija zahteva jednostavnu instrumentaciju koja se uglavnom sastoji iz spektrofotometra, i uređaja za grejanje/hlađenje. Grejanje i hlađenje tokom testiranja može se postići postavljanjem uzorka na toplu/hladnu ploču ili unutar pećnice/hladnjaka. Temperatura uzorka bi trebalo da se prati nezavisno pomoću referentnog termometra [57,68]. S obzirom na to da je potrebno da luminescentna termometrija bude kalibrisana prema temperaturnom standardu, njena tačnost je ograničena ovom referencom. Najčešće, termopar se koristi kao referentni senzor [42], ali bolji rezultati mogu biti dobijeni korišćenjem RTD. Ovo se najčešće izvodi pomoću temperaturno kontrolisane kalibracione ćelije. Umesto spektrofotometra, dve fotodiode sa filterima mogu se koristiti za merenje intenziteta pikova od interesa.

Kod racionometrijskih merenja intenziteta referentni intenzitet jedne trake idealno odgovara na temperaturu u suprotnom smeru od drugog posmatranog prelaza [33]. Odnos intenziteta u tom slučaju prati Bolcmanovu distribuciju prema izrazu 2.1.12. U praksi, nekoliko efekata uzrokuje odstupanje merenog LIR-a od Bolcmanove distribucije: preklapanje fluorescentnih pikova dva individualna termalizovano spregnuta nivoa, zalutala svetlost sa drugih energijskih nivoa ili ekscitacionog izvora. Eksperimentalni podaci mogu se analizirati dodavanjem konstante Bolcmanovoj distribuciji [57]:

$$LIR(T) = B \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) + C \quad (2.1.17)$$

Često eksperimentalno procenjena vrednost energijske razlike odstupa od teorijski dobijene vrednosti. Velika razlika ukazuje na grešku pri merenju ili da neki mehanizam pored Bolcmanove distribucije se odigrava kako temperatura raste, kao što su energijski transferi između termalizovano spregnutih nivoa ili drugih nivoa ili CTB [52].

2.1.4. Vremenski zavisne metode

Vremenski zavisna merenja od značaja su merenje emisionog vremena života i vremena porasta ili faznog pomeraja. Prvo pripada metodi vremenskog domena, koja koristi pulsirajuće ekscitacione izvore, a drugo metodi frekvencijskog domena, koja koristi izvore neprekidnog svetlosnog talasa modulisanog intenziteta.

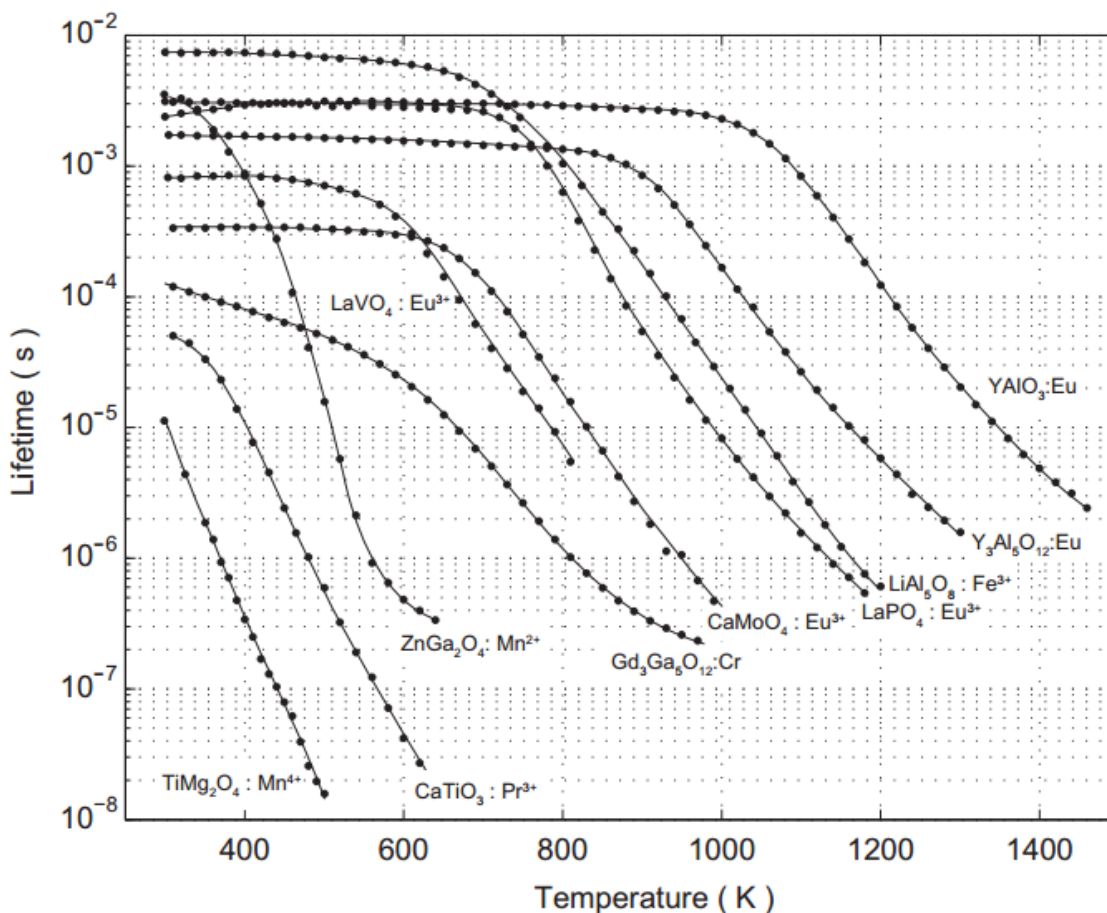
2.1.4.1. Merenje vremena života luminescentne emisije

Intenzitet luminescencije koja prati pulsirajuću ekscitaciju u idealnom slučaju može približno odgovarati mono-eksponencijalnom raspadu [41,42]: $I = I_0 \cdot \exp(-t/\tau_{obs})$. Temperaturna zavisnost posmatranog vremena života može biti dobijena iz jednačine 2.1.2 [62].

Počevši od niskih temperatura, A_{NR} se približava nuli, stoga posmatrano vreme života je približno jednako radijativnom vremenu života. Kako temperatura raste, radijativno vreme života se neznatno menja kao:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp(-\alpha T) \quad (2.1.18)$$

gde α je fenomenološki parametar reda veličine manjeg od 10^{-4} K^{-1} . Ova metoda očitavanja je neupotrebljiva u tom temperaturnom opsegu. U jednom trenutku, neradijativne verovatnoće porastu u velikoj meri, što dovodi do brzog opadanja posmatranog vremena života, sa veoma visokim vrednostima osetljivosti. Temperatura u tom momentu zavisi od energijske razlike između RZ ekscitovanog nivoa i najbližeg nižeg energijskog nivoa ili CTB, i od energije fonona date matrice. Vremena života kao funkcija temperature u različitim materijalima su data na Ilustracija 12.



Ilustracija 12. Zavisnost vremena života od temperature raznih termografskih fosfora [42]

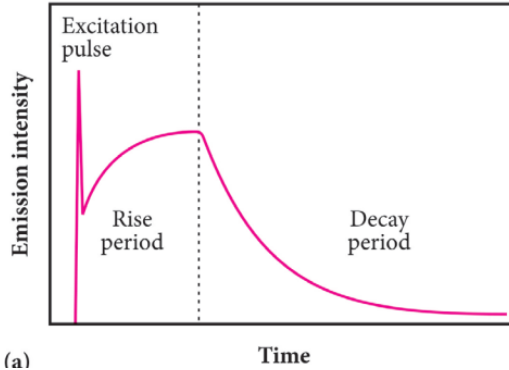
2.1.4.2. Detekcija vremena porasta

Emisija koja prati pulsirajuću ekscitaciju ima oblik koji je prikazan na Ilustracija 13. U prvom vremenskom periodu emisija prati ekscitacioni puls, dok u drugom, emisija raste zbog porasta populisanosti na ekscitovanom nivou, i u trećem periodu dolazi do eksponencijalnog opadanja. Prvi i drugi period zajedno označavaju vreme porasta, koje zavisi od temperature.

Populisanost može biti opisana kao:

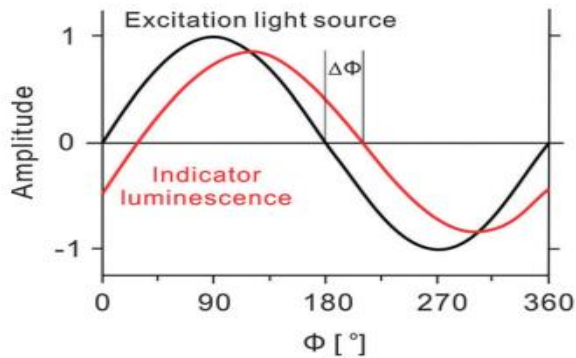
$$N = N_0 + N_1 \cdot (1 - \exp(-\frac{\tau}{\tau_r})) \quad (2.1.19)$$

gde N_0 je populisanost optičkih centara ostvarenim direktnom ekscitacijom, N_1 je populisanost dobijena od susednih jona, a τ_r je konstanta vremena porasta. Konstanta vremena porasta je vreme dok intenzitet emisije ne dostigne $1-1/e$ maksimalne vrednosti.



(a)

Ilustracija 13. Promena intenziteta emisije sa vremenom [52]



Ilustracija 14. Metoda frekvencijskog domena [33]

2.1.4.3. Metoda frekvencijskog domena

Kod ovog metoda ekscitacija se vrši pomoću izvora svetlosti modulirane sinusoidalne amplitude sa modulacionim frekvencijama od 0.1 do $10 \cdot \tau_{\text{obs}}$. Tada emisija prati ekscitaciju, ali sa faznim pomerajem (Ilustracija 14). Vreme pražnjenja može biti određeno iz faznog pomeraja preko:

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{\tan \Delta\Phi}{2\pi f_{\text{mod}}} \quad (2.1.20)$$

gde je fazni pomeraj označen sa $\Delta\Phi$, a f_{mod} je modulaciona frekvencija ekscitacije. Ova metoda može omogućiti tačna merenja [22].

2.2. Džad-Ofeltova teorija

2.2.1. Ukupan Hamiltonijan

Ukupan Hamiltonijan za jon sa N elektrona u kristalnom polju (KP) je dat kao [69–72]:

$$H = E_{ave} + \sum_{k=2,4,6} F^k f_k + \zeta_{4f} A_{SO} + \alpha L(L+1) + \beta G(G_2) + \gamma F(R_7) + \sum_{i=2,3,4,6,7,8} T^i t_i + \sum_{k=0,2,4} M^k m_k + \sum_{k=2,4,6} P^k p_k + \sum_{i=0}^N \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{q=-k}^k B_q^k C_q^k(i) \quad (2.2.1)$$

gde E_{ave} uzima u obzir kinetičku energiju elektrona i njihovu interakciju sa jezgrom, i jedino pomera baricentar cele 4f konfiguracije. Drugi i treći član predstavljaju elektrostatičke i spin-orbitalne interakcije, redom. Trees konfiguraciono interakcijski parametri su dati sa α , β , i γ ; G i F su Kazimirovi operatori za grupe G_2 i R_7 . M^k parametri su zbog spin-spin i spin-orbitalne interakcije, a P^k parametri opisuju magnetne interakcije višeg reda. T^i su parametri interakcije tri tela. Poslednji član predstavlja interakciju sa kristalnim poljem. Interakcije višeg reda, ipak, nisu od značaja ovde, ali Hamiltonijani koji se tiču elektrostatičkog odbijanja, spin-orbitalne interakcije i kristalnog polja će ovde biti detaljno razmotreni.

2.2.2. Elektrostatička interakcija slobodnog jona

Za jon sa N elektrona nerelativistički Hamiltonijan sa jedino elektrostatičkom interakcijom može se zapisati kao [73]:

$$H_{ES} = \sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{2m} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \frac{Ze^2}{r_i} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2.2)$$

Prvi član predstavlja kinetičku energiju, drugi član potencijalnu energiju elektrona u polju jezgra, a treći član predstavlja odbojni Kulonov potencijal između parova elektrona. Kod aproksimacije centralnog polja svaki elektron se kreće nezavisno u nepoznatom sferno simetričnom potencijalu $U(r)$, pa naredni izraz predstavlja aproksimaciju nultog reda prethodnog Hamiltonijana, odnosno Hamiltonijan centralnog polja:

$$H_0 = \sum_{i=1}^N \left(\frac{p_i^2}{2m} + U(r_i) \right) \quad (2.2.3)$$

sa svojstvenim funkcijama:

$$\psi_{\alpha}(r) = \frac{1}{r} R_{nl}(r) Y_l^{m_l}(\theta, \varphi) \chi_{m_s}, \quad \alpha = nlm_l m_s \quad (2.2.4)$$

Rešenje za N-elektronski operator H_0 može biti u obliku Slaterovih determinanti:

$$\psi_{\alpha_1, \dots, \alpha_N}(r_1, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_{\alpha_1}(r_1) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_{\alpha_1}(r_N) & \cdots & \psi_{\alpha_N}(r_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.5)$$

Ove antisimetrične talasne funkcije su svojstvene funkcije Hamiltonijana centralnog polja, i njihove svojstvene vrednosti zavise jedino od kvantnih brojeva n i l. Stoga, sve svojstvene vrednosti H_0 unutar date konfiguracije, kako je definisano svim mogućim setovima $i = \alpha_1 \dots \alpha_N$, su kompletno degenerisane:

$$H_0 |\psi_i^c\rangle = E_0^c |\psi_i^c\rangle \quad (2.2.6)$$

2.2.3. Vremensko-integrirana perturbaciona teorija

Optički aktivni 4f elektroni lantanoida su zaštićeni okolnim 5s i 5p ljuskama, i u isto vreme oni su najudaljeniji, tj. predstavljaju valentne elektrone. Stoga, 4f elektroni su odgovorni za spektroskopske karakteristike materijala dopiranih lantanoidima. RZ^{3+} joni ugrađeni u bilo koju strukturu zadržavaju svoje karakteristike slobodnog jona, i njihova svojstva su neznatno modifikovana okolinom koja se može posmatrati kao perturbacija drugog reda [51].

Korekcije H_0 su date u obliku H_k , gde je k ceo broj. Što je manja vrednost k , veća je korekcija. Neka su sve korekcije date kao $W = \sum H_k$, onda stvarni Hamiltonijan može biti predstavljen kao $H = H_0 + W$. H_1 je Hamiltonijan preostale elektrostatičke interakcije: $H_1 = H_{ES} - H_0$.

Pretpostavimo svojstveno stanje ψ^c (gde c predstavlja konfiguraciju, u slučaju Dy^{3+} $c=4f^9$) H_0 sa nedegenerisanom sopstvenom vrednošću $E_0^c = \langle \psi^c | H_0 | \psi^c \rangle$. Onda korigovana sopstvena vrednost, E^c , ispravkama prvog i drugog reda je:

$$E^c = E_0^c + \langle \psi^c | W | \psi^c \rangle + \sum_{p \neq c} \frac{\langle \psi_k^p | W | \psi^c \rangle^2}{E_0^c - E_0^p} \quad (2.2.7)$$

gde k označava svojstvena stanja mogućih degenerisanih sopstvenih vrednosti E_0^p od H_0 . Ipak, H_0 je u potpunosti degenerisan unutar naše konfiguracije, stoga prethodna jednačina se modifikuje na set matičnih elemenata:

$$E_{ij}^c = E_0^c \delta_{ij} + \langle \psi_i^c | W | \psi_j^c \rangle + \sum_{p \neq c} \frac{\langle \psi_i^c | W | \psi_k^p \rangle \langle \psi_k^p | W | \psi_j^c \rangle}{E_0^c - E_0^p} \quad (2.2.8)$$

Prvi član u ovoj jednačini je centar mase i može biti izjednačen sa nulom za osnovni nivo. Drugi član opisuje međukonfiguracijske interakcije. Treći član uzima u obzir interakciju konfiguracije c sa svim ostalim konfiguracijama p .

U cilju izračunavanja energijskih nivoa potrebna je dijagonalizacija svih energijskih matrica E_{ij}^c . Za međukonfiguracijske interakcije prethodna jednačina može biti redukovana na:

$$E_{ij}^c = \sum_k \langle \psi_i^c | H_k | \psi_j^c \rangle \quad (2.2.9)$$

H_k može biti razdvojen na radijalnu i aksijalnu komponentu: $H_k = H_{k,r} H_{k,\Omega}$, gde je opšti radijalni integral:

$$(\forall i,j) \langle \psi_i^c | H_{k,r} | \psi_j^c \rangle = \int \dots \int R_{nl}^N H_{k,r} R_{nl}^N dr_1 \dots dr_N \quad (2.2.10)$$

2.2.4. Interakcije prvog reda

Operator Hamiltonijan odgovara ukupnoj energiji sistema, stoga se energije $^{2S+1}L_J$ multipleta dobijaju rešavanjem vremenski-nezavisne Šredingerove jednačine: $H\Psi = E\Psi$, gde Ψ predstavlja talasne funkcije svih z multipleta 4f elektronskih konfiguracija. U aproksimaciji

srednje sprege Hamiltonijan može biti zapisan kao zbir elektrostatičkih i spin-orbitalnih Hamiltonijana. Ilustrativno je zapisati Šredingerovu jednačinu srednje sprege u matričnom obliku:

$$\begin{pmatrix} \mathcal{H}_{11} & \cdots & \mathcal{H}_{1z} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \mathcal{H}_{z1} & \cdots & \mathcal{H}_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} E_1 \\ \vdots \\ E_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \Psi_1 \\ \vdots \\ \Psi_z \end{pmatrix}, \mathcal{H}_{ij} = \mathcal{H}_1^{ij} + \mathcal{H}_2^{ij} = \mathcal{H}_{ji} \quad (2.2.11)$$

Perturbacije prvog reda su unutar-konfiguracijske [74], dok su perturbacije drugog reda između dve konfiguracije. Interakcije mogu biti električne ili magnetne prirode. Elektrostatička interakcija između elektrona, data sa H_1 , je uglavnom najjača. Magnetna interakcija, spin-orbitalna, je data sa H_2 . Korekcije višeg reda, kao što su spin-spin i spin-druga orbita, nisu ovde od značaja.

2.2.4.1. Elektrostatička (Kulonova) interakcija

Hamiltonijan elektrostatičke interakcije je dat sa:

$$H_{ES} = H_0 + H_1 \quad (2.2.12)$$

Kao što je već pomenuto, za osnovno stanje H_0 može biti izjednačeno sa 0, stoga se Hamiltonijan elektrostatičke interakcije svodi na član međuelektronskog odbijanja:

$$H_1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j}^N \frac{e^2}{r_{ij}} \quad (2.2.13)$$

Recipročna vrednost rastojanja između elektrona može se proširiti u vidu sfernih harmonika:

$$\frac{1}{r_{ij}} = \sum_{k=0}^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} \sum_{q=-k}^k (-1)^q \begin{pmatrix} k \\ -q \end{pmatrix}_i \begin{pmatrix} k \\ q \end{pmatrix}_j \quad (2.2.14)$$

gde su $r_{<}$ i $r_{>}$ su manje i veće rastojanje, redom, od r_i i r_j , i $c_q^{(k)} = \sqrt{\frac{4\pi}{2k+1}} Y_q^k$ je element tenzorskog operatora $C^{(k)}$. Uvrštavajući jednačinu 2.2.14 u jednačinu 2.2.13 za Hamiltonijan elektrostatičke interakcije dobija se:

$$H_1 = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_k \sum_{i < j} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} C_i^k C_j^k \quad (2.2.15)$$

2.2.4.1.1. Slaterovi integrali

Proširenje elektrostatičke interakcije u vidu Ležandrovih polinoma omogućava razdvajanje promenljivih, i jednačina se može rastaviti na radijalni i angularni deo [74]. Radijalni parametri su Slaterovi integrali, koji su za RZ definisani kao [23]:

$$F^k(4f) = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \iint_0^{\infty} \frac{r_{<}^k}{r_{>}^{k+1}} R_{4f}^2(r_i) R_{4f}^2(r_j) dr_i dr_j \quad (2.2.16)$$

gde $r_{<}$ i $r_{>}$ su manje i veće rastojanje, redom, od r_i i r_j .

Treba opaziti da Slaterovi integrali imaju različite vrednosti u zavisnosti da li se k nalazi u indeksu ili eksponentu. Veza između njih data je kao: $F_2=F^2/225$, $F_4=F^4/1089$, $F_6=25F^6/184041$.

F_0 se uglavnom izostavlja s obzirom na to da dovodi do ujednačenog pomaka energija svih stanja konfiguracije. S obzirom na to da se energije odnose na osnovno stanje, ovaj pomak je nevažan.

Sa Slaterovim integralima i tabelarnim koeficijentima, matrični elementi H_1 mogu biti procenjeni. Iz iste jednačine, svi Slaterovi integrali mogu biti procenjeni koristeći Hartree-Fock metod. Ipak, Hartree-Fock proračuni daju Slaterove integrale sa značajnom greškom u slučaju lantanoidnih jona, stoga oni moraju biti dobijeni semi-empirijski (prilagođeni eksperimentalno posmatranim energijama) [75].

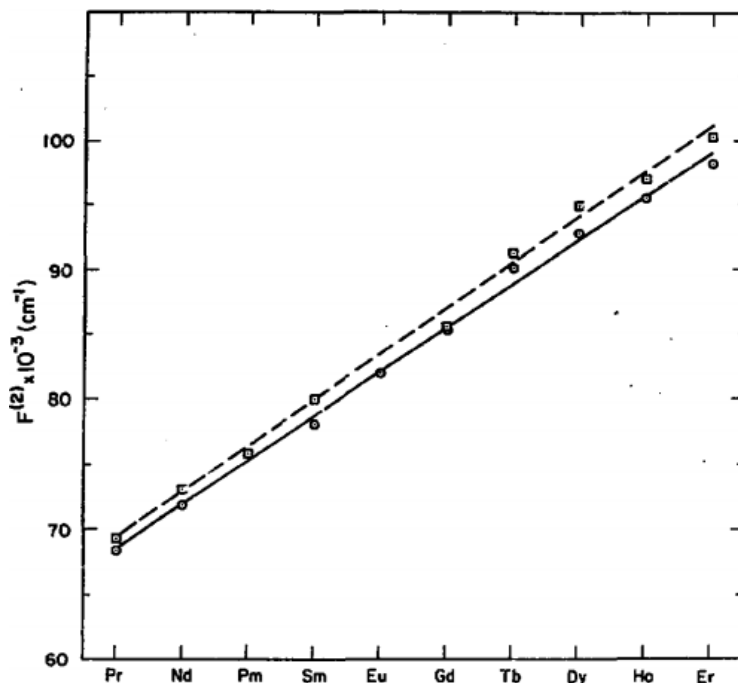
Približna vrednost Slaterovih integrala je data u obliku $F_2=12.4(Z-34)$ [23,74]. Stoga, F_2 parametar pokazuje linearni porast sa porastom broja elektrona u 4f ljusci, kao što je prikazano na Ilustracija 15. Drugi parametri se približno odnose kao: $F_4/F_2 = 148(4)$, $F_6/F_2 = 0.016(1)$. Karnal i saradnici su dali neznatno drugačije vrednosti [74]: $F_4/F_2 = 148$, $F_6/F_2 = 0.016$.

U višeelektronskim atomima koeficijenti u Slaterovim parametrima u višepolnom širenju Kulonove interakcije zavise eksplicitno od višeelektronskog SL terma [76]. Angularni operatori sada mogu biti definisani kao:

$$f_k = \sum_{i<j} C_i^k C_j^k \quad (2.2.17)$$

Elektrostatički Hamiltonijan je onda dat izrazom:

$$H_1 = \sum_k F^k f_k \quad (2.2.18)$$



Ilustracija 15. Varijacija F_2 za RZ^{3+} jone u LaF_3 i $LaCl_3$ matrici [73]

2.2.4.2. Spin – orbitalna interakcija

Operator perturbacije drugog reda je najvažnija relativistička korekcija data kao:

$$H_2 = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \mathbf{s}_i (\nabla_i U(r_i) \times \mathbf{p}_i) = \frac{1}{2m^2c^2} \sum_i \frac{1}{r_i} \frac{d}{dr_i} U(r_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i) \quad (2.2.19)$$

gde s_i i l_i su spinski i orbitalni moment impulsa, redom. H_2 se dalje može rastaviti na radijalni ξ i angularni deo [73]:

$$H_2 = \sum_i \xi(r_i) (\mathbf{s}_i \cdot \mathbf{l}_i) \quad (2.2.20)$$

$$\text{gde } \xi(r_i) = \frac{\hbar^2}{m^2c^2} \frac{1}{r_i} \frac{d}{dr_i} U(r_i).$$

Sada možemo uvesti parametar spin-orbitalne sprege za 4f konfiguraciju, i konstantan je za sva stanja date 4f konfiguracije (stoga, vrednost zavisi od materijala):

$$\zeta_{4f} = \int_0^\infty R_{4f}^2(r) \xi(r) dr \quad (2.2.21)$$

Za RZ od Pr^{3+} fo Gd^{3+} parametar spin-orbitalnog sprezanja može biti približno dat sa: $\zeta_{4f} = 142 \cdot Z - 7648$, što za Dy^{3+} iznosi približno 1724.

2.2.4.2.1. Tenzorski operator spin-orbitalne sprege

Da bi se odredili matični elementi operatora spin-orbitalne interakcije, mora se uvesti tenzorski operator V^{lx} . Njegovi redukovani matični elementi su dati kao:

$$\begin{aligned} \langle l^N SL \| V^{lx} \| l^N S' L' \rangle &= \\ &= N \sqrt{s(s+1)(2s+1)(2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)} \cdot \\ &\cdot \sum_{\psi(l^{N-1})} (l^{N-1} \bar{S} \bar{L} | l^N SL) \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ s & s & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & x \\ l & l & \bar{L} \end{Bmatrix} (-1)^{\bar{S}+\bar{L}+S+L+s+l+x+1} \end{aligned} \quad (2.2.22)$$

Kada je u pitanju lantanoidni jon, tenzorski operator sa $x = 1$, $s = 1/2$ i $l = 3$ je dat kao:

$$\begin{aligned} \langle 4f^N SL \| V^{11} \| 4f^N S' L' \rangle &= N \sqrt{\frac{3}{2}(2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)} \cdot \\ &\cdot \sum_{\psi(4f^{N-1})} (4f^{N-1} \bar{S} \bar{L} | 4f^N SL) \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix} (-1)^{\bar{S}+\bar{L}+S+L+5\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.2.23)$$

Za slučaj Dy^{3+} :

$$\begin{aligned} \langle 4f^6 SL \| V^{11} \| 4f^6 S' L' \rangle &= 6 \sqrt{\frac{3}{2}(2S+1)(2L+1)(2S'+1)(2L'+1)} \cdot \\ &\cdot \sum_{\psi(4f^5)} (4f^5 \bar{S} \bar{L} | 4f^6 SL) \begin{Bmatrix} S & S' & 1 \\ \frac{1}{2} & \frac{1}{2} & \bar{S} \end{Bmatrix} \begin{Bmatrix} L & L' & 1 \\ 3 & 3 & \bar{L} \end{Bmatrix} (-1)^{\bar{S}+\bar{L}+S+L+5\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (2.2.24)$$

2.2.4.3. Eksperimentalno dobijanje parametara

Slabe interakcije lantanoidnog jona sa matricom utiču na jačinu elektrostatičkog odbijanja i spin-orbitalne sprege, sa karakterističnim parametrima datim Slaterovim integralima i parametrom spin-orbitalne sprege. Stoga, za dobijanje talasnih funkcija srednje sprege, neophodno je prvo dobiti vrednosti ovih parametara. Kako se Hartree-Fock metod dokazano pokazao netačnim za RZ, vrednosti je najbolje dobiti semi-empirijski. Druga prednost dobijanja eksperimentalnih vrednosti leži u maloj zavisnosti Slaterovih integrala, i u nešto manjoj meri parametra spin-orbitalne sprege od vrste matrice [73].

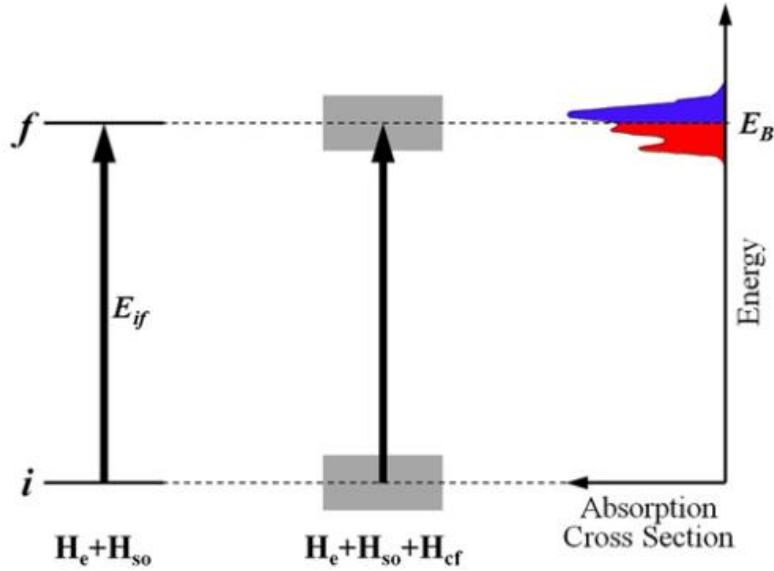
Kao što je već pomenuto, kristalno polje uzrokuje parcijalno ili kompletno cepanje svakog multipleta na $2J+1$. Baricentar energije svakog $^{2S+1}L_J$ dat je sa [49]:

$$E_B(^{2S+1}L_J) = \frac{1}{2J+1} \sum g_i E_i \quad (2.2.25)$$

gde i označava energijske nivoe, g_i je degeneracija i -tog nivoaa, a E_i je energija i -tog nivoaa.

Postoje dve metode za dobijanje E_B [22]:

1. Egzaktan metod: određivanjem energije i degeneracije svakog KP nivoa svakog multipleta koristeći nisko-temperaturnu polarizovanu apsorpciju i luminescentnu spektroskopiju, i onda koristeći jednačinu 2.2.25 izračunati E_B .
2. Aproximativni metod: iz visoko-temperaturnog polarizovanog spektra gde su svi nivoi kristalnog polja inicijalnog stanja termalizovano popunjeni (približno jednako, tako da svi KP prelazi doprinose posmatranom apsorpcionom spektru $\varepsilon(E)$), E_B može biti procenjeno kao baricentar datog prelaza, kao što je prikazano na Ilustracija 16: $\int_0^{E_B} \varepsilon(E)dE = 0.5$.



Ilustracija 16. Određivanje energije (E_{if}) za mereni prelaz iz stanja i u stanje f [49]

F_k , ζ , c_i set parametara može biti dobijen fitovanjem izračunatog E_B na set eksperimentalnih E_B , putem *Downhill Simplex Algorithm*-a (implementiranog u RELIC), putem metode najmanjih kvadrata za 4 parametra (gde je $n = \text{count}(E_i^{exp})$):

$$\text{RMS}_{\text{rel}} = \sqrt{\frac{1}{n-4} \sum_{i=1}^n \frac{(E_i^{exp} - E_i^{th})^2}{E_i^{exp}}} \quad (2.2.26)$$

Prosečne vrednosti, dobijene eksperimentalno u različitim oksidima, Slaterovih integrala i parametara spin-orbitalne sprege su [75,77]: $F_2 = 381 \text{ cm}^{-1}$, $F_4 = 56 \text{ cm}^{-1}$, $F_6 = 6 \text{ cm}^{-1}$, $\zeta = 1331 \text{ cm}^{-1}$. Ove vrednosti se mogu koristiti u nekim slučajevima kao aproksimacija kada metod dat jednačinom 2.2.26 nije na raspolaganju.

2.2.5. Aproksimacija srednje sprege

Kod problema gašenja momenta impulsa, tri osnovne interakcije bi trebalo uzeti u obzir [76]: elektrostatičku, spin-orbitalnu i efekat kristalnog polja. Za slabo kristalno polje, relativni intenziteti spin-orbitalne i elektrostatičke interakcije određuju šemu sprege koja se koristi. LS (Rasel-Saunders) sprege je rezultat elektrostatičke (Kulonove) interakcije između elektrona, sa ukupnim momentom impulsa datim kao: $J = L + S$, gde je $S = \sum s_i$, $L = \sum l_i$. U slučaju dominantne spin-orbitalne interakcije, zbog velikog Z , individualni spinski i orbitalni momenti impulsa se sprežu po tzv. jj sprezi, koja se definiše kao: $j_i = s_i + l_i$, $J = \sum j_i$.

Elektrostatičke i spin-orbitalne interakcije su dominantne kod RZ^{3+} (čine 80-90% svih interakcija). Uzimajući samo njih u obzir nudi se koristan opis prvog reda poznat kao aproksimacija srednje sprege (IC) [49], gde se kristalno polje može posmatrati kao perturbacija.

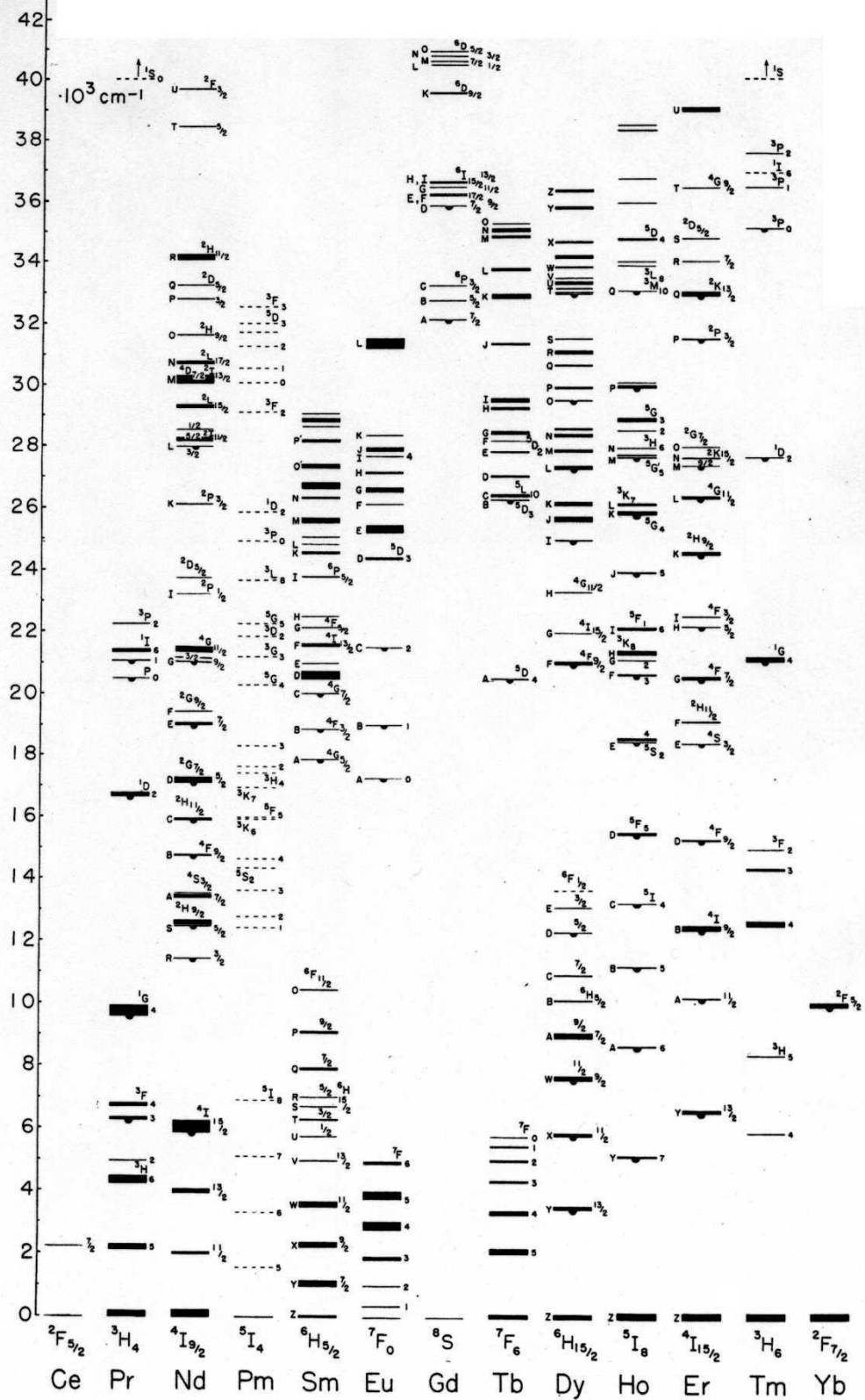
2.2.5.1. Talasne funkcije srednje sprege

Kada se izračunaju matrični elementi Kulonove i spin-orbitalne interakcije, svi elementi H matrice se mogu dobiti. Ipak, takva H-matrica imaće vandijagonalne elemente u $|4f^N SLJ\rangle$ bazis setu. Dijagonalizacija je ekvivalent nalaženju sopstvenih vrednosti matrice, što se ispostavlja da predstavlja ulazne vrednosti dijagonalizovane matrice. Sopstveni vektori čine novi skup osa koji odgovaraju dijagonalizovanoj matrici. Stoga, dijagonalizacijom H matrice dobijaju se energijski nivoi i talasne funkcije srednje sprege. Dijagonalizacija daje talasne funkcije izražene kao linerna kombinacija svih drugih stanja u konfiguraciji koje imaju isto J i pomešanih spin-orbitalnom interakcijom [48,49,72,78]:

$$|4f^N SLJ\rangle' = \sum_i c_i |4f^N S'L'J\rangle, \sum_i c_i^2 = 1 \quad (2.2.27)$$

2.2.5.2. 4f energijski nivoi srednje sprege

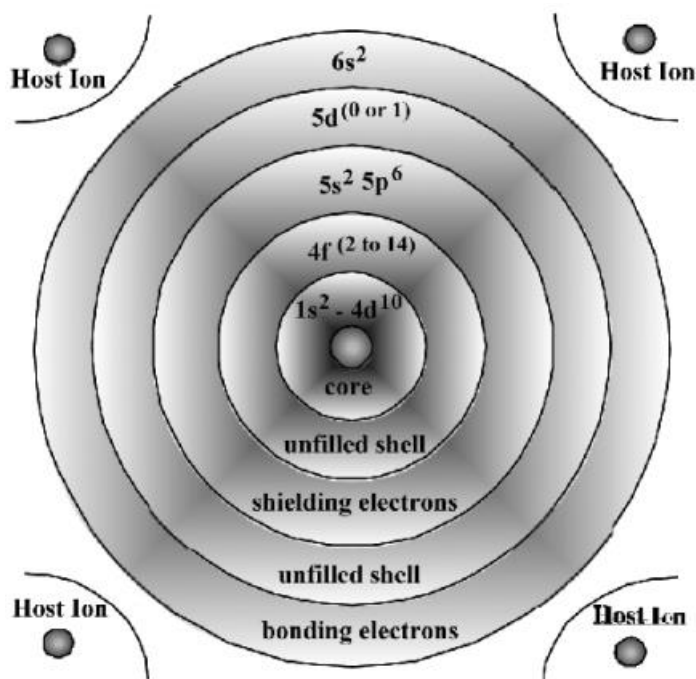
Sopstvene vrednosti, odnosno energije, su originalno date Dieke-ovim dijagramom [79]. Ipak, energije variraju od matrice do matrice, stoga Dieke-ov dijagram može biti korišćen samo kao opis energijskih nivoa prvog reda.



Ilustracija 17. Originalni Dieke-ov energijski dijagram lantanoida [79]

2.2.5.3. Kristalno polje (KP) interakcija

U kristalu $2J+1$ degeneracija slobodnog atoma je uništena, smanjujući sfernu simetriju do tačkaste simetrije na mestu jona. Stepem do kojeg je degeneracija otklonjena će zavisiti od tačkaste simetrije okruženja jona, što je razlog zašto vrsta matrice igra ključnu ulogu u određivanju prirode spektra nečistoće odnosno dopantnih jona. *Screening* efekt (4f ljusaka putem spoljnih ljusaka, Ilustracija 18) štiti optički aktivne elektrone od uticaja kristalnog polja. Zbog toga, lantanoidi imaju slične spektre spektrima slobodnog jona, sa oštrim i dobro definisanim spektralnim karakteristikama [22].



Ilustracija 18. Lantanoidni jon u kristalnoj matrici [48]

Kristalno polje se može posmatrati kao perturbacija, koja cepa nivoe na Štarkove nivoe. Ukupan Hamiltonijan je dat kao:

$$H = H_e + H_{SO} + H_{CF} \quad (2.2.28)$$

Redosledi cepanja koje RZ jon iskusi u kristalnom polju su sledećih redova veličine: zbog elektrostatickog odbijanja, 10^4 cm^{-1} , spin-orbitalne interakcije 10^3 cm^{-1} , efekta kristalnog polja 10^2 cm^{-1} .

Nisu svi prelazi između atomskih stanja dozvoljeni (energijski izvodljivi). Zabranjeni prelazi se mogu desiti, ali nisu verovatni. Selekciona pravila prelaza zavise od vrste prelaza, da li je u pitanju električno dipolni (ED), električno kvadropolni (E2) ili magnetno dipolni (MD) prelaz.

Operatori prelaza $\mu \in \{P, M, Q\}$, su dati kao:

- $P = -e \sum r_i$ - ED operator je neparan operator (ungerade (u) inverzijska simetrija)
- $M = -\frac{eh}{mc} \sum (l_i + 2s_i)$ - MD operator je paran operator (gerade (g) inverzijska simetrija)
- $Q = -\frac{1}{2} \sum (kr_i) \times r_i$ - E2 operator, paran operator.

Prelazima koji su dati u Tabela 1 odgovaraju sledeća selekciona pravila [80]:

Tabela 1. Selekciona pravila za različite prelaze

	ΔS	ΔL	ΔJ	P
ED	0	0, ± 1	0, ± 1	suprotno
MD	0	0	0, ± 1	isto
E2	0	0, $\pm 1, \pm 2$	0, $\pm 1, \pm 2$	suprotno
Vibronski			0, ± 2	
Fononski procesi	0	± 1	< 7 ; ako je J ili J' = 0 onda 2,4,6	

Verovatnoća prelaza je data kao $\langle f | \mu | i \rangle$. Laportova selekciona pravila navode da jedino stanja suprotne parnosti mogu biti povezana električno dipolnim (E1) prelazima. Parnost sistema je proizvod parnosti individualnih komponenti. Parnost fotona je data radijacionim poljem, ako je ED onda je jednaka -1, za MD prelaze je +1. Algebarska suma orbitalnog momenta impulsa elektrona u početnom i krajnjem stanju mora se promeniti neparnim celim brojem. Za prelaze unutar 4f ljuske, ED prelazi su zabranjeni s obzirom na to da inicijalno i krajnje stanje imaju istu parnost a ED operator ima neparnu parnost, što se može predstaviti kao $u \otimes u \otimes u = u$.

2.2.6. Mehanizmi prelaza za RZ

Rezonantni transfer energije iz radijacionog polja u materiju naziva se apsorpcija. Apsorpcija za posledicu ima kreaciju indukovanog dipolnog momenta. Transfer energije iz materije u polje naziva se emisija, odnosno luminescencija.

MD prelaz se dešava kada RZ jon interaguje sa komponentom magnetnog polja fotona kroz MD. Prelaz će posedovati MD komponentu ako je tokom prelaza elektron premešten po zakrivljenoj putanji, npr. rotacioni premeštaj naelektrisanja se dešava. Zato što rotacija nije preokrenuta kroz inverzioni centar, MD prelaz ima parnu parnost i time je dozvoljena u 4f-4f prelazima.

Indukovani ED prelazi prate kreaciju ED putem linearnog pomeranja naelektrisanja, i prelaz ima neparnu parnost. Indukovani ED prelazi se dešavaju kada necentrosimetrične interakcije omogućće mešanje elektronskih stanja suprotne parnosti.

Oznaka koja se koristi za jačinu električnog dipola je D za nasumično orijentisane sisteme, a D' za orijentisane, pri čemu je veza između njih jednostavna: $D = 3D'$, što znači da je za nasumično orijentisane sisteme D zbir D' za tri orijentacije. Oscilatorna jačina P je jednaka P' . Teorijske vrednosti neće biti naglašene, a eksperimentalne će biti označene sa *exp.* [22].

2.2.6.1. Eksperimentalne dipolne i oscilatorne jačine

Molarna apsorptivnost ε može se izračunati iz apsorbance A putem Beerovog zakona [72]: $A[\text{dim: } /] = \varepsilon C d = \ln(I_0/I)$, gde je C koncentracija, a d je optička dužina putanje. Oblast ispod pika je, ipak, bolja mera intenziteta $\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu}$, gde je $\tilde{\nu}$ ili energija u cm^{-1} .

Umesto molarne apsorptivnosti za meru intenziteta, koriste se dipolna jačina D ili oscilatorna jačina P . Molarna apsorptivnost i dipolna jačina su povezane preko izraza:

$$\varepsilon(\tilde{\nu}) = \frac{8\pi^3}{hc} \frac{N_A}{2303} f(\tilde{\nu}) \tilde{\nu} D'_{\text{exp}} \quad (2.2.29)$$

gde f predstavlja funkciju linijskog oblika, čiji integral se može značajno uprostiti kao: $\int f(\tilde{\nu}) \tilde{\nu} d\tilde{\nu} = \tilde{\nu}_0$, gde je $\tilde{\nu}_0$ talasni broj apsorpcionog maksimuma. Stoga, integral molarne apsorptivnosti je dat kao:

$$\int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = \frac{8\pi}{hc} \frac{N_A X_A(T)}{2303} \tilde{\nu}_0 D'_{\text{exp}} = 3 \cdot 108.9 \cdot 10^{36} \cdot X_A \cdot (T) \tilde{\nu}_0 D'_{\text{exp}} \quad (2.2.30)$$

gde je $X_A(T)$ frakciona termalna populacija inicijalnog nivoa, data kao:

$$X_A(T) = \frac{g_A e^{-\frac{\Delta E_A}{kT}}}{\sum_i g_i e^{-\frac{\Delta E_i}{kT}}} \quad (2.2.31)$$

gde je ΔE_A energijska razlika između inicijalnog i osnovnog nivoa, ΔE_i je energija između nivoa i i osnovnog nivoa, g_A je degeneracija inicijalnog nivoa, a g_i je degeneracija nivoa i . Sumiranje obuhvata sve energijske nivoe $4f^N$ konfiguracije, ali može biti umanjena na 2000 cm^{-1} , s obzirom na to da je doprinos višig energijskih nivoa mali.

Za simetričnu linijsku funkciju, i za generalni oblik f :

$$\int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu} = 3 \cdot 108.9 \cdot 10^{36} X_A(T) \tilde{\nu}_0 D'_{\text{exp}} \quad (2.2.32)$$

D'_{exp} je povezana sa P_{exp} kao:

$$P_{\text{exp}} = \frac{8\pi^2 mc}{he^2} \tilde{\nu}_0 D'_{\text{exp}} = 1.41 \cdot 10^{30} \cdot \tilde{\nu}_0 D', D'_{\text{exp}} = 7.089 \cdot 10^{-31} \frac{P_{\text{exp}}}{\tilde{\nu}_0} \quad (2.2.33)$$

stoga je P povezana sa molarnom apsorptivnošću [72]:

$$P'_{\text{exp}} = \frac{4.32 \cdot 10^{-9}}{X_A(T)} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.2.34)$$

P je uobičajeno reda veličine 10^{-6} . Za iste dipolne jačine, prelazi u infracrvenoj oblasti imaju veće oscilatorne jačine nego prelazi u ultravioletnoj regiji. S obzirom na to da su direktno proporcionalne integriranoj molarnoj apsorptivnosti, pogodne su za poređenje eksperimentalnih intenziteta. Dipolna jačina je nezavisna u odnosu na talasnu dužinu i ima mnogo jednostavniju definiciju, stoga je pogodnija veličina za teorijske proračune.

2.2.6.2. Teorijske dipolne i oscilatorne jačine

D' se definiše kao kvadrat apsolutne vrednosti matričnih elemenata dipolnog operatora X (koje označava ED ili MD operator) između talasnih funkcija inicijalnog i krajnjeg stanja:

$$D'[esu^2 cm^2] = |\langle \psi_i | X_\rho^1 | \psi_f \rangle|^2, D = |\langle \psi_i | X | \psi_f \rangle|^2 \quad (2.2.35)$$

gde ρ može biti x , y ili z orijentacija.

Oscilatorna jačina je mera jačine prelaza, i opisuje se kao odnos stvarnih intenziteta i intenziteta izračenog od strane jednog elektrona koji harmonijski osciluje u 3D. Stoga, za 3D harmonijski oscilator P je jednako 1.

D' je povezano sa P preko:

$$P = \frac{8\pi^2 mc}{he^2} \tilde{\nu}_0 D' = 1.41 \cdot 10^{30} \cdot \tilde{\nu}_0 D', D' = 7.089 \cdot 10^{-31} \frac{P}{\tilde{\nu}_0} \quad (2.2.36)$$

2.2.6.3. Poređenje eksperimentalnih i teorijskih vrednosti

U jednom kristalu nekubične simetrije, nije nađena KP degeneracija veća od $g_A = 2$. Za nasumično orijentisane sisteme degeneracija osnovnog stanja je $g = 2J + 1$. Dodatak faktora degeneracije je zbog sabiranja matričnih elemenata preko svih M komponenti osnovnog stanja, sa pretpostavkom jednake naseljenosti svih Štarkovih nivoa.

U cilju poređenja teorijskih i eksperimentalnih vrednosti neophodno je uvesti korekcije zbog efekata dielektričnog medijuma. Faktor χ uzima u obzir da lokalno električno polje, E_{loc} , na mestu jona koji podleže optičkom prelasku je u opštem slučaju drugačije od makroskopskog polja u medijumu E . Lokalno polje je ukupno polje koje se sastoji iz električnog polja upadne svetlosti E , plus električno polje dipola. Tačna korekcija je data kao $(E_{loc}/E)^2$. Model virtuelne šupljine ili Lorencov model je odgovarajući za kristale dopirane RZ da bi se uvele neophodne ispravke prvoj aproksimaciji. Za ED indukovanu apsorpciju je data kao $\chi_{ED}^{\text{abs}} = \frac{(n^2+2)^2}{9}$, dok u slučaju

emisije $\chi_{ED}^{em} = n\chi_{ED}^{abs}$, gde je apsorpcioni koeficijent pomnožen indeksom prelamanja za brzinu svetlosti u materijalnoj sredini. $\chi_{MD}^{abs} = n$ i $\chi_{MD}^{em} = n^3$.

Vrednosti indeksa prelamanja bi trebalo biti date za talasnu dužinu baricentra prelaza. Uobičajeno, može biti procenjen Selmajerovom disperzionom relacijom [81]:

$$n(\lambda) = \sqrt{1 + \sum_{i=1}^3 \frac{B_i \lambda^2}{\lambda^2 - C_i}} \quad (2.2.37)$$

Stoga, eksperimentalne dipolne i oscilatorne jačine su povezane sa teorijskim vrednostima kao:

$$D'_{exp} = \frac{\chi}{g_A} D', P'_{exp} = \frac{\chi}{g_A} P', D_{exp} = \frac{\chi^D}{2J+1}, P_{exp} = \frac{\chi^P}{2J+1} \quad (2.2.38)$$

Trebalo bi primetiti da korekcionni faktori su validni samo za niske koncentracije tako da interakcije između susednih RZ jona mogu biti zanemarene.

2.2.6.4. Pregled eksperimentalnih i teorijskih vrednosti

Da sumiramo, teorijske dipolne jačine mogu biti izračunate iz kvadrata matričnih elemenata dipolnog operatora. Teorijska oscilatorna jačina može biti izračunata iz teorijskih dipolnih jačina. Dipolne jačine se preferiraju u teorijskom, a oscilatorne u eksperimentalnom pristupu. Eksperimentalne vrednosti u apsorpcionom spektru se dobijaju iz integrala molarne apsorptivnosti [22].

Teorijske vrednosti:

$$D' [esu^2 cm^2] = |\langle \psi_i | X_\rho^1 | \psi_f \rangle|^2, D = |\langle \psi_i | X | \psi_f \rangle|^2, P = \frac{8\pi mc}{he^2} \frac{1}{3} \tilde{\nu}_0 D \quad (2.2.39)$$

Eksperimentalne vrednosti:

$$D_{exp} = \frac{1}{108.9 \cdot 10^{36} \cdot X_A(T)} \int \frac{\varepsilon(\tilde{\nu})}{\tilde{\nu}} d\tilde{\nu}, D'_{exp} = \frac{D_{exp}}{3} \quad (2.2.40)$$

$$P_{exp} = \frac{8\pi^2 mc \tilde{\nu}_0}{he^2} \frac{1}{3} D_{exp} = \frac{4.702 \cdot 10^{29}}{108.9 \cdot 10^{36} \cdot X_A(T)} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 4.32 \cdot 10^{-9} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.2.41)$$

2.2.6.5. Magnetno-dipolni prelazi

MD tenzorski operator je dat izrazom:

$$\mathbf{M} = -\frac{e\hbar}{2mc} \sum (\mathbf{l}_i + g_S \mathbf{s}_i), \mathbf{M}_\rho^1 = -\frac{e\hbar}{2mc} (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})_\rho^1 \quad (2.2.42)$$

gde je $\frac{e\hbar}{2mc} = 9.273 \cdot 10^{-21}$ esu cm, ρ je polarizacioni broj ili komponenta, a 1 predstavlja rang tenzora. Matrični element orijentisanog MD prelaza je dat kao:

$$\langle \psi_i | \mathbf{M}_\rho^1 | \psi_f \rangle = -\frac{e\hbar}{2mc} \langle \psi_i | (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})_\rho^1 | \psi_f \rangle \quad (2.2.43)$$

Ovaj matrični element može biti izračunat primenom Vigner-Ekartove teoreme da bi se uklonila zavisnost od ρ :

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SLJM | (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})_\rho^1 | 4f^N S' L' J' M' \rangle = \\ & = (-1)^{J-M} \begin{pmatrix} J & 1 & J' \\ -M & \rho & M' \end{pmatrix} \langle 4f^N SLJ || (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 || 4f^N S' L' J' \rangle \end{aligned} \quad (2.2.44)$$

RME u jednačini 2.2.44 mogu biti izračunati razdvajanjem L i S komponentata [48]:

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SLJ || \mathbf{L} || 4f^N S' L' J' \rangle = \\ & \delta_{SS'} \delta_{LL'} (-1)^{S+L+J+1} \begin{Bmatrix} L & J & S \\ J' & L & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{(2L+1)(2J+1)(2J'+1)L(L+1)} \end{aligned} \quad (2.2.45)$$

$$\begin{aligned} & \langle 4f^N SLJ || \mathbf{S} || 4f^N S' L' J' \rangle = \\ & \delta_{SS'} \delta_{LL'} (-1)^{S+L+J+1} \begin{Bmatrix} S & J & L \\ J' & S & 1 \end{Bmatrix} \sqrt{(2S+1)(2J+1)(2J'+1)S(S+1)} \end{aligned} \quad (2.2.46)$$

3j i 6j koeficijenti u prethodnim jednačinama ograničavaju broj dozvoljenih prelaza. Rezultujuća pravila izbora za MD prelaze su [82]:

- $\Delta S = 0, \Delta L = 0$ – jedino u Rasel-Saundersovoj šemi sprezanja,
- $J = 0 \rightarrow J' = 0$ je zabranjen,
- $\Delta J = 0, \pm 1$.

U slučaju srednje sprege jedino J ostaje dobar kvantni broj. Iz selekcionih pravila, tri slučaja se mogu razlikovati za MD matrične elemente [72]:

- $J = J'$: $\langle 4f^N SLJ || (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 || 4f^N S' L' J \rangle = g \sqrt{J(J+1)(2J+1)}$
- $J' = J - 1$: $\langle 4f^N SLJ || (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 || 4f^N S' L' (J-1) \rangle = \sqrt{\frac{(S+L+J+1)(S+L+J-1)(J+S-L)(J+L-S)}{4J}}$

- $J' = J + 1: \langle 4f^N SLJ \| (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 \| 4f^N S' L' (J + 1) \rangle =$

$$\sqrt{\frac{(S+L+J+2)(S-L+J+1)(J-S+L+1)(-J+L+S)}{4(J+1)}}$$

gde je g Landeov g -faktor koji opisuje efektivni magnetni moment, dat kao: $g = 1 + \frac{J(J+1) - L(L+1) + S(S+1)}{2J(J+1)}$.

MD RME u srednjoj sprezi je dat kao [49]:

$$\langle 4f^N SLJ \| (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 \| 4f^N S' L' J' \rangle' = \sum_i \sum_j c_i c_j \langle 4f^N SLJ \| (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 \| 4f^N S' L' J' \rangle \quad (2.2.47)$$

Izračunata MD snaga sada može biti procenjena, ali se izražava u Borovim magnetonima na kvadrat [β^2]. Konverzija u jedinice koje se koriste za dipolnu snagu je: $1\beta = 9.273 \cdot 10^{-21}$ esu cm. Stoga, vrednosti teorijskih dipolnih i oscilatornih snaga su, redom [78]:

$$D_{MD} [esu^2 cm^2] = \frac{e^2 \hbar^2}{4m^2 c^2} |\langle 4f^N SLJ \| (\mathbf{L} + g_S \mathbf{S})^1 \| 4f^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.2.48)$$

$$P_{MD} = \frac{8\pi^2 m c \tilde{\nu}_0}{3 h e^2} D_{MD} \quad (2.2.49)$$

Intenzitet MD prelaza je relativno nezavisan u odnosu na okruženje.

2.2.6.6. Mešoviti ED i MD prelazi

U opštem slučaju, prelaz nije čist ED ili MD. Eksperimentalna dipolna jačina može se uporediti sa ukupno izračunatom dipolnom jačinom kao:

$$D'_{\text{exp}} = \frac{1}{g_A} (\chi_{ED} D'_{MD} + \chi_{ED} D'_{ED}), D_{\text{exp}} = \frac{1}{2J+1} (\chi_{ED} D_{MD} + \chi_{ED} D_{ED}) \quad (2.2.50)$$

pri čemu su analogne jednačine za oscilatorne jačine.

2.2.6.7. Spontani radijativni prelazi

Vrste EM interakcije sa materijom mogu biti klasifikovane na apsorpciju, indukovanu emisiju i spontanu emisiju, sa koeficijentima B_{12} , B_{21} i A , redom. U cilju da pražnjenje počne, praćeno oslobađanjem fotona, nešto je potrebno da perturbuje ekcitolovane elektrone, u suprotnom prelazi ne bi bili inicirani. Uvek postoji neko EM polje u blizini atoma, na bilo kojoj frekvenciji koja je potrebna da indukuje oscilacije naelektrisanja i inicira radijacioni proces, što se naziva

spontana emisija. Alternativno, ako je prelaz iniciran spoljašnjim EM poljem rezultujuće pražnjenje se naziva stimulisana emisija [83]. Ekvilibrijum naseljenosti je dat kao:

$$N_1 B_{12} \rho_\nu = N_2 (B_{21} \rho_\nu + A) \quad (2.2.51)$$

gde $N = N_1 + N_2$ je ukupan broj elektrona, ρ_ν je spektralna gustina energije radijacionog polja na frekvenciji ν . Plankov zakon daje gustinu energije u termalnom ekvilibrijumu:

$$\rho_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2 n^3}{c^3} \frac{h\nu}{e^{kT} - 1} d\nu \quad (2.2.52)$$

Naseljenost stanja, odnosno okupacijski brojevi su dati kao:

$$\frac{N_2}{N_1} = \frac{g_2}{g_1} e^{-\frac{h\nu}{kT}} \quad (2.2.53)$$

gde je g degeneracija nivoa datog indeksom, data kao: $g_i = 2J_i + 1$.

Spontana emisija je onda data u vezi sa apsorpcionom koeficijentom preko verovatnoće radijativnog prelaza:

$$A = \frac{8\pi h\nu^3 n^3 g_2}{c^3 g_1 B_{12}} \quad (2.2.54)$$

Spontana emisija je jednaka zbiru svih spontanih emisija sa višeg do nižeg J-multipleta, odnosno to je suma prelaza koji potiču sa svih Štarkovih nivoa višeg nivoa do svih Štarkovih nivoa krajnjeg nižeg nivoa (faktor 1/3 i suma preko q postoje da bi se usrednjili polarizacioni modovi):

$$A(J \rightarrow J') = \frac{1}{3g_2} \sum_{M_1, M_2, q} A(M_1, M_2, q) \quad (2.2.55)$$

Spontana emisija je klasični ekvivalent linijskoj jačini i data je sa [71,72,84]:

$$A(J \rightarrow J') = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3h(2J+1)} (\chi_{ED} D_{ED} + \chi_{MD} D_{MD}) \quad (2.2.56)$$

gde se pretpostavlja da je prelaz mešovito ED i MD karaktera.

Kao u procesu apsorpcije, postoji pretpostavka da sve KP komponente inicijalnog stanja su podjednako naseljene. Ako fluorescencija može biti detektovana, vreme života stanja je dugo u poređenju sa brzinom naseljavanja u ekscitacionom procesu, stoga termička ravnoteža na temperaturi sistema može biti postignuta pre emisije [72].

2.2.7. Džad-Ofeltova šema parametrizacije, električne dipolne i oscilatorne jačine

Za nasumično orijentisan sistem i talasne funkcije srednje sprege, ED dipolna jačina je data sa:

$$D = e^2 |\langle 4f^N SLJ || D_\rho^1 || 4f^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.2.57)$$

Axe-ova nešto modifikovana parametrizaciona šema u odnosu na Džada sada može biti prezentovana. ED jačina, takođe poznata kao jačina linije (često se označava i kao S_{ED}) je data kao (teorijska i eksperimentalna, redom):

$$D_{ED} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N SLJ \| U^{\lambda} \| 4f^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.2.58)$$

$$D_{\text{exp}} = \frac{\chi_{ED}}{2J+1} D_{ED} \quad (2.2.59)$$

Ovaj izraz bi se trebao protumačiti kao mogućnost određivanja linijskih jačina različitih prelaza pomoću tri parametra, ograničenih na parne jedinične tenzorske operatore [51].

Sada eksperimentalna oscilatorna jačina, dobijena iz teorijske ED jačine, može biti izračunata i upoređena sa eksperimentalnom oscilatornom jačinom dobijenom iz molarne apsorptivnosti, redom:

$$P_{ED}^{\text{exp}} = \frac{8\pi^2 mc \tilde{\nu}_0}{3h} \frac{1}{e^2} D_{ED}^{\text{exp}} = 1.085 \cdot 10^{11} \frac{\chi_{ED} \tilde{\nu}_0}{2J+1} \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} |\langle 4f^N SLJ \| U^{\lambda} \| 4f^N S' L' J' \rangle|^2 \quad (2.2.60)$$

$$P_{ED}^{\text{exp},\varepsilon} = \frac{4\varepsilon_0 mc^2}{e^2} \frac{10 \ln 10}{N_A} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = 4.32 \cdot 10^{-9} \frac{\text{mol} \cdot \text{cm}^2}{L} \int \varepsilon(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} \quad (2.2.61)$$

gde teorijski Džad-Ofeltovi parametri su dati kao [23,72,85]:

$$\Omega_{\lambda} [\text{cm}^2] = (2\lambda + 1) \sum_{k,q} |B_{\lambda k q}|^2 \frac{1}{2k+1} \quad (2.2.62)$$

gde

$$B_{\lambda k q} = A_{kq} \Xi(k, \lambda) \quad (2.2.63)$$

Poređenjem eksperimentalne oscilatorne i minimiziranjem greške putem relativne metode najmanjih kvadrata [49,86,87]:

$$RMS_{rel} = \sqrt{\frac{1}{n-3} \sum_{i=1}^n \left(\frac{P_{ED_i}^{\text{exp},\varepsilon} - P_{ED_i}^{\text{exp}}}{P_{ED_i}^{\text{exp},\varepsilon}} \right)^2} \quad (2.2.64)$$

vrednosti Džad-Ofeltovih parametara intenziteta se dobijaju, iz kojih, ED jačina može biti izračunata.

2.2.8. Džad-Ofeltove izvedene veličine

Dobijanje izvedenih veličina iz Džad-Ofeltovih parametara je glavni cilj teorije, s obzirom na to da omogućavaju informaciju o praktičnim primenama istraživanog materijala. Izračunate veličine ovde su: radijativno vreme života, odnosi grananja, verovatnoće stimulisane emisije, kvantne efikasnosti luminescencije, optičko pojačanje, kvantni prinos i efikasnost senzibilizacije.

Prateći ekscitaciju, relaksacija se može desiti putem čistog radijativnog procesa ili putem energijskog transfera vibracijama kristalne rešetke. Eksperimentalno posmatrano vreme života,

τ_{obs} , takođe se naziva ukupno vreme života fluoroscencije, uzima u obzir radijativnu i neradijativnu verovatnoću:

$$\frac{1}{\tau_{\text{obs}}} = A_R + A_{NR} \quad (2.2.65)$$

gde $A_R = \sum A_K$ je ukupna verovatnoća radijativne relaksacije [72]. Ova radijativna verovatnoća ne uzima u obzir prelaze koji nisu dozvoljeni u Džad-Ofeltovoj teoriji. Bez ove aproksimacije, ukupna verovatnoća radijativnog prelaza je data sa $A_R = \sum A_J$.

U slučaju single-eksponencijalnog pada, intenzitet emisije je jednak:

$$I(t) = I(0)e^{-\frac{t}{\tau_{\text{obs}}}} \quad (2.2.66)$$

Posmatrano vreme života sada može biti izračunato iz nagiba grafika $\ln I(t)$. U slučaju kada pad nije single-eksponencijalni, vreme života može biti numerički procenjeno iz srednjeg vremena života [88]:

$$\tau_{\text{obs}} = \frac{\int_0^{\infty} tI(t)dt}{\int_0^{\infty} I(t)dt} \quad (2.2.67)$$

Ukupna verovatnoća radijativnog prelaza je jednaka recipročnoj vrednosti radijativnog vremena života merenog nivoa [70]. Za Eu^{3+} , približna procena verovatnoće radijativnog prelaza i radijativnog vremena života iz ispravljenog spektra se može koristiti umesto Džad-Ofeltove teorije [89]:

$$A_R \approx 14.65 \text{ s}^{-1} \cdot n_1^3 \frac{J_{\text{tot}}}{J_1} \quad (2.2.68)$$

gde je $J_{\text{tot}} = \sum_{i=0}^6 J_i$ je ukupna integrisana oblast ispravljenog emisionog spektra. Jače emisione verovatnoće i više prelaza sa nivoa dovode do bržeg pražnjenja i kraćih vremena života [90]. Teorijsko radijativno vreme života je recipročna vrednost jednačine 2.2.68 [89]:

$$\tau_R^{\text{th}} = \frac{n_1^{-3} J_1}{14.65 J_{\text{tot}}} \quad (2.2.69)$$

Ipak, trebalo bi imati u vidu da je ovo samo teorijski model za koji stvarne vrednosti neznatno variraju, i dve vrednosti radijativnog vremena života bi trebalo uporediti.

Odnosi grananja mogu se koristiti za predviđanje relativnih intenziteta svih emisionih linija koje potiču sa datog ekscitovanog stanja [90]. Teorijski odnos grananja se dobija iz Džad-Ofeltove teorije:

$$\beta_{\kappa}^{\text{th}} = \frac{A_{\kappa}}{\sum A_{\kappa}} \quad (2.2.70)$$

gde $\kappa = 1,2,4,6$. Ovi odnosi grananja ne uključuju prelaze druge osim na ${}^7F_{\kappa}$, i ovo je opravdano analizom koja ukazuje da ovi prelazi „pozajmljuju“ intenzitet od hipersenzitivnog prelaza putem perturbacija višeg reda kristalnog polja [89]. Odnosi grananja mogu se takođe dobiti direktno iz emisionog spektra kao odnos integrisanih intenziteta:

$$\beta_{\kappa}^{\text{exp}} = \frac{J_{\kappa}}{J_{\text{tot}}} \quad (2.2.71)$$

i dva tipa odnosa grananja bi trebalo uporediti. Emisioni nivo sa $\beta > 50\%$ je potencijalni prelaz laserske emisije [49]. Najvažniji parametar koji određuje potencijalne laserske performanse je poprečni presek stimulisane emisije, dat kao [90–93]:

$$\sigma_{\kappa}(\lambda_p) = \frac{\lambda_p^4}{8\pi c n_p^2} \frac{\max I_{\kappa}}{\int I_{\kappa} d\lambda} A_{\kappa} \quad (2.2.72)$$

gde λ_p je talasna dužina pika κ , a n_p je indeks prelamanja na λ_p , koji je u najvećem broju slučajeva jednak sa $n_{\kappa}(\tilde{\nu}_{\kappa})$. Emisioni poprečni presek opisuje maksimum prostornog pojačanja intenziteta $I(x)$ za datu inverznu naseljenost N i dat je kao: $I(x) = I_0 e^{\sigma_{\kappa} N x}$ [80].

Kvantna efikasnost luminescencije (ili unutrašnji kvantni prinos), η , je po definiciji odnos broja emitovanih i apsorbovanih fotona [8,94]. Za RZ jone takođe je jednaka odnosu posmatranog vremena života i radijativnog vremena života [70,84,89,93]:

$$\eta = \frac{\tau_{\text{obs}}}{\tau_R} = \frac{A_R}{A_R + A_{NR}} \quad (2.2.73)$$

gde $A_{NR} = 1/\tau_{\text{obs}} - 1/\tau_R$. Ukupni kvantni prinos (Φ) može se odrediti ako se kvantni prinos ispitivanog uzorka (u) uporedi sa kvantnim prinosom referentnog uzorka (ref) [89]:

$$\Phi_u = \frac{n_u^2 I_u A_{ref}}{n_{ref}^2 I_{ref} A_u} \Phi_{ref} \quad (2.2.74)$$

Poznavanje Φ može nam dati efikasnost senzibilizacije:

$$\eta_{\text{sens}} = \Phi/\eta \quad (2.2.75)$$

Uređaj za pojačavanje je često okarakterisan optičkom dobiti, veličinom od značaja za dobit, koja se definiše kao proizvod vremena života i poprečnog preseka emisije [90,95]:

$$P = \sigma \tau_{\text{obs}} \quad (2.2.76)$$

2.2.9. Interpretacija Džad-Ofeltovih parametara

Džad-Ofeltovi parametri intenziteta sadrže ugaone i radijalne članove, koeficijente sprežanja i ponovnog sprežanja momenata impulsa. Genealogija energijskih stanja je uključena unutar RME-a jediničnog tenzorskog operatora U^{λ} [51]. Džad-Ofeltovi parametri sadrže KP snage, energijsku razliku dve konfiguracije suprotne parnosti i interkonfiguracijske radijalne integrale, i uključuju doprinos statičkih i vibraciono indukovanih ED prelaza [78].

Efekat KP primenjenog na RZ jon je otklanjanje degeneracije nivoa slobodnog jona i pomeranje pozicija baricentra, poslednje se zove “nephelauxetic“ efekat. „Nephelauxetic“ znači širenje oblaka, ime dato zbog širenja elektronskog oblaka oko RZ jona pomerajući elektronsku gustinu na vezujuće molekularne orbitale, što rezultuje u smanjenju međuelektronskog odbijanja. Stoga, prouzrokovano je kovalentnim doprinosom u vezivanju RZ jona i liganda. Posledica je smanjenje vrednosti Slater integrala u poređenju sa slobodnim jonom [82]. „Nephelauxetic“ efekat ne zavisi samo od veze metal-ligand, već je takođe inverzno proporcionalan koordinacionom broju. Ω_2 parametar je u vezi sa koordinacionim efektima kratkog dometa. Što je veća polarizacija i manja simetrija, očekuju se veće vrednosti Ω_2 [96]. Ω_2 je usko povezan sa hipersenzitivnim

prelazima, a hipersenzitivnost je u vezi sa parametrom kovalencije putem „nephelauxetic“ efekta i pripisana je porastu polarizabilnosti liganda oko RZ jona [86]. Ω_4 i Ω_6 zavise od efekata dugog dometa [96]. Oni su u vezi sa viskoznošću i rigidnošću materijala matrice [90]. Ω_6 manje zavisi od okoline u odnosu na Ω_2 , ali više zavisi od integrala preklapanja 4f i 5d orbitala [86].

2.2.10. Džad-Ofeltov termometrijski model

Jačine električnih dipolnih prelaza mogu biti izračunate preko Džad-Ofeltovih parametara [97]:

$$D_{ED}^{SLJ \rightarrow S'L'J'} = e^2 \sum_{\lambda=2,4,6} \Omega_{\lambda} U_{SLJ \rightarrow S'L'J'}^{\lambda} \quad (2.2.77)$$

pri čemu vrednosti kvadrata redukovanih matričnih elemenata (RME-a) se izračunavaju koristeći Slaterove integrale i parametre spin-orbitalne sprege, a ukoliko nisu dostupni mogu se uzeti iz Karnalovih tabela. Prvi je tačniji metod jer ovi parametri značajno variraju kada je u pitanju Dy^{3+} . Jačina magnetnog dipolnog prelaza D_{MD} se mora uzeti u obzir pri prelazu ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, čija se vrednost može smatrati konstantom za svaki materijal. Vrednosti Džad-Ofeltovih parametara se mogu izračunati iz apsorpcionih spektara ili se preuzeti iz literature.

Integrirani intenzitet emisije za prelaz $SLJ \rightarrow S'L'J'$ [98,99]:

$$I_{SLJ \rightarrow S'L'J'} = \int i_{SLJ \rightarrow S'L'J'}(\tilde{\nu}) d\tilde{\nu} = h\tilde{\nu}_{SLJ \rightarrow S'L'J'} N_{SLJ} A_{SLJ \rightarrow S'L'J'} \quad (2.2.78)$$

Ako je spektar sniman u odbrojima, $h\nu$ se izostavlja [100]. Uzimajući u obzir prethodnu jednačinu, LIR dva termalizovano spregnuta nivoa od interesa je dat kao:

$$LIR(T) = \frac{I_H}{I_L} = \frac{\nu_H N_H A_H}{\nu_L N_L A_L} \quad (2.2.79)$$

gde I_H/I_L su integrirani intenziteti sa višeg i nižeg nivoa, redom (ν_H/ν_L se izostavlja ako je snimano u odbrojima). Relativna naseljenost optičkog centra (prema Bolcmanovoj distribuciji) je data kao:

$$\frac{N_H}{N_L} = \frac{g_H}{g_L} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right) \quad (2.2.80)$$

gde $g = 2J + 1$ označava nivo degeneracije. Poređenjem jednačine 2.2.80 sa jednačinom 2.2.12, temperaturno invarijantni parametar B je dat izrazom:

$$B = \frac{\nu_H g_H A_H}{\nu_L g_L A_L} \quad (2.2.81)$$

ili bez ν_H/ν_L , ako se intenziteti snimaju u odbrojima. Parametar B se može izraziti preko Džad-Ofeltovih parametara, uvrštavajući jednačinu 2.2.56 u jednačinu 2.2.81 [101]:

$$B = \left(\frac{\tilde{\nu}_H}{\tilde{\nu}_L}\right)^{\alpha} \frac{\chi_{ED}^H D_{ED}^H + \chi_{MD}^H D_{MD}^H}{\chi_{ED}^L D_{ED}^L + \chi_{MD}^L D_{MD}^L}, \alpha = \begin{cases} 3, & \text{mereno u odbrojima} \\ 4, & \text{mereno u gustini snage} \end{cases} \quad (2.2.82)$$

Sada se mogu predvideti apsolutna osetljivost (jednačina 2.1.13) i maksimalna osetljivost pomoću Džad-Ofeltovih parametara [101,102]:

$$\max S_a = 0.3763 \frac{B}{\Delta E} \quad (2.2.83)$$

Izračunavanjem apsolutne osetljivosti putem Džad-Ofeltovog termometrijskog modela u mogućnosti smo da procenimo performanse termometrijskog senzora.

2.3. Disprozijum

Dy³⁺ jon je najperspektivniji lantanoid za luminescentnu termometriju na visokim temperaturama [20,103]. Karakteriše ga termalna stabilnost emisije, a 4f emisija ima veliku kvantnu efikasnost, ne kvenčuje se sve do veoma visokih temperatura [67] i daje veoma oštre i intenzivne pikove [104]. Džad-Ofeltovi parametri mogu biti dobijeni semi-empirijski iz apsorpcionih spektara Dy.

Energije slobodnog jona su opisane konfiguracijom, termovima i nivoima. Podnivoi (Štarkovi nivoi) postaju vidljivi u prisustvu spoljašnjeg polja, kao što je kristalno polje matrice.

Najuobičajenije oksidaciono stanje disprozijuma je +3, mada može postojati i u stanjima 0, +1, +2, +4. Elektronska konfiguracija Dy je [Xe]4f¹⁰6s², a od Dy³⁺ je [Xe]4f⁹, što znači da trovalentni disprozijum ima 64 elektrona u istim, popunjenim, orbitalama kao atom ksenona i 9 elektrona u 4f orbitali.

Termovi se pojavljuju kada se uzme u obzir Kulonovo odbijanje, pri čemu se orbite i spinovi mogu posmatrati kao posebni sistemi. Sa druge strane, svi elektroni su međusobno spregnuti preko Kulonove sile, pa se samo ceo atom sme razmatrati kao fizički sistem. Ukupni spinski moment impulsa je dat kao $S = \sum s_i$, a ukupni orbitalni moment impulsa $L = \sum l_i$. Kada je višelektronski atom u pitanju, postoji vrlo velik broj mogućih stanja koji su okarakterisani sa L i S, pri čemu svako stanje ima svoju energiju koje se međusobno razlikuju za iznos potreban za pomeranje u magnetnom polju. Višestrukost energijskih nivoa dovodi do pojave fine strukture spektralnih linija, koja se naziva multipletom. U spektroskopiji je uobičajeno Rasel-Saundersove termine obeležavati velikim slovom prema vrednosti kvantnog broja L, kao: $L = \{0\ 1\ 2\ 3\ 4\ 5\ 6\ 7\ 8\ 9\ 10\ 11\ 12\}$ $\{S\ P\ D\ F\ G\ H\ I\ K\ L\ M\ N\ O\ Q\}$. Broj multipletnih komponenti, odnosno multiplicitet kada je L>S određuje se kao 2S+1, a za S>L kao 2L+1. Mada, uobičajeno i u ovom slučaju upisivati 2S+1, ali naznačiti da ovako definisan multiplicitet neće biti u potpunosti razvijen.

Hundovo pravilo određuje osnovni term po najvećoj vrednosti multipliciteta i najvećoj vrednosti L. Za disprozijum to je term 2S+1 = 5 i L = 6, odnosno ⁵I term.

Nivoi se javljaju kada se degeneracija termova uklanja spin-orbitalnom interakcijom [105]. Spin-orbitalna interakcija je interakcija unutrašnjih magnetnih momenata elektrona sa efektivnim magnetnim poljem koje se javlja usled rotacije elektrona oko jezgra. Ona uklanja degeneraciju J, ali M_J degeneracija ostaje. Stoga, termovi ^{2S+1}L se cepaju na ^{2S+1}L_J, J = |L-S|, ..., |L+S|.

Moguće vrednosti za J za ⁵I term su 4, ..., 8. Prema Hundovom pravilu, osnovni nivo ima najveću vrednost J, stoga je osnovni nivo ⁵I₈.

$2J+1$ degeneracija energijskih nivoa slobodnog jona se dalje uklanja spoljašnjim poljem, dajući Starkove nivoe, koji se označavaju $^{2S+1}L(M_J)$, tj. za svaku J vrednost postoji $2J+1$ mikrostanja [106]. Na mestu kristala, energijski nivoi mogu se podeliti na maksimalno $2J+1$ Starkova nivoa za trovalentne lantanoidne jone sa parnim brojem elektrona u 4f ljusci, i ti nivoi su identifikovani nesmanjivim prikazima simetrije grupe tačaka mesta [106]. U slučaju lantanoidnih jona sa neparnim brojem elektrona u 4f ljusci, nivoi mogu biti podeljeni na maksimalno $J+1/2$ komponente [79]. U najvećem broju slučajeva ukupna deoba je reda veličine nekoliko stotina cm^{-1} , što je generalno malo u poređenju sa razmakom između multipletnih komponenti.

3. Eksperimentalni deo

3.1. Sinteza $\text{CaYAlO}_4:\text{Dy}^{3+}$

Uzorak sa sledećom formulom $\text{CaY}_{1.98}\text{Dy}_{0.02}\text{AlO}_4$ je sintetisan putem modifikovanog Pechini metoda [107]. Metalni oksidi (itrijum(III) oksid, Y_2O_3 , Alfa Aesar, čistoća 99.9%; disprozijum(III) oksid, Dy_2O_3 , Alfa Aesar, čistoća 99.9%); aluminijum(III) nitrat nonahidrat, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \times 9\text{H}_2\text{O}$; Alfa Aesar, čistoća 99.9%; limunska kiselina – CA ($\text{HO}(\text{COOH})(\text{CH}_2\text{COOH})_2$, Sigma Aldrich, ACS reagens, čistoća $\geq 99.5\%$) i etilen glikol – EG ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, Sigma Aldrich, čistoća 99.8%) su korišćeni kao polazni materijali bez daljeg prečišćavanja.

Po uobičajenoj proceduri, limunska kiselina je rastvorena u etilen glikolu (M:CA:EG = 1:5:25) i mešana na $80\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 30 minuta. U međuvremenu, prekursori metalnih oksida su odmereni prema stehiometrijskom odnosu, rastvoreni u vrućoj, koncentrovanoj azotnoj kiselini, upareni i dodati mešavini CA/EG i aluminijum nitrata. Ova smeša je neprekidno mešana dok temperatura nije dostigla $220\text{ }^\circ\text{C}$ i braonkasti gel nije dobijen. Gel je prebačen u tigl od aluminijuma i stavljen u peć na $600\text{ }^\circ\text{C}$ 2 sata, nakon čega je usledilo žarenje na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ u trajanju 2 sata. Beli prah dobijen nakon žarenja je ohlađen do sobne temperature i usitnjen.

Izabrana je samo jedna koncentracija, ona za koju se zna da daje visoke intenzitete bez koncentracionog gašenja. Takođe, na Džad-Ofeltove parametre i LIR termometriju slabo utiče promena koncentracije Dy^{3+} pa je ovaj faktor od manjeg značaja.

3.2. Analiza veličine čestica

Veličina čestica je izmerena putem rasejanja laserske svetlosti (Mastersizer 2000; Malvern Instruments Ltd., Malvern, Worcestershire, UK).

3.3. Rendgenska difraktometrija

Rendgenska difrakcija (XRD) je upotrebljena za ispitivanje kristalne strukture praha, koristeći Rigaku SmartLab difraktometar (Cu-K α 1, 2 radiation, $\lambda = 0.1540$ nm) na sobnoj temperaturi. Merenja su vršena između 10° i 90°, sa veličinom koraka od 0.02° i brzinom od 1°/min.

3.4. Spektrofluorometrija

The Horiba Jobin Yvon Fluorolog (FL3-22) spektrofluorometar, opremljen ksenonskom lampom snage 450 W kao ekscitacionim izvorom je korišćen za snimanje fotoluminescentnih ekscitacionih i temperaturno zavisnih emisionih spektara. Spektri su dobijeni preko optičkih vlakana, a temperatura uzorka je kontrolisana koristeći specijalno dizajniran grejač [108]. Temperaturno zavisni emisioni spektri su snimani u opsegu od 300 K do 600 K. 100 emisionih spektara za izračunavanje temperaturne rezolucije na sobnoj temperaturi su dobijeni pomoću Ocean Optics FX spektrometra uparenog sa 365 nm LED izvorom. Merenja vremena života su izvedena uz pomoć istog LED izvora, ali očitavanja su izvršena Hammamatsu H10722 detektorom i osciloskopom. Kvantna efikasnost je izmerena Ocean Optics FX spektrometrom i integrišućom sferom istog proizvođača.

4. Rezultati i diskusija

4.1. Proračun radijativnih karakteristika Dy³⁺ jona u različitim matricama

Dvadeset sedam matrica dopiranih sa Dy³⁺ u obliku kristala ili stakla, izabranih za ovo istraživanje, prikazane su u Tabela 2.

Tabela 2. Kolekcija 27 Dy³⁺ dopiranih matrica korišćenih u istraživanju. Oblik: K - kristal, S - staklo.

Br.	Matrica	Skraćenica	Naziv	Dy ³⁺ Koncentracija	Oblik	Ref.
1.	B ₂ O ₃ ·Li ₂ O·NaF	BLN	Litijum Fluoroborat	1 mol %	S	[109]
2.	B ₂ O ₃ ·Na ₂ O·NaF	BNN	Natrijum Fluoroborat	1 mol %	S	[109]
3.	B ₂ O ₃ ·K ₂ O·NaF	BKN	Kalijum Fluoroborat	1 mol %	S	[109]
4.	B ₂ O ₃ ·MgO·NaF	BMN	Magnezijum Fluoroborat	1 mol %	S	[109]

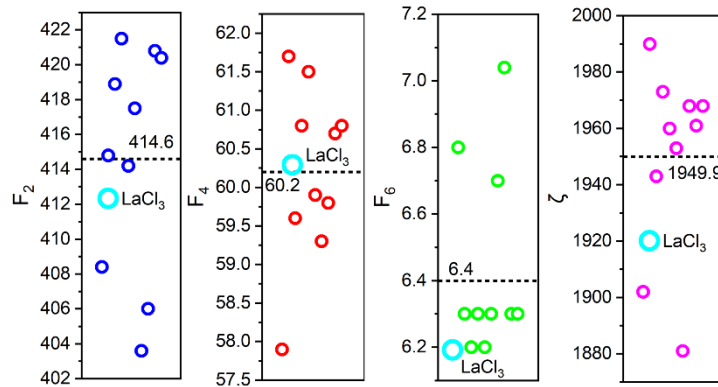
5.	$B_2O_3 \cdot CaO \cdot NaF$	BCN	Kalcijum Fluoroborat	1 mol %	S	[109]
6.	$YAl_3(BO_3)_4$	YAB	Itrijum Aluminijum Borat	0.5 i 4.0 at%	S	[110,111]
7.	$P_2O_5 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot ZnF_2 \cdot LiF$	PKAZLF	Cink Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[112]
8.	$P_2O_5 \cdot K_2O \cdot BaO \cdot Al_2O_3 \cdot AlF_3$	PKBAF	Aluminijum Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[112]
9.	$P_2O_5 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot PbF_2 \cdot Na_2O$	PbFP	Olovo Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[112,113]
10.	$P_2O_5 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot MgO \cdot AlF_3$	PKMAF	Aluminijum Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[112,114]
11.	$PbO \cdot PbF_2$	PbF	Oksifluorid na bazi olova	0.2 i 1.35 wt %	S	[112,115]
12.	$La_2O_3 \cdot CaO \cdot P_2O_5$	LaCaP	Lantan Kalcijum Fosfat Oksid	1 mol %	S	[116]
13.	$La_2O_3 \cdot CaF_2 \cdot P_2O_5$	LaCaFP	Lantan Kalcijum Fosfat Oksifluorid	1 mol %	S	[116]
14.	$GdVO_4$	GdV	Gadolinijum Vanadat	4.38 at %	K	[117]
15.	$LiNbO_3$	LNO	Litijum Niobat	0.06 i 1.94 wt %	K	[118,119]
16.	$LiGd(MoO_4)_2$	LiGdMo	Litijum Gadolinijum Molibdat	0.95 at %	K	[120]
17.	YPO_4	YP	Itrijum Fosfat	3 mol %	K	[121]
18.	$CaYAlO_4$	CaYAl	Kalcijum Itrijum Aluminat	$4.67 \cdot 10^{20} \text{ cm}^{-3}$	K	[122]
19.	$SrO \cdot Al_2O_3 \cdot BaCl_2 \cdot B_2O_3 \cdot TeO_2$	OCBT	Hloro Boro Telurit	1 mol %	S	[123]
20.	$TeO_2 \cdot CaO \cdot ZnO \cdot Nb_2O_5 \cdot B_2O_3$	TCZNB	Telur Kalcijum Cink Borat	1 mol %	S	[124]
21.	$NH_4H_2PO_4 \cdot Na_2CO_3 \cdot Li_2CO_3$	NNaFLi	ADP · Litijum Karbonat	0.5 mol %	S	[125]
22.	$NH_4H_2PO_4 \cdot Na_2CO_3 \cdot Mg_2CO_3$	NNaMg	ADP · Magnezijum Karbonat	0.5 mol %	S	[125]
23.	$NH_4H_2PO_4 \cdot Na_2CO_3 \cdot Ca_2CO_3$	NNaCa	ADP · Kalcijum Karbonat	0.5 mol %	S	[125]
24.	$NH_4H_2PO_4 \cdot Na_2CO_3 \cdot Sr_2CO_3$	NNaSr	ADP · Stroncijum Karbonat	0.5 mol %	S	[125]
25.	$NH_4H_2PO_4 \cdot Na_2CO_3 \cdot Ba_2CO_3$	NNaBa	ADP · Barijum Karbonat	0.5 mol %	S	[125]
26.	$P_2O_5 \cdot MgO \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot KF$	PKFMA	Kalijum Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[126]
27.	$P_2O_5 \cdot BaO \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot KF$	PKFBA	Kalijum Fluorofosfat	1.0 mol %	S	[126]

Energije $^4F_{9/2}$, $^4I_{15/2}$ i $^4G_{11/2}$ nivoa korišćene za dva LIR-a koje smo ispitivali su prikupljene i prezentovane u trećoj koloni Tabela 3. U narednim kolonama Tabela 3 dati su Slaterovi integrali i parametri spin-orbitalne sprege za 10 od 27 materijala, i Džad-Ofeltovi parametri za sve matrice preuzeti iz referenci datih u Tabela 2.

Tabela 3. Energije ${}^4F_{9/2}$, ${}^4I_{15/2}$ i ${}^4G_{11/2}$ nivoa u matricama prikazanih u Tabela 2, njihovi Slaterovi integrali i parametri spin-oritalne sprege, i Džad-Ofeltovi parametri sakupljeni iz referenci prikazanih u Tabela 2.

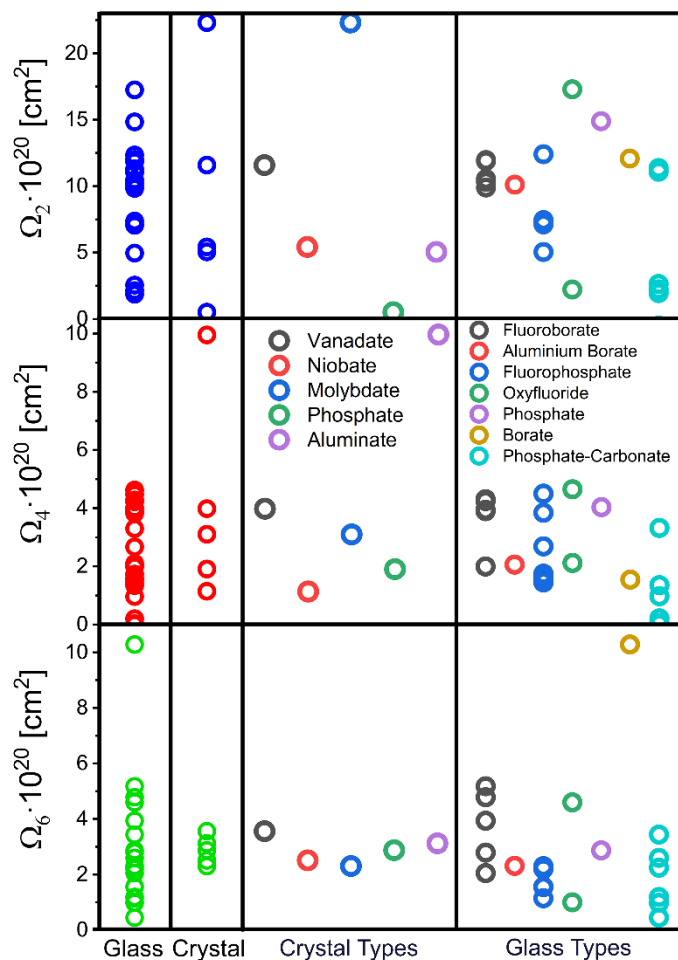
Br.	Matrica	Energija [cm^{-1}]			Slaterovi integrali i s-o [cm^{-1}]				Džad-Ofeltovi parametri [in 10^{-20}cm^2]		
		${}^4F_{9/2}$	${}^4I_{15/2}$	${}^4G_{11/2}$	F_2	F_4	F_6	ζ	Ω_2	Ω_4	Ω_6
1.	BLN	21132	22075	23830	NA	NA	NA	NA	11.90	3.92	3.94
2.	BNN	21110	22075	23529	NA	NA	NA	NA	11.83	4.22	2.79
3.	BKN	21186	22075	23529	NA	NA	NA	NA	10.26	1.98	2.05
4.	BMN	21111	22075	23750	NA	NA	NA	NA	10.47	3.87	4.78
5.	BCN	21509	22075	23529	NA	NA	NA	NA	9.83	4.28	5.18
6.	YAB	21045	22100	23455	408.4	57.9	6.8	1902	10.04	2.04	2.31
7.	PKAZLF	21368	22075	23529	414.8	61.7	6.3	1990	7.05	1.43	1.15
8.	PKBAF	21128	22198	23507	418.9	59.6	6.2	1943	12.34	2.67	2.30
9.	PbFP	21142	22075	23529	421.5	60.8	6.3	1973	7.12	1.59	2.20
10.	PKMAF	21142	22075	23474	414.2	61.5	6.2	1960	7.04	1.73	1.57
11.	PbF	21186	22075	23529	417.5	59.9	6.3	1953	2.13	2.10	1.00
12.	LaCaP	20747	22124	23585	NA	NA	NA	NA	14.83	4.01	2.87
13.	LaCaFP	20747	22124	23585	NA	NA	NA	NA	17.25	4.62	4.6
14.	GdV	21097	22075	23310	NA	NA	NA	NA	11.59	3.98	3.56
15.	LNO	21050	22100	23455	NA	NA	NA	NA	5.42	1.14	2.51
16.	LiGdMo	21008	21978	23364	NA	NA	NA	NA	22.31	3.10	2.30
17.	YP	20962	22094	23359	403.6	59.3	6.7	1881	0.51	1.91	2.87
18.	CaYAl	21097	22075	23364	406	59.8	7.04	1968	5.05	9.95	3.12
19.	OCBT	21186	22123	23474	NA	NA	NA	NA	12.01	1.53	10.28
20.	TCZNB	21186	22075	23529	NA	NA	NA	NA	11.30	3.30	2.60
21.	NNaLi	21186.4	22172.9	23584.9	NA	NA	NA	NA	11.09	1.34	3.44
22.	NNaMg	21231.4	22172.9	23584.9	NA	NA	NA	NA	11.02	0.20	2.25
23.	NNaCa	21231.4	22172.9	23529.4	NA	NA	NA	NA	2.14	0.005	1.19
24.	NNaSr	21231.4	22172.9	23474.2	NA	NA	NA	NA	1.86	0.96	0.45
25.	NNaBa	21231.4	22172.9	23529.4	NA	NA	NA	NA	2.55	0.03	0.98
26.	PKFMA	21128	22124	23502	420.8	60.7	6.3	1961	4.96	4.47	1.55
27.	PKFBA	21128	22124	23502	420.4	60.8	6.3	1968	7.37	3.82	2.29

Varijacija Slaterovih integrala i parametara spin-orbitalne sprege za 10 materijala prikazanih u Tabela 3 i za $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$ preuzeti iz Karnalovih tabela je prikazana na Ilustracija 19. Prosečne vrednosti parametara koje su prikazane u Tabela 3, ne odstupaju značajno od vrednosti za $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$ date kod Karnala. Ali, za određene materijale, razlike u vrednostima parametara su značajne, stoga velika greška bi mogla biti uvedena u dalje proračune, ako bi tabelarne vrednosti bile upotrebljene.



Ilustracija 19. Slaterovi integrali i parametri spin-orbitalne sprege iz Tabela 3. Isprekidane linije pokazuju prosečne vrednosti. Cijan krugovi predstavljaju vrednosti za $\text{LaCl}_3:\text{Dy}^{3+}$ iz Karnalovih tabela u referenci [72].

Varijacija Džad-Ofeltovih parametara prikazanih u Tabela 3, je prezentovana na Ilustracija 20. Među kristalnim matricama, aluminati imaju najveću vrednost Ω_4 parametra, dok su najmanje vrednosti nađene za niobate. Ω_6 parametar se ne menja znatno, kada se analiziraju kristalne matrice. U boratnom staklu, Ω_6 parametar ima značajno veću vrednost u poređenju sa drugim staklima. Najveća vrednost Ω_2 je nađena u fosfatu, dok za Ω_4 parametar ne postoji određen trend kada su u pitanju materijali u formi stakla.



Ilustracija 20. Džad-Ofeltovi parametri Dy^{3+} dopiranih matrica datih u Tabela 2.

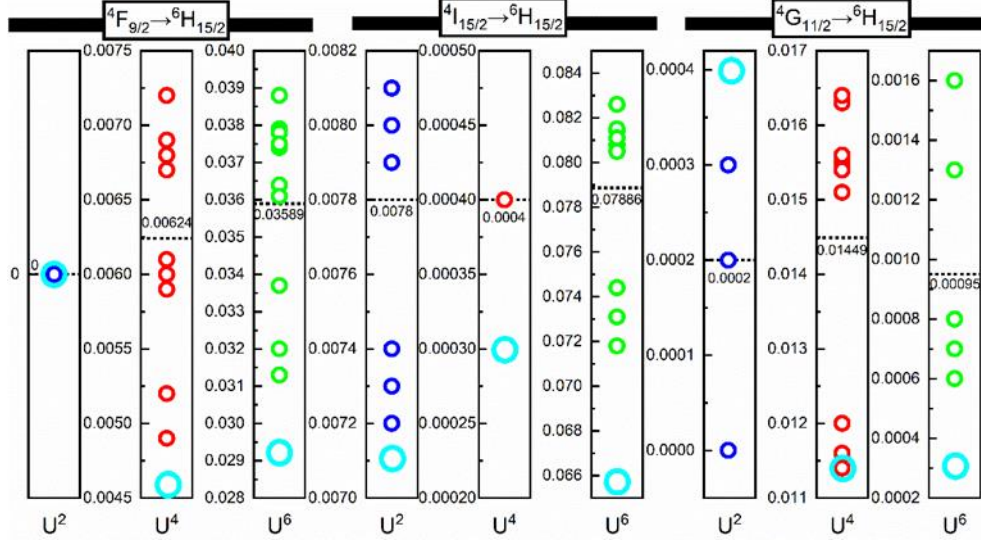
Vrednosti kvadrata redukovanih matricnih elemenata za prelaze od interesa su prikazane u Tabela 4. Poređenje vrednosti kvadrata redukovanih matricnih elemenata izračunatih koristeći Slaterove integrale i parametre spin-orbitalne sprege prikazane u Tabela 3, i vrednosti date od strane Karnala, prikazano je na Ilustracija 21. Može se uočiti primetna razlika između prosečnih vrednosti kvadrata redukovanih matricnih elemenata (prikazanih u Tabela 5) i Karnalovih vrednosti. Dakle, upotreba Karnalovih vrednosti može dovesti do pogrešne procene Džad-Ofeltovih parametara. Vrednosti indeksa prelamanja i odgovarajuće reference su takođe date u Tabela 4. U slučajevima gde je Selmajerova jednačina data, izračunati su indeksi prelamanja na talasnim dužinama relevantnih emisijih prelaza. Tabela 4 takođe prikazuje izračunate vrednosti korekcije lokalnog polja i indukovanih električno-dipolnih jačina (poslednja kolona).

Tabela 4. Kvadrati redukovanih matricnih elemenata izračunati RELIC softverom pomoću Slaterovih integrala i parametara spin-orbitalne sprege prikazanih u Tabela 3, vrednosti indeksa prelamanja i odgovarajuće reference, korekcije lokalnog polja za emisione i indukovane električne dipolne jačine. Napomena: Ako Slaterovi integrali i parametri nisu bili dostupni, kvadrati redukovanih matricnih elemenata su preuzeti iz Karnalovih tabela.

Br.	Inicijalni nivo	Kvadrati RME			n	χ_{ED}	χ_{MD}	Ref. za n	D [esu ² cm ²] $\times 10^{42}$
		U ²	U ⁴	U ⁶					
1.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.575	3.513		[109]	307.0
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.575	3.513	3.907		796.6
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.575	3.513			141.2
2.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.568	3.463		[109]	232.7
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.568	3.463	3.855		620.8
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.568	3.463			150.1
3.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.570	3.478		[109]	159.1
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.570	3.478	3.870		481.1
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.570	3.478			75.3
4.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.581	3.557		[109]	363.1
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.581	3.557	3.952		900.8
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.581	3.557			138.8
5.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.554	3.366		[109]	394.3
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.554	3.366	3.753		951.4
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.554	3.366			151.9
6.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0059	0.0337	1.74	4.887		[127]	207.3
	⁴ I _{15/2}	0.0074	0.0004	0.0731	1.74	4.887	5.268		562.8
	⁴ G _{11/2}	0.0	0.0114	0.0016	1.74	4.887			62.2
7.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0061	0.0364	1.541	3.277		[112]	116.7
	⁴ I _{15/2}	0.0080	0.0004	0.0826	1.541	3.277	3.659		350.6
	⁴ G _{11/2}	0.0003	0.0163	0.0006	1.541	3.277			60.2
8.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0072	0.0388	1.539	3.263		[128]	250.2
	⁴ I _{15/2}	0.0081	0.0004	0.0814	1.539	3.263	3.645		664.9
	⁴ G _{11/2}	0.0003	0.0155	0.0008	1.539	3.263			108.3
9.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0068	0.0379	1.540	3.270		[113]	217.3
	⁴ I _{15/2}	0.0081	0.0004	0.0814	1.540	3.270	3.652		547.6
	⁴ G _{11/2}	0.0003	0.0156	0.0007	1.540	3.270			65.7
10.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0060	0.0361	1.517	3.118		[114]	154.7
	⁴ I _{15/2}	0.0079	0.0004	0.0815	1.517	3.118	3.491		425.1
	⁴ G _{11/2}	0.0003	0.0164	0.0006	1.517	3.118			72.5
11.	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0069	0.0378	1.779	5.273		[115]	120.6
	⁴ I _{15/2}	0.0080	0.0004	0.0808	1.779	5.273	5.630		227.6
	⁴ G _{11/2}	0.0002	0.0151	0.0008	1.779	5.273			76.0
12.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.5883	3.610		[116]	235.9
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.5883	3.610	4.007		682.0
	⁴ G _{11/2}	0.0004	0.0141	0.0003	1.5883	3.610			146.1
13.*	⁴ F _{9/2}	0.0	0.0046	0.0292	1.5914	3.633		[116]	358.9
	⁴ I _{15/2}	0.0071	0.0003	0.0659	1.5914	3.633	4.030		985.0

	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.5914	3.633			169.4
14.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.7104	4.611		[117,129]	282.0
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.7104	4.611	5.004		733.8
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.7104	4.611			142.6
15.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.7513	4.996		[117,127]	181.2
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.7513	4.996	5.371		471.1
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.7513	4.996			43.8
16.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.95	7.295		[130]	187.8
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.95	7.295	7.415		717.2
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.95	7.295			123.0
17.	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0049	0.0313	1.75	4.983		[131]	228.8
	${}^4I_{15/2}$	0.0072	0.0004	0.0718	1.75	4.983	5.359		485.6
	${}^4G_{11/2}$	0.0	0.0120	0.0013	1.75	4.983			61.5
18.	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0052	0.0320	1.92	6.898		[132]	349.7
	${}^4I_{15/2}$	0.0073	0.0004	0.0744	1.93	7.028	7.189		629.7
	${}^4G_{11/2}$	0.0	0.0116	0.0016	1.94	7.161			277.8
19.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	2.269	12.883		[123]	708.7
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	2.269	12.883	11.682		1760.6
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	2.269	12.883			68.0
20.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.489	2.942		[124]	210.2
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.489	2.942	3.301		582.6
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.489	2.942			119.6
21.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.657	4.146		[125]	245.9
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.657	4.146	4.550		705.5
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.657	4.146			56.2
22.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.657	4.146		[125]	153.7
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.657	4.146	4.550		522.7
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.657	4.146			18.2
23.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.656	4.138		[125]	80.2
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.656	4.138	4.541		216.0
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.656	4.138			3.0
24.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.656	4.138		[125]	40.5
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.656	4.138	4.541		99.5
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.656	4.138			33.3
25.*	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0046	0.0292	1.657	4.146		[125]	66.3
	${}^4I_{15/2}$	0.0071	0.0003	0.0659	1.657	4.146	4.550		190.8
	${}^4G_{11/2}$	0.0004	0.0141	0.0003	1.657	4.146			4.0
26.	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0067	0.0374	1.511	3.080		[126]	202.8
	${}^4I_{15/2}$	0.0080	0.0004	0.0805	1.511	3.080	3.450		383.5
	${}^4G_{11/2}$	0.0003	0.0154	0.0008	1.511	3.080			165.1
27.	${}^4F_{9/2}$	0.0	0.0067	0.0375	1.527	3.184		[126]	257.1
	${}^4I_{15/2}$	0.0080	0.0004	0.0811	1.527	3.184	3.561		568.0
	${}^4G_{11/2}$	0.0003	0.0156	0.0007	1.527	3.184			146.3

* RME iz ref. [72]. Podebljane vrednosti su izračunate pomoću RELIC softvera [49].



Ilustracija 21. Kvadrati RME iz Tabela 4 koji su izračunati pomoću parametara u Tabela 3, njihove prosečne vrednosti (isprekidane linije), i poređenje sa Karnalovim vrednostima (tirkizni krugovi) [72].

Tabela 5. Prosečne vrednosti kvadrata RME

RME	U ²	U ⁴	U ⁶
⁴ F _{9/2} → ⁶ H _{15/2}	0	0.00624	0.03589
⁴ I _{15/2} → ⁶ H _{15/2}	0.0078	0.00040	0.07886
⁴ G _{11/2} → ⁶ H _{15/2}	0.0002	0.01449	0.00095

4.2. Proračun LIR parametara Dy³⁺ jona u različitim matricama

Konvencionalni i LIR koji uključuje treći termalizovani nivo Dy³⁺ su istraženi za različite matrice koristeći Džad-Ofeltov model. Kao što je prethodno pomenuto, ova LIR očitavanja koriste emisije prelaze sa ⁴F_{9/2}, ⁴I_{15/2} i ⁴G_{11/2} nivoa na osnovni nivo. Magnetno dipolni karakter za 27 istraženih uzoraka doprinosi intenzitetu mešanog ED+MD prelaza ⁴I_{15/2} → ⁶H_{15/2} od 4% do 48 %. Stoga, magnetno dipolni doprinos mora biti uključen u računanje B parametara. Eksplicitni izrazi za B parametar, na osnovu jednačine 2.2.82, za konvencionalni LIR i treći termalizovani nivo su, redom:

$$B \left(\frac{{}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}}{{}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}} \right) \approx \left(\frac{E({}^4I_{15/2})}{E({}^4F_{9/2})} \right)^3 \frac{(\chi_{ED}^{DED} + \chi_{MD} \cdot 82.3 \cdot 10^{-42} \text{esu}^2 \text{cm}^2)({}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})}{(\chi_{ED}^{DED})({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})} \quad (4.2.1)$$

$$B \left(\frac{{}^4G_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}}{{}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}} \right) \approx \left(\frac{E({}^4G_{11/2})}{E({}^4F_{9/2})} \right)^3 \frac{(\chi_{ED}^{DED})({}^4G_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})}{(\chi_{ED}^{DED})({}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2})} \quad (4.2.2)$$

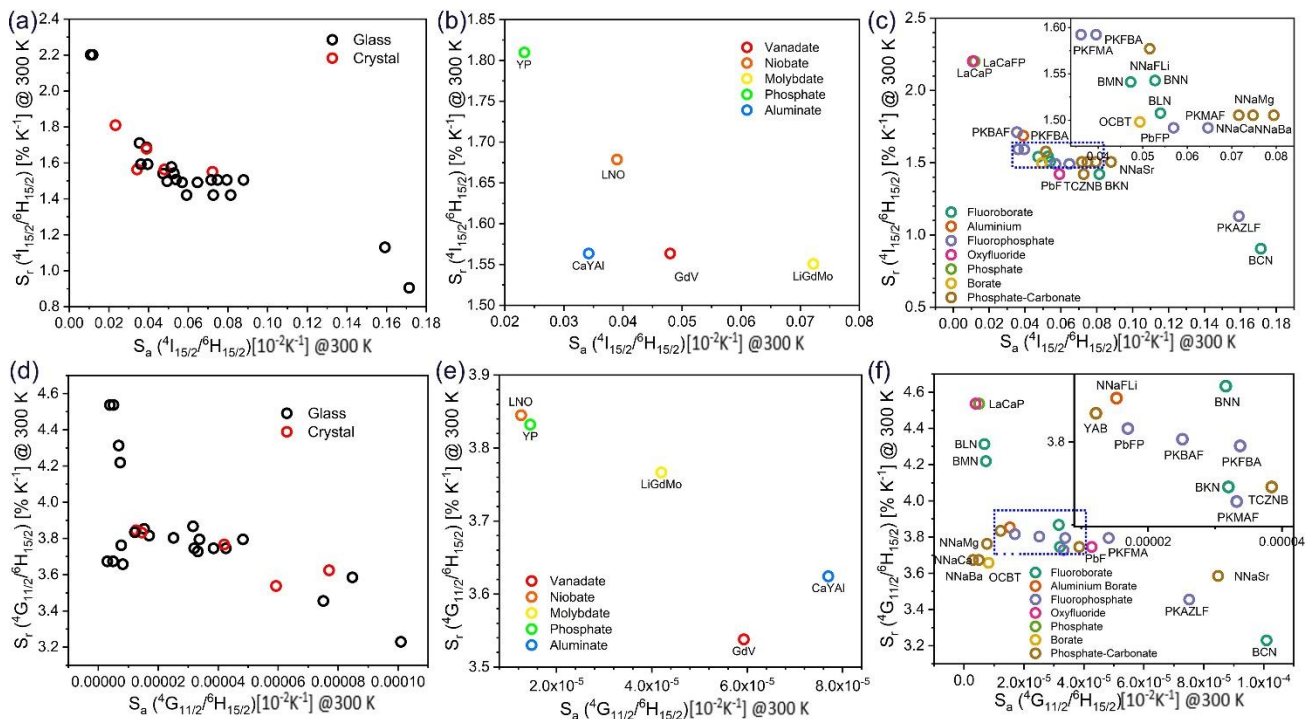
Jednačine 4.2.1 i 4.2.2 su upotrebljene za 27 Dy^{3+} matrice prikazane u Tabela 2. Pomoću vrednosti B parametra, i pozicija energijskih nivoa termometrijske veličine od značaja, date jednačinama 2.1.13 i 2.1.14, su izračunate i prikazane u Tabela 6.

Tabela 6. Energija prelaza (ΔE) sa Dy^{3+} $^4F_{9/2}$ nivoa na $^4I_{15/2}$ i $^4G_{11/2}$, relativne temperaturne osetljivosti (S_r) za LIR-ove između odabranih nivoa, B LIR parametri, apsolutne osetljivosti na sobnoj temperaturi (S_a), vrednost maksimalne osetljivosti (S_{amax}), temperature na kojoj apsolutna osetljivost ima maksimalnu vrednost ($T(S_{amax})$), i relativne osetljivosti na $T(S_{amax})$ ($S_r(T(S_{amax}))$).

No.	Viši nivo	ΔE	S_r (300 K) [% K ⁻¹]	B	S_a (300 K) [10 ⁻² K ⁻¹]	max(S_a) [K ⁻¹]	T(max(S_a)) [K] (°C)	S_r (T(max(S_a))) [% K ⁻¹]
1	$^4I_{15/2}$	943	1.51	3.298	0.053987	0.001324	678	0.29
	$^4G_{11/2}$	2698	4.31	0.660	6.83E-06	9.25E-05	1941	0.10
2	$^4I_{15/2}$	965	1.54	3.501	0.052774	0.001373	694	0.29
	$^4G_{11/2}$	2419	3.87	0.893	3.16E-05	0.00014	1740	0.11
3	$^4I_{15/2}$	889	1.42	4.072	0.081416	0.001734	640	0.31
	$^4G_{11/2}$	2343	3.75	0.648	3.2E-05	0.000105	1686	0.12
4	$^4I_{15/2}$	964	1.54	3.125	0.047286	0.001227	694	0.29
	$^4G_{11/2}$	2639	4.22	0.545	7.32E-06	7.81E-05	1899	0.11
5	$^4I_{15/2}$	566	0.90	2.860	0.171388	0.001913	407	0.49
	$^4G_{11/2}$	2020	3.23	0.504	0.000101	9.45E-05	1453	0.14
6	$^4I_{15/2}$	1055	1.69	3.639	0.038948	0.001306	759	0.26
	$^4G_{11/2}$	2410	3.85	0.415	1.53E-05	6.52E-05	1734	0.12
7	$^4I_{15/2}$	707	1.13	4.181	0.15915	0.002238	509	0.39
	$^4G_{11/2}$	2161	3.45	0.689	7.51E-05	0.000121	1555	0.13
8	$^4I_{15/2}$	1070	1.71	3.508	0.03544	0.001241	770	0.26
	$^4G_{11/2}$	2379	3.80	0.596	2.51E-05	9.48E-05	1712	0.12
9	$^4I_{15/2}$	933	1.49	3.350	0.056933	0.001359	671	0.30
	$^4G_{11/2}$	2387	3.82	0.417	1.7E-05	6.61E-05	1717	0.12
10	$^4I_{15/2}$	933	1.49	3.806	0.064676	0.001544	671	0.30
	$^4G_{11/2}$	2332	3.73	0.641	3.32E-05	0.000104	1678	0.12
11	$^4I_{15/2}$	889	1.42	2.959	0.059167	0.00126	640	0.31
	$^4G_{11/2}$	2343	3.75	0.863	4.26E-05	0.000139	1686	0.12
12	$^4I_{15/2}$	1377	2.20	3.976	0.011855	0.001093	991	0.20
	$^4G_{11/2}$	2838	4.54	0.910	5.06E-06	0.000121	2042	0.10
13	$^4I_{15/2}$	1377	2.20	3.637	0.010844	0.001	991	0.20
	$^4G_{11/2}$	2838	4.54	0.693	3.86E-06	9.25E-05	2042	0.10
14	$^4I_{15/2}$	978	1.56	3.343	0.047993	0.001294	704	0.28
	$^4G_{11/2}$	2213	3.54	0.682	5.93E-05	0.000117	1592	0.13
15	$^4I_{15/2}$	1050	1.68	3.575	0.039003	0.001289	755	0.26
	$^4G_{11/2}$	2405	3.84	0.335	1.26E-05	5.27E-05	1730	0.12
16	$^4I_{15/2}$	970	1.55	4.882	0.072228	0.001905	698	0.29
	$^4G_{11/2}$	2356	3.77	0.901	4.2E-05	0.000145	1695	0.12
17	$^4I_{15/2}$	1132	1.81	2.938	0.023322	0.000982	814	0.25
	$^4G_{11/2}$	2397	3.83	0.372	1.45E-05	5.87E-05	1724	0.12
18	$^4I_{15/2}$	978	1.56	2.383	0.034207	0.000922	704	0.28
	$^4G_{11/2}$	2267	3.62	1.120	7.7E-05	0.000187	1631	0.12
19	$^4I_{15/2}$	937	1.50	2.949	0.049362	0.001191	674	0.30
	$^4G_{11/2}$	2288	3.66	0.130	8.18E-06	2.16E-05	1646	0.12

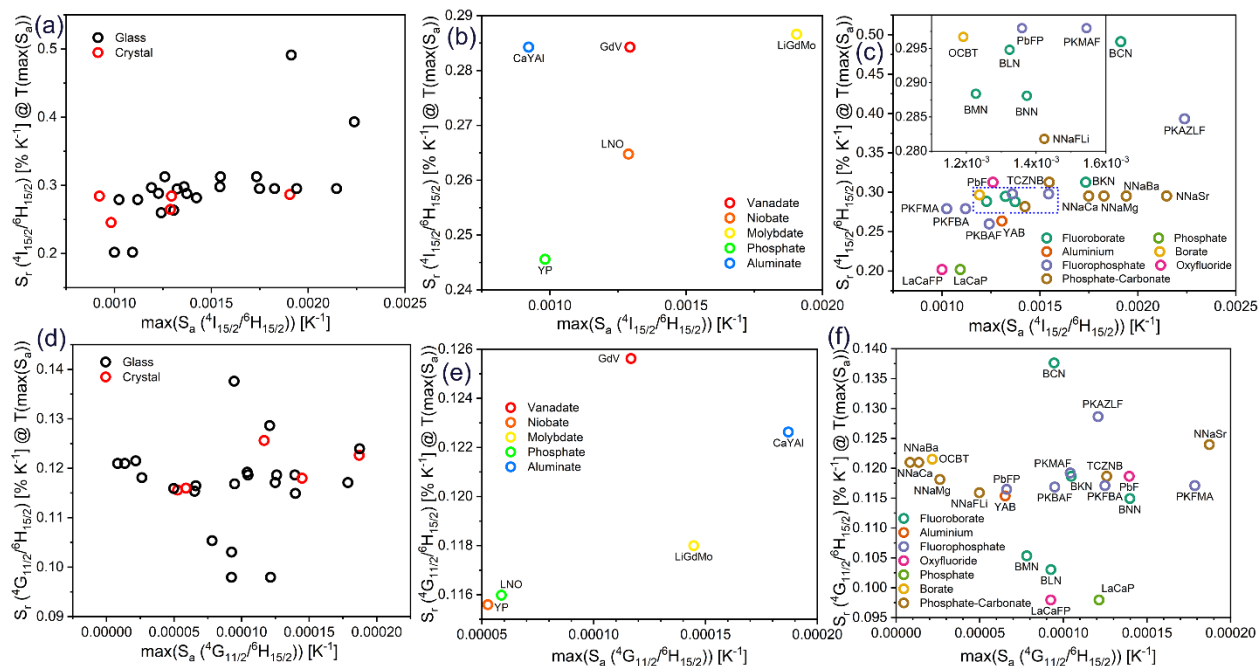
20	⁴ I _{15/2}	889	1.42	3.633	0.07265	0.001547	640	0.31
	⁴ G _{11/2}	2343	3.75	0.779	3.85E-05	0.000126	1686	0.12
21	⁴ I _{15/2}	987	1.58	3.709	0.051564	0.001423	710	0.28
	⁴ G _{11/2}	2399	3.83	0.315	1.22E-05	4.98E-05	1726	0.12
22	⁴ I _{15/2}	942	1.51	4.543	0.074795	0.001827	677	0.30
	⁴ G _{11/2}	2354	3.76	0.163	7.66E-06	2.62E-05	1693	0.12
23	⁴ I _{15/2}	942	1.51	4.349	0.071601	0.001749	677	0.30
	⁴ G _{11/2}	2298	3.67	0.050	3.02E-06	8.28E-06	1653	0.12
24	⁴ I _{15/2}	942	1.51	5.340	0.087907	0.002147	677	0.30
	⁴ G _{11/2}	2243	3.59	1.110	8.48E-05	0.000187	1614	0.12
25	⁴ I _{15/2}	942	1.51	4.827	0.079464	0.001941	677	0.30
	⁴ G _{11/2}	2298	3.67	0.082	4.94E-06	1.35E-05	1653	0.12
26	⁴ I _{15/2}	996	1.59	2.693	0.036113	0.001024	717	0.28
	⁴ G _{11/2}	2374	3.80	1.120	4.83E-05	0.000179	1708	0.12
27	⁴ I _{15/2}	996	1.59	2.947	0.03952	0.00112	717	0.28
	⁴ G _{11/2}	2374	3.80	0.783	3.37E-05	0.000125	1708	0.12

Karakteristike dobrog senzora su relativno visoke vrednosti obe osetljivosti. Stoga, osetljivosti materijala istraženih ovde su grafički upoređene i razvrstane prema ligandu i obliku. Veza između relativne i apsolutne osetljivosti za tradicionalni LIR, čije su izračunate vrednosti prikazane u Tabela 6, su prezentovane na Ilustracija 22(a-c). Ilustracija 22(a) pokazuje da, u proseku, stakla imaju neznatno bolje performanse, u poređenju sa kristalnim materijalima. Ilustracija 22(b) daje poređenje samo kristalnih matrica. Aluminat ima najmanje osetljivosti, molibdat ima visoku apsolutnu osetljivost, ali malu relativnu osetljivost, dok obrnuto važi za fosfatnu matricu. Stoga, najbolji senzori među istraženim kristalima su niobatne i vanadatne matrice. Ilustracija 22(c) pokazuje da među staklima, fosfatni karbonati predstavljaju najbolju kombinaciju za termometrijske primene. Veza između relativne i apsolutne osetljivosti za LIR pomoću trećeg termalizovanog nivoa je data na Ilustracija 22(d-f). Među kristalima, molibdat se pokazao kao najbolji materijal za senzore, dok među staklima PKFMA ima najbolje karakteristike.



Ilustracija 22. Relativne osjetljivosti vs. apsolutne osjetljivosti na 300 K, (a-c) za konvencionalni LIR, (d-f) upotrebom ${}^4G_{11/2}$ nivoa. (a) i (d) poređenje kristala i stakla, (b) i (e) između kristala, (c) i (f) između različitih stakla.

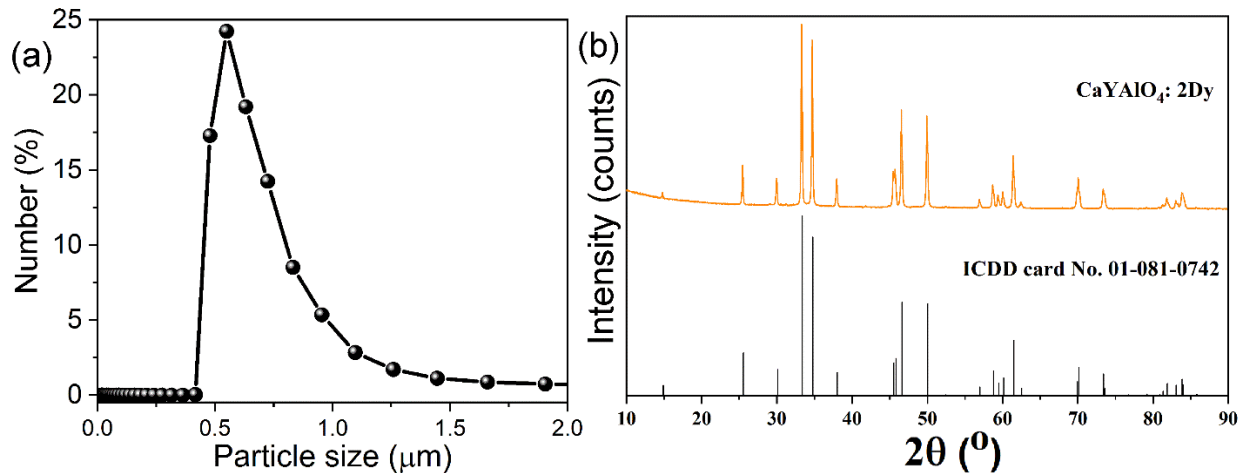
Veza između relativne osjetljivosti na temperaturi na kojoj je apsolutna osjetljivost maksimalna, i maksimalne apsolutne osjetljivosti za istražene Dy^{3+} dopirane matrice je data na Ilustracija 23. Ilustracija 23(a-c) pokazuju vezu između relativne i apsolutne osjetljivosti na temperaturi na kojoj apsolutna osjetljivost ima maksimalnu vrednost za tradicionalni LIR. Što se tiče poređenja kristalnih materijala i stakala, slični zaključci mogu biti doneti kao na Ilustracija 22. Najbolja kombinacija osjetljivosti je postignuta kod LiGdMo kristala za konvencionalni LIR. Među staklima, oksifluoridi i fosfati imaju najgore performanse, dok PKAZLF i BCN imaju najbolju kombinaciju ovih dveju osjetljivosti. Kada se radi o LIR-u koji koristi treći nivo, prikazanog na Ilustracija 23(d-f), među kristalima, aluminatna matrica je odabrana kao najperspektivnija, dok je fosfatni karbonat NNSr materijal koji najviše obećava među staklima.



Ilustracija 23. Relativne osjetljivosti vs. apsolutne osjetljivosti na temperaturama na kojim apsolutne osjetljivosti imaju maksimalnu vrednost. (a–c) za LIR koji koristi ${}^4I_{15/2}$ kao viši nivo, d–f ${}^4G_{11/2}$. (a) i (d) poređenje kristala i stakla, (b) i (e) između kristala, (c) i (f) između različitih stakala.

4.3. Morfološka i fazna karakterizacija $\text{CaYAlO}_4:\text{Dy}^{3+}$

Raspodela čestica je prikazana na Ilustracija 24(a). Najveći broj čestica ima dijametar od oko $(0.55 \pm 0.08) \mu\text{m}$. Difrakcija rendgenskog praha $\text{CaY}:\text{Dy}^{3+}$ uzorka prikazanog na Ilustracija 24(b) odgovara tetragonalnoj strukturi sa $I4/mmm$ (139) prostornom grupom (ICDD card no. 01-081-0742). Difrakcioni pikovi koji odgovaraju drugim fazama ili nečistoćama nisu primećeni što ukazuje na čist CaY. Oštri difrakcioni pikovi ukazuju na dobru kristalnost CaY: Dy fosfora. Prosečna veličina kristalita i odgovarajući strukturni parametri (Tabela 7) su dobijeni koristeći PDXL2 softverski paket, a inicijalni parametri za analizu su uzeti iz reference [133].



Ilustracija 24. (a) Raspodela veličina čestica, i (b) XRD merenja CaY:Dy

Tabela 7. Rezultati strukturne analize koristeći WPF prečišćavanja CaY:Dy

ICDD 01-081-0742	CaY:Dy
CS (Å)	407
Strain	0.09
*R _{wp}	5.28
**R _p	4.01
***R _e	3.24
GOF	1.6271
a=b (Å)	3.6462
c (Å)	11.8864
CV (Å ³)	158.03

*R_{wp}-the weighted profile factor; **R_p-the profile factor; ***R_e-the expected weighted profile factor; GOF- the goodness of fit.

4.4. Fotoluminescentne karakteristike CaYAlO₄:Dy³⁺

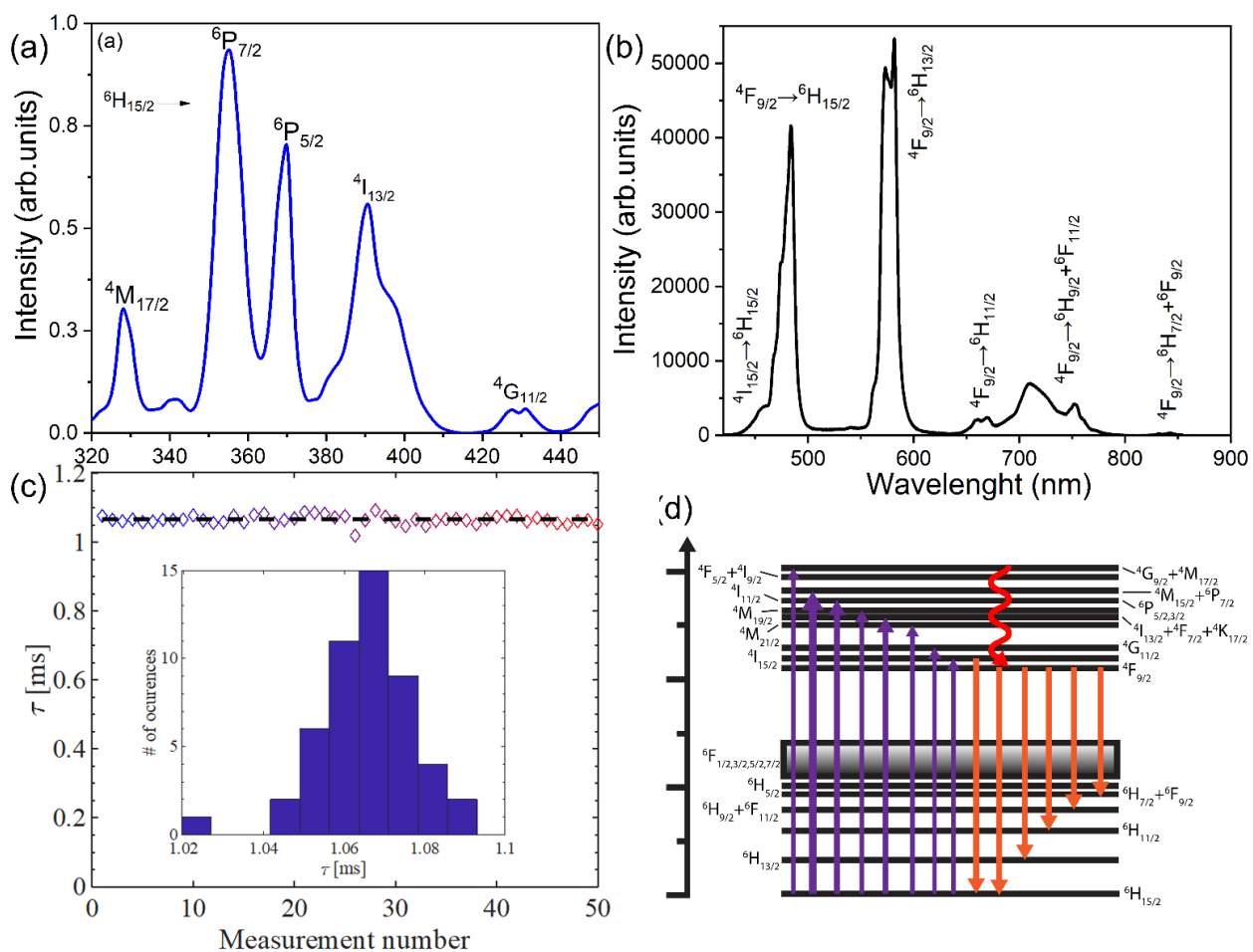
Eksitacioni spektar CaY:Dy³⁺ snimljen posmatrajući emisiju na talasnoj dužini 485 nm je prikazan na Ilustracija 25(a). Pet eksitacionih traka, na talasnim dužinama približno 328, 355, 370, 391, i 430 nm, odgovaraju 4f-4f elektronskim prelazima Dy³⁺ kao ⁶H_{15/2}→⁴M_{17/2}, ⁶P_{7/2}, ⁶P_{5/2}, ⁴I_{13/2} i ⁴G_{11/2}. Položaji pikova su tipični za Dy³⁺ jon [72].

Emisioni spektar CaY:Dy^{3+} je dat na Ilustracija 25(b), sa identifikovanim prelazima dominantno sa ${}^4\text{F}_{9/2}$ nivoa. Nakon ekscitacije na energijski više nivoe od ${}^4\text{F}_{9/2}$, zbog male razlike između susjednih nivoe, multifononska deekscitacija je glavni mehanizam depopulacije na ${}^4\text{F}_{9/2}$ nivo (Ilustracija 25 (d)). Nivo ${}^4\text{F}_{9/2}$ na kraju zrači, sa vremenom života koje se sastoji od brze i spore komponente:

$$I(t) = I_0^{\text{fast}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{fast}}}\right) + I_0^{\text{slow}} \exp\left(-\frac{t}{\tau_{\text{slow}}}\right) \quad (4.4.1)$$

Srednje vreme života je dato sledećom jednačinom (Ilustracija 25(c)):

$$\tau_{\text{av}} = \frac{I_0^{\text{fast}} \tau_{\text{fast}} + I_0^{\text{slow}} \tau_{\text{slow}}}{I_0^{\text{fast}} + I_0^{\text{slow}}} = 1.07 \text{ ms} \quad (4.4.2)$$



Ilustracija 25. (a) Ekscitacioni spektar CaY:Dy^{3+} dobijen snimanjem na 485 nm. (b) Emisioni spektar CaY:Dy^{3+} , osvetljen LED-om na 365 nm. (c) Vreme života ${}^4\text{F}_{9/2}$ nivoa Dy^{3+} fitovan na bi-eksponencijalnu funkciju, uzetu kao prosek 50 merenja. (d) Dijagram energijskih nivoe Dy^{3+} prelaza: apsorpcione linije su prikazane ljubičastim strelicama, emisije sa narandžastim, a neradijativna deekscitacija je data talasastom strelicom.

4.5. Luminescentna termometrija, Džad-Ofeltova analiza i termometrijski model CaY:Dy³⁺

Temperaturno zavisan PL spektar CaY:Dy³⁺, ekscitovan na najintenzivnijem ekscitacionom piku na 355 nm, snimljen u opsegu od 440 do 520 nm, je prezentovan na Ilustracija 26(a). Dva prikazana pika potiču od emisionih prelaza sa dva susedna i termalizovano spregnuta nivoa, energijski višeg nivoa (⁴I_{15/2}) i energijski nižeg nivoa (⁴F_{9/2}) (pozicioniranih ~ 458 nm i ~ 486 nm, redom). Sa porastom temperature, intenzitet prelaza ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} se smanjuje, dok intenzitet prelaza ⁴I_{15/2} → ⁶H_{15/2} raste, jer elektroni imaju dovoljno termalne energije da premoste razliku između dva emisiona nivoa. Štaviše, povećanje širine linije postaje izrazitije na visokim temperaturama zbog povećanih vibracija rešetke, ali zbog zaštićenih 4f elektrona, ovaj fenomen nije značajan. Integrisani intenziteti ⁴I_{15/2} → ⁶H_{15/2} i ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} emisija na različitim temperaturama su date na Ilustracija 26(b). Integrisan intenzitet ⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2} emisije blago opada sa temperaturom u korist ⁴I_{15/2} nivoa. Odnos intenziteta, LIR, kao što je i eksperimentalno izmeren, je dat na Ilustracija 26(c) kao:

$$LIR_{\text{exp}} = \frac{I(^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2})}{I(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2})} \quad (4.5.1)$$

Podaci su fitovani Bolcmanovim izrazom datim u jednačini 2.1.12, i fitovana kriva je prikazana na Ilustracija 26(c). Odstupanje od Bolcmanove distribucije na najnižoj izmerenoj temperaturi nastaje jer termalizacija nije dovoljna efikasna [134]. Parametar B dobijen fitovanjem iznosi B = 2.34, a energijska razlika između nivoa je procenjena da je ΔE = 857 cm⁻¹, što je blizu prethodne spomenute vrednosti [72].

Džad-Ofeltovi parametri dati od strane Chen-a i saradnika [135]: Ω₂ = 5.05·10⁻²⁰ cm², Ω₄ = 9.95·10⁻²⁰ cm², i Ω₆ = 3.12·10⁻²⁰ cm² su uvršteni u relaciju za B, dobijenu pomoću Džad-Ofeltovog termometrijskog modela (jednačina 2.2.82), koja je za Dy³⁺ jon i izabrane prelaze za LIR jednaka [136]:

$$B_{th} = \left(\frac{\lambda(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2})}{\lambda(^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2})} \right)^3 \frac{(\chi_{ED}^{D_{ED}} + \chi_{MD} \cdot 82.3 \cdot 10^{-42} \text{ esu}^2 \text{ cm}^2)(^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2})}{(\chi_{ED}^{D_{ED}})(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2})} \quad (4.5.2)$$

gde λ su talasne dužine koje odgovaraju baricentrima energija odabranih prelaza.

Korekcije lokalnog polja date su izrazom:

$$\chi_{ED} = \frac{n(n^2+2)^2}{9}, \chi_{MD} = n^3 \quad (4.5.3)$$

gde su vrednosti indeksa prelamanja uzete iz reference [137]. Jačina MD ⁴I_{15/2} → ⁶H_{15/2} prelaza iznosi 82.3·10⁻⁴² esu² cm² što je vrednost data u tabelama od strane Dodsona i saradnika. Jačine ED prelaza su date, koristeći prosečne vrednosti redukovanih matričnih elemenata u referenci [136] kao:

$$D_{ED}(^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}) = e^2(0.00780 \cdot \Omega_2 + 0.00040 \cdot \Omega_4 + 0.07886 \cdot \Omega_6) \quad (4.5.4)$$

i

$$D_{ED}(^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}) = e^2(0.00624 \cdot \Omega_4 + 0.03589 \cdot \Omega_6) \quad (4.5.5)$$

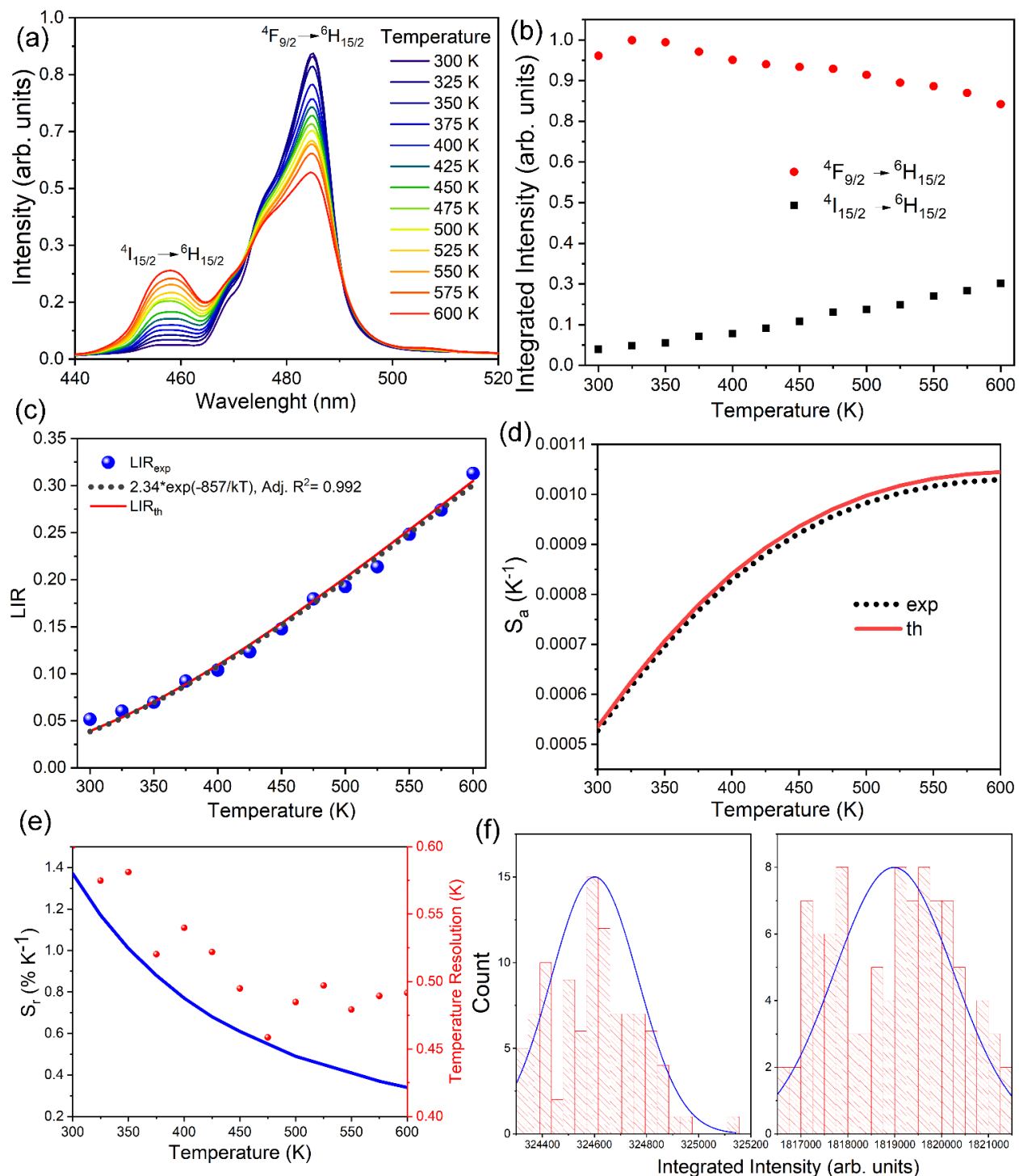
Koristeći jednačinu 2.1.13, teorijska vrednost B je procenjena da iznosi $B = 2.383$, što pokazuje odlično slaganje između teorijskih i eksperimentalnih vrednosti B, kao što je prikazano njihovim poređenjem na Ilustracija 26(b). Uzimajući u obzir malu razliku u parametru B, vrednosti apsolutne osetljivosti neznatno se razlikuju od vrednosti apsolutne osetljivosti dobijenih eksperimentalno, što je prezentovano na Ilustracija 26(d). Apsolutna osetljivost dostiže maksimum na kraju mernog opsega. Ilustracija 26(e) prikazuje relativnu osetljivost. S obzirom na to da relativna osetljivost ne zavisi od parametra B i zavisi jedino od energijske razlike (jednačina 2.1.14), ne može se predvideti pomoću Džad-Ofeltovih parametara. Najveća vrednost relativne osetljivosti je očekivano na početku mernog temperaturnog opsega, dostigavši $\sim 1.4\% \text{ K}^{-1}$ na sobnoj temperaturi.

Optimalni performans termometra je dat u temperaturnom opsegu [100]:

$$T \in \frac{\Delta E}{k} [0.3, 0.5] \quad (4.5.6)$$

što je za CaY:Dy^{3+} od 370 K do 616 K.

Apsolutne neodređenosti su procenjene uzimajući 100 spektara na sobnoj temperaturi (Ilustracija 26 (f)), obezbeđujući relativne neodređenosti od $\sigma_H/I_H = 0.5\%$ i $\sigma_L/I_L = 0.7\%$ za $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ i $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ emisije, redom. Relativna neodređenost LIR-a za našu eksperimentalnu postavku na sobnoj temperaturi je stoga jednaka 0.86%, dajući temperaturnu rezoluciju od 0.6 K. Kako intenzitet energijski višeg nivoa raste sa porastom temperature, njegova neodređenost opada, a temperaturna rezolucija se poboljšava na višim temperaturama: ispod 0.5 K je posle 450 K (Ilustracija 26(e)).



Ilustracija 26. (a) emisioni spektar CaY:Dy³⁺ na različitim temperaturama, od 300 K do 600 K, sa ekscitacijom na 355 nm. (b) Integrisani intenziteti $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ i $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ emisija kao funkcija temperature. (c) Eksperimentalno dobijen LIR, fit eksperimentalnih vrednosti (dobijen LumThools softverom [56]), i kriva dobijena koristeći B parametar procenjen pomoću Džad-Ofeltovih parametara. (d) Apsolutne osetljivosti procenjene koristeći fitovane i Džad-Ofeltove parametre (e) Relativne osetljivosti CaY:Dy³⁺ i temperaturna rezolucija. (f) Histogram intenziteta nakon ponovljenih 100 uzastopnih merenja (levo) $^4I_{15/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$ i (desno) $^4F_{9/2} \rightarrow ^6H_{15/2}$.

Ukupna verovatnoća radijativnog prelaza ${}^4F_{9/2}$ nivoa je jednaka 287 s^{-1} (zbir verovatnoća radijativnog prelaza je u Tabela 8) što je ekvivalentno 3.49 ms radijativnog vremena života. Unutrašnja kvantna efikasnost je onda jednaka 30%. Verovatnoća neradijativnog prelaza na sobnoj temperaturi iznosi 1221 s^{-1} . Kvantna efikasnost procenjena integrišućom sferom iznosi 2%.

Tabela 8. Kvadrati redukovanih matičnih elemenata relevantnih prelaza (uzetih iz reference [72]), njihove verovatnoće magnetnih (iz reference [138]) i indukovanih električnih radijativnih prelaza, i njihove ukupne verovatnoće radijativnih prelaza.

Krajnji nivo	U^2	U^4	U^6	$A_{MD} [\text{s}^{-1}]$	$A_{ED} [\text{s}^{-1}]$	$A [\text{s}^{-1}]$
${}^6H_{7/2}$	0.0008	0.0079	0.0067	5.18	7.67	12.84
${}^6F_{9/2}$	0.0007	0.0055	0.0004	9.63	3.12	12.75
${}^6H_{9/2}$	0.0021	0.0024	0.0032	5.03	4.38	9.41
${}^6F_{11/2}$	0.0032	0.0032	0.0024	84.11	4.47	88.59
${}^6H_{11/2}$	0.0093	0.0018	0.0033	21.71	10.80	32.51
${}^6H_{13/2}$	0.0490	0.0164	0.0545	0	98.16	98.16
${}^6H_{15/2}$	0	0.0046	0.0292	0	32.53	32.53

5. Zaključak

Džad-Ofeltov termometrijski model se može koristiti za inicijalni izbor fosfora kao materijala za sonde u luminescentnoj termometriji. Ova inicijalna analiza može suziti izbor fosfora s obzirom na to da se termometrijske veličine od značaja mogu predvideti pomoću Džad-Ofeltovih parametara.

Dy³⁺ jon je najperspektivniji lantanoid za visokotemperaturnu luminescentnu termometriju. Dva LIR-a su posmatrana: konvencionalni odnos intenziteta ${}^4I_{15/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$, i uključivanje trećeg termalizovanog nivoa, putem odnosa intenziteta ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ i ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^6H_{15/2}$ emisija, sa energijskom razlikom $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ i $\sim 2400 \text{ cm}^{-1}$, redom. Drugi metod obezbeđuje $\sim 2.5x$ veću relativnu osetljivost ali je primenljiv samo na visokim temperaturama. Performanse 5 Dy³⁺ dopiranih kristala i 22 stakala su predviđeni Džad-Ofeltovim termometrijskim modelom za obe LIR kombinacije nivoa.

Slaterovi integrali, parametri spin-orbitalne sprege, i redukovani matrični elementi se najčešće smatraju nezavisnim u odnosu na matricu za dati lantanoidni jon. Ipak, njihovo poređenje je pokazalo da demonstriraju značajne varijacije koje mogu dovesti do manje tačne Džad-Ofeltove parametrizacije ako se koriste tabelarne vrednosti. Izračunate prosečne vrednosti redukovanih matričnih elemenata mogu biti bolji izbor nego vrednosti date u Karnalovim tabelama, ako vrednosti ne mogu biti procenjene za matricu od interesa, obezbeđujući poboljšanu Džad-Ofeltovu parametrizaciju i primenu Džad-Ofeltovog termometrijskog modela na materijale dopirane Dy³⁺ jonom.

S obzirom na to da su sve termometrijske veličine izračunate pomoću energija nivoa, Džad-Ofeltovih parametara, Slaterovih integrala, parametara spin-orbitalne sprege i indeksa prelamanja uzetih iz literature, može se samo pretpostaviti postojanje odstupanja od realnih vrednosti. Mora se uzeti u obzir da metode Džad-Ofeltove parametrizacije suštinski podležu do 20% greške. Drugo ograničenje ovog istraživanja je da karakteristike temperaturnog gašenja materijala nisu razmatrane, stoga postoji mogućnost da materijal sa dobrim performansima LIR-a koji koristi treći nivo, možda ne bude adekvatan za visokotemperaturne primene, gde ovaj tip LIR-a postaje značajan.

CaYAlO₄ dopiran sa Dy³⁺ je odličan luminescentni materijal sa upotrebnom perspektivom kao senzorska sonda za luminescentnu termometriju. Vrednosti apsolutne i relativne osetljivosti su visoke za Bolcmanov termometar sa pojedinačnim jonom, i u merenom temperaturnom opsegu od 300 K do 600 K nije došlo do temperaturnog gašenja, stoga intenziteti zavise samo od relativne naseljenosti prema Bolcmanovoj raspodeli. Odličan fit podataka omogućio je dobijanje vrednosti temperaturno invarijantnog parametra B, kao i energijske razlike između termalizovanih emitujućih nivoa. Energijska razlika je slična vrednosti koja je nađena u literaturi.

U ovoj tezi, prikazali smo eksplicitne izraze i smernicu kako primeniti Džad-Ofeltov termometrijski model za Dy³⁺. Parametar B u izrazu za LIR je procenjen pomoću Džad-Ofeltovih parametara i vrednosti indeksa prelamanja datih u literaturi. Poređenje vrednosti B, LIR, i S_a dobijenih pomoću Džad-Ofeltove teorije i putem konvencionalne termometrije pokazalo je da ovaj model uspešno predviđa termometrijske veličine od značaja i predstavlja adekvatan prikaz Dy³⁺

dopiranih senzora pomoću LIR metode. Stoga, Džad-Ofeltov termometrijski model može i trebalo bi da bude korišćen za inicijalni izbor matrice za Dy^{3+} jon, jer je mnogo jednostavnije i ekonomičnije odrediti Džad-Ofeltove parametre i primeniti model (ili čak uzeti ih iz literature) nego snimiti mnogobrojne spektre na različitim temperaturama i izvesti relativno kompleksnu termometrijsku analizu.

LITERATURA

- [1] F. Sima, C. Ristoscu, L. Duta, O. Gallet, K. Anselme, I.N. Mihailescu, Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications, in: *Laser Surface Modification of Biomaterials: Techniques and Applications*, Elsevier Inc., 2016: pp. 77–125. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100883-6.00003-4>.
- [2] S. Nasrazadani, S. Hassani, Modern analytical techniques in failure analysis of aerospace, chemical, and oil and gas industries, in: *Handbook of Materials Failure Analysis with Case Studies from the Oil and Gas Industry*, Elsevier, 2015: pp. 39–54. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100117-2.00010-8>.
- [3] R.W. James, “The Optical Principles of the Diffraction of X-Rays,” Cornell U. Press, Ithaca, NY, 1965.
- [4] B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Courier Corporation, 1990.
- [5] S. Savić-Šević, D. Pantelić, M. Nikolić, B. Jelenković, Band-gap photonic structures in dichromate pullulan, in: *Materials and Manufacturing Processes*, 2009: pp. 1127–1129. <https://doi.org/10.1080/10426910902979454>.
- [6] M.G. Nikolić, Temperature dependence of luminescence in inorganic phosphors doped with rare earth ions, University of Belgrade, 2013. <https://doiserbia.nb.rs/phd/fulltext/BG20131021NIKOLIC.pdf>.
- [7] P.T. So, C.Y. Dong, Fluorescence Spectrophotometry, in: *Encyclopedia of Life Sciences*, Wiley, 2001. <https://doi.org/10.1038/npg.els.0002978>.
- [8] M. Gaft, R. Reisfeld, G. Panczer, *Modern Luminescence Spectroscopy of Minerals and Materials*, Springer, 2015.
- [9] *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Perkin Elmer, Inc., 2000.
- [10] J.R. Lakowicz, ed., *Principles of Fluorescence Spectroscopy*, Springer, 2006.
- [11] R. Khasanov, M. Elender, S. Klotz, *High Pressure Research*, 2023 (2023) 192–204. <https://doi.org/10.1080/08957959.2023.2209902>.
- [12] Zeiss Microscopy, (n.d.), (n.d.). <http://zeiss-campus.magnet.fsu.edu> (accessed December 2, 2023).
- [13] Olympus, Light Sources, (n.d.), (n.d.). <https://www.olympus-lifescience.com/en/microscope-resource/primer/techniques/fluorescence/fluorosources/> (accessed December 2, 2023).
- [14] B. Quantum, *An Introduction to Fluorescence Spectroscopy*, Chem 312., 2007.
- [15] K.N. Shinde, S.J. Dhoble, H.C. Swart, K. Park, *Phosphate Phosphors for Solid-State Lighting*, n.d. <http://www.springer.com/series/856>.

- [16] N. Picone, H.J. Op den Camp, Role of rare earth elements in methanol oxidation, *Curr Opin Chem Biol* 49 (2019) 39–44. <https://doi.org/10.1016/j.cbpa.2018.09.019>.
- [17] S.P. Fricker, The therapeutic application of lanthanides, *Chem Soc Rev* 35 (2006) 524–533. <https://doi.org/10.1039/b509608c>.
- [18] D. Xue, S. Zuo, H. Ratajczak, Electronegativity and structural characteristics of lanthanides, *Physica B Condens Matter* 352 (2004) 99–104. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2004.06.060>.
- [19] C.R. Cornejo, Luminescence in Rare Earth Ion-Doped Oxide Compounds, in: *Luminescence - An Outlook on the Phenomena and Their Applications*, InTech, 2016. <https://doi.org/10.5772/65185>.
- [20] E. Hertle, L. Chepyga, M. Batentschuk, L. Zigan, Influence of codoping on the luminescence properties of YAG:Dy for high temperature phosphor thermometry, *J Lumin* 182 (2017) 200–207. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.10.033>.
- [21] A.L. Heyes, On the design of phosphors for high-temperature thermometry, *J Lumin* 129 (2009) 2004–2009. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2009.03.041>.
- [22] A. Ćirić, Judd-Ofelt theory and thermometry of europium doped materials, University of Belgrade, 2019. http://www.ff.bg.ac.rs/Fakultet/Referati/Disertacije/Aleksandar_Ciric_disertacija_FIF.pdf.
- [23] R. Reisfeld, Optical properties of lanthanides in condensed phase, theory and applications, *AIMS Mater Sci* 2 (2015) 37–60. <https://doi.org/10.3934/matserci.2015.2.37>.
- [24] J. Vuojola, T. Soukka, Luminescent lanthanide reporters: New concepts for use in bioanalytical applications, *Methods Appl Fluoresc* 2 (2014). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/2/1/012001>.
- [25] F. Vetrone, R. Naccache, A. Zamarrón, A.J. De La Fuente, F. Sanz-Rodríguez, L.M. Maestro, E.M. Rodriguez, D. Jaque, J.G. Sole, J.A. Capobianco, Temperature sensing using fluorescent nanothermometers, *ACS Nano* 4 (2010) 3254–3258. <https://doi.org/10.1021/nn100244a>.
- [26] F. Huang, Y. Gao, J. Zhou, J. Xu, Y. Wang, Yb³⁺/Er³⁺ co-doped CaMoO₄: A promising green upconversion phosphor for optical temperature sensing, *J Alloys Compd* 639 (2015) 325–329. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.02.228>.
- [27] S.N. Zhao, L.J. Li, X.Z. Song, M. Zhu, Z.M. Hao, X. Meng, L.L. Wu, J. Feng, S.Y. Song, C. Wang, H.J. Zhang, Lanthanide ion codoped emitters for tailoring emission trajectory and temperature sensing, *Adv Funct Mater* 25 (2015) 1463–1469. <https://doi.org/10.1002/adfm.201402061>.
- [28] A.E. Albers, E.M. Chan, P.M. McBride, C.M. Ajo-Franklin, B.E. Cohen, B.A. Helms, Dual-emitting quantum dot/quantum rod-based nanothermometers with enhanced response and sensitivity in live cells, *J Am Chem Soc* 134 (2012) 9565–9568. <https://doi.org/10.1021/ja302290e>.

- [29] P.R.N. Childs, J.R. Greenwood, C.A. Long, Review of temperature measurement, *Review of Scientific Instruments* 71 (2000) 2959–2978. <https://doi.org/10.1063/1.1305516>.
- [30] D. Ross-Pinnock, P.G. Maropoulos, Review of industrial temperature measurement technologies and research priorities for the thermal characterisation of the factories of the future, *Proc Inst Mech Eng B J Eng Manuf* 230 (2016) 793–806. <https://doi.org/10.1177/0954405414567929>.
- [31] K. SIREN, G. ROSÉN, J. VAD, P. V. NIELSEN, EXPERIMENTAL TECHNIQUES, in: *Industrial Ventilation Design Guidebook*, Elsevier, 2001: pp. 1105–1195. <https://doi.org/10.1016/B978-012289676-7/50015-1>.
- [32] J.O. Bird, P.J. Chivers, *Newnes Engineering and Physical Science Pocket Book*, 1993. <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-1683-6.50045-X>.
- [33] X.D. Wang, O.S. Wolfbeis, R.J. Meier, Luminescent probes and sensors for temperature, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 7834–7869. <https://doi.org/10.1039/c3cs60102a>.
- [34] H. Guo, M.H. Wang, J.X. Liu, Z.H. Nie, F. Ye, C.F. Ma, Temperature distribution on anodic surface of membrane electrode assembly in proton exchange membrane fuel cell with interdigitated flow bed, *J Power Sources* 273 (2015) 775–783. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.159>.
- [35] R. Hathaway, K.W. Long, Transducers and data acquisition, in: *Fatigue Testing and Analysis*, 2005. <https://doi.org/doi.org/10.1016/B978-075067719-6/50002-6>.
- [36] M.M. Kim, A. Giry, M. Mastiani, G.O. Rodrigues, A. Reis, P. Mandin, Microscale thermometry: A review, *Microelectron Eng* 148 (2015) 129–142. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.11.002>.
- [37] H.J. Seuntiëns, R.N. Kieft, C.C.M. Rindt, A.A. van Steenhoven, 2D temperature measurements in the wake of a heated cylinder using LIF, *Exp Fluids* 31 (2001) 588–595. <https://doi.org/10.1007/s003480100338>.
- [38] D. Ross, M. Gaitan, L.E. Locascio, Temperature Measurement in Microfluidic Systems Using a Temperature-Dependent Fluorescent Dye, *Anal Chem* 73 (2001) 4117–4123. <https://doi.org/10.1021/ac0103701>.
- [39] S., Einecke, C., Schulz, V., Sick, A., Dreizler, R., Schießl, U. Maas, Two-Dimensional Temperature Measurements in an SI Engine Using Two-Line Tracer LIF, *SAE Transactions* 107 (1998) 1061–1069.
- [40] *Non-Contact Temperature Measurement: A Technical Reference Series Brought to You by OMEGA. IR Thermometers & Pyrometers*, 1998. <http://www.omega.com>.
- [41] J.P. Feist, A.L. Heyes, Europium-doped yttria-stabilized zirconia for high-temperature phosphor thermometry, *Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part L: Journal of Materials: Design and Applications* 214 (2000). <https://doi.org/10.1177/14644207002140010>.

- [42] J. Brübach, C. Pflitsch, A. Dreizler, B. Atakan, On surface temperature measurements with thermographic phosphors: A review, *Prog Energy Combust Sci* 39 (2013) 37–60. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2012.06.001>.
- [43] M.N. Getz, O. Nilsen, P.A. Hansen, Sensors for optical thermometry based on luminescence from layered YVO_4 : Ln^{3+} ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}$) thin films made by atomic layer deposition, *Sci Rep* 9 (2019). <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46694-8>.
- [44] M.D. Dramićanin, Trends in luminescence thermometry, *J Appl Phys* 128 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0014825>.
- [45] K.T.V. Grattan, B.T. Meggitt, eds., *Optical Fiber Sensor Technology*, Springer Science + Business Media Dordrecht, 1999.
- [46] B.R. Judd, Optical Absorption Intensities of Rare-Earth Ions, *Physical Review* 127 (1962) 750–761. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.127.750>.
- [47] G.S. Ofelt, Intensities of crystal spectra of rare-earth ions, *J Chem Phys* 37 (1962) 511–520. <https://doi.org/10.1063/1.1701366>.
- [48] B.M. Walsh, Judd-Ofelt Theory: Principles and Practices, in: *Advances in Spectroscopy for Lasers and Sensing*, 2006: pp. 403–433. https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21.
- [49] M.P. Hehlen, M.G. Brik, K.W. Krämer, 50th anniversary of the Judd-Ofelt theory: An experimentalist's view of the formalism and its application, *J Lumin* 136 (2013) 221–239. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.10.035>.
- [50] C. Shivakumara, R. Saraf, P. Halappa, White luminescence in Dy^{3+} doped BiOCl phosphors and their Judd-Ofelt analysis, *Dyes and Pigments* 126 (2016) 154–164. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.10.032>.
- [51] L. Smentek, Judd-Ofelt Theory-The Golden (and the Only One) Theoretical Tool of f-Electron Spectroscopy, in: *Computational Methods in Lanthanide and Actinide Chemistry*, 2015: pp. 241–268. <https://doi.org/10.1002/9781118688304.ch10>.
- [52] M.D. Dramićanin, Sensing temperature via downshifting emissions of lanthanide-doped metal oxides and salts. A review, *Methods Appl Fluoresc* 4 (2016). <https://doi.org/10.1088/2050-6120/4/4/042001>.
- [53] V. Lojpur, S. Čulubrk, M. Medić, M. Dramićanin, Luminescence thermometry with Eu^{3+} doped GdAlO_3 , *J Lumin* 170 (2016) 467–471. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.032>.
- [54] P.T. So, C.Y. Dong, *Fluorescence Spectrophotometry*, 2001. www.els.net.
- [55] A. Townshen, Principles of Instrumental Analysis, *Anal Chim Acta* 152 (1983) 314. [https://doi.org/10.1016/S0003-2670\(00\)84936-3](https://doi.org/10.1016/S0003-2670(00)84936-3).
- [56] A. Ćirić, M.D. Dramićanin, LumTHools - Software for fitting the temperature dependence of luminescence emission intensity, lifetime, bandshift, and bandwidth and luminescence thermometry and review of the theoretical models, *J Lumin* 252 (2022) 119413. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119413>.

- [57] S.A. Wade, S.F. Collins, G.W. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *J Appl Phys* 94 (2003) 4743–4756. <https://doi.org/10.1063/1.1606526>.
- [58] C. Luis Dias, F. Palacio, *Thermometry at the nanoscale: Techniques and selected applications*, Royal Society of Chemistry, 2015.
- [59] C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, K.U. Leuven, Spectral intensities of f-f transitions, in: K.A. Gschneidner, L. Eyring (Eds.), Elsevier Science B.V., 1998.
- [60] G.C. Righini, M. Ferrari, Photoluminescence of rare-earth-doped glasses, *Rivista Del Nuovo Cimento* 28 (2005) 1–53. <https://doi.org/10.1393/ncr/i2006-10010-8>.
- [61] S.F. Collins, G.W. Baxter, S.A. Wade, T. Sun, K.T.V. Grattan, Z.Y. Zhang, A.W. Palmer, Comparison of fluorescence-based temperature sensor schemes: Theoretical analysis and experimental validation, *J Appl Phys* 84 (1998) 4649–4654. <https://doi.org/10.1063/1.368705>.
- [62] M.G. Nikolić, D.J. Jovanović, M.D. Dramićanin, Temperature dependence of emission and lifetime in Eu^{3+} -and Dy^{3+} -doped GdVO_4 , *Appl Opt* 52 (2013) 1716–1724. <https://doi.org/10.1364/AO.52.001716>.
- [63] S. Čulubrk, V. Lojpur, S.P. Ahrenkiel, J.M. Nedeljković, M.D. Dramićanin, Non-contact thermometry with Dy^{3+} doped $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ nano-powders, *J Lumin* 170 (2016) 395–400. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.06.006>.
- [64] Z. Cao, S. Zhou, G. Jiang, Y. Chen, C. Duan, M. Yin, Temperature dependent luminescence of Dy^{3+} doped BaYF_5 nanoparticles for optical thermometry, *Current Applied Physics* 14 (2014) 1067–1071. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2014.05.020>.
- [65] T.P. van Swieten, A. Meijerink, F.T. Rabouw, Impact of Noise and Background on Measurement Uncertainties in Luminescence Thermometry, *ACS Photonics* 9 (2022) 1366–1374. <https://doi.org/10.1021/acsp Photonics.2c00039>.
- [66] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels in the trivalent lanthanide aquo ions. I. Pr^{3+} Nd^{3+} Pm^{3+} Sm^{3+} Dy^{3+} Ho^{3+} Er^{3+} and Tm^{3+} , *J Chem Phys* 49 (1968) 4424–4442. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [67] A. Ćirić, S. Stojadinović, M.D. Dramićanin, Time-integrated luminescence thermometry of Eu^{3+} and Dy^{3+} doped YVO_4 , *Sens Actuators A Phys* 295 (2019) 450–455. <https://doi.org/10.1016/j.sna.2019.06.035>.
- [68] S.W. Allison, G.T. Gillies, Remote thermometry with thermographic phosphors: Instrumentation and applications, *Review of Scientific Instruments* 68 (1997) 2615–2650. <https://doi.org/10.1063/1.1148174>.
- [69] C.G. Ma, M.G. Brik, V. Kiisk, T. Kangur, I. Sildos, Spectroscopic and crystal-field analysis of energy levels of Eu^{3+} in SnO_2 in comparison with ZrO_2 and TiO_2 , *J Alloys Compd* 509 (2011) 3441–3451. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.071>.
- [70] K. Binnemans, Interpretation of europium(III) spectra, *Coord Chem Rev* 295 (2015) 1–45. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.02.015>.

- [71] S.S. Babu, P. Babu, C.K. Jayasankar, W. Sievers, T. Tröster, G. Wortmann, Optical absorption and photoluminescence studies of Eu^{3+} -doped phosphate and fluorophosphate glasses, *J Lumin* 126 (2007) 109–120. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.05.010>.
- [72] W.T., Carnall, H. Crosswhite, H.M. Crosswhite, Energy level structure and transition probabilities in the spectra of the trivalent lanthanides in LaF_3 , Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States)., 1978.
- [73] N.M. Edelstein, Electronic Structure of f-Block Compounds, in: *Organometallics of the f-Elements*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1979. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9454-6_2.
- [74] W.T. Carnall, P.R. Fields, K. Rajnak, Electronic energy levels of the trivalent lanthanide aquo ions. IV. Eu^{3+} , *J Chem Phys* 49 (1968) 4424–4442. <https://doi.org/10.1063/1.1669893>.
- [75] G. Liu, B. Jacquier, eds., *Spectroscopic Properties of Rare Earths in Optical Materials*, Springer, n.d.
- [76] V.Y. Irkhin, Y.P. Irkhin, Electronic Structure, Correlation Effects and Physical Properties of d-and f-Metals and Their Compounds, *Arxiv Prepr. Cond-Mat/9812072*. 2 (1998) 457.
- [77] Y.R. Shen, W.B. Holzapfel, Nephelauxetic effects on Sm^{2+} and Eu^{3+} in ternary MYX compounds, *Phys Rev B* 52 (1995). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.52.12618>.
- [78] M.J. Weber, T.E. Varitimos, B.H. Matsinger, Optical Intensities of Rare-Earth Ions in Yttrium Orthoaluminate, *Phys Rev B* 8 (1973). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.8.47>.
- [79] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, B. Dunnt, Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *J Opt Soc Am* 51 (1961) 820–827. <https://doi.org/10.1364/JOSA.51.000820>.
- [80] M. Dejneka, E. Snitzer, R.E. Riman, Blue, green and red fluorescence and energy transfer of Eu^{3+} in fluoride glasses, *J Lumin* 65 (1995) 227–245. [https://doi.org/10.1016/0022-2313\(95\)00073-9](https://doi.org/10.1016/0022-2313(95)00073-9).
- [81] E. Preda, M. Stef, G. Buse, A. Pruna, I. Nicoara, Concentration dependence of the Judd-Ofelt parameters of Er^{3+} ions in CaF_2 crystals, *Phys Scr* 79 (2009). <https://doi.org/10.1088/0031-8949/79/03/035304>.
- [82] C. Görller-Walrand, K. Binnemans, “Rationalization of crystal-field parametrization.” *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* 23, 1996.
- [83] A. Kitai, *Luminescent Materials and Applications*, John Wiley & Sons, 2008.
- [84] M.G. Brik, Ž.M. Antić, K. Vuković, M.D. Dramićanin, Judd-ofelt analysis of Eu^{3+} emission in TiO_2 anatase nanoparticles, in: *Mater Trans, Japan Institute of Metals (JIM)*, 2015: pp. 1416–1418. <https://doi.org/10.2320/matertrans.MA201566>.
- [85] R.O. Freire, M.E. Mesquita, M.A. Couto dos Santos, N.B. da Costa, Sparkle model and photophysical studies of Europium Bi_2O_3 -cryptate, *Chem Phys Lett* 442 (2007) 488–491. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2007.06.010>.

- [86] F. Huang, Y. Zhang, L. Hu, D. Chen, Judd-Ofelt analysis and energy transfer processes of Er^{3+} and Nd^{3+} doped fluoroaluminate glasses with low phosphate content, *Opt Mater (Amst)* 38 (2014) 167–173. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.10.019>.
- [87] S. Constantin, M.L. Stanciu, Calculation of the Judd-Ofelt parameters of the $\text{ZnAl}_2\text{O}_4: \text{Eu}^{3+}$, *Seria Fizică LVI* (2012). <https://doi.org/10.1515/awutp>.
- [88] L. Dačanin, S.R. Lukić, D.M. Petrović, M. Nikolić, M.D. Dramićanin, Judd-Ofelt analysis of luminescence emission from $\text{Zn}_2\text{SiO}_4: \text{Eu}^{3+}$ nanoparticles obtained by a polymer-assisted solgel method, *Physica B Condens Matter* 406 (2011) 2319–2322. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2011.03.068>.
- [89] M.H.V. Werts, R.T.F. Jukes, J.W. Verhoeven, The emission spectrum and the radiative lifetime of Eu^{3+} in luminescent lanthanide complexes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 4 (2002) 1542–1548. <https://doi.org/10.1039/b107770h>.
- [90] M. Ferhi, C. Bouzidi, K. Horchani-Naifer, H. Elhouichet, M. Ferid, Judd-Ofelt analysis of spectroscopic properties of Eu^{3+} doped $\text{KLa}(\text{PO}_3)_4$, *J Lumin* 157 (2015) 21–27. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.08.017>.
- [91] C. Gorller-Walrand, K. Binnemans, Spectral intensities of f-f transitions, in: *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, 1998: pp. 101–264. [https://doi.org/10.1016/S0168-1273\(98\)25006-9](https://doi.org/10.1016/S0168-1273(98)25006-9).
- [92] W.L. Barnes, R.I. Laming, E.J. Tarbox, P.R. Morkel, Absorption and Emission Cross Section of Er^{3+} Doped Silica Fibers, *IEEE J Quantum Electron* 27 (1991). <https://doi.org/10.1109/3.83335>.
- [93] A.V., Egorysheva, V.D., Volodin, A.A., Chistyakov, Yu.A., Kuzishchin, V.M., Skorikov, T.D. Dudkina, Luminescence of Europium-Doped $\text{BaO-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$, *INORGANIC MATERIALS* 46 (2010) 1384–1390. <https://doi.org/10.1134/S0020168510120204>.
- [94] W.T. Carnall, J.P. Hessler, F. Wagner, J.P. Hessler, Transition Probabilities in the Absorption and Fluorescence Spectra of Lanthanides in Molten Lithium Nitrate-Potassium Nitrate Eutectic, *J Phys Chem* 64 (1978) 264. <https://doi.org/10.1021/j100509a003>.
- [95] S.A. Saleem, B.C. Jamalaiah, A.M. Babu, K. Pavani, L.R. Moorthy, A study on fluorescence properties of Eu^{3+} ions in alkali lead tellurofluoroborate glasses, *Journal of Rare Earths* 28 (2010) 189–193. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(09\)60078-8](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(09)60078-8).
- [96] W. Luo, J. Liao, R. Li, X. Chen, Determination of Judd-Ofelt intensity parameters from the excitation spectra for rare-earth doped luminescent materials, *Physical Chemistry Chemical Physics* 12 (2010) 3276–3282. <https://doi.org/10.1039/b921581f>.
- [97] A. Ćirić, S. Stojadinović, M.G. Brik, M.D. Dramićanin, Judd-Ofelt parametrization from emission spectra: The case study of the $\text{Eu}^{3+} \ ^5\text{D}_1$ emitting level, *Chem Phys* 528 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2019.110513>.
- [98] L.D. Carlos, C. De Mello Donegá, R.Q. Albuquerque, S. Alves, J.F.S. Menezes, O.L. Malta, Highly luminescent europium(III) complexes with naphthoiltrifluoroacetone and dimethyl sulphoxide, *Mol Phys* 101 (2003) 1037–1045. <https://doi.org/10.1080/0026897021000046898>.

- [99] B.F. Dos Santos, M. V. Dos Santos Rezende, P.J.R. Montes, R.M. Araujo, M.A.C. Dos Santos, M.E.G. Valerio, Spectroscopy study of SrAl₂O₄:Eu³⁺, *J Lumin* 132 (2012) 1015–1020. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.09.008>.
- [100] M. Suta, A. Meijerink, A Theoretical Framework for Ratiometric Single Ion Luminescent Thermometers—Thermodynamic and Kinetic Guidelines for Optimized Performance, *Adv Theory Simul* 3 (2020). <https://doi.org/10.1002/adts.202000176>.
- [101] A. Ćirić, S. Stojadinović, M.D. Dramićanin, An extension of the Judd-Ofelt theory to the field of lanthanide thermometry, *J Lumin* 216 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116749>.
- [102] Ž. Antić, M.D. Dramićanin, K. Prashanthi, D. Jovanović, S. Kuzman, T. Thundat, Pulsed Laser Deposited Dysprosium-Doped Gadolinium-Vanadate Thin Films for Noncontact, Self-Referencing Luminescence Thermometry, *Advanced Materials* 28 (2016) 7745–7752. <https://doi.org/10.1002/adma.201601176>.
- [103] N. Ishiwada, E. Fujii, T. Yokomori, Evaluation of Dy-doped phosphors (YAG:Dy, Al₂O₃:Dy, and Y₂SiO₅:Dy) as thermographic phosphors, *J Lumin* 196 (2018) 492–497. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.11.045>.
- [104] J. Priya, N.K. Gondia, A.K. Kunti, S.K. Sharma, Pure White Light Emitting Tetrakis β-diketonate Dysprosium Complexes for OLED Applications, *ECS Journal of Solid State Science and Technology* 5 (2016) R166–R171. <https://doi.org/10.1149/2.0101610jss>.
- [105] R. Reisfeld, E. Zigansky, M. Gaft, Europium probe for estimation of site symmetry in glass films, glasses and crystals, *Mol Phys* 102 (2004) 1319–1330. <https://doi.org/10.1080/00268970410001728609>.
- [106] P.A. Tanner, Some misconceptions concerning the electronic spectra of tri-positive europium and cerium, *Chem Soc Rev* 42 (2013) 5090–5101. <https://doi.org/10.1039/c3cs60033e>.
- [107] M. Pechini, Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, 3330697, 1967.
- [108] A. Ćirić, S. Stojadinović, M.D. Dramićanin, Custom-built thermometry apparatus and luminescence intensity ratio thermometry of ZrO₂:Eu³⁺ and Nb₂O₅:Eu³⁺, *Meas Sci Technol* 30 (2019). <https://doi.org/10.1088/1361-6501/ab01b4>.
- [109] R.T. Karunakaran, K. Marimuthu, S. Surendra Babu, S. Arumugam, Dysprosium doped alkali fluoroborate glasses—Thermal, structural and optical investigations, *J Lumin* 130 (2010) 1067–1072. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2010.01.026>.
- [110] G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, W. Ryba-Romanowski, E. Beregi, L. Kovács, Dysprosium-doped YAl₃(BO₃)₄ (YAB) crystals: an investigation of radiative and non-radiative processes, *J Alloys Compd* 359 (2003) 51–58. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(03\)00191-9](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(03)00191-9).
- [111] E. Cavalli, E. Bovero, N. Magnani, M.O. Ramirez, A. Speghini, M. Bettinelli, Optical spectroscopy and crystal-field analysis of YAl₃(BO₃)₄ single crystals doped with dysprosium, *Journal of Physics: Condensed Matter* 15 (2003) 1047–1056. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/15/7/303>.

- [112] N. Vijaya, K. Upendra Kumar, C.K. Jayasankar, Dy³⁺-doped zinc fluorophosphate glasses for white luminescence applications, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 113 (2013) 145–153. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2013.04.036>.
- [113] C.R. Kesavulu, C.K. Jayasankar, White light emission in Dy³⁺-doped lead fluorophosphate glasses, *Mater Chem Phys* 130 (2011) 1078–1085. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.08.037>.
- [114] Ch. Basavapoornima, C.K. Jayasankar, P.P. Chandrachoodan, Luminescence and laser transition studies of Dy³⁺:K–Mg–Al fluorophosphate glasses, *Physica B Condens Matter* 404 (2009) 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.10.045>.
- [115] P. Nachimuthu, R. Jagannathan, V. Nirmal Kumar, D. Narayana Rao, Absorption and emission spectral studies of Sm³⁺ and Dy³⁺ ions in PbO□PbF₂ glasses, *J Non Cryst Solids* 217 (1997) 215–223. [https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(97\)00151-8](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(97)00151-8).
- [116] N. Luewarasirikul, H.J. Kim, P. Meejitpaisan, J. Kaewkhao, White light emission of dysprosium doped lanthanum calcium phosphate oxide and oxyfluoride glasses, *Opt Mater (Amst)* 66 (2017) 559–566. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.02.049>.
- [117] K. Ning, X. He, L. Zhang, Y. Liu, J. Yin, P. Zhang, G. Chen, X. Wang, Z. Chen, C. Shi, J. Hong, Y. Hang, Spectroscopic characteristics of GdVO₄: Dy³⁺ crystal, *Opt Mater (Amst)* 37 (2014) 745–749. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2014.08.022>.
- [118] W. Ryba-Romanowski, G. Dominiak-Dzik, P. Solarz, R. Lisiecki, Transition intensities and excited state relaxation dynamics of Dy³⁺ in crystals and glasses: A comparative study, *Opt Mater (Amst)* 31 (2009) 1547–1554. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2009.04.013>.
- [119] G. Dominiak-Dzik, W. Ryba-Romanowski, M.N. Palatnikov, N.V. Sidorov, V.T. Kalinnikov, Dysprosium-doped LiNbO₃ crystal. Optical properties and effect of temperature on fluorescence dynamics, *J Mol Struct* 704 (2004) 139–144. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2004.01.063>.
- [120] W.-W. Zhou, B. Wei, W. Zhao, G.-F. Wang, X. Bao, Y.-H. Chen, F.-W. Wang, J.-M. Du, H.-J. Yu, Intense yellow emission in Dy³⁺-doped LiGd(MoO₄)₂ crystal for visible lasers, *Opt Mater (Amst)* 34 (2011) 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.07.006>.
- [121] R. Faoro, F. Moglia, M. Tonelli, N. Magnani, E. Cavalli, Energy levels and emission parameters of the Dy³⁺ ion doped into the YPO₄ host lattice, *Journal of Physics: Condensed Matter* 21 (2009) 275501. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/27/275501>.
- [122] H. Chen, P. Loiseau, G. Aka, Optical properties of Dy³⁺-doped CaYAlO₄ crystal, *J Lumin* 199 (2018) 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.077>.
- [123] P. Sailaja, Sk. Mahamuda, R.A. Talewar, K. Swapna, A.S. Rao, Spectroscopic investigations of dysprosium ions doped oxy chloro boro tellurite glasses for visible photonic device applications, *J Alloys Compd* 789 (2019) 744–754. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.148>.
- [124] O. Ravi, C.M. Reddy, B.S. Reddy, B. Deva Prasad Raju, Judd–Ofelt analysis and spectral properties of Dy³⁺ ions doped niobium containing tellurium calcium zinc borate glasses, *Opt Commun* 312 (2014) 263–268. <https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.09.044>.

- [125] N.N. B., D. S., R.P. V., V.L. R.P., Y.C. Ratnakaram, Judd-Ofelt analysis and luminescence studies on Dy³⁺ -doped different phosphate glasses for white light emitting material applications, *Optik (Stuttg)* 192 (2019) 162980. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2019.162980>.
- [126] T.S. Sharma, K.P.K. Reddy, S.Y. Ananda, U.H. Shankar, B.G. Lavanya, Spectral studies on Dy³⁺-doped alkali phosphate glasses, *International Journal of Electrical and Electronics Engineering Research* (2016) 301–312. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.26958.87362>.
- [127] N.I. Leonyuk, L.I. Leonyuk, Growth and characterization of RM₃(BO₃)₄ crystals, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 31 (1995) 179–278. [https://doi.org/10.1016/0960-8974\(96\)83730-2](https://doi.org/10.1016/0960-8974(96)83730-2).
- [128] R. Praveena, R. Vijaya, C.K. Jayasankar, Photoluminescence and energy transfer studies of Dy³⁺-doped fluorophosphate glasses, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 70 (2008) 577–586. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2007.08.001>.
- [129] H.-D. Jiang, H.-J. Zhang, J.-Y. Wang, H.-R. Xia, X.-B. Hu, B. Teng, C.-Q. Zhang, Optical and laser properties of Nd:GdVO₄ crystal, *Opt Commun* 198 (2001) 447–452. [https://doi.org/10.1016/S0030-4018\(01\)01539-5](https://doi.org/10.1016/S0030-4018(01)01539-5).
- [130] A.A. Kaminskii, A.A. Mayer, N.S. Nikonova, M. V. Provotorov, S.E. Sarkisov, Stimulated emission from the new LiGd(MoO₄)₂:Nd³⁺ crystal laser, *Physica Status Solidi (a)* 12 (1972) K73–K75. <https://doi.org/10.1002/pssa.2210120245>.
- [131] H. Zheng, R.S. Meltzer, Nonradiative relaxation of rare-earth ions in YPO₄ crystal, *J Lumin* 122–123 (2007) 478–480. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2006.01.211>.
- [132] O. Medenbach, R.D. Shannon, Refractive indices and optical dispersion of 103 synthetic and mineral oxides and silicates measured by a small-prism technique, *Journal of the Optical Society of America B* 14 (1997) 3299. <https://doi.org/10.1364/JOSAB.14.003299>.
- [133] R.D. Shannon, R.A. Oswald, J.B. Parise, B.H.T. Chai, P. Byszewski, A. Pajaczkowska, R. Sobolewskis, Dielectric Constants and Crystal Structures of CaYAlO₄, CaNdAlO₄, and SrLaAlO₄, and Deviations from the Oxide Additivity Rule, *J Solid State Chem* 98 (1992) 90–98. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(92\)90073-5](https://doi.org/10.1016/0022-4596(92)90073-5).
- [134] R.G. Geitenbeek, H.W. De Wijn, A. Meijerink, Non-Boltzmann Luminescence in NaYF₄:Eu³⁺: Implications for Luminescence Thermometry, *Phys Rev Appl* 10 (2018). <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.10.064006>.
- [135] H. Chen, P. Loiseau, G. Aka, Optical properties of Dy³⁺ - doped CaYAlO₄ crystal, *J Lumin* 199 (2018) 509–515. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.03.077>.
- [136] A. Martinović, M.D. Dramićanin, A. Ćirić, Modeling the Performance of Dy³⁺ -Based Boltzmann Thermometers by the Judd–Ofelt Theory, *Adv Theory Simul* 5 (2022). <https://doi.org/10.1002/adts.202200029>.
- [137] O. Medenbach, R.D. Shannon, Refractive indices and optical dispersion of 103 synthetic and mineral oxides and silicates measured by a small-prism technique, *Journal of the Optical Society of America B* 14 (1997) 3299–3318. <https://doi.org/doi.org/10.1364/JOSAB.14.003299>.

- [138] C.M. Dodson, R. Zia, Magnetic dipole and electric quadrupole transitions in the trivalent lanthanide series: Calculated emission rates and oscillator strengths, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys* 86 (2012). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.86.125102>.
- [139] Electronic Light Detectors: Photomultipliers, (n.d.). <http://www.olympusconfocal.com/theory/pmtintro.html> (accessed December 2, 2023).
- [140] R. Wegerhoff, O. Weidlich, M. Kässens, *Basics of Light Microscopy & Imaging*, (2005).
- [141] Fluorescence Spectrophotometry – Definition, Principle, Parts, Advantages, Uses, (n.d.). <https://microbiologynote.com/fluorescence-spectrophotometry-definition-principle-parts-advantages-uses/> (accessed December 2, 2023).

BIOGRAFIJA

Ana Martinović rođena je 14. novembra 1993. godine u Sremskoj Mitrovici. Osnovnu školu „Jovan Jovanović Zmaj” završila je u Sremskoj Mitrovici, kao đak generacije. Potom upisuje srednju medicinsku školu „Draginja Nikšić”, smer farmaceutski tehničar, koju završava kao nosilac Vukove diplome. 2012. godine upisuje Prirodno-matematički fakultet Univerziteta u Novom Sadu, smer Diplomirani fizičar – modul medicinska fizika, koji završava 2016. godine sa prosečnom ocenom 9.17. Diplomski rad pod nazivom „Kontrola kvaliteta stomatološkog RTG aparata R-100B detektorom” urađen pod rukovodstvom prof. dr Nataše Todorović, odbranila je sa ocenom 10. Po završetku osnovnih akademskih studija, upisuje master akademske studije na Prirodno-matematičkom fakultetu Univerziteta u Novom Sadu, smer Master fizičar – medicinska fizika, koje završava 2017. godine, sa prosečnom ocenom 10.00. Master rad pod nazivom „Optimizacija zaštite u dentalnoj radiografiji“ urađen pod rukovodstvom prof. dr Nataše Todorović, odbranila je sa ocenom 10. Doktorske studije upisala je školske 2018/2019. godine na Fizičkom fakultetu Univerziteta u Beogradu, na studijskom programu Primenjena fizika.

Glavni rezultati objavljeni su u sledećim radovima:

1. **A. Martinović**, M.D. Dramićanin, A. Ćirić, Modeling the Performance of Dy³⁺-Based Boltzmann Thermometers by the Judd–Ofelt Theory, *Advanced Theory and Simulations*. 5(6) (2022) doi:10.1002/adts.202200029
2. **A. Martinović**, B. Milićević, J. Periša, Z. Ristić, S. Stojadinović, M.D. Dramićanin, A. Ćirić Thermometric Judd-Ofelt model for Dy³⁺ ion tested in CaYAlO₄ host and evaluation of its sensing performances for luminescence thermometry, *Physica B: Condensed Matter*. 666 (2023) doi:10.1016/j.physb.2023.415096

PRILOG

Prilog 1.

Izjava o autorstvu

Potpisana: Ana Martinović

broj indeksa: 8026/2018

Izjavljujem

da je doktorska disertacija pod naslovom

TERMOMETRIJA NA BAZI LUMINESCENCIJE TROVALENTNOG DISPROZIJUMA:
TEORIJSKO MODELOVANJE TERMOMETRIJSKIH PERFORMANSI

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

Potpis doktoranda

U Beogradu _____

Prilog 2.

Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada

Ime i prezime autora: Ana Martinović

Broj indeksa: 8026/2018

Studijski program: Primenjena fizika

Naslov rada: TERMOMETRIJA NA BAZI LUMINESCENCIJE TROVALENTNOG DISPROZIJUMA: TEORIJSKO MODELOVANJE TERMOMETRIJSKIH PERFORMANSI

Mentor: dr Aleksandar Ćirić

Potpisana: Ana Martinović

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu _____

Prilog 3.

Izjava o korišćenju

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

TERMOMETRIJA NA BAZI LUMINESCENCIJE TROVALENTNOG DISPROZIJUMA:
TEORIJSKO MODELOVANJE TERMOMETRIJSKIH PERFORMANSI

koja je moje autorsko delo.

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

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

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

Potpis doktoranda

U Beogradu _____

1. **Autorstvo.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence, čak i u komercijalne svrhe. Ovo je najslobodnija od svih licenci.
2. **Autorstvo – nekomercijalno.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
3. **Autorstvo - nekomercijalno – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela. U odnosu na sve ostale licence, ovom licencom se ograničava najveći obim prava korišćenja dela.
4. **Autorstvo – nekomercijalno – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca ne dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada.
5. **Autorstvo – bez prerada.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, bez promena, preoblikovanja ili upotrebe dela u svom delu, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela.
6. **Autorstvo – deliti pod istim uslovima.** Dozvoljavate umnožavanje, distribuciju i javno saopštavanje dela, i prerade, ako se navede ime autora na način određen od strane autora ili davaoca licence i ako se prerada distribuira pod istom ili sličnom licencom. Ova licenca dozvoljava komercijalnu upotrebu dela i prerada. Slična je softverskim licencama, odnosno licencama otvorenog koda.