

UNIVERZITET U BEOGRADU
TEHNOLOŠKO-METALURŠKI FAKULTET

Vesna M. Lojpur

**SINTEZA I SVOJSTVA IZVORA SVETLOSTI NA
BAZI ITRIJUM-OKSIDA DOPIRANIH JONIMA
RETKIH ZEMALJA**

doktorska disertacija

Beograd, 2013

UNIVERSITY OF BELGRADE

FACULTY OF TECHNOLOGY AND METALLURGY

Vesna M. Lojpur

**SYNTHESIS AND PROPERTIES OF RARE-EARTH
ION DOPED YTTRIUM-OXIDE LIGHT SOURCES**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2013

Mentori:

Prof. Dr Radoslav Aleksić

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Prof. Dr Miroslav D. Dramićanin

naučni savetnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

redovni profesor Fizičkog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

Članovi komisije:

1. Prof. Dr Petar Uskoković

redovni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

2. Prof. Dr Vesna Radojević

vanredni profesor Tehnološko-metalurškog fakulteta, Univerziteta u Beogradu

3. Dr Željka Antić

Naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke Vinča

Datum odbrane: _____, Beograd

Doktorska disertacija urađena je pod rukovodstvom prof. dr Miroslava D. Dramićanina, naučnog savetnika INN „Vinča“ i redovnog profesora Fizičkog fakulteta Univerziteta u Beogradu i prof. dr Radoslava Aleksića redovnog profesora Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu. Najiskrenije se zahvaljujem profesoru Dramićaninu za nesebičnu pomoć i podršku koju mi je pružio u izradi disertacije u svim njenim fazama. Veliku zahvalnost dugujem i profesoru Aleksiću koji je prihvatio da bude mentor ove teze, na veoma korisnim savetima.

Zahvaljujem se prof. dr Petru Uskokoviću, redovnom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu kao i prof. dr Vesni Radojević, vanrednom profesoru Tehnološko-metalurškog fakulteta Univerziteta u Beogradu na korisnim savetima i podršci.

Takođe, zahvaljujem se dr Željki Antić, naučnom saradniku INN „Vinča“ na stručnim savetima tokom izrade ove teze.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Lidiji Mančić, višem naučnom saradniku Instituta tehničkih nauka SANU, na velikoj pomoći tokom eksperimentalnog rada a posebno na doprinosu pri karakterizaciji materijala i strukturnom utičnjavanju.

Želela bih da se zahvalim svim kolegama iz laboratorije „Gama“ koji su na bilo koji način doprineli istraživanjima u ovoj tezi.

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

Vesna Lojpur

REZIME

Sinteza i svojstva izvora svetlosti na bazi itrijum-oksida dopiranih jonima retkih zemalja

Fosfori dopirani jonima retkih zemalja predstavljaju jednu od najznačajnijih klasa luminescentnih materijala. Među njima, itrijum oksid sa svojim veoma dobrim svojstvima, dopiran jonima lantanoida predstavlja odličan izbor za brojne primene ovih materijala. Zbog toga su metode sinteze za dobijanje nanočestica itrijum oksida sa tačno određenom strukturom i morfologijom od presudnog značaja za unapređenje funkcionalnih karakteristika materijala.

U okviru ove teze nanostrukturni prahovi na bazi itrijum oksida sintetisani su na četiri načina sledećim metodama: sprej piroliza, hidrotermalna metoda, metoda polimerno-kompleksnog rastvora i metoda samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi. Sintetisani su sistemi anti-štoks ($Y_2O_3:Yb^{3+}/Er^{3+}$, $Y_2O_3:Yb^{3+}/Ho^{3+}$, $Y_2O_3:Yb^{3+}/Tm^{3+}$) i štoks materijala ($Y_2O_3:Eu^{3+}$ i $Y_2O_3:Sm^{3+}$). Ispitana je struktura i fazni sastav sintetisanih prahova, uticaj različitih sinteza i njihovih procesnih parametara (temperatura i vreme termičkog tretmana) na morfologiju prahova. Analiziran je uticaj različitih dopanata i različitih međusobnih odnosa dopanata kod anti-štoks materijala, kao i različita koncentracija dopanata kod štoksovih materijala i njihov uticaj na optička svojstva. Merena su optička svojstva na niskim temperaturama u cilju određivanja potencijalne aplikacije materijala u termometriji.

Rendgeno-strukturna analiza svih sintetisanih prahova pokazala je da žareni uzorci imaju dobru kristaliničnost i odgovarajući fazni sastav. Svi sistemi kristalisali su u biksbitnoj fazi kubnog tipa sa prostornom grupom $Ia-3$. Strukturna utičnjavanja rađena su Ritveldovom metodom u programu Topas Akademik. Najmanja veličina kristalita za žarene uzorke dobijena je metodom polimerno-kompleksnog rastvora (~20 nm), dok je najveća dobijena pri sintezi metodom sprej pirolize (~ 130 nm).

Morfologija uzoraka snimana je na transmisivnom i skenirajućem elektronskom mikroskopu sa energetske-disperzionom spektroskopijom X-zraka. Utvrđeno je da se metodom sprej pirolize dobijaju sferne čestice veličine oko 600 nm koje se sastoje od primarnih čestica veličine oko 50 nm. Kod hidrotermalne sinteze na nižoj temperaturi žarenja (600 °C) dobijaju se čestice izduženog oblika sa dužinom oko 1 μm i širinom

oko 100 nm, dok su na višoj temperaturi žarenja (1100 °C) čestice štapićastog oblika i posledica su procesa kolizije sfernih nanočestica veličine oko 100 nm. Metoda polimerno-kompleksnog rastvora daje aglomerisane čestice sa veličinom od oko 30 nm. Metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi naknadnim termičkim tretmanom na temperaturama od 600-1100 °C morfologija čestica menjala se od štapićastog oblika širine oko 5-10 nm i dužine oko 100 nm pa sve do sfernog oblika čija je veličina čestica oko 50 nm.

Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom u vidljivom, bliskom infracrvenom i UV delu spektra. U svim anti-štoksovim sistemima emisijski spektri pri ekscitaciji od 978 nm pokazuju karakteristične pikove koji potiču od $f-f$ elektronskih prelaza jona aktivatora.

U sistemu $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ pokazano je kako se menja odnos crvene i zelene emisije sa različitim međusobnim odnosom dopanata Yb/Er (2, 5 i 10). Sve sintetske metode su pokazale da su najveće vrednosti vremena života emisije karakteristične za uzorak sa međusobnim odnosom dopanata Yb/Er 2.

U sistemu $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$ proučavan je uticaj Li^+ na efikasnost luminescencije i utvrđeno je da se pri njegovoj koncentraciji od 5 at % intenzitet luminescencije duplira. U svim štoksovim sistemima emisijski spektri pri ekscitaciji od 467 i 406 nm za europijum i samarijum, respektivno, takođe pokazuju karakteristične pikove koji potiču od $f-f$ elektronskih prelaza.

Merena je temperaturna zavisnost emisije anti-štoks sistema na niskim temperaturama u opsegu od 10-300 K i analizirana mogućnost njene primene za merenje temperature korišćenjem metode odnosa intenziteta. U poređenju sa literaturnim podacima svi ispitani uzorci pokazali su zavidne vrednosti osetljivosti pa se može reći da su pogodni za aplikaciju kao niskotemperaturni senzori.

Poredeći metode sinteze možemo reći da je metoda polimerno-kompleksnog rastvora najbolja sa aspekta prinosa materijala, kao i energetske efikasnosti sinteze. Nedostatak ove metode je značajna aglomeracija čestica. S druge strane, hidrotermalna sinteza omogućava dobijanje različitih morfologija čestica variranjem parametara sinteze i naknadnog termičkog tretmana. Ovom metodom ostvarena su najbolja funkcionalna svojstva, dok sa druge strane ona podrazumeva korišćenje specijalnih posuda, odnosno autoklava što zahteva posebne uslove sinteze.

Dobijene strukturne, morfološke i funkcionalne karakteristike neorganskih sistema na bazi itrijum oksida dopiranog jonima retkih zemalja pokazale su da su korišćenim metodama sinteze dobijeni materijali sa unapređenim funkcionalnim svojstvima.

Ključne reči: luminescentni materijali, itrijum-oksid, joni retkih zemalja, štoks materijali, anti-štoks materijali, termometrija

Naučna oblast: Nauka o materijalima

Uža naučna oblasti: Tehnologija materijala

UDK broj: 56-62 : 666.189.21 : 666.22

ABSTRACT

Synthesis and properties of rare-earth ion doped yttrium-oxide light sources

Phosphors doped with rare earth ions are a major class of luminescent materials. Among them, yttrium oxide with its excellent properties, doped with lanthanide ions represent a great choice for many applications of these materials. Therefore, the synthesis methods for obtaining nanoparticles with precisely defined structure and morphology are of crucial importance for the improvement of materials functional characteristics.

In this thesis, nanostructured powders based on yttrium oxide were synthesized by four different methods: spray pyrolysis, hydrothermal method, polymer-complex solution and self-propagating room temperature reaction. Following systems were made: up-convertors ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) and down-convertors ($\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ i $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$). The structure and phase composition of synthesized powders were examined, as well as the influence of different synthesis methods and process parameters (temperature and heat treatment time) on the morphology of powders. The investigation was also focused on the influence of different dopants and various ratios of dopants in an up-converter, different concentrations of dopants in down-converters and their impact on the optical properties. Emission properties at low temperatures were measured in order to determine the potential application of materials in luminescence thermometry based on luminescence intensity ratio method.

X-ray structural analysis of the synthesized powders showed that the annealed samples have good crystallinity and the corresponding phase composition. All systems are crystallized in the cubic bixbyite C-type phase with space group $Ia-3$. Structural refinement was performed by the Rietveld method in Topas Academic software. The minimum size of the crystallites in annealed samples is obtained by the polymer-complex solution method (~ 20 nm), while the highest was obtained in the spray pyrolysis synthesis (~ 130 nm).

The morphology of samples was recorded in transmission and scanning electron microscopy with energy-dispersive X-ray spectroscopy. It was found that with spray pyrolysis method obtained particles are spherical with size of about 600 nm and that

they consist of primary particles with size of 50 nm. Using hydrothermal synthesis at a lower annealing temperature (600 °C) obtained particles had elongated shape with a length of about 1 μm and a width of about 100 nm, while at the higher annealing temperature (1100 °C) particles were rod-shaped, which is a consequence of the collision process of spherical nanoparticles with size of approximately 100 nm. Polymer complex solution method gives agglomerated particles of about 30 nm. Self-propagating room temperature reaction method showed change in morphology at additionally thermally treated temperatures 600-1100 °C, from rod-shaped with width of about 5-10 nm and a length of about 100 nm, to a spherical shape with a particle size of about 50 nm.

The optical properties of the synthesized powders were investigated by photoluminescence spectroscopy in the visible, near-infrared and ultraviolet region of light spectrum. In all systems up-conversion emission spectra at excitation of 978 nm showed characteristic peaks arising from *f-f* electronic transitions of activator ions.

In the $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ system it is shown that with different ratio of dopants Yb/Er (2, 5 and 10) ratio of red and green emissions changes as well. In all synthesis methods it has been shown that the highest value of lifetimes is characteristic of sample with dopant ratio Yb/Er 2.

In the $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$ system, investigation of the influence of Li^+ on the luminescence efficiency was done and it was found that with a concentration of 5 at% intensity of luminescence is doubled.

For all down-converter systems, emission spectra at excitation of 467 and 406 nm for europium and samarium, respectively, also showed characteristic peaks arising from *f-f* transitions.

The temperature dependence of emission was measured on up-converted systems at low temperatures in the range of 10-300 K, and analyzed with respect of potential application of these systems for temperature measurements using the fluorescence intensity ratio method. In comparison with literature data, all examined samples showed remarkable sensitivity values so we can say that they are suitable for applications in low temperature sensors.

By comparing methods of synthesis it can be concluded that polymer-complex solution

is the best method in terms yield of material and energy efficiency also. The disadvantage of this method is significant agglomeration of particles. In contrast, hydrothermal synthesis allows obtaining different morphology by varying the synthesis parameters and subsequent thermal treatment. This method produced the best functional properties, but on the other hand, it involves the use of special vessels or autoclaves which requires special conditions of synthesis.

All structural, morphological and functional characteristics of inorganic systems based on yttrium oxide doped with rare earth ions have shown that the used methods of synthesis contributed obtaining materials with improved functional properties.

Keywords: luminescent materials, yttrium-oxide, rare earth ions, down-convertors, up-convertors, thermometry

Scientific field: Material Science

Major in : Technology of materials

UDC number: 56-62 : 666.189.21: 666.22

SADRŽAJ

1.UVOD.....	1
1.1. Fofori: definicija , značaj i primena.....	2
1.2. Fosfori na bazi retkih zemalja.....	4
1.2.1. Down-konvertori.....	5
1.2.2. Up-konvertori.....	5
1.2.3. Scintilatori.....	6
1.3. Aktuelnost teme.....	7
1.4. Motivacija i doprinos.....	8
Literatura.....	10
2. TEORIJSKI DEO.....	14
2.1. Prostiranje svetlosti kroz materiju.....	15
2.2. Luminescencija: definicija i tipovi.....	15
2.2.1. Fotoluminescencija.....	16
2.2.1.1. Fluorescencija.....	18
2.2.1.2. Fosforescencija.....	19
2.3. Luminescentn centri.....	21
2.4. Elektronske konfiguracije jona retkih zemalja, interakcije među njima.....	21
2.5. Dozvoljeni i nedozvoljeni elektronski prelazi, selekciona pravila, inteziteti elektronskih prelaza.....	26
2.6. Pojam „domaćina“ i luminescentnog aktivatora.....	27
2.7. Seskvioksidi retkih zemalja i njihova svojstva.....	29
2.8. Itrijum oksid, struktura, elektronska konfiguracija, energetski procep.....	33
2.9. Metode sinteze Y_2O_3	35
2.9.1.Sinteza aerosol dekompozicije.....	35
2.9.2. Metoda sagorevanja.....	40
2.9.3. Hidrotermalna metoda.....	43
2.9.4. Samostalno propagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi.....	45
2.9.5. Sol-gel metoda.....	45
2.9.6. Poliol metoda.....	49
2.9.7. Precipitacija i ko-precipitacija.....	51
2.9.8. Reakcija u čvrstom stanju.....	52

2.9.9. Metoda reversne micle.....	53
2.10. Nukleacija i rast kristala.....	54
2.11. Up i down konverzija-mehanizmi.....	55
2.11.1. Principi i tipovi up-konvertorskih procesa.....	55
2.11.2. Principi i tipovi down-konvertorskih procesa.....	62
Literatura.....	64
3. EKSPERIMENTALNI DEO.....	71
3.1. Materijali i hemikalije korišćene u radu.....	72
3.2. Opis procedura za sintezu Y_2O_3	73
3.2.1. Sintaza aerosol dekompozicije.....	74
3.2.2. Metoda sagorevanja.....	77
3.2.3. Hidrotermalna sinteza.....	79
3.2.4. Samostalno propagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi.....	81
3.3. Opis eksperimentalnih procedura korišćenih za karakterizaciju materijala.....	83
3.3.1. Određivanje faznog sastava.....	83
3.3.2. Određivanje morfologije i faznog sastava.....	84
3.3.2.1. Skening elektronska mikroskopija (SEM, EDAX, FE-SEM).....	84
3.3.2.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, HRTEM, STEM, EDS).....	85
3.3.3. Furijeova transformacija - Infracrvena spektroskopija.....	85
3.3.4. Funkcionalne karakteristike.....	86
3.3.4.1. Fotoluminescentna merenja.....	86
3.3.4.2. Određivanje vremena života pobuđenih energetskih stanja.....	86
Literatura.....	88
4. REZULTATI.....	89
4.1. Struktura i morfologija sintetisanih prahova.....	90

4.1.1. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$	90
4.1.1.1. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenog sprej pirolizom.....	90
4.1.1.2. Morfološke karakteristike sistema dobijene sprej pirolizom.....	92
4.1.1.3. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenih hidrotermalnom metodom.	96
4.1.1.4. Morfološke karakteristike sistema dobijenih hidrotermalnom metodom...	97
4.1.1.5. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora.....	98
4.1.1.6. Morfološke karakteristike dobijene metodom polimerno-kompleksnog rastvora.....	99
4.1.1.7. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenih metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi.....	100
4.1.1.8. Morfološke karakteristike dobijene metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi	103
4.1.2. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$	104
4.1.2.1. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenog sprej pirolizom.....	104
4.1.2.2. Morfološke karakteristike sistema dobijenih sprej pirolizom.....	105
4.1.2.3. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora.....	106
4.1.2.4. Morfološke karakteristike sistema dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora	108
4.1.2.5. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenih metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi	109
4.1.3. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$	111
4.1.3.1. Rendgeno-struktura analiza sistema dobijenog sprej pirolizom.....	111
4.2. Luminescentna svojstva.....	113
4.2.1. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$	113
4.2.2. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$	128
4.2.3. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$	135
4.2.4. Sistem $Y_2O_3:Eu^{3+}$	139

4.2.5. Sistem $Y_2O_3:Sm^{3+}$	141
4.3. Korelacija strukturnih, morfoloških i luminescentnih svojstava.....	143
4.4. Temperaturska zavisnost emisije.....	149
4.4.1. Sistem $Y_2O_3 :Yb^{3+}, Er^{3+}$ dobijen hidrotermalnom metodom.....	150
4.4.2. Sistem $Y_2O_3 :Yb^{3+}, Er^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize.....	154
4.4.3. Sistem $Y_2O_3 :Yb^{3+}, Ho^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize.....	156
4.4.4. Sistem $Y_2O_3 :Yb^{3+}, Tm^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize.....	158
Literatura.....	161
5. ZAKLJUČAK.....	165

1.UVOD

1.1. Fosfori : definicija, značaj i primena

Fosfori su klasa luminescentnih materijala koji ispoljavaju fenomen fosforescencije. Luminescencija se definiše kao pojava gde su elektronski nivoi supstance pobuđeni nekom vrstom spoljašnje energije koja se zatim odaje kao svetlost. Ta svetlost ne uključuje samo elektromagnetne talase u vidljivom delu spektra od 400-700 nm, već i susedne, UV i bliske infracrvene oblasti.

Prvi neorganski luminescentni materijali pronađeni su u prirodi i poznati su još u desetom veku kada su Japanci otkrili fosforescentne boje školjki. Početkom sedamnaestog veka alhemičar Kaskiarolo iz Bolonje u Italiji otkrio je stenu koja noću svetli crvenom bojom nakon što je bila izložena sunčevom svetlošću. U to vreme luminescentni materijali su se koristili samo u dekorativne svrhe.

Naučna istraživanja fosfora imaju istoriju dugu preko sto godina. Prvi prototip fosfora ZnS, koji predstavlja i danas veoma važan materijal koji se koristi za katodne cevi televizora, napravio je Francuski hemičar još 1866. godine. Početkom dvadesetog veka, Filip Lenard je sa saradnicima prvi utvrdio principe sinteze fosfora na bazi alkalnih halkogenida (sulfida i selenida) i cink-sulfida ubacujući u njihovu strukturu metalne nečistoće. Osim metalnih jona koristili su se i joni retkih zemalja i ispitivala njihova luminescentna svojstva. Nakon Drugog svetskog rata, usled razvoja fizike čvrstog stanja i atomske fizike, napredovanja u razumevanju optičke spektroskopije pogotovo u jonima prelaznih metala i retkih zemalja, pojačana su istraživanja i razvoj fosfornih materijala. Do danas, razvijen je veliki broj luminescentnih materijala sa odličnim optičkim svojstvima i širokom primenom.

Istraživanje fosfora i njihova primena zahteva poznavanje brojnih oblasti nauke i tehnologije. Luminescentni materijali imaju veoma široku aplikaciju i prisutni su u našem svakodnevnom životu. Najznačajnije primene fosfora su: (1) izvori svetlosti kao što su fluorescentne lampe; (2) displeji (katodne cevi, plazma displeji) i (3) detektori visokoenergetskog zračenja. Osim toga fosfori se primenjuju za izradu čvrstotelnih lasera, detektora infracrvenog zračenja, bio-proba, zaštita od falsifikovanja novčanica i dokumenata itd.

Najčešće korišćeni fosfori, njihova primena i boja emisije dati su u tabeli 1.1.

UVOD

Tabela 1.1. Primena fosfornih materijala

Boja emisije	Katodne cevi	Plazma displeji	Fluorescentne lampe	Scintilatori
Plava	ZnS:Ag [1]	BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ [5]	Ba ₃ MgSi ₂ O ₈ :Eu ²⁺ [10]	NaI:Ti ⁺ [21]
		BaMgAl ₁₀ O ₁₇ :Eu ²⁺ , Mn ²⁺	Sr ₄ Al ₁₄ O ₂₅ :Eu ²⁺ [11]	Ba(F,Br):Eu ²⁺ [21]
		[6]	Sr ₃ (PO ₄) ₅ Cl:Eu ²⁺ [12]	LaBr ₃ :Ce ³⁺ [22]
			CaWO ₄ [13]	Bi ₄ Ge ₃ O ₁₂ [23]
				Gd ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺ /Lu ₂ SiO ₅ :Ce ³⁺
				[24]
				LuAlO ₃ :Ce ³⁺ [25]
				YTbO ₄ :Nb ⁵⁺ [21]
Zelena	ZnS:Cu ⁺ , Au ⁺ , Al ³⁺ [2] ZnS:Cu ⁺ , Al ³⁺ [3]	BaAl ₁₂ O ₁₉ :Mn ²⁺ [7]	GdMgB ₅ O ₁₀ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ [14]	CsI:Ti ⁺ [26]
		Zn ₂ SiO ₄ :Mn ²⁺ [8]	LaPO ₄ :Ce ³⁺ , Tb ³⁺ [15]	Gd ₂ O ₂ S:Tb ³⁺ [27]
			CeMgAl ₁₁ O ₁₉ :Tb ³⁺ [16]	
Žuta			Y ₃ Al ₅ O ₁₂ :Ce ³⁺ [17]	
Crvena	Y ₂ O ₂ S:Eu ³⁺ [4]	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ [9]	Y ₂ O ₃ :Eu ³⁺ [18]	
			Y(P,V)O ₄ :Eu ³⁺ [19]	
Bela			Ca ₅ (PO ₄) ₃ (F,Cl):Sb ³⁺ , Mn ²⁺ [20]	

1.2. Fosfori na bazi retkih zemalja

Elementi lantanoida (Ln^{3+}) nazivaju se i elementima retkih zemalja. Zapravo, oni uopšte nisu retki i mogu se u velikim količinama naći u zemljinoj kori. Joni ovih elemenata imaju mnogo pobuđenih nivoa koji im omogućavaju apsorpciju i emisiju fotona od ultraljubičaste do infracrvene oblast. Svaki jon lantanoida daje različitu boju u vidljivom delu spektra koja je posledica karakterističnih energetskih prelaza između pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja.

Fizičke osobine materijala domaćina sa nanometarskim dimenzijama značajno se razlikuju od materijala mikronskih dimenzija¹ što može značajno uticati na optička svojstva jona dopanta. Tako npr. smanjenje veličine čestica pruža mogućnost modifikacije vremena života intermedijarnih nivoa, kontrolu prostorne distribucije jona dopanta u nano oblasti koja rezultira pojačanjem emisije na određenoj talasnoj dužini i efikasnim prenosom energije. Nanomaterijali mogu da smanje neželjeno rasejanje svetlosti kada su njihove veličine daleko manje od talasne dužine upadne svetlosti. Odgovarajućom kontrolom veličine, distribucije, uniformnosti i površine nanomaterijala moguće je poboljšati optičke performanse materijala. Odnos površine prema zapremini nanočestica značajno je veći nego kod mikrometarskih materijala, pa se veliki broj dopantskih jona nalazi blizu površine. U takvom asimetričnom kristalnom okruženju njihova emisija se razlikuje od emisije iz regularnih kristalografskih položaja.

Fosfori dopirani jonima retkih zemalja odličan su izbor za mnoge primene. Među njima, jedan od najznačajnijih predstavnika jeste itrijum oksid. Njegova svojstva, veliki energetski procep, visoka temperatura topljenja, hemijska stabilnost, velika toplotna provodnost i mala energija fonona, čine ga idealnom matricom u koju se ugrađuju joni retkih zemalja [28]. Kada je dopiran trovalentnim jonima Eu i Tb efikasno emituje crvenu i zelenu svetlost pod pobudom visokoenergetskog zračenja (gama, X ili ultraljubičasti zraci), dok dopiran dvovalentnim jonima Eu emituje plavu svetlost. U slučaju dopiranja trovalentnim jonima Er, Ho, Nd i Tm moguće je ostvariti emisiju bliskoj infracrvenoj oblasti. Sa istim jonima moguće je i dobiti emisiju u ultraljubičastoj, plavoj, zelenoj i crvenoj oblasti spektra nakon pobude u bliskom

¹ Materijal mikronskih dimenzija – eng. bulk

infracrvenom delu spektra. Kao rezultat toga, luminescentni materijali koji se aktiviraju jonima Ln^{3+} imaju široku primenu kao čvrstotelni laseri, luminescentne lampe, ekrani, optička vlakna za telekomunikacione sisteme i druge fotonske uređaje [29-31].

Forfori na bazi retkih zemalja se prema mehanizmima luminescencije mogu podeliti na:

- „Down“-konvertore, odnosno štoks² materijale
- „Up“-konvertore, odnosno anti-štoks materijale i
- Scintilatore

1.2.1. Down-konvertori

Down-konverzija jeste proces pri kome nanočestice apsorbuju fotone više energije a emituju fotone niže energije, odnosno apsorbuju u UV oblasti elektromagnetnog spektra a emituju u vidljivoj ili infracrvenoj oblasti. Posebna klasa ovih materijala može imati svojstvo kvantnog sečenja³ gde se jedan apsorbivani foton veće energije deli na dva fotona niže energije.

Nanočestice down-konvertora sintetisane su u različitim neorganskim matricama kao što su LaPO_4 , LaF_3 , NaF_4 , Y_2O_3 , CePO_4 itd i dopirani su različitim jonima lantanoida kao što su Eu^{3+} , Yb^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+} , Er^{3+} , Nd^{3+} [32-34]. Primena ovih materijala usmerena je na elektronsku industriju, optičke pojačavače, lasere itd.

1.2.2. Up-konvertori

Up-konverzija predstavlja nelinearni optički proces u kome sukcesivna apsorpcija dva ili više fotona dovodi do emisije svetlosti na kraćoj talasnoj dužini od pobudne. Važni zahtevi za up-konvertorske materijale dugo vreme života pobuđenih nivoa, raspored energetske nivoa sa sličnim energetskim rastojanjem, prisutni su u pojedinim jonima d i f elemenata. Veliki broj matrica koje su dopirane jonima prelaznih metala pokazuju

² Štoks- eng. Stokes

³ Quantum cutting

svojstva up-konverzije. Matrice dopirane aktinoidima takođe su proučavane u svojstvu up-konverzije međutim, ovi sistemi zahtevaju niske temperature, pokazuju slabe optičke osobine, uglavnom su radioaktivni, pa su danas predmet osnovnih istraživanja. Najefikasniji up-konvertorski sistemi, čak i na sobnoj temperaturi, prisutni su u čvrstim materijalima koji su dopirani jonima lantanoida.

Principi up-konverzije otkriveni su još pre četrdeset godina. Međutim, sve dok efikasni izvori ekscitacije u infracrvenoj oblasti nisu postali dostupni, up-konverzija nije igrala važnu ulogu. Štaviše, efikasnost up-konverzije kod prvih primera bila je veoma slaba. Situacija se međutim promenila kada je otkriveno da se energija može preneti mnogo efikasnije ukoliko se koristi jon ko-dopant. Još 1966 godine Auzel je pokazao na $\text{CaWO}_4:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ a Vudvord na natrijum silikatu dopiranom Er^{3+} prednosti korišćenja ko-dopanata u up-konvertorskim sistemima [35,36].

U slučaju up-konvertorskih procesa na bazi jona dopanta Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+} najčešće korišćen ko-dopant na talasnoj dužini oko 980 nm je jon Yb^{3+} . Energetski nivoi jona dopanta i ko-dopanta imaju potrebne energetske razlike koje dozvoljavaju međusobni prenos energije, stvarajući najefikasnije up-konvertorske materijale. Poseban značaj ovih materijala jeste moguća primena za izgradnju bioloških markera s obzirom da su tkiva transparentna u oblasti talasnih dužina od 700 do 1000 nm, pa se up-konvertujući materijali mogu primenjivati za detekciju tumora [37, 38].

1.2.3. Scintilatori

Scintilatori su materijali koji α , β i γ zračenje pretvaraju u vidljivu oblast. Kada materijali apsorbuju jonizujuće zračenje, deo energije pobuđuje atome na viša energetska stanja odakle se emituje vidljiva svetlost. Inteziteti i trajanje pojedinačne scintilacije su veoma mali, pa se zbog toga koriste pojačavači ili fotomultiplikatori. Da bi scintilatori bili efikasni moraju zadovoljiti sledeće zahteve: (1) brza deekscitacija, (2) velika efikasnost emitovanja UV ili vidljivog svetla, (3) transparentnost materijala. Najčešće se koriste neorganski i plastični scintilatori a zatim i scintilatori na bazi keramike, stakla kao i organski scintilatori [21].

Neorganski scintilatori koriste se u medicinskoj dijagnostici još od 1958. godine kada se dogodila revolucija u nuklearnoj medicini sa konstrukcijom γ kamere. U medicinske svrhe koristi se i jednofotonska kompjuterska tomografija X-zraka još od 1973 godine i pozitronska (koristi fotonski par) emisiona tomografija koja je u upotrebi od 1975 godine [39].

Takođe, danas poznati scintilatori su CdWO_4 , PbWO_4 , $\text{Lu}_2\text{SiO}_5:\text{Ce}^{3+}$, $\text{CsI}:\text{Ti}^+$, $(\text{Y}_x\text{Gd}_{1-x})_2\text{O}_3:\text{Ce}^{3+}$ itd. Itrijum-gadolinijum oksid dopiran Eu^{3+} predstavlja jedan od najčešće korišćenih crvenih fosfora u proizvodnji keramičkih scintilatora za kompjutersku tomografiju [40].

1.3. Aktuelnost teme

Život u 21. veku ne bi bio isti bez elemenata retkih zemalja i prelaznih metala. Mobilni telefoni, laptopovi, televizori, hibridni automobili, solarne ćelije i još mnogo drugih proizvoda umnogome zavise od retkih zemalja. Prema najnovijim istraživanjima, svetska potražnja za ovim elementima progresivno raste, a sa neprestanim globalnim rastom srednje klase, pogotovo u Kini, Indiji i Africi, potražnja će se nastaviti. Proizvodi visoke tehnologije i tehnologija obnovljivih izvora energije ne mogu da funkcionišu bez elemenata retkih zemalja. Veliki broj retkih metala koriste se u nikl-metal hibridnim baterijama, koje se koriste za napajanje električnih vozila i mnoge druge proizvode; itrijum je nepohodan za televizore u boji, gorive ćelije, fluorescentne lampe; europijum za kompaktne fluorescentne sijalice, ekrane televizora, mobilnih telefona; cerijum i lantan se koriste u katalizatorima itd.

Da bi se držao neprestani korak sa najnovijim tehnologijama upotreba materijala koji u svom sastavu imaju retke metale gotovo je neizbežna. Luminescentni materijali su se konvencionalno dobijali reakcijama u čvrstoj fazi gde je veoma teško kontrolisati morfologiju i održati uniformni sastav čestica. Sa druge strane, metode sinteze koje se odvijaju u rastvoru poseduju niz prednosti kao što su bolje mešanje prekursora, veću čistoću i homogenost čestica itd. Savremena tehnologija zahteva tačno određena

svojstva materijala kao što su sjajnost, rezolucija, raspodela spektralne energije i vreme života. Ova svojstva uslovljena su strukturom i morfologijom i posledica su različitih metoda sinteze. Razvojem novih, pouzdanih i unapređenih metoda sinteze mogu se dobiti materijali sa poboljšanim funkcionalnim karakteristikama i poboljšati postojeći proizvodi što predstavlja stalni izazov u istraživanju ovih materijala.

1.4. Motivacija i doprinos

Usled brzog napretka u nanotehnologijama, a posebno zbog razvoja novih metoda za sintezu nanomaterijala, raste interes za ispitivanje svojstava i primene nanostrukturnih materijala dopiranih jonima retkih zemalja. Mnoge aplikacije koje obuhvataju lasere, infracrvene kvantne brojače, nove generacije osvetljenja i displeja, bioloških markera, jasno nalazu značajnu naučnu pažnju. Kako su neke od ovih primena još uvek u fazi projektovanja, dalja fundamentalna istraživanja u oblasti up-konvertorske spektroskopije i dalje su potrebna.

U ovoj doktorskoj disertaciji proučavani su izvori svetlosti na bazi itrijum-oksida dopiranog jonima retkih zemalja i njihova potencijalna primena u modernim optoelektronskim napravama. Primena ovih materijala zahteva posedovanje tačno određenih funkcionalnih karakteristika sintetisanih prahova, pa je razvijanje i unapređivanje pouzdanih metoda sinteze od velikog značaja.

Ispitivani up-konvertorski materijali su:

- Y_2O_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ sa različitim odnosom dopanata (2, 5 i 10),
- Y_2O_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, sa različitim odnosom dopanata (1, 2, 5, 10 i 15) i
- Y_2O_3 : $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, sa odnosom 5

kao i down-konvertori:

- Y_2O_3 : Eu^{3+} sa različitim koncentracijama dopanta (1, 3, 5 i 7 at %) i
- Y_2O_3 : Sm^{3+} sa različitim koncentracijama dopanta (0.1, 0.2, 0.5, 1 i 2 at %).

Korišćene su četiri vrste sinteze materijala i to sprej piroliza, hidrotermalna sinteza, metoda polimerno-kompleksnog rastvora i samostalno-propagirajuća reakcija na sobnoj temperaturi sa ciljem dobijanja luminescentnih materijala sa poboljšanim optičkim karakteristikama u odnosu na slične materijale koji se mogu naći u literaturi.

Ispitivana je struktura sintetisanih prahova, uticaj procesnih parametara različitih sinteza (temperatura i vreme termičkog tretmana) na morfologiju prahova. Analiziran je uticaj različitih dopanata kao i različiti međusobni odnosi dopanata kod up-konvertora, kao i različita koncentracija dopanata kod down-konvertora i njihov uticaj na optička svojstva. Merena su optička svojstva na niskim temperaturama u cilju određivanja potencijalne aplikacije materijala u termometriji.

Metode karakterizacije koje su se koristile su sledeće:

- određivanje faznog sastava difrakcijom X-zraka (XRD),
- morfološke i hemijske karakteristike prahova određene su korićenjem skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije (SEM/EDS, TEM/EDS, STEM).
- Infracrvena spektroskopija- Furijeova transformacija
- Funkcionalna karakterizacija određena je fotoluminescentnim ispitivanjima koja su obuhvatila emisione spektre na sobnoj i niskim temperaturama (10-300 K), određivanje vremena života emisije i zavisnost inteziteta emisije od snage.

Određene su optimalne sintetske procedure sa tačno definisanim procesnim parametrima za dobijanje materijala sa zahtevanim faznim sastavom i strukturom. Gore navedenim metodama sinteze dobijeni su materijali na bazi itrijum oksida dopiranog jonima retkih zemalja sa poboljšanim luminescentnim svojstvima.

Literatura

- [1] S.W. Choi, S.H. Hong, Nanoscale ZnO and Al-Doped ZnO coating on ZnS:Ag phosphors and their cathodoluminescent properties, *Journal of American Ceramic Society* 91 (2008) 451-455
- [2] S.H. Chen, A.P. Greeff, H.C. Swart, Degradation of ZnS:Cu,Al,Au phosphor powder in different gas mixtures, *Journal of Luminescence* 109 (2004) 93-102
- [3] S.J. Lee, J.E. Jang, Y.W. Jin, G.S. Park, H.S. Park, N.H. Kwon, Y.J. Park, J.E. Jung, N.S. Lee, J.B. Yoo, J.H. You, J.M. Kim, Structure and luminescence properties of the ZnS:Cu, Al phosphor for low voltage excitation, *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001) 139-141
- [4] M. Itoh, L. Ozawa, Cathodoluminescent phosphors, *Annual reports on the progress of chemistry- section C*, 102 (2006) 12-42
- [5] J. Zhou, Y. Wang, B. Liu, J. Liu, Photoluminescence properties of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺ phosphor prepared by the flux method, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 995-1001
- [6] W.Wang, B. Liu, Y. Wang, Z. Zhang, Y. Chen, L. Wei, Morphology control and photoluminescence of BaMgAl₁₀O₁₇:Eu²⁺,Mn²⁺ phosphors prepared by flux method, *Materials Letters* 65 (2011) 3580-3582
- [7] V. Singh, R.P.S. Charkadhar, J.L.Rao, I. Ko, H.Y. Kwak, Luminescencen and EPR studies of Eu²⁺ doped BaAl₁₂O₁₉ blue light emitting phosphors, *Journal of Luminescence* 130 (2010) 206-210
- [8] X. Yu, Y. Wang, Synthesis and photoluminescence improvement of monodispersed Zn₂SiO₄:Mn²⁺ nanophosphors, *Journal of Alloys and Compounds* 497 (2010) 290-294
- [9] M.K. Devaraju, S.Yin, T. Sato, Eu³⁺:Y₂O₃ microspheres and microcubes: A supercritical synthesis and characterisation, *Inorganic Chemistry* 50 (2011) 4698-4704
- [10] J.S. Kim, S.W. Mho, Y.H. Park, J.C. Choi, H.L. Park, G.S. Kim, White-light-emitting Eu²⁺ and Mn²⁺-codoped silicate phosphors synthesized through combustion synthesis, *Solid State Communication* 136 (2005) 504-507
- [11] S.H. Han, Y.J. Kim, Luminescent properties of Ce and Eu doped Sr₄Al₁₄O₂₅ phosphors, *Optical Materials* 28 (2006) 626-630
- [12] Phosphor handbook (ed. W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto), CRC Press, Boca

Raton

- [13] S. Chen, J. Li, X. Chen, J. Hong, Z. Xue, X. You, Solvothermal synthesis and characterization of crystalline CaWO₄ nanoparticles, *Journal of Crystal Growth* 253 (2003) 361-365
- [14] C.K. Lin, M. Yu, M.L. Pang, J. Lin, Photoluminescent properties of sol-gel derived (La,Gd)MgB₅O₁₀:Ce³⁺Tb³⁺ nanocrystalline thin films, *Optical Materials* 28 (2006) 913-918
- [15] L. Zhiqi, R. Le, Z. Zhaowu, C. Dali, Z. Na, L. Minglai, C. Meisheng, H. Xiaowei, Synthesis of LaPO₄:Ce,terbium by co-precipitation method, *Journal of Rare Earths* 24 (2006) 137-140
- [16] J.L. Sommerdijk, J.M.P.J. Verstegen, Decay of the Ce³⁺ luminescence of LaMgAl₁₁O₁₉:Ce³⁺ and CeMgAl₁₁O₁₉ activated with Tb³⁺ or Eu³⁺, *Journal of Luminescence* 14 (1976) 91-99
- [17] A. Katelnikovas, P. Vitta, P. Pobedinskas, G. Tamulaitis, A. Zukauskas, J.E. Jorgensen, A. Kareiva, Photoluminescence in sol-gel-derived YAG:Ce phosphors, *Journal of Crystal Growth* 304 (2007) 361-368
- [18] S. Zhong, S. Wang, Q. Liu, Y. Wang, S. Wang, J. Chen, R. Xu, L. Luo, Y₂O₃:Eu³⁺ microstructures: Hydrothermal synthesis and photoluminescent properties, *Materials Research Bulletin* 44 (2009) 2201-2205
- [19] C.H. Han, S.J. Kim, Preparation and luminescence properties of Y(P,V)O₄:Eu³⁺ phosphor using impregnation method, *Journal of Korean Ceramic Society* 48 (2011) 565-570
- [20] A.M. Srivastava, C.R. Ronda, Phosphors, *The Electrochemical Society Interface* (2003) 48-51
- [21] W. M.Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, Phosphor Handbook 2nd Edition, CRC Press, New York, 2006
- [22] H.T. Van Dam, S. Seifert, W. Drozdowski, P. Dorenbos, D.R. Schaart, *IEEE Transactions on Nuclear Science* 59 (2012) 656-664
- [23] W. Chewpraditkul, K. Sreebunpeng, M. Nikl, J.A. Mares, K. Najezchleb, A. Phunpueok, C. Waranak, Comparison of Lu₃Al₅O₁₂:Pr³⁺ and Bi₄Ge₃O₁₂ scintillators for gamma-ray detection, *Radiation Measurement* 47 (2012) 1-5

- [24] K. Kamada, T. Yanagida, J. Pejchal, M. Nikl, T. Endo, K. Tsutumi, Y. Fujimoto, A. Fukabori, A. Yoshikawa, Scintillator-oriented combinatorial search in Ce-doped $(Y,Gd)_3(Ga,Al)_5O_{12}$ multicomponent garnet compounds, *Journal of Physics D: Applied Physics* 44 (2011) 505104
- [25] H.G. Liu, W.C. Zheng, W.L. Feng, W.Q. Yang, Investigation of the optical spectra and EPR g factors for $LuAlO_3:Ce^{3+}$ crystal, *Physica B: Condensed Matter* 405 (2010) 1055-1057
- [26] S.G. Singh, M. Tyagi, D.G. Desai, A.K. Chauhan, S.C. Gadkari, Influence of after-growth thermal treatments on crystal defects revealed by daylight induced coloration and afterglow in CsI:Tl scintillators, *AIP Conference Proceedings* 1313 (2010) 337-339
- [27] A.A. da Silva, M.A. Cebim, M.R. Davolos, Excitation mechanisms and effects of dopant concentration in $Gd_2O_3:Tb^{3+}$ phosphor, *Journal of Luminescence* 128 (2008) 1165-1168
- [28] D. Matsuura, H. Hattori, A. Takano, Upconversion luminescence properties of Y_2O_3 nanocrystals doped with trivalent rare-earth ions, *Journal of Electrochemical Society* 152 (2005) 39-42
- [29] E. Heumann, S. Bar, K. Rademaker, G. Huber, S. Butterworth, A. Deining, W. Seelert, Semiconductor-laser-pumped high power upconversion laser, *Applied Physics Letters* 88 (2006) 061108
- [30] A. Rapaport, J. Milliez, M. Bass, A. Cassanho, H. Jenssen, *Review of the properties of up-conversion phosphors for new emissive displays*, *IEEE/OSA Journal of display technology* 2 (2006) 66-78
- [31] C. Li, B. Dong, C. Ming, M. Lei, Application to temperature sensor based on green up-conversion of Er^{3+} doped silicate glass, *Sensors* 7 (2007) 2652-2659
- [32] J.R. DiMaio, B. Kokuoz, J. Ballato, White light emissions through downconversion of rare earth doped LaF_3 nanoparticles, *Optics Express* 14 (2006) 11412-11417
- [33] K. Kompe, H. Borchert, J. Storz, A. Lobo, S. Adam, T. Moller, M. Haase, Green-emitting $CePO_4:Tb/LaPO_4$ core-shell nanoparticles with 70% photoluminescence quantum yield, *Angewandte Chemie – International Edition* 42 (2003) 5513-5516
- [34] K. Riwozki, H. Meyssamy, A. Kornowski, M. Haase, Liquid-phase synthesis of doped nanoparticles : colloids of luminescing $LaPO_4:Eu$ and $CePO_4:Tb$ particles with

narrow particle size distribution, *Journal of Physical Chemistry B* 104 (2000) 2824-2828

[35] F. Auzel, Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids *Chemical Review* 104 (2004) 139–174

[36] D.R. Gamelin, H.U. Gudel, Design of luminescent inorganic materials: new photophysical processes studied by optical spectroscopy, *Accounts of Chemical Research* 33 (2000) 235–242

[37] F. Wang, W.B. Tan, Y. Zhang, X. Fan, M. Wang, Luminescent nanomaterials for biological labelling, *Nanotechnology* 17 (2006) 1-13

[38] M. Wang, G. Abbieni, A. Clevenger, C. Mao, S. Xu, Up-conversion nanoparticles: synthesis, modification and biological application, *Nanotechnology, Biology and Medicine* 7 (2011) 710-729

[39] C. Ronda, Luminescence Wiley-VCH GmbH & Co, KgaA, Weinheim (2008)

[40] S.J. Duclos, C.D. Greskovich, R.J. Lyons, J.S. Vartuli, D.M. Hoffman, R.J. Riedner, M.J. Lynch, Development of the HiLight scintillator for computed tomography medical imaging, 2003 *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section A* 505 (2003) 68-71

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Prostiranje svetlosti kroz materiju

Prilikom interakcije elektromagnetnog zračenja sa materijom deo energije se prelama odnosno reflektuje sa površine objekta, deo se prostire kroz njega dok deo svetlosti prolazi kroz objekat. Pojave koje se javljaju prilikom prostiranja svetlosti kroz materiju su:

- *Refrakcija* (prelamanje) svetlosti koja predstavlja promenu smera kretanja svetlosti, a posledica je promene brzine svetlosti. Dešava se na granicama dve površine koje imaju različite optičke gustine. Upadni i prelomni zrak zajedno sa normalom leže u istoj ravni.
- *Apsorpcija* predstavlja pojavu pri kojoj se elektron pobuđuje iz osnovnog u više energetske stanje pod uticajem elektromagnetnog zračenja. Apsorpcijom se intenzitet svetlosti koja prolazi kroz materiju smanjuje, a neapsorbovana svetlost se transmituje odnosno prolazi kroz materiju.
- *Rasejanje* je pojava pri kojoj svetlost u interakciji sa materijom menja pravac i smanjuje intenzitet. Ukoliko je frekvencija rasejane svetlosti nepromenjena rasejanje je elastično, dok se kod neelastičnog rasejanja javlja razlika u frekvenciji elektromagnetnog zračenja usled preuzimanja ili predavanja dela energije materiji.
- *Luminescencija* je pojava pri kojoj pod uticajem spoljašnjeg izvora energije na materiju dolazi do interakcije sa molekulima i spontane emisije svetlosti.

2.2. Luminescencija : Definicija i tipovi

Luminescencija (od latinske reči lumen, luminis = svetlost) predstavlja pojavu zračenja svetlosti odnosno fotona koji nisu u toplotnoj ravnoteži sa okolinom. Kada materijal primi određenu količinu energije, dolazi do njegovog pobuđivanja i naknadne emisije, koja je posledica relaksacije sistema odnosno njegovog vraćanja u osnovno stanje. Prema poreklu pobude luminescenciju možemo podeliti na :

- **Fotoluminescenciju**; nastaje nakon apsorpcije elektromagnetnog zračenja. U zavisnosti od trajanja svetlosti može se podeliti na *fluorescentnu* luminescenciju (brza pojava) i *fosforescentnu* luminescenciju (pojava sa dužim trajanjem) [1].
- **Katodoluminescenciju**; nastaje kao posledica interakcije snopa elektrona sa tankim slojem fluorescentne supstance kojom su presvučeni ekrani katodnih cevi. Može se sresti kod televizora, monitora, neonskog svetla itd.
- **Hemoluminescenciju**; nastaje direktnim pretvaranjem hemijske energiju u svetlosnu u hemijskim reakcijama.
- **Bioluminescenciju**; nastaje u živim organizmima, npr. meduze, svici. Predstavlja oblik hemoluminescence.
- **Kristaloluminescenciju**; nastaje u procesima kristalizacije.
- **Triboluminescenciju**; nastaje pod dejstvom mehaničke energije; neki materijali svetle pri udaru ili kad se ogrebu.
- **Elektroluminescenciju**; nastaje usled izlaganja materijala električnom polju.
- **Radioluminescenciju**; nastaje kao posledica jonizujućeg zračenja.
- **Termoluminescenciju**; nastaje pod dejstvom toplotne energije; toplota nije primaran izvor energije, već samo okidač za oslobađanje energije koja je prvobitno došla iz drugog izvora.
- **Sonoluminescenciju**; nastaje usled delovanja ultrazvučnih talasa u tečnostima [2].

2.2.1. Fotoluminescencija

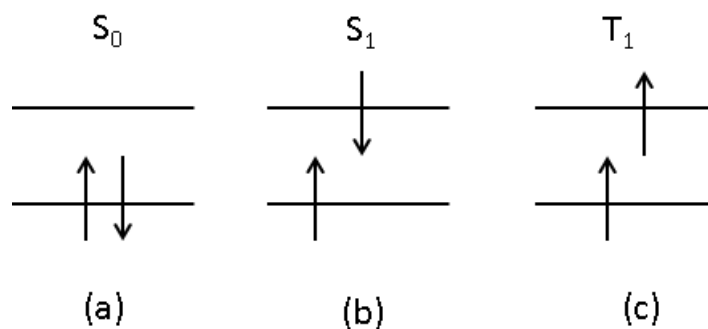
Fotoluminescencija (PL)¹ najčešće se definiše kao proces u kome supstanca apsorbuje fotone (elektromagnetno zračenje) više energije, a zatim pri deekscitaciji emituje svetlost niže energije. Period između apsorpcije i emisije je veoma kratak, reda veličine oko 10 nanosekundi. Proces deekscitacije se može odigrati mehanizmima spoljašnjeg i unutrašnjeg prenosa energije. Kod spoljašnjih prenosa energije, prilikom

¹ PL- Photoluminescence

sudara energija pobuđenog molekula predaje se drugom molekulu u okruženju, tako da ona ne napušta okolinu, i ne može se direktno detektovati. Prilikom unutrašnjeg prenosa, energija pobuđenog molekula se pretvara u toplotu ili se predaje okolini u vidu svetlosnog zračenja koje napušta materiju i može se detektovati. U cilju pojašnjenja pomenutih mehanizama, treba najpre definisati *molekulski multiplicitet*, i to kao:

$$M = 2S + 1,$$

gde S predstavlja spinski kvantni broj molekula, odnosno sumu svih spinova elektrona u molekulu. Za molekul koji poseduje paran broj elektrona važi da je $S = 0$. Tada je multiplicitet molekula jednak jedinici, a takvo stanje se naziva *singletno*. Osnovno singletno stanje se označava sa S_0 , dok se prvo i drugo označavaju sa S_1 i S_2 , respektivno. U ekscitovanom molekulu jedan elektron može da obrne spin, tada je $S = 1$, a multiplicitet molekula je tri. Takvo stanje se naziva *tripletno*. Tripletno stanje najniže energije označava se sa T_1 (slika 2.1). Kod molekula sa neparnim brojem elektrona osnovno stanje je *dubletno* ($S = 1/2$, a $M = 2$).

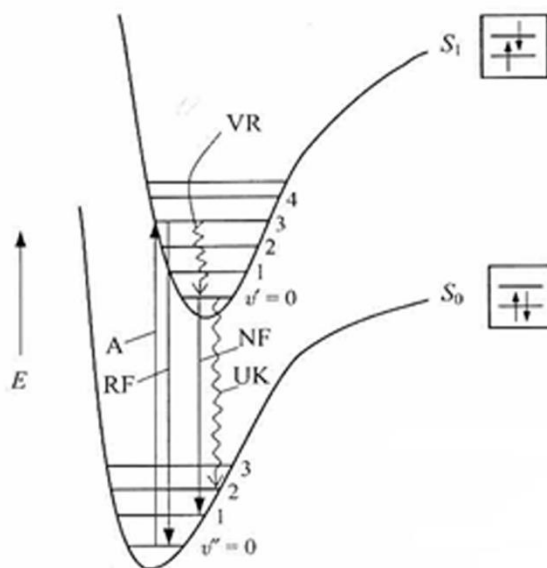


Slika 2.1. Prelaz elektrona iz najviše popunjene molekulske orbitale osnovnog elektronskog stanja u najnižu praznu molekulsku orbitalu više energije bez promene b) i sa promenom c) orijentacije spina.

2.2.1.1. Fluorescencija

Fluorescencija je pojava kod koje materija izložena elektromagnetnom zračenju emituje elektromagnetno zračenje veće talasne dužine od onog kojim je izložena. Apsorpcijom fotona molekul prelazi sa osnovnog vibracionog nivoa osnovnog elektronskog stanja S_0 na neki od vibracionih nivoa v' pobuđenog elektronskog stanja S_1 , a zatim se vraća u osnovno stanje radijativnim ili neradijativnim procesima, odnosno relaksacijom. Koje će vibraciono stanje biti najviše pobuđeno zavisi od talasnih funkcija osnovnog vibracionog stanja, osnovnog elektronskog stanja i vibracionih stanja pobuđenog elektronskog stanja, a opisuje se Frank-Kondonovim dijagramom (slika 2.2). Postoji nekoliko različitih mehanizama kojima se mogu relaksirati apsorbovani fotoni i to su : (a) rezonantna fluorescencija (RF) odnosno re-emisija apsorbovanih fotona; ovaj proces je karakterističan za sistem koji je nalazi u gasovitom stanju i pod niskim pritiskom pa je broj sudara tog molekula sa molekulima okoline mali i (b) vibraciona relaksacija (VR) i normalna fluorescencija (NF) ili unutrašnja konverzija (UK); ovaj proces karakterističan je za sistem u kondenzovanom stanju ili za gas koji je pod većim pritiskom. Molekuli se često sudaraju sa molekulima okoline pa tako dolazi do neradijativnih procesa odavanja dela energije u vidu toplote koji se naziva vibraciona relaksacija. Zatim se molekul iz pobuđenog u osnovni nivo može vratiti na dva načina: normalnom fluorescencijom, koja predstavlja emisiju fotona pri prelazu molekula sa nivoa $v'=0$ stanja S_1 na bilo koji vibracioni nivo osnovnog elektronskog stanja S_0 ili unutrašnjom konverzijom, koja predstavlja neradijativni proces oslobađanja viška energije, odnosno toplote, okolini. Koji će proces biti verovatniji od ova dva zavisi od energetske razlike između stanja S_0 i S_1 .

Važno je da se tokom svih promena koji se događaju prilikom fluorescencije ne menja multiplicitet elektronskih stanja. Kako su molekuli najčešće u singletnom stanju, molekuli u pobuđenom stanju takođe moraju da budu u singletnom stanju.



Slika 2.2. Mehanizam nastajanja fluorescencije: A (Apsorpcija), RF (Rezonantna fluorescencija), VR (Vibraciona relaksacija), UK (Unutrašnja konverzija), NF (Normalna fluorescencija)

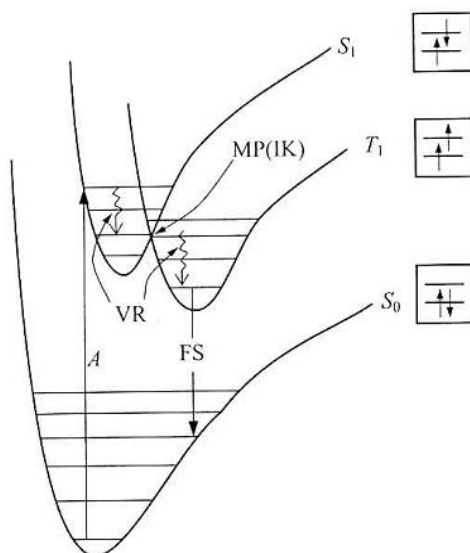
2.2.1.2. Fosforescencija

Fosforescencija je pojava emitovanja svetlosti u kome sistem prelazi između stanja različitih multipliciteta. Kada se fosforescentna čestica izloži dejstvu ekscitacionog izvora, kao što je ultraljubičasta (UV) ili vidljiva svetlost, ona prolazi kroz proces apsorpcije, relaksacije i emisije. Fosforescentni spektri nastaju spinski zabranjenim prelazom između najnižeg vibracionog nivoa ($v' = 0$) prvog pobuđenog tripletnog T_1 elektronskog stanja na neki od vibracionih nivoa osnovnog singletnog S_0 elektronskog stanja. S obzirom na to da su prelazi između nivoa različite multipletnosti zabranjeni po spinu, fosforescencija ima znatno duže vreme života nego fluorescencija. Takođe, molekul se može sa stanja T_1 deekscitovati i neradijativnim procesom tripletnog gašenja.

Molekul apsorbuje foton najčešće iz ultraljubičastog ili vidljivog dela spektra i podvrgava prelazu $S_0 (v'' = 0) \rightarrow S_1$ (ili $S_2, S_3 \dots$), na neki od vibracionih nivoa u S_1 , (slika 2.3). Zatim se vibracionom relaksacijom molekul vraća na neki od nižih vibracionih nivoa u S_1 . Ako se pri tome dogodi da dospe na nivo koji je blizak nekom

vibracionom nivou u okviru T_1 , čija se potencijalna kriva preseca sa potencijalnom krivom S_1 stanja, dolazi do prelaza molekula na T_1 uz promenu orijentacije spina elektrona. Takav prelaz zove se međusistemska, odnosno intersistemska konverzija (MK, odnosno IK). To je spinski zabranjen prelaz, koji se dešava narušavanjem izbornog pravila $\Delta S = 0$ kod težih atoma, usled spin orbitnog sprezanja. Zatim, vibracionom relaksacijom molekula dospeva do osnovnog vibracionog stanja u okviru T_1 . Ovde molekuli borave duže, jer je dalji prelaz $T_1 \rightarrow S_0$ spinski zabranjen. Prelaz $T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ je fosforescencija, i može trajati od 0.01 s do nekoliko minuta pa čak i sati, i posle uklanjanja izvora pobuđivanja.

Da bi fosforescencija bila moguća u molekulu treba da postoje bliska tripletna i singletna stanja kako bi se dogodila intersistemska konverzija. Drugi uslov koji je potreban za fosforescenciju je da relaksacija iz $T_1 (v' = 0) \rightarrow S_0$ uz emisiju fotona bude verovatnija od neradijativnog procesa, a to je ispunjeno u uslovima smanjenog broja sudara, uglavnom na niskim temperaturama, u zamrznutim rastvorima ili u čvrstom stanju. Ova pojava je česta u jonima prelaznih metala i retkih zemalja, pa se zbog toga ovi joni primenjuju kao aktivatori u velikom broju materijala za optoelektroniku.



Slika 2.3. Šematski prikaz mehanizma fosforescencije

2.3. Luminescentni centri

Neorganski luminescentni materijali najčešće se „aktiviraju“ dodavanjem određenih jona u kristalnu rešetku. Luminescentni centri mogu biti i u vidu intersticijskih ili supstitucijskih nečistoća, zatim atoma ili jona u višku kad se materijali samo-aktiviraju ili u vidu neke druge vrste defekata u kristalnoj rešetki.

Prema elektronskim prelazima luminescentni centri mogu se klasifikovati na sledeći način:

1. $1s \leftrightarrow 2p$
2. $ns^2 \leftrightarrow nsnp$. Ova grupa uključuje jone Tl^+ tipa a to su Ga^+ , In^+ , Tl^+ , Ge^{2+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Bi^{3+} , Cu^- , Ag^- , Au^- itd.
3. $3d^{10} \leftrightarrow 3d^9 4s$. Primer Ag^+ , Cu^+ i Au^- .
4. $3d^n \leftrightarrow 3d^n$, $4d^n \leftrightarrow 4d^n$. U ovu grupu spadaju prvi i drugi red prelaznih metala.
5. $4f^n \leftrightarrow 4f^n$, $5f^n \leftrightarrow 5f^n$; joni retkih zemalja i joni aktinoida.
6. $4f^n \leftrightarrow 4f^{n-1} 5d$. Primeri iz ove grupe su Ce^{3+} , Pr^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{2+} , Tm^{2+} i Yb^{2+} .
7. Prenos naelektrisanja ili prelaz između p elektrona anjona i prazne orbitale katjona. Primeri su međumolekulski prelazi u kompleksima kao što su VO_4^{3-} , WO_4^{2-} i MoO_4^{2-} . Tipičan primer predstavlja prelaz iz 2p orbitale O^{2-} na 3d orbitalu V^{5+} u VO_4^{3-} i prelazi sa O^{2-} (2p) ili S^{2-} (3p) na Yb^{3+} (4f).
8. $\pi \leftrightarrow \pi$ i $n \leftrightarrow \pi^*$. Ovu grupu čine organski molekuli koji imaju π elektrone. Oznaka n ukazuje na nevezujući elektron u organskom molekulu [1].

2.4. Elektronske konfiguracije jona retkih zemalja, interakcije među njima

Elementima retkih zemalja nazivaju se lantanoidi od lantana (La, atomski broj 57) do lutecijuma (Lu, atomski broj 71), zajedno sa skandijumom (Sc) (atomski broj 21) i itrijumom (Y) (atomski broj 39). Njihova elektronska konfiguracija odgovara formuli $4f^n 5s^2 5p^6 6s^2$ (gde je $n=0-14$). Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem 6s

elektrona, ostavljajući optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjenih $5s$ i $5p$ ljuski. Joni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , nemaju slobodnih $4f$ elektrona, pa nemaju ni elektronske nivoe koji mogu uzrokovati luminescenciju u vidljivoj oblasti spektra. Za razliku od njih, joni od Ce^{3+} do Lu^{3+} , čije su $4f$ orbitale delimično popunjene, imaju karakteristične energetske nivoe i pokazuju luminescentne osobine. Kada se joni retkih zemalja inkorporiraju u rešetku matrice, oni postaju izloženi dejstvu kristalnog polja atoma koji ih okružuju. S obzirom na to da su $4f$ orbitale zaštićene popunjenim spoljašnjim $5s$ i $5p$ orbitalama, uticaj kristalnog polja je mali [3].

U atomima sa više elektronskih stanja javljaju se tri tipa interakcija:

- Spin-spin interakcije,
- orbitno-orbitne interakcije i
- spin-orbitne interakcije.

Energetski nivoi slobodnih jona retkih zemalja pri ubacivanju u kristalnu rešetku nekog materijala razdvajaju se na više finih spektroskopskih termova. Ovi termovi su definisani kvantnim brojevima L , S i J . Orbitalni kvantni broj, L , $4f$ orbitala je 3, znači postoji 7 takvih orbitala (-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3). U osnovnom stanju, elektroni su u tim orbitalama raspoređeni tako da spinski moment impulsa ($S = \sum s$) bude maksimalan. Tada se spinski orbitalni moment, S , kombinuje sa orbitalnim momentom, L , gde je $L = \sum l$, na sledeći način:

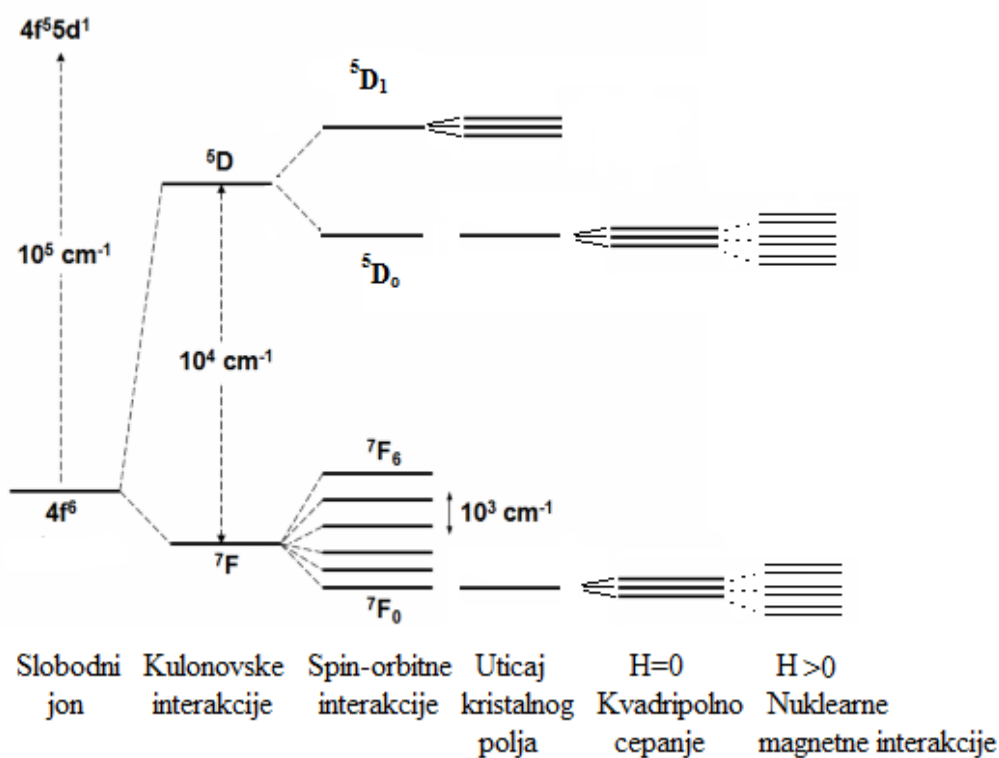
$J = L - S$, broj $4f$ elektrona manji od 7, ili

$J = L + S$, broj $4f$ elektrona veći od 7,

gde L predstavlja $S, P, D, F, G, H, I, K, L, M, \dots$, što odgovara vrednostima $L = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9$, respektivno. Tačnije, stvarno elektronsko stanje izražava se kao intermedijarno stanje, što se može opisati kao stanje nastalo sprežanjem više stanja $^{2S+1}L_J$ (Rasel-Sandersovo pravilo), kombinovanih spin-orbitalnom interakcijom. Sprežanje kao posledica spin-orbitalne interakcije je malo za nivoe bliske osnovnim stanjima, dok je veliko za pobuđena stanja koja imaju slične J brojeve. Takođe, efekat

sprezanja ima mali uticaj na energiju nivoa, a izrazito utiče na verovatnoće njihovih optičkih prelaza. Broj podnivoa određuje se na osnovu simetrije kristalnog polja koje neposredno okružuje jon retke zemlje, dok je širina svakog nivoa određena intezitetom cepanja.

Na primeru Eu^{3+} se vidi da se osnovno stanje ne cepa pod uticajem kristalnog polja ($2 \times 0 + 1 = 1$) dok se nivo 7F_1 cepa na 3 podnivoa ($2 \times 1 + 1 = 3$). Na slici 2.4 na primeru trovalentnog europijuma u matrici LaF_3 prikazano je cepanje energetskih nivoa usled kulonovskih, spin-orbitnih, interakcija kristalnog polja i nuklearnih magnetnih interakcija [4]. Po predhodno navedenom redosledu njihov uticaj opada. Elektronske konfiguracije jona trovalentnih retkih zemalja date su u tabeli 2.1 [1].



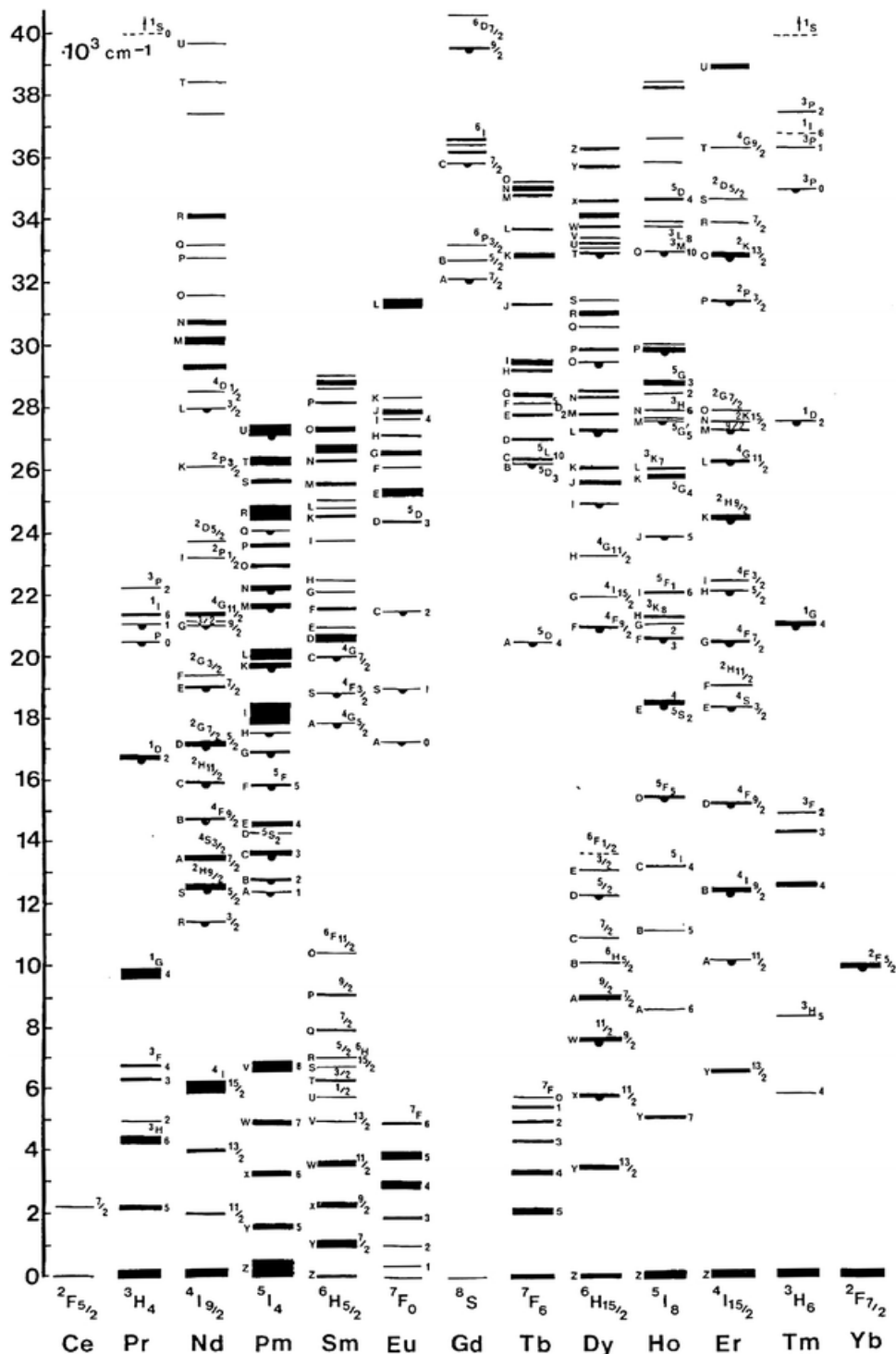
Slika 2.4. Cepanje energetskih nivoa trovalentnog jona europijuma

Tabela 2.1. Elektronske konfiguracije jona trovalentnih retkih zemalja

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

Energetske nivoe $4f$ elektrona ispitivali su i utvrdili Dieke i saradnici i predstavili dijagramom prikazanom na slici 2.5. Nivoi prikazani na dijagramu određeni su eksperimentalno iz optičkih spektara pojedinačnih jona inkorporiranih u kristalu LaCl_3 . Ovaj dijagram se može primeniti na skoro sve matrice jer razlike u energetske nivouima ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} . Svaki nivo na slici obeležen brojem J dalje se cepa pod uticajem kristalnog polja na više podnivoa. Broj podnivoa zavisi od broja J , kao i od simetrije kristalnog polja. Maksimalan broj podnivoa je $2J + 1$, ako je J ceo broj, odnosno, $J + 1/2$, ako je J polovina celog broja. Nivoi sa kojih se dešava emisija obeleženi su polukrugom. Takvi nivoi su emisijski zbog toga što sa povećanjem

energetske razlike između nivoa značajno opada brzina neradijativne emisije fonona, pa kompetitivni radijativni proces emisije postaje dominantan.

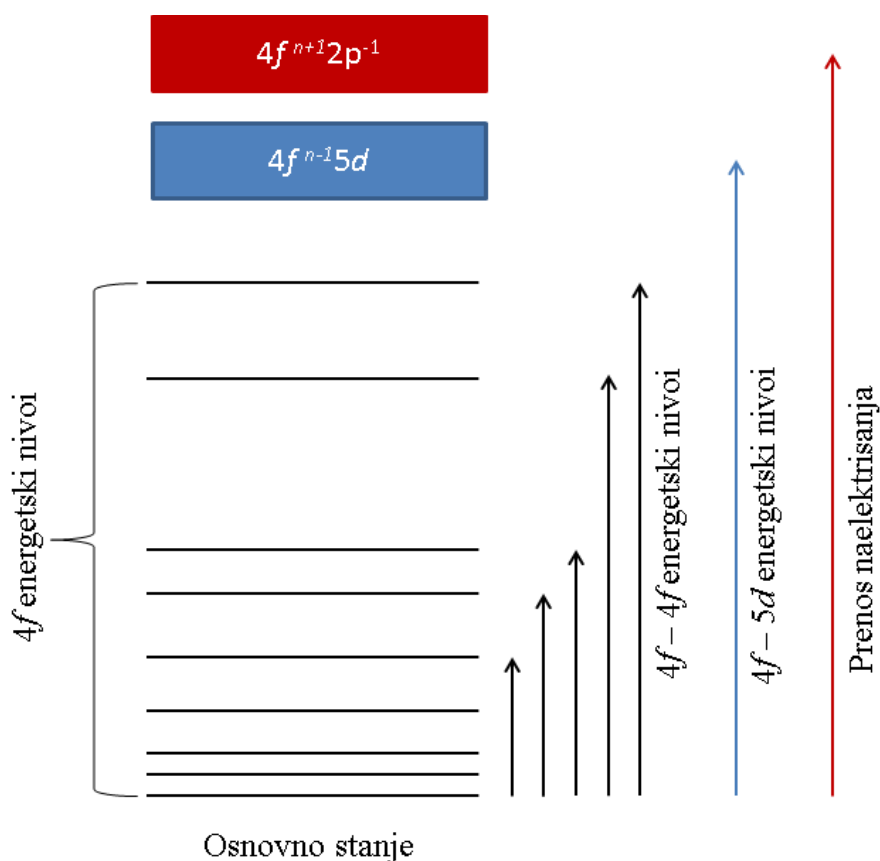


Slika 2.5. Dieke-ov dijagram energetskih nivoa trovalentnih jona retkih zemalja

2.5. Dozvoljeni i nedozvoljeni elektronski prelazi, selekciona pravila, inteziteti elektronskih prelaza

Energetski dijagram oksida retkih zemalja daje jasnu sliku kako apsorbovana energija pobuđuje energetske nivoe. Postoje tri različite vrste elektronskih prelaza: $4f - 4f$, $4f - 5d$ i prelaz prenosom naelektrisanja².

U $4f - 4f$ prelazima, elektroni se prenose između različitih energetske nivoa $4f$ orbitala u okviru istog jona retke zemlje. Ovi prelazi su zabranjeni po pravilu parnosti, koje kaže da do elektronskih prelaza između energetske nivoa sa istom parnošću ne može doći. Pošto su energetske nivoi unutar $4f$ orbitale iste parnosti oni su zabranjeni. Ovi prelazi se javljaju u oksidima retkih zemalja jer je selekciono pravilo parnosti opuštenije zbog poremećaja kao što su vibracije elektrona ili uticaj kristalnog polja. Uticaj vibracija



Slika 2.6. Elektronski prelazi $4f - 4f$, $4f - 5d$ i prenos naelektrisanja

² Eng.- Charge transfer

na elektrone je veoma mali, dok nejednaki uslovi kristalnog polja koji su prisutni kao rezultat okupacije jona retkih zemalja na mestu u kristalnoj rešetki koje nema inverznu simetriju (C_2), odgovorni su za ublažavanje ovog pravila. Samim tim, može se reći da se zabranjeni $4f - 4f$ prelazi javljaju u oksidima retkih zemalja. Apsorpcioni pikovi koji proističu iz ovih prelaza uski su i slabog inteziteta.

U $4f - 5d$ prelazima, jedan $4f$ elektron premešta se na nivo veće energije u $5d$ orbitali u okviru istog jona retke zemlje. Ovi prelazi se označavaju kao $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$. Za razliku od $4f-4f$ prelaza, ovi elektronski prelazi su dozvoljeni i apsorpcioni spektri su široki i veoma intenzivni.

U prelazima prenosom naelektrisanja, jedan elektron iz $2p$ orbitale okolnog jona O^{2-} je pobuđen na viši energetska nivo u $4f$ orbitali jona retke zemlje. Ovi prelazi se označavaju kao $4f^n \rightarrow 4f^{n+1}2p^{-1}$. Slično kao i kod $4f - 5d$, ovi elektronski prelazi su dozvoljeni i prisutni su u apsorpcionom spektru kao široki i intenzivni pikovi.

Nakon apsorpcije energije elektroni se premeštaju ka nivoima veće energije i vraćaju na osnovno stanje radijativnim i neradijativnim prelazima. Radijativni prelaz je poznat i kao emisija. Emisioni prelazi u oksidima retkih zemalja karakteristika su $4f - 4f$ prelaza. Elektroni koji se nalaze u pobuđenom stanju nakon apsorbovanja određene količine energije mogu se vratiti na niži nivo ili osnovno stanje bez emisije zračenja. Takvi prelazi se nazivaju neradijativni prelazi.

Ako je energetska razlika između nivoa jednaka ili manja oko 5 puta od najviše vibracione frekvencije rešetke domaćina, energija može istovremeno da pobudi više fotona. Ovi prelazi su poznati kao višefotonski.

2.6. Pojam „domaćina“ i luminescentnog aktivatora

Luminescentni materijali sastoje se od matrica odnosno materijala domaćina³ u čiju se strukturu ugrađuju dopanti koji predstavljaju luminescentne centre. Matrice mogu biti organskog ili neorganskog porekla a najčešće se koriste neorganske i to:

³ Materijal „domaćin“ - host material

- oksidi (Y_2O_3 , Gd_2O_3 , Lu_2O_3 , ZrO_2),
- mešani oksidi ($(\text{Y}_{1-x}\text{Gd}_x)_2\text{O}_3$, $(\text{Y}_{1-x}\text{La}_x)_2\text{O}_3$, ZnO-SiO_2),
- sulfidi ($\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$),
- fluoridi (NaYF_4 , KMgF_3 , LiYbF_4 , YF_3 , NaLuF_4 itd.),
- silikati (Ln_2SiO_5 , $\text{Ln}_2\text{Si}_2\text{O}_7$),
- fosfati (KCaPO_4 , NaCaPO_4 , BaCaPO_4 , $\text{SrMg}_2(\text{PO}_4)_2$) itd.

U ovoj tezi kao materijal domaćin korišćen je itrijum oksid Y_2O_3 .

Izbor matrice određuje udaljenost između jona dopanata, njihovu relativnu prostornu poziciju, koordinacioni broj i vrstu anjona koji okružuju dopant. Svojstva matrice i njihova interakcija sa jonima dopanta veoma utiču na optička svojstva materijala. U fluoridima, duga vremena života pobuđenih stanja i visoka kvantna efikasnost posledica su male energije fonona ($\sim 350 \text{ cm}^{-1}$) matrice. Takođe, defekti u matrici mogu povećati brzinu multifononske relaksacije metastabilnih nivoa i time smanjiti intezitet emisije. Matrice na bazi Na^+ , Ca^{2+} i Y^{3+} imaju jonske radijuse slične veličine kao joni lantanoida što smanjuje stvaranje kristalnih defekata i napona u kristalnoj rešetci, te zbog toga predstavljaju dobre kandidate za materijale domaćine [5].

Luminescentni centri koji potiču od aktivatora nazivaju se aktivatorski centri. Oni predstavljaju jone sa kojih se emituje svetlost. U matricu se unose u malim količinama, često se nazivaju i nečistoćama, zamenjući pri tom jone domaćina. Zavisno od toga koji jon je inkorporiran u strukturu matrice, materijal ima različite emisione i apsorpcione spektre koji daju odgovarajuće boje. U ovoj tezi kao luminescentni centri korišćeni su joni retkih zemalja u trovalentnom stanju (Eu^{3+} , Sm^{3+} , Tb^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Yb^{3+}) i pregled njihovih boja emisija kao i drugih jona retkih zemalja dat je u tabeli 2.2 [6].

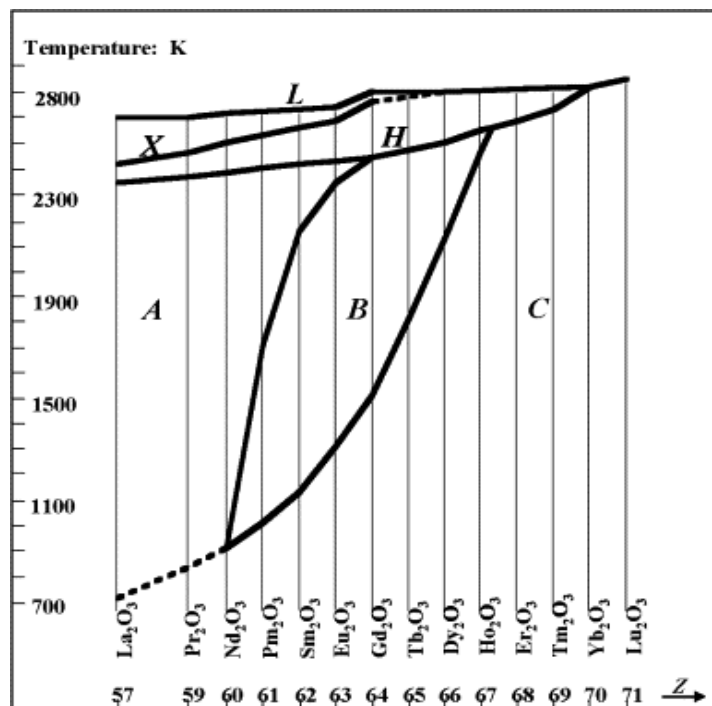
Tabela 2.2. Boje emisija jona lantanoida

Joni	Boje emisije	Joni	Boje emisije
Ce³⁺	Ultraljubičasta, Zelena	Tb³⁺	Zelena
Pr³⁺	Plava, Zelena, Crvena	Dy³⁺	Žuta
Nd³⁺	Bliska infracrvena	Ho³⁺	Plava, Zelena
Sm³⁺	Roze	Er³⁺	Zelena, Infracrvena
Eu³⁺	Crvena	Tm³⁺	Plava
Gd³⁺	Ultraljubičasta	Yb³⁺	Plava, Bliska infracrvena

2.7. Seskvioksidi jona retkih zemalja i njihova svojstva

Seskvioksidi, kao što im samo ime govori (od latinske reči „sesqui“- što znači jedan i po), predstavljaju oksidne materijale kod kojih je odnos anjona prema katjonu jednak 1.5, odnosno 3 prema 2 i imaju opštu formulu RE₂O₃. Najveći broj seskvioksida se sastoji od trovalentnih metalnih jona (+3) i dvovalentnog kiseonika (-2).

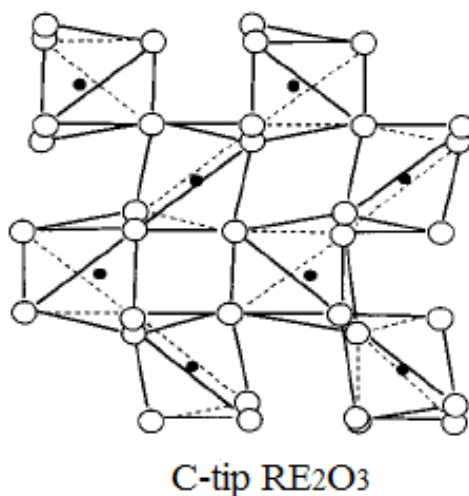
Struktura seskvioksida retkih zemalja je *polimorfna* što znači da se više različitih kristalografskih tipova (u ovom slučaju pet) može identifikovati. Na temperaturama ispod 2000 °C mogu se naći tri različita tipa strukture i označene su kao A (heksagonalna faza, prostorna grupa *P-32/m*), B (monoklinična faza, prostorna grupa *C2/m*) i C (kubna faza, prostorna grupa *Ia-3*) a na višim od 2000 °C formiraju se H (heksagonalna, prostorna grupa *P6₃/mmc*) i X (kubna prostorna grupa *Im3m*) struktura [7-9]. Kristalografska struktura seskvioksida zavisi od temperature, pritiska i jonskog radijusa. Na slici 2.7 dat je temperaturni opseg stabilnosti ovih pet faza u zavisnosti od jonskog radijusa i temperature.



Slika 2.7. Polimorfni prelazi seskvioksida retkih zemalja - svih pet faza

Samo u srednjem opsegu jonskog radijusa moguće je formiranje svih pet polimorfni faza svih oksida. Sa povećanjem temperature redosled prelaza iz jedne strukture u drugu za okside retkih zemalja je $C \rightarrow B \rightarrow A$. Na primer, C-tip Eu_2O_3 prelazi u B-tip na oko 1100 °C, a na A-tip na oko 2040 °C. Daljim zagrevanjem, A tip se transformiše u H na oko 2140 °C a u X-tip na oko 2280 °C, tačno ispod temperature topljenja na 2340 °C. C-tip strukture daje najbolje funkcionalne karakteristike i svi materijali ispitivani u ovoj tezi su ovog tipa. Reč je o kubnoj strukturi biksbitnog tipa koja je ime dobila po mineralu istog imena, $(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_3$, prostorne grupe $Ia-3$, i koja sadrži 32 atoma metala i 48 atoma kiseonika po jediničnoj ćeliji. Metalni atomi su šesto-koordinisani, a struktura je prikazana na slici 2.8.

Seskvioksidi imaju odličnu mehaničku i hemijsku stabilnost, pokazuju prilično visoku toplotnu provodljivost, a Mosova tvrdoća ima vrednost oko 6-7. Prosečna energija fonona je niska za oksidne materijale, što je veoma korisno za primenu za up-konverziju u vidljivom spektru, jer više energije fotona vode bržoj deekscitaciji sa pobuđenih nivoa.



Slika 2.8. Kubna struktura C-tipa oksida retkih zemalja

U tabeli 2.3 prikazane su osnovne fizičke karakteristike seskvioksida lantanoida koje obuhvataju temperaturu topljenja, ključanja, dielektričnu konstantu, indeks prelamanja i širinu energetskeg procepa. Temperature topljenja svih lantanoida su u opsegu od 2300 do 2500 °C. Dielektrična konstanta je veoma važan parametar jer njihove vrednosti utiču na svojstva dopatana, defekata i nosioca naelektrisanja. Iz tabele vidimo da njihova vrednost opada sa smanjenjem atomskog broja. Indeks prelamanja može da utiče na vreme života emisije što je veoma značajno sa aspekta primene ovih materijala. Takođe, i vrednosti indeksa prelamanja lantanoida opadaju sa povećanjem atomskog broja.

Širina energetskeg procepa predstavlja oblast u kojoj ne postoje elektronska stanja. Kod poluprovodničkih materijala vrednost širine energetskeg procepa manja je od 3 eV, dok kod izolatora ove vrednosti su iznad 3 eV. Iz tabele se može videti da najveći broj seskvioksida ima visoke vrednosti E_g što pre svega duguje $4f^n$ konfiguraciji jona retkih zemalja. Veoma je važno da materijal ima što veću vrednost E_g , jer prilikom dopiranja određenim aktivatorom, njegovi energetski nivoi se smeštaju u tom procepu i na taj način ne preklapaju sa nivoima matrice. U suprotnom, jon aktivatora ne bi izvršio svoju funkciju.

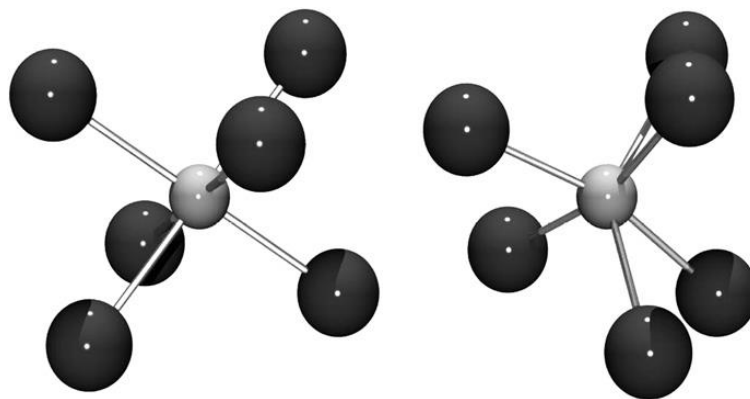
Tabela 2.3. Osnovne fizičke karakteristike seskvioksida retkih zemalja

Jedinjenja	Atomski broj, Z	Temperatura topljenja °C	Temperatura ključanja °C	Dielektrična konstanta ϵ_{teor}	Dielektrična konstanta ϵ_{exp}	Indeks prelamanja ($\lambda=589.3\text{nm}$)	Širina energetskog procepa, E_g (eV)
Y₂O₃	39	2690	4300			1.79	5.6
La₂O₃	57	2305±15	3620	14.77		2.013	5.5
Ce₂O₃	58	2230±50	3730	14.6		2.008	2.4
Pr₂O₃	59	2300±25	3760	14.43		2.03	3.9
Nd₂O₃	60	2320±20	3760	14.27	14.3	1.998	4.7
Pm₂O₃	61	2320±40	/	14.10		1.986	3.8
Sm₂O₃	62	2335±15	3780	13.93		1.984	5.0
Eu₂O₃	63	2350±20	3790	13.77	13.9	1.985	4.4
Gd₂O₃	64	2420±20	3900	13.6	13.6	1.979	5.4
Tb₂O₃	65	2410±15	/	13.43	13.3	1.978	3.8
Dy₂O₃	66	2408±15	3900	13.27	13.1	1.975	4.9
Ho₂O₃	67	2415±15	3900	13.10	13.1	1.970	5.3
Er₂O₃	68	2418±15	3920	12.93	13.0	1.963	5.3
Tm₂O₃	69	/	3945	12.77		1.958	5.4
Yb₂O₃	70	2435±15	4070	12.6		1.947	4.9

2.8. Itrijum oksid, struktura, elektronska konfiguracija, energetski proces

Element itrijum je otkrio Gadolin 1794 godine u Abu, Finska. Pripada elementima prelaznih metala IIIb grupe sa atomskim brojem 39, mada se često svrstava i u jone retkih zemalja. Konfiguracija poslednje ljuske je $4d^{15}s^2$, oksidacioni broj 3 a može se naći u različitim strukturama kao su trihalogenidi (YBr_3 , YF_3 , YI_3 i YCl_3); hidroksid ($Y(OH)_3$); karbonat ($Y_2(CO_3)_3 \times 3H_2O$); bazni karbonat ($3Y_2(CO_3)_3 \times 2Y(OH)_3$); oksid (Y_2O_3) nitrat ($Y(NO_3)_3$), sulfat ($Y_2(SO_4)_3$) itd.

Itrijum oksid (Y_2O_3) poseduje kubnu strukturu C-tipa sa prostornom grupom $Ia-3$ i 16 formulskih jedinica po elementarnoj ćeliji i šematski je prikazana na slici 2.9. Jedinčna ćelija se sastoji od 80 atoma, gde je 48 kiseoničnih atoma i 32 atoma itrijuma. Katjonski položaj u ovoj strukturi je dvojak, i to u položaju 8b sa koordinatama $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ sa simetrijom C_2 i 24d sa koordinatama $(x, 0, \frac{1}{4})$ sa simetrijom C_{3i} odnosno S_6 , dok se kiseonik nalazi u opštem kristalografskom položaju 48e (x,y,z) [10-12].



Slika 2.9. Šematski prikaz mesta u rešetki C-tipa oksida retkih zemalja gde tamne sfere predstavljaju katjone, a svetle kiseonike (a) 8b (S_6 simetrija) (b) 24d (C_2 simetrija)

Ova dva kristalografska položaja u koja se smeštaju joni aktivatora zauzimaju različite udele u strukturi, pa tako postoji necentrosimetrični (odnosno manje simetričan) C_2 položaj koji zauzima 75% i centrosimetrični C_{3i} (S_6) položaj koji zauzima 25%.

Možemo reći da jedinična ćelija poseduje tri položaja sa simetrijom C_2 i jedan položaj sa simetrijom S_6 . S obzirom da S_6 poseduje centar inverzne simetrije prelazi tipa elektron-dipol nisu dozvoljeni. Osim što je statistički veća verovatnoća da će dopant naseliti mesto C_2 jer je njegov udeo 3 puta veći, takođe aktivator se preferenetno smešta na mesto sa manjom simetrijom što u oba slučaja favorizuje smeštanje u ovaj položaj.

Iz tabele 2.3 vidi se da vrednost energetske procepa za Y_2O_3 iznosi 5.6 eV. Ova vrednost je dovoljno velika da se joni aktivatora mogu smeštati u ovaj procep bez bojazni da će doći do preklapanja sa nivoima matrice. To je veoma važno jer bi u suprotnom, prilikom aktivacije jona dopanta, pobuđeni elektron mogao da ode umesto na svoj pobuđeni nivo, na neki od nivoa matrice. Zbog toga matrica Y_2O_3 predstavlja izolatorski materijal pogodan za dopiranje različitim jonima retkih zemalja.

Y_2O_3 predstavlja jedan od najboljih kandidata za matricu jer osim gore pomenutih karakteristika u tabeli, on takođe pokazuje široku transmitivnost od 280 nm do $8 \mu m^6$, maksimalnu energiju fonona 597 cm^{-1} , koeficijent termičkog širenja $7.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, kubnu kristalnu strukturu C-tipa koja je stabilna do $2325 \text{ }^\circ\text{C}$ što je neposredno ispod temperature topljenja [13,14]. Važna karakteristika Y_2O_3 je toplotna provodljivost ($14 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$) jer je na primer primena čvrstotelnih lasera pri visokim snagama ograničena temperaturnim ponašanjem lasera.

2.9. Metode sinteze Y_2O_3

Sinteza ultrafinih nanostrukturnih čestica od velikog je značaja s obzirom da su njihova fizička i hemijska svojstva znatno različita od onih koje poseduju čestice na mikronskom nivou. Čim se veličina materijala svede na nanometarski nivo, materijali pokazuju specifične mehaničke, fizičke i optičke osobine: povećanu mehaničku čvrstoću, povećanu difuzivnost, veću specifičnu toplotu, električnu otpornost, poboljšana luminescentna svojstva itd. Shodno tome, veliki su naponi uloženi u razvijanje različitih metoda sinteze koje treba da obezbede odgovarajuću strukturu, morfologiju, funkcionalna svojstva, ekonomičnost i prinos.

Itrijum oksid jedan je od najvažnijih materijala koji se koristi kao matrica za fosforne materijale, scintilatore, lasere. Kada se dopira sa Eu^{3+} predstavlja jedan od najpoznatijih crvenih, a sa Tb^{3+} zelenih fosfora. S obzirom na široku mogućnost aplikacije koju ovaj materijal ima, metode za njegovu sintezu su brojne i predmet su istraživanja u proteklih nekoliko decenija. Karakteristike fosfora veoma zavise od načina procesiranja materijala pa će se ovaj deo poglavlja baviti kraćim literaturnim pregledom različitih metoda kojima je sintetisan Y_2O_3 .

2.9.1. Sinteza aerosol dekompozicije

Tokom proteklih decenija, kontrola morfologije čestica privukla je veliku pažnju istraživača. Metoda aerosol dekompozicije, odnosno „sprej piroliza“⁴ omogućava kontrolisano dobijanje funkcionalnih nanomaterijala razlaganjem molekula prekursora na visokim temperaturama. Poznato je da sferne, neaglomerisane čestice sa uskom raspodelom veličine čestica i gustim pakovanjem, predstavljaju preferentan oblik za široke aplikacije i tehnologije materijala [15-17]. Ova metoda sastoji se od prekursorskog rastvora, generatora kapi, reaktora i kolektora praha. Prekursorski rastvor se nalazi u atomizeru i strujom nosećeg gasa unosi se u reaktor u kome kap isparava pri

⁴ Spray Pyrolysis

čemu prolazi kroz faze precipitacije, sušenja, dekompozicije, sinterovanja i kao finalni proizvod dobija se čvrsta čestica.

Postoje različiti tipovi prekursora koji se mogu koristiti u sintezi ovom metodom a najčešći su neorganski prekursori (nitrati, karbonati, sulfati i hloridi) [18-20]. Osnovni kriterijum za izbor prekursora jeste rastvorljivost i temperatura dekompozicije. Razlika u rastvorljivosti dve različite soli dovodi do neuniformnog sastava čestica jer se njihova precipitacija dešava na različitim temperaturama. Neorganske soli su jeftine i lako rastvorljive u vodi što ih čini veoma jednostavnim za upotrebu.

Takođe, postoje različiti rastvarači i aditivi koji se mogu koristiti. Osnovni kriterijumi za izbor rastvarača (npr. voda, jonska tečnost, organska tečnost) su viskoznost, gustina, napon pare i površinski napon [21-23]. Ova svojstva utiču na formiranje kapi i morfologiju čestica. Uloga aditiva je višestruka. Jedna od njih jeste da modifikuju fizička svojstva rastvora, zatim da mogu da sprečavaju aglomeraciju gde se uglavnom koriste soli ili silikati rastvoreni u vodi ili hlorovodoničnoj kiselini.

Atomizacija je ključni parametar koji određuje veličinu čestica. Postoje različite vrste atomizera, dvo-fluidni, ultrazvučni i atomizer koji radi pod dejstvom električnog polja, odnosno elektrosprej koji jedini ima mogućnost formiranja monodisperznog aerosola. Različiti atomizeri daju različitu veličinu čestica, određuju brzinu atomizacije i brzinu kretanja kapljice kroz sistem. Dvo-fluidni atomizer daje najveće kapljice veličine od oko 10 μm , ultrazvučni od 2-4 μm dok elektrosprej daje kapi veličine od nekoliko nm do 100 nm. Ultrazvučni atomizer se sastoji od piezopretvarača koji deluju na tečnost i generišu kapljicu određene veličine. Do formiranja kapi dolazi širenjem vibracija normalnih na površinu tečnosti. Kada amplituda vibracija dostigne određenu kritičnu vrednost dolazi do formiranja stojećih talasa koji padaju, dok se sitne kapi tečnosti izbacuju sa vrha talasa i one odlaze u reaktor. Kontrola veličine kapi se postiže izborom odgovarajuće frekvencije oscilacije piezoelektričnih diskova dok je raspodela veličine degenerisanih kapi karakteristika samog uređaja. Najčešće se za laboratorijske potrebe koristi ultrazvučni atomizer [24-26].

Na veličinu čestica se takođe može uticati koncentracijom prekursora. Manje koncentracije vode ka manjim česticama, ali i ka manjim prinosima pa pored ionako slabog prinosa koji je karakteristika metode, ova dva parametra treba usaglasiti.

Kada su čestice generisane rastvor isparava čak i na sobnoj temperaturi. Noseći gas (vazduh, argon ili azot) transportuje kapi do zone visokih temperatura gde rastvor isparava gotovo momentalno. Kao izvor toplote najčešće se koristi peć u obliku cevi koja može biti horizontalna ili vertikalna [27].

Konverzija kapi u česticu predstavlja veoma važan segment u sintezi. Generisane kapi se odvajaju od rastvora i zatim se transformišu u čestice. Kapi aerosola se izlažu isparavanju i kondenzaciji i na taj način dobijamo suhu česticu. Ključ uspešne konverzije kapi u česticu je u optimizaciji parametara procesa koja podrazumeva uspostavljanje odgovarajuće geometrije procesa, brzine gasa, pritiska i temperature.

Vreme zadržavanja kapi/čestice u reaktoru se može izračunati prema jednačini:

$$\tau = \frac{V_r}{Q_{g,t}} = \frac{298 \pi L D^2}{4 Q_{g,i} T}$$

gde je V_r je zapremina reaktora

$Q_{g,i}$ je protok gasa

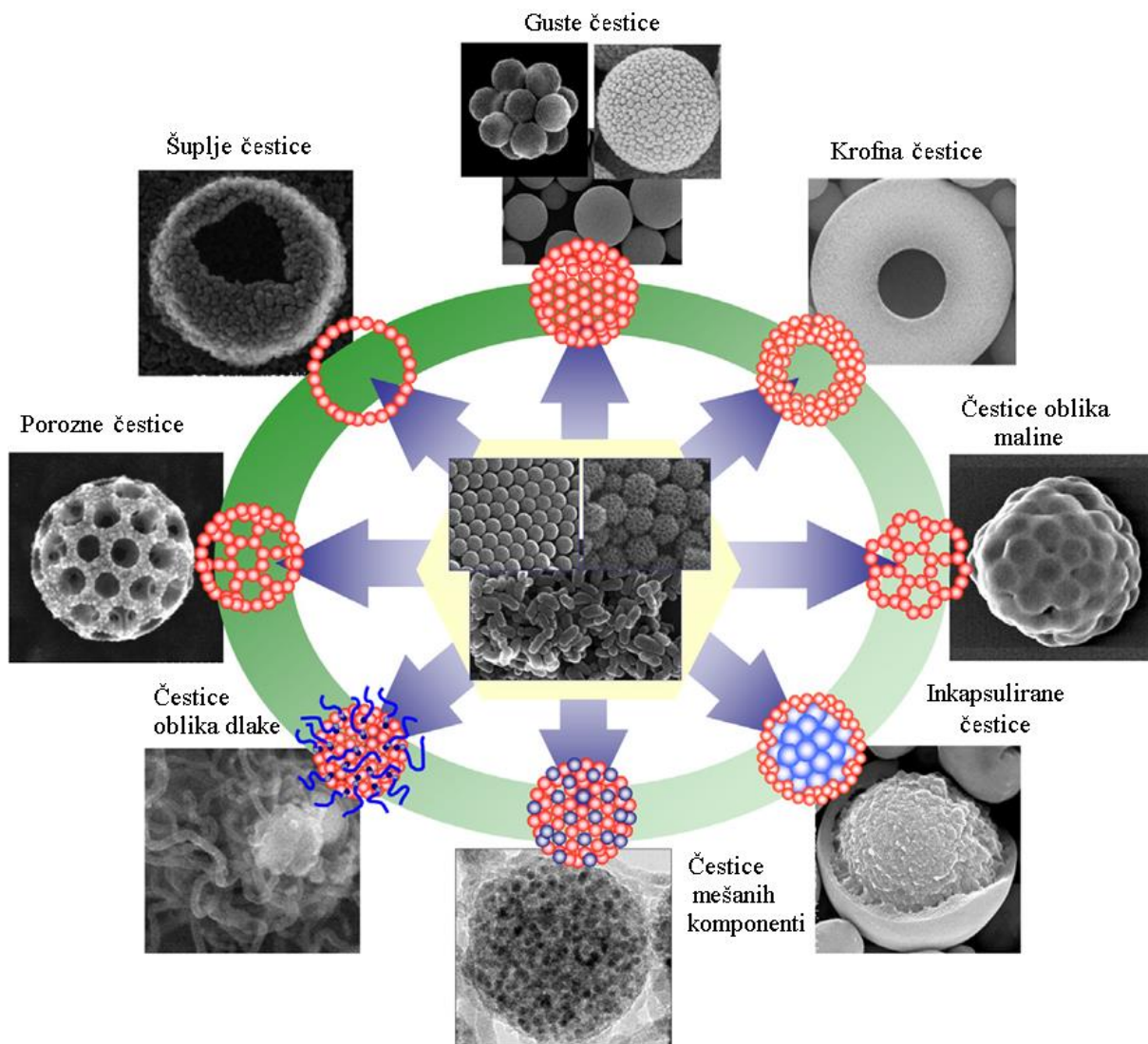
L je dužina posmatrane zone

D je prečnik cevi

T je temperatura u posmatranoj zoni

Iz jednačine se vidi da je vreme zadržavanja funkcija brzine protoka gasa, temperature i zapremine cevi. Teorijski, ako je vreme zadržavanja dovoljno dugo, kapljica ima vremena da se supstanca u njoj procesom difuzije ravnomerno raspodeli i na taj način se dobijaju relativno guste čestice. U suprotnom, ako je vreme kratko neće biti dovoljno vremena da supstanca difunduje od centra do površine čestice i može se formirati kora, odnosno omotač sa šupljom česticom [28].

Nakon završetka konverzije kapi u česticu, one se sakupljaju. Postoji nekoliko tipova opreme koja može poslužiti u ove svrhe i to su ciklon, filter vreća i elektrostatički precipitator [29].



Slika 2.10. Različite morfologije čestica dobijenih metodom sprej pirolize

Karakteristike materijala kao što su veličina čestice, vrsta materijala, fizička i hemijska svojstva kao i procesni parametri igraju važnu ulogu pri nastanku čestica. Metoda sprej pirolize je proces koji omogućava dobijanje čestica različitih morfologija (slika 2.10), obezbeđuje zadržavanje stehiometrije do finalnog proizvoda, što ukazuje na formiranje homogenih čestica [29].

Ovom metodom Milošević i saradnici su veoma uspešno sintetisali materijale na bazi Y_2O_3 na $900\text{ }^\circ\text{C}$ iz nitratnih prekursorских rastvora, pri čemu su uglavnom dobijane sferne čestice nanometarskih dimenzija sa unapred zahtevanim faznim sastavom i dobrim optičkim karakteristikama [17,30].

Sličnom problematikom se bavio i Okuyama sa svojim saradnicima koji je između ostalog proučavao i uticaj veličine čestica (odnosno kristalita) na fotoluminescentna svojstva. U cilju istraživanja ovog efekta korišćen je prekursorski rastvor sa konstantnom koncentracijom dok su temperature sinteze varirale od 800-1500 °C. Dobijene su submikronske čestice sa veličinom oko 500 nm na svim temperaturama. Zatim su menjali koncentraciju prekursora od 0.005 do 0.25 M dok je temperatura bila konstantna (oko 1000 °C) i dobijene čestice su bile veličine od 180-850 nm. Ispitivanja su pokazala da su čestice sferne, glatke površine, neaglomerisane što se smatra dobrom karakteristikom za luminescentne materijale. Najbolja luminescentna svojstva su bila karakteristika čestica veličine oko 500 nm [31].

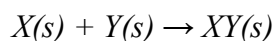
Metodu sprej pirolize moguće je modifikovati korišćenjem određenih surfaktanata. Tako su Kang i Yung sa svojim saradnicima koristili NH_4Cl , amide DCCA i bornu kiselinu kao fluks materijale koji su uticali na poboljšana morfološka svojstva što je dalje imalo uticaj i na poboljšanje luminescentnih svojstava [32,33].

Jos jedan način za modifikaciju metode sprej pirolize jeste sinteza u plamenu (FASP)⁵. Upotreba plamena kao izvora toplote za dekompoziciju kapljica može da obezbedi znatno više temperature. Upotrebom vazduha/propana kao oksidansa pojednostavljuje se postavka sistema, ali se smanjuje temperatura plamena i uzrokuje devijacija sfernih punih čestica. Temperatura plamena se može povećati bogaćenjem vazduha kiseonikom, što vodi dodatnim troškovima postavke sistema. Takođe, na višim temperaturama Y_2O_3 prelazi u monokliničnu strukturu što smanjuje efikasnost luminescentnih svojstava. Jiguang Ju i saradnici su ovom metodom sintetisali up-konvertore i dobili interesantne morfologije. Na višoj temperaturi (3052 K) gde struktura Y_2O_3 prelazi u monokliničnu dobijene su veće čestice heksagonalnog oblika a na nižoj temperaturi (2595 K) manje čestice pravougaonog oblika [34].

⁵ FASP- Flame-assisted spray pyrolysis

2.9.2. Metoda sagorevanja

Metoda sagorevanja (CS)⁶ je sinteza koja je veoma dugo zastupljena u proizvodnji nanostrukturnih materijala i to duguje pre svega svojoj jednostavnosti, ekonomičnosti, brzini i dobijanju proizvoda velike čistoće. Na visokim temperaturama moguće je napraviti samo termodinamički stabilne faze, mada zbog velikih brzina zagrevanja i hlađenja mogu se dobiti intermedijarna jedinjenja sa potpuno novim svojstvima. Osnovne komponente koje učestvuju u procesu su gorivo, oksidant i temperatura paljenja. Kada se gorivo pomeša sa oksidantom dolazi do egzotermne reakcije u kojoj se oslobađa velika količina toplote koja potiče od entalpije proizvoda koji se formiraju. Postoje dva načina paljenja, jedan od njih je *samostalna propagirajuća sinteza na visokim temperaturama (SHS)*⁷ u kojoj se prah zapali na jednom kraju, primoravajući lokalnu reakciju da zatim putuje kao reakcioni talas celom dužinom reaktanata dok se ne formira proizvod. Kada se reakcija pokrene, ona postane samoodrživa, a paljenje može izazvati volframova lampa, laser ili neki drugi izvor toplote. Drugi pod-proces je *volumetrijsko sagorevanje*⁸ gde se ceo uzorak zagreva uniformno da bi obezbedili istovremenu reakciju po celoj zapremini uzorka. Mnogi faktori utiču na uspešnu primenu ove metode i to su veličina čestica, gustina, okruženje/atmosfera, stopa grejanja, temperatura samopaljenja, mehanička aktivacija itd. U ovakvim reakcijama često je važno odrediti temperaturu prilikom koje dolazi do samopaljenja (T_c) koja je jednostavno definisana kao maksimalna temperatura postignuta za vreme eksperimenta. Ona se takođe može i predvideti kroz termodinamičke analize date entalpije formiranja i vrednosti toplotnog kapaciteta. U ovom slučaju ta temperatura se naziva adijabatska temperatura (T_{ad}). Zavisno od entalpije proizvoda, adijabatska temperatura može biti ispod, jednaka ili iznad tačke topljenja proizvoda (T_m) i definisana je prema sledećim jednačinama:



Ako je $T_{ad} < T_m$

⁶ CS- Combustion synthesis

⁷ SHS- Self-propagating high temperature synthesis

⁸ Volumetric combustion

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = \int_{298}^{T_{ad}} c_{p(s)} dT$$

Ako je $T_{ad} = T_m$

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = \int_{298}^{T_{ad}} c_{p(s)} dT + \nu \Delta H_m$$

Ako je $T_{ad} > T_m$

$$\Delta H^{\circ}_{f298} = \int_{298}^{T_{ad}} c_{p(s)} dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_{ad}} c_{p(l)} dT$$

gde je ΔH°_{f298} entalpija formiranja smeše XY, na 298 K,

$c_{p(s)}$ i $c_{p(l)}$ toplotni kapaciteti u čvrstom i tečnom stanju XY, respektivno,

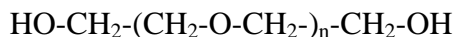
ΔH_m je entalpija topljenja XY, a ν je udeo topljenja proizvoda XY (vrednost od 0-1).

Reč „adijabatski“ se odnosi na pretpostavku da ne postoji gubitak toplote od trenutka paljenja do maksimalne postignute temperature. Međutim, to se može opravdati samo u slučaju da je reakcija dovoljno brza da ostavlja jako malo vremena za gubitak toplote.

Temperature koje se primenjuju kod ove metode mogu da iznose od 1500 °C do 4000 °C dok se kao najčešća goriva koriste: glicin, urea, karbohidrazid i limunska kiselina [35-37].

Kada se kao goriva koriste polimerne supstance kao što su polivinilalkohol (PVA), polipropilenglikol (PPG), polietilenglikol (PEG) ili njihovi kopolimeri, onda je ova metoda poznata kao metoda polimerno-kompleksnog rastvora. Osnovna ideja metode jeste da se uvođenjem polimera smanji pokretljivost slobodnih metalnih jona u polimernom rastvoru. Prvi korak u ovoj metodi je pravljenje prekursorskog rastvora metalnih soli u koji se dodaje polimer. Kada višak tečnosti ispari polimerni lanci postaju bliži i dolazi do njihovog umrežavanja, a sistem se prevodi u gel. Imobilizacijom metalnih jona koji postaju centri umrežavanja postiže se njihova homogena distribucija.

U našim istraživanjima korišćen je polietilenglikol. PEG je polietarsko jedinjenje koje se dobija reakcijom polimerizacije etilenglikola i može imati različite molekulske mase, zavisno od broja ponovljene jedinice, od 200 do 10 000 000 g/molu.



Na osnovu ranijih eksperimentalnih istraživanja utvrđeno je da sinteza sa PEG molekulske mase 200 daje najbolje rezultate, pa je s toga korišćen u ovoj tezi. Njegova uloga u sintezi je dvostruka:

- Služi kao gorivo koje obezbeđuje temperaturu neophodnu za početak hemijske reakcije
- Omogućava homogenu distribuciju metalnih katjona u polimernom rastvoru tako što negativno naelektrisani joni kiseonika iz polimernog rastvora koordiniraju pozitivno naelektrisane katjone metala polimernog rastvora. Ova pojava je poznata kao pegilacija⁹.

Shripathi sa svojim saradnicima sintetisao je Y_2O_3 koristeći ureu kao organsko gorivo na 600 °C. Ova temperatura nije dovoljno visoka jer su FT-IR merenja pokazala prisustvo zaostalih C-O i OH grupa koje smanjuju efikasnost luminescencije pa je u cilju dobijanja čiste faze neophodan dodatni termički tretman nakon čega su čestice bile nepravilnog oblika i aglomerisane [38]. Hsu i Fu su sa svojim saradnicima, modifikovali metodu na niskim temperaturama koristeći karbohidrazin kao gorivo, ali su u strukturi pronađene zaostale organske materije i nitrati [39,40].

Meštrović je sa svojim kolegama koristio etilen glikol kao gorivo i sintetisao Y_2O_3 na 500 °C, 2 sata. Dobijeni materijal je imao slabu kristaliničnost sa veličinom kristalita oko 25 nm, i nepravilnim oblikom čestica. Kao i kod gore navedenih istraživača, temperatura se nije pokazala dovoljno visokom za dobijanje čistog Y_2O_3 bez prisustva organskih komponenata [41]. Yu je sa svojom grupom istraživača proučavao najoptimalniji odnos između glicina kao goriva i metala nitrata kao i optimalnu

⁹ Pegilazition

temperaturu. Ustanovljeno je da su najbolje karakteristike dobijene za odnos goriva prema metalu 1.6:1 na temperaturi od 700 °C [42].

Zhang je sa svojim saradnicima napravio neku vrstu modifikacije metode sagorevanja koja predstavlja kombinaciju sol-gel metode i samostalno-propagirajuće metode na visokim temperaturama. Pomešani nitati su rastvarani u azotnoj kiselini na 80 °C, 2h nakon čega je dodata limunska kiselina i mala količina amonijum sulfata. Odnos limunske kiseline prema itrijumu je bio 1.67:1. Rastvor se tokom 8h na 80 °C pretvorio u žuti gel koji je zatim osušen na 120 °C 24h, a zatim brzo spaljen na 300 °C. Prah je naknadno termički tretiran u opsegu od 600 do 1100 °C 3h u atmosferi kiseonika. Dobijeni rezultati ukazuju na to da se na 700 °C dobijaju pikovi koji su karakteristični za Y_2O_3 a da dalje povećanje temperature vodi ka poboljšanju njihove kristaliničnosti i otklanjanju zaostalih organskih komponenti. Dobijene čestice su uniformne morfologije, sfernog oblika i uske raspodele veličine oko 60 nm [43].

U našoj grupi razvijena je modifikacija sinteze sagorevanja u kojoj se kao gorivo koristi polietilen glikol molekulske mase 200 i koja se odvija na 800 °C. Sama reakcija sagorevanja traje nekoliko minuta a naknadni termički tretman je potreban radi postizanja željene strukture i faznog sastava. Pokazano je da su dobijene čestice aglomerisane, veličine nekoliko desetina nanometara, odgovarajućeg faznog sastava i sa dobrim luminescentnim svojstvima [44, 45].

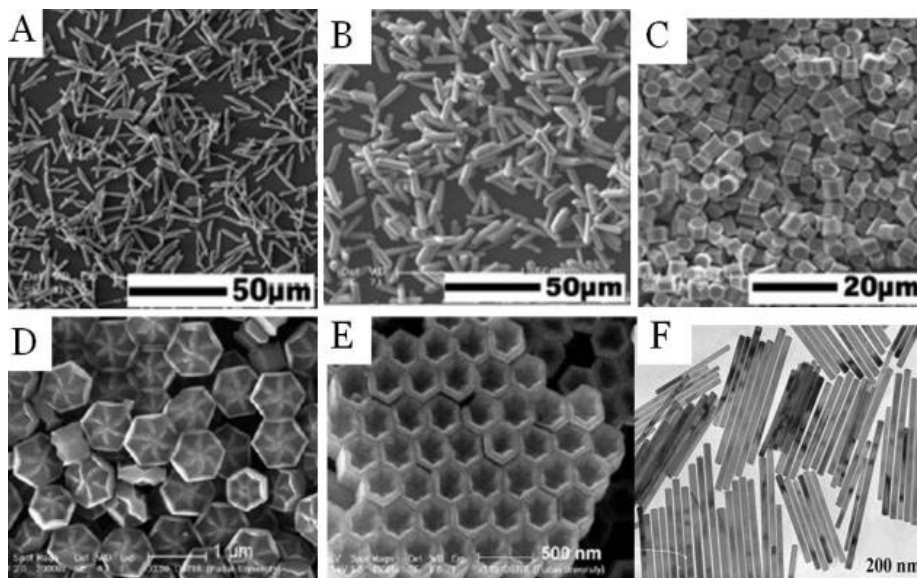
2.9.3. Hidrotermalna metoda

Hidrotermalna sinteza postala je jedna od vodećih tehnika za procesiranje nanomaterijala, za laboratorijske i industrijske sinteze. Ovom metodom moguće je dobiti ne samo monodisperzne i homogene, već nano-hibridne i nanokompozitne čestice. Hidrotermalnom sintezom može se definisati bilo koja heterogena reakcija u vodenim rastvaračima ili mineralizatorima pri povišenim temperaturama (>25 °C) i pritiscima (>100 kPa). Pri ovim uslovima dolazi do rastvaranja i rekristalizacije materijala koji inače nisu rastvorljivi u „normalnim“ uslovima. U zavisnosti od vrste

rastvarača ova metoda se naziva hidrotermalna (voda), solvotermalna (alkohol) glikotermalna (glikoli), amonotermalna (aminijak) itd. Hidrotermalna sinteza nudi niz prednosti, zbog visoko-kontrolisane difuzivnosti u rastvraču koja se odigrava u zatvorenom sistemu (autoklavu), radne temperature tačno ispod temperature topljenja materijala, promenljivih procesnih parametara itd. Ova metoda može obezbediti dobijanje metastabilnih faza i nanomorfologiju koju je drugim metodama sinteze veoma teško dobiti. Međutim, svestranost eksperimentalnog procesa čini da planiranje i razumevanje hidrotermalnih procesa i dalje predstavlja veliki izazov, s obzirom da njihovi mehanički principi nisu u potpunosti jasni [46].

Optimizacija uslova za kontrolu reakcije i kinetiku kristalizacije mogu se istražiti određenim termodinamičkim promenljivama procesa u cilju razvoja procesa pogodnog za dobijanje materijala željene veličine čestica, nivoa agregacije i morfologije (slika 2.11). Termodinamičke promenljive, kao što su temperatura, pritisak, pH vrednost, koncentracija reaktanata i aditiva, određuju ne samo načine na koje materijal može da se procesira već utiču i na bzinu reakcije i kristalizacije. Fenomeni koji se zasnivaju na kontroli veličine čestica i morfologiji su brzina rasta i nukleacije, koji određuju veličinu kristalita i brzinu rasta duž glavnih kristalografskih pravaca što određuje morfologiju. Veličina kristalita se na taj način može kontrolisati promenom temperature i koncentracije. Na veličinu i morfologiju kristalita takođe se može uticati korišćenjem različitih surfaktanata koji se mogu adsorbovati na određenim kristalografskim ravnima ili korišćenjem rastvora koji se takođe adsorbuju i regulišu rastvorljivost [47, 48].

Menjanje termodinamičkih promenljivih ograničeno je granicama faza u određenom faznom dijagramu. Dakle, može a i ne mora biti moguće postizanje svih veličina i morfologija za određeni materijal tako što se samo promene termodinamičke veličine. Osim termodinamičkih veoma važne su i ne-termodinamičke promenljive, jer se na primer, promenom brzine mešanja tokom sinteze može menjati veličina čestica i po nekoliko redova veličine.



Slika 2.11. Primeri morfologija uzorka dobijenih hidrotermalnom metodom

Ova metoda veoma je pogodna jer olakšava pitanja kao što su ušteda energije, korišćenje opreme većeg obima, bolju kontrolu nukleacije, veću brzinu reakcije, kontrolu morfologije, niže radne temperature u prisustvu rastvarača, manje zagađenje okoline itd.

Postoje različite vrste i veličine autoklava. Procesiranje materijala u hidrotermalnim uslovima zahteva posudu pod pritiskom koja treba da ispuni sledeće uslove:

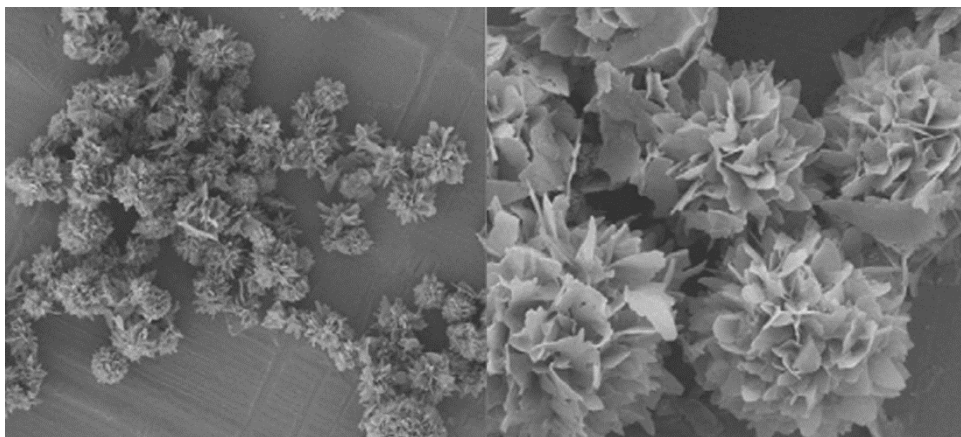
- Inertnost prema kiselinama, bazama i oksidacionim agensima
- Lako sastavljanje i rastavljanje uređaja
- Dobro zatvaranje da se ne bi dogodilo curenje,
- Da bude od dobrog materijala koji može da podnese visoke pritiske i temperature

Zbog zaštite reaktora, otpornosti na koroziju, česta pojava je upotreba uložaka ili zaštitnih obloga.

Mnogi istraživači sintetisali su Y_2O_3 hidrotermalnom metodom zbog kontrole morfologije i veličine čestica koja se može postići ovom metodom.

Sato i saradnici su sintetisali Y_2O_3 koristeći veoma kratko vreme sinteze (oko 10 min) i temperaturu od 220 i 250 °C. Dobijeni prah je imao strukturu hidroksida $Y(OH)_3$ pa je zbog toga naknadno termički tretiran na 500 i 800 °C 5h u atmosferi vazduha. Sintetisani prah na 220 °C je imao oblik sfere i veličinu od 10-15 nm, čestice kalcinisane na 500 °C su bile veličine oko 20-30 nm a na 800 °C su imale veličinu od 50-60 nm. Sintetisani prah na 250 °C je imao štapićasti oblik sa prečnikom oko 15-20 nm i dužinom oko 0.1-0.2 μm . Čestice kalcinisane na 500 °C i 800 °C zadržale su isti oblik sa prečnikom oko 20-30 nm i dužinom od 0.3 μm prečnikom oko 40-70 nm i dužinom do 0.5 μm , respektivno. Dalje produženje vremena reakcije na 20 min vodilo je ka pojavi aglomerisanih čestica, dok je mešavina sfernih čestica i čestica štapićastih oblika dobijena pri reakciji od 15 min. Dobijena luminescentna svojstva su bolja za nanosfere nego štapiće [49].

Liang i Li sa svojim saradnicima su sintetisali Y_2O_3 hidrotetalnom metodom uz pomoć heksametilentaamina (HMT) na 100 °C 12h a zatim je žaren na 600 °C 4h. Dobijena je veoma interesantna morfologija oblika cveta (slika 2.12), veličine oko 6 μm koji se sastoje od latica glatke površine i debljine oko 30 nm [50, 51].



Slika 2.12. Morfologija oblika cveta

Desirena i saradnici su solvotermalnom metodom sintetisali Y_2O_3 uz korišćenje cetiltrimetilamonijum bromida (CTAB). Čestice su dobijene procesiranjem na 100 °C 20h, zatim sušenjem 15h na 100 °C i na kraju su termički tretirane na 1000 °C 3h. Dobijeni prah je imao odgovarajući fazni sastav i veoma dobra luminescentna svojstva [52].

Takođe solvotermalnom metodom uz korišćenje natrijum acetata, etilenglikola i etanola Qiao je sa svojim timom dobio monodisperzne mikrosfere prečnika 1.5-3 μm čije su gradivne jedinice imale veličinu oko 50 nm [53].

Cui i saradnici takođe su se bavili sintezom Y_2O_3 hidrotermalnom metodom i dobili su tri različita oblika samo podešavajući pH vrednost. Rastvor KOH je dodat u sistem da bi se podesila pH vrednost (6 za nanotube, 6.5 za nanosfere i 7 za nanožice). Reakcija je trajala 3 dana na temperaturi od 160 $^\circ\text{C}$, a zatim je osušen na 200 $^\circ\text{C}$ i termički tretiran na 500 $^\circ\text{C}$ 4h [54].

2.9.4. Samostalno propagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi

Samostalno propagirajuća metoda na sobnoj temperaturi (SPRT¹⁰) jednostavna je, brza i efikasna metoda za dobijanje nanočestica koju smo uveli u istraživanja u okviru naše laboratorije zahvaljujući Dr Branku Matoviću koji sa svojim timom ovu metodu uspešno koristi u sintezi nanomaterijala [55-58].

Već je pomenuto da je danas u sintezi materijala veoma važno naći metodu koja je jednostavna i jeftina a da pri tome njeni finalni proizvodi daju zadovoljavajuće rezultate. Ova metoda bazira se na reakciji između metala nitrata i natrijum hidroksida, veoma je brza i spontana. S obzirom da se reakcija odigrava na sobnoj temperaturi, moguće je dobijanje veoma malih kristalita, veličine ispod 10 nm, ali je i naknadni termički tretman neophodan da bi se ostvarila željena struktura. U literaturi se još uvek nisu pojavili radovi koji se bave sintezom Y_2O_3 pomoću ove metode.

2.9.5. Sol-gel metoda

Sol-gel proces predstavlja jednostavnu metodu sinteze u tečnoj fazi koja se često koristi u sintezi nanomaterijala. Postupak sinteze zasniva se na reakciji neorganске polimerizacije. Prekursori su obično metal-organska jedinjenja kao što su alkoksidi : $\text{M}(\text{OR})_n$ ($\text{M}=\text{Si}, \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Al}$; $\text{OR}=\text{OC}_n\text{H}_{2n+1}$), helatni alkoksidi ili soli metala kao što su hloridi, nitrati, sulfati itd. U rastvoru se prvo odvija reakcija hidroksilacije metalnih

¹⁰ Self-propagating room temperature reaction

alkoksida ili soli metala reakcijom hidrolize alkoksi grupa ili deprotonovanjem molekula vode pri čemu se rastvor prevodi u sol. Kada se formiraju reaktivne hidroksi grupe formiraju se i razgranati polimeri koji stvaraju makromolekulska mrežu, reakcijom polikondenzacije i tečnost se transformiše u gel koji se nakon toga suši. Struktura i morfologija dobijene mreže umnogome zavise od prirode prekursora, sadržaja vode, pH, temperature, rastvarača, vremena reakcije itd. Brzina sušenja, odnosno uklanjanja tečnosti određuje udeo i veličinu pora u gelu. Na primer ukoliko se tečnost u gelu ukloni u superkričnim uslovima dobijaju se aerogelovi koji imaju veoma malu poroznost, a ako se proces sušenja odvija na niskim temperaturama dobijaju se tvrdi porozni kserogelovi. Pošto se reakcija odvija na sobnoj temperaturi neophodan je termički tretman da bi se dobila odgovarajuća struktura putem zgušnjavanja i rasta zrna. Iako su te temperature znatno niže od onih koje se koriste u tradicionalnim metodama u čvrstoj fazi one ipak vode aglomeraciji i ukрупnjavanju nanočestica.

Različita svojstva sol-gel reakcije (metal-organski prekursori, organski rastvarači, niske temperature procesiranja) omogućavaju uvođenje termo-osetljivih organskih molekula na nanometarskom nivou unutar neorganske mreže, čija je uloga poboljšanje fizičkih ili hemijskih karakteristika materijala. Oni mogu da stvore potpuno nova svojstva (optička, elektronska, elektrohemijaska, hemijska ili biohemijaska), da utiču na rast neorganske faze u cilju formiranja nanostrukturnih neorganskih ili hibridnih materijala [59].

Prekursor, odnosno sol može se ili deponovati na podlogu u cilju dobijanja filma koji se zatim izliva u odgovarajući kalup da bi se dobili željeni oblici (npr stakla, membrane, vlakna, aerogelovi) ili se može koristiti za sintezu prahova (mikro i nano sfere) [60].

Palmerin i saradnici su koristeći 2-4-pentandion kao helatni agens pokušali da dobiju Y_2O_3 sol-gel metodom. Procesom "umakanja"¹¹ napravljeni je film koji je žaren na 700 °C kao i nanočestice koje su žarene na temperaturama 300, 500 i 700 °C. Rezultati pokazuju da je na 300 °C itrijum amorfan, na 500 °C počinje da kristališe a na 700 °C dobija se kristalisan materijal. Filmovi termički tretirani na 700 °C imali su glatku površinu i debljinu od 70-100 nm [60].

Hai i saradnici sintetisali su Y_2O_3 uz pomoć metoksietanola (HORE) i dietilentriamina (DETA) kao helatnih agenasa zatim su izlili film koji su žarili 1h na 900 °C. Dobijena je

¹¹ Eng. Dip-coating

čista faza sa srednjom veličinom zrna od 50 nm i dobrim luminescentnim svojstvima [61].

Duong je sa saradnicima proučavao uticaj helatnog agensa na veličinu čestica koristeći limunsku i vinsku kiselinu pri fiksnim ostalim parametrima sinteze. Sa limunskom kiselinom dobijaju se čestice veličine od 1-6 μm dok se sa vinskom kiselinom dobijaju znatno manje čestice veličine oko 20-30 nm [62].

2.9.6. Poliol metoda

Poliol metoda zasniva se na direktnoj precipitaciji u ključalom alkoholu, uglavnom dietilen glikolu (DEG). Uspešno se koristi za pripremu različitih klasa materijala uključujući okside, sulfide, fosfate itd. Obezbeđuje gotovo savršenu kontrolu veličine čestice jer alkohol ima ulogu oragničavajućeg agensa.

Karakteristike ove metode su sledeće:

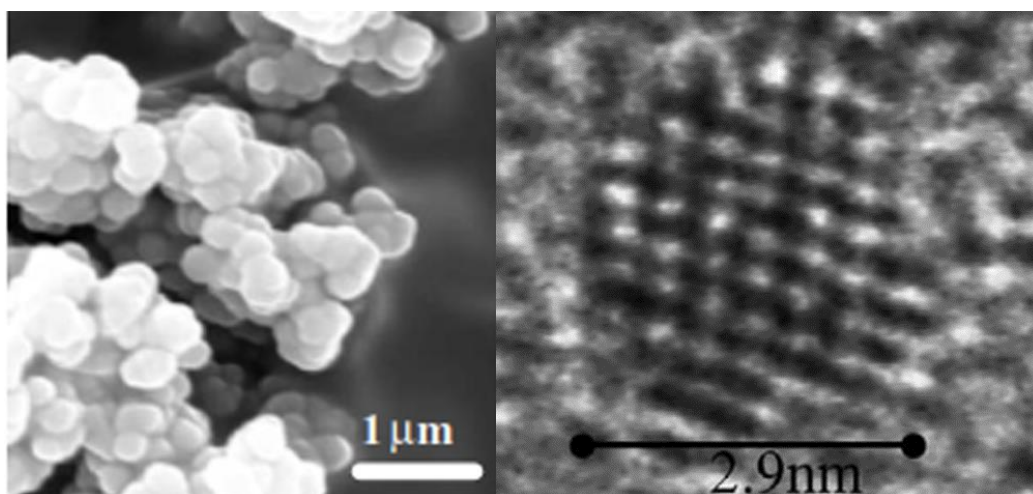
- Zahvaljujući polarnosti poliola $\epsilon > 30$ neorganske komponente/soli dobro su rastvorne.
- Nukleacija i rast čestica može se vršiti na temperaturama do tačke ključanja poliola (glikol 197 ° C, dietilen glikol 246 ° C, tetraetilen glikol 314 ° C).
- Pošto se primenjuju visoke temperature dobijaju se dobro kristalisani materijali. Kristaliničnost je veoma važna jer je posledica određenih svojstava materijala kao što su boja, magnetizam, električna provodljivost, luminescencija itd.
- Helatni agens simultano, sa jedne strane sprečava rast čestica a sa druge strane sprečava aglomeraciju čestica.
- Pošto polioli imaju malu molekulsku masu, oni mogu delovati kao slabi stabilizatori koji se mogu lako ukloniti sa površine čestica. Shodno tome, moguća je razmena rastvarača i kontrolisana precipitacija.

U principu, sinteza je lako izvodljiva i pogodna za pravljenje većih količina materijala [63].

U slučaju oksida retkih zemalja priroda prekursora igra odlučujuću ulogu određivanja stepena aglomeracije formiranih čestica. Kada su polazni prekursori hloridi, moguće je napraviti koloidni rastvor stabilan i po nekoliko meseci. Ako su polazni prekursori

nitratu, dobija se suspenzija submikronskih čestica veličine 0.1-1 μm koji se sastoje od primarnih nanometarskih čestica dimenzija od 3-5 nm. Veličina aglomerata može biti određena odgovarajućim procesnim parametrima kao što su temperatura ili koncentracija inkorporiranih katjona. Ova metoda je veoma pogodna za pravljenje submikronskih prahova, jedina poteškoća jeste da se nakon filtracije nađe adekvatna temperatura za uklanjanje viška DEG, koja dovodi do zgušnjavanja aglomerata i poboljšanja optičkih svojstava povećanjem veličine gradivnih čestica. Potrebno je izbegavanje koalescencije aglomerata tokom procesa termičkog tretmana što je glavni ključ za dobijanje praha sa uskom raspodelom veličine čestica.

Tilment je sa saradnicima koristeći ovu metodu sintetisao submikronske prahove Y_2O_3 dopiranog Tb^{3+} . Polazeći iz nitrata, dobijeni su aglomerati sfernog oblika sa veličinom od 400-500 nm (slika 2.13) koji se sastoje od primarnih kristalita sa uskom raspodelom veličine od 3-6 nm. Prahovi su kalcinirani spod 900 $^\circ\text{C}$ i prah je imao zahtevani fazni sastav i dobra luminescentna svojstva [64]. Ista grupa istraživača radila je sintezu Gd_2O_3 i Y_2O_3 dopiranog Eu^{3+} polazeći iz hlorida. Dobijene su koloidne nančestice veličine od 2-5 nm (slika 2.13). Bez obzira na malu veličinu čestice su imale veliku kristaliničnost. Koloidne čestice su doprinele sprečavanju pojave aglomeracije. Luminescentna merenja pokazala su efikasnu ugradnju dopanta u strukturu matrice kao i veoma dobra optička svojstva [65].



Slika 2.13. Mikrografije Y_2O_3 dobijenog poliol metodom iz prekursora nitrata (levo) i iz prekursora hlorida (desno).

2.9.7. Precipitacija i ko-precipitacija

Metoda precipitacije predstavlja još jednu metodu sinteze u tečnoj fazi koja podrazumeva formiranje nerastvorljivih hidroksida koji se naknadnim žarenjem prevode u željene okside. Prahovi dobijeni ovom metodom su nanometarskih dimenzija, ali često nepravilnih oblika. Metoda precipitacije se konceptualno sastoji od nekoliko koraka. Prvo se rastvore odgovarajuće soli (nitrati, sulfati, hloridi, peroksidi itd) u vodi, zatim se dodaje precipitacioni agens (amonijum hidroksid, amonijum hidrogen karbonat), koji održava pH konstantom, nakon toga starenje, razdvajanje suspenzije od precipitata, pranje i na kraju sušenje.

Homogena precipitacija je metoda koja ravnomerno i uniformno uvodi precipitat u rastvor, tako da se proces precipitacije odigrava simultano po celom rastvoru. Na taj način se dobijaju precipitati malih dimenzija i uniformne raspodele.

Akinc je sa saradnicima metodom homogene precipitacije dobio monodisperzne čestice itrijum oksida. Rastvor Y^{3+} je pomešan sa rastvorom uree na sobnoj temperaturi a zatim zagrevan do ključanja. Zahvaljujući uniformnom stvaranju molekula CO_2 i NH_3 , ne postoji veliki koncentracijski gradijent, pa samim tim je i proces precipitacije uniforman. Sintetisani prah je po sastavu $YOHCO_3$ pa je termičkim tretmanom na temperaturi od $600\text{ }^\circ\text{C}$ preveden u Y_2O_3 . Veličina čestica je iznosila od 100 nm do nekoliko stotina nm. Veća koncentracija Y^{3+} (preko 0.05M) dovodi do stvaranja velikih aglomerata i odstupanja od sfernog oblika, na šta višak uree uopšte nije imao uticaja. Da bi se lakše shvatila uloga CO_2 i NH_3 u procesu precipitacije, autori su zamenili ureu sa CCl_3COOH koji generiše samo CO_2 i $HCONH_2$ koji generiše samo NH_3 precipitat. Koristeći CCl_3COOH dobijeni su slični rezultati dok u slučaju $HCONH_2$ nije došlo do formiranja precipitata jer koncentracija NH_3 nije bila dovoljno velika da precipitira Y^{3+} . Uvođenjem anjona $C_2O_4^{2-}$ menjala se morfologija precipitata [66].

Ma je sa saradnicima sintetisao čestice Y_2O_3 metodom homogene precipitacije takođe koristeći ureu kao sredstvo precipitacije. Sintetisane čestice su monodisperzne, submikronske veličine od oko 200 nm [67].

Yu je sa saradnicima takođe proizvodio Y_2O_3 sa ureom metodom precipitacije gde je proučavao uticaj veličine čestica i efikasnosti luminescencije bez i sa dodavanjem

različitih koncentracija EDTE. Dobijeni rezultati su pokazali da se veličina čestica nije značajnije menjala dok je uzorak sa najvećom koncentracijom EDTE imao najbolje rezultate luminescencije [68].

U metodi *ko-precipitacije*¹², rastvor sadrži soli metala različite rastvorljivosti koje su pomešane sa agensom precipitacije. Prednost ove metode je što obezbeđuje mešanje na atomskom nivou. Postoje dva ishoda ove metode. Prvi je da se dve ili tri različite soli metala rastvore zajedno u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu. To je prava ko-precipitacija. Drugi je da soli različitih metala mogu da precipitiraju odvojeno i na takav način dođe do segregacije. Ako su koloidne čestice nestabilne, one se mogu zajedno učvrstiti i formirati mešovitu česticu. Ovaj slučaj se naziva simultana precipitacija ili koagregacija. Koja vrsta ko-precipitacije će se dogoditi zavisi od termodinamike rastvora.

Li je sa saradnicima metodom ko-precipitacije sintetisao Y_2O_3 gde su proučavali uticaj koncentracije surfaktanta (CTAB) na svojstva materijala. Povećanje koncentracije surfaktanta utiče na to da se smanjuju nečistoće u sistemu, poboljšava kristaliničnost i luminescentna svojstva [69].

2.9.8. Reakcija u čvrstom stanju

Konvencionalan način dobijanja transparentne keramike Y_2O_3 jeste jednostavnom reakcijom u čvrstoj fazi. Ova metoda podrazumeva žarenje na visokim temperaturama, visoke pritiske i ne često dugo vreme sinteze.

Zhang je sa svojim timom sintetisao Y_2O_3 tako što su prahovi kalcinirani 5h na 1100 °C u atmosferi vazduha a zatim izostatički presovani na 200 MPa u kalupu i nakon toga sinterovani na temperaturi od 1600-1700 °C, 50h. Dobijena je transparentna keramika sa velikom prozirnošću, zrnima veličine oko 50 μm bez pora i dobrim luminescentnim karakteristikama.

Takođe, Teng je sa saradnicima dobio transparentnu keramiku Y_2O_3 koristeći metalne soli i ZrO_2 kao aditiv. Početni materijali su izmešani i mleveni sa ahatnim kuglicama u

¹² Co-precipitation

etil alkoholu 24h. Nakon sušenja na 130 °C 24h, prah je kompaktiran pritiskom od 15 MPa a zatim izostatički presovan na 250 MPa i na kraju sinterovan na 1800 °C. Svaka tableta imala je debljinu 1.5 mm i prečnik 15 mm, pokazivala je odlike velike prozirnosti ne samo u bliskoj infracrvenoj već i u vidljivoj oblasti. Srednja veličina zrna iznosila je oko 17 μm [70].

2.9.9. Metoda reversne micela

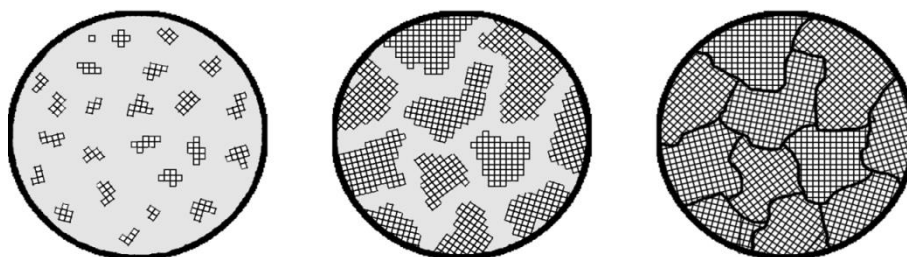
Pri povećanoj koncentraciji surfaktanta dolazi do formiranja submikronskih čestica (micela) u unutrašnjosti rastvora. Micele su građene od nekoliko stotina molekula čiji su hidrofilni delovi okrenuti prema vodi, a hidrofobni lanci prema unutrašnjosti. Ova pojava omogućava rastvorljivost dve tečnosti koje se ne mešaju, odnosno omogućava prividno povećanje rastvorljivosti. U metodi reversnih micela proces precipitacije se odigrava simultano u milijardama sićušnih micela koje su spontano dispergovane u organskom rastvaraču. Zbog toga je precipitacija veoma uniformna. Sistemi su obično podeljeni na ulje u vodi i voda u ulju sisteme. U normalnim uslovima su izotropni, male viskoznosti i termodinamički su stabilni sa micelama nanometarskih dimenzija. U slučaju voda u ulju, voda se lako raspoređuje u organskom medijumu kao što je izooktan pomoću natrijum bis(2-etilheksil) sulfosucinata koji se koristi kao surfaktant. On poseduje hidrofobnu grupu koja u nepolarnim rastvorima u prisustvu vode formira agregate koloidnih dimenzija. Polarne grupe formiraju unutrašnjost vodene kapljice a hidrofobni repovi spoljašnjost kapljice. Otuda i naziv za reversnu odnosno obrnutu metodu. U poređenju sa drugim metodama sinteze Y_2O_3 ona ima neke prednosti kao što su jednostavna oprema, koriste se samo odgovarajuće boce i mešalice. Sinteza se obično izvodi na sobnoj temperaturi i pritisku. Nisu potrebne ni visoke temperature, ni vakuum, ni pritisci pa je zbog toga ova metoda industrijalizovana. Kao i kod procesa precipitacije i sol-gel metode, nanočestice slabo kristališu, što nije poželjno sa stanovišta aplikacije, pa je termički tretman neophodan. Corral je sa saradnicima sintetisala Y_2O_3 metodom reversnih micela. Dobijene čestice su žarene na temperaturama 500 °C (12h), 750 °C (15min, 12h) i 1000 °C (15min, 12h). Dobijeni rezultati su pokazali da je uzorak na 500 °C amorfan i da nije imao luminescentna svojstva. Veličina kristalita je od 750 °C do 1000 °C porasla skoro

trostruko (od 20-50 nm) a struktura Y_2O_3 se promenila od monoklanične do kubne, respektivno, što je poboljšalo i luminescentne karakteristike [71].

Komasawa je takođe istom metodom dobio nanočestice Y_2O_3 veličine 4-8 nm, sferične morfologije i uniformne raspodele gde je koristio dva sistema natrijum bis(2-etilenheksil) sulfosucinat (AOT)/izooktan ili polietilen glikol mono-4-nonilfenil etar (NP-5)/cikloheksan u cilju proučavanja njihovog uticaja na optička svojstva. Intenzitet emisije u sistemu (AOT)/izooktan je imao manje vrednosti a kao razlog su navedene nečistoće u sistemu, dok se (NP-5)/cikloheksan sistem odlikuje velika čistoća i intenzitet [72].

2.10. Nukleacija i rast nanokristala

Proces kristalizacije se sastoji u izdvajanju čvrste faze koja se nalazi u tečnom stanju. Kristalizacija se sastoji od dva osnovna procesa i to su nukleacija i rast kristala (slika 2.14). U procesu nukleacije molekuli rastvorene supstance dispergovani u rastvoru organizuju se u klasterne usled čega dolazi do povećanja koncentracije rastvora i njegove dekompozicije. Klasteri predstavljaju jezgra, koja se ponovno rastvaraju ako nisu stabilna. Zbog toga oni moraju da dostignu kritičnu veličinu da bi bili stabilni a ona zavisi od temperature, presićenosti rastvora itd. Sa kontinualnim snabdevanjem atomi jezgra će rasti u nanokristale sve većih veličina dok se ne postigne ravnotežno stanje između atoma na površini nanokristala i atoma u rastvoru. Presićenost rastvora je pokretačka sila za nukleaciju, dok je brzina nukleacije i rasta određena postojanjem presićenosti u rastvoru. Zavisno od uslova, i nukleacija i rast mogu biti predominantni jedno nad drugim i kao rezultat toga dobijaju se kristali sa različitim veličinama i oblicima. Semena mogu formirati monokristale (koji se sastoje od jednog kristala), pojedinačno udružene kristale ili više udružene kristale. Ključ u dobijanju željenog oblika nanokristala leži pre svega u preciznoj kontroli parametara sinteze pogotovo onih koji se tiču termodinamike i kinetike procesa. Faktori kao što su nečistoće, režimi mešanja, dizajn posude, profili hlađenja mogu imati veliki uticaj na veličinu, oblik i broj proizvedenih kristala.



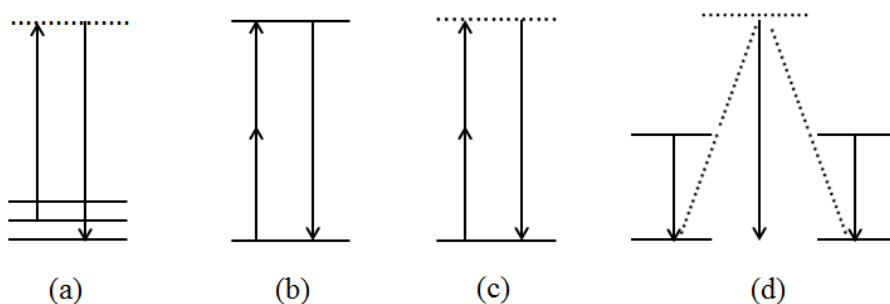
Slika 2.14. Nukleacija i rast kristala

2.11. *Up i down konverzija – mehanizmi*

Optička svojstva lantanoida proizlaze iz elektronskih prelaza u $4f$ ili $4f-5d$ ljusci. Nanomaterijali retkih zemalja mogu se sastojati od jednog ili više elemenata retkih zemalja da bi proizveli širok opseg spektralnih karakteristika. Mogu emitovati svetlost od UV do bliske infracrvene oblasti procesima up ili down-konverzije zavisno od sastava nanomaterijala [73].

2.11.1. Principi i tipovi up-konvertorskih procesa

U poslednje vreme, up-konvertorski (UC) materijali stekli su veliku pažnju zbog njihove sposobnosti da emituju svetlost veće energije od energije kojom se pobuđuju. Za to su odgovorni nelinearni optički procesi pod zajedničkim nazivom antištoksovi mehanizmi. Jedan od najpoznatijih je ramanovski mehanizam kod koga se u procesu neelastičnog rasejanja fotona na čestici menja energija fotona ka nižim (štoksovska promena) i većim energijama (antištoksovska) usled apsorpcije ili emisije fonona, slika 2.15 (a). Ovaj mehanizam je od izuzetnog značaja u spektroskopiji i na njemu je zasnovana ramanovska spektroskopija, ali zbog veoma male efikasnosti procesa nema praktični značaj za primenu u izvorima svetlosti. Direktna pobuda energetskih nivoa veće energije od energije pobudnih fotona moguća je sukcesivnom apsorpcijom dva ili više fotona (multifotonska apsorpcija), slika 2.15 (b).



Sl. 2.15 (a) Antištoksovska ramanovska emisija, (b) dvofotonska eksitacija, (c) generacija drugog harmonika i (d) kooperativna luminescencija

U ovom slučaju osnovno i pobuđeno stanje postoji, dok je međuenersko stanje virtuelno. Da bi se ostvarila pobuda dva pobudna fotona moraju da budu tačno iste talasne dužine i da budu koherentni. Takođe, neophodna je i velika pobudna snaga, tako da se moraju koristiti ultrabrzi laserski izvori, što u značajnoj mjeri ograničava primenu.

Slika 2.15 (c) ilustruje princip generacije drugog harmonika¹³ koji se na primer manifestuje kao 532 nm zeleno zračenje iz KNbO₃ kristala pod 1064 nm pobudom. Kao što je i naznačeno na slici, samo osnovno energetska stanje je stvarno, dok su međustanje i pobuđeno stanje virtuelni. Zbog toga dva pobudna fotona moraju biti koincidentna i koherentna. Zbog činjenice da je pobuđeno stanje virtuelno njegovo vreme života je nula. Ovi materijali se danas veoma mnogo koriste za izradu lasera.

Kooperativni luminescentni proces je šematski prikazan na slici 2.15 (d) i u njemu dva pobudna fotona se apsorbiraju od dva različita aktivna jona dovodeći oba u njihova pobuđena energetska stanja. Nakon toga oba pobuđena jona se simultano deeksčitiraju emitujući jedan foton koji ima zbirnu energiju oba jona. S obzirom da se kooperativna emisija dešava sa virtuelnog nivoa verovatnoća emisije je jako mala. Važno je istaknuti da dva apsorbirajuća jona ne moraju biti iste vrste. Dobro poznati primer za materijale koji ispoljavaju kooperativnu luminescenciju je YbPO₄:Yb³⁺ kod koga dva pobuđena Yb³⁺ jona generišu jedan foton dvostruke energije u zelenom delu spektra.

Iako su gore navedeni primeri up-konverzije značajni, za veliki broj primena neophodni su materijali koji se jednostavno pobuđuju u infracrvenom i bliskom infracrvenom delu spektra i imaju dobru efikasnost konverzije energije u vidljivi deo spektra. Kod materijala dopiranih jonima prelaznih metala i retkih zemalja postoji veliki broj

¹³ SGH- second harmonic generation

dugoživećih energetske nivoa koji omogućavaju pobudu visokoenergetskih nivoa nakon višestruke apsorpcije fotona na niže energetske nivoe praćenih transferom naelektrisanja na više. Takvi materijali su veoma važni sa praktičnog aspekta, što je već diskutovano u uvodnom delu ove teze. U većini slučajeva, oni se sastoje od tri komponente i to su: matrica, jon aktivatora i jon senzitera. Matrica je najvažnija komponenta jer ona obezbeđuje osnovna i jedinstvena UC svojstva, uključujući njihovu efikasnost i emisioni profil. Senziter ima ulogu da kada se eksituje od strane upadne svetlosti na pobuđeni nivo, prenese energiju na aktivatorski jon sa koga se emituje svetlost. Zbog toga kažemo da aktivator predstavlja luminescentni centar u UC materijalima a senziter poboljšava efikasnost luminescencije. Dopanti, senziteri i aktivatori se dodaju u matricu uglavnom u malim koncentracijama (aktivator oko 2 mol% a senziter oko 20 mol%). U principu svi joni retkih zemalja pokazuju slične jonske veličine i hemijska svojstva. Trovalentni Yb jon ima izuzetno jednostavnu energetske šemu nivoa, što ga čini pogodnim za jon senzitera. Svi joni retkih zemalja osim La^{3+} , Ce^{3+} , Yb^{3+} i Lu^{3+} imaju više od jednog pobuđenog nivoa i pogodni su za jone aktivatora.

Tri različite vrste mehanizama mogu voditi apsorpciji dva ili više fotona i to su: apsorpcija ekscitovanog nivoa (ESA)¹⁴, prenos energije (ET)¹⁵ i lavina fotona (PA)¹⁶ [5, 48].

Apsorpcija ekscitovanog nivoa

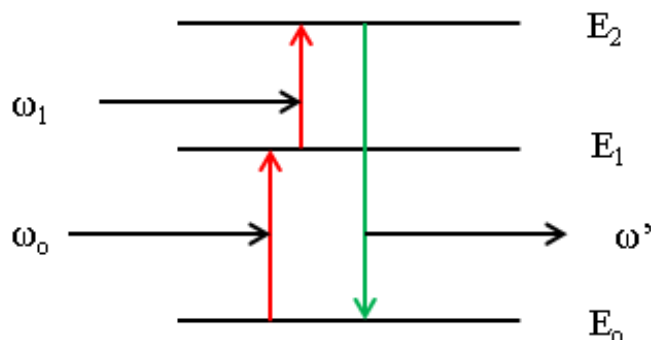
Apsorpcija ekscitovanog stanja jedan je od najprihvatljivijih procesa koga je još 1959. godine otkrio Blombergen. Ovaj proces uključuje višestepenu ekscitaciju sekvencijalnom apsorpcijom jednog ili više fotona sa osnovnog stanja na intermedijarno stanje i na kraju popunjava ekscitovano stanje sa koga se dešava emisija. Opšta šema je prikazana na slici 2.16 i podrazumeva sukcesivnu apsorpciju dva fotona. E_0 , E_1 i E_2 predstavljaju osnovni, srednji i ekscitovani nivo, respektivno. Kada jon ili elektron na

¹⁴ ESA- Excited state absorption

¹⁵ ET- Energy transfer

¹⁶ PA- Photon avalanche

nivou E_0 apsorbuje jedan foton, prvo se ekscituje E_1 među nivo, koji je poznat kao osnovno stanje apsorpcije (GSA)¹⁷ a zatim kada apsorbuje i drugi, dolazi na nivo E_2 i emituje veću energiju fotona kada se deekscituje na osnovno stanje. Ovaj proces se uglavnom dešava kod materijala sa niskom koncentracijom dopanata.



Slika 2.16. Šematski dijagram apsorpcije ekscitovanog nivoa

Mehanizam prenosa energije

Proces up-konverzije putem prenosa energije poznat je još od 1960 godine kada je svoj početni doprinos dao Auzel kao rezultat posmatranja efekta dodavanja fotona za prenos energije. Ovaj proces se smatra kao najefikasniji proces up-konverzije u nanomaterijalima dopiranim retkim zemljama. Proces podrazumeva sekvencijalnu apsorpciju dva fotona koja prenose energiju od ekscitovanog jona (senzitizer ili donor) na susedni jon (aktivator ili akceptor). Postoje različite vrste mehanizama prenosa energije koji uključuju ET praćen sa ESA (EFE), sukcesivni prenos energije (SET)¹⁸, unakrsno otpuštanje (CR)¹⁹, kooperativnu senzitaciju (CS)²⁰ i kooperativnu luminescenciju (CL)²¹.

¹⁷ GSA- Ground state absorption

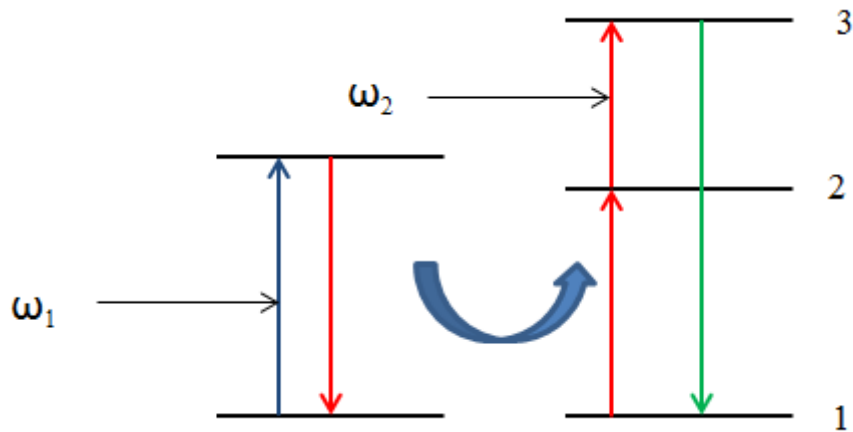
¹⁸ SET- Succesive energy transfer

¹⁹ CR- Cross Relaxation

²⁰ CS-Cooperative sensitization

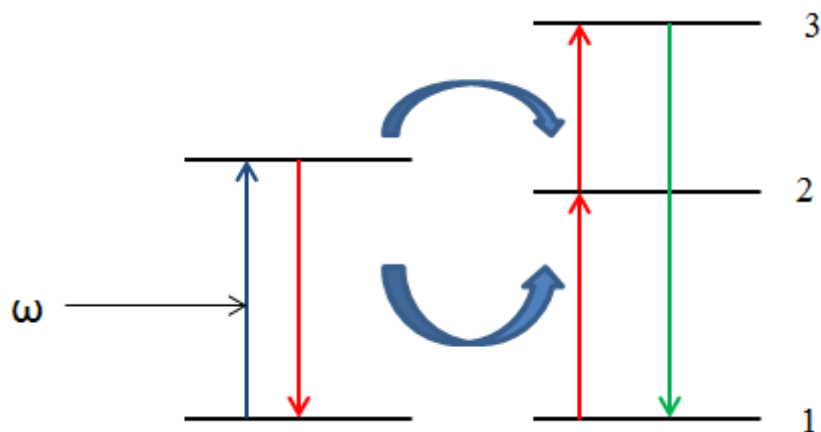
²¹ CL- Cooperative luminescence

Kod EFE mehanizma energija se prenosi sa ekscitovanog nivoa jona senzitera na aktivirani jon u stanju 1 procesom ET, pri čemu aktivirani jon ide na nivo 2. Zatim je aktivirani jon promovisan na nivo 3 procesom ESA (slika 2.17).



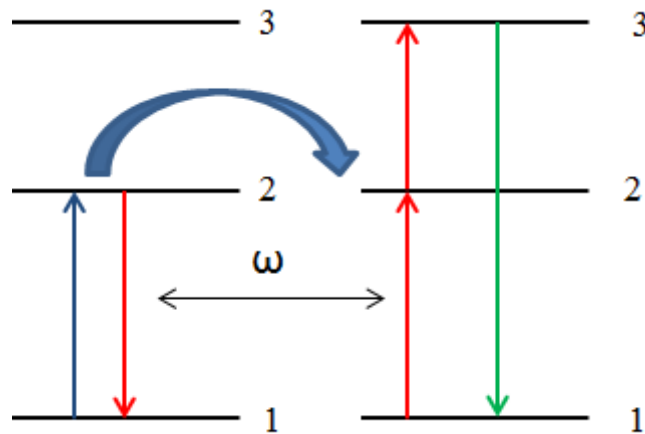
Slika 2.17. Mehanizam EFE

Kod SET mehanizma aktivirani jon se procesom ET promovise od nivoa 1 na nivo 2, a zatim na nivo 3 još jednim procesom ET (slika 2.18).



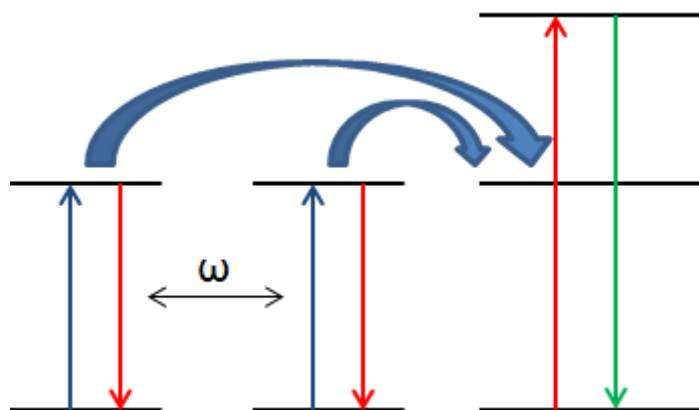
Slika 2.18. Mehanizam sukcesivnog prenosa energije

CR mehanizam se zasniva na tome da su senziter i aktivator identični joni. Fotoni od upadne svetlosti su apsorbirani od strane oba jona nakon čega se oba jona ekscituju na nivo 2. ET proces promoviše aktivirajući jon na njegov nivo 3 dok senzitivirajući jon ide na nivo niže energije (slika 2.19).



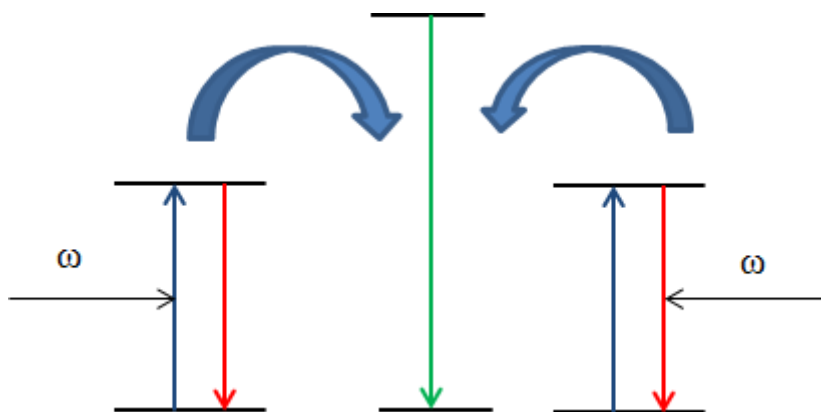
Slika 2.19. Mehanizam unakrsnog otpuštanja fotona

Kod CS mehanizma imamo dva senzitivirajuća jona čija se akumulirana energija prenosi na jedan aktivirajući jon, pri čemu se on ekscituje na viši nivo (slika 2.20).



Slika 2.20. Mehanizam kooperativne senzitivacije

Kod CL mehanizma emisija se sastoji od jednog procesa jednog fotona sa dve interakcije ekscitovanog jona koji se ponaša i kao senziter i kao aktivator (slika 2.21).

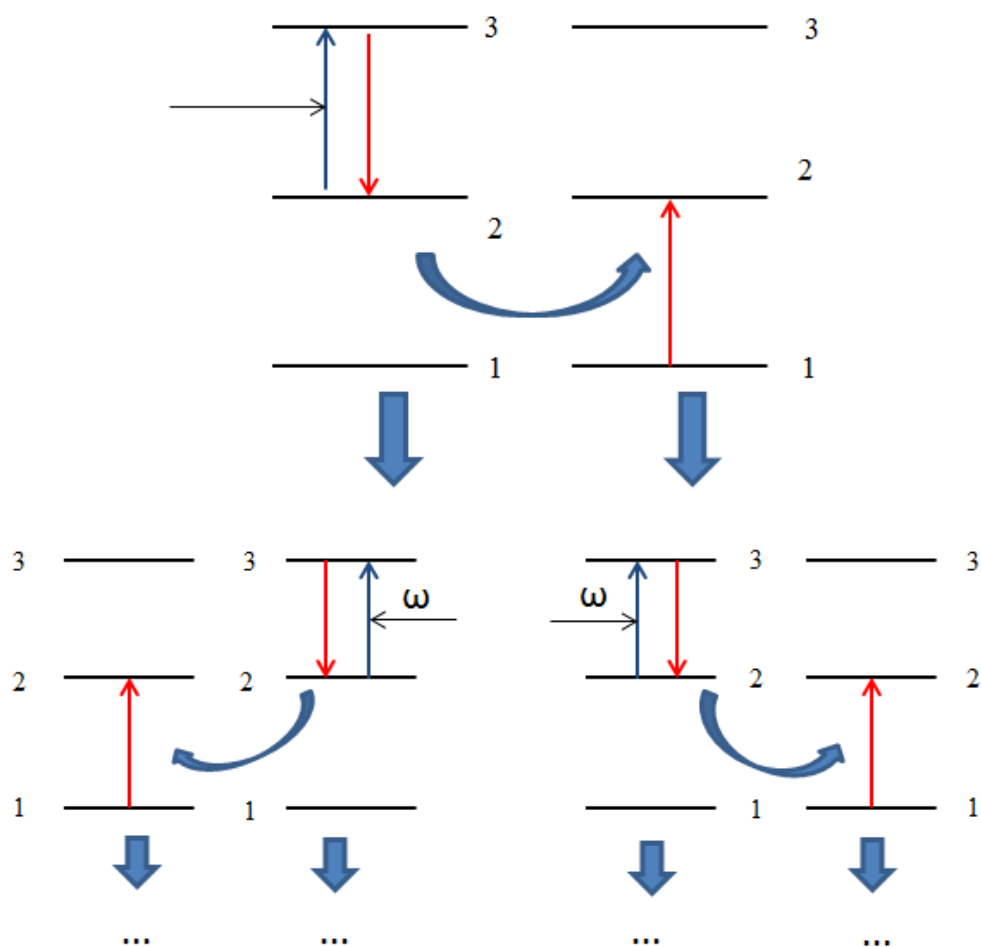


Slika 2.21. Mehanizam senzitacije luminescencije

Lavina fotona

Lavina fotona²² poznata i kao lavina apsorpcije jedan je od najefikasnijih i najmanje proučavanih mehanizama up-konverzije koji je 1979 godine otkrio Čivian. Ona obuhvata mehanizme ESA kao upadnu svetlost i CR mehanizam. Senzitivirajući jon (jon 1) je promovisan od osnovnog stanja 1 do nivoa 2 mehanizmom GSA a zatim na nivo 3 mehanizmom ESA. Osnova PA procesa jeste da senzitivirajući jon (jon 1) na nivou 3 interaguje sa susednim jonom (jon 2) na osnovnom nivou da bi proizveli jone 1 i 2 na nivou 2 kao rezultat mehanizma CS. Zatim ta dva jona deluju kao senziteri koji mogu da proizvedu još dodatna četiri jona, koji mogu proizvesti još osam itd. Intermedijarni nivo 2 se ponaša kao rezervoar za skladištenje energije tako da lavina jona na nivou 2 može da se uspostavi (slika 2.22).

²² Photon avalanche

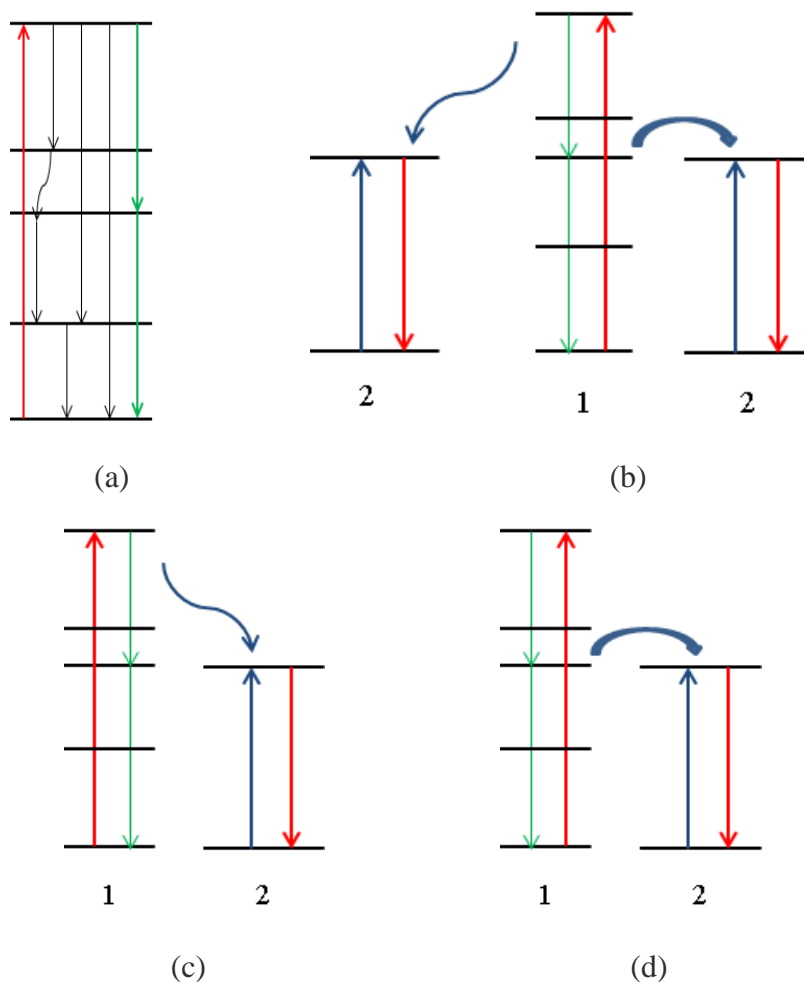


Slika 2.22. Mehanizam lavine fotona

2.11.2. Principi i tipovi down-konvertorskih procesa

Down-konverzija je proces kod koga se apsorbuje veća energija jednog fotona da bi se emitovala dva fotona sa manjom energijom. Ovu pojavu prvi je otkrio Dekster 1957. godine. Mehanizam predstavlja istovremeni prenos energije sa donora na dva akceptora uzimajući od njega po pola ekscitovane energije. Ovaj mehanizam poznat je kao kaskadni mehanizam i prikazan je na slici 2.23 a i uočen je kod Pr^{3+} , Tm^{3+} i Gd^{3+} . Ovi

materijali apsorbuju energiju u UV oblasti a emituju svetlost u vidljivom ili infracrvenom spektru.



Slika 2.23. Mehanizam down konverzije

Za preostala tri mehanizma jon 1 je prvo pobuđen na viši energetski nivo. Slika 2.23 b pokazuje emisiju dva fotona iz jonskih parova CR procesom između jona 1 i 2, koji su praćeni prenosom energije sa jona 1 na jon 2 i emisijom sa jona 2. Slike 2.23 c i 2.23 d pokazuju jednostepeni ET između jona 1 i 2 i emisiju fotona sa oba jona.

Literatura

- [1] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Phosphor Handbook* 2nd Edition, CRC Press, New York, 2006
- [2] G. Blasse, B.C. Grabmaier, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin, 1994
- [3] W. M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, *Fundamentals of Phosphors*, CRC Press, 2007
- [4] G. Liu, B. Jacquier, *Spectroscopic Properties of Rare Earth in Optical Materials*, Springer, Berlin, 2005
- [5] M. Haase, H. Schafer, *Upconverting Phosphors*, *Angewante Chemie Int Edition* 50 (2011) 5808-5829
- [6] Blasse G 1979 *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* vol. 4 (North Holland Pub.)
- [7] P. Zhang, A. Navrotsky, B. Guo, I. Kennedy, A.N.Clark, C. Lesher, Q. Liu, Energetics of cubic and monoclinic yttrium oxide polymorphs: Phase transitions, surphase enthalpies and stability at the nanoscale, *The Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008) 932-938
- [8] T.D. Chikalla, C.E. McNeilly, F.P. Roberts, Polymorphic Modifications of Pm_2O_3 , *Journal of American Ceramisc Society*, 55 (1972) 428-432
- [9] G.Adachi, N. Imanaka, The Binary Rare Earth Oxides, *Chemical Reviews*, 98 (1998) 1479-1514
- [10] Lj.Karanovic, D.Poleti, *Rendgenska strukturna analiza*, Zavod za udzbenike i nastavna sredstva, Beograd 2003
- [11] M. Klintonberg, S. Edvardsson, J.O.Thomas, Energy level and oscillator strength calculations for $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$: A molecular dynamics based study, *Journal of Alloys and Compounds*, 275-277 (1998) 174-176
- [12] M.R. Levy, C.R. Stanek, A. Chronneos, R.W.Grimes, Defect chemistry of doped bixbyte oxides, *Solid State Sciences*, 9 (2007) 588-593
- [13] X. Hou, S. Zhou, W. Li, Y. Li, H. Lin, H. Teng, T. Lia, Investigation on up-conversion luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ -codoped yttria transparent ceramics, *Journal of the American Ceramics Society*, 93 (2010) 2779-2782

- [14] S. Lu, Q. Yang, B. Zhang, Upconverted and infrared luminescence in $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ codoped Y_2O_3 and $(\text{Y}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2\text{O}_3$ transparent ceramics, *Optical Materials* 33 (2011) 746-749
- [15] G.L. Messing, S.C. Zhang, G.V. Jayanthi, Ceramic Powder Synthesis by Spray Pyrolysis, *Journal of American Ceramic Society*, 76 (1993) 2707-805
- [16] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, B. Yang, P.D. Townsend, Structural and Luminescence Properties of $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ and $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}$ Phosphor Particles Synthesized via Aerosol, *Journal of Electrochemical Society*, 152 (2005), 707-G713
- [17] O. Milosevic, L. Mancic, M.E. Rabanal, L.S. Gomez, K. Marinkovic, Aerosol route in processing of nanostructured functional materials, *KONA Powder and Particle Journal* 27 (2009) 84-106.
- [18] Y.S. Chung, Y.C. Kang, S.B. Park, Luminescence and CL saturation characteristics of Eu doped Y-Al-O multicomposition phosphor prepared by spray pyrolysis, *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004) 180-183
- [19] M.E. Fortunato, M. Rostam-Abadi, K.S. Suslick, Nanostructured carbons prepared by ultrasonic spray pyrolysis, *Chemistry of Materials* 22 (2010) 1610-1612
- [20] R.M. Laine, J. Marchal, H. Sun, X.Q. Pan, A new $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ phase produced by liquid-feed flame pyrolysis (LF-FSP), *Advanced Materials* 17 (2005) 830-833
- [21] D.S. Jung, H.Y. Koo, H.C. Jang, J.H. Kim, Y.H. Cho, J.H. Lee, Y.C. Kang, Firing characteristics of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ electrolyte powders prepared by spray pyrolysis, *Journal of Alloys and Compounds* 487 (2009) 693-697
- [22] C.P. Chang, H. Lam, C. Surya, Preparation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ films by electrodeposition using ionic liquids, *Solar Energy Materials and Solar Cells* 94 (2010) 207-211
- [23] E. Reverchon, G.D. Porta, Particle design using supercritical fluids, *Chemical Engineering and Technology* 26 (2003) 840-845
- [24] D.S. Jung, S.K. Hong, H.S. Ju, H.J. Lee, Y.C. Kang, $(\text{CeTb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ phosphor particles prepared by spray solution containing citric acid and ethylene glycol, *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005) 4975-4978
- [25] H. Oh, S. Kim, Synthesis of ceria nanoparticles by flame electrospray pyrolysis, *Journal of Aerosol Science* 38 (2007) 1185-1196
- [26] H. Chang, J.H. Park, H.D. Jang, Flame synthesis of silica nanoparticles by adopting

two-fluid nozzle spray, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 313-314 (2008) 140-144

[27] Y.C. Kang, H.S. Roh, S.B. Park, H.D. Park, Use of LiCl flux in the preparation of $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles by spray pyrolysis, *Journal of European Ceramic Society* 22 (2002) 1661-1665

[28] D.S. Jung, S.B. Park, Y.C. Kang, Design of particles by spray pyrolysis and recent progress in its application, *Korean Journal of Chemical Engineering* 27 (2010) 1621-1645

[29] A.B.D. Nandiyanto, K. Okuyama, Progress in developing spray-drying methods for the production of controlled morphology particles : From the nanometer to submicrometer size ranges, *Advance Powder Technology* 22 (2011) 1-19

[30] K. Marinković, L. Mančić, L.S. Gomez, M.E. Rabanal, M. Dramićanin, O. Milošević, Photoluminescent properties of nanostructured $Y_2O_3:Eu^{3+}$ powders obtained through aerosol synthesis, *Optical Materials*, 32 (2010) 1606-1611

[31] W.N. Wang, W. Widiyastuti, T. Ogi, I. W. Lenggoro, K. Okuyama, Correlation between Crystallite/Particle Size and Photoluminescence Properties of Submicrometer Phosphors, *Chemistry of Materials*, 19 (2007) 1723-1730

[32] H.Y. Koo, S.K. Hong, Y.C. Kang, Effect of NH_4Cl on characteristics of yttrium oxide phosphor particles with a spherical shape, *Journal of Ceramic Processing Research* 8 (2007) 243-247

[33] H.Y. Koo, S.H. Ju, S.K. Hong, D.S. Jung, Y.C. Kang, K.Y. Jung, Effects of boric acid flux and drying control chemical additive on the characteristics of $Y_2O_3:Eu$ phosphor particles prepared by spray pyrolysis, *Japanese Journal of Applied Physics* 45 (2006) 9083-9087

[34] A. Camenzind, R. Strobel, F. Krumeich, S.E. Pratsinis, Luminescence and crystallinity of flame-made $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles, *Advanced Powder Technology* 18 (2007) 5-22

[35] K.C. Patil, S.T. Aruna, S. Ekambaram, Combustion Synthesis, *Current Opinion in Solid State and Material Science* 2 (1997) 158-165

[36] K. Morsi, The diversity of combustion synthesis processing : a review, *Journal of Material Science* 47 (2012) 68-92

- [37] S.T. Aruna, A.S.Mukasyan, Combustion synthesis and nanomaterials, *Current Opinion in Solid State and Material Science* 12 (2008) 44-50
- [38] S.Som, S.K. Sharma, T. Shripathi, Influence of Doping and Annealing on the Structural and Photoluminescence Properties of Y_2O_3 Nanophosphors, *Journal of Fluorescence*, 23 (2013) 439-450
- [39] Y.P. Fu, S.B.Wen, C.S.Hsu, Preparation and characterization of $Y_3Al_5O_{12}:Ce$ and $Y_2O_3:Eu$ Phosphors powders by combustion process, *Journal of Alloys and Compounds*, 458 (2008) 318-322
- [40] Y.P. Fu, Preparation and characterization of $Y_2O_3:Eu$ phosphors by combustion process, *Journal of Material Science*, 42 (2007) 5165-5169
- [41] T. Biljan, A. Gajović, Z. Meić, E. Meštrović, Preparation, characterization and luminescence of nanocrystalline $Y_2O_3:Ho$, *Journal of Alloys and Compounds*, 431 (2007) 217-220
- [42] T.L. Phan, M.H. Phan, N. Vu, T.K. Anh, S.C. Yu, Luminescent properties of Eu-doped Y_2O_3 nanophosphors, *Physica Status Solidi*, 201 (2004) 2170-2174
- [43] N. Wang, X. Zhang, Z. Bai, H. Sun, Q. Liu, L. Lu, X. Mi, X. Wang, Synthesis of nanocrystalline ytterbium-doped yttria by citrate-gel combustion method and fabrication of ceramic materials, *Ceramic International*, 37 (2011) 3133-3138
- [44] Ž. Antić, R.M. Krsmanović, M. Marinović-Cincović, M. Mitrić, M.D. Dramićanin, Structural and optical investigation of gadolinia-doped ceria powders prepared by polymer complex solution method, *International Journal of Material Research*, 103 (2012) 884-888
- [45] R.M. Krsmanović, Ž. Antić, M.G. Nikolić, M. Mitrić, M.D. Dramićanin, Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanopowders via polymer complex solution method and luminescence properties of the sintered ceramics, *Ceramic International*, 37 (2011) 525-531
- [46] K. Byrappa, T. Adschiri, Hydrothermal technology for nanotechnology, *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 53 (2007) 117-166
- [47] W.L. Suchanek, R.E. Riman, Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powder, *Advances in Science and Technology* 45 (2006) 184-193
- [48] J. Chen, J. X. Zhao, Upconversion nanomaterials : Synthesis, Mechanism and Application in Sensing, *Sensors*, 12 (2012) 2414-2435

- [49] M.K. Devaraju, S. Yin, T.Sato, Tm³⁺-doped Y₂O₃ Nanoacrystals: Rapid hydrothermal synthesis and luminescence, *European Journal of Inorganic Chemistry* (29-30) (2009) 4441-4445
- [50] S. Zheng, K. Tang, T. Li, Z. Liang, 3D flower-like Y₂O₃:Eu³⁺ nanostructures: Template-free synthesis and its luminescence properties, *Journal of Colloid and Interface Science* 316 (2007) 921-929
- [51] J. Chen, F. Gu, W. Shao, C. Li, Hydrothermal synthesis of ordered nanolamella-composed Y₂O₃:Eu³⁺ architectures and their luminescent properties, *Physica E* 41 (2008) 304-308
- [52] A. Martinez, J. Morales, L.A. Diaz-Tores, P. Salas, E. de la Rosa, J. Oliva, H. Desirena, Green and red upconverted emission of hydrothermal synthesized Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ nanophosphors using diferent solvent ratio conditions, *Material Science and Engineering B* 174 (2010) 164-168
- [53] H. Guo, Y.M. Qiao, Preparation, characterization, and strong upconversion of monodisperse Y₂O₃:Er³⁺, Yb³⁺ microspheres, *Optical Materials* 31 (2009) 583-589
- [54] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, Upconversion luminescence properties of Y₂O₃:Yb³⁺, Er³⁺ nanostructures, *Journal of Luminescence* 119-120 (2006) 258-263
- [55] N. Paunović, Z. Dohcević-Mitrović, R. Scurtu, S. Aškračić, M. Prekajski, B. Matović, Z.V. Popović, Suppression of inherent ferromagnetism in Pr-doped CeO₂ nanocrystals, *Nanoscale* 4 (2012) 5469-5476
- [56] M. Stojmenović, S. Bošković, S. Zec, B. Babić, B. Matović, D. Bučevac, Z. Dohcević-Mitrović, F. Aldinger, Characterization of nanometric multidoped ceria powders, *Journal of Alloys and Compounds* 507 (2010) 279-285
- [57] M. Prekajski, A. Kremenović, B. Babić, M. Rosić, B. Matović, A. Radosavljević-Mihajlović, M. Radović, Room-temperature synthesis of nanometric α - Bi₂O₃, *Materials Letters* 64 (2010) 2247-2250
- [58] B. Matović, S. Bosković, M. Logar, M. Radović, Z. Dohcević-Mitrović, Z.V. Popović, F. Aldinger, Synthesis and characterisation of the nanometric Pr-doped ceria, *Journal of Alloys and Compounds* 505 (2010) 235-238

- [59] C. Boissiere, D. Grosso, A. Chaumonnot, L. Nicole, C. Sanchez, Aerosol route to functional nanostructured inorganic and hybrid porous materials, *Advanced Materials* 23 (2011) 599-623
- [60] A. de J. Morales Ramirez, A. Garcia Murillo, F. de J. Carrillo Romo, J. Ramirez Salgado, C. Le Luyer, G. Chadeyron, D. Boyer, J. Moreno Palmerin, Preparation and studies of Eu^{3+} and Tb^{3+} co-doped Gd_2O_3 and Y_2O_3 sol-gel scintillation films, *Thin Solid Films* 517 (2009) 6753-6758
- [61] Y. Qiao, H. Guo, Up-conversion properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Er}$ films prepared by sol-gel method, *Journal of Rare Earths* 27 (2009) 406-410
- [62] B.V. Hao, P.T. Huy, T.N. Kheim, N.T. Thanh Ngan, P.H. Duong, Synthesis of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ micro- and nanophosphors by sol-gel process, *Journal of Physics* 187 (2009) 012074
- [63] C. Feldmann, Polyol-mediated synthesis of nanoscale functional materials, *Solid State Sciences* 7 (2005) 868-873
- [64] A.M. Flores-Gonzales, G. Ledoux, S. Roux, K.Lebbou, P. Perriat, O. Tillement, Preparing nanometer scaled Tb-doped Y_2O_3 luminescent powders by the polyol method, *Journal of Solid State Chemistry* 187 (2005) 989-997
- [65] R. Bazzi, M.A. Flores, C. Louis, K.Lebbou, W. Zhang, C. Dujardin, S. Roux, B. Mercier, G. Ledoux, E. Bernstein, P. Perriat, O. Tillement, Synthesis and properties of europium-based phosphors on the nanometer scale: Eu_2O_3 , $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$, *Journal of Colloid and Interface Science* 273 (2004) 191-197
- [66] D. Sordelet, M. Akinc, Preparation of spherical, monosized Y_2O_3 precursor solution, *Journal of Colloid And Interface Science* 122 (1988) 47-59
- [67] X. Qin, H. Yang, G. Zhou, D. Luo, J. Zhang, S. Wang, J. Ma, Synthesis of submicron-sized spherical Y_2O_3 powder for transparent YAG ceramics, *Materials Research Bulletin* 46 (2011) 170-174
- [68] Y. Li, Y. Zhang, G. Hong, Y. Yu, Upconversion luminescence of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Er}^{3+}$ nanoparticles prepared by a homogenous precipitation method, *Journal of Rare Earths* 26 (2008) 450-454
- [69] X. Wu, Y. Liang, R. Liu, Y. Li, The photoluminescence properties of $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$ prepared by surfactant assisted co-precipitation-molten salt synthesis, *Materials Research Bulletin* 45 (2010) 594-597

- [70] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, H. Teng, Investigation of upconversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y_2O_3 transparent ceramic (RE=Er, Ho, Pr and Tm), *Physica B Condensed Matter* 406 (2011) 3931-3937
- [71] O.A. Graeve, J.O. Corral, Preparation and characterization of rare-earth-doped Y_2O_3 luminescent ceramics by the use of reverse micelles, *Optical Materials* 29 (2006) 24-30
- [72] T. Hirai, Y. Asada, I. Komasaawa, Preparation of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanoparticles in reverse micellar systems and their luminescent properties *Journal of Colloid and Interface Science* 276 (2004) 339-345
- [73] T.T.Y. Tan, Rare Earth Nanotechnology, Pan Stanford, Singapore, 2012

3. EKSPERIMENTALNI DEO

3.1. Materijali i hemikalije korišćene u radu

Prilikom izrade ove doktorske disertacije, svi eksperimenti su izvedeni u Laboratoriji za radijacionu fiziku i hemiju Gama, Instituta za nuklearne nauke "Vinča". U okviru eksperimentalnog rada korišćene su hemikalije visoke čistoće. Hemikalije oksida odnosno nitrata retkih zemalja kao polaznih reagenasa proizvodi su Sigma Aldrich odnosno Alfa Aesar kompanija (čistoće 99,9%), dok su ostale hemikalije, rastvarači, kiseline, uglavnom bili proizvodi domaćih firmi (Centrohem, Zorka Šabac itd.). Sve korišćene hemikalije prikazane su u tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Hemikalije korišćene u eksperimentalnom radu

Oksidi retkih zemalja	Nitrati retkih zemalja	Ostale hemikalije
Y_2O_3	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	NH_4HCO_3
Yb_2O_3	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	NaOH
Er_2O_3	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	PEG
Tm_2O_3	$Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	HNO_3
Ho_2O_3	$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	Li_2CO_3

Kao finalni proizvodi dobijeni su sledeći luminescentni materijali koji su prikazani u tabeli 3.2.

Tabela 3.2. Finalni proizvodi eksperimentalnog rada

Up-konvertori	Down-konvertori
$Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$	$Y_2O_3:Eu^{3+}$
$Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$	$Y_2O_3:Sm^{3+}$
$Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$	

3.2. Opis procedura za sintezu prahova Y_2O_3

Fosfori na bazi materijala dopirani jonima retkih zemalja se inicijalno dobijaju reakcijama u čvrstoj fazi na visokim temperaturama [1]. Međutim, ovi procesi zahtevaju veoma visoke temperature, dugo vreme sinteze, ponovno mlevenje i ispiranje što dovodi do zaprljanja sistema, onemogućuje kontrolu morfologije i uniforman sastav dobijenog materijala [2]. Hemijske reakcije u tečnoj fazi obezbeđuju mešanje prekursora na molekuskom nivou i bržu difuziju, čime se ostvaruje veća čistoća i homogenost dobijenih čestica. U okviru naših istraživanja sintetisali smo materijale sledećim metodama :

- sinteza aerosol dekompozicije, odnosno sprej piroliza,
- metoda sagorevanja tj. polimerno-kompleksog rastvora,
- hidrotermalna metoda i
- metoda samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi.

Metoda sprej pirolize omogućava dobijanje veoma finih submikronskih čestica ali mala kristaliničnost često zahteva naknadni termički tretman koji može dovesti do pojave aglomerisanih čestica. Metoda sagorevanja poznata je tehnika za dobijanje nanočestica jer može koristiti različite prekursore za sintezu materijala širokog spektra funkcionalnih karakteristika. Temperatura paljenja i vreme zadržavanja čestica mogu se lako kontrolisati primenom različitih goriva i oksidansa, a veličina čestica se može regulisati koncentracijom prekursorskog rastvora. Hidrotermalnom metodom moguće je sintetisati nanočestice različitih morfologija kao što su nanožice, tube, sfere, kocke itd. Reakcija se odvija u zatvorenom sistemu (autoklavu) u nadkritičnim uslovima koji se postižu variranjem pritiska i temperature. Samostalno-propagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi jednostavna je metoda za dobijanje nanočestica sa veoma malom veličinom kristalita, najčešće ispod 10 nm. S obzirom da se reakcija odigrava na sobnoj temperaturi neophodan je dodatni termički tretman radi postizanja željenih strukturnih i funkcionalnih svojstava.

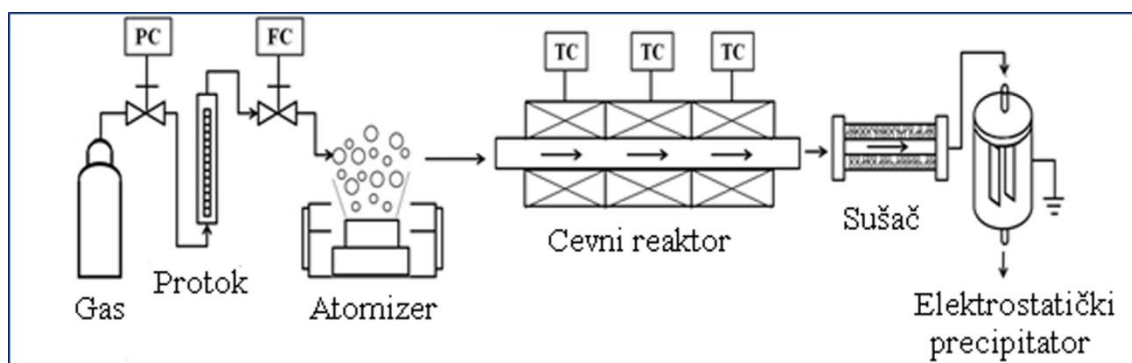
3.2.1. Sinteza aerosol dekompozicije

Metodom aerosol dekompozicije sintetisani su up-konvertorski materijali $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ u kojima je koncentracija Er^{3+} bila konstantna od 0.5 at% a koncentracija Yb^{3+} 1, 2.5 i 5 at % tako da je međusobni odnos Yb/Er iznosio 2, 5 i 10, respektivno. Sintetisani prahovi su termički tretirani na 1100 °C 12h, 24h i 48 h.

Takođe, sintetisani su sistemi $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Tm^{3+}$ i $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Ho^{3+}$ koji su naknadno žareni na 1100 °C, 24 h. Koncentracija dopanata u oba sistema bila je ista i to 5 at% Yb^{3+} , a 1 at% Tm^{3+} odnosno Ho^{3+} . S obzirom da se metodom sprej pirolize često dobijaju prahovi niske kristaliničnosti, uglavnom se dodatno termički tretiraju u cilju dobijanja materijala željenog faznog sastava [3].

Tabela 3.3. Količine polaznih supstanci

	$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	$Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	$Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$	Tm_2O_3	Ho_2O_3
Yb/Er 10	36.19	2.24	0.221	/	/
Yb/Er 5	37.152	1.12	0.221	/	/
Yb/Er 2	37.726	0.449	0.221	/	/
Yb/Tm 5	36.19	2.24	/	0.0963	/
Yb/Ho 5	36.19	2.24	/	/	0.0945



3.1. Šematski prikaz aparature za metodu sprej pirolize

Na slici 3.1. dat je šematski prikaz aparature za sprej pirolizu koji je korišćen u eksperimentalnom radu.

U slučaju naših sistema kao prekursori su korišćeni nitrati (itrijum nitrat $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, iterbijum nitrat $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, erbijum nitrat $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$) dok su tulijum i holmijum (TmO_2 , HoO_2) u formi oksida rastvarani u azotnoj kiselini. U tabeli 3.3 date su polazne količine supstanci potrebnih za sintezu u gramima izračunate za 1 litar rastvora čija je koncentracija iznosila 0.1M.

Dve vrste atomizera korišćene su u eksperimentalnom radu, od kojih je jedan RBI iz Francuske a drugi je proizvod firme PRIZMA iz Srbije. Atomizer RBI ima tri piezopretvarača i radi na frekvenciji od 1.3 MHz, dok atomizer iz Prizme ima radnu frekvenciju od 1.7 MHz. Zbog velike radne zapremine atomizera, za RBI atomizer neophodno je bilo napraviti oko 1 litar rastvora (~730 ml radna zapremina) dok se efektivno potroši oko 250 ml istog, dok je atomizer iz Prizme uređaj male radne zapremine oko 150 ml koji je prilagođen ostatku aparature i optimizovan u cilju ne menjanja procesnih parametara metode.

Temperaturski profil korišćen u eksperimentima u ovoj tezi je bio 200 °C (zona I) - 900 °C (zona II) - 900 °C (zona III) i izabran je na osnovu termičkih karakteristika razlaganja soli. Nitrati u formi kristalohidrata na 300 °C gube svu vodu i prelaze u $M(OH)(NO_3)_2$, na 350 °C dolazi do formiranja $MONO_3$, dok se oksidi formiraju na temperaturama iznad 500 °C [4].

Cevni reaktor imao je dužinu od 1.9 m, dok je dužina cevi iznosila 1.5 m a njen unutrašnji prečnik 40 mm. S obzirom da temperaturske zone u reaktoru nisu fizički odvojene vrednost temperature u I zoni dostizala je i do 600 °C, pa je za računanje vremena zadržavanja kapi/čestice u reaktoru u prvoj zoni uzeta kao srednja vrednost 500 °C. Vreme zadržavanja kapi/čestice je iznosilo 9s dok je u druge dve vreme bilo po 6s, što čini ukupno vreme zadržavanja kapi/čestice 21s pri protoku nosećeg gasa od 1.6 dm^3/min .

Čestice su nakon izlaska iz cevnog reaktora prolazile kroz difuzioni sušač i zatim su sakupljane u elektrostatičkom precipitatoru.

S obzirom da se čestice formiraju iz kapi, čestice dobijene ovom metodom su sferne, neaglomerisane i homogene, ali u poređenju sa drugim metodama, prinos u odnosu na inicijalno unete količine hemikalija je veoma mali.

U tabeli 3.4. dat je pregled sistema dobijenih ovom metodom sa detaljnim procesnim parametrima.

Tabela 3.4. Sistemi i procesni parametri dobijeni metodom sprej pirolize

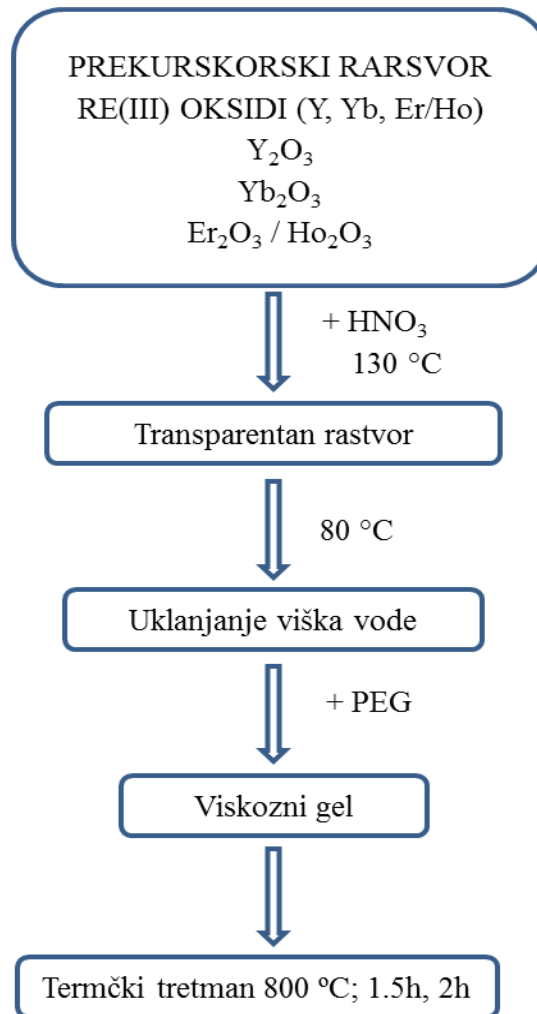
Formula	$Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$	$Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$	$Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$	$Y_{1.89}Yb_{0.1}Tm_{0.02}O_3$	$Y_{1.89}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$
Atomski procenti	Yb 5 at%, Er 0.5 at%	Yb 2,5 at%, Er 0.5 at%	Yb 1 at%, Er 0.5 at%	Yb 5 at%, Er 1 at%	Yb 5 at%, Er 1 at%
Yb/Er	10	5	2	5	5
Termiči tretman	Sintetisani uzorak 1100°C, 12h 1100°C, 24h 1100°C, 48h	Sintetisani uzorak 1100°C, 12h 1100°C, 24h 1100°C, 48h	Sintetisani uzorak 1100°C, 12h 1100°C, 24h 1100°C, 48h	Sintetisani uzorak 1100°C, 24h	Sintetisani uzorak 1100°C, 24h
Protok gasa	$F_g=1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$	$F_g=1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$	$F_g=1.6 \text{ dm}^3/\text{min}$	$F_g=\text{medium}$	$F_g=\text{medium}$
Vreme zadržavanja	21s	21s	21s	21s	21s
Temperatura	200-900-900 °C	200-900-900 °C	200-900-900 °C	200-900-900 °C	200-900-900 °C
Atomizer	RBI	RBI	RBI	PRIZMA	PRIZMA

3.2.2. Metoda sagorevanja

Metodom polimerno-kompleksnog rastvora sintetisana su tri seta uzoraka $Y_2O_3:Yb^{3+}$, Er^{3+} sa istim koncentracijama i međusobnim odnosom dopanata kao u metodi sprej pirolize kao i set uzoraka $Y_2O_3:Yb^{3+}$, Ho^{3+} sa različitim koncentracijama dopanata gde je sadržaj Ho^{3+} bio fiksiran od 1 at% dok je sadržaj Yb^{3+} iznosio 1, 2, 5, 10 i 15 at%. Kao polazni reagensi korišćeni su oksidi retkih zemalja (itrijum oksid Y_2O_3 , iterbijum oksid Yb_2O_3 , erbijum oksid Er_2O_3 , holmijum oksid Ho_2O_3), azotna kiselina i PEG 200. Najpre su stehiometrijski proračunate i odmerene potrebne količine oksida koje su zatim rastvorene u azotnoj kiselini na magnetnoj mešalici na temperaturi od oko 130 °C. Nakon što je rastvor potpuno proziran, temperatura je smanjena na oko 80 °C i dodat je PEG 200 u količini 1:1 u odnosu na ukupnu masu oksida. Mešanjem na temperaturi od oko 80 °C višak vode isparava i prevodi se u želatinozni kompleks. Zatim se ovaj sadržaj prebacuje u tigl i spaljuje na 800 °C nakon čega se dodatno žari još jedan ipo sat (odnosno dva sata) na istoj temperaturi da bi se uklonile eventualne nečistoće, zaostale organske komponente i dobio materijal željene strukture. Kao proizvod dobija se beli prah penaste strukture (slika 3.2). Šematski prikaz postupka sinteze dat na slici 3.3.



Slika 3.2. Uzorak u tigliu dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora



Slika 3.3. Šematski prikaz sinteze polimerno-kompleksnog rastvora

Potrebne količine polaznih supstanci date su u tabeli 3.5. za sve sisteme $Y_2O_3:Yb,Er$ i računane su stehiometrijski za dobijanje 1 grama finalnog proizvoda.

Tabela 3.5. Količine polaznih supstanci sistema $Y_2O_3:Yb,Er$

	Yb/Er 10	Yb/Er 5	Yb/Er 2
Y₂O₃ [g]	0.96	0.9855	1.001
Yb₂O₃ [g]	0.08865	0.04435	0.01775
Er₂O₃ [g]	0.0086	0.0086	0.0086
PEG [g]	1.057	1.038	1.027

Potrebne količine polaznih supstanci date su u tabeli 3.6. za sve sisteme $Y_2O_3:Yb,Ho$ i računane su stehiometrijski za dobijanje 1 grama finalnog proizvoda.

Tabela 3.6. Količine polaznih supstanci sistema $Y_2O_3:Yb, Ho$

	Yb/Ho 15	Yb/Ho 10	Yb/Ho 5	Yb/Ho 2	Yb/Ho 1
Y_2O_3 [g]	0.84	0.889	0.939	0.964	0.974
Yb_2O_3 [g]	0.261	0.174	0.0872	0.0347	0.0173
Ho_2O_3 [g]	0.0167	0.0167	0.0167	0.0167	0.0167
PEG [g]	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1

Uzorak Y_2O_3 sa odnosom dopanata Yb/Ho 5 ko-dopiran je sa Li^+ čija je koncentracija bila 1 i 5 at%. Potrebne hemikalije za 1 gr finalnog proizvoda prikazane u tabeli 3.7. su sledeće:

Tabela 3.7. Količine polaznih supstanci sistema Yb/Ho 5 sa 1 i 5 at% Li

	$Y_{1.86}Yb_{0.1}Ho_{0.02}Li_{0.02}O_3$	$Y_{1.78}Yb_{0.1}Ho_{0.02}Li_{0.1}O_3$
Y_2O_3 [g]	0.7452	0.7203
Yb_2O_3 [g]	0.2183	0.2183
Ho_2O_3 [g]	0.04156	0.04156
Li_2CO_3 [g]	0.008128	0.0406
PEG [g]	1.1	1.1

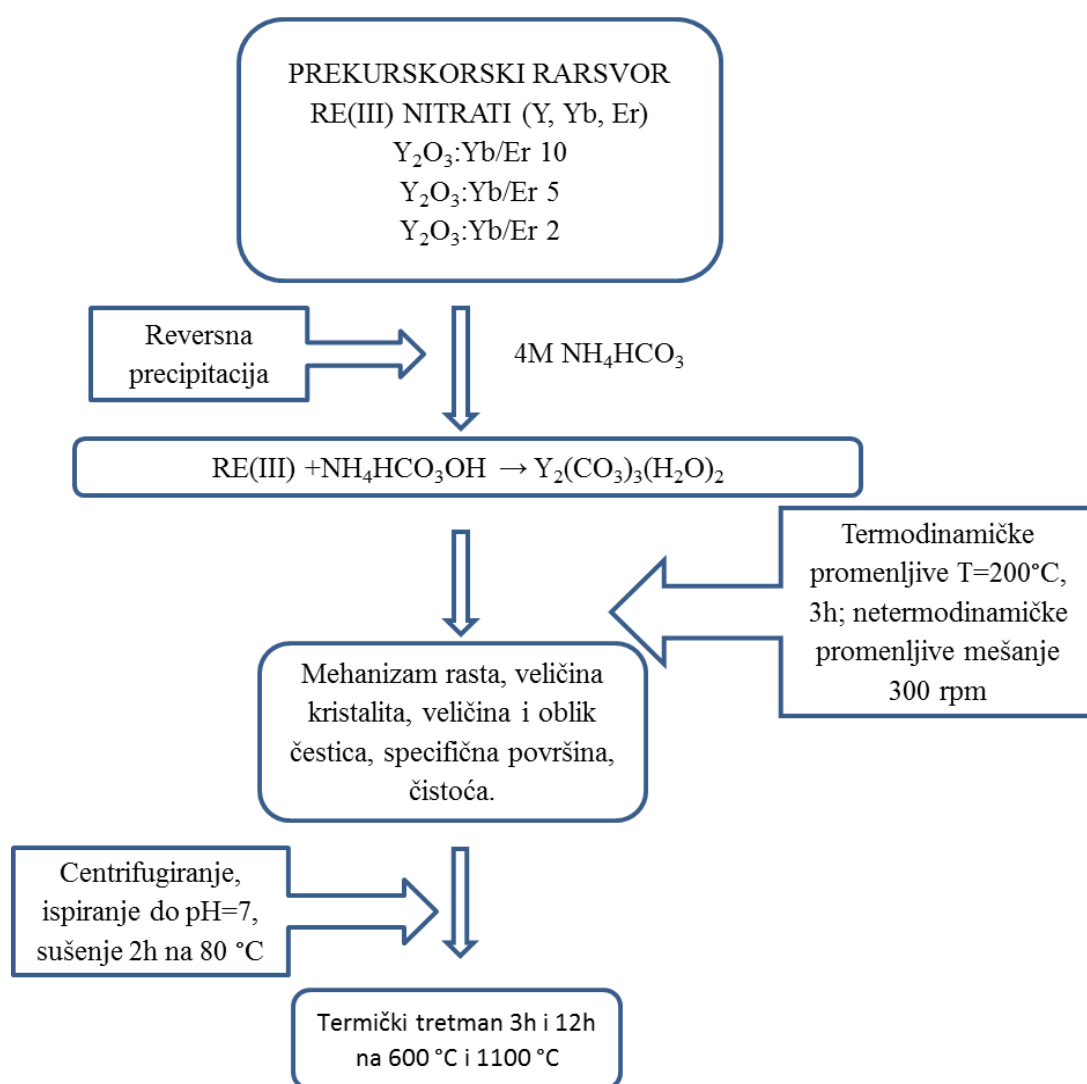
Modifikacijom reakcije sagorevanja snižena je temperatura sagorevanja, na taj način došlo je do uštede energije, uvođenjem polimera obezbeđena je uniformna struktura proizvoda a količina finalnog uzorka proporcionalna je količini unetih oskida.

3.2.3. Hidrotermalna sinteza

Up-konvertorski materijali $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ sa međusobnim odnosom dopanata Yb/Er 10, 5 i 2 istog sastava kao i u gore navedenim metodama sintetisani su i hidrotermalnom metodom. Prekursorski rastvor nitrata koncentracije 0.1 M u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu reversno je precipitairan sa 4M rastvorom amonijumbikarbonata $NH_4(HCO_3)$ na magnetnoj mešalici uz konstantno mešanje. Dobijena suspenzija je zatim premeštena u autoklav gde je tretirana 3h na 200 °C uz mešanje od 300 rpm¹. Nakon završetka reakcije reaktor je ostavljen do potpunog hlađenja. Beli prah koji se nalazio na dnu teflonskog uloška centrifugiran je brzinom

¹ RPM - Rotation per minute (obrta u minuti)

3000 rpm, ispran do pH 7 a zatim osušen u sušnici na 80 °C, 3h. Radi postizanja odgovarajućeg faznog sastava uzorci su termički tretirani 3h i 12h na 600 °C i 1100 °C. Eksperimentalna procedura je prikazana i šematski na slici 3.4. Temperature žarenja su izabrane na osnovu ranijih eksperimentalnih iskustava, a količina polaznih hemikalija nitrata se stehiometrijski proračunava isto kao u metodi sprej pirolize s obzirom da su isti sistemi u pitanju i da je ovde pravljen 0.1 M rastvor [5]. Prednost ove metode nije samo u tome što je ekonomična i ekološki povoljna već i zbog toga što je prinos u odnosu na količinu polaznih hemikalija veoma dobar.



Slika 3.4. Šematski prikaz hidrotermalnog postupka sinteze oksida retkih zemalja

Uređaj korišćen u ovoj tezi predstavlja najčešće korišćen autoklav za opšte namene, napravljen je od čelika i imao je teflonski uložak zapremine 100 ml (stepen punjenja 75

%) u kome su se odvijale reakcije. Da bi imali uniformnu temperaturu sa svih strana reaktora, konstruisan je grejač koji je prikazan na slici 3.5.

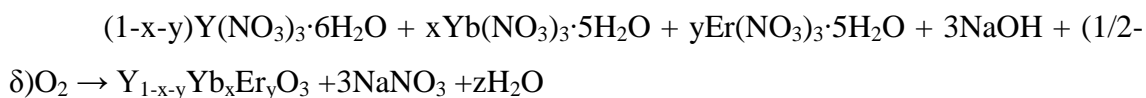


Slika 3.5. Autoklav sa teflonskim uloškom i grejač

3.2.4. Samostalno-propagirajuća sinteza na sobnoj temperaturi

Metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi sintetisana su tri seta eksperimenata up-konvertorskih materijala $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ sa odnosom Yb/Er 10, 5 i 2, zatim $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$ sa odnosom Yb/Ho 5 i down-konvertorski materijali Y_2O_3 sa različitim atomskim procentima dopanata Eu^{3+} (1, 3, 5 i 7 at%) i Sm^{3+} (0.1, 0.2, 0.5, 1 i 2 at%).

Polazne hemikalije nitrata i natrijum hidroksida se prvo izračunaju u odgovarajućem stehiometrijskom odnosu, pažljivo odmere i stave u ahatni avan (slika 3.6 a) a zatim se dobro izmešaju pri čemu se odvija sledeća hemijska reakcija (data na konkretnom primeru sistema $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$):



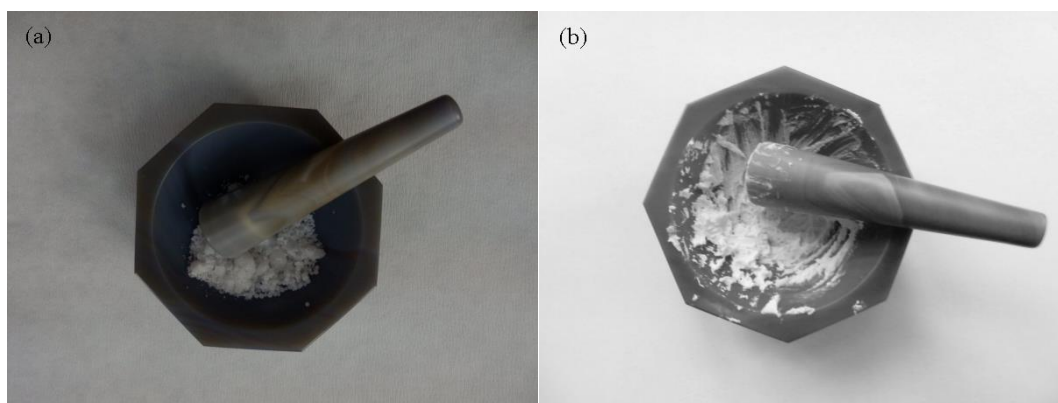
gde x – atomski procenat Yb^{3+}

y – atomski procenat Er^{3+}

z – stehiometrijski koeficijent

δ – kiseonične vakansije

u kojoj se dobija pasta (slika 3.6 b) koja se nakon sušenja od 3h u atmosferi vazduha centrifugira po 10 min brzinom 4000 rpm i ispira vodom (5 puta) i alkoholom (2 puta) da bi se uklonio natrijum nitrat (NaNO_3). Zatim se sadržaj prebacuje u petrijevu šolju i suši u sušnici (na $70\text{ }^\circ\text{C}$, 12h) nakon čega se dobija finalni prah. S obzirom da naše sisteme nije moguće dobiti na sobnoj temperaturi naknadni termčki tretman je neophodan te su uzorci žareni na temperaturama od $600\text{ }^\circ\text{C}$, $800\text{ }^\circ\text{C}$ i $1100\text{ }^\circ\text{C}$, 1h.



Slike 3.6. (a) hemikalije odmerene i stavljene u ahatni avan (b) pasta koja se dobija nakon mešanja nitrata i natrijum hidroksida

Potrebne količine polaznih hemikalija za sintezu date su u tabelama 3.8 ,3.9. i 3.10. i proračunate su u odnosu na 1 gram finalnog proizvoda.

Tabela 3.8. Količine polaznih supstanci up-konvertorskih materijala

	Yb/Er 10	Yb/Er 5	Yb/Er 2	Yb/Ho 5
$\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	3.185	3.269	3.32	3.162
$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g]	0.1976	0.0988	0.0395	0.1976
$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [g]	0.0195	0.0195	0.0195	/
$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [g]	/	/	/	0.0404
NaOH [g]	0.528	0.528	0.528	0.528

Tabela 3.9. Količine polaznih supstanci down-konvertora $Y_2O_3:Eu^{3+}$ materijala

	1at% Eu	3at% Eu	5at% Eu	7at% Eu
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [g]	3.337	3.269	3.202	3.134
$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ [g]	0.0376	0.113	0.188	0.263
NaOH [g]	0.352	0.352	0.352	0.352

Tabela 3.10. Količine polaznih supstanci down-konvertora $Y_2O_3:Sm^{3+}$ materijala

	0.1at%Sm	0.2at%Sm	0.5at%Sm	1at%Sm	2at%Sm
$Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [g]	3.387	3.681	3.354	3.337	3.303
$Sm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ [g]	0.0039	0.008	0.0195	0.0391	0.0782
NaOH [g]	0.0352	0.352	0.352	0.352	0.352

3.3. Opis eksperimentalnih procedura korišćenih za karakterizaciju materijala

S obzirom da su istraživanja koja su proistekla u okviru ove teze povezala mnoge kolege iz naše zemlje i inostranstva strukturna i morfološka karakterizacija materijala rađena je u Španiji, Japanu, Americi, Brazilu i Srbiji dok su luminescentne karakteristike materijala ispitivane u našoj laboratoriji.

3.3.1. Određivanje faznog sastava

Određivanje faznog sastava sintetisanih uzoraka izvršeno je metodom difrakcije praha X-zracima odnosno XRPD² metodom. Na osnovu snimljenih podataka urađeno je Ritveldovo utičnjavanje koje nam daje mikrostrukturne parametre (veličinu kristalita, naprezanje, dimenzije jedinične ćelije, ugradnju jona u strukturu rešetke itd.) [6]. Utačnjavanje je vršeno u programu Topas Akademik (verzije 4 i 5) [7,8].

² XRPD- X-ray powder diffraction

Ispitivanje uzoraka rendgenskom difrakcijom rađeno je na više uređaja i za svaki od njih će se navesti tip uređaja i uslovi snimanja.

- Philips X' Pert MPD difraktometar sa CuK α zračenjem talasne dužine $\lambda\alpha=1.54056 \text{ \AA}$ pri 40 mA i 40 kV. Opseg uglova (2θ) snimljen je od 5-100° sa korakom snimanja od 0.02 i vremenu snimanja po koraku od 10 s.
- Philips 1050 difraktometar. Korišćeno je CuK α zračenje talasne dužine $\lambda\alpha=1.54056 \text{ \AA}$ sa opsegom snimanja 2θ od 10-100° i korakom snimanja od 0.02 i vremenu snimanja po koraku od 12 s.
- Rigaku Ultima IV difraktometar sa CuK α zračenjem sa antikatode, pri 40 mA i 40 kV. Podaci su sakupljeni u opsegu 2θ od 10-100°, sa korakom snimanja od 0.02° i vremenu snimanja po koraku od 10s.
- Rigaku Smartlab difraktometar sa CuK α zračenjem sa antikatode, pri 30 mA i 40 kV. Podaci su sakupljeni u opsegu 2θ od 10-100°, sa korakom snimanja od 0.02° i koraku snimanja od 0.7°/min.

Za analizu difraktograma korišćen je Fundamentalni parametarski prilaz³. Određivanje srednje vrednosti kristalita vršeno je na bazi FWHM⁴ - funkcije. Utačnjavanje koordinata jona i okupacija pojedinih katjonskih položaja vršena je nakon korekcije anizotropije pikova korišćenjem sferičnih harmonika.

3.3.2. Određivanje morfologije i hemijskog sastava

3.3.2.1. Skening elektronska mikroskopija (SEM, EDAX, FE-SEM)

Morfološke karakteristike i semikvantitativna analiza hemijskog sastava sintetisanih prahova ispitivani su pomoću skening elektronskog mikroskopa, FE-SEM⁵, energetsko disperzione analize X-zracima, na sledećim uređajima:

- Philips SEM XL30/EDS Dx4.

³ FPA- Fundamental Parameter Approach

⁴ FWHM-Full Width at Half Maximum

⁵ FE-SEM- Field-Emission Scanning Electron Microscopy

- FE-SEM, HITACHI SU-70 (FE-SEM)
- Tescan Vega TS 5130 MM

3.3.2.2. Transmisiona elektronska mikroskopija (TEM, HRTEM, STEM, EDS)

Substruktura dobijenih prahova analizirana je pomoću transmisione elektronske mikroskopije, dok je visokorezolucionom transmisionom mikroskopijom (HR-TEM⁶) izvršena potvrda faznog sastava analiziranih prahova. Na mikrografijama visoke rezolucije je urađena i Furijeova transformacija FFT⁷ u programu Digital Micrograph radi potvrde kristalne strukture. Elektronska difrakcija na odabranoj površini, SAED⁸ korišćena je u cilju detaljne analize strukture i sastava čestica. Skening transmisiona elektronska mikroskopija STEM⁹ je takođe korišćena za određivanje morfologije uzoraka, ali takođe ovaj mikroskop je veoma pogodan za analizu kao što je mapiranje po energtskom disperzionom rengenksom spektroskopijom (EDS). Snimanje je izvršeno na sledećim uređajima:

- JEOL-JEM-2100 F koji je opremljen CCD kamerom ES 500W. Radni napon 200kV. Uzorci su pripremani ultrazvučnim dispergovanjem malih količina praha u acetonu i nanošenjem suspenzije na bakarni nosač uz naparavanje ugljenikom.
- JEOL-JEM 2100 LaB6 sa radnim naponom od 200 kV, opremljenim sa Gatan Orius camerom.

3.3.3. Furijeova transformacija- Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija je snimana u cilju određivanja čistoće uzoraka dobijenih odgovarajućim metodama sinteze. Apsorpcioni spektri su snimani u opsegu od 4000-400 cm⁻¹ u atmosferi vazduha na uređaju Nicolet spectrophotometer (Model 380, Thermo Nicolet Corporation, Madison, USA).

⁶ HR-TEM- High-Resolution Transmission Electron Microscopy

⁷ FFT- Fast Furier Transform

⁸ SAED- Selected Area Electron Diffraction

⁹ STEM- Scanning Transmission Electron Microscopy

3.3.4. Funkcionalne karakteristike

3.3.4.1. Fotoluminescentna merenja

Optičke karakteristike dobijenih up-konvertorskih prahova odnosno, $Y_2O_3:Yb,Er$, $Y_2O_3:Yb,Ho$, $Y_2O_3:Yb,Tm$, ispitivane su na sobnoj temperaturi korišćenjem spektrofluorimetarskog sistema koji se sastoji od OPO¹⁰ lasera , izvora (EKSPLA NT 342 sa opsegom emisije od 210-2300 nm), kriostata (Advance Research Systems DE202-AE) sa Lakeshore model 331 kontrolorom, spektrografa FHR 1000 (Horiba Jobin-Yvon) i ICCD detektora (Horiba Jobin-Yvon). Spektri su mereni u UV i vidljivoj oblasti pri ekscitaciji lasera u opsegu od 978-980 nm.

Termometrijska merenja su ispitivana na niskim temperaturama u opsegu od 10-300 K pri ekscitaciji lasera u opsegu od 978-980 nm.

Za merenja zavisnosti emisionih inteziteta od pobude snage na 980 nm korišćen je kontinualni laser (Roithner Lasertechnik RLTM DL-980-3W).

Za merenje down-konvertora korišćen je sistem Fluorolog-3 Model FL3-221 (Horiba Jobin-Yvon) koji koristi 450 W ksenonsku lampu kao izvor kod emisionih merenja, dok je za merenje vremena života korišćena pulsna lampa od 150 W. U oba slučaja je korišćen detektor TBX-04-D PMT .

3.3.4.2. Određivanje vremena života pobuđenih energetske stanja

Vreme života pobuđenih energetske stanja predstavlja jedno od veoma važnih svojstava za primenu fosfora. Vreme života nekog energetske stanja jeste srednje vreme koje elektron provede u pobuđenom stanju pre nego što se vrati u svoje osnovno stanje.

Dobijene krive kod naših sistema su imale oblik eksponencijalne funkcije prvog reda koji se može prikazati sledećom zavisnošću:

$$I(t) = I(0)e^{-t/\tau}$$

¹⁰ OPO- Optical parameter oscillation

gde je $I(t)$ intenzitet emisije u trenutku t ,

$I(0)$ intenzitet emisije u trenutku $t = 0$,

τ je vreme života

Logaritmovanjem dobijenih rezultata i prevođenjem u grafički prikaz $\log I(t)$ - t , dobija se linearna zavisnost na osnovu koje se računanjem nagiba dobijaju vrednosti vremena života. Linearno fitovanje rađeno je u programu Origin Pro 8 [9]. U nekim slučajevima se logaritmovanjem dobija više linearnih nagiba koji se zasebno računaju. Uglavnom je slučaj da se dobije dvostruko eksponencijalna zavisnost gde postoji jedan brzi i jedan spori stepen.

Ukoliko se put deekscitacije ne može opisati eksponencijalnom funkcijom prvog reda ili sumom eksponencijalnih funkcija, računa se prosečno vreme života τ_{sr} prema sledećoj formuli:

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

Literatura:

- [1] M.V. Nazarov , J.H. Kang, D.Y. Jeon, E.J. Popovici, L. Muresan, B.S. Tsukerblat, Lattice parameter and luminescence properties of europium activated yttrium oxide, *Solid State Communications*, 133 (2005) 183-186
- [2] K.M. Kinsman, J.McKittick, E. Sluzky, K. Hesse, Phase Development and Luminescence in Chromium-Doped Yttrium Aluminium Garnet (YAG:Cr) Phosphors, *Journal of Americal Ceramic Society*, 77 (1994) 2866-2871
- [3] Y. Wang, O. Milosevic, L. Gomez, M.E. Rabanal, J.M. Torralba, B. Yang, P.D. Townsend, Thermoluminescence responses from europium doped gadolinium oxide, *Journal of Physics: Condensed Matter* 18 (2006) 9257-9272
- [4] Y. Li, X. Lin, Y. Wang, J. Luo, W. Sun, Preparation and Characterization of Porous Yttrium Oxide Powders with High Specific Surface Area, *Journal of Rare Earths*, 24 (2006) 34-38
- [5] L. Mancic, B.A. Marinkovic, K. Marinkovic, M. Dramicanin, O. Milosevic, Soft Chemistry Routes for Synthesis Rare Earth Oxide Nanoparticles with well defined morphological and structural characteristics, *Journal of Nanoparticle Research*, 13 (2011) 5887-5897
- [6] R.W. Cheary, A.A. Coelho, J.P. Cline, Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 109 (2004) 1-24
- [7] A.A. Coelho, Topas-Academic software, 2004
- [8] A.A. Coelho, Topas-Academic software, 2012
- [9] Origin Pro 8.0

4. REZULTATI

4.1. Struktura i morfologija sintetisanih prahova

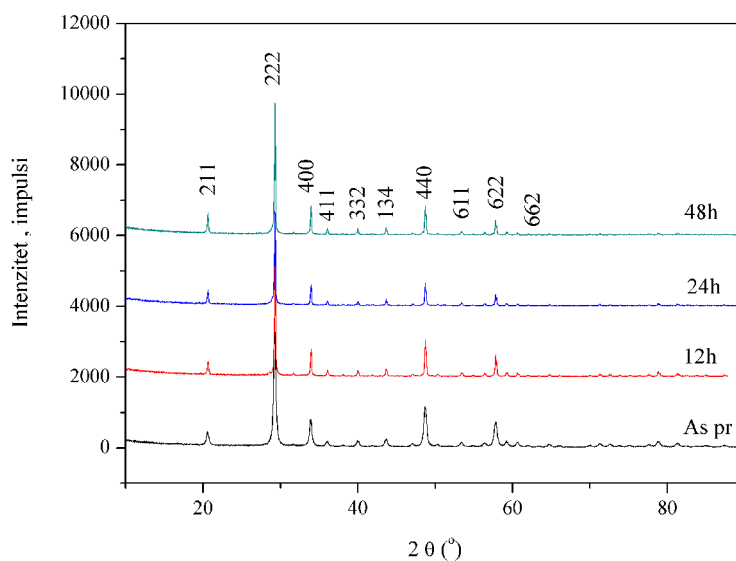
U okviru ovog poglavlja data su strukturalna i morfološka svojstva nanostrukturnih prahova. Strukturalna svojstva obuhvataju rendgensku analizu i strukturalno utičnjavanje u programu Topas Akademik. Morfološka svojstva obuhvataju transmisionu i skenirajuću elektronsku mikroskopiju sa energetske-disperzionom spektroskopijom X-zraka. Poglavlje je podeljeno po sistemima i po metodama sinteze kojom je svaki od sistema rađen.

4.1.1. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$

4.1.1.1. Rendgeno-strukturalna analiza sistema dobijenog sprej pirolizom

Uporedni prikaz difraktograma sintetisanog kao i termički tretiranih prahova dobijenih metodom sprej pirolize, prikazani su slici 4.1. Svi prahovi poseduju kubnu biksbitnu kristalnu strukturu sa prostornom grupom $Ia-3$ kojima odgovara kartica PDF #89-5591. Refleksije termički tretiranih uzoraka su uže i jačeg inteziteta što ukazuje na porast veličine kristalita nakon kalcinacije. Detaljna mikrostrukturna analiza urađena je Ritveldovom metodom u programu Topas Akademik i odgovarajući parametri dati su u tabeli 4.1 dok je reprezentativni difraktogram prikazan na primeru sistema $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ žarenog 24h prikazan na slici 4.2. Nedopiran Y_2O_3 poseduje parameter kristalne rešetke 10.60 Å, pa samim tim dobijeni mikrostrukturni parametri ukazuju na blagu promenu u veličini kristalne rešetke koja je posledica ugradnje Yb^{3+} i Er^{3+} jona u strukturu. Kao što je napomenuto u teorijskom delu kubna biksbitna struktura poseduje dva neekvivalentna kristalografska položaja u koji se smeštaju Y^{3+} joni i to su necentrosimetrični C_2 položaj i centrosimetrični S_6 položaj [1]. Iz tabele 4.1 jasno se vidi da je okupacija Yb^{3+} i Er^{3+} na mestu Y^{3+} izraženija u C_2 poziciji, odnosno vrednost za C_2 poziciju je 0.9367 a za S_6 je 0.9510, pri čemu vrednost 1 odgovara potpunoj okupaciji Y^{3+} pozicije. S obzirom da oba jona dopanta imaju u poređenju sa Y^{3+} (Y^{3+} : 0.104 Å, Yb^{3+} : 0.100 Å, Er^{3+} : 0.103 Å) manji jonski radijus, blago smanjenje parametra rešetke je primećeno u svim uzorcima.

REZULTATI



Slika 4.1. Uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za sistem $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ dobijenih metodom sprej pirolize

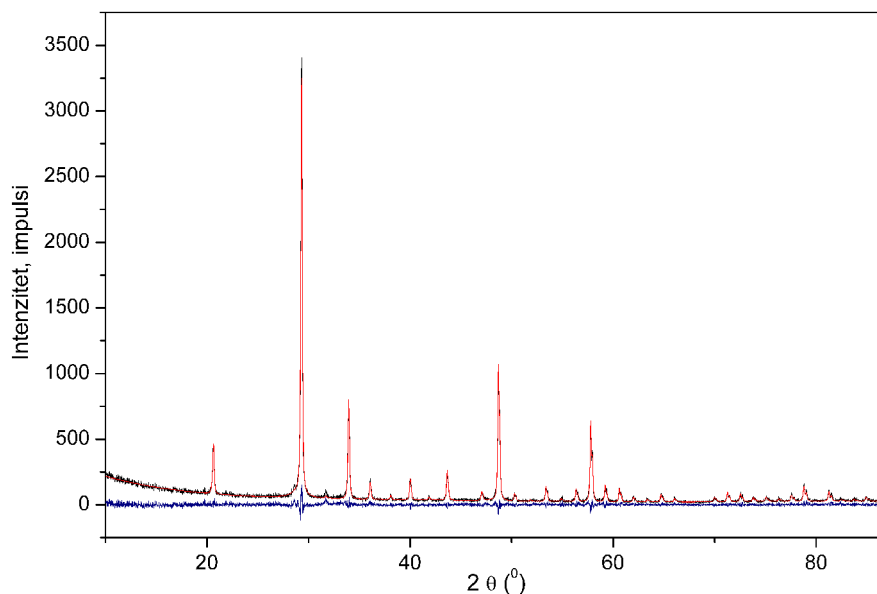
Tabela 4.1. Utačnjeni strukturni parametri $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ prahova

	Aspr	1100 °C -12h	1100 °C - 24h	1100 °C - 48h
Parametar rešetke (Å)	10.5968 (4)	10.5983 (3)	10.5978 (3)	10.5987 (3)
Veličina kristalita (nm)	29.7 (7)	110 (11)	129 (12)	135 (17)
Mikronaprezanje (%)	0.125 (5)	0.033 (4)	0.02 (1)	0.029 (5)
*Y₁:O dužina veze (Å)	2.2100 (71)	2.193 (11)	2.167 (14)	2.189 (13)
	2.2959 (70)	2.307 (11)	2.204 (14)	2.223 (13)
	2.3210 (70)	2.308 (11)	2.321 (15)	2.300 (13)
*Y₂:O dužina veze (Å)	2.3009 (72)	2.323 (11)	2.421 (15)	2.397 (13)
*Y₁(Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺)				
X_{O²⁻}	-0.0314 (1)	-0.0322 (2)	-0.0327 (2)	-0.0326 (2)
O				
x	0.3906 (6)	0.3915 (9)	0.3909 (12)	0.3908 (11)
y	0.1520 (7)	0.1521 (1)	0.1446 (14)	0.14482 (12)
z	0.3832 (8)	0.3858 (11)	0.3957 (15)	0.39233 (14)
R_{Bragg}	1.408	1.959	3.181	2.661
GOF	1.033	1.122	1.113	1.135

*Y₁ odgovara C₂ poziciji ; Y₂ odgovara S₆ poziciji u kubnoj kristalnoj jediničnoj ćeliji

Prosečna veličina kristalita iznosi oko 30 nm za sintetisan uzorak dok se ta vrednost povećava na 135 nm za uzorak termički tretiran 48h. Sa produžavanjem termičkog

tretmana vrednosti mikronaprezanja se smanjuju. Oznaka Aspr¹ se odnosi na sintetisani uzorak koji nije termički tretiran.



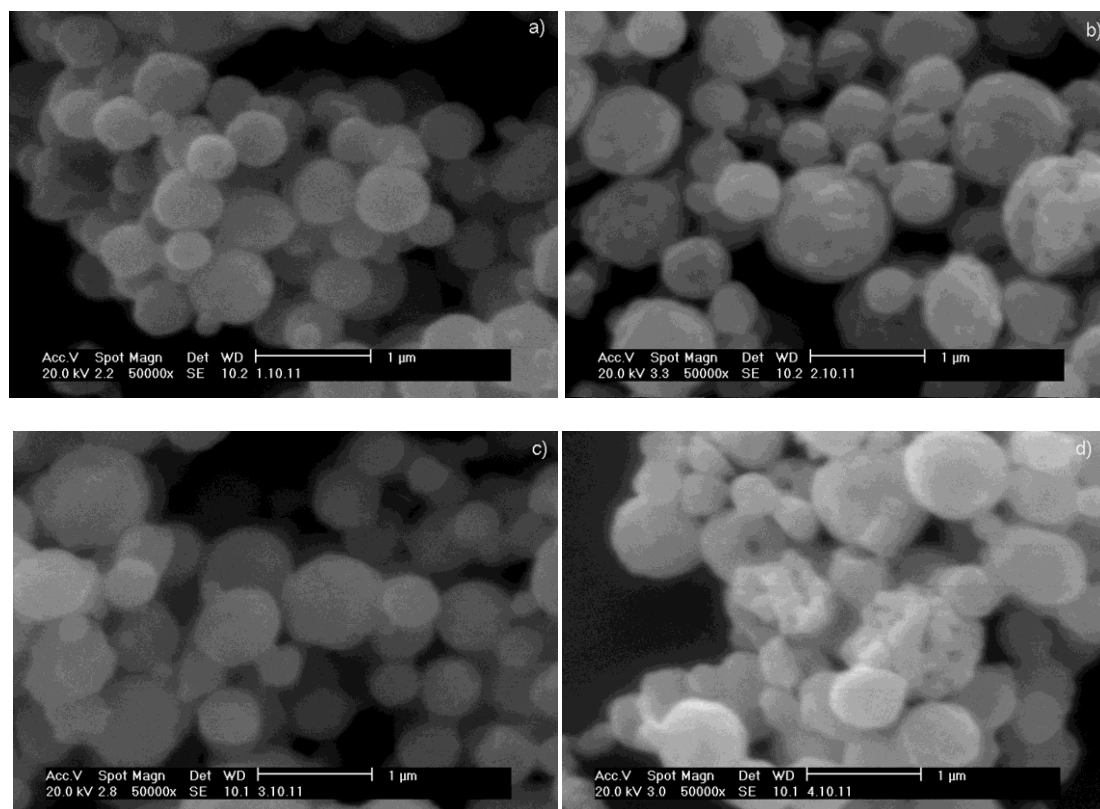
Slika 4.2. Difraktogram i strukturno utajnjavanje uzorka $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ žarenog 24h na 1100 °C

S obzirom da su sistemi $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ i $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ dobijeni na isti način difraktogram i vrednosti mikrostrukturnih parametra su veoma slični i zbog toga nisu pojedinačno dati za druga dva sistema.

4.1.1.2. Morfološke karakteristike dobijene sprej pirolizom

Morfološke karakteristike i hemijska čistoća sintetisanog i žarenih uzoraka $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ proizvedenih metodom sprej pirolize, analizirani su putem SEM i EDX analiza. Na prikazanim mikrofografijama može se uočiti da su dobijene čestice za sintetisani uzorak sferne, neaglomerisane i sa glatkom površinom, slika 4.3a. Temperatura kao i vreme žarenja uticali su na povećanje hrapavosti površine čestica što je posledica rasta kristalita.

¹ Aspr- As-prepared

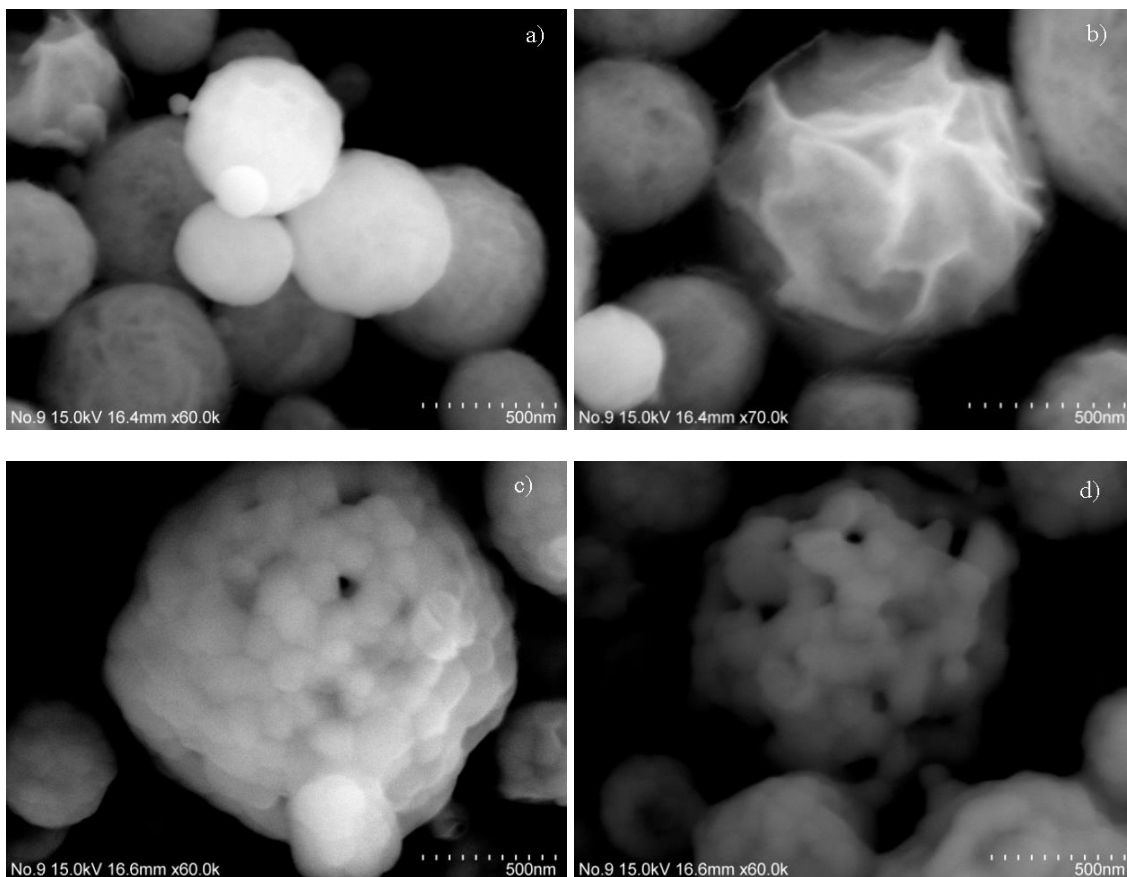


Slika 4.3. SEM mikrografije uzorka $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ sintetisanog a) i kalcinisanog na 1100 °C b) 12h c) 24h i d) 48h

Kao što je utvrđeno i XRD analizom veličina primarnih kristalita iznosi 30 nm za sintetisani uzorak dok je za uzorak termički tretiran na 1100 °C 48h, 130 nm, pri čemu se jasno vidi da su u pitanju sekundarne čestice koje se sastoje od manjih primarnih čestica. Iako većina čestica zadržava sfernu morfologiju, primetna je aglomeracija sekundarnih čestica sa produžavanjem termičkog tretmana. Formiranje „vrata“ usled procesa sinterovanja može se uočiti kod uzorka koji je termički tretiran 48h. Srednja veličina čestica procenjena sa SEM mikrografija iznosi oko 450 nm za sintetisani uzorak i oko 600 nm za najduže termički tretiran uzorak.

FE-SEM mikrografije prikazane su na slici 4.4 za sintetisani i uzorak termički tretiran 24h. Dobijeni rezultati potvrdili su, kao i SEM, prisustvo polidisperznih sfernih čestica sa veličnom ispod 800 nm. Za sintetisani uzorak karakteristična je sunderasta struktura dok termički tretman utiče na rast i agregaciju primarnih čestica koje su jasnije vidljive

u termički tretiranim uzorcima. Na slici 4.4c vidi se struktura „borovnice“ kao sekundarne čestice koja se sastoji od primarnih čestica veličine ispod 50 nm. Primarne čestice su sfernog oblika uvezane u slabe agregate (slika 4.4d).

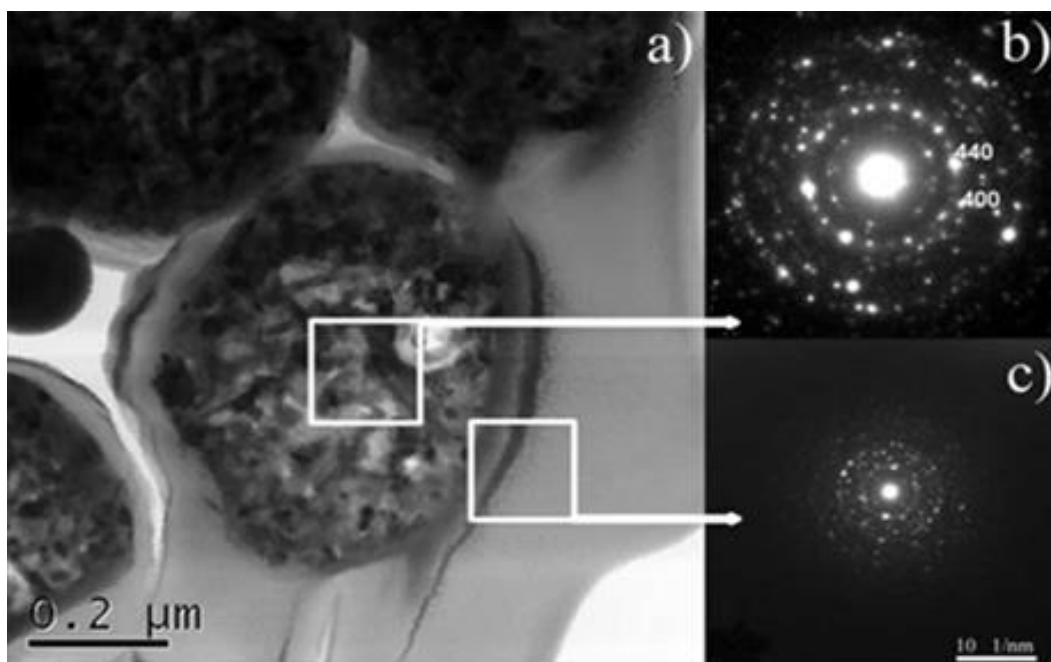


Slika 4.4. FE-SEM mikrografije $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$: sintetisan (a,b) termički tretiran na $1100\text{ }^{\circ}\text{C}/24\text{ h}$ (c,d)

Na slici 4.5 prikazane su TEM mikrografije na kojima se takođe može videti da je veličina sekundarnih čestica oko 600 nm kao i odgovarajuća površinska elektronska difrakcija (SAED)² indeksirana prema *Ia-3* strukturi (4.5 b i c). Tamna polja označavaju kristaliničnu površinu. Evidentno je da čestice poseduju kompozitnu strukturu i da je prisustvo primarnih nanočestica u korelaciji sa njihovom nanoporoznošću. SAED dijagram ukazuje na polikristalnu strukturu sa velikom koncentracijom defekata. Kubna

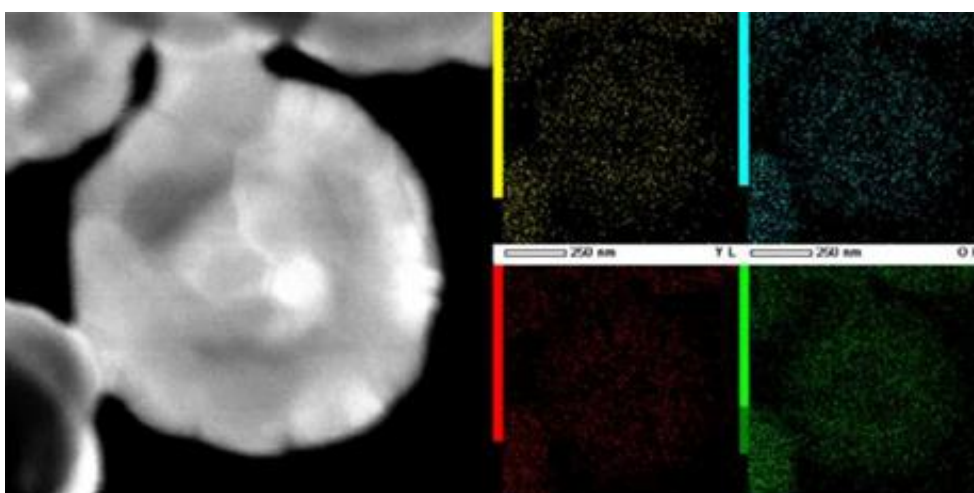
² SAED- Selected Area Electron Diffraction

simetrija ukazuje na međuravansko rastojanje od 0.189 i 0.262 nm koje odgovara ravnima 440 i 400, koje odgovaraju kartici JCPDF 87-2368 sistema $Y_{1.88}Yb_{0.12}O_3$.



Slika 4.5. TEM slika unutrašnje strukture čestica (a) odgovarajući SAED spektri (b) i (c)

STEM i EDS mapping prikazani na slici 4.6 ustanovili su homogenu distribuciju dopanata u strukturi i prisustvo itrijuma, iterbijuma i erbijuma.

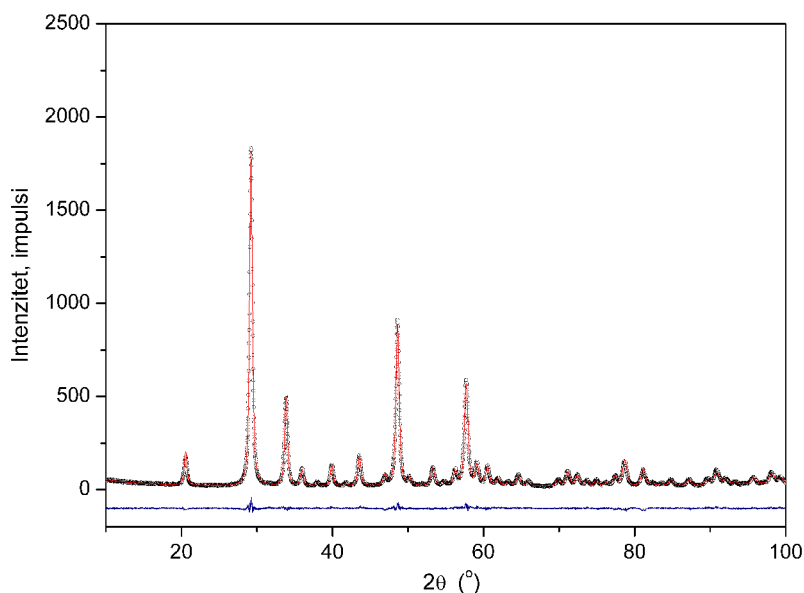


Slika 4.6. STEM i EDS mapping sistema $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$

Promena udela dopanata u strukturi nije uticala na morfološka svojstva uzoraka pa su samim tim dobijene iste mikrografije za $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ i $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ uzorke.

4.1.1.3. Rendgeno-strukturalna analiza sistema dobijenih hidrotermalnom sintezom

Mikrostrukturni parametri prahova dobijenih hidrotermalnom metodom dati su u tabeli 4.2 gde su međusobno upoređena dva sistema, $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ i $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$. Svi sintetisani uzorci imaju kubnu biksbitnu strukturu, prostorne grupe $Ia-3$. Detektovani pikovi odgovaraju kartici PDF 87-2368 koja pripada sistemu $Y_{1.88}Yb_{0.12}O_3$. Promene u veličini parametra rešetke prisutne su kao posledica ugradnje Yb^{3+} i Er^{3+} u strukturu jer imaju različite jonske radijuse u odnosu na Y^{3+} . Povećavanje temperature žarenja vodi ka povećanju rasta kristalita i do smanjenja mikronaprezanja u strukturi. Zamena jona Y^{3+} sa Yb^{3+} i Er^{3+} više je izražena u C_2 nego u S_6 poziciji bez obzira na koncentraciju dopanata. Vidno je da se skoro isti paramteri dobijaju za oba sistema na obe temperature. Primer utičajavanja dat je na slici 4.7 za uzorak $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ žaren 12 h na 1100 °C.



Slika 4.7. Difraktogram i strukturalno utičajavanje uzorka $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ žaren 12 h na 1100 °C

REZULTATI

Tabela 4.2. Utačnjeni strukturni parametri $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ i $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ prahova

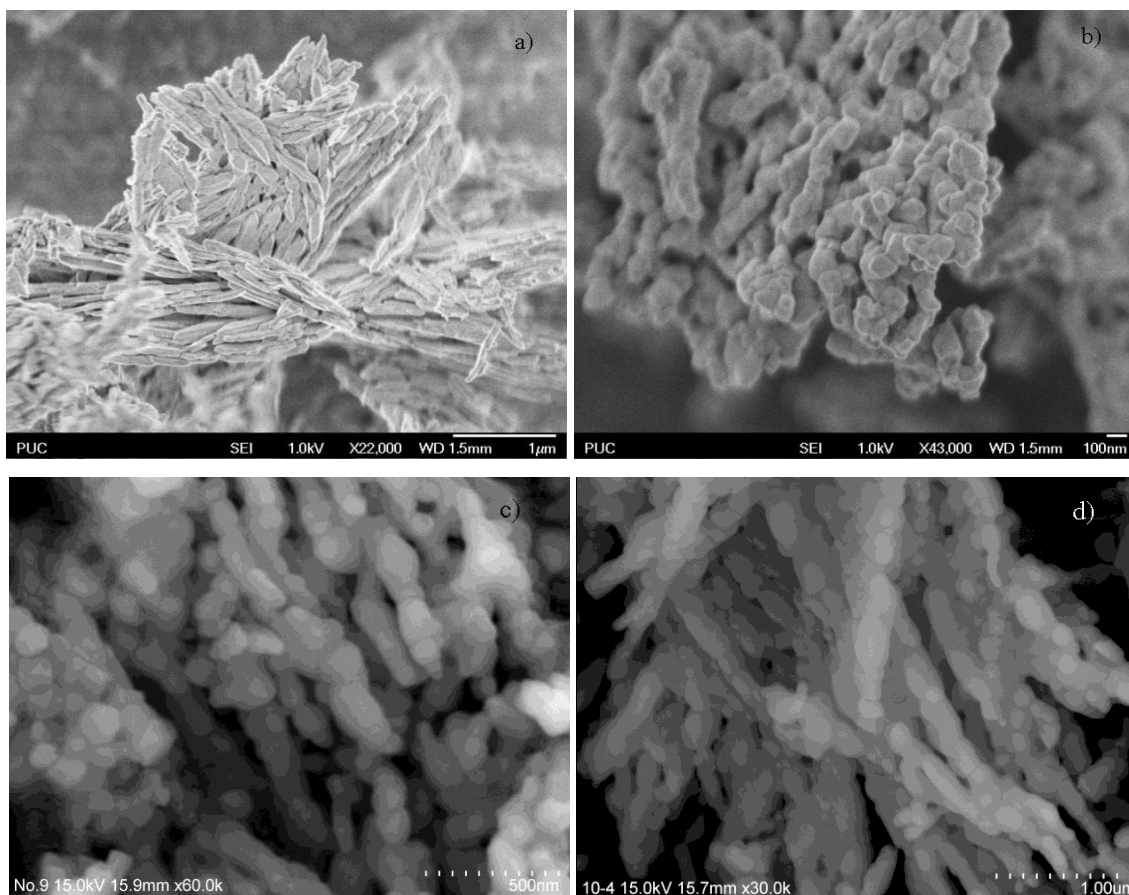
	$Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$		$Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$	
	600 °C	1100 °C	600 °C	1100 °C
Parametar rešetke (Å)	10.6020 (1)	10.5996(1)	10.6057 (2)	10.5996(1)
Veličina kristlita (nm)	19.8(1)	73(1)	19.48(1)	75(1)
Mikronaprezanje (%)	0.107(4)	/	0.104(4)	/
*Y₁:O dužina veze (Å)	2.217 (3)	2.224 (5)	2.221(3)	2.217 (3)
	2.277 (3)	2.265 (5)	2.283 (3)	2.265 (3)
	2.415 (3)	2.407 (5)	2.404 (3)	2.396 (3)
*Y₂:O dužina veze (Å)				
	2.262 (3)	2.269 (5)	2.260 (3)	2.288 (3)
*Y₁(Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺)				
x	-0.0307(1)	-0.0323(1)	-0.0309(1)	-0.0322(1)
O₂₋				
x	0.3942 (3)	0.3951(5)	0.3932(3)	0.3952(3)
y	0.1566 (3)	0.1563 (4)	0.1563 (3)	0.1548 (3)
z	0.3764 (3)	0.3766 (5)	0.3771 (3)	0.3782 (3)
Okupacija Y₁ sa Y³⁺	0.9407	0.9420	0.9659	0.9682
Okupacija Y₂ sa Y³⁺	0.9579	0.9540	0.9823	0.9754
R_{Bragg}	1.79	3.12	1.77	2.48

*Y₁ odgovara C₂ poziciji ; Y₂ odgovara S₆ poziciji u kubnoj kristalnoj jediničnoj ćeliji

4.1.1.4. Morfološke karakteristike sistema dobijenog hidrotermalnom sintezom

Morfologija uzoraka dobijenih metodom hidrotermalne sinteze i naknadno termički tretiranih na različitim temperaturama snimljena je na fild emision skening elektronskom mikroskopu i prikazana je na slici 4.8. Za kraće vreme žarenja od 3h na 600 °C (4.8 a), evidentno je da su čestice izduženog oblika sa odnosom dimenzija oko 10 (dužna oko 1 μm i širina oko 100 nm) i da imaju lističasti oblik koji je nastao kolizijom manjih primarnih čestica, takođe izdužene strukture. Povećanje temperature žarenja sa 600 °C na 1100 °C i vremena žarenja od 3 h ne menja značajno morfologiju čestica (4.8 b), dok žarenje na 600 i 1100 °C u trajanju od 12 h utiče na promenu morfologije čestica (4.8 c i d). Čestice su štapićastog oblika i nastale su u procesu kolizije sfernih nanočestica veličine oko 100 nm, samo-organizovane u člankovite

strukture odnosno strukture oblika ogrlice. Ista struktura prisutna je na 1100 °C 12 h s tim što je došlo do porasta primarnih čestica na oko 200 nm. Morfologija čestica nije se menjala u zavisnosti od sadržaja dopanata u strukturi.

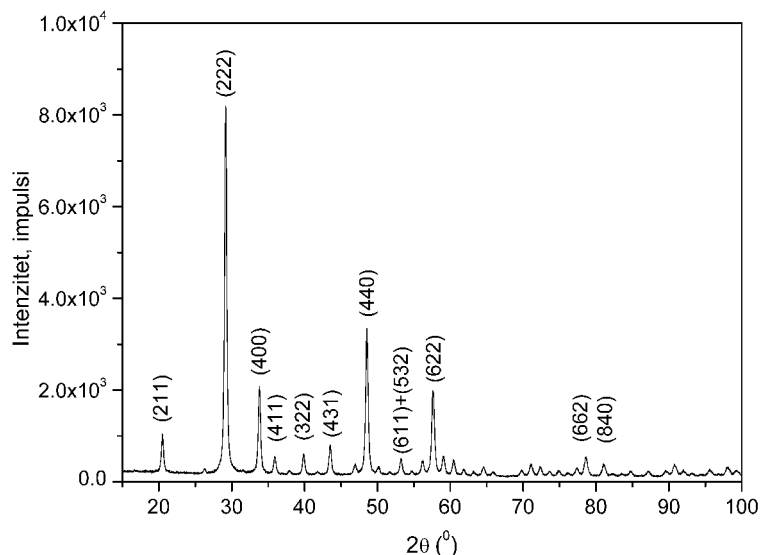


Slika 4.8. FE-SEM mikrografije uzorka $Y_{1.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}O_3$ termički tretiranog na : a) 600 °C 3h; b) 1100 °C 3h; c) 600 °C 12h; d) 1100 °C 12h

4.1.1.5. Rendgeno-strukturalna analiza sistema dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Metoda polimerno-kompleksnog rastvora poznat je način za dobijanje materijala željenog sastava. Reprezentativni difraktogram prikazan je na slici 4.9 i odnosi se na uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$. Rendgeno-strukturalna analiza potvrdila je za sve uzorke kubnu biksbitnu kristalnu strukturu sa prostornom grupom $Ia-3$ i sa pikovima koji su indeksirani prema kartici PDF #87-2368. Nijedna druga faza nije primećena u strukturi,

dok mali pomeraj pikova u odnosu na čist Y_2O_3 ukazuje na efikasnu ugradnju jona Er^{3+} i Yb^{3+} u matrici. Veličina kristalita iznosi oko 21 nm.



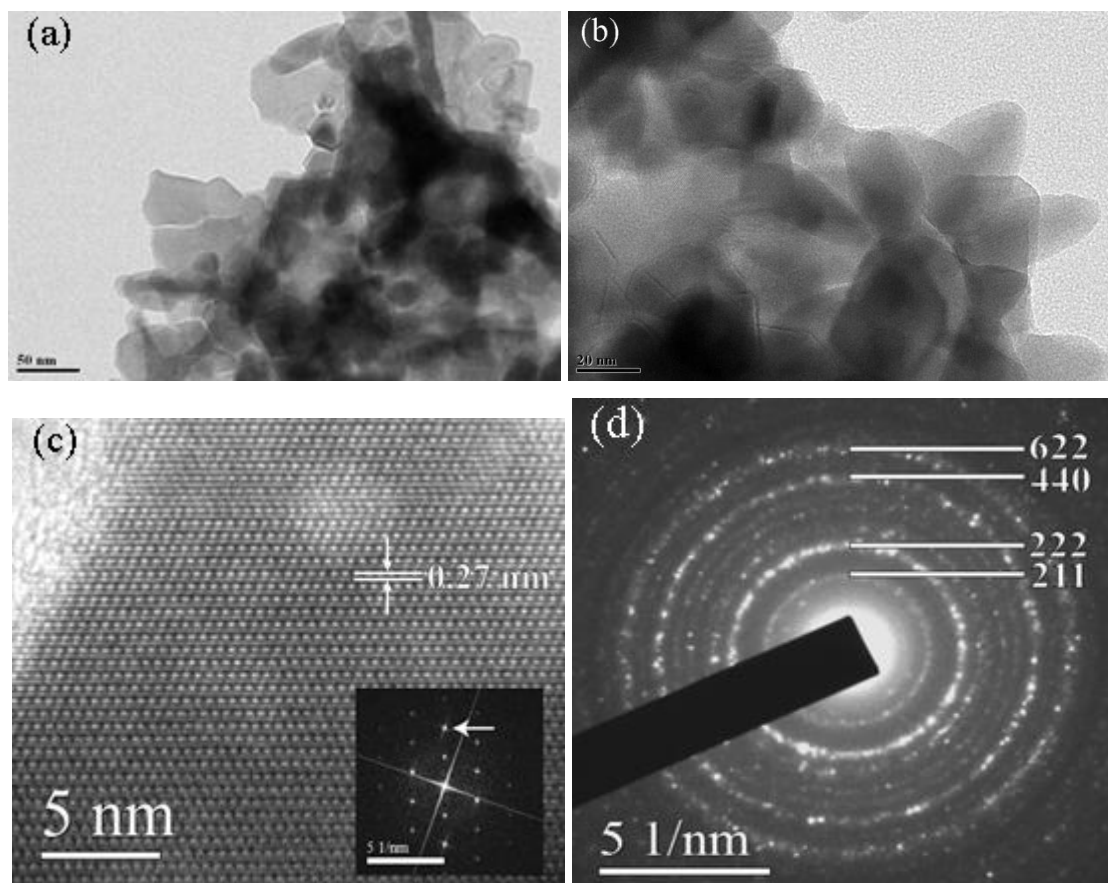
Slika 4.9. Reprezentativni difraktogram za uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$

4.1.1.6. Morfološke karakteristike dobijene metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Morfologija uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ sintetisanih metodom polimerno-kompleksnog rastvora data je na slici 4.10. Mogu se videti aglomerisane čestice nepravilnog oblika (slika 4.10 a i b) što je i tipično kada je ova vrsta sinteze u pitanju. Veličina čestica se procenjuje na oko 30-50 nm na mestima gde su granice zrna očigledne. Ispitivanje pri većem uvećanju (slika 4.10 c) otkriva da su granice zrna bez nepravilnosti i amorfne faze u strukturi a takođe se može uočiti jedna čestica sa [110] rešetkom kojoj odgovara ravan 004.

Umetak na slici 4.10 c pokazuje FFT³ čiji prsten odgovara ravni 400. Tačkasti prsten dobijen na osnovu SAED analize (slika 4.10 d) potvrđuje nam da je dobijeni uzorak polikristalni kao i da obeležene ravni pripadaju uzorku odgovarajućeg sastava koji je dobijen rendgeno-strukturnom analizom.

³ FFT- Fast Fourier Transformation

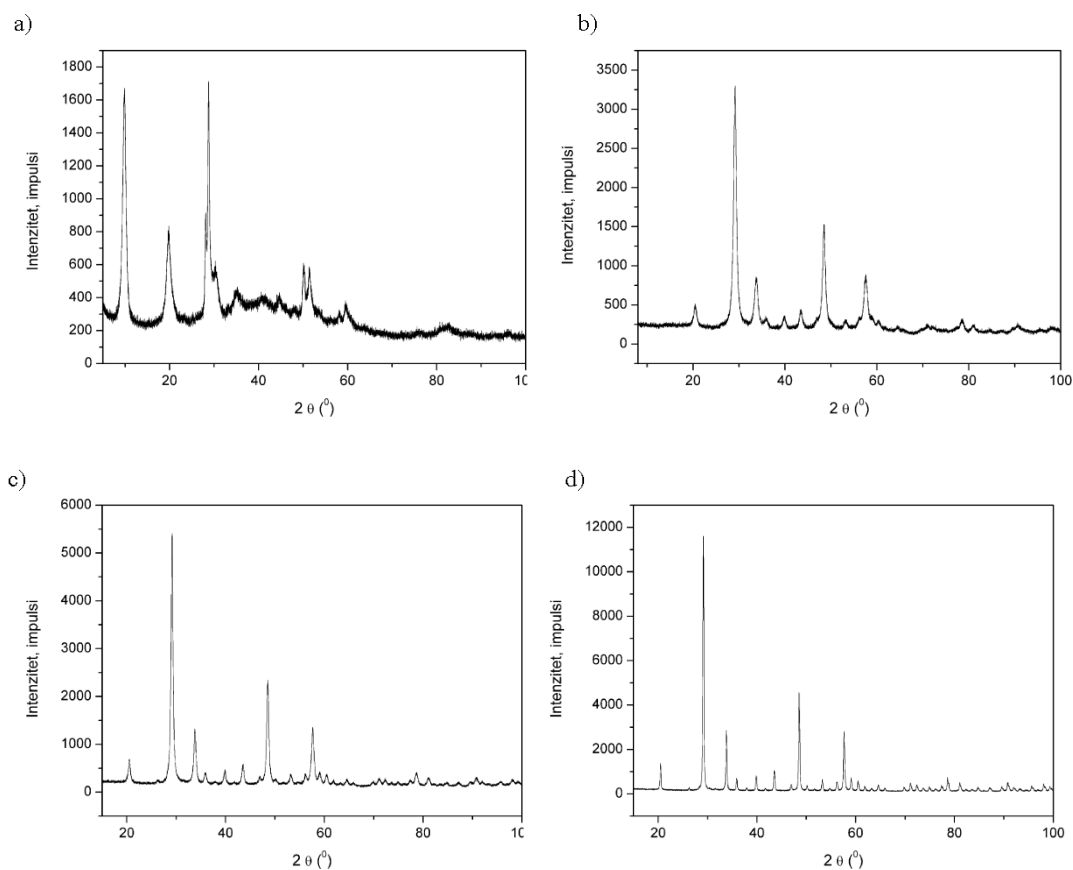


Slika 4.10. TEM mikrografije uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$: Slika aglomerisanih čestica (a) i (b); HR-TEM⁴ (c) ; SAED (d)

4.1.1.7. Rendgeno-strukturna analiza sistema dobijenih metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi

Fazni sastav sistema sintetisanih ovom metodom ispitan je pomoću XRD metode. Poznato je da Y_2O_3 nije moguće dobiti na sobnoj temperaturi (4.11 a) pa su uzorci žareni 1 sat na 600, 800 i 1100 °C u cilju dobijanja željenog sastava sistema. Odgovarajući XRD spektri prikazani su na slici 4.11. Svi žareni uzorci pokazuju kubnu biksbitnu strukturu prostorne grupe $Ia-3$. Detaljniji mikrostrukturni parametri dobijeni Ritveldovim utačnjavanjem prikazani su u tabeli 4.3.

⁴ HR-TEM- High Resolution Transmission Electron Microscopy



Slika 4.11. XRD spektri sistema $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ aspr (a), 600 °C/1h (b), 800 °C/1h (c), 1100 °C/1h

Ovom metodom dobija se veoma mala veličina kristalita i sa porastom temperature žarenja njihova veličina raste sa 12 nm za uzorak žaren na 600°C/1h pa do 44 nm za uzorak žaren na 1100°C/1h.

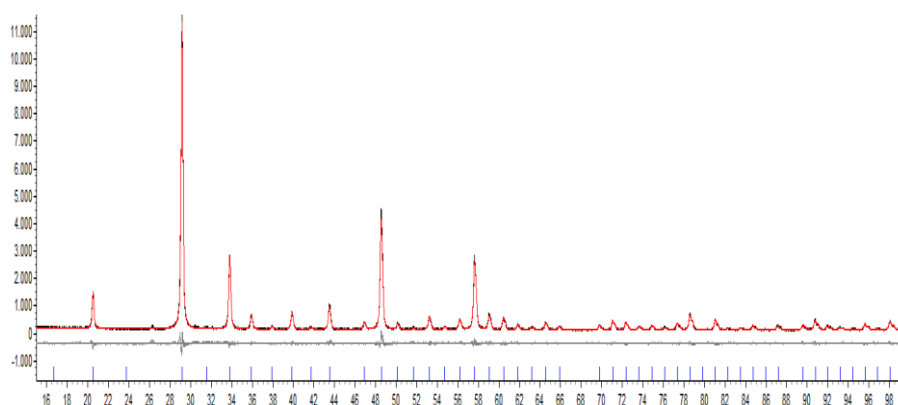
Taj trend se može videti i po spektrima koji sa povećanjem temperature postaju uži i jačeg inteziteta. Promena vrednosti parametra rešetke javlja se usled ugradnje Yb^{3+} i Er^{3+} u strukturu a ona kao i mikronaprezanje opada sa povećavanjem temperature žarenja. Primer strukturnog utičjavanja dat je na slici 4.12.

REZULTATI

Tabela 4.3. Utačnjeni strukturni parametri uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ žareni 1h na 600 °C, 800 °C i 1100 °C

	$Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ 600°C/1h	$Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ 800°C/1h	$Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ 1100°C/1h
Veličina kristalita (nm)	12.018 (2)	19.056(3)	44.073(6)
Parametar rešetke (Å)	10.6135(3)	10.6065(1)	10.6008(1)
Mikronaprezanje (%)	0.2073	0.0688	0.00012
*Y₁:O dužina veze (Å)	2.21505 2.32154 2.34392	2.21530 2.29834 2.35422	2.22029 2.28838 2.34756
*Y₂:O dužina veze (Å)	2.26584	2.27912	2.28539
*Y₁(Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺)	-0.02979	-0.03111	-0.03232
x			
O²⁻			
x	0.38846	0.39107	0.39174
y	0.15451	0.15425	0.15389
z	0.38148	0.38080	0.38096
GOF	1.045	1.028	1.152

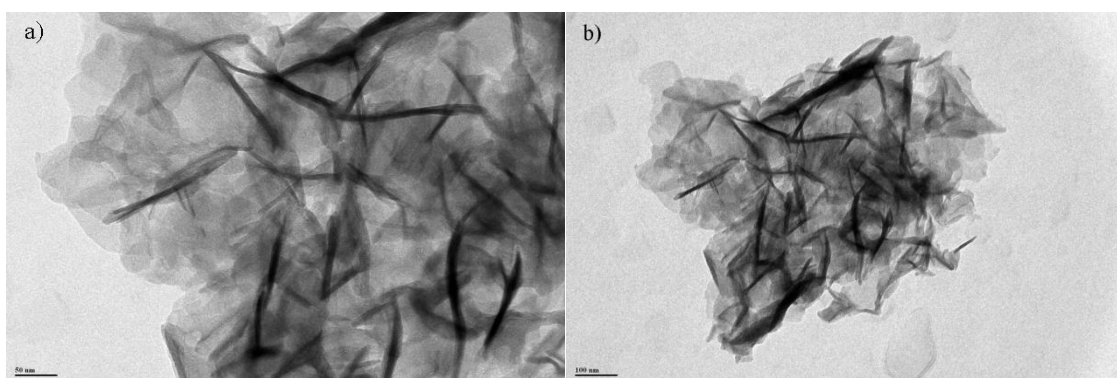
*Y₁ odgovara C₂ poziciji ; Y₂ odgovara S₆ poziciji u kubnoj kristalnoj jediničnoj ćeliji



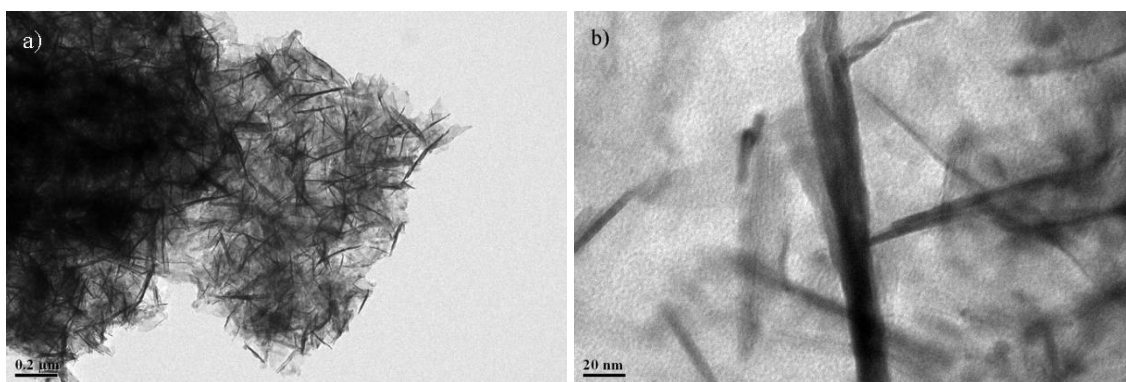
Slika 4.12. Difraktogram i strukturno utičnjavanje uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ žarenog 1 h na 1100 °C

4.1.1.8. Morfološke karakteristike dobijene metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi

Morfologija sintetisanog uzoraka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ ispitana je pomoću transmisionne elektronske mikroskopije i odgovarajuće mikrografije prikazane su na slici 4.13. Sa slika se vidi da prevladavaju strukture štapićastog oblika širine svega nekoliko nanometara i dužine oko 100 nm. Žarenjem na 600 °C čestice zadržavaju štapićasti oblik širine oko 5-10 nm i dužine oko 100 nm (slika 4.14).

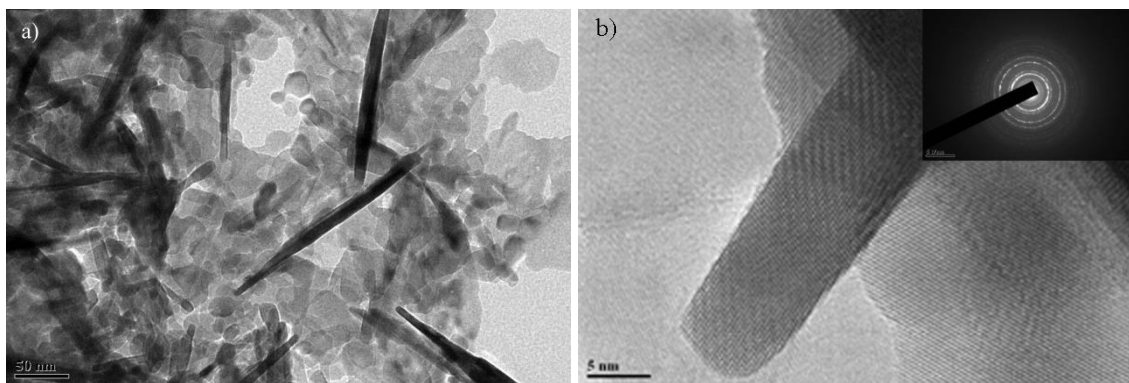


Slika 4.13. Mikrografije sintetisanog uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$



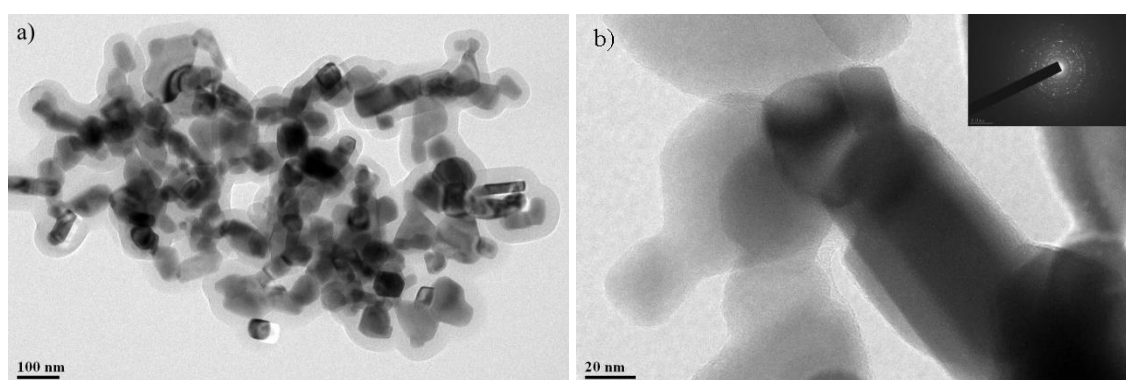
Slika 4.14. Mikrografije uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ žarenog 1h na 600 °C

Sa žarenjem na 800 °C vidi se organizovanje čestica u sferni oblik iako na pojedinim mestima i dalje postoje štapićaste strukture. Čestice su veličine oko 20 nm dok su štapići širine oko 10 nm i dužine oko 150 nm. Sa većim uvećanjem (slika 4.15 b) vide se kristalne ravni bez nepravilnosti u strukturi. Furijeova transformacija, umetnuta na slici 4.15 b (FFT) potvrdila je polikristalni karakter uzorka.



Slika 4.15. Mikrografije uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ žarenog 1h na 800 °C

Žarenjem na 1100 °C čestice su se potpuno orjentisale ka sfernom obliku čija je veličina oko 50 nm (slika 4.16). Primećuje se početna faza sinterovanja u kojoj se vidi pojava tzv. vratova između čestica. Takođe, Furijeova transformacija pokazuje da je uzorak polikristalni.



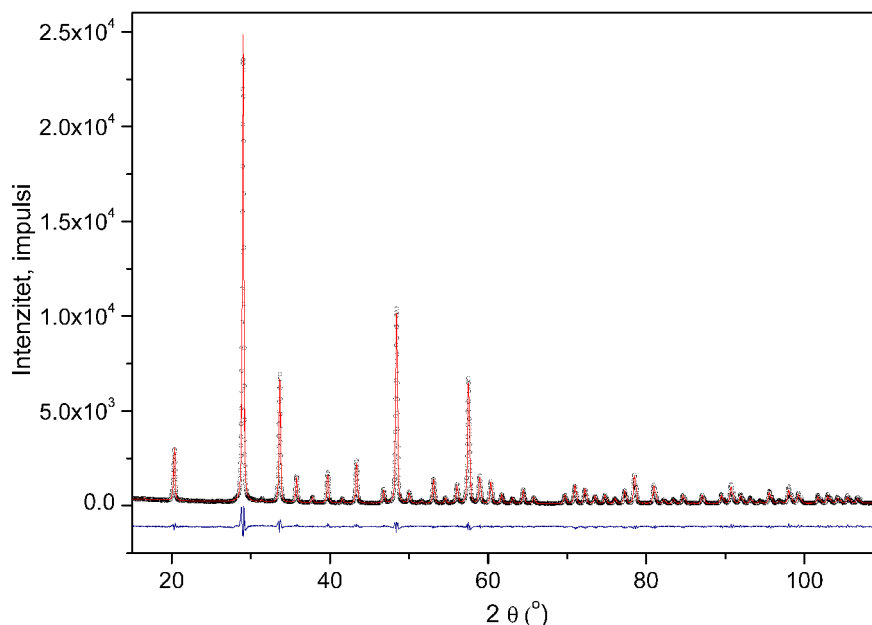
Slika 4.16. Mikrografije uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ žarenog 1h na 1100 °C

4.1.2. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$

4.1.2.1. Rendgeno-strukturalna analiza sistema dobijenog metodom sprej pirolize

Strukturalno utajčnjavanje XRD spektra žarenog na 1100 °C, 24h prikazano je na slici 4.17. Uzorak ima kubnu biksbitnu strukturu sa prostornom grupom $Ia-3$. Svi pikovi odgovaraju kartici PDF 87-2368 koja pripada jedinjenju $Y_{1.88}Yb_{0.12}O_3$. Vrednost parametra kristalne rešetke se neznatno menja (10.5954(8) Å) s obzirom da postoje promene u jonskim radijusima između Y^{3+} (0.104 Å), Yb^{3+} (0.100 Å) i Ho^{3+} (0.104 Å).

Veličina kristalita iznosi oko 60 nm. U kubnoj kristalnoj rešetki u kojoj postoje dva neekvivalentna kristalografska mesta za Y^{3+} jone okupacija pokazuje da se Yb^{3+} i Ho^{3+} više smeštaju u C_2 (0.937) nego u S_6 (0.948) poziciju. Mikronaprezanje u uzorku žarenom 24h na 1100 °C je zanemarljivo.

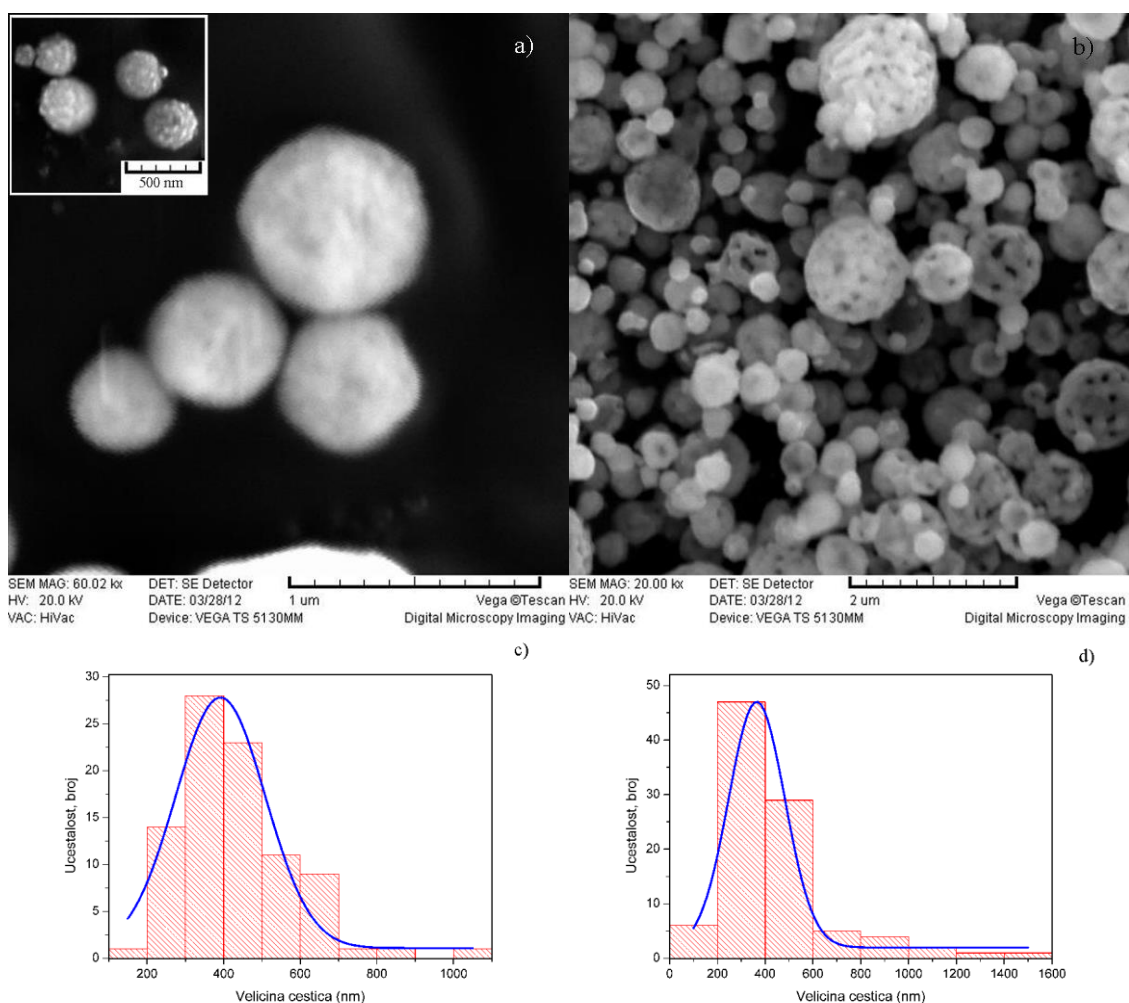


Slika 4.17. Difraktogram i strukturno utajavanje sistema $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ žarenog 24 h na 1100 °C

4.1.2.2. Morfološke karakteristike sistema dobijenog metodom sprej pirolize

Tipična morfologija čestica kao i raspodela veličine čestica dobijenih metodom sprej pirolize prikazana je na slici 4.18. Kako čestice u ovom procesu prolaze kroz nekoliko stupnjeva kao što su sušenje, precipitacija, dekompozicija i nukleacija dobijaju se sferne čestice bez aglomerata (slika 4.18 a). Sa termičkim tretmanom dodatno žarenje smanjuje poroznost primarnih čestica usled procesa zgušnjavanja pa se u većim česticama otvaraju pore i dobija sunderasta struktura (slika 4.18 b). Neznatna promena veličine čestica nakon termičkog tretmana i odsustvo aglomerata evidentno je i iz raspodele veličine čestica koja je urađena u programu ImageJ i data na slici 4.18 c i d. Srednja veličina čestica za sintetisani uzorak iznosi oko 400 nm dok je vrednost za žareni uzorak oko 380 nm. Uzorci koji su sintetisani u atomizeru domaćeg proizvođača

PRIZMA i oni koji su sintetisani atomizerom RBI iz Francuske pokazuju slične veličine čestica.



Slika 4.18. SEM mikrografije uzoraka $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ sintetisanih (a) 24h 1100 °C (b) raspodela veličine čestica $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ sintetisani (c) 24h 1100 °C (d)

4.1.2.3. Rendgeno-strukturalna analiza sistema dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora

XRD analiza potvrdila je za sve uzorke kubnu biksbitnu kristalnu strukturu sa prostornom grupom $Ia-3$ za sve uzorke sintetisane ovom metodom. Pikovi su indeksirani prema kartici #87-2367 i jedan reprezentativni uzorak prikazan je na slici 4.19. Detaljni mikrostrukturni parametri za uzorak $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ žaren 1.5h i 18h dobijeni Ritveldovim utičnjavanjem prikazani su u tabeli 4.4. Veličina kristalita raste

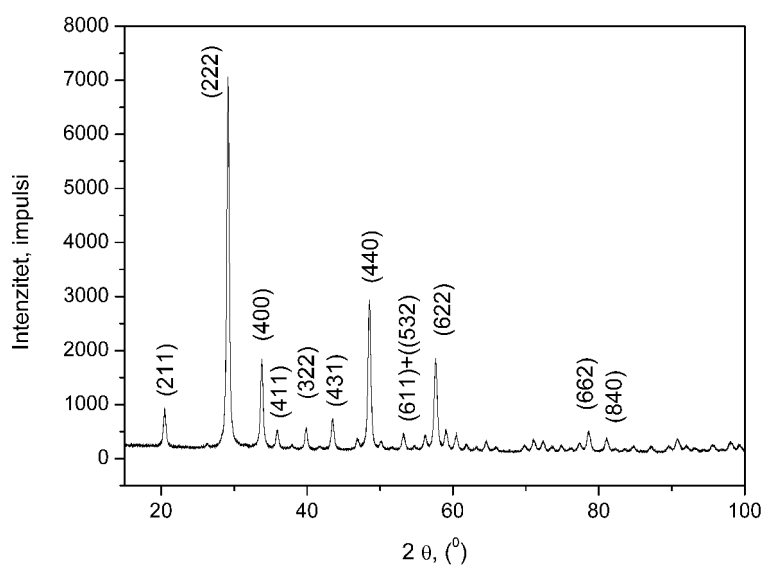
REZULTATI

od 21 nm za uzorak žaren 1.5 h pa do 58 nm za uzorak žaren 18h. U isto vreme dolazi do neznatnog smanjenja parametra rešetke a mikronaprezanje je zanemarljivo.

Tabela 4.4. Utačnjeni strukturni parametri $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.01}O_3$ žareni 1.5 i 18 h

	$Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ 800 °C/1.5h	$Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ 800 °C/18h
Veličina kristalita (nm)	21.519 (0)	58.314 (0)
Parametar rešetke (Å)	10.6064 (2)	10.6046 (7)
Mikronaprezanje (%)	0.00212	0.0001
*Y₁:O dužina veze (Å)	2.22049 2.28944 2.35066	2.22186 2.28233 2.34951
*Y₂:O dužina veze (Å)	2.28564	2.29246
*Y₁(Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺)	-0.03183	-0.03260
x		
O²⁻		
x	0.39162	0.39242
y	0.15371	0.15350
z	0.38080	0.38090
GOF	1.010	1.508

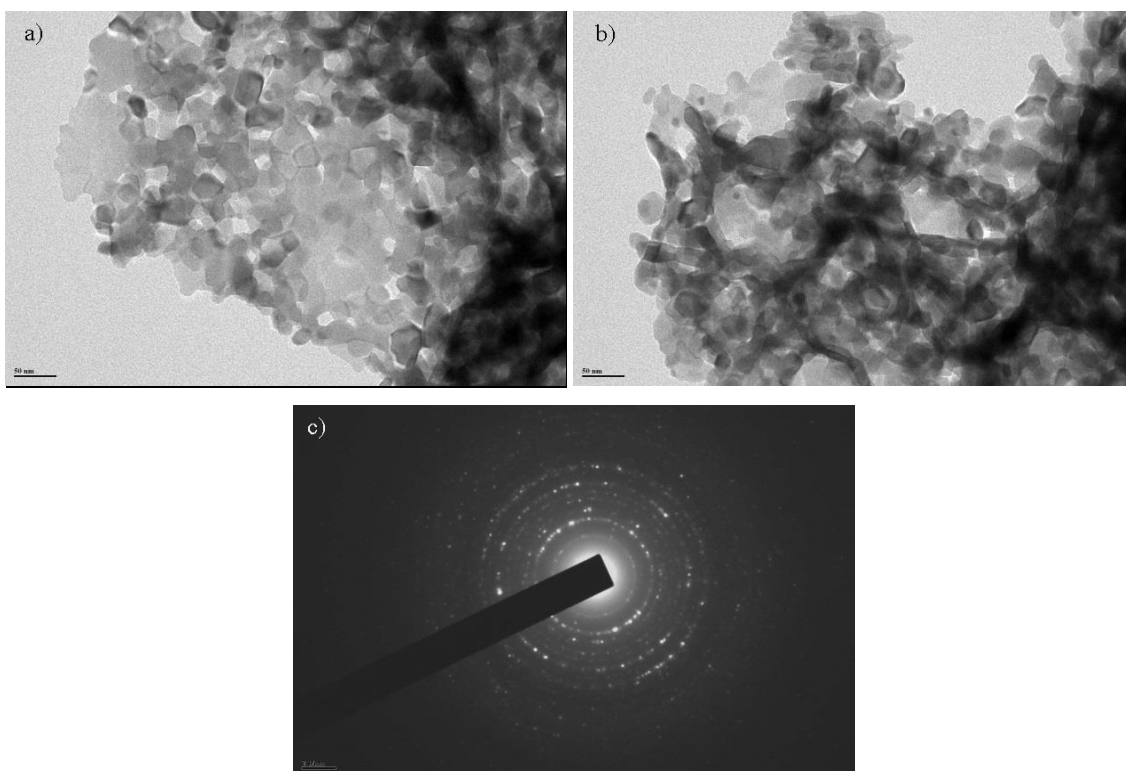
*Y₁ odgovara C₂ poziciji ; Y₂ odgovara S₆ poziciji u kubnoj kristalnoj jediničnoj ćeliji



Slika 4.19. Reprzetativni XRD spektar sistema $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$

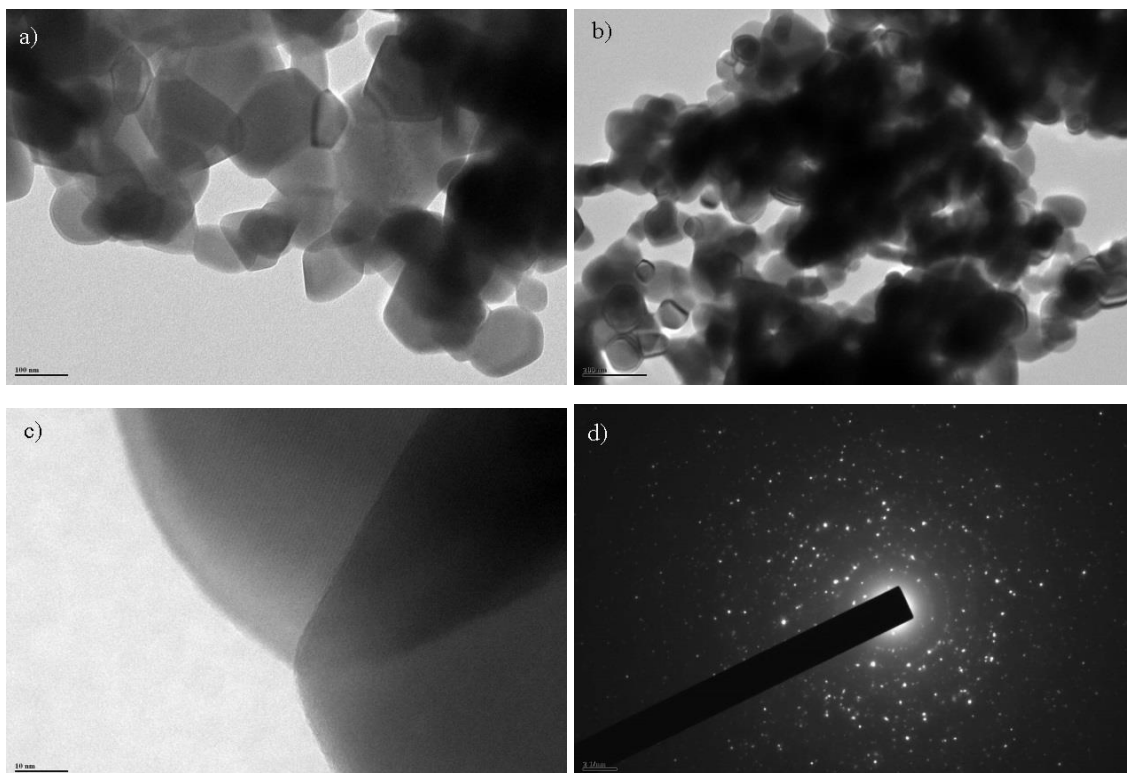
4.1.2.4. Morfološke karakteristike sistema dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Morfologija prahova dobijenih metodom polimerno-kompleksnog rastvora snimljena je na transmisionom elektronskom mikroskopu za uzorak $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ koji je žaren 1.5 h i 18 h. Mikrografije uzorka žarenog 1.5 h na 800 °C date su na slici 4.20. Uočavaju se aglomerisane čestice koje se sastoje od primarnih čestica veličine oko 20-30 nm (slika 4.20 a i b). Dobijeni uzorak je polikristalni (slika 4.20 c).



Slika 4.20. TEM mikrografije uzorka $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ žarenog na 800 °C, 1.5 h

Sa produžavanjem termičkog tretmana na 18 h, veličine čestica rastu na oko 50 nm a stepen aglomeracije postaje izraženiji (slika 4.21 a i b). Sa većim uvećenjem može se primetiti površina čestica koja je glatka i bez nesavršenosti na svojoj površini (slika 4.21 c). Takođe, uzorak dobijen ovom metodom je polikristalni što se može videti na slici 4.21 d.

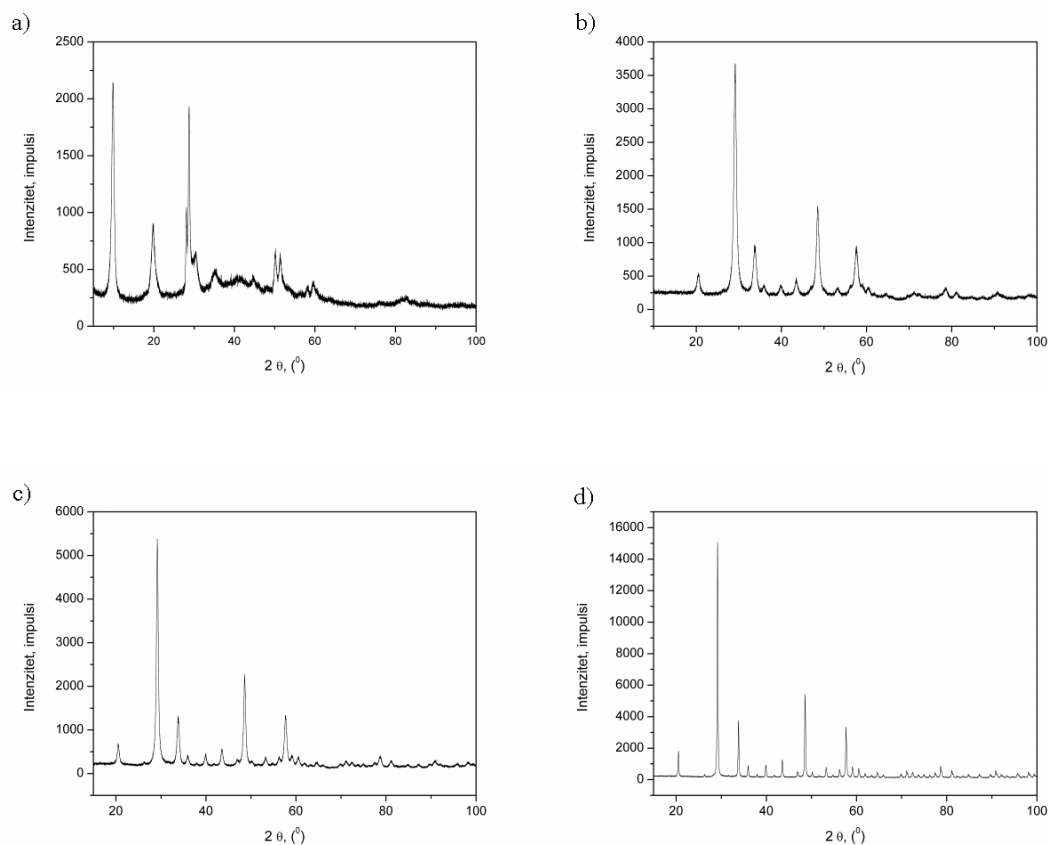


Slika 4.21. TEM mikrografije uzorka $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ žarenog na $800\text{ }^{\circ}\text{C}$, 18 h

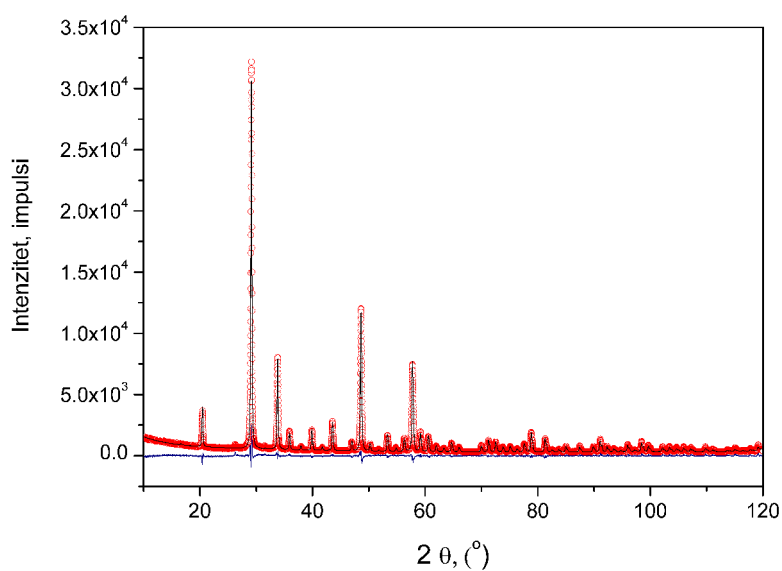
4.1.2.5. Rendgeno-strukturna analiza sistema dobijenih metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi

Na primeru predhodnog sistema pokazano je da je ovom metodom moguće dobiti nanočestice odgovarajućeg faznog sastava i veoma malih veličina kristalita nakon termičkog tretmana. Uzorci su kalcinirani na isti način kao u sistemu $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ i odgovarajući difraktogrami su prikazani na slici 4.22. Sa slike se može uočiti da povećanje temperature termičkog tretmana utiče na povećanje inteziteta i na dobijanje užih pikova što je praćeno povećavanjem veličine kristalita. Detaljnije mikrostrukturne karakteristike dobijene su Ritveldovim utačnjavanjem u programu Topas Akademik i prikazane su u tabeli 4.5 a primer spektra dat je na slici 4.23.

REZULTATI



Slika 4.22. XRD spektri sistema $Y_{1.97}Yb_{0.02}Ho_{0.01}O_3$ aspr (a), 600 °C/1h (b), 800 °C/1h (c), 1100 °C/1h



Slika 4.23. Difraktogram i struktarno utajnjavanje sistema $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ žarenog 1h na 1100 °C

REZULTATI

Tabela 4.5. Utačnjeni strukturni parametri uzoraka $Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ žarenih 1h na 600 °C, 800 °C i 1100 °C

	$Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ 600°C/1h	$Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ 800°C/1h	$Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ 1100°C/1h
Veličina kristalita (nm)	13.028 (0)	18.580 (0)	46.073(6)
Parametar rešetke (Å)	10.6071(3)	10.5985 (3)	10.5932 (0)
Mikronaprezanje (%)	0.3607	0.1527	0.00010
*Y₁:O dužina veze (Å)	2.2249 2.32477 2.35109	2.21972 2.29552 2.35766	2.20785 2.28673 2.35072
*Y₂:O dužina veze (Å)	2.24018	2.26702	2.29442
*Y₁(Y³⁺, Yb³⁺, Er³⁺)	-0.02912	-0.03059	-0.03213
x			
O²⁻			
x	0.38701	0.39049	0.39276
y	0.15534	0.15433	0.15385
z	0.37989	0.37986	0.38148
GOF	1.015	1.039	1.197

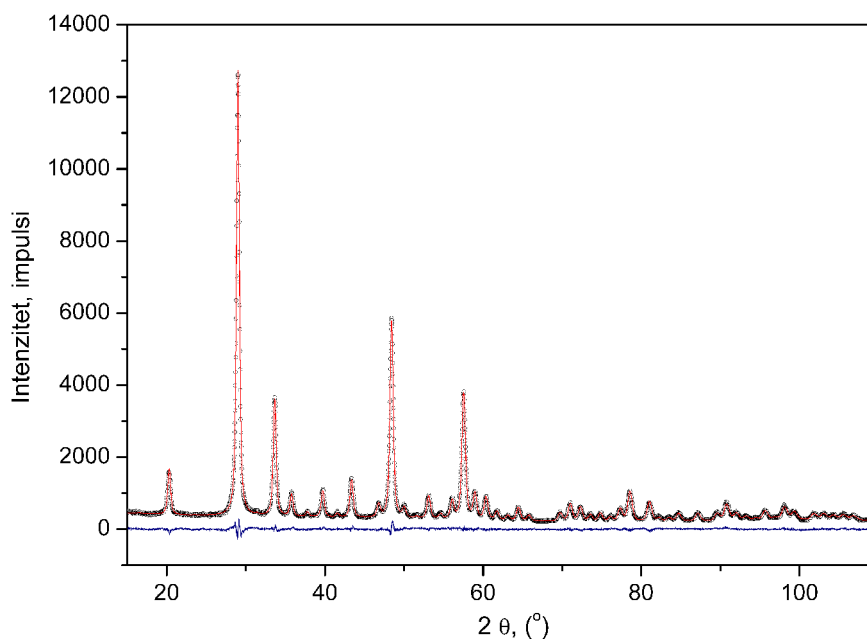
*Y₁ odgovara C₂ poziciji ; Y₂ odgovara S₆ poziciji u kubnoj kristalnoj jediničnoj ćeliji

Parametar rešetke se smanjuje sa povećanjem temperature žarenja, kao i mikronaprezanje. Na 600 °C veličina kristalita iznosila je oko 13 nm, na 800 °C oko 18 nm a na 1100 °C ta vrednost je bila oko 46 nm.

4.1.3. Sistem Y₂O₃:Yb³⁺, Tm³⁺

4.1.3.1. Rendgeno-strukturna analiza sistema dobijenog sprej pirolizom

Strukturno utičnjavanje XRD spektra sintetisanog uzorka prikazan je na slici 4.24. Uzorak ima kubnu biksbitnu strukturu sa prostornom grupom *Ia-3*. Svi pikovi odgovaraju kartici PDF 87-2368 koja pripada jedinjenju $Y_{1.88}Yb_{0.12}O_3$. Veličina kristalita iznosi oko 21 nm dok je vrednost parametra rešetke 10.5909 (1) Å.



Slika 4.24. Difraktogram i strukturno utajnjavanje sintetisanog uzorka $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

S obzirom da je predhodni uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ dobijen na isti način morfološke karakteristike nisu posebno ispitivane.

Rezultati sve četiri metode korišćene za sintezu materijala pokazuju da se njima uspešno mogu praviti fosforni materijali. Rendgeno-strukturna analiza pokazala je zahtevane fazne sastave i strukturu. Svaka metode pojedinačno daje drugačiju morfologiju uzoraka koja dalje utiče na luminescentna svojstva.

4.2. Luminescentna svojstva

Luminescentna svojstva obuhvataju emisione spektre u vidljivoj, bliskoj infracrvenoj i UV oblasti, određivanje vremena života i zavisnosti emisije od snage. Ovaj deo poglavlja takođe je podeljen po sistemima u okviru kojih se nalaze odgovarajuće metode sinteze.

4.2.1. Sistem $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$

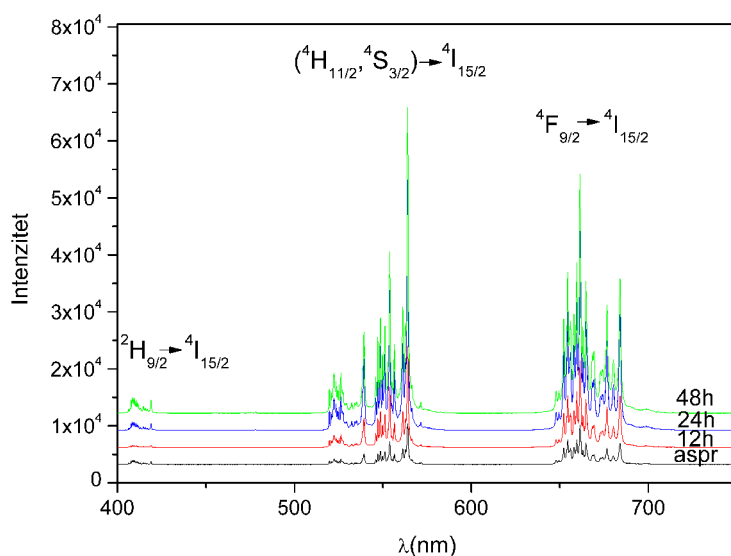
Sistemi sa različitim sadržajem dopanata sintetisani pri istim uslovima metodom *sprej pirolize* uglavnom su imali iste strukturne i morfološke karakteristike, dok sa luminescentnim svojstvima to nije slučaj.

Merenja fotoluminescencije i vremena života odnosno gašenja luminescencije dobijena su na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 978 nm. Spektri up-konverzije svih uzoraka pokazuju emisione pikove koji potiču od *f-f* elektronskih prelaza erbijuma i to su plava $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (405-420 nm), zelena ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) (510-590 nm) i crvena $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (640-720 nm) emisija [2-5]. Već je napomenuto da itrijum oksid ima dva kristalografska šesto-koordinisana mesta koja mogu dovesti do različitog načina Štarkovih cepanja *4f* nivoa Er^{3+} : S_6 sa većom simetrijom generiše najmanje kristalno polje tako da dolazi do najmanjeg Štarkovog cepanja (480 cm^{-1}) u poređenju sa 720 cm^{-1} koji je karakteristika za drugo mesto u koje se može smestiti jon Er^{3+} (C_2). Za Er^{3+} koji se smešta u C_2 poziciju, *f-f* prelazi su delimično dozvoljeni električno-dipolnim prelazima zahvaljujući pravilu parnosti kristalnog polja. Sa druge strane, za jone koji se nalaze u S_6 pozicijama inverzne simetrije samo slabi magnetno-dipolni prelazi su mogući. Dakle, spektri potiču od električno-dipolnih prelaza Er^{3+} iz mesta C_2 i magnetno-dipolnih prelaza iz obe pozicije. Emisioni pikovi su uglavnom posledica emisije Er^{3+} iz mesta C_2 čija je okupacija više izražena, što je i pokazano strukturnim utičnjavanjem.

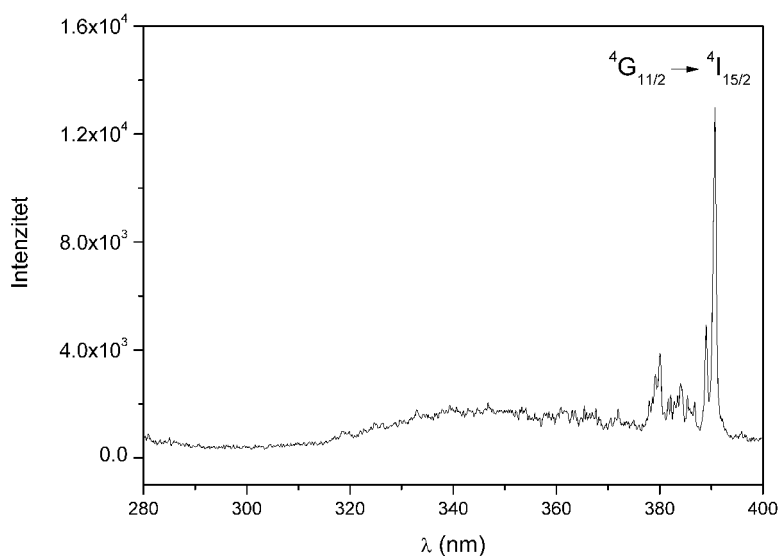
Luminescentni spektri za sintetisani i žarene uzorke sastava $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ pokazuju tipične prelaze pri ekscitaciji na 978 nm i to su : na 407 nm plava, na 563 nm zelena i na 660 nm crvena emisija. Na dijagramu (slika 4.25) može se uočiti da produžavanje

vremena termičkog tretmana vodi ka poboljšanju efikasnosti up-konverzije jer su pikovi uži i jačeg intenziteta. Takođe, u svim uzorcima najizraženija je zelena emisija.

Pri većoj akumulaciji snimljena je UV oblast za uzorke i jedan reprezentativni je dat na slici 4.26. Na spektru se vidi prelaz ${}^4G_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ karakterističan za jon Er^{3+} [6]. Menjanjem međusobnog odnosa jona Yb^{3+} i Er^{3+} nije došlo do promene u spektru.

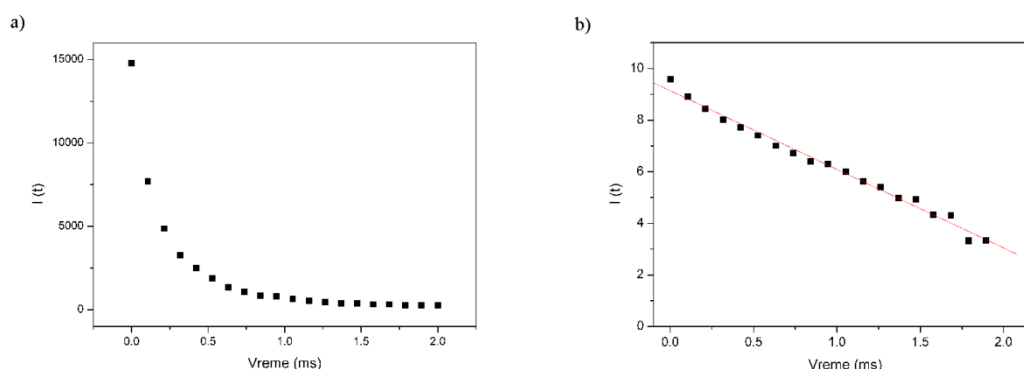


Slika 4.25. Emisioni spektri za sistem $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ dobijen metodom sprej pirolize



Slika 4.26. UV spektar za sistem $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ dobijen metodom sprej pirolize

Vreme gašenja luminescencije mereno je pri ekscitaciji na 978 nm. Dobijene krive opadanja imale su jednostruku eksponencijalnu zavisnost prvog reda. Logaritmovanjem dobijenih zavisnosti inteziteta $I(t) - t$ dobija se linearna zavisnost (slika 4.27) pa se vrednosti vremena života računaju iz nagiba krive. U tabeli 4.6 date su vrednosti vremena života za sintetisani i žarene uzorke. Najniža vrednost karakteristika je sintetisanog uzorka zbog toga što procesni parametri kao što su zavisnosti vremena zadržavanja kapi/čestice i veliki temperaturni gradijent u peći doprinose stvaranju defekata u strukturi i zadržavanja mikronaprezanja koji utiču na efikasnost luminescencije. Sa produžavanjem termičkog tretmana vrednost vremena života za plavu emisiju ostaje konstantna dok se za zelenu i crvenu ona menja. Uočava se da je najbolje vreme života kod uzorka žarenog 12h, a nakon toga dolazi do neznatnog opadanja vrednosti sto je posledica odgovarajućih strukturnih i morfoloških promena koje se dešavaju u uzorku sa produžavanjem termičkog tretmana.

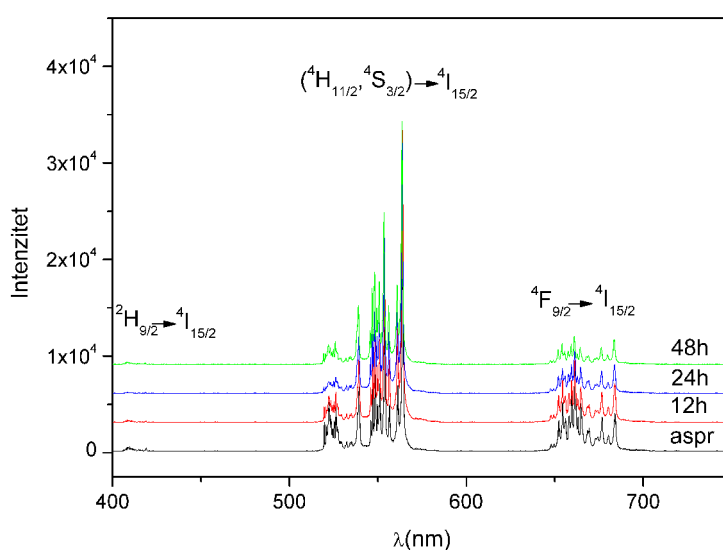


Slika 4.27. Kriva gašenja luminescencije (a), logaritamska zavisnost inteziteta $I(t) - t$ (b)

Tabela 4.6. Vrednosti vremena života emisije za sistem $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}$

	Vreme života [μ s]		
	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
Aspr	63	265	230
12h	144	320	389
24h	145	288	328
48h	152	292	344

Luminescentni spektri za sintetisani i žarene uzorke sastava $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ prikazani su na slici 4.28. Kao i kod predhodnog sistema vide se tipični spektri karakteristični za jon Er^{3+} . U svim uzorcima najizraženija je zelena emisija. U ovom sistemu vidimo da je intezitet zelene emisije značajno jači od crvene i da raste tokom produžavanja termičkog tretmana za razliku od crvene emisije koja ima najjači intezitet u sintetisanom uzorku a zatim sa žarenjem njen intezitet opada. Plava emisija je manje uočljiva u odnosu na sistem $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$.



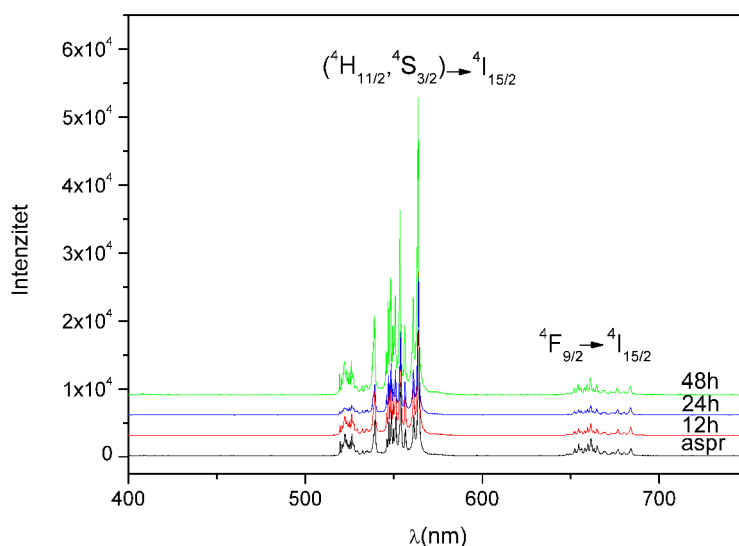
Slika 4.28. Emisioni spektri za sistem $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ dobijen metodom sprej pirolize

Tabela 4.7. Vrednosti vremena života za sistem $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$

	Vreme života [μ s]		
	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
Aspr	106	265	355
12h	208	397	526
24h	219	480	582
48h	200	343	398

Vrednosti vremena života su najbolje za uzorak koji je žaren 24h na $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ dok su u odnosu na sistem $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ bolje na svim talasnim dužinama i vremenima žarenja.

Kod sistema $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ primećuje se jos manji intezitet crvene emisije kao i zanemarljiva emisija plave emisije koja zbog toga nije obeležena na dijagramu (slika 4.29). Inteziteti zelene emisije značajno rastu sa produžavanjem termičkog tretmana.



Slika 4.29. Emisioni spektri za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ dobijen metodom sprej pirolize

Tabela 4.8. Vrednosti vremena zivota za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$

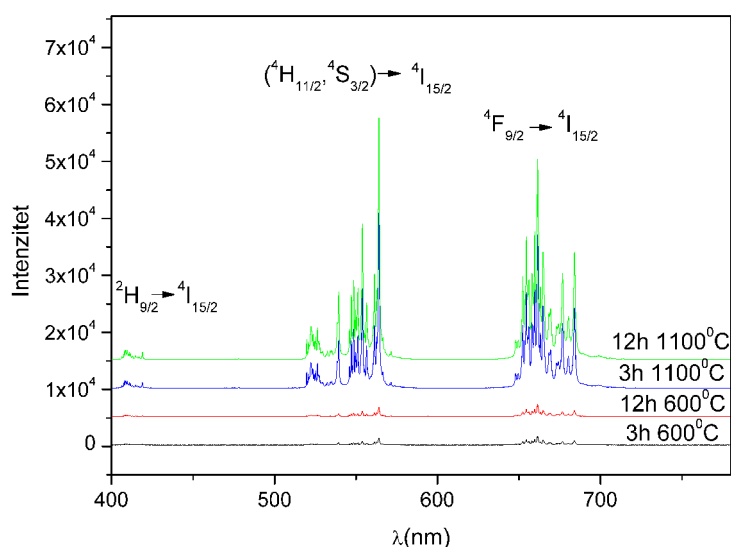
	Vreme života [μs]		
	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
Aspr	/	423	467
12h	220	502	659
24h	241	547	670
48h	257	513	476

Vreme života ima najveće vrednosti za uzorak žaren 24h na $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, dok je najmanje vreme karakteristika sintetisanog uzorka.

U poređenju sa prva dva sistema ($Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ i $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$) očigledno je da sistem sa sadržajem Yb^{3+} od 1 at% i Er^{3+} od 0.5 at% daje najbolje vrednosti vremena života.

S obzirom da je poznato da efikasnost up-konverzije uglavnom zavisi od neradijativnih relaksacija u materijalu, prilično duga emisija podrazumeva veoma dobru efikasnost up-konverzije nanokristalnih prahova dobijenih metodom sprej pirolize.

Emisioni spektri dobijeni *hidrotermalnom metodom* takođe daju prelaze tipične za Er^{3+} na odgovarajućim talasnim dužinama i to: plava ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na 408 nm, zelena (${}^2\text{H}_{11/2}, {}^4\text{S}_{3/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$) na 564 nm i crvena ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ na 661 nm. Spektri se menjaju u zavisnosti od sadržaja dopanata na isti način kao i kod uzoraka dobijenih metodom sprej pirolize. Na slici 4.30 prikazani su spektri za žarene uzorke na 600 i 1100 °C 3h i 12h za uzorak $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$. Jasno se vidi da na 600 °C nezavisno od vremena žarenja spektri imaju jako male intenzitete dok sa povećanjem temperature na 1100 °C intenziteti su jači i pokazuju bolja cepanja nivoa pa tako i jasnije prelaze. Intenziteti zelene i crvene emisije su približno jednaki dok je plava emisija vidljiva samo kod uzoraka koji su termički tretirani na 1100 °C.



Slika 4.30. Emisioni spektri za sistem $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

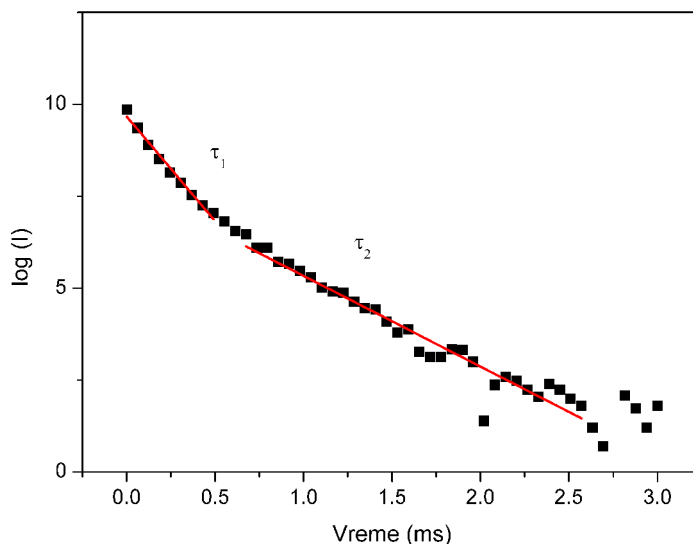
Vremena gašenja luminescencije uglavnom pokazuju dvostruku linearnu zavisnost pa se zbog toga u tabeli 4.9 nalaze dve vrednosti za jedan prelaz a primer kako takav dijagram

REZULTATI

izgleda dat je na slici 4.31. Najbolje vreme je dobijeno za uzorak koji je žaren 12h na 1100 °C.

Tabela 4.9. Vreme života za sistem $Y_{1.89}Yb_{0.10}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

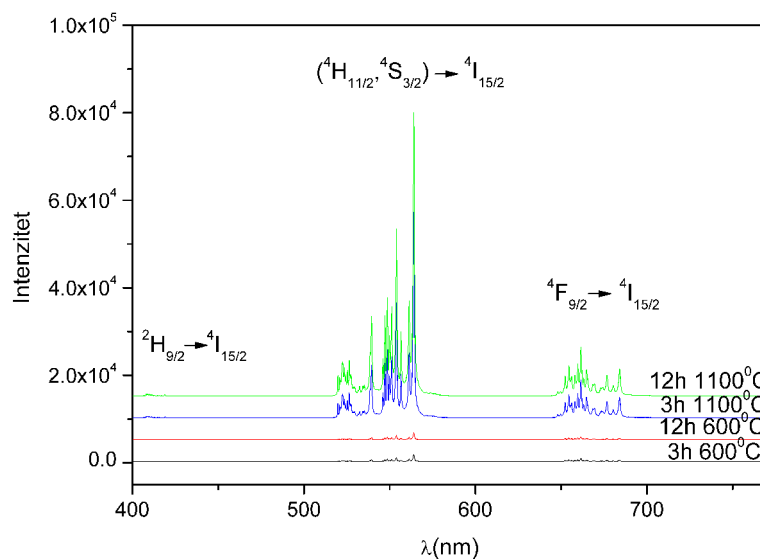
	Vreme života [μ s]		
	$^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	$^2H_{11/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	$^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
3h, 600 °C	28	$\tau_1=42 \ \tau_2=117$	$\tau_1=47 \ \tau_2=89$
12h, 600 °C	$\tau_1=20 \ \tau_2=55$	60	$\tau_1=46 \ \tau_2=87$
3h, 1100 °C	$\tau_1=72 \ \tau_2=160$	$\tau_1=170 \ \tau_2=400$	$\tau_1=174 \ \tau_2=364$
12h, 1100 °C	$\tau_1=66 \ \tau_2=172$	$\tau_1=175 \ \tau_2=405$	$\tau_1=200 \ \tau_2=464$



Slika 4.31. Primer dvostruke linearne zavisnosti određivanja vremena života

Za sistem $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ emisijski spektri prikazani su na slici 4.32. Za uzorke koji su termički tretirani na 600 °C bilo 3 ili 12 h jedva su primetne zelena i crvena emisija dok se plava emisija uopšte ne vidi. Kao u predhodnom sistemu sa povećanjem temperature na 1100 °C intenziteti su intenzivniji. Sa promenom udela Yb^{3+} u strukturi sa 5 at% na 2.5 at% značajno se smanjuje intenzitet crvene emisije.

Vremena života prikazana u tabeli 4.10 pokazuju jednostruku linearnu zavisnost. Najveće vrednosti predstavljaju karakteristiku uzorka žarenog 3h na 1100 °C.



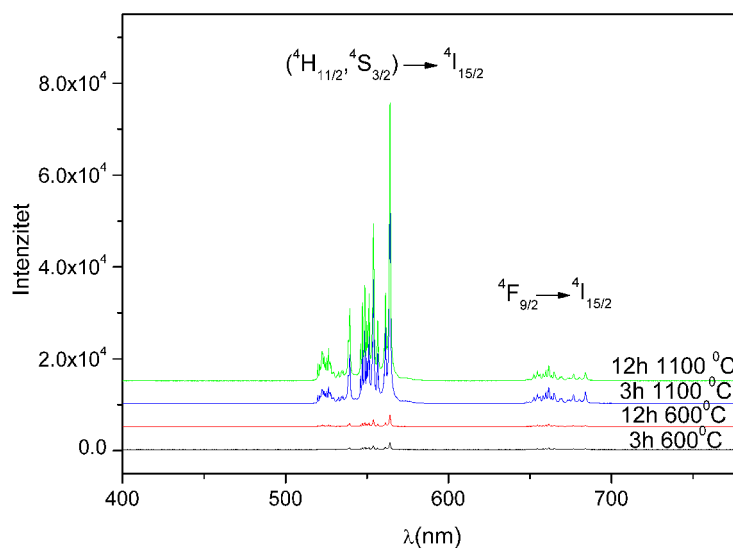
Slika 4.32. Emisioni spektri za sistem $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

Tabela 4.10. Vreme života za sistem $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

	Vreme života [μ s]		
	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
3h, 600 °C	65	132	150
12h, 600 °C	64	130	155
3h, 1100 °C	175	481	552
12h, 1100 °C	280	447	544

Emisioni spektri za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ prikazani su na slici 4.33. Isti trend se javlja kao i kod sistema dobijenih metodom sprej pirolize. Sa smanjenjem udela Yb^{3+} na 1 at% u strukturi dolazi do još manjeg inteziteta crvene emisije. Plava emisija se ne vidi ni kod uzoraka koji su žareni na 1100 °C.

Vreme gašenja luminescencije predstavlja jednokomponentnu linearnu zavistnost i data su u tabeli 4.11. Najveće vrednosti odgovaraju uzorku žarenom 3h na 1100 °C.



Slika 4.33. Emisioni spektri za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

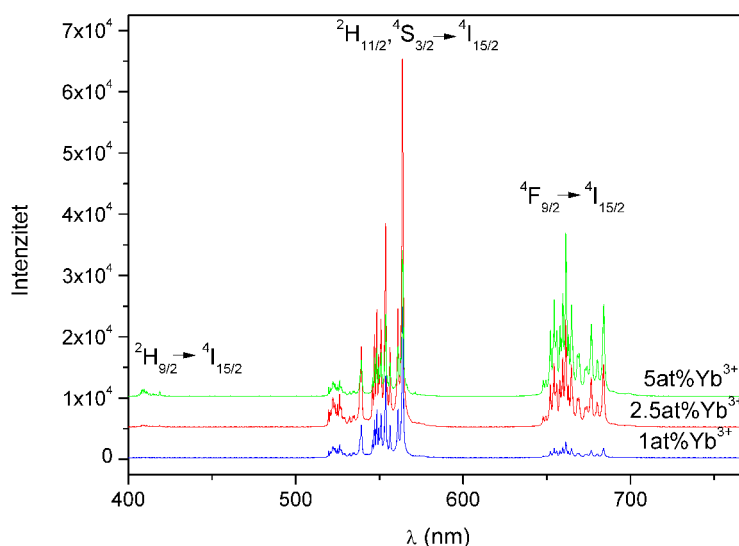
Tabela 4.11. Vreme života za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

	Vreme života [μ s]		
	${}^2H_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Plava (407 nm)	${}^2H_{11/2}, {}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Zelena (563 nm)	${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Crvena (660 nm)
3h, 600 °C	182	166	212
12h, 600 °C	186	181	210
3h, 1100 °C	641	715	915
12h, 1100 °C	455	720	880

Vremena gašenja luminescencije su i kod uzoraka dobijenih metodom sprej pirolize imali najveće vrednosti kod sistema sa najmanjim sadržajem Yb^{3+} , odnosno 1 at%. Poredeći ove dve metode, hidrotermalna metoda daje mnogo veća vremena života ukazujući na efikasnija up-konvertorska svojstva.

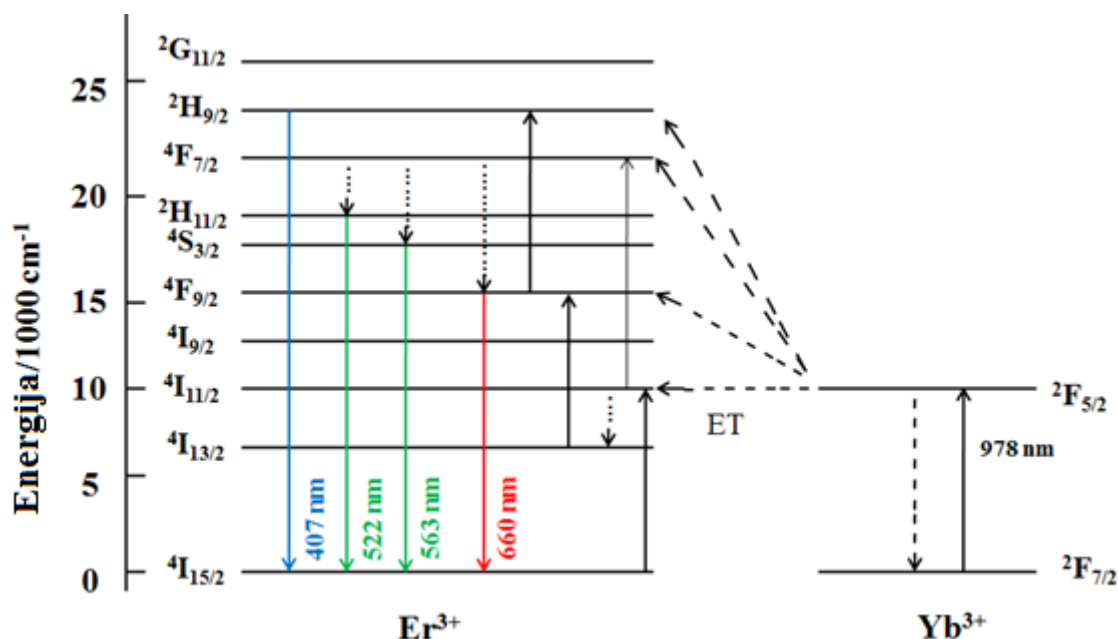
Emisioni spektri dobijeni metodom *polimerno-kompleksnog rastvora* prikazani su na slici 4.34. Uočavaju se tipični prelazi za jon Er^{3+} na karakterističnim talasnim dužinama kao što je to viđeno kod drugih metoda sinteze. Najslabiji intenziteti mogu se videti kod uzorka sa 1 at% Yb^{3+} dok su najjači intenziteti karakteristika uzorka koji ima 2.5 at%

Yb^{3+} . Na spektrima se takođe vidi i promena odnosa crvene i zelene emisije pa tako uzorak sa 5 at% Yb^{3+} pokazuje najintenzivniju crvenu emisiju koja opada sa smanjenjem koncentracije Yb^{3+} u strukturi prahova. Plava emisija se pri sadržaju od 1 at% Yb^{3+} na spektrima ne vidi dok sa porastom koncentracije prelazi za ovu oblast postaju uočljivi.



Slika 4.34. Emisioni spektri uzoraka sa 1, 2.5 i 5 at% Yb^{3+}

Mehanizmi up-konverzije u sistemu $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ posledica su različitih mehanizama i to mogu biti: prenos energije, apsorpcija pobuđenog stanja i lavina fotona. Prenos energije sa Yb^{3+} na Er^{3+} dešava se na sledeći način: populacija $^4\text{F}_{7/2}$ nivoa vodi ka intermedijarnim neradijativnim relaksacijama na $^2\text{H}_{11/2}$ i $^4\text{S}_{3/2}$ odakle se dalje delimično preklapaju radijativni prelazi zelene emisije sa talasnih dužina 522 i 563 nm na $^4\text{I}_{15/2}$ nivo. Takođe, $^4\text{F}_{7/2}$ nivo se može delimično neradijativno relaksirati na $^4\text{F}_{9/2}$ nivo odakle se dešava crvena emisija na 660 nm na $^4\text{I}_{15/2}$ nivo. Crvena emisija se može intenzivirati i na drugi način odnosno drugim mehanizmom up-konverzije koji se dešava nakon neradijativne relaksacije $^4\text{I}_{11/2}$ na $^4\text{I}_{13/2}$ nivo, odakle se $^4\text{F}_{9/2}$ nivo popuniše mehanizmom prenosa energije. Populacija $^4\text{H}_{9/2}$ realizuje se apsorpcijom pobuđenog stanja sa $^4\text{I}_{13/2}$ i $^4\text{F}_{9/2}$ nivoa. Plava emisija javlja se radijativnom de-ekscitacijom sa $^2\text{H}_{9/2}$ na $^4\text{I}_{15/2}$ nivo [7-10]. Energetski dijagram jona Yb^{3+} i Er^{3+} prikazan je na slici 4.35.

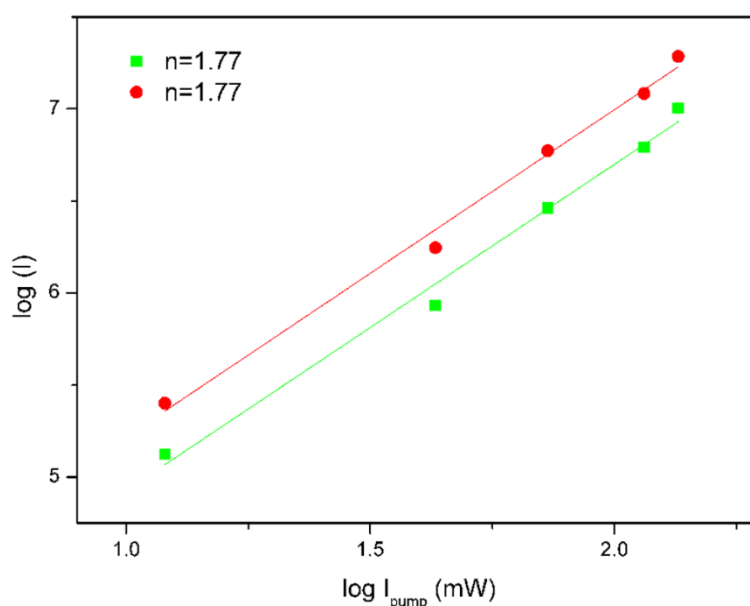

 Slika 4.35. Energetski dijagram jona Yb^{3+} i Er^{3+}

Vrednosti vremena života za zelenu i crvenu emisiju dati su u tabeli 4.12. Zelena emisija pokazuje konstantne vrednosti vremena gašenja luminescencije dok smanjenje vrednosti vremena života crvene emisije sa porastom koncentracije Yb^{3+} u sistemu posledica je povećane populacije $^2\text{H}_{9/2}$ apsorpcijom ekscitovanog nivoa $^4\text{F}_{9/2}$, što je takođe praćeno povećanjem plave emisije ($^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$) koja se vidi samo pri većim koncentracijama Yb^{3+} .

Tabela 4.12. Vreme života za sisteme dobijene metodom polimerno-kompleksnog rastvora

	Vreme života [μs]	
	$^2\text{H}_{11/2}, ^4\text{S}_{3/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ Zelena (563 nm)	$^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ Crvena (660 nm)
$\text{Y}_{1.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$	363	707
$\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$	386	595
$\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.10}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$	340	354

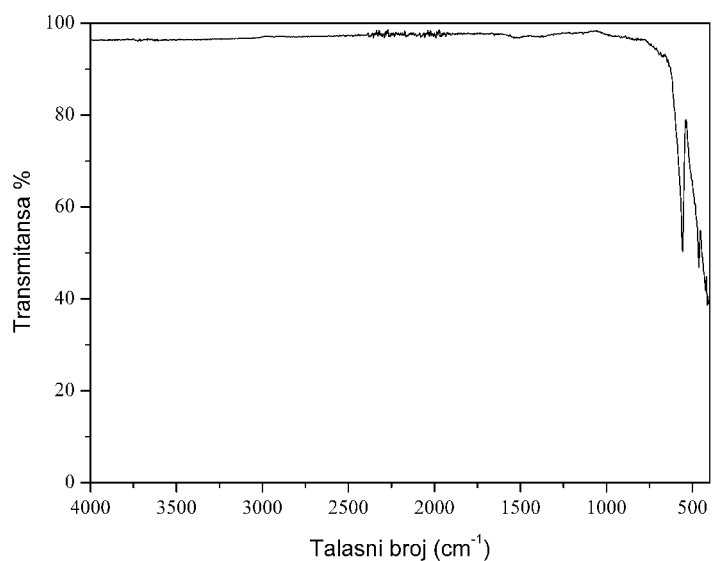
Iako je u literaturi poznato da su zelena i crvena emisija dvofotonski procesi merena je zavisnost inteziteta emisije od snage pumpe. Logaritam inteziteta emisije (I) linearno je proporcionalan logaritmu snage pumpe (I_{pump}) sa konstantom proporcionalnosti, n , koja predstavlja broj ekscitovanih fotona koji su potrebni da bi se emitovao jedan foton. Na slici 4.36 data je zavisnost za jedan sistem jer vrednost n je skoro ista, malo ispod 2, ukazujući na to da je dvofotonski proces odgovoran za zelenu i crvenu emisiju [11].



Slika 4.36. Zavisnost inteziteta emisije od snage pumpe za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$

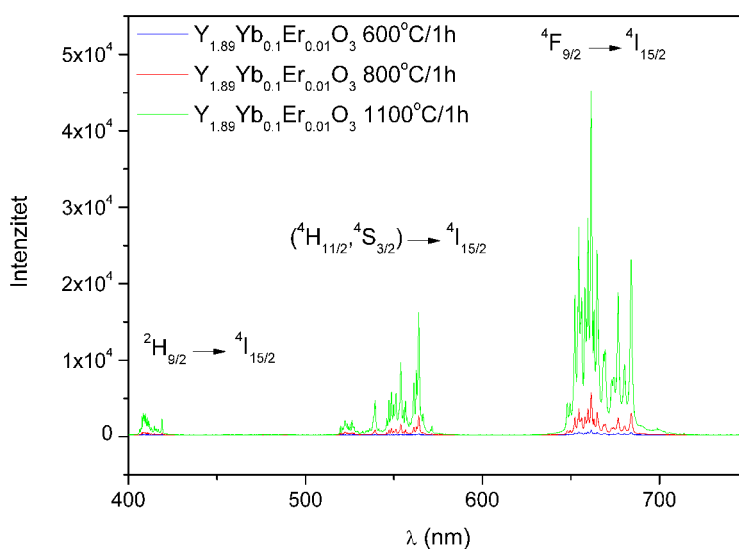
S obzirom da prisustvo liganada na površini nanočestica može poboljšati neradijativne prelaze koji dovode do smanjenja efikasnosti luminescencije, njihovo prisustvo na površini uzoraka ispitano je pomoću FT-IR⁵ sprektroskopije. Utvrđeno je da uzorci dobijeni polimerno-kompleksnom metodom imaju samo vibracije na 560 cm^{-1} koji potiču od Y-O veze. Na slici 4.37 prikazan je reprezentativan spektar za uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$.

⁵ FT-IR Fourier transform infrared spectroscopy



Slika 4.37. FT-IR spektar za uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$

Emisioni spektri dobijeni metodom *samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi* prikazani su na slici 4.38 i pokazuju tipične prelaze za Er^{3+} . Sa povećavanjem temperature žarenja povećava se intenzitet emisije.

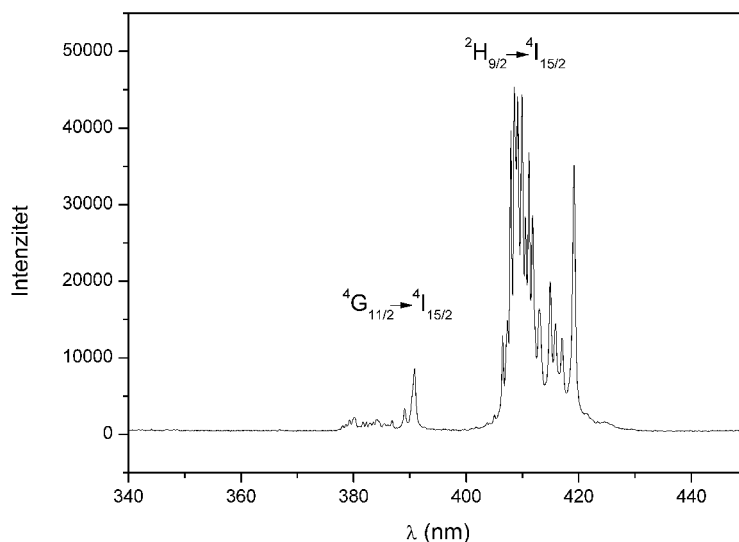


Slika 4.38. Emisioni spektri sistema $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}O_3$ na temperaturama od 600, 800 i 1100 °C

REZULTATI

Različite koncentracije jona Yb^{3+} imale su isti uticaj na fotoluminescentne spektre kao u predhodnim metodama sinteze.

Pri većoj akumulaciji snimljeni su UV spektri koji pokazuju tipične prelaze Er^{3+} i jedan reprezentativni koji odgovara uzorku $\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ žarenom na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ koji je prikazan na slici 4.39.



Slika 4.39. Reprezentativni UV spektar sistema Yb/Er na temperaturi od $1100\text{ }^\circ\text{C}$

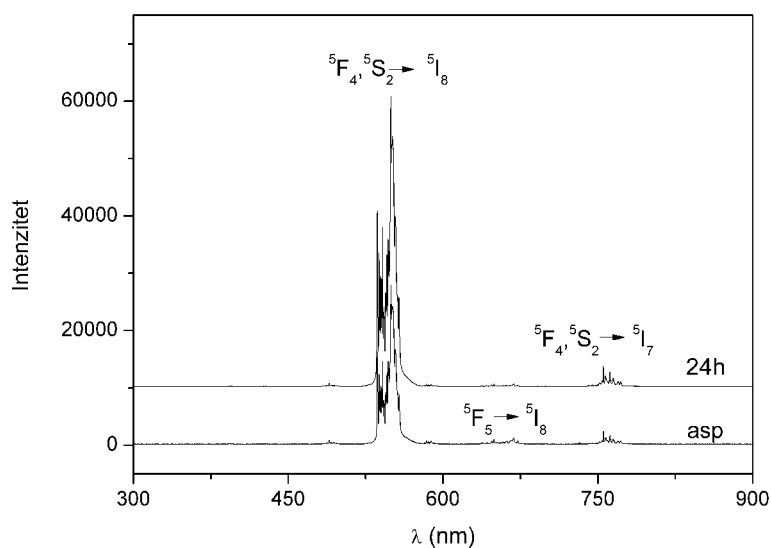
Tabela 4.13. Vremena života sistema Yb/Er

	Vreme života [μs]		
	$\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$	$\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$	$\text{Y}_{1.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$
600 °C/1h			
408 nm	$\tau = 20$	$\tau = 51$	$\tau = 43$
564 nm	$\tau = 32$	$\tau_1 = 104 \tau_2 = 330$	$\tau_1 = 72 \tau_2 = 320$
661 nm	$\tau_1 = 29 \tau_2 = 250$	$\tau_1 = 100 \tau_2 = 340$	$\tau_1 = 0.107 \tau_2 = 332$
800 °C/1h			
408 nm	$\tau_1 = 31 \tau_2 = 116$	$\tau = 114$	$\tau = 147$
564 nm	$\tau_1 = 72 \tau_2 = 245$	$\tau = 230$	$\tau = 300$
661 nm	$\tau_1 = 66 \tau_2 = 283$	$\tau_1 = 207 \tau_2 = 380$	$\tau_1 = 151 \tau_2 = 401$
1100 °C/1h			
408 nm	$\tau_1 = 39 \tau_2 = 120$	$\tau = 130$	$\tau = 299$
564 nm	$\tau_1 = 91 \tau_2 = 241$	$\tau = 412$	$\tau = 464$
661 nm	$\tau_1 = 122 \tau_2 = 250$	$\tau = 471$	$\tau = 552$

Iz tabele 4.13 može se videti da je u nekim slučajevima vrednost vremena života dobijena iz nagiba jednkomponentne linearne zavisnosti a u drugim iz dvokomponentne linearne zavisnosti a sve sa ciljem što preciznijeg određivanja vremena života. Kao u ostalim metodama najbolja vremena života imao je uzorak sa 1 at% Yb³⁺. Poredeći sa literaturnim podacima vrednosti vremena života dobijene gore navedenim metodama daju mnogo veće vrednosti [12,13].

4.2.2. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

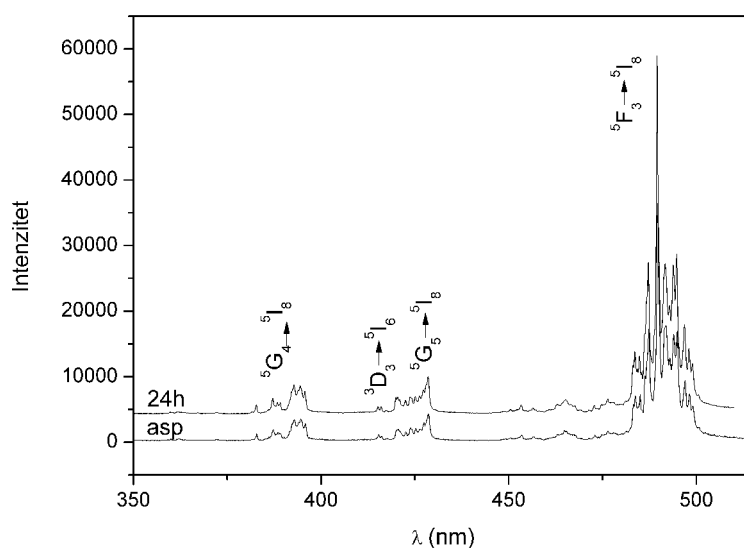
Kao što je u sistemu $\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ senziter jon Yb^{3+} imao ulogu pojačavanja efikasnosti up-konverzije isti slučaj je bio i u sistemu $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$. Up-konvertorski emisijski spektri dobijeni metodom *sprej pirolize* za sintetisani i žareni uzorak $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$ pri ekscitaciji od 978 nm prikazani su na slici 4.40. Oba uzorka imaju jaku zelenu emisiju na 550 nm koja odgovara prelazima $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_8$ i slabu infracrvenu emisiju na 755 nm koji odgovara prelazima $^5\text{F}_4, ^5\text{S}_2 \rightarrow ^5\text{I}_7$ dok je crvena emisija na 668 nm sa prelazom $^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$ primećena samo kod sintetisanog uzorka. Nepostojanje pika na 668 nm ranije je primećeno i objavljeno u literaturi a posledica je povećanja veličine čestica (sa 40 nm na 200 nm). Uzimajući u obzir da submikronske sferne čestice dobijene metodom sprej pirolize imaju kompozitnu substrukturu prisustvo crvene emisije u sintetisanom uzorku posledica je veličine zrna koje iznose ispod 100 nm, kako je procenjeno na SEM mikrografijama [14,15].



Slika 4.40. Emisioni spektar u VIS i IR oblastima za sintetisani i žareni uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

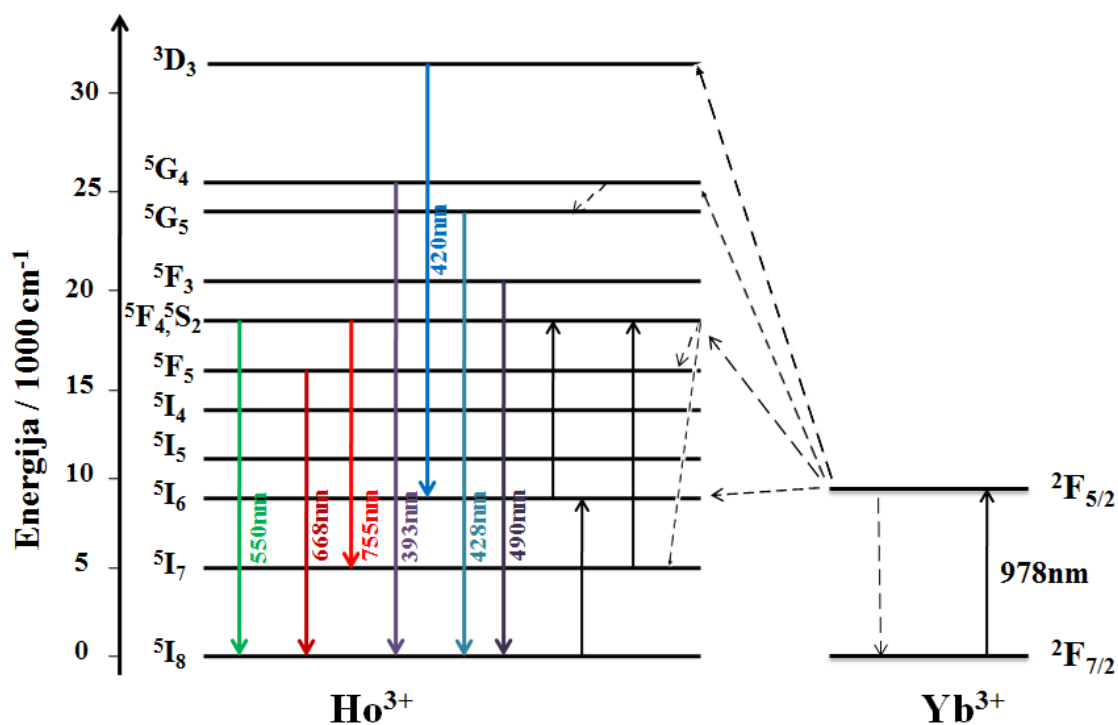
Sa dužom akumulacijom snimljen je UV spektar od 350-550 nm za oba uzorka (slika 4.41). Emisioni pikovi koji se nalaze na 393, 420, 428 i 490 nm mogu se pripisati odgovarajućim prelazima $^5\text{G}_4 \rightarrow ^5\text{G}_5$, $^3\text{D}_3 \rightarrow ^5\text{I}_6$, $^5\text{G}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$, $^5\text{F}_3 \rightarrow ^5\text{I}_8$, respektivno [11].

Pobuđeni nivoi jona Ho^{3+} nivo $^5\text{I}_6$ i Yb^{3+} nivo $^2\text{F}_{5/2}$ delimično se preklapaju pa se tako međusobni prenos energije može predvideti. Mehanizam prenosa energije prikazan na energetsom nivou na slici 4.42 može se predstaviti na sledeći način: joni Yb^{3+} se mehanizmom apsorpcije sa osnovnog stanja na pobuđeni $^2\text{F}_{5/2}$ nivo prenose energiju na jon Ho^{3+} i populiše $^5\text{I}_6$ nivo. Zatim joni nivoa $^5\text{I}_6$ dalje se pobuđuju mehanizmom apsorpcije pobuđenog nivoa na više $^5\text{F}_4$, $^5\text{S}_2$ nivoe. Sa njih se deekscituju na osnovno $^5\text{I}_8$ i intermedijarno $^5\text{I}_7$ stanje emitujući zelenu i infracrvenu svetlost na talasnim dužinama 550 i 755 nm, respektivno. Zahvaljujući procesu višefotonske relaksacije nivo $^5\text{F}_5$ se populiše i deekscituje na osnovni nivo emitujući crvenu svetlost na 668 nm. Joni Ho^{3+} se promovišu na $^5\text{G}_5$ i $^5\text{D}_3$ nivoe, deekscitujući na osnovni nivo emitujući plavu i UV svetlost [16,17].



Slika 4.41. UV spektar za sintetisani i žareni uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

Vremena života za sintetisani i žareni uzorak dati su u tabeli 4.14. Na svim talasnim dužinama vrednosti su veće u žarenom uzorku, pogotovo za zelenu i infracrvenu emisiju. U sintetisanom uzorku samo jedan uzorak pokazuje dvostruku linerarnu zavisnost, dok je u žarenom uzorku to slučaj za sve talasne dužine osim na 393 nm.

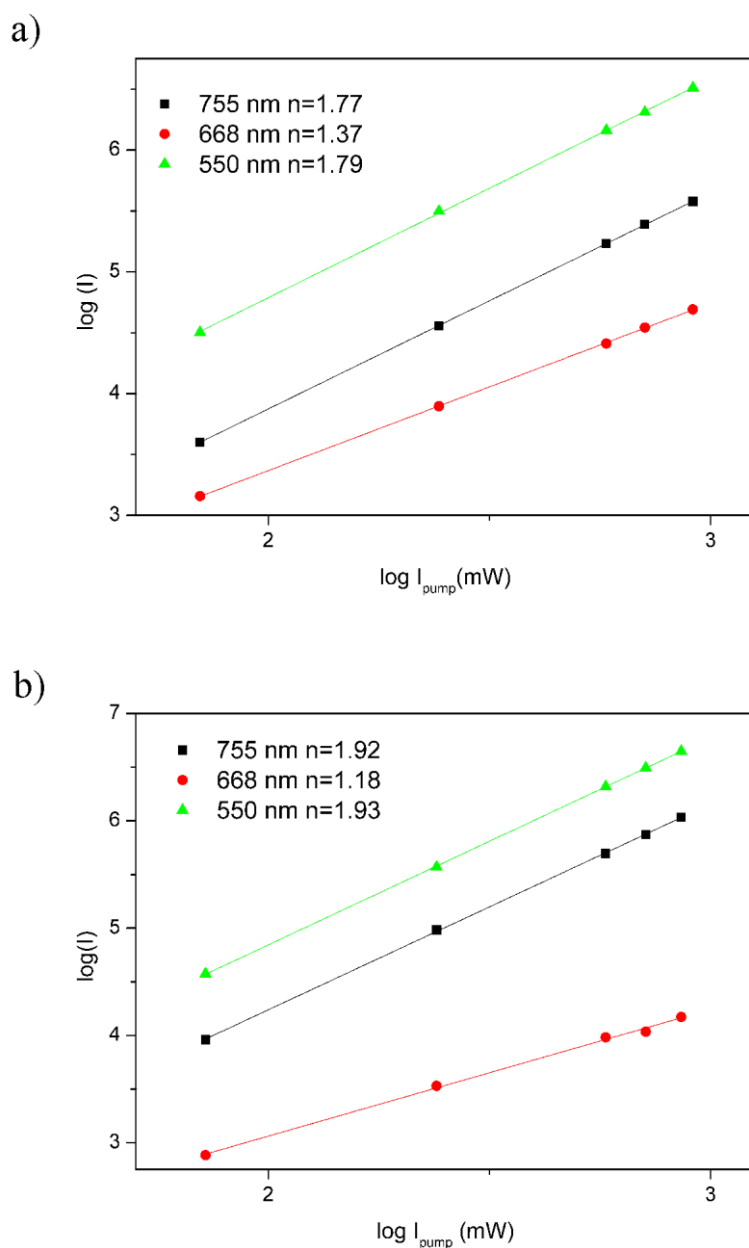


Slika 4.42. Energetski dijagram za Yb³⁺ i Ho³⁺ jone

Tabela 4.14. Vrednosti vremena života za sintetisani i žareni uzorak Y₂O₃:Yb³⁺, Ho³⁺

	Vreme života [μs]	
	Y ₂ O ₃ :Yb ³⁺ , Ho ³⁺ , aspr	Y ₂ O ₃ :Yb ³⁺ , Ho ³⁺ , 1100 °C 24h
393 nm	τ = 17	τ = 29
490 nm	τ ₁ = 16 τ ₂ = 90	τ ₁ = 35 τ ₂ = 130
550 nm	τ = 42	τ ₁ = 72 τ ₂ = 350
755 nm	τ = 44	τ ₁ = 82 τ ₂ = 357

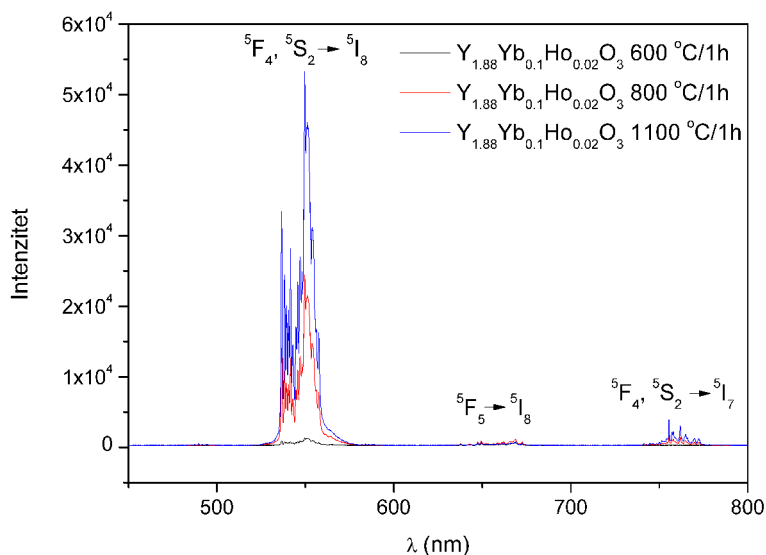
Snimljena je zavisnost inteziteta emisije od snage pumpe i prikazana je na slici 4.43. U oba uzorka dobijeni rezultati pokazuju da su potrebna dva fotona za up-konvertorske procese za sve prelaze. Vrednosti dobijene za zelenu (n=1.93) i blisku infra-crvenu (n=1.92) emisiju veće su u žarenom nego u sintetisanom uzorku (zelena n=1.79 i bliska infra-crvena n=1.77) ukazujući da je žareni uzorak efikasniji up-konvertorski materijal [11].



Slika 4.43. Zavisnost inteziteta emisije od snage pumpe za sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ (a) aspr, (b) 24h 1100 °C

Fotoluminescentna merenja istog sistema dobijenog metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi, pri ekscitaciji od 978 nm u zavisnosti od temperature žarenja prikazani su na slici 4.44. Tipični prelazi koji potiču od jona Ho^{3+} mogu se videti na odgovarajućim talasnim dužinama i to zelena emisija ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ na 550 nm, bliska infra-crvena emisija ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ na 755 nm i veoma slabo vidljiva i primetna crvena emisija ${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$. Sa dijagrama se može videti uticaj temperature na intenzitet

odnosno efikasnost luminescencije pa tako je intenzitet najslabiji kod uzorka žarenog na 600 °C a najjači za uzorak žaren na 1100 °C. Vrednosti vremena života date su u tabeli 4.15 i kao i spektri koji pokazuju isti trend sa temperaturom.



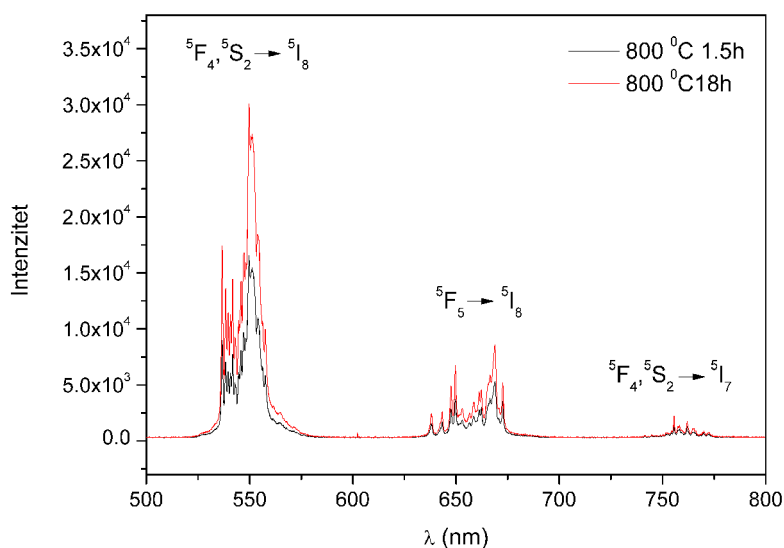
Slika 4.44. Emisioni spektri sistema $Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ na 600 °C/1h, 800 °C/1h i 1100 °C/1h

Tabela 4.15. Vrednosti vremena života za sistem $Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ na 600 °C/1h, 800 °C/1h i 1100 °C/1h

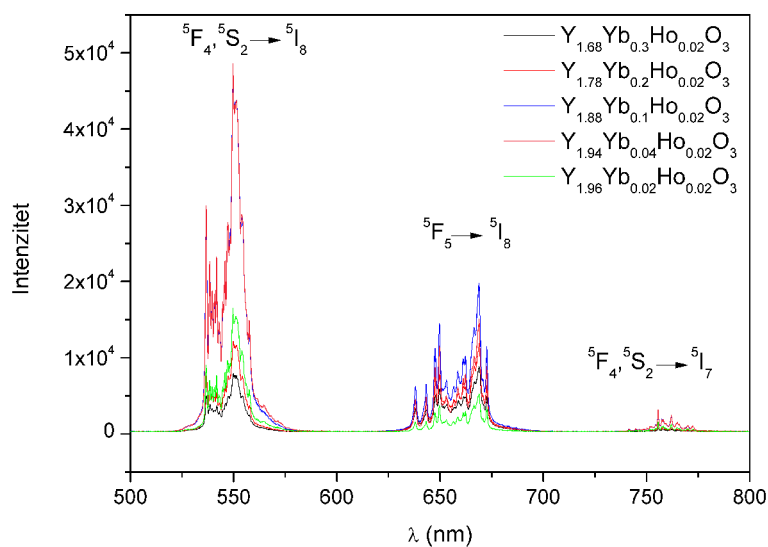
	Vreme života [μs]		
	600 °C	800 °C	1100 °C
550 nm ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_8$	27	139	222
755 nm ${}^5F_4, {}^5S_2 \rightarrow {}^5I_7$	59	154	269

Metodom *polimerno-kompleksnog rastvora* sintetisali smo sistem $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ sa različitim odnosom Yb^{3+}/Ho^{3+} (1; 2; 5; 10 i 15). Uzorci su žareni 1.5 h na 800 °C, s tim što je uzorak sa međusobnim odnosom Yb^{3+}/Ho^{3+} 1 žaren i 18 h an 800 °C da bi videli uticaj produženog termičkog tretmana na funkcionalne karakteristike materijala. Optička svojstva snimana su kontinualnim laserom koji daje drugačije spektre od onih koje smo videli u istom sistemu koji je dobijen metodom sprej pirolize gde je korišćen impulsni laser. Razlika u spektrima potiče od mehanizma up-konverzije koji pri pobuđivanju kontinualnim laserom favorizuje mehanizam apsorpcije ekscitovanog nivoa koji dalje favorizuje prelaz ${}^5F_5 \rightarrow {}^5I_8$ i samim tim pojačava njegov intenzitet na

spektrima [18]. Na slici 4.45 prikazani su uporedni emisijski spektri sistema $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ žareni na $800\text{ }^\circ\text{C}$ 1.5 i 18 sati. Na spektrima se mogu uočiti karakteristični prelazi koji potiču od jona Ho^{3+} gde je najjača zelena emisija na 550 nm , zatim crvena na 669 nm i veoma slaba infracrvena na 755 nm . Produženje termičkog tretmana pojačava intenzitet up-konverzije u sve tri emisije.



Slika 4.45. Uporedni spektar sistema $Y_{1.96}Yb_{0.02}Ho_{0.02}O_3$ dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora žarenog na $800\text{ }^\circ\text{C}$ 1.5 i 18 h



Slika 4.46. Emisijski spektri sistema $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ sa različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

REZULTATI

U okviru istog materijala menjana je koncentracija Yb^{3+} da bi ispitali uticaj koncentracije ovog jona na optičke karakteristike prahova. Dobijeni su sledeći spektri prikazani na slici 4.46. Najjače intenzitete u sve tri emisije ima sistem $\text{Y}_{1.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$ a neznatno manji intenzitet ima sistem $\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.04}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$. Najveći sadržaj Yb^{3+} ima najniži intenzitet zelene i infracrvene emisije, dok je sa najmanjim sadržajem Yb^{3+} intenzitet crvene emisije najslabija.

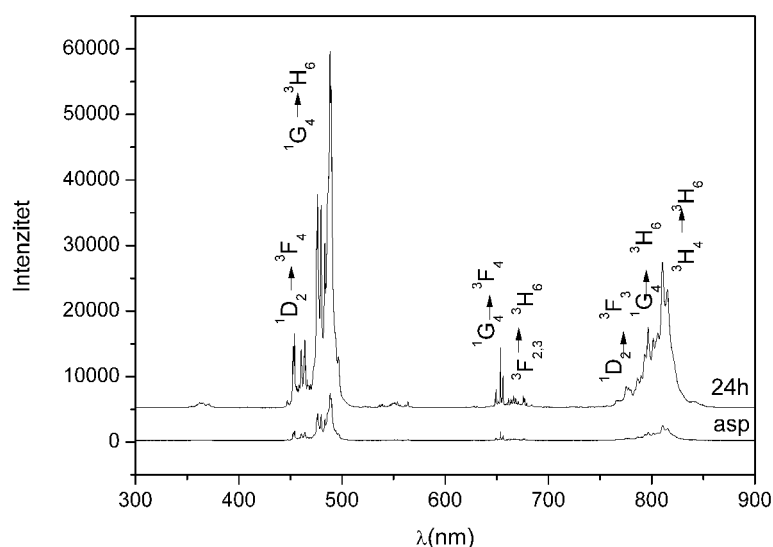
Vrednosti vremena života za sve koncentracije date su u tabeli 4.16. Produžavanje termičkog tretmana sistema $\text{Y}_{1.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$ vodilo je ka smanjenju vremena života za zelenu i crvenu emisiju dok je vrednost infracrvene emisije porasla. Kada posmatramo koncentraciju Yb^{3+} , vrednost vremena života za najvišu koncentraciju od 15 at% ima vrednost koja opada do koncentracije od 5 at% a zatim opet počinje da raste. Najmanja vrednost vremena života karakteristična je za uzorak koji ima najjači intenzitet, odnosno $\text{Y}_{1.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$ dok najveće vreme ima uzorak sa najmanjom koncentracijom Yb^{3+} , odnosno $\text{Y}_{1.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$.

Tabela 4.16. Vrednosti vremena života sa sisteme $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

	Vreme života [μs]		
	${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 550 nm	${}^5\text{F}_5 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ 669 nm	${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ 755 nm
$\text{Y}_{1.68}\text{Yb}_{0.3}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$	$\tau_1=47 \tau_2=168$	$\tau_1=179 \tau_2=729$	$\tau_1=78 \tau_2=202$
$\text{Y}_{1.78}\text{Yb}_{0.2}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$	$\tau_1=22 \tau_2=132$	$\tau=207$	$\tau_1=41 \tau_2=171$
$\text{Y}_{1.88}\text{Yb}_{0.1}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$	$\tau_1=33 \tau_2=82$	$\tau_1=34 \tau_2=138$	$\tau_1=39 \tau_2=98$
$\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.04}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$	$\tau=121$	$\tau=157$	$\tau=124$
$\text{Y}_{1.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$	$\tau=194$	$\tau=304$	$\tau=162$
$\text{Y}_{1.96}\text{Yb}_{0.02}\text{Ho}_{0.02}\text{O}_3$ 18h	$\tau=159$	$\tau=275$	$\tau=224$

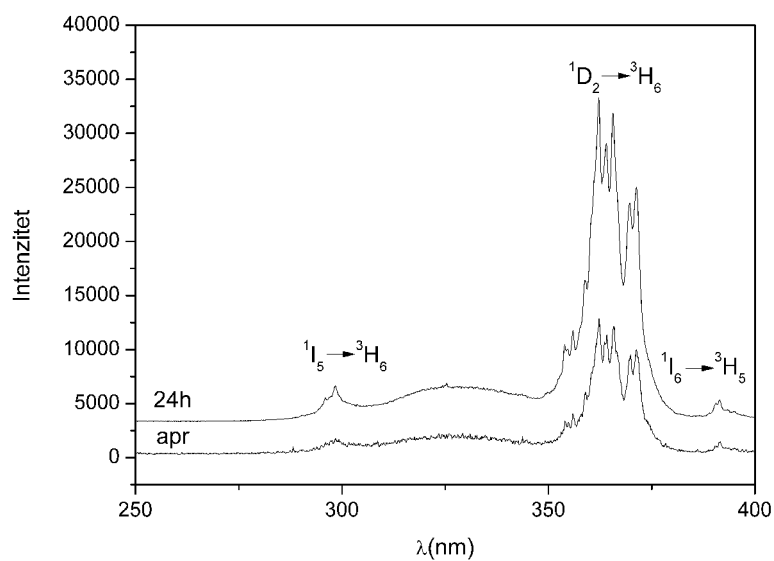
4.2.3. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

Up-konvertorski emisijski spektri sintetisanog i žarenog uzorka dobijeni metodom *sprej pirolize* $\text{Y}_{1.89}\text{Yb}_{0.1}\text{Tm}_{0.02}\text{O}_3$ pri ekscitaciji od 978 nm prikazani su na slici 4.47. Oba spektra pokazuju tipične prelaze koji potiču od $4f$ konfiguracije jona Tm^{3+} a to su plava emisija u opsegu od 450-500 nm sa prelazima $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, crvena emisija u opsegu od 650-680 nm sa prelazima $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ i daleka infra-crvena u opsegu od 765-840 nm sa prelazima $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ [19]. U žarenom uzorku dobijeni su jači i uži intenziteti emisije upravo zbog veće kristaliničnosti praha i preferentnog smeštanja dopanta u C_2 položaj što je ustanovljeno strukturnim utaćnjavanjem.

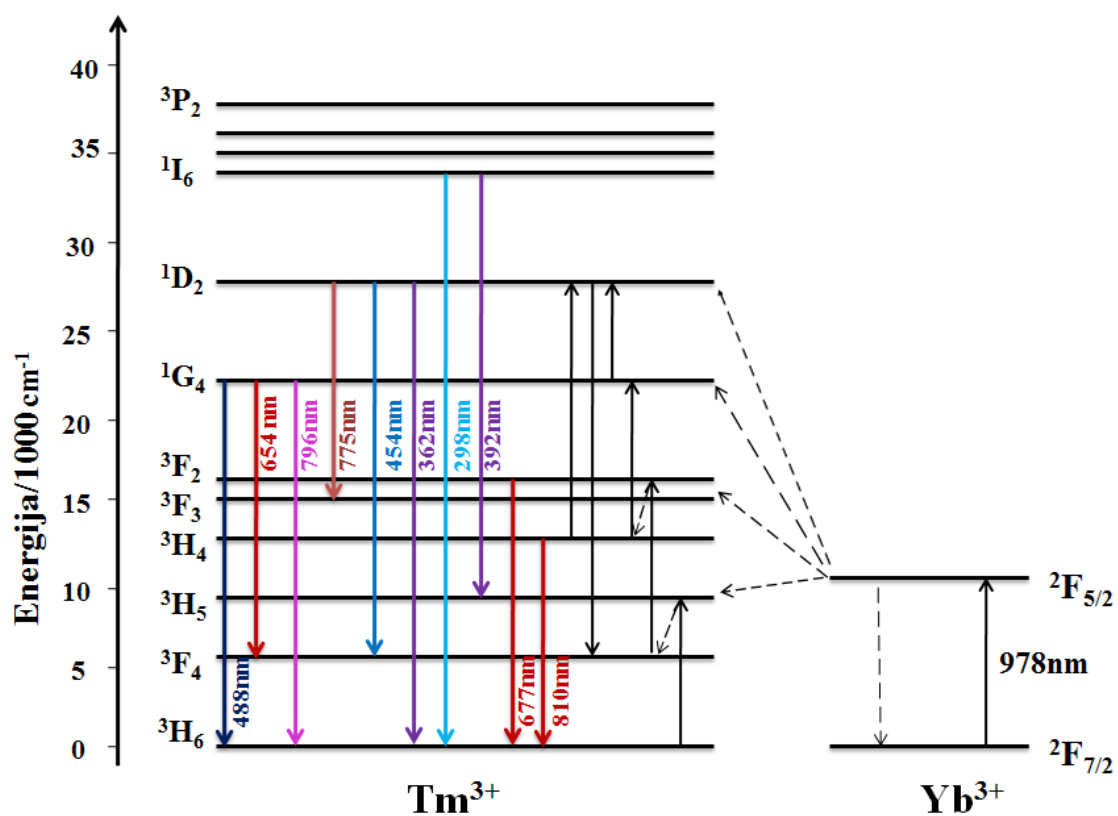


Slika 4.47. Up-konvertorski spektar za uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ sintetisan i žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$

Sa dužom akumulacijom snimljeni su UV spektri u opsegu od 250-400 nm za oba uzorka i predstavljeni su na slici 4.48. Dobijeni su veoma slični spektri sa pikovima na 298 nm, 362 nm i 392 nm koji odgovaraju prelazima $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ i $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, respektivno.



Slika 4.48. UV spektar za uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ sintetisan i žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$



Slika 4.49. Energetski dijagram za jone Yb^{3+} i Tm^{3+}

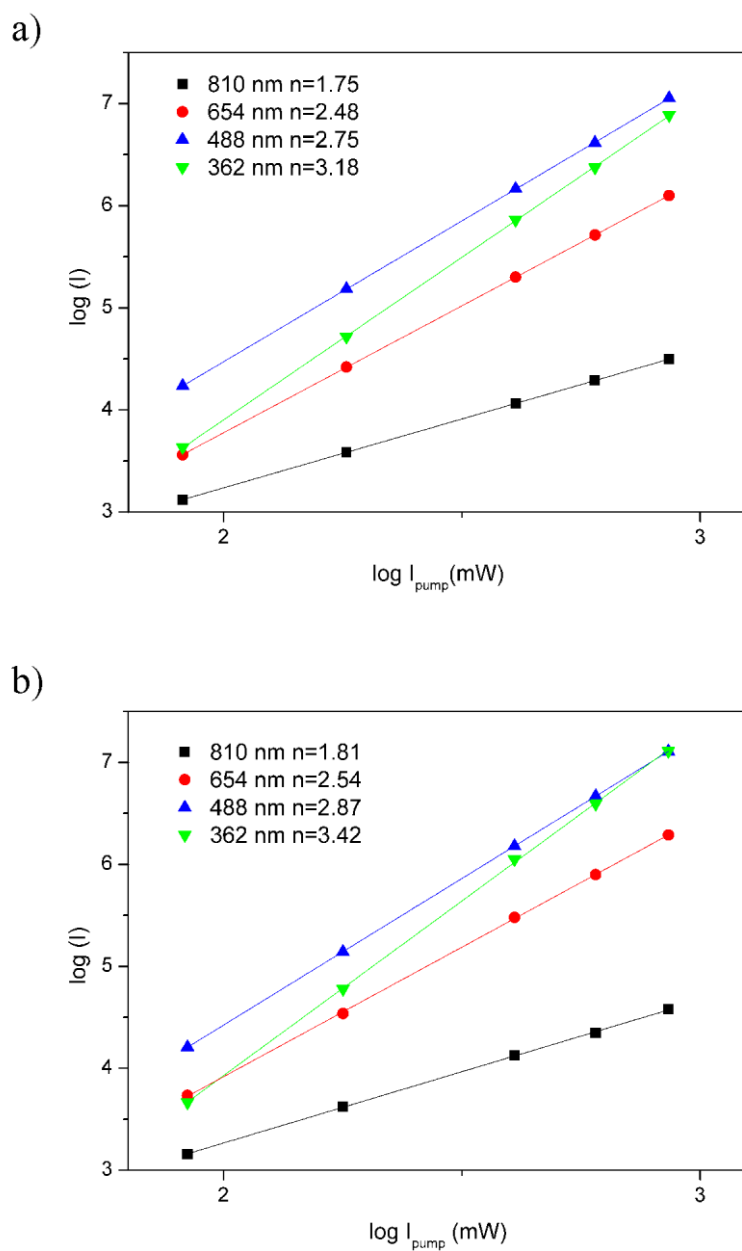
Da bi se što bolje razumeli up-konvertorski mehanizmi na slici 4.49 dat je energetski dijagram za jone Yb^{3+} i Tm^{3+} . Pri ekscitaciji na 978 nm Yb^{3+} jon ide sa osnovnog $^2\text{F}_{7/2}$ na $^2\text{F}_{5/2}$ nivo. Zatim se energija prenosi na Tm^{3+} populišući pri tom $^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_2$ i $^1\text{G}_4$ nivoe. Nivo $^1\text{D}_2$ se ne popunjava prenosom energije sa fotona Yb^{3+} zbog velikog energetskog neslaganja. On se populiše procesom kros-relaksacije u okviru jona Tm^{3+} na sledeći način: $^1\text{G}_4(\text{Tm}^{3+}) + ^3\text{F}_4(\text{Tm}^{3+}) \rightarrow ^1\text{D}_2(\text{Tm}^{3+}) + ^3\text{H}_4(\text{Tm}^{3+})$. Takođe, $^1\text{D}_2$ nivo se može ekscitovati na $^1\text{I}_6$ stanje prenosom energije sa jona Yb^{3+} . Populacija $^3\text{H}_4$ nivoa se javlja neradijativnim prelazom sa $^3\text{F}_2$ nivoa. Zatim svi populisani nivoi se radijativno de-ekscituju na osnovni $^3\text{H}_6$ nivo ili na intermedijarne $^3\text{F}_4$, $^3\text{H}_5$ i $^3\text{F}_3$ nivoe, kao što je šematski prikazano na slici 4.49.

Vrednosti vremena života za sintetisani i žareni uzorak date su u tabeli 4.17. Sve krive poseduju jednostruku eksponencijalnu zavisnost, osim jedne na 810 nm za žareni uzorak koja pokazuje znatno veću vrednost od one dobijene kod sintetisanog uzorka. Za ostale talasne dužine vrednosti vremena života za oba uzorka su veoma slične.

 Tabela 4.17. Vrednosti vremena života za sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

	Vreme života [μs]	
	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$, aspr	$\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ 1100 °C, 24h
362 nm $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$\tau = 57$	$\tau = 71$
488 nm $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$\tau = 144$	$\tau = 142$
654 nm $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$	$\tau = 155$	$\tau = 136$
810 nm $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$	$\tau = 155$	$\tau_1 = 143$ $\tau_2 = 773$

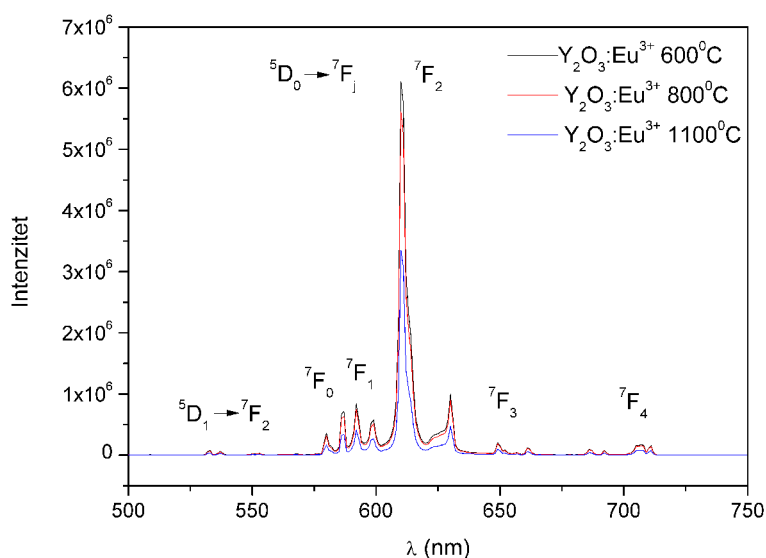
Zavisnost intenziteta emisije od snage za sintetisani i žareni uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ prikazana je na slici 4.50. Dobijene zavisnosti potvrđuju da su potrebna dva fotona za blisku infra-crvenu emisiju, tri fotona za crvenu i plavu emisiju i četiri fotona za up-konverziju UV emisije. Vrednosti $n=1.81, 2.54, 2.87$ i 3.42 dobijene za žareni uzorak, veće su od $n=1.75, 2.48, 2.75, 3.18$ koje su dobijene za sintetisani uzorak ukazujući na efikasniju up-konverziju u žarenom uzorku.



Slika 4.50. Zavisnost intenziteta emisije od snage pobude za sintetisani i žareni uzorak $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$

4.2.4. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}^{3+}$

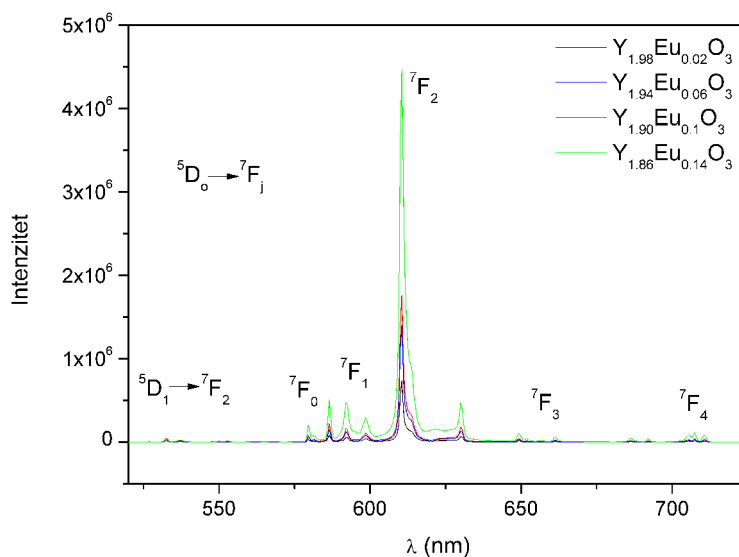
Itrijum oksid dopiran europijumom sintetisan je metodom *samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi*. Prahovi sa 5 at% Eu^{3+} žareni na različitim temperaturama (600, 800 i 1100 °C) 1 h, prikazani su na slici 4.51. Tipični prelazi koji se mogu videti na spektrima potiču od jona Eu^{3+} i dobijeni su na sobnoj temperaturi pri ekscitaciji od 467 nm. Jasno se vidi pet spektralnih linija na 580, 592, 610, 649 i 710 nm



Slika 4.51. Emisioni spektri sistema Y_2O_3 : 5 at% Eu na temperaturama od 600, 800 i 1100 °C

koje se pripisuju spin zabranjenim $f-f$ prelazima ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_j$ gde je $J = 0, 1, 2, 3$ i 4 [20-24]. Kristalografsko mesto C_2 koje zauzima 75% kristalne rešetke nema centar inverzne simetrije, što utiče na emisiona svojstva europijuma. Kod centra simetrije električno-dipolni optički prelazi strogo su zabranjeni po selekcionom pravilu parnosti i mogu se javiti samo usled slabog vibracionog kuplovanja. Relativno slabi magnetno-dipolni prelazi mogući su, ali ih selekciona pravila ograničavaju na samo jednu liniju ${}^5\text{D}_0 \rightarrow {}^7\text{F}_1$. Stoga, može se reći da svi prelazi potiču od Eu^{3+} koji je smešten u C_2 poziciju. Takođe, uočava se prelaz ${}^5\text{D}_1 \rightarrow {}^7\text{F}_2$ na talasnoj dužini od 533 nm. Sa povećanjem temperature žarenja dolazi do smanjenja intenziteta emisije dok vrednost vremena života raste do 800 °C a nakon toga opada. Za temperaturu od 600 °C vreme života iznosi 1.69 ms, za 800 °C 1.71 ms dok je za 1100 °C 1.62 ms. Sa produžavanjem

termičkog tretmana na 1100 °C, 4 h primećeno je smanjenje vrednosti vremena života na 1.43 ms. Ovo smanjenje posledica je olakšanog procesa difuzije jona dopanta u kristalnu rešetku pa zbog toga slabi efekat kros-relaksacije usled povećane temperature termičkog tretmana i vremena zadržavanja.



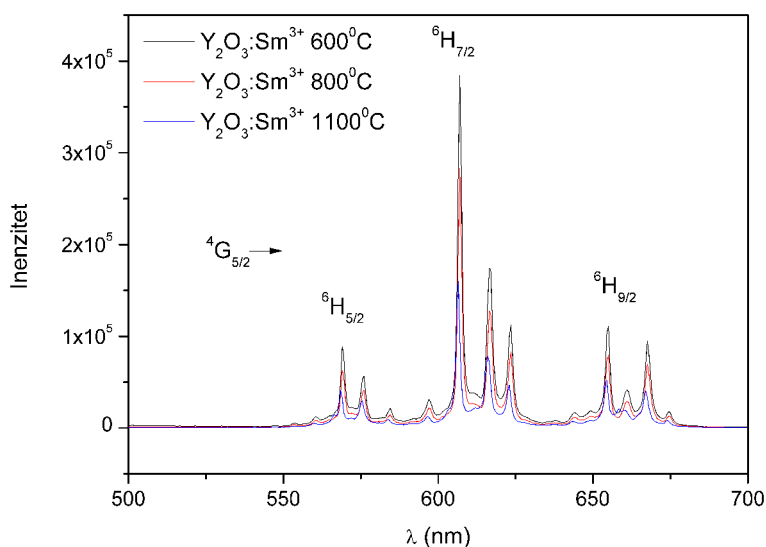
Slika 4.52. Emisioni spektri sistema Y_2O_3 sa različitim koncentracijama jona Eu^{3+}

U ovom sistemu ispitivan je uticaj koncentracije jona Eu^{3+} na optička svojstva materijala koji su termički tretirani na 1100 °C 4h. Sa slike 4.52 se vidi da najjači intenzitet odgovara uzorku sa 7 at% Eu^{3+} , dok sa smanjenjem njegove koncentracije dolazi do slabljenja intenziteta usled gašenja luminescencije. Najbolja optimalna koncentracija u skladu je sa literaturnim podacima [25]. Takođe, poznato je i da sa povećanjem koncentracije jona Eu^{3+} , dolazi do smanjenja intenziteta emisije sa 5D_1 nivoa usled pojave mehanizma kros-relaksacije. Sa porastom koncentracije jona Eu^{3+} oni postaju veoma blizu i samim tim može doći do razmene energije između jednog jona Eu^{3+} koji je u ekscitovanom stanju na 5D_1 nivou i drugog jona Eu^{3+} koji je na osnovnom, odnosno 7F_0 nivou. Kao rezultat toga oba nivoa će se naći u pobuđenim 5D_1 i ${}^7F_{2,3}$ nivoima. Zbog toga, mehanizam kros-relaksacije utiče na smanjenje broja pobuđenih jona Eu^{3+} na 5D_1 nivo i smanjuje njegovu emisiju sa ovog nivoa. Vrednosti vremena žarenja opadaju sa povećanjem koncentracije jona Eu^{3+} , pa je tako za uzorak

koji ima 1 at% Eu^{3+} vreme života 2.11, sa 3 at% 1.68, sa 5 at% 1.62 i sa 7 at% 1.55 ms [26].

4.2.5. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$

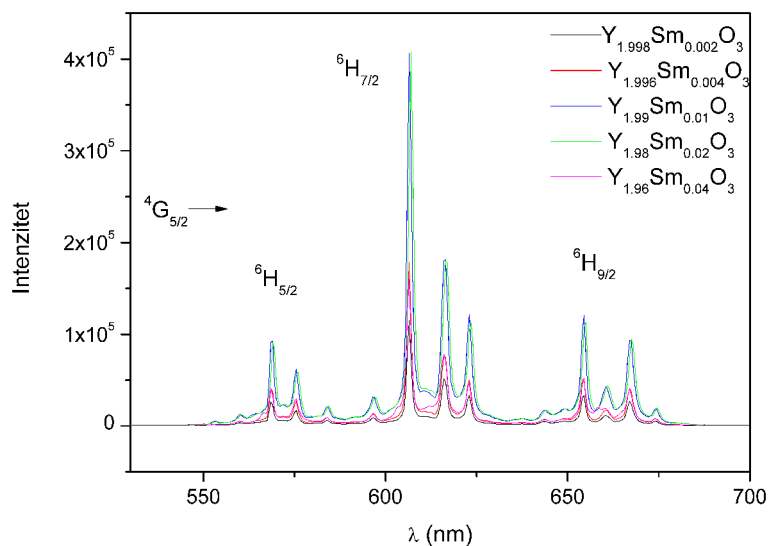
Uzorci itrijum oksida dopirani jonima samarijuma sintetisani su metodom *samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi*. Emisioni spektri uzorka Y_2O_3 : 2 at% Sm^{3+} žarenih na temperaturama od 600, 800 i 1100 °C 1h prikazani su na slici 4.53. Tipični prelazi koji se mogu videti na spektrima potiču od jona Sm^{3+} i dobijeni su pri ekscitaciji na 406 nm. Tri emisije na 578, 608 i 656 nm pripisane su prelazima ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$, ${}^6\text{H}_{7/2}$, i ${}^6\text{H}_{9/2}$, respektivno [29, 30]. Sa porastom temperature kao i u slučaju jona Eu^{3+} inteziteti emisije opadaju. Vrednosti vremena života rastu sa porastom temperature, pa su dobijene vrednosti za 600 °C 1.0, na 800 °C 1.29, a na 1100 °C 1.60 ms.



Slika 4.53. Emisioni spektri sistema Y_2O_3 : 2 at% Sm^{3+} žarenog na temperaturama od 600, 800 i 1100 °C

I u ovom sistemu posmatrali smo uticaj koncentracije Sm^{3+} od 0.1 at% do 2 at% na fotoluminescentne spektre i vrednosti vremena života. Vrednosti vremena života povećavaju se sa smanjenjem koncentracije Sm^{3+} u sistemu i njihove vrednosti date su u

tabeli 4.18. Emisioni spektri prikazani na slici 4.54 ukazuju da su najjači inteziteti karakteristika uzoraka 0.5 i 1 at% Sm^{3+} dok je najmanji intenzitet karakteristika uzorka sa 0.1 at% Sm^{3+} .



Slika 4.54. Uporedni emisioni spektri sistema Y_2O_3 sa različitim koncentracijama Sm^{3+}

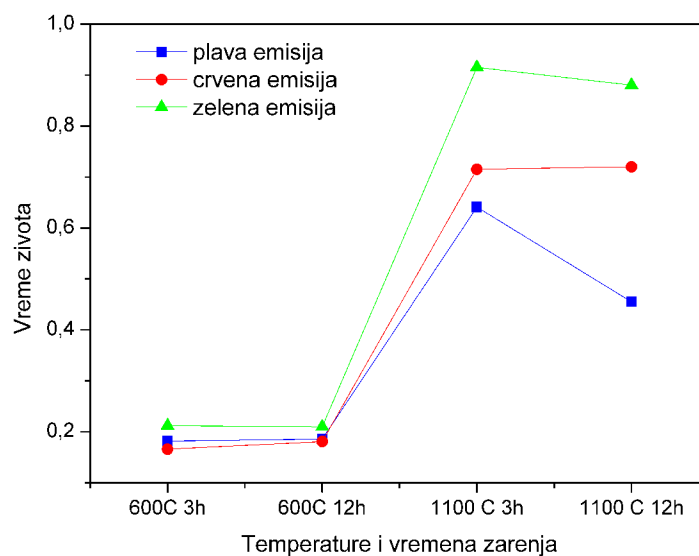
Tabela 4.18. Vrednosti vremena života za sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Sm}^{3+}$

Vreme života [ms]	
$\text{Y}_{1.998}\text{Sm}_{0.002}\text{O}_3$	1.94
$\text{Y}_{1.996}\text{Sm}_{0.004}\text{O}_3$	1.78
$\text{Y}_{1.99}\text{Sm}_{0.01}\text{O}_3$	1.60
$\text{Y}_{1.98}\text{Sm}_{0.02}\text{O}_3$	1.29
$\text{Y}_{1.96}\text{Sm}_{0.04}\text{O}_3$	0.97

4.3. Korelacija strukturnih, morfoloških i luminescentnih svojstava

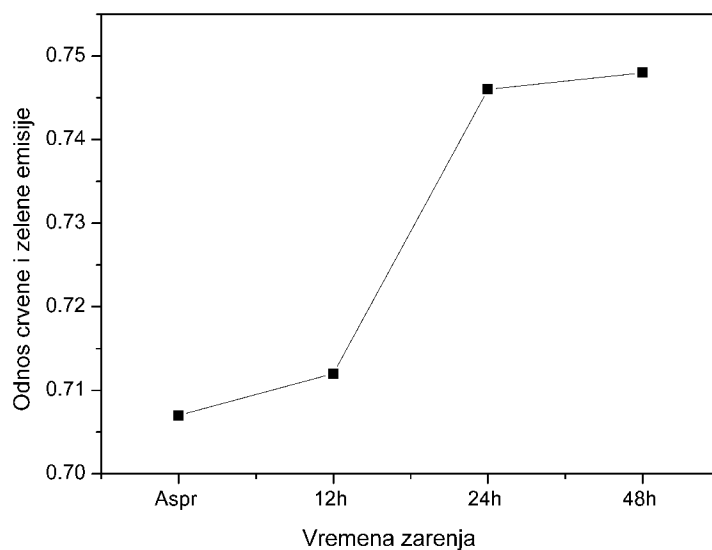
Rezultati koji su obrađeni kroz rendgeno-strukturnu analizu pokazali su da sve četiri metode koje smo koristili u sintezi materijala daju prahove zahtevanog faznog sastava. Za to je osim metoda sinteze neophodan i odgovarajući termički tretman. Posmatranjem svih ispitivanih sistema može se zaključiti da svi sintetisani, odnosno ne termički tretirani prahovi, imaju najmanju vrednost veličine kristalita kao i da njima odgovaraju najveće vrednosti mikronaprezanja. Rast veličine kristalita i smanjenje mikronaprezanja posledica su relaksacije sistema i dešavaju se sa povećavanjem temperature žarenja. Termički tretman sintetisanih čestica imao je uticaj na morfološka svojstva. Kod sistema $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ koji su dobijeni metodom sprej pirolize produženje termičkog tretmana na 48 h na 1100 °C vodilo je pojavi aglomeracije sekundarnih čestica što nije poželjno jer čestice gube sfernu morfologiju. Najmanje vreme života primećeno je kod sintetisanih uzoraka jer procesni parametri kao što su kratko vreme zadržavanja kapi/čestice i veliki temperaturni granijent favorizuju stvaranje defekata i zadržavanje mikronaprezanja u česticama utičući tako na efikasnost luminescencije. Iako intenziteti sistema rastu sa produžavanjem termičkog tretmana, kod sistema $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ najveće vrednosti vremena života dobijene su za uzorak žaren 12 h na 1100 °C, dok je za ostala dva sistema uočeno da su te vrednosti najveće za vreme žarenja od 24 h (veličina sekundarnih čestica oko 500 nm). Nakon toga dolazi do opadanja vrednosti što je posledica pojave aglomerata i slepljivanja čestica. Zbog toga su sistemi $Y_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ i $Y_2O_3:Yb^{3+}, Tm^{3+}$ sintetisani metodom sprej pirolize žareni samo na 1100 °C 24 h jer se to vreme pokazalo kao najbolje. Hidrotermalna metoda daje morfologiju oblika lista na temperaturi od 600 °C koja pokazuje slabe intenzitete i dosta niža vremena života za razliku od temperature žarenja na 1100 °C na kojoj se dobijaju sferoidne čestice (oko 100 nm na 3 h i 1100 °C) koje formiraju štapičastu strukturu i koje pokazuju najveća vremena života (slika 4.55). Metoda polimerno-kompleksnog rastvora daje aglomerisane čestice nepravilnog oblika veličine oko 30 nm sa odgovarajućim faznim sastavom. Luminescentna svojstva pokazuju intenzivne pikove sa jasnim prelazima a vremena života imaju veoma dobre vrednosti. Metoda

samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi u zavisnosti od temperature žarenja daje različitu morfologiju pa se tako ista menjala od morfologije štapića za sintetisani uzorak do gotovo sferne morfologije za uzorak žaren na 1100 °C/1 h. Vrednosti vremena života rastu sa povećanjem temperature žarenja i sa promenom morfologije.

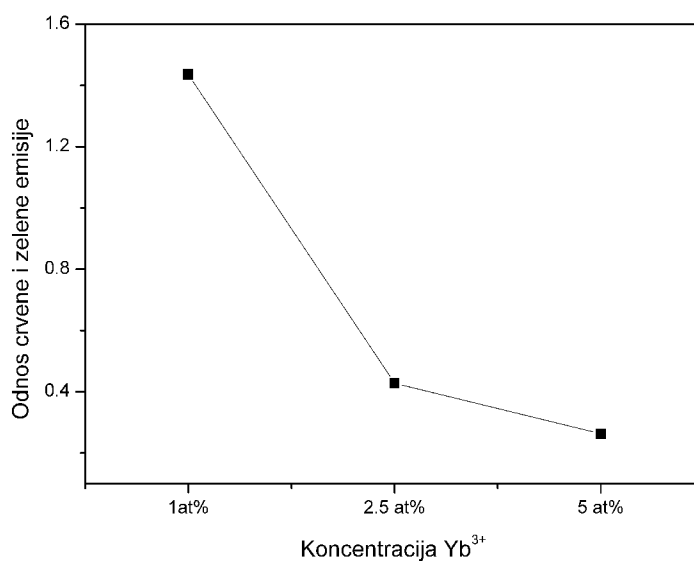


Slika 4.55. Promena vrednosti vremena života sa temperaturom i vremenom žarenja za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}O_3$ dobijen hidrotermalnom metodom

Na slici 4.56 prikazana je promena odnosa crvene i zelene emisije sa poduženjem termičkog tretmana. Njihov međusobni odnos računa se kao količnik površina ispod pikova crvene i zelene emisije. Vidimo da njihov međusobni odnos raste sa dužinom žarenja, ali razlike u vrednostima nisu značajne.



Slika 4.56. Odnos crvene i zelene emisije sistema $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ dobijenog metodom sprej pirolize

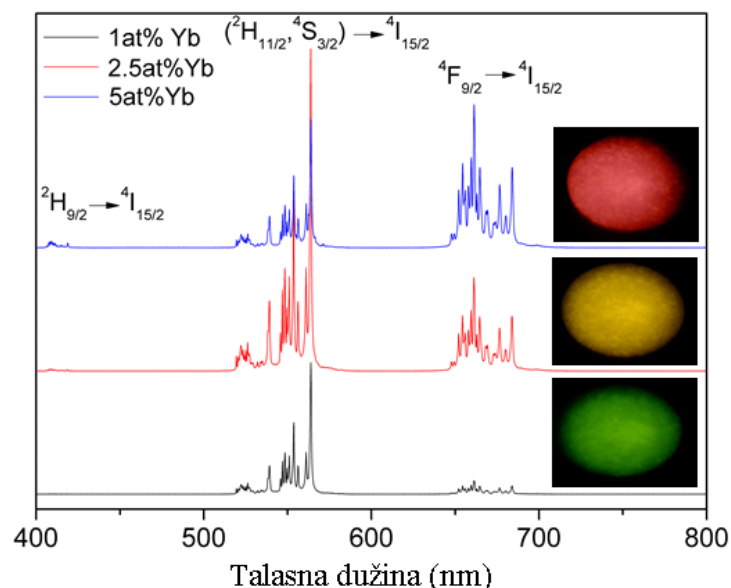


Slika 4.57. Odnos crvene i zelene emisije sa promenom koncentracije Yb^{3+} sistema $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ žarenog 3h na 1100 °C dobijenih hidrotermalnom metodom

Različita koncentracija Yb^{3+} (1at%, 2.5at% i 5at%) u sistemu $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ imala je uticaj na izgled fotoluminescentnih spektara nezavisno od metode sinteze kojom su

uzorci dobijeni. Tako je za uzorak sa 1 at% Yb^{3+} najintenzivnija bila zelena emisija, dok je za uzorak sa 5 at % Yb^{3+} najintenzivnija bila crvena emisija. Opadanje crvene i zelene emisije sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} prikazano je na slici 4.57 na primeru hidrotermalne sinteze.

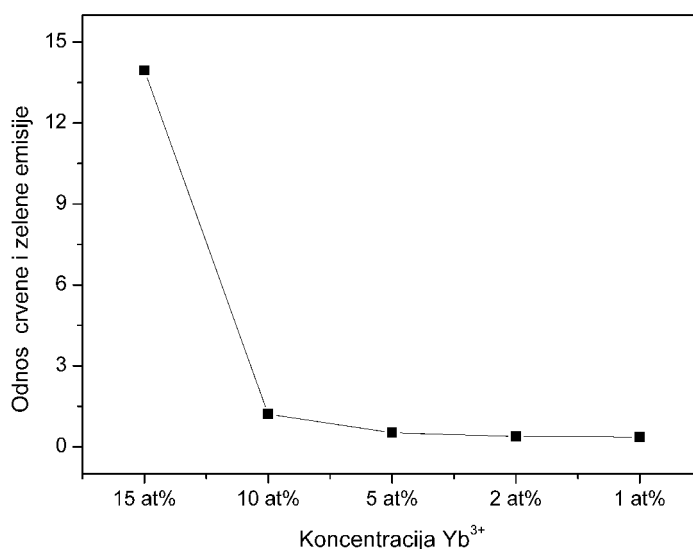
Promenu odnosa crvene i zelene emisije sa promenom koncentracije Yb^{3+} u strukturi prvi su prepoznali Vetrone i saradnici koji su zaključili da su mehanizmi kros-relaksacije ${}^4\text{F}_{7/2} \rightarrow {}^4\text{F}_{9/2}$ i ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{11/2}$ delimično odgovorni za poboljšanje crvene emisije, ali da takođe ligandi na površini uzorka pojačavaju verovatnoću populacije ${}^4\text{F}_{9/2}$ nivoa sa ${}^4\text{I}_{13/2}$ nivoa. U našem slučaju na površini uzorka nisu postojali ligandi, kao što je potvrđeno FT-IR merenjima. Nivo ${}^2\text{F}_{5/2}$ jona Yb^{3+} može primiti elektrone od viših energetske nivoa jona Er^{3+} , prebacujući energiju sa Er^{3+} na Yb^{3+} jone mehanizmom povratne energije (BT)⁶. Sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona, povećava se gustina jona i veća je verovatnoća vraćanja energije na jon Yb^{3+} . Pri povratku ta energija nije dovoljno velika za plavu i zelenu emisiju pa je samim tim intezitet crvene emisije najveći sa maksimalnim sadržajem (5 at%) Yb^{3+} u sistemu. Na slici 4.58 prikazane su promene boje uzorka koje odgovaraju određenim sadržajima Yb^{3+} u strukturi dobijeni metodom polimerno-kompleksnog rastvora.



Slika 4.58. Promena odnosa crvene i zelene emisije zajedno sa bojama uzorka na sistemima dobijenim metodom polimerno-kompleksnog rastvora

⁶ BT- Back Transfer

U sistemu $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ koji je dobijen metodom polimerno-kompleksnog rastvora takođe je posmatran uticaj koncentracije Yb^{3+} na optička svojstva materijala. Sa promenom koncentracije menjaju se intenziteti emisija i vrednosti vremena života kao i odnosi površina crvene i zelene emisije, prikazani na slici 4.59. Uočava se da je najveći međusobni odnos ove dve emisije za koncentraciju jona Yb^{3+} od 15 at% nakon čega znatno opada.



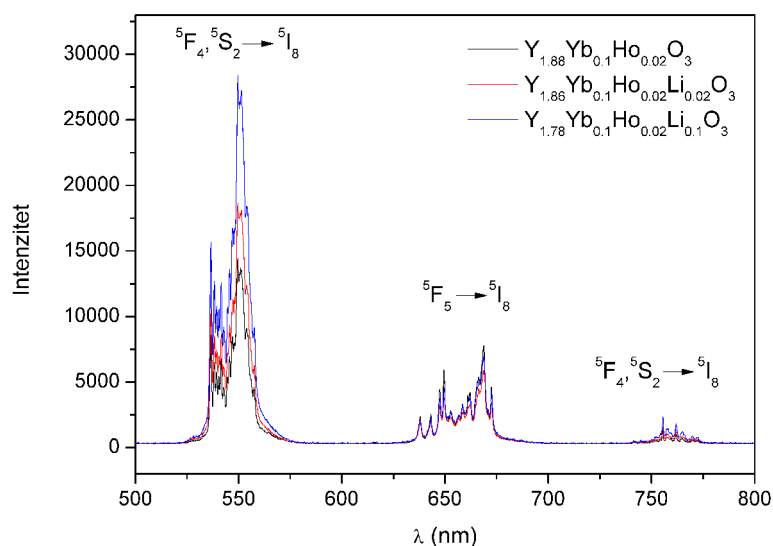
Slika 4.59. Odnos crvene i zelene emisije sa promenom koncentracije Yb^{3+} sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Ho}^{3+}$ dobijenog metodom polimerno-kompleksnog rastvora

Uticaj Li^+ u sistemu $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

Dodavanje jona alkalnih metala (Li^+ , Na^+ , K^+) u malim količinama doprinosi pojačanju emisije kod up-konvertujućih materijala na bazi retkih zemalja. Joni alkalnih metala imaju mali jonski radijus i zbog toga lako difunduju kroz kristalnu rešetku zauzimajući ili regularna kristalografska mesta ili intersticijska mesta. Zbog svog malog jonskog radijusa utiču na deformaciju kristalne strukture, odnosno narušavaju lokalnu simetriju na mestima gde su ugrađeni senzitorski i aktivatorski joni. Narušavanje simetrije S_6 mesta iz kojeg je bila moguća samo slaba, magnetno-dipolno indukovana emisija dovodi do pojave i intenzivnih električno-dipolnih emisija, a samim tim i do intenziviranja emisije. Drugim rečima, ukupnoj emisiji počinju da doprinose i

aktivatorski joni smešteni u S_6 mesto. Osim toga, promena ukupnog naelektrisanja (ugradnja jednovalentnog Li^+ umesto trovalentnog Y^{3+}) i skraćenje katjon-kiseonik veza dovodi do pojačanja intenziteta kristalnog polja na mestima gde se nalaze aktivatorski i senzitorski joni. Direktna posledica ovog efekta su veća apsorpcija senzitorskih jona i povećanje emisije aktivatorskih jona, a samim tim i povećanje ukupne up-kovnertujuće emisije [29, 30].

Uporedni spektri sistema $Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ bez i sa Li^+ dati su na slici 4.60. Dodavanjem Li^+ u strukturu intezitet zelene emisije se povećava dok se intenziteti emisija u crvenoj i bliskoj infracrvenoj oblasti značajnije ne menjaju. Uzorak sa 5 at% Li ima najjači intenzitet sto ga čini najefikasnijim materijalom, dok velika promena u intenziteta zelene emisije doprinosi boljoj čistoći boje uzorka.



Slika 4.60. Uporedni spektri uzorka $Y_{1.88}Yb_{0.1}Ho_{0.02}O_3$ bez Li i sa 1 at% i 5 at% Li

4.4. *Temperaturska zavisnost emisije*

Fosfori poseduju termografska svojstva ukoliko se njihove emisione karakterisitke kao što su položaj i širina pikova, intenzitet pikova, vrednosti vremena života, menjaju sa temperaturom. Poznato je da neorganski materijali poseduju veću toleranciju na temperaturu te se oni najčešće ispituju u ove svrhe [31,32].

Termometrija predstavlja optičku tehniku za merenje temperature na površini uzorka. Postoje dva najčešće korišćena tipa merenja: metod merenja vremena života emisije i metod odnosa intenziteta emisije (FIR)⁷. Prvi se zasniva na određivanju vremena života emisija, ali može se meriti samo u ograničenom temperaturskom opsegu zbog termičkog efekta gašenja luminescencije. Drugi, FIR metod, zasniva se na poređenju inteziteta dve emisione linije ili površinske oblasti u fotoluminescentnom spektru. Ovaj metod omogućava daljinsko merenje temperature u veoma širokom opsegu temperatura (od 10 K do 2000 K), eliminiše veliki broj grešaka iz oscilacija pobude svetlosti i na taj način smanjuje zavisnost od uslova merenja [33,34].

Metod odnosa inteziteta koristi termički kuplovane (povezene) nivoe koji imaju svoje prednosti, jer su teorije o promenama inteziteta koje potiču od termički kuplovanih nivoa dobro objašnjene pa se zbog toga mogu lako predvideti. Popunjavanje individualnih termički kuplovanih nivoa proporcionalno je ukupnom popunjavanju svih nivoa. Samim tim, bilo koje promene u populaciji koje se dešavaju, npr promene u snazi kojom se pobuđuje, uticaće na svaki individualni nivo u istom obimu, pa će samim tim smanjiti uticaj nesavršenosti merenja. Korišćenje energetski veoma bliskih nivoa podrazumeva da će talasna dužina fluorescencije biti relativno bliska.

Veliki broj materijala ima bliske energetske nivoe koji se mogu smatrati kao termički kuplovani pa se samim tim mogu koristiti za merenje osetljivosti metodom odnosa inteziteta. Da bi se razvili senzori sa optičkim svojstvima koji pri tom imaju termički kuplovane nivoe, postoje važni faktori koji određuju pogodnost materijala [35]. To su:

- Pristupačnost i cena materijala
- Temperaturski opseg u kome se može koristiti i

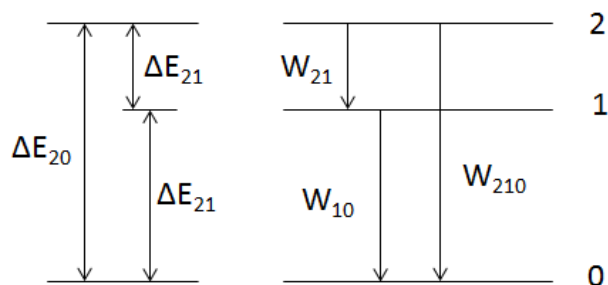
⁷ FIR- Fluorescence Intensity Ratio

- Jednostavnost dobijanja fluorescencije sa nivoa koji se posmatra

Jedna grupa materijala koji ispunjavaju gore navedene zahteve svakako jesu joni retkih zemalja a pogotovo u njihovom trovalentnom stanju.

4.4.1. Sistem $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Er^{3+}$ dobijen hidrotermalnom metodom

Temperaturske promene u intezitetu fluorescencije obično se javljaju usled temperaturske zavisnosti neradijativnih prelaza na energetskom nivou koji se posmatra ili na nekom drugom energetskom nivou. Ova metoda koristi prelaze koji su energetski veoma bliski pa se njihovi gornji nivoi popunjavaju termičkom ekscitacijom [36, 37]. U ovom slučaju, energetska razlika između $^4S_{3/2}$ i $^2H_{11/2}$ nivoa dovoljno je mala (između 200 i 2000 cm^{-1}) da se uklapa u uslove koje treba da ispuni. Ekscitovani jon neradijativno prelazi na $^4S_{3/2}$ nivo (nivo 1) sa emisijom na 563 nm i odgovarajućim prelazom $^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Viši nivo može biti popunjen termičkom ekscitacijom zahvaljujući efektu *termalizacije* koji glasi: ako su dva energetska nivoa aktivatora retke zemlje tesno razdvojena razlikom od oko 1000 cm^{-1} , gornji nivo neće fluorescirati na niskim temperaturama zbog višefotonskih otpuštanja koja gase emisiju; sa povećanjem temperature gornji nivo postaje više popunjen i samim tim fluorescencija iz ovog nivoa se povećava na račun populacije na nižem nivou [38]. Shodno tome emisija sa $^2H_{11/2}$ (nivo 2) javlja se na 526 nm sa prelazom $^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Odnos inteziteta prelaza sa nivoa 2 i 1 na nivo 0 prikazan je na slici 4.61 i dat je jednačinom



Slika 4.61. Energetski dijagram sva bliska nivoa (1 i 2) i osnovnog nivoa 0

$$R = \frac{I_{20}}{I_{10}} = \frac{N_2 \omega_{20} A_{20}}{N_1 \omega_{10} A_{10}} = \frac{\omega_{20} A_{20} g_{20}}{\omega_{10} A_{10} g_{10}} \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right) = B \exp\left(-\frac{\Delta E_{21}}{kT}\right) \quad (1)$$

$$B = \frac{\omega_{20} A_{20} g_{20}}{\omega_{10} A_{10} g_{10}}$$

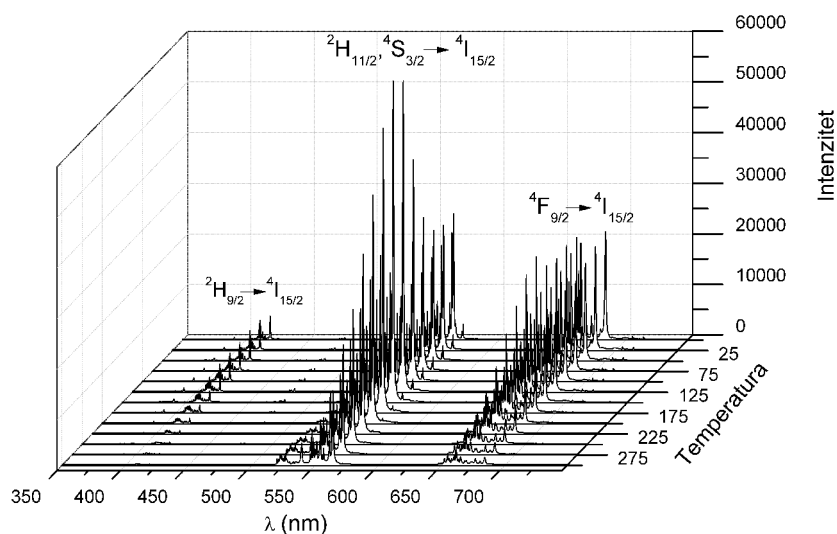
gde g predstavlja degeneraciju nivoa, A i ω stepen spontane emisije i apsorpcije, k je Bolcmanova konstanta i iznosi, $k = 0.69503476(63) \text{ cm}^{-1}/\text{K}$, ΔE je razlika između pobuđenih nivoa 2 i 1 i T je temperatura u K.

Osetljivost, S , definiše se kao stopa po kojoj se menja intenzitet fluorescencije u zavisnosti od temperature i data je jednačinom:

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

Ova jednačina ukazuje da će nivoi sa većom energetskom razlikom povećati vrednost osetljivosti ali treba voditi računa jer ako se suviše razdvoje efekat termalizacije više neće postojati.

Up-konvertorski spektri na temperaturama od 10-300 K za uzorak $\text{Y}_{1.94}\text{Yb}_{0.05}\text{Er}_{0.01}$ žaren na 1100 °C 3h, snimljeni su pri ekscitaciji od 978 nm i prikazani su na slici 4.62. Na svim temperaturama uočavaju se tipični prelazi od strane Er^{3+} jona: plava $^2\text{H}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, zelena ($^2\text{H}_{11/2}$, $^4\text{S}_{3/2}$) $\rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$ i crvena $^4\text{F}_{9/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$. Intenzitet plave i crvene emisije raste sa sniženjem temperature dok zelena emisija raste do 150 K i nakon toga opada.



Slika 4.62. Emisioni spektri za uzorak $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}$ žaren na $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$, 3h u temperaturskom intervalu od 10-300 K

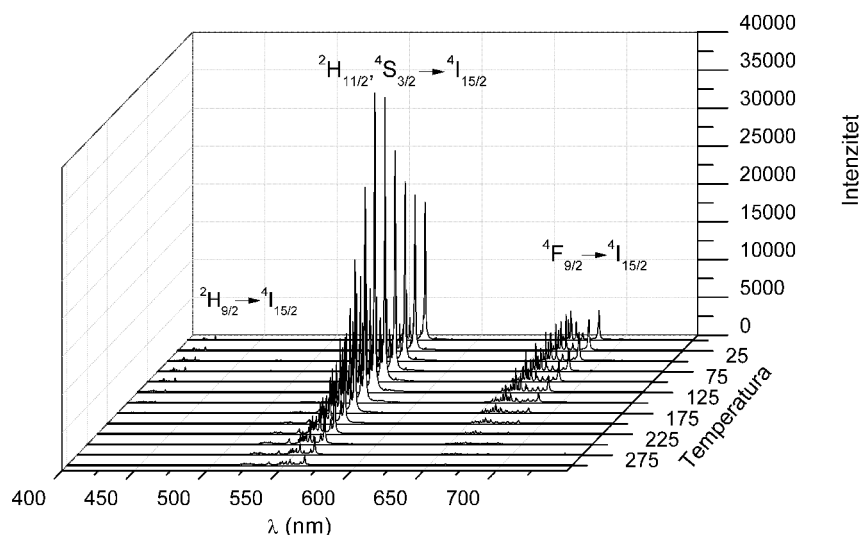
Odnos inteziteta za plavu/crvenu, zelenu/plavu i zelenu/crvenu emisiju kao i odnosi inteziteta za pojedinačne linije prikazani su u tabeli 4.19. Eksperimentalni podaci su fitovani na osnovu jednačina (1) i (2).

Tabela 4.19. Eksperimentalni podaci za $Y_{1.94}Yb_{0.05}Er_{0.01}$

HT 5 površine	Formula	Opseg [K]	Smax [K^{-1}]
Green/blue	$y=8.27+512.67\exp(-597.1/T)$	10-300	0.46
Green/red	$y=0.69+4.99\exp(-263.7/T)$	10-300	0.011
Blue/red	$y=10.2+269.3\exp(-755.48/T)$	10-275	0.18
HT 5 linije			
564/419	$y=8.2+1373.7\exp(-684.9/T)$	10-300	1.08
539/419	$y=-0.015+10025.2\exp(-1773/T)$	10-300	0.677
539/411	$y=0.024+12003.8\exp(-1822.9/T)$	10-300	0.713
564/411	$y=4.278+26.6\exp(-283.7/T)$	10-300	0.323
661/419	$y=6.08+190\exp(-318.7/T)$	10-300	0.324
539/661	$y=0.0142+143.9\exp(-1372.2/T)$	10-300	0.026
539/684	$y=0.018+246.9\exp(-1356.9/T)$	10-300	0.047
564/684	$y=1.06+17.5\exp(-222.7/T)$	10-300	0.043

Iz tabele se vidi da su mnogo veće vrednosti dobijene kada su za poređenje uzete linije umesto površina.

Up-konvertorski spektri na temperaturama od 10-300 K za uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}$ žaren na 1100 °C 3h, snimljeni su pri ekscitaciji od 978 nm i prikazani su na slici 4.63. Primećuje se isti trend kao kod predhodnog uzorka s tim što plava emisija sve do 125 K uopšte nije uočljiva. Eksperimentalni rezultati prikazani su u tabeli 4.20.



Slika 4.63. Emisioni spektri za uzorak $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}$ žaren na 1100 °C, 3h u temperaturskom intervalu od 10 - 300 K

Tabela 4.20. Eksperimentalni podaci za sistem $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}$

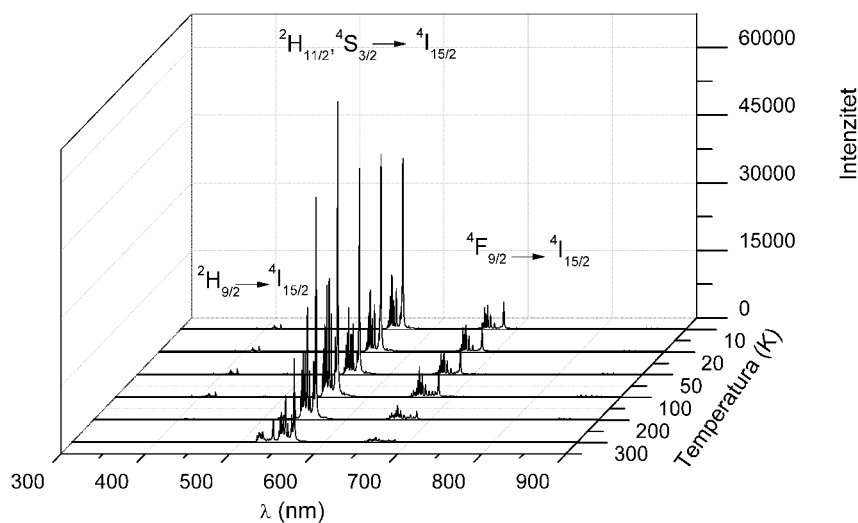
HT 2 površine	Formula	Opseg [K]	S_{max} [K^{-1}]
Green/blue	$y=43.88+874.9\exp(-316.38/T)$	10-175	1.5
Green/red	$y=2.32+15.27\exp(-161.9/T)$	10-225	0.051
Blue/red	$y=0.054+2519.1\exp(-3091.4/T)$	10-300	0.048
HT 2 linije			
564/419	$y=51.08+7298.2\exp(-453.9/T)$	10-200	6.5
539/419	$y=-0.29+9412\exp(-1305.2/T)$	10-250	2.02
661/419	$y=7.749+346.4\exp(-556/T)$	10-250	0.34
661/411	$y=2.283+109.3\exp(-612.75/T)$	10-300	0.051
539/661	$y=0.045+945.8\exp(-1650.9/T)$	10-300	0.087
539/684	$y=0.019+564.6\exp(-1324.5/T)$	10-300	0.012
564/684	$y=1.06+17.5\exp(-222.7/T)$	10-300	0.043

Iz tabele 4.20 se može videti da su i kod uzorka $Y_{1.97}Yb_{0.02}Er_{0.01}$ dobijene veće vrednosti osetljivosti za poređenje dve spektralne linije. Poredeći dva uzorka veća osetljivost je

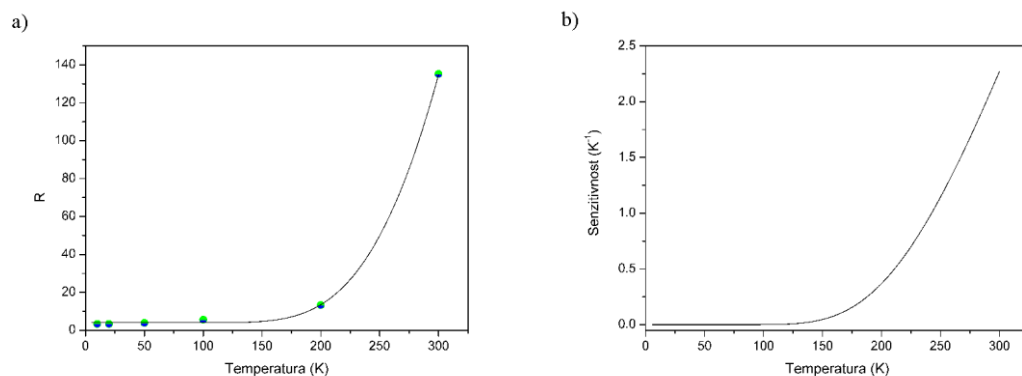
karakteristika materijala sa manjim sadržajem Yb^{3+} u strukturi, mada su oba materijala pogodna za aplikaciju kao niskotemperaturski senzori.

4.4.2. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize

Sistem $\text{Y}_{1.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ posmatran je u funkciji temperature od 10-300 K, FIR metodom. U ovom uzorku meren je odnos površina zelene i plave kao i crvene i plave emisije. Up-konvertujući emisijski spektar snimljen pri pobudi od 978 nm prikazan je na slici 4.64. Može se uočiti da za plavu i crvenu emisiju intenzitet raste od viših ka nižim temperaturama. Zelena emisija ne pokazuje pravilnu zavisnost a ima najveći intenzitet na temperaturi od 100 K.

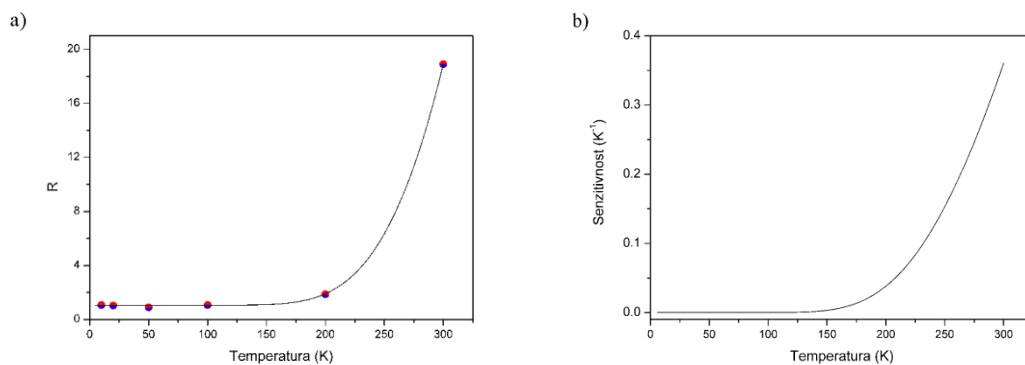


Slika 4.64. Emisioni spektri za sistem $\text{Y}_{1.97}\text{Yb}_{0.02}\text{Er}_{0.01}\text{O}_3$ žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ u temperaturskom intervalu od 10 K do 300 K



Slika 4.65. Odnos zelene i plave površine (a), senzitivnost za odnos zelene i plave površine (b)

Slika 4.65 pokazuje temperatursku zavisnost između inteziteta zelene (${}^2\text{H}_{11/2}$, ${}^4\text{S}_{3/2}$) \rightarrow ${}^4\text{I}_{15/2}$ i plave ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ površine. Eksperimentalni podaci fitovani na osnovu jednačine (1) su $C=7907$ i $E_{21}=1270\text{ cm}^{-1}$. Senzitivnost dobijena pomoću jednačine (2) iznosi 0.355 K^{-1} na 300 K.



Slika 4.66. Odnos inteziteta crvene i plave površine (a), senzitivnost za odnos crvene i plave površine (b)

Slika 4.66 pokazuje temperatursku zavisnost između inteziteta crvene ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i plave ${}^2\text{H}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ površine. Eksperimentalni podaci fitovani na osnovu jednačine (1) su $C=24665$ i $E_{21}=1092\text{ cm}^{-1}$. Senzitivnost dobijena pomoću jednačine (2) iznosi 2.3 K^{-1} na 300 K.

Joni Yb^{3+} i Er^{3+} ispitivani su kao temperaturski senzori i u drugim matricama kao što je ZrO_2 i dobijena vrednost osetljivosti je 0.0134 K^{-1} , zatim Al_2O_3 i Gd_2O_3 sa vrednostima od 0.0035 K^{-1} . Literaturnim pregledom možemo reći da su rezultati osetljivosti dobijeni inkorporiranjem Yb^{3+} i Er^{3+} u matricu Y_2O_3 mnogo bolji [38, 39].

4.4.3. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize

Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ žaren 24 h na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ meren je u funkciji temperature koristeći FIR metod međusobno poredeći odnos linija u fotoluminescentnom spektru. Emisioni spektar sa svojim karakterističnim prelazima predstavljen je na slici 4.67. Sa spektra se može uočiti da intenziteti oba prelaza zelene ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_8$ i bliske infracrvene ${}^5\text{F}_4, {}^5\text{S}_2 \rightarrow {}^5\text{I}_7$ rastu sa snižavanjem temperature. U ovom sistemu emisija se dešava između dva veoma bliska nivoa (120 cm^{-1}) ${}^5\text{F}_4$ i ${}^5\text{S}_2$, između ${}^5\text{I}_8$ i ${}^5\text{I}_7$ i osnovnog nivoa [40]. Samim tim FIR metoda se može predstaviti šemom sa 4 nivoa kao što je na slici 4.68 [41]. Emisija dva pobuđena nivoa na niže nivoe a i b , I_a i I_b može se objasniti sledećim relacijama :

$$I_a = I_a'' + I_a' = N''\omega_a''g''(h\nu)'' + N'\omega_a'g'(h\nu)',$$

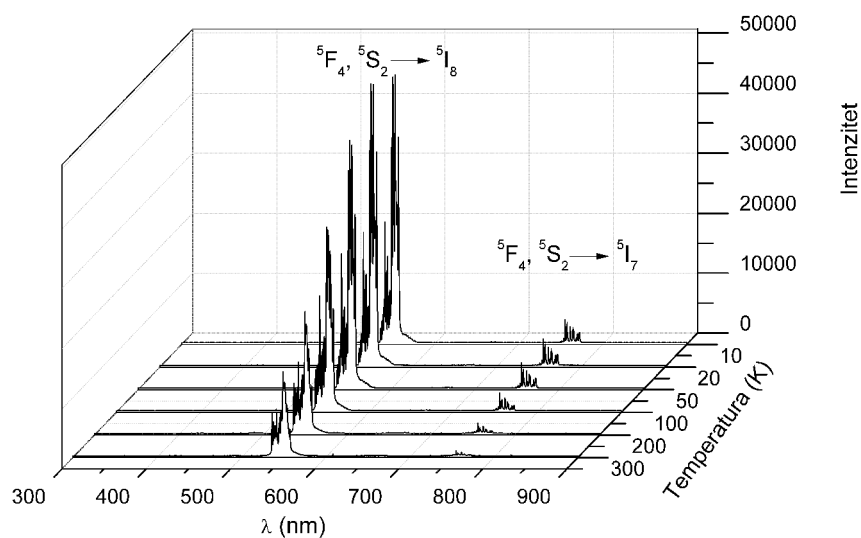
$$I_b = I_b'' + I_b' = N''\omega_b''g''(h\nu)'' + N'\omega_b'g'(h\nu)'$$

Gde N predstavlja populisanje pobuđenih nivoa, ω je brzina spontane emisije, g je degenerisanje nivoa, dok je $(h\nu)$ energija prelaza.

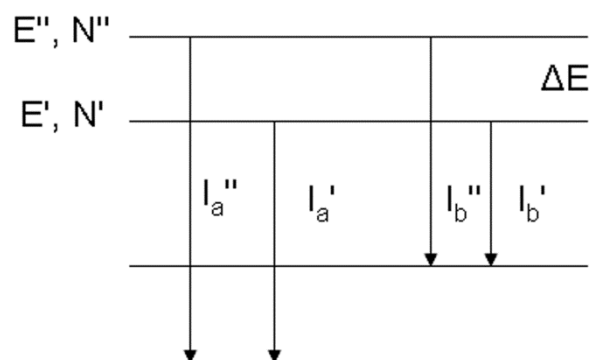
$$N'' = N' \exp(-(E''-E')/kT) = N' \exp(-\Delta E/kT)$$

$$R = \frac{I_a}{I_b} = \frac{1 + c_1 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)}{c_2 + c_3 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)} \quad (3)$$

Gde su C_1, C_2 i C_3 konstante koje zavise od brzine spontane emisije

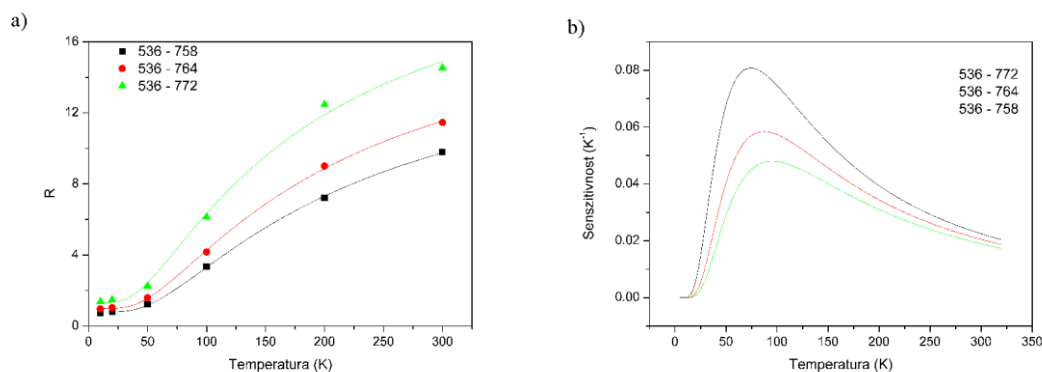


Slika 4.67. Emisioni spektri za sistem $Y_2O_3 : Yb^{3+}, Ho^{3+}$ žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ u temperaturskom intervalu od 10 K do 300 K



Slika 4.68. Pojednostavljeni dijagram prelaza pobuđenih susjednih nivoa na dva niža nivoa

Na slici 4.69 predstavljene su eksperimentalno izračunate vrednosti na osnovu jednačine (3) odnosa inteziteta emisije linije 536 nm prema linijama 758 nm, 764 nm i 772 nm kao i osetljivost čija je vrednost dobijena kao prvi izvod FIR-a.



Slika 4.69. Odnos inteziteta sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$ linije 536 nm prema linijama 758nm, 764 nm i 772 nm (a), osetljivost (b)

Tabela 3.21. Dobijeni eksperimentalni rezultati za sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Ho}^{3+}$

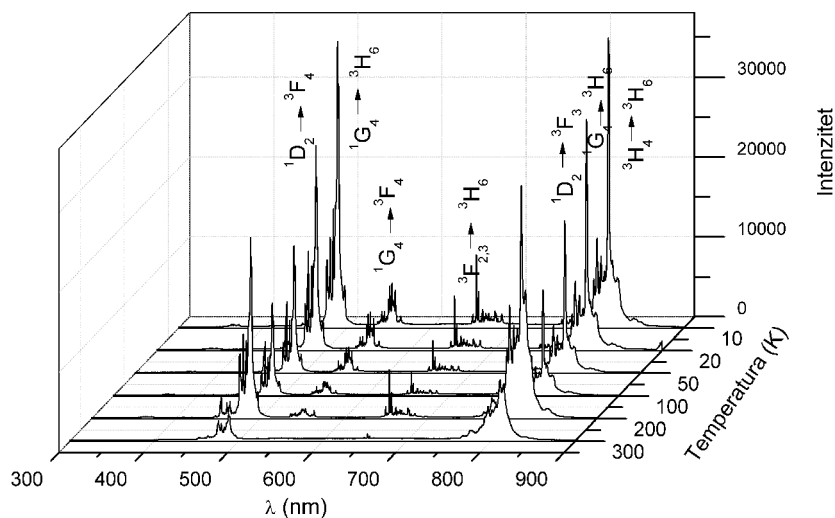
<i>FIR</i>	C_1	C_2	C_3	$\Delta E [\text{cm}^{-1}]$	$S_{max} [\text{K}^{-1}]$	R_{chi}
I_{536}/I_{758}	11.94	1	0.37	114	0.046	0.9999
I_{536}/I_{764}	25.55	1	0.46	131	0.065	0.9994
I_{536}/I_{772}	73.34	1	3.09	170	0.097	0.9980

Eksperimentalni podaci dobijeni na osnovu jednačine (3) sumirani su zajedno sa maksimalnom osetljivošću u tabeli 4.21. Na temperaturama 85 K, 84 K i 90 K, Ho^{3+} ima najveću osetljivost 0.097 K^{-1} , 0.065 K^{-1} i 0.047 K^{-1} , za emisije 536/772, 536/764 i 536/758, respektivno.

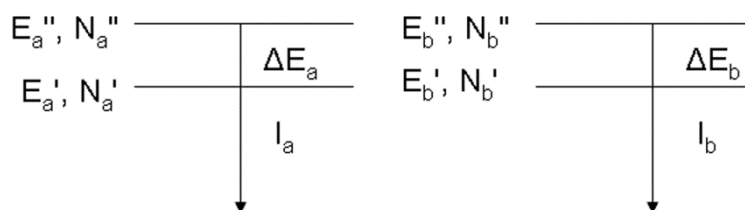
4.4.4. Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ dobijen metodom sprej pirolize

Sistem $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ žaren 24 h na $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ meren je u funkciji temperature od 10 K do 300 K koristeći FIR metod. Emisioni spektri sa odgovarajućim prelazima prikazani su na slici 4.70. Intezitet crvene emisije ($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$) povećava se sa smanjenjem emisije, dok plava ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) i bliska infra-crvena ($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$) emisija ne pokazuju pravilan trend sa promenom temperature.

U slučaju $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ posmatrane su sledeće emisione linije na 815 nm, 656 nm, 460 nm i 454 nm i šematski su predstavljene na slici 4.71.



Slika 4.70. Emisioni spektri za sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$ žaren 24h na $1100\text{ }^\circ\text{C}$ u temperatskom intervalu od 10 K do 300 K



Slika 4.71. Pojednostavljen dijagram prelaza sa dva pobuđena nivoa sa većom energetsom razlikom

Kako se termalizacija dešava između Štarkovih komponenata pobuđenih nivoa, emitovani intenziteti proporcionalni su populaciji svakog nivoa, $I \propto N$:

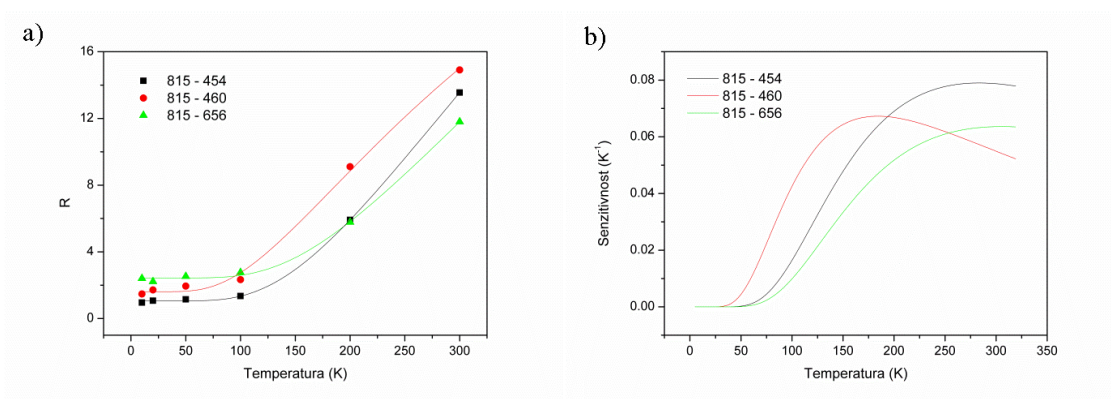
$$N_a'' = N_a' \exp(-\Delta E_a/kT)$$

$$N_b'' = N_b' \exp(-\Delta E_b/kT)$$

Gde ΔE_a i ΔE_b predstavljaju energetske razlike Štarkovih komponenti pobuđenih nivoa a i b , k je Bolcmanova konstanta i T je temperatura. Odnos inteziteta između a i b je

$$FIR = \frac{I_a}{I_b} = \frac{N_a''}{N_b''} = C \exp(-(\Delta E_a - \Delta E_b)/kT) \quad (4)$$

Na slici 4.72 predstavljene su eksperimentalno izračunate vrednosti na osnovu jednačine (4) odnosa inteziteta emisije na 815 nm prema emisijama na 454 nm, 460 nm i 656 nm, kao i senzitivnost koja je dobijena kao rezultat prvog izvoda FIR-a. Rezultati su sumirani u tabeli 4.22.



Slika 4.72. Odnos inteziteta sistema $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$ linije 815 nm prema linijama 454 nm, 460 nm i 656 nm (a), osetljivost (b)

Na temperaturama 270 K, 178 K i 290 K osetljivost Tm^{3+} dostigla je maksimalne vrednosti od $0.078 K^{-1}$, $0.067 K^{-1}$ and $0.064 K^{-1}$ za odnose emisionih linija 815/454, 815/440 i 815/656, respektivno.

Tabela 4.22. Dobijeni eksperimentalni rezultati za sistem $Y_2O_3:Yb^{3+},Tm^{3+}$

FIR	C	$\Delta E_a - \Delta E_b [cm^{-1}]$	$S_{max} [K^{-1}]$	R_{chi}
I_{815}/I_{454}	82.76	394	0.078	0.9997
I_{815}/I_{460}	45.88	257	0.067	0.9959
I_{815}/I_{656}	71.85	425	0.064	0.9979

Literatura

- [1] J. Silver, M.I. Martinez-Rubio, T.G. Ireland, G.R. Fren, R. Withnall, Yttrium oxide upconverting phosphors. Part 4: Upconversion luminescent emission from thulium-doped yttrium oxide under 632.8-nm light excitation, *Journal of Physical Chemistry B* 107 (2003) 1548-1553
- [2] Y. Onodera, T. Nunokawa, O. Odawara, H. Wada, Up-conversion properties of $Y_2O_3: Yb, Er$ nanoparticles prepared by laser ablation in water, *Journal of Luminescence* 137 (2013) 220-224
- [3] X. Hou, S. Zhou, W. Li, Y. Li, H. Lin, H. Teng, T. Jia, Investigation of Up-conversion luminescence in Er^{3+}/Yb^{3+} -codoped yttria transparent ceramics, *Journal of American Ceramic Society* 93 (2010) 2779- 2782
- [4] M.-M. Hing, W.-H. Cao, Y. Fu, Synthesis of $Y_2O_3: Yb, Er$ nanocrystals by complex precipitation method and its up-conversion luminescent properties, *Gongneng Cailiao/ Journal of Functional Materials* 37 (2006) 1375-1377
- [5] G. De, W. Qin, J. Zhang, D. Zhao, Shape-controlled synthesis and upconversion luminescence of $Y_2O_3: Yb, Er$ microstructures, *Journal of Rare Earths* 22 (2004) 140-143
- [6] H. Guo, Y.M. Qiao, Preparation, characterization and strong upconversion of monodisperse $Y_2O_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$ microspheres, *Optical Materials* 31 (2009) 583-589
- [7] T. Hirai, T. Okiroshi, I. Komasa, Preparation of $Y_2O_3: Yb, Er$ Infrared-to-visible conversion phosphor fine particles using an emulsion liquid membrane system, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3576-3583
- [8] G. De, W. Qin, J. Zhang, J. Zhang, Y. Wang, C. Cao, Y. Cui, Upconversion luminescence properties of $Y_2O_3: Er^{3+}/Yb^{3+}$ nanostructures, *Journal of Luminescence* 119 (2006) 258-263
- [9] H. Eilers, Effect of particle /grain size on the optical properties of $Y_2O_3: Yb, Er$, *Journal of Alloys and Compounds* 474 (2009) 569-572
- [10] J.A. Capobianco, F. Vetrone, J.C. Boyer, A. Speghini, M. Betinelli, Enhancement of red emission ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) via upconversion in bulk and nanocrystalline cubic $Y_2O_3: Er^{3+}$, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 1181-1187

- [11] X. Hou, S. Zhou, T. Jia, H. Lin, H. Teng, Investigation of up-conversion luminescence properties of RE/Yb co-doped Y_2O_3 transparent ceramic (RE=Er, Ho, Pr, Tm), *Physica B Condensed Matter* 406 (2011) 3931-3937
- [12] F. Vetrone, J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Betinelli, Significance of Yb^{3+} concentration on the upconversion mechanisms in codoped $Y_2O_3:Er^{3+}, Yb^{3+}$ nanocrystals, *Journal of Applied Physics* 96 (2004) 661-667
- [13] A. Martinez, J. Morales, L.A. Diaz-Torres, P. Salas, E. De la Rosa, J. Oliva, H. Desirena, Green and red upconverted emission of hydrothermal synthesized $Y_2O_3:Er^{3+}-Yb^{3+}$ nanophosphors using different solvent ratio conditions, *Material Science and Engineering B* 174 (2010) 164-168
- [14] T. Pang, W. Cao, M. Xing, X. Luo, S. Xu, Preparation and luminescence properties of monodisperse silica/aminosilane-coated $Y_2O_3:Yb, Ho$ upconversion nanoparticles, *Chinese Science Bulletin* 56 (2011) 137-141
- [15] M. Xing, W. Cao, H. Zhong, Y. Zhang, X. Luo, Y. Fu, W. Feng, T. Pang, X. Yang, Synthesis and upconversion luminescence properties of monodisperse $Y_2O_3:Yb, Ho$ spherical particles, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5725-5730
- [16] Y. Yu, Y. Zheng, F. Qin, L. Liu, C. Zheng, G. Chen, Z. Zhang, W. Cao, Influence of Yb^{3+} concentration on upconversion luminescence of Ho^{3+} , *Optics Communication* 284 (2011) 1053- 1056
- [17] G. Glaspell, J. Anderson, J.R. Wilkins, M.S. El-Shal, Vapor synthesis of up-converting Y_2O_3 nanocrystals doped with $Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}$, and Tm^{3+} to generate red, green, blue, and white light *Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 11527-11531
- [18] A. Watras, P.J. Deren, R. Pazik, K. Maleszka-Baginska, Upconversion luminescence properties of nanocrystallite $MgAl_2O_4$ spinel doped with Ho^{3+} and Yb^{3+} ions, *Optical Materials* 34 (2012) 2041-2044
- [19] X.X. Luo, W.H Cao, Blue, green, red upconversion luminescence and optical characteristics of rare earth doped rare earth oxide and oxysulfide, *Science in China Series B: Chemistry* 50 (2007) 505-513
- [20] W.W. Zhang, Y. Min, X. D. He, Y. Q. Gao, Size dependent luminescence of nanocrystalline $Y_2O_3:Eu$ and connection to temperature stimulus, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 3613-3616

- [21] M. Yang, Y. Sui, S. Wang, X. Wang, Y. Wang, S. Lu, T. Lu, W. Liu, Correlation between the surface state and optical properties of S_6 site and C_2 site in nanocrystalline $Eu^{3+}:Y_2O_3$, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 266-270
- [22] L. Li, H.K. Yang, B.K. Moon, B.C. Choi, J.H. Jeong, K.H. Kim, Photoluminescent properties of $Ln_2O_3:Eu^{3+}$ ($Ln = Y, Lu$ and Gd) prepared by hydrothermal process and sol-gel method, *Materials Chemistry and Physics* 119 (2010) 471-477
- [23] G. Dong, Y. Chi, X. Xiao, X. Liu, B. Qian, Z. Ma, E. Wu, H. Zheng, D. Chen, J. Qui, Fabrication and optical properties of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanofibers prepared by electrospinning, *Optics Express* 17 (2009) 22514-22519
- [24] L. Robindro Singh, R.S. Ningthoujam, V. Sudarsan, I. Srivastava, S. Dorendrait Singh, K.G. Dey, K.S. Kulshreshtha, Luminescence study on Eu^{3+} doped Y_2O_3 nanoparticles: particle size, concentration and core-shell formation effects, *Nanotechnology* 19 (2008) 055201-055208
- [25] B.V. Hao, P.T. Huy, T.N. Kheim, N.T. Thanh Nagan, P.H. Duong, Synthesis of $Y_2O_3:Eu^{3+}$ micro- and nanophosphors by sol-gel process, *Journal of Physics: Conference Series* 187 (2009) 012074-012080
- [26] D.R. Tallant, C.H. Seager, R.L. Simpson, Energy transfer and relaxation in europium-activated Y_2O_3 after excitation by ultraviolet photons, *Journal of Applied Physics*, 91 (2002) 4053-4064
- [27] Y.C. Li, Y.H. Changa, Y.F. Lina, Y.S. Changb, Y.J. Lin, Synthesis and luminescent properties of Ln^{3+} ($Eu^{3+}, Sm^{3+}, Dy^{3+}$)-doped lanthanum aluminum germanate $LaAlGe_2O_7$ phosphors, *Journal of Alloys and Compounds* 439 (2007) 367-375
- [28] F. Vetrone, J.C. Boyer, J.A. Capobianco, A. Speghini, M. Bettinelli, A spectroscopic investigation of trivalent lanthanide doped Y_2O_3 nanocrystals, *Nanotechnology* 15 (2004) 75-81
- [29] H. Liang, Y. Zheng, G. Chen, L. Wu, Z. Zhang, W. Cao, Enhancement of upconversion luminescence of $Y_2O_3:Er^{3+}$ nanocrystals by codoping Li^+-Zn^{2+} , *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 409-413
- [30] T. Fan, Q. Zhang, Z. Jiang, Enhanced near-infrared luminescence in $Y_2O_3:Yb$ nanocrystals by codoping with Li^+ ion, *Optics Communication* 284 (2011) 249-251
- [31] A.L. Heyes, On the design of phosphors for high temperature thermometry, *Journal of Luminescence* 129 (2009) 2004-2009

- [32] A.H. Khalid, K. Kontis, Thermographic Phosphors for High Temperature Measurements: Principles, Current State of the Art and Recent Applications, *Sensors* 8 (2008) 5673-5744
- [33] M.D. Chambers, D.R. Clarke, Doped Oxides for High-Temperature Luminescence and Lifetime Thermometry, *Annual Review of Material Research* 39 (2009) 325–359
- [34] N. Fuhrmann, E. Baum, J. Brübach, A. Dreizler, High-speed phosphor thermometry, *Review of Scientific Instruments* 82 (2011) 104903-104906
- [35] A.S. Wade, F.S. Collins, W.G. Baxter, Fluorescence intensity ratio technique for optical fiber point temperature sensing, *Journal of Applied Physics* 94 (2003) 4743-4757
- [36] P. Gluchowski, W. Strek, Studies of upconversion emission of Yb³⁺, Er³⁺:Lu₂O₃ nanoceramics, *Optical Materials* 35 (2013) 731–734
- [37] W. Xu, X. Gao, L. Zheng, P. Wang, Z. Zhang, W. Cao, Optical Thermometry through Green Upconversion Emissions in Er³⁺/Yb³⁺-Codoped CaWO₄ Phosphor, *Applied Physics Express* 5 (2012) 072201-072203
- [38] L. Liu, Y. Wang, X. Zhang, K. Yang, Y. Bai, C. Huang, Y. Song Optical thermometry through green and red upconversion emissions in Er³⁺/Yb³⁺/Li⁺:ZrO₂ nanocrystals *Optics Communication* 284 (2011) 1876-1879
- [39] S.K. Singh, K. Kumar, S.B.Rai, Er³⁺/Yb³⁺ codoped Gd₂O₃ nano-phosphor for optical thermometry, *Sensors and Actuators A:Physical* 149 (2009) 16-20
- [40] I.R. Martin, V.D. Rodriguez, M. Morales, U.R. Rodriguez-Mendoza, V. Lavin, Excited state dynamics in Yb³⁺-Ho³⁺ doped fluorindate glasses, *Journal of Applied Spectroscopy* 62 (1995) 865- 871
- [41] P. Haro-Gonzales, I.R. Martin, L.L. Martin Sergio, F. Leon Luis, C. Perez-Rodriguez, V. Lavin, Characterization of Er³⁺ and Nd³⁺ doped strontium barium niobate glass ceramics temperature sensors, *Optical Materials* 33 (2011) 742-745

5. ZAKLJUČAK

Poslednjih nekoliko decenija luminescentni nanostrukturni materijali su predmet intenzivnih istraživanja o čemu svedoči veoma veliki broj radova koji se iz ove oblasti publikuju svake godine. Među njima, oksidi retkih zemalja dopirani elementima lantanoida predstavljaju odličan izbor za mnoge značajne aplikacije koje ovi materijali imaju. Oksidi retkih zemalja su izvrsne matrice u koju se luminescentne primese mogu ugraditi jer imaju veliki energetske procep, temperaturno i hemijski su stabilni i poseduju malu energiju fonona. Trovalentni joni retkih zemalja predstavljaju prvi izbor za dopiranje neorganskih matrica, jer zbog prirode elektronskih prelaza unutar $4f$ orbitala imaju energetske uske emisione spektre koji malo zavise od okruženja u kome se nalaze. Korišćenjem različitih jona iz lantanoidne serije moguće je dobiti gotovo svaku boju u vidljivom spektru zbog toga što svaki jon poseduje različitu karakterističnu energiju prelaza između pobuđenog i osnovnog elektronskog stanja. Tako, na primer, trovalentni Eu i Sm svetle crveno, Ce plavo, a Er zeleno. Vremena života emisija ovih jona su relativno duga, vrlo često veća od ms, pa su stoga pogodni za izgradnju čvrstotelnih lasera ili luminescentnih bioloških proba. Oni takođe poseduju veliki broj dugoživećih elektronskih nivoa u pobuđenom stanju koji predstavljaju idealnu podlogu za up-konvertujuće mehanizme u emisiji. Naime, emisija fotona veće energije od pobudne podrazumeva optički nelinearni proces u kome se emitujući nivo populiše sukcesivnom apsorpcijom i energetskim transferom fotona niže energije, a koji je upravo i moguć zahvaljujući mreži dugoživećih elektronskih nivoa. Osim toga, značajno je napomenuti da je dopiranje matrica oksida retkih zemalja trovalentnim jonima iz lantanoidne serije relativno lako posmatrajući sa aspekta strukturne hemije. Dopantski joni imaju sličan jonski radijus kao katjoni oksida matrice (kao npr. Y^{3+} , Gd^{3+} ili Lu^{3+}) i imaju identično naelektrisanje, tako da se dopiranje može izvršiti u velikom opsegu koncentracija bez narušavanja kristalne strukture matrice. To je posebno važno u slučaju nanočestica kod kojih površina predstavlja značajan defekat, tako da svako dodatno narušavanje strukture može dovesti do smanjenja ili čak gašenja luminescencije.

Predmet istraživanja ove teze bili su svetlosni izvori na bazi itrijum oksida koji je dopiran različitim jonima retkih zemalja (Yb^{3+} , Er^{3+} , Tm^{3+} , Ho^{3+} , Eu^{3+} , i Sm^{3+}).

Korišćene su četiri različite metode sinteze: sprej piroliza, hidrotermalna sinteza, metoda polimerno-kompleksnog rastvora i samostalno-propagirajuća reakcija na sobnoj temperaturi. Proučavan je njihov uticaj na strukturne, morfološke i optičke karakteristike dobijenih luminescentnih nanočestica. Takođe, ispitan je uticaj termičkog tretmana i različita koncentracija jona dopanata na svojstva materijala.

Rendgeno-strukturna analiza sintetisanih prahova pokazala je da svi žareni uzorci imaju dobru kristaliničnost i odgovarajući fazni sastav. Svi sistemi kristalisali su u kubnoj biksbitnoj fazi C-tipa sa prostornom grupom *Ia-3*. Strukturna utičnjavanja rađena su Ritveldovom metodom u programu Topas Akademik. Najmanja veličina kristalita za žarene uzorke dobijena je metodom polimerno-kompleksnog rastvora (~20 nm), dok je najveća dobijena pri sintezi metodom sprej pirolize (~ 130 nm).

Morfologija uzoraka snimana je na transmisionom i skenirajućem elektronskom mikroskopu sa energetske-disperzionom spektroskopijom X-zraka. Utvrđeno je da se metodom sprej pirolize dobijaju sferne čestice veličine oko 600 nm koje se sastoje od primarnih čestica veličine oko 50 nm. Nakon dugog vremena žarenja od 48 h formiraju se aglomerisane čestice. Hidrotermalna sinteza daje različitu morfologiju u zavisnosti od vremena žarenja prahova. Na nižoj temperaturi žarenja (600 °C) dobijaju se čestice izduženog oblika sa dužinom oko 1 µm i širinom oko 100 nm, dok su na višoj temperaturi žarenja (1100 °C) čestice štapićastog oblika i posledica su procesa kolizije sfernih nanočestica veličine oko 100 nm. Metoda polimerno-kompleksnog rastvora daje aglomerisane čestice sa veličinom oko 30 nm. S obzirom na veličinu kristalita može se reći da ova metoda daje prahove od monokristalnih nanočestica. Metoda samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi daje različitu morfologiju u zavisnosti od temperature žarenja pa se tako na temperaturama od 600-1100 °C morfologija čestica menja od štapićastog oblika širine oko 5-10 nm i dužine oko 100 nm pa sve do sfernog oblika čija je veličina čestica oko 50 nm.

Može se zaključiti da je metoda polimerno-kompleksnog rastvora najbolja metoda sa aspekta brzine i prinosa materijala, kao i energetske efikasnosti sinteze. Nedostatak ove metode je značajna aglomeracija čestica. S druge strane, hidrotermalnom sintezom dobile su se najbolje funkcionalne karakteristike. Ova metoda omogućava dobijanje različitih morfologija čestica variranjem parametara sinteze i naknadnog termičkog

tretmana. Njen nedostatak jeste korišćenje specijalnih posuda za rad pod visokim pritiskom koji zahtevaju specijalne uslove sinteze.

Optička svojstva sintetisanih prahova ispitana su fotoluminescentnom spektroskopijom. U sistemu $Y_2O_3:Yb^{3+},Er^{3+}$ dobijenom sa sve četiri metode, emisioni spektri pri ekscitaciji od 978 nm pokazuju pikove koji potiču od $f-f$ elektronskih prelaza erbijuma i to su plava $^2H_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (405-420 nm), zelena ($^2H_{11/2}, ^4S_{3/2}) \rightarrow ^4I_{15/2}$ (510-590 nm) i crvena $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$ (640-720 nm) emisija. Menjajući međusobni odnos dopanata Yb/Er menja se i odnos crvene i zelene emisije kao i vrednosti vremena života. Tako u uzorku sa najvećom koncentracijom Yb^{3+} od 5 at% dobijena je najintenzivnija crvena emisija koja se smanjuje sa smanjenjem koncentracije Yb^{3+} , dok zelena emisija ima obrnuti trend. U svim metodama sa povećanjem temperature, odnosno vremena termičkog tretmana raste intenzitet emisionih pikova. Snimljeni su i UV spektri gde se vidi karakterističan prelaz $^4G_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$. Menjanjem međusobnog odnosa jona Yb^{3+} i Er^{3+} nije dolazilo do promene u UV spektrima. Najveće vrednosti vremena života u svim metodama sinteze karakteristika su uzorka sa koncentracijom Yb^{3+} od 1 at% i Er^{3+} od 0.5 at %, dok ukupno gledano najveće vrednosti ostvarene su hidrotermalnom metodom. Zavisnost inteziteta emisije od snage pumpe potvrdila je da su za crvenu i zelenu emisiju odgovorni dvofotonski procesi.

Emisioni spektri sistema $Y_2O_3:Yb^{3+},Ho^{3+}$ pokazali su zelenu emisiju na 550 nm koja odgovara prelazima $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, crvenu na 668 nm sa prelazom $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ i infracrvenu emisiju na 755 nm koji odgovara prelazima $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_7$. Snimljeni su i emisioni pikovi u UV oblasti koji se nalaze na 393, 420, 428 i 490 nm i mogu se pripisati odgovarajućim prelazima $^5G_4 \rightarrow ^5G_5$, $^3D_3 \rightarrow ^5I_6$, $^5G_5 \rightarrow ^5I_8$, $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$, respektivno. Metodom polimerno-kompleksnog rastvora proučavana su optička svojstva u funkciji koncentracije dopanata, gde je koncentracija Ho^{3+} bila konstantna i iznosila je 1 at% dok su koncentracije Yb^{3+} bile 1, 2, 5, 10 i 15 at %. Najintenzivnije emisije primećene su kod uzoraka sa 2 i 5 at % Yb^{3+} dok je za iste uzorke dobijena najmanja vrednost vremena života. Ispitivanjem uticaja Li^+ na efikasnost luminescencije, utvrđeno je da pri njegovoj koncentraciji od 5 at %, intenzitet zelene emisije se povećava dva puta dok na crvenu i infracrvenu emisiju nema značajniji uticaj.

Emisioni spektri sistema $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+},\text{Tm}^{3+}$ pokazuju tipične prelaze koji potiču od $4f$ konfiguracije jona Tm^{3+} i to su plava emisija u opsegu od 450-500 nm sa prelazima $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, crvena emisija u opsegu od 650-680 nm sa prelazima $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{F}_4$, $^3\text{F}_{2,3} \rightarrow ^3\text{H}_6$ i daleka infra-crvena u opsegu od 765-840 nm sa prelazima $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_3$, $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^3\text{H}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$. Takođe snimljeni su i UV spektri sa karakterističnim pikovima na 298 nm, 362 nm i 392 nm koji odgovaraju prelazima $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_6$, $^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$ i $^1\text{I}_6 \rightarrow ^3\text{H}_5$, respektivno. Zavisnosti intenziteta emisije od snage pumpe pokazala da su potrebna dva fotona za blisku infra-crvenu emisiju, tri fotona za crvenu i plavu emisiju i četiri fotona za up-konverziju UV emisije.

Down-konvertori sintetisani su metodom samostalno-propagirajuće reakcije na sobnoj temperaturi. Itrijum oksid dopiran europijumom pri ekscitaciji od 467 nm pokazuje pet tipičnih spektralnih linija na 580, 592, 610, 649 i 710 nm koje se pripisuju spin zabranjenim $f-f$ prelazima $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$ gde je $J = 0, 1, 2, 3$ i 4 . Sa povećanjem temperature žarenja (600-800-1100 °C) na spektrima se uočava smanjenje intenziteta emisije, dok vrednosti vremena života rastu do 800 °C a zatim opadaju. Ispitivan je i uticaj koncentracije Eu^{3+} (1, 3, 5 i 7 at%) pri čemu je utvrđeno da se najjači intenzitet emisije dobija pri koncentraciji od 7 at%, dok sa povećanjem koncentracije Eu^{3+} vrednosti vremena života opadaju usled koncentracionog gašenja emisije.

Itrijum oksid dopiran trovalentnim jonima samarijuma pri ekscitaciji na 406 nm pokazuje karakteristične emisije na 578, 608 i 656 nm pripisane su prelazima $^4\text{G}_{5/2} \rightarrow ^6\text{H}_{5/2}$, $^6\text{H}_{7/2}$, i $^6\text{H}_{9/2}$, respektivno. Sa porastom temperature kao i u slučaju jona Eu^{3+} intenziteti emisije opadaju dok vrednosti vremena života rastu. Ispitivanjem uticaja koncentracije Sm^{3+} (0.1, 0.2, 0.5, 1 i 2 at%) dobijeni rezultati su pokazali da su najjači intenziteti karakteristika uzoraka 0.5 i 1 at% Sm^{3+} a najmanji intenzitet javlja se kod uzorka sa 0.1 at% Sm^{3+} , dok se vrednosti vremena života povećavaju sa smanjenjem koncentracije Sm^{3+} .

Merena je temperaturna zavisnost emisije na niskim temperaturama u opsegu od 10-300 K korišćenjem metode odnosa intenziteta. Ispitivani su sistemi Yb/Er dobijeni metodom sprej pirolize i hidrotermalnom metodom kao i sistemi Yb/Ho i Yb/Tm sintetisani metodom sprej pirolize. Najveće vrednosti osetljivosti dobijene su za uzorak sa Yb/Er 2, sintetisan hidrotermalnom metodom. U poređenju sa literaturnim podacima

svi ispitani uzorci pokazali su zavidne vrednosti osetljivosti pa možemo reći da su pogodni za aplikaciju kao niskotemperaturni senzori.

Dobijene strukturne, morfološke i funkcionalne karakteristike neorganskih sistema na bazi itrijum oksida dopiranog jonima retkih zemalja pokazali su da su korišćenim metodama sinteze dobijeni materijali sa unapređenim optičkim svojstvima.

Dalja istraživanja biće usmerena ka ispitivanju i pronalaženju novih metoda sinteze, kao i na unapređenju postojećih. Takođe, moguće je ispitivanje up-konvertorskih procesa u nekim drugim matricama npr fluoridima. Unapređenje emisionih svojstava moguće je ostvariti inženjeringom kristalnog polja. U tom smislu posebno je interesantno kodopiranje jonima alkalnih metala kojima je moguće uticati na promene simetrije mesta u kojima se ugrađuju emisioni dopanti. Radiće se i na dizajniranju složenijih svetlosnih izvora, kao što je izvor bele svetlosti kombinovanjem više dopanata u jednoj čestici ili kombinovanjem čestica sa različitim dopantima.

BIOGRAFIJA

Dipl. ing. Vesna Lojpur je rođena 16.03.1984. godine u Mostaru, Bosna i Hercegovina. Osnovnu školu i Treću beogradsku gimnaziju završila je u Beogradu. Školske 2002/03 godine upisala je "Tehnološko-metalurški fakultet", Univerziteta u Beogradu, gde je u martu 2009. godine diplomirala na odseku za inženjerstvo materijala sa prosečnom ocenom 8.79 i ocenom 10 na diplomskom radu pod naslovom „*Ispitivanje uslova dobijanja nekoherentnih snopova optičkih vlakana*“. U oktobru 2009. godine upisala je doktorske studije na "Tehnološko-metalurškom fakultetu", Univerziteta u Beogradu, na katedri za konstrukcije i specijalne materijale pod rukovodstvom profesora Dr Radoslava Aleksića.

Od novembra 2009 do oktobra 2012. godine bila je zaposlena kao istraživač u Institutu tehničkih nauka SANU, dok od oktobra 2012. godine radi u Institutu za nuklearne nauke Vinča u grupi Dr Miroslava Dramićanina. Angažovana je na projektima OI172035 „Racionalni dizajn i sinteza biološki aktivnih i koordinacionih jedinjenja i funkcionalnih materijala, relevantnih u (bio)nanotehnologiji“, čiji je rukovodilac dr Ivan Juranić, redovni profesor Hemijskog fakulteta Univeziteta u Beogradu, i III45020 „Materijali redukovane dimenzionalnosti za efikasnu apsorpciju svetlosti i konverziju energije“, čiji je rukovodilac dr Jovan Nedeljković, naučni savetnik u Institutu za nuklearne nauke Vinča. U zvanje istraživač saradnik izabrana je 23. 04. 2012. godine.

Bibliografija

Kategorija M21 - Rad u vrhunskom međunarodnom časopisu

1. **V. Lojpur**, M. Nikolic, L. Mancic, O. Milosevic, M.D. Dramicanin, Up-conversion luminescence in Ho^{3+} and Tm^{3+} co-doped $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}^{3+}$ fined powders obtained through aerosol decomposition , *Optical Materials* 35 (2012) 38-44

2. **V. Lojpur**, M. Nikolic, L. Mancic, O. Milosevic, M.D. Dramicanin – *Ceramics International*, $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Tm and $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Yb}$, Ho powders for low temperature thermometry based on up-conversion fluorescence, *Ceramics Interational* 39 (2013) 1129-1134

3. **V. Lojpur**, L. Mancic, M.E. Rabanal, M.D. Dramićanin, Z. Tan, T. Hashishin, S. Ohara, O. Milosevic, Structural, morphological and luminescence properties of nanocrystalline up-converting $Y_{1.89}Yb_{0.1}Er_{0.01}O_3$ phosphor particles synthesized through aerosol route, *Journal of Alloys and Compounds*, doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.07.125>

4. Lidija Mančić, **Vesna Lojpur**, Bojan Marinković, Miroslav D. Dramićanin, and Olivera Milošević, Hydrothermal synthesis of nanostructured rare earth oxide – based phosphors, *Optical Materials* 35 (2013) 1817-1823

5. **Vesna M. Lojpur**, Phillip S. Ahrenkiel, and Miroslav D. Dramićanin, Color tunable up-conversion emission in $Y_2O_3:Yb^{3+}, Er^{3+}$ nanoparticles prepared by polymer complex solution method *Nanoscale letters* 2013 8:31 doi:10.1186/1556-276X-8-131

6. Lidija Mancic, **Vesna Lojpur**, Ignacio Barosso, Maria Eugenia Rabanal, Olivera Milosevic, Synthesis of Cerium Activated Yttrium Aluminate Based Fine Phosphors by an aerosol route, *European Journal of Inorganic Chemistry* 16 (2012) 2716-2724

7. Željka Antić, **Lojpur Vesna**, Marko G. Nikolić, Vesna Đorđević, Philip S. Ahrenkiel, Miroslav D. Dramićanin, Strong emission *via* up-conversion of $Gd_2O_3:Yb^{3+}, Ho^{3+}$ nanopowders co-doped with alkali metals ions, *Journal of Luminescence*, Accepted

Kategorija M22 - Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. **V Lojpur**, M G Nikolić, M D Dramićanin, L Mančić, O Milošević, The low temperature effects on up-conversion emission of Er^{3+}/Yb^{3+} co-doped Y_2O_3 *Physica Scripta* 2013 Article in Press

2. I. Dugandzic, **V. Lojpur**, L. Mancic, M.Dramicanin, T.Hashishin, Z.Tan, S. Ohara, O.Milosevic, Aerosol route as a feasible bottom-upchemical approach for up-converting phosphor particles processing, *Advanced Powder Technology* 2048/10.1016/j.appt.2013.02.011, 2013 Article in Press

3. M G Nikolić, **V Lojpur**, Ž Antić and M D Dramićanin, Thermographic properties of Eu^{3+} -doped $(Y_{0.75}Gd_{0.25})_2O_3$ nanophosphor, *Physica Scripta* 87 (2013) 05573

Kategorija M23 - Međunarodni časopis domaćeg izdavača

1. **Vesna Lojpur**, Željka Antić, Radenka Krsmanović, Mina Medić, Marko G. Nikolić and Miroslav D. Dramićanin, Thermographic properties of Eu^{3+} and Sm^{3+} doped Lu_2O_3 nanophosphor *Journal of Serbian Chemical Society* 16 (2012) 2716-2724

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Весна Лојпур

број индекса 4010/09

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Синтеза и својства извора светлости на бази итријум-оксида допираних јонима ретких земаља

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

Потпис докторанда

У Београду, 1.07.2013 год.

Vesna Lojpur

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Весна Лојпур

Број индекса 4010/2009

Студијски програм Инжењерство материјала

Наслов рада Синтеза и својства извора светлости на бази итријум-оксида допираних јонима ретких земаља

Ментор Проф. Др Радослав Алексић

Потписани/а Весна Лојпур

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 1.07.2013 год.

Vesna Lojpur

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Синтеза и својства извора светлости на бази итријум-оксида допираних јонима ретких земаља

која је моје ауторско дело.

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

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

① Ауторство

2. Ауторство - некомерцијално

3. Ауторство – некомерцијално – без прераде

4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима

5. Ауторство – без прераде

6. Ауторство – делити под истим условима

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

Потпис докторанда

Vesna Lojpur

У Београду, 1.07.2013. год.
