

УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ ДЕПАРТМАН ЗА ФИЗИКУ



# СИНТЕЗА И КАРАКТЕРИЗАЦИЈА YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb ЗА ФОТОЛУМИНЕСЦЕНТНУ КОНВЕРЗИЈУ ЕНЕРГИЈЕ

-мастер рад-

Ментор:

Др Тамара Иветић

Кандидат: Борис Бањац

Нови Сад, 2022.

Магдалени и Таини, за сво време које нисам провео са њима...

Захваљујем свим колегама и професорима који су учествовали у изради овог мастер рада, свим професорима на студијском програму мастер студија без кога овај мастер рад не би био могућ, а посебну захвалност дугујем ментору Др Тамари Иветић која је својим знањем и безусловном помоћи показала прави пример менторства и колегијалности.

Нови Сад 27.10.2022.

Борис Бањац

# Садржај

| 1. Увод  |
|--|
| 1.1. Фотолуминесценца и конверзија енергије навише3                        |
| 1.2. Циљ истраживања   |
| 2. Теоријски део9  |
| 2.1. Фотолуминесцентни материјали за конверзију енергије9                  |
| 2.1.1. Фосфорне матрице, активатори и сензитизатори9                       |
| 2.1.2. Материјали на бази итријим-ниобијум оксида за конверзију енергије11 |
| 2.2. Синтеза фотолуминесцентних материјала12                               |
| 2.2.1. Механохемијска метода 13  |
| 2.2.2. Метода сагоревања14   |
| 3. Експериментални део15   |
| 3.1. Синтеза YNbO <sub>4</sub> :Er,Yb15                                    |
| 3.2. Дифракција Х-зрака16  |
| 3.3. Електронска микроскопија18  |
| 3.4. Фотолуминесцентна спектроскопија19                                    |
| 4. Резултати и дискусија21   |
| 4.1. Рендгеноструктурна анализа YNbO4:Er,Yb21                              |
| 4.2. Микроструктурне карактеристике YNbO <sub>4</sub> :Er,Yb23             |
| 4.3. Фотолуминесцентна својства YNbO <sub>4</sub> :Er,Yb28                 |
| 5. Закључак  |
| 6. Литература  |

# 1. Увод

#### 1.1. Фотолуминесценца и конверзија енергије навише

Приче о светлећим драгуљима и камењу познате су још од најранијих времена и у већини случајева настала светлост није последица емисије него рефлексије светлости. Болоњски камен (BaSO<sub>4</sub>), откривен 1603. год., који након жарења прелази у BaS и светли након излагања светлости, као и бели фосфор, откривен 1669. год., који емитује светлост у контакту са кисеоником (испољава хемилуминесценцу) сматрају се првим материјалима кориштеним у проучавању фотолуминесцентних феномена (слика 1). Елхард Видеман (*Eilhard Weidemann*) је 1888. год. описао феномен луминесценце као антитезу усијању, први је увео термин луминесценца и класификовао ову појаву према начину побуђивања у шест врста [1]. Та подела се и данас користи по којој се луминесценца дели на:

- фотолуминесценцу,
- термолуминесценцу,
- електролуминесценцу,
- кристалолуминесценцу,
- триболуминесценцу и
- хемилуминесценцу.



Слика 1. Фотолуминесценца – примери, горе лево и десно: вилемит- цинк силикатни минерал у природном и флуоресцентном светлу [2]; доле лево: Noctiluca scintillans-алге које цветају дуж морске обале у Хонг Конгу - AP Photo/Kin Cheung [3]; и доле десно: луминесцентни прахови под ултраљубичастим зрачењем [4].

Код процеса фотолуминесценце се прво апсорбује упадна светлост а затим емитује луминесцентна светлост чији се спектар разликује од спектра апсорбоване светлости. Луминесцентна светлост има већу таласну дужину (мању фреквенцију) од светлости која изазива луминесценцу. Код гасова и течности, луминесцентна светлост истовремено са престанком осветљавања тела нестаје (флуоресценца) док се код чврстих тела трајање луминесцентне светлост продужава на неколико минута па чак и на неколико сати (фосфоресценца). Фотолуминесценца неких гасова и течности се може посматрати и без спектроскопских уређаја. Ако се светлост пропусти кроз петролеј или раствор кинина, јасно се уочава траг снопа светлости. На овом примеру голим оком се може видети да се боја упадне светлости разликује од боје пропуштене светлости.

Анализом спектра фотолуминесцентне светлости добијају се важне информације о својствима и структури атома и молекула тако да фотолуминесцентни феномен има велику важност и примену у науци и техници.

Повратак из побуђеног у основно стање луминесцентног молекула се дешава на различите начине. Апсорбована енергија (светлост) се претвара у топлоту када побуђени молекули губе вишак енергије у сударима са молекулима околине у тзв. нерадијативним прелазима. Други начин деекситације представљају радијативни прелази када се апсорбована енергија емитује најчешће у облику светлости која се одликује већим таласним дужинама тј. мањим енергијама него апсорбована светлост. Код неких побуђених атома карактеристична је појава емитоване светлости краће таласне дужине, односно, веће енергије него што је апсорбована светлост. То је феномен конверзије енергије навише (енг. *upconversion*). Енергија емитована радијационим прелазима се предаје околини у виду светлосног зрачења које напушта материју и може се детектовати. Механизам фотолуминесценце врло лепо објашњава дијаграм Јаблонског. Пољски физичар Александар Јаблонски (*Aleksander Jabłoński*) је предложио графички дијаграм за појашњење механизма фотолуминесценце у молекулским системима (органским фосфорима). У ту сврху најпре је дефинисао молекулску мултиплетност као:

$$M = 2S + 1 \tag{1.1}$$

где је *S* спински квантни број молекула и представља суму свих спинова електрона у молекулу. За молекуле са парним бројем електрона важи да је S = 0, када је мултиплетност молекула једнака јединици и такво стање се назива синглетно. Основно синглетно стање се означава са  $S_0$ , док су  $S_1$  и  $S_2$  ознаке за прво и друго ексцитовано синглетно стање. Један електрон може да обрне спин у ексцитованом молекулу и тада је S = 1 а мултиплетност

4

молекула је три. То је триплетно стање и оно је са најнижом енергијом и ознаком  $T_1$ . Код молекула са непарним бројем електрона основно стање је дублетно (2S = 1, M = 2) [5]. На дијаграму Јаблонског (слика 2) приказана су електронска и вибрациона стања молекула.



Слика 2. Дијаграм Јаблонског [6].

Како је већ речено, у процесу луминесценце супстанца емитује фотон који је најчешће ниже енергије од енергије апсорбованог фотона што се у спектрима детектује као Стоксово померање. Међутим, у неким случајевима може доћи и до емисије фотона више енергије од апсорбоване а такви процеси се једним именом називају конверзија енергије навише (енг. *upconversion*). Материјали који испољавају овај феномен налазе различите примене у зависности од врсте и механизма конверзије.

Управо по механизму којим се конверзија дешава процеси конверзије енергије навише се деле на неколико врста. Постоје једнофотонски и вишефотонски процеси који укључују један фотон (енг. *single-photon*) или више фотона (енг. *multi-photon*).

Најпознатији једнофотонски процес је анти-Стоксова емисија где се апсорбује један фотон а емитује фотон више енергије. Повећање енергије емитованог фотона

најчешће потиче од вибрација решетке на рачун једног или више фонона. Овако добијене траке анти-Стоксове емисије најчешће се испитују у Раман спектроскопији јер се јављају на тачно одређеним енергијама фонона структурне решетке матрице. Код више-фотонских процеса, два или више апсорбованих фотона се конвертују у један емитовани фотон који има знатно вишу енергију. На слици 3 приказане су различите врсте процеса конверзије навише. Стрелице навише (наниже) представљају прелазе ексцитације (емисије), хоризонталне испрекидане линије су виртуелни нивои, а тачкасте линије представљају нерадијативне процесе трансфера енергије.



Слика 3. Идеализована шема енергетских нивоа код различитих процеса конверзије навише: (1) анти-Стоксова Раман емисија; (2) апсорпција два фотона; (3) стварање другог хармоника; (4) кооперативна луминесценца; (5) кооперативна сензитизација; (6) апсорпција са ексцитованог стања; (7) конверзија навише трансфером енергије; (8) конверзија навише трансфером енергије сензитизатора [7].

Код процеса анти-Стоксове емисије (слика 3.1) побуђује се више вибрационо стање основног електронског стања, а након апсорпције фотона дешава емисија са неког виртуелног ексцитованог стања на реално основно стање. Енергија емисије је виша од енергије ексцитације, и та разлика се узима као показатељ фононског спектра материјала.

Процес апсорпције два фотона (енг. *two-photon absorption*, TPA) настаје када енергија једног фотона није довољна да премости оптичку баријеру док енергија два фотона јесте (слика 3.2). Два апсорбована фотона не морају бити са истим таласним

дужинама али то је ипак најчешћи случај. ТРА процес је мање ефикасан од апсорпције једног фотона, и зато је потребна знатно интензивнија ексцитација.

Код процеса стварање другог хармоника (енг. second harmonic generation, SHG) једино је основни ниво стваран док су екситовани и интермедијерни нивои виртуелни (слика 3.3). Два ексцитујућа фотона у овом процесу треба да имају исте фреквенције и таласне дужине, тј. да су кохерентни. Јачина осцилатора за овај прелаз је веома мала због услова симултане апсорпције два фотона, ексцитовано стање је виртуелно а време живота једнако нули.

Код процеса кооперативне луминесценце (енг. *cooperative luminescence*), који је приказан на слици 3.4, два различита активна јона узастопно апсорбују два фотона и прелазе у побуђено стање. Након тога оба јона се истовремено враћају у своја основна стања емитујући један фотон са збирном енергијом. Емисија се дешава са виртуелног стања па је вероватноћа емисије кооперативне луминесценце прилично мала. Два активна јона не морају бити исте врсте нити у истом ексцитованом стању иако је то најчешћи случај. Ако јони у побуђеним стањима имају време живота  $\tau_1$  и  $\tau_2$ , тада је време живота њихове кооперативне луминесценце  $\tau_{coop}$  дато једначином:

$$\tau_{coop} = (\tau_1^{-1} + \tau_2^{-1})^{-1}$$
 1.2

Кооперативна сензитизација (слика 3.5) је процес где се два различита активна јона побуђују узастопним апсорбовањем два фотона. Енергија ексцитованих јона преноси се на други јон и побуђују га у стање дефинисано сумом енергија два апсорбована фотона. Коначно побуђено стање је реално за разлику од побуђеног стања у току процеса кооперативне луминесценце што чини кооперативну сензитизацију знатно ефикаснијим процесом где јони који апсорбују фотоне не морају бити исте врсте.

Највећу ефикасност од процеса конверзије енергије навише имају апсорпција са ексцитованог стања (енг. *excited state absorption*, ESA) (слика 3.6), конверзија навише трансфером енергије (енг. *energy transfer upconversion*, ETU) (слика 3.7) и конверзија навише трансфером енергије сензитизатора (енг. *senzitized energy transfer upconversion*, SETU) (слика 3.8). Ови процеси конверзије навише зависе од стварног интермедијерног стања. Интермедијерно стање мора имати коначно време живота довољно дуго да би се омогућила друга ексцитација истог електрона са једног побуђеног на више побуђене нивое. То је остварљиво ако је време живота интермедијерног ексцитованог стања најмање 1 µs. Сви релевантни нивои у овим процесима су реални па није потребна велика снага ексцитације. Експериментално је добијено да се за ове процесе користе од 5 до 10

редова величина мање снаге него снаге потребне за апсорпцију два фотона или стварање другог хармоника. Некада се различити механизми конверзије навише истовремено дешавају када су њихови ефекти међусобно условљени некад и појачани међусобним дејством [8].

#### 1.2. Циљ истраживања

Циљ истраживања у оквиру овог мастер рада је најпре, проналажење оптималних услова за добијање нанокристалних прахова итријум-ниобијум оксида (YNbO<sub>4</sub>) допираног различитим јонима ретких земаља (ербијума  $Er^{3+}$  и итербијума  $Yb^{3+}$ ) реакцијама у чврстој фази, комбиновањем механохемијске и методе сагоревања. Други циљ, односи се на испитивање структурних, морфолошких и оптичких својстава синтетисаних материјала најсавременијим техникама карактеризације и утврђивање најважнијих својстава синтетисаног материјала од важности за луминесцентну примену. Посебна пажња је била усмерена на анализу емисије видљиве светлости која потиче од јона оптичких активатора (Er<sup>3+</sup>) уграђених у структуру матричног материјала (YNbO<sub>4</sub>) као резултат конверзије енергије навише и преноса енергије сензитизатора (Yb<sup>3+</sup>) након побуђивања блиском инфрацрвеном светлошћу (980 nm). Сумарно, најважнији циљ било је добијање нано праха итријум-ниобијум оксида допираног јонима ретких земаља који је по својим емисионим својствима (положај емисионих трака и време живота емисионих прелаза), структуром (нанокристалиничност и монофазност) и морфологијом (величина и облик честица) конкурентан већ постојећим луминесцентним материјалима за конверзију енергије навише.

У уводном и теоријском делу овог мастер рада приказане су теоријске основе процеса фотолуминесценце уз осврт на неке оптичке карактеристике јона ретких земаља. Описане су механохемијска и метода сагоревања чија је комбинација коришћена за добијање луминесцентног итријум-ниобијум оксидног нанопраха. У експерименталном делу су приказане експерименталне технике коришћене за карактеризацију структурних, морфолошких и луминесцентних својстава добијеног материјала и детаљи кориштене комбиноване механохемијске и методе сагоревања за синтезу итријум-ниобијум оксидног нанопраха за конверзију енергије. У одељку о резултатима и дискусији презентовани су и објашњени, а у закључку сумирани сви добијени резултати истраживања.

# 2. Теоријски део

#### 2.1. Фотолуминесцентни материјали за конверзију енергије

#### 2.1.1. Фосфорне матрице, активатори и сензитизатори

Фосфори су једињења – материјали које показује феномен луминесценције, тј. емитују светлост када су изложени некој врсти енергије зрачења. Фосфори који се користе у комерцијалне сврхе су најчешће неорганска једињења, у облику праха или танких филмова који садрже луминесцентне јоне – активаторе у количини од 0.01 до 10 мол. %.

Најважније мерљиве оптичке карактеристике фосфора су:

- спектрална дистрибуција енергије емисије (емисиони спектар),

- спектрална дистрибуција енергије спектра побуђивања (ексцитациони спектар једнак апсорпционом у једноставним случајевима), и

- однос брзине радијативних и нерадијативних прелаза у основно стање (мера ефикасности фосфора) [8].

Фосфорни материјали се састоје од кристалне решетке матричног материјала и јона активатора уграђеног у структуру матрице. Активатор апсорбује упадно зрачење и прелази у побуђено стање након чега се враћа у основно стање на два начина, радијативном емисијом или нерадијативним прелазима. На слици 4 дата је шема једне такве матричне решетке са луминесцентним јоном. Нерадијативне процесе треба свести на минимум да би фосфор био ефикасан. Понекад се у матрицу фосфора додају и јони који не емитују светлост али побољшавају луминесценцу (јони сензитизатора) тако што ефикасно апсорбују зрачење и такозваним процесом трансфера енергије предају енергију јонима активатора побољшавајући ефикасност луминесцентне емисије. За ефикасну емисију конвезије навише обично се користе Yb<sup>3+</sup> јони као сензитизатори емисија  $Er^{3+}$ , Tm<sup>3+</sup>, Ho<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup> и Dy<sup>3+</sup> јона активатора уграђених у различите матричне структуре.



Слика 4. ЕМ.-емисија; EXC.-екситација; А-активатор; N.R.-нерадијативни прелаз на основно стање [9].

Најефикаснијом матрицом за активацију јона ербијума и итербијума сматра се једињење NaYF<sub>4</sub> због ниске енергије фонона кристалне решетке, ниске снаге потребне за побуђивање и добре ефикасности на собној температури. Као матрице за активирање празеодијум и неодијум јона ретких земаља, користе се флуоридна германатна стакла у балк облику и облику оптичких влакана, док ласери, која се данас највише користе за конверзију навише, садрже ZrF<sub>4</sub>-BaF<sub>2</sub>-LaF<sub>3</sub>-AlF<sub>3</sub>-NaF влакна допирана Tm<sup>3+</sup> и LiYF<sub>4</sub> допиран Er<sup>3+</sup>, Yb<sup>3+</sup> али и Pr<sup>3+</sup> јонима. Најатрактивни фосфори за конверзију навише са прелазним металом (Ni<sup>2+</sup>) као активатором имају MgF<sub>2</sub> као матрицу [5].

Јони ретких земаља и прелазних метала као и молекуларни анјони као што су волфраматне и ванадатне групе представљају типичне активаторе фосфорних материјала. Активатори се додају у количини реда величине од свега неколико атомских процената тако да међусобна интеракција тих јона остаје занемарљива. Најпознатији конвертујући фосфори садрже тровалентне јоне ретких земаља као активаторе (празеодијум  $Pr^{3+}$ , неодијум  $Nd^{3+}$ , ербијум  $Er^{3+}$ , тулијум  $Tm^{3+}$  и итербијум  $Yb^{3+}$ ) јер ови јони поседују више метастабилних електронских нивоа и могућност побуђивања различитим енергијама, нарочито у блиској инфрацрвеној области када се користе јефтина LED светла за побуду [5]. Поред јона  $Ni^{2+}$  за активацију конверзије навише у MgF<sub>2</sub> матрици, од прелазних метала користе се и јони  $Mn^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Ti^{2+}$ ,  $Re^{4+}$ ,  $Os^{4+}$ ,  $Mo^{3+}$  као активатори у кристалним матрицама различитих халида (флуорида, хлорида, бромида, јодида), као нпр. у CsPbBr<sub>3</sub>, YCl<sub>3</sub>-ErCl<sub>3</sub>-PbCl<sub>2</sub>-KCl, BaCl<sub>2</sub>, YBr<sub>3</sub> итд.. Интересантни и остварљиви фосфори за конверзију навише су и фосфори допирани комбиновањем јона ретких земаља и прелазних метала што омогућава иновативне кооперативне механизме конверзије навише.

Уклањањем електрона из спољашњих 4s орбитала неутралних атома формирају се јони прелазних метала. На тај начин се формирају јони 3d конфигурације. Код ових јона 3d орбитале су великих радијуса и изложене су утицају околних атома матрице. Остављајући оптички активне 4f орбитале унутар попуњених 5s и 5p љуски уклањају се 6sелектрони чиме се формирају јони ретких земаља. Пошто су 5s и 5p љуске малог радијуса делом су заштићене од спољашњег утицаја атома матрице. Јони ретких земаља задржавају сличне оптичке карактеристике у кристалној решетки различитих матричних материјала, док су оптичке карактеристике јона прелазних метала у многоме зависне од кристалне структуре матричног материјала и значајно се разликују у односу на слободне јоне. Због наведеног, емисиони спектри фосфора допирани јонима ретких земаља се састоје од уских, оштрих трака, док фосфори допирани јонима прелазних метала дају спектре широких трака [6].

Успешна примена луминесцентних материјала у већини случајева захтева високу чистоћу матричног једињења и хомогену расподелу активатора који поседује енергетске нивое који одговарају нивоима јона сензитизатора за ефикасан трансфер енергије.

#### 2.1.2 Материјали на бази итријум-ниобијум оксида за конверзију енергије

Итријум-ниобијум оксид (YNbO<sub>4</sub>) припада групи самоактивирајућих фосфора који садрже тетраедарске метал-оксидне групе са јонима прелазног метала, као што су нпр.  $NbO_4^{3-}$ ,  $WO_4^{3-}$ ,  $MoO_4^{3-}$ ,  $VO_4^{3-}$  групе, и привлаче велику пажњу због успешне примене у технологији производње различитих врста монитора. Фотолуминесценција у овим тетраедарским групама потиче од преноса наелектрисања једног електрона са кисеоника на празну d орбиталу централног металног јона. YNbO<sub>4</sub> се доста примењује за дисплеје који интензивирају рендгенско зрачење. YNbO4 има енергетски процеп од 4,3 eV [10] и показује самоактивирајућу интензивну емисију плаве светлости на око 410 nm под рендгенском и ултраљубичастом ексцитацијом [11-12]. Нажалост, луминисцентна својства YNbO<sub>4</sub> и YNbO<sub>4</sub> допираног јонима ретких земаља (Eu<sup>3+</sup>, Tb<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Tm<sup>3+</sup> итд.) су дуго била занемарена у истраживачким круговима [13-15]. Информације о овој врсти фосфора су дуго биле ограничене на резултате само неколико истраживања [16-19]. Тек у неким детаљно испитана скорашњим истраживањима cy фотолуминесцентна И катодолуминизентна својства  $YNbO_4$  допираног  $Eu^{3+}$  или  $Tb^{3+}$  као и релевантни луминесцентни механизми [10] али и утицај неких других јона као на пример утицај Luдопирања на луминесцентна својства  $YNbO_4$ : Eu<sup>3+</sup> фосфора [20]. Такође, познато је да увођење Ві<sup>3+</sup> у YNbO<sub>4</sub> матрицу изазива црвени помак луминесцентне емисије јер 6*s* електрон  $Bi^{3+}$  прелази на *d* орбиталу  $Nb^{5+}$  јона омогућавајући тако трансфер наелектрисања са метала на метал и формирајући нови нижи емисиони ниво [21]. Детаљне анализе емисионе зависности YNbO<sub>4</sub> допираног Eu<sup>3+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Dy<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup> johuma од температуре показале су да овај материјал има велики потенцијал за примену као термографски фосфор, тј. за процену температуре на основу спектралних карактеристика у посматраном температурском интервалу [22-23].

Итријум-ниобијум оксид кристалише у моноклиничној  $\beta$ -фергусонитној кристалној структури са просторном групом симетрије C2/c (бр. 15, Z = 4) [15]. У овој структури, Y<sup>3+</sup> катјони су 6 и 8 координисани кисеоником, док Nb<sup>5+</sup> катјони имају доста поремећену 6 (4

+ 2) кисеоничну координацију. YNbO<sub>4</sub> спада у групу од неколико једињења ретких земаља за које је утврђено да поседују доста поремећену тетраедарску координацију атома ниобијума. Утврђено је да порастом температуре прелази са октаедарских на тетраедарске положаје настају услед разбијања везе између атома ниобијума и два даља атома кисеоника што доводи до настанка тетраедарске координације. Сматра се да су управо ниобатне групе у матрици YNbO<sub>4</sub> узрок појаве плаве емисије кад су активиране рендгенским зрацима јер делују као флуоресцентни центри. Моноклинична структура YNbO<sub>4</sub> је представљен на слици 5.

Итријум-ниобијум оксид се обично синтетише реакцијама у чврстом стању када се прекурсори мељу у кугличном млину неколико десетина сати [24-25] а у последење време синтетише се и хидротермалном [26] и сол-гел методом [10].



Слика 5. Моноклинична YNbO<sub>4</sub> структура [15].

#### 2.2. Синтеза фотолуминесцентних материјала

Генерално, фосфори се добијају традиционалним механохемијским методама синтезе у чврстој фази. Полазне компоненте се мешају, мељу и сатима калцинишу на високим температурама. Овде се реакције одвијају између чврстих честица па је добијање материјала ограничено дифузијом атома или јонских врста кроз реактант и производ. Овај процес захтева више понављања млевења и термичког третмана што за резултат има добијање нехомогеног материјала са великим честицама и могуће присуство нечистоћа и дефеката што штети луминесцентној ефикасности. У циљу превазилажења ових потешкоћа у последње две деценије све више се користе и тзв. "меке хемијске методе" (енг. *soft chemical methods*) синтезе или комбинација традиционалне методе и меких хемијских метода. Најчешће меке хемијске методе за синтезу луминесцентних материјала су хидротермална метода, сол-гел метода, хомогено таложење, метода распршивања, метода сагоревања и др. [5].

#### 2.2.1. Механохемијска метода

Механохемијска метода синтезе у чврстој фази подразумева довођење две или више супстанци које су у чврстом стању у близак контакт да би дошло до хемијске реакције и настанка новог хемијског једињења (слика 6) [27]. Овај процес се одвијају у три фазе:

- 1. Успостављање физичког контакта којим се иницира интеракција спољашњих електронских орбитала атома супстанци које учествују у процесу,
- 2. Активација површине (настанак активних центара), и
- Запреминска интеракција која зависи од количине атома који ступају у интеракцију на контактним површинама.

Механичком енергијом, најчешће кориштењем кугличних млинова (слика 7), нарушава се кристална структура полазних реактаната, настају пукотине и повећава се контактна површина. Приликом судара долази и до појаве такозваних врућих тачки које се јављају на местима где пораст температуре због судара доводи до деформације и појаве топљења. Карактеристично време трајања врућих тачки је реда величине  $10^{-7}$  s што није довољно за успостављање термичке равнотеже, након тога долази до релаксационих процеса који трају  $10^{-6}$  s и дуже. Механохемијско процесирање у кугличним млиновима зависи од великог броја параметара. За сваки појединачни систем потребно је експериментално утврдити адекватан однос брзине и времена млевења, величину куглица, однос масе куглица према маси полазног праха, испуњеност посуде, температуру млевења, реагенсе за контролу процеса, атмосферу итд.



Слика 6. Шематски приказ механохемијске синтезе у кугличном млину [27].



Слика 7. Шематски приказ механичког процесирања праха у кугличном млину [27].

Често је потребно након механохемијске активације полазних прахова и додатно загревање у пећи, али на температурама које су доста ниже од температуре добијања једињења без активације површине, и у доста краћем временском интервалу за постизање потпуне реакције полазних компоненти без заосталих фаза у систему (слика 6).

#### 2.2.2. Метода сагоревања

Метода сагоревања је иновативна метода синтезе за добијање катализатора, легура, композитних и нанокристалних материјала. У процесу сагоревања брзине загревања су велике а време реакције кратко. Ова метода је због својих особености и једноставности веома атрактивна јер се брзим и енергетски ефикасним поступком добијају високо-чисти материјали у поређењу са материјалима који се добијају класичним методама синтезе [5]. Сагоревање се може одвијати у класичној пећи, микроталасној пећи и сл. Сагоревању

претходи додавање тзв. горива у реакциону смешу. Горива су супстанце које убрзавају реакције полазних прекурсора. Приликом реакције сагоревања прекурсорска смеша се дехидратизује и разлаже у пламену и ослобађања се велика количина гасова а резултујући продукти се добијају у виду волуминозног и ваздушастог праха. Метода сагоревања производи нуклеусе жељене кристалне фазе са значајно мањом количином утрошене енергије. Топлота хемијске реакције се ослобађа у свакој тачки материјала равномерно, за разлику од реакција у класичним пећима без сагоревача где се неједнако загрева материјал и ствара много више дефеката у структури. Применом методе сагоревања могу се добити материјали униформније микроструктуре, равномерније расподеле допаната са мање дефеката који лоше утичу на луминесцентна својства материјала [5].

# 3. Експериментални део

Експериментални део овог рада подразумевао је синтезу узорка итријумниобијум оксида без допаната (YNbO<sub>4</sub>) и итријум-ниобијум оксида допираног јонима ретких земаља, ербијума и итербијума (YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb) и њихову рендгеноструктурну, морфолошку и оптичку карактеризацију. У овом одељку, објашњене су основне поставке методе синтезе и метода карактеризације са појединостима о кориштеним уређајима.

#### 3.1. Синтеза YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb

Нанокристални прахови итријум-ниобијум оксида синтетисани су комбинованом механохемијском и методом сагоревања. Синтетисана су два узорка, референтни узорак без допирања (YNbO<sub>4</sub>) и узорак допиран јонима ретких земаља (YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb). Као полазне компоненте у синтези кориштени су итријум-оксид (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,Sigma-Aldrich) и ниобијум-оксид (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Alfa-Aesar) и прекурсори јона ретких земаља, ербијум-оксид (Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sigma-Aldrich) и итербијум-оксид (Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Alfa-Aesar). Ради убрзавања реакције између полазних прекурсора у чврстом стању за сагоревање је коришћен натријум-сулфат дека-хидрат (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>×10H<sub>2</sub>O, Alfa-Aesar) у количини од 7 масених % од укупне смеше. Као течна фаза за дисперговање полазних прахова кориштен је етанол (Aethanolum absolute, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH, Sigma-Aldrich). Хемијска реакција синтезе приказана је следећом једначином:

$$Y_2O_3 + Nb_2O_5 \rightarrow 2YNbO_4$$
 3.1

из које се види да је потребна једнака полазна количина итријум-оксида и ниобијумоксида. Шема поступка синтезе дата је на слици 8. Одмерене одговарајуће количине полазних оксида дисперговане су у етанолу и мешане у трајању од четири сата у млину (Retsch PM100) при брзини од 100 обртаја у минути са куглицама пречника 5 mm од цирконијум-оксида (ZrO<sub>2</sub>) и у посуди од ZrO<sub>2</sub> запремине 50 ml при стандардном односу масе куглица и масе праха (енг. *ball-to-powder ratio*, BPR) од 10:1. Јони ретких земаља (ербијум  $Er^{3+}$  и итербијум Yb<sup>3+</sup>) су додати у смешу полазних прахова у количини од укупно 3 атомска процента (ат.%) у односу на атоме итријума. Количина додатог ербијума била је 1 ат.% а итербијума 2 ат.%. Претпостављено је да допантни атоми замењују атоме итријума у структури итријум-ниобијум оксида на основу вредности ефективног јонског радијуса атома  $Er^{3+}$  (0,89 Å) и Yb<sup>3+</sup> (0,868 Å) који су једино мањи од ефективног јонског радијуса Y<sup>3+</sup> јопа (0,9 Å) у структури YNbO<sub>4</sub>. Након мешања у млину смеша прахова је осушена на ваздуху па онда загревана у пећи на температури од 1200 °C, четири сата. На крају, добијени прах је испран дестилованом водом уз центрифугирање на 4000 обртаја/мин у трајању од 10 минута и осушен на ваздуху.



Слика 8. Шема синтезе.

### 3.2. Дифракција Х-зрака

Рендгенска дифракција (енг. *X-Ray Diffraction*, XRD) је експериментална техника која користи дифракцију *X*-зрака таласних дужина реда величине периода кристалне решетке. Ова метода је недеструктивна и служи за квалитативну анализу узорка, али је могуће поред идентификације присутних кристалних фаза израчунати и параметаре који карактеришу јединичну ћелију структуре и проценити удео различитих фаза. Сноп *X*-зрака који је монохроматизован посебним апсорпционим филтрима или монокристалним

монохроматорима, пада на узорак и дифрактује се на кристалној решетки (слика 9) према Браговом закону:

$$2d\sin\theta = \lambda$$
 3.2

где је d међураванско растојање,  $\lambda$  таласна дужина X-зрака, а  $\theta$  упадни угао X-зрака у односу на кристалографску раван. Осетљиви сцинтилациони бројач има улогу детектора. Директно прецизно мерење свих интензитета могуће је преко јонизације коју изазивају фотони расејаних X-зрака. Сноп се системом пукотина колимише ка узорку. Узорак у облику пресоване таблете на специјалном носачу се може обртати различитим брзинама око осе нормалне на правац упадног снопа. Сцинтилациони бројач се креће синхроно са обртањем узорка али са двоструко већом угаоном брзином. Ово је неопходно јер се из основних поставки Браговог модела дифракције види да је актуелно мерење под двоструко већим углом 2 $\theta$  у односу на угао између кристалографске равни и правца упадног зрака чија је вредност  $\theta$ .



Слика 9. Шематски приказ дифрактометра са обележеним најбитнијим деловима [27].

Величину кристалита испитиванох материјала могуће је одредити из Шерерове формуле по једначини:

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$
 3.3

где је λ таласна дужина *X*-зрака, β ширина дифракционог пика на половини његове висине, θ упадни угао *X*-зрака, а *К* корекциони фактор који зависи од облика кристала.

Мерења рендгенске дифракције за потребе овог мастер рада урађена су на инструменту Rigaku Smart Lab кориштењем Ni-филтрираног Cu  $K_{\alpha 1,2}$  зрачења при условима  $2\theta = 10^{\circ} - 80^{\circ}$ , кораком од  $0.02^{\circ}$  и брзином снимања од  $1^{\circ}$ / минути.

#### 3.3. Електронска микроскопија

Скенирајућа електронска микроскопија (енг. Scanning Electron Microscopy, SEM) даје тродимензионалну слику топографије површине испитиваног материјала у чврстом стању уз помоћ добро фокусираног снопа брзих електрона који се превлачи по површини узорка, "скенирајући" површину. На тај начин могуће је добити информације и о хемијском саставу испитиване површине (слика 10). Скенирајући електронски микроскоп може да ради са различитим увећањима (до чак увећања од 200.000 пута па и више) са резолуцијом и до неколико нанометара због чега је један од најчешће коришћених уређаја за карактеризацију површине чврстих материјала, а посебно оних нанометарских димензија. Између примарног електронског снопа и површине узорка јавља се врло сложена интеракција праћена низом феномена. Детектовање секундарних електрона, емитованих од стране К-орбитала атома узорка услед нееластичних судара са примарним електронима се користи као најчешћа техника. Електрони високе енергије настали услед еластичних судара са примарним електронима су повратно расејани електрони. На добијеним сликама површине између области са елементима различитог атомског броја јављају се значајни контрасти што је посебно изражено код тешких елемената (већег атомског броја) јер је вероватноћа повратног расејања код њих много већа. Електрони узорка могу да емитују и Х-зраке при повратку из побуђеног у основно стање. Ова појава је основа методе енергетске дисперзије X-зрака (енг. Energy-Dispersive X-Rays Spectroscopy, EDX или EDS), која је често могућа у склопу самог електронског микроскопа. На основу чињенице да су карактеристични за сваки елемент емитовани Хзраци при анализи дају податке о хемијском саставу површине узорка. Специјална кондензаторска сочива која користе магнетна и електростатичка поља служе да се коришћени сноп електрона фокусира. Носач на који је узорак смештен дозвољава померање у свим правцима, као и ротацију. Узорак мора бити електро-проводан, што се обезбеђује пресвлачењем површине танким слојем проводника, најчешће златом. У зависности од ефеката произведених интеракцијом примарног електронског снопа и

18

узорка користе се различити системи за детекцију. Секундарни електрони се детектују системом сцинтилатор-фотомултипликатор, након чега се сигнал конвертује у дигитални и даје тродимензионалну слику на екрану.

Мерења у склопу овог мастер рада урађена су на скенирајућем електронском микроскопу – SEM, типа JEOL JSM 6460 LV који поседује одговарајући додатак за мерење техником енергетске дисперзије *X*-зрака - EDS.



Слика 10. Шема рада СЕМ-а [27].

#### 3.4. Фотолуминесцентна спектроскопија

Фотолуминесцентна спектроскопија (енг. *Photoluminescence Spectroscopy*, PL) представља спектроскопску методу за анализу процеса луминесценце. Раније је напоменуто да се фотолуминесцентни спектар налази на већим таласним дужинама од апсорпционог спектра за исту супстанцу. Експериментална метода се састоји у снимању два типа спектара:

ексцитационог код кога се интензитет луминесценце посматра као функција
ексцитујуће таласне дужине на фиксној емисионој таласној дужини, и

 емисионог код кога се интензитет емисије посматра као функција таласне дужине емисије при фиксној ексцитујућој таласној дужини.

За испитивање фотолуминесцентних својстава итријум-ниобијум оксида кориштен је високорезолуциони луминесцентни спектрофотометарски систем FHR 1000 (Horiba Jobin Yvon) приказан на слици 11. Основне компоненте инструмента су извор зрачења, монохроматори, ћелија са узорком и детектори. За побуду је коришћен ОПО ласер (оптички параметарски осцилатор). Он се састоји од оптичког резонатора и нелинеарног кристала. Оптички параметарски осцилатор је осцилатор који ради у опсегу оптичких фреквенција. ОПО претвара улазни ласерски електромагнетни талас са фреквенцијом  $\omega_{\rm p}$  у два излазна таласа ниже фреквенције  $\omega_s$  и  $\omega_i$  помоћу другог реда нелинеарних оптичких интеракција. Збир енергија свих излазних фотона једнак је енергији улазног фотона. Два излазна таласа називају се Signal и Idler. Signal је талас са вишом фреквенцијом, док Idler има мању фреквенцију. Постоје два типа ОПО ласера, континуални и импулсни ОПО ласери. Једноструки монохроматор са жижном даљином од једног метра садржи две дифракционе решетке од 300 и од 1800 зареза по милиметру. Решетке се бирају зависно од резолуције која се жели постићи. Коришћењем дифракционе решетке од 1800 зареза добија се већа спектрална резолуција али неколико пута слабији сигнал. Улога детектора је да светлост преведе у електрични сигнал. Детектор је постављен под правим углом у односу на побудни сноп светлости. За мерење емисионих спектара и времена живота побуђених стања на температурама у интервалу 10-300 К може се користити и додатни детектор у виду фотомултипликатора хлађеног са Пелтије-овим елементом. И у делу за постављање узорка предвиђена је могућност монтаже расхладног система. У ту сврху користи се криостат са затвореним системом напуњен хелијумом што омогућава постизање минималне температуре од 9 К [5].



Слика 11. Високорезолуциони луминесцентни спектрофотометарски систем FHR 1000 (Horiba Jobin-Yvon) [5].

# 4. Резултати и дискусија

### 4.1. Рендгеноструктурна анализа YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb

Дифрактограми узорака YNbO<sub>4</sub> и YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb приказани су на слици 12 и 13 и упоређени са подацима за YNbO<sub>4</sub> по картици за идентификацију (JCPDS бр. 23-1486) [10]. Са дифрактограма се види да су синтетисани узорци добре кристаличности. Главна фаза у систему је моноклинична итријум-ниобијум оксидна фаза. Уочено је и мање присуство Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>×10H<sub>2</sub>O фазе (пикови означени звездицом на слици 12 и 13) по идентификационој картици JCPDS бр. 11-0647 као последица недовољног броја понављања процеса испирања и центрифугирања на крају синтезе (слика 8). Присуство Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>×10H<sub>2</sub>O као нечистоће није утицало на ефикасност луминесцентне емисије.



Слика 12. Дифрактограм референтног узорка YNbO4.



Слика 13. Дифрактограм узорка YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb.

Средња величина кристалита YNbO<sub>4</sub> фазе процењена из једначине 3.3 узимајући у обзир ширину најинтензивнијег дифракционог пика YNbO<sub>4</sub> који се јавља на 2θ = 28.7°. Добијене вредности су приказане у Табели 1.

| Узорак/Параметри         | Величина кристалита | Густина дислокација   | Микронапрезање |
|--------------------------|---------------------|-----------------------|----------------|
| YNbO <sub>4</sub>        | 35 nm               | 8,1 ×10 <sup>-4</sup> | 0,2267         |
| YNbO <sub>4</sub> :Er,Yb | 31 nm               | 10,4×10 <sup>-4</sup> | 0,2536         |

Табела 1. Структурни параметри YNbO<sub>4</sub>.

### 4.2. Микроструктурне карактеристике YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb

На сликама 14 и 15 приказане су морфолигије референтног и допираног праха итријум-ниобијум оксида. Кориштењем енергетске дисперзије Х-зрака урађена је квалитативна и квантитативна анализа хемијског састава добијених прахова. EDS техником мапирања проверен је квалитет допирања што је приказано на сликама 16-19.



Слика 14. SEM слике праха YNbO<sub>4</sub> на два различита увећања (горе лево-2000 пута, горе десно 5000 пута), и SEM са означеним величинама честица/агломерата (слике доле).



Слика 15. SEM слике праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb на два различита увећања (горе лево-2000 пута, горе десно 5000 пута) и SEM са означеним величинама честица/агломерата (слике доле).

Са SEM слика се види релативно униформна микроструктура прашкастих узорака са честицама - агломератима приближно једнаких величина од неколико микрометара (од 1,13 до 2,12 микрометара за референтни узорак, и од 1,06 до 3.15 микрометара за допирани узорак). Јони ретких земаља (допанти) не утичу на микроструктуру основног материјала (матрице) јер су у питању јако мале количине додатих јона што не утиче на фазни састав и јони се уграђују у структуру матричног једињења.

Спектри добијени квантитативном EDS анализом изабраних области (пинк квадрати), приказани на сликама 16 и 17, потврдили су квалитативно чистоћу оба синтетисана узорка (Табеле 2 и 3) са присуством свих елемената који потврђују хемијски састав. Квантитативна EDS анализа показала је успешност допирања и блискост са теоријским саставом кориштеним у синтези.



Слика 16. SEM слика (горе) и EDS спектар (доле) праха YNbO<sub>4</sub>.



Слика 17. SEM слика (горе) и EDS спектар (доле) праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb.

Табела 2. Квантитативна EDS анализа праха YNbO<sub>4</sub>.

| Елемент            | Ο     | Y     | Nb    | Укупно |
|--------------------|-------|-------|-------|--------|
| Масени удео (wt.%) | 26,82 | 29,51 | 43,67 | 100    |

Табела 3. Квантитативна *EDS* анализа праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb.

| Елемент              | Ο     | Y     | Nb    | Er   | Yb   | Укупно |
|----------------------|-------|-------|-------|------|------|--------|
| Масени удео (wt.%)   | 31,56 | 20,91 | 39,22 | 2,55 | 5,77 | 100    |
| Атомски удео (at. %) | 73,64 | 8,78  | 15,76 | 0,57 | 1,24 | 100    |

Хемијска хомогеност допираног узорка проверена је EDS техником мапирања. На слици 18 приказана је мапа елемената Y, Nb, O, Er i Yb где се види да су оптички активни

јони ербијума и итербијума хомогено распоређени што је предуслов за постизање добрих луминесцентних својстава материјала.



Слика 18. EDS мапе праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb: слика горе приказује део површине узорка на којој је урађено мапирање.

Квалитативан састав површине YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb узорка праха на којој је урађено EDS мапирање (слика 18) приказан је на слици 19.



Слика 19. SEM слика (горе) и EDS спектар (доле) са површине узорка YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb на ком је урађено мапирање.

### 4.3. Фотолуминесцентна својства YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb

Ербијум јон је један од најчешће кориштених јона за конверзију енергије навише јер поседује метастабилне нивое који се лако побуђују блиским инфрацрвеним зрачењем из јефтиних ласерских диода [5]. На слици 20 и 21 приказани су емисиони спектри допираног узорака при побуди од 980 nm.



Слика 20. Емисиони спектар праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb у видљивој области при ексцитацији  $\lambda_{e\kappa c}$ =980 nm.



Слика 21. Емисиони спектар праха YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb у блиској инфрацрвеној области при ексцитацији  $\lambda_{ekc}$ =980 nm (интензитет емисије је увећан 5 пута ради видљивости).

Спектар емисије YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb на собној температури под ексцитацијом од 980 nm показују две зелене и једну црвену траку у видљивој области и једну блиску инфрацрвену емисиону траку са веома ниским интензитетима (увећани пет пута на слици 21 ради видљивости) које настају конверзијом енергије навише. Ове емисионе траке потичу од процеса преноса енергије навише између Yb<sup>3+</sup> и Er<sup>3+</sup> јона и приписују се (<sup>2</sup> $H_{11/2}$ , <sup>4</sup> $S_{3/2}$ , <sup>4</sup> $F_{9/2}$ , и <sup>4</sup> $I_{9/2}$ )  $\rightarrow$  <sup>4</sup> $I_{15/2}$ , прелазима Er<sup>3+</sup> јона, како је означено на сликама 20 и 21.

Највероватнији механизам конверзије навише YNbO<sub>4</sub>:( $\text{Er}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ ) праха при побуди од 980 nm приказан је шематски на слици 22. Како се спектрална област  ${}^{2}F_{7/2} \rightarrow {}^{2}F_{5/2}$ прелаза јона Yb<sup>3+</sup> преклапа са регионом  ${}^{4}I_{15/2} \rightarrow {}^{4}I_{11/2}$  прелаза јона  $\text{Er}^{3+}$ , након побуђивања апсорпцијом са основног стања (енг. *ground state absorption*, GSA) јона сензитизатора (Yb<sup>3+</sup>) на  ${}^{2}F_{5/2}$  побуђени ниво, могућ је ефикасан трансфер енергије са Yb<sup>3+</sup> јона на  $\text{Er}^{3+}$  јон [5]. Јони  $\text{Er}^{3+}$  се побуђују на  ${}^{4}I_{11/2}$  ниво апсорпцијом са основног стања  ${}^{4}I_{15/2}$  (GSA), али и трансфером енергије са побуђеног нивоа Yb<sup>3+</sup> јона (енг. *energy transfer*, ET1 на слици 22). ET1 механизам је доминантнији јер Yb<sup>3+</sup> јони имају 10 пута већу апсорпциону моћ од Er<sup>3+</sup> јона при побуди од 980 nm. Побуђени Er<sup>3+</sup> јони на <sup>4</sup>*I*<sub>11/2</sub> нивоу се даље могу побудити до <sup>4</sup>*F*<sub>7/2</sub> нивоа апсорпцијом са ексцитованог стања (енг. *excited state absorption*, ESA) или трансфером енергије са ексцитованог стања Yb<sup>3+</sup> јона (ET2 на слици 22). Емитујући нивои Er<sup>3+</sup> јона (<sup>2</sup>*H*<sub>11/2</sub>, <sup>4</sup>*S*<sub>3/2</sub>, <sup>4</sup>*F*<sub>9/2</sub> и <sup>4</sup>*I*<sub>9/2</sub>) се достижу након тога нерадијативном релаксацијом (испрекидане кратке линије на слици 22). Најинтензивнија емисиона трака је зелена трака која припада прелазу са <sup>4</sup>*S*<sub>3/2</sub> нивоа Er<sup>3+</sup> јона јер се <sup>2</sup>*F*<sub>7/2</sub> ниво Er<sup>3+</sup> јона насељава електронима од оба допантна јона побуђеним преко описаних процеса конверзије навише (1ET, 2ET и ESA) одакле електрони најбрже долазе до <sup>4</sup>*S*<sub>3/2</sub> зеленог емитујућег нивоа Er<sup>3+</sup> јона.



Слика 22. Схема могућег механизам конверзије енергије навише  $YNbO_4:(Er^{3+},Yb^{3+})$  праха при ексцитацији  $\lambda_{e\kappa c}=980$  пт на енергетској скали. Испрекидане кратке линије приказују нерадијативне деексцитације.

Емисиона кинетика  ${}^{4}S_{3/2} \rightarrow {}^{4}I_{15/2}$  зелене траке са најинтензивнијим пиком на око 556 nm приказана је на слици 23. Зависност интензитета фотолуминесценце од времена је фитовна линеарном функцијом и израчунато је време живота  ${}^{4}S_{3/2}$  радијативног прелаза ( $\tau = 0.239$  ms).



Слика 23. Временска еволуција интензитета најинтензивније емисије узорка YNbO4:Er,Yb.

### 5. Закључак

У овом мастер раду испитана је могућност синтезе итријум-ниобијум оксида допираног јонима ретких земања за луминесцентну конверзију енергије применом комбиноване механохемијске и методе сагоревања.

Рендгенска анализа потврдила је високу кристаличност добијених прахова са сатавом који одговара кристалној фази YNbO<sub>4</sub> у моноклиничној структури и са величином кристалита око 30-так нанометара.

Скенирајућом електронском микроскопијом испитана је микроструктура добијених прахова која је показала униформност облика и величине агломерисаних честица просечних величина од неколико микрона. Енергетски дисперзиона спектоскопија потврдила је присуство елемената у приближној концентрацији која је теоријски израчуната и кориштена у синтези. EDS техником мапирања потврђен је квалитет допирања и установљена униформна расподела допаната што је важан предуслов за добијање квалитетне фотолуминесцентне емисије конверзијом енергије навише.

Фотолуминесцентне емисионе спектре YNbO<sub>4</sub>:Er,Yb праха добијене при побуди од 980 nm карактеришу укупно 4 емисионе траке  $Er^{3+}$  јона које су адекватно обележене и приписане одговарајућим прелазима. Претпостављен је механизам луминесцентне конверзије навише YNbO<sub>4</sub> допираног са 1 ат.%  $Er^{3+}$  и кодопираног са 2 ат.% Yb<sup>3+</sup> као сензитизаторског јона. Одређено је време живота најинтензивнијег прелаза  $Er^{3+}$  јона конверзијом навише, који емитује зелену светлост побудом од 980 nm, од 239 микосекунди.

# 6. Литература

1. E. Newton Harvey, A history of luminescence from the earliest times until 1900, *The* American philosophical society, Independence Square, Philadelphia, printed by J.H. Furst Company, Baltimore, Maryland, USA, 1957.

2. https://wikisrsr.top/wiki/Willemite

3. https://phys.org/news/2015-01-magnificent-blue-hong-kong-seas.html

4. Sentronic AG Luminesczenz sensoren, UV sensoren,

https://www.sentronic.com/frontend/scripts/index.php?setMainAreaTemplatePath=mainarea\_pro ductlist.html&groupId=1001056&groupNavRiderSel=0

5. Љ. Ђачанин, Луминесцентна својства литијум-индијум оксида допираног јонима ретких земаља, *докторска дисертација*, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за физику, Нови Сад, 2014.

6. Second Edition Phosphor handbook, edited by W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto,

CRC Press Taylor & Francis Group, NW Press, New York, 2007, pp. 1-1080, https://doi.org/10.1201/9781315222066

7. Luminescence, From theory to applications, editor C. Ronda, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2008.

8. F. Auzel, Upconversion and anti-Stokes processes with f and d ions in solids, *Chem. Rev.* **104** (2004) 139-174, https://doi.org/10.1021/cr020357g

9. G. Blasse, B.C. Grabmaier, Luminescent materials, Springer Verlag, Berlin Heidelberg 1994, https://doi.org/10.1007/978-3-642-79017-1

10. X. Liu, Y. Lü, C. Chen, S. Luo, Y. Zeng, X. Zhang, M. Shang, C. Li, J. Lin, Synthesis and luminescence properties of YNbO<sub>4</sub>:A (A =  $Eu^{3+}$  and/or Tb<sup>3+</sup>) nanocrystalline phosphors via a sol-gel process, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 27516-27524, https://doi.org/10.1021/jp508773t

11. G. Blasse, A. Bril, Luminescence phenomena in compounds with fergusonite structure, J. Lumin. 3 (1970) 109-131.

12. G. Blasse, A. Bril, Photoluminescent efficiency of phosphors with electronic transitions in localized centers, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 1067-1075.

13. Lü, J.; Tang, X. H.; Jan, L. S.; Li, K. X.; Liu, X. M.; Shang, M. M.; Li, C. X.; Lin, J. Synthesis and luminescent properties of  $GdNbO_4:RE^{3+}$  (RE = Tm, Dy) nanocrystalline phosphors via the sol-gel process, *J. Phys. Chem. C* 2013, 117, 21972-21980, https://doi.org/10.1021/jp4086415

14. Y.Y. Zhou, Q. Ma, M.K. Lü, Z.F. Qiu, A.Y. Zhang, Combustion synthesis and photoluminescence properties of YNbO<sub>4</sub>-based nanophosphors, *J. Phys. Chem. C* 2008, 112, 19901-19907, https://doi.org/10.1021/jp806246t

15. Lj.R. Đačanin, M.D. Dramićanin, S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, M.G. Nikolić, T.B. Ivetić, I.O. Guth, Mechanochemical synthesis of YNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup> nanocrystalline powder and its structural, microstructural and photoluminescence, *Ceram. Int.* 40 (2014) 8281-8286, https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.01.028

16. E.Y. Lee, Y.J. Kim, Synthesis and luminescence of YNbO<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> by a flux method, *Thin Solid Films* 518 (2010) e72-e74, https://doi.org/10.1016/j.tsf.2010.03.121

17. I. Arellano, M. Nazarov, C.C. Byeon, E.J. Popovic, H. Kim, H.C. Kang, D.Y. Noh, Luminescence and structural properties of Y(Ta,Nb)O<sub>4</sub>:Eu<sup>3+</sup>,Tb<sup>3+</sup> phosphors, *Mater. Chem. Phys.* 119 (2010) 48-51, https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.07.038

18. X.Z. Xiao, B. Yan, Synthesis and luminescent properties of novel RENbO<sub>4</sub>:Ln<sup>3+</sup> (RE = Y, Gd, Lu; Ln = Eu, Tb) micro-crystalline phosphors, *J. Non-Cryst. Solids* 351 (2005) 3634-3639, https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2005.09.018

19. X.Z. Xiao, B. Yan, Hybrid precursors synthesis and optical properties of LnNbO<sub>4</sub>:Bi<sup>3+</sup> blue phosphors and Bi<sup>3+</sup> sensitizing of on Dy<sup>3+</sup>'s luminescence in YNbO<sub>4</sub> matrix, *J. Alloys Compd.* 421 (2006) 252-257, https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.11.035

20. M. Sekulić, T. Dramićanin, A. Ćirić, Lj. Đačanin Far, M.D. Dramićanin, V. Đorđević, Photoluminescence of the  $Eu^{3+}$ -Activated  $Y_xLu_{1-x}NbO_4$  (x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1) solid-solution phosphors, *Crystals* 12 (2022) 427, https://doi.org/10.3390/cryst12030427

21. S.H. Shin, *et al.*, Charge-transfer nature in luminescence of YNbO<sub>4</sub>:Bi blue phosphor, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 5986-5990, https://doi.org/10.1063/1.1413954

22. Lj.R.Đačanin, S.R. Lukić-Petrović, D.M. Petrović, M.G. Nikolić, M.D. Dramićan, Temperature quenching of luminescence emission in Eu<sup>3+</sup>- and Sm<sup>3+</sup>-doped YNbO<sub>4</sub> powders, *J. Luminescence* 151 (2014) 82-87, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.02.008

23. Lj. Đačanin Far, S.R. Lukić-Petrović, V. Đorđević, K. Vuković, E. Glais, B. Viana, M.D. Dramićanin, Luminescence temperature sensing in visible and NIR spectral range using Dy<sup>3+</sup> and Nd<sup>3+</sup> doped YNbO<sub>4</sub>, *Sensors and Actuators A: Physical* 270 (2018) 89-96, https://doi.org/10.1016/j.sna.2017.12.044

24. M. Nazarov, *et al.*, Luminescence and Raman studies of YNbO<sub>4</sub> phosphors doped by Eu<sup>3+</sup>, Ga<sup>3+</sup>, and Al<sup>3+</sup>, *J. App. Phys.* 107 (2010) 103104, https://doi.org/10.1063/1.3392918

25. E.C. Karsu, *et al.*, Luminescence study of some yttrium tantalate-based phosphors, *J. Luminescence* 131 (2011) 1052-1057, https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2011.01.021

35

26. M. Hirano, H. Dozono, Direct formation and luminescence properties of yttrium niobate YNbO<sub>4</sub> nanocrystals via hydrothermal method, *J. Am. Ceram. Soc.* 96 (2013) 3389-3393, https://doi.org/10.1111/jace.12595

27. С. Лукић-Петровић, С. Царић, Г. Штрбац, Ф. Скубан, И. Гут, Т. Иветић, Д. Петровић, Експерименталне технике за добијање и карактеризацију материјала, *практикум из физике чврстог стања*, Универзитет у Новом Саду, Природно-математички факултет, Департман за физику, Нови Сад, 2018, pp. 1-373, ISBN 978-86-7031-434-4.

#### Кратка биографија кандидата



Борис Бањац је рођен 23. 10. 1986. године у Новом Саду. Основно образовање је 2001. године завршио у родном граду у школи "Јожеф Атила". Исте године је уписао средњу електро-техничку школу "Михајло Пупин" коју је завршио 2005. године са одличним успехом. Школске 2005./2006. године уписао је Природно-математички факултет у Новом Саду, смер медицинска физика. Дипломирао је 2018. године након чега је уписао мастер студије на Катедри за физику кондензоване материје.

Нови Сад, октобар 2022.

Борис Бањац

# УНИВЕРЗИТЕТ У НОВОМ САДУ ПРИРОДНО-МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ

# КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

| Редни број:              |  |
|--------------------------|--|
| РБР                      |  |
| Идентификациони број:    | 02-5/103                                 |
| ИБР                      |  |
| Тип документације:       | Монографска документација                |
| ТД                       |  |
| Tun sanuca:              | Текстуални штампани материјал            |
| Τ3                       |  |
| Врста рада:              | Мастер рад                               |
| BP                       |  |
| Aymop:                   | Борис Бањац                              |
| АУ                       |  |
| Ментор:                  | Др Тамара Иветић, виши научни сарадник   |
| MH                       |  |
| Наслов рада:             | Синтеза и карактеризација YNbO4:Er,Yb за |
| HP                       | фотолуминесцентну конверзију енергије    |
|                          |  |
| Језик публикације:       | српски (ћирилица)                        |
| ЈП                       |  |
| Језик извода:            | српски/енглески                          |
| ЈИ                       |  |
| Земља публиковања:       | Република Србија                         |
| 3П                       |  |
| Уже географско подручје: | Војводина                                |
| УГП                      |  |
| Година:                  | 2022.                                    |
| ГО                       |  |

| Издавач:             | Ауторски репринт   |  |
|----------------------|--|--|
| ИЗ                   |  |  |
| Место и адреса:      | Природно-математички факултет, Трг Доситеја                              |  |
| MA                   | Обрадовића 3, Нови Сад   |  |
| Физички опис рада:   | 6 поглавља, 36 страна, 27 референци, 3 табеле, 23 слике                  |  |
| ФО                   |  |  |
| Научна област:       | Физика   |  |
| НО                   |  |  |
| Научна дисциплина:   | Физика чврстог стања   |  |
| НД                   |  |  |
| Предметна одредница/ | Луминесцентни и оптички материјали, Итријум-ниобијум                     |  |
| кључне речи:         | оксид, Ретке земље, Механохемијска метода, Метода                        |  |
| ПО                   | сагоревања   |  |
| УДК                  |  |  |
| Чува се:             | Библиотека департмана за физику, Природно-математички                    |  |
| ЧУ                   | факултет Универзитет у Новом Саду  |  |
| Важна напомена:      | Овај рад је реализован у оквиру научно-истраживачког                     |  |
| BH                   | пројекта "Развој нових високо-осетљивих сензора за                       |  |
|                      | мониторинг гасних загађења и влажности у Војводини"                      |  |
|                      | (бр. 142-451-2635/2021-01/2) које финансира АПВ                          |  |
|                      | Покрајински секретаријат за високо образовање и                          |  |
|                      | научноистраживачку делатност.  |  |
|                      |  |  |
| Извод:               | Предмет истраживања овог мастер рада је проналажење                      |  |
| ИЗ                   | оптималних услова за добијање нанокристалних прахова                     |  |
|                      | итријум-ниобијум оксида (YNbO4) допираног јонима                         |  |
|                      | ретких земаља (ербијума Er <sup>3+</sup> и итербијума Yb <sup>3+</sup> ) |  |
|                      | комбинованом механохемијском и методом сагоревања.                       |  |
|                      | Познато је да се YNbO4 користи као ефикасна матрица за                   |  |
|                      | различите јоне у мониторима који интензивирају                           |  |
|                      | рендгенско зрачење. У оквиру овог истраживања                            |  |
|                      | анализиран је утицај услова синтезе на структурна,                       |  |
|                      | морфолошка и фотолуминесцентна својства YNbO4                            |  |

нанопраха допираног  $Er^{3+}$  и Yb<sup>3+</sup> јонима применом дифракције *X*-зрака, скенирајуће електронске микроскопије и фотолуминесцентне спектроскопије. Резултати су показали оправданост примене изабране методе синтезе за ефикасну конверзију енергије навише и добијање изражених емисија зелене и црвене светлости побудом од 980 nm.

| Датум прихватања теме од |  |
|--------------------------|--|
| НН ећа:                  | 25.08.2022.  |
| ДП                       |  |
| Датум одбране:           | 27.10.2022   |
| ДО                       | 27.10.2022.  |
| Чланови комисије:        |  |
| КО                       |  |
| Председник:              | Др Светлана Лукић-Петровић, редовни професор,<br>Природно-математички факултет Универзитет у Новом<br>Саду |
| члан:                    | Др Срђан Ракић, редовни професор,<br>Природно-математички факултет Универзитет у Новом<br>Саду             |
| члан:                    | Др Тамара Иветић, виши научни сарадник,<br>Природно-математички факултет Универзитет у Новом<br>Саду       |

# UNIVERSITY OF NOVI SAD FACULTY OF SCIENCES

# **KEY WORDS DOCUMENTATION**

| Accession number:        |   |
|--------------------------|---|
| ANO                      |   |
| Identification number:   | 02-5/103  |
| INO                      |   |
| Document type:           | Monograph publication                             |
| DT                       |   |
| Type of record:          | Textual printed material                          |
| TR                       |   |
| Content code:            | Master Thesis                                     |
| CC                       |   |
| Author:                  | Boris Banjac                                      |
| AU                       |   |
| Mentor/comentor:         | Dr. Tamara Ivetić, Senior Research Assiciate      |
| MN                       |   |
| Title:                   | Sinthesis and characterization of YNbO4:Er,Yb for |
| TI                       | photoluminescence energy conversion               |
| Language of text:        | Serbian (Cyrillic)                                |
| LT                       |   |
| Language of abstract:    | Serbian/English                                   |
| LA                       |   |
| Country of publication:  | Republic of Serbia                                |
| СР                       |   |
| Locality of publication: | Vojvodina   |
| LP                       |   |
| Publication year:        | 2022.   |
| РҮ                       |   |
| Publisher:               | Author's reprint                                  |

| PU                     |  |
|------------------------|--|
| Publication place:     | Faculty of Sciences, Trg Dositeja Obradovića 3, Novi Sad                                 |
| PP                     |  |
| Physical description:  | 6 chapters, 36 pages, 27 references, 3 tables, 23 figures                                |
| PD                     |  |
| Scientific field:      | Physics  |
| SF                     |  |
| Scientific discipline: | Solid State Physics  |
| SD                     |  |
| Subject/ Key words:    | Luminescence and optical materials, Yttrium-niobium oxide,                               |
| SKW                    | Rare earths, Mechanochemical method, Combustion method                                   |
| UC                     |  |
| Holding data:          | Library of Department of Physics, Faculty of Sciences University                         |
| HD                     | of Novi Sad  |
| Note:                  | This work was carried out within the scientific research project                         |
| Ν                      | "Development of new highly-sensitive sensors for monitoring of                           |
|                        | gas pollution and humidity in Vojvodina" (No. 142-451-                                   |
|                        | 2635/2021-01/2) funded by the APV Provincial Secretariat for                             |
|                        | Higher Education and Scientific Research.  |
| Abstract:              | The subject of this master's thesis was finding optimal conditions                       |
| AB                     | for obtaining nanocrystalline powders of yttrium-niobium oxide                           |
|                        | (YNbO <sub>4</sub> ) doped with rare earth ions (erbium $\mathrm{Er}^{3+}$ and ytterbium |
|                        | $Yb^{3+}$ ) by combined mechanochemical and combustion methods.                          |
|                        | YNbO <sub>4</sub> is known to be as an efficient matrix for various ions in              |
|                        | X-ray intensification monitors. In this research, the influence of                       |
|                        | the synthesis conditions on the structural, morphological and                            |
|                        | photoluminescent properties of YNbO4 nanopowder doped with                               |
|                        | $Er^{3+}$ and $Yb^{3+}$ ions was analyzed using X-ray diffraction,                       |
|                        | scanning electron microscopy and photoluminescence                                       |
|                        | spectroscopy. The results showed the justification of using the                          |
|                        | selected synthesis method for efficient upconversion processes                           |
|                        | and obtaining pronounced green and red light emission with 980                           |
|                        | nm excitation.   |

| Accepted by the Scientific | 25.08.2022                                   |
|----------------------------|--|
| Board:                     |  |
| ASB                        |  |
| Defended on:               | 27.10.2022                                   |
| DE                         |  |
| Thesis defend board:       |  |
| DB                         |  |
| President:                 | Dr. Svetlana Lukić-Petrović, Full Professor, |
|                            | Faculty of Sciences University of Novi Sad   |
| Member:                    | Dr. Srđan Rakić, Full Professor,             |
|                            | Faculty of Sciences University of Novi Sad   |
| Memher                     | Dr. Tamara Ivetić, Senior Research Associate |
|                            | Eaculty of Sciences University of Novi Sad   |
|                            | racting of berefices officersity of 1001 bad |