



UNIVERZITET U NOVOM SADU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET
DEPARTMAN ZA FIZIKU



Ljubica Đačanin

**OPTIČKE I STRUKTURNЕ OSOBINE PRAHOVA
CINK-SILIKATA DOPIRANIH JONIMA RETKIH
ZEMALJA I PRELAZNIH METALA**

- magistarski rad -

Novi Sad, 2009.

mami, tati i Vojislavu

Izražavam veliku zahvalnost:

- dr Svetlani Lukić-Petrović, redovnom profesoru Prirodnno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, mentoru ovog rada, na izuzetnoj pomoći i podršci oko izbora i realizacije problematike, kao i na velikom strpljenju i angažovanju u svim fazama rada i savesnosti pri pregledu rukopisa;
- dr Miroslavu Dramičaninu, redovnom profesoru Fizičkog fakulteta u Beogradu i naučnom savetniku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, i mentoru ovog rada, koji mi je omogućio izradu eksperimentalnog dela rada u Laboratoriji za radijacionu hemiju i fiziku; takođe mu se zahvaljujem na velikoj podršci i spremnosti da mi pomogne u svim aspektima rada i tumačenja rezultata, kao i na velikom znanju iz oblasti luminescentnih materijala, koje se nesebično trudio da mi prenese;
- dr Dragoslavu Petroviću, redovnom profesoru Prirodnno-matematičkog fakulteta u Novom Sadu, koji mi je, kao šef Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije na Departmanu za fiziku, pružio šansu i omogućio da se bavim istraživanjima iz kojih je proistekao ovaj rad;
- mojim dragim koleginicama mr Željki Antić, Ivani Zeković i dr Radenki Krsmanović iz Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, bez čije ogromne pomoći prilikom sinteze i merenja optičkih osobina materijala, ne bih uspela da završim ova istraživanja; zahvaljujem im i na prijateljskom i prisnom odnosu, što je umnogome olakšalo i ulepšalo moj rad;
- mojim kolegama i prijateljima Radenku Kisiću i Mirjani Šiljegović, kao i ostalim kolegama sa Katedre za eksperimentalnu fiziku kondenzovane materije, na spremnosti da u svakom trenutku pomognu, i uz čiju saradnju i druženje je sve bilo lakše i lepše.

Novi Sad, 28. april 2009.

Ljubica Đačanin

S A D R Ž A J

1. UVOD	1
1.1. Fosfori	1
1.2. Materijali na bazi cink-silikata	3
1.3. Cilj rada	4
2. TEORIJSKI DEO	7
2.1. Luminescencija	7
2.1.1. Fotoluminescencija	7
2.1.2. Vreme života radijativnog prelaza i efikasnost fotoluminescence	10
2.2. Fotoluminescencija neorganskih materijala dopiranih jonima metala	11
2.2.1. Luminescentne osobine jona retkih zemalja	12
2.2.2. Optičke osobine jona prelaznih metala	15
2.2.2.1. Teorija kristalnog polja	15
2.2.2.2. Tanabe-Sugano dijagrami	18
2.3. Metode sinteze luminescentnih materijala	20
2.3.1. Sol-gel metoda sinteze nanokristalnih materijala	21
2.3.1.1. Priprema rastvora prekursora za sol-gel postupak	23
2.3.1.2. Solovi – osobine i dobijanje	23
2.3.1.3. Geliranje	25
2.3.1.4. Sušenje gela	27
2.3.1.5. Termički tretman	27
2.3.2. Sinteza nanokristalnih materijala metodom sagorevanja	28
2.3.2.1. Sagorevanje u mikrotalasnoj peći	30
2.3.2.2. Sagorevanje u konvencionalnoj peći	30
3. EKSPERIMENTALNI DEO	33
3.1. Metode karakterizacije materijala	33
3.1.1. Analiza rendgenske difrakcije	33
3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija	35
3.1.3. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza	36
3.1.4. Infracrvena spektroskopija	37
3.1.5. Fotoluminescentna spektroskopija	39
3.1.5.1. Merenje vremena života radijacionog prelaza	40
3.1.6. Difuzno-refleksiona spektroskopija	41

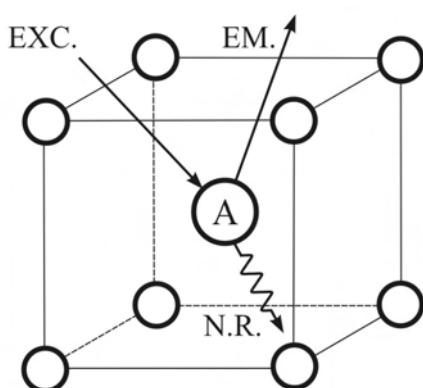
3.2. Postupak sinteze materijala	43
4. REZULTATI I DISKUSIJA	47
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije	47
4.1.1. Analiza rendgenske difrakcije cink-silikata dobijenog sol-gel metodom	47
4.1.2. Analiza rendgenske difrakcije uzorka dobijenih kombinacijom sol-gel i metode sagorevanja	48
4.1.3. Rietveld-ova analiza	51
4.2. Rezultati skenirajuće elektronske mikropskopije	53
4.2.1. Karakterizacija mikrostrukture	53
4.2.2. Energetska disperzija X-zraka	55
4.3. Rezultati termijske analize	57
4.4. Rezultati infracrvene spektroskopije	58
4.5. Rezultati fotoluminescentne spektroskopije	60
4.5.1. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$	60
4.5.1.1. Vreme života $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+}	62
4.5.2. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$	73
4.5.2.1. Vreme života $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ prelaza jona Tb^{3+}	74
4.5.3. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$	77
4.5.3.1. Vreme života $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ prelaza jona Sm^{3+}	78
4.5.4. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$	82
4.5.4.1. Vreme života $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1(S)$ prelaza jona Mn^{2+}	83
4.6. Rezultati difuzno-refleksione spektroskopije	86
4.6.1. Difuzno-refleksiona spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$	86
4.6.2. Difuzno-refleksiona spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Ni^{2+}$	88
5. ZAKLJUČAK	91
LITERATURA	95

1. UVOD

1.1. Fosfori

Luminescencija je pojava koja se u širem smislu definiše kao emisija svetlosti od strane nekog tela koje nije zagrejano na visoku temperaturu. Ljudska fascinacija luminescencijom leži u činjenici da se pri tome „nevidljiva” energija konvertuje u vidljivu svetlost. Uređaji koji se zasnivaju na luminescenci odavno su postali deo svakodnevnog života – televizori, monitori računara, fluorescentne lampe, medicinski uređaji za rendgensko snimanje, laseri – svi sadrže luminescentne materijale. Odavde neminovno sledi pitanje „Kako se definiše luminescentni materijal?”. Luminescentni materijali, zvani *fosfori*^{*}, jesu čvrsta tela koja konvertuju neki tip energije u elektromagnetno zračenje, najčešće u vidljivoj oblasti, mada se može javiti i u ultraljubičastom ili infracrvenom spektralnom regionu. Komercijalni fosfori su uglavnom neorganska jedinjenja u formi prahova ili tankih filmova, koja sadrže određene jone, *aktivatore*, obično u količini od 0.01-100 mol%. Na slici 1.1.1 dat je šematski prikaz kristalne rešetke fosfornog materijala, koji se sastoji iz kristalne rešetke matričnog materijala i jona aktivatora, A. Aktivator apsorbuje pobuđujuće zračenje, prelazi u pobuđeno stanje, nakon čega se vraća u osnovno stanje na dva konkurentna načina – radijativnom emisijom ili neradijativnim procesima. Da bi fosfor

bio efikasan potrebno je neradijativne procese svesti na minimum. Ponekad se u matricu fosfora dodaju i joni koji poboljšavaju luminescenciju na taj način što apsorbuju zračenje, zatim ga u procesu transfera energije predaju jonu aktivatora, koji vrši emisiju [1].



Slika 1.1.1. Luminescentni jon A u kristalnoj rešetki matričnog materijala; EXC.-pobuđivanje, EM.-emisija, N.R.-neradijativni povratak u osnovno stanje

Bitne merljive karakteristike fosfora jesu spektralna distribucija energije emisije (emisioni spektar) i pobuđivanja (ekscitacioni spektar, koji je u jednostavnim slučajevima jednak

* Grčki *phosphorus* – nosač svetlosti

apsorpcionom), kao i odnos brzina radijativnih i neradijativnih prelaza u osnovno stanje (mera efikasnosti fosfora).

Tipični aktivatori fosfornih materijala su joni retkih zemalja i prelaznih metala, kao i molekularni anjoni, kao što su volframatne i vanadatne grupe. Joni retkih zemalja i prelaznih metala se dodaju u veoma maloj količini, reda veličine nekoliko atomskih procenata, i tako je međusobna interakcija tih jona zanemarljiva. Joni prelaznih metala se formiraju kada se uklone elektroni iz spoljašnjih $4s$ orbitala neutralnih atoma. Na taj način se formiraju joni $3d$ konfiguracije, gde su $3d$ orbitale velikih radiusa i izložene uticaju okolnih atoma matrice. Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem $6s$ elektrona, ostavljajući optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjениh $5s$ i $5p$ ljudski. To znači da su one malog radijusa, i delom zaštićene od spoljašnjeg uticaja atoma matrice. Zato se može reći da optičke karakteristike jona prelaznih metala umnogome zavise od kristalne strukture matričnog materijala i značajno se razlikuju u odnosu na slobodne jone. Nasuprot tome, joni retkih zemalja zadržavaju slične optičke karakteristike i u kristalnoj rešetki različitih matričnih materijala. Zbog svega navedenog emisioni spektri fosfora dopiranih jonima retkih zemalja se sastoje od uskih, oštrih traka, dok fosfori dopirani jonima prelaznih metala daju spektre širokih traka [2].

Neorganski luminescentni materijali imaju veoma značajnu primenu u mnogim oblastima – od proizvodnje konvencionalnih TV uređaja, preko elektroluminescentnih i plazma displeja do visokoemisionih svetlosnih izvora, čvrstih lasera, laserskih i svetlosnih dioda. U modernim medicinskim dijagnostičkim uređajima poput rendgenske tomografije i pozitronske emisione tomografije koriste se za konverziju visokoenergetskog zračenja u vidljivo, a primenjuju se i za detekciju visokoenergetskih čestica u velikim eksperimentalnim postrojenjima za istraživanja u fizici visokih energija.

Neorganski pigmenti i boje ispoljavaju obojenost pošto apsorbuju deo vidljive svetlosti, a reflektuju zračenje koje je komplementarno apsorbovanom. Međutim, postoje i luminescentni pigmenti, čija boja potiče od emitovanog zračenja, koje je različito od reflektovanog, a nastaje kao rezultat elektronskih prelaza unutar jona nosioca pigmenta. Takvi pigmenti se koriste u svetlosnim reklamama, „blacklight“ displejima, čak i u izbeljivačima tkanina. Joni metala, koji daju boju materijalu u koga su inkorporirani, nazivaju se *hromoformi*.

Mnoge aplikacije luminescentnih materijala zahtevaju visoku čistoću i homogenost raspodele aktivatora, kao i čestice nanometarskih dimenzija. Nanostrukturni materijali, strukture smeštene između atomskih i mikrometarskih dimenzija, ispoljavaju potpuno nove

fenomene i iznenađujuće specifične osobine, koje se često mogu značajno razlikovati od onih koje se javljaju kod materijala u kompaktnoj formi [3]. Primena nanostruktura i nanomaterijala zasniva se na veoma velikoj specifičnoj površini i činjenici da male čestice nude dodatne mogućnosti za manipulaciju i prostor za dopiranje ionima aktivatora. Izazovi u vezi sa sintezom luminescentnih nanomaterijala potiču najpre od zahteva za malom veličinom čestica, zatim za uniformnom distribucijom veličina, identičnim oblikom i morfologijom, istim hemijskim sastavom i kristalnom strukturom. Dalje, od izvanredne je važnosti uniformno i homogeno distribuirati aktivne primese u materijalu. Svi ovi zahtevi vode do toga da se traže nove metode sinteze u cilju poboljšanja karakteristika i performansi fosfora.

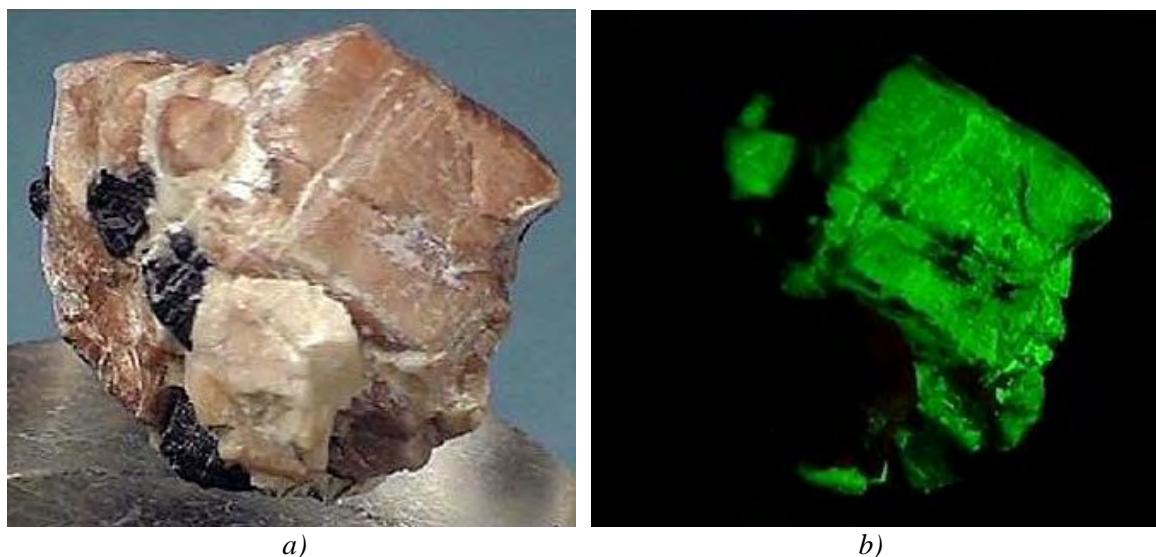
Tradicionalno, fosfori se dobijaju metodama sinteze u čvrstoj fazi, gde se polazne komponente mešaju, melju i satima kalcinišu na visokim temperaturama u cilju odvijanja reakcija između njih. Kako se reakcije odvijaju između čvrstih čestica, dobijanje materijala klasičnim postupcima je ograničeno difuzijom atoma ili jonskih vrsta kroz reaktant i proizvod, te zahteva više ponavljanja postupaka mlevenja i termičkog tretmana. To rezultira u dobijanju nehomogenog materijala velikih čestica, sa mogućim prisustvom nečistoća i defekata koje štete luminescentnim osobinama. U cilju prevazilaženja ovih poteškoća u poslednje dve decenije počelo je korišćenje takozvanih „mekih hemijskih metoda“ (eng. *soft chemical methods*) sinteze. Najčešće korišćene takve metode su sol-gel, hidrotermalna metoda, homogeno taloženje, metoda raspršivanja, metoda sagorevanja i druge. To su metode sinteze iz tečne faze i one generalno daju materijale veće čistoće i homogenosti raspodele aktivatora, dobre kristaliničnosti, uske raspodele veličine čestica i visoke specifične površine. Pri tome, redukuju vreme i temperaturu procesiranja i time štede energiju.

1.2. Materijali na bazi cink-silikata

Mineral vilemit, $\alpha\text{-Zn}_2\text{SiO}_4$, strukture tipa fenacita (berilijum-silikata), javlja se u prirodi i pripada grupi ortosilikata [4]. Odlikuje ga visoka hemijska stabilnost i ima svojstva poluprovodnika [5], [6]. Identifikovan je kao veoma pogodan materijal za fosfornu matricu mnogih jona retkih zemalja i prelaznih metala, sa izvanrednim luminescentnim osobinama u plavoj, zelenoj i crvenoj spektralnoj zoni [7], [8]. Osim kao fosforna matrica tradicionalno se koristi i kao bitna faza u staklo-keramici [9], električnim izolatorima [10], glazurama i pigmentima [11], [12]. Cink-silikat dopiran jonom mangana je veoma bitan zeleni fosfor, korišćen u katodnim cevima i fluorescentnim lampama [13]. Novije primene ovog

materijala su u oblasti medicinskih snimanja, odnosno, pogodan je za niskonaponsku radiografiju i fluoroskopiju, i posebno u mamografskim aplikacijama [14]. Takođe, $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ je jedna od najpogodnijih alternativa za tradicionalne fosfore u elektroluminescentnim uređajima [15]. Vilemit dopiran jonom kobalta ima potencijalnu aplikaciju kao aktivator kod vidljivog i blisko-infracrvenog lasera [16]. Takođe, dopiranje vilemita kobaltom ili niklom daje plave pigmente [11], [12]. Cink-silikat aktiviran jonima retkih zemalja ima potencijalne primene u optičkim displejima, ravnim panel displejima (FPD), optoelektronici, površinski emisionim displejima (FED) [17]. Iz svega ovoga proističe važnost istraživanja u oblasti sinteze i karakterizacije materijala cink-silikata dopiranog različitim jonima retkih zemalja i prelaznih metala.

Na slici 1.2.1 vidi se komad minerala vilemita, koji, kada se osvetli ultraljubičastom svetlošću, ispoljava zelenu luminescencu koja potiče od inkorporiranih jona mangana.



Slika 1.2.1. a) Mineral vilemit; b) vilemit osvetljen UV lampom

1.3. Cilj rada

Istraživanje u okviru ove magistarske teze je imalo za cilj pronalaženje optimalne metode za dobijanje nanoprahova optičkih materijala – cink-silikata dopiranog različitim jonima retkih zemalja i prelaznih metala. Takođe, ispitane su strukturne, morfološke i optičke osobine sintetisanih materijala kao najvažnije osobine sa stanovišta njihove primene. Poseban akcenat je stavljen na istraživanje emisije koja potiče od optičkih aktivatora, ugrađenih u strukturu materijala u postupku njihove sinteze. Cilj je bio da se

dobiju nanoprahovi koji po svojim emisionim svojstvima (položaji emisionih traka i vremena života emisionih prelaza), svojom strukturom (kristaliničnost i monofaznost) i veličinom čestica, kao i uštedom energije, mogu biti konkurentni materijalima koji se tradicionalno dobijaju klasičnim postupcima u čvrstoj fazi.

Materijali koji su ispitivani u okviru ovih istraživanja jesu nanokristalni prahovi cink-silikata, dopiranih jonima retkih zemalja (europijum, Eu^{3+} , terbijum, Tb^{3+} i samarijum, Sm^{3+}), i prelaznih metala (mangan, Mn^{2+} , kobalt, Co^{2+} i nikl, Ni^{2+}), i sintetisani su kombinacijom sol-gel i metode sagorevanja.

U teorijskom delu ovog rada date su teorijske osnove fotoluminescence, kao i optičkih osobina jona retkih zemalja i prelaznih metala. Takođe, fenomenološki su opisane metode sinteze čija je kombinacija korišćena u ovim istraživanjima za dobijanje optičkih materijala. U eksperimentalnom delu predstavljene su eksperimentalne metode korišćene za karakterizaciju strukturnih, optičkih i morfoloških osobina dobijenih materijala, i detaljno je opisana korišćena metoda sinteze. U odeljku rezultati i diskusija dati su i objašnjeni svi dobijeni rezultati. U zaključku su sumirani rezultati istraživanja.

2. TEORIJSKI DEO

2.1. Luminescencija

Luminescencija je pojava da se, nakon pobuđivanja molekula ili atoma u ekscitovano elektronsko stanje od strane nekog izvora energije, molekul (atom) vraća u osnovno stanje, emitujući energiju u formi svetlosti.

Postoji više vrsta luminescencije, u zavisnosti od načina pobuđivanja molekula, a prefiks u nazivu ukazuje upravo na metod kojim je izazvano pobuđivanje. Na primer, *fotoluminescencu* izaziva apsorpcija elektromagnetskog zračenja, kod *hemiluminescence* pobuđeni molekul se formira u hemijskoj reakciji. Ako se ovaj proces odvija u živim organizmima, energijom metaboličkih reakcija, radi se o *bioluminescenci*. *Elektroluminescencu* izaziva električna struja, *radioluminescencija* je posledica eksitacije česticama velike energije, a *triboluminescencija* se izaziva mehanički, usled mravljenja ili loma [1].

2.1.1. Fotoluminescencija

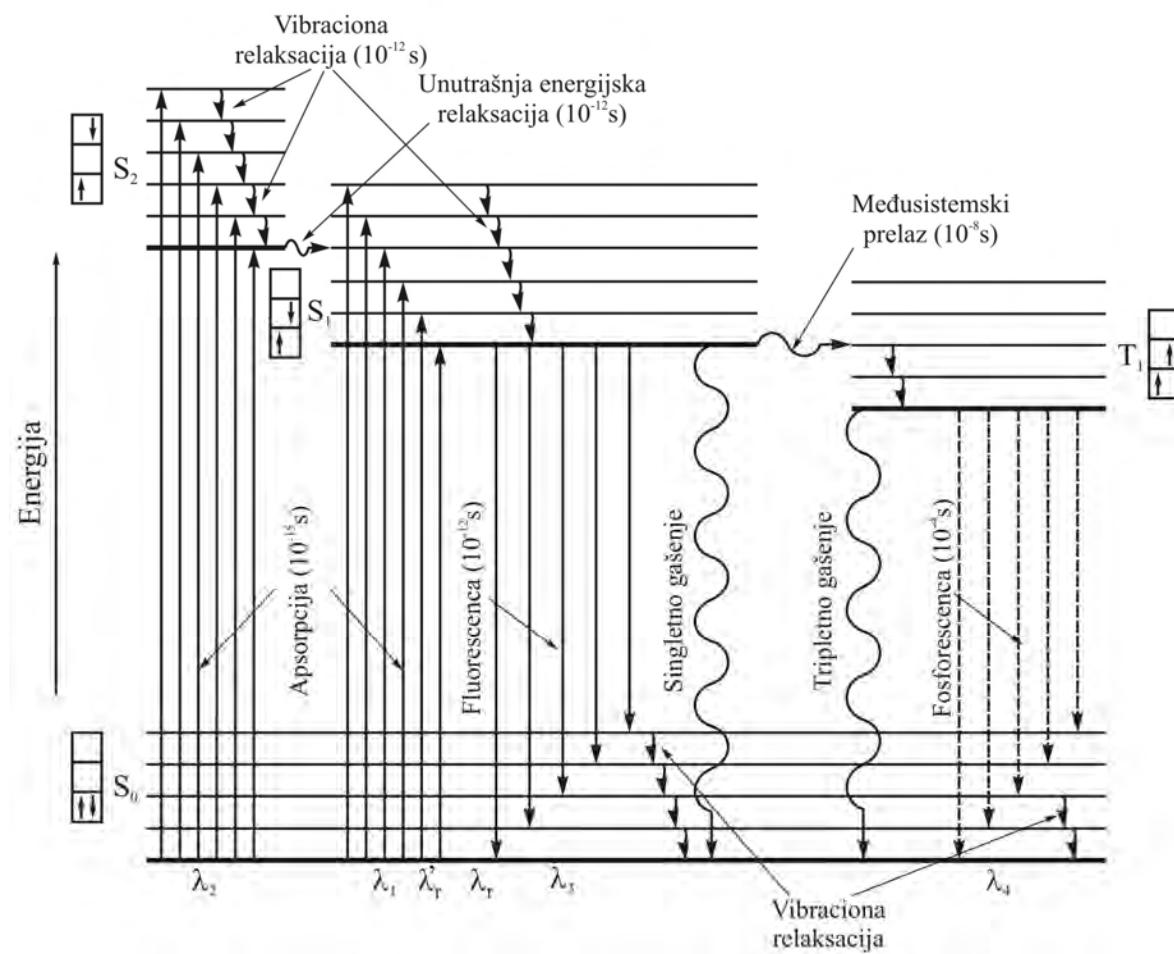
Suštinski, fotoluminescencija je proces emisije svetlosti nakon apsorbovanja fotona više energije. Dakle, to je proces deeksitacije pobuđenih molekula, koji se može odigrati na više načina. Generalno se oni mogu svrstati u dve grupe – spoljašnji i unutrašnji mehanizmi prenosa energije. Spoljašnjim prenosima energije, energija pobuđenog molekula se predaje drugom molekulu sredine sudarom, tako da ona ne napušta sredinu, i ne može se direktno detektovati. Prilikom unutrašnje konverzije, energija pobuđenog molekula se pretvara u toplotu, ili se predaje okolini u vidu svetlosnog zračenja koje napušta materiju i može se detektovati. Kako bi se objasnili pomenuti mehanizmi, treba najpre definisati *molekulsku multipletnost*, kao:

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

gde je S spinski kvantni broj molekula, i predstavlja sumu svih spinova elektrona u molekulu. Za molekul koji ima paran broj elektrona važi da je $S = 0$. Tada je multipletnost molekula jednaka jedinici, i takvo stanje se naziva *singletno*. Osnovno singletno stanje se

označava sa S_0 , dok se prvo i drugo ekscitovano singletno stanje označavaju sa S_1 i S_2 , respektivno. U eksitovanom molekulu jedan elektron može da obrne spin. Tada je $S = 1$, a multipletnost molekula je tri. Takvo stanje se naziva *tripletno*. Tripletno stanje najniže energije se označava sa T_1 . Kod molekula sa neparnim brojem elektrona osnovno stanje je *dubletno* ($S = \frac{1}{2}$, a $M = 2$).

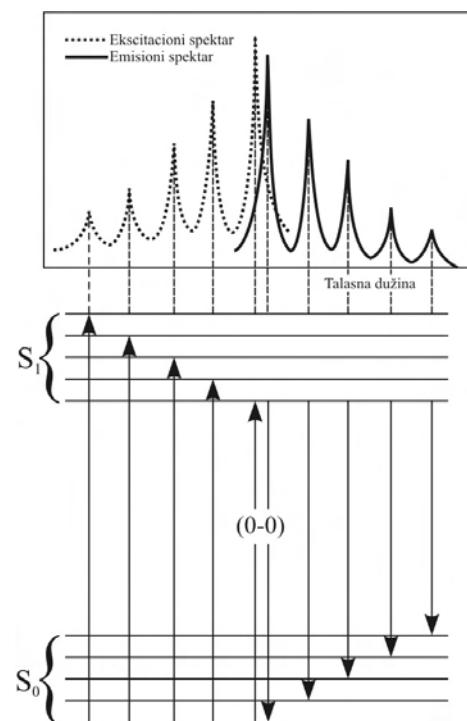
Mehanizam fotoluminescence se često objašnjava pomoću *dijagrama Jablonskog*, koji je predložio poljski fizičar Aleksandar Jablonski. Na dijagramu su prikazana elektronska i vibraciona stanja molekula, kao i prelazi između njih, slika 2.1.1. Konvencionalni spektrometri nemaju dovoljnu rezoluciju za detekciju rotacionih prelaza, pa oni nisu prikazani na dijagramu.



Slika 2.1.1. Dijagram Jablonskog

Apsorpcijom elektromagnetskog zračenja molekul se sa osnovnog singletnog stanja (S_0) dovodi u neko od pobuđenih elektronskih stanja ($S_1, S_2\dots$) i neko pobuđeno vibraciono stanje. Ako se molekul ekscitovao na pobuđeni nivo S_2 , on će za vrlo kratko vreme ($\sim 10^{-12}$ s), putem *unutrašnje energijske relaksacije*, predati energiju višim vibracionim stanjima prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Zatim, u sudarima sa molekulima okoline, sledi brz ($\sim 10^{-12}$ s) prelaz *vibracionom relaksacijom* na nulti vibracioni nivo prvog pobuđenog elektronskog stanja (S_1). Ova dva procesa gubitka energije odvijaju se veoma brzo, usled čega najniži vibracioni nivo prvog pobuđenog singleta postaje najnaseljeniji. Iz tog stanja molekul može preći na osnovno elektronsko stanje radijativnim procesom (*fluorescencicom*) ili neradijativnim procesom (*singletno gašenje* $S_1 \rightarrow S_0$). Radijativni prelaz $S_1 \rightarrow S_0$ se smatra dozvoljenim po spinu (stanja su iste multipletnosti) i zato se odvija nakon $\sim 10^{-12}$ s- $\sim 10^{-9}$ s. Sa dijagrama se vidi da fluorescencija i apsorpcija imaju bar jedan elektronski prelaz iste energije. Kako se ovaj prelaz dešava između nultih vibracionih nivoa S_1 i S_0 , često se naziva *0-0 prelaz* [18]. Druga mogućnost je da, pri povećanoj singlet-triplet interakciji (naročito u kondenzovanim sredinama i pri nižim temperaturama), molekul pređe *medusistemskim prelazom* u tripletno elektronsko stanje (sa paralelnim spinovima) na pobuđeni vibracioni nivo. Sa njega molekul veoma brzo ($\sim 10^{-12}$ s) stiže do najnižeg vibracionog nivoa prvog pobuđenog tripleta kroz proces vibracione relaksacije. Dalje, sa stanja T_1 na stanje S_0 molekul može da pređe emisijom fotona, u procesu koji se naziva *fosforescenca*. S obzirom na to da su prelazi između nivoa različite multipletnosti zabranjeni po spinu, fosforescenca ima znatno duže vreme života nego fluorescencija. Takođe, molekul se može sa stanja T_1 deekscitovati i neradijativnim procesom *tripletnog gašenja*. S obzirom na relativno dugačko vreme života ($\sim 10^{-4}$ s), neradijativni procesi deekscitacije se efikasnije takmiče sa fosforescencijom nego sa fluorescencijom.

Apsorpcionim fluorescentnim i fosforecentnim prelazima odgovaraju i određeni elektronski spektri. Kada se govori o fluorescentnim spektrima, mogu se definisati dva tipa spektara: ekscitacioni, gde se intenzitet fluorescence posmatra kao funkcija ekscitujuće talasne dužine na fiksnoj emisionoj talasnoj dužini, i emisioni, gde se intenzitet emisije posmatra kao



Slika 2.1.2. Šematski prikaz ekscitacionog i emisionog spektra

funkcija talasne dužine emisije pri fiksnoj eksitujućoj talasnoj dužini. Zbog određenih gubitaka energije do kojih dolazi pre fluorescence, fluorescentni spektar biće pomeren ka većim talasnim dužinama (*Stoksovo pomeranje*) od apsorpcionog spektra koji je pandan eksitacionom. To je šematski prikazano na slici 2.1.2. [18]. U određenim uslovima fluorescentni spektar je približno ogledalski simetričan apsorpcionom. Međutim, s obzirom na to da fosorescencija predstavlja emisiju sa tripletnog stanja, ovo poklapanje ne postoji kod fosorescentnog spektra.

2.1.2. Vreme života radijativnog prelaza i efikasnost fotoluminescence

Brzina spontane emisije za radijativni prelaz između dva nivoa je određena Ajnštajnovim koeficijentom, A , na sledeći način [19]:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{rad} = -AN, \quad (2.1.2.)$$

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

$$N(t) = N(0) \cdot \exp(-t / \tau_R), \quad (2.1.3.)$$

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

$$A_{m \rightarrow n} = \frac{\hbar \omega_{mn}^3}{\pi^2 c^3} B_{n \rightarrow m}, \quad (2.1.4.)$$

gde su m i n dva diskretna energetska nivoa između kojih se prelaz dešava, a ω_{mn} je ugaona frekvencija svetlosti [2]. Koeficijent verovatnoće apsorpcionog prelaza se definije kao:

$$B_{n \rightarrow m} = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar^2} |M_{mn}|^2, \quad (2.1.5.)$$

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

$$M_{mn} = \int \psi_m^* \left(\sum_i e r_i \right) \psi_n d\tau, \quad (2.1.6.)$$

gde su ψ_m i ψ_n talasne funkcije stanja m i n , respektivno, a r_i vektor položaja elektrona u atomu. Na osnovu svega navedenog zaključuje se da će prelazi sa velikim apsorpcionim koeficijentima takođe imati veću verovatnoću emisije, a tako i kraća vremena života [19].

Kako je rečeno u prethodnom odeljku, radijativna emisija nije jedini mehanizam putem koga elektroni prelaze iz pobuđenog u osnovno stanje, već su mogući i mnogi procesi ne-radijativne relaksacije (na primer gubitak energije u vidu toplove emitovanjem fonona) [19]. U vezi sa tim uvodi se pojam efikasnosti fotoluminescence. Razlikuju se kvantna, radijativna i svetlosna efikasnost fotoluminescence. *Kvantna efikasnost*, q , definiše se kao odnos broja emitovanih kvanata i broja apsorbovanih kvanata elektromagnetsnog zračenja. *Svetlosna efikasnost*, L , predstavlja odnos svetlosnog fluksa emitovanog od strane materijala i apsorbowane energije [1]. *Radijativna efikasnost*, η_R , se može izvesti iz brzine emisije u slučaju kada su mogući i neradijativni prelazi [19]:

$$\left(\frac{dN}{dt} \right)_{tot} = -\frac{N}{\tau_R} - \frac{N}{\tau_{NR}} = -N \left(\frac{1}{\tau_R} + \frac{1}{\tau_{NR}} \right), \quad (2.1.7.)$$

gde su τ_R i τ_{NR} vremena života radijativnog i neradijativnog prelaza, respektivno. Tada se radijativna efikasnost definiše kao odnos brzina radijativne i ukupne emisije, deljenjem jednačina (2.1.2.) i (2.1.7.) i uz činjenicu da je $\tau_R = A^{-1}$:

$$\eta_R = \frac{AN}{N(1/\tau_R + 1/\tau_{NR})} = \frac{1}{1 + \tau_R / \tau_{NR}}. \quad (2.1.8.)$$

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

2.2. Fotoluminescencija neorganskih materijala dopiranih jonima metala

Metalni joni se mogu unositi kao dopanti u kristalnu rešetku različitih kristalnih materijala za raznovrsne tehnološke aplikacije zasnovane na luminescenci, kao što su kristalni laseri, katodne cevi, elektroluminescentni uređaji, glasure i pigmenti. Metalni joni

se u kristalnu matricu, gde zamenjuju jone domaćina u rešetki, unose u maloj količini, tako da se interakcije između susednih dopantnih jona mogu zanemariti. Ubacivanjem jona u kristalnu matricu menjaju se njihove spektralne karakteristike (pozicija, širina i intenziteti luminescentnih i apsorpcionih traka) u odnosu na slobodne jone u gasnoj fazi. Predmet istraživanja u ovoj magistarskoj tezi je cink-silikat dopiran nekim jonima retkih zemalja i prelaznih metala, te će njihove optičke osobine biti detaljno objašnjene u tekstu koji sledi.

2.2.1. Luminescentne osobine jona retkih zemalja

Elementima retkih zemalja se obično nazivaju lantanoidi od lantana do lutecijuma, atomskog broja $Z = (57 - 71)$, zajedno sa skandijumom ($Z = 21$) i itrijumom ($Z = 39$). Njihova elektronska konfiguracija odgovara formuli $4f^n \ 5s^2 \ 5p^6 \ 6s^2$. Joni retkih zemalja se formiraju uklanjanjem $6s$ elektrona, ostavljajući optički aktivne $4f$ orbitale unutar popunjenih $5s$ i $5p$ ljudski. Joni Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} , Lu^{3+} , koji nemaju slobodnih $4f$ elektrona, nemaju ni elektronske nivoje koji mogu uzrokovati ekscitaciju ili luminescencu u vidljivoj oblasti spektra. Nasuprot tome, joni od Ce^{3+} do Yb^{3+} , čije su $4f$ orbitale delimično popunjene, imaju karakteristične energetske nivoje i pokazuju raznovrsne luminescente osobine u i oko vidljivog regiona [2].

Kada se joni retke zemlje ubace u kristalnu rešetku matričnog materijala, postaju izloženi dejstvu kristalnog polja atoma koji ih okružuju. Ovaj efekat se naziva *efektom kristalnog polja* i o njemu će biti više reči u odeljku 2.2.2. Međutim, kako su kod njih optički aktivne $4f$ orbitale zaštićene popunjeno spoljašnjim $5s$ i $5p$ orbitalama, uticaj kristalnog polja na te jone je mali [1], [2], [19]. Zato se kaže da se energetski nivoi slobodnih jona retkih zemalja pri ubacivanju u kristalnu rešetku nekog materijala razdvajaju na više finih termova usled spin-orbitalne interakcije. Ti termovi su definisanih kvantnim brojevima L , S i J [2]. Orbitalni kvantni broj, l , $4f$ orbitala je 3, što znači da 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:

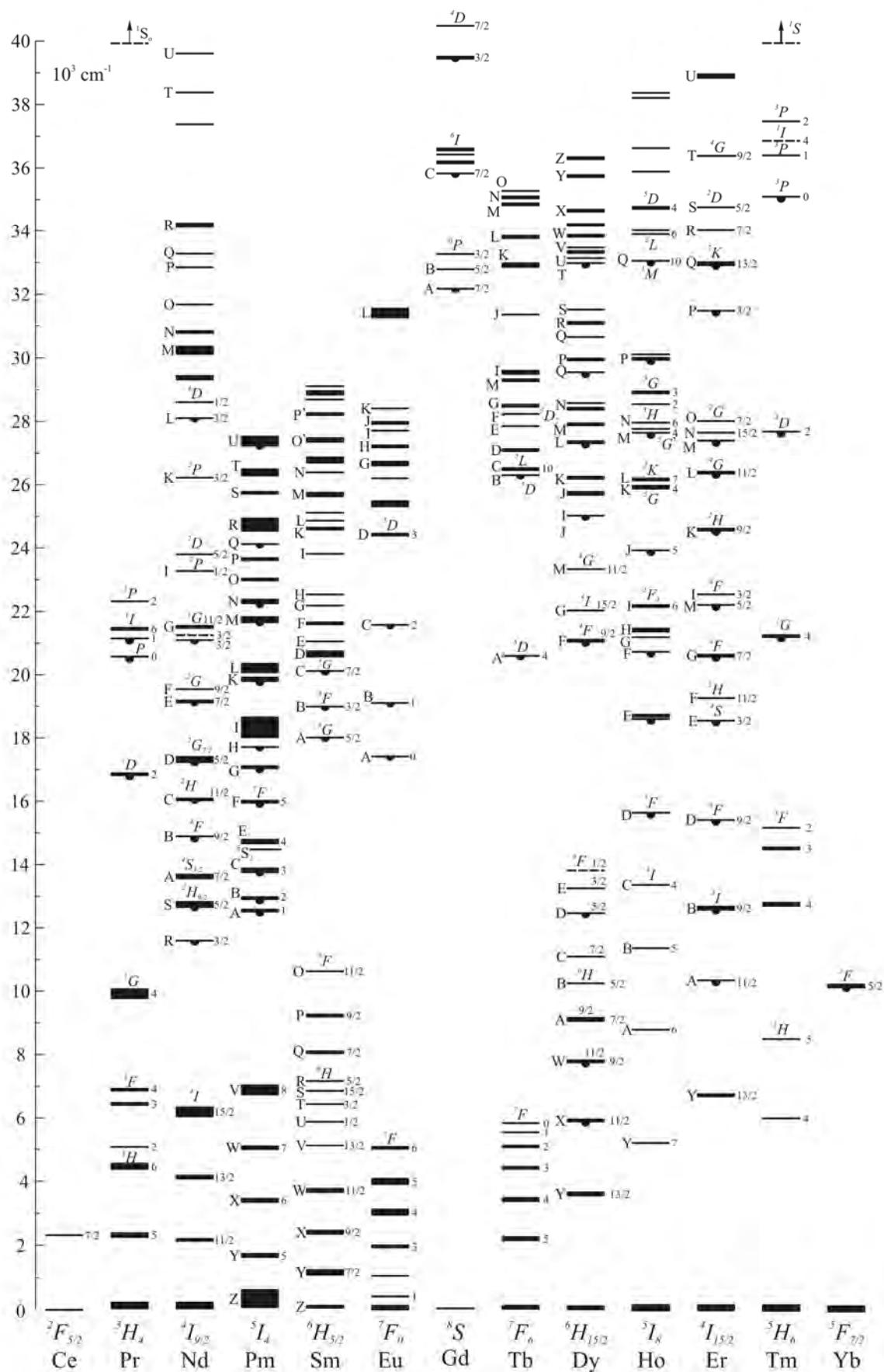
$$\begin{aligned} J &= L - S, \text{ kada je broj } 4f \text{ elektrona manji od } 7, \text{ ili} \\ J &= L + S, \text{ kada je broj } 4f \text{ elektrona veći od } 7. \end{aligned} \quad (2.2.1.)$$

Elektronsko stanje se tada obeležava sa ${}^{2S+1}L_J$, 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 se izražava kao intermedijarno stanje, što se može opisati kao stanje nastalo mešanjem više $^{2S+1}L_J$ stanja, kombinovanih spin-orbitalnom interakcijom. Mešanje kao posledica spin-orbitalne interakcije je malo za nivoe bliske osnovnim stanjima, dok je znatno za pobuđena stanja koja imaju slične J brojeve. Takođe, efekat mešanja ima mali uticaj na energiju nivoa, a izrazito utiče na verovatnoće njihovih optičkih prelaza.

Karakteristične energetske nivoe $4f$ elektrona podrobno su ispitivali Dieke i saradnici, a rezultati su datti na slici 2.2.1, koja je poznata kao Dieke-ov dijagram [20]. Nivoi su eksperimentalno određeni iz optičkih spektara pojedinačnih jona inkorporiranih u LaCl_3 kristal, ali ovaj dijagram se može primeniti na jone u gotovo bilo kojoj sredini, jer je maksimalna varijacija položaja nivoa reda veličine nekoliko stotina cm^{-1} . Svaki nivo na slici 2.2.1 obeležen brojem J se dalje cepta 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. Širina svakog nivoa je indikacija opsega cepanja. Nivoi sa kojih se dešava emisija obeleženi su polukrugom. Većina tih nivoa odvojena je sledećeg nižeg nivoa bar za $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Takvi nivoi su emisioni zbog toga što sa povećanjem energetske razlike između nivoa značajno opada brzina neradijativne emisije fonona, pa kompetitivni radijativni proces emisije postaje dominantan [2].

Luminescenca, čije je poreklo u elektronskim prelazima između $4f$ nivoa, uglavnom je posledica električnih dipolnih i magnetnih dipolnih interakcija. $f-f$ prelazi električnih dipola u $4f$ slobodnim jonima su zabranjeni po parnosti, ali mogu postati delimično dozvoljeni usled mešanja orbitala različite parnosti kao posledica uticaja kristalnog polja. Ovo se dešava kada jon okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverzionu simetriju. Tada se prelazi nazivaju prinudni prelazi električnih dipola. Neki takvi prelazi, a pogotovo oni sa $\Delta J = 0, \pm 2$, su jako osetljivi na simetriju kristalnog polja, pa se javljaju u spektru sa velikim intenzitetom čak i u slučaju malog odstupanja od inverzije simetrije [1]. Na $f-f$ prelaze magnetnih dipola ne utiče toliko simetrija kristalnog polja, jer su oni dozvoljeni po parnosti [1], [2]. U tom slučaju izborni pravilo je $\Delta J = 0, \pm 1$ (osim prelaza $J = 0 \rightarrow J = 0$ koji je zabranjen).



Slika 2.2.1. Dieke-ov dijagram energetskih nivoa trovalentnih jona lantanida [20]

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

2.2.2. Optičke osobine jona prelaznih metala

Joni prelaznih metala koji se koriste u komercijalnim fosforima su joni $3d$ konfiguracije. Oni su, inkorporirani u kristalnu rešetku materijala domaćina, izloženi dejstvu kristalnog polja atoma koji ih okružuju. Uticaj kristalnog polja je mnogo izraženiji na jone prelaznih metala nego na jone retkih zemalja jer su nepotpunjene $3d$ orbitale relativno velikog radiusa i nalaze se na spoljašnjosti jona, te nisu zaštićene drugim ljkuskama [2], [19]. Kao posledica jakog uticaja kristalnog polja na jone prelaznih metala, njihove optičke osobine se značajno menjaju u odnosu na osobine slobodnih jona.

2.2.2.1. Teorija kristalnog polja

Osnovna postavka teorije kristalnog polja je da joni inkorporirani u kristalnu rešetku zadržavaju svoju individualnost, a okolni atomi (ligandi) se tretiraju kao negativno nanelektrisana tačkasta nanelektrisanja smeštena u rogljevima koordinacionog poliedra. Elektrostatičko polje koje oni pritom stvaraju naziva se *kristalno polje*. Usled dejstva ovog polja na katjon, javlja se potencijal koji predstavlja perturbaciju na energetsko stanje slobodnog jona i dovodi do otklanjanja degeneracije njegovih d orbitala. Način uklanjanja degeneracije zavisi od tipa simetrije koordinacionog okruženja. Ukupno razdvajanje energetskih nivoa se označava sa Δ ili $10Dq$, i naziva se *parametrom kristalnog polja* [21].

Zanemarujući spin-orbitalnu interakciju, hamiltonijan slobodnog jona ima sledeći oblik:

$$H_0 = \sum_i \left(\frac{p_i^2}{2m} - \frac{ze^2}{r_i} \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}}, \quad (2.2.2.)$$

gde je p_i impuls kretanja elektrona, m i e su masa i nanelektrisanje elektrona, respektivno, z je broj elektrona, r_i je rastojanje elektrona od jezgra a $r_{i,j}$ međusobno rastojanje dva elektrona. Prva suma u jednačini odnosi se na kinetičke energije elektrona i njihove potencijalne energije u odnosu na jezgro, a druga suma na međuelektronsku interakciju. Pošto u

kristalnom polju na $3d$ elektrone metalnog jona deluje statičko polje tačkastih liganada, javlja se potencijal oblika [18]:

$$V = \sum_{j=1}^N \frac{Ze^2}{|\vec{r} - \vec{R}_i|} \quad (2.2.3.)$$

gde je Z valenca anjona, \vec{R}_i je radius vektor i-tog liganda, \vec{r}_i radius vektor $3d$ elektrona (koordinata x, y, z), a N predstavlja broj atoma u okruženju. Dejstvo ovog potencijala izaziva razdvajanje energetskih nivoa $3d$ orbitala metalnog jona.

Simetrija koordinacionih poliedara može biti vrlo različita. Javljuju se koordinacioni brojevi od 3 do čak i 12. Međutim, najčešće se u kristalima javljaju koordinacioni brojevi 4 i 6. Tako je u mnogim kristalima svaki jon prelaznog metala okružen sa četiri ili šest liganada, gde se pretpostavlja da su svi ligandi na jednakoj udaljenosti od centralnog katjona. Te simetrije se obeležavaju sa O_h (oktaedarska) ili T_d (tetraedarska). U slučaju da je kristalno polje nešto niže simetrije, dolazi do daljeg cepanja energetskih nivoa. Kada je u pitanju oktaedarska simetrija, i kada je $|\vec{R}_i| \gg |\vec{r}_i|$ razvijanjem jednačine (2.2.3.) po \vec{r} do četvrtog reda, dobija se potencijal [18]:

$$V = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{35Ze^2}{4R^5} \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5} r^4 \right). \quad (2.2.4.)$$

Prvi član u ovoj jednačini utiče na energiju $3d$ orbitala tako što je povećava za isti iznos, dok drugi član pokazuje koliko je razdvajanje, odnosno, kolika je razlika u njihovoj energiji. Efekat ovog potencijala se može izračunati iz integrala:

$$\int \psi_m^* V \psi_m d\tau, \quad (2.2.5.)$$

i konačno daje energije novonastalih termova:

$$\begin{aligned} & -4Dq \text{ za nivo } t_{2g}, \text{ i} \\ & 6Dq \text{ za nivo } e_g, \end{aligned} \quad (2.2.6.)$$

gde je:

$$D = \frac{35Ze}{4R^2}, \text{ a} \quad (2.2.7.)$$

$$q = \frac{2e}{105} \int |R_{3d}(r)|^2 r^4 dr. \quad (2.2.8.)$$

Ovde $R_{3d}(r)$ označava radijalnu talasnu funkciju $3d$ elektrona. Za tetraedarsku simetriju izraz za potencijal je:

$$V = \frac{4Ze^2}{R} + eTxyz + eD_t \left(x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right), \quad (2.2.9.)$$

gde je

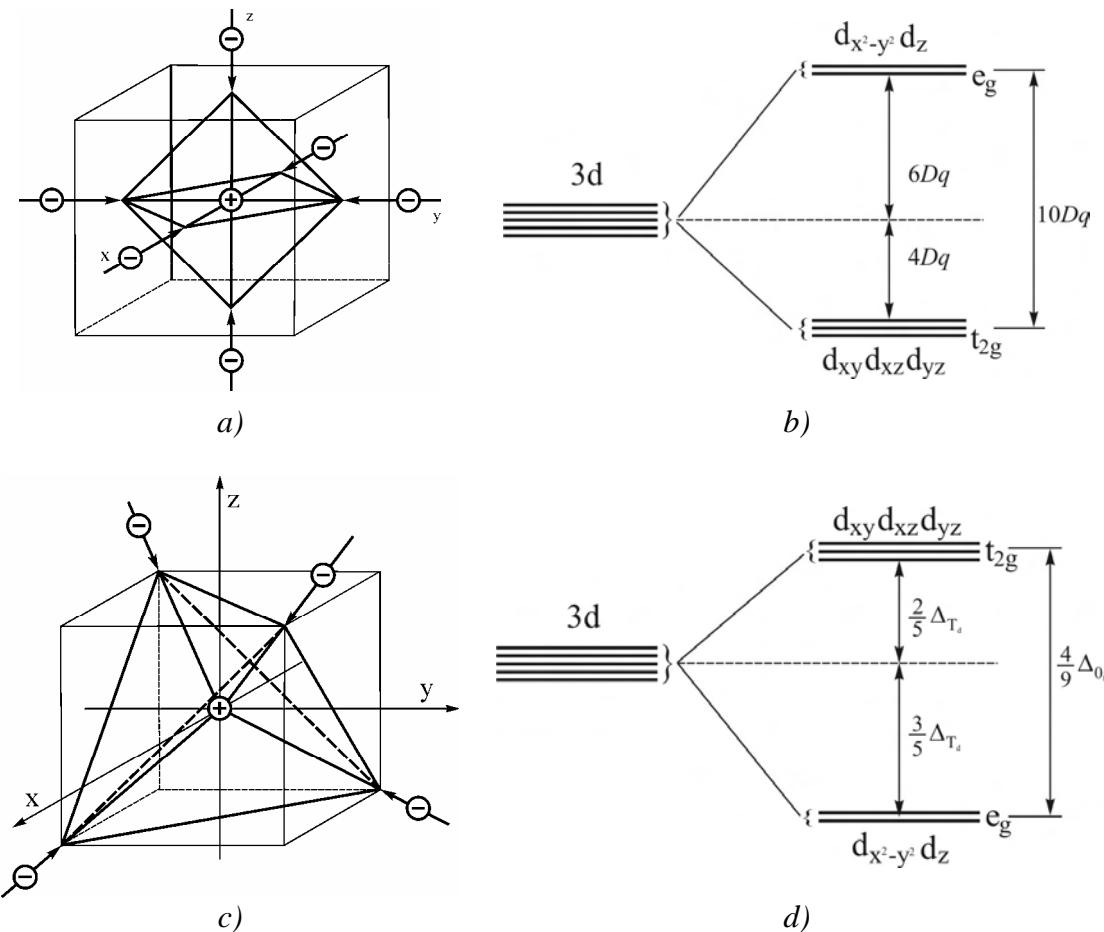
$$T = \frac{10\sqrt{3}Ze}{3R^4}, \text{ a} \quad (2.2.10.)$$

$$D_t = -\frac{4}{9}D. \quad (2.2.11.)$$

Odavde se vidi da je parametar kristalnog polja manji za tetraedarsko nego za oktaedarsko polje, odnosno, važi $\Delta_{T_d} = \frac{4}{9}\Delta_{O_h}$.

Na slici 2.2.2 dat je prikaz oktaedarskog i tetraedarskog polja, kao i način cepanja energetskih nivoa jona prelaznog metala u oktaedarskom i tetraedarskom polju na dva – dublet (označava se sa e_g), i triplet (t_{2g}).

U slučajevima kada jon prelaznog metala ima više od jednog elektrona u $3d$ orbitalama, elektroni utiču jedan na drugi putem elektrostatičkog potencijala $\sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{i,j}}$, gde je $r_{i,j}$ rastojanje između dva elektrona, a e nanelektrisanje elektrona [18]. U slučaju jakog kristalnog polja, ove interakcije mogu biti zanemarene, i tada su energije stanja d^N konfiguracije određene brojem elektrona koji okupiraju t_2 ili e orbitale. Kako uticaj kristalnog polja slabi, moraju se uzeti u obzir i interakcije između nivoa različite elektronske konfiguracije, što vodi daljem cepanju nivoa. Vrednosti doprinosa međuelektronske interakcije se mogu prikazati kao linearne kombinacije A , B i C , koji se nazivaju Racah-ovi parametri.

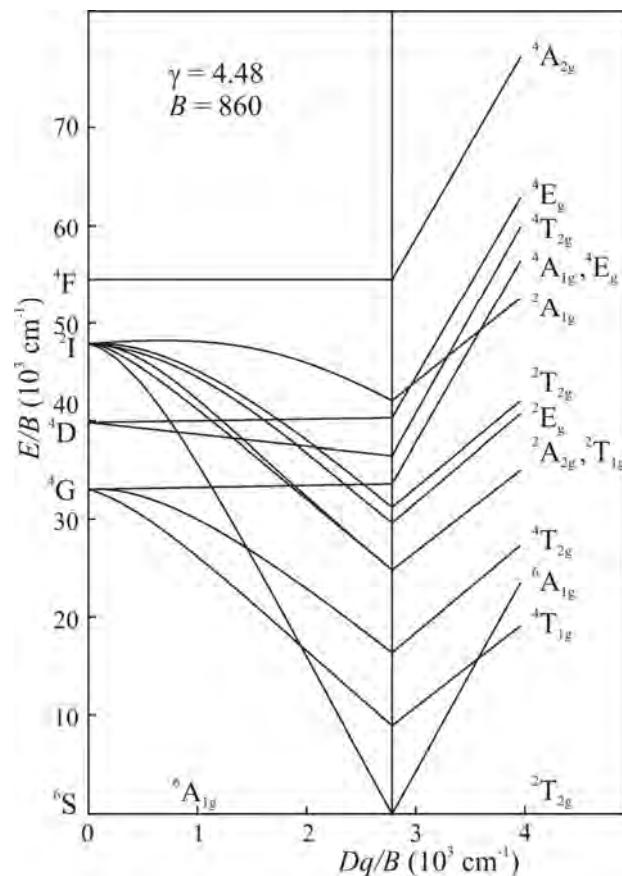


Slika 2.2.2. Šematski prikaz a) oktaedarskog i c) tetraedarskog kristalnog polja; i način razdvajanja 3d orbitala metalnog jona u b) oktaedardskom i d) tetraedarskom kristalnom polju

2.2.2.2. Tanabe-Sugano dijagrami

Energetske nivoe jona prelaznih metala su odredili Tanabe i Sugano [22], uzimajući u obzir, kako uticaj kristalnog polja, tako i međusobne interakcije između elektrona. Izračunali su doprinose elektronske interakcije za konfiguracije d^2 do d^8 u oktaedarskom kristalnom polju. Na tim dijagramima su energije nivoa u odnosu na osnovni nivo (E) prikazane u funkciji parametra kristalnog polja (Dq). Obe ove veličine su date u odnosu na Racah-ov parametar B . Na slici 2.2.3 dat je Tanabe-Sugano dijagram za d^5 konfiguraciju, karakterističnu za jon Mn^{2+} . Veličine B i $C/B = \gamma$ izračunate su iz eksperimentalno dobijenih spektara slobodnih jona. Sa leve strane dijagrama (kad je $Dq/B = 0$) označeni su nivoi slobodnog jona. Najniži energetski nivo, osnovno stanje, poklapa se sa x-osom. Nivoi slobodnog jona označeni su sa ^{2s+1}L , gde vrednosti za L mogu biti 0 (označeno sa S), 1 (P), 2 (D), 3 (F), 4 (G). Nivoi jona u kristalnom polju dati su sa ^{2s+1}X , gde X može biti A (bez degeneracije), E (dvostruka degeneracija, dublet) ili T (trostruka degeneracija, triplet) [1]. Sa slike se vidi da je najniži pobuđeni nivo ${}^4T_1({}^4G)$. Taj nivo se nalazi u vidljivoj oblasti za

slabo kristalno polje ($Dq / B < 1.5$), što jon Mn²⁺ čini vrlo pogodnim aktivatorom za crvene i zelene fosfore [18]. Tanabe-Sugano dijagrami ukazuju na još neke zanimljive karakteristike jona. Na primer, nivo ${}^4A_1({}^4G)$ kod d^5 konfiguracije je gotovo paralelan sa osnovnim novoom, što ukazuje na to da talasna dužina emitovane svetlosti ne zavisi od jačine kristalnog polja različitih matričnih materijala, niti od temperature. Vibracije rešetke takođe vode trenutnoj promeni parametra polja ali energija emitujućeg nivoa se ne menja sa ovim varijacijama, pa spektralna traka može biti u vidu oštре linije. Sa druge strane, nivo ${}^4T_1({}^4G)$ ima značajan nagib u zavisnosti od jačine polja, tako da će pozicija takve emisione trake zavisiti od matričnog materijala u kome se jon nalazi, i ona je najčešće široka [1], [18]. Treba uočiti i da je osnovni nivo zamenjen nivoom nižeg spinskog kvantnog broja kada Dq / B pređe vrednost od oko 2.7. Ovo je očigledno protiv Hund-ovog pravila, koje kaže da je osnovno stanje multiplet, koje ima najviši orbitalni kvantni broj među onima sa najvišim spinskim kvantnim brojem. To je posledica činjenice da je valenca jona nestabilna za one vrednosti parametara kristalnog polja za koje Hund-ovo pravilo prestaje da važi [23].

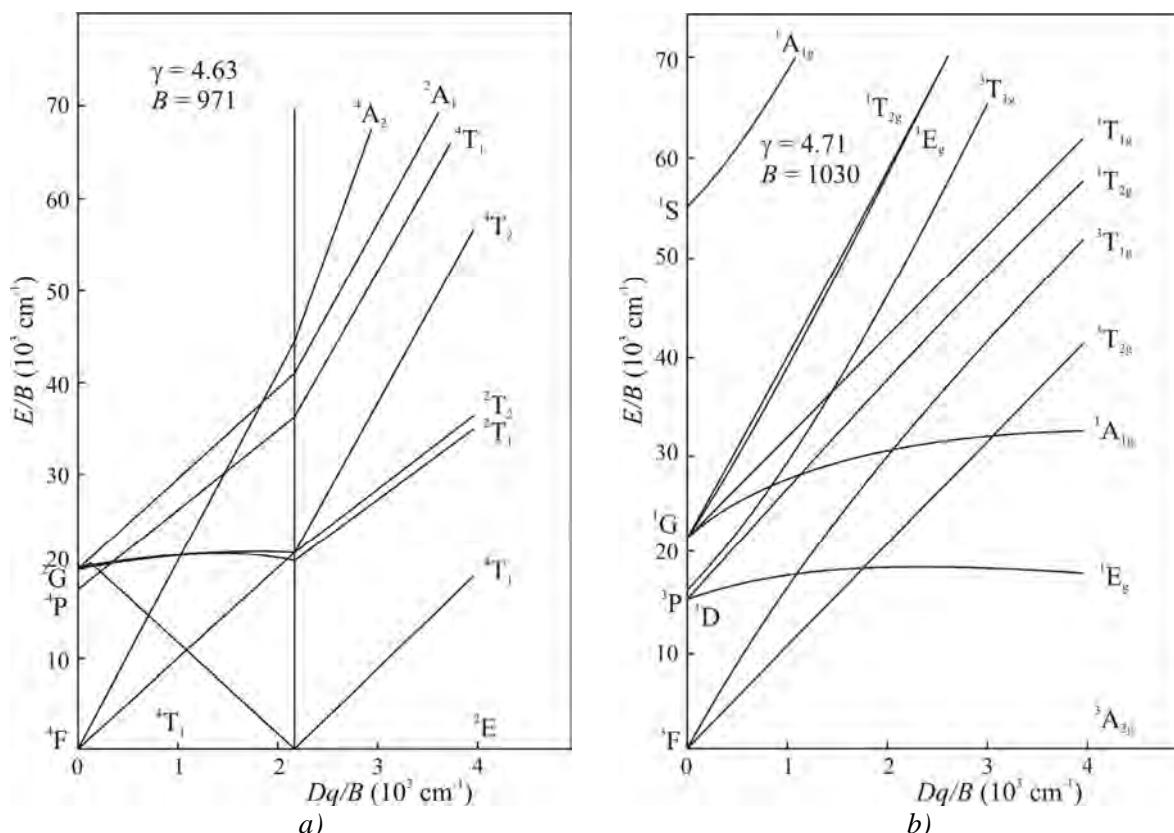


Slika 2.2.3. Tanabe-Sugano dijagram energetskih nivoa za jon d^5 konfiguracije [24]

Luminescentne osobine jona prelaznih metala zavise od veličine okupiranog mesta u kristalnoj rešetki matričnog materijala. To sledi iz činjenice da jačina kristalnog polja, koje

utiče na jon, raste kada se smanjuje veličina okupiranog mesta, jednačina (2.2.7.). Tako za jon Mn^{2+} smanjenje veličine okupiranog mesta, i porast jačine polja znači i smanjenje energije prelaza između 4T_1 i 4A_1 nivoa (pomeranje emisione trake ka većim talasnim dužinama), slika 2.2.3 [18].

Na slici 2.2.4.a) i 2.2.4.b) dati su Tanabe-Sugano dijagrami za jone d^7 i d^8 konfiguracije (ioni Co^{2+} i Ni^{2+}), respektivno.



Slika 2.2.4. Tanabe-Sugano dijagram energetskih nivoa za jon a) d^7 konfiguracije i b) d^8 konfiguracije [24]

2.3. Metode sinteze luminescentnih materijala

Luminescentni keramički materijali se mogu sintetisati konvencionalnim metodama sinteze u čvrstoj fazi, gde se polazne komponente mešaju, melju i kalcinišu na visokim temperaturama u cilju odvijanja reakcija između njih. Kako se reakcije odvijaju između čvrstih čestica, dobijanje čvrstih materijala klasičnim keramičkim postupcima je ograničeno difuzijom atoma ili jonskih vrsta kroz reaktant i proizvod, te zahteva dugotrajna mlevenja i

kalcinaciju na visokim temperaturama. Time se dobija nehomogen materijal sa mogućim prisustvom nečistoća i defekata koje štete luminescentnim osobinama. U cilju izbegavanja ovih nedostataka predložene su mnoge nekonvencionalne metode sinteze pomoću kojih se mogu dobijati nanokristalni prahovi na nižim temperaturama, manje veličine zrna, visokog stepena fazne čistoće, uske raspodele veličine čestica i visoke specifične površine. Najčešće korišćene nekonvencionalne metode sinteze su metode iz tečne faze – sol-gel metoda, homogeno taloženje, metoda raspršivanja, metoda sagorevanja i druge.

Materijali ispitivani u ovom radu dobijeni su metodom sinteze zasnovanom na kombinaciji sol-gel i metode sagorevanja, te će one biti detaljno objašnjene.

2.3.1. Sol-gel metoda sinteze nanokristalnih materijala

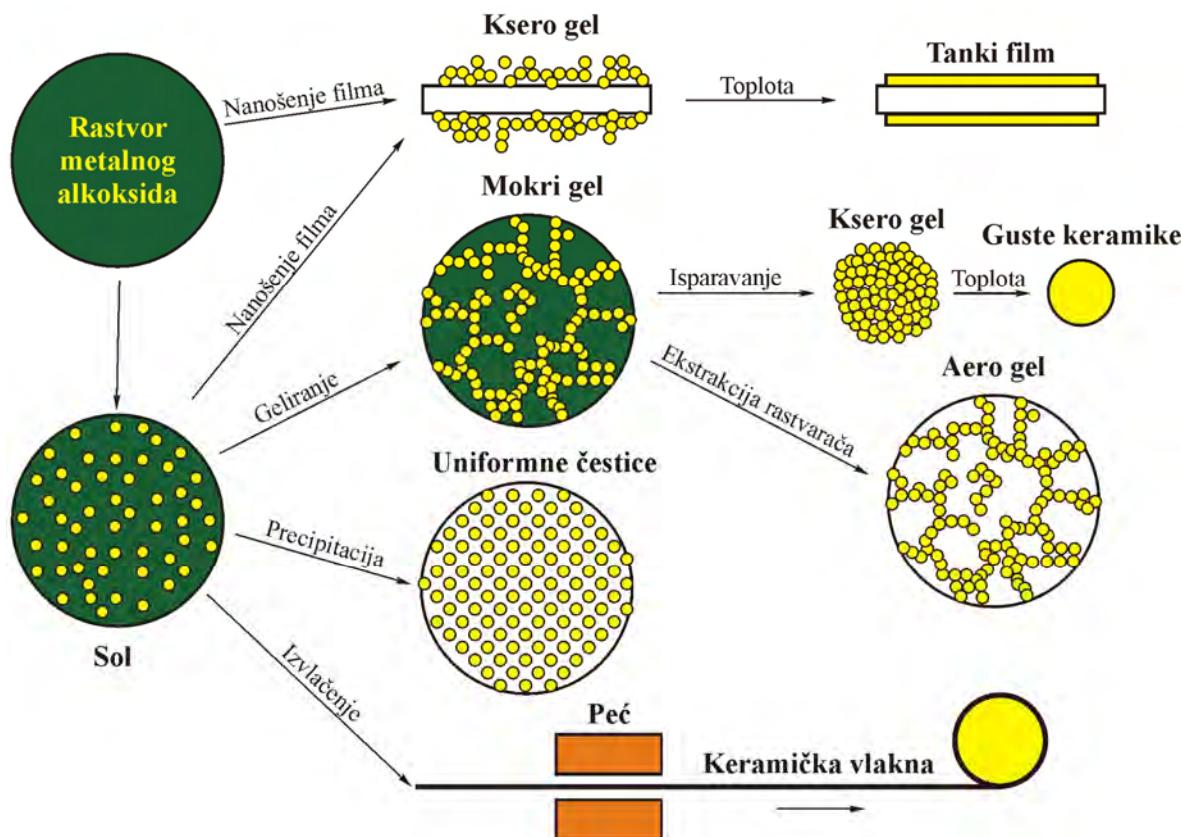
Sol-gel proces je nekonvencionalna metoda dobijanja keramičkih materijala i stakala visoke čistoće i homogenosti sintezom iz tečne faze. On se sastoji iz procesa formiranja nano-dimenzionisanih čestica koloidne faze – sola i njegove transformacije u čvrstu fazu – gel, iz koje se sušenjem dobija odgovarajući materijal. Ovo je inovativni koncept kojim se na sobnoj temperaturi vrši organizovanje aktivnih činilaca u mikro- i nano-dimenzionisane staklene ili keramičke matrice. Umereni uslovi, kao sto su sobna temperatura i atmosferski pritisak, omogućavaju da pri ovom načinu sinteze nano-dimenzionisani strukturni elementi sola ostaju očuvani i utiču na osobine formiranog keramičkog materijala. Sol-gel je vrlo fleksibilan proces kod koga se menjanjem mnogih parametara (temperatura, priroda i koncentracija katalizatora, rastvarača, način sušenja) mogu menjati i optimizovati specifična površina, poroznost i forma dobijenog materijala [25], [26].

Primenom sol-gel procesa moguće je dobijanje keramičkih materijala ili stakala u vidu različitih formi. To je šematski i uprošćeno prikazano na slici 2.3.1. Mogu se dobiti ultra-fini prahovi sfernog oblika čestica, tanki filmovi, keramička vlakna, mikroporozne neorganske membrane, monolitna keramika i stakla, ili veoma porozni aerogel materijali [27]. Geliranjem sola* formira se mokri gel** koji se daljim sušenjem i termičkim tretmanom prevodi u gусту keramiku ili stakla. Ako se iz mokrog gela tečna faza ukloni pod superkritičnim uslovima nastaje visoko porozan materijal ekstremno niske gustine - aero gel. Kada se tečna faza iz gela uklanja na atmosferskom pritisku, isparavanjem, dolazi do skupljanja i nastaje ksero gel [28]. Keramička vlakna se iz sola mogu izvlačiti ukoliko se viskoznost sola podesi na tačno određenu vrednost. Ultra-fini i uniformni keramički prahovi

* Sol predstavlja suspenziju čvrstih čestica u tečnoj fazi

** Gel predstavlja dvofazni sistem koga čine čvrsta prostorna mreža međupovezanih lanaca i slojeva i tečna faza

mogu se dobiti i taloženjem, metodom inverzne micle, sprej pirolizom ili emulzionim tehnikama.



Slika 2.3.1. Šematski prikaz mogućnosti dobijanja različitih formi materijala primenom sol-gel postupaka

Prednosti sol-gel metode u odnosu na klasične metode dobijanja materijala (reakcije u čvrstom stanju, mehanohemijske metode, itd) su:

- mogućnost dobijanja veoma homogenih višekomponentnih materijala, što je posledica mešanja komponenata na molekulskom nivou u toku sinteze,
- visoka uniformnost rasporeda dopanata pri dopiranju materijala,
- niske temperature procesiranja materijala, što omogućava dopiranje materijala vrlo osetljivim organskim ili biološkim komponentama,
- mogućnost kontrolisanja porozne strukture (poroznosti i veličine pora) materijala,
- mali nivo kontaminacije jer ne uključuje mlevenje ili usitnjavanje, postupke kod kojih je kontaminacija vrlo verovatna, kao i zbog toga što se koriste polazne sirovine velike čistoće [29].

Nedostaci sol-gel metode su:

-
- zahteva dugo i pažljivo sušenje, u protivnom se mogu javiti neželjene pukotine u materijalu,
 - teško uklanjanje rezidualnih organskih grupa koje se zadržavaju u materijalu [29].

2.3.1.1. Priprema rastvora prekursora za sol-gel postupak

Polazne komponente za sol-gel dobijanje materijala predstavljaju metalni alkoksidi rastvoreni u odgovarajućim rastvaračima. Metalni alkoksidi su metalorganska jedinjenja, koja se sastoje od metalnog ili metaloidnog atoma za koga su vezane alkoxsidne grupe. Alkoxsidna grupa je ligand dobijen uklanjanjem atoma vodonika iz hidroksilne grupe odgovarajućeg alkohola (na primer metoksi-grupa, $-OCH_3$, etoksi-grupa, $-OC_2H_5$, i sl.). Treba napomenuti i to da su alkoksidi članovi familije metalorganskih jedinjenja sa vezom metal-kiseonik-ugljenik, i da se razlikuju od jedinjenja koja imaju direktnu vezu metala i ugljenika. Alkoksidi su generalno veoma reaktivni, zbog prisustva elektronegativne $-OR$ grupe, koja stabilizuje metal u njegovo najviše oksidaciono stanje i čini ga veoma osetljivim na nukleofilni napad [30].

Najčešće korišćeni metalni alkoksidi su tetrametilortosilikat (TMOS), tetraetilortosilikat (TEOS), aluminijum izopropoksid, titan izopropoksid i drugi. Oni se uglavnom rastvaraju u svojim odgovarajućim alkoholima.

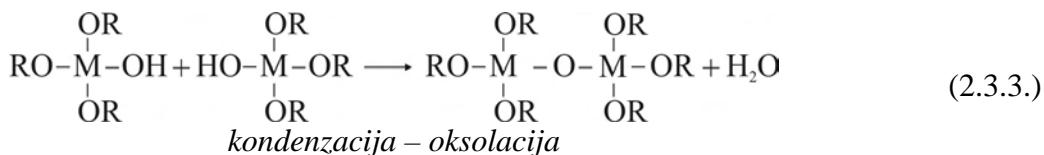
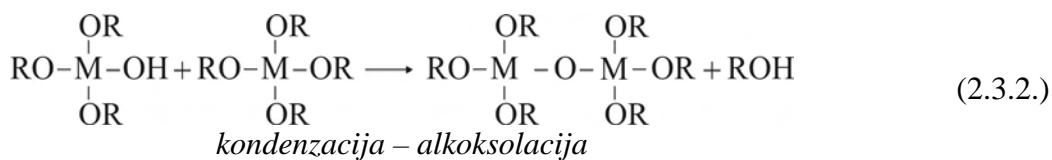
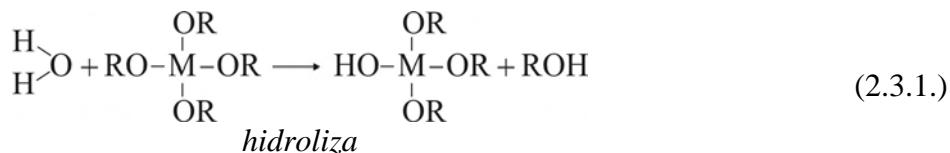
Pri sintetisanju višekomponentnih materijala sol-gel metodom, ili pri dopiranju, voden rastvor komponente ili dopanta se dodaje u rastvor alkoksida, nakon čega se izvodi geliranje. Treba reći da se u slučaju sistema sa većim brojem komponenata situacija dodatno komplikuje zbog međusobnog uticaja različitih komponenata.

2.3.1.2. Solovi – osobine i dobijanje

Sol se definiše kao koloidna disperzija čvrstih čestica u tečnoj fazi, gde je dimenzija čestica ispod $1 \mu\text{m}$ [28], [29]. Po Brinkeru [27] solovi mogu biti *čestični* i *polimerni*, gde čestični solovi sadrže primarne guste čestice veće od 1 nm , dok se kod polimernih solova ne mogu naći guste čestice veće od 1 nm . Kod sol-gel postupka sol nastaje formiranjem polimernih klastera kao posledica niza reakcija kojima su podvrgnuti molekuli alkoksida u rastvoru [29].

Reakcije hidrolize i kondenzacije su reakcije koje se odigravaju u rastvoru alkoksida i vode stvaranju sola. U odsustvu komponenata koje katališu proces (kiselo ili bazno

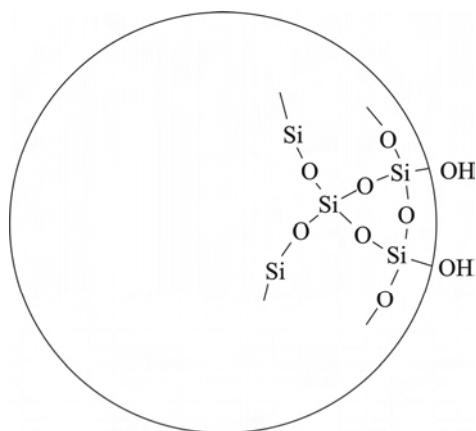
katalizovan proces), hidroliza i kondenzacija metal-alkoksida se odvija mehanizmom nukleofilne supstitucije, uz eliminisanje molekula alkohola (tzv. alkoksolacija) ili molekula vode (tzv. oksolacija) [27]. Za četvorovalentni metalni kation procesi hidrolize i kondenzacije se mogu prikazati na sledeći način (pri čemu $-OR$ predstavlja alkoksidnu grupu, a ROH odgovarajući alkohol):



Hidroliza i kondenzacija su procesi koji teku u više koraka, jedan za drugim ili paralelno. Te reakcije vode stvaranju nanodimenzionalnih klastera metalnih oksida ili hidroksida.

Kako je kod čestica čestičnih solova velik odnos površina/zapremina dispergovane faze, sol je termodinamički nestabilan i teži stanju sa manjim odnosom površina/zapremina, odnosno, stanju sa većim brojem međusobno povezanih čestica. Sol se može stabilisati stvaranjem elektrostatičkog odbijanja između čestica usled postojanja površinskog nanelektrisanja. Površinsko nanelektrisanje na česticama sola se postiže ili disocijacijom

površinskih grupa na površini čestica ili adsorpcijom nanelektrisanih vrsta iz rastvora. Ako čestice sola adsorbuju iz rastvora određenu vrstu jona, one postaju istoimeno nanelektrisane. Usled toga dolazi do elektrostatičkog odbijanja između čestica koje sprečava njihovo udruživanje i čini sol stabilnim. Kod vodenih solova metalnih oksida površinsko nanelektrisanje se uglavnom postiže adsorpcijom H^+ ili OH^- jona ili disocijacijom površinskih OH grupa. Ovo je prikazano na slici 2.3.2, gde su na površini čestice SiO_2 sola



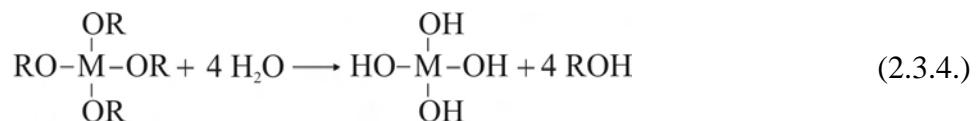
Slika 2.3.2. Čestica SiO_2 sola

adsorbovani joni OH^- iz baze, koja je u sistemu prisutna kao stabilizator. pH vrednost pri kojoj je površina električno neutralna odgovara tački nultog nanelektrisanja sola (eng. *point of zero charge* – PZC) pri kojoj dolazi do destabilizacije i prelaska sola u gel. Površina čestica je negativno nanelektrisana pri $\text{pH} > \text{PZC}$, a pozitivno za $\text{pH} < \text{PZC}$ [31].

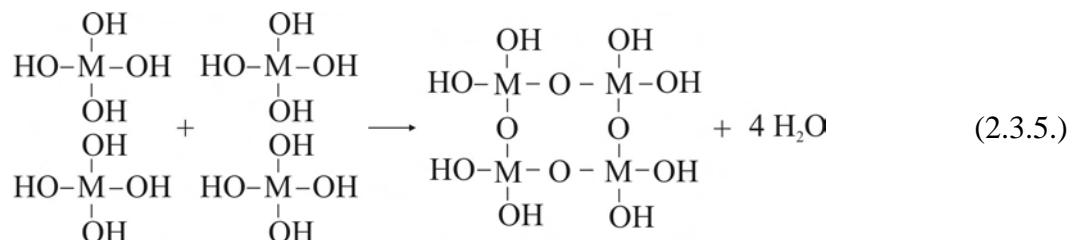
2.3.1.3. Geliranje

Gel predstavlja čvrstu prostornu mrežu međupovezanih polimernih lanaca ili slojeva. U porama te mrežaste strukture ostaju uklopljeni molekuli rastvarača. Termin gel može da obuhvata: (1) orijentisane laminarne strukture, (2) kovalentne polimerne mreže, potpuno neuređene, (3) polimerne mreže formirane fizičkom agregacijom, uglavnom neuređene, ili (4) čestične neuređene strukture [28].

Ako se govori o polimernim solovima, do geliranja dolazi kao posledica daljeg odvijanja reakcija hidrolize i (poli)kondenzacije [27]. Tako reakcija (2.3.1.) prikazuje samo proces delimične hidrolize, ali se na analogan način mogu supstituisati i ostale $-OR$ grupe:



Povezivanje stvorenih $-OH$ grupa dovodi do formiranja prostorne strukture sa vezama metal-kiseonik:

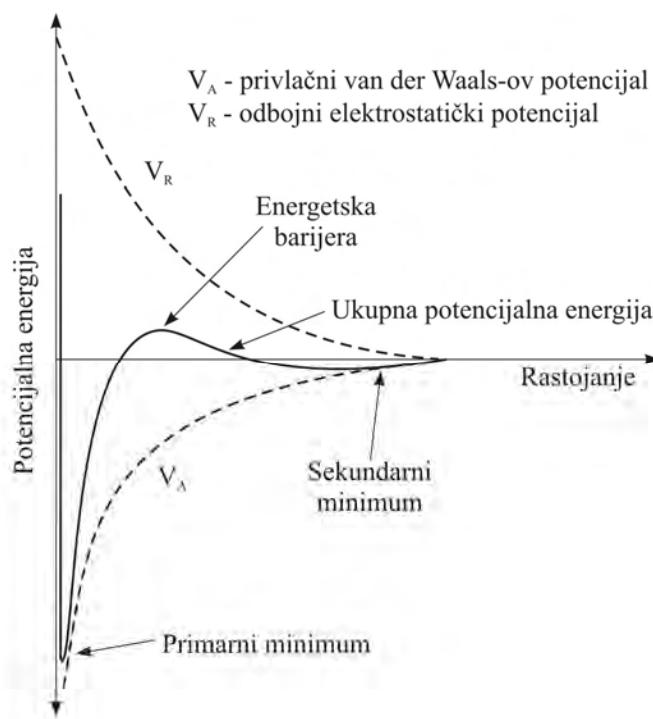


Kada veličina molekula dostigne makroskopske dimenzije, tako da se prostire kroz čitav rastvor, takvo stanje supstance se naziva gel. Tačka gela se definiše kao momenat u kome je formirana i poslednja hemijska veza za kompletiranje ovakvog ogromnog molekula. Zato gel čini kontinualni čvrsti skelet koji obuhvata tečnu fazu rastvarača.

Geliranje kod čestičnih solova nastupa kada privlačne disperzionalne sile između čestica izazivaju njihovu agregaciju, na taj način formirajući mrežu [27]. Prema teoriji stabilnosti koloida usled elektrostatičkog odbijanja (DLVO teorija), sila koja deluje između čestica u suspenziji jeste suma privlačnih van der Waals-ovih sila i sila elektrostatičkog

odbijanja istoimenih nanelektrisanja adsorbovanih na česticama [32], [33]. Slika 2.3.3 daje prikaz zajedničkog dejstva ovih sila na čestice na određenom rastojanju. Na veoma malim rastojanjima između čestica nalazi se dubok minimum potencijalne energije prouzrokovana van der Waals-ovim privlačenjem, dok je na većim rastojanjima maksimum (energetska barijera) koja potiče od elektrostatičkog odbijanja. Sa povećanjem koncentracije kontra-jona (jona suprotnog nanelektrisanja od onih adsorbovanih na površini čestica), sile elektrostatičkog odbijanja se smanjuju i nastupa sekundarni minimum. Međutim, on nije dovoljno dubok da dovede do nepovratne agregacije čestica. Tako on odgovara reverzibilnoj sol-gel transformaciji, dok primarni minimum odgovara nepovratnom prelazu sola u gel.

Fizičke karakteristike mreže gela značajno zavise od veličine čestica polaznog sola i stepena povezanosti u lance pre geliranja. Veličina čestica polaznog sola zavisi od pH vrednosti rastvora, od odnosa broja molova vode i alkoksida, kao i od prirode alkoksida i njegove kompleksnosti. Temperatura je parametar koji takođe utiče na proces geliranja [27], [28], [34]. Brzina reakcija hidrolize raste sa porastom koncentracije H^+ jona, dok brzina reakcije kondenzacije raste sa porastom koncentracije OH^- jona. Relativne brzine reakcija hidrolize i kondenzacije utiču na oblik formiranih polimernih vrsta tako što veća brzina hidrolize u toku geliranja vodi ka stvaranju linearnih polimernih vrsta, dok veća brzina kondenzacije favorizuje stvaranje veće i razgranatije polimere. Porast odnosa broja molova vode i alkoksida vodi većoj brzini reakcija hidrolize i kondenzacije, i manjem vremenu geliranja. Sa druge strane, što je alkoksidna grupa u metal-alkoksidu kompleksnija, reakcije se odvijaju sporije [27]. Generalno, što je temperatura niža, geliranje se brže odvija.



Slika 2.3.3. Energija međudejstva u zavisnosti od rastojanja između čestica [35]

Geliranje se uočava po drastičnom povećanju viskoziteta, koji u suštini „zamrzava“ polimernu strukturu na tački geliranja. U tom momentu se geliranje može smatrati kao rapidni proces očvršćavanja. Ova „zamrznuta“ struktura se značajno može menjati sa vremenom, u zavisnosti od temperature i ostalih uslova prilikom uklanjanja rastvarača [27].

Struktura i osobine nastalog gela nastavljaju da se menjaju tokom vremena i mnogo nakon tačke geliranja. Taj proces se naziva *starenje gela*. Tokom starenja se dešavaju procesi polikondenzacije koji vode stvaranju sve umreženije strukture, kao i spontanoj kontrakciji gela. Procesni parametri koji utiču na starenje su vreme, temperatura, pH vrednost. Tokom starenja gela povećava se njegov viskozitet, moduo elastičnosti, tvrdoća gelne mreže, kao i moduo loma [28].

2.3.1.4. Sušenje gela

Tokom sušenja dolazi do potpunog uklanjanja tečnosti iz međupovezane porne mreže gela. Pri tome, ukoliko su pore veoma male, može doći do stvaranja velikih kapilarnih naprezanja koja vode potpunom lomu gela osim ako je proces sušenja veoma pažljivo kontrolisan. To se može učiniti smanjenjem površinske energije tečnosti dodavanjem površinski aktivnih supstanci ili eliminacijom veoma malih pora superkritičnim isparavanjem, kao i dobijanjem unimodalne raspodele* veličine pora kontrolisanjem brzina reakcija hidrolize i kondenzacije u toku stvaranja gela [28]. Opšte je prihvaćeno da proces sušenja ima tri stadijuma:

1. *Period konstantne brzine sušenja*, tokom koga smanjenje zapremine gela odgovara zapremini uklonjene tečnosti. Mreža gela se deformiše usled velikih kapilarnih sila koje izazivaju skupljanje.
2. *Prvi period opadajuće brzine sušenja*, koji počinje kada gel prestane da se skuplja usled povećanja gustine pakovanja čvrste faze i povećanja njegove čvrstoće. Transport tečnosti se odvija kroz film na površini delimično suvih pora, gde se dešava isparavanje.
3. *Drugi period opadajuće brzine sušenja* nastupa kada su pore gotovo potpuno suve, tako da se kontinualan film tečnosti na njihovoj površini ne može održati. Preostala tečnost se odvodi samo isparavanjem tečnosti iz unutrašnjosti pora i difuzijom pare do površine. Tokom ovog stadijuma nema promena u dimenzijama gela, već se javlja samo mali gubitak mase dok se ne postigne ravnoteža definisana ambijentalnom temperaturom i parcijalnim pritiskom vode.

2.3.1.5. Termički tretman

Suvi gelovi dobijeni nakon sušenja zahtevaju termički tretman u cilju dobijanja konačnog proizvoda – praha, tankog filma ili monolitnog materijala. Temperatura

* Unimodalna raspodela je raspodela sa samo jednim maksimumom

sinterovanja zavisi od samog materijala, kao i od fizičkih karakteristika gela. Međutim, generalno su temperature sinterovanja sol-gel sistema niže od onih potrebnih za materijale dobijene konvencionalnim tehnikama sinteze. Na taj način se postiže ušteda energije, a dobija se visoko homogen materijal gustine bliske teorijskoj. Tokom termičkog tretmana dolazi do uklanjanja organskih grupa unetih tokom sinteze, kao i do faznih transformacija koje vode do dobijanju materijala željene strukture. Generalno, sinterovanje je proces densifikacije* materijala koga pokreće međupovršinska energija. Pri tome dolazi do transporta materije putem viskoznog toka ili putem difuzije u cilju eliminisanja poroznosti i, u skladu sa tim, smanjenja međufazne površine čvrsto-para. Teorija viskoznog sinterovanja se primenjuje na amorfne materijale, dok se sinterovanje kristalnih materijala objašnjava difuzijom materije [27].

2.3.2. Sinteza nanokristalnih materijala metodom sagorevanja

Metoda sagorevanja je inovativna metoda sinteze novih keramičkih materijala, katalizatora, legura, kompozitnih i nanokristalnih materijala. Proces sagorevanja karakterišu visoke temperature, velike brzine zagrevanja i kratko vreme reakcije. Ove osobine ga čine veoma atraktivnim, jednostavnim, brzim i energetski efikasnim metodom za dobijanje visoko čistih materijala u poređenju sa klasičnim postupcima [36].

Reakcija sagorevanja se inicira u klasičnoj peći, mikrotalasnoj peći ili na vreloj površini, na temperaturama do 500°C – mnogo nižim temperaturama od onih potrebnih za kristalizaciju željene faze pri konvencionalnom procesiranju. Prilikom tipične reakcije sagorevanja prekursorska smeša dehidratizuje i razlaže se u plamenu nakon samo 3-5 minuta. Usled oslobođanja velike količine gasova, rezultujući produkt se javlja u vidu voluminoznog, šupljikavog i vazdušastog praha koji zauzima čitavu zapreminu reakcionog prostora. Energija oslobođena tokom egzotermne reakcije između metalnih nitrata i organskog goriva veoma naglo zagreva sistem do visoke temperature ($>1800^{\circ}\text{C}$), i održava tu temperaturu bez spoljašnjeg izvora topote. Na taj način se mogu dobiti nukleusi željene kristalne faze sa značajno manjom količinom utrošene energije [29]. Takođe, toplofa hemijske reakcije se oslobođa u svakoj tački uzorka, nasuprot klasičnih peći koje nejednako zagrevaju materijal i dovode do stvaranja defekata u strukturi. Tako se mogu dobiti materijali ekstremno uniformne mikroskopske strukture, uniformne raspodele dopanata, i bez defekata koji štetno utiču na luminescentne osobine [37]-[40].

* Densifikacija – povećanje gustine

Temperatura koja je potrebna za inicijaciju brze reakcije između goriva i oksidanta naziva se *temperatura paljenja*, T_f . Nakon dovedene početne potrebne količine toploće i nakon paljenja, sistem počinje sam da gori, nastavljajući da sagoreva sebe samog [36]. Izbor tipa goriva i maseni odnos goriva i oksidanta utiču na vrednost temperature paljenja [29]. Ona se može aproksimirati iz sledeće jednačine

$$T_f = T_0 + \frac{\Delta H_r - \Delta H_p}{c_p}, \quad (2.3.6.)$$

gde su ΔH_r i ΔH_p entalpije formiranja reaktanata i produkata, respektivno, a c_p toplotni kapacitet produkata pri konstantnom pritisku. T_0 predstavlja tačku ključanja vode, jer se reakcija sagorevanja inicira nakon ključanja rastvora prekursora [41].

Polazne komponente za sintezu sagorevanjem čine stehiometrijske količine metalnog nitrata u vodenom rastvoru (oksidaciono sredstvo), i organskog goriva. Oksidaciono sredstvo potpomaže gorenje, a kao goriva mogu se koristiti urea, karbohidrazid, glicin, ili polimeri – poliakrilna kiselina, PAA, polivinilalkohol, PVA, polietilenglikol, PEG. Goriva se koriste iz dva razloga: (a) izvor su ugljenika i vodonika, koji u toku sagorevanja formiraju ugljen-dioksid i vodu i oslobađaju toplotu, (b) formiraju komplekse sa metalnim jonima olakšavajući homogeno raspoređivanje katjona u rastvoru [36]. Generalno, dobro gorivo je takvo da reaguje nenasilno, proizvodi netoksične gasove, i deluje kao dobar kompleksant za metalne katjone [41]. Zbog ovog poslednjeg se u literaturi često sreće i naziv *metoda polimerno-kompleksnog rastvora* [42], [43]. Sam mehanizam reakcije nije u potpunosti razjašnjen ali se prepostavlja da polimer prostorno zarobljava metalni katjon u rastvoru, vodeći stvaranju atomski homogenog organometalnog prekursora u vidu gela. Nasumični raspored metalnih jona u inicijalnom rastvoru se zadržava i u gelu verovatno usled jake interakcije parcijalno negativno nanelektrisanih grupa polimera i samih katjona metala. Takva interakcija promoviše nasumično povezivanje lanaca polimera nakon uklanjanja viška vode i postiže imobilizaciju katjona u međupovezanim lancima polimera. Na taj način se sprečava segregacija metalnih jona u rezultujućem gelu, čineći ga homogenim [43]. Korišćeni polimeri moraju imati dovoljno dugačke lance da mogu prostorno zarobiti metalni katjon. Taj uslov zadovoljavaju polietilenglikoli čija je srednja molekulska masa veća od 100, najbolje između 200 i 10000.

Prilikom pripreme početnog homogenog rastvora metalnog katjona i odabranog polimera poželjno je da metalni katjon bude u višku u odnosu na parcijalno negativno nanelektrisane grupe nosećeg polimera. Njihov odnos može varirati uslovjavajući dobijanje keramičkih prahova različitih osobina. U ovom radu korišćen je u literaturi preporučen

maseni odnos nosećeg polimera i očekivanog keramičkog praha u iznosu 1:1 [43]. Metodom sagorevanja moguće je dobiti i višekomponentne keramičke prahove mešanjem stehiometrijskih količina više metalnih katjona.

Nakon pripreme polaznog rastvora potrebno je ukloniti višak rastvarača radi dobijanja čvrstog prekursora, gela, koji sadrži noseći polimer i zarobljene metalne katjone. Dalje procesiranje obuhvata egzotermnu reakciju sagorevanja čiji je produkt prah koji se dalje kalciniše na odabranoj temperaturi u cilju dobijanja željenog faznog sastava i potpunog uklanjanja organskih komponenata.

2.3.2.1. Sagorevanje u mikrotalasnoj peći

Mikrotalasna peć vrši zagrevanje koristeći elektromagnetno zračenje (mikrotalase, talasne dužine 1 mm do 1 m), koji zagrevaju molekule vode i druge polarne molekule putem rotacije dipola. Ovakav način zagrevanja naziva se *dielektrično zagrevanje* (eng. *dielectric heating, radio-frequency heating*). Suština mehanizma ovakvog zagrevanja je u tome da se polarni molekuli, koji imaju električni dipolni momenat, poravnavaju u pravcu električnog polja putem rotacije. Kako je električno polje promenljivo, molekuli rotiraju u suprotnom smeru, trudeći se da se poravnaju u pravcu polja i da prate promenu polja. Na taj način se izaziva trenje između molekula i stvara toplota [44]. Na ovaj način se veoma brzo zagrevaju i materijali koji nisu dobri provodnici toplote i elektriciteta.

Rezultujuća toplota se generiše unutar samog materijala, i kod homogenih materijala je uniformna u celoj zapremini. Stoga je dielektrično zagrevanje brz metod zagrevanja i nije limitiran relativno malom brzinom prenosa, provodjenja toplote ili zračenja od strane spoljašnjeg izvora toplote.

Prednost sinteze materijala sagorevanjem u mikrotalasnoj peći u poređenju sa konvencionalnim pećima leži u brzini i uniformnosti zagrevanja, što smanjuje troškove i štedi energiju. Usled odsustva temperturnih gradijenata uglavnom se dobija kvalitetniji i homogeniji materijal.

2.3.2.2. Sagorevanje u konvencionalnoj peći

U konvencionalnoj peći toplota se generiše takozvanim *džulovskim zagrevanjem* (eng. *Joule heating*), gde se usled prolaska električne struje kroz materijal grejača stvara i oslobađa toplota kao posledica električne otpornosti materijala. Mehanizam zagrevanja se sastoji u interakcijama između nanelektrisanih čestica koje čine električnu struju i atoma ili

jona provodnog materijala. Deo kinetičke energije nanelektrisanih čestica se prenosi na atome ili jone materijala i manifestuje se u vidu toplove.

Toplota stvorena u materijalu grejača se tada zračenjem prenosi na materijal posude a onda i na materijal u posudi koji se zagreva. Ovde je zagrevanje ograničeno najpre prelazom toplove na gas u peći, zatim provođenjem toplove kroz posudu i sam materijal i zbog toga nastaje temperaturni gradijent od površine uzorka do njegove unutrašnjosti. Iz tog razloga sagorevanje materijala u klasičnoj peći zahteva više vremena u poređenju sa mikrotalasnim sagorevanjem, i u opštem slučaju vodi stvaranju manje homogenog materijala.

3. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo ovog rada sastojao se u sintezi uzoraka cink-silikata, dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala, i karakterizaciji njihovih struktturnih i optičkih osobina.

3.1. Metode karakterizacije materijala

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

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

Osnovni principi navedenih metoda biće objašnjeni u daljem tekstu.

3.1.1. Analiza rendgenske difrakcije

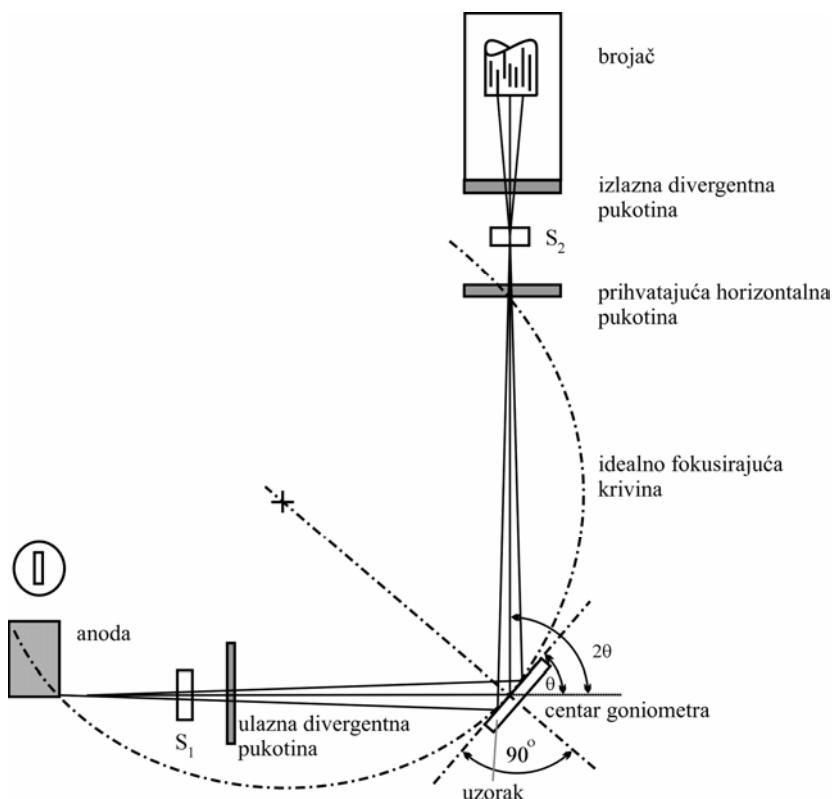
Rendgenska difrakcija (eng. *X-Ray Diffraction*, XRD) je nedestruktivna eksperimentalna metoda koja se zasniva na korišćenju difrakcije X-zraka talasne dužine reda veličine perioda kristalne rešetke. Ova metoda prvenstveno služi za kvalitativnu analizu tako što omogućava identifikaciju prisutnih kristalnih komponenata, kao i izračunavanje parametara koji karakterišu jediničnu celiju kristala, ali se može koristiti i za kvantitativnu analizu, odnosno za procenu učešća različitih komponenata u sadržaju uzorka.

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

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

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

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



Slika 3.1.1. Šematski prikaz difraktometra

koristi za identifikaciju kristalne faze uzorka i druga izračunavanja. Slika 3.1.1 daje šematski prikaz difraktometra sa obeleženim najbitnijim delovima.

Na osnovu činjenice da širina difrakcionog maksimuma zavisi od veličine čestice ili kristalita na kome se vrši difrakcija [45], moguće je odrediti veličinu kristalita, D , iz Šererove formule:

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

gde je λ talasna dužina X-zraka, β je širina difrakcionog maksimuma na polovini njegove visine, θ je upadni ugao X-zraka, a K konstanta koja zavisi od stepena simetrije kristala.

Kako ova jednačina važi i za veoma male čestice, metoda je pogodna za karakterizaciju nanomaterijala.

Glavni nedostatak ove veoma značajne metode karakterizacije materijala jeste da zahteva relativno veliku količinu materijala za pripremu uzorka, jer treba omogućiti potpunu difrakciju upadnog zraka pod svim uglovima. Poteškoće mogu da predstavljaju i defekti kristalne rešetke, kao i mogućnost usmerene orientacije kristala pri presovanju uzorka, što vodi promeni intenziteta difrakcionih maksimuma.

Merenja u sklopu ovog magistarskog rada izvršena su na instrumentu Philips PW 1050.

3.1.2. Skenirajuća elektronska mikroskopija

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

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

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

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

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

3.1.3. Termogravimetrija i diferencijalno-termijska analiza

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

Uređaj za DTA ima tri termopara za detekciju temperature u prostoru u kome se ravnomerno i paralelno zagrevaju ispitivani uzorak i inertna supstanca. Inertna supstanca mora biti izabrana tako da u ispitivanom temperaturnom intervalu nema egzoternih ili endoternih promena. Jedan termopar služi za merenje temperature peći. Druga dva mere jačinu struje koja odgovara razlici temperature između peći i ispitivanih materijala. Kada dođe do endoternog ili egzoternog efekta u uzorku, registruje se razlika temperatura ispitivanog i inertnog materijala. Analogni signal sa detektora pretvarač konvertuje u digitalni signal odnosno toplotni protok, koji se vodi na računar na kojem se onda iscrtava DTA kriva.

Termogravimetrija (eng. *Thermogravimetry*, TG) je metoda koja prati promenu mase uzorka u toku zagrevanja ili hlađenja. Na taj način se snima zavisnost promene mase od temperature ili vremena. Zbog toga termogravimetrija predstavlja pogodnu metodu za praćenje svih fizičko-hemijskih promena u uzorku pri kojima dolazi do promene mase, na

primer isparavanja, sublimacije, dehidratacije, dehidroksilacije, sagorevanja, reakcije sa gasovima iz atmosfere u kojima se stvaraju neisparljivi produkti i drugo. Fundamentalni rezultati termogravimetrijske analize su: temperatura početka i završetka reakcije i promena mase uzorka.

Često se termogravimetrija i diferencijalna termijska analiza realizuju u istom uređaju. Merenja u sklopu ovog magistarskog rada vršena su na SETARAM Setsys Evolution-1750 uređaju.

3.1.4. Infracrvena spektroskopija

Infracrvena spektroskopija (eng. *Infrared Spectroscopy*, IR) je vibraciona spektroskopska metoda koja proučava spektre nastale usled vibracija molekula. Kako svaki molekul ima karakteristične vibracije, koje zavise od prirode veza i mase delova molekula koji vibriraju, ova metoda omogućava određivanje prirode veza u molekulima i funkcionalnih grupa od kojih se molekul sastoji. Na taj način se i kvalitativno mogu identifikovati ispitivane supstance.

Prema svojim energijama, molekulske vibracije se pri apsorpciji javljaju u infracrvenom delu spektra. Najjednostavniji dvoatomski molekuli vibriraju frekvencijom koja je data relacijom:

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

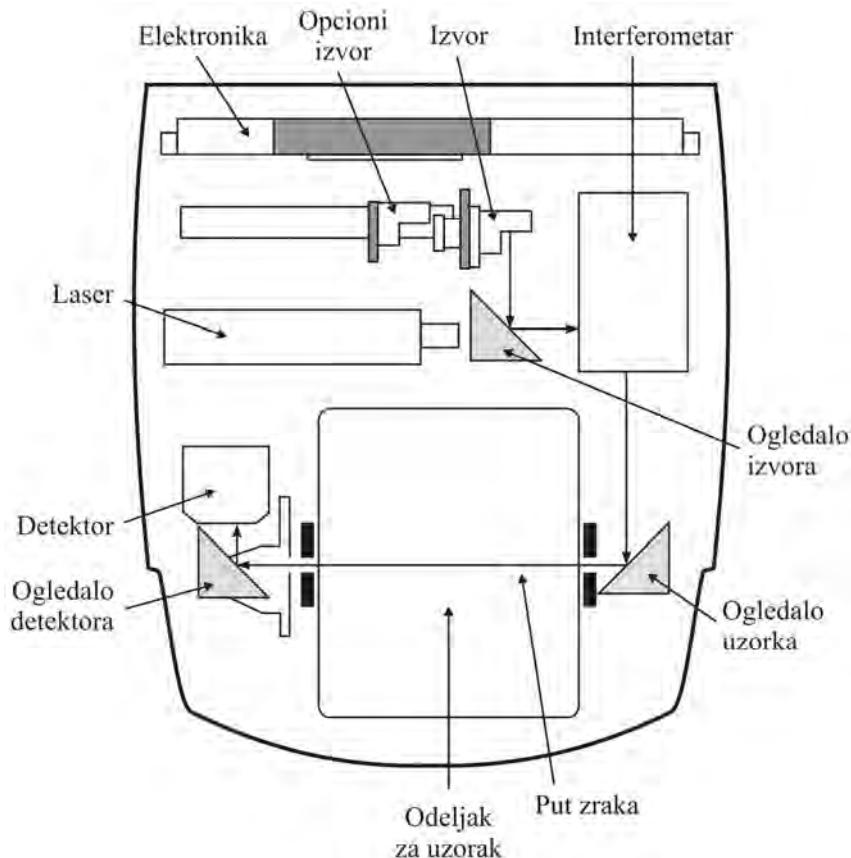
gde je k konstanta sile koja atome drži na okupu, a μ redukovana masa molekula. Frekvencija ν_0 određuje energetske nivoe molekula:

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

gde v predstavlja vibracioni kvantni broj i može imati vrednosti 0, 1, 2, 3, ... Stanje sa energijom E_0 zove se *osnovno stanje*, a prelaz koji odgovara energiji prelaza sa stanja za koje je $v = 1$, ima odgovarajuću frekvenciju apsorpcione energije koja se naziva *osnovnom vibracijom*. Ostali prelazi, između osnovnog stanja i stanja viših kvantnih brojeva, imaju višestruke vrednosti frekvencija i zovu se *viši harmonici*. Uslov za apsorpciju infracrvenog

zračenja od strane molekula jeste da ono izaziva promenu dipolnog momenta molekula, tako da se potpuno simetrične vibracije ne mogu detektovati u infracrvenom spektru.

Infracrveni spektri se po pravilu detektuju apsorpcionim metodama, u opsegu talasnih dužina $2 - 40 \mu\text{m}$. Furije-transformisana infracrvena spektroskopija (FTIR) se razlikuje od konvencionalne IC spektroskopije jer se umesto propuštanja kroz monohromator zraci usmeravaju na interferometar. Šema FTIR spektrometra je data na slici 3.1.2. Zraci emitovani iz izvora padaju na polupropusno ogledalo u interferometru koje ih usmerava na fiksirano ogledano, odnosno na pokretno ogledalo ukoliko dođe do odbijanja. Između ta dva snopa zraka dolazi do interferencije, gde od ugla pod kojim se nalazi pomicno ogledalo zavisi koja će talasna dužina svetlosti interferirati. Laser u ovom slučaju služi da odredi putnu razliku između interferirajućih zraka, odnosno talasne dužine pojačane svetlosti. Na signal koji je prošao kroz uzorak primenjuje se matematička Furijeova transformacija, dajući spektar identičan onom dobijenim klasičnom spektroskopijom. Priprema čvrstog uzorka za infracrvenu spektroskopiju sastoji se u sitnjenu i mlevenju sa veoma čistim kalijum-bromidom i presovanju u tabletu.

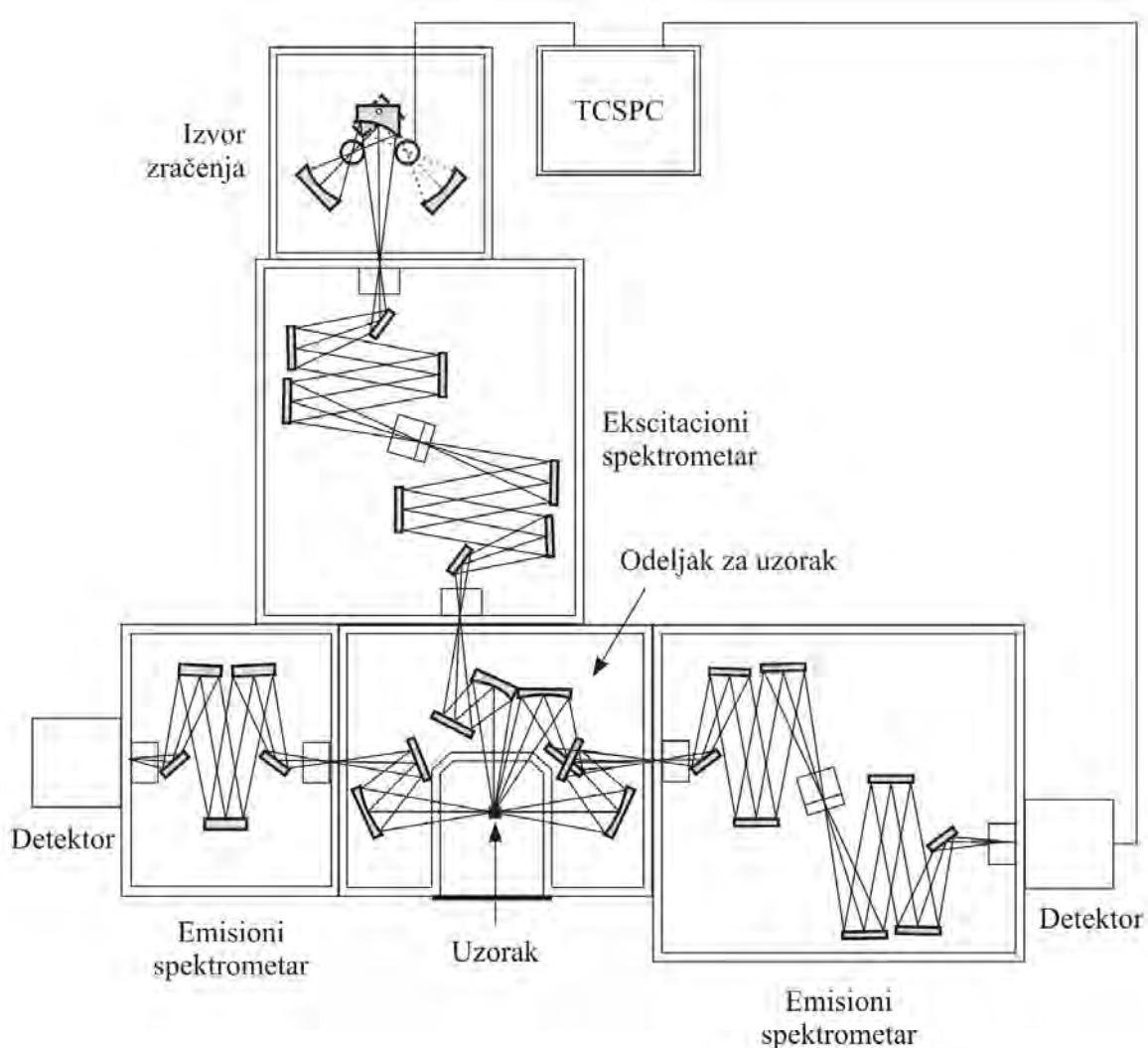


Slika 3.1.2. Šema FT infracrvenog spektrofotometra Thermo Nicolet Corporation Model 380

Merenja u sklopu ovog rada vršena su na Thermo Nicolet Corporation Model 380 FTIR instrumentu.

3.1.5. Fotoluminescentna spektroskopija

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



Slika 3.1.3. Šema luminescentnog spektrofotometra Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon)

Na slici 3.1.3 data je šema luminescentnog spektrofotometra Fluorolog-3 Model FL3-221 (HORIBA Jobin-Yvon), koji je korišćen u sklopu ovog magistarskog rada.

Kao i kod većine spektralnih metoda, osnovne komponente instrumenta su: izvor zračenja, monohromatori, celija sa uzorkom i detektori. Kao izvor zračenja se koristi ksenonska lampa zbog relativno širokog opsega talasnih dužina koji pokriva i koji se proteže u ultraljubičasti region. Ovaj uređaj je opremljen sa dve ksenonske lampe – kontinualnom, koja se koristi kod snimanja luminescentnih spektara u statičkom režimu, i pulsnom, koja se koristi kod merenja vremenski razlučenih luminescentnih spektara i vremena života radijacionih prelaza. Zatim se zračenje izvora usmerava sistemom sočiva na ekscitacioni filter, koji izdvaja monohromatsko ili zračenje veoma uskog opsega talasnih dužina za pobuđivanje uzorka. Kod korišćenog uređaja ekscitacioni spektrometar ima dva monohromatora vezana u red u cilju dobijanja što kvalitetnijeg pobuđivačkog zračenja. Zatim se zračenje usmerava na celiju sa uzorkom, koji je u vidu praha presovanog u tabletu. Emisioni spektrometar prati emitovano zračenje, i nalazi se pod uglom od 90° u odnosu na osu ekscitacionog spektrometra. Ova geometrija se koristi da bi se minimizovale smetnje koje potiču od propuštenog i rasejanog pobuđivačkog zračenja. Kod uređaja FL3-221 postoje dva emisiona spektrometra (slika 3.1.3). Jedan ima dvostruki monohromator i služi za ultraljubičastu i vidljivu oblast spektra ($200\text{--}850\text{ nm}$), dok drugi pokriva blisku infracrvenu oblast ($800\text{--}1600\text{ nm}$) i sadrži jedan monohromator kako se signal ne bi suviše prigušivao. Poslednja komponenta fluorimetra je detektor. Najčešće se kao detektor koristi fotomultiplikator. Iz njega se signal prenosi na računar i na ekranu iscrtava fotoluminescentni spektar. U zavisnosti od toga da li se snima emisioni spektar ili meri vreme života prelaza, u ovom uređaju koriste se detektori – fotomultiplikatori tipa R928 i TBX, dok je detektor za infracrvenu oblast poluprovodnički fotodetektor (InGaAs) ohlađen na temperaturu tečnog helijuma.

3.1.5.1. Merenje vremena života radijacionog prelaza

Luminescentni spektrofotometar, pored snimanja fotoluminescentnih spektara, nudi mogućnost merenja vremena života određenog radijativnog elektronskog prelaza. Vremenski-korelisano brojanje fotona (eng. *Time Correlated Single-Photon Counting*, TCSPC), zahteva postojanje pulsnog eksitujućeg zračenja (daje oštro, intenzivno zračenje u početnom vremenskom trenutku), kao i detektor sposoban da snimi vremenu evoluciju intenziteta emisije [46], [47]. Na slici 3.1.1 prikazan je dodatni deo uređaja koji služi za merenje vremena života, a povezan je sa pulsnom lampom i sa odgovarajućim detektorm.

Suština jeste u merenju brzine kojom se menja naseljenost pobuđenog stanja tako što pobuđujući puls u momentu $t = 0$ stvara populaciju elektrona $N(0)$ na pobuđenom stanju [46]. Kako je intenzitet luminescence srazmeran sa $N(t)$, on eksponencijalno opada u vremenu po jednačini:

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

gde je τ vreme života radijativnog prelaza. Vrednosti za τ mogu varirati od 10^{-8} s do 1 s u zavisnosti od prirode prelaza. Zavisnost definisana jednačinom (3.1.5.) može da odstupa od proste eksponencijalne ukoliko postoji više radijativnih prelaza ili prenos energije, u kom slučaju se može računati srednja vrednost vremena života.

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

3.1.6. Difuzno-refleksiona spektroskopija

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

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

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

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

Za objašnjenje pojave difuzne refleksije uobičajeno je korišćenje fenomenološke teorije Kubelke i Munka [48], na bazi čijih prepostavki se dobija analitički izraz koji povezuje reflektancu, R , sa koeficijentom apsorpcije, k , i koeficijentom rasejanja, s , sredine:

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

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

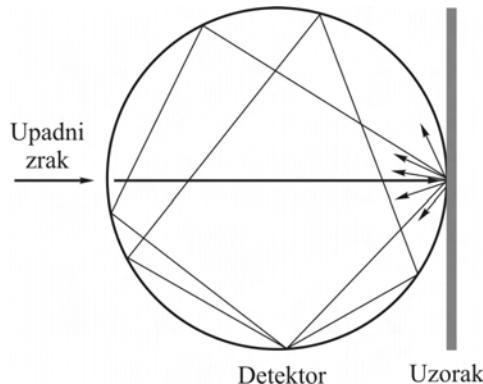
Refleksioni spektri se određuju relativnom metodom, u odnosu na supstance koje se smatraju belim standardima (reflektanca im je približno jednaka jedinici). Kao bela tela najviše se koriste MgO, BaSO₄, i Al₂O₃. Reflektanca se tada eksperimentalno određuje iz odnosa struje detektora za uzorak i struje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

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

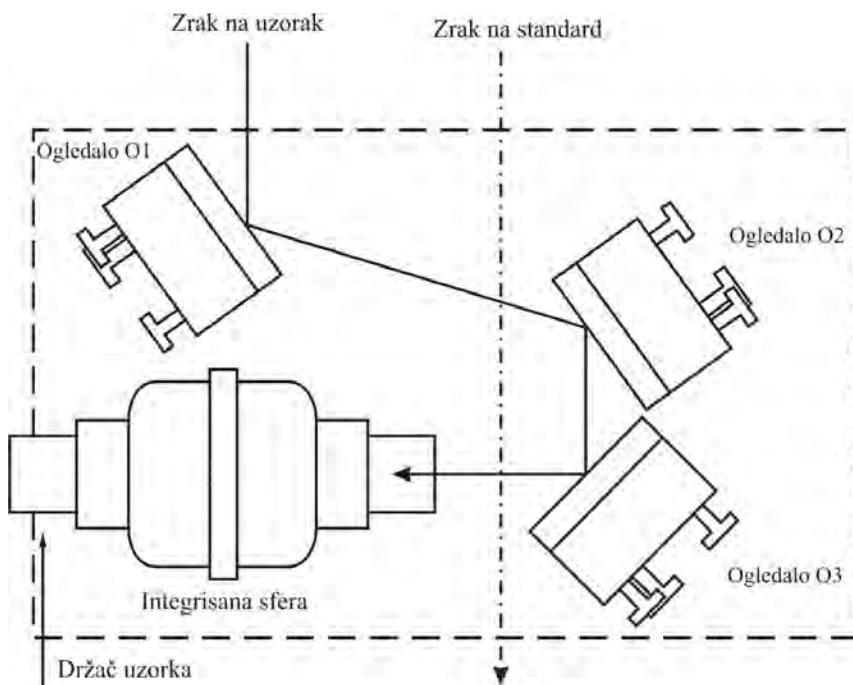
pri čemu se smatra da I_S odgovara inicijalnom zračenju. Takođe, da bi se ova relacija mogla primeniti za određivanje reflektance uzorka, moraju biti ispunjeni uslovi na kojima počiva teorija Kubelke i Munka. To podrazumeva sledeće:

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

Šema fotometrične Ulbrihtove sfere pomoću koje se uzorak difuzno ozračuje data je na slici 3.1.4, dok je na slici 3.1.5 data šema dela uređaja za difuzno-refleksionu spektroskopiju sa integrisanom sferom. Detekcija se vrši u pravcu normalnom na površinu uzorka.



Slika 3.1.4. Ulbrihtova sfera



Slika 3.1.5. Šema dela spektrofotometra za difuzno-refleksionu spektroskopiju

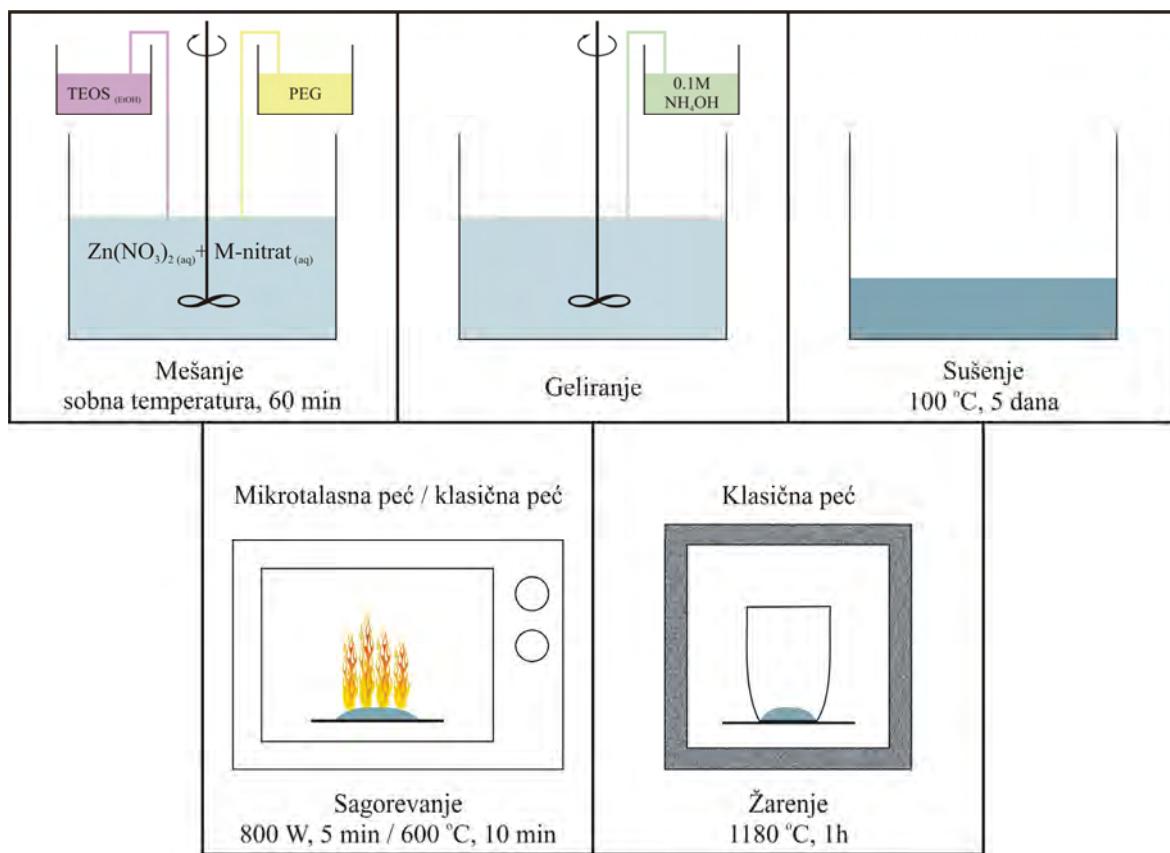
Merenja u sklopu ovog rada vršena su na Perkin-Elmer Lambda 35 spektrometru, opremljenom integrisanim sferom za difuznu refleksiju.

3.2. Postupak sinteze materijala

Nanokristalni prahovi cink-silikata, Zn_2SiO_4 (vilemit), dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala, sintetisani su sol-gel metodom u kombinaciji sa metodom sagorevanja. Sintetisano je šest uzoraka, svaki dopiran različitim jonom. Joni retkih zemalja (europijum, Eu^{3+} , terbijum, Tb^{3+} i samarijum, Sm^{3+}) su dodavani u neorgansku matricu u

količini od po 1 at%, dok je koncentracija jona prelaznih metala (mangan, Mn^{2+} , kobalt, Co^{2+} i nikl, Ni^{2+}) bila po 3 at% po uzorku.

Kao polazne komponente u sintezi korišćeni su tetraetil-ortosilikat, TEOS (Aldrich, 98 %), cink-oksid (Alfa Aesar, p.a.), mangan-nitrat (Aldrich, 99 %), kobalt-nitrat (Aldrich, 99 %), nikl-nitrat (Aldrich, 99 %), europium-nitrat (Alfa Aesar, p.a.), terbium-nitrat (Alfa Aesar, p.a.) i samarijum-nitrat (Alfa Aesar, p.a.). Kao rastvarač za tetraetil-ortosilikat korišćen je apsolutni etanol, za soli metala destilovana voda, a rastvarač za cink-oksid bila je šest-molarna azotna kiselina. Kao kompleksirajući polimer i gorivo za reakciju sagorevanja korišćen je polietilen-glikol različitih srednjih molekulskih masa – 200, 4000 i 20000 (PEG 200, PEG 4000, PEG 20000, Alfa Aesar).



Slika 3.2.1. Šema korišćenog postupka sinteze

Šema postupka sinteze data je na slici 3.2.1. Pripremljeni rastvori odgovarajućih količina cink-nitrata i nitrata metala korišćenog kao dopant pomešani su, nakon čega je dodat ekvimolaran rastvor TEOS-a u etanolu. Treba naglasiti da je broj molova dopantnog jona oduziman od broja molova cinka, i na taj način je proračunata potrebna količina cink-oksida. Razlog tome je pretpostavka da dopantni atom zamenjuje atom cinka u strukturi cink-silikata. Nakon toga, u dobijene solove dodat je polietilen-glikol u masenom odnosu

1:1 u odnosu na očekivanu masu finalnog produkta. Pripremljene smeše su mešane 60 minuta na sobnoj temperaturi, nakon čega je izvršeno geliranje postepenim dodavanjem rastvora amonijaka uz snažno mešanje. Nakon sušenja na 100°C tokom 5 dana, dobijeni su suvi gelovi koji su spaljivani na dva načina – u konvencionalnoj peći (na 600°C tokom 10 minuta) ili u mikrotalasnoj pećnici (snage 800 W tokom 5 minuta). Postupak je završavan žarenjem u peći na 1180°C tokom 1 h. Postupak sinteze je bio isti za sve dopantne jone.

4. REZULTATI I DISKUSIJA

U ovom odeljku su dati i diskutovani rezultati primenjenih eksperimentalnih metoda, navedenih i objašnjenih u poglavlju 3, u cilju karakterizacije nanostruktturnih optičkih materijala na bazi cink-silikata.

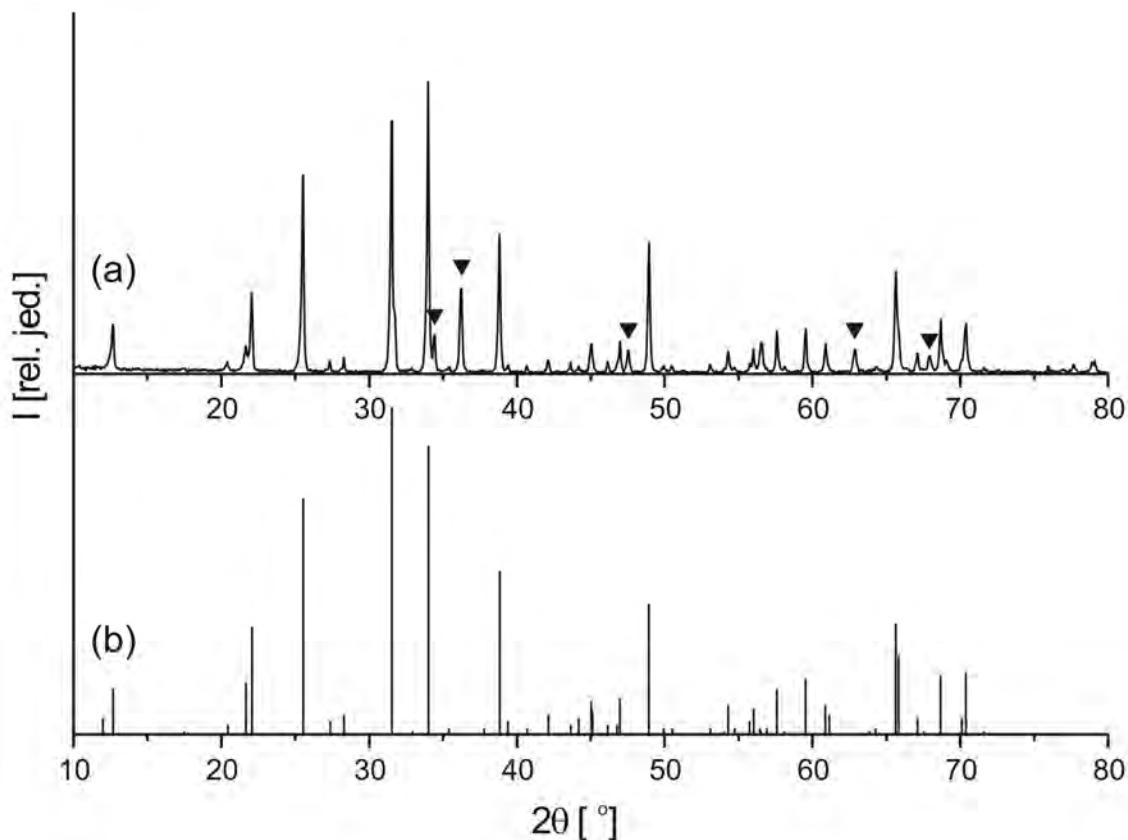
4.1. Rezultati rendgenske difrakcije

Rendgenska difrakcija izvršena je korišćenjem Ni-filtriranog Cu K_{α1,2} zračenja, u intervalu 2θ od 10° do 100°, tokom 20 s, sa korakom od 0.05°.

4.1.1. Analiza rendgenske difrakcije cink-silikata dobijenog sol-gel metodom

U okviru istraživanja optičkih nanostruktturnih materijala na bazi cink-silikata najpre je prah čistog cink-silikata sintetisan sol-gel metodom, postupkom objašnjениm u odeljku 3.2, ali bez dodatka organskog goriva i bez primenjene metode sagorevanja. Termički tretman je izведен u konvencionalnoj peći, na 1180°C tokom 1h. Struktura i fazni sastav takvog praha provereni su metodom rendgenske difrakcije, čiji su rezultati dati na slici 4.1.1. Difraktogram uzorka prikazan je uporedno sa podacima za cink-silikat, kartica JCPDS No. 37-1485 [49]. Uočena je glavna faza cink-silikata, u saglasnosti sa podacima sa kartice i u literaturi [50]-[52]. Cink-silikat kristališe u strukturu tipa fenacita, sa romboedarskom prostornom grupom R̄3(148). Pored cink-silikata, u uzorku je značajno prisustvo i faze cink-oksida, čiji su pikovi obeleženi trouglovima na slici 4.1.1a), u skladu sa podacima JCPDS No. 36-1451 [53]. Ova faza je nepoželjna u sistemu, i njeno prisustvo je posledica nedovoljnog odvijanja hemijske reakcije između polaznih komponenata, što je dovelo do izdvajanja nepreagovanog cinka u vidu oksida.

Kako se standardna sol-gel metoda pokazala neodgovarajućom za dobijanje čiste faze cink-silikata, pogodnog za dopiranje različitim jonima, odlučeno je da se ona kombinuje sa metodom sagorevanja. Rezultati su prikazani u narednom odeljku.

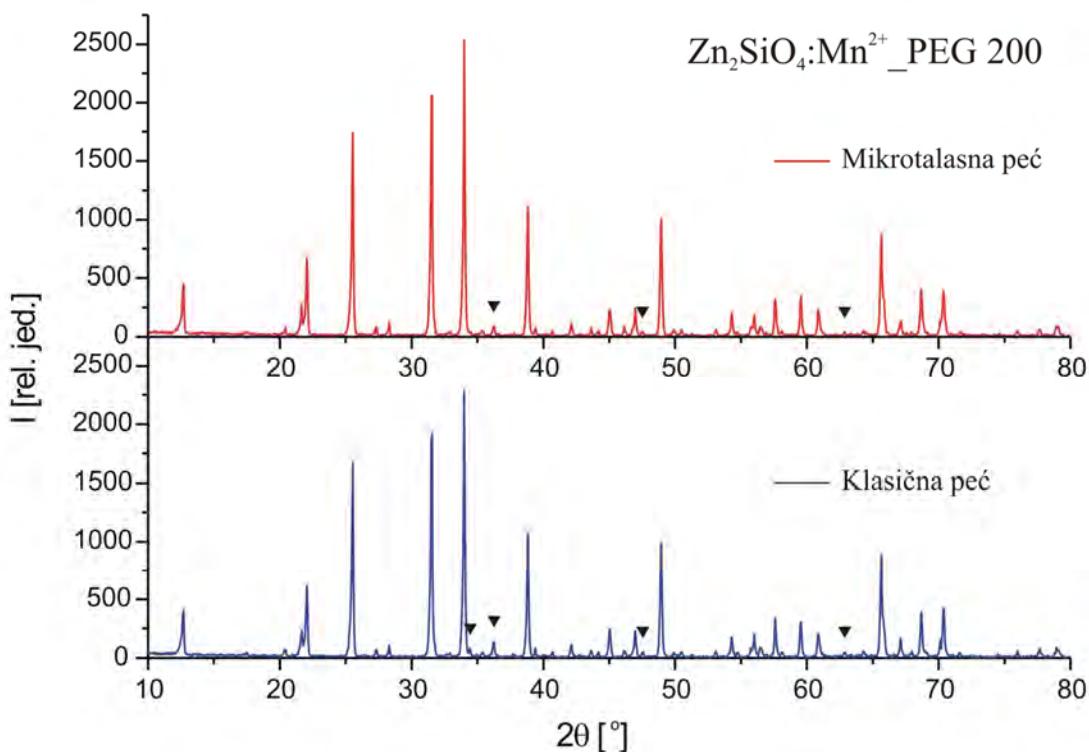


Slika 4.1.1. (a) Difraktogram Zn_2SiO_4 sintetisanog sol-gel metodom, trouglovima obeleženi pikovi ZnO ; (b) podaci JCPDS No. 37-1485 za Zn_2SiO_4

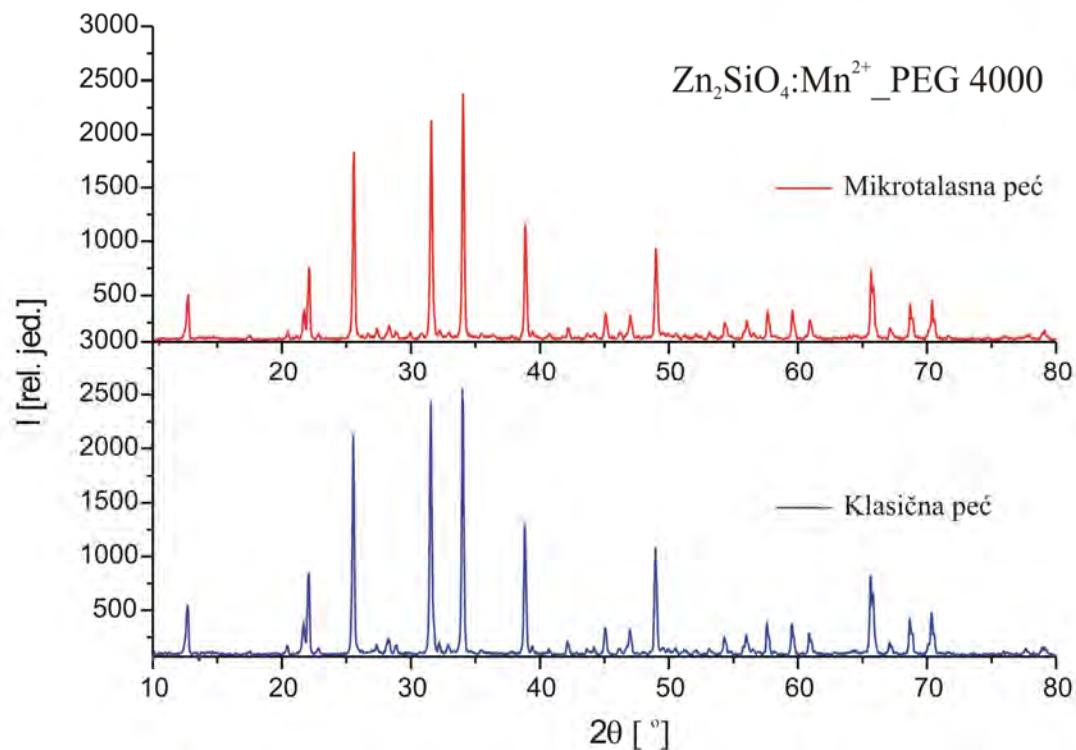
4.1.2. Analiza rendgenske difrakcije uzorka dobijenih kombinacijom sol-gel i metode sagorevanja

Ispitivani su uzorci cink-silikata dopiranog jonima retkih zemalja (Eu^{3+} , Tb^{3+} , Sm^{3+}) i prelaznih metala (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), sintetisanih metodom sol-gela u kombinaciji sa metodom sagorevanja, opisanom u odeljku 3.2. Pri sintezi su korišćeni polimeri različitih molekulske masa (PEG 200, PEG 4000 i PEG 20000), a sagorevanje je izvođeno na dva načina – u mikrotalasnoj i klasičnoj peći. Struktura i fazni sastav su ispitani za sve uzorce, ali kako se dopantni joni unose u veoma maloj količini i tako ne utiču na fazni sastav uzorka, nije primećena razlika u njihovim difraktogramima.

Na slici 4.1.2 dati su difraktogrami $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ pripremljenih sa PEG 200, spaljenih na dva načina, i žarenih u klasičnoj peći na $1180^\circ C$ tokom 1h. Trouglovima su obeleženi pikovi ZnO . Vidi se da je količina ove nepoželjne faze gotovo zanemarljiva u poređenju sa uzorkom sintetisanim sol-gel metodom (slika 4.1.1), i da je njen udeo manji kod mikrotalasno spaljenog uzorka.



Slika 4.1.2. Difraktogram uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, pripremljenog sa PEG 200, spaljenog na dva načina i žarenog na 1180°C tokom 1h

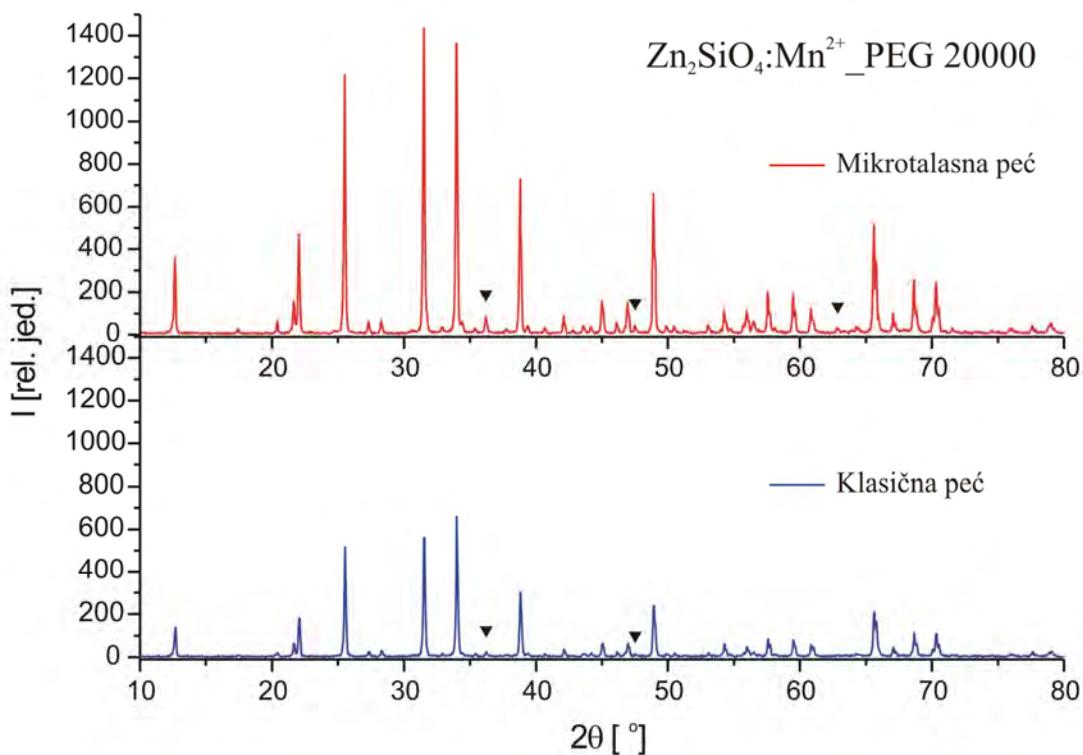


Slika 4.1.3. Difraktogram uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$, pripremljenog sa PEG 4000, spaljenog na dva načina i žarenog na 1180°C tokom 1h

Izgled pikova faze Zn_2SiO_4 ukazuje na prah dobre kristaliničnosti, a srednja veličina čestica za oba uzorka, izračunata iz jednačine 3.1.2, iznosi oko 300 nm. Takođe se može uočiti da su pikovi uzorka spaljenog u klasičnoj peći nešto manjeg intenziteta u odnosu na one dobijene za mikrotalasno spaljen uzorak.

Na slici 4.1.3 dati su difraktogrami $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ pripremljenih sa PEG 4000, spaljenih na dva načina, i žarenih u klasičnoj peći na 1180°C tokom 1h. Primećuje se odsustvo faze ZnO i nešto manji intenziteti pikova faze Zn_2SiO_4 kod mikrotalasno spaljenog uzorka.

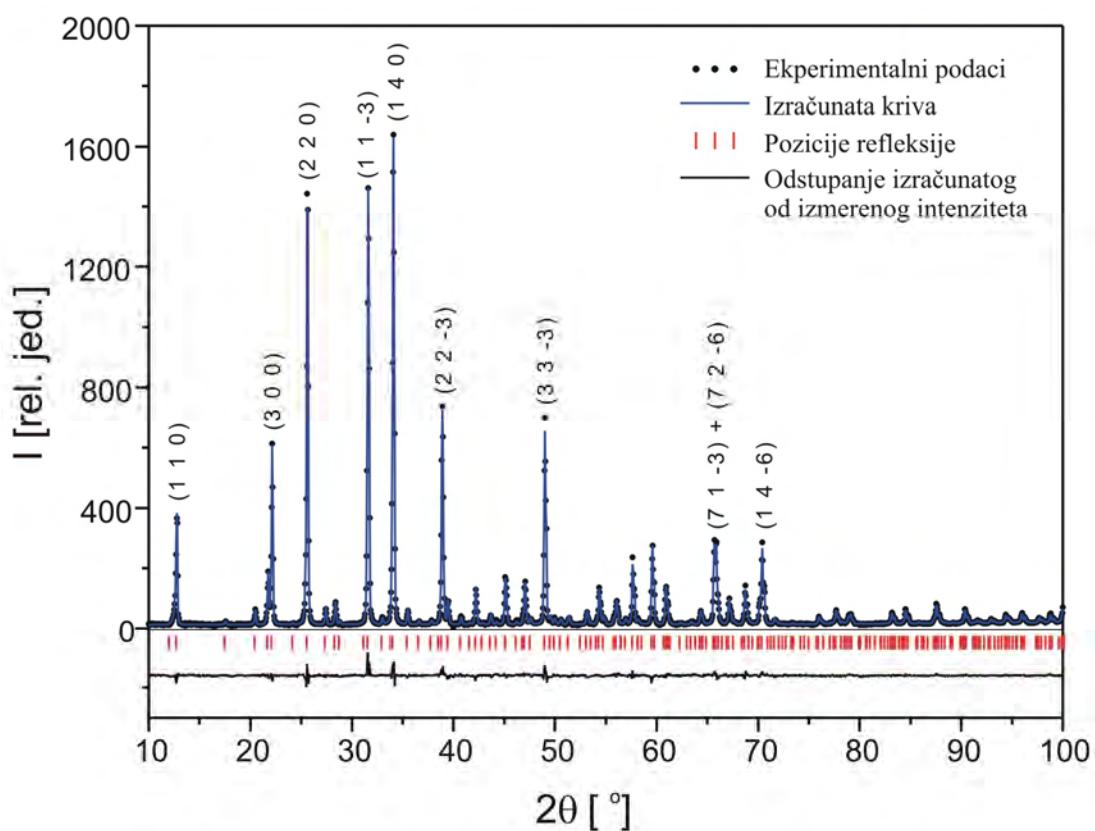
Difraktogrami uzoraka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ pripremljenih sa PEG 20000, spaljenih na dva načina, i žarenih u klasičnoj peći na 1180°C tokom 1h, dati su na slici 4.1.4. Uočava se mala količina faze ZnO (obeležena trouglovima), kao i dosta manji intenziteti pikova za uzorak spaljen u klasičnoj peći.



Slika 4.1.4. Difraktogram uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, pripremljenog sa PEG 20000, spaljenog na dva načina i žarenog na 1180°C tokom 1h

4.1.3. Rietveld-ova analiza

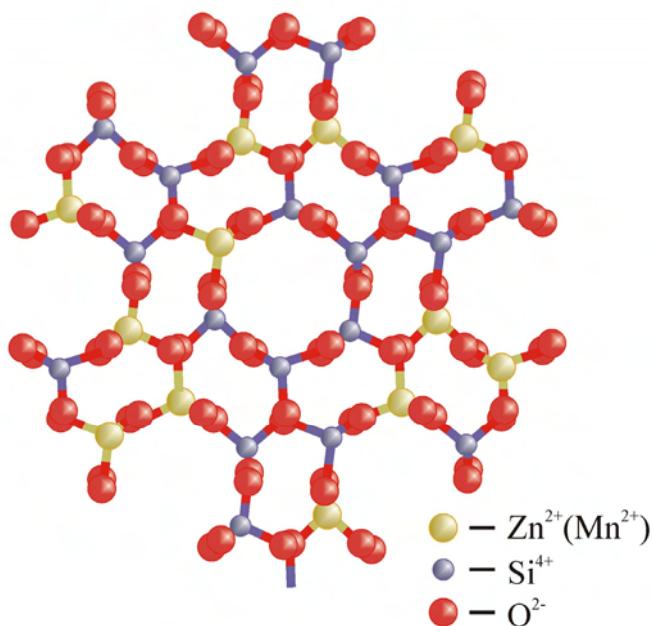
Rietveld-ov metod analize [54] primjenjen je u cilju potpunog određivanja parametara strukture Zn_2SiO_4 . Taj metod koristi poznate kristalne strukture da modeluje izmerene podatke uzorka praha, utaćnjavajući parametre strukture metodom najmanjih kvadrata dok se izračunati difraktogram ne poklopi sa eksperimentano dobijenim difraktogramom. Metod je primjenjen na uzorak $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ pripremljen sa PEG 200 i mikrotalasno spaljen. Slika 4.1.5 daje eksperimentalno dobijeni difraktogram, difraktogram izračunat Rietveld-ovom analizom i razliku između njih. Na slici su takođe obeleženi Milerovi indeksi kristalografskih ravnih sa kojih su refleksi najintenzivniji, u skladu sa podacima [49].



Slika 4.1.5. Difraktogram uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$, pripremljenog sa PEG 200, spaljenog mikrotalasno; kriva dobijena Rietveld-ovom analizom; njihovo međusobno odstupanje

Na slici 4.1.6 data je struktura cink-silikata (vilemita). Pod uobičajenim uslovima on kristališe u strukturu tipa fenacita, sa romboedarskom prostornom grupom $\bar{R}\bar{3}(148)$. U skladu sa stehiometrijom joni cinka okupiraju dva, joni silicijuma jedno, a joni kiseonika četiri različita kristalografska mesta [50]. U oba neekivalentna kristalografska mesta joni cinka su tetraedarski koordinisani jonima kiseonika, i ta dva tetraedra su pravilna

i vrlo slična. Ovo je vrlo važno za razumevanje luminescentnih osobina $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ jer pri dopiranju joni mangana u ovoj strukturi zamenjuju jone cinka [55].



Slika 4.1.6. Struktura Zn_2SiO_4

Pošto su jonski radijusi jona Mn^{2+} i Zn^{2+} vrlo slični, oba neekvivalentna kristalografska mesta cinka su dostupna za Mn^{2+} [56]. Zbog toga se može zaključiti da su i joni mangana tetraedarski koordinisani jonima kiseonika [57]. Joni silicijuma su takođe tetraedarski koordinisani jonima kiseonika u nešto manjim i nepravilnjim tetraedrima. Joni kiseonika imaju triedarsku katjonsku koordinaciju sa jednim jonom silicijuma i dva jona cinka [50]. U tabeli 4.1 dati su strukturni parametri Zn_2SiO_4 izračunati

Rietveld-ovom metodom utačnjavanja difrakcionih podataka. Vrednosti Rietveldovih R-faktora (ispod 10 %) ukazuju na dobar kvalitet fitovanja. Izračunata veličina kristalita je u saglasnosti sa vrednošću dobijenom iz jednačine 3.1.2, a veoma mala vrednost mikronaprezanja je pokazatelj pravilne strukture sa odsustvom defekata.

Tabela 4.1. Strukturni parametri Zn_2SiO_4 izračunati Rietveld-ovom metodom utačnjavanja difrakcionih podataka

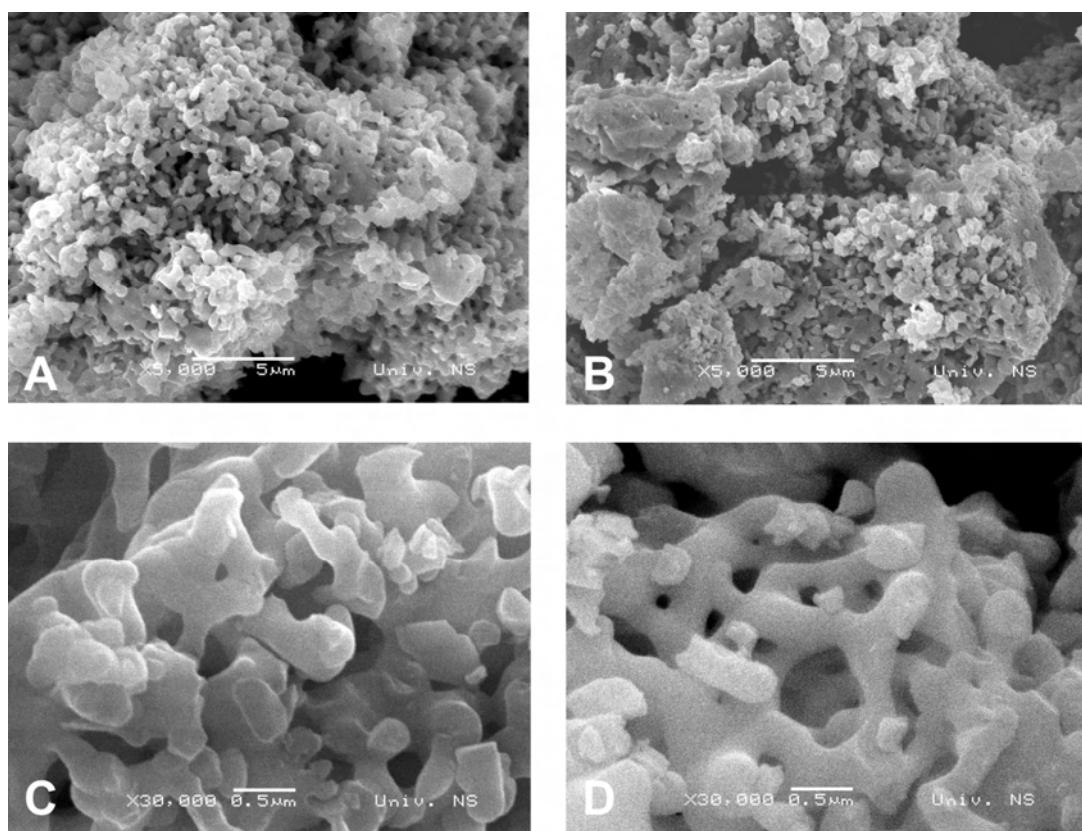
Parametar rešetke [\AA]	Veličina kristalita [nm]	Mikronaprezanje [%]	Rietveld-ovi R-faktori [%]
$a = 13.9452(2)$			$R_{wp} = 8.7$
$c = 9.3146(2)$	333(23)	0.0021(6)	$R_B = 6.2$
Koordinate jona	x	y	B
Zn1	0.1954(3)	0.2088(3)	0.53(4)
Zn2	0.1897(2)	0.2141(2)	0.49(4)
Si	0.1925(6)	0.2142(6)	0.69(6)
O1	0.1223(8)	0.2142(8)	1.16(9)
O2	0.1091(8)	0.2334(8)	1.14(9)
O3	0.1142(8)	0.2098(8)	1.12(9)
O4	0.3267(8)	0.3147(8)	1.21(9)

4.2. Rezultati skenirajuće elektronske mikropskopije

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

4.2.1. Karakterizacija mikrostrukture

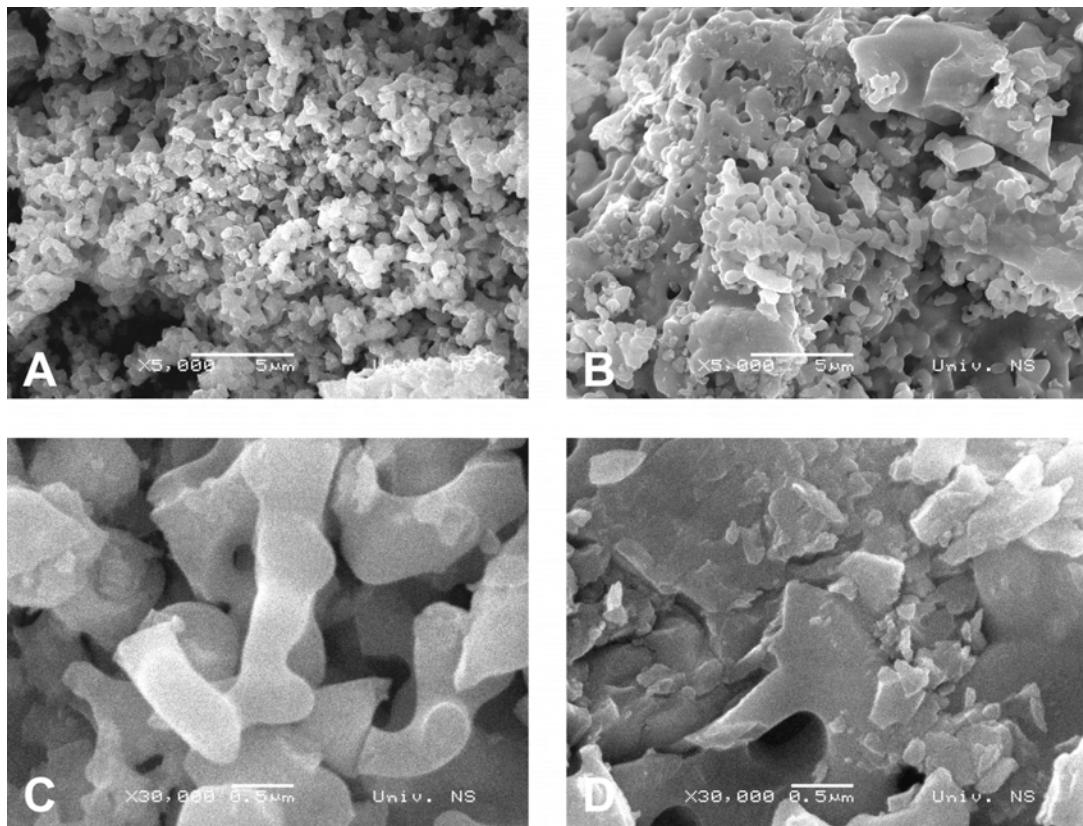
Mikrostruktura svih sintetisanih uzoraka je posmatrana na skenirajućem elektronskom mikroskopu. Kako različiti dopantni joni ne utiču na promenu mikrostrukture, nisu uočene razlike u morfologiji uzoraka dopiranih različitim jonima. Međutim, morfologija prahova se neznatno menja sa korišćenjem polietilen-glikola različitih molekulskih masa, kao i sa različitim tretmanom sagorevanja. Prikazani su dabrani mikroografi uzoraka cink-silikata dopiranog jonima europijuma.



Slika 4.2.1. SEM slike prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ -PEG 200 dobijenih nakon spaljivanja u mikrotalasnoj peći (slike A i C), i u klasičnoj peći (B i D) pri različitim uvećanjima

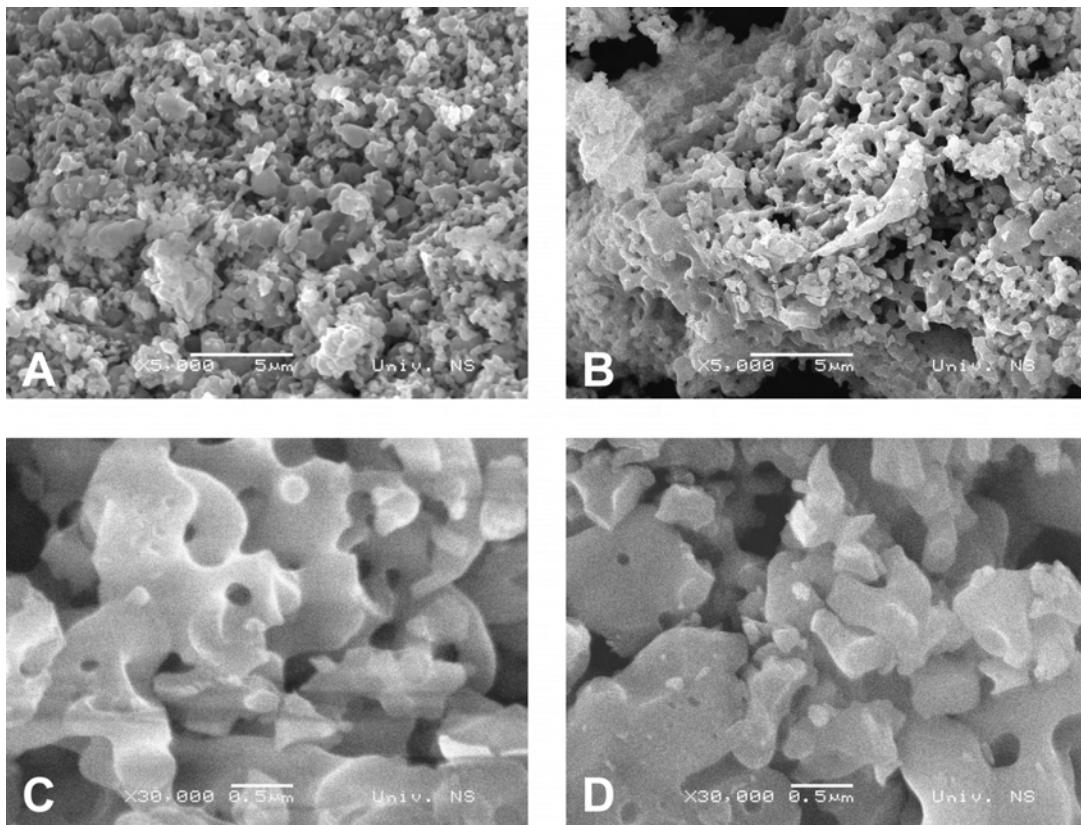
Na slici 4.2.1 dati su mikroografi prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$, pripremljenih sa PEG 200 i spaljenih na dva načina. Pri malim uvećanjima (slike A i B, uvećanje 5000 puta) za obe vrste uzoraka mogu se uočiti čestični aglomerati veličine nekoliko desetina mikrometara. Posmatranja pri većim uvećanjima (slike C i D, uvećanje 30000 puta) otkrivaju postojanje jake mreže zaobljenih čestica veličine 100-300 nm. U slučaju uzorka spaljenog u klasičnoj peći (slika D) čestice su takođe te veličine, ali široke raspodele veličine. Takođe, poroznost je veća u mikrotalasno spaljenom uzorku.

Na slici 4.2.2 dati su mikroografi prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$, pripremljenih sa PEG 4000 i spaljenih na dva načina. Razlika u morfologiji je ovde još više izražena nego kod prethodno opisanih uzoraka. Porozne jake čestične mreže, sa izraženim vratovima između čestica mikrotalasno spaljenog uzorka (slika C), uočavaju se nasuprot grubih i oštih „komada“ kod uzorka spaljenog u klasičnoj peći (slika D). Upravo postojanje velike, čvrsto povezane mreže čestica kod mikrotalasno spaljenog uzorka ukazuje na to da se postiže veća temperatura tokom sagorevanja u mikrotalasnoj nego u klasičnoj peći [58].



Slika 4.2.2. SEM slike prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 4000 dobijenih nakon spaljivanja u mikrotalasnoj peći (slike A i C), i u klasičnoj peći (B i D) pri različitim uvećanjima

Slika 4.2.3 prikazuje mikrografe prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$, pripremljenih sa PEG 20000 i spaljenih na dva načina. Obzervacije iz prethodnog pasusa važe i ovde.



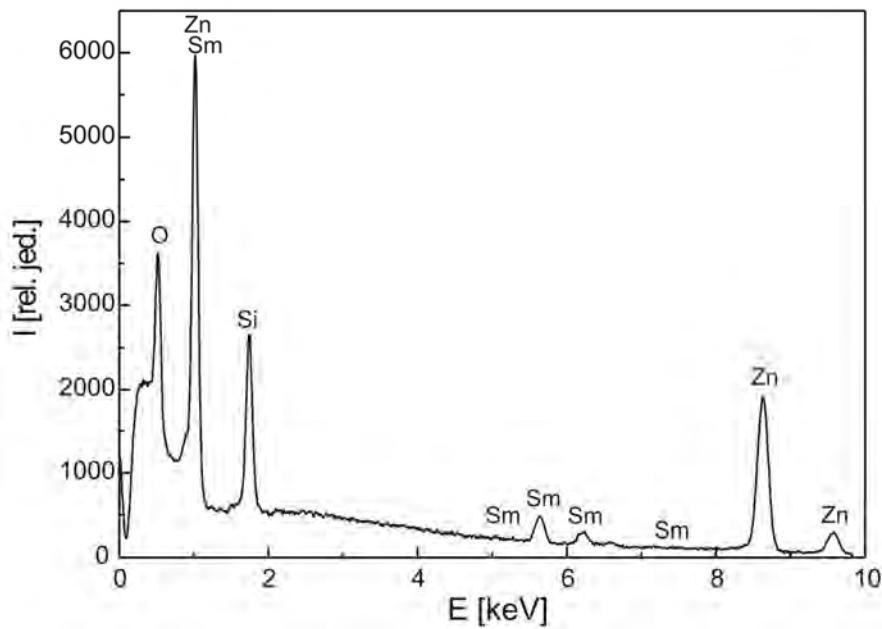
Slika 4.2.3. SEM slike prahova $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ -PEG 20000 dobijenih nakon spaljivanja u mikrotalasnoj peći (slike A i C), i u klasičnoj peći (B i D) pri različitim uvećanjima

4.2.2. Energetska disperzija X-zraka

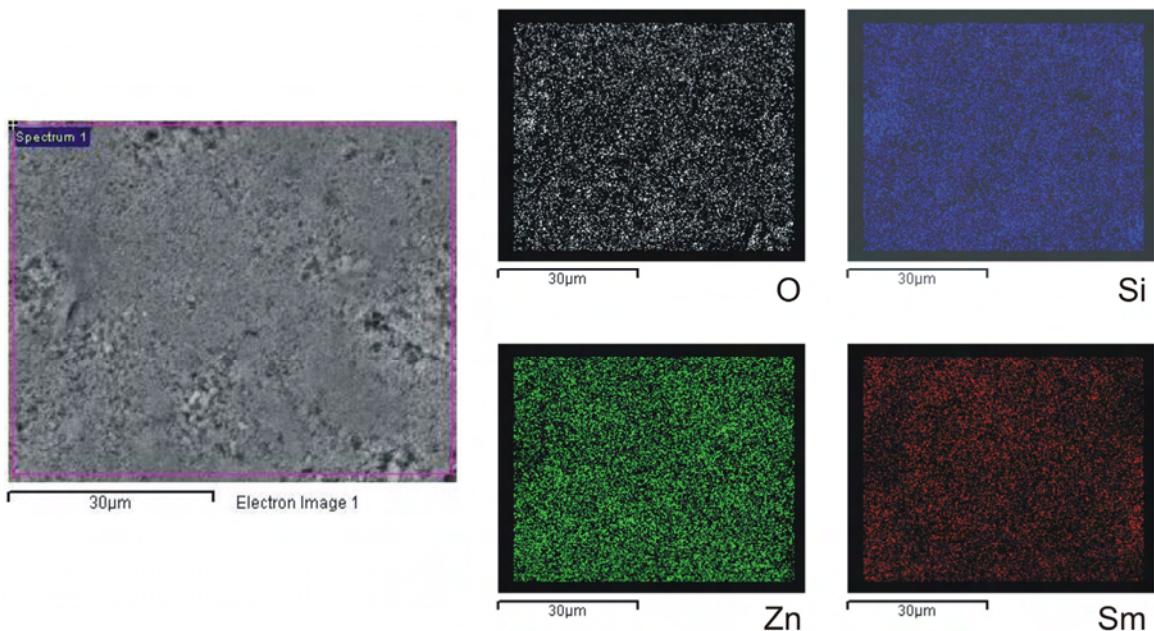
Spektri dobijeni kvalitativnom EDX analizom, potvrdili su kvalitativno čistoću svih sintetisanih uzoraka. Ovde su prikazani rezultati kvalitativne i kvantitativne analize uzorka cink-silikata dopiranog jonima samarijuma, pripremljenog sa PEG 200 i mikrotalasno spaljenog. Na slici 4.2.4 dat je EDX spektar ovog uzorka, gde se vidi prisustvo svih potrebnih elemenata, odnosno, kvalitativno se potvrđuje hemijski sastav.

Kvantitativne EDX analize svih uzoraka su pokazale uspešno dopiranje i bliskost sa teorijskim sastavom $Zn_{1.93}Re_{0.07}SiO_4$ (uzorci dopirani jonima retkih zemalja) i $Zn_{1.79}M_{0.21}SiO_4$ (uzorci dopirani jonima prelaznih metala). Kvantitativna analiza uzorka dopiranog jonima samarijuma potvrdila je dopiranje cink-silikata jonima Sm^{3+} u koncentraciji od 1.26 % atomskih, što je relativno blisko proračunatoj potrebnoj količini tih jona prilikom sinteze. Hemijska homogenost uzorka proverena je EDX tehnikom mapiranja. Na slici 4.2.5 prikazane su mape elemenata Zn, Si, O i Sm, utvrđene kod uzorka

$Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$. Vidi se da su optički aktivni joni samarijuma homogeno raspoređeni kroz uzorak, što je od velike važnosti za njegove luminescentne osobine.



Slika 4.2.4. EDX spektar praha $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$ _PEG 200, dobijenog nakon spaljivanja u mikrotalasnoj peći

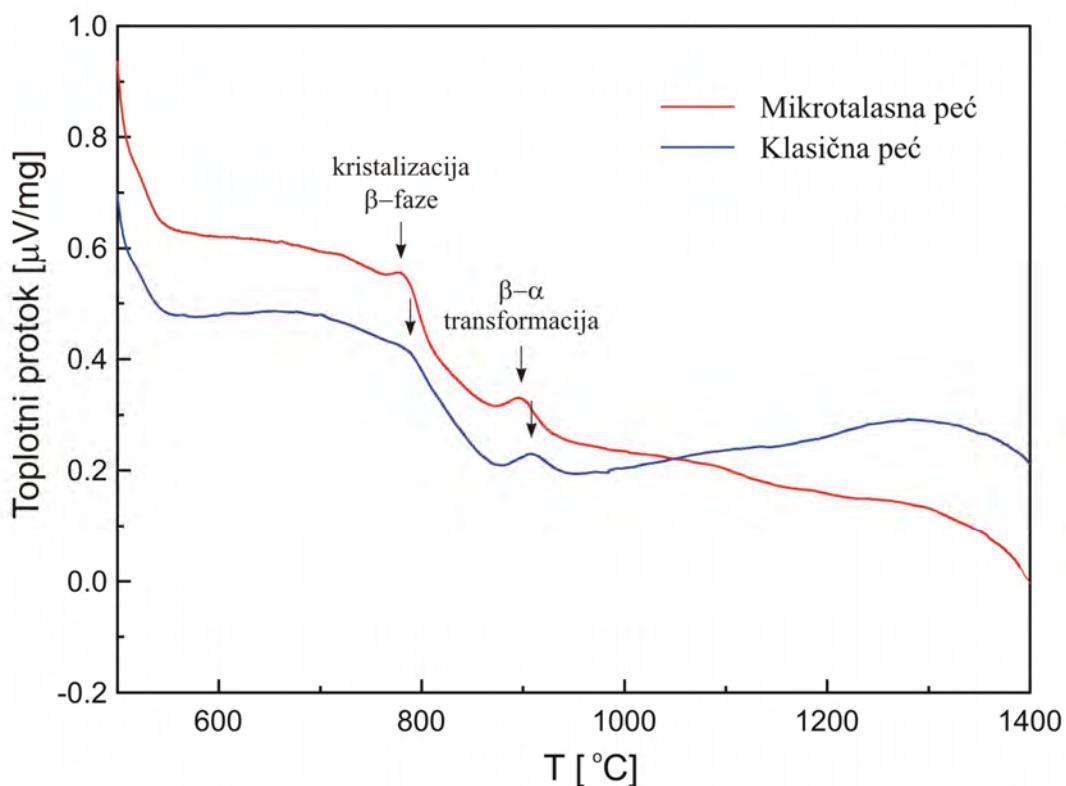


Slika 4.2.5. EDX mape praha $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$ _PEG 200, dobijenog nakon spaljivanja u mikrotalasnoj peći; slika na levoj strani prikazuje deo površine uzorka na kojoj je vršeno mapiranje

4.3. Rezultati termijske analize

Tokom termijske analize ispitivani su uzorci prahova mase oko 20 mg, dobijenih nakon spaljivanja gela. Uzorci su zagrevani u temperturnom intervalu od 500°C do 1400°C, brzinom zagrevanja 10°C/min u atmosferi vazduha, sa protokom vazduha 16 ml/min.

Termogravimetrijska analiza uzoraka spaljenih u klasičnoj peći nije pokazala gubitak mase u ispitivanom temperturnom intervalu, dok se kod mikrotalasno spaljenih uzoraka pokazao neznatan gubitak mase u intervalu 500–700 °C. Ovo je posledica spaljivanja, tokom koga se uklanjaju sve organske grupe prisutne u polaznom gelu, dok se kod mikrotalasno spaljenog uzorka gubitak mase pripisuje uklanjanju rezidualnih organskih grupa. Ostali procesi kristalizacije, koji se dešavaju u uzorcima tokom zagrevanja, nisu praćeni promenom mase, te se ne mogu detektovati termogravimetrijskom metodom.



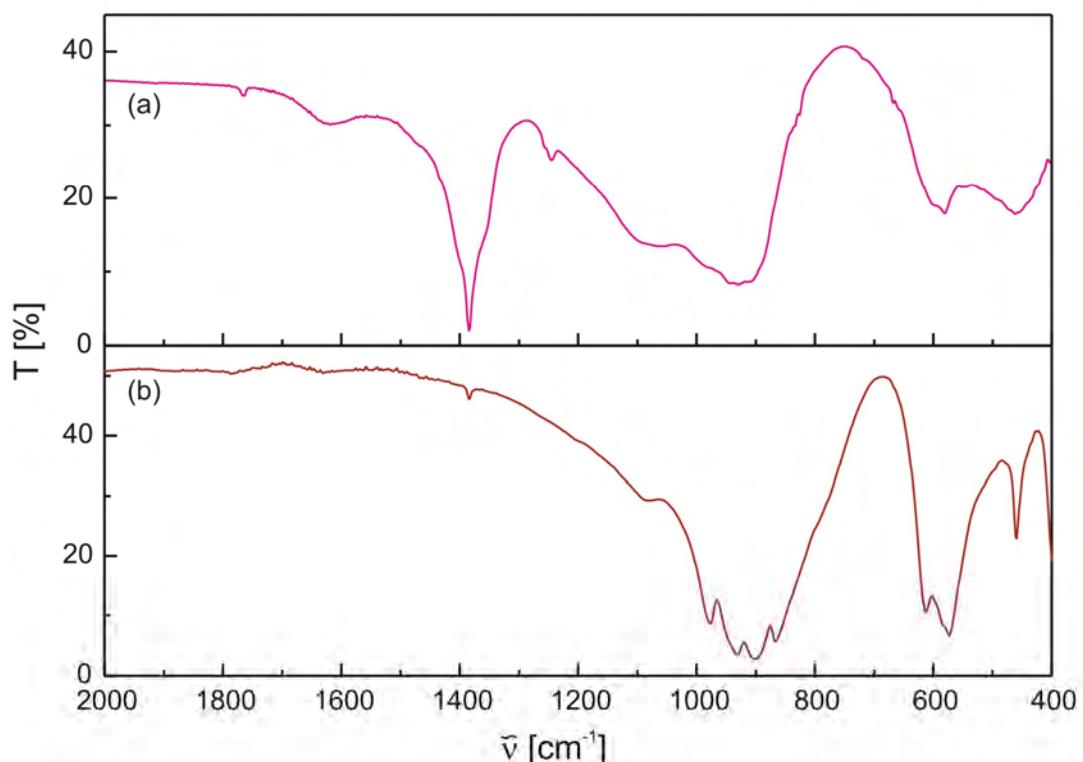
Slika 4.3.1. DTA krive prahova $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200 dobijenih nakon spaljivanja na dva načina

Rezultati diferencijalno-termijske analize uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog na dva načina dati su na slici 4.3.1. Prikazani su samo rezultati ovog

dobijeni za ovaj uzorak, budući da se i ostali uzorci jednakо ponašaju. Mogu se uočiti dva egzotermna maksimuma, i to na 778°C i 895°C za uzorak spaljen mikrotalasno, i na 788°C i 905°C za uzorak spaljen u klasičnoj peći. Ovi pikovi se mogu pripisati kristalizaciji β -vilemita i njegovoj transformaciji u α -fazu, respektivno [59]. Upoređivanjem temperatura odgovarajućih procesa uočava se da su one za 10°C niže kod mikrotalasno spaljenog nego kod klasično spaljenog uzorka. Najverovatnije je to posledica termičkog šoka koji se trenutno stvara u celoj zapremini uzorka usled delovanja mikrotalasa. To čini mikrotalasno dobijen vilemit nešto reaktivnijim u poređenju sa klasično spaljenim [60].

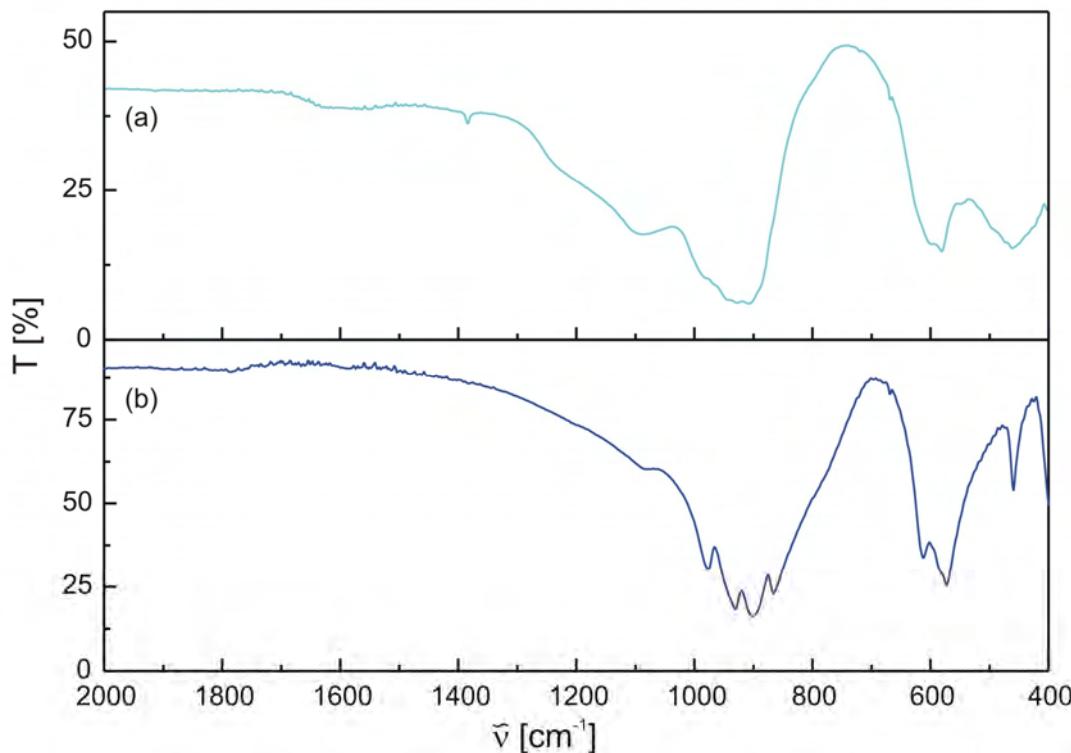
4.4. Rezultati infracrvene spektroskopije

Na slikama 4.4.1 i 4.4.2 su dati rezultati infracrvene spektroskopije (krive zavisnosti透明度 od talasnog broja) za uzorce $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pripremljene sa PEG 200. Ispitani su prahovi dobijeni nakon spaljivanja gelova (mikrotalasno i klasično), kao i prahovi dobijeni nakon kalcinacije u peći na 1180°C tokom 1h.



Slika 4.4.1. Infracrveni spektri uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ _PEG 200, (a) spaljenog mikrotalasno; (b) žarenog nakon spaljivanja na 1180°C tokom 1h

IC spektri kalcinisanih uzoraka (slike 4.4.1.b i 4.4.2.b) su gotovo identični i sa njih se mogu očitati karakteristične frekvencije vibracija vilemita, prikazanih u tabeli 4.2. Ovo su vibracione deformacije grupa SiO_4 i ZnO_4 , koje su karakteristične za vilemit i ukazuju na formiranje faze Zn_2SiO_4 [61]-[64].



Slika 4.4.2. Infracrveni spektri uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ _PEG 200, (a) spaljenog u klasičnoj peći; (b) žarenog nakon spaljivanja na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h

Tabela 4.2. Karakteristične frekvencije vibracija, očitane iz IC spektara

Položaj pika [cm^{-1}]	Funkcionalna grupa	Vrsta deformacije
460	SiO_4	asimetrična deformacija
573	ZnO_4	totalno simetrično istezanje
613	ZnO_4	asimetrično istezanje
866	SiO_4	totalno simetrično istezanje
901	SiO_4	asimetrično istezanje
931	SiO_4	asimetrično istezanje
977	SiO_4	asimetrično istezanje

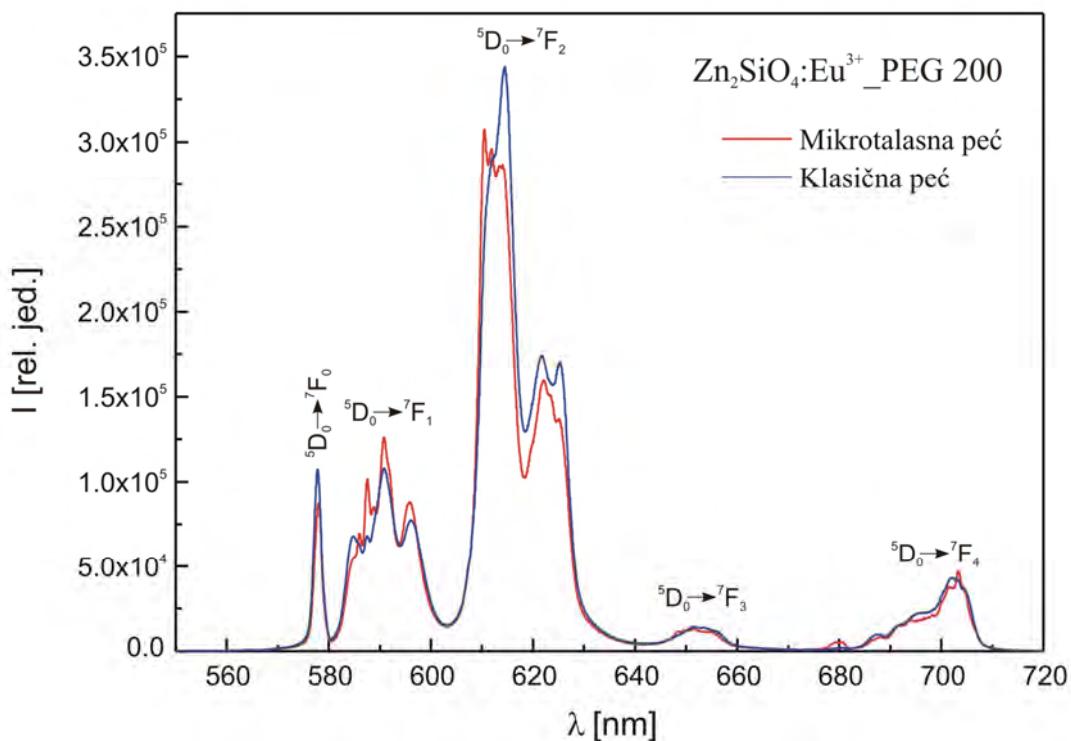
Kod mikrotalasno spaljenog uzorka (slika 4.4.1.a) uočava se još jedna intenzivna apsorpciona traka na 1384 cm^{-1} koja se može pripisati deformaciji CH_3 rezidualnih organskih grupa/molekula [65]. To je u saglasnosti sa malim gubitkom mase kod TG merenja, i pokazuje donekle nepotpunu dekompoziciju organskih vrsta tokom mikrotalasnog sagorevanja.

4.5. Rezultati fotoluminescentne spektroskopije

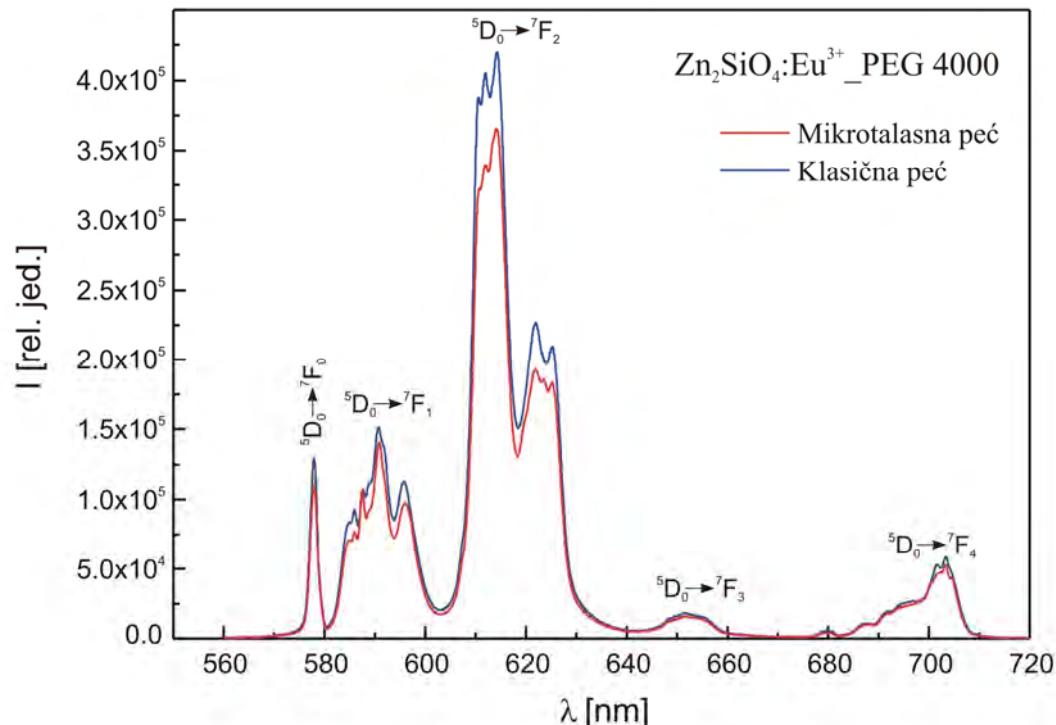
Metodom fotoluminescentne spektroskopije izvršena je karakterizacija luminescentnih osobina uzorka. Takođe, izmerena su vremena života karakterističnih radijativnih prelaza dopantnih jona u matrici cink-silikata.

4.5.1. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$

Emisioni spektar praha cink-silikata dopiranog Eu^{3+} jonom i pripremljenog sa PEG 200 prikazan je na slici 4.5.1. Pobuđivanje je vršeno korišćenjem zračenja talasne dužine 393 nm. Na spektru se može uočiti pet traka, maksimuma lociranih na oko 578, 590, 613-625, 653 i 702 nm, koje odgovaraju $^5D_0 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ i 4) $f-f$ prelazima zabranjenim po spinu, respektivno [17], [65]-[67]. Kako se 5D_0 nivo Eu^{3+} jona ne cepa pod uticajem kristalnog polja (jer je $J = 0$), cepanje emisionih prelaza je posledica cepanja 7F_J nivoa [1]. Za $^5D_0 \rightarrow ^7F_0$ prelaz uočava se samo jedan pik, što je očekivano znajući da je koordinaciona razlika između dva neekivalentna kristalografska položaja jona Zn^{2+} , gde se jon Eu^{3+} može naći, praktično zanemarljiva. $^5D_0 \rightarrow ^7F_1$ prelaz je prelaz magnetnog dipola dozvoljen po parnosti ($\Delta J = 1$) i njegov intenzitet se ne menja u matrici, odnosno, sa simetrijom mesta u kome jon Eu^{3+} nalazi. Nasuprot tome, $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prinudni prelaz električnog dipola ($\Delta J = 2$), koji je u ovom slučaju najdominantniji, veoma zavisi od okruženja Eu^{3+} jona, i njegov intenzitet zavisi od simetrije kristalnog polja u kome se nalazi ovaj jon. Ova činjenica ukazuje na to da se Eu^{3+} jon nalazi na kristalografskom mestu sa odsustvom inverzne simetrije [1]. Prelazi manje energije, $^5D_0 \rightarrow ^7F_3$ i $^5D_0 \rightarrow ^7F_4$ prelazi, su takođe jasno vidljivi. Još se može primetiti da luminescencija sa viših eksitovanih stanja, kao što je 5D_1 , nije detektovana, ukazujući na veoma efikasnu neradijativnu relaksaciju na 5D_0 nivo [68].

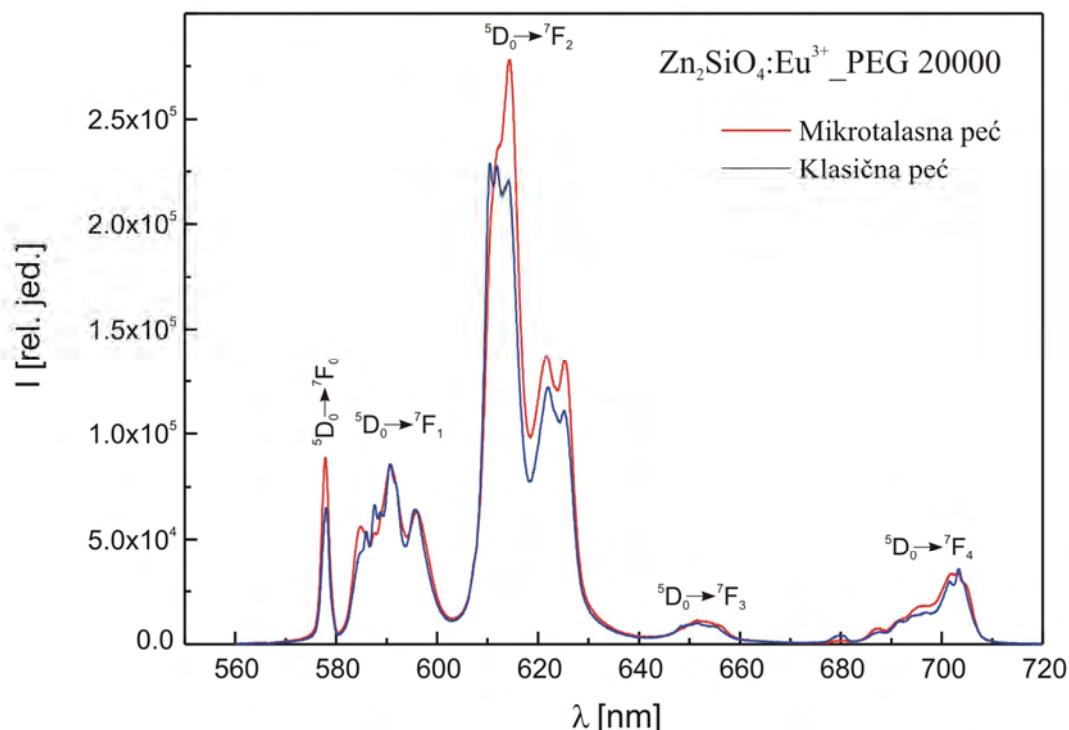


Slika 4.5.1. Fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ - PEG 200, spaljenih na dva načina i žarenih na 1180°C tokom 1h



Slika 4.5.2. Fotoluminescentni emisioni spektri uzoraka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ - PEG 4000, spaljenih na dva načina i žarenih na 1180°C tokom 1h

Na slikama 4.5.2 i 4.5.3 dati su emisioni spektri uzorka praha $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ pripremljenih sa PEG 4000 i PEG 20000, respektivno. Položaji maksimuma emisionih traka su potpuno isti kao kod uzorka pripremljenog sa PEG 200, što znači da se talasna dužina emisije ne menja sa srednjom molekulskom masom polimera korišćenog kao gorivo za reakciju sagorevanja. Takođe, ni vrsta peći u kojoj se vrši sagorevanje ne utiče na položaj emisionih maksimuma, jedino vodi maloj razlici u intenzitetima pikova koji odgovaraju $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelazima.



Slika 4.5.3. Fotoluminescentni emisioni spektri uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 20000, spaljenih na dva načina i žarenih na $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 1h

4.5.1.1. Vreme života $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+}

Na slici 4.5.4 dati su rezultati merenja vremena života $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu^{3+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog mikrotalasno. Data je zavisnost prirodnog logaritma intenziteta luminescence od vremena. Uočeno je da je opadanje intenziteta luminescence sa vremenom složena zavisnost, što ukazuje na postojanje složenog radijativnog procesa emisije. Prepostavlja se da se ta zavisnost može aproksimirati fukcijom koja je data zbirom dve eksponencijalne funkcije:

$$I(t) = I_1(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + I_2(0) \cdot \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right), \quad (4.5.1.)$$

odnosno, da postoje dva radijativna procesa emisije u okviru ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu³⁺, čija su vremena života τ_1 i τ_2 , respektivno. Ona se mogu dobiti iz parametara linearnog fita linearizovanih jednačina obe eksponencijalne zavisnosti:

$$\begin{aligned} \ln(I) &= \ln I_1(0) - \frac{1}{\tau_1} \cdot t, \\ \ln(I) &= \ln I_2(0) - \frac{1}{\tau_2} \cdot t. \end{aligned} \quad (4.5.2.)$$

Takođe, za složene radijativne procese, može se računati srednje vreme života emisije iz jednačine [69]:

$$\tau_{sr} = \frac{\int_0^\infty t \cdot I(t) dt}{\int_0^\infty I(t) dt}, \quad (4.5.3.)$$

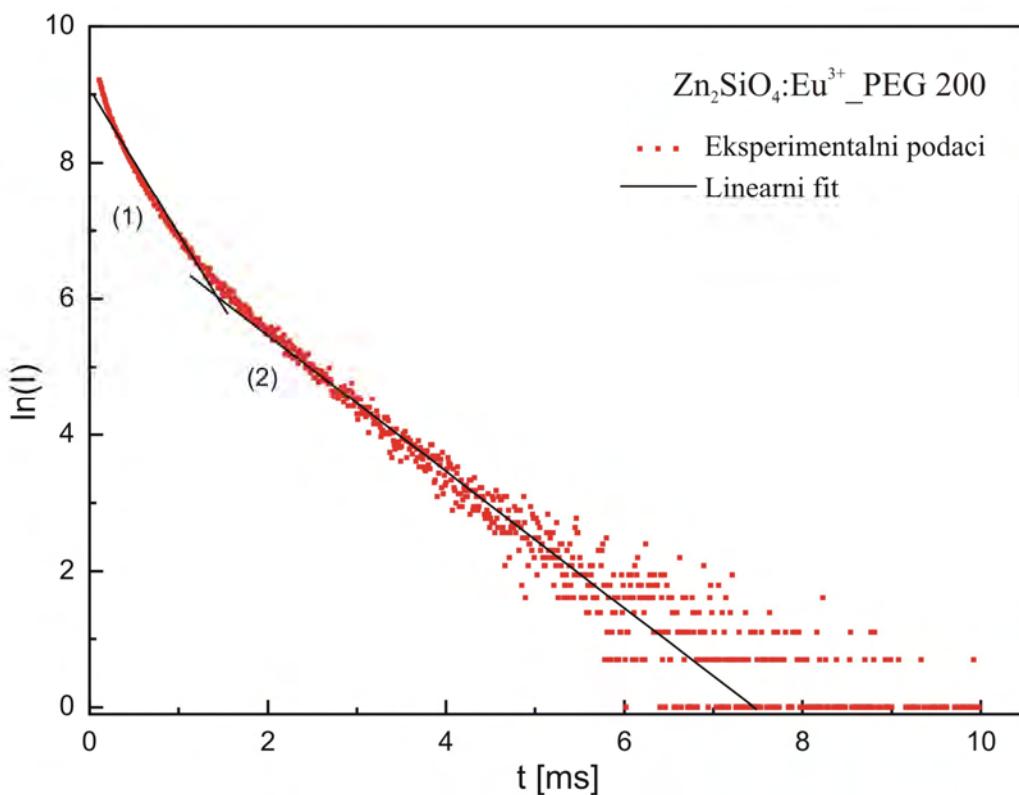
gde $I(t)$ predstavlja intenzitet luminescence u vremenu t , a integrali se procenjuju u opsegu $0 < t < t_m$, gde je $t_m \gg \tau_{sr}$.

U tabeli 4.3 dati su parametri dve linearne funkcije, dobijene fitovanjem eksperimentalnih podataka. Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , „brzog“ i „sporog“ radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.469 (6) \text{ ms}, \quad (4.5.4.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 0.997 (10) \text{ ms}. \quad (4.5.5.)$$

Ova terminologija je usvojena za opis procesa sa kraćim i dužim vremenom života i biće korišćena u tekstu koji sledi. Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.709$ ms.



Slika 4.5.4. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno i žarenog na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h

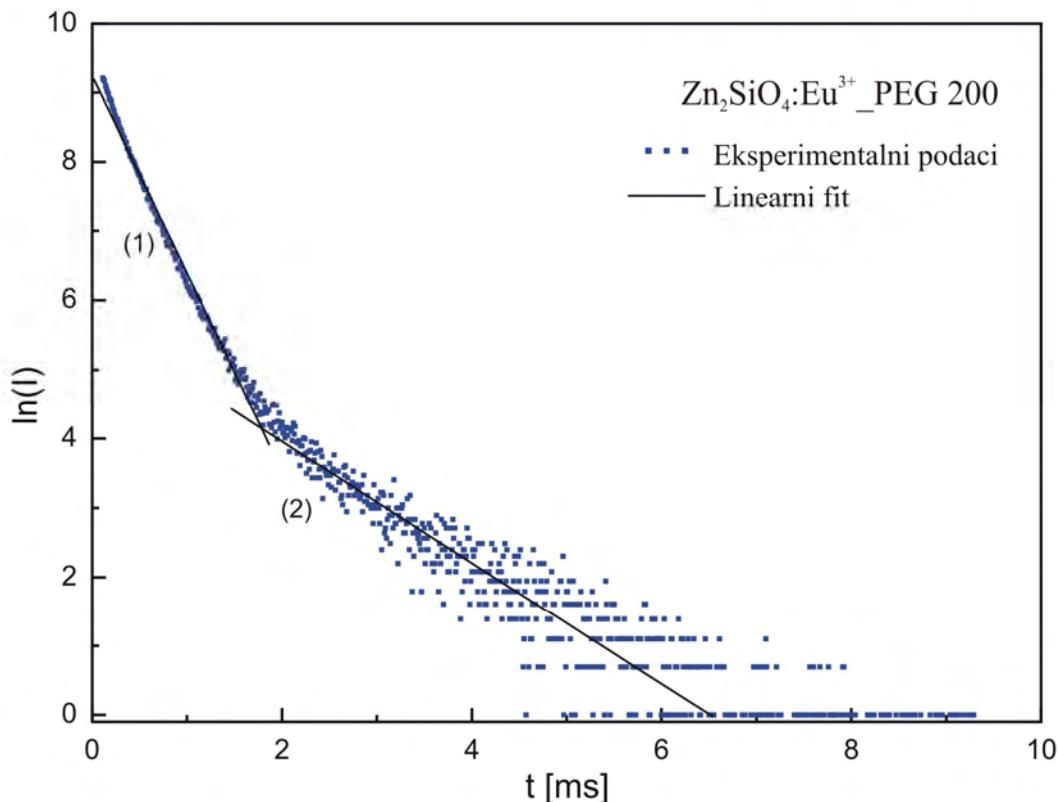
Tabela 4.3. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.08659	0.02266
B	-2.13223	0.02615
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	7.47365	0.04115
B	-1.00292	0.00962

Treba napomenuti da se na slici 4.5.4 uočava veće rasipanje eksperimentalnih tačaka za vrednosti $\ln(I) < 2$ jer je tada vrednost intenziteta luminescence veoma mala i prikrivena

je fonom. Ovakvo ponašanje eksperimentalnih podataka uočava se i kod svih ostalih uzoraka.

Na slici 4.5.5 dati su rezultati merenja vremena života $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu $^{3+}$ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu $^{3+}$ jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog u klasičnoj peći. I u ovom slučaju smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.), a linearizovane funkcije su fitovane linearnim funkcijama.



Slika 4.5.5. Smanjenje intenziteta emisije prelaza $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h

U tabeli 4.4 dati su parametri dve linearne funkcije dobijene fitovanjem. Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.350(3) \text{ ms}, \quad (4.5.6.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 1.140(25) \text{ ms}. \quad (4.5.7.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.485$ ms.

Tabela 4.4. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.99472$		
Standardna devijacija $SD = 0.13769$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.24432	0.02386
B	-2.85485	0.02335
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.92288$		
Standardna devijacija $SD = 0.39078$		
Parametri	vrednost	greška
A	5.71713	0.07304
B	-0.87713	0.01913

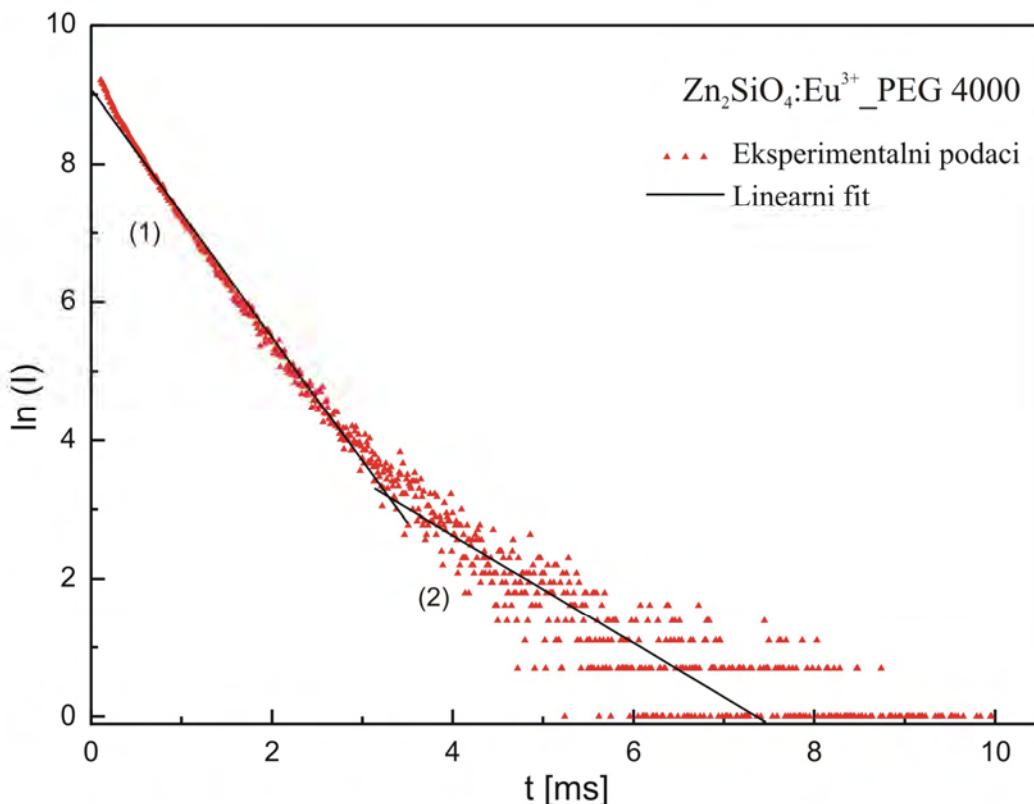
Na slici 4.5.6 dati su rezultati merenja vremena života $^5D_0 \rightarrow ^7F_2$ prelaza jona Eu $^{3+}$ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu $^{3+}$ jonom, pripremljenog sa PEG 4000 i spaljenog mikrotalasno. Smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.), a linearizovane funkcije su fitovane linearnim funkcijama. U tabeli 4.5 dati su parametri dve linearne funkcije dobijene fitovanjem.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.558(3) \text{ ms}, \quad (4.5.8.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 1.279(31) \text{ ms}. \quad (4.5.9.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.636$ ms.

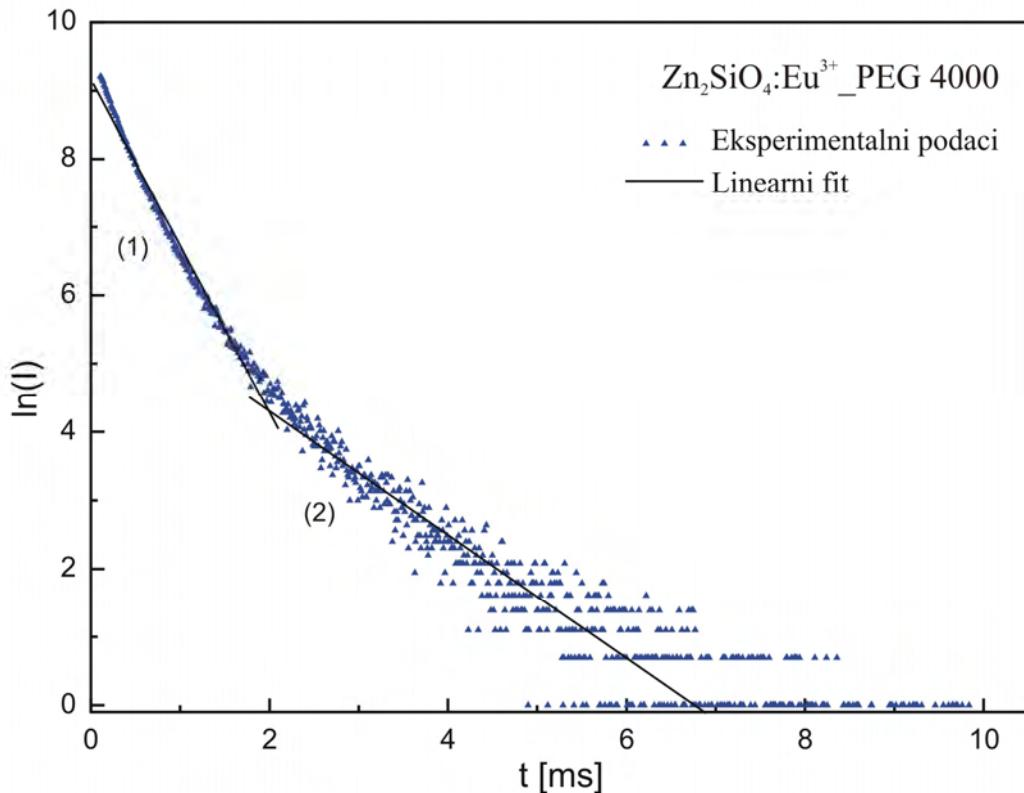


Slika 4.5.6. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ - PEG 4000, spaljenog mikrotalasno i žarenog na 1180°C tokom 1h

Tabela 4.5. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ - PEG 4000, spaljenog mikrotalasno

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.08303	0.01619
B	-1.79314	0.00863
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	5.75277	0.10166
B	-0.78178	0.01912

Slika 4.5.7 prikazuje rezultate merenja vremena života ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu $^{3+}$ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu $^{3+}$ jonom, pripremljenog sa PEG 4000 i spaljenog u klasičnoj peći.



Slika 4.5.7. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ _PEG 4000, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na 1180°C tokom 1h

Smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.), a linearizovane funkcije su fitovane linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.6.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.409(3) \text{ ms}, \quad (4.5.10.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 1.108(18) \text{ ms}. \quad (4.5.11.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.533$ ms.

Tabela 4.6. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak Zn₂SiO₄:Eu³⁺_PEG 4000, spaljenog u klasičnoj peći

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.16686	0.02344
B	-2.44143	0.02051
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	6.10301	0.066
B	-0.9026	0.01497

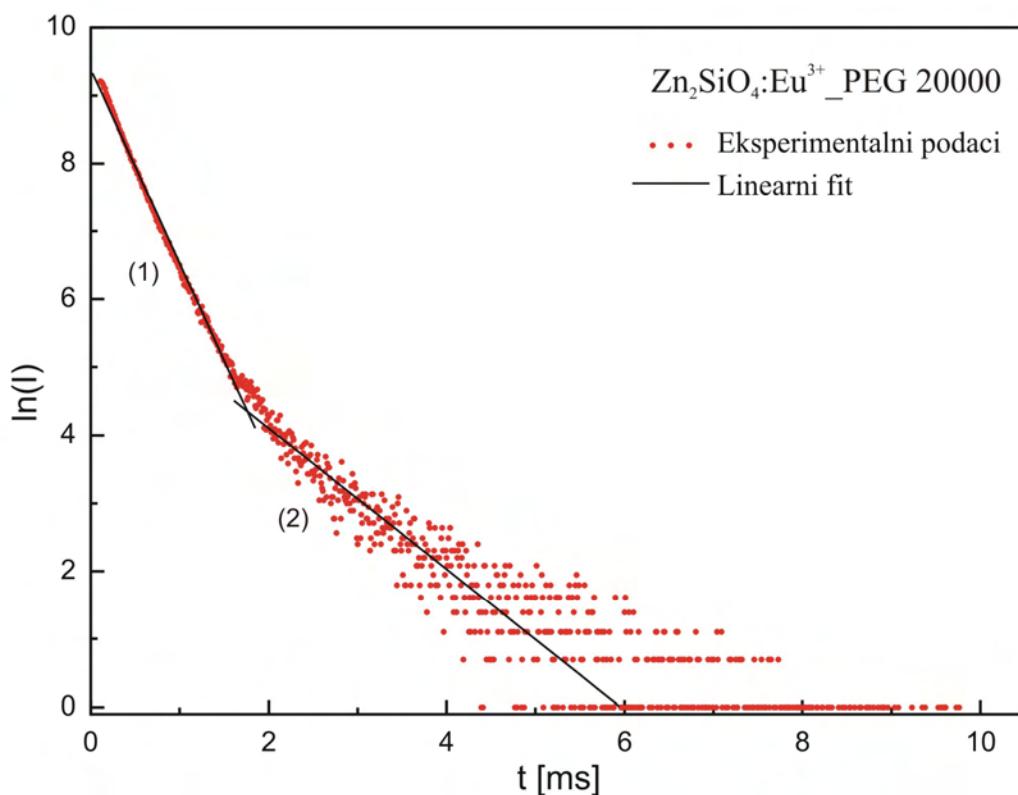
Rezultati merenja vremena života ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu³⁺ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu³⁺ jonom, pripremljenog sa PEG 20000 i spaljenog mikrotalasno, dati su na slici 4.5.8. Smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.), a linearizovane funkcije su fitovane linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.7.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.349(2)\text{ms}, \quad (4.5.12.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 0.964(20)\text{ms}. \quad (4.5.13.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.485$ ms.

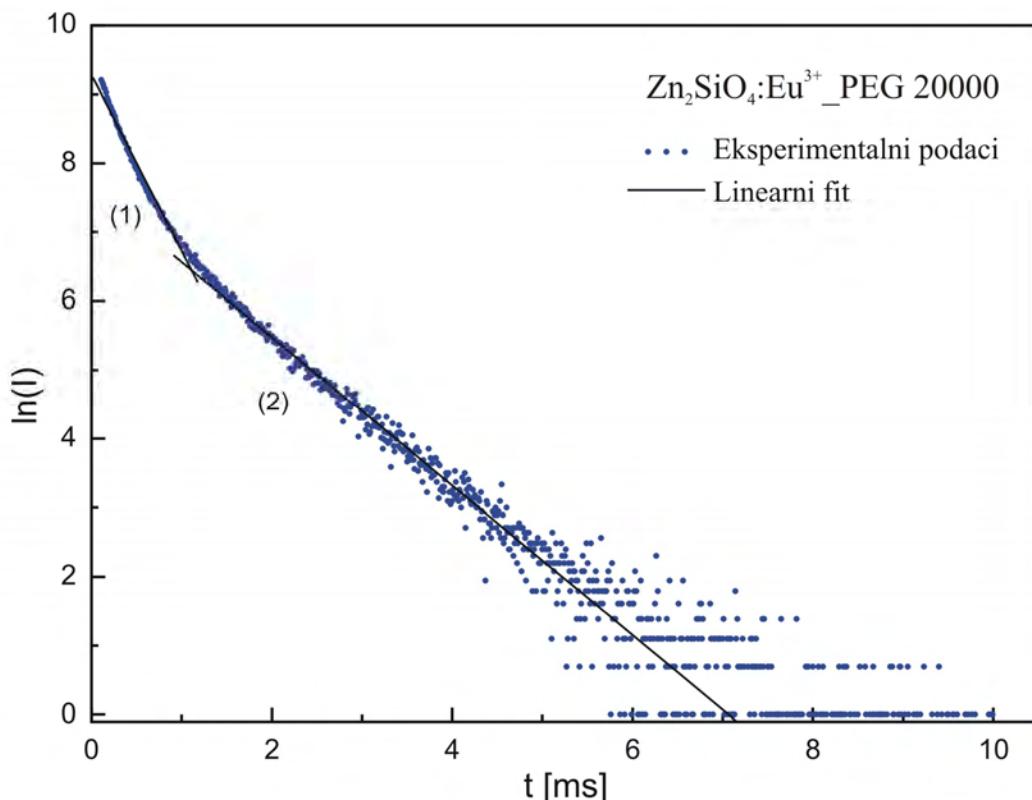


Slika 4.5.8. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uzorka $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ - PEG 20000, spaljenog mikrotalasno i žarenog na 1180°C tokom 1h

Tabela 4.7. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Eu^{3+}$ - PEG 20000, spaljenog mikrotalasno

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.38874	0.016
B	-2.8611	0.01583
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	6.17781	0.07667
B	-1.03724	0.02118

Rezultati merenja vremena života ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu $^{3+}$ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Eu $^{3+}$ jonom, pripremljenog sa PEG 20000 i spaljenog u klasičnoj peći, dati su na slici 4.5.9. Smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.), a linearizovane funkcije su fitovane linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.8.



Slika 4.5.9. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ - PEG 20000, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na 1180°C tokom 1h

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.391(5) \text{ ms}, \quad (4.5.13.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 0.924(7) \text{ ms}. \quad (4.5.14.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.677$ ms.

Tabela 4.8. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 20000, spaljenog u klasičnoj peći

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.2823	0.02179
B	-2.55452	0.03307
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	7.64856	0.03396
B	-1.0824	0.00861

U tabeli 4.9 dat je pregled izračunatih vremena života ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza jona Eu^{3+} u svim sintetisanim uzorcima dopiranih tim jonom. Iz tabele 4.9 vidi se da se za sve uzorke, osim one pripremljene sa PEG 20000, dobijaju duža prosečna vremena života kod mikrotalasno nego kod klasično spaljenih uzoraka. Takođe, najduže prosečno vreme života ima uzorak pripremljen sa PEG 200 i spaljen mikrotalasno, dok najduže vreme života sporog radijativnog prelaza ima uzorak sa PEG 4000, spaljen mikrotalasno. Generalno, dugačka vremena života (reda veličine milisekunda) ovih uzoraka opravdavaju izbor cink-silikata kao matrice za jon europijuma.

Tabela 4.9. Pregled rezultata merenja vremena života jona Eu^{3+} u različitim uzorcima

Uzorak	τ_1 [ms]	τ_2 [ms]	τ_{sr} [ms]
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 200_MT	0.469(6)	0.997(10)	0.709
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 200_KP	0.350(3)	1.140(25)	0.485
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 4000_MT	0.558(3)	1.279(31)	0.636
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 4000_KP	0.409(3)	1.108(20)	0.533
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 20000_MT	0.349(2)	0.946(20)	0.485
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ _PEG 20000_KP	0.391(5)	0.924(7)	0.677

Iz prikazanih rezultata vidi se da svi uzorci sa jonom europijuma imaju jednaki mehanizam radijativne emisije sa dva procesa, odnosno, on ne zavisi od korišćenog

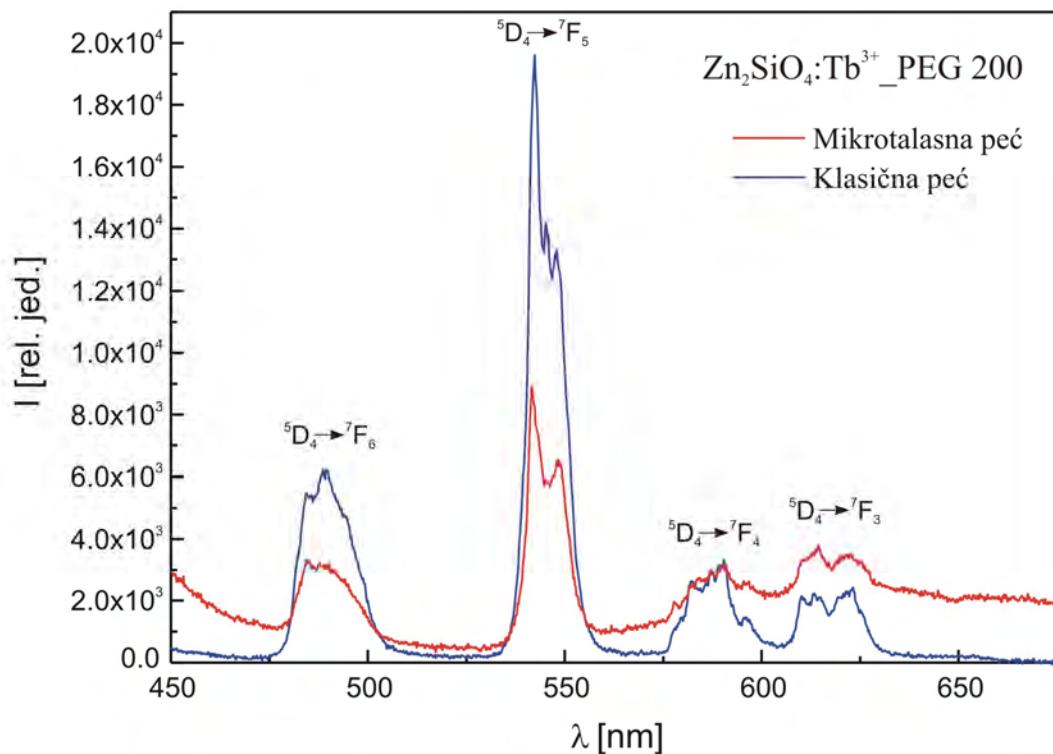
organiskog goriva u sintezi niti od vrste sagorevanja. Postojanje složenog procesa deekscitacije ukazuje na postojanje dva različita izvora emisije – izolovanih jona i parova ili klastera jona koji se formiraju pri višim koncentracijama jona u matrici [65]. Tako spora komponenta prelaza potiče od izolovanih jona, a brza komponenta je posledica koncentracionog gašenja kod jonskih parova [70].

4.5.2. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$

Emisioni spektar praha cink-silikata dopiranog Tb^{3+} jonom i pripremljenog sa PEG 200 prikazan je na slici 4.5.10. Ekscitacija je vršena korišćenjem zračenja talasne dužine 350 nm. U ovom slučaju se uočavaju emisione trake $^5D_4 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ i 3) f-f prelaza na 489 nm (plava), 545 nm (zelena), 586 nm (narandžasta) i 620 nm (crvena), respektivno [17], [67], [71]-[73]. Kao i u mnogim drugim rezultatima objavljenim u literaturi, za UV-VIS ekscitacije Tb^{3+} jona u različitim materijalima najintenzivnija je zelena emisija. Prelaz magnetnog dipola $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ je najintenzivniji jer ima najveću verovatnoću [2]. Kako su vrednosti broja J nivoa koji učestvuju u prelazima visoke, kristalno polje cepta nivoa na $2J + 1$ podnivoa, što daje spektru komplikovan izgled [1]. Treba reći da je generalno teško detektovati plavu emisiju koja potiče od $^5D_3 \rightarrow ^7F_J$ ($J = 3, 4, 5$) prelaza Tb^{3+} jona jer je neradijativna relaksacija sa 5D_3 nivoa na 5D_4 nivo veoma brza [17], i može se uočiti samo pri malim koncentracijama Tb^{3+} jona u matrici [2].

Može se primetiti da u ovom slučaju intenzivniju emisiju daje uzorak spaljen u klasičnoj peći, odnosno, intenzitet $^5D_4 \rightarrow ^7F_6$ i $^5D_4 \rightarrow ^7F_5$ prelaza je dvostruko veći, slika 4.5.10.

Dobijeni rezultati potvrđuju da je uspešno dobijen pseudo-beli fosfor (kombinacija plave, zelene i crvene emisije) na bazi jona terbijuma.



Slika 4.5.10. Fotoluminescentni emisioni spektri uzorka $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ _PEG 200, spaljenih na dva načina i žarenih na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h

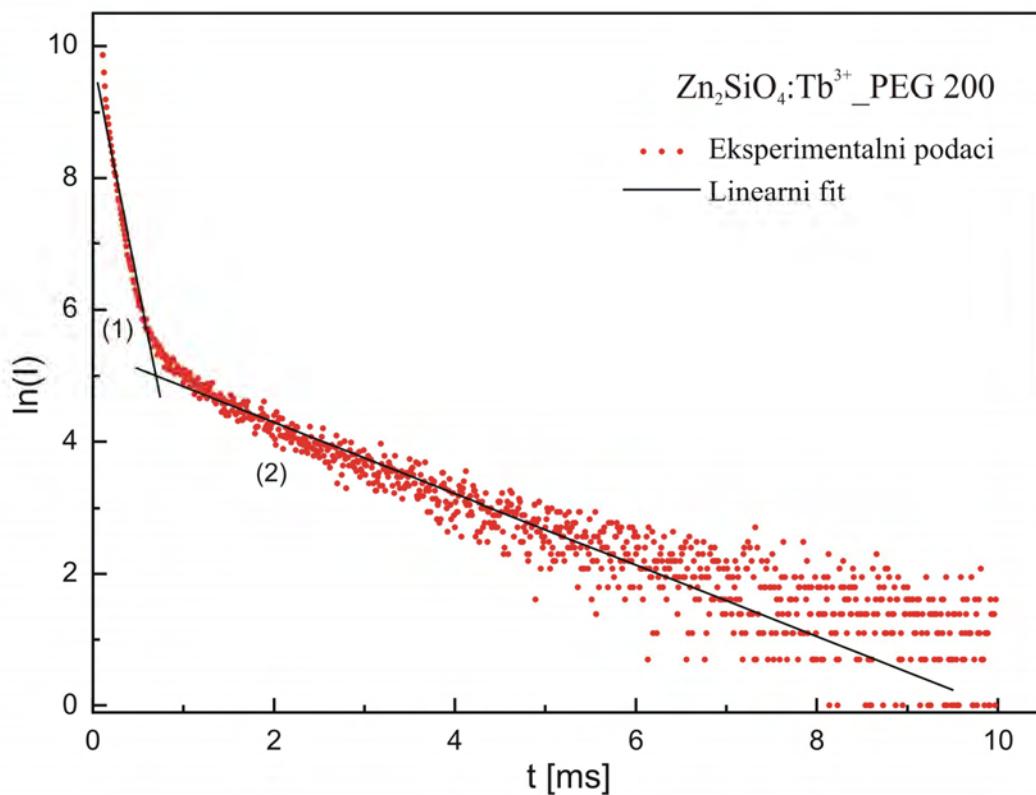
4.5.2.1. Vreme života ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ prelaza jona Tb^{3+}

Rezultati merenja vremena života ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ prelaza jona Tb^{3+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Tb^{3+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog mikrotalasno, dati su na slici 4.5.11. Kao i kod jona europijuma, uočava se složeni emisioni proces, pa se smanjenje intenziteta luminescence u vremenu aproksimira zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.). Linearizovane funkcije se fituju linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.10.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.145(4) \text{ ms}, \quad (4.5.15.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 1.847(22) \text{ ms}. \quad (4.5.16.)$$



Slika 4.5.11. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ uzorka $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ - PEG 200, spaljenog mikrotalasno i žarenog na $1180^{\circ}C$ tokom $1h$

Tabela 4.10. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ - PEG 200, spaljenog mikrotalasno

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.79353	0.09007
B	-6.88519	0.20186
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	5.37897	0.0267
B	-0.5414	0.0064

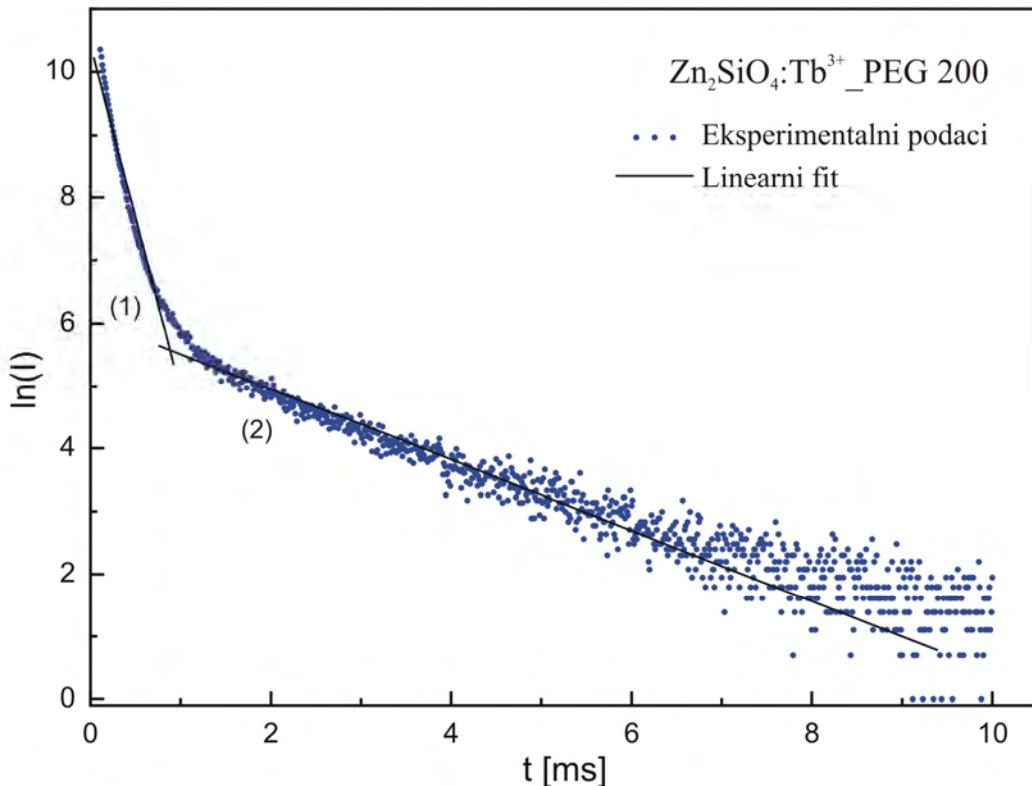
Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.525$ ms.

Slika 4.5.12 prikazuje rezultate merenja vremena života ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ prelaza jona Tb³⁺ za uzorak praha cink-silikata dopiranog Tb³⁺ jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog u klasičnoj peći. Kao i kod mikrotalasno spaljenog uzorka, složeni proces emisije aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.). Linearizovane jednačine su fitovane i rezultati su dati u tabeli 4.11.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.182(4) \text{ ms}, \quad (4.5.15.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 1.772(17) \text{ ms}. \quad (4.5.16.)$$



Slika 4.5.12. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ uzorka $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ _PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na 1180°C tokom 1h

Tabela 4.11. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ _PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.98376$		
Standardna devijacija $SD = 0.2201$		
Parametri	vrednost	greška
A	10.42745	0.06182
B	-5.4978	0.1174
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.97595$		
Standardna devijacija $SD = 0.19835$		
Parametri	vrednost	greška
A	6.07763	0.0211
B	-0.5644	0.00542

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 0.495$ ms.

U tabeli 4.12 dat je pregled rezultata merenja vremena života za oba uzorka sa jonom Tb^{3+} . Upoređivanjem dobijenih rezultata vidi se da je veće prosečno vreme života, kao i vreme života sporog prelaza, kod uzorka spaljenog mikrotalasno. Oba uzorka imaju vreme života sporog prelaza reda veličine milisekunda. Izračunate vrednosti su veće od onih ranije objavljenih u literaturi [17], [71], što ovaj materijal čini vrlo pogodnim za moguće aplikacije.

Tabela 4.12. Pregled rezultata merenja vremena života jona Tb^{3+} u različitim uzorcima

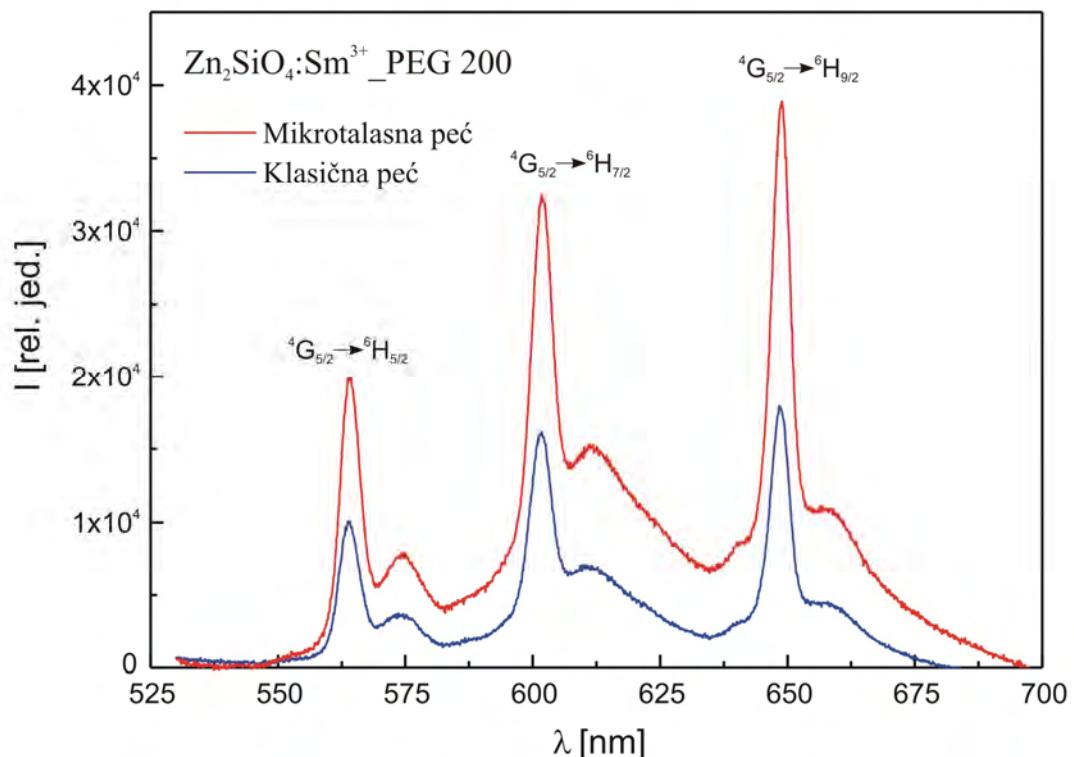
Uzorak	τ_1 [ms]	τ_2 [ms]	τ_{sr} [ms]
$Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ _PEG 200_MT	0.145(4)	1.847(22)	0.525
$Zn_2SiO_4:Tb^{3+}$ _PEG 200_KP	0.182(4)	1.772(17)	0.495

4.5.3. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$

Emisioni spektar praha cink-silikata dopiranog Sm^{3+} jonom i pripremljenog sa PEG 200 prikazan je na slici 4.5.13. Uzorak je pobuđivan korišćenjem zračenja talasne dužine 399 nm. Mogu se uočiti emisione trake u narandžasto – crvenoj oblasti spektra koje potiču

od ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$) $f-f$ prelaza, locirane na oko 564 nm, 602 nm i 649 nm, respektivno [66], [74]-[76]. Prelazi magnetnog dipola ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ i ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$ su dozvoljeni (izborno pravilo $\Delta J = 0$ i $\Delta J = 1$), dok je prelaz ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ prinudni prelaz električnog dipola ($\Delta J = 2$) i zabranjen je. To je prelaz koji je izuzetno osetljiv na simetriju kristalografskog mesta, a činjenica da je on najintenzivniji u spektru ukazuje na to da se jon Sm^{3+} nalazi na mestu sa odsustvom inverzije simetrije [1].

Može se primetiti da u ovom slučaju dvostruko intenzivniju emisiju daje uzorak spaljen mikrotalasno, slika 4.5.13.



Slika 4.5.13. Fotoluminescentni emisioni spektri uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ -PEG 200, spaljenih na dva načina i žarenih na 1180°C tokom 1h

4.5.3.1. Vreme života ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ prelaza jona Sm^{3+}

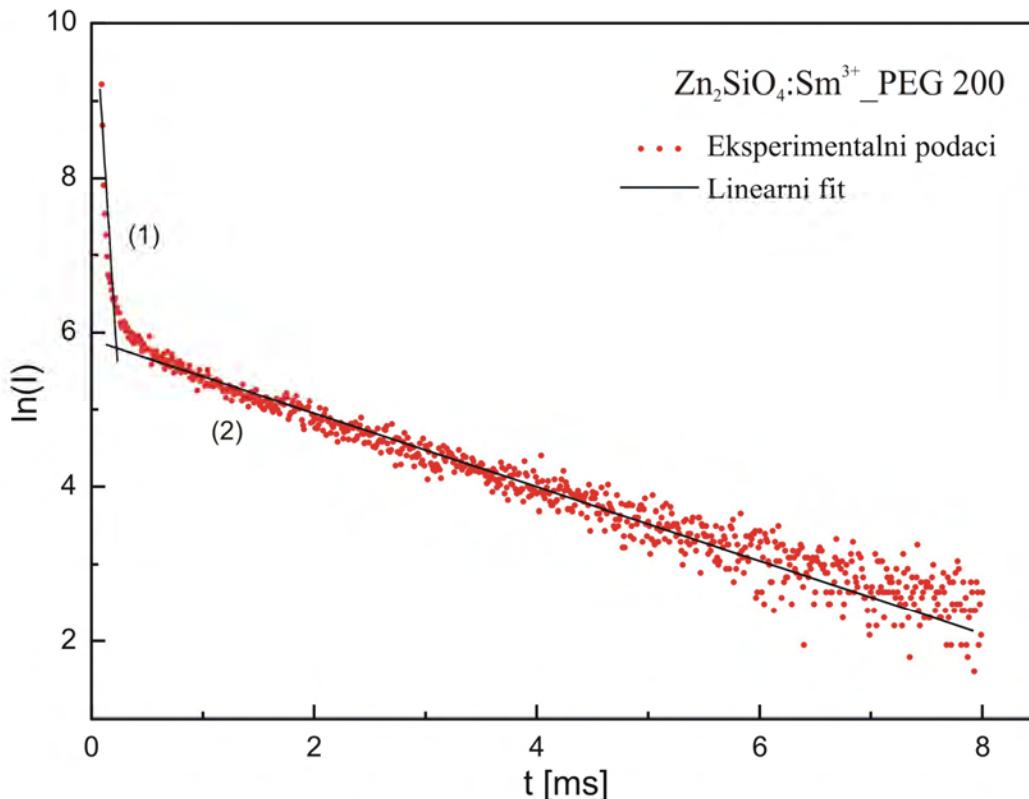
Rezultati merenja vremena života prelaza ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ jona Sm^{3+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Sm^{3+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog mikrotalasno, dati su na slici 4.5.14. Kako je i ovde uočena složena zavisnost intenziteta luminescence od

vremena, aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.). Linearizovane funkcije se fituju linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.13.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.052(7) \text{ ms}, \quad (4.5.17.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 2.099(17) \text{ ms}. \quad (4.5.18.)$$



Slika 4.5.14. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ uzorka $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno i žarenog na $1180^\circ C$ tokom 1h

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 1.604$ ms.

Tabela 4.13. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	10.13002	0.44324
B	-19.37523	2.76753
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	5.90474	0.01386
B	-0.47626	0.00388

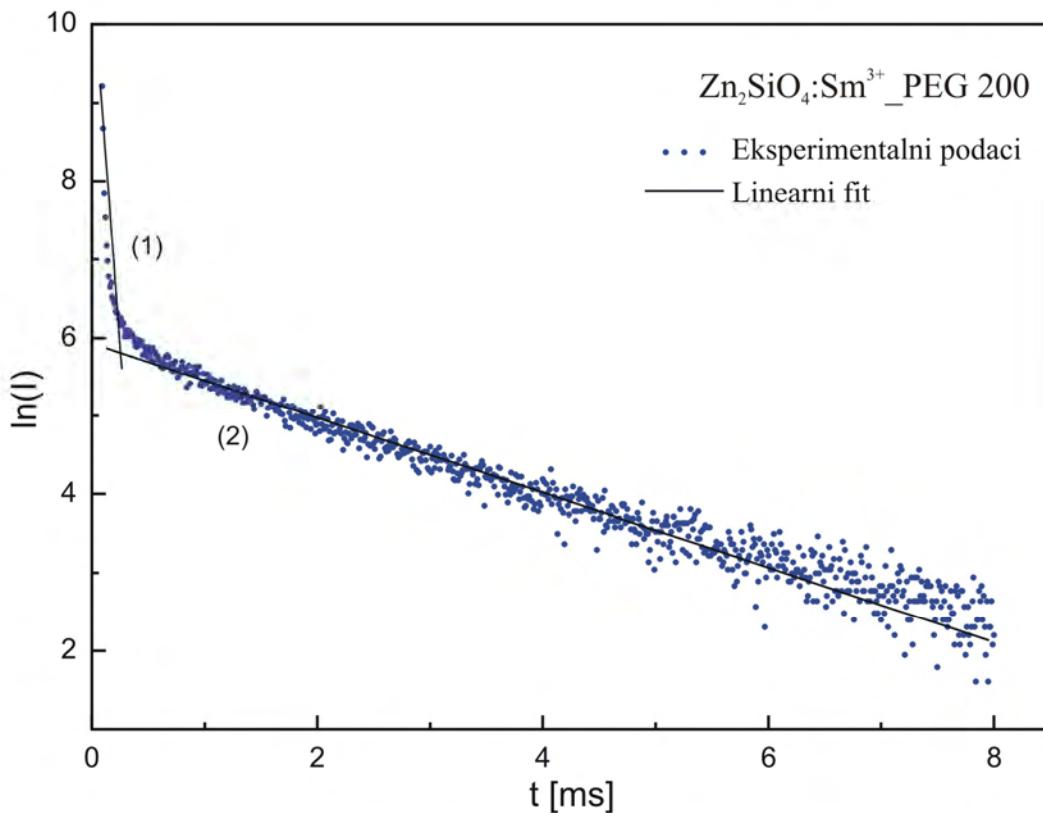
Slika 4.5.15 daje prikaz rezultata merenja vremena života prelaza ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ jona Sm^{3+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Sm^{3+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog u klasičnoj peći. Složena zavisnost intenziteta luminescence od vremena aproksimira se zbirom dve eksponencijalne funkcije, jednačinom (4.5.1.). Linearizovane funkcije se fituju linearnim funkcijama, čiji su parametri dati u tabeli 4.14.

Iz vrednosti parametra B izračunata su vremena života τ_1 i τ_2 , brzog i sporog radijativnog procesa, respektivno:

$$\tau_1 = -\frac{1}{B_1} = 0.066(9) \text{ ms}, \quad (4.5.17.)$$

$$\tau_2 = -\frac{1}{B_2} = 2.094(17) \text{ ms}. \quad (4.5.18.)$$

Iz jednačine (4.5.3.), metodom numeričke integracije, izračunato je srednje vreme života radijativnog prelaza i iznosi $\tau_{sr} = 1.610 \text{ ms}$.



Slika 4.5.15. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$ uzorka $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$ - PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h

Tabela 4.14. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Sm^{3+}$ - PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći

(1) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	9.55239	0.387
B	-15.22899	2.18746
(2) fit $Y = A + B \cdot X$		
Parametri	vrednost	greška
A	5.93151	0.01373
B	-0.47764	0.00381

U tabeli 4.15 dat je pregled rezultata merenja vremena života za oba uzorka sa jonom Sm^{3+} . U ovom slučaju su vrednosti vremena života vrlo bliske za dva različito spaljena uzorka. Prilično visoke vrednosti vremena života indikator su neefikasnih neradijativnih procesa i potvrđuju homogenu distribuciju dopantnih jona u matrici i efikasnost dobijenog fosfora.

Tabela 4.15. Pregled rezultata merenja vremena života jona Tb^{3+} u različitim uzorcima

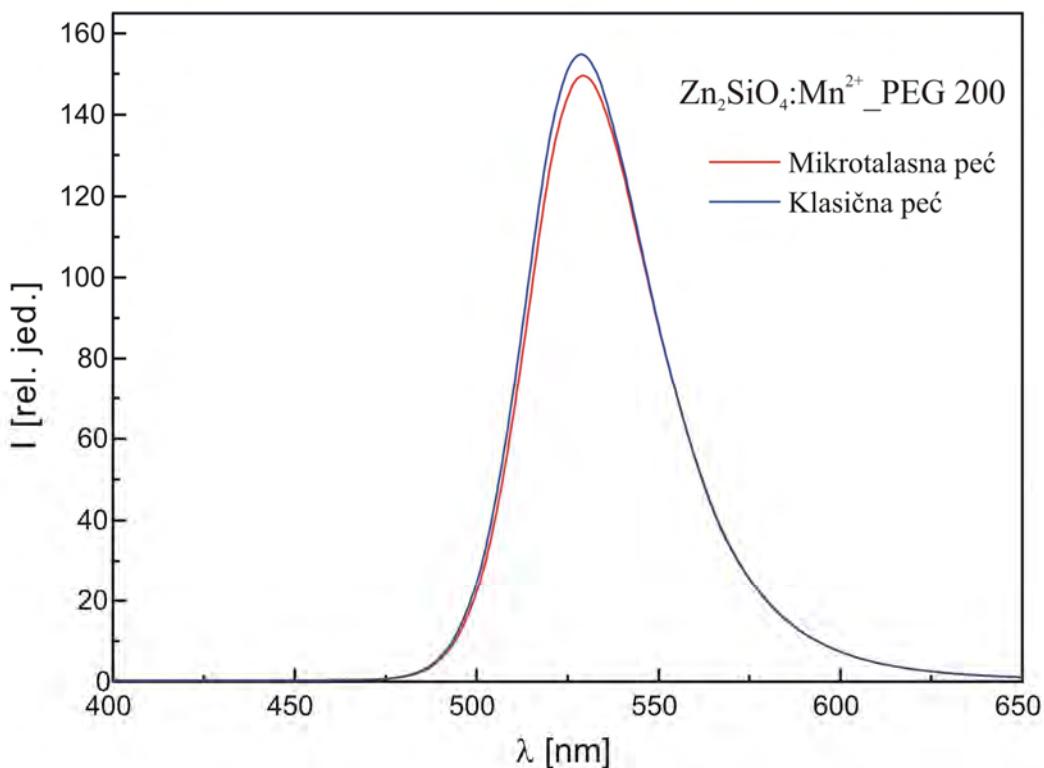
Uzorak	τ_1 [ms]	τ_2 [ms]	τ_{sr} [ms]
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}\text{-PEG 200-MT}$	0.052(7)	2.099(17)	1.604
$\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}\text{-PEG 200-KP}$	0.066(9)	2.094(17)	1.610

4.5.4. Fotoluminescentna spektroskopija uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$

Emisioni spektar praha cink-silikata dopiranog Mn^{2+} jonom i pripremljenog sa PEG 200 prikazan je na slici 4.5.16. Ekscitacija je vršena korišćenjem zračenja talasne dužine 356 nm. Spektar pokazuje karakterističnu emisiju sa maksimumom na 529 nm, koja značajno zavisi od koordinacije i kristalne rešetke matričnog materijala [1]. Mn^{2+} ion ima 5 elektrona u spoljašnjim $3d$ orbitalama ($3d^5$ konfiguracija) sa visokom vrednošću spina ($S = \frac{5}{2}$). U tetraedarskoj koordinaciji (slabo kristalno polje) Mn^{2+} ion pokazuje zelenu

luminescencu koja potiče od ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ prelaza između pobuđenog i osnovnog nivoa [51], [77]-[79]. Takođe, traka je široka, što je u skladu sa činjenicom da nivoi između kojih se prelaz dešava imaju različit nagib u Tanabe-Sugano dijagramu [1]. Treba istaći da emisiona traka jona Mn^{2+} u cink-silikatu nema Gausov oblik usled koordinacionog pomeraja kriva potencijalne energije. Takođe, uočava se rep na dugotalasnom kraju emisione trake, kao i kod ranije objavljenih rezultata [80].

Emisija dva uzorka spaljena na različite načine je gotovo identična, sa neznatnom razlikom u intenzitetu, ukazujući na identičnu katjonsku koordinaciju u oba uzorka.



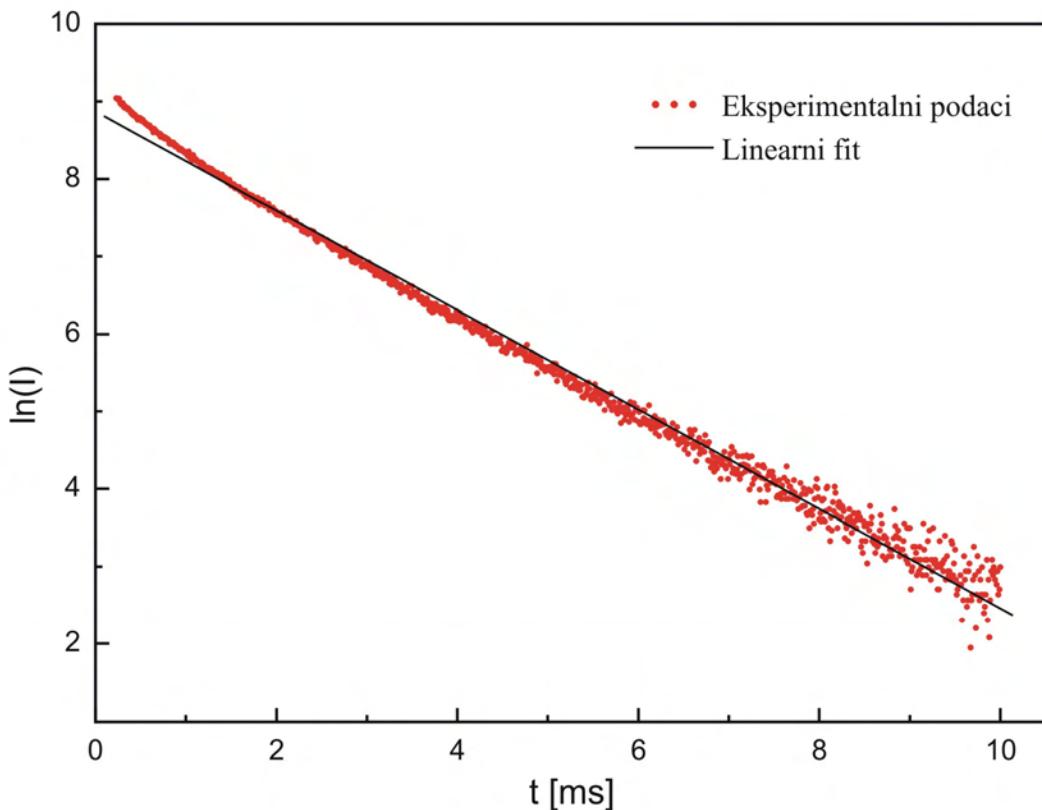
Slika 4.5.16. Fotoluminescentni emisioni spektri uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200, spaljenih na dva načina i žarenih na $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ tokom 1h

4.5.4.1. Vreme života ${}^4T_1(G)\rightarrow{}^6A_1(S)$ prelaza jona Mn^{2+}

Na slici 4.5.17 dati su rezultati merenja vremena života ${}^4T_1(G)\rightarrow{}^6A_1(S)$ prelaza jona Mn^{2+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Mn^{2+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i spaljenog mikrotalasno. Data je zavisnost prirodnog logaritma intenziteta luminescence od vremena. U ovom slučaju zavisnost intenziteta luminescence od vremena je eksponencijalna, jednačina (3.1.5.). Logaritmovanjem te jednačine dobija se linearna zavisnost logaritma intenziteta od vremena:

$$\ln(I) = \ln I_0 - \frac{1}{\tau} \cdot t, \quad (4.5.19.)$$

gde je τ vreme života radijativnog prelaza i može se odrediti iz nagiba ove linearne zavisnosti. U tabeli 4.16 dati su parametri linearног fitovanja eksperimentalnih podataka.



Slika 4.5.17. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno i žarenog na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1 h

Tabela 4.16. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200, spaljenog mikrotalasno

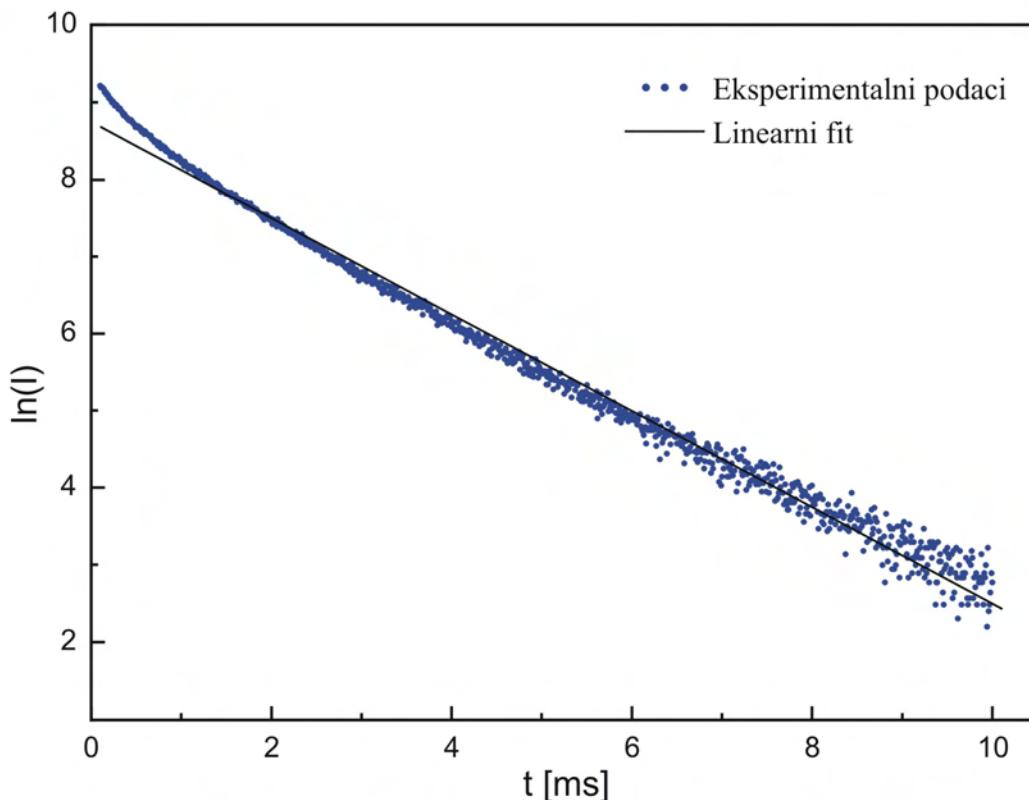
$Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.9963$		
Standardna devijacija $SD = 0.1584$		
Parametri	vrednost	greška
A	8.87109	0.01021
B	-0.64111	0.00176

Iz vrednosti za parametar B izračunato je vreme života radijacionog ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ prelaza jona mangana:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 1.560(4) \text{ ms.} \quad (4.5.20.)$$

Na slici 4.5.18 dati su rezultati merenja vremena života ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ prelaza jona Mn^{2+} za uzorak praha cink-silikata dopiranog Mn^{2+} jonom, pripremljenog sa PEG 200 i

spaljenog u klasičnoj peći. Zavisnost intenziteta luminescence od vremena aproksimira se eksponencijalnom funkcijom, jednačina (3.1.5.). Linearizovana funkcija se fituje linearnom funkcijom, čiji su parametri dati u tabeli 4.17.



Slika 4.5.18. Smanjenje intenziteta emisije prelaza ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ uzorka $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći i žarenog na 1180°C tokom 1h

Tabela 4.17. Rezultati linearnog fitovanja eksperimentalnih podataka za uzorak $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ _PEG 200, spaljenog u klasičnoj peći

$Y = A + B \cdot X$		
Koeficijent korelacije $R = 0.99536$		
Standardna devijacija $SD = 0.17311$		
Parametri	vrednost	greška
A	8.74924	0.01116
B	-0.62533	0.00192

Iz vrednosti za parametar B izračunato je vreme života radijacionog ${}^4T_1(G) \rightarrow {}^6A_1(S)$ prelaza jona mangana:

$$\tau = -\frac{1}{B} = 1.599(5) \text{ ms.} \quad (4.5.21.)$$

U tabeli 4.18 dat je pregled rezultata merenja vremena života za oba uzorka sa jonom Mn^{2+} . U ovom slučaju su vrednosti vremena života vrlo bliske za dva različito spaljena uzorka. Izračunata vremena života prelaza su prilično kratka, s obzirom na to da je prelaz zabranjen i po spinu i po parnosti, i to je verovatno posledica postojanja kompetitivnih neradijativnih procesa relaksacije.

Tabela 4.18. Pregled rezultata merenja vremena života jona Mn^{2+} u različitim uzorcima

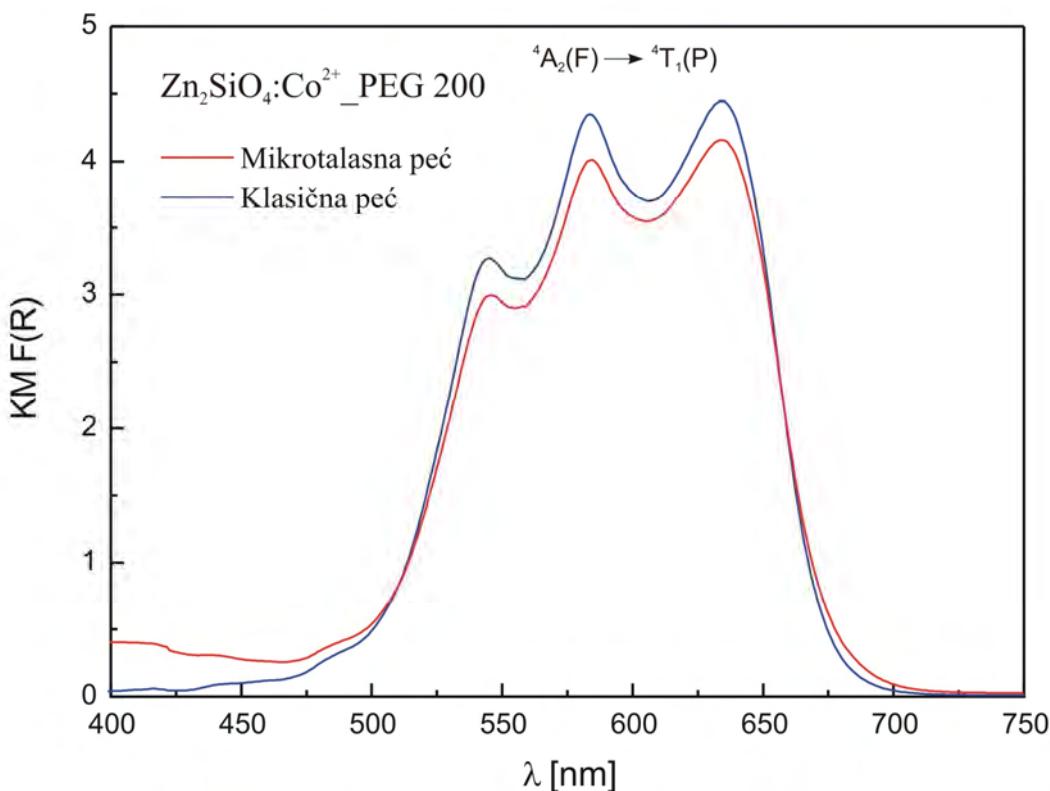
Uzorak	τ [ms]
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}_\text{PEG 200}_\text{MT}$	1.560(4)
$Zn_2SiO_4:Mn^{2+}_\text{PEG 200}_\text{KP}$	1.599(5)

4.6. Rezultati difuzno-refleksione spektroskopije

Metodom difuzno-refleksione spektroskopije ispitivane su optičke osobine uzorka cink-silikata koji imaju mogućnost aplikacije u vidu pigmenata.

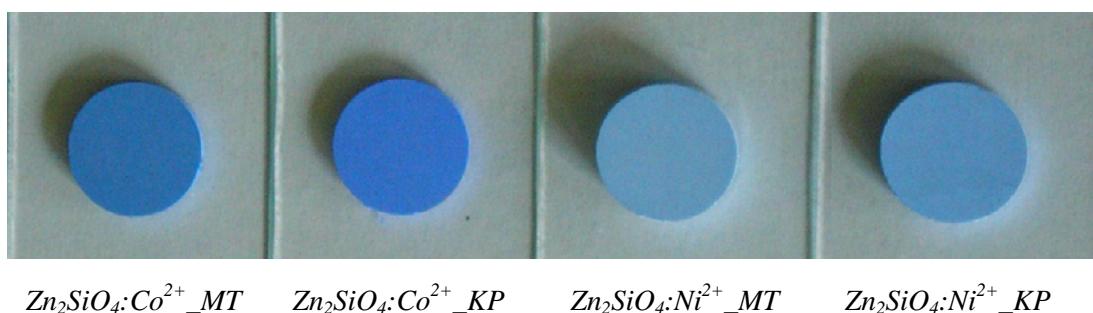
4.6.1. Difuzno-refleksiona spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$

Slika 4.5.19 prikazuje Kubelka-Munkovu reemisionu funkciju prahova cink-silikata, pripremljenog sa PEG 200 i dopiranog dvovalentnim jonima kobalta. U skladu sa razmatranjima o strukturi Zn_2SiO_4 u deljku 4.1.3, usled različitog naielktrisanja i manjeg jonskog radiusa Si^{4+} jona, može se prepostaviti da jon Co^{2+} zamenuje jon Zn^{2+} u oba njegova neekvivalentna kristalografska mesta [81], [82]. To znači da jon Co^{2+} takođe ima tetraedarsku koordinaciju. Spektar uzorka $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ prikazuje široku intenzivnu traku sa apsorpcionim maksimumima na 546, 584, i 634 nm, koja se može pripisati $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ $d-d$ elektronskom prelazu u tetraedarskom okruženju [61]. Ova široka traka se cepta usled spin-orbitalne interakcije [18], [19], [61]. Veliki intenzitet ove trake je posledica interakcije $3d$ orbitala sa $4p$ orbitalama katjona i orbitalama liganada [61]. U skladu sa literaturom [83], [84], tetraedarski koordinisan jon Co^{2+} ($3d^7$ elektronska konfiguracija) ispoljava tri elektronska prelaza. Dva od njih su nađena u infracrvenoj oblasti, dok se samo jedan nalazi u vidljivom regionu, i odgovara detektovanom spin-dozvoljenom $d-d$ elektronskom prelazu, koji je razlog plave obojenosti uzorka.



Slika 4.5.19. Kubelka-Munkova reemisiona funkcija uзорака $Zn_2SiO_4:Co^{2+}$ - PEG 200, спалjenih на два начина и ћарених на $1180\text{ }^{\circ}\text{C}$ током 1h

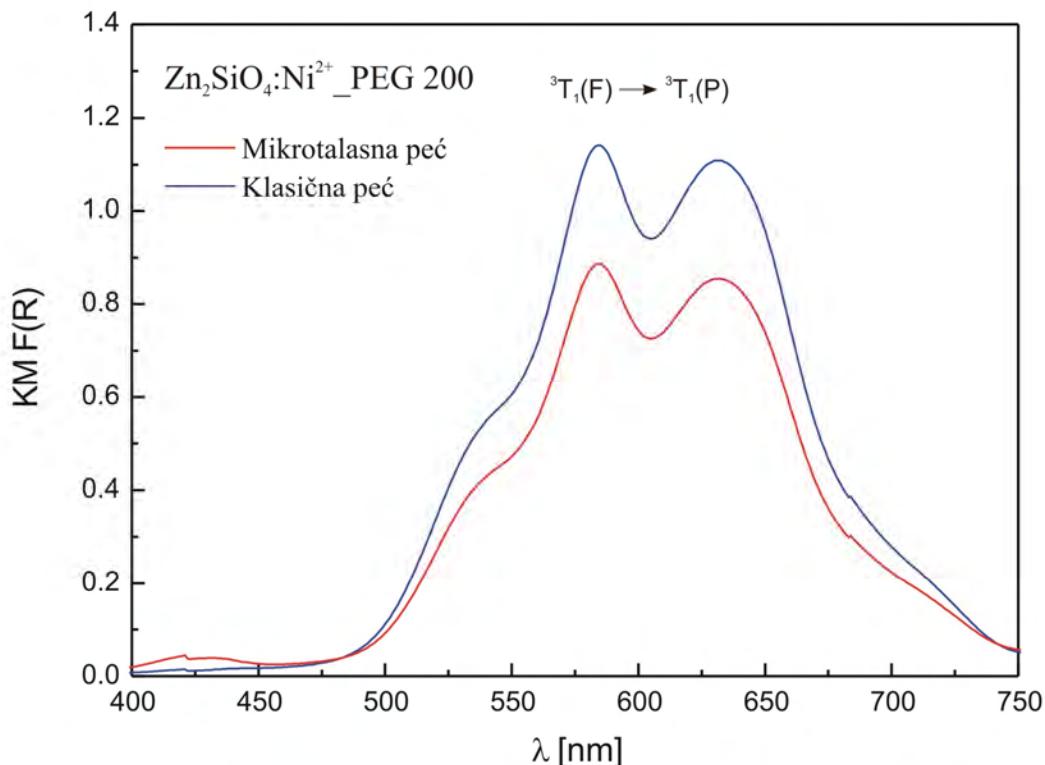
Kao što se vidi sa slike 4.5.19, ne postoje razlike u obliku spektra ili položajima maksimuma za različito spaljene uzorke, što ukazuje na identičnu katjonsku koordinaciju u oba slučaja. Međutim, nešto je jača reemisija za uзорак spaljen u klasičnoj peći, a to je u saglasnosti sa bojom samog uзорка. Kao što se može uočiti sa slike 4.5.20, где су приказани sintetisani uзорци presovani u tablete, jače je plavo obojen uзорак dobijen spaljivanjem u klasičnoj peći.



Slika 4.5.20. Tablete dobijene presovanjem prahova под оптерећењем од 5 тона;
MT – микроталасно спалjeni, KP – спалjeni у класичној пећи

4.6.2. Difuzno-refleksiona spektroskopija uzorka $Zn_2SiO_4:Ni^{2+}$

Slika 4.5.21 prikazuje Kubelka-Munkovu reemisionu funkciju prahova cink-silikata, pripremljenog sa PEG 200 i dopiranog dvovalentnim jonima nikla. Spektar uzorka $Zn_2SiO_4:Ni^{2+}$ takođe ispoljava široku intenzivnu traku, sa apsorpcionim maksimumima na 534, 584, i 631 nm, koja se odnosi na $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ d-d spin-dozvoljeni prelaz [61]. Analogno jonu Co^{2+} , i jon Ni^{2+} zamenjuje jon Zn^{2+} u oba njegova neekvivalentna kristalografska mesta, što mu daje tetraedarsku koordinaciju [81], [82]. Tetraedarski koordinisan jon nikla ($3d^8$ elektronska konfiguracija) ispoljava tri elektronska prelaza, dva koja padaju u infracrvenu oblast, i jedan u vidljivom regionu [83], [84], i odgovara detektovanom spin-dozvoljenom d-d elektronском prelazu, koji uzorku daje plavu boju. Kao i kod jona Co^{2+} , široka spektralna traka se cepta usled spin-orbitalne interakcije [18], [19], [61]. Veliki intenzitet ove trake je posledica interakcije 3d orbitala sa 4p orbitalama katjona i orbitalama liganada [61].



Slika 4.5.21. Kubelka-Munkova reemisiona funkcija uzorka $Zn_2SiO_4:Ni^{2+}$ – PEG 200, spaljenih na dva načina i žarenih na $1180\text{ }^\circ\text{C}$ tokom 1h

Difuzno refleksioni spektar uzoraka je potpuno isti po obliku i položaju maksimuma, što ukazuje na identičnu katjonsku koordinaciju u oba slučaja. Međutim, nešto veće

vrednosti reemisione funkcije za uzorak spaljen u klasičnoj peći, što je, kao i kod uzorka sa Co^{2+} , u saglasnosti sa intenzivnjom bojom tog uzorka (slika 4.5.20).

Sa slika 4.5.19 i 4.5.21 se vidi da su vrednosti reemisione funkcije veće kod uzorka sa jonica kobalta, odnosno, oni daju jaču apsorpciju i jaču obojenost od uzorka sa jonica nikla.

5. ZAKLJUČAK

Predmet istraživanja ovog magistarskog rada bio je materijal cink-silikat, dopiran različitim jonima retkih zemalja (europijum, Eu³⁺, terbijum, Tb³⁺ i samarijum, Sm³⁺) u koncentraciji 1 at%, i prelaznih metala (mangan, Mn²⁺, kobalt, Co²⁺ i nikl, Ni²⁺) u koncentraciji 3 at%.

Utvrđeno je da sol-gel metoda nije pogodna za dobijanje fazno čistih nanoprahova, te je za metodu sinteze izabrana kombinacija sol-gel metode i metode sagorevanja, koristeći kao organsko gorivo polietilen-glikol srednje molekulske mase 200, 4000 i 20000, i vršeći sagorevanje i mikrotalasnoj i klasičnoj peći.

Rendgenska analiza svih uzoraka sintetisanih kombinacijom sol-gel i metode sagorevanja pokazala je da su prahovi dobre kristaliničnosti sa prisutnom fazom cink-silikata (vilemita) i veoma malom količinom nečistoće (faze cink-oksida), dok su uzorci pripremljeni sa PEG 4000 fazno najčistiji i njihovi difraktogrami ne pokazuju pikove cink-oksida. Takođe, difraktogrami mikrotalasno spaljenih uzoraka imaju intenzivnije pikove od difraktograma uzoraka spaljenih u klasičnoj peći. Rietveld-ova analiza difrakcionih podataka je dala parametre kristalne rešetke, kao i koordinate pojedinih jona, a izračunata veličina kristalita je 333(23) nm.

Pomoću skenirajuće elektronske mikroskopije uočeno je da su prahovi aglomerisani, sa veličinom aglomerata od nekoliko desetina mikrometara i veličinom čestica 100-300 nm. Razlika u mikrostrukturi mikrotalasno i klasično spaljenih uzoraka ogleda se u većoj poroznosti mikrotalasno spaljenih uzoraka, kao i u morfolojiji čestica. Takođe, u slučaju uzoraka spaljenih u klasičnoj peći uočava se šira raspodela veličine čestica, kao i postojanje grubih, oštrenih „komada“, nasuprot oblih, međupovezanih čestičnih mreža kod mikrotalasno spaljenih uzoraka. Može se reći da je najuniformnija mikrostruktura postignuta kod uzoraka pripremljenih sa PEG 4000 i spaljenih mikrotalasno. Energetska disperzija X-zraka u okviru skenirajuće elektronske mikroskopije pokazala je kvalitativno i kvantitativno uspešno dopiranje optički aktivnim jonica, i bliskost sa teorijskim sastavom $Zn_{1.93}Re_{0.07}SiO_4$ (uzorci dopirani jonica retkih zemalja) i $Zn_{1.79}M_{0.21}SiO_4$ (uzorci dopirani jonica prelaznih metala), kao i uniformnu raspodelu dopanata po površini uzoraka.

Termogravimetrijska analiza uzoraka spaljenih u klasičnoj peći nije pokazala gubitak mase u temperaturnom intervalu $500 - 1400^{\circ}\text{C}$, dok se kod mikrotalasno spaljenih uzoraka pokazao neznatan gubitak mase u intervalu $500 - 700^{\circ}\text{C}$, koji je pripisan uklanjanju rezidualnih organskih grupa, preostalih posle spaljivanja. Diferencijalno-terminjskom analizom su uočena dva egzotermna procesa, na 778°C i 895°C (uzorak spaljen mikrotalasno), i na 788°C i 905°C (uzorak spaljen u klasičnoj peći), pripisana kristalizaciji β -vilemita i njegovojo transformaciji u α -fazu, respektivno.

Infracrveni spektri pokazali su pikove koji ukazuju na formiranje faze cink-silikata, i njihov položaj je gotovo identičan za uzorke spaljene mikrotalasno i spaljene u klasičnoj peći.

Fotoluminescentni spektri uzoraka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{3+}$ prikazuju pet traka, maksimuma lociranih na oko 578, 590, 613-625, 653 i 702 nm, koje odgovaraju ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3$ i 4) $f-f$ prelazima jona Eu^{3+} zabranjenim po spinu, respektivno. Položaji maksimuma emisionih traka ne zavise od srednje molekulske mase polimera korišćenog kao gorivo za reakciju sagorevanja, kao ni od vrste peći. Rezultati merenja vremena života ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$ prelaza, najintenzivnijeg u spektru svih uzoraka, ukazuju na postojanje složenog emisionog prelaza sa dva radijaciona procesa. Vrednosti vremena života su bliske za sve uzorke i reda su veličine milisekunda. Najduža vremena života ima uzorak pripremljen sa PEG 4000 i spaljen mikrotalasno, i ona iznose 0.558(3) ms i 1.279(31) ms za brzi i spori prelaz, respektivno.

Fotoluminescentni spektri uzoraka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Tb}^{3+}$ daju emisione trake koje odgovaraju ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 6, 5, 4$ i 3) $f-f$ prelazima jona Tb^{3+} na 489 nm (plava), 545 nm (zelena), 586 nm (narandžasta) i 620 nm (crvena), respektivno. Trake su istog oblika i položaja ali sa većim intenzitetom za uzorak spaljen u klasičnoj peći. Rezultati merenja vremena života ${}^5D_4 \rightarrow {}^7F_5$ prelaza, najintenzivnijeg u spektru, ukazuju na postojanje složenog emisionog prelaza sa dva radijaciona procesa. Vremena života prelaza su reda veličine milisekunda i nešto su duža za uzorak spaljen mikrotalasno, iznose 0.145(4) ms i 1.847(22) ms, za brz i spor radijativni proces, respektivno. Ove vrednosti su vrlo dobre i potvrđuju da je uspešno dobijen pseudo-beli fosfor na bazi jona terbijuma.

Fotoluminescentna emisija uzoraka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Sm}^{3+}$ je u narandžasto-crvenoj oblasti spektra i potiče od ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_J$ ($J = \frac{5}{2}, \frac{7}{2}, \frac{9}{2}$) $f-f$ prelaza jona Sm^{3+} , lociranih na oko

564 nm, 602 nm i 649 nm, respektivno. Dvostruko intenzivniju emisiju daje uzorak spaljen mikrotalasno. Rezultati merenja vremena života $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$ prelaza, najintenzivnijeg u spektru, ukazuju na postojanje složenog emisionog prelaza sa dva radijaciona procesa. Ovde se generalno uočavaju veoma male vrednosti vremena života brzog prelaza (0.052(7) ms za uzorak spaljen mikrotalasno), a vrednosti vremena života sporog prelaza su oko dve milisekunde (2.099(17) ms za uzorak spaljen mikrotalasno), što je pokazatelj efikasnog fosfora.

Fotoluminescencija uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Mn}^{2+}$ pokazuje široku, intenzivnu traku u zelenoj oblasti, karakterističnu za emisiju jona Mn^{2+} u slabom kristalnom polju. Ona odgovara $^4T_1(G) \rightarrow ^6A_1(S)$ prelazu i ima maksimum na 529 nm. Vreme života ovog prostog radijativnog prelaza iznosi 1.599(5) ms za uzorak spaljen u klasičnoj peći i prilično je kratko, što je verovatno posledica postojanja kompetitivnih ne-radijativnih procesa relaksacije.

Difuzno-refleksioni spektri uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Co}^{2+}$ su pokazali široku, intenzivnu traku sa apsorpcionim maksimumima na 546, 584, i 634 nm, koja se pripisuje $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ $d-d$ elektronskom prelazu jona Co^{2+} u tetraedarskom okruženju i odgovorna je za plavu boju uzorka. Uzorak spaljen u klasičnoj peći ima veći intenzitet apsorpcione trake, a i vizuelno je jače obojen.

Difuzno-refleksioni spektri uzorka $\text{Zn}_2\text{SiO}_4:\text{Ni}^{2+}$ takođe pokazuju široku, intenzivnu traku, sa maksimumima lociranim na 534, 584, i 631 nm, koja se odnosi na $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ $d-d$ elektronski prelaz jona Ni^{2+} u tetraedarskom okruženju. Uzorak spaljen u klasičnoj peći ima veći intenzitet apsorpcione trake, pa ima jaču plavu obojenost. Spektralne karakteristike uzorka dopiranih jonima kobalta i nikla pokazuju mogućnost njihove primene u vidu plavih pigmenata.

LITERATURA

- [1] G. Blasse, B.C. Grabmaier, „Luminescent Materials”, Springer Verlag, Berlin, 1994
- [2] „Phosphors Handbook 2nd Edition”, editori W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, New York, 2006
- [3] G. Cao, „Nanostructures and Nanomaterials (Synthesis, Properties and Applications)“, Imperial Colledge Press, 2003
- [4] J.A. Speer, P.H. Ribbe, u „Reviews in Mineralogy”, Vol. 5, drugo izdanje, editor P.H. Ribbe, Mineralogical Society of America, Washington DC, 1982
- [5] C.R. Ronda, T. Amrein, *J. Lumin.* **69** (1996) 245
- [6] M. Cich, K. Kim, H. Choi, S.T. Hwang, *Appl. Phys. Lett.* **73** (1998) 2116
- [7] X. Ouyang, A.H. Kitai, T. Xiao, *J. Appl. Phys.* **79** (1996) 3229
- [8] Y.C. Kang, S.B. Park, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1143
- [9] Z. Strand, „Glass Science and Technology”, Vol. 8, Elsevier, Amsterdam, 1986
- [10] D. Lepkova, A. Nenor, I. Pavlova, et al., *Strait. Mater. Silik. Prom. st.* **21** (2), (1980) 18
- [11] J. Alarcon, P. Escribano, R.Ma. Marin, *Br. Ceram. Trans. J.*, **84** (1985) 170
- [12] E. Rosello, A. Borrio, M. Guillem, M. Cormen, *Br. Ceram. Trans. J.* **84** (1985) 175
- [13] R. Morimo, R. Mochinaga, K. Nakamura, *Mater. Res. Bull.* **29** (1994) 751
- [14] I. Kandarakis, D. Cavouras, P. Prassopoulos, E. Kanellopoulos, C.D. Nomicos, G.S. Panayiotakis, *Appl. Phys. A* **67** (1998) 521
- [15] T. Xiao, G. Liu, M. Adams, A.H. Kitai, *Can J Phys* **74** (1996) 132
- [16] T.C. Brunold, H.U. Gudel, E. Cavalli, *Chem Phys Lett* **252** (1996) 112
- [17] Q.Y. Zhang, K. Pita, C.H. Kam, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **64** (2003) 333
- [18] „Fundamentals of Phosphors”, editori W.M. Yen, S. Shionoya, H. Yamamoto, CRC Press, 2007
- [19] M. Fox, „Optical Properties of Solids”, Oxford University Press, New York, 2001
- [20] G.H. Dieke, „Spectra and Energy Levels of Rare Earth Ions in Crystals”, Interscience, 1968
- [21] D.F. Shriver, P.W. Atkins „Inorganic Chemistry, 3rd edition”, Oxford University Press, 2001
- [22] Y. Tanabe, S. Sugano, *J. Phys. Soc. Jpn.* **9** (1954) 753
- [23] J.S. Griffit, „The Theory of Transition Metal Ions”, Cambridge University Press, 1964
- [24] H. Kamimura, S. Sugano, Y. Tanabe, „Ligand Field Theory and its Applications”, Syokabo, Tokio, 1969 (na japanskem)
- [25] <http://www.sol-gel.com/>
- [26] <http://www.chemat.com/html/solgel.html>
- [27] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, „Sol-Gel Science”, Academic Press, Inc., Boston, USA, 1990
- [28] L.L Hench, J.K. West, „The Sol-Gel Process”, *Chem. Rev.* **90** (1990) 33
- [29] W.M. Yen, M.J. Weber, „Inorganic phosphors. Compositions, Preparation and Optical Properties”, Section 6, CRC Press, 2004
- [30] V.V. Srđić, „Procesiranje novih keramičkih materijala“, Ed. Z. Zavargo, Tehnološki fakultet, Novi Sad, 2004
- [31] C.W. Turner, „Sol-Gel Process – Principles and Applications”, *Ceram. Bull.*, **70** (1991), 1487

- [32] B.V. Derjaguin, L. Landau, *Acta Physicochim. URSS* **14** (1941) 633
- [33] E.J.W. Verwey, J.Th.G. Overbeek, „Theory of the Stability of Lyophobic Colloids“, Elsevier, Amsterdam, 1948
- [34] Ph. Colombari, „Gel Technology in Ceramics, Glass-Ceramics and Ceramic-Ceramic Composites“, *Ceram. Int.* **15** (1989) 23
- [35] G.D. Parfitt u „Dispersion of Powders in Liquids“, treće izdanje, Applied Science, London, 1981
- [36] K.C. Patil, S.T. Aruna, T. Mimani, „Combustion synthesis: an update“, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **6** (2002) 507
- [37] A. Varma, „Form from Fire“, *Scientific American* **282** (2000) 58
- [38] S. Ekambaram, K.C. Patil, *J. Alloy. Comp.* **217** (1995) 104
- [39] J.J. Kingsley, K. Suresh, K.C. Patil, *J. Mat. Sci.* **25** (1990) 1305
- [40] S. Ekambaram, K.C. Patil, M. Maaza, *J. Alloy. Comp.* **393** (2005) 81
- [41] L.E. Shea, J. McKittrick, O.A. Lopez, E. Sluzky, *J. Am. Cer. Soc.* **79** (1996) 3257
- [42] M. Kakihana, M. Yoshimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **72** (1999) 1427
- [43] S. Yamamoto, M. Kakihana, S. Kato, *J. Alloy. Comp.* **297** (2000) 81
- [44] G. Roussy, J.A. Pearce, „Foundations and Industrial Applications of Microwaves and Radio Frequency Fields. Physical and Chemical Processes“, John Wiley & Sons, Chichester, 1995.
- [45] L.V. Azaroff, „Elements of X-Ray Christalography“, Mac Grow Hill Book Company, New York, 1968
- [46] A. Meijerink, „Experimental Techniques“ u „Luminescence of Solids“, editor D.R. Vij, Plenum Press, New York, 1998
- [47] D.J.S. Birch, R.E. Imhof, „Volume 1: Techniques“ u „Topics in Fluorescence Spectroscopy“, editor J.R. Lakowicz, Plenum Press, New York, 1991
- [48] P. Kubelka, F. Munk, *Zeit. Für Tekn. Physik*, **12** (1931) 593
- [49] Joint Committee on Powder Diffraction Standards No. 37-1485
- [50] K.-H. Klaska, J.C. Eck, D. Pohl, *Acta Crystallogr. B* **34** (1978) 3324
- [51] T.S. Ahmadi, M. Haase, H. Weller, *Mater. Res. Bull.* **35** (2000) 1869
- [52] Q.H. Li, S. Komarneni, R. Roy, *J. Mater. Sci.* **30** (1995) 2358
- [53] Joint Committee on Powder Diffraction Standards No. 36-1451
- [54] H.M. Rietveld, *J. Appl. Cryst.* **2** (1969) 65
- [55] H.G. Jenkins, A.H. McKeag, H.P. Rooksby, *Nature* **143** (1939) 978
- [56] H.K. Perkins, M.J. Sienko, *J. Chem. Phys.* **46** (1967) 2398
- [57] K.C. Mishra, K.H. Johnson, B.G. DeBoer, J.K. Berkowitz, J. Olson, E.A. Dale, *J. Lumin.* **47** (1991) 197
- [58] E. Balakrishnan et al., *Journal of Applied Mathematics and Decision Science* **5** (2001) 151
- [59] C.C. Lin, P. Shen, *J. Solid State Chem.* **112** (1994) 381
- [60] S.R. Lukić, D.M. Petrović, Lj. Dačanin, M. Marinović-Cincović, Ž. Antić, R. Krsmanović, MD. Dramićanin, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **10** (2008) 2748
- [61] G.T. Chandrappa, S. Ghosh, K.C. Patil, *J. Mater. Synth. Process.* **7** (1999) 273
- [62] P. Tarte, *Spectrochim. Acta* **18** (1962) 467
- [63] C.C. Lin, P. Shen, *J. Non-Cryst. Solids* **171** (1994) 281
- [64] R.P. Sreekanth Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao, *J. Chem Phys.* **121** (2004) 10250
- [65] A. Patra, G.A. Baker, S.N. Baker, *Optical Materials* **27** (2004) 15

-
-
- [66] Y.C. Li, Y.H. Changa, Y.F. Lin, Y.S. Chang**b**, Y.J. Lin, *Journal of Alloys and Compounds* **439** (2007) 367
 - [67] V. Natarajana, K.V.R. Murthyb, M.L. Jayanth Kumar, *Solid State Communications* **134** (2005) 261
 - [68] D. Ananias, M. Kostova, F.A. Almeida Paz, A. Ferreira, L.D. Carlos, J. Klinowski, J. Rocha, *J. Am. Chem. Soc.* **126** (2004) 10410
 - [69] E. Nakazawa, „Phosphor Handbook”, CRC Press, Boca Raton FL, 1999
 - [70] A. Morell, N. Elkhiati, *J. Electrochemical. Soc.* **140** (1993) 2019
 - [71] H. Yang, J. Shi, M. Gong, *J. Mater. Sci.* **40** (2005) 6007
 - [72] H. Yang, J. Shi, M. Gong, K.W. Cheah, *Journal of Luminescence* **118** (2006) 257
 - [73] H. Huang, B. Yan, *Applied Surface Science* **252** (2006) 2967
 - [74] V. Kiisk, V. Reedo, O. Sild, I. Sildos, *Opt. Mater.* (2008), doi:10.1016/j.optmat.2008.10.016
 - [75] H. Zhang, X. Fub, S. Niu, Q. Xin, *Journal of Alloys and Compounds* **457** (2008) 61
 - [76] Z. Zhang, J. Yuan, H. Chen, X. Yang, J. Zhao, G. Zhang, C. Shi, doi:10.1016/j.solidstatesciences.2008.07.008
 - [77] T.S. Copeland, B.I. Lee, J. Qi, A.K. Elrod, *Journal of Luminescence* **97** (2002) 168
 - [78] J. Wan, Z. Wang, X. Chen, L. Mu, W. Yu, Y. Qian, *Journal of Luminescence* **121** (2006) 32
 - [79] A. Patra, G.A. Baker, S.N. Baker, *Journal of Luminescence* **111** (2005) 105
 - [80] C.C. Klick, *J. Opt. Soc. Am.* **41** (1953) 816
 - [81] T.C. Brunold, H.U. Güdel, E. Cavalli, *Chem. Phys. Lett.* **252** 112 (1996)
 - [82] T. C. Brunold, H.U. Güdel, E. Cavalli, *Chem. Phys. Lett.* **268** 413 (1997)
 - [83] R. Roy, S. Komarneni, J. L. Yag, *J. Am. Ceram. Soc.* **68** (1985) 392
 - [84] E.V. Zharikov, V.A. Smirnov, „Wide-Gap Luminescent Materials: Theory and Application”, editor S. R. Rotman, Kluwer Academic Publishers, Boston, 1997

Biografija

Ljubica Đačanin je rođena u Sremskoj Mitrovici 19. 04. 1980. godine. Gimnaziju prirodno-matematičkog smera završila je u Novom Sadu 1999. godine sa odličnim uspehom, a iste godine upisala je studije na Tehnološkom fakultetu u Novom Sadu. Dobitnik je nagrada Tehnološkog fakulteta za postignut uspeh u školskoj godini 1999/2000, zatim 2003/2004, kao i nagrade Tehnološkog fakulteta za postignut uspeh u toku studija. Takođe, dobitnik je stipendije Kraljevine Norveške za 2004. godinu, specijalnog priznanja Srpskog hemijskog društva za postignut uspeh u toku studiranja, a bila je i stipendista Izvršnog veća Autonomne pokrajine Vojvodine. Diplomirala je 2004. godine sa prosečnom ocenom 9.31 na Katedri za inženjerstvo materijala Tehnološkog fakulteta.



Od 15. novembra 2006. godine zaposlena je na Departmanu za fiziku Prirodno-matematičkog fakulteta, kao istraživač-pripravnik na naučno-istraživačkom projektima „Amorfni i nanostruktturni halkogenidi“, i „Tehnologija dobijanja i karakterizacija neuređenih halkogenida“. Od aprila do juna 2007. godine boravila je u Laboratoriji za nanosisteme i nanometrologiju Aristotel Univerziteta u Solunu, Grčka, u okviru stipendije Grčke vlade, radeći istraživanja iz oblasti nanošenja i karakterizacije tankih filmova.

Na Departmanu za fiziku je angažovana u održavanju računskih i eksperimentalnih vežbi kursa Inženjerske fizike. Koautor je 10 naučnih radova i saopštenja, objavljenih u stranim naučnim časopisima i saopštenih na naučnim skupovima. Većina ovih radova bavi se problematikom sinteze i karakterizacije nanostruktturnih materijala.

Novi Sad, 28.04.2009.

Ljubica Đačanin

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

KLJUČNA DOKUMENTACIJSKA INFORMACIJA

Redni broj:

RBR

Identifikacioni broj:

IBR

Tip dokumentacije:

TD

Monografska dokumentacija

TZ

Tekstualni štampani materijal

Vrsta rada:

VR

Magistarski rad

Autor:

AU

Ljubica Đačanin

Mentor:

MN

prof. dr Svetlana Lukić, prof. dr Miroslav Dramičanin

NR

Optičke i strukturne osobine prahova cink-silikata dopiranih

Jezik publikacije:

jonima retkih zemalja i prelaznih metala

JP

srpski (latinica)

Jezik izvoda:

JI

srpski/engleski

Zemlja publikovanja:

ZP

Srbija

Uže geografsko područje:

UGP

Vojvodina

Godina:

GO

2009

Izdavač:

IZ

Autorski reprint

Mesto i adresa:

MA

Prirodno-matematički fakultet, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi

Sad

Fizički opis rada:

FO

broj poglavlja-6, broj strana-97, broj referenci-84, broj tabela-18,

broj slika-52, broj priloga-0

Naučna oblast:

NO

Fizika

Naučna disciplina:

ND

Eksperimentalna fizika kondenzovane materije

Predmetna odrednica/ ključne reči:

PO

luminescentni i optički materijali, cink-silikat, retke zemlje,

prelazni metali, sol-gel, metoda sagorevanja

UDK

Biblioteka departmana za fiziku, PMF-a u Novom Sadu

Čuva se:

ČU

Ovaj rad je realizovan u okviru naučno-istraživačkog projekta

»Amorfni i nanostrukturi halkogenidi« (br. 141026) Ministarstva za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije

Važna napomena:

VN

Predmet istraživanja ovog magistarskog rada bili su nanokristalni

prahovi cink-silikata dopirani različitim jonima retkih zemalja

(Eu^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+}) i prelaznih metala (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}),

sintetisani kombinacijom sol-gel i metode sagorevanja. Poznato je

da se Zn_2SiO_4 (vilemit) široko koristi kao matrica za različite jone

u katodnim cevima, a odskora i u elektroluminescentnim

uređajima. Predstavlja značajnu kristalnu fazu u staklo-keramici,

glazurama i pigmentima. U okviru ovih istraživanja analiziran je

uticaj procesnih uslova na strukturne osobine i morfologiju

Izvod:

IZ

nanoprahova primenom difrakcije X-zraka, termijske analize, infracrvene spektroskopije i skenirajuće elektronske mikroskopije. Fotoluminescentne i optičke osobine 4f i 3d jona u matrici ispitivane su fotoluminescentnom spektroskopijom i difuzno-refleksionom spektroskopijom. Rezultati su pokazali opravdanost korišćenja odabrane metode sinteze za dobijanje fazno čistih nanoprahova, kao i dobre luminescentne i optičke osobine pogodne za korišćenje dobijenih materijala u luminescentnih uređajima i u vidu pigmenata.

Datum prihvatanja teme od NN veća:

DP

Datum odbrane:

DO

Članovi komisije:

KO

Predsednik:

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

član:

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

član:

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

član:

prof. dr Leposava Šiđanin, profesor emeritus Fakulteta tehničkih nauka u Novom Sadu

26.02.2009.

**UNIVERSITY OF NOVI SAD
FACULTY OF SCIENCE AND MATHEMATICS**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number:

ANO

Identification number:

INO

Document type:

DT

Monograph publication

Type of record:

TR

Textual printed material

Content code:

CC

Master's thesis

Author:

AU

Ljubica Đačanin

Mentor/comentor:

MN

prof. dr Svetlana Lukić, prof. dr Miroslav Dramičanin

Title:

TI

Optical and structural properties of zinc-silicate powders doped with rare-earth and transition metal ions

Language of text:

LT

Serbian (Latin)

Language of abstract:

LA

Serbian/English

Country of publication:

CP

Serbia

Locality of publication:

LP

Vojvodina

Publication year:

PY

2009

Publisher:

PU

Author's reprint

Publication place:

PP

Faculty of Science and Mathematics, Trg Dositeja Obradovića 4, Novi Sad

Physical description:

PD

chapters-6, pages-97, references-84, tables-18, figures and graphs-52, appendices-0

Scientific field:

SF

Physics

Scientific discipline:

SD

Experimental physics of condensed matter

Subject/ Key words:

SKW

luminescent and optical materials, zinc-silicate, rare-earths, transition metals, sol-gel, combustion

UC

Holding data:

Library of Department of Physics, Trg Dositeja Obradovića 4

HD

none

Note:

N

Abstract:

AB

The object of this paper was to characterize nanocrystalline powders of zinc-silicate doped with different rare earth ions (Eu^{3+} , Tb^{3+} i Sm^{3+}) and transition metal ions (Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}), obtained by sol-gel combustion synthesis method. It is well known that Zn_2SiO_4 (willemite) is extensively used as a host material in cathode ray tubes, and more recently in electroluminescence devices. It is an important crystalline phase in glass ceramics, glazes and pigments. Influence of preparation conditions on structural properties and morphology of obtained nanopowders were analyzed using X-ray diffraction, thermal analysis, infrared

spectroscopy and scanning electron microscopy. Luminescence and optical properties of 4f and 3d ions in the host were investigated by means of luminescence spectroscopy and diffuse reflectance spectroscopy. The results showed that we synthesized pure nanopowders using this novel synthesis method. As well as this, samples exhibit good luminescent and optical properties, which is suitable for their application in luminescent devices and pigments.

Accepted by the Scientific Board:

ASB

Defended on:

DE

Thesis defend board:

DB

President:

prof. dr Dragoslav Petrović, full professor of Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

Member:

prof. dr Svetlana Lukić, full professor of Faculty of Science and Mathematics, Novi Sad

Member:

prof. dr Miroslav Dramićanin, full professor of Faculty of Physics, Belgrade, principal research fellow of Vinča Institute of Nuclear Sciences

Member:

prof. dr Leposava Šiđanin, professor emeritus of Faculty of Technical Sciences, Novi Sad

26.02.2009.