



UNIVERZITET U NIŠU
PRIRODNO-MATEMATIČKI FAKULTET



Tijana T. Stamenković

**SINTEZA, KARAKTERIZACIJA I
FOTOKATALITIČKA PRIMENA
NANOČESTICA STRONCIJUM-
GADOLINIJUM-OKSIDA DOPIRANIH
JONIMA RETKIH ZEMALJA**

DOKTORSKA DISERTACIJA

Niš, 2024.



UNIVERSITY OF NIŠ
FACULTY OF SCIENCES AND MATHEMATICS



Tijana T. Stamenković

**SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND
PHOTOCATALYTIC APPLICATION OF
STRONTIUM-GADOLINIUM-OXIDE
NANOPARTICLES DOPED WITH RARE
EARTH IONS**

DOCTORAL DISSERTATION

Niš, 2024.

MENTOR:

dr Marjan Randelović

Redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

ČLANOVI KOMISIJE:

Predsednik: dr Vesna Lojpur

Viši naučni saradnik Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Instituta od nacionalnog značaja za Republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu

Član: dr Aleksandra Zarubica

Redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

Član: dr Aleksandar Bojić

Redovni profesor Prirodno-matematičkog fakulteta, Departmana za hemiju, Univerziteta u Nišu

Član: dr Ivana Dinić

Naučni saradnik Instituta tehničkih nauka SANU, Univerziteta u Beogradu

Datum odbrane:



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Редни број, РБР:	
Идентификациони број, ИБР:	
Тип документације, ТД:	монографска
Тип записа, ТЗ:	текстуални / графички
Врста рада, ВР:	докторска дисертација
Аутор, АУ:	Тијана Т. Стаменковић
Ментор, МН:	Марјан С. Ранђеловић
Наслов рада, НР:	Синтеза, карактеризација и фотокаталитичка примена наночестица стронцијум-гадолинијум-оксида допираних јонима ретких земаља
Језик публикације, ЈП:	српски
Језик извода, ЈИ:	српски/енглески
Земља публикавања, ЗП:	Србија
Уже географско подручје, УГП:	Србија
Година, ГО:	2024.
Издавач, ИЗ:	ауторски репринт
Место и адреса, МА:	Ниш, Вишеградска 33.
Физички опис рада, ФО: (поглавља/страна/ цитата/табела/слика/графика/прилога)	11 поглавља; 204 стране; 156 референци; 20 табела; 107 слика
Научна област, НО:	Хемија
Научна дисциплина, НД:	Примењена и индустријска хемија
Предметна одредница/Кључне речи, ПО:	Наноматеријали, стронцијум-гадолинијум-оксид, јони ретких земаља, луминесценција, фотокатализа
УДК	542.913 : (661.843 + 661.866.2) 544.526.5 : (661.843 + 661.866.2)
Чува се, ЧУ:	библиотека
Важна напомена, ВН:	Дисертација је највећим делом рађена у Лабораторији за атомску физику ИНН „Винча“, затим у Лабораторији за теоријску физику и физику кондензоване материје ИНН „Винча“ и Лабораторији Института техничких наука САНУ у Београду



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

КЉУЧНА ДОКУМЕНТАЦИЈСКА ИНФОРМАЦИЈА

Извод, **ИЗ:**

У оквиру ове докторске дисертације, урађена је синтеза и испитивање својстава нових мултифункционалних материјала. Синтетисани су наноструктурни прашкасти материјали, на бази мешовитог оксида стронцијума и гадолинијума (формуле SrGd_2O_4) који је коришћен као матрица и допиран јонима ретких земаља (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Метода синтезе сагоревањем помоћу глицина, одабрана је као адекватна за припрему узорака, те је извршена њена оптимизација у циљу добијања прахова одређених карактеристика. Синтетисано је пет система, сваки са различитим допантом („down“-конвертори) или комбинацијом два допанта („up“-конвертори).

За сваки систем урађена је комплетна и детаљна физичко-хемијска карактеризација добијених узорака. Испитиван је утицај промене концентрације допанта на структурна, морфолошка, површинска и оптичка својства синтетисаних материјала. Посебан акценат стављен је на испитивање луминесцентних својстава, па је код „up“-конвертора урађено и испитивање квантне ефикасности, као и времена живота луминесценције.

Синтетисани материјали су испитивани за примену у процесу фотокатализе за пречишћавање вода, а конкретно, за разградњу органских боја као модел полутаната. „Down“-конверторски материјали тестирани су као фотокатализатори у реакцијама разградње боје Родамин Б, док су „up“-конверторски материјали тестирани у реакцијама фотокаталитичке разградње боје Метилен плаво. Испитиван је механизам фотокатализе, као и утицај појединих реакционих параметара у циљу оптимизације процеса.

Добијени резултати указују на то да су синтетисани материјали са добрим луминесцентним својствима показали и добру фотокаталитичку активност, што указује на успешну синтезу нових мултифункционалних материјала.

Датум прихватања теме, **ДП:**

05.12.2022.

Датум одбране, **ДО:**

Чланови комисије,

Председник:

Члан:

Члан:

Члан:

Члан, ментор:



ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ

KEY WORDS DOCUMENTATION

Accession number, ANO :	
Identification number, INO :	
Document type, DT :	monograph
Type of record, TR :	textual / graphic
Contents code, CC :	doctoral dissertation
Author, AU :	Tijana T. Stamenković
Mentor, MN :	Marjan S. Randelović
Title, TI :	Synthesis, characterization and photocatalytic application of strontium-gadolinium-oxide nanoparticles doped with rare earth ions
Language of text, LT :	Serbian
Language of abstract, LA :	Serbian/English
Country of publication, CP :	Serbia
Locality of publication, LP :	Serbia
Publication year, PY :	2024.
Publisher, PB :	author's reprint
Publication place, PP :	Niš, Višegradska 33.
Physical description, PD : (chapters/pages/ref./tables/pictures/graphs/appendixes)	11 chapters, 204 pages, 156 references, 20 tables, 107 pictures
Scientific field, SF :	Chemistry
Scientific discipline, SD :	Applied and Industrial Chemistry
Subject/Key words, S/KW :	Nanomaterials, strontium gadolinium oxide, rare-earth ions, luminescence, photocatalysis
UC	542.913 : (661.843 + 661.866.2) 544.526.5 : (661.843 + 661.866.2)
Holding data, HD :	library
Note, N :	The dissertation was done in the Laboratory of Atomic Physics of the Institute for Nuclear Sciences "Vinča", Laboratory of Theoretical Physics and Condensed Matter Physics of the Institute for Nuclear Sciences "Vinča" and the Laboratory of Technical Institute SASA in Belgrade



**ПРИРОДНО - МАТЕМАТИЧКИ ФАКУЛТЕТ
НИШ**

KEY WORDS DOCUMENTATION

Abstract, **AB:**

Within this dissertation, synthesis and investigation of the new multifunctional materials were done. Nanostructural powders, based on mixed strontium and gadolinium oxide (SrGd_2O_4) as matrix doped with rare earth ions (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}), were prepared. Combustion synthesis promoted with glycine was chosen to be the appropriate method for sample preparation, thus, optimization of the synthesis method was done in order to obtain powders with desirable characteristics. Five systems were prepared, each with a different dopant ion („down“-convertors) or a combination of two dopant ions („up“-convertors).

Complete and thorough physico-chemical characterization was performed on each sample within one system. The influence of dopant concentration on structural, morphological, surface, and optical properties of as-synthesized material was examined. A particular accent was given to the investigation of the luminescence properties, therefore, quantum yield and luminescence lifetime were calculated for the „up“-convertors.

As-synthesized samples were analyzed to be used in photocatalytic processes for water purification, more precisely, for photocatalytic degradation of organic dyes as model pollutants. „Down“-convertors were used in test reactions for photocatalytic degradation of Rhodamine B, whilst „up“-convertors were used in test reactions for photocatalytic degradation of Methylene blue. The mechanism of the photocatalytic reactions was also examined, as well as the influence of selected process parameters, in order to optimize the photocatalytic process.

The obtained results indicate that materials with good luminescence properties also possess good photocatalytic activity, pointing to the successful synthesis of new multifunctional materials.

Accepted by the Scientific Board on, **ASB:** 05.12.2022.

Defended on, **DE:**

Defended Board, President:
Member:
Member:
Member:
Member, Mentor:

Подаци о докторској дисертацији

Ментор: др Марјан Ранђеловић, редовни професор, Департман за Хемију, Природно-математички факултет, Универзитет у Нишу

Наслов: Синтеза, карактеризација и фотокаталитичка примена наночестица стронцијум-гадолинијум-оксида допираних јонима ретких земаља

Резиме: У оквиру ове докторске дисертације, урађена је синтеза и испитивање својстава нових мултифункционалних материјала. Синтетисани су наноструктурни прашкасти материјали, на бази мешовитог оксида стронцијума и гадолинијума (формуле SrGd_2O_4) који је коришћен као матрица и допиран јонима ретких земаља (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Метода синтезе сагоревањем помоћу глицина, одабрана је као адекватна за припрему узорака, те је извршена њена оптимизација у циљу добијања прахова одређених карактеристика. Синтетисано је пет система, сваки са различитим допантом („down“-конвертори) или комбинацијом два допанта („up“-конвертори). За сваки систем урађена је комплетна и детаљна физичко-хемијска карактеризација добијених узорака. Испитиван је утицај промене концентрације допанта на структурна, морфолошка, површинска и оптичка својства синтетисаних материјала. Посебан акценат стављен је на испитивање луминесцентних својстава, па је код „up“-конвертора урађено и испитивање квантне ефикасности, као и времена живота луминесценције. Синтетисани материјали су испитивани за примену у процесу фотокатализе за пречишћавање вода, а конкретно, органских боја као модел полутаната. „Down“-конверторски материјали тестирани су као фотокатализатори у реакцијама разградње боје Родамин Б, док су „up“-конверторски материјали тестирани у реакцијама фотокаталитичке разградње боје Метилен плаво. Испитиван је механизам фотокатализе, као и утицај појединих реакционих параметара у циљу оптимизације процеса. Добијени резултати указују на то да су синтетисани материјали са добрим луминесцентним својствима показали и добру фотокаталитичку активност, што указује на успешну синтезу нових мултифункционалних материјала.

Научна област: Хемија

Научна дисциплина: Примењена и индустријска хемија

Кључне речи: Наноматеријали, стронцијум-гадолинијум-оксид, јони ретких земаља, луминесценција, фотокатализа

УДК: 542.913 : (661.843 + 661.866.2)
544.526.5 : (661.843 + 661.866.2)

CERIF
класификација:

Т 150 Технологија материјала, Т 151 Оптички материјали, Т 153
Керамички и прашкасти материјали, Р 003 Хемија, Р 352
Површинска хемија и хемија танких слојева, Р 402 Фотохемија

Тип лиценце
Креативне
заједнице:

CC BY-NC-ND

Data on Doctoral Dissertation

Doctoral Supervisor:	dr Marjan Ranđelović, Full Professor, Department of Chemistry, Faculty of Sciences and Mathematics, University of Niš
Title:	Synthesis, characterization and photocatalytic application of strontium-gadolinium-oxide nanoparticles doped with rare earth ions
Abstract:	<p>Within this dissertation, synthesis and investigation of the new multifunctional materials were done. Nanostructural powders, based on mixed strontium and gadolinium oxide (SrGd_2O_4) as matrix doped with rare earth ions (Dy^{3+}, Sm^{3+}, Yb^{3+}, Er^{3+}, Ho^{3+}, Tm^{3+}), were prepared. Combustion synthesis promoted with glycine was chosen to be the appropriate method for sample preparation, thus, optimization of the synthesis method was done in order to obtain powders with desirable characteristics. Five systems were prepared, each with a different dopant ion („down“-convertors) or a combination of two dopant ions („up“-convertors).</p> <p>Complete and thorough physico-chemical characterization was performed on each sample within one system. The influence of dopant concentration on structural, morphological, surface, and optical properties of as-synthesized material was examined. A particular accent was given to the investigation of the luminescence properties, therefore, quantum yield and luminescence lifetime were calculated for the „up“-convertors.</p> <p>As-synthesized samples were analyzed to be used in photocatalytic processes for water purification, more precisely, for photocatalytic degradation of organic dyes as model pollutants. „Down“-convertors were used in test reactions for photocatalytic degradation of Rhodamine B, whilst „up“-convertors were used in test reactions for photocatalytic degradation of Methylene blue. The mechanism of the photocatalytic reactions was also examined, as well as the influence of selected process parameters, in order to optimize the photocatalytic process.</p> <p>The obtained results indicate that materials with good luminescence properties also possess good photocatalytic activity, pointing to the successful synthesis of new multifunctional materials.</p>
Scientific Field:	Chemistry
Scientific Discipline:	Applied and Industrial Chemistry
Key Words:	Nanomaterials, strontium gadolinium oxide, rare-earth ions, luminescence, photocatalysis
UDC:	542.913 : (661.843 + 661.866.2) 544.526.5 : (661.843 + 661.866.2)

CERIF
Classification:

T 150 Material technology, T 151 Optical materials, T 153 Ceramic materials and powders, P 003 Chemistry, P 352 Surface and boundary layers chemistry, P 402 Photochemistry

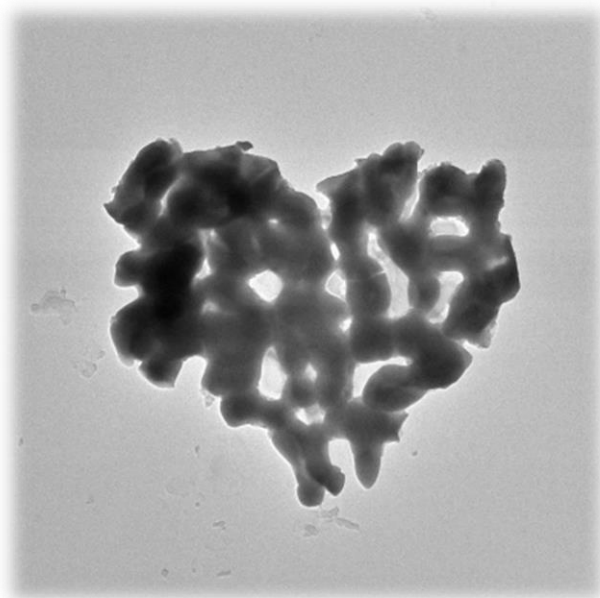
Creative
Commons
License Type:

CC BY-NC-ND

Mojoj porodici.

Uvek ste verovali u mene i bili moj oslonac i podrška.

Zbog vaših ogromnih srca postoji i ovo moje.



Ova doktorska disertacija rađena je pod rukovodstvom dr Vesne Lojpur, višeg naučnog saradnika Instituta za nuklearne nauke „Vinča“, Instituta od nacionalnog značaja za republiku Srbiju, Univerziteta u Beogradu, i prof. dr Marjana Randelovića, redovnog profesora Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu.

Zahvaljujem se prof. dr Marjanu Randeloviću, koji je prihvatio da bude mentor ove disertacije. Hvala na izdvojenom vremenu, zalaganju, stručnoj pomoći i podršci pruženoj tokom rada i pisanja disertacije.

Najiskrenije se zahvaljujem dr Vesni Lojpur, koja mi je u „Vinči“ bila prijatelj i mentor od prvog dana. Za sve savete i sugestije, pitanja i odgovore, konstruktivne kritike i komentare, u svakom trenutku i svakoj fazi rada, uvek je bila tu, spremna da pomogne i pruži svoju bezuslovnu podršku. HVALA!

Najsrdahnije se zahvaljujem dr Ivani Dinić, prof. dr Aleksandri Zarubici i prof. dr Aleksandru Bojiću, na izdvojenom vremenu, korisnim stručnim savetima i sugestijama koji su značajno doprineli kvalitetu ove disertacije.

Kako je najveći deo karakterizacije materijala, kao i ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti rađen u Laboratoriji za atomsku fiziku u INN „Vinča“, veliku zahvalnost dugujem kolegama iz LAF-a koji su nesebično uložili svoje vreme i trud da pomognu, i učinili taj deo posla interesantnijim. Dr Dejanu Pjeviću hvala za pomoć oko UV-VIS-a, i veliku pomoć oko izvođenja eksperimenata fotokatalize. Svojim stručnim savetima i duhovitim komentarima, učinio je da sati provedeni u laboratoriji budu neverovatno zanimljivi i uzbudljiviji. Dr Mirjani Novaković i dr Nadeždi Radmilović najiskrenije hvala što su me uvele u tajanstveni svet transmisiona elektronske mikroskopije i pokazale neodoljive čari našeg TEM-a. Dr Maji Popović i dr Nenadu Bundaleskom hvala na pomoći oko rada na XPS-u, i lekcijama koje su me još više zainteresovale za ovu metodu. Dr Vladimiru Rajiću i dr Jeleni Potočnik hvala za pomoć oko SEM-a, bez njih snimanja ne bi bila ni upola tako zabavna.

Zahvaljujem se najsrdačnije dr Nadici Abazović, na ogromnoj pomoći i stručnim savetima prilikom ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti, ali i na prijateljskim savetima i konstantnim pozitivnim vibracijama, koje su boravak u laboratoriji učinile neuporedivo veselijim.

Najiskrenije se zahvaljujem dr Lidiji Mančić, dr Ivani Dinić, dr Marini Vuković i dr Milošu Tomiću na velikoj pomoći tokom postavke i izvođenja luminescentnih merenja, tumačenja rezultata i pisanja radova, kao i na dobrom druženju za koje su uvek bili raspoloženi.

„Društvu iz laba“ zahvaljujem se na prijateljskoj i kolegijalnoj podršci, kao i za vreme na poslu koje je bilo ispunjeno, kako nezaustavljivim smehom, tako i neprekidnom razmenom korisnih misli i ideja.

Na kraju, ali ne i najmanje bitno, veliko hvala dragim ljudima u mom životu, prijateljima, koji su učinili da ovo putovanje kroz doktorske studije bude mnogo manje stresno, a mnogo više zabavno, poučno i inspirativno.

T.S.

Sadržaj

1. UVOD	1
2. TEORIJSKI DEO	5
2.1. SPINEL FORMULE AB_2O_4	6
2.1.1. <i>Struktura, svojstva i primena</i>	6
2.1.2. <i>Metode sinteze</i>	8
2.2. LUMINESCENCIJA: DEFINICIJA I TIPOVI	12
2.3. FOTOLUMINESCENCIJA, FLUORESCENCIJA I FOSFORESCENCIJA.....	14
2.4. POJAM DOMAĆINA I LUMINESCENTNOG CENTRA (AKTIVATORA)	15
2.5. ELEKTRONSKE KONFIGURACIJE JONA RETKIH ZEMALJA, INTERAKCIJE MEĐU NJIMA.....	18
2.6. DOZVOLJENI I NEDOZVOLJENI ENERGETSKI PRELAZI	25
2.7. SVOJSTVA JONA RETKIH ZEMALJA	26
2.7.1. <i>Disprozijum</i>	27
2.7.2. <i>Samarijum</i>	28
2.7.3. <i>Iterbijum</i>	29
2.7.4. <i>Erbijum</i>	30
2.7.5. <i>Holmijum</i>	31
2.7.6. <i>Tulijum</i>	32
2.8. POJAM „UP“ I „DOWN“ KONVERZIJE I NJIHOVI MEHANIZMI.....	33
2.8.1. <i>„Down“-konverzija</i>	33
2.8.2. <i>„Up“-konverzija</i>	35
2.9. FOTOKATALIZA, OSNOVNI PRINCIPI	37
2.9.2. <i>Korelacija fotokatalize i fotoluminescencije</i>	39
2.9.3. <i>Tekstilne boje kao model polutanti</i>	41
2.9.3.1. <i>Rodamin B</i>	41

2.9.3.2. Metilen plavo	43
3. EKSPERIMENTALNI DEO	45
3.1. PREDMET I CILJEVI NAUČNOG ISTRAŽIVANJA	46
3.2. POSTUPAK SINTEZE MATERIJALA METODOM SAGOREVANJA	46
3.3. METODE FIZIČKO-HEMIJSKE KARAKTERIZACIJE MATERIJALA	51
3.3.1. Difrakcija X-zraka (XRD).....	51
3.3.2. Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom (SEM, TEM, EDS).....	51
3.3.3. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS).....	52
3.3.4. UV-VIS spektrofotometrija.....	53
3.3.5. Fluorescentna spektroskopija	53
3.4. ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI MATERIJALA	54
4. REZULTATI I DISKUSIJA	57
4.1. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SRGD ₂ O ₄ :DY.....	58
4.1.1. Strukturne karakteristike SrGd ₂ O ₄ :Dy.....	58
4.1.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd ₂ O ₄ :Dy.....	59
4.1.3. Optičke osobine SrGd ₂ O ₄ :Dy.....	63
4.1.4. Površinska svojstva SrGd ₂ O ₄ :Dy.....	67
4.2. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SRGD ₂ O ₄ :SM.....	70
4.2.1. Strukturne karakteristike SrGd ₂ O ₄ :Sm.....	70
4.2.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd ₂ O ₄ :Sm.....	71
4.2.3. Optičke osobine SrGd ₂ O ₄ :Sm.....	75
4.2.4. Površinska svojstva SrGd ₂ O ₄ :Sm.....	79
4.3. FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SRGD ₂ O ₄ :ER, YB	81
4.3.1. Strukturne karakteristike SrGd ₂ O ₄ :Er, Yb	81
4.3.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd ₂ O ₄ :Er, Yb.....	85
4.3.3. Optičke osobine SrGd ₂ O ₄ :Er, Yb	89

4.3.4.	<i>Površinska svojstva SrGd₂O₄:Er,Yb</i>	96
4.4.	FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SRGD ₂ O ₄ :HO, YB.....	98
4.4.1.	<i>Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Ho,Yb</i>	98
4.4.2.	<i>Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd₂O₄:Ho,Yb</i>	101
4.4.3.	<i>Optičke osobine SrGd₂O₄:Ho,Yb</i>	104
4.4.4.	<i>Površinska svojstva SrGd₂O₄:Ho,Yb</i>	111
4.5.	FIZIČKO-HEMIJSKA KARAKTERIZACIJA SRGD ₂ O ₄ :TM, YB	112
4.5.1.	<i>Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Tm,Yb</i>	112
4.5.2.	<i>Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd₂O₄:Tm,Yb</i>	115
4.5.3.	<i>Optičke osobine SrGd₂O₄:Tm,Yb</i>	118
4.5.4.	<i>Površinska svojstva SrGd₂O₄:Tm,Yb</i>	125
4.6.	ISPITIVANJE FOTOKATALITIČKE AKTIVNOSTI SINTETISANIH PRAHOVA	126
4.6.1.	<i>Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Dy</i>	127
4.6.2.	<i>Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Sm</i>	129
4.6.3.	<i>Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje RB</i>	130
4.6.4.	<i>Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Er,Yb</i>	133
4.6.5.	<i>Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Ho,Yb</i>	136
4.6.6.	<i>Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Tm,Yb</i>	139
4.6.7.	<i>Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje MP</i>	142
5.	ZAKLJUČAK	145
6.	LITERATURA	153
7.	IZVOD	170
8.	SUMMARY	173
9.	BIOGRAFIJA	176
10.	BIBLIOGRAFIJA	179
11.	IZJAVE AUTORA	184

1. Uvod

Nauka o materijalima se poslednjih decenija sve intenzivnije izučava, jer modernizacija novih tehnologija iziskuje potrebu za korišćenjem materijala sa unapređenim svojstvima. Posebna pažnja posvećuje se razvoju multifunkcionalnih materijala koji mogu da odgovore kompleksnim funkcijama i raznovrsnim primenama. Poslednjih nekoliko godina pridaje se dosta pažnje proučavanju luminescentnih materijala koji se mogu koristiti kao izvori svetlosti, a koji, takođe, pokazuju dobru fotokatalitičku aktivnost te se mogu koristiti i u procesima prečišćavanja voda i/ili vazduha kao fotokatalizatori.

Luminescentni materijali su oni materijali koji imaju sposobnost da apsorbuju elektromagnetno zračenje viših (>740 nm) ili nižih (<380 nm) talasnih dužina, konvertuju ga, i potom emituju kao vidljivu svetlost. Ova pojava naziva se fosforescencija, a materijali koji poseduju ovakve karakteristike nazivaju se fosfori. Činjenica da je materijal luminescentan, daje poseban izazov ispitivanju njegovih fotokatalitičkih osobina, s obzirom na to da se smatra da su ovo dva suprotna/kompetitivna procesa pa se očekuje da luminescentni materijali budu slabo ili potpuno neaktivni u procesima fotokatalize. U naučnoj literaturi ima podataka koji potkrepljuju ovu teoriju, mada se mogu naći i rezultati koji pokazuju da postoje materijali koji imaju dobre luminescentne karakteristike, a daju odlične rezultate i u pogledu fotokatalitičke aktivnosti.

Ubrzanim razvojem industrije, uvećava se i nivo zagađenja vazduha, vode i zemljišta, te je imperativ baviti se očuvanjem prirode. Posmatrano sa druge strane, upravo razvoj tehnologije doprinosi takođe i unapređenju istraživanja o novim materijalima, kao i poboljšanju brojnih industrijskih i tehnoloških procesa, koji dalje imaju pozitivan uticaj na mere i propise za očuvanje zdrave životne sredine. Odličan primer za ovo je upravo fotokataliza, metoda koja postaje sve popularnija u naučnoj literaturi jer nudi mnogo mogućnosti za ispitivanje novih materijala i njihovu primenu u oblasti zaštite životne sredine.

Prilikom procesa dizajniranja novog multifunkcionalnog materijala treba imati u vidu da polazne sirovine budu lako dostupne i ekonomski isplative, da postupak sinteze ne bude komplikovan i skup, kao i to da skladištenje i transport ne zahtevaju posebne uslove. Veliki je zadatak osmišljavanje materijala koji zadovoljava sve ove zahteve, a da pri tom bude i multifunkcionalan. Jako bitna stavka je odabir elemenata, čija kombinacija u tačno određenoj strukturi može dati tražene karakteristike krajnjeg proizvoda.

S obzirom na to da sinteza materijala igra ključnu ulogu u procesu dobijanja jedinjenja željene strukture, vrlo je bitno odabrati odgovarajuću, kao i optimizovati sam proces. U okviru ove disertacije izabrana je metoda sagorevanja, pomoću limunske kiseline koja se koristi kao helacioni agens i glicina koji ima ulogu goriva. Ova metoda za sintezu odabrana je iz razloga što nije komplikovana, ne zahteva specifične uslove za rad, a omogućava dobijanje visokog prinosa

materijala željene faze i svojstava. Urađena je optimizacija procesa i definisani su parametri za dobijanje čiste ortorombične strukture.

Zbog svoje strukture i hemijskog sastava, mešoviti oksidi stroncijuma i gadolinijuma (SrGd_2O_4) predstavljaju izuzetno dobar izbor za ulogu domaćina, odnosno matrice, koja će dopirana retkim zemljama biti predmet istraživanja ove disertacije. Kada se govori o matrici, mora se istaći da od njenog odabira umnogome zavise osobine krajnjeg proizvoda. Struktura SrGd_2O_4 pripada spinelima, grupi kristalnih struktura koje poseduju izuzetne optičke, termičke i magnetne osobine. Izuzev osnovnih informacija o velikoj gustini ($\sim 7,3 \text{ g/cm}^3$), indeksu refrakcije ($n \approx 2$), hemijskoj, termičkoj, kao i stabilnosti u pogledu naelektrisanja, postojeća naučna literatura sadrži vrlo malo podataka o SrGd_2O_4 , pa će prikazani rezultati predstavljati jedan bitan doprinos nauci o materijalima i novim tehnologijama.

Dopiranje predstavlja jedan od načina za dobijanje/poboljšanje određenih osobina materijala. Retke zemlje (ili lantanoidi) su elementi koji se često koriste kao dopanti, jer zbog svoje pogodne elektronske strukture mogu značajno da utiču na električna i optička svojstva. Iz tog razloga je kao predmet istraživanja u ovoj disertaciji izabrano nekoliko elemenata iz grupe lantanoida (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+}) koji će biti korišćeni kao dopanti u odabranom jedinjenju, dok će SrGd_2O_4 imati ulogu matrice.

Pokazano je da sistemi sintetisani sa jednim dopantom (Dy^{3+} ili Sm^{3+}) mogu da konvertuju ultravioletno (UV) zračenje, koje pada na njihovu površinu, u vidljivu svetlost određenih boja. Materijal koji poseduje ovakve luminescentne karakteristike naziva se „down“-konvertor. Kod sistema koji su sintetisani sa dva dopanta ($\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ i $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) izražena je sposobnost konverzije infracrvenog (IC) zračenja u vidljivu svetlost, a takav tip materijala naziva se „up“-konvertor. Alteracijom dopanata i njihove koncentracije, može se uticati na talasnu dužinu primljenog i/ili emitovanog elektromagnetnog zračenja, kao i na intenzitet emitovane boje, pa se na taj način mogu dobiti luminescentni materijali tačno određenih svojstava.

Predmet istraživanja ove doktorske disertacije je optimizacija procesa sinteze novih materijala na bazi SrGd_2O_4 dopiranog jonima retkih zemalja, njihova kompletna fizičko-hemijska karakterizacija, ispitivanje luminescentnih osobina, kao i ispitivanje potencijalne primene u oblasti fotokatalize. Opsežnim istraživanjima koja su sprovedena utvrđeno je da materijali, koje ova disertacija proučava, poseduju luminescentna svojstva, pa je stoga deo rada posvećen ispitivanju uticaja dopanata na intenzitet i boju luminescentnog zračenja, kao i na proučavanje samog mehanizma luminescencije. Za „up“-konvertore posebno su odrađena i merenja kvantne efikasnosti, a takođe i utvrđivanje vremena života luminescentnog zračenja. Krajnji ishod ispitivanja

luminescentnih svojstava ovako sintetisanih materijala daje obećavajuće rezultate koji bi omogućili njihov dalji razvoj i primenu kao izvora svetlosti u brojnim tehnološkim sistemima.

U procesima fotokatalitičke razgradnje, kao modeli polutanata korišćeni su vodeni rastvori organskih boja, rodamin B (RB) i metilen plavo (MP). Ove boje su toksične, a pri tom su vrlo česte zagađujuće materije u životnoj sredini, i nastaju kao efluenti iz tekstilne ili neke druge industrije. Cilj rada bio je da se ispituju mogućnosti fotokatalitičke degradacije odabranih boja do manje toksičnih proizvoda koristeći kao fotokatalizator onaj materijal iz sintetisane serije sa istim dopantom/dopantima koji je pokazao najbolja luminescentna svojstva. Takođe, jedan od ciljeva bila je i optimizacija procesa fotokatalize modifikacijom pojedinih reakcionih parametara (početna koncentracija boje i masa katalizatora) radi postizanja većeg efekta razgradnje. Ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti dopiranog SrGd_2O_4 predstavljaju značajan doprinos naučnoj literaturi u daljim istraživanjima iz oblasti zaštite životne sredine, jer ovakvi ili slični eksperimenti nisu ranije rađeni.

Rezultati koje je ova disertacija pokazala svakako predstavljaju nova saznanja i svojevrsan doprinos nauci, i to na način koji povezuje više naučnih disciplina koje se bave ispitivanjima novih multifunkcionalnih materijala, luminescencijom, i zaštitom životne sredine.

2. Teorijski deo

2.1. Spinel formule AB_2O_4

2.1.1. Struktura, svojstva i primena

Spinel predstavlja grupu jedinjenja opšte formule AB_2O_4 (A - dvovalentni katjon, B – trovalentni katjon), nazvanu po mineralu spinelu, koji je prema hemijskom sastavu mešoviti oksid magnezijuma i aluminijuma ($MgAl_2O_4$). A i B se uglavnom odnose na različite hemijske elemente, osim u slučaju magnetita (Fe_3O_4) i hausmanita (Mn_3O_4), gde je u pitanju isti hemijski element (gvožđe i mangan, respektivno) ali u različitim oksidacionim stanjima [1–3].

Kristalna rešetka spinela pripada kubnom sistemu. Spinelu mogu biti normalni ili inverzni, u zavisnosti od položaja u kojima se nalaze joni koji ulaze u sastav kristalne rešetke. Ukoliko su joni A^{2+} raspoređeni u tetraedarskom položaju (mogu zauzeti 8 od ukupno 64 položaja koliko postoji) a joni B^{3+} u oktaedarskom položaju (mogu zauzeti 16 od ukupno 32 položaja), reč je o normalnim spinelima. Međutim, ako je samo deo jona A^{2+} smešten u oktaedarski položaj a joni B^{2+} smešteni u tetraedarske i preostale oktaedarske položaje, radi se o inverznom spinelu, opšte formule $B(AB)O_4$ [1–3].

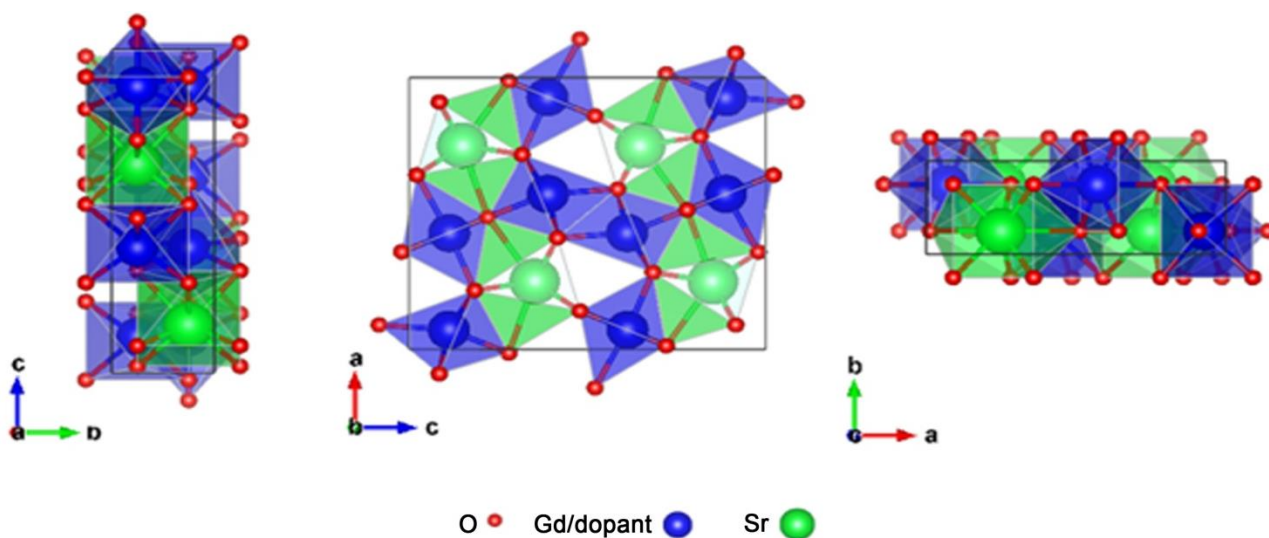
Materijali koji imaju strukturu spinela poseduju vrlo dobra magnetna, električna i optička svojstva, pokazuju odličnu termičku i hemijsku stabilnost, veliku mehaničku otpornost, odličnu efikasnost luminescentne emisije i fotokatalitičku aktivnost [4–6]. Nihova primena je veoma raznovrsna, pa se tako mogu koristiti za izradu magnetnih materijala [7,8], superkondenzatora i elektroda [9], za primenu kod visoko-frekventnih [10] i mikrotalasnih uređaja [11], u raznovrsnim katalitičkim procesima [12–14], za sintezu boja i pigmenata [15,16], u proizvodnji izvora svetlosti [17], optoelektronskih uređaja [18], gasnih [19] i temperaturnih senzora [20] i dr.

Kada se govori o spinelu hemijske formule $SrGd_2O_4$, u dosadašnjoj publikovanoj naučnoj literaturi postoji mali broj radova u kojima je on bio predmet izučavanja [21–32]. U pomenutim radovima ispitivane su strukturne, optičke, električne i magnetne karakteristike uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima odabranih retkih zemalja. Detaljno su ispitivana luminescentna svojstva ovih materijala, kako bi se utvrdilo da li bi oni mogli da se primenjuju za proizvodnju različitih svetlosnih izvora.

Pokazalo se da $SrGd_2O_4$ ima izvrsne optičke karakteristike i pokazuje izuzetan potencijal da se koristi kao matrica, u koju bi se ugrađivali različiti dopanti u cilju sinteze materijala sa dobrim luminescentnim svojstvima. Ovo jedinjenje ima odličnu hemijsku i termičku stabilnost, a stabilno je

i u pogledu naelektrisanja, a pri tom, ne predstavlja ekološki problem, odnosno, ne spada u materijale koji zagađuju životnu sredinu. Joni Gd^{3+} imaju sposobnost da, nakon pobuđivanja fotonima određene energije, vrlo lako predaju apsorbovanu energiju drugim jonima retkih zemalja [33,34] (ponašaju se kao senziteri, o čemu će kasnije biti više reči), koji su u kristalnu rešetku matrice ugrađeni kao dopanti, pojačavajući na taj način intenzitet luminescentne emisije. Ugradnja drugih jona retkih zemalja u ovu matricu znatno je olakšana činjenicom da su dimenzije tih jona vrlo slične dimenzijama jona Gd^{3+} koje zamenjuju, kao i to što im je oksidacioni broj isti (+3), pa ne dolazi do značajnog narušavanja kristalne strukture. Pored toga, $SrGd_2O_4$ ima malu energiju fonona (vibracije kristalne rešetke), veliku gustinu ($\sim 7,3 \text{ g/cm}^3$), indeks refrakcije ($n \approx 2$) i dobru čvrstoću, a to mu omogućava primenu u oblasti proizvodnje dioda i displeja. Još jedna, vrlo bitna činjenica, jeste to što kompleksna struktura ovog jedinjenja umanjuje efekat gašenja luminescencije usled povećanja temperature materijala [21–32].

Struktura spinelnih sistema $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima retkih zemalja, sintetisanih i ispitivanih u okviru teme ove disertacije, prikazana je na Slici 2.1. Model strukture napravljen je uz pomoć programa Vesta, na osnovu dobijenih rezultata strukturne analize (detaljno objašnjenih u poglavlju 4.). Podaci koji su dobijeni pokazali su da sintetisani materijali imaju kristalnu strukturu koja pripada centrosimetričnom ortorombičnom sistemu sa prostornom grupom $Pnma$. Struktura ovih materijala bi se mogla opisati na sledeći način: dodekaedar SrO_8 poravnat po „a“ osi, i okvir koji se sastoji od duplog oktaedra $Gd_2O_4^{2-}$ sa kanalima koji se prostiru paralelno sa „c“ osom [35,36].

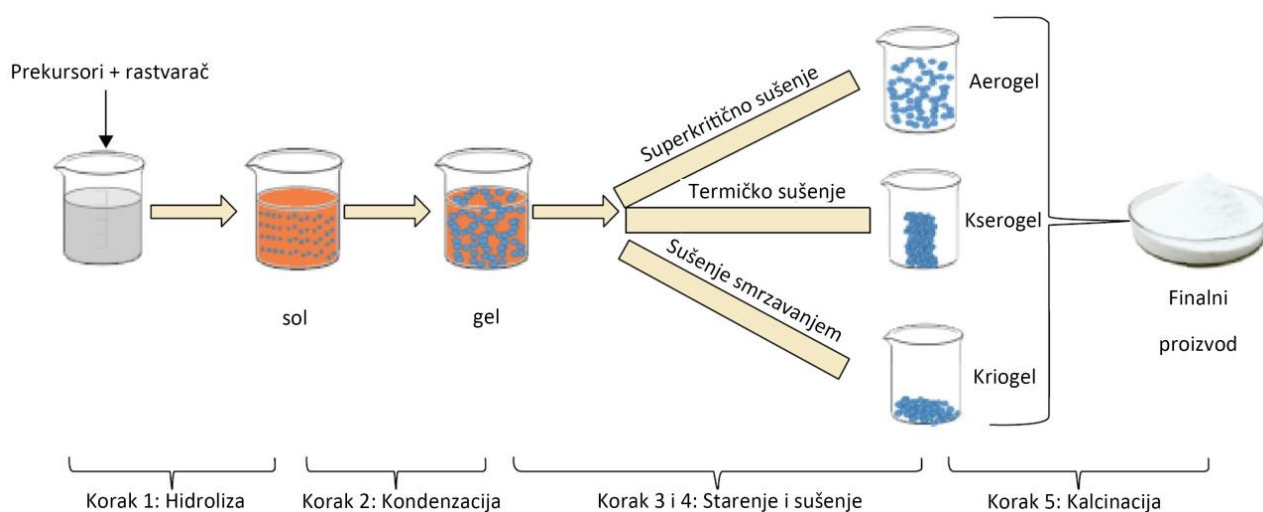


Slika 2.1. Struktura spinela $SrGd_2O_4$

2.1.2. Metode sinteze

U celokupnom procesu proučavanja novog materijala, odabrana metoda za njegovu sintezu igra vrlo važnu ulogu. Izbor sinteze utiče na svojstva (kristalnu strukturu, veličinu čestica, poroznost, morfologiju, hemijsku stabilnost) koje će ispitivani materijal da ima, te na njegovu moguću primenu. Prilikom sinteze nanostrukturnih materijala bitno je optimizovati sam proces, kako bi se dobili materijali koji imaju željene fizičke i hemijske karakteristike. Pored toga, optimizacija znači i ekonomizaciju procesa, kao i poboljšanje prinosa. U literaturi je poznato više različitih metoda sinteze materijala spinelne strukture, kao što su sol-gel, hidrotermalna, solvotermalna metoda, sagorevanje, (ko)precipitacija, Pećini metoda, reakcija u čvrstoj fazi (engl. *Solid-state reaction*) i druge [8,9,13,16,19,31,37,38].

Sol-gel je jedan od najčešće korišćenih postupaka sinteze nanomaterijala, koji omogućava da se i u industrijskim uslovima dobiju nanočestice identičnih dimenzija kao one koje se dobijaju u laboratorijskim uslovima. Postupak je vrlo jednostavan i ne zahteva primenu visokih temperatura, a tipična šema sol-gel metode sinteze nanomaterijala predstavljena je na Slici 2.2. [39–41].



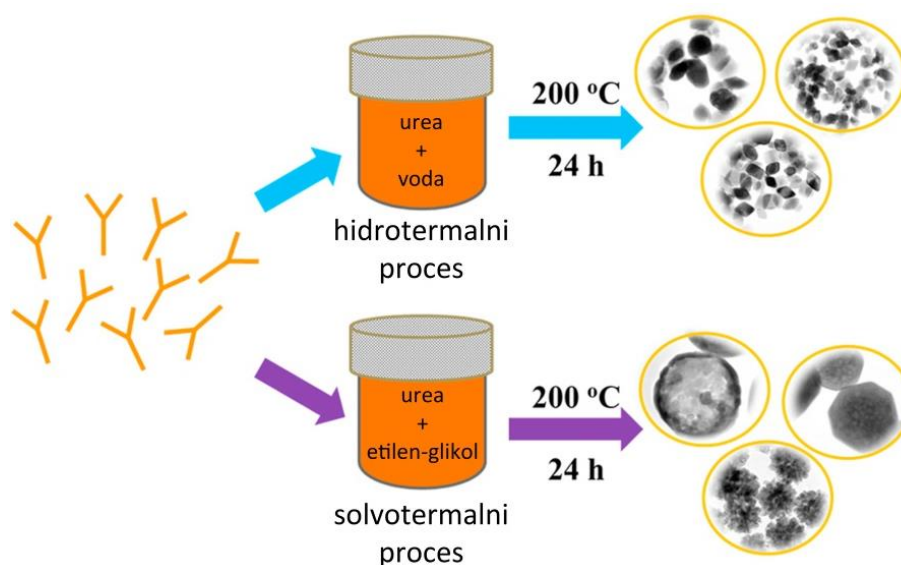
Slika 2.2. Sol-gel metoda sinteze [39]

Prekursori koji se prilikom ove metode sinteze uglavnom koriste su neorganske soli ili organska jedinjenja metala, kao što su alkoksidi. Reakcija podrazumeva proces hidrolize (stvaranja hidroksida), kada se tečni rastvor prevodi u sol, a zatim sledi proces polikondenzacije, kada lanci polimera formiraju gustu trodimenzionalnu poroznu strukturu u vidu gela. Dobijeni gel se zatim suši kako bi se dobio čvrsti uzorak. U zavisnosti od načina sušenja, mogu nastati tri različite vrste gela:

aerogel, kserogel ili kriogel. U poslednjoj fazi, osušeni gel se podvrgava žarenju kako bi se dobio finalni proizvod u vidu praha. Brzina i temperatura sušenja, početna koncentracija/odnos prekursora, pH vrednost reakcionog sistema i samo vreme trajanja procesa, utiču na sastav, dimenzije čestica i poroznost dobijenog materijala [39–41].

Hidrotermalna i solvotermalna metoda su veoma slične, a razlikuju se u zavisnosti od toga da li se u reakciji koristi voda ili neko drugo organsko jedinjenje kao rastvarač. Ovo je takođe jedna od zastupljenijih tehnika koja se koristi za sintezu nanomaterijala. Ova metoda podrazumeva odvijanje reakcije rastvaranja i rekristalizacije u nekom rastvaraču, u zatvorenom sistemu (autoklav) na povišenoj temperaturi (iznad sobne) i povišenom pritisku [42–44].

Za razliku od hidrotermalne metode, kod solvotermalne metode može se raditi na većim pritiscima i temperaturama. Ovom metodom mogu se dobiti čestice različitih dimenzija i morfologije, što zavisi od uslova u autoklavu (pritisak, temperatura i vreme reakcije), ali i od početne koncentracije reaktanata, odabranog rastvarača i pH vrednosti reakcionog rastvora. Šema hidrotermalne, odnosno, solvotermalne metode sinteze nanomaterijala predstavljena je na Slici 2.3. [42–44].

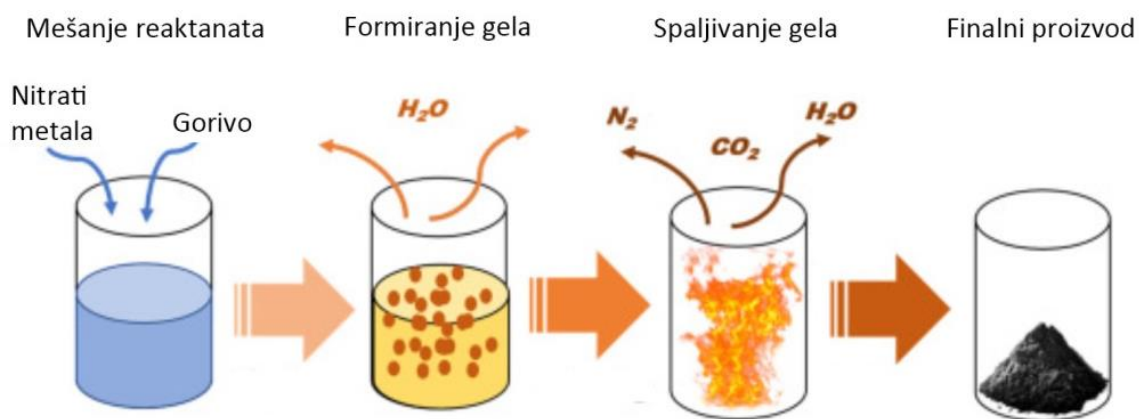


Slika 2.3. Hidrotermalna i solvotermalna metoda sinteze [44]

Metoda sagorevanja često se koristi za sintezu nanomaterijala, jer predstavlja vrlo brz i jednostavan proces koji daje veliki prinos materijala visoke čistoće. Osnovne stavke koje čine ovaj postupak su oksidant (najčešće nitrati metala), gorivo (glicin, urea, limunska kiselina i dr.) i temperatura (paljenja/sagorevanja). Ove tri komponente utiču na strukturu dobijenog proizvoda.

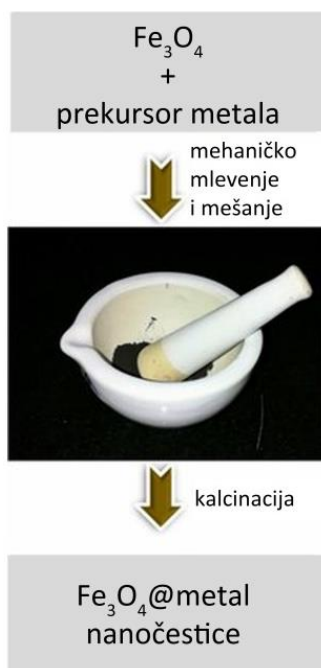
Kada se oksidant pomeša sa gorivom, dolazi do egzotermne reakcije, tokom koje se oslobađa velika količina toplote. Proizvodi reakcije su gasovi (oksidi ugljenika i azota, azot i drugi) i prah (finalni proizvod) [45,46].

Tokom reakcije sagorevanja, dolazi do sjedinjavanja/aglomerisanja sitnijih čestica, usled dejstva visokih temperatura, pa se manje čestice spajaju tako što se između dve ili više njih formiraju kontaktne površine (vratovi). Ovakvi materijali su često vrlo porozni što je posledica oslobađanja znatne količine gasova prilikom sagorevanja [45,46]. Šema procesa sinteze nanočestica metodom sagorevanja prikazana je na Slici 2.4. [47].



Slika 2.4. Metoda sinteze sagorevanjem [47]

Metoda sinteze reakcijom u čvrstoj fazi se koristi najviše za potrebe dobijanja transparentnih keramičkih materijala. Prekursori koji se kod ove metode koriste su uglavnom oksidi ili soli metala koji se nalaze u čvrstom stanju. Prekursori se melju i mešaju, kako bi se obezbedio kontakt i dobro sjedinjavanje komponenata. Nakon mlevenja i mešanja, sledi termički tretman, odnosno žarenje na veoma visokim temperaturama (i preko 1000 °C), kada se difuzija jona u smeši pojačava, što obezbeđuje efikasnije odigravanje hemijske reakcije. Šema sinteze metodom reakcije u čvrstoj fazi predstavljena je na primeru sinteze spinela Fe₃O₄ dopiranog jonima drugog metala, i predstavljena je na Slici 2.5. [37].



Slika 2.5. Metoda sinteze reakcijom u čvrstoj fazi [37]

Varijacije u temperaturi ili kombinaciji temperatura-pritisak, kao i vreme trajanja tog procesa, znatno utiču na dimenzije i morfologiju dobijenih nanočestica. Mana ovog procesa je u tome što se mehaničkim mešanjem mogu uneti nečistoće u reakcionu smešu, što nepovoljno utiče na kvalitet i čistoću dobijenih nanočestica. Takođe, nepotpuno mešanje reaktanata može za posledicu da ima dobijanje nehomogenog proizvoda [48].

Sinteza nanočestica metodom precipitacije/ko-precipitacije obuhvata nekoliko koraka: rastvaranje prekursora (soli metala) u rastvaraču (uglavnom u vodi), zatim dodavanje precipitacionog jedinjenja (najčešće hidroksida, karbonata ili hidrogenkarbonata) nakon čega sledi starenje (mešanje rastvora kada se dešavaju nukleacije i rast kristala, tj. dolazi do stvaranja precipitata), da bi se potom radilo razdvajanje precipitata od supernatanta i na kraju njegovo sušenje [49,50].

U suštini, kada se kaže precipitacija, misli se na taloženje jednog jedinjenja, dok ko-precipitacija podrazumeva taloženje dva ili više jedinjenja. Sa tim u vezi, u naučnoj literaturi može se sve češće videti da se oba slučaja nazivaju istim imenom - ko-precipitacija. Precipitacija se može raditi nakon što se svi prekursori/soli pomešaju, a može i sa svakim prekursorom pojedinačno, nakon čega se svi mešaju u jedan reakcioni rastvor. Mešanje na atomskom nivou je prednost ove metode, što omogućava laku manipulaciju i regulaciju dimenzija dobijenih čestica. Šema metode precipitacije na primeru sinteze spinela Fe_3O_4 , prikazana je na Slici 2.6. [49,50].



Slika 2.6. Metoda sinteze (ko)precipitacijom [50]

Do sada su materijali na bazi SrGd_2O_4 dopirani jonima retkih zemalja sintetisani samo metodama precipitacije i reakcije u čvrstoj fazi. Temperature na kojima je vršeno žarenje u cilju dobijanja čiste kristalne faze, u radovima ovih autora, kretale su se od $1200\text{ }^\circ\text{C}$ do $1400\text{ }^\circ\text{C}$, u vremenskim periodima koji su trajali od 3 h do čak 48 h [21,23–32]. Jedino su Sarikci i saradnici sintetisali $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{3+}$ sisteme metodom sagorevanja, gde su kao gorivo koristili ureu, dok je žarenje vršeno na temperaturi od $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [21].

Za sintezu materijala koji su se u ovoj tezi proučavali, odabran je metod sagorevanjem, zato što je lak, ekonomičan i daje veliki prinos. Kao gorivo je upotrebljen glicin, dok se žarenje vršilo u peći na temperaturi od $1000\text{ }^\circ\text{C}$, u periodu od 2,5 h, što su blaži/povoljniji reakcioni uslovi (niža temperatura i kraće vreme žarenja) od uslova koje su primenjivali autori u prethodno spomenutim radovima. O ovoj temi će detaljno biti reči u poglavlju 3.2.

2.2. *Luminescencija: definicija i tipovi*

Pojava emisije svetlosti od strane materijala koji je pobuđen/ekscitovan nekim spoljašnjim izvorom energije naziva se *luminescencija* (lat. *lumen* - svetlost). Ovaj termin prvi je uveo nemački fizičar i istoričar nauke Eilhard Wiedemann, 1888. godine, označavajući tako sve materijale koji su emitovali svetlost a da prethodno nisu zagrejani na visokoj temperaturi. Materijali koji imaju

sposobnost da konvertuju apsorbovanu energiju u svetlost nazivaju se *fosfori*. Emitovana svetlost uglavnom pripada vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra, ali može biti i u UV ili IC oblasti. Treba imati u vidu činjenicu da svetlost mogu da emituju i usijana tela na visokim temperaturama, što predstavlja pojavu koja se naziva toplotno/termalno zračenje. Međutim, toplotno zračenje se od luminescencije može razlikovati po tome što kod luminescencije ne dolazi do emisije svetlosti uzrokovane visokim temperaturama, zbog čega se ona ponekad naziva i „hladna svetlost“ [51,52].

U zavisnosti od vrste spoljašnjeg izvora energije, tj. načina pobuđivanja materijala, mogu se razlikovati nekoliko tipova luminescencije. U Tabeli 2.1. prikazani su tipovi luminescencije, kao i mehanizmi nastanka za svaki od njih [51,52].

Tabela 2.1. Tipovi luminescencije i načini njihovog nastanka

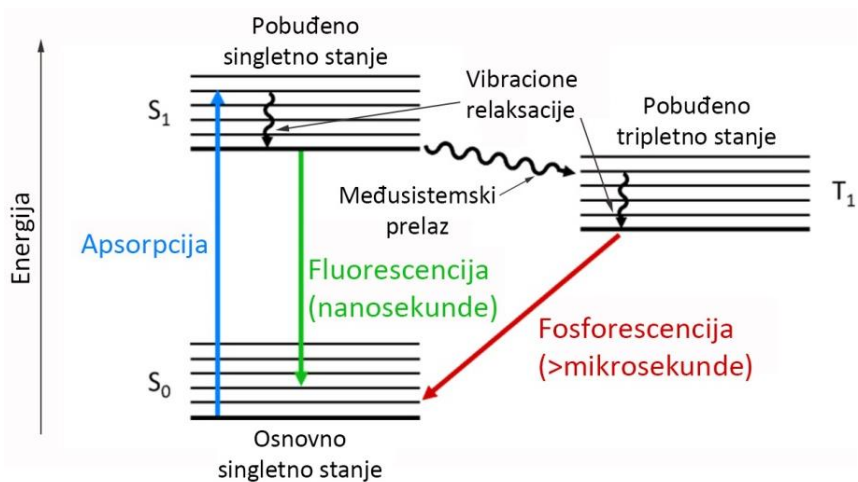
<i>Tip luminescencije</i>	<i>Način nastanka</i>
Fotoluminescencija	Dešava se nakon apsorpcije elektromagnetnog zračenja – fotona
Katodoluminescencija	Dešava se nakon interakcije snopa elektrona sa tankim slojem fluorescentne supstance kojom su presvučeni ekrani katodnih cevi
Hemoluminescencija	Dešava se hemijskom reakcijom gde se hemijska energija direktno pretvara u svetlosnu
Bioluminescencija	Dešava se biohemijskom reakcijom, u živim organizmima (svici, meduze i dr.)
Kristaloluminescencija	Dešava se tokom procesa kristalizacije
Triboluminescencija	Dešava se dejstvom mehaničke sile na materijal (udar, grebanje i dr.)
Elektroluminescencija	Dešava se nakon izlaganja materijala delovanju električnog polja
Radioluminescencija	Dešava se nakon dejstva jonizujućeg zračenja
Termoluminescencija	Dešava se pod dejstvom toplotne energije, pri čemu toplota nije direktan izvor pobuđivanja, već uzrok oslobađanja energije koja potiče od drugog izvora i izaziva luminescenciju
Sonoluminescencija	Dešava se nakon delovanja ultrazvučnih talasa u tečnostima

Primena luminescentnih materijala vrlo je raznolika. Mogu se koristiti za izradu različitih lampi i sijalica, ekrana i displeja, znakova i markera, u proizvodnji katodnih cevi, čvrstih lasera i laserskih dioda, raznih medicinskih i dijagnostičkih aparata, za upotrebu u termometriji i različitim detektorima, kao boje i pigmenti i drugo [53].

2.3. Fotoluminescencija, fluorescencija i fosforescencija

Pojava emisije vidljive svetlosti od strane materijala koji je pobuđen elektromagnetnim zračenjem (fotonima) naziva se fotoluminescencija. U zavisnosti od mehanizma nastanka postoje dva tipa fotoluminescencije: *fluorescencija* i *fosforescencija* [54,55].

Dugo vremena nakon što je Stoks sredinom 19. veka uveo termin fluorescencije, mislilo se da se fluorescencija i fosforescencija razlikuju samo na osnovu vremena trajanja svetlosne emisije. Ukoliko bi emisija svetlosti prestala paralelno sa prestankom pobuđivanja, taj se fenomen nazivao fluorescencija, a ako bi emisija trajala i nakon što pobuđivanje prestane, to bi bila fosforescencija. Međutim, kako postoji tzv. „dugoživeća“ fluorescencija (kod dvovalentnih soli europijuma) i „kratkoživeća“ fosforescencija (kod cink-sulfida), podela na osnovu vremena trajanja emisije nije bila adekvatna. Fransis Perin je 1929. godine prvi ustanovio da fosforescencija nastaje emisijom sa intermedijernog stanja, odnosno, da kod fosforescencije dolazi do promene multiplitnosti nivoa, dok je kod fluorescencije multiplitnost nivoa uvek ista. Mehanizam fotoluminescencije objašnjava se pomoću dijagrama Jablonskog, što je ilustracijom prikazano na Slici 2.7. [52].



Slika 2.7. Jablonski dijagram – mehanizam fluorescencije i fosforescencije

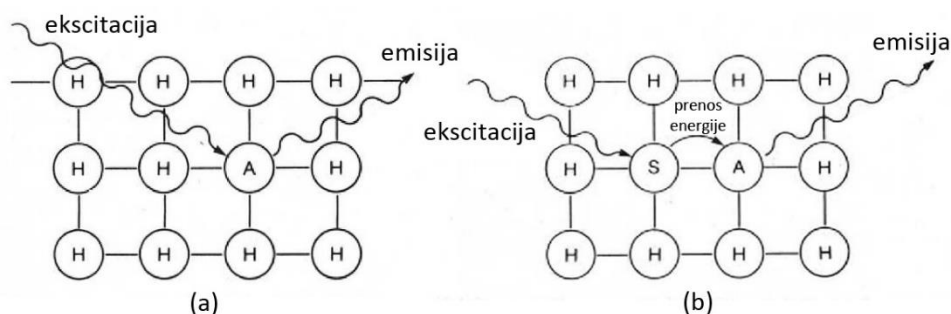
Nakon što molekul apsorbira energiju (fotona), on iz vibracionog nivoa (koji ima najnižu energiju) osnovnog elektronskog stanja (singletno – S_0) prelazi na neki od vibracionih nivoa pobuđenog stanja (singletno – S_1), odakle se relaksacijom u vidu radijativnih i neradijativnih prelaza ponovo vraća u osnovno stanje. Kada je molekul u pobuđenom stanju, može doći do vibracionih relaksacija (prelaska sa jednog na drugi vibracioni nivo) unutar tog stanja, što rezultuje emisijom fonona i gubljenjem energije u vidu odavanja toplote. Dalje, može doći i do međusistemskog prelaza, koji podrazumeva prelazak sa jednog pobuđenog nivoa na drugi pobuđeni nivo različite multipletnosti (tripletno – T_1), kada dolazi do promene spina elektrona. Međusistemski prelazi traju između 10^{-10} s i 10^{-8} s, i mogući su samo ukoliko su singletno i tripletno stanje bliski, kao što je to slučaj kod velikih atoma kao što su retke zemlje i prelazni metali. Povratak iz pobuđenog u osnovno stanje može da se desi radijativnim prelazom, direktno sa nivoa S_1 na nivo S_0 , i tada govorimo o fluorescenciji. Ustanovljeno je da ovako emitovano elektromagnetno zračenje ima veću talasnu dužinu (manju energiju) od upadnog zračenja koje izaziva ekscitaciju, što predstavlja pojavu poznatu kao Stoksov pomeraj (engl. *Stokes shift*). Vreme trajanja fluorescentne emisije je uglavnom manje od 10^{-8} s. Ukoliko se povratak iz pobuđenog u osnovno stanje dešava radijacionim prelazom sa nivoa T_1 na nivo S_0 , onda je reč o fosforescenciji. Fosforescentna emisija traje duže ($>10^{-8}$ s) i emituje svetlost veće talasne dužine nego što je to slučaj kod fluorescentne emisije, a to je posledica niže energije na kojoj se nivo T_1 nalazi u odnosu na nivo S_1 . Pored toga, postoji mogućnost neradijativne relaksacije, kada dolazi do prenosa energije na susedni molekul, što za posledicu ima smanjenje, ili, u krajnjem slučaju, gašenje luminescencije (engl. *Quenching*) [56].

2.4. Pojam domaćina i luminescentnog centra (aktivatora)

Luminescentni materijali su uglavnom neorganska jedinjenja, koja imaju ulogu matrice/domaćina (engl. *Host*), a u koje se ugrađuje/dopira jedan ili više jona, koji predstavlja luminescentni centar/aktivator. Aktivatori se u matricu uvode kao dopanti, u malim količinama (u vidu „nečistoća“), tako da formiraju optičke centre, koji, adekvatnim pobuđivanjem, ispoljavaju luminescentna svojstva. Luminescentni centri mogu biti elementi iz grupe retkih zemalja (engl. *Rare-earth*, RZ), prelazni metali, postprelazni metali ili metaloidi. Joni RZ se najčešće koriste kao aktivatori, jer daju oštre emisione linije, a pozicije tih linija u emisionom spektru nezavisne su od

matrice koja se koristi. Izbor aktivatora i njegova količina u matrici odlučuju koju će boju on emitovati [57,58].

Pored aktivatora, postoje i joni senziteri, čija je uloga da apsorbiraju upadno zračenje i prenesu dalje energiju drugom jonu/aktivatoru koji vrši emisiju, povećavajući na taj način efikasnost procesa. U nekim slučajevima, i sama matrica se može ponašati kao senziter. Na Slici 2.8. (a) prikazana je šema procesa ekscitacije i emisije kod sistema koji sadrže samo matricu (H) i aktivatore (A), dok je na Slici 2.8. (b) prikazana slična šema koja se odnosi na sisteme koji pored matrice i aktivatora sadrže i senzitere (S) [57,58].



Slika 2.8. Prikaz ekscitacije i emisije sistema koji se sastoji iz matrice i aktivatora (a) i sistema koji se sastoji iz matrice, senzitera i aktivatora (b) [57]

Hemijski elementi koji se mogu koristiti kao luminescentni centri, različitim bojama su označeni na periodnom sistemu elemenata koji je prikazan na Slici 2.9. [59].

1 H	Postprelazni metali i metaloidi																2 He
3 Li	4 Be	Prelazni metali										5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	★ 71 Lu	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	★ 103 Lr	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo
Lantanoidi (retke zemlje)		★ 57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb		
		★ 89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No		

Slika 2.9. Hemijski elementi koji poseduju luminescentna svojstva [59]

U Tabeli 2.2. mogu se videti joni elemenata koji se uglavnom koriste kao luminescentni centri. U istoj tabeli su, takođe, prikazane i talasne dužine na kojima dati joni pokazuju luminescentnu emisiju, kao i odgovarajući energetska prelazi (o kojima će kasnije biti više reči) koji te emisije izazivaju [59].

Tabela 2.2. Najčešće korišćeni luminescentni centri, talasne dužine na kojima emituju i odgovarajući energetska prelazi [59]

Vrsta jona	Jon	Emisija (nm)	Odgovarajući energetska prelaz
Lantanoidi	Yb ³⁺	950–1050	$^2F_{5/2} \rightarrow ^2F_{7/2}$
	Tm ³⁺	450, 475, 644, 800, 1750–1900	$^1D_2 \rightarrow ^3F_4, ^1G_4 \rightarrow ^3H_6, ^1G_4 \rightarrow ^3F_4,$ $^3H_4 \rightarrow ^3H_6, ^3F_4 \rightarrow ^3H_6$
	Er ³⁺	525, 542, 655, 980, 1540	$^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2},$ $^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}, ^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$
	Ho ³⁺	542, 655, 1980–2100	$^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8, ^5F_5 \rightarrow ^5I_8, ^5I_7 \rightarrow ^5I_8$
	Eu ³⁺	620	$^5D_0 \rightarrow ^7F_J (J = 0–6)$
	Nd ³⁺	1064	$^4F_{3/2} \rightarrow ^4I_{11/2}$
	Tb ³⁺	381, 415, 438, 489, 541, 584, 619	$^5D_3 \rightarrow ^7F_J (J = 6–4),$ $^5D_4 \rightarrow ^7F_J (J = 6–3)$
	Sm ³⁺	520, 541, 555, 590, 646, 657	$^4G_{7/2} \rightarrow ^6H_{5/2}, ^4F_{3/2} \rightarrow ^6H_{5/2}, ^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{5/2},$ $^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{7/2}, ^4G_{7/2} \rightarrow ^6H_{9/2}, ^4G_{5/2} \rightarrow ^6H_{9/2}$
	Pr ³⁺	485, 605, 1300	$^3P_0 \rightarrow ^3H_4, ^1D_2 \rightarrow ^3H_4, ^1G_4 \rightarrow ^3H_5$
Prelazni metali	Cr ³⁺	670–1800	$^4T_2, ^2E \rightarrow ^4A_2$
	Mn ²⁺	510–630	$^4T_1 \rightarrow ^6A_1$
	Mn ⁴⁺	650–730	$^2E_g \rightarrow ^4A_2$
	Ni ²⁺	1000–1800	$^3T_2(^3F) \rightarrow ^3A_2(^3F)$
Postprelazni metali	Pb ²⁺	370–380	$^3P_1 \rightarrow ^1S_0$
	Bi joni	1000–2000	Prelazi Bi jona

Kao matrice najviše se upotrebljavaju različita neorganska jedinjenja, a mogu se koristiti (mada ređe) organska jedinjenja ili hibridne kombinacije nekog organskog i neorganskog jedinjenja. Odabir matrice zavisi od toga koje se karakteristike materijala očekuju, odnosno, zavisi od oblasti primene materijala. Kristalna struktura matrice je vrlo bitna, jer lokalna geometrija oko mesta na koje se aktivator ugradi u matricu ima uticaja na luminescentna svojstva koja će taj aktivator da

ispolji. Energija fonona je još jedna bitna karakteristika matrice, jer utiče na efikasnost emisije. Niska energija fonona smanjuje mogućnost neradijativne relaksacije i povećava efikasnost luminescentne emisije. Različita neorganska jedinjenja uglavnom se koriste kao matrice (najčešće oksidi, fluoridi), a u Tabeli 2.3. dati su neki primeri neorganskih jedinjenja koja su se do sada ispitivala u funkciji matrica [60–62].

Tabela 2.3. Primeri neorganskih matrica

Oksidi	Al ₂ O ₃ , BeAl ₂ O ₄ , Bi ₄ Ge ₂ O ₁₂ , CaAl ₄ O ₇ , Ca(NbO ₄) ₂ , CaMoO ₄ , CaWO ₄ , Gd ₂ O ₃ , GdAlO ₃ , Gd ₃ Sc ₂ Ga ₃ O ₁₂ , Gd ₃ Ga ₅ O ₁₂ , KY(WO ₄) ₂ , LaP ₅ O ₁₄ , LiNbO ₃ , LiGdO ₂ , LiYO ₂ , Lu ₂ O ₃ , LuAlO ₃ , Lu ₃ Al ₅ O ₁₂ , MgO, NaGdO ₂ , Y ₂ O ₃ , YAlO ₃ (YAGLO), Y ₃ Al ₅ O ₁₂ (YAG), ZrO ₂ , TiO ₂
Fluoridi	BaF ₂ , BaY ₂ F ₂ , CaF ₂ , KMgF ₃ , LiYbF ₄ , LiBaAlF ₆ , LiCaAlF ₆ , LiSrAlF ₆ , MgF ₂ , SrF ₂ , YF ₃ , NaYF ₄ , NaLuF ₄
Mešoviti oksidi i fluoridi	(Y _{1-x} Gd _x) ₂ O ₃ , (Y _{1-x} La _x) ₂ O ₃ , ZnO-SiO ₂ CaF ₂ -ErF ₃ , CaF ₂ -CeO ₃
Sulfidi	La ₂ O ₂ S, Y ₂ O ₂ S, ZnS
Silikati	Ln ₂ SiO ₅ , Ln ₂ Si ₂ O ₇
Fosfati	KCaPO ₄ , NaCaPO ₄ , BaCaPO ₄ , SrMg ₂ (PO ₄) ₂
Nitridi	CaAlSiN ₃ , Sr ₂ Si ₅ N ₈

2.5. Elektronske konfiguracije jona retkih zemalja, interakcije među njima

Retke zemlje su specifična grupa od sedamnaest hemijskih elemenata, koju čini petnaest lantanoida (elementi od lantana (La) do lutecijuma (Lu)), skandijum (Sc) i itrijum (Y), kako je definisala međunarodna unija za čistu i primenjenu hemiju (engl. *International Union of Pure and Applied Chemistry*, IUPAC). Uprkos tome što se nazivaju „retke“ zemlje, ovi elementi se u prirodi mogu naći (sem Prometeja koga ima u tragovima, ostali su zastupljeniji od npr. olova) ali ne u čistom elementarnom obliku već samo u formi jedinjenja. Karakteristično oksidaciono stanje ovih

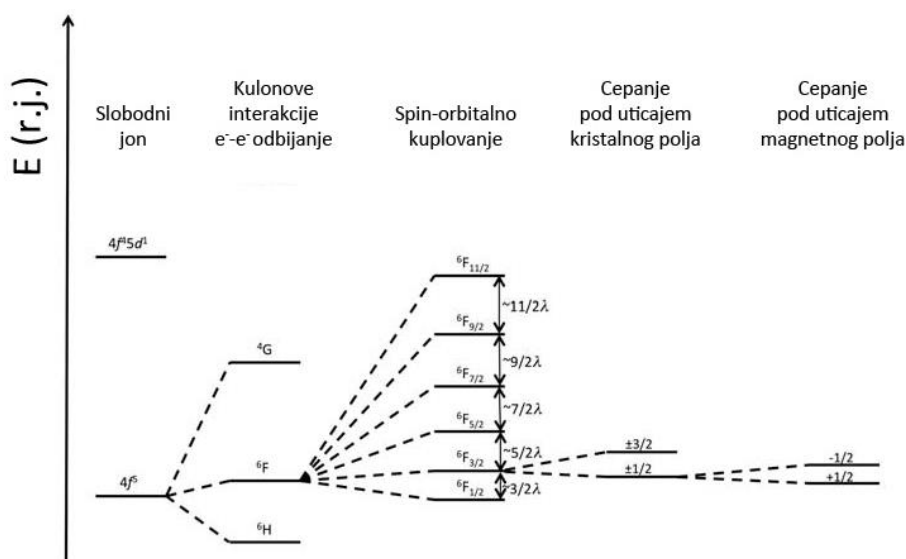
elemenata je +3, mada neki mogu da grade jedinjenja sa oksidacionim brojem +2 (Sm, Eu, Tm i Yb) i +4 (Ce, Pr, Nd, Tb i Dy). Iako važi generalno pravilo da je elektronska konfiguracija lantanoida $[\text{Xe}]4f^n5d^06s^2$, to realno nije tako. Svi elementi imaju popunjene $6s^2$ orbitale, ali različitu popunjenost $4f$ i $5d$ orbitala, što nije u skladu sa pravilima. Razlog tome su veoma male razlike u energiji između ovih orbitala, pa se dešava da konfiguracija bude nešto drugačija. Ovo je slučaj koji se vidi na primeru kod lantana, gadolinijuma i lutecijuma, koji jedini imaju elektron u $5d$ orbitali umesto u $4f$ orbitali, što se jasno vidi u Tabeli 2.4. U datoj Tabeli prikazane su elektronske konfiguracije osnovnih stanja i trovalentnih jona svih elemenata koji pripadaju grupi retkih zemalja [63,64].

Tabela 2.4. Elementi retkih zemalja i njihove elektronske konfiguracije

<i>Atomski broj elementa (Z)</i>	<i>Naziv hemijskog elementa i simbol</i>	<i>Elektronska konfiguracija osnovnog stanja</i>	<i>Elektronska konfiguracija trovalentnog jona</i>
21	Skandijum (Sc^{3+})	$[\text{Ar}]3d^14s^2$	$[\text{Ar}]$
39	Itrijum (Y^{3+})	$[\text{Kr}]4d^15s^2$	$[\text{Kr}]$
57	Lantan (La^{3+})	$[\text{Xe}]5d^16s^2$	$[\text{Xe}]$
58	Cerijum (Ce^{3+})	$[\text{Xe}]4f^15d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^1$
59	Prazeodijum (Pr^{3+})	$[\text{Xe}]4f^36s^2$	$[\text{Xe}]4f^2$
60	Neodimijum (Nd^{3+})	$[\text{Xe}]4f^46s^2$	$[\text{Xe}]4f^3$
61	Prometijum (Pm^{3+})	$[\text{Xe}]4f^56s^2$	$[\text{Xe}]4f^4$
62	Samarijum (Sm^{3+})	$[\text{Xe}]4f^66s^2$	$[\text{Xe}]4f^5$
63	Europijum (Eu^{3+})	$[\text{Xe}]4f^76s^2$	$[\text{Xe}]4f^6$
64	Gadolinijum (Gd^{3+})	$[\text{Xe}]4f^75d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^7$
65	Terbijum (Tb^{3+})	$[\text{Xe}]4f^96s^2$	$[\text{Xe}]4f^8$
66	Disprozijum (Dy^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{10}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^9$
67	Holmijum (Ho^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{11}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{10}$
68	Erbijum (Er^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{12}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{11}$
69	Tulijum (Tm^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{13}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{12}$
70	Iterbijum (Yb^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{14}6s^2$	$[\text{Xe}]4f^{13}$
71	Lutecijum (Lu^{3+})	$[\text{Xe}]4f^{14}5d^16s^2$	$[\text{Xe}]4f^{14}$

Kod lantanoida se dešava da sa povećanjem atomskog broja dolazi do smanjenja njihovog jonskog radijusa (od $\text{La}^{3+}=1,06 \text{ \AA}$ do $\text{Lu}^{3+}=0,85 \text{ \AA}$), što predstavlja pojavu poznatu pod nazivom „lantanoidna kontrakcija“. Specifične fizičke i hemijske osobine ove grupe elemenata uslovljene su njihovom elektronskom konfiguracijom. Naime, trovalentni joni lantanoida nastaju oduzimanjem elektrona najpre iz $6s$, odnosno $6s$ i $5p$ orbitala, što se može primetiti u Tabeli 2.4. Polupopunjene $4f$ valentne orbitale (čije popunjavanje progresivno raste sa porastom atomskog broja) zaklonjene su popunjenim $5s^2$ i $5p^6$ orbitalama koje se nalaze sa spoljašnje strane. Na ovaj način, $4f$ orbitale, koje su odgovorne za pojavu luminescentne emisije, donekle postaju zaštićene od spoljašnjih uticaja, kao što je na primer uticaj kristalnog polja okolnih atoma koji ulaze u sastav kristalne rešetke matrice. S obzirom na to da su $4f$ orbitale te koje su optički aktivne i omogućavaju emisiju vidljive svetlosti, u slučaju koji postoji kod jona Sc^{3+} , Y^{3+} , La^{3+} i Lu^{3+} , koji nemaju slobodne elektrone u ovim orbitalama, nema mogućnosti luminescentne emisije [65,66].

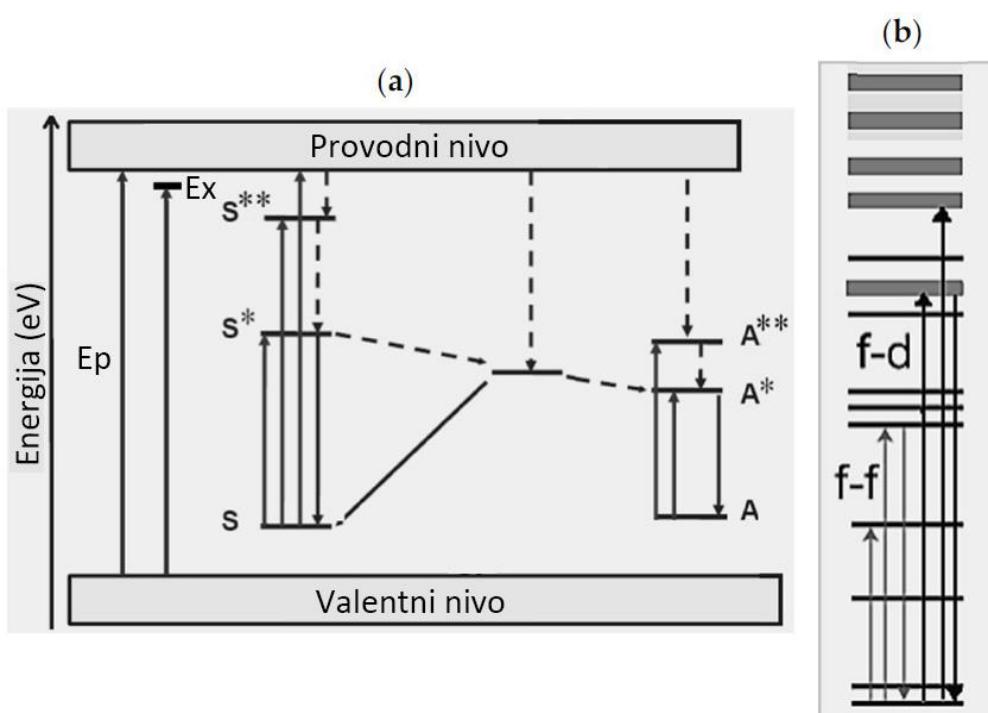
U atomima sa više elektronskih stanja, kao što su retke zemlje ili prelazni metali, javljaju se tri tipa interakcija: Spin-spin interakcije, orbitno-orbitne interakcije i spin-orbitne interakcije. Kada se joni retkih zemalja ugrade u kristalnu rešetku matrice, kristalno polje okolnih atoma (matrice) ima određeni uticaj na taj jon, koji se manifestuje u vidu cepanja njegovih energetskih nivoa na više finih podnivoa/termova (Štarkov efekat). Nastali termovi definišu se kvantnim brojevima: L (ukupni orbitalni ugaoni moment), S (ukupni spinski ugaoni moment) i J (ukupni ugaoni moment). Cepanja energetskih nivoa jona retkih zemalja pod različitim uticajima, mogu se videti na Slici 2.10. [67].



Slika 2.10. Cepanje energetskih nivoa jona RZ pod uticajem različitih faktora [67]

Svi ovi uticaji koji izazivaju cepanje energetskih nivoa, slabo se ispoljavaju kod zaklonjenih $4f$ orbitala koje su bliže jezgru, ali su vrlo izraženi kod $5s$ i $5p$ orbitala, koje su, kao spoljašnje, udaljenije od jezgra atoma i samim tim izloženije interakciji sa okolinom [67].

Na Slici 2.11. mogu se videti karakteristični procesi koji se odvijaju u jednom luminescentnom materijalu koji se sastoji od neorganske matrice u koju su ugrađeni joni RZ (senziter i aktivator). Joni RZ nalaze se pod uticajem kristalnog polja matrice pa dolazi do cepanja njihovih nivoa na više termova. Slika 2.11. (a) prikazuje apsorpciju energije E_x koja potiče od nekog spoljašnjeg izvora, tj. pobuđivanje matrice, koja ima energetski procep (engl. *Energy gap* – E_p) određene vrednosti, potom prenos energije do jona senzitera i/ili aktivatora, i njihovu ekscitaciju (pobuđeni nivoi označeni zvezdicama – *), zatim procese transfera energije od senzitera do aktivatora, neradijativnu (isprekidane linije naniže) i radijativnu (pune linije naniže) emisiju. Slika 2.11. (b) detaljnije prikazuje izgled cepanja nivoa unutar RZ jona usled delovanja kristalnog polja matrice, i procese pobuđivanja sa $4f$ orbitala na $4f$ ili $5d$ orbitale i emisiju relaksacijom sa pobuđenog na osnovni nivo [68].



Slika 2.11. Karakteristični procesi u luminescentnom materijalu koji se sastoji od neorganske matrice i jona RZ (a) i detaljniji prikaz prelaza između nivoa unutar jona RZ nakon dejstva kristalnog polja matrice (b) [68]

Model koji se najčešće koristi za opisivanje interakcija u atomima sa više elektronskih stanja je Rassel-Sandersov model sprezanja orbitalnih i spinskih momenata (LS sprega). Na osnovu ovog modela, osnovno stanje atoma sa više elektronskih stanja definiše se kao term opšteg simbola $^{2S+1}L_J$. Spin-orbitalno sprezanje dovodi do pojave više podnivoa ili multiplleta, umesto jednog energetskog nivoa sa određenim vrednostima kvantnih brojeva L i S. Energija nastalog multiplleta zavisi od vrednosti kvantnog broja J. U Tabeli 2.5. prikazane su vrednosti kvantnih brojeva S, L i J, kao i osnovni termovi jona retkih zemalja [67].

Tabela 2.5. Vrednosti kvantnih brojeva S, L i J i osnovni termovi jona RZ

<i>Jon</i>	<i>S</i> Σs	<i>L</i> Σl	<i>J</i> $\Sigma(L+S)$	<i>Osnovni term</i>
<i>Sc</i> ³⁺	0	0	0	¹ S ₀
<i>Y</i> ³⁺	0	0	0	¹ S ₀
<i>La</i> ³⁺	0	0	0	¹ S ₀
<i>Ce</i> ³⁺	1/2	3	5/2	² F _{5/2}
<i>Pr</i> ³⁺	1	3	4	³ H ₄
<i>Nd</i> ³⁺	3/2	6	9/2	⁴ I _{9/2}
<i>Pm</i> ³⁺	2	6	4	⁵ I ₄
<i>Sm</i> ³⁺	5/2	5	5/2	⁶ H _{5/2}
<i>Eu</i> ³⁺	3	3	0	⁷ F ₀
<i>Gd</i> ³⁺	7/2	0	7/2	⁸ S _{7/2}
<i>Tb</i> ³⁺	3	3	6	⁷ F ₆
<i>Dy</i> ³⁺	5/2	5	15/2	⁶ H _{15/2}
<i>Ho</i> ³	2	6	8	⁵ I ₈
<i>Er</i> ³⁺	3/2	6	15/2	⁴ I _{15/2}
<i>Tm</i> ³	1	5	6	³ H ₆
<i>Yb</i> ³⁺	1/2	3	7/2	² F _{7/2}
<i>Lu</i> ³⁺	0	0	0	¹ S ₀

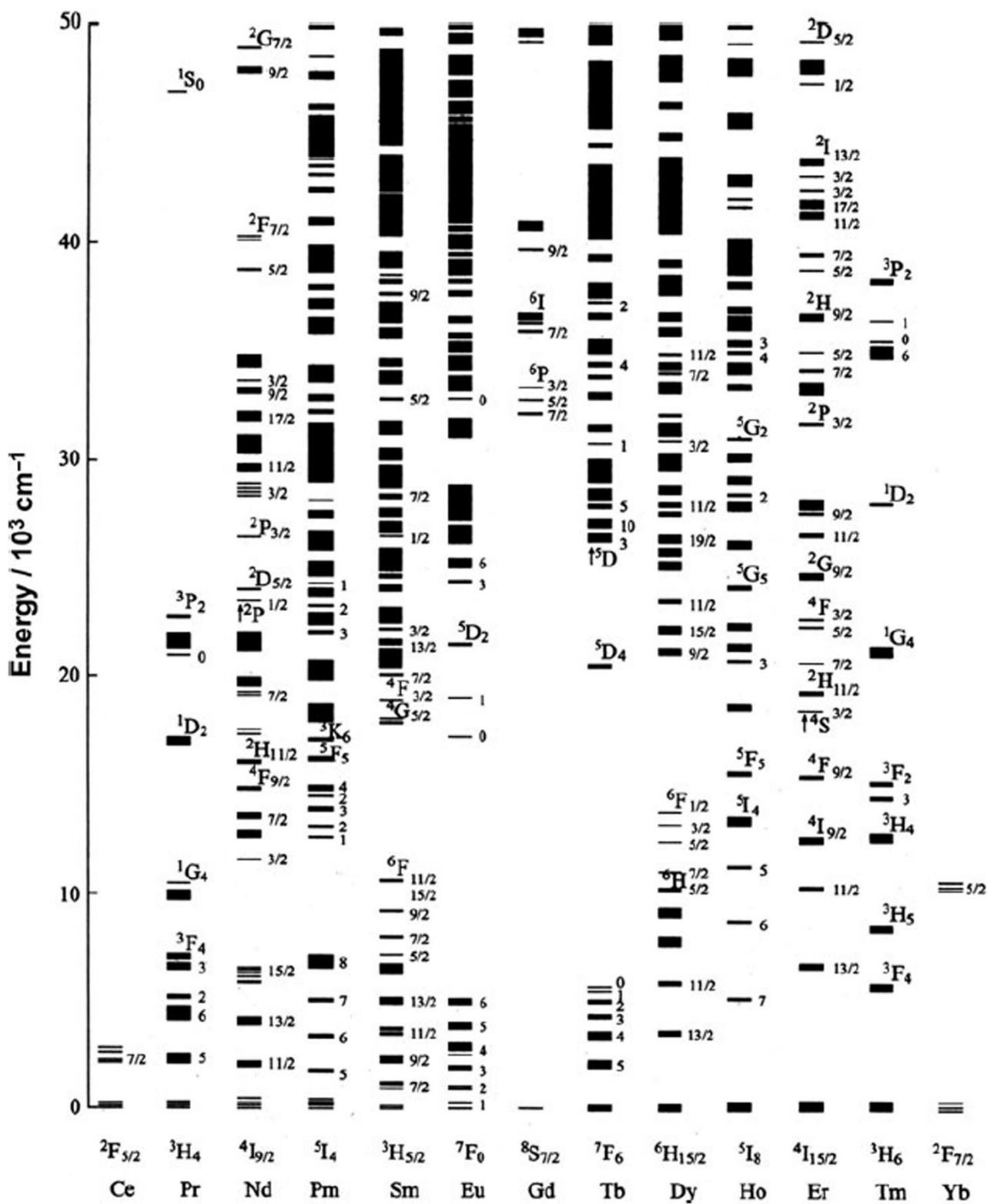
Kvantni broj J predstavlja vektorsku sumu ukupnog spinskog i orbitalnog momenta ($J = \Sigma(L + S)$) sistema elektrona, gde važi da je $S = \Sigma s$ i da je $L = \Sigma l$. Ovo znači da kvantni broj J ima vrednost $J = L + S, L + S - 1, \dots, |L + S|$. Orbitalni kvantni broj za $4f$ orbitale ima vrednost $L = 3$, što znači da ima 7 takvih orbitala ($m_l = -3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$). Elektroni u osnovnom stanju su u tim orbitalama raspoređeni tako da kvantni broj S ima maksimalnu vrednost. Nakon određivanja vrednosti za L , koje mogu biti 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 itd., dodaje se odgovarajuće slovo S, P, D, F, G, H, I, K, L, M itd., respektivno, kako bi se dobio simbol terma [67].

Osnovni nivoi/termovi (prikazani u Tabeli 2.5.) su i najstabilniji nivoi a karakterišu se na osnovu Hundovih pravila. Postoje tri pravila i ona glase:

1. Osnovni nivo ima uvek najveću vrednost kvantnog broja S (pravilo maksimalnog multipliciteta).
2. Ako nivoi imaju istu vrednost kvantnog broja S , osnovni nivo je onaj koji ima veću vrednost kvantnog broja L .
3. Ako su orbitale manje od polovine popunjene elektronima, nivo sa najmanjom vrednošću kvantnog broja J će biti osnovni nivo. Ako su orbitale više od polovine popunjene elektronima, nivo sa najvećom vrednošću kvantnog broja J će biti osnovni nivo [69].

Luminescentni spektri jona retkih zemalja sastoje se od oštih linija, koje, svaka za sebe, odgovaraju karakterističnim prelazima jona koji ih emituje. Dieke i Krosvajt proučavali su $4f$ energetske nivoe i njihove prelaze, i konstruisali dijagram (tzv. Diekov dijagram, predstavljen na Slici 2.12.), koji zapravo predstavlja grafički prikaz cepanja energetskih nivoea trovalentnih jona retkih zemalja u kristalnom polju, pri čemu širina svakog nivoea ukazuje na intenzitet cepanja. Nivoi sa kojih se dešava emisija obeleženi su na slici svojim karakterističnim simbolom terma. Razlog zbog koga se emisija dešava baš sa ovih nivoea jeste u tome što između tih (pobuđenih) nivoea i nižih (osnovnih) nivoea brzina neradijativne emisije opada zbog povećanja energetske razlike, pa zbog toga radijativna emisija preovladava [70,71].

Diekov Dijagram je konstruisan na osnovu eksperimenatalnih podataka dobijenih iz optičkih spektara merenih kod sistema jona RZ ugrađenih u kristal LaCl_3 koji je korišćen kao matrica. Imajući u vidu činjenicu da su razlike u energetskim nivoeima vrlo male i ne prelaze nekoliko stotina cm^{-1} , to daje mogućnost da se ovaj dijagram koristi i za proučavanje sistema sa drugim matricama [70,71].



Slika 2.12. Diekov dijagram energetskeg nivoa trovalentnih jona retkih zemalja [71]

Poznato je da je svaki nivo definisan kvantnim brojem J , i da pod uticajem kristalnog polja dolazi do njegovog cepanja na više podnivoa, odnosno, dolazi do stvaranja multiplleta. Kvantni broj J , kao i simetrija kristalnog polja utiču na cepanje nivoa i na broj nastalih multiplleta. Prema tome,

ako je kvantni broj J ceo broj (paran broj elektrona u $4f$ orbitalama), onda je maksimalni broj podnivoa koji može postojati $2J + 1$. Međutim, ako je vrednost kvantnog broja J polovina celog broja (neparan broj elektrona u $4f$ orbitalama), onda je maksimalni broj podnivoa $J + 1/2$ [72].

2.6. *Dozvoljeni i nedozvoljeni energetski prelazi*

Kod elemenata retkih zemalja postoje tri vrste energetskih prelaza:

1. $4f - 4f$ prelazi,
2. $4f - 5d$ prelazi i
3. Prelazi nastali prenosom naelektrisanja [73]

Kod $4f - 4f$ prelaza dešava se prenos elektrona između različitih nivoa $4f$ orbitala (unutar jednog jona RZ). Prema Laportovom selekcionom pravilu parnosti (koje kaže da ne može doći do elektronskih prelaza između nivoa sa istom parnošću), ovi prelazi su zabranjeni, ili preciznije rečeno, imaju veoma malu verovatnoću odigravanja, jer su nivoi unutar $4f$ orbitala iste parnosti. Međutim, kod oksida retkih zemalja postoji uticaj vibracija elektrona i kristalnog polja (koje ima znatno veći uticaj u poređenju sa elektronskim vibracijama) na jon RZ, što dovodi do blagog odstupanja od ovog pravila. Efekat kristalnog polja ispoljava se onda kada jon RZ okupira mesto u kristalnoj rešetki koje nema inverznu simetriju, pa dolazi do mešanja orbitala različite parnosti. Ovo zapravo znači da kod oksida retkih zemalja postoji verovatnoća odvijanja $4f - 4f$ prelaza. Apsorpcione linije koje nastaju kao rezultat $4f - 4f$ prelaza su generalno veoma uske i slabog su intenziteta [73].

Prelazi između $4f$ nivoa mogu biti izazvani magnetno-dipolnim ili električno-dipolnim interakcijama. Električno-dipolni prelazi su inače zabranjeni (imaju veoma malu verovatnoću odigravanja), a mogu postati dozvoljeni mešanjem sa orbitalama različite parnosti. Njihov intenzitet zavisi od simetrije neposrednog okruženja atoma u matrici. Magnetno-dipolni $4f - 4f$ prelazi su dozvoljeni i na njihov intenzitet sama simetrija nema velikog uticaja [73].

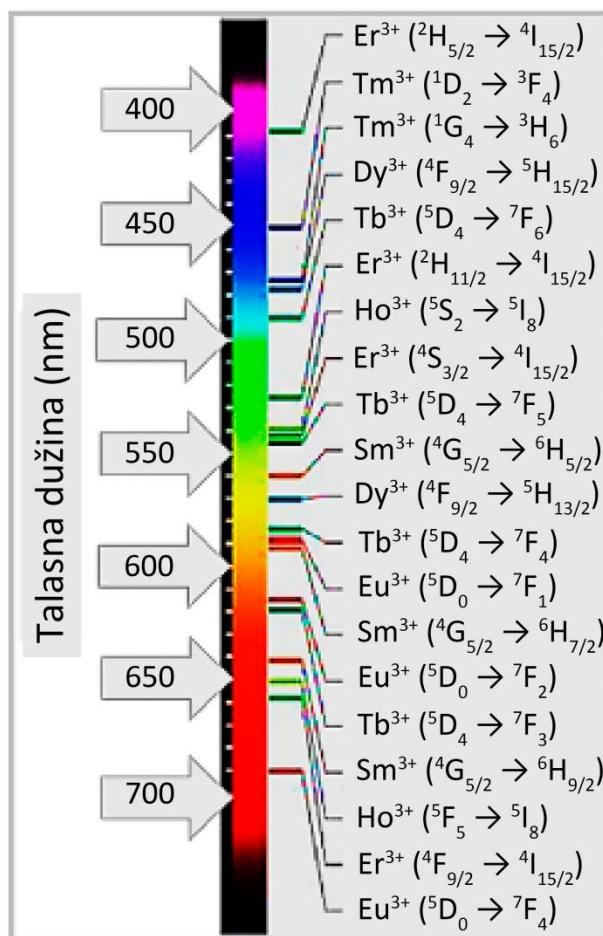
U slučaju kod $4f - 5d$ prelaza (označavaju se i kao $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}5d$ prelazi), dolazi do premeštanja elektrona iz $4f$ orbitale u $5d$ orbitalu koja je na višem energetskom nivou. Za razliku od $4f - 4f$ prelaza, $4f - 5d$ prelazi su dozvoljeni, a njihove apsorpcione linije su široke i velikog intenziteta [73].

Treći tip prelaza podrazumeva prenos naelektrisanja (označavaju se i kao $4f^n \rightarrow 4f^{n-1}2p^{-1}$ prelazi) kada se elektron iz $2p$ orbitala okolnog jona (npr. kiseonikovog jona) pobuđuje na više

energetsko stanje do $4f$ orbitale jona retke zemlje. I ovaj tip prelaza je dozvoljen, a pikovi koje daju u apsorpcionom spektru su široki i velikog intenziteta [73].

2.7. Svojstva jona retkih zemalja

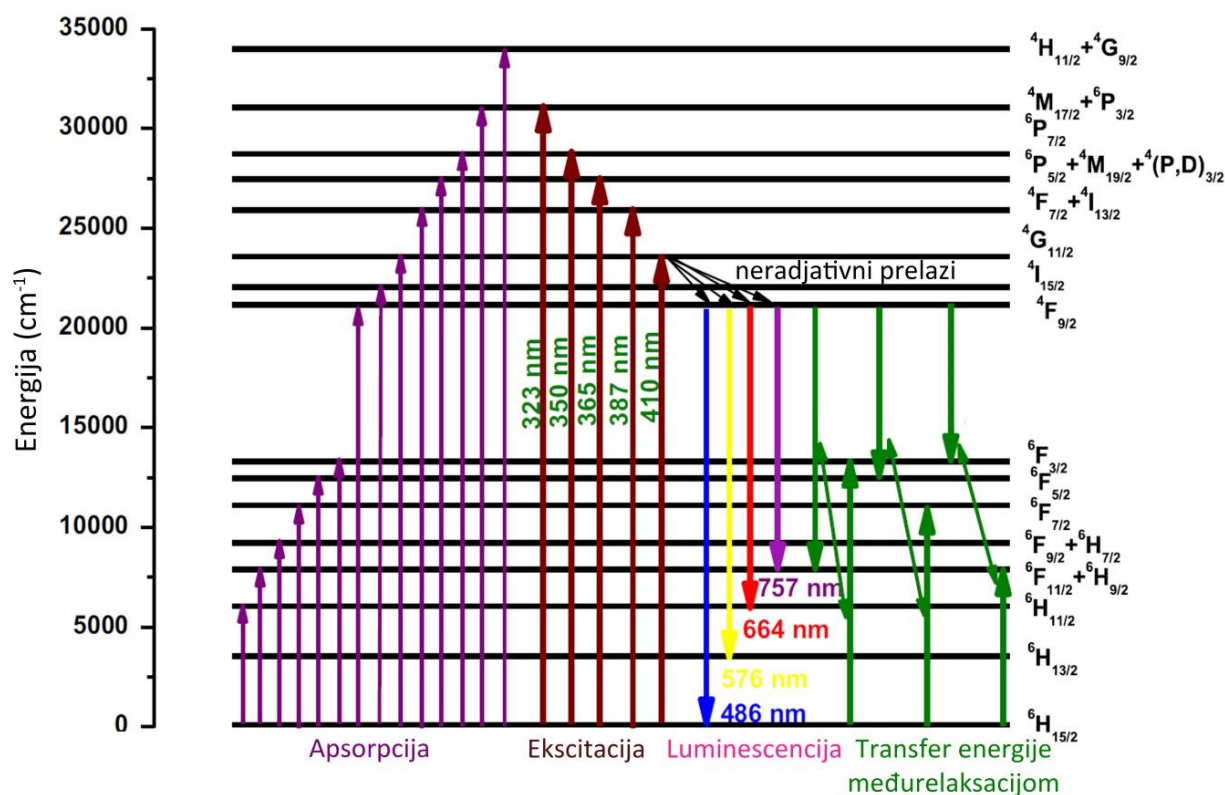
Retke zemlje pokazuju izuzetna optička svojstva koja su posledica karakterističnih $f - f$ prelaza. Uske linije u spektrima koje ovi prelazi daju, emisija koja može da se kreće od UV, preko vidljive pa sve do IC oblasti elektromagnetnog spektra, kao i visoka efikasnost luminescentne emisije, omogućavaju široki opseg korišćenja ovih materijala u različitim optičkim uređajima. Svaki jon RZ daje određenu boju u vidljivoj oblasti spektra zahvaljujući energetskim prelazima između njihovih pobuđenih stanja i osnovnog stanja. Neki od tih prelaza, kao i boje koje se prilikom tih prelaza emituju, prikazani su na Slici 2.13. [68].



Slika 2.13. Glavni emisioni prelazi jona retkih zemalja koji se nalaze u vidljivom delu elektromagnetnog spektra [68]

2.7.1. Disprozijum

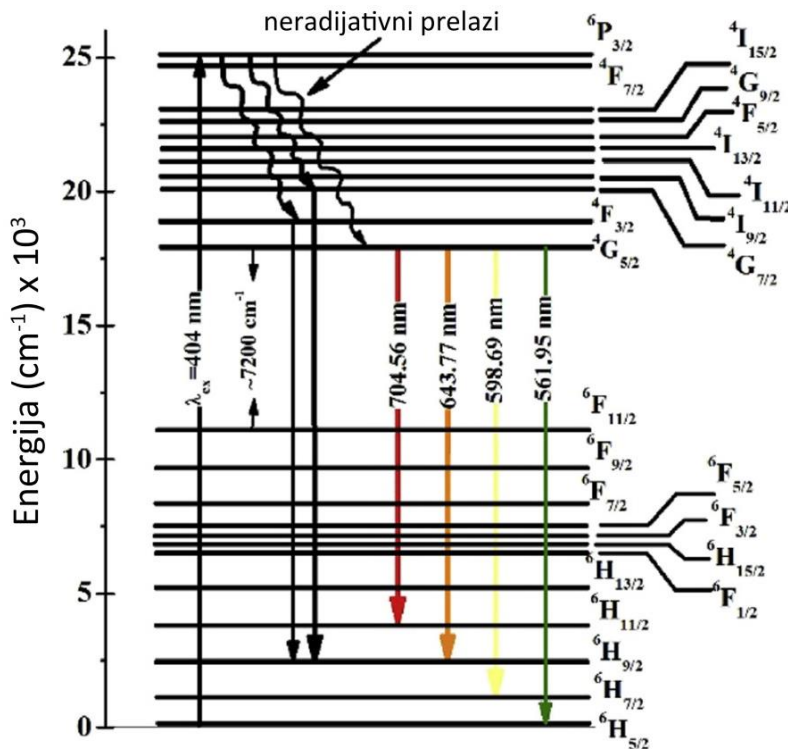
Disprozijum je jedan od najefikasnijih elemenata retkih zemalja, upravo zbog različitih elektronskih prelaza koji omogućavaju emisije u vidljivoj, UV i bliskoj IC oblasti spektra. Njegov osnovni term je ${}^6\text{H}_{15/2}$. Joni Dy^{3+} imaju dominantnu plavu emisiju (~ 490 nm) koja potiče od ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$ prelaza, i žutu emisiju (~ 580 nm) koja je rezultat ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$ prelaza, što disprozijum čini sastavnim delom mnogih fluorescentnih materijala. Žuta emisija je vrlo osetljiva i zavisi od matrice, pa je zahvaljujući tome moguće menjati odnos žute i plave svetlosti koju određeni materijal emituje. Odabirom odgovarajuće matrice i precizne koncentracije jona Dy^{3+} moguće je postići emisiju bele svetlosti, što obećava vrlo široku primenu materijala koji kao emisioni centar sadrže disprozijum. Pored toga, emisije jona Dy^{3+} u bliskoj IC oblasti omogućavaju korišćenje ovakvih materijala za izradu lasera i optičkih kablova za razne namene. Na Slici 2.14. prikazan je energetski dijagram jona Dy^{3+} sa njegovim karakterističnim elektronskim prelazima nakon pobude zračenjem različitih talasnih dužina [74–76].



Slika 2.14. Energetski dijagram jona Dy^{3+} i njegovi karakteristični prelazi [75]

2.7.2. Samarijum

Joni Sm^{3+} pokazuju intenzivnu i efikasnu luminescentnu emisiju (zahvaljujući energetskom procepu između nivoa ${}^4\text{G}_{5/2}$ i prvog sledećeg nižeg po energiji nivoa ${}^6\text{F}_{11/2}$, koji iznosi oko 7200 cm^{-1}) pri vrlo niskim koncentracijama. Sa druge strane, pri većim koncentracijama dolazi do povećanja neradijativnih prelaza, a time i do smanjenja efikasnosti i gašenja luminescencije. Osnovni term samarijuma je ${}^6\text{H}_{5/2}$, i njegove karakteristične emisije su na $\sim 580\text{ nm}$ što odgovara prelazu ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{5/2}$ koji pripada žutoj spektralnoj oblasti, zatim emisija koja potiče od prelaza ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{7/2}$ na $\sim 620\text{ nm}$ što pripada narandžastoj spektralnoj oblasti, i emisija na $\sim 660\text{ nm}$ koja nastaje ${}^4\text{G}_{5/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{9/2}$ prelazom i pripada crvenom spektralnom regionu. Vrlo efikasna emisija u crveno-narandžastoj oblasti stvara mogućnosti za primenu materijala sa samarijumom u izradi lasera i displeja. Zahvaljujući svojim bliskim „termalno spregnutim“ energetskim nivoima, samarijum je vrlo zgodan za izradu optičkih temperaturnih senzora, što predstavlja jednu od bitnih potencijalnih primena materijala koji u svojoj strukturi imaju jon Sm^{3+} . U poslednje vreme sve je više rada na biološkim istraživanjima kod kojih se kao izvor svetlosti koriste upravo joni Sm^{3+} . Na Slici 2.15. prikazan je energetski dijagram jona Sm^{3+} sa karakterističnim elektronskim prelazima nakon pobude zračenjem talasne dužine od 404 nm [77–79].

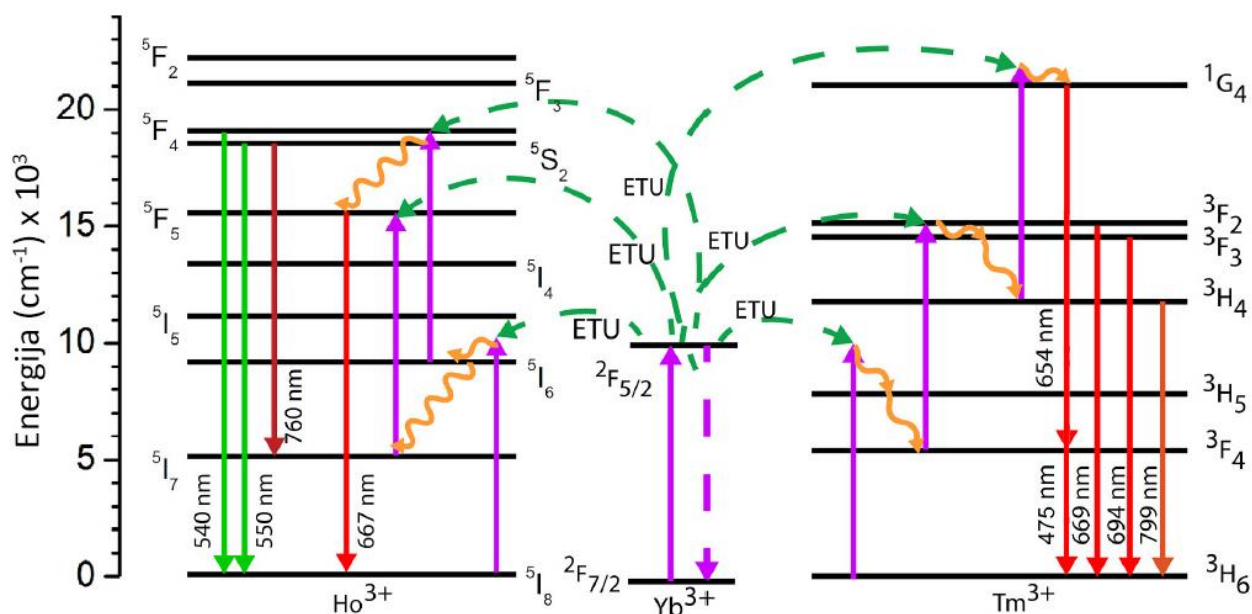


Slika 2.15. Energetski dijagram jona Sm^{3+} i njegovi karakteristični prelazi [78]

2.7.3. Iterbijum

Iterbijum je element čiji se energetski dijagram sastoji samo iz dva stanja, osnovno stanje/term $^2F_{7/2}$ i pobuđeno stanje $^2F_{5/2}$, sa energetskim procepom od $\sim 10\ 000\ \text{cm}^{-1}$. Njegova intenzivna emisiona linija u bliskoj IC oblasti spektra (950 – 1150 nm), čini ga dobrim izvorom svetlosti za korišćenje u laserima. Iterbijum, kao takav nema mnogo široku primenu, ali kao senziter postao je nezaobilazan u konstrukciji „up“-konvertorskih materijala za različite namene, jer se lako pobuđuje elektromagnetnim zračenjem talasne dužine od $\sim 980\ \text{nm}$. Najčešće je u kombinaciji sa jonima aktivatora poput Er^{3+} , Ho^{3+} ili Tm^{3+} , jer je pobuđeni nivo iterbijuma bliskih energija kao nivoi ovih elemenata, pa lako dolazi do prenosa energije na njih i njihove aktivacije [80–83].

U okviru ove teze, sintetisana su tri sistema koja sadrže jone Yb^{3+} kao senzitere: $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Er},\text{Yb}$, $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Ho},\text{Yb}$ i $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Tm},\text{Yb}$. Na Slici 2.16. prikazan je energetski dijagram sa procesima koji se dešavaju u sistemu koji se sastoji od jona Yb^{3+} kao senzitera i dva različita jona Ho^{3+} i Tm^{3+} kao aktivatora, nakon pobude zračenjem talasne dužine od 980 nm [82].

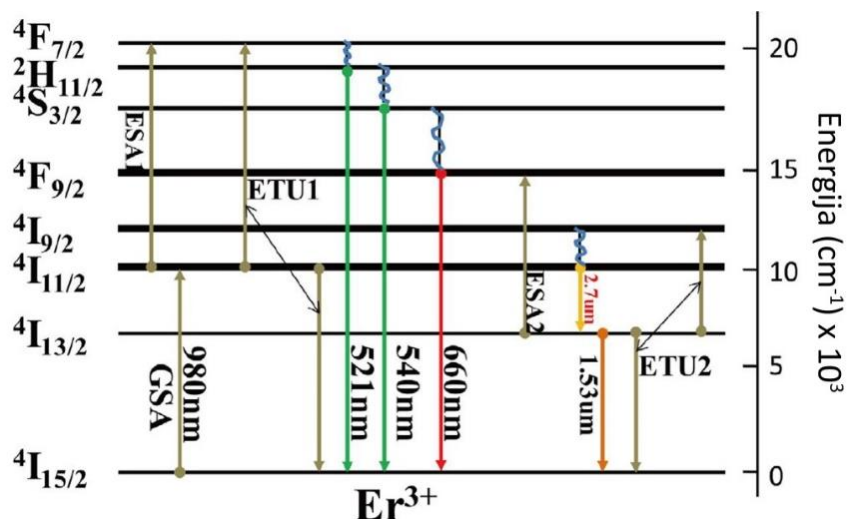


Slika 2.16. Energetski dijagram sistema koji se sastoji od jona Yb^{3+} (senzitera), Ho^{3+} i Tm^{3+} (aktivatora) i njihovi karakteristični prelazi [82]

2.7.4. Erbijum

Joni Er^{3+} su kao luminescentni centri dosta proučavani zbog visoke efikasnosti, komercijalne dostupnosti i male cene. Osnovni term erbijuma je $^4\text{I}_{15/2}$. Zahvaljujući malom energetskom procepu između nivoa $^4\text{I}_{11/2}$ i $^4\text{I}_{13/2}$ ($\sim 3600 \text{ cm}^{-1}$), joni erbijuma daju vrlo efikasnu emisiju na oko $2,7 \mu\text{m}$, koja se primenjuje u medicinskim uređajima, za izradu optičkih kablova i kao ekscitacioni izvor IC zračenja. Emisija jona Er^{3+} na oko $1,5 \mu\text{m}$, koja nastaje prelazom $^4\text{I}_{13/2} \rightarrow ^4\text{I}_{15/2}$, takođe je dosta proučavana i iskorišćena je u proizvodnji lasera, optičkih kablova i pojačavača. Ove emisije jesu vrlo efikasne, ali dosta zavise od odabrane matrice i njene energije fonona, koja (ako je velika) može da dovede do gašenja luminescencije. Erbijum može da emituje i svetlost u vidljivoj oblasti spektra ($\sim 550 \text{ nm}$ i $\sim 670 \text{ nm}$), što mu daje mogućnosti da se koristi i kao „down“ i kao „up“-konvertorski materijal [84–88].

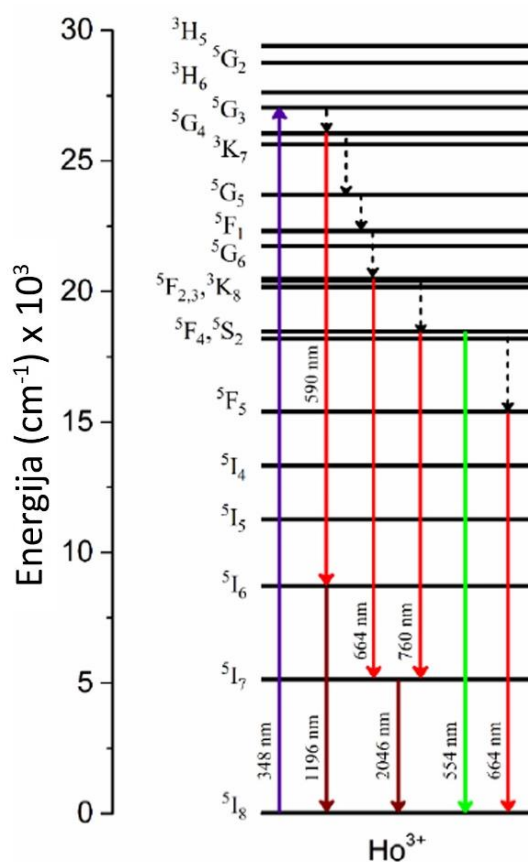
Ono što je mana kod ovog elementa jeste slaba apsorpcija upadnog zračenja, zbog čega se joni Er^{3+} najčešće koriste u kombinaciji sa jonima Yb^{3+} kao senziterima. Energetski procep između nivoa $^4\text{F}_{5/2}$ i $^4\text{F}_{7/2}$ jona Yb^{3+} ($\sim 10,204 \text{ cm}^{-1}$) se po energiji odlično preklapa sa energetskim procepima između nivoa u jonu Er^{3+} ($^4\text{I}_{11/2} - ^4\text{I}_{15/2}$ ($\sim 10,256 \text{ cm}^{-1}$), $^4\text{F}_{7/2} - ^4\text{I}_{11/2}$ ($\sim 10,173 \text{ cm}^{-1}$) i $^4\text{F}_{9/2} - ^4\text{I}_{13/2}$ ($\sim 9,756 \text{ cm}^{-1}$)), što omogućava efikasno odvijanje energetskog transfera između ova dva jona. Energetski dijagram jona Er^{3+} sa njegovim karakterističnim elektronskim prelazima nakon pobude zračenjem talasne dužine od 980 nm , prikazan je na Slici 2.17. [84–88].



Slika 2.17. Energetski dijagram jona Er^{3+} i njegovi karakteristični prelazi [88]

2.7.5. Holmijum

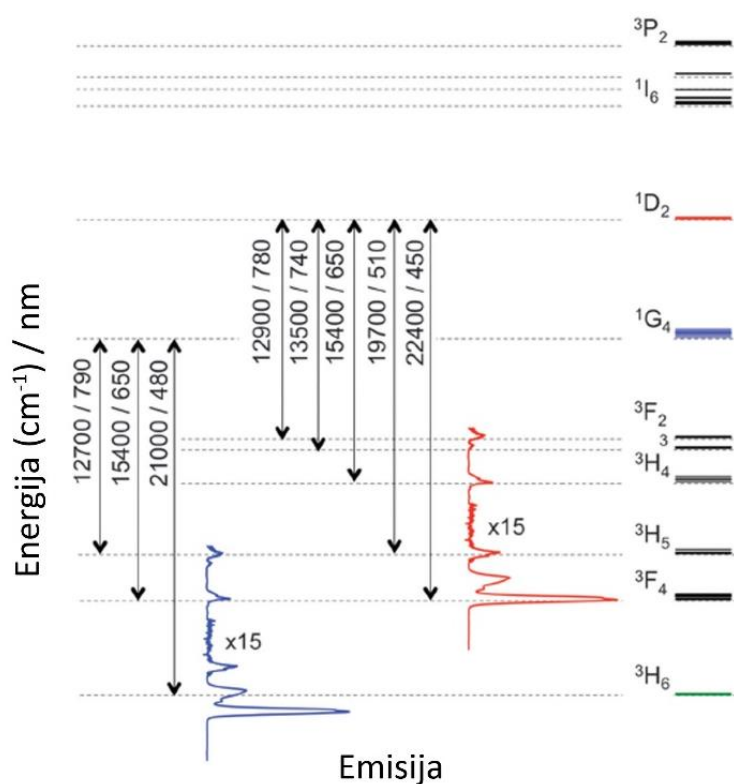
Holmijum je jedan od najčešće korišćenih luminescentnih centara, što mu omogućava njegova povoljna elektronska struktura. Njegov osnovni term je 5I_8 . Joni Ho^{3+} pokazuje dominantnu zelenu emisiju na ~ 550 nm koja potiče od prelaza $^5F_4, ^5S_2 \rightarrow ^5I_8$, a pored toga i slabiju crvenu emisiju koja se javlja na ~ 670 nm i potiče od prelaza $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$. Holmijum emituje i elektromagnetno zračenje koje pripada bliskoj IC spektralnoj oblasti na ~ 760 nm, a koja nastaje kao posledica prelaza $^5S_2 \rightarrow ^5I_7$. Kako holmijum ima slabu apsorpciju upadnog zračenja talasne dužine od 980 nm, iz tog razloga se joni Ho^{3+} kao aktivatori kombinuju sa jonima Yb^{3+} , koji je efikasan senziter, pa se takvi „up“-konvertori koriste u mnogim oblastima kao što su optički sistemi za skladištenje podataka, senzori, pojačavači, radarski sistemi, laseri, kao i u medicini. Naime, u kombinaciji sa jonima Yb^{3+} holmijum pokazuje jaku emisiju u IC oblasti na $\sim 2 \mu\text{m}$, što mu omogućava specifične medicinske primene zahvaljujući činjenici da elektromagnetno zračenje te energije nije štetno za ljudsko oko. Na Slici 2.18. prikazan je energetski dijagram jona Ho^{3+} sa njegovim karakterističnim prelazima nakon pobude zračenjem talasne dužine od 348 nm [89–92].



Slika 2.18. Energetski dijagram jona Ho^{3+} i njegovi karakteristični prelazi [89]

2.7.6. Tulijum

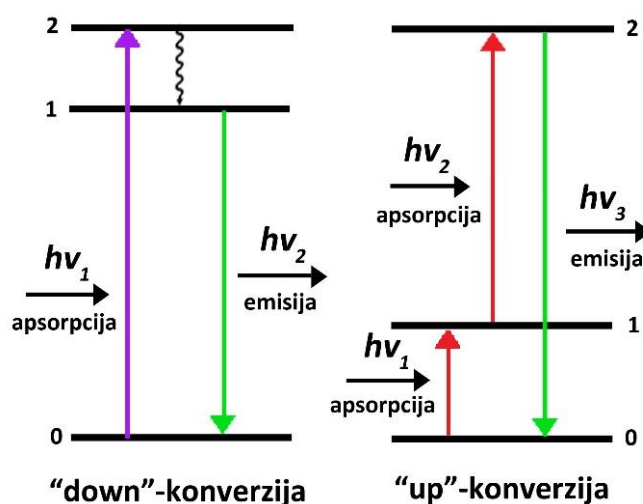
Joni tulijuma Tm^{3+} imaju osnovni term 3H_6 i karakterističnu luminescentnu emisiju koja se javlja u vidljivoj i IC spektralnoj oblasti. Ovaj jon može se koristiti kao „down“-konvertor ukoliko se pobuđivanje vrši elektromagnetnim zračenjem niže energije, a može i kao „up“-konvertor, ukoliko se nalazi u kombinaciji sa jonima Yb^{3+} (kao i u slučaju prethodno spomenutih jona Er^{3+} i Ho^{3+}). Dominantne emisione linije tulijuma koje pripadaju vidljivoj oblasti spektra javljaju se u plavom delu, a potiču od prelaza $^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ (~460 nm) i $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ (~485 nm). Slaba crvena emisija koja se javlja na ~650 nm potiče od prelaza $^1G_4 \rightarrow ^3F_4$. Primena tulijuma kao luminescentnog centra uglavnom je zastupljena u proizvodnji laserske optike, ali se koristi i u proizvodnji katodnih cevi, različitih displeja, scintilatora i dr. U IC oblasti javljaju se emisione linije jona Tm^{3+} na ~800 nm, ali i u oblasti većih talasnih dužina u intervalu od ~1,8 μm do ~2,2 μm , koje primenu nalaze u različitim oblastima medicine, slično kao na primeru kombinacije Yb^{3+}/Ho^{3+} . Energetski dijagram jona Tm^{3+} sa njegovim karakterističnim elektronskim prelazima, prikazan je na Slici 2.19. [93–96].



Slika 2.19. Energetski dijagram jona Tm^{3+} i njegovi karakteristični prelazi [94]

2.8. Pojam „up“ i „down“ konverzije i njihovi mehanizmi

Na osnovu različitih mehanizama nastanka luminescencije (prikazanih na Slici 2.20.), razlikujemo dva procesa: „down“-konverziju i „up“-konverziju. Za samu pojavu luminescentne emisije odgovorni su joni RZ, koji se u vidu aktivatora i senzitera u malim količinama ugrađuju u kristalnu rešetku matrice [68,86,97].



Slika 2.20. Mehanizmi „down“-konvertorskog i „up“-konvertorskog procesa

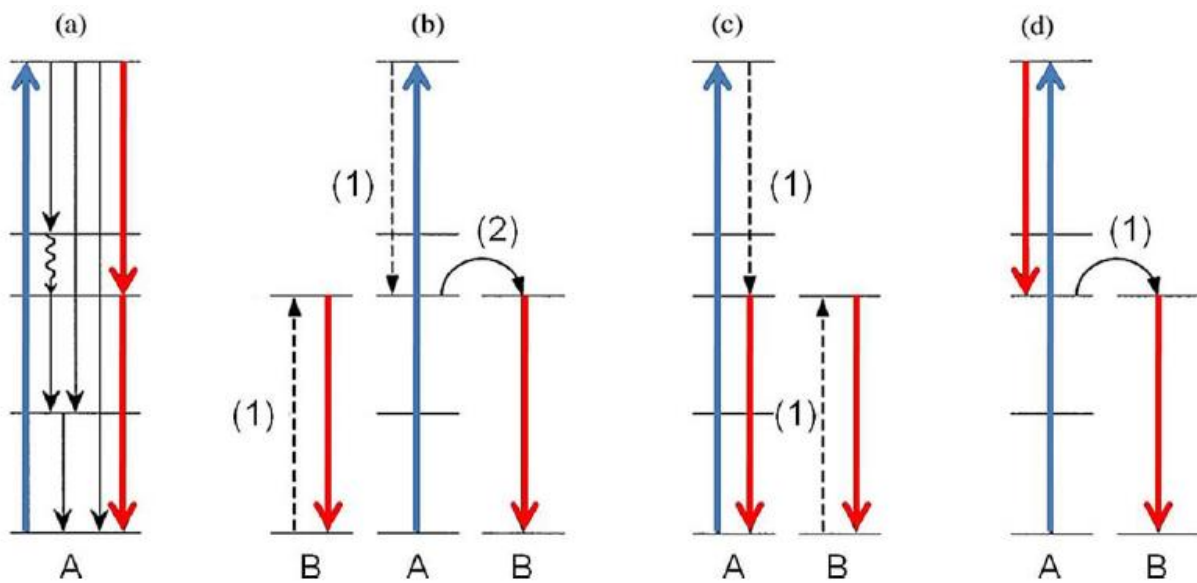
2.8.1. „Down“-konverzija

Kada materijal apsorbuje fotone više energije (niže talasne dužine), a emituje fotone niže energije (više talasne dužine), onda je reč o „down“-konverziji (Stoksova emisija). Kod ovog procesa dolazi do pretvaranja svetlosti koja pripada UV spektralnoj oblasti u svetlost vidljive ili IC oblasti [68,86].

Mehanizmi Stoksove emisije prvo su bili ispitivani na pojedinačnim jonima retkih zemalja, kao što su Tm^{3+} and Gd^{3+} . Kasnije su krenula istraživanja na kombinacijama parova jona, kao što su Gd^{3+} - Eu^{3+} , Pr^{3+} - Yb^{3+} , Tb^{3+} - Yb^{3+} i drugi. Kod ovih sistema, jedan jon ima ulogu „donora“ koji apsorbuje foton upadnog zračenja, pobuđuje se a zatim prebacuje energiju drugom jonu koji ima ulogu „akceptora“ [98].

Dekster je prvi otkrio pojavu „down“-konverzije još pedesetih godina prošlog veka, i objasnio da ona podrazumeva proces prenosa energije koji se može desiti unutar jednog jona ili

između dve različite vrste jona [99]. Na Slici 2.21. prikazani su mogući mehanizmi prema kojima dolazi do Stoksove emisije, gde je plavom strelicom predstavljena apsorpcija/eksцитacija a crvenom emisija fotona. Mehanizam „down“-konverzije koji se odigrava kod jednog jona (A) kada se emituju dva fotona, prikazan je na Slici 2.21. (a). Svaki od ova dva emitovana fotona ima energiju koja ima vrednost polovine energije apsorbovanog fotona (engl. *Quantum cutting*). S obzirom na to da se relaksacija dešava velikim brojem kaskadnih prelaza, ovaj mehanizam poznat je i kao „kaskadni“ mehanizam. Mana ovog mehanizma je što može doći do gubitka energije, pa se zbog toga, kao zadovoljavajuće rešenje, uvodi i drugi jon [100,101].



Slika 2.21. Mehhanizmi Stoksove emisije [100]

„Down“-konverzija u sistemu sa dva jona (joni A i B) može da se odvija prema tri različita mehanizma. Prvi mehanizam podrazumeva istovremeni prenos energije sa jednog jona na dva druga jona i prikazan je na Slici 2.21. (b). Ovde se dešava međurelaksacija (engl. *Cross-relaxation*, CR) (1) i energetski transfer (engl. *Energy transfer*, ET) (2) sa jednog jona na drugi, a zatim i luminescentna emisija sa drugog jona. U slučaju kod drugog mehanizma imamo energetski transfer između dva jona nakon koga sledi emisija sa oba jona, što se može videti na Slici 2.21. (c). Treći mehanizam, koji je predstavljen na Slici 2.21. (d), podrazumeva međurelaksaciju i emisiju fotona sa oba jona [100,101].

2.8.2. „Up“-konverzija

Ukoliko materijal apsorbira dva ili više fotona niže energije (više talasne dužine) a emituje fotone više energije (niže talasne dužine), onda je reč o „up“-konverziji (anti-Stoksova emisija). Kod ovog procesa dolazi do pretvaranja svetlosti koja pripada IC oblasti elektromagnetnog spektra u svetlost vidljive oblasti spektra [68,86].

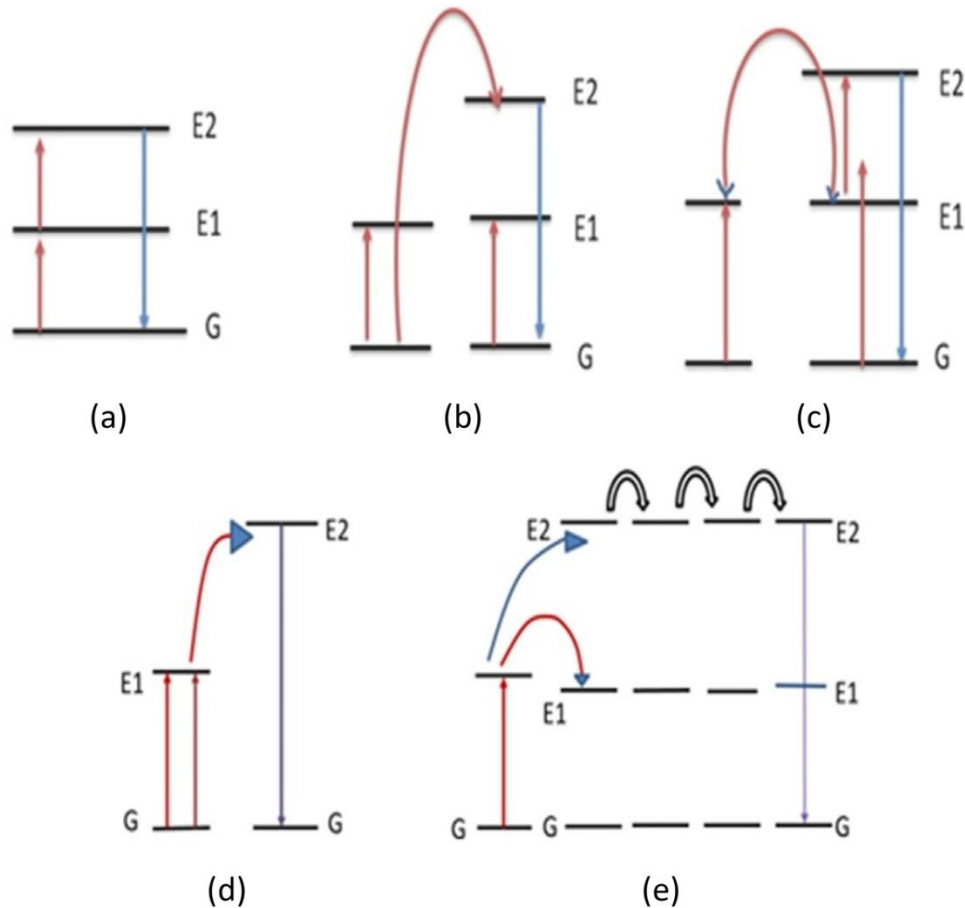
Otkriće „up“-konverzije vezuje se za Blumbergena i njegova istraživanja s kraja pedesetih godina prošlog veka, koja su deceniju kasnije produbili Auzel, Ovsjankin i Feofilov. Brzim razvojem tehnologije, napravljeni su nanostrukturni „up“-konvertorski materijali koji su fotostabilni, emituju više boja, imaju oštre emisijske linije i mogu se koristiti u biološkim sistemima, pa su svoju ogromnu primenu našli u biomedicini. Joni Er^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+} pokazali su se kao najbolji emiteri, međutim, zbog slabije pobude, neophodno je uneti drugi jon/senziter koji omogućava povećanje efikasnosti apsorpcije upadnog zračenja, a to su uglavnom joni Yb^{3+} [102].

Postoji više mehanizama anti-Stoksove emisije koji su prikazani na Slici 2.22.: (a) apsorpcija ekscitovanog nivoa (engl. *Excited state absorption*, ESA), (b) „up“-konverzija prenosom energije (engl. *Energy transfer upconversion*, ETU), (c) lavina fotona (engl. *Photon avalanche*, PA), (d) kooperativna „up“-konverzija (engl. *Cooperative upconversion*, CUC) i (e) energetski migraciono premošćena „up“-konverzija (engl. *Energy migration-mediated upconversion*, EMU). Plave strelice koje se kreću naniže predstavljaju anti-Stoksovu emisiju, crvene prave strelice koje idu naviše predstavljaju apsorpciju, dok preostale strelice predstavljaju transfer energije ili relaksaciju [103].

ESA mehanizam podrazumeva postojanje samo jednog jona, koji se pobuđuje nakon sukcesivne apsorpcije dva ili više fotona, a nakon toga sledi radijativna relaksacija do osnovnog nivoa, tj. emisija (Slika 2.22. (a)). Kod ovog mehanizma dešava se višestruka apsorpcija upadnih fotona, pa tako, nakon apsorpcije prvog fotona dolazi do pobuđivanja intermedijernog nivoa (E1) (engl. *Ground state absorption*, GSA), a potom, nakon apsorpcije drugog fotona, dolazi do ekscitacije sa već pobuđenog stanja do višeg pobuđenog nivoa (E2), sa koga dolazi do emisije fotona veće energije, prilikom povratka na osnovni nivo (G). Efikasnost ovog mehanizma je vrlo niska, a on se uglavnom javlja kod materijala koji sadrže vrlo malu koncentraciju dopiranih jona [102,104].

ETU mehanizam prikazan je na Slici 2.22. (b) i jedan je od najefikasnijih „up“-konverzionih mehanizama. U većini slučajeva javlja se kod materijala koji sadrže jone dopanta u većoj koncentraciji. Ovaj mehanizam obuhvata apsorpciju dva upadna fotona i transfer energije sa jednog

jona na drugi, nakon čega dolazi do luminescentne emisije. Uglavnom jedna vrsta jona apsorbuje većinu upadnih fotona, dok drugi jon služi kao emiter, kao što je na primer slučaj kod sistema dopiranih jonima Yb^{3+} i Er^{3+} [102,104].



Slika 2.22. Mehanizmi anti-Stoksove emisije [103]

PA mehanizam je jedan od poslednjih otkrivenih, a samim tim i manje izučavanih od svih „up“-konverzionih mehanizama do sada. Njegova šema prikazana je na Slici 2.22. (c). Dešava se kada je gustina snage izvora pobuđivanja povećana u odnosu na graničnu/kritičnu vrednost (engl. *Pump threshold*), i sastoji se od kombinacije GSA, ESA i CR procesa. Suština ovog mehanizma jeste u tome da se posredstvom intermedijernog pobuđenog nivoa konstantno stvaraju novi fotoni, pa je intenzitet ovakve emisije veoma visok. Na početku ovog mehanizma jedan jon se pobuđuje GSA, a potom ESA procesom, nakon čega sledi CR korak prilikom koga dolazi do populacije intermedijernog nivoa kod drugog jona. Da bi se lavina fotona uopšte dogodila, verovatnoća prenosa energije CR korakom mora biti veća od brzine relaksacije sa pobuđenog nivoa (sa koga se dešava emisija) do nivoa koji se nalaze ispod intermedijernog [102,104].

CUC mehanizam predstavljen je na Slici 2.22. (d). U ovom slučaju, prvo dolazi do apsorpcije upadnih fotona i ekscitacije dva jona (koji mogu i ne moraju biti iste vrste). Zatim, energije ta dva pobuđena jona se sabiraju, pa se ona prenosi na sledeći jon, koji se na taj način pobuđuje, a njegovom radijativnom relaksacijom do osnovnog nivoa dobijamo vrlo efikasnu luminescentnu emisiju [102,104].

EMU mehanizam razvili su i predstavili Vang i saradnici tokom proučavanja jezgro-omotač nanočestica (engl. *Core-shell*) $\text{NaGdF}_4:\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}@/\text{NaGdF}_4:\text{Ln}^{3+}$, dopiranih različitim jonima retkih zemalja (Ln^{3+} : Eu^{3+} , Tb^{3+} , Dy^{3+} i Sm^{3+}) [105]. Ovaj mehanizam podrazumeva prisustvo četiri različita jona, gde svaki od njih ima svoju specifičnu funkciju. Prvi jon je senziter i on se pobuđuje apsorpcijom energije upadnog fotona. Energija pobuđenog senzitera prenosi se dalje na drugi jon – akumulator, sa koga energija zatim prelazi na treći jon – migrator. Nakon toga, energija se sa pobuđenog stanja migratora prenosi na četvrti jon – aktivator, koj na taj način biva pobuđen. Na kraju, relaksacijom sa pobuđenog nivoa aktivatora na njegov osnovni nivo, emituje se foton u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra. Šema ovog mehanizma koja se zasniva na prenosu energije migracijom, prikazana je na Slici 2.22. (e) [102,106].

2.9. Fotokataliza, osnovni principi

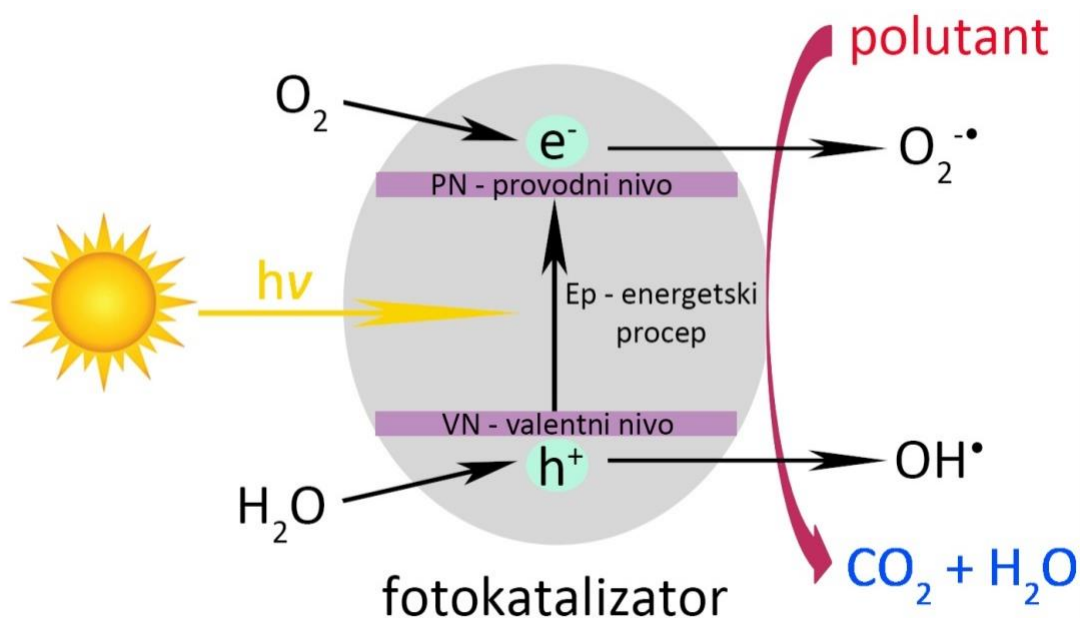
Pojmove „fotokataliza“ i „fotokatalizator“ prvi je uveo Plotnikov 1910. godine u svojoj knjizi o fotohemiji. Fotokataliza se definiše kao promena brzine reakcije pod dejstvom svetlosti u prisustvu supstanci koje se nazivaju katalizatori. Može se koristiti u različite svrhe: za razgradnju organskih polutanata, razdvajanje vode, redukciju CO_2 i dr. Najčešće se koristi u procesima prečišćavanja voda od različitih polutanata (npr. organski polutanti kao što su boje, pesticidi, lekovi i dr.). Cilj ovog procesa je da se od molekula koji je toksičan za životnu sredinu, dobiju potpuno netoksični produkti (CO_2 i H_2O) [107–109].

Katalizatori koji se u ovim reakcijama koriste nazivaju se fotokatalizatori, jer svoju funkciju odvijanja/ubrzavanja procesa degradacije ispunjavaju tek nakon aktivacije pod dejstvom svetlosti. U zavisnosti od materijala koji se koristi kao fotokatalizator i njegovih optičkih karakteristika (kao što je energetska procepa), određuje se talasna dužina svetlosti koja će se tokom procesa koristiti. Fotokatalizatori mogu biti različiti poluprovodnički materijali, kao što su sulfidi, nitridi i selenidi, ali se najčešće koriste oksidi [107–109].

Svaki fotokatalizator, pored toga što treba biti jeftin i lak za proizvodnju i upotrebu, mora da ispunjava određene osnovne uslove kako bi uopšte mogao da se koristi u fotokatalitičkim reakcijama, a to su:

1. Da ima efikasnu moć apsorpcije svetlosti (idealno u vidljivoj oblasti),
2. Da ima visoku fotokatalitičku aktivnost,
3. Da bude stabilan pod dejstvom svetlosti (da nema tzv. fotokorozije) [110].

Kada se površina fotokatalizatora izloži dejstvu fotona, čija je energija jednaka ili veća od energetskeg procepa (E_p) tog materijala, dolazi do prelaska elektrona (e^-) iz valentnog (engl. *Valence band*, VN) u provodni nivo/zonu (engl. *Conduction band*, PN), a paralelno sa time, dolazi do stvaranja šupljina (h^+) u valentnoj zoni. Fotogenerisani par e^-/h^+ sada može da migrira do same površine gde se dešava interakcija elektrona sa adsorbovanim molekulima O_2 , i interakcija šupljina sa adsorbovanim molekulima H_2O , nakon čega se stvaraju reaktivne vrste ($O_2^{\cdot-}$ i OH^{\cdot} , respektivno), koje dalje omogućavaju odigravanje fotokatalitičke reakcije razgradnje polutanata. Druga situacija koja se može još desiti, jeste da dođe do rekombinacije para e^-/h^+ tj. povratka sistema u početno/osnovno stanje, što nije poželjno jer u tom slučaju neće doći do reakcije fotokatalize. Na Slici 2.23. prikazana je opšta šema fotokatalitičkog procesa [111–113].



Slika 2.23. Opšta šema fotokatalitičkog procesa

Imajući u vidu konstantno uvećanje problema ispuštanja toksičnih hemikalija u vodene sisteme, zagađenje istih predstavlja imperativ kod unapređenja tehnologija koje se bave njihovim prečišćavanjem. Korišćenje fotokatalize kao metode za uklanjanje polutanata iz vodenih sistema dalo je obećavajuće rezultate, pa se zbog toga konstantno vrše istraživanja u cilju optimizacije fotokatalitičkih reakcija. Postoji mnogo faktora koji mogu da utiču na poboljšanje efikasnosti fotokatalitičkog procesa, pri čemu se neki odnose na korigovanje reakcionih parametara (kao što su količina fotokatalizatora, koncentracija polutanta, pH vrednost radnog rastvora, temperatura i dužina procesa, izbor svetlosnog izvora), dok se drugi odnose na izmene u karakteristikama samog fotokatalizatora (veličina i morfologija čestica, hemijski sastav, izbor i udeo dopanta i/ili kombinacije različitih dopanata, površinske modifikacije) [114–116].

Ugradnja jona retkih zemalja pokazala se kao dobro rešenje za poboljšanje fotokatalitičke aktivnosti materijala. Pretpostavlja se da se joni retkih zemalja ponašaju kao akceptori elektrona pa samim tim sprečavaju da dođe do rekombinacije para e^-/h^+ . Taj se elektron može otpustiti i reagovati sa površinski adsorbovanim molekulom kiseonika, što dovodi do stvaranja reaktivnih vrsta koje vrše degradaciju polutanta. Takođe, pokazano je da dopiranje jonima retkih zemalja povećava broj kiseoničnih vakancija koje imaju benefitnu ulogu i povećavaju efikasnost fotokatalize. Pored toga, ugradnja jona retkih zemalja može da utiče na smanjenje energetskog procepa, što omogućava dobijanje materijala koji imaju sposobnost da apsorbuju svetlost u vidljivoj oblasti elektromagnetnog spektra [117–124].

2.9.2. Korelacija fotokatalize i fotoluminescencije

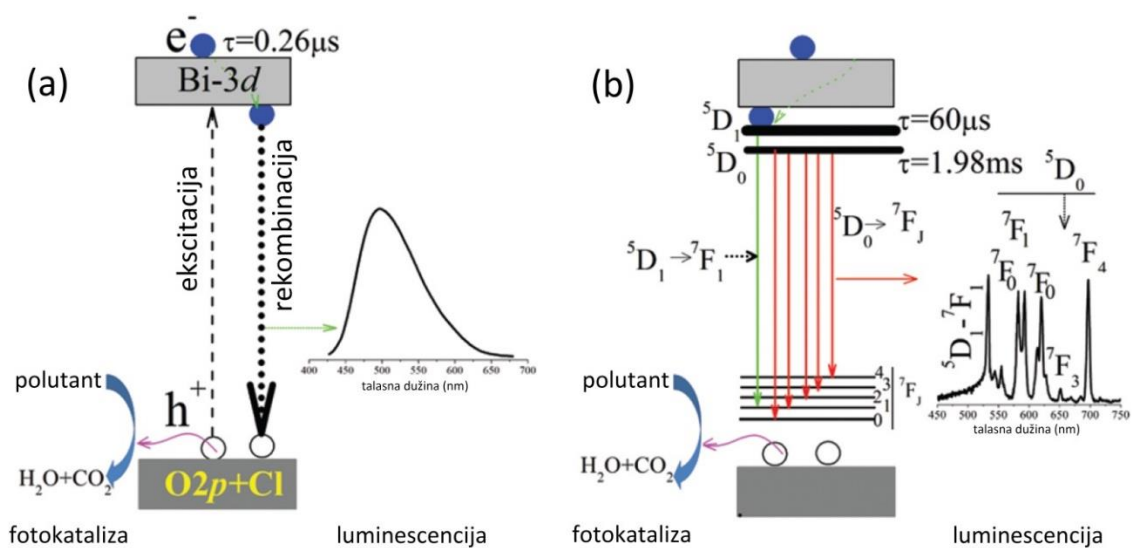
Kada se kao fotokatalizator koristi materijal koji poseduje luminescentna svojstva, onda analiza samog procesa postaje komplikovana. Naime, u prethodnim poglavljima objašnjeno je da luminescencija predstavlja emisiju fotona prilikom povratka elektrona iz pobuđenog u osnovno stanje, što zapravo predstavlja maločas spomenuti proces rekombinacije (videti poglavlje 2.9.). Stoga, očekivano bi bilo da materijal koji ima intenzivniju luminescentnu emisiju pokazuje slabiju fotokatalitičku aktivnost (usled zastupljenije rekombinacije). Drugim rečima, fotokataliza i fotoluminescencija predstavljaju dva kompetitivna procesa. Rezultati pojedinih autora u saglasnosti su sa ovom tvrdnjom da materijali koji poseduju dobra luminescentna svojstva ne mogu biti dobri fotokatalizatori [125–129].

Međutim, postoji još faktora koji se moraju uzeti u obzir kada se diskutuje o ovoj temi, kao što su razni defekti u matrici, prisustvo nečistoća/dopanata, kiseonične vakancije, OH^- grupe na

površini materijala i dr. [130]. Pored toga, uticaj medijuma u kome se reakcija odvija, konkretnije, uticaj molekula vode takođe može imati uticaj na fotokatalitičku efikasnost. Kako se zna da voda izaziva gašenje luminescentne emisije, povezivanje ovog uticaja sa fotokatalitičkim svojstvima materijala ukazuje na moguću vezu između ove dve pojave [131].

Distribucija jona, koji ima ulogu luminescentnog centra, odnosno, njegovo manje ili veće prisustvo u unutrašnjosti ili po površini materijala, određuje intenzitet luminescencije kao i fotokatalitičku aktivnost. Vej i saradnici su ispitivali raspodelu jona Eu^{3+} u celoj zapremini, kao i na površini čestica BiVO_4 , utvrdivši da sa povećanjem koncentracije jona Eu^{3+} u unutrašnjosti materijala dolazi do povećanja intenziteta luminescentne emisije, dok se fotokatalitička aktivnost smanjuje. Međutim, kako se koncentracija jona Eu^{3+} na površini povećavala, dešavalo se da se i intenzitet luminescentne emisije i fotokatalitička aktivnost pojačavaju [132].

Uzevši u razmatranje navedene uticaje, u naučnoj literaturi se mogu naći rezultati koji ukazuju na mogućnost da materijali koji poseduju dobra luminescentna svojstva, mogu ispoljiti i dobru fotokatalitičku efikasnost [130,133–136]. Na primer, grupa naučnika ispitivala je uticaj dopiranja jona Eu^{3+} na luminescentne i fotokatalitičke osobine $(\text{Bi}_3\text{Li})\text{O}_4\text{Cl}_2$. Oni su ustanovili da dopiranje europijumom dovodi do stvaranja međunivoa unutar energetskog procepa, koji povećavaju fotokatalitičku efikasnost tako što produžavaju vreme života elektrona u pobuđenom stanju i usporavaju rekombinaciju. Na Slici 2.24. prikazan je primer paralelnog odvijanja procesa luminescencije i fotokatalize u česticama $(\text{Bi}_3\text{Li})\text{O}_4\text{Cl}_2$ kada nisu i kada jesu dopirane jonima Eu^{3+} [135].



Slika 2.24. Mehанизmi paralelnih procesa luminescencije i fotokatalize u česticama $(\text{Bi}_3\text{Li})\text{O}_4\text{Cl}_2$ (a) i $(\text{Bi}_3\text{Li})\text{O}_4\text{Cl}_2$ dopiranim jonima Eu^{3+} (b) [135]

Druga grupa autora ispitivala je uticaj dopiranja jonima Dy^{3+} na fotokatalitičku aktivnost i luminescentna svojstva $MgNb_2O_6$. Oni su ustanovili da porast intenziteta luminescentne emisije, nakon dopiranja različitim koncentracijama jona Dy^{3+} , prati porast efikasnosti reakcije fotokatalize. Kao glavni razlozi koji objašnjavaju dobijene rezultate navode se: smanjenje energetskog procepa materijala, značajno bolje teksturalne osobine i smanjena rekombinacija fotogenerisanog para e^-/h^+ [134].

Ispitivanje međusobnog uticaja luminescentnih i fotokatalitičkih osobina otvara nove mogućnosti ka budućim sintezama novih multifunkcionalnih nanostrukturnih materijala. Korelacija između ova dva procesa bila je jedno od pitanja kojima je posvećen deo istraživanja ove doktorske disertacije.

2.9.3. Tekstilne boje kao model polutanti

Tekstilne boje su jedna od zastupljenijih grupa polutanata koja se u životnoj sredini javlja, jer boje vrlo često mogu dospeti u reke i jezera, kao efluenti industrijskih otpadnih voda. Ovo predstavlja ozbiljan problem koji može nepovratno da ugrozi vodene ekosisteme, i zahteva neprestanu posvećenost izučavanju metoda prečišćavanja otpadnih voda, sa ciljem očuvanja zdrave životne sredine, koja je od krucijalnog značaja. Fotokataliza predstavlja jedno od mogućih rešenja, jer predstavlja metodu koja se poslednjih godina sve više usavršava i daje vrlo obećavajuće rezultate [137–141].

2.9.3.1. Rodamin B

Rodamin B (može se naći, ali ređe, i pod nazivima Rodamin 610, Pigment violet 1, Osnovna violet 10) je heterociklično aromatično jedinjenje koje spada u katjonske ksantenske boje. U normalnim uslovima (sobna temperatura i atmosferski pritisak) RB je kristalno jedinjenje u vidu zeleno-ljubičastog praha. Dobro se rastvara u vodi, a vodeni rastvor je roze boje (što se može videti na Slici 2.25. gde je prikazan rastvor RB koncentracije 3 ppm), a poseduje i fluorescentna svojstva. Osnovni podaci o boji RB predstavljeni su u Tabeli 2.6. [142–144].



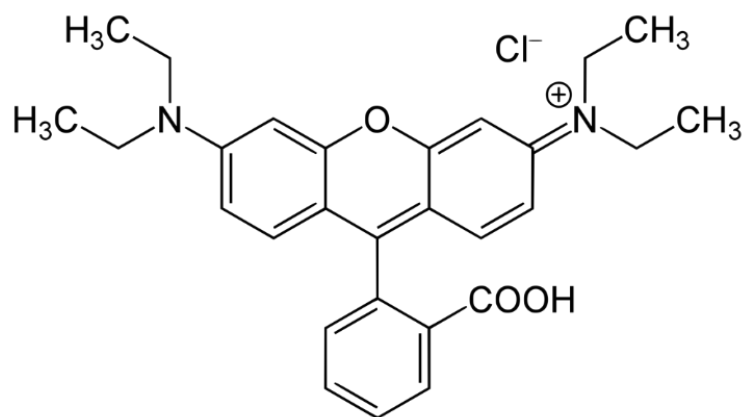
Slika 2.25. Rastvor boje Rodamin B

Tabela 2.6. Osobine boje Rodamin b

<i>Naziv</i>	<i>Rodamin B</i>
<i>Molekulska formula</i>	$C_{28}H_{31}ClN_2O_3$
<i>IUPAC naziv</i>	09-(2-karboksifenil)-6-(dietilamino)-N,N-dietil-3H-ksanten-3-iminium hlorid
<i>Relativna molekulska masa (g/mol)</i>	479,01
<i>CAS broj</i>	81-88-9
<i>C.I. broj</i>	45170

RB se uglavnom koristi za bojenje pamuka, bambusa, trave i kože, kao i u proizvodnji olovaka i mastila. Koristi se, takođe, u kozmetici, kod bioloških ispitivanja, kao i za proizvodnju herbicida, zbog čega lako dospeva u vode kao zagađujuća materija. U nekim zemljama RB se koristi u prehrambenoj industriji u proizvodnji čilija i slatkiša. Ovo može biti izuzetno opasno, imajući u vidu da je ova boja u većim količinama toksična i kancerogena [142–144].

Ukoliko se u prekomernim količinama unosi u organizam može da izazove probleme sa disanjem, nekrozu tkiva, probleme sa reproduktivnim organima i probleme sa vidom. U nekim slučajevima, RB može da izazove i genetske mutacije kod životinja koje žive u zagađenim vodama, pa čak i kod ljudi. Struktura boje RB prikazana je na Slici 2.26. [142–144].



Slika 2.26. Struktura boje Rodamin B

2.9.3.2. Metilen plavo

Metilen plavo (poznato i pod nazivima Metilensko plavo, Osnovna plava 9) je heterociklično aromatično jedinjenje, koje spada u katjonske tiazinske boje. To je prah zelene boje koji se odlično rastvara u vodi, a vodeni rastvor je plave boje (što se može videti na Slici 2.27. gde je prikazan rastvor MP koncentracije 3 ppm) [145–147].



Slika 2.27. Rastvor boje Metilen plavo

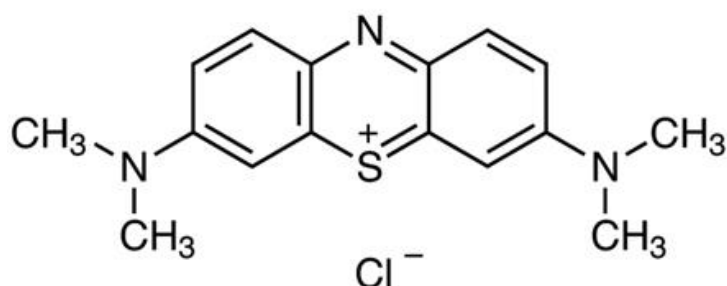
Ova boja se koristi najviše u tekstilnoj industriji za bojenje svile, vune i pamuka, zatim kao redoks indikator u hemijskim reakcijama, u farmaceutskoj industriji, u medicini za dijagnostiku, u terapiji protiv anemije i malarije, infekcije kod urinarnog trakta, psorijaze, kod hemoterapije i dr.

Postoje rezultati koji tvrde da MP pomaže u borbi protiv Alchajmerove bolesti. Osnovni podaci o boji MP predstavljeni su u Tabeli 2.7. [145–147].

Tabela 2.7. Osobine boje Metilen plavo

<i>Naziv</i>	<i>Metilen plavo</i>
<i>Molekulska formula</i>	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S
<i>IUPAC naziv</i>	3,7-bis(dimetilamino)-fenotiazin-hlorid-tetra-metiltionin hlorid
<i>Relativna molekulska masa (g/mol)</i>	319,85
<i>CAS broj</i>	61-73-4
<i>C.I. broj</i>	52015

Međutim, ukoliko se u većoj količini unese u organizam, ova boja može ispoljiti toksične i kancerogene efekte. Trovanje MP može da izazove mučnine, glavobolje, otežano disanje, preterano znojenje, vrtoglavicu, dezorijentisanost, methemoglobinemiju, slepilo, digestivne i mentalne poremećaje, cijanozu, gastritis, nekrozu tkiva i dr. Zbog ovoga je od izuzetnog značaja usavršavanje procesa koji u potpunosti uklanja MP iz otpadnih voda. Na Slici 2.28. prikazana je struktura boje MP. Ova boja je jedna od najčešće korišćenih kao model polutanta za ispitivanje u fotokatalitičkim procesima [145–147].



Slika 2.28. Struktura boje Metilen plavo

3. Eksperimentalni deo

3.1. Predmet i ciljevi naučnog istraživanja

Predmet ove doktorske disertacije je ispitivanje novog materijala, mešovitog oksida stroncijuma i gadolinijuma koji je dopiran jonima retkih zemalja. Materijal u formi praha sintetisan je modifikovanom metodom sagorevanja u prostorijama Laboratorije za atomsku fiziku Instituta za nuklearne nauke „Vinča“. Urađena je celokupna fizičko-hemijska karakterizacija materijala, u okviru koje je izvršeno i ispitivanje luminescentnih svojstava. Degradacija polutanata (organskih boja) u vodenim model sistemima pod uticajem simulirane sunčeve svetlosti odabrana je za ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti prahova.

Ciljevi ovog istraživačkog rada su:

- Optimizacija metode za sintezu materijala u vidu praha modifikovanom metodom sagorevanja pomoću limunske kiseline i glicina,
- Određivanje strukturnih, morfoloških, hemijskih, površinskih i optičkih karakteristika sintetisanog praha,
- Ispitivanje luminescentnih svojstava materijala kao „down“-konvertorskih (konvertuju UV zračenje u vidljivu svetlost) i „up“-konvertorskih sistema (konvertuju IC zračenje u vidljivu svetlost),
- Analiziranje uticaja različitih dopanata, kao i različitih odnosa dopanata na ispitivane karakteristike materijala,
- Utvrđivanje i optimizacija procesnih parametara u reakcijama degradacije odabranih boja (MP i RB) radi postizanja većeg efekta razgradnje.

3.2. Postupak sinteze materijala metodom sagorevanja

Prilikom sinteze serije uzoraka, kao i prilikom procesa fotokatalize, korišćene su sledeće hemikalije, čije su formule, proizvođači, kao i stepen čistoće prikazani u Tabeli 3.1.

Tabela 3.1. Hemikalije korišćene u eksperimentalnom radu

<i>Naziv hemikalije</i>	<i>Hemijska formula</i>	<i>Proizvođač</i>	<i>Čistoća</i>
<i>Stroncijum-nitrat</i>	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$	Puratonic	99,9965%
<i>Gadolijum-nitrat heksahidrat</i>	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99,9%
<i>Disprozijum-nitrat pentahidrat</i>	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99,9%
<i>Samarijum-nitrat heksahidrat</i>	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9%
<i>Iterbijum-nitrat pentahidrat</i>	$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9%
<i>Erbijum-nitrat pentahidrat</i>	$\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Acros Organics	99,9%
<i>Holmijum-nitrat heksahidrat</i>	$\text{Ho}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9%
<i>Tulijum-nitrat pentahidrat</i>	$\text{Tm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Sigma Aldrich	99,9%
<i>Limunska kiselina</i>	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Kemika	99%
<i>Glicin</i>	$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2$	Kemika	99,5%
<i>Rodamin B</i>	$\text{C}_{28}\text{H}_{31}\text{ClN}_2\text{O}_3$	Merck	99,8%
<i>Metilen plavo</i>	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$	Fisher chemicals	>95%

Materijal na bazi mešovito oksida stroncijuma i gadolinijuma, molekulske formule SrGd_2O_4 , dopiran jonima retkih zemalja, sintetisan je modifikovanom metodom sagorevanja. U slučaju sistema sa jednim dopantom („down“-konvertori), pripremljeni su uzorci sa sledećim koncentracijama dopanata:

- $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}^{3+}$, (koncentracije Dy^{3+} su bile: 1, 3, 5 i 7 at %),
- $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Sm}^{3+}$, (koncentracije Sm^{3+} su bile: 0,25, 0,5, 1 i 2 at %),

Kada su u pitanju sistemi sa dva dopanta („up“-konvertori), za sva tri ispitivana sistema sintetisana su po tri seta uzoraka sa različitim odnosima dopanata, pri čemu je koncentracija senzitera Yb^{3+} bila promenljiva, dok je koncentracija aktivatora (Er^{3+} , Ho^{3+} i Tm^{3+}), odnosno drugog dopanta uvek bila konstantna.

- $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$, (koncentracija Er^{3+} je bila konstantna od 0,5 at % dok je koncentracija Yb^{3+} bila 1, 2,5 i 5 at %, pa je međusobni odnos Yb/Er iznosio 2, 5 i 10, respektivno),
- $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$, (koncentracija Ho^{3+} je bila konstantna od 1 at % dok je koncentracija Yb^{3+} bila 2, 4 i 6 at %, pa je međusobni odnos Yb/Ho iznosio 2, 4 i 6, respektivno) i
- $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$, (koncentracija Tm^{3+} je bila konstantna od 1 at % dok je koncentracija Yb^{3+} bila 2, 4 i 6 at %, pa je međusobni odnos Yb/Tm iznosio 2, 4 i 6, respektivno).

Na osnovu unapred definisane/ciljane koncentracije dopanata, određene su molekulske formule svakog uzorka na osnovu kojih je stehiometrijski preračunata masa svake pojedinačne hemikalije koja će biti potrebna u postupku sinteze. Potrebna masa limunske kiseline dobija se iz sledećeg odnosa:

$$\text{Limunska kiselina} : \text{metalni jon} = 2 : 1$$

Sledeće je potrebno preračunati masu glicina koji se koristi kao gorivo, a to se radi preko sledeće jednačine:

$$m(\text{glicin}) = \frac{\text{oksidacioni elementi (nirati)}}{\text{redukcionni elementi (gorivo)}} \quad (3.1.)$$

Sve izračunate vrednosti masa polaznih hemikalija potrebnih za sintezu 1 g finalnog uzorka prikazane su u Tabelama 3.2. – 3.5.

Tabela 3.2. Proračunate mase polaznih hemikalija za dobijanje SrGd_2O_4 dopiranog različitim koncentracijama Dy^{3+} i Sm^{3+} jona

	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_3$ (g)	Limunska kiselina – čaha 1 (g)	$\text{Gd}(\text{NO}_3)_3$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ $\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ $\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Limunska kiselina – čaha 2 (g)	Glicin (g)
1 at % Dy	0,465	0,882	1,876	0,0146		1,764	1
3 at % Dy	0,465	0,882	1,838	0,0439		1,764	1
5 at % Dy	0,465	0,882	1,801	0,0732		1,764	1
7 at % Dy	0,465	0,882	1,763	0,1020		1,764	1
0,25 at % Sm	0,465	0,882	1,980		0,0046	1,764	1
0,5 at % Sm	0,465	0,882	1,886		0,0093	1,764	1
1 at % Sm	0,465	0,882	1,876		0,0180	1,764	1
2 at % Sm	0,465	0,882	1,857		0,0370	1,764	1

Tabela 3.3. Proračunate mase polaznih hemikalija za dobijanje SrGd₂O₄ dopiranog konstantnom koncentracijom Er³⁺ jona i različitim koncentracijama Yb³⁺ jona

	<i>Sr(NO₃)₃</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 1 (g)</i>	<i>Gd(NO₃)₃</i> <i>· 6H₂O</i> (g)	<i>Yb(NO₃)₃</i> <i>· 5H₂O</i> (g)	<i>Er(NO₃)₃</i> <i>· 5H₂O</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 2 (g)</i>	<i>Glicin</i> (g)
<i>1 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,867	0,0188	0,0097	1,764	1
<i>2,5 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,838	0,0471	0,0097	1,764	1
<i>5 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,791	0,0943	0,0097	1,764	1

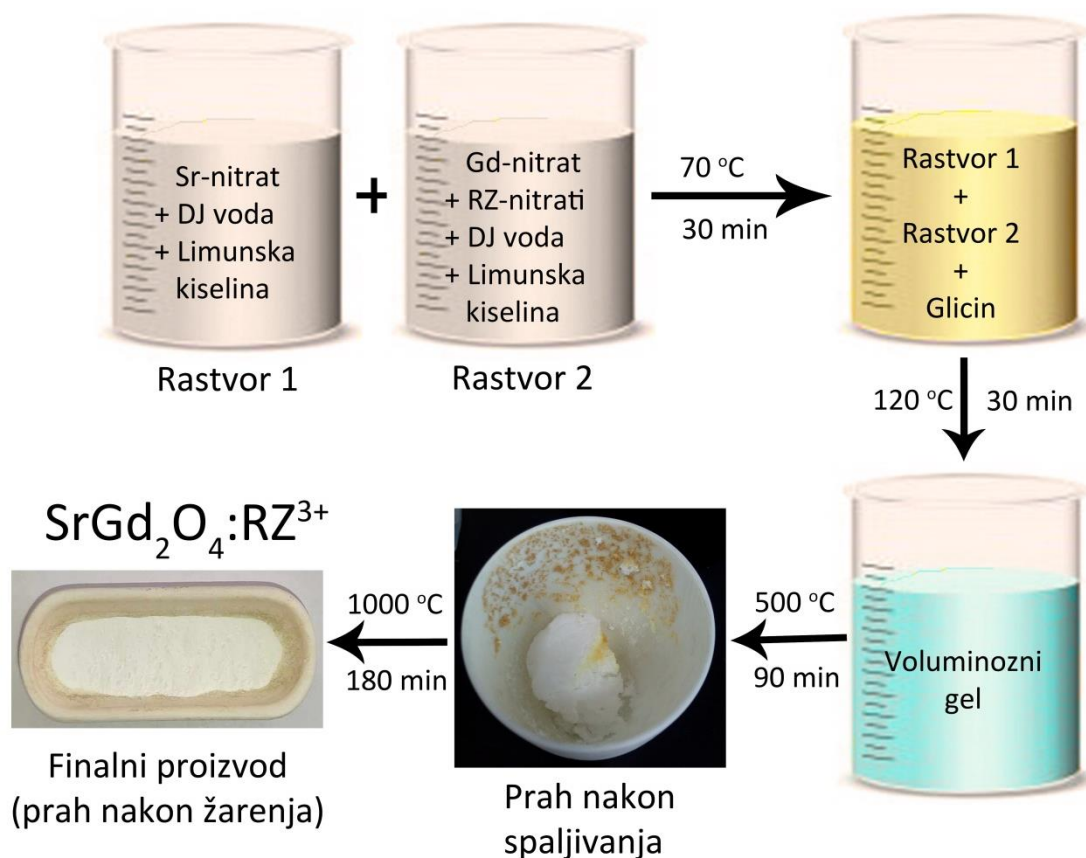
Tabela 3.4. Proračunate mase polaznih hemikalija za dobijanje SrGd₂O₄ dopiranog konstantnom koncentracijom Ho³⁺ jona i različitim koncentracijama Yb³⁺ jona

	<i>Sr(NO₃)₃</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 1 (g)</i>	<i>Gd(NO₃)₃</i> <i>· 6H₂O</i> (g)	<i>Yb(NO₃)₃</i> <i>· 5H₂O</i> (g)	<i>Ho(NO₃)₃</i> <i>· 6H₂O</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 2 (g)</i>	<i>Glicin</i> (g)
<i>2 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,838	0,0377	0,0185	1,764	1
<i>4 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,808	0,0754	0,0185	1,764	1
<i>6 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,763	0,1130	0,0185	1,764	1

Tabela 3.5. Proračunate mase polaznih hemikalija za dobijanje SrGd₂O₄ dopiranog konstantnom koncentracijom Tm³⁺ jona i različitim koncentracijama Yb³⁺ jona

	<i>Sr(NO₃)₃</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 1 (g)</i>	<i>Gd(NO₃)₃</i> <i>· 6H₂O</i> (g)	<i>Yb(NO₃)₃</i> <i>· 5H₂O</i> (g)	<i>Tm(NO₃)₃</i> <i>· 5H₂O</i> (g)	<i>Limunska kiselina –</i> <i>čaha 2 (g)</i>	<i>Glicin</i> (g)
<i>2 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,838	0,0377	0,0194	1,764	1
<i>4 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,808	0,0754	0,0194	1,764	1
<i>6 at % Yb</i>	0,465	0,882	1,763	0,1330	0,0194	1,764	1

Postupak sinteze je sledeći: u jednoj staklenoj čaši odmerena je određena masa stroncijum-nitrata i rastvorena u 10 ml dejonizovane vode (rastvor 1). U drugoj staklenoj čaši izmerene su određene mase nitrata retkih zemalja, i rastvorene u 10 ml dejonizovane vode (rastvor 2). Nakon toga, u oba rastvora dodata je tačno odmerena masa limunske kiseline, pa su čaše postavljene na magnetne mešalice na vremenski period od 30 minuta da se sadržaj dobro rastvori, pri konstantnoj rotaciji i temperaturi od 70 °C. Zatim su rastvori spojeni u jedan koji je ostavljen da se meša na magnetnoj mešalici još 30 minuta, pri istim uslovima. Potom, u rastvor je dodata tačno odmerena količina glicina, temperatura je povećana na 120 °C, a rastvor ostavljen da se meša još 1 sat i 30 minuta, kako bi višak vode ispario i formirao se gel. Posle toga, gel je prebačen u porcelanski lončić za žarenje i spaljivan u peći na 500 °C u vremenskom periodu od 1 sat i 30 minuta, u statičkim uslovima. U poslednjem koraku, dobijeni prah je usitnjen u ahatnom avanu i prebačen u drugi porcelanski lončić, te žaren u peći na 1000 °C u vremenskom periodu od 2 sata i 30 minuta, u statičkim uslovima. Kao krajnji proizvod nakon žarenja, dobijen je beli prah. Ceo proces sinteze sagorevanjem ilustrovan je na Slici 3.1.



Slika 3.1. Šematski prikaz postupka sinteze sagorevanjem

3.3. Metode fizičko-hemijske karakterizacije materijala

3.3.1. Difrakcija X-zraka (XRD)

Ispitivanje strukturnih svojstava sintetisanog materijala rađeno je metodom difrakcije X-zracima (engl. *X-ray diffraction*, XRD), na instrumentu Rigaku Smartlab X-ray difraktometru sa CuK α zračenjem ($\lambda = 0,1540$ nm), pri operacionim uslovima radnog napona i jačine struje 40 kV i 40 mA, respektivno. XRD difraktogrami su snimljeni u opsegu 2θ uglova od 20° do 70° , sa korakom snimanja $0,05^\circ$ i vremenskom konstantom od $2^\circ/\text{min}$. Prosečna veličina kristalita izračunata je primenom Šererove jednačine:

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

gde je: d – veličina zrna kristalne faze (nm), K – Šererova konstanta, tj. dimenzioni faktor čija vrednost može varirati u zavisnosti od prirode ispitivanog materijala, λ – talasna dužina upotrebljenog X-zračenja (nm), β – širina na poluvisini pika najvećeg intenziteta (Rad) i θ – Bragov ugao difrakcije koji se čita na apscisi difraktograma ($^\circ$).

Identifikacija faza kod svih sintetisanih uzoraka izvršena je pomoću kartica koje objavljuje JCPDS (engl. „*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*“) i ICSD (engl. „*Inorganic Crystal Structure Database*“). Utačnjavanje je rađeno u programu FullProf kako bi se dobili podaci o mikrostrukturnim parametrima.

3.3.2. Skenirajuća i transmisiona elektronska mikroskopija sa energetski disperzivnom spektroskopijom (SEM, TEM, EDS)

Morfologija površine materijala ispitivana je metodom skenirajuće elektronske mikroskopije (engl. *Field Emission Scanning Electron Microscopy*, FE-SEM) na uređaju FEI Scios 2, sa maksimalnim radnim naponom od 30 kV. Ovaj mikroskop poseduje mogućnost analize energetski disperzivnom rendgenskom spektroskopijom (engl. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*, EDS), koja je upotrebljena za određivanje hemijskog sastava sintetisanih prahova. Priprema uzoraka za snimanje na mikroskopu vršena je naporavanjem tankog provodnog sloja zlata, pri jačini struje od 30 mA, protoku argona od 3 l/min i pritisku u komori od 800 Pa, tokom 30 s.

Mikrostruktura dobijenih prahova analizirana je pomoću transmisiona elektronske mikroskopije (engl. *Transmission Electron Microscopy*, TEM) na uređaju FEI Talos F200X, pri radnom naponu od 200 kV. Pored konvencionalne TEM analize, za potvrdu faznog sastava i detaljno ispitivanje kristalne strukture uzoraka, korišćena je visoko-rezoluciona transmisiona elektronska mikroskopija (engl. *High Resolution Transmission Electron Microscopy*, HR-TEM), analiza korišćenjem Furijeove transformacije (engl. *Fast Fourier Transformation*, FFT) i metoda elektronske difrakcije sa odabrane površine (engl. *Selected Area Electron Diffraction*, SAED). Skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija tamnog polja (engl. *Scanning Transmission Electron Microscopy – High-angle Annular Dark-field imaging*, STEM/HAADF) u kombinaciji sa EDS metodom, omogućila je ispitivanje elementarnog sastava, kao i analizu prostorne raspodele elemenata u česticama uzorka (tzv. metoda mapiranja uzorka). Priprema uzoraka za TEM analizu vršena je najpre ultrazvučnim dispergovanjem male količine praha u etanolu, a zatim nanošenjem kapi suspenzije na bakarnu mrežicu sa tankim slojem ugljenika, koja je sušena na vazduhu preko noći. Karakteristična međuravanska rastojanja određena su sa reprezentativnih HR-TEM mikrofotografija, korišćenjem ImageJ programa za obradu fotografija [148].

3.3.3. Fotoelektronska spektroskopija X-zraka (XPS)

Analiza površine sintetisanih prahova urađena je metodom fotoelektronske spektroskopije X-zracima (engl. *X-ray Photoelectron Spectroscopy*, XPS) na instrumentu SPECS Systems sa monohromatorom Focus 500 koji ima izvor X-zračenja XP50M, i analizatorom PHOIBOS 100. Za izvođenje merenja korišćen je monohromatski izvor X-zraka Al K α linije (1486,74 eV) pri radnom naponu od 12,5 kV i struji od 32 mA. Problem sa naelektrisanjem uzorka rešavan je neutralizacijom uz pomoć elektronskog topa SPECS FG15/40. Pregledni spektri snimani su u opsegu energija veze od 1400 eV do 0 eV, koristeći konstantnu energiju prolaza elektrona kroz analizator od 40 eV, veličinu koraka od 0,5 eV i vreme akvizicije od 0,2 s, dok su detaljni spektri određenih linija snimani sa energijom od 20 eV, veličinom koraka od 0,1 eV i vremenom akvizicije od 2 s u FAT (konstantna transmisija analizatora) modu.

Pozicije pikova podešavane su u odnosu na referentnu liniju C 1s na 285 eV. Spektri su dobijeni pomoću programa SpecsLab, dok je za analizu podataka korišćen program CasaXPS. Uzorci za analizu pripremani su tako što je mala količina praha utisnuta na bakarnu foliju koja je postavljena na nosač uzorka.

3.3.4. UV-VIS spektrofotometrija

Za ispitivanje optičkih osobina sintetisanih prahova, kao i za praćenje smanjenja koncentracije boja tokom procesa fotokatalize, korišćena je UV-VIS spektrofotometrija na instrumentu UV-2600I spektrofotometru sa integrisanom sferom (Shimadzu).

Reflektanca na prahovima merena je u opsegu od 200 nm do 800 nm za uzorke dopirane sa Dy^{3+} i Sm^{3+} , odnosno u opsegu od 200 nm do 1200 nm za „up”-konvertorske sisteme. Za izračunavanje energije procepa (E_p) korišćena je Kubelka-Munk funkcija za direktne prelaze prema jednačini:

$$F(R) = \frac{(1-R)^2}{2R} \quad (3.3.)$$

gde je R – difuziona reflektanca ispitivanog materijala, na osnovu čije funkcije se iz grafika linearnom ekstrapolacijom prave na x osu očitavaju vrednosti E_p za ispitivani materijal.

Apsorbanca rastvora boja merena je tokom procesa fotokatalitičke razgradnje istih u cilju određivanja promene koncentracije boje tokom vremena. Opseg merenja bio je od 200 nm do 700 nm za boju Rodamin B, odnosno od 200 nm do 800 nm za boju Metilen plavo.

3.3.5. Fluorescentna spektroskopija

Analiza luminescentnih svojstava sintetisanih prahova vršena je u oblasti vidljive svetlosti na sledećim instrumentima:

- Horiba Jobin Yvon Fluorolog FL3-22 fluorescentni spektrometar sa ksenonskom lampom, za merenje luminescencije kod sistema $SrGd_2O_4:Dy^{3+}$. Spektri su mereni nakon pobuđivanja izvorom na talasnoj dužini od 315 nm.
- Spex Fluorolog fluorescentni spektrometar sa ksenonskom lampom, za merenje luminescencije kod sistema $SrGd_2O_4:Sm^{3+}$. Spektri su mereni nakon pobuđivanja izvorom na talasnoj dužini od 407 nm.
- TE-Cooled CCD fluorescentni spektrometar (Edmund Optics) sa laserskim izvorom (laserska dioda BL976-SAG300, Thorlabs), za merenje luminescencije kod sistema $SrGd_2O_4:Yb^{3+},Er^{3+}$; $SrGd_2O_4:Yb^{3+},Ho^{3+}$ i $SrGd_2O_4:Yb^{3+},Tm^{3+}$. Spektri su mereni nakon pobuđivanja laserskim izvorom na talasnoj dužini od 976 nm.

Za svaki uzorak urađen je CIE dijagram hromatičnosti (engl. *Commission International de L' Eclairage*), koristeći komercijalni program GoCIE. Na osnovu podataka iz fotoluminescentnog spektra (talasne dužine i intenziteta) program izračunava X i Y koordinate, koje daju određenu tačku na hromatičnom dijagramu, koja zapravo predstavlja boju posmatranog uzorka.

Kod „up”-konvertorskih sistema je merena zavisnost intenziteta luminescencije od snage korišćenog izvora zračenja na uređaju PM16-22 Thorlabs PowerMeter-u, u cilju određivanja mehanizma nastanka luminescencije (jednofotonski ili višefotonski proces).

Kod istih sistema urađena su i merenja vremena života, koja su očitavana na digitalnom osciloskopu RTB2004 Rohde & Schwarz. Pobuđivanje se u ovom slučaju vrši laserskim impulsima u trajanju od 5 ms uz pomoć eksternog instrumenta Tektronix delay line 7D11. Dobijene krive imale su oblik eksponencijalne funkcije prvog reda što se prikazuje jednačinom:

$$I(t) = I(0) + A \exp\left(\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.4.)$$

gde je $I(t)$ intenzitet emisije u trenutku t , $I(0)$ intenzitet emisije u trenutku $t = 0$ i τ je vreme života. Grafički se prikazuje linearna zavisnost $\log I(t)-t$, koja se izvodi logaritmovanjem dobijenih rezultata, dok se računanjem iz nagiba prave dobijaju vrednosti za vreme života.

Merenje kvantne efikasnosti urađeno je kod „up”-konvertorskih sistema, koristeći integralnu sferu, prečnika 4 inča (Spectralect coating, Labsphere, USA), i lasersku diodu koja se koristila i za merenje luminescentnih svojstava. Konstantan protok struje do laserske diode omogućen je laserskim diodnim drajverima koji poseduju kontroler temperature. Za sistem sa Er^{3+} korišćen je drajver 06DLD201, Melles Griot, UK, a za sistem sa Ho^{3+} korišćen je drajver Thorlabs CLD1015 Compact LD. Apsolutna kvantna efikasnost se dalje izračunava kao odnos emitovanih ($N_{\text{emitovano}}$) i apsorbovanih ($N_{\text{apsorbovano}}$) fotona, što se može prikazati jednačinom:

$$QY = \frac{N_{\text{emitovano}}}{N_{\text{apsorbovano}}} \quad (3.5.)$$

3.4. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti materijala

Fotokatalitička aktivnost sintetisanih prahova ispitivana je u reakcijama razgradnje odabranih organskih boja (RB i MP) u vodenim rastvorima. Promena koncentracije boje praćena je merenjem apsorpcije rastvora na UV-VIS spektrofotometru. Apsorpcioni maksimum boje RB je na talasnoj dužini 554 nm, dok se kod boje MP nalazi na talasnoj dužini 664 nm. Kao izvor zračenja korišćena je lampa koja simulira sunčevu svetlost (UVB zračenje talasne dužine od 280 nm do 315

nm, 3,0 W; UVA zračenje talasne dužine od 315 nm do 400 nm, 13,6 W; ostatak pripada vidljivoj i infracrvenoj oblasti spektra)

Ekperimentalna procedura ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih prahova podrazumevala je praćenje tri faze: 1) fotoliza (uticaj zračenja lampe na rastvor odabrane boje bez prisustva sintetisanog praha), 2) adsorpcija polutanta na katalizatoru (adsorpcija odabrane boje na sintetisanom prahu bez uticaja zračenja lampe, tj. u mraku) i 3) fotokataliza (praćenje i ispitivanje opadanja koncentracije boje u prisustvu sintetisanog praha pod uticajem zračenja lampe).

Proces fotolize rađen je kako bi se razgraničila uloga praha kao fotokatalizatora koji učestvuje u razgradnji polutanta, od razgradnje polutanta samo pri uticaju svetlosnog zračenja. Ekperimentalna procedura procesa fotolize bila je identična proceduri procesa fotokatalize. Proces adsorpcije polutanta na površini praha praćen je kako bi se utvrdilo uspostavljanje adsorpciono-desorpcione ravnoteže (bez uticaja svetlosnog zračenja) molekula boje na površini praha. Ovaj postupak rađen je tako što je u stakleni sud stavljena tačno odmerena količina praha zajedno sa 50 cm³ vodenog rastvora određene koncentracije ispitivane boje. Ovako pripremljen sistem postavljen je na magnetnu mešalicu sa konstantnom brzinom mešanja (400 rpm). Proces je trajao 60 min, a nakon tog vremena nije primećena dalja promena koncentracije boje u rastvoru, što ukazuje na kraj reakcije usled zasićenosti površine katalizatora molekulima polutanta. Nakon završenog procesa adsorpcije sledi process fotokatalize, u kome je taj isti prah u vodenom rastvoru odabrane boje iste zapremine i koncentracije, izložen zračenju lampe u periodu od 4 sata.

Tokom trajanja fotolize i fotokatalize rastvori boja su sve vreme hlađeni ($15\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$), kako bi se izbeglo njihovo pregrevanje i/ili isparavanje, što bi unelo grešku i dovelo do nepreciznih rezultata test reakcija. Rastojanje lampe od reakcionog sistema je u svim test reakcijama držano na konstantnoj vrednosti (30 cm). pH vrednosti rastvora ispitivanih boja nisu menjane te su sve reakcije izvođene pri njihovim originalnim pH vrednostima ($\text{pH}_{\text{RB}} = 4,6$ i $\text{pH}_{\text{MP}} = 6,2$).

Tokom izvođenja eksperimenta, alikvoti zapremine 2 cm³ uzimani su u tačno određenim vremenskim intervalima. Zatim je vršeno njihovo centrifugiranje pri brzini od 8000 rpm u periodu od 30 min (tri puta po 10 min), da bi se prah što bolje izdvojio iz rastvora, kako ne bi došlo do smetnji prilikom merenja apsorbancije na UV-VIS spektrofotometru.

Kako bi se proučio mehanizam razgradnje boje RB i utvrdilo koje su reaktivne vrste odgovorne za ovaj proces, urađeni su procesi fotokatalize sa „down“-konvertorskim materijalima koristeći hvatače slobodnih radikala O_2^{\cdot} i OH^{\cdot} . Kao hvatač O_2^{\cdot} korišćen je gas Argon, dok je kao hvatač OH^{\cdot} korišćen izopropanol.

U cilju optimizacije procesa fotokatalitičke razgradnje boje MP, praćena je promena procesnih parametara u reakcijama sa „up“-konvertorskim materijalima:

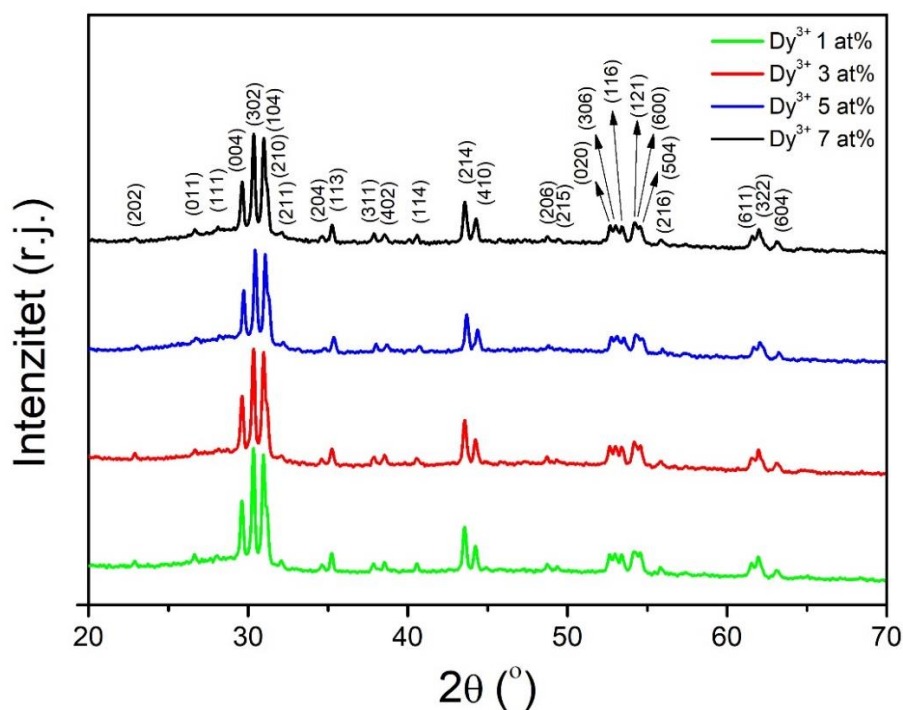
- 1) Uticaj kolićine sintetisanog praha (10 i 20 mg) i
- 2) Uticaj početne koncentracije rastvora boje (1, 3, 5 i 10 ppm).

4. Rezultati i diskusija

4.1. Fizičko-hemijska karakterizacija SrGd₂O₄:Dy

4.1.1. Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Dy

Na samom početku karakterizacije sintetisanih uzoraka, urađena je XRD analiza kako bi se utvrdio njihov fazni sastav, i na Slici 4.1. dat je uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za sva četiri uzorka SrGd₂O₄ dopirana Dy³⁺ jonima (1, 3, 5 i 7 at %). Može se uočiti da su difraktogrami svih uzoraka identični, i da imaju pikove koji odgovaraju položajima difrakcionih pikova čiste ortorombične faze SrGd₂O₄ sa prostornom grupom *Pnma*. Svi pikovi su indeksirani prema odgovarajućoj kartici: JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232. S obzirom na to da nije uočeno prisustvo dodatnih pikova, može se zaključiti da inkorporacija dopanta nije uticala na narušavanje pravilne ortorombične strukture i stvaranje novih kristalnih faza. [36,149].



Slika 4.1. Uporedni prikazi rendgenskih difraktograma uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih različitim koncentracijama jona Dy³⁺

Parametri rešetke izračunati su iz difraktograma korišćenjem Le Bail-ove metode za sva četiri uzorka SrGd₂O₄ dopirana Dy³⁺ jonima, i prikazani su u Tabeli 4.1. Ako znamo parametre

rešetke za čist SrGd₂O₄ ($a = 10,1226 \text{ \AA}$, $b = 3,4720 \text{ \AA}$ i $c = 12,0482 \text{ \AA}$), na osnovu podataka iz Tabele 4.1. može se videti da je kod ovih uzoraka primetno blago smanjenje parametara rešetke sa povećanjem koncentracije Dy³⁺. S obzirom na to da je jon Gd³⁺ zamenjen jonom Dy³⁺ koji ima manji jonski radijus ($Gd^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$, $Dy^{3+} = 0,912 \text{ \AA}$), potpuno je očekivano da dolazi do smanjenja jedinične ćelije. Izračunato je da je prosečna veličina kristalita kod uzorka dopiranog jonima Dy³⁺ 26,6 nm [36,149].

Tabela 4.1. Strukturni parametri rešetke (a, b, c) uzorka dopiranih Dy³⁺ jonima

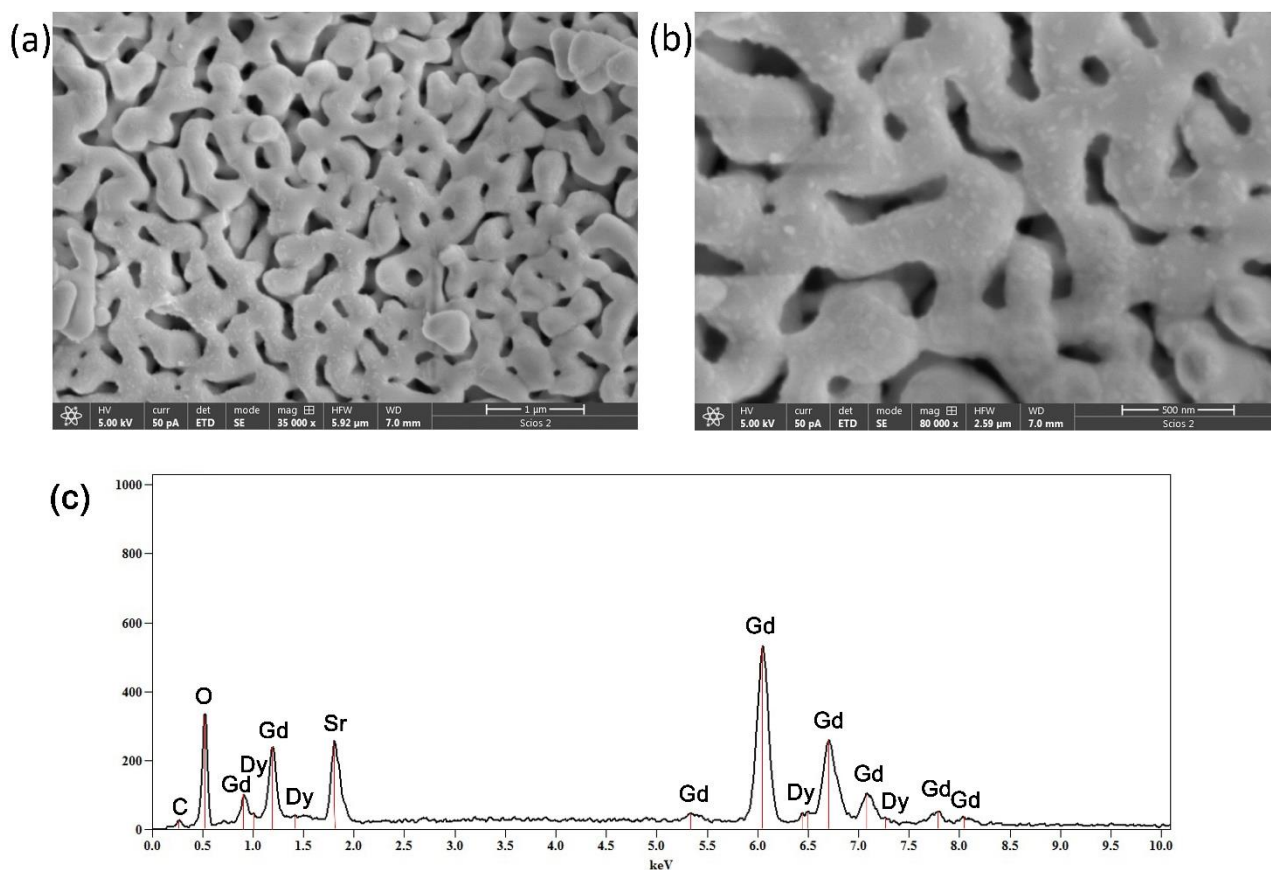
	$a \text{ (\AA)}$	$b \text{ (\AA)}$	$c \text{ (\AA)}$
1 at % Dy³⁺	10,126 (8)	3,472(3)	12,069(16)
3 at % Dy³⁺	10,125419	3,476222	12,059116
5 at % Dy³⁺	10,111534	3,471762	12,042487
7 at % Dy³⁺	10,119769	3,476988	12,049204

4.1.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd₂O₄:Dy

Na osnovu detaljne analize korišćenjem skenirajuće i transmisionne elektronske mikroskopije, pokazano je da sva četiri uzorka SrGd₂O₄ dopiranih različitim koncentracijama jona Dy³⁺, izgledaju skoro identično, što je dovelo do zaključka da morfologija uzorka ovog sistema ne zavisi od koncentracije dopiranih jona. U skladu s tim, u ovom delu teze predstavljene su mikrofotografije i rezultati dobijeni za uzorak sa najvećom koncentracijom jona Dy³⁺ (7 at %), koji je odabran kao reprezentativan uzorak. Na Slici 4.2. (a) i (b) prikazane su odgovarajuće SEM mikrofotografije snimljene na uvećanjima od 35.000 i 80.000, respektivno. Sa mikrofotografije snimljene na nižem uvećanju (Slika 4.2. (a)), može se primetiti da se uzorak sastoji od čestica nepravilnog oblika, koje su aglomerisane i formiraju strukturu koja podseća na „isprepletane lance“ (engl. *chain-like structure*), odvojene jasno vidljivim porama. Prosečna širina pora ima vrednosti od oko 185 nm, dok se dužina kreće od 100 nm do 700 nm. SEM mikrofotografija snimljena na većem uvećanju (Slika 4.2. (b)) omogućuje detaljniju analizu morfologije uzorka. Naime, sa slike se jasno može uočiti da su, pored krupnih, aglomerisanih čestica, u uzorku prisutne i sitnije čestice sferičnog oblika (prečnika od oko 40 nm) koje su slepljene u veće aglomerate. Ovakva morfologija uzorka posledica je žarenja koja se dešava na temperaturi od 1000 °C, a koja je deo postupka sinteze, jer tada dolazi do stvaranja i brzog isparavanja znatne količine gasova iz materijala [36]. Slične

morfološke karakteristike, u vidu poroznih aglomerata, očekivane su kada se radi o metodi sinteze sagorevanjem na visokoj temperaturi [150].

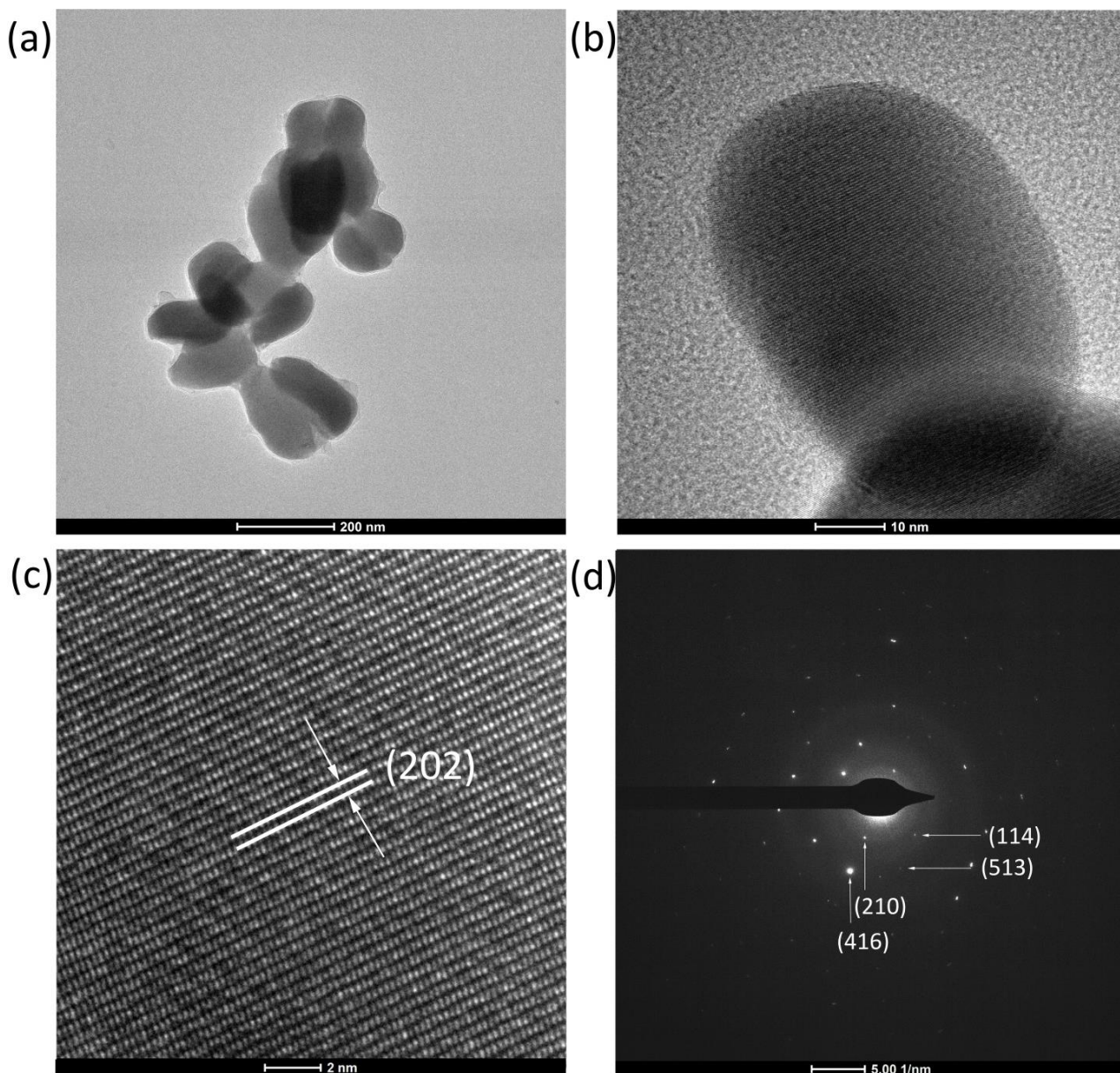
Reprezentativni EDS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog najvećom koncentracijom jona Dy^{3+} prikazan je na Slici 4.2. (c). Na spektru se jasno uočava prisustvo linija Sr, Gd i O elemenata, koji ulaze u sastav sintetisanog materijala. Karakteristične linije koje potiču od Dy su takođe prisutne u spektru, što potvrđuje dopiranje ovog elementa u matricu SrGd_2O_4 . Iako su linije disprozijuma zbog male koncentracije prisutnog elementa znatno manjeg intenziteta, te usled međusobne bliskosti delimično preklopljene sa maksimumima koji odgovaraju gadolinijumu, postojanje četiri karakteristične linije u EDS spektru nedvosmisleno jasno pokazuju prisustvo Dy u strukturi materijala. Linija koja potiče od ugljenika takođe je prisutna u spektru, verovatno kao rezultat površinske kontaminacije uzorka tokom izloženosti vazduhu [36].



Slika 4.2. SEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (7 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b) i odgovarajući EDS spektar (c)

Rezultati TEM analize uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} koncentracije 7 at %, prikazani su na Slici 4.3. TEM mikrofotografija snimljena na nižem uvećanju (Slika 4.3. (a)

prikazuje veću površinu uzorka i potvrđuje da se materijal sastoji od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, sa prosečnom veličinom čestica od oko 100-150 nm. Pored toga, na istoj slici se može uočiti prisustvo znatno manjih čestica, sa prečnikom od oko 50 nm. Uvećani prikaz jedne izolovane čestice dat je na Slici 4.3. (b). Na slici se uočava prisustvo jasno definisanih kristalnih ravni, što potvrđuje da čestice poseduju kristalnu strukturu [149].

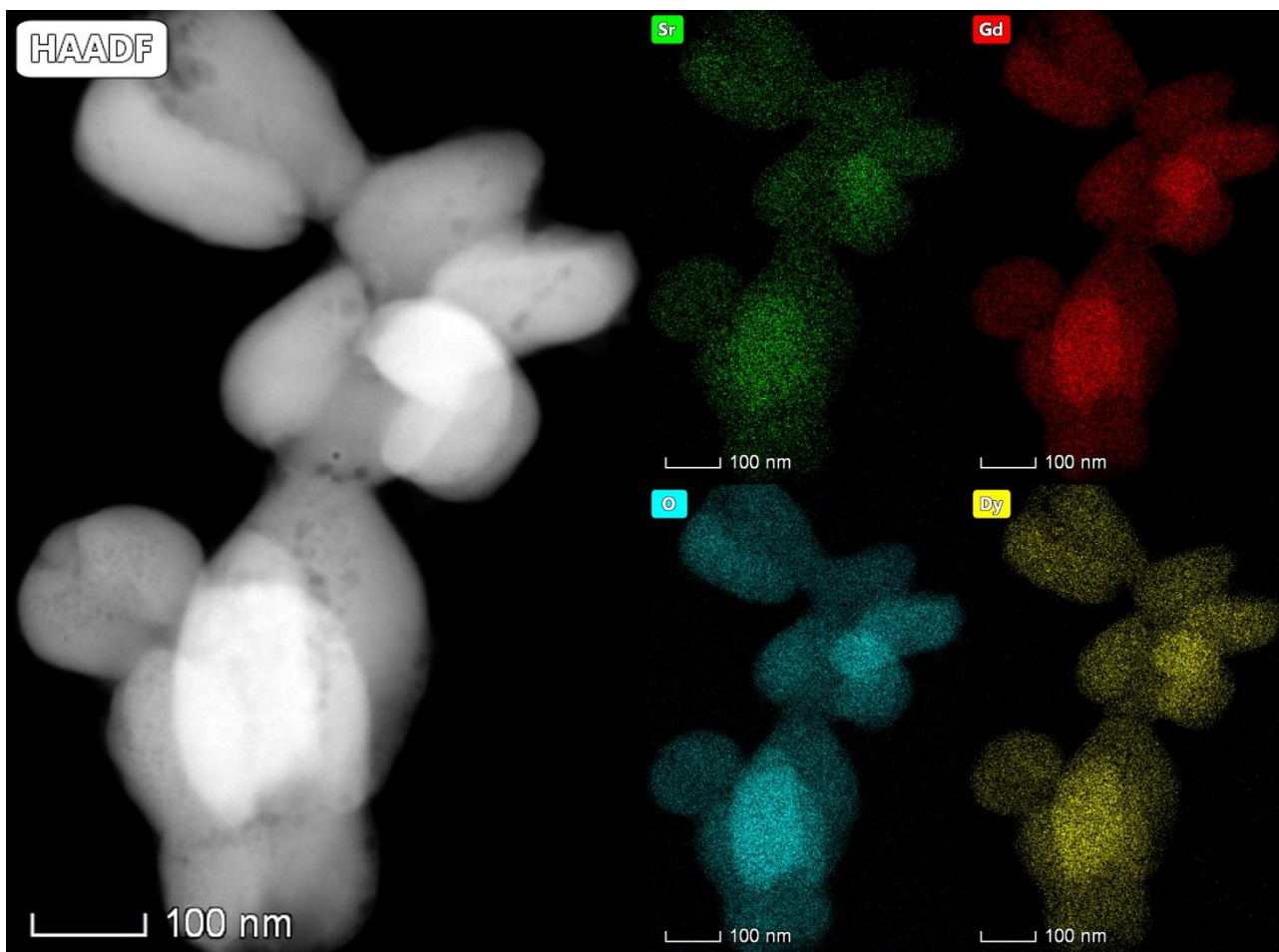


Slika 4.3. TEM mikrografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (7 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b), HR-TEM mikrografija izolovane čestice sa izmerenim međuravanskim rastojanjem (c) i elektronska difrakcija koja odgovara nanočestici prikazanoj pod (b), sa označenim refleksijama sa karakterističnih kristalografskih ravni (d)

Sa odgovarajuće HR-TEM mikrofotografije, prikazane na Slici 4.3. (c), izmereno je međuravansko rastojanje i dobijena je vrednost 0,386 nm, što odgovara rastojanju između ravni (202), karakterističnih za ortorombičnu strukturu SrGd₂O₄ (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232). Kristalna struktura uzorka potvrđena je i metodom elektronske difrakcije. Na Slici 4.3. (d) data je elektronska difrakcija koja odgovara izolovanoj čestici prikazanoj na Slici 4.3. (b). Zbog činjenice da čestica nije bila orijentisana paralelno izabranoj osi kristala, postoji razlika u intenzitetu osveljenosti prisutnih refleksija. Nezavisno od toga, jasno se može uočiti da difrakcionu sliku karakteriše prisustvo definisanih i uređenih difrakcionih tačaka, simetrično raspoređenih oko centra difrakcije, što je tipično za monokristalne sisteme. Na osnovu ovih rezultata možemo zaključiti da svaka pojedinačna čestica, ili barem deo njih, predstavlja vrlo uređenu strukturu, koja poseduje svojstva slična monokristalu. Međutim, kako se uzorci sastoje od velikog broja čestica, sistemi uzoraka SrGd₂O₄ dopirani jonima Dy³⁺ mogu se okarakterisati kao polikristalni, što je u skladu sa rezultatima XRD analize (Slika 4.1.). Merenjem udaljenosti difrakcionih tačaka od centra difrakcije, određena su karakteristična međuravanska rastojanja u uzorku. Nađeno je da dobijene vrednosti od 0,283 nm, 0,220 nm, 0,160 nm i 0,143 nm odgovaraju referentnim *d*-rastojanjima (210), (114), (513) i (416) kristalografskih ravni za SrGd₂O₄ (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno. Tačke koje odgovaraju refleksijama nižeg reda zaklonjene su iglom za zaštitu kamere pa nisu vidljive na difrakcionoj slici. Prisustvo refleksija sa (210) i (114) kristalnih ravni je ranije uočeno na XRD difraktogramu (Slika 4.1.), dok su maksimumi koji odgovaraju refleksijama sa (416) i (513) kristalnih ravni, zbog osetljivosti metode, vrlo malog intenziteta i nisu jasno vidljivi u odgovarajućem XRD difraktogramu. Dobijene vrednosti međuravanskih rastojanja manje su od referentnih *d*-vrednosti za nedopirani SrGd₂O₄, što ukazuje na ugrađivanje disprozijuma u kristalnu rešetku SrGd₂O₄, i u skladu je sa rezultatima XRD analize, koja pokazuje nezatno smanjenje parametara kristalne rešetke kod uzorka SrGd₂O₄ dopiranog sa 7 at % jona Dy³⁺ (poglavlje 4.1.1.). Neoznačene tačke na difrakcionoj slici predstavljaju refleksije višeg reda, koje odgovaraju kristalnim ravnima sa većim vrednostima Milerovih indeksa [149].

U cilju određivanja detaljne prostorne raspodele hemijskih elemenata u sintetisanom materijalu, odrađena je STEM analiza uzorka, zajedno sa metodom EDS mapiranja. STEM/HAADF mikrofotografija i odgovarajuće STEM-EDS mape prisutnih elemenata za uzorak SrGd₂O₄ dopiran jonima Dy³⁺ (7 at %) prikazane su na Slici 4.4. Različiti elementi predstavljeni su različitim bojama, pa je tako stroncijum označen zelenom, gadolinijum crvenom, kiseonik tirkiznom a disprozijum žutom bojom. Na osnovu predstavljenih rezultata, može se zaključiti da su svi prisutni elementi uniformno raspoređeni u uzorku. Na ovaj način je ne samo potvrđeno prisustvo disprozijuma kao

dopanta u sintetisanom materijalu, već je i ustanovljena njegova homogena distribucija u ispitivanim sistemima.



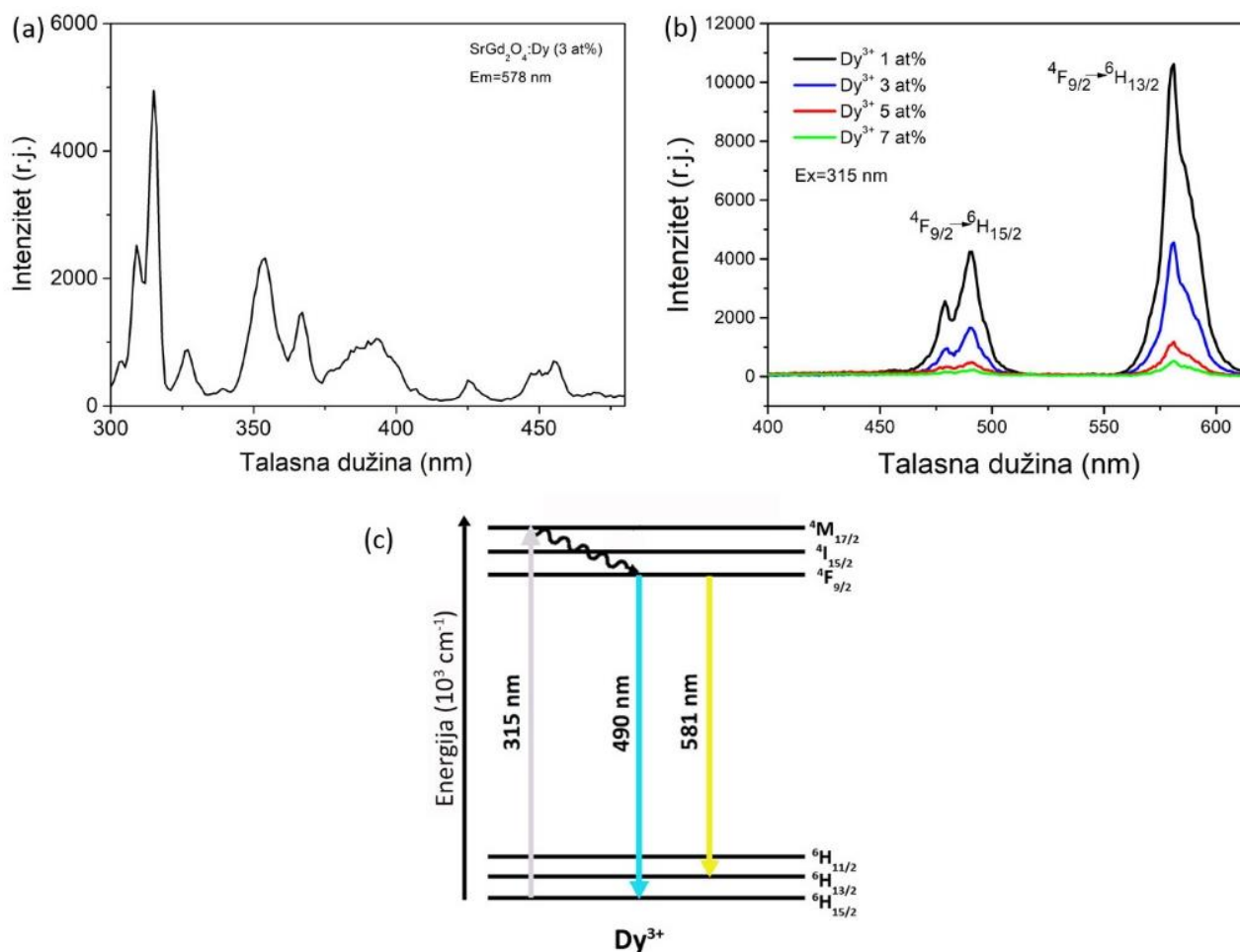
Slika 4.4. STEM/HAADF mikrofotografija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (7 at %) sa odgovarajućim STEM-EDS mapama prisutnih hemijskih elemenata

4.1.3. Optičke osobine $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}$

Poznata je činjenica da upravo joni RZ izazivaju pojavu luminescencije, pa je ispitivanje optičkih osobina, koje je rađeno u okviru ove teze, obuhvatalo i istraživanje luminescentnih svojstava materijala. Takođe, urađeno je i ispitivanje oblasti apsorpcije u UV i vidljivom delu elektromagnetnog spektra, kao i određivanje vrednosti E_p odabranih uzoraka koji su korišćeni za proučavanje njihove fotokatalitičke aktivnosti u reakcijama razgradnje organskih boja.

Na Slici 4.5. (a) prikazan je ekscitacioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (3 at %), odabran kao reprezentativni, dok se na Slici 4.5. (b) vide uporedni fotoluminescentni

emisioni spektri svih uzoraka dopiranih različitim koncentracijama Dy^{3+} jona. Ekscitacioni spektri mereni su na sobnoj temperaturi pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 578 nm, a ekscitacioni prelazi koji su detektovani pripisuju se jonima Dy^{3+} i odgovaraju prelazima sa njegovog osnovnog nivoa na pobuđene nivoe [149].



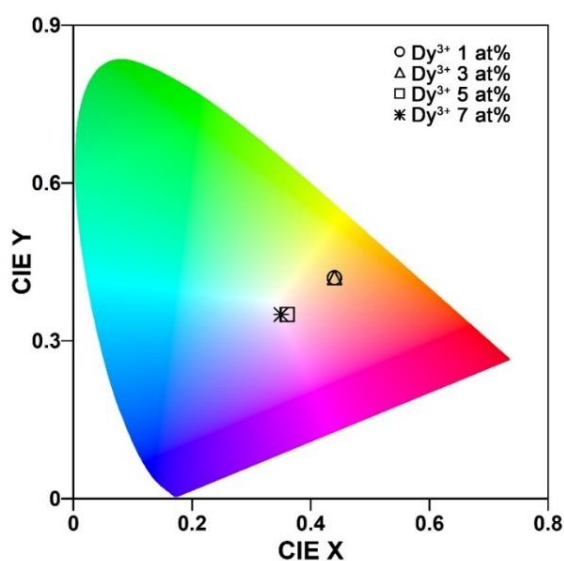
Slika 4.5. Ekscitacioni spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Dy³⁺ (3 at %) (a), emisioni spektri uzorka SrGd₂O₄ dopiranih jonima Dy³⁺ (b) i energetski dijagram jona Dy³⁺ (c)

Merenja fotoluminescentne emisije vršena su na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 315 nm. U emisionim spektrima kod sva četiri uzorka detektovane su jedna plava i jedna žuta emisiona linija koje se pripisuju f-f prelazima jona Dy³⁺. Emisija koja se javlja na 490 nm pripada plavoj spektralnoj oblasti i odgovara magnetno-dipolnom prelazu ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{15/2}$. Emisija koja se javlja na 581 nm pripada žutom spektralnom regionu, i ona odgovara električno-dipolnom prelazu ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^6\text{H}_{13/2}$. Zbog većeg intenziteta žute emisije u odnosu na plavu, uzorci dopirani jonima Dy³⁺ svetle žutom bojom. Energetski dijagram jona Dy³⁺ predstavljen je na Slici 4.5. (c) gde

se mogu videti prelazi koji su odgovorni za pojavu emisije. ApSORpcija fotona iz UV oblasti dovodi do populacije nivoa $^4M_{17/2}$, nakon čega dolazi do neradijativnog prelaza na nivo $^4F_{9/2}$, odakle se dalje radijativnim prelazima dešava emisija [36,149].

Posmatrajući zavisnost intenziteta luminescencije od koncentracije dopanta, može se primetiti da sa porastom koncentracije Dy^{3+} jona dolazi do smanjenja intenziteta luminescencije, što se jasno vidi na Slici 4.5. (b). Najjači intenzitet luminescentne emisije pokazao je uzorak dopiran sa 1 at % jona Dy^{3+} , dok sa daljim povećavanjem koncentracije dopanta dolazi do pojave gašenja luminescencije [36,149].

CIE dijagram hromatičnosti sistema dopiranih Dy^{3+} jonima sastavljen je na osnovu X i Y koordinata koje se dobijaju iz emisionog spektra i predstavljen je na Slici 4.6., odakle se tačno vidi koji ispitivani uzorak emituje koju boju. Vrednosti koordinata X/Y su (0,44/0,42), (0,44/0,42), (0,36/0,35) i (0,35/0,35) za uzorke $SrGd_2O_4$ dopirane sa 1, 3, 5 i 7 at % jona Dy^{3+} , respektivno. Iz ovih rezultata se može primetiti da je boja uzorka identična sa povećanjem koncentracije do 3 at % Dy^{3+} jona. Daljim povećanjem koncentracije dopanta na 5 at % i više, menja se i emitovana boja uzorka [149].

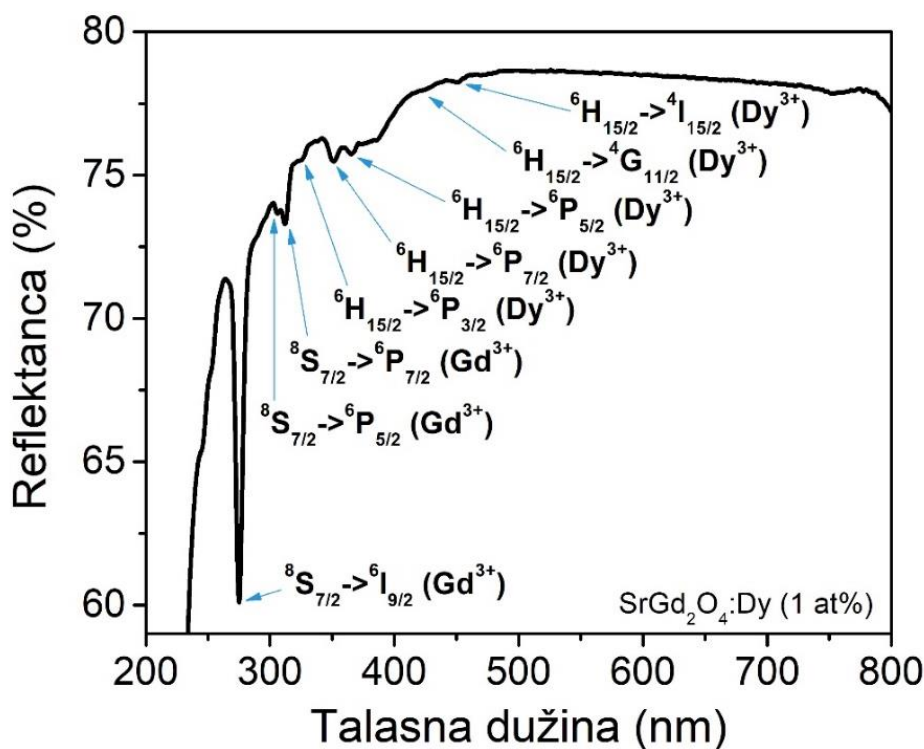


Slika 4.6. CIE dijagrami sa hromatičnim koordinatama za uzorke $SrGd_2O_4$ dopirane jonima Dy^{3+}

Na osnovu rezultata luminescentnih merenja, izabrano je da na uzorku koji pokazuje najintenzivniju luminescentnu emisiju bude ispitivana primena u procesima fotokatalize, gde će se analizirati njegova aktivnost u procesu fotokatalitičke razgradnje odabrane organske boje. U slučaju jona Dy^{3+} kao dopanta, uzorak $SrGd_2O_4$ dopiran sa 1 at % jona Dy^{3+} pokazao je najbolja

luminescentna svojstva, te će se on koristiti u fotokatalitičkim reakcijama. Iz tog razloga, u ovoj tezi će u daljem tekstu biti predstavljeni rezultati merenja metodama UV-VIS spektrofotometrije koji se odnose upravo na ovaj uzorak.

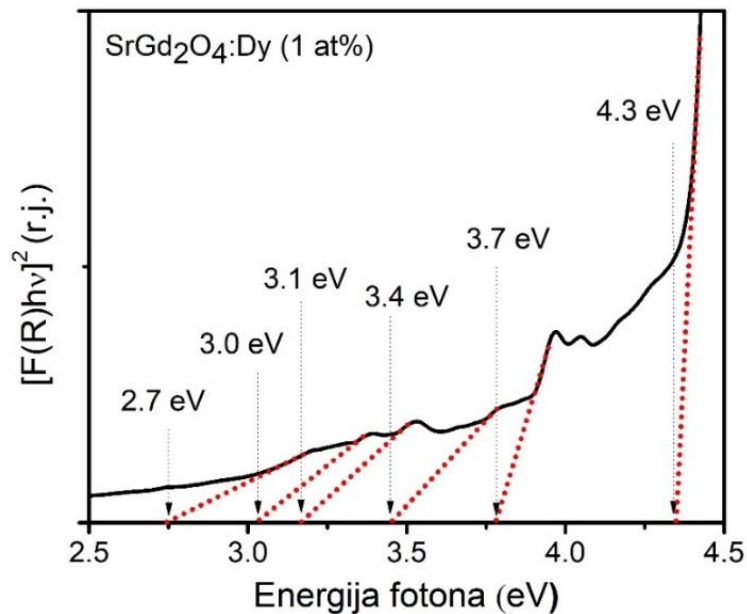
Na Slici 4.7. prikazan je UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 1 at % jona Dy^{3+} , gde su uočene i obeležene karakteristične apsorpcione trake jona Gd^{3+} i Dy^{3+} . Trake koje odgovaraju prelazima jona Gd^{3+} nalaze se u UV delu spektra, i odnose se na f-f elektronske prelaze sa njegovog osnovnog nivoa $^8\text{S}_{7/2}$ na pobuđene nivoe $^6\text{I}_{9/2}$ (276 nm), $^6\text{P}_{5/2}$ (307 nm) i $^6\text{P}_{7/2}$ (313 nm). Trake koje potiču od jona Dy^{3+} nalaze se u UV i vidljivom delu spektra, a pripisuju se prelazima sa njegovog osnovnog nivoa $^6\text{H}_{15/2}$ na pobuđene nivoe $^6\text{P}_{3/2}$ (326 nm), $^6\text{P}_{7/2}$ (354 nm), $^6\text{P}_{5/2}$ (367 nm), $^4\text{G}_{11/2}$ (425 nm) i $^4\text{I}_{15/2}$ (450 nm), i podudaraju se sa vrednostima na kojima se nalaze maksimumi ekscitacionih linija sa Slike 4.5. (a) [36,149].



Slika 4.7. UV-Vis difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (1 at %)

Kubelka-Munk transformacija difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 1 at % jona Dy^{3+} , dala je E_p vrednost od 4,3 eV, što se može videti na Slici 4.8. Pored toga, može se videti i postojanje dodatnih nivoa unutar zabranjene zone, na nižim vrednostima energije: 2,7; 3,0; 3,1; 3,4 i 3,7 eV. Postojanje ovih traka objašnjava se defektima u kristalnoj strukturi materijala, kao što su kiseonične vakancije ili drugi joni inkorporirani u matricu. S obzirom na to da je merenje

refleksije urađeno i za čist SrGd_2O_4 , i izračunato da njegov E_p ima vrednost od 4,3 eV, a njegovi dodatni nivoi na nižim energijama imaju vrednosti 2,7 i 3,7 eV, može se zaključiti da uvođenje jona Dy^{3+} u strukturu materijala dovodi do stvaranja novih nivoa unutar zabranjene zone. Imajući u vidu da se ovaj materijal ispituje u procesima fotokatalitičke degradacije polutanata, može se očekivati da postojanje dodatnih nivoa unutar zabranjene zone povoljno utiče na efikasnost materijala kao fotokatalizatora [36].



Slika 4.8. Kubelka-Munk funkcija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (1 at %)

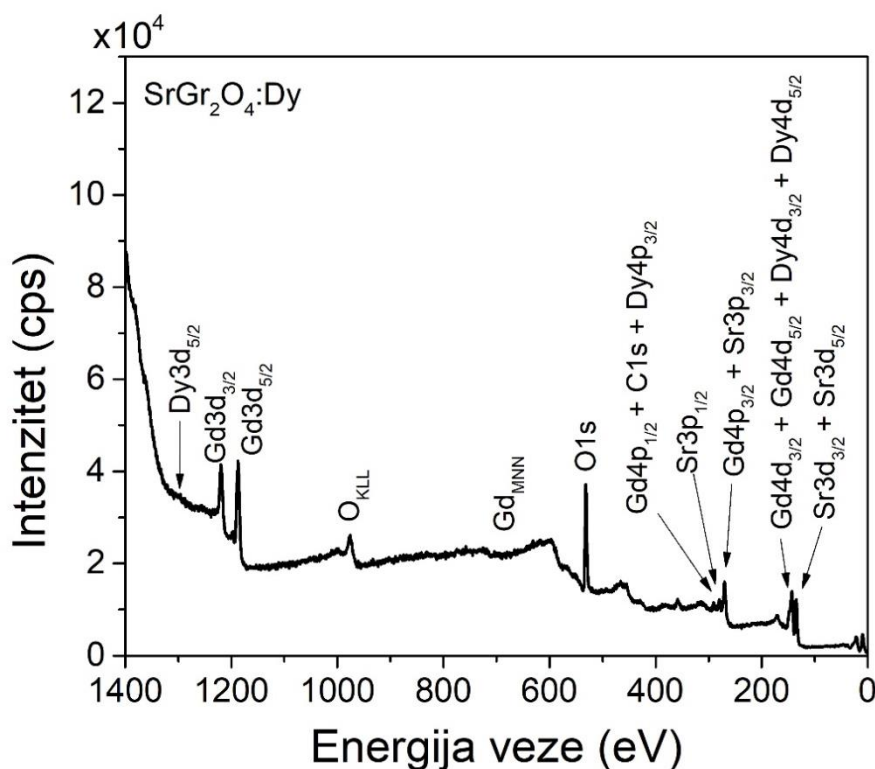
4.1.4. Površinska svojstva $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}$

Rezultati analize površinskih svojstava ispitivanog materijala u ovoj tezi biće predstavljeni samo kao rezultati merenja onog uzorka iz serije koji je dao najveći intenzitet luminescentne emisije, jer je taj uzorak odabran za analizu njegove fotokatalitičke aktivnosti u procesu razgradnje odabrane organske boje. Imajući u vidu da je fotokataliza proces koji se dešava na površini nekog materijala, ispitivanje površine je značajno jer se na osnovu postojanja funkcionalnih grupa na njoj može predvideti potencijal posmatranog materijala za primenu kao fotokatalizatora [36].

Od rezultata merenja XPS metodom, u ovoj tezi biće prikazani pregledni spektri, spektri visoke rezolucije fotoelektronskih linija dopanata koji dokazuju njihovo prisustvo, i fitovani spektri kiseonika, na osnovu kojih se može videti da li na površini postoje kiseonične, konkretno hidroksilne funkcionalne grupe, koje povoljno utiču na procese fotokatalitičke degradacije

polutanta. Treba napomenuti da uzorci SrGd_2O_4 koji su dopirani jonima retkih zemalja nisu do sada ispitivani fotoelektronskom spektroskopijom izazvanom X-zracima.

Na Slici 4.9. prikazan je pregledni XPS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 1 at % jona Dy^{3+} , na kome se jasno uočavaju karakteristične fotoelektronske linije koje potiču od Sr 3p, Sr 3d, Gd 3d, Gd4p, Gd 4d i O 1s, elemenata koji ulaze u sastav strukture samog uzorka, kao i Ožeove linije kiseonika (O_{KLL}) i gadolinijuma (Gd_{MNN}), što je i označeno na spektru. Na spektru je takođe označena i pozicija na kojoj se očekuje najintenzivnija linija dopanta Dy 3d_{3/2}, kao i pozicije linija njegovog dubleta Dy 4d. Fotoelektronska linija na ~285 eV, koja pripada ugljeniku, prilikom podešavanja i snimanja preglednog spektra uzima se kao referentna za određivanje pozicija pikova ostalih elemenata, što kasnije služi za identifikaciju veza prisutnih na površini uzorka [36].

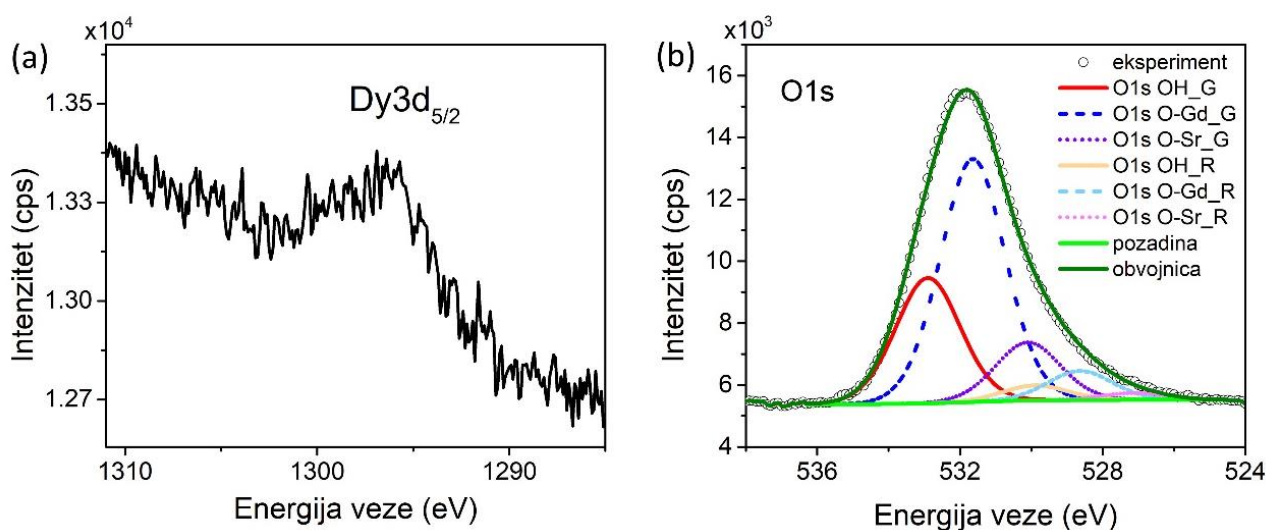


Slika 4.9. Pregledni XPS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} (1 at %), sa položajima fotoelektronskih linija označenim strelicama

Sa preglednog spektra se može uočiti da dolazi do preklapanja linija više elemenata, i to u oblasti energija veze ispod 300 eV. Pozicija fotoelektronske linije C 1s preklapa se sa pozicijama gde se očekuju Gd 4p_{1/2} i Dy 4p_{3/2} linija dopanta. Pored toga, dolazi i do preklapanja fotoelektronske linije Gd 4p_{3/2} sa linijom Sr 3p_{3/2} na poziciji oko 270 eV, kao i preklapanja linija Gd 4d i Dy 4d u oblasti energija veze od 150 eV do 140 eV. Ovoliki broj preklapanja fotoelektronskih

linija značajno otežava identifikaciju hemijskih veza prisutnih na površini sintetisanog materijala [33].

Snimanje fotoelektronskih linija u visokoj rezoluciji omogućava preciznu identifikaciju hemijskih veza na površini uzorka. Na Slici 4.10. prikazane su fotoelektronske linije od interesa koje pripadaju disprozijumu i kiseoniku. Tako je na poziciji 1296 eV (Slika 4.10. (a)) došlo do pojave linije manjeg intenziteta ali definisanog oblika, koja pripada dopantu (Dy 3d_{5/2}). Ova linija (koja se na preglednom spektru nije uočavala) potvrđuje uspešno dopiranje jona Dy³⁺ u matricu SrGd₂O₄. Mali intenzitet linije Dy 3d_{5/2} uslovljen je malom koncentracijom dopanta u uzorku [36].



Slika 4.10. XPS spektar visoke rezolucije Dy 3d_{5/2} linije (a) i O 1s linije zajedno sa fitom (b) uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Dy³⁺ (1 at %)

Pored visoko-rezolucione linije disprozijuma, na Slici 4.10. (b) prikazana je linija kiseonika (O 1s), zajedno sa rezultatima fitovanja. Uočava se da je O 1s linija široka i nesimetrična, što ukazuje na postojanje više kiseoničnih veza. Međutim, prilikom identifikacije hemijskih veza treba biti oprezan, jer nesimetričnost linija može da potiče i od viška naelektrisanja na površini uzorka, koji nije u potpunosti kompenzovan dovođenjem elektrona. Ukoliko količina elektrona usmerena na površinu uzorka nije bila dovoljna za neutralisanje viška naelektrisanja, onda se u analizi (kao što je to bio slučaj ovde) koristi model koji podrazumeva postojanje jednog glavnog pika, i jedne ili više njegovih replika [151]. Na osnovu ovog modela, u ovom slučaju ustanovljeno je prilikom fitovanja da svaki glavni pik ima po jednu repliku koja je od njega pomeren za 3 eV ka manjim vrednostima energije veze. Intenziteti replika su 12 % od vrednosti intenziteta glavnog pika. Tako je linija kiseonika O 1s fitovana na tri doprinosa koji se nalaze na pozicijama 532,9; 531,6 i 530,0 eV,

korišćenjem pseudo-Voitovog GL(30) profila sa Širlijevom pozadnom. Doprinos koji se nalazi na najvećoj energiji veze pripisuje se površinskim OH⁻ grupama, onaj koji je na najnižoj vrednosti energije pripada O-Sr vezi, dok doprinos koji se nalazi između ova dva pripada O-Gd vezi. Doprinos koji potiče od prisustva površinskih OH⁻ grupa predstavlja 22,7 % od ukupnog doprinosa kiseonika [36].

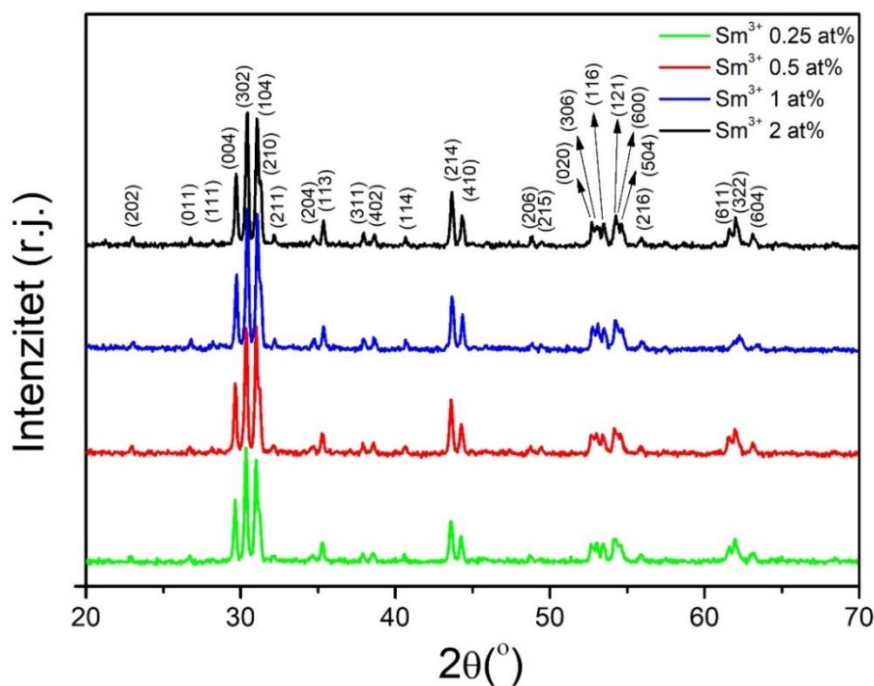
Uočljivo je da je doprinos O-Gd veze većeg intenziteta od intenziteta doprinosa O-Sr veze, što odgovara i razlici njihovih međusobnih odnosa u sutrukturi materijala. Odnos intenziteta ove dve veze koji je programskom računicom dobijen je O-Sr:O-Gd = 1:4. Međutim, mora se imati u vidu da se rezultati dobijeni fotoelektronskom spektroskopijom X-zraka odnose na površinu materijala, i to na dubinu do maksimalno 10 nm, nikako na celu zapreminu, pa očekivani odnos od 1:2 ne mora biti nužno isti i na površini. Prisustvo OH⁻ grupa na površini uzorka očekivana je pojava kod oksida retkih zemalja, usled njihove izražene higroskopnosti [152]. Ova karakteristika može da bude izuzetno pogodna u procesima fotokatalize, o čemu će u ovoj tezi u kasnijim poglavljima biti više reči [36].

4.2. Fizičko-hemijska karakterizacija SrGd₂O₄:Sm

4.2.1. Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Sm

Da bi se najpre ustanovio fazni sastav urađena je XRD analiza, a uporedni prikaz rendgenskih difraktograma serije uzorka SrGd₂O₄ dopiranih jonima Sm³⁺ (0,25; 0,5; 1 i 2 at %) prikazan je na Slici 4.11. Uočava se da na svim difraktogramima položaji manifestovanih pikova odgovaraju difrakcionim pikovima čiste ortorombične faze SrGd₂O₄ sa prostornom grupom *Pnma*. Pikovi su indeksirani prema odgovarajućoj kartici: JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232. Pojava dodatnih pikova nije ustanovljena, pa se može reći da nema stvaranja novih/drugih kristalnih faza, kao i to da nije došlo do narušavanja pravilne ortorombične strukture nakon dopiranja Sm³⁺ jonima. Strukturni parametri rešetke, izračunati iz difraktograma pomoću Le Bail-ove metode za seriju uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih Sm³⁺ jonima, prikazani su u Tabeli 4.2. Upoređivanjem podataka iz Tabele 4.2. sa vrednostima parametara za čist SrGd₂O₄ ($a = 10,1226 \text{ \AA}$, $b = 3,4720 \text{ \AA}$ i $c = 12,0482 \text{ \AA}$), može se primetiti da kod uzoraka dopiranih Sm³⁺ jonima postoji vrlo blaga promena u vrednosti parametra rešetke. Ove promene posledica su različitog jonskog radijusa dopanta u odnosu na jon iz matrice sa kojim se zamenjuje ($Gd^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$, $Sm^{3+} = 0,958 \text{ \AA}$), Međutim, kako

je koncentracija dopanta vrlo mala, te promene nisu velike i ne izazivaju strukturne izmene kod sintetisanih uzoraka. Izračunavanje prosečne veličine kristalita kod uzoraka dopiranih jonima Sm^{3+} dalo je vrednost od 23,2 nm [36,149].



Slika 4.11. Uporedni prikazi rendgenskih difraktograma uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih različitim koncentracijama jona Sm^{3+}

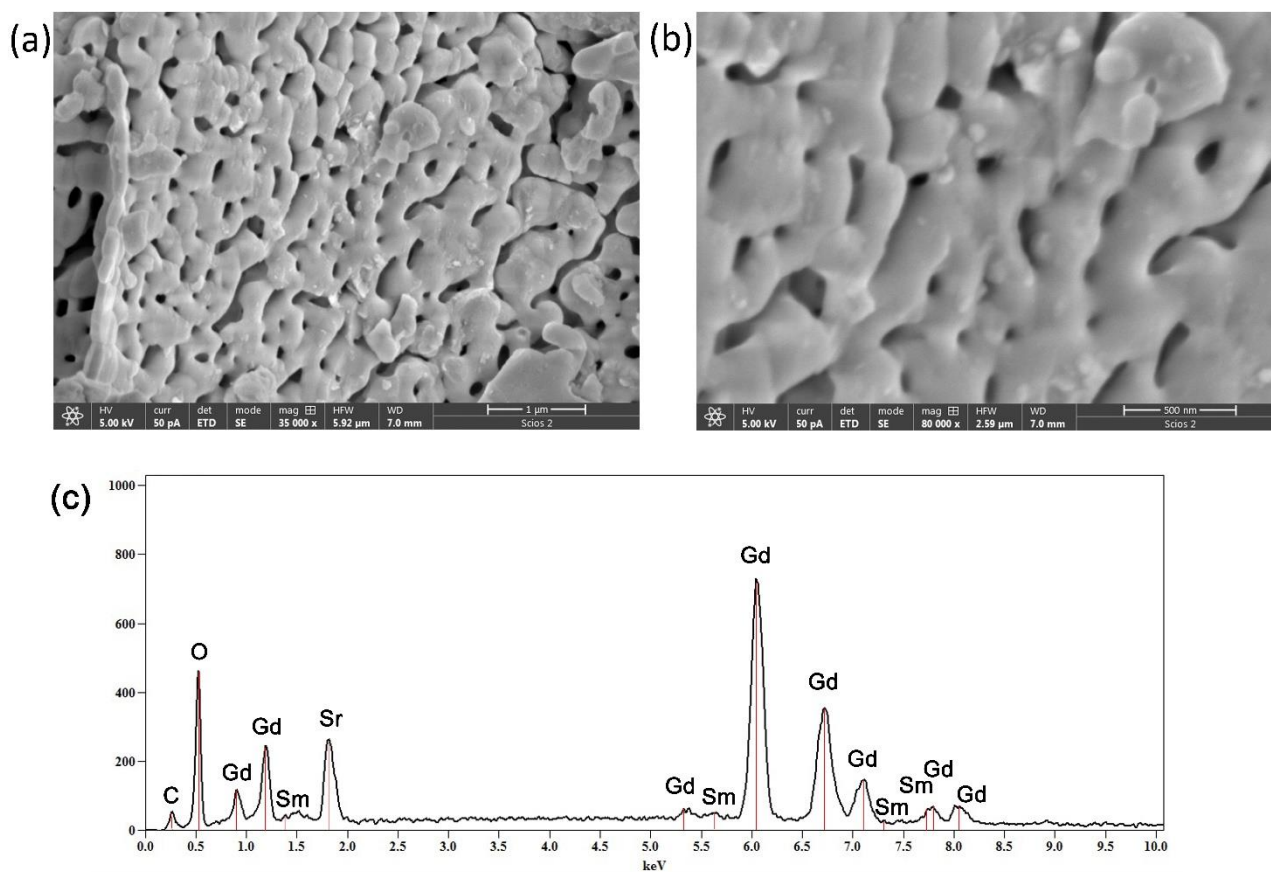
Table 4.2. Strukturni parametri rešetke (a, b, c) uzoraka dopiranih jonima Sm^{3+}

	a (Å)	b (Å)	c (Å)
<i>0,25 at % Sm</i>	10,086(16)	3,466(5)	12,058(19)
<i>0,5 at % Sm</i>	10,113(13)	3,464(2)	12,038(11)
<i>1 at % Sm</i>	10,100(3)	3,460(3)	12,031(14)
<i>2 at % Sm</i>	10,119(9)	3,465(3)	12,023(13)

4.2.2. Morfološka, mikrostrukturalna i hemijska analiza $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Sm}$

Morfologija i mikrostrukturalna svojstva uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih različitim koncentracijama jona Sm^{3+} , analizirani su metodama skenirajuće i transmisionne elektronske

mikroskopije. Slično kao u slučaju kod sistema gde je kao dopant korišćen disprozijum, detaljna analiza svih uzoraka pokazala je da promena koncentracije dopanta nema uticaja na njihovu morfologiju, pa su, kao reprezentativni, ovde prikazani rezultati dobijeni za uzorak SrGd_2O_4 dopiran najvećom koncentracijom jona Sm^{3+} (2 at %). SEM mikrofotografije uzorka snimljene na različitim uvećanjima (35.000 i 80.000), prikazane su na Slici 4.12. (a) i (b), respektivno. Na mikrofotografijama se jasno vidi da je morfologija uzorka veoma slična ranije uočenoj kod sistema uzoraka dopiranih Dy^{3+} jonima. Naime, prikazani rezultati nedvosmisleno pokazuju da je materijal izgrađen od aglomerata koje čine čestice nepravilnih oblika, organizovane u strukturu koja podseća na „isprepletane lance“, sa jasno vidljivim i definisanim porama submikronskih dimenzija. Takođe, na uvećanom delu uzorka prikazanom na Slici 4.12. (b), mogu se uočiti i sitnije sferične čestice prečnika od oko 40-50 nm, koje se nalaze na površini aglomerata [36].



Slika 4.12. SEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (2 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b) i odgovarajući EDS spektar (c)

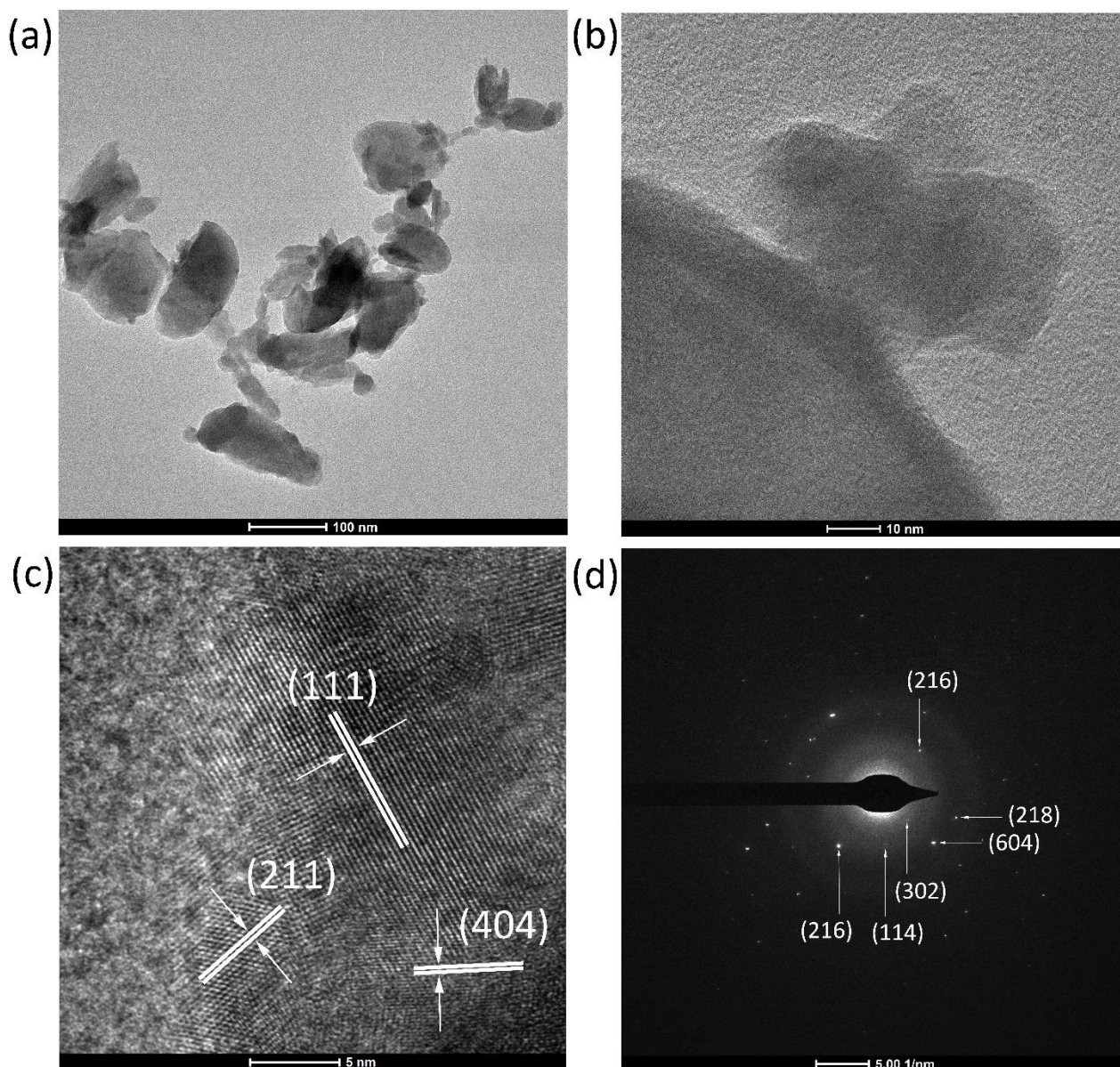
Reprezentativni EDS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (2 at %) prikazan je na Slici 4.12. (c). Na spektru se može uočiti prisustvo veoma intenzivnih linija koje potiču od

elemenata koji ulaze u sastav SrGd_2O_4 matrice. Pored toga, iako je prisutan u vrlo maloj koncentraciji, samarijum daje četiri izdvojene i jasno definisane karakteristične linije, koje potvrđuju njegovo prisustvo u strukturi materijala. Linija ugljenika se, kao i u slučaju kod uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Dy^{3+} , javlja kao rezultat površinske kontaminacije, usled izloženosti uzorka vazduhu [36].

Rezultati detaljne mikrostrukturne karakterizacije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (2 at %) dobijeni su korišćenjem transmisiona elektronske mikroskopije i predstavljeni na Slici 4.13. Na Slikama 4.13. (a) i (b) prikazane su odgovarajuće TEM mikrofotografije uzorka dobijene na različitim uvećanjima. Sa mikrofotografije snimljene na manjem uvećanju (Slika 4.13. (a)) može se uočiti da se materijal sastoji od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, pri čemu veličina čestica varira između 50 nm i 100 nm. Pored toga, mikrofotografija pokazuje i prisustvo čestica znatno manjih dimenzija (reda veličine oko 30 nm), koje se nalaze na ivicama krupnih čestica ili su raspoređene po njihovoj površini. Ovo se jasno vidi na mikrofotografiji uzorka snimljenoj na većem uvećanju (Slika 4.13. (b)), koja prikazuje čestice nanometarskih dimenzija, prilepljene uz samu ivicu aglomerata [36].

Odgovarajuća HR-TEM mikrofotografija reprezentativnog dela uzorka data je na Slici 4.13. (c). Prisustvo jasno definisanih kristalnih ravni potvrđuje da uzorak poseduje kristalnu strukturu. Merenjima karakterističnih međuravanskih rastojanja nađene su vrednosti 0,310 nm, 0,274 nm i 0,193 nm, što odgovara referentnim d -rastojanjima (111), (211) i (404) kristalnih ravni za SrGd_2O_4 (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno. Slika 4.13. (d) predstavlja elektronsku difrakciju uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 2 at % jona Sm^{3+} , koja je snimljena sa odgovarajuće površine uzorka i odgovara većem broju čestica. Na osnovu rasporeda prisutnih difrakcionih tačaka, slika pokazuje da je uzorak polikristalan, što je u skladu sa rezultatima XRD analize koja je ranije prikazana na Slici 4.11. Merenjima udaljenosti difrakcionih tačaka od centra difrakcije, izračunate su vrednosti međuravanskog rastojanja, karakterističnog za ispitivani sistem. Nađene su vrednosti od 0,291 nm, 0,220 nm, 0,164 nm, 0,147 nm i 0,133 nm, koje odgovaraju refleksijama sa (302), (114), (216), (604) i (218) kristalografskih ravni, respektivno, za strukturu SrGd_2O_4 (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232). Tačke koje odgovaraju refleksijama nižeg reda zaklonjene su iglom za zaštitu kamere pa nisu vidljive na difrakcionoj slici. Sve pomenute refleksije identifikovane su na komplementarnom XRD difraktogramu, osim refleksije (218) koja nije uočena, verovatno zbog slabe osetljivosti same XRD metode i malog intenziteta linije. Izmerena međuravanska rastojanja pokazuju niže vrednosti referentnih d -rastojanja za nedopirani SrGd_2O_4 , što ukazuje na ugrađivanje jona Sm^{3+} u kristalnu rešetku matrice. Ovakvi rezultati su u saglasnosti sa XRD analizom, koja je pokazala da nakon dopiranja matrice SrGd_2O_4 jonima Sm^{3+} (2 at %), dolazi do smanjenja vrednosti

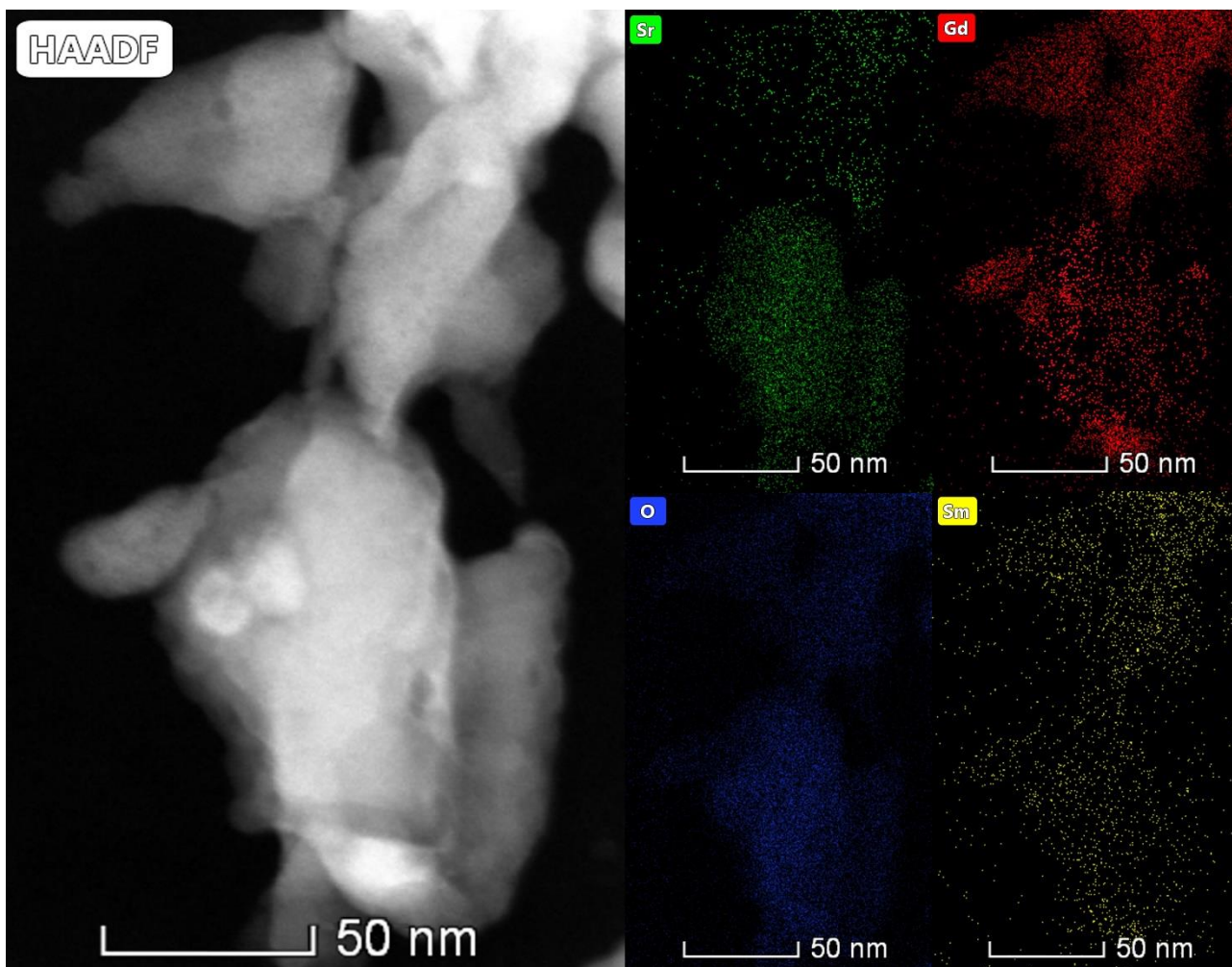
parametara rešetke. Neoznačene tačke na difrakcionoj slici potiču od refleksija višeg reda, koje odgovaraju kristalnim ravnima sa većim Milerovim indeksima [149].



Slika 4.13. TEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (2 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b), HR-TEM mikrofotografija reprezentativne oblasti sa izmerenim međuravanskim rastojanjima (c) i elektronska difrakcija sa označenim refleksijama sa karakterističnih kristalografskih ravni (d)

Prostorna raspodela hemijskih elemenata u sintetisanom uzorku SrGd_2O_4 dopiranom jonima Sm^{3+} (2 at %), ispitana je korišćenjem STEM analize, u kombinaciji sa metodom EDS mapiranja. STEM/HAADF mikrofotografija i odgovarajuće STEM-EDS mape prisutnih elemenata, prikazane

su na Slici 4.14. Na EDS mapama, stroncijum je označen zelenom bojom, gadolinijum crvenom, kiseonik plavom i samarijum žutom bojom. Sa slike se jasno može videti prisustvo dopanta samarijuma u uzorku, kao i njegova uniformna distribucija po celoj površini čestica matrice SrGd_2O_4 .

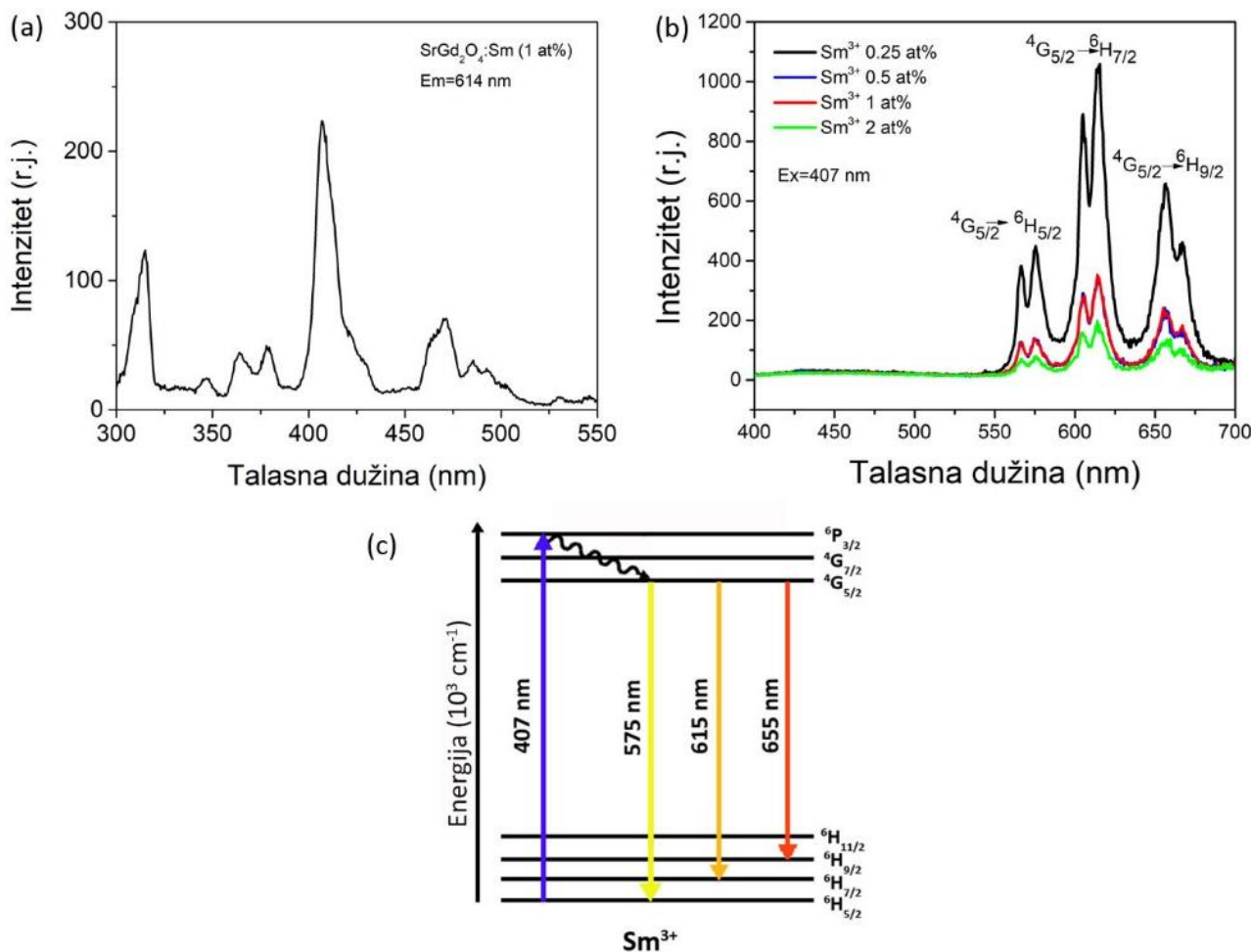


Slika 4.14. STEM/HAADF mikrofotografija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (2 at %) sa odgovarajućim STEM-EDS mapama prisutnih hemijskih elemenata

4.2.3. Optičke osobine $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Sm}$

Analiza optičkih osobina uzorka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Sm^{3+} , podrazumevala je istraživanje luminescentnih svojstava materijala, ispitivanje oblasti apsorpcije u UV i vidljivom delu elektromagnetnog spektra, kao i određivanje vrednosti E_p odabranog uzorka koji je korišćen za proučavanje njegove fotokatalitičke aktivnosti u reakcijama razgradnje organskih boja.

Ekscitacioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (1 at %) (odabran kao reprezentativni) prikazan je na Slici 4.15. (a), a na Slici 4.15. (b) vide se uporedni fotoluminescentni emisijski spektri svih uzoraka dopiranih različitim koncentracijama Sm^{3+} jona [149].



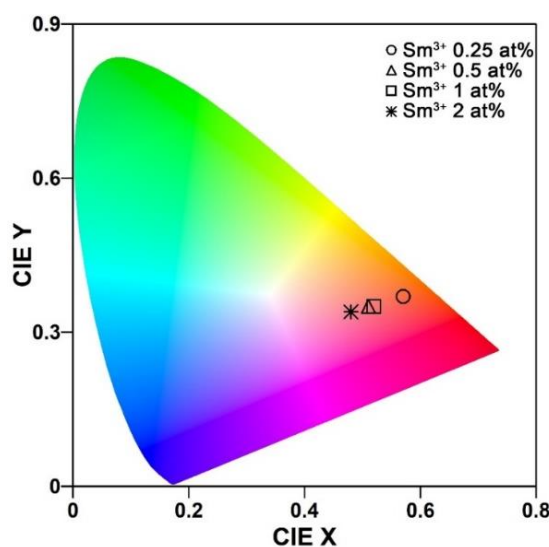
Slika 4.15. Ekscitacioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (1 at %) (a), emisijski spektri uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih Sm^{3+} jonima (b) i energetska dijagram jona Sm^{3+} (c)

Ekscitacioni spektri sintetisanih uzoraka mereni su na sobnoj temperaturi pri konstantnoj talasnoj dužini emisije od 614 nm. Detektovani ekscitacioni prelazi pripisuju se jonima Sm^{3+} jer odgovaraju prelazima sa njegovog osnovnog nivoa na pobuđene nivoe. Merenja fotoluminescentnih emisijskih spektara vršena su na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 407 nm. Emisijski spektri sva četiri uzorka pokazuju jednu žutu, jednu narandžastu i jednu crvenu emisijsku liniju koje se pripisuju f-f prelazima jona Sm^{3+} . Emisija koja se javlja na 575 nm pripada žutoj spektralnoj oblasti i odgovara magnetno-dipolnom prelazu $4G_{5/2} \rightarrow 6H_{5/2}$. Na 615 nm javlja se emisija koja pripada narandžastoj spektralnoj oblasti, i ona odgovara magnetno-dipolnom prelazu sa

električno-dipolnom komponentom ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$. Emisija koja se javlja na 655 nm pripada crvenom spektralnom regionu i odgovara električno-dipolnom prelazu ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{9/2}$. Narandžasta emisija pokazuje najveći intenzitet, pa zbog toga uzorci dopirani jonima Sm^{3+} svetle narandžastom bojom. Intenzitet luminescentne emisije sintetisanih uzoraka zavisi od koncentracije dopanta, što se jasno uočava na Slici 4.15. (b). Najjači intenzitet luminescentne emisije pokazao je uzorak dopiran sa najmanjom koncentracijom jona Sm^{3+} (0,25 at %) dok sa daljim povećavanjem koncentracije ovog dopanta (do 2 at %) dolazi do pojave gašenja luminescencije [36,149].

Energetski dijagram jona Sm^{3+} predstavljen je na Slici 4.15. (c) gde se mogu videti prelazi koji stvaraju emisiju. Nakon apsorpcije fotona iz UV oblasti dolazi do populacije nivoa ${}^6P_{3/2}$, sa koga dolazi do neradijativnog prelaza na nivo ${}^4G_{5/2}$, odakle se kao rezultat radijacionih prelaza javlja emisija [36,149].

CIE dijagram hromatičnosti seta uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima Sm^{3+} sastavljen je na osnovu X i Y koordinata koje se dobijaju iz emisionih spektara ovih uzoraka. Dijagram je predstavljen je na Slici 4.16., a sa njega se može videti boja koju ispitivani uzorak emituje. Vrednosti koordinata X/Y su (0,57/0,37), (0,51/0,35), (0,52/0,35) i (0,48/0,34) za uzorke $SrGd_2O_4$ dopirane sa 0,25; 0,5; 1 i 2 at % jona Sm^{3+} , respektivno. Iz prikazanih rezultata može se videti da povećanje koncentracije jona Sm^{3+} dovodi do blage promene emitovane boje uzorka, dok najintenzivniju narandžastu boju daje uzorak dopiran sa 0,25 at % jona Sm^{3+} [149].

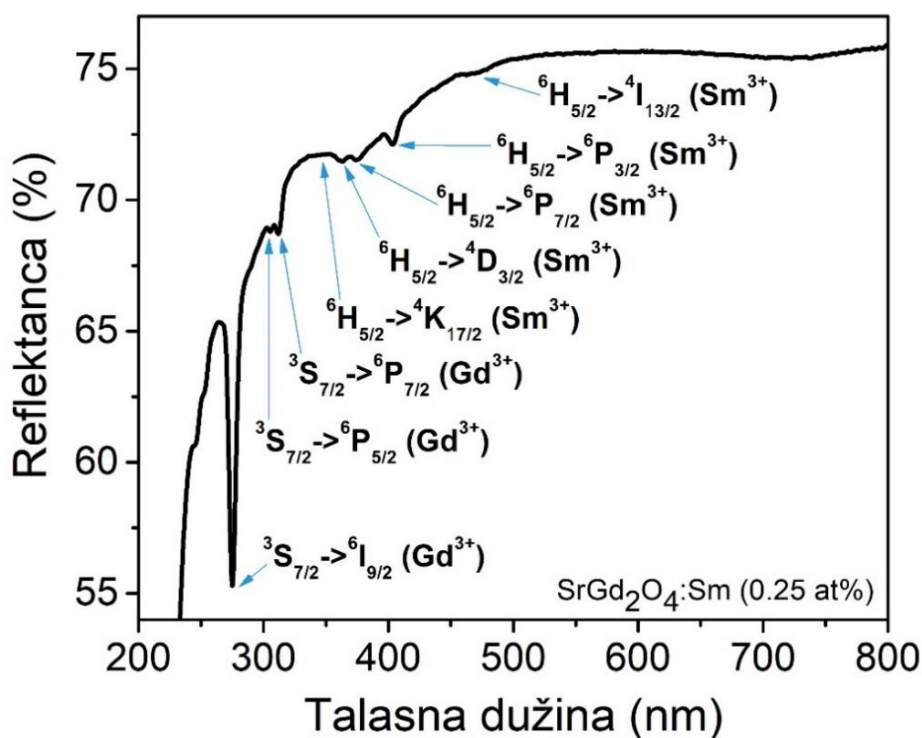


Slika 4.16. CIE dijagrami sa hromatičnim koordinatama za uzorake dopirane Sm^{3+} jonima

Merenje intenziteta luminescentne emisije uzoraka dopiranih jonima Sm^{3+} dalo je rezultat da se ona kao najintenzivnija javlja kod uzorka koji je dopiran najmanjom koncentracijom jona Sm^{3+}

(0,25 at %). Zbog toga će se upravo taj uzorak koristiti u procesima fotokatalize, gde će se ispitivati njegova primena kao fotokatalizatora u procesu razgradnje odabrane organske boje. Rezultati merenja metodama UV-VIS spektrofotometrije koji će biti prikazivani u daljem tekstu, odnosiće se, takođe, na ovaj uzorak.

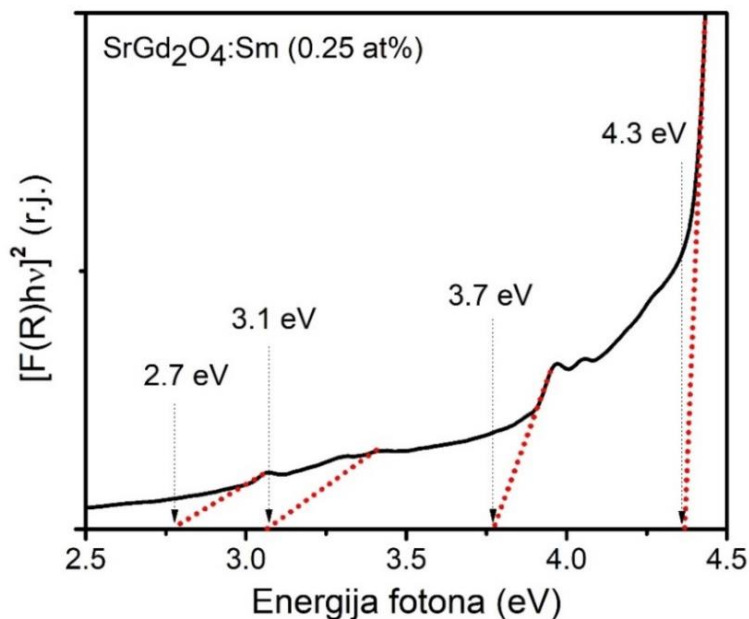
UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 0,25 at % jona Sm^{3+} , prikazan je na Slici 4.17. Na spektru se jasno vide karakteristične apsorpcione trake jona Gd^{3+} i Sm^{3+} . Trake koje odgovaraju prelazima jona Gd^{3+} nalaze se u UV delu spektra, i odnose se na f-f elektronske prelaze sa njegovog osnovnog nivoa $^8\text{S}_{7/2}$ na pobuđene nivoe $^6\text{I}_{9/2}$ (276 nm), $^6\text{P}_{5/2}$ (307 nm) i $^6\text{P}_{7/2}$ (313 nm). Trake koje potiču od jona Sm^{3+} nalaze se u UV i vidljivom delu spektra, a pripisuju se prelazima sa njegovog osnovnog nivoa $^6\text{H}_{5/2}$ na pobuđene nivoe $^4\text{K}_{17/2}$ (347 nm), $^4\text{D}_{3/2}$ (364 nm), $^6\text{P}_{7/2}$ (378 nm), $^6\text{P}_{3/2}$ (407 nm) i $^4\text{I}_{13/2}$ (470 nm), i podudaraju se sa vrednostima na kojima se nalaze maksimumi ekscitacionih linija koji se vide na Slici 4.15. (a) [36,149].



Slika 4.17. UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Sm^{3+} (0,25 at %)

Kubelka-Munk transformacija difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd_2O_4 dopiranog sa 0,25 at % jona Sm^{3+} , dala je E_p vrednost od 4,3 eV (identično rezultatu dobijenom kod uzorka dopiranog jonima Dy^{3+}), što se može videti na Slici 4.18. Uočljivo je i formiranje dodatnih nivoa

unutar zabranjene zone, na nižim vrednostima energije: 2,7; 3,1 i 3,7 eV, čije se postojanje objašnjava defektima u kristalnoj strukturi materijala (kiseonične vakancije ili drugi joni inkorporirani u matricu). Ako se ovi rezultati porede sa rezultatima dobijenim merenjem čistog SrGd₂O₄, čiji E_p takođe ima vrednost od 4,3 eV a njegovi dodatni nivoi na nižim energijama imaju vrednosti 2,7 i 3,7 eV, zaključuje se da inkorporacija jona Sm³⁺ u strukturu materijala dovodi do stvaranja jednog novog nivoa unutar zabranjene zone koji se nalazi na 3,1 eV [36].



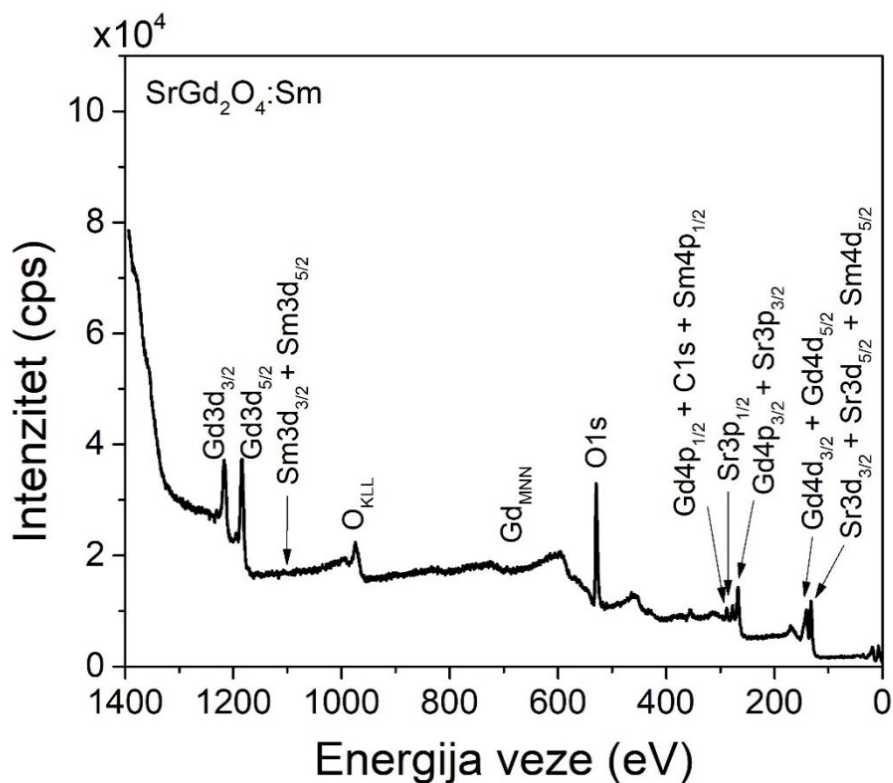
Slika 4.18. Kubelka-Munk funkcija uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %)

Poredeći dva „down“-konvertorska sistema čije su optičke osobine ispitivane u okviru ove teze, može se primetiti da su joni Dy³⁺ kao dopanti uveli tri dodatna nivoa unutar zabranjene zone, za razliku od sistema koji je dopiran jonima Sm³⁺ gde se javlja samo jedan dodadni nivo. Očekuje se da postojanje dodatnih nivoa unutar zabranjene zone predstavlja benefit u procesima fotokatalize, jer bi to značilo da postoji mogućnost efikasnije razgradnje polutanata.

4.2.4. Površinska svojstva SrGd₂O₄:Sm

Na Slici 4.19. prikazan je pregledni XPS spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %). Na spektru su obeležene karakteristične fotoelektronske linije elemenata koji se nalaze u strukturi materijala, Ožeove linije kiseonika O_{KLL} i gdolinijuma (Gd_{MNN}), kao i pozicija na kojoj

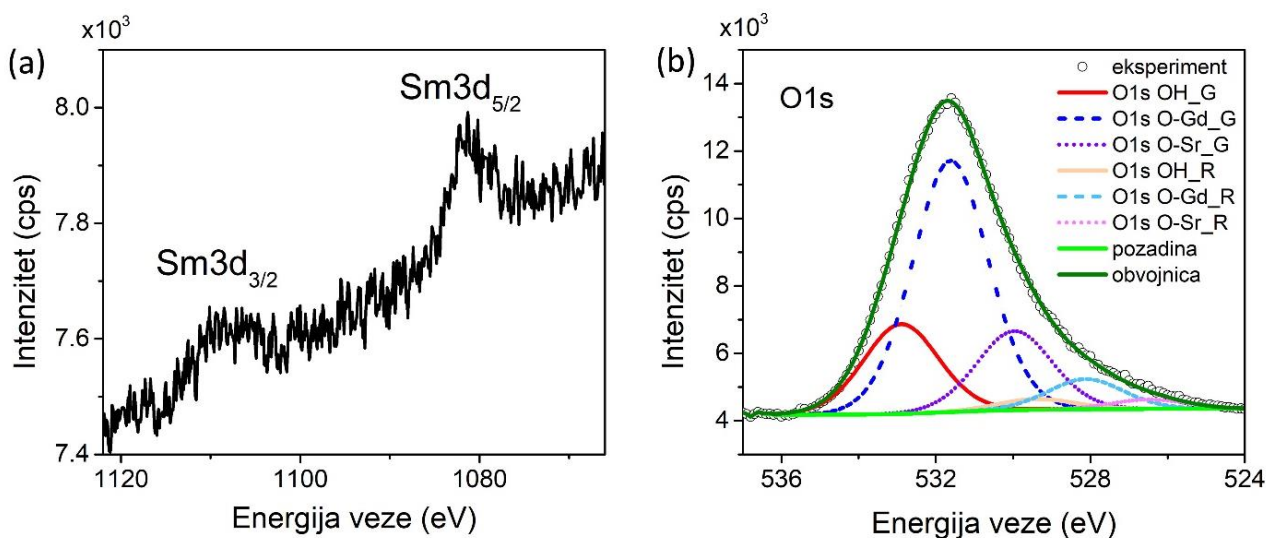
se očekuje najintenzivnija linija samarijuma (Sm 3d). Kao i u slučaju dopiranja SrGd₂O₄ jonima Dy³⁺, i kod ove serije uzoraka linija dopanta (Sm 4p_{1/2}) preklapa se sa linijama C 1s i Gd 4p_{1/2}, dok se linija Sm 4d_{5/2} preklapa sa Sr 3d dubletom, što je otežavalo analizu i fitovanje spektara [33].



Slika 4.19. Pregledni XPS spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %), sa položajima fotoelektronskih linija označenim strelicama

Opseg energija gde se očekuje linija Sm 3d snimljen je u visokoj rezoluciji i prikazan na Slici 4.20. (a). Uočavaju se dve linije na 1108 eV i 1081 eV koje pripadaju Sm 3d_{3/2} i Sm 3d_{5/2} dubletu, respektivno, sa spin-orbitnim sprezanjem od 27 eV. Pojavljivanje fotoelektronske linije Sm 3d predstavlja, nedvosmisleno, potvrdu uspešnog dopiranja matrice SrGd₂O₄ jonima Sm³⁺. Fotoelektronska linija kiseonika O 1s snimljena je u visokoj rezoluciji, i zajedno sa rezultatima fita prikazana je na Slici 4.20. (b). Kao i u prethodnom slučaju dopiranja disprozijumom, i ovde je korišćen model koji podrazumeva postojanje jednog glavnog pika, i jedne ili više njegovih replika [151]. Definisano je da svaki glavni pik ima po jednu repliku koja je od njega pomerena za 3,5 eV ka manjim vrednostima energije, dok su intenziteti replika 12 % od vrednosti intenziteta glavnog pika. Linija kiseonika fitovana je na tri doprinosa koji se nalaze na 532,9 eV, 531,6 eV i 530,0 eV, što su položaji koji odgovaraju vezi kiseonika u površinskim OH⁻ grupama, O-Gd vezi i O-Sr vezi,

respektivno. Odnos intenziteta doprinosa veza O-Sr:O-Gd je u ovom slučaju 1:3, dok je doprinos koji potiče od prisustva površinskih OH⁻ grupa 19 % od ukupnog doprinosa kiseonika [36].

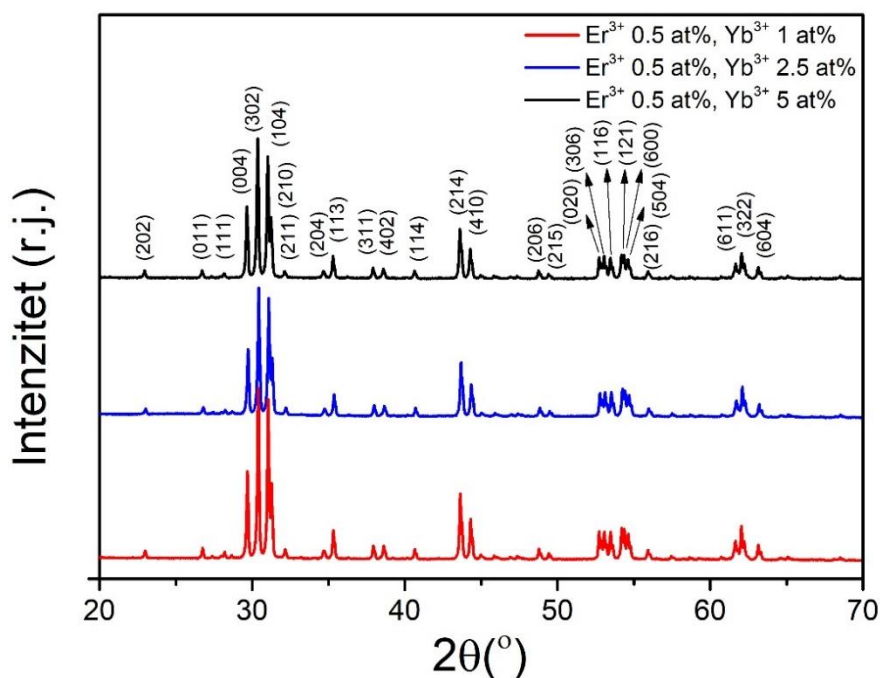


Slika 4.20. XPS spektar visoke rezolucije Sm 3d_{3/2} i Sm 3d_{5/2} linije (a) i O 1s linije zajedno sa fitom (b) uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %)

4.3. Fizičko-hemijska karakterizacija SrGd₂O₄:Er,Yb

4.3.1. Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Er,Yb

Određivanje faznog sastava sistema urađeno je XRD metodom za set uzorka SrGd₂O₄ dopiranih nepromjenjenom koncentracijom jona Er³⁺ (0,5 at %) i različitim koncentracijama jona Yb³⁺ (1, 2,5 i 5 at %). Na Slici 4.21. dat je uporedni prikaz rendgenskih difraktograma, sa kojih se može ustanoviti da su svi sistemi monofazni, a njihovi pikovi na difraktogramima odgovaraju položajima difrakcionih pikova čiste ortorombične faze SrGd₂O₄ sa prostornom grupom *Pnma*. Pikovi su indeksirani prema odgovarajućoj kartici: JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232. Dodatni pikovi koji bi poticali od nečistoća ili neke druge faze nisu primećeni, što znači da inkorporacija dopanata nije uticala na narušavanje originalne ortorombične strukture, niti na nastajanje druge kristalne faze [35].

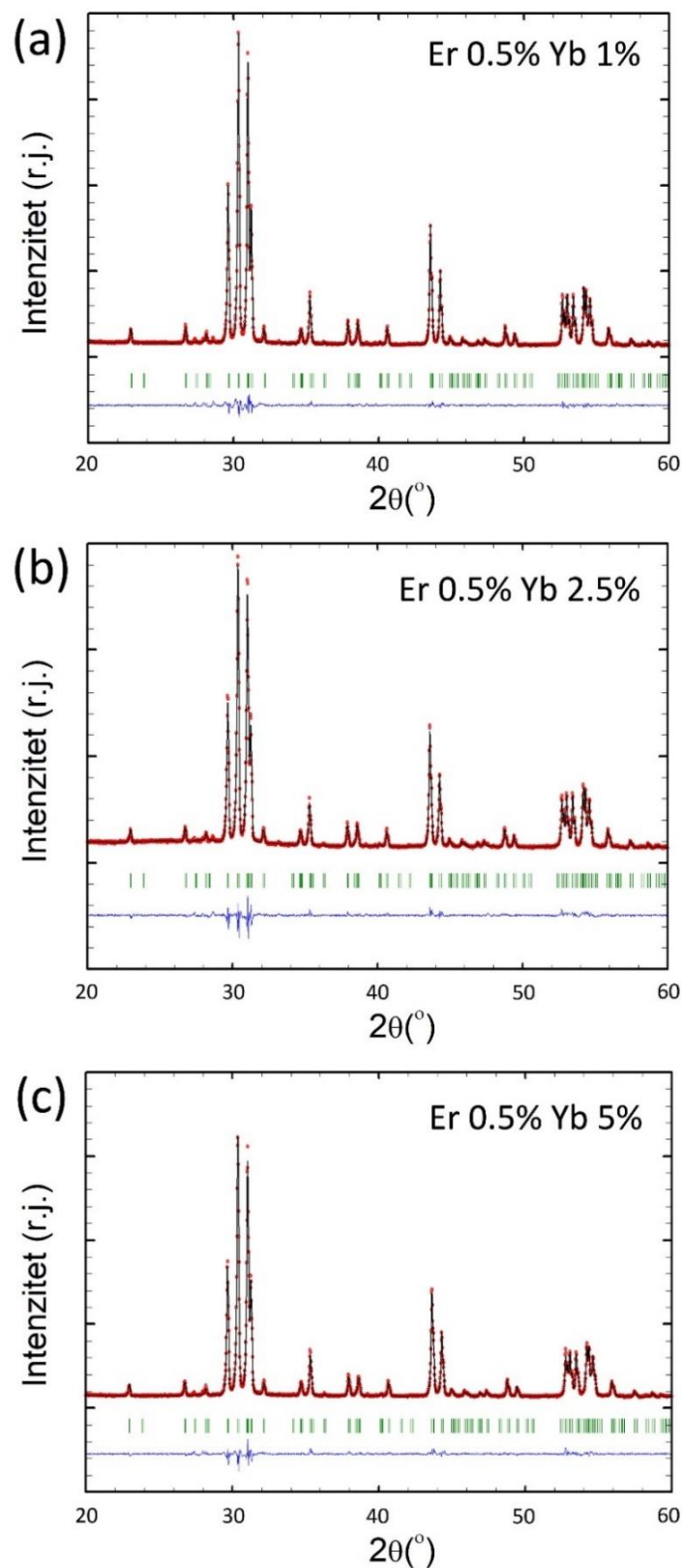


Slika 4.21. Upporedni prikazi rendgenskih difraktograma uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Er^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

U ortorombičnoj strukturi imamo dva moguća ekvivalentna kristalografska položaja gadolinijuma (Gd1 i Gd2). Prema tome, joni dopanta se mogu smestiti na položaj Gd1, položaj Gd2 ili okupirati podjednako položaje Gd1 i Gd2 (50/50%). Ritveldovim utaćnjavanjem utvrđeno je na kojim se pozicijama smeštaju joni Yb^{3+} , dok su Er^{3+} joni u sva tri slučaja bili fiksirani na položaju Gd1. Faktori utaćnjavanja (R_p , R_{wp} , R_{exp} , χ^2 and R_{bragg}) prikazani su u Tabeli 4.3., dok su na Slici 4.22. prikazani difraktogrami dobijeni nakon utaćnjavanja, za sva tri sintetisana sistema uzoraka SrGd_2O_4 dopirana jonima Er^{3+} i Yb^{3+} [35].

Tabela 4.3. Faktori utaćnjavanja Ritveldovom metodom prema fiksiranoj poziciji jona Er^{3+} i promenljivoj poziciji jona Yb^{3+}

	<i>Yb 1 at %</i>			<i>Yb 2,5 at %</i>			<i>Yb 5 at %</i>		
	<i>Gd1</i>	<i>Gd2</i>	<i>50/50% Gd1/Gd2</i>	<i>Gd1</i>	<i>Gd2</i>	<i>50/50% Gd1/Gd2</i>	<i>Gd1</i>	<i>Gd2</i>	<i>50/50% Gd1/Gd2</i>
<i>R_p</i>	7,12	7,12	7,12	9,36	9,38	9,37	7,41	7,44	7,42
<i>R_{wp}</i>	7,27	7,27	7,27	8,28	8,28	8,28	7,03	7,06	7,04
<i>R_{exp}</i>	3,68	3,68	3,68	4,36	4,36	4,37	3,90	3,90	3,90
χ^2	3,89	3,89	3,89	3,60	3,60	3,60	3,25	3,28	3,26
<i>R_{bragg}</i>	1,29	1,29	1,29	2,43	2,43	2,43	1,98	1,96	1,97



Slika 4.22. Difraktogrami i strukturno utajnjavanje uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (1 at %) (a), jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (2,5 at %) (b) i jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) (c); crvene tačke predstavljaju izmereni difraktogram, crna linija predstavlja izračunati difraktogram, plava linija predstavlja njihovu razliku a zelene linije su Bragove refleksije.

Na osnovu dobijenih vrednosti iz Tabele 4.3., može se uočiti da sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona dolazi do neznatnih promena u vrednostima faktora utičnjavanja, sa najprimetnijom razlikom kod uzorka dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %). Na osnovu ovih rezultata, i u cilju određivanja mikrostrukturnih parametara rešetke kao i pozicije atoma u rešetci, dalja analiza rezultata vodi se pod pretpostavkom da se Yb^{3+} joni smeštaju ravnomerno na obe pozicije Gd1 i Gd2 [35].

U Tabeli 4.4. prikazani su utičnjeni mikrostrukturni parametri rešetke, dobijeni za sva tri sistema dopirana Er^{3+} i Yb^{3+} jonima. Neznatne promene u parametrima kristalne rešetke vide se nakon ugradnje jona Er^{3+} i Yb^{3+} umesto Gd^{3+} , što je i očekivano s obzirom na razlike u jonskim radijusima ($\text{Gd}^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$, $\text{Yb}^{3+} = 0,868 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{3+} = 0,890 \text{ \AA}$). Iako su vrednosti parametara rešetke nešto više od vrednosti kod nedopirane matrice ($a = 10,1226 \text{ \AA}$, $b = 3,4720 \text{ \AA}$ i $c = 12,0482 \text{ \AA}$), primećuje se da se sa povećanjem koncentracije dopanta vrednosti parametara smanjuju, što se i očekuje usled manjeg jonskog radijusa dopanata. Na dužinu veze u jonskim kristalima, pored jonskog radijusa, utiču još i valentno stanje atoma i njegov afinitet prema elektronu. Kako u ovom slučaju Yb^{3+} joni imaju mnogo manji afinitet prema elektronu od Gd^{3+} jona (-1,93 i 13,22 kJ/mol, respektivno), to se sa povećanjem koncentracije Yb^{3+} jona u sistemu smanjuje afinitet prema elektronu čitavog sistema. Ovo rezultira formiranjem jediničnih ćelija sa većim rastojanjima između katjona i anjona, što znači i veće vrednosti parametara rešetke, kao što je slučaj kod uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} i Yb^{3+} u odnosu na nedopirani. Prosečna vrednost veličine kristalita iznosi oko 60 nm [35].

Tabela 4.4. Mikrostrukturni parametri rešetke uzorka dopiranih jonima Er^{3+} i Yb^{3+}

	<i>1 at % Yb³⁺</i>	<i>2,5 at % Yb³⁺</i>	<i>5 at % Yb³⁺</i>
<i>Parametar rešetke, a (Å)</i>	10,12630(6)	10,12001(8)	10,11735(7)
<i>Parametar rešetke, b (Å)</i>	3,47313(2)	3,47008(3)	3,46739(2)
<i>Parametar rešetke, c (Å)</i>	12,05497(7)	12,04586(9)	12,04111(8)
$\alpha = \beta = \gamma$	90°	90°	90°
<i>Zapremina kristalita, V (Å³)</i>	423,972(5)	423,018(6)	422,412(5)
<i>Veličina kristalita, D (nm)</i>	56,2	59,7	65,2
<i>Mikronaprezanje, ε (%)</i>	0	0	0,05

Izmenjene vrednosti parametara rešetke mogu biti i posledica promena u dimenzijama čestica. U literaturi se mogu naći dva modela koja objašnjavaju ovu pojavu [153,154]. Prema prvom modelu, kiseonične vakancije mogu da utiču na dimenzije jedinične ćelije u strukturi nanomaterijala, tako što mogu da izazovu promenu oksidacionog stanja katjona. Prema drugom modelu, do izmena dolazi zbog tzv. „površinskog stresa“, koji se dešava usled razlike u koordinaciji između atoma na površini i onih u unutrašnjosti. Podaci o veličini zrna kristalita, zanemarljivo malo mikronaprezanje, kao i podaci o pozicijama atoma u kristalnoj rešetci materijala (prikazani u Tabeli 4.5.), ukazuju na to da bi prvi model bio adekvatnije objašnjenje povećanja jedinične ćelije u strukturi ovako sintetisanog materijala. Mikronaprezanje detektovano je samo kod uzorka dopiranog sa 0,5 at % jona Er^{3+} i 5 at % jona Yb^{3+} [35].

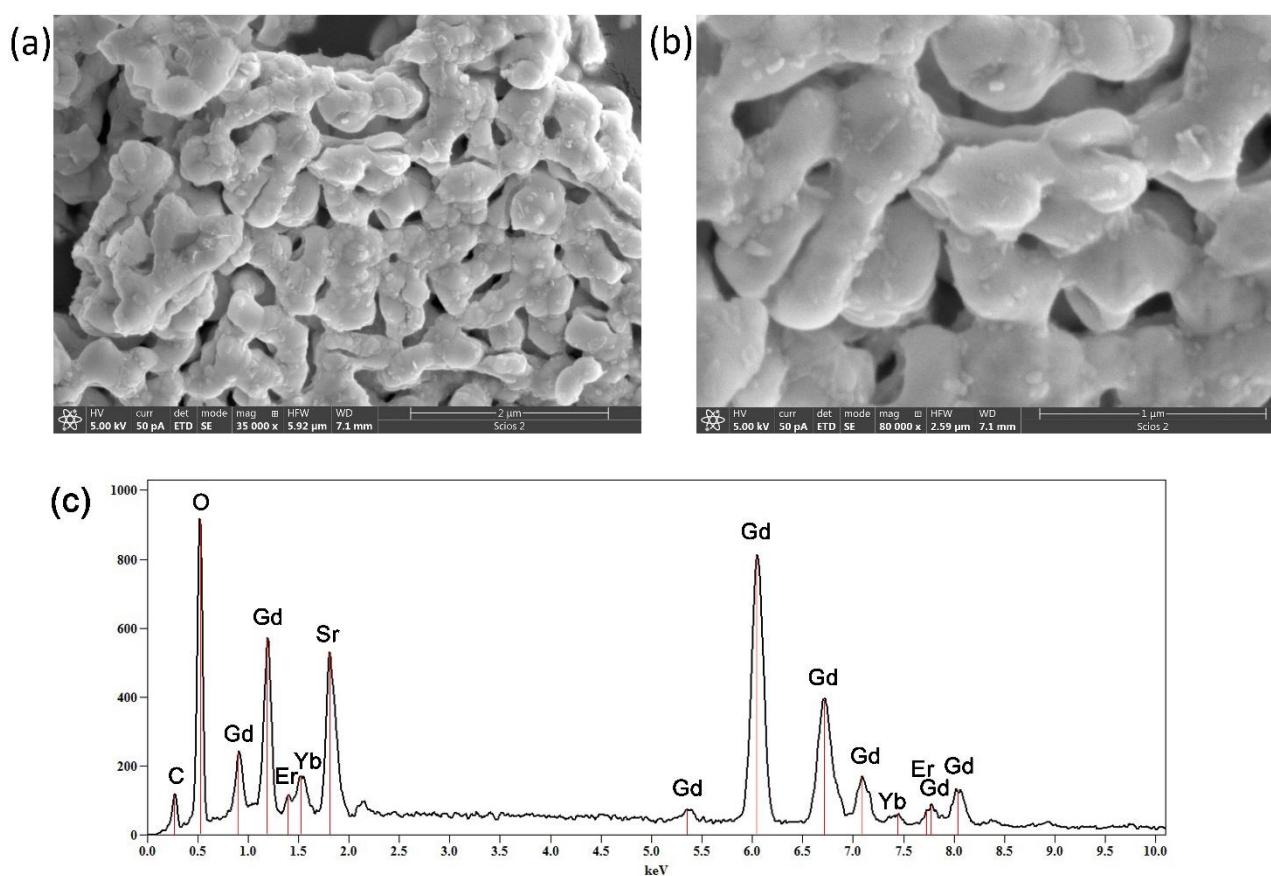
Tabela 4.5. Pozicije atoma u uzorcima dopiranim jonima Er^{3+} i Yb^{3+}

	<i>x</i>			<i>y</i>			<i>z</i>		
	<i>1 at %</i>	<i>2,5 at %</i>	<i>5 at %</i>	<i>1 at %</i>	<i>2,5 at %</i>	<i>5 at %</i>	<i>1 at %</i>	<i>2,5 at %</i>	<i>5 at %</i>
<i>Yb</i>									
<i>Sr</i>	0,7491(5)	0,7486(6)	0,7494(5)	0,25000	0,25000	0,25000	0,6490(4)	0,6496(4)	0,6497(4)
<i>Gd1/Er/Yb1</i>	0,4264(4)	0,4264(4)	0,4263(4)	0,25000	0,25000	0,25000	0,1130(2)	0,1130(3)	0,1124(2)
<i>Gd2/Yb1</i>	0,4160(4)	0,4157(4)	0,4161(3)	0,25000	0,25000	0,25000	0,6110(2)	0,6119(3)	0,6116(2)
<i>O1</i>	0,216(3)	0,216(3)	0,218(3)	0,25000	0,25000	0,25000	0,1801(15)	0,1827(16)	0,1807(14)
<i>O2</i>	0,1342(19)	0,130(2)	0,1361(19)	0,25000	0,25000	0,25000	0,4828(19)	0,488(2)	0,4848(18)
<i>O3</i>	0,508(2)	0,503(3)	0,508(2)	0,25000	0,25000	0,25000	0,7817(15)	0,7858(17)	0,7797(14)
<i>O4</i>	0,423(3)	0,423(3)	0,425(3)	0,25000	0,25000	0,25000	0,4186(14)	0,4151(15)	0,4151(13)

4.3.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza $\text{SrGd}_2\text{O}_4\text{:Er,Yb}$

Detaljna analiza urađena SEM i TEM mikroskopijom, uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} i Yb^{3+} pokazala je da je morfologija ovih sistema vrlo slična prethodno ispitivanim sistemima dopiranim jonima Dy^{3+} ili Sm^{3+} . I pored činjenice da su u ovom slučaju dopirana dva nova, različita elementa, te varirana koncentracija jednog od njih, nakon sistematske analize sintetisanih uzoraka,

pokazano je da nema značajnih promena u pogledu njihovih morfoloških karakteristika. Stoga, u narednom delu teksta, kao reprezentativni podaci predstavljeni su i diskutovani rezultati dobijeni za uzorak SrGd_2O_4 koji je dopiran sa 0,5 at % jona Er^{3+} i 5 at % jona Yb^{3+} . Na Slici 4.23. (a) i (b) prikazane su SEM mikrografije ovog uzorka snimljene na različitim uvećanjima od 35.000 i 80.000, respektivno. Sa Slike 4.23. (a) se vidi da se uzorak sastoji od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, koje čine strukturu u vidu „isprepletanih lanaca“, sa jasno vidljivim i definisanim porama. Na uvećanom snimku uzorka (Slika 4.23. (b)), snimljenom pri uvećanju od 80.000 puta, može se uočiti prisustvo i sitnijih sferičnih čestica prečnika od oko 70 nm, koje su slepljene u veće aglomerate [155].

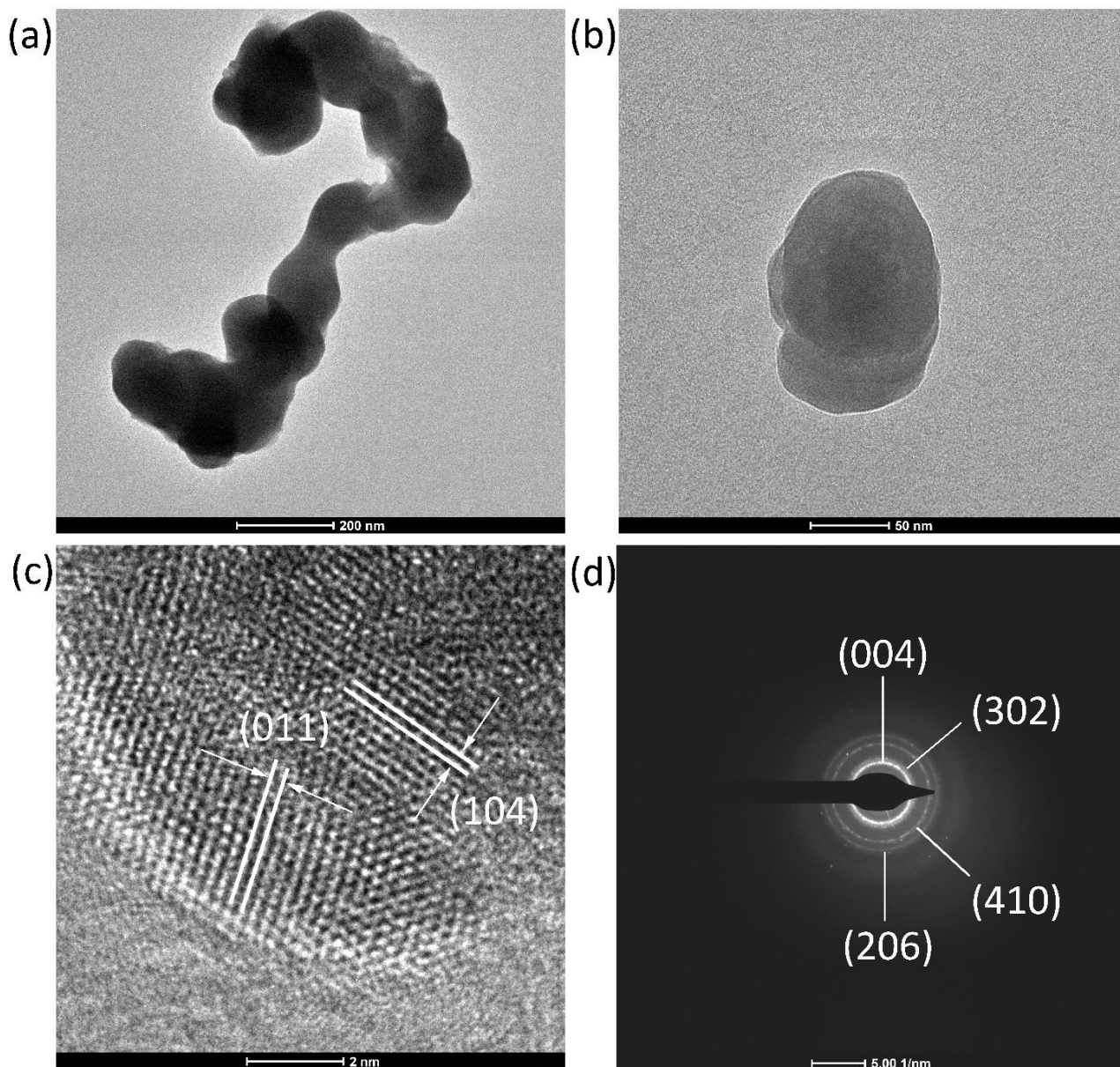


Slika 4.23. SEM mikrografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b) i odgovarajući EDS spektar (c)

EDS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i jonima Yb^{3+} (5 at %) prikazan je na Slici 4.3. (c). Linije elemenata Sr, Gd i O, koji ulaze u sastav matrice veoma su intenzivne i jasno vidljive u spektru. Iako su pojedine linije dopanata erbijuma i iterbijuma preklopljene mnogostruko intenzivnijim linijama gadolinijuma, oba dopanta pokazuju po dva jasno

vidljiva karakteristična pikaa, koji, iako su mnogo slabijeg intenziteta, bez sumnje dokazuju prisustvo ovih elementa u strukturi materijala. Linija ugljenika se, kao i u slučaju sistema dopiranih jonima Dy^{3+} i Sm^{3+} , javlja kao rezultat površinske kontaminacije, usled izloženosti uzorka vazduhu [155].

TEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), snimljene na različitim uvećanjima, predstavljene su na Slici 4.24. (a) i (b).

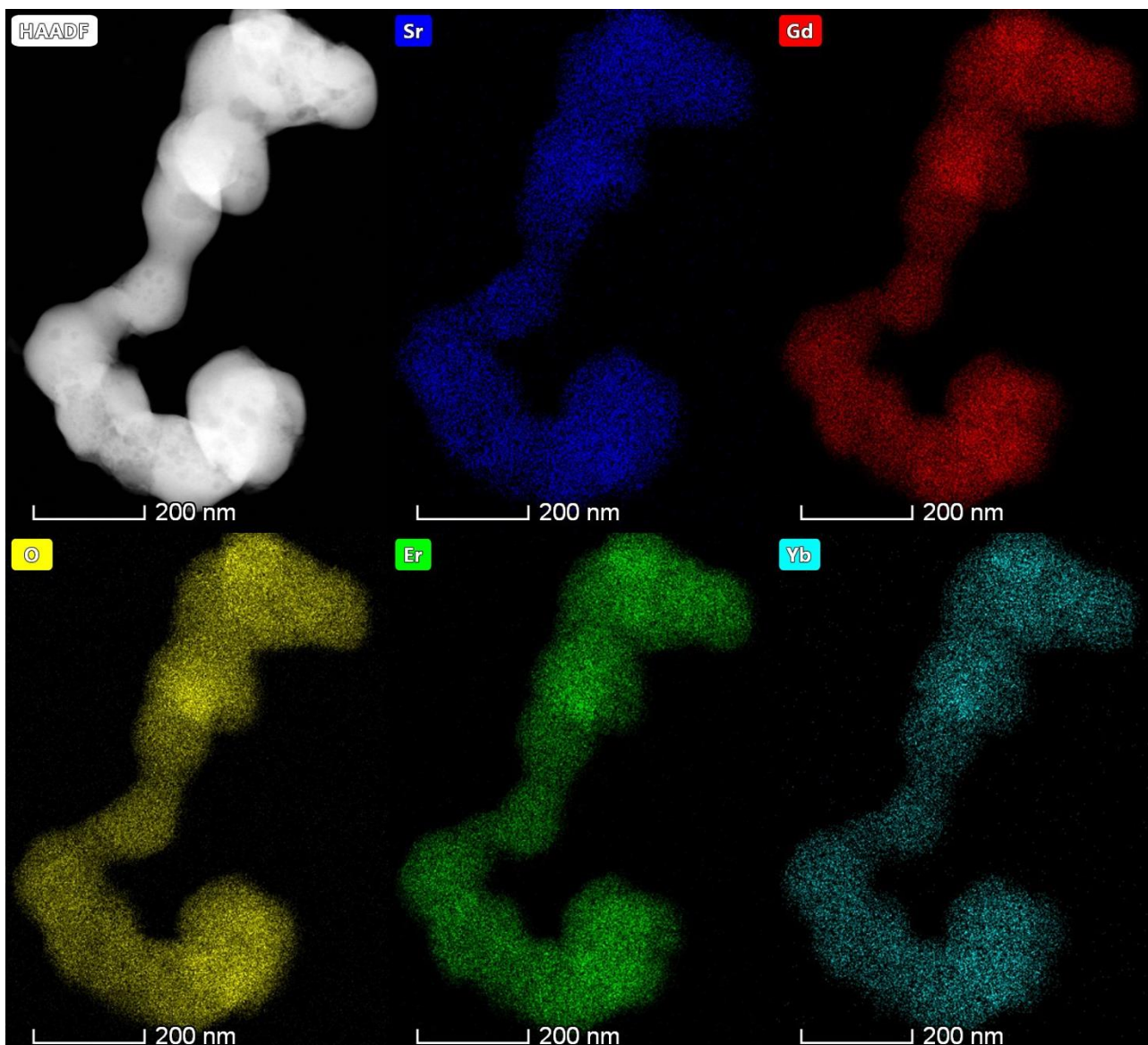


Slika 4.24. TEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b), HR-TEM mikrofotografija reprezentativne oblasti sa izmerenim međuravanskim rastojanjima (c) i elektronska difrakcija sa karakterističnim difrakcionim prstenovima koji odgovaraju refleksijama sa označenih kristalografskih ravni (d)

Mikrofotografija na Slici 4.24. (a) pokazuje veću površinu uzorka i potvrđuje da se struktura materijala sastoji od gusto pakovanih aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, sa rasponom veličine čestica od 100 nm do 150 nm. Manje čestice, veličine oko 60 nm, uglavnom su potpuno slepljene i mogu se uočiti samo po ivicama aglomerata. Veličina i oblik ovih čestica jasno su vidljivi na uvećanom prikazu izabranog dela uzorka, dobijenom na većem uvećanju (Slika 4.24. (b)). Na Slici 4.24. (c) predstavljena je odgovarajuća HR-TEM analiza izolovane, reprezentativne čestice. Prikazana mikrofotografija ukazuje na dobru kristaliničnost uzorka i pokazuje jasno definisane ravni. Izmerena međuravanska rastojanja od 0,330 nm i 0,285 nm odgovaraju karakterističnim d -vrednostima za (011) i (210) kristalne ravni SrGd₂O₄ matrice (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno [35].

Kristalna struktura uzorka, takođe je potvrđena metodom elektronske difrakcije sa odabrane površine uzorka. Na Slici 4.24. (d), je, kao primer, data difrakciona slika snimljena sa odabrane površine uzorka koja obuhvata veći broj čestica. Prisustvo difrakcionih prstenova na elektronskoj difrakciji, potvrđuje da je materijal polikristalan. Izračunate vrednosti dijametara difrakcionih prstenova odgovaraju rastojanjima od 0,300 nm, 0,219 nm, 0,203 nm i 0,186 nm i slažu se sa referentnim vrednostima za (004), (302), (410) i (206) kristalografske ravni SrGd₂O₄ strukture (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno, što je u skladu sa već predstavljenim rezultatima XRD analize (Slika 4.21.). Sve dobijene vrednosti referentnih d -rastojanja, osim vrednosti od 0,186 nm koja odgovara (206) kristalografskoj ravni za SrGd₂O₄, neznatno su manje od odgovarajućih tabličnih vrednosti. Prema tome, može se zaključiti da ugrađivanje jona Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %) u kristalnu rešetku matrice SrGd₂O₄ dovodi do neznatnog smanjenja parametara rešetke, što je takođe pokazano XRD analizom uzorka. Difrakcioni prstenovi koji odgovaraju refleksijama nižeg reda zaklonjeni su iglom za zaštitu kamere, pa nisu vidljivi na difrakcionoj slici [35].

Rezultati STEM analize uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %), predstavljeni su na Slici 4.25. Slika pokazuje karakterističnu STEM/HAADF mikrofotografiju uzorka i odgovarajuće STEM-EDS mape prisutnih elemenata. Na EDS mapama, stroncijum je označen plavom, gadolinijum crvenom, kiseonik žutom, erbijum zelenom i iterbijum tirkiznom bojom. Prisustvo oba dopanta jasno je vidljivo na slikama, čime je potvrđeno njihovo dopiranje u matricu SrGd₂O₄. Takođe, na osnovu EDS mapiranja, može se uočiti da nema nagomilavanja i/ili odsustva nekog elementa u određenom delu posmatranog uzorka, što navodi na zaključak da je distribucija svih elemenata u uzorku ravnomerna, i nezavisna od veličine samih čestica koje ga sačinjavaju [35].

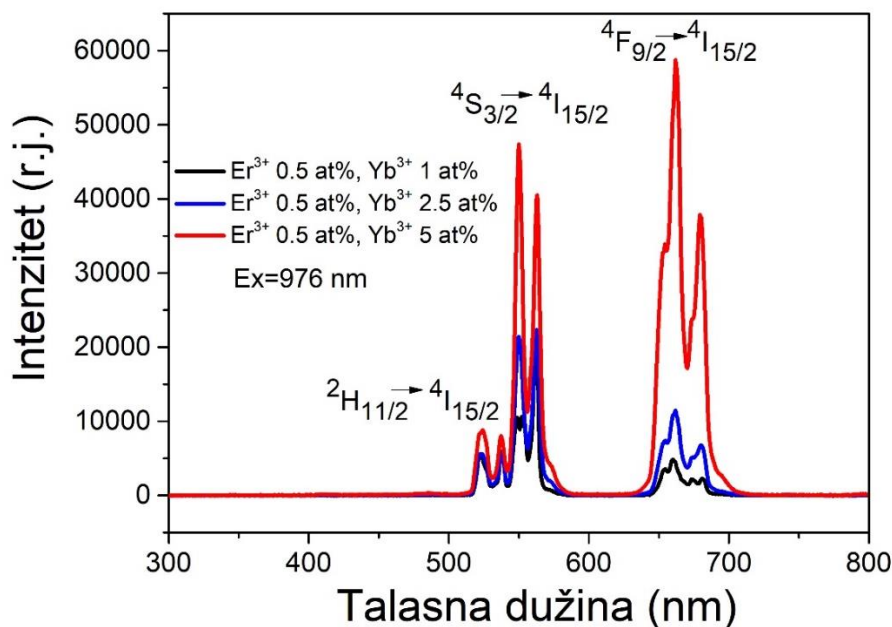


Slika 4.25. STEM/HAADF mikrofotografija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) sa odgovarajućim STEM-EDS mapama prisutnih hemijskih elemenata

4.3.3. Optičke osobine $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Er},\text{Yb}$

Ispitivanje optičkih svojstava uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} i Yb^{3+} , obuhvatalo je opsežno istraživanje luminescentnih osobina materijala, ispitivanje oblasti apsorpcije u UV i vidljivom delu elektromagnetnog spektra, kao i određivanje vrednosti E_p uzorka koji je odabran za proučavanje fotokatalitičke aktivnosti u reakcijama razgradnje organske boje.

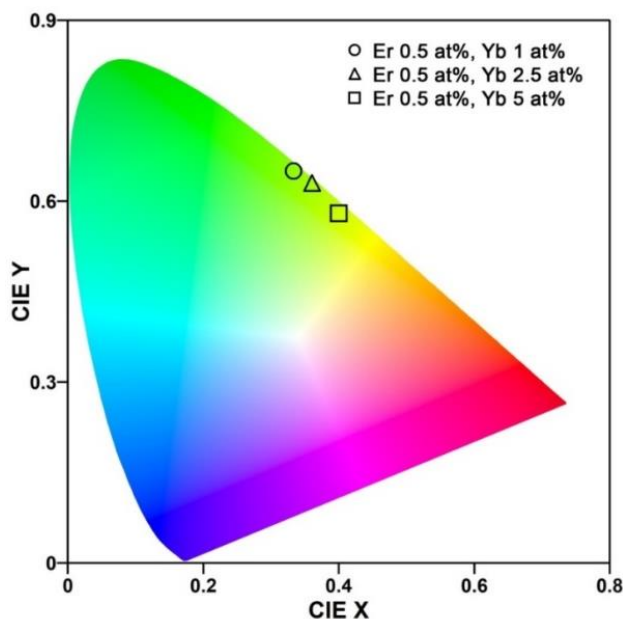
Na Slici 4.26. predstavljeni su uporedni fotoluminescentni emisijski spektri svih uzoraka dopiranih nepromjenjivom koncentracijom jona Er^{3+} (0,5 at %) i različitim koncentracijama jona Yb^{3+} (1, 2,5 i 5 at %). Merenja fotoluminescencije vršena su na sobnoj temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 976 nm. Kod sva tri uzorka su u emisijskim spektrima detektovane dve zelene i jedna crvena emisijska linija koje se pripisuju f-f elektronskim prelazima jona Er^{3+} , koji u ovom „up”-konvertorskom sistemu imaju ulogu aktivatora. Emisije koje se javljaju na 523 i 551 nm pripadaju zelenoj spektralnoj oblasti i odgovaraju prelazima ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$ i ${}^2\text{H}_{11/2} \rightarrow {}^4\text{S}_{3/2}$, respektivno. Emisija koja se javlja na 661 nm pripada crvenoj oblasti spektra, i odgovara prelazu ${}^4\text{F}_{9/2} \rightarrow {}^4\text{I}_{15/2}$. Boja koju uzorci dopirani jonima Er^{3+} i Yb^{3+} emituju zavisi od koncentracije jona Yb^{3+} i može biti zelena ili crvena [35].



Slika 4.26. Emisioni spektri uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Er^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

Intenzitet luminescentne emisije, kao i emitovane boje, zavisi od koncentracije aktivatora Yb^{3+} , što se može uočiti posmatrajući Sliku 4.26. Sa porastom koncentracije jona Yb^{3+} dolazi do povećanja intenziteta luminescencije. Međutim, ono što je takođe primetno je da dolazi i do promene odnosa zelene i crvene (Z/C) emisije prilikom promene koncentracije dopanata, odnosno do smanjenja intenziteta zelene emisije a povećanja intenziteta crvene emisije. Povećanje koncentracije jona Yb^{3+} od 1 at % do 5 at %, dovodi do smanjenja odnosa Z/C sa 1,92 na 1,03, i na kraju na 0,38, za uzorke dopirane sa 1 at %, 2,5 at i 5 at % jona Yb^{3+} , respektivno [35].

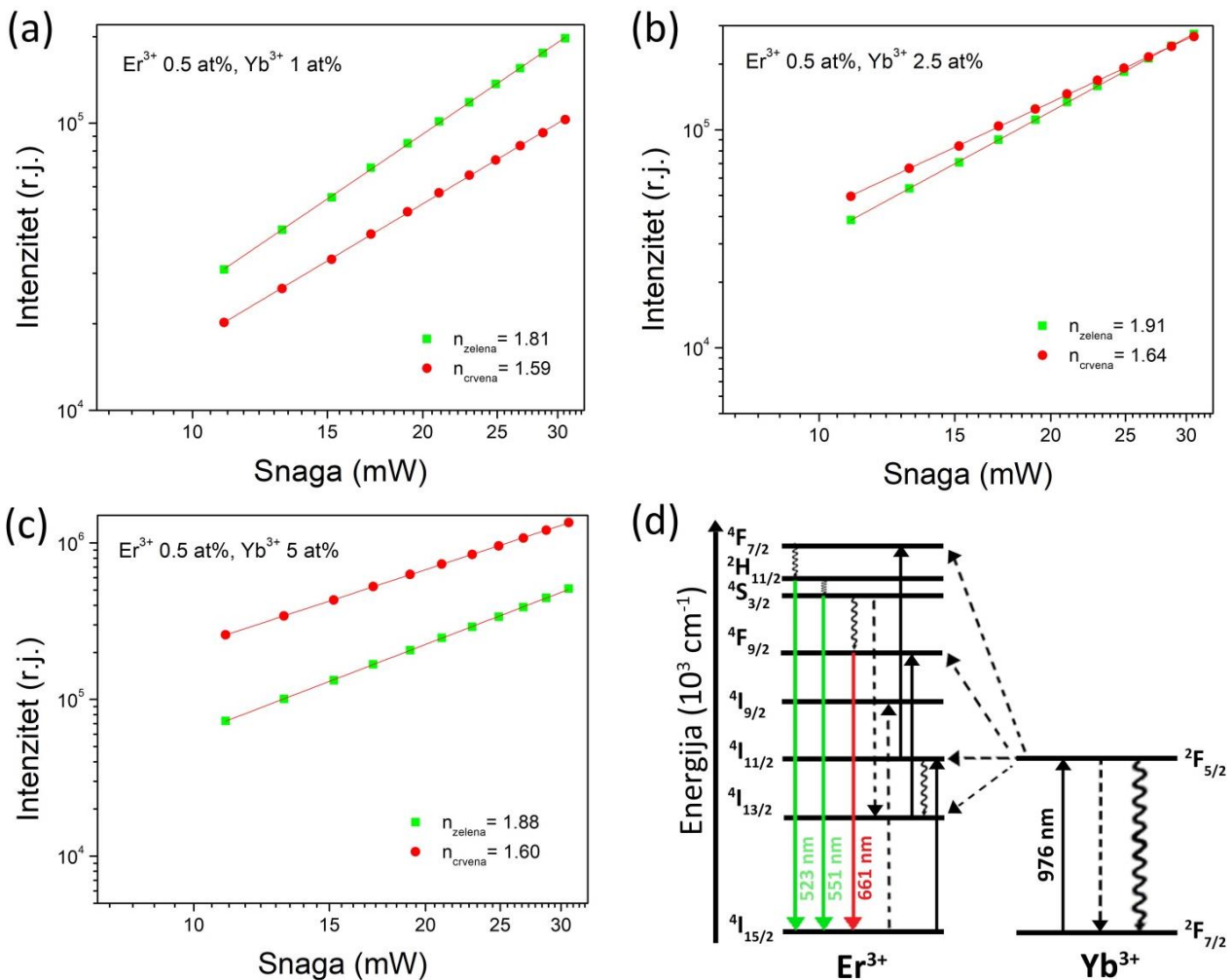
CIE dijagram hromatičnosti uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} i Yb^{3+} sastavljen je na osnovu X i Y koordinata koje se dobijaju iz emisionog spektra i predstavljen je na Slici 4.27., Sa prikazanog dijagrama tačno se može videti boja koju konkretni uzorak emituje. Vrednosti koordinata X/Y su (0,33/0,64), (0,35/0,62) and (0,40/0,55) za uzorke SrGd_2O_4 dopirane sa 1, 2,5 i 5 at % jona Yb^{3+} , respektivno. Na osnovu podataka iz CIE dijagrama, može se jasno uočiti da se emitovana boja uzorka menja sa promenom koncentracije Yb^{3+} jona [35].



Slika 4.27. CIE dijagrami sa hromatičnim koordinatama za uzorake dopirane jonima Er^{3+} i Yb^{3+}

Zavisnost intenziteta luminescentne emisije od snage lasera merena je za sve uzorke SrGd_2O_4 dopirane jonima Er^{3+} i Yb^{3+} (Slika 4.28. (a, b i c)). Na ovaj način može se utvrditi da li je za određenu emisiju potreban jedan, dva ili više fotona. Logaritam intenziteta emisije je linearno proporcionalan logaritmu snage lasera, uz konstantu proporcionalnosti n (nagib), koji predstavlja broj ekscitovanih fotona potrebnih da bi se emitovao jedan foton. Na osnovu dobijene vrednosti n (između 1 i 2), zaključuje se da su, kod sva tri uzorka, obe emisije dvofotonski procesi [35].

Energetski dijagram jona Er^{3+} i Yb^{3+} predstavljen je na Slici 4.28. (d) gde su se mogu videti prelazi koji su odgovorni za emisiju. „Up“-konverzija u ovom sistemu dešava se mehanizmima prenosa energije, apsorpcije pobuđenog stanja i lavinom fotona [35].



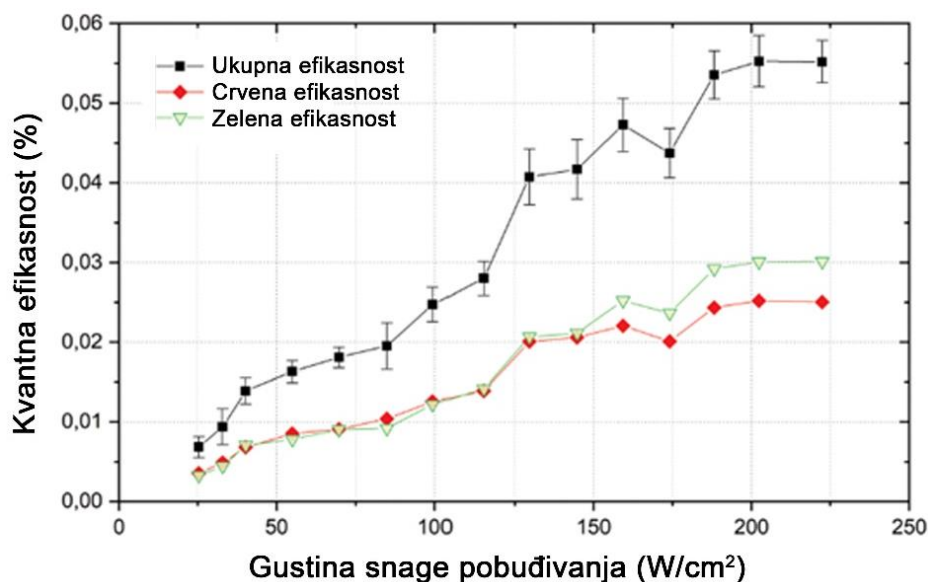
Slika 4.28. Zavisnost inteziteta emisije od snage lasera za uzorke SrGd₂O₄ dopirane jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (1 at %) (a), jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (2,5 at %) (b), jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %) (c) i energetski dijagram jona Er³⁺ i Yb³⁺ (d)

Kada dođe do apsorpcije fotona iz bliske IC oblasti, joni Yb³⁺ i Er³⁺ se pobuđuju i dolazi do populacije njihovih nivoa ²F_{5/2} (Yb³⁺) i ⁴I_{11/2} (Er³⁺). Kako se ova dva pobuđena nivoa nalaze na skoro istim energijama, skoro sva energija koju joni Yb³⁺ apsorbuju prenosi se na jone Er³⁺. Nivo ⁴F_{7/2} (Er³⁺) se može popuniti pomoću dva procesa prenosa energije: jedan bi bio sa nivoa ²F_{5/2} (Yb³⁺) i ⁴I_{15/2} (Er³⁺) na nivoe ²F_{7/2} (Yb³⁺) i ⁴I_{11/2} (Er³⁺), a drugi je sa nivoa ²F_{5/2} (Yb³⁺) i ⁴I_{11/2} (Er³⁺) na ²F_{7/2} (Yb³⁺) i ⁴F_{7/2} (Er³⁺). Nakon toga su moguće neradijativne relaksacije jona Er³⁺ sa nivoa ⁴F_{7/2} na ⁴I_{11/2} i ⁴S_{3/2}, sa kojih su moguće zelene emisije koje odgovaraju talasnim dužinama od 523 nm i 551 nm, respektivno. Još jedan način populacije nivoa ⁴F_{7/2} bio bi preko nivoa ⁴I_{11/2} pomoću apsorpcije energije fotona na 976 nm. Populacija nivoa ⁴F_{9/2} (Er³⁺) sa koga je moguća crvena emisija (661 nm), može se ostvariti na tri načina: prvi bi bio multifotonska relaksacija sa nivoa ⁴S_{3/2} (Er³⁺) na ⁴F_{9/2} (Er³⁺), drugi je posledica populacije nivoa ⁴I_{11/2} (Er³⁺) koja se dešava „cross“

relaksacijom sa nivoa $^4I_{15/2} (Er^{3+})$ i $^4S_{3/2} (Er^{3+})$ na nivoe $^4I_{9/2} (Er^{3+})$ i $^4I_{13/2} (Er^{3+})$. Nakon toga sledi populacija nivoa $^4F_{9/2}$ sa $^4I_{13/2}$ preko mehanizma transfera energije sa $^2F_{5/2} (Yb^{3+})$ i $^4I_{13/2} (Er^{3+})$ na nivoe $^2F_{7/2} (Yb^{3+})$ i $^4F_{9/2} (Er^{3+})$ ili preko nivoa $^4I_{13/2}$ pomoću apsorpcije energije fotona na 976 nm. Treći način pojave crvene emisije dešava se usled populacije nivoa $^4I_{13/2} (Er^{3+})$ što je rezultat povratnog transfera energije sa nivoa $^4S_{3/2} (Er^{3+})$ i $^2F_{7/2} (Yb^{3+})$ na nivoe $^4I_{13/2} (Er^{3+})$ i $^2F_{5/2} (Yb^{3+})$. Usled povećanja koncentracije jona Yb^{3+} u posmatranom sistemu, raste doprinos poslednjeg mehanizma koji dovodi do crvene emisije, što se na luminescentnom spektru (Slika 4.26.) jasno vidi [35].

S obzirom na to da rezultati luminescentnih merenja pokazuju da je uzorak sa najvećom koncentracijom jona Yb^{3+} (5 at %) dao najveći intenzitet luminescencije, on će se koristiti dalje u svrhu ispitivanja njegove primene kao fotokatalizatora u reakciji fotokatalitičke razgradnje odabrane organske boje. Zbog toga će u ovoj tezi u daljem tekstu biti predstavljeni rezultati karakterizacije koji se odnose samo na ovaj uzorak.

Merenje kvantne efikasnosti izvršeno je za ukupnu emisiju, ali i posebno za zelenu i crvenu emisiju, a na Slici 4.29. rezultati su predstavljeni na dijagramu zavisnosti kvantne efikasnosti od gustine snage pobuđivanja [35].

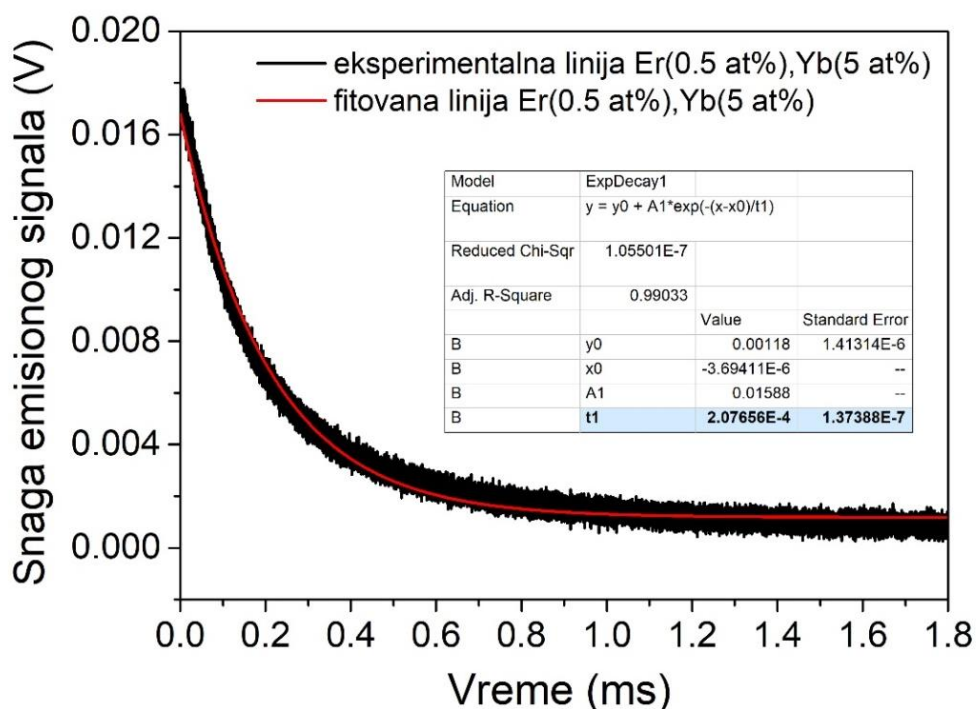


Slika 4.29. Dijagram kvantne efikasnosti za uzorak $SrGd_2O_4$ dopiran jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %)

Primetno je da efikasnost raste sa porastom gustine upadnog snopa laserskog zračenja do otprilike $180 W/cm^2$, nakon čega dolazi do saturacije. Vrednosti od 0,055 %, 0,025 % i 0,03 %

dobijene su za ukupnu, zelenu i crvenu emisiju, respektivno, pri gustini upadnog snopa zračenja od 200 W/cm^2 i više. Zanimljivo je istaći da je porast efikasnosti zelene i crvene emisije praktično identičan do vrednosti gustine upadnog snopa od 150 W/cm^2 , što znači da je praktično isti broj emitovanih zelenih i crvenih fotona. Daljim povećanjem gustine snopa zračenja efikasnost zelene emisije povećava se u odnosu na crvenu, i odnos zelenih i crvenih fotona ima vrednost od 1,2, u korist zelenih. Dobijene vrednosti kvantne efikasnosti ukazuju na veliki potencijal matrice SrGd_2O_4 dopirane retkim zemljama, kao „up“-konvertorskog materijala sa odličnim optičkim karakteristikama [35].

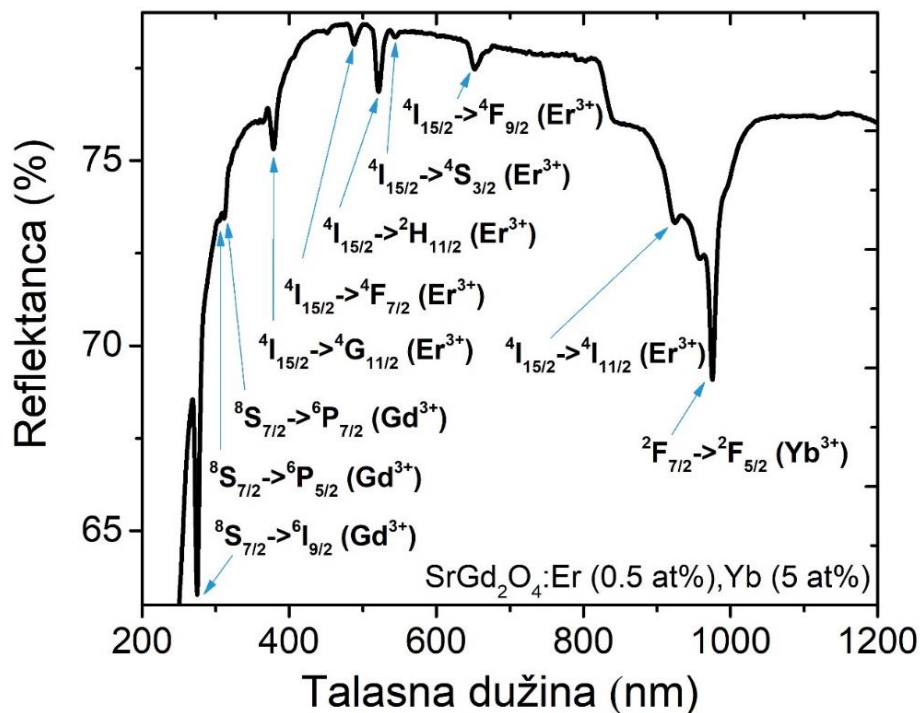
Vreme života luminescencije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) mereno je pri ekscitaciji na 976 nm, nakon čega je dobijena kriva gašenja koja je prikazana na Slici 4.30. Fitovanjem krive kao eksponencijalne funkcije prvog reda dobija se vrednost za vreme života, koje za ovaj uzorak iznosi $207 \mu\text{s}$ [35].



Slika 4.30. Dijagram vremena života, kriva zavisnosti za uzorak SrGd_2O_4 dopiran jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %)

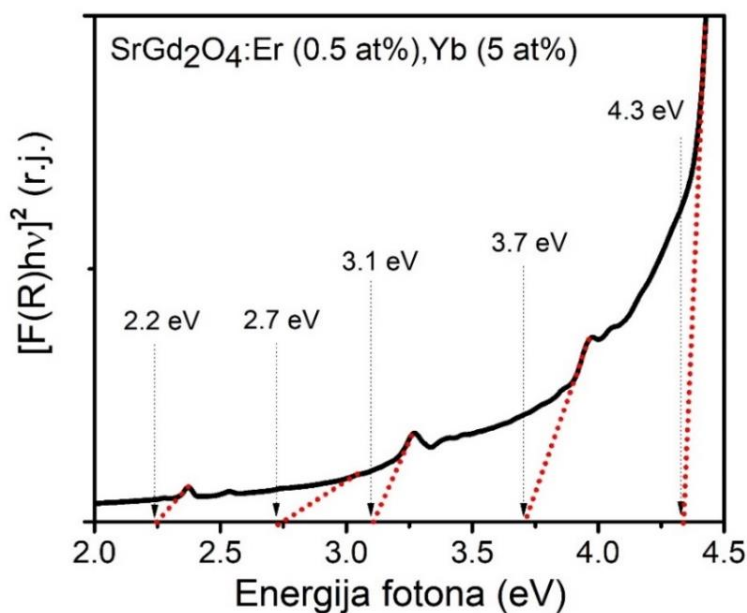
Karakteristične apsorpcione trake jona Gd^{3+} , Er^{3+} i Yb^{3+} mogu se videti na UV-VIS difuziono-refleksionom spektru uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) koji je predstavljen na Slici 4.31. Trake koje se nalaze u UV delu spektra, odnose se na f-f

elektronske prelaze jona Gd^{3+} sa njegovog osnovnog nivoa $^8S_{7/2}$ na pobuđene nivoe $^6I_{9/2}$ (276 nm), $^6P_{5/2}$ (307 nm) i $^6P_{7/2}$ (313 nm). Trake koje se nalaze u vidljivom delu spektra, kao i jedna koja pripada bliskom IC spektralnom regionu, pripisuju se prelazima jona Er^{3+} sa njegovog osnovnog nivoa $^4I_{15/2}$ na pobuđene nivoe $^4G_{11/2}$ (380 nm), $^4F_{7/2}$ (487 nm), $^2H_{11/2}$ (521 nm), $^4S_{3/2}$ (542 nm), $^4F_{9/2}$ (650 nm), i $^4I_{11/2}$ (924 nm). Druga traka koja takođe pripada bliskom IC spektralnom regionu, pripisuje se prelazima jona Yb^{3+} sa njegovog osnovnog nivoa $^2F_{7/2}$ na pobuđeni nivo $^2F_{5/2}$ (976 nm) [155].



Slika 4.31. UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %)

Kubelka-Munk transformacija difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %) prikazana je na Slici 4.32. Sa grafika se može očitati vrednost E_p koja je kod ovog uzorka 4,3 eV. Na istoj slici se mogu uočiti i druge trake na nižim vrednostima energije koje predstavljaju dodatne nivoe unutar zabranjene zone (2,2; 2,7; 3,1 i 3,7 eV), a potiču od defekata u strukturi materijala (kiseonične vakancije i/ili drugi joni inkorporirani u matricu). Kako je već rečeno u prethodnim poglavljima (4.1.3. i 4.2.3.) nivoui na energijama od 2,7 i 3,7 eV pripadaju nedopiranoj matrici SrGd₂O₄, pa se može reći da preostali nivoui na vrednostima energije 2,2 i 3,1 eV potiču od dopanata erbijuma [155].

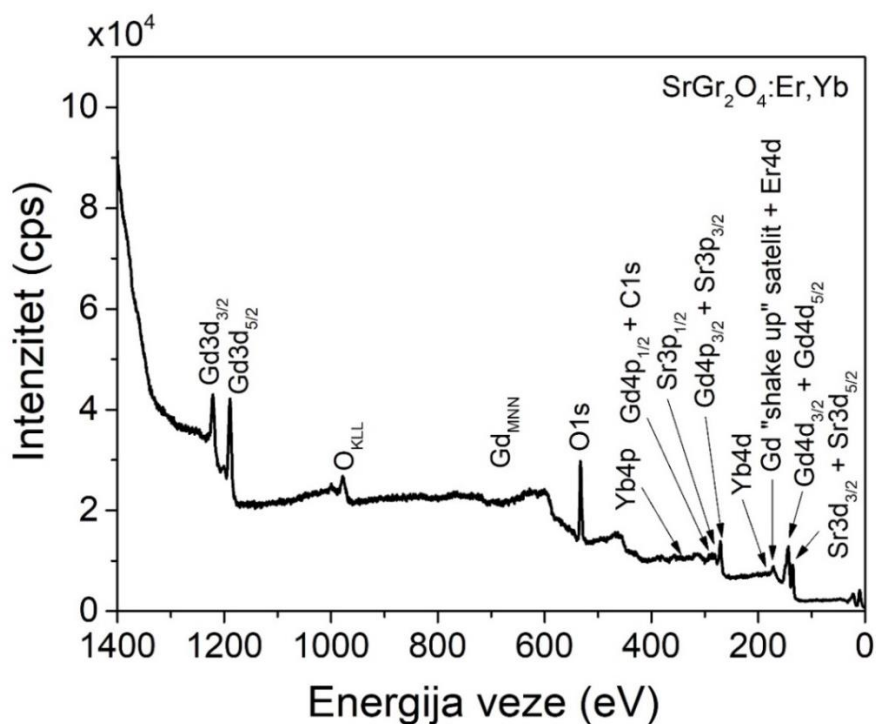


Slika 4.32. Kubelka-Munk funkcija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %)

4.3.4. Površinska svojstva $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Er}, \text{Yb}$

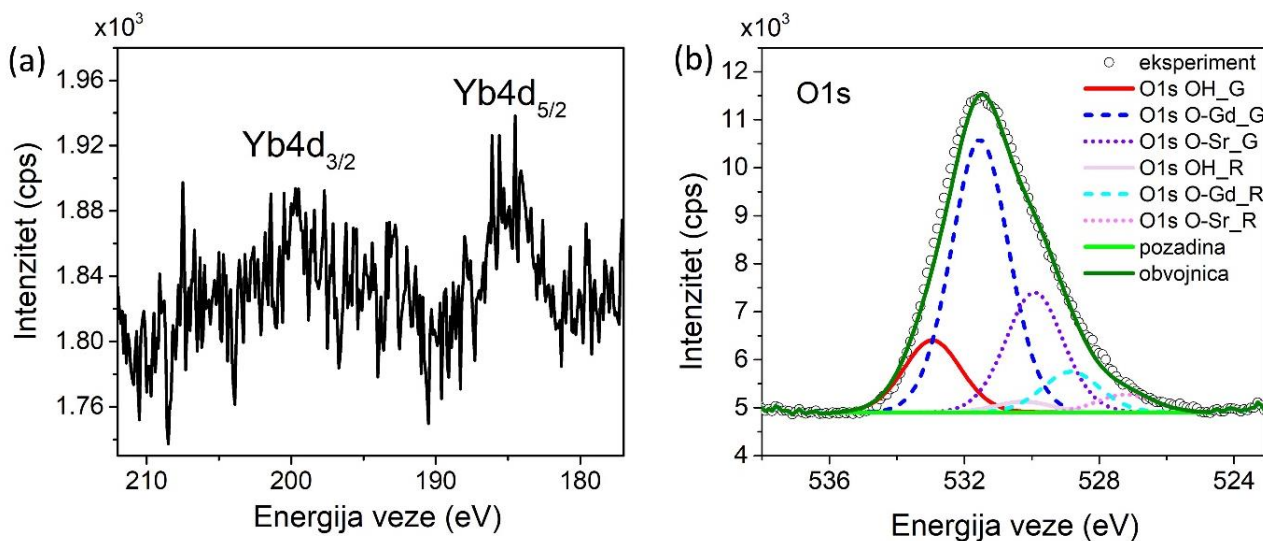
Površina uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i jonima Yb^{3+} (5 at %) analizirana je fotoelektronskom spektroskopijom izazvanom X-zracima, pa je pregledni XPS spektar prikazan na Slici 4.33. Na spektru se uočavaju karakteristične fotoelektronske linije koje potiču od Sr 3p, Sr 3d, Gd 3d, Gd4p, Gd 4d i O 1s kao i Ožeove linije kiseonika (OKLL) i gadolinijuma (GdMNN).

Kod ovog sistema, postoji slučaj preklapanja najintenzivnije linije erbijuma (Er 4d), koja bi trebalo da se nađe na poziciji oko 169 eV, sa širokim „shake up” satelitom gadolinijuma Gd 4d. Pored problema preklapanja sa intenzivnim i širokim satelitom gadolinijuma, koncentracija jona Er^{3+} u uzorku od svega 0,5 at % takođe otežava njegovu identifikaciju. Za razliku od erbijuma, pozicija fotoelektronske linije drugog dopanta iterbijuma (Yb 4d) vidljiva je i obeležena na preglednom spektru jer se ne preklapa ni sa jednom drugom linijom, te je identifikacija ovog dopanta metodom XPS moguća. Snimanje opsega gde se očekuje linija Yb 4d u visokoj rezoluciji, pokazala je pojavu dubleta Yb $4d_{3/2}$ i Yb $4d_{5/2}$ sa spin-orbitnim sprezanjem od 14,5 eV na položajima 199 eV i 185,5 eV, respektivno (Slika 4.34. (a)), potvrđujući tako prisustvo iterbijuma u uzorku.



Slika 4.33. Pregledni XPS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), sa položajima fotoelektronskih linija označenim strelicama

U slučaju kiseonika, čiji je visoko-rezolucioni spektar O 1s linije prikazan na Slici 4.34. (b), fitovanje je urađeno prema istom modelu koji je korišćen i za analizu prethodno predstavljenih „down“-konvertorskih sistema [151].



Slika 4.34. XPS spektar visoke rezolucije Yb $4d_{3/2}$ i Yb $4d_{5/2}$ linije (a) i O 1s linije zajedno sa fitom (b) uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %)

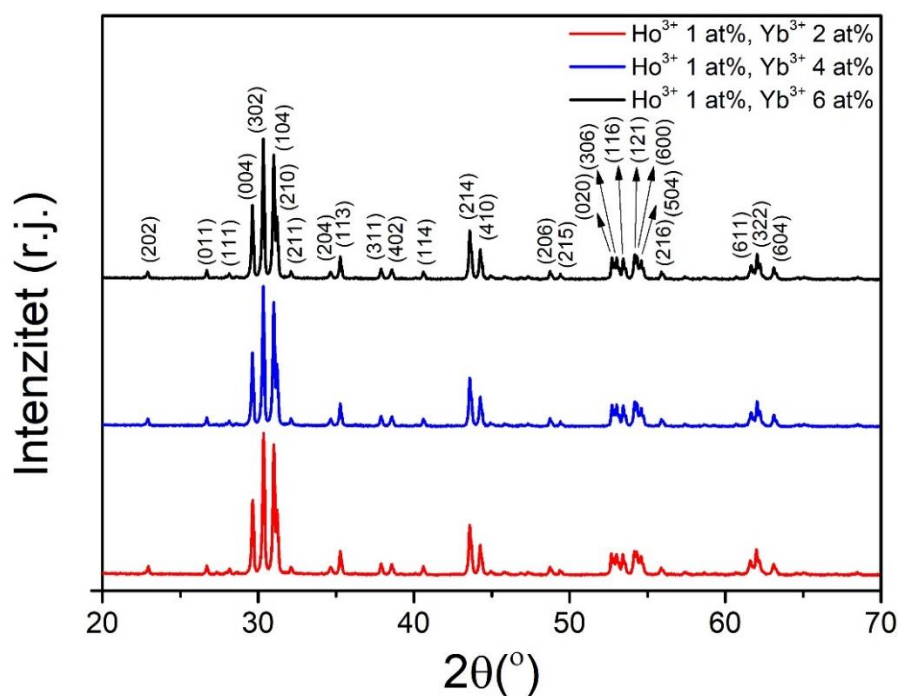
Asimetrična linija kiseonika fitovana je na tri doprinosa gde je tačno definisano da svaki glavni pik ima po jednu repliku koja je od njega pomeren za 2,7 eV ka manjim vrednostima energija veza, dok su intenziteti replika 15 % od vrednosti intenziteta glavnog pika. Najintenzivniji doprinos nalazi se na 531,6 eV i pripada O-Gd vezi, dok se doprinosi na 532,9 eV i 530,0 eV pripisuju vezi kiseonika u površinskim OH⁻ grupama, i O-Sr vezi, respektivno. Odnos intenziteta doprinosa veza O-Sr:O-Gd je u ovom slučaju 1:2,3 dok je doprinos koji potiče od prisustva površinskih OH⁻ grupa 13,5 % od ukupnog doprinosa kiseonika.

4.4. Fizičko-hemijska karakterizacija SrGd₂O₄:Ho,Yb

4.4.1. Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Ho,Yb

Na Slici 4.35. vidi se uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za sisteme dopirane nepromenjenom koncentracijom jona Ho³⁺ (1 at %) i različitim koncentracijama jona Yb³⁺ (2, 4 i 6 at %). Na osnovu difraktograma, može se zaključiti da su svi sistemi monofazni, jer svi pikovi odgovaraju položajima difrakcionih pikova čiste ortorombične faze SrGd₂O₄ sa prostornom grupom *Pnma*. Svi pikovi su indeksirani prema odgovarajućoj kartici: JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232. Inkorporacija dopanata nije narušila ortorombičnu strukturu, niti stvorila novu kristalnu fazu, što nam potvrđuje odsustvo dodatnih/novih pikova [156].

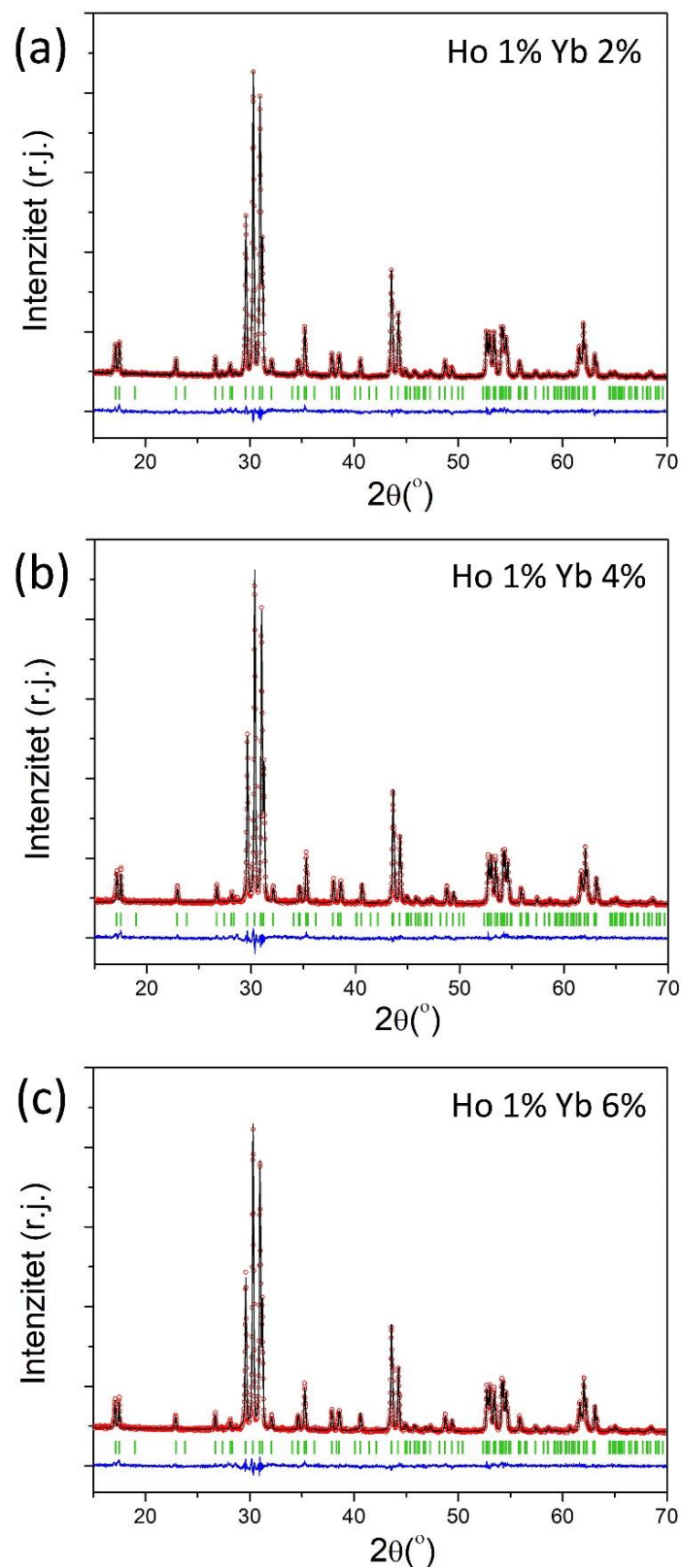
Mikrostrukturni parametri rešetke izračunati za seriju uzoraka dopiranih Ho³⁺ i Yb³⁺ jonima prikazani su u Tabeli 4.6., dok su na Slici 4.36. prikazani difraktogrami dobijeni nakon utičnjavanja Le Bali-ovom metodom. Ako se vrednosti parametara za čist SrGd₂O₄ ($a = 10,1226 \text{ \AA}$, $b = 3,4720 \text{ \AA}$ i $c = 12,0482 \text{ \AA}$) uporede sa dopiranim sa Ho³⁺ i Yb³⁺ jonima, može se videti da postoji neznatna promena u vrednostima parametra rešetke ($Gd^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$, $Yb^{3+} = 0,868 \text{ \AA}$, $Ho^{3+} = 0,901 \text{ \AA}$), slična onoj koja je primećena kada su kao dopanti korišćeni Er³⁺ i Yb³⁺ joni. S tim u vezi, i ovom slučaju se dobijaju nešto veće vrednosti parametara rešetke u odnosu na nedopiranu matricu, koje se zatim sa povećanjem koncentracije Yb³⁺ jona smanjuju. Objašnjenje ove pojave se može dati na osnovu razlike u jonskim radijusima i različitog afiniteta prema elektronu jona Gd³⁺ i Yb³⁺, kao što je to već predstavljeno u poglavlju 4.3.1. Prosečna vrednost veličine kristalita je oko 60 nm [35,156].



Slika 4.35. Uporedni prikazi rendgenskih difraktograma uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Ho^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

Tabela 4.6. Mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka dopiranih jonima Ho^{3+} i Yb^{3+}

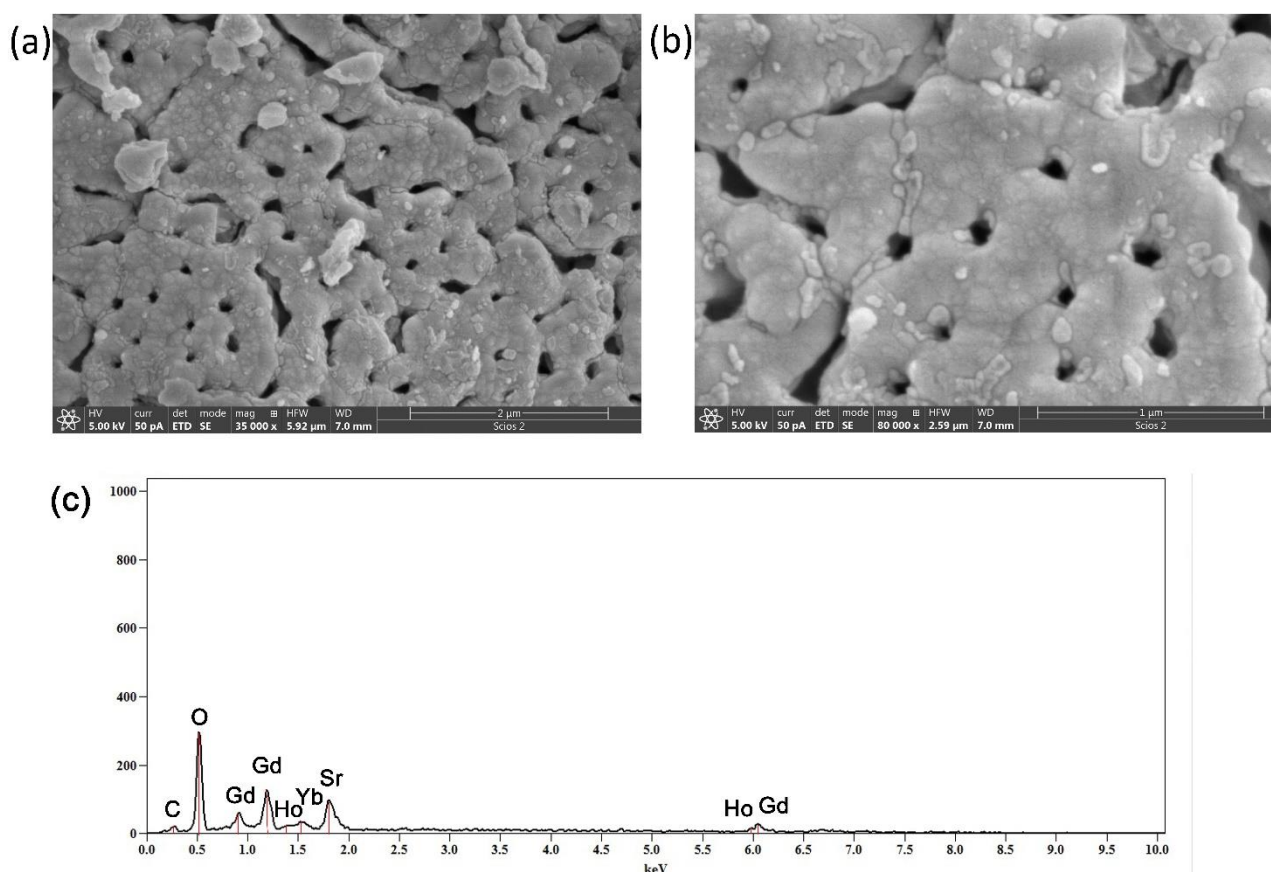
	2 at % Yb^{3+}	4 at % Yb^{3+}	6 at % Yb^{3+}
Parametar rešetke, a (Å)	10.1333 (3)	10.1272 (2)	10.1215 (2)
Parametar rešetke, b (Å)	3.4746 (3)	3.4711 (5)	3.4683 (7)
Parametar rešetke, c (Å)	12.0608 (4)	12.0511 (2)	12.0448 (2)
Zapremina kristalita, V (Å³)	424.650 (2)	423.625 (2)	422.834 (4)
Veličina kristalita, D (nm)	58.9	62.9	61.1
Mikronaprezanje, ε (%)	0.048	0.050	0.047



Slika 4.36. Difraktogrami i strukturno utajnjavanje uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (2 at %) (a), jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) (b) i jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) (c); crvene tačke predstavljaju izmereni difraktogram, crna linija predstavlja izračunati difraktogram, plava linija predstavlja njihovu razliku a zelene linije su Bragove refleksije.

4.4.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd₂O₄:Ho,Yb

Morfologija, mikrostruktura i elementalni sastav sintetisanih uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih jonima Ho³⁺ i Yb³⁺, analizirani su metodama SEM i TEM elektronske mikroskopije. Rezultati su pokazali da ispitivani sistemi poseduju morfološke karakteristike veoma slične onima nađenim kod prethodno predstavljena tri sistema (uzorci dopirani jonima Dy³⁺, Sm³⁺ i kombinacijom jona Er³⁺/Yb³⁺), što je potvrdilo da i u ovom slučaju uvođenje novog dopanta ne dovodi do izmena u morfologiji sintetisanih uzoraka. Zbog činjenice da promena koncentracije jona Yb³⁺ kojima su ovi sistemi dopirani, nema značajnog efekta na promenu strukturnih svojstava materijala, ovde su predstavljeni rezultati izabranog uzorka, SrGd₂O₄ dopiranog sa 1 at % jona Ho³⁺ i 6 at % jona Yb³⁺. Reprezentativne SEM mikrofotografije ovog uzorka snimljene su na različitim uvećanjima (35.000 i 80.000) i prikazane na Slici 4.37. (a) i (b), respektivno [2].



Slika 4.37. SEM mikrofotografije uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b) i odgovarajući EDS spektar (c)

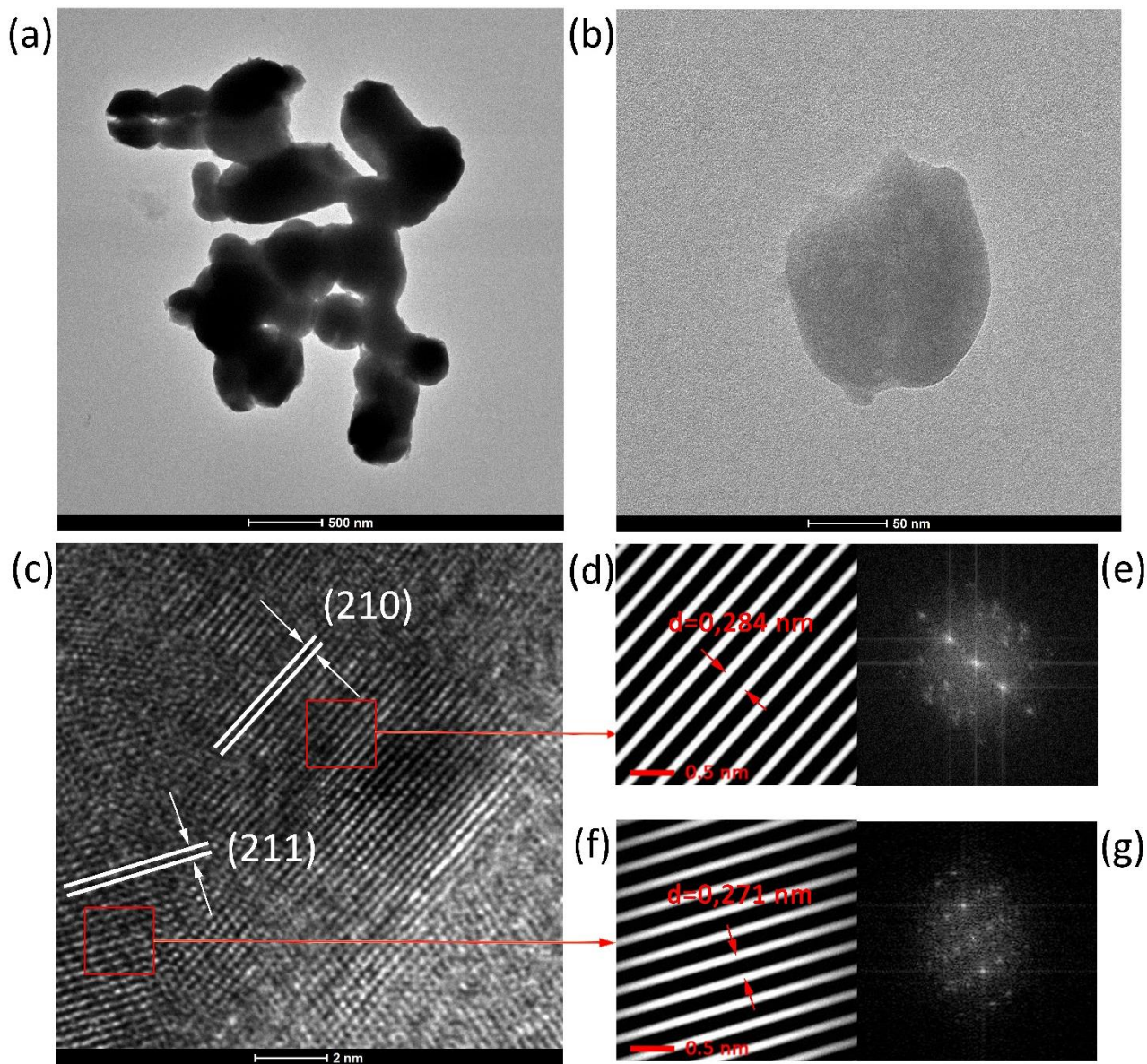
Analizirajući predstavljene mikrofotografije, može se videti da se uzorak sastoji od aglomerata u vidu čestica nepravilnog oblika (dimenzija od oko 100 nm do 300 nm), sa jasno definisanim porama različitih dimenzija. Kao i kod prethodno pomenutih sistema, aglomerati su međusobno povezani, u vidu strukture koja podseća na „isprepletane lance“. Na mikrofotografiji predstavljenoj na Slici 4.37. (b), snimljenoj pri većem uvećanju (80.000 puta), uočava se prisustvo i sitnijih čestica prečnika od oko 60 nm, sferičnog ili nepravilnog oblika, koje su slepljene na površinu većeg aglomerata [2].

EDS spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i jonima Yb^{3+} (6 at %) prikazan je na Slici 4.37. (c), gde se jasno vide linije svih elemenata koji ulaze u sastav sintetisanog materijala. Postojanje linija karakterističnih za Yb i Ho nedvosmisleno su jasan pokazatelj prisustva ova dva elementa u strukturi materijala i njihovog uspešnog dopiranja u SrGd_2O_4 matricu. Kao i u slučaju prethodnih sistema, linija ugljenika javlja se kao rezultat površinske kontaminacije, zbog izloženosti uzorka vazduhu [2].

Rezultati TEM analize uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %), uključujući veličinu i oblik čestica, kao i njihovu kristalnu strukturu, predstavljeni su na Slici 4.38. Na Slikama 4.38. (a) i (b) predstavljene su TEM mikrofotografije uzorka snimljene na različitim uvećanjima. Na nižem uvećanju (Slika 4.38. (a)) jasno se vidi da se materijal sastoji od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, pri čemu veličina čestica od kojih je aglomerat sačinjen variraju u širokom opsegu vrednosti, koje se kreću između 60 nm i 200 nm. Kao primer, na Slici 4.38. (b) dat je uvećani prikaz jednog manjeg aglomerata. Sa slike se jasno može uočiti da je aglomerat nepravilnog oblika, i da se sastoji iz najmanje dve definisane čestice dimenzija ispod 100 nm [156].

Detaljna analiza i strukturna karakterizacija uzorka dalje je ispitivana na većim uvećanjima. Na Slici 4.38. (c) prikazana je reprezentativna HR-TEM mikrofotografija koji pokazuje dobru kristaliničnost materijala. Može se uočiti prisustvo dva kristalna zrna, sa jasno definisanim ravnima, koja su međusobno različito orijentisana. Izračunavanjem međuravanskog rastojanja dobijene su vrednosti od 0,284 nm i 0,271 nm, što odgovara karakterističnom d -rastojanju za kristalne ravni (210) i (211) za SrGd_2O_4 strukturu (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno. Naknadnom programskom obradom slika, koja je iskorišćena za analizu HR-TEM mikrofotografije, dobijen je jasniji prikaz kristalnih ravni (Slike 4.38. (d) i (f)), kao i odgovarajuće FFT slike selektovanih područja (Slike 4.38. (e) i (g)). Na ovaj način, omogućeno je preciznije određivanje vrednosti međuravanskih rastojanja, pa je nakon proračunavanja d -rastojanja dobijena još jedna verifikacija da se radi o (210) i (211), kristalnim ravnima SrGd_2O_4 strukture. Dobijene vrednosti d -rastojanja su neznatno niže od referentnih vrednosti koje odgovaraju nedopiranom SrGd_2O_4 , što

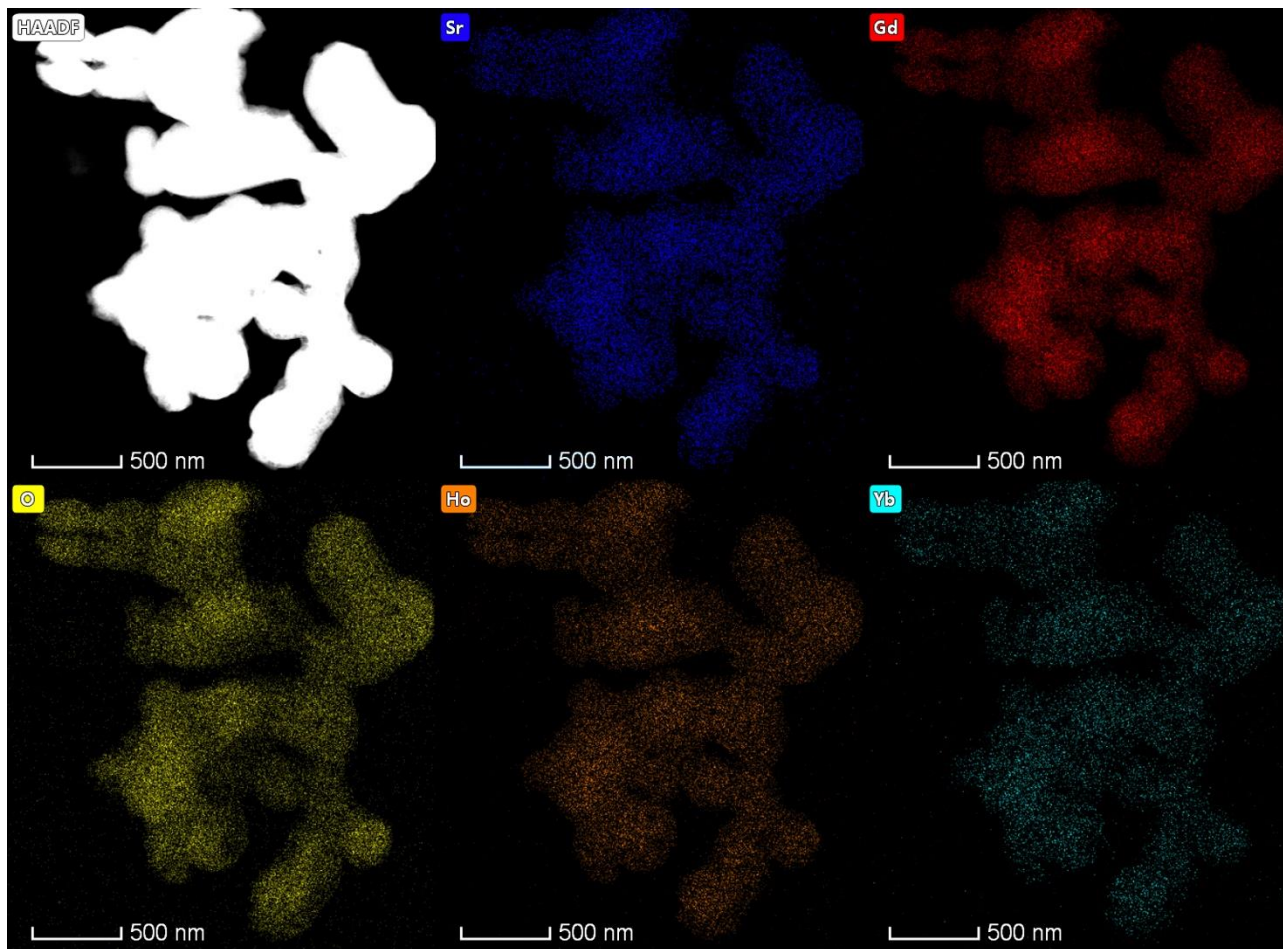
ukazuje da je nakon dopiranja matrice SrGd_2O_4 jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %), došlo do blagog smanjenja parametara kristalne rešetke. Ovi rezultati su u slaganju sa rezultatima koji su dobijeni XRD metodom [156].



Slika 4.38. TEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b), HR-TEM mikrofotografija reprezentativnog dela uzorka sa izmerenim međuravanskim rastojanjima (c), prikaz kristalnih ravni selektovanih područja (označenih kvadratima na HR-TEM mikrofotografiji) (d, f), i odgovarajuće FFT slike (e, g)

Prostorna raspodela elemenata u uzorku SrGd_2O_4 koji je dopiran jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %), dobijena je korišćenjem STEM analize, u kombinaciji sa EDS mapiranjem. Na Slici

4.39. prikazana je reprezentativna STEM/HAADF mikrofotografija čestica i odgovarajuće EDS mape za različite elemente, gde je stroncijum označen plavom, gadolinijum crvenom, kiseonik žutom, holmijum narandžastom i iterbijum tirkiznom bojom. Sa slika se jasno vidi da je raspodela svih elemenata u uzorku ravnomerna, i da nema nagomilavanja nekog od elemenata na pojedinim delovima čestice. Na ovaj način potvrđeno je, ne samo prisustvo dopanata holmijuma i iterbijuma u uzorku, već i njihova uniformna raspodela po površini čestice [156].

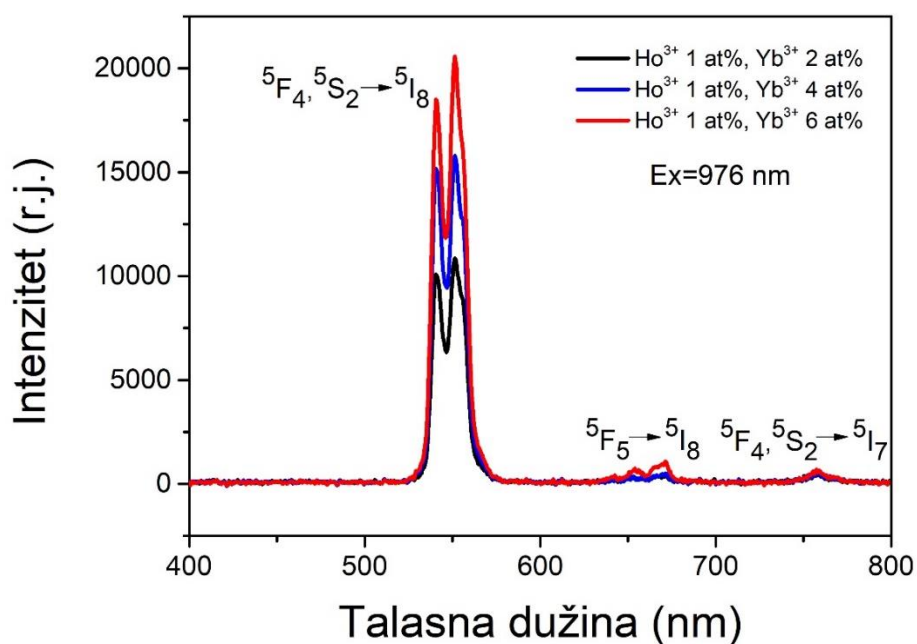


Slika 4.39. STEM/HAADF mikrofotografija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) sa odgovarajućim STEM-EDS mapama prisutnih hemijskih elemenata

4.4.3. Optičke osobine $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Ho},\text{Yb}$

Uporedni fotoluminescentni emisijski spektri uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih nepromenjenom koncentracijom jona Ho^{3+} (1 at %) i različitim koncentracijama jona Yb^{3+} (2, 4 i 6 at %), predstavljeni su na Slici 4.40. Sva merenja fotoluminescencije su vršena na sobnoj temperaturi pri

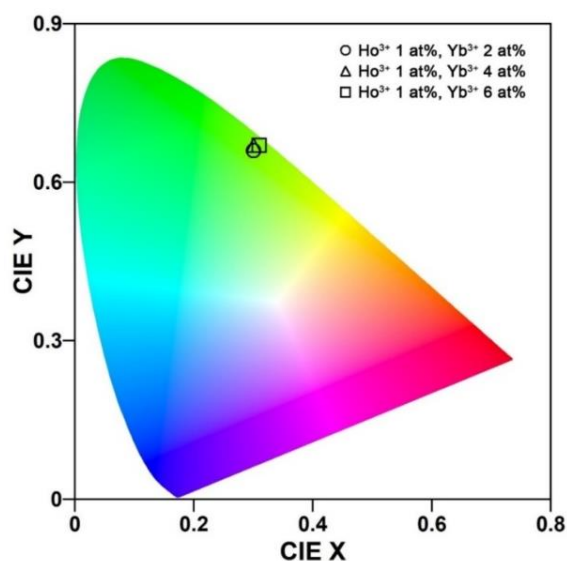
talasnoj dužini ekscitacije od 976 nm. Kod sva tri sistema u emisionim spektrima detektovane su dve jake zelene emisije linije, jedna slaba crvena emisiona linija i jedna slaba emisiona linija u bliskoj IC oblasti spektra, koje potiču od jona Ho^{3+} . Zelena emisija koja se javlja na 540 i 550 nm, i potiče od elektronskih prelaza sa pobuđenih nivoa $^5\text{F}_4$ i $^5\text{S}_2$, koji se nalaze na vrlo bliskim položajima jedan od drugog, do osnovnog nivoa $^5\text{I}_8$. Crvena emisija se javlja na 671 nm i odgovara prelazu sa pobuđenog nivoa $^5\text{F}_5$ na osnovni nivo $^5\text{I}_8$, dok emisija koja se javlja u bliskoj IC oblasti na 758 nm nastaje od prelaza sa pobuđenog nivoa $^5\text{S}_2$ na nivo $^5\text{I}_7$. Zbog jakog intenziteta zelene emisije u odnosu ostale, uzorci dopirani jonima Ho^{3+} i Yb^{3+} svetle zelenom bojom. Zavisnost intenziteta luminescentne emisije od koncentracije aktivatora Yb^{3+} , primetna je na slici Slici 4.40. Sa slike se može videti da sa porastom koncentracije jona Yb^{3+} dolazi do povećanja intenziteta luminescencije, pa se tako dobija da uzorak dopiran sa 6 at % jona Yb^{3+} ispoljava najbolje luminescentne osobine [156].



Slika 4.40. Emisioni spektri uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Ho^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

CIE dijagram hromatičnosti sistema uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Ho^{3+} i Yb^{3+} predstavljen je na Slici 4.41., i sa njega se može tačno odrediti boja koju emituje određeni uzorak. Vrednosti koordinata X/Y su (0,30/0,66), (0,30/0,67) i (0,31/0,67) za uzorke SrGd_2O_4 dopirane sa 2, 4 i 6 at % jona Yb^{3+} , respektivno. Na osnovu podataka iz CIE dijagrama, vidljivo je da se emitovana boja uzorka značajno ne menja sa promenom koncentracije Yb^{3+} jona u ovom opsegu.

Ova konstatacija je očekivana s obzirom na činjenicu da je zelena emisija dominantna u odnosu na ostale kod sva tri uzorka [156].

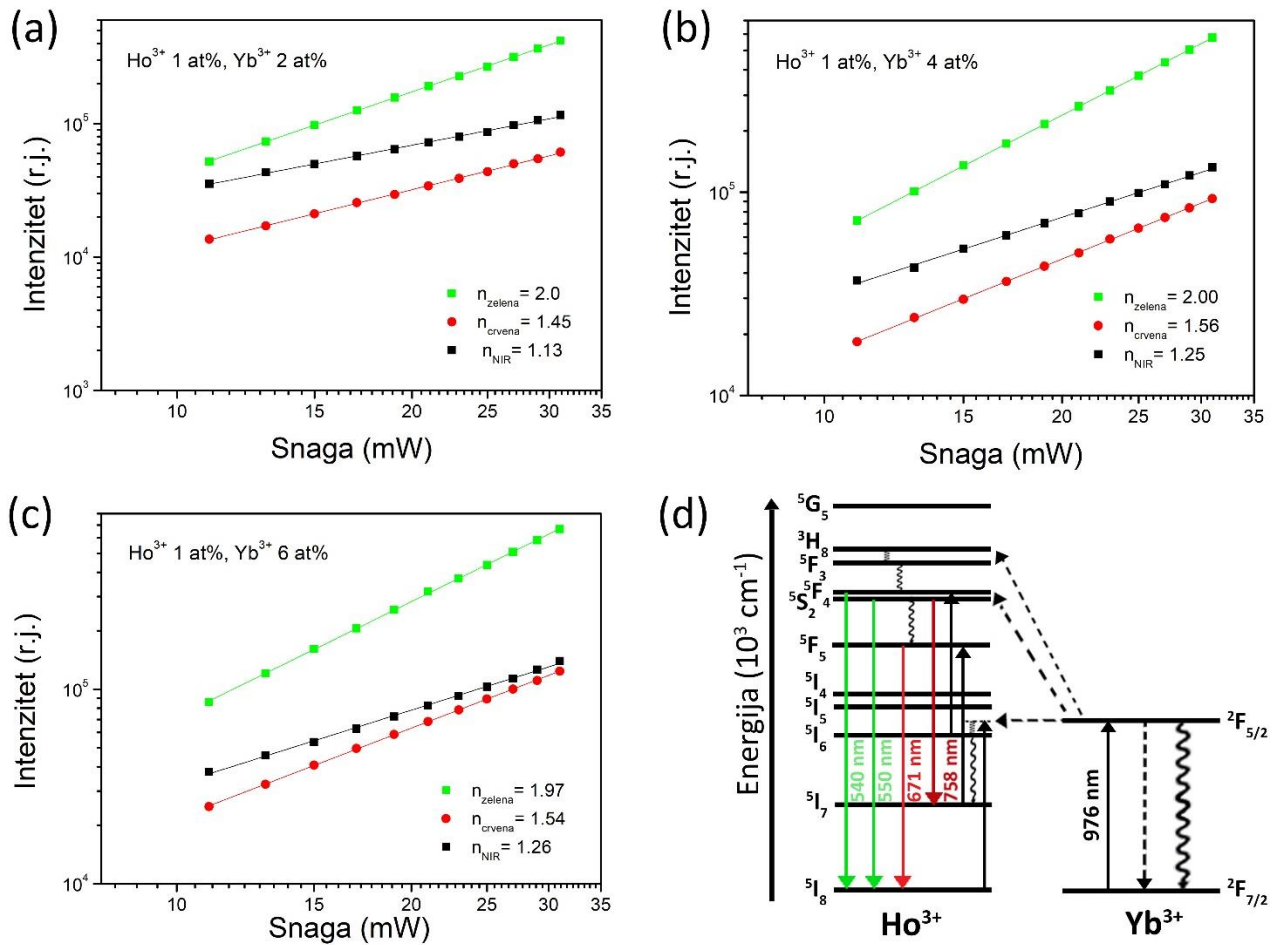


Slika 4.41. CIE dijagrami sa hromatičnim koordinatama za uzorake dopirane jonima Ho^{3+} i Yb^{3+}

Merenje zavisnosti inteziteta luminescentne emisije od snage lasera urađeno je za sve uzorke SrGd_2O_4 dopirane jonima Ho^{3+} i Yb^{3+} kako bi se utvrdilo da li se radi o jednofotonskim ili višefotonskim procesima. Rezultati u vidu linearnih fitova za zelenu, crvenu i blisku IC emisiju, prikazani su na Slici 4.42., gde se može utvrditi da su sve tri emisije dvofotonski procesi, jer je programskom obradom podataka iz spektara izračunato da su vrednosti n u svim slučajevima između 1 i 2 [156].

Energetski dijagram jona Ho^{3+} i Yb^{3+} predstavljen je na Slici 4.42. (d) gde su se mogu videti prelazi koji su odgovorni za emisiju u ovom sistemu. Direktna pobuda jona Ho^{3+} fotonima talasne dužine 976 nm nije moguća pa se on aktivira uz pomoć jona Yb^{3+} , koji se pobuđuju sa nivoa $^2\text{F}_{7/2}$ na nivo $^2\text{F}_{5/2}$. Zatim dolazi do pobuđivanja jona Ho^{3+} do nivoa $^5\text{I}_6$, mehanizmom prenosa energije elektrona sa nivoa $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ i $^5\text{I}_8(\text{Ho}^{3+})$ na nivoe $^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$ i $^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+})$. Istovremeno se dešava još jedan proces prenosa energije sa jona Yb^{3+} na jone Ho^{3+} , sa nivoa $^2\text{F}_{5/2}(\text{Yb}^{3+})$ i $^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+})$ do nivoa $^2\text{F}_{7/2}(\text{Yb}^{3+})$, i dva bliska nivoa $^5\text{F}_4$ i $^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+})$, sa kojih je moguća zelena emisija (540 nm i 550 nm). Elektroni sa nivoa $^5\text{S}_2(\text{Ho}^{3+})$ mogu radijativno da se relaksiraju do nivoa $^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$, izazivajući emisiju u bliskoj IC oblasti (758 nm). Crvena emisija (671 nm) nastaje radijativnim prelazom na nivo $^5\text{I}_8(\text{Ho}^{3+})$ sa nivoa $^5\text{F}_5(\text{Ho}^{3+})$, koji se može populisati na tri načina: jedan je neradijativna relaksacija sa nivoa $^5\text{I}_6(\text{Ho}^{3+})$ na nivo $^5\text{I}_7(\text{Ho}^{3+})$, koji prati „cross“ relaksacija sa nivoa

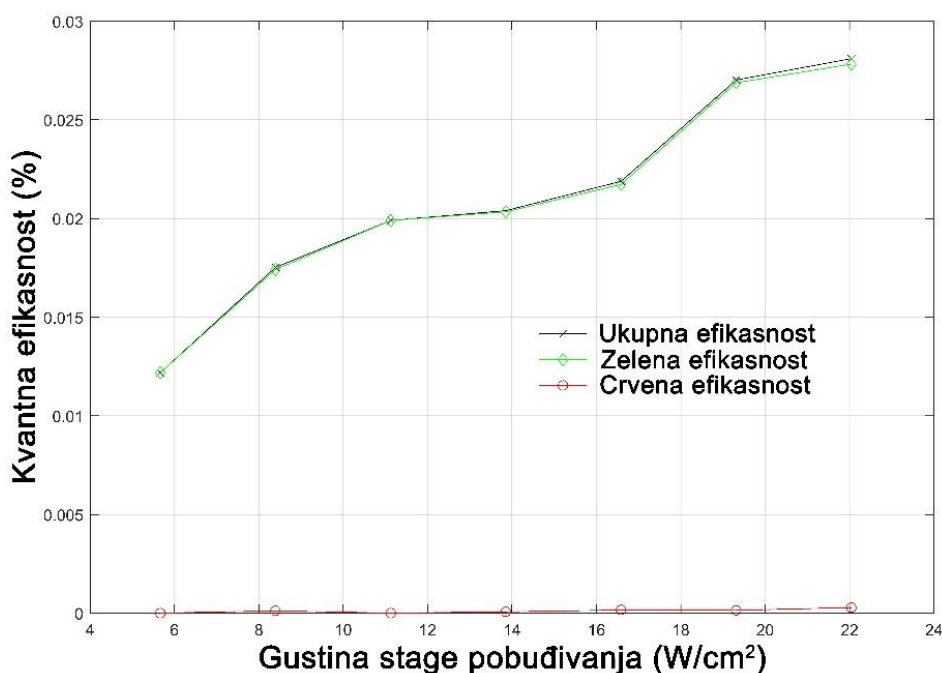
5I_7 (Ho^{3+}) na 5F_5 (Ho^{3+}) i prenos energije sa nivoa 5I_7 (Ho^{3+}) i $^2F_{5/2}$ (Yb^{3+}) na nivoe 5F_5 (Ho^{3+}) i $^2F_{7/2}$ (Yb^{3+}). Drugi je populacija nivoa 5F_5 (Ho^{3+}) neradijativnom relaksacijom sa nivoa 5S_2 (Ho^{3+}). Ovaj prelaz ima veliku verovatnoću odigravanja jer je energetski procep između ova dva nivoa izuzetno mali. Treći način bio bi „cross“ relaksacija sa nivoa 5F_4 i 5S_2 (Ho^{3+}), i 5I_7 (Ho^{3+}) do nivoa 5F_5 (Ho^{3+}) i 5I_6 (Ho^{3+}). Međutim, treći proces nije mnogo verovatan da se dogodi u ovom sistemu zbog veoma niske koncentracije jona Ho^{3+} [156].



Slika 4.42. Zavisnost intenziteta emisije od snage lasera za uzorke SrGd_2O_4 dopirane jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (2 at %) (a), jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) (b), jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) (c) i energetski dijagram jona Ho^{3+} i Yb^{3+} (d)

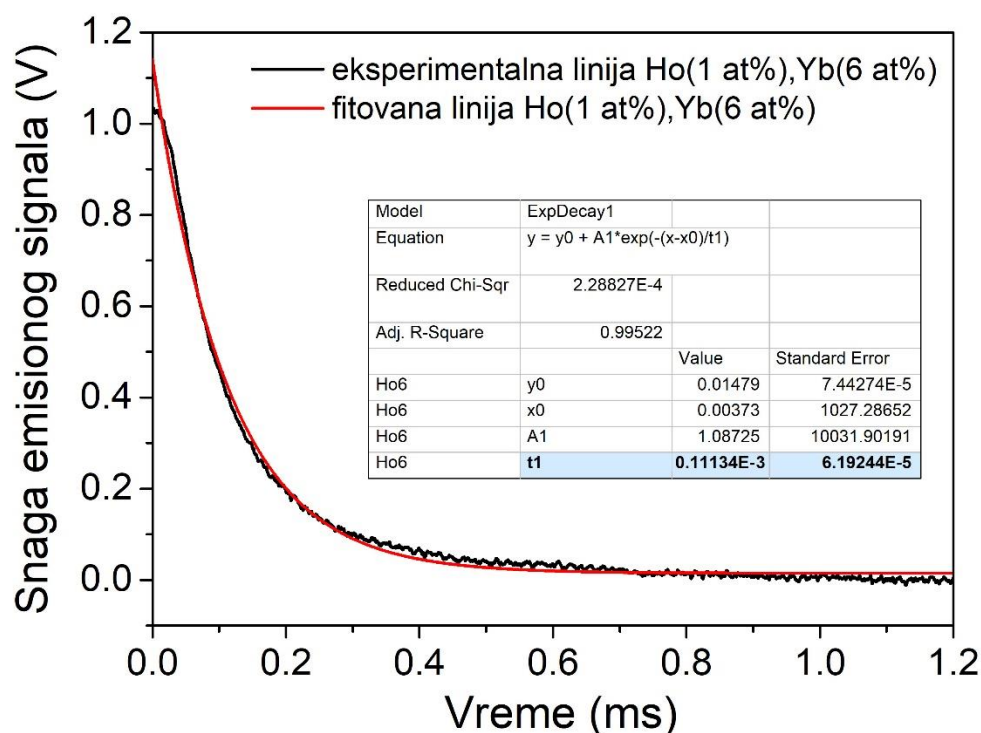
Uzorak SrGd_2O_4 dopiran najvećom koncentracijom jona Yb^{3+} (6 at %) pokazao je najveći intenzitet luminescencije, pa će se on koristiti u procesima fotokatalitičke degradacije odabrane organske boje kao fotokatalizator. U nastavku prikaza rezultata karakterizacije sistema sa jonima Ho^{3+} i Yb^{3+} kao dopantima, biće predstavljeni samo oni rezultati koji se odnose na uzorak dopiran sa 1 at % jona Ho^{3+} i 6 at % jona Yb^{3+} .

Kvantna efikasnost uzoraka SrGd_2O_4 dopiranog sa 1 at % jona Ho^{3+} i 6 at % jona Yb^{3+} izmerena je i predstavljena kao ukupna, zelena i crvena (Slika 4.43.). Sa slike se može videti da efikasnost raste sa porastom gustine upadnog snopa laserskog zračenja. Ono što je jasno uočljivo je da je efikasnost ukupne emisije praktično jednaka efikasnosti zelene, i iznosi 0,028% pri gustini upadnog snopa zračenja od 20 W/cm^2 i više. Razlog tome je vrlo mali intenzitet crvene emisije koji zbog toga nema značajnog udela u ukupnoj emisiji, što bi značilo da je skoro cela ukupna količina emitovanih fotona zelena. Treba napomenuti i da je dobijena ukupna vrednost efikasnosti za uzorak dopiran jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) dosta veća od ukupne efikasnosti za uzorak dopiran jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) [156].



Slika 4.43. Dijagram kvantne efikasnosti za uzorak SrGd_2O_4 dopiran jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %)

Vreme gašenja luminescencije mereno je za uzorak SrGd_2O_4 koji je dopiran jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) pri ekscitaciji na 976 nm. Kriva gašenja prikazana je na Slici 4.44., odakle se fitovanjem krive kao eksponencijalne funkcije prvog reda dobija se vrednost za vreme života. Za uzorak dopiran sa 1 at % jona Ho^{3+} i 6 at % jona Yb^{3+} , dobijena vrednost za vreme života iznosi 111 μs [156].

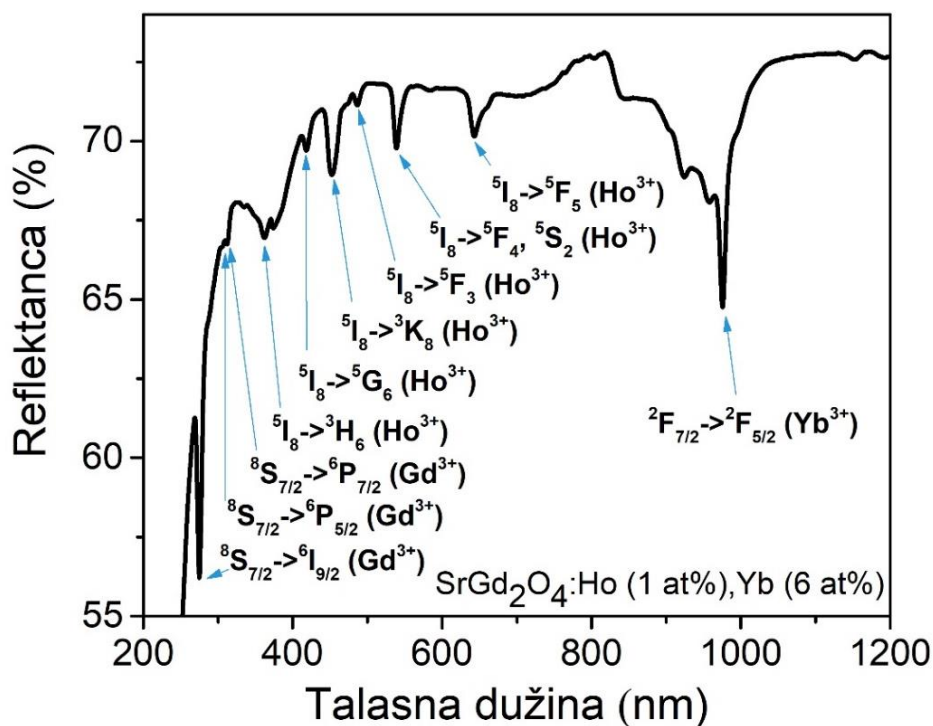


Slika 4.44. Dijagram vremena života, kriva zavisnosti za uzorak SrGd₂O₄ dopiran jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %)

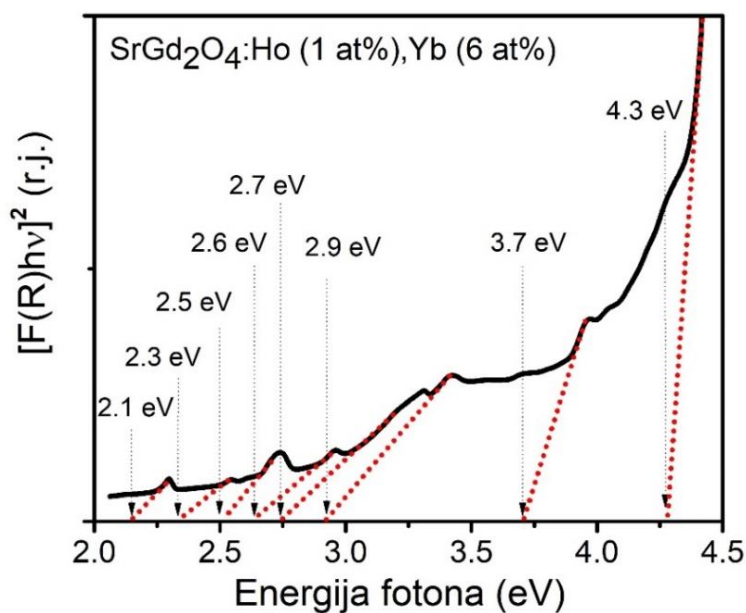
UV-VIS difuziono-refleksiona spektroskopija uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %) pokazuje karakteristične apsorpcione trake jona Gd³⁺, Ho³⁺ i Yb³⁺ (Slika 4.45.) Na UV-VIS difuziono-refleksionom spektru uočavaju se trake u UV delu spektra, koje potiču od jona Gd³⁺ i odnose se na f-f elektronske prelaze sa njegovog osnovnog nivoa ⁸S_{7/2} na pobuđene nivoe ⁶I_{9/2} (276 nm), ⁶P_{5/2} (307 nm) i ⁶P_{7/2} (313 nm). Trake koje se nalaze u UV i vidljivoj oblasti spektra, odnose se na prelaze jona Ho³⁺ sa njegovog osnovnog nivoa ⁵I₈ na pobuđene nivoe ³H₆ (362 nm), ⁵G₆ (3418 nm), ³K₈ (452 nm), ⁵F₃ (486 nm), ⁵F₄, ⁵S₂ (538 nm), i ⁵F₅ (642 nm). Traka koja pripada bliskoj IC spektralnoj oblasti, pripisuje se prelazima jona Yb³⁺ sa njegovog osnovnog nivoa ²F_{7/2} na pobuđeni nivo ²F_{5/2} (976 nm).

Na Slici 4.46. prikazana je Kubelka-Munk transformacija difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %). Vrednost E_p koja se kod ovog uzorka dobija je 4,3 eV, uz postojanje drugih traka na nižim vrednostima energije. Ovi dodatni nivoi unutar zabranjene zone (2,1; 2,3; 2,5; 2,6; 2,7; 2,9; i 3,7 eV) potiču od defekata u kristalnoj strukturi materijala koji mogu da budu kiseonične vakancije i/ili neki drugi joni inkorporirani u matricu. S obzirom na to da podnivoi na energijama od 2,7 i 3,7 eV pripadaju matrici SrGd₂O₄, to znači da nivoi na vrednostima energije 2,1; 2,3; 2,5; 2,6 i 2,9 eV potiču od dopanata holmijuma.

Veliki broj podnivoa unutar zabranjene zone ukazuje na bolji potencijal ovog materijala kao fotokatalizatora, što će u kasnijim poglavljima biti proučavano [156].



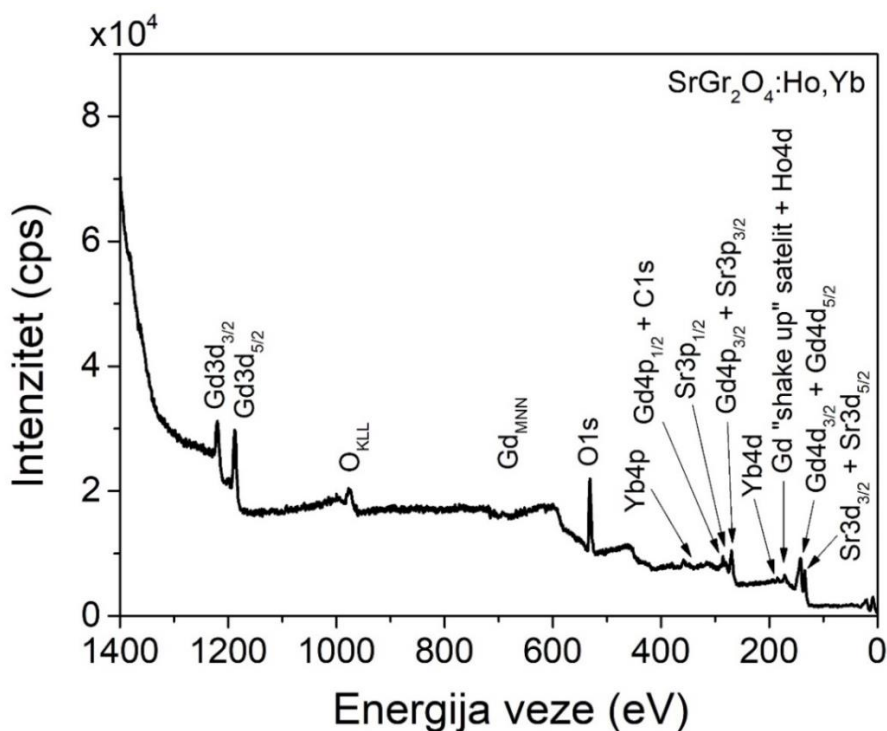
Slika 4.45. UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %)



Slika 4.46. Kubelka-Munk funkcija uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %)

4.4.4. Površinska svojstva SrGd₂O₄:Ho,Yb

Površinske karakteristike uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i jonima Yb³⁺ (6 at %) ispitivane su XPS metodom. Na Slici 4.47. prikazan je pregledni spektar uzorka na kome su obeležene karakteristične fotoelektronske linije stroncijuma, gadolinijuma i kiseonika, koje ulaze u sastav matrice, kao i položaj gde se očekuju linije holmijuma i iterbijuma kao dopanata. Kao i kod prethodno predstavljenog sistema sa dopantima erbijumom i iterbijumom, tako i kod ovog sistema identifikacija holmijuma na površini uzorka metodom fotoelektronske spektroskopije X-zracima nije bila moguća, usled preklapanja fotoelektronske linije Ho 4d (pozicija oko 160 eV) sa širokim i intenzivnijim „shake up” satelitom gadolinijuma. Za razliku od holmijuma, najintenzivnija fotoelektronska linija iterbijuma Yb 4d ne preklapa se ni sa jednom drugom linijom, pa njegova identifikacija kao dopanta nije predstavljala problem.

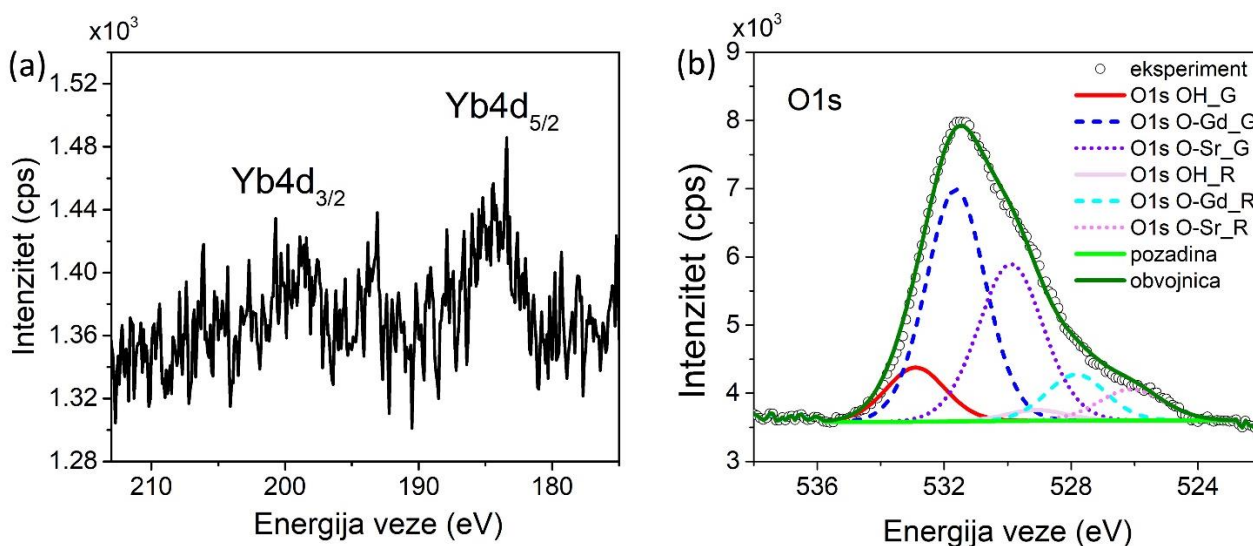


Slika 4.47. Pregledni XPS spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %), sa položajima fotoelektronskih linija označenim strelicama

Opseg pojavljivanja najintenzivnije linije iterbijuma Yb 4d snimljen u visokoj rezoluciji prikazan je na Slici 4.48. (a). Sa slike se jasno uočavaju dve linije na 199 eV i 185,5 eV koje

pripadaju dubletu iterbijuma Yb 4d_{3/2} i Yb 4d_{5/2}, respektivno, čije je spin-orbitno sprezanje 14,5 eV, što potvrđuje uspešno dopiranje iterbijuma u matricu SrGd₂O₄.

Fitovani spektar fotoelektronske linije kiseonika O 1s prikazan je na Slici 4.48. (b), gde je po analogiji sa prethodnim uzorcima fitovanje rađeno po istom modelu [151]. Prilikom fitovanja tačno je definisano da svaki glavni pik ima po jednu repliku koja je od njega pomerena za 2,7 eV ka manjim vrednostima energije, dok su intenziteti replika 15 % od vrednosti intenziteta glavnog pika. O 1s linija fitovana je na tri doprinosa koji se nalaze na položajima 532,9 eV, 531,6 eV i 530,0 eV, i pripisuju se vezi kiseonika u površinskim OH⁻ grupama, O-Gd vezi i O-Sr vezi, respektivno. Odnos intenziteta doprinosa veza O-Sr:O-Gd je u ovom slučaju 1:1,4 dok je doprinos koji potiče od prisustva površinskih OH⁻ grupa 14,6 % od ukupnog doprinosa kiseonika.



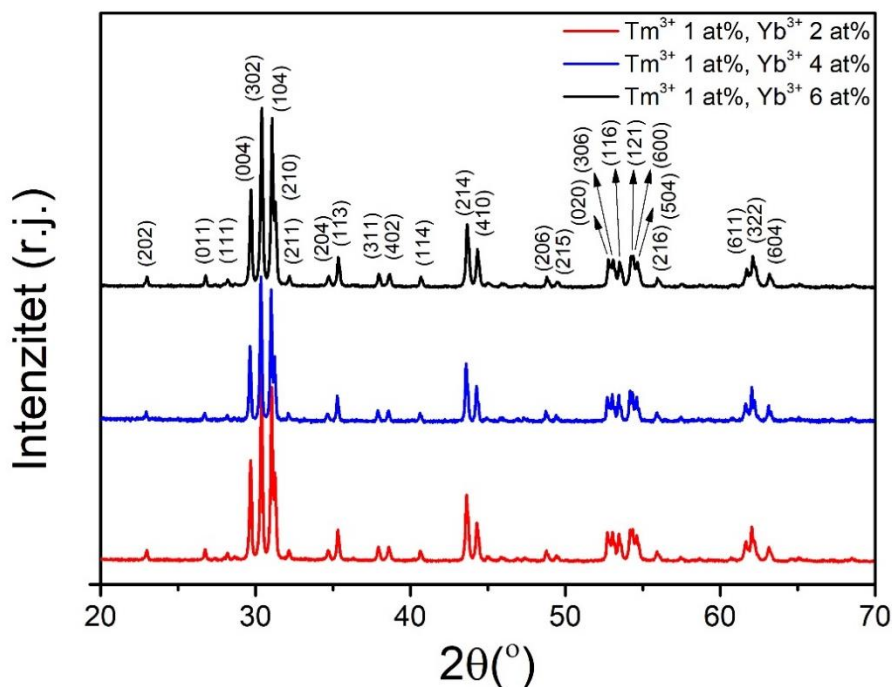
Slika 4.48. XPS spektar visoke rezolucije Yb 4d_{3/2} i Yb 4d_{5/2} linije (a) i O 1s linije zajedno sa fitom (b) uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %)

4.5. Fizičko-hemijska karakterizacija SrGd₂O₄:Tm,Yb

4.5.1. Strukturne karakteristike SrGd₂O₄:Tm,Yb

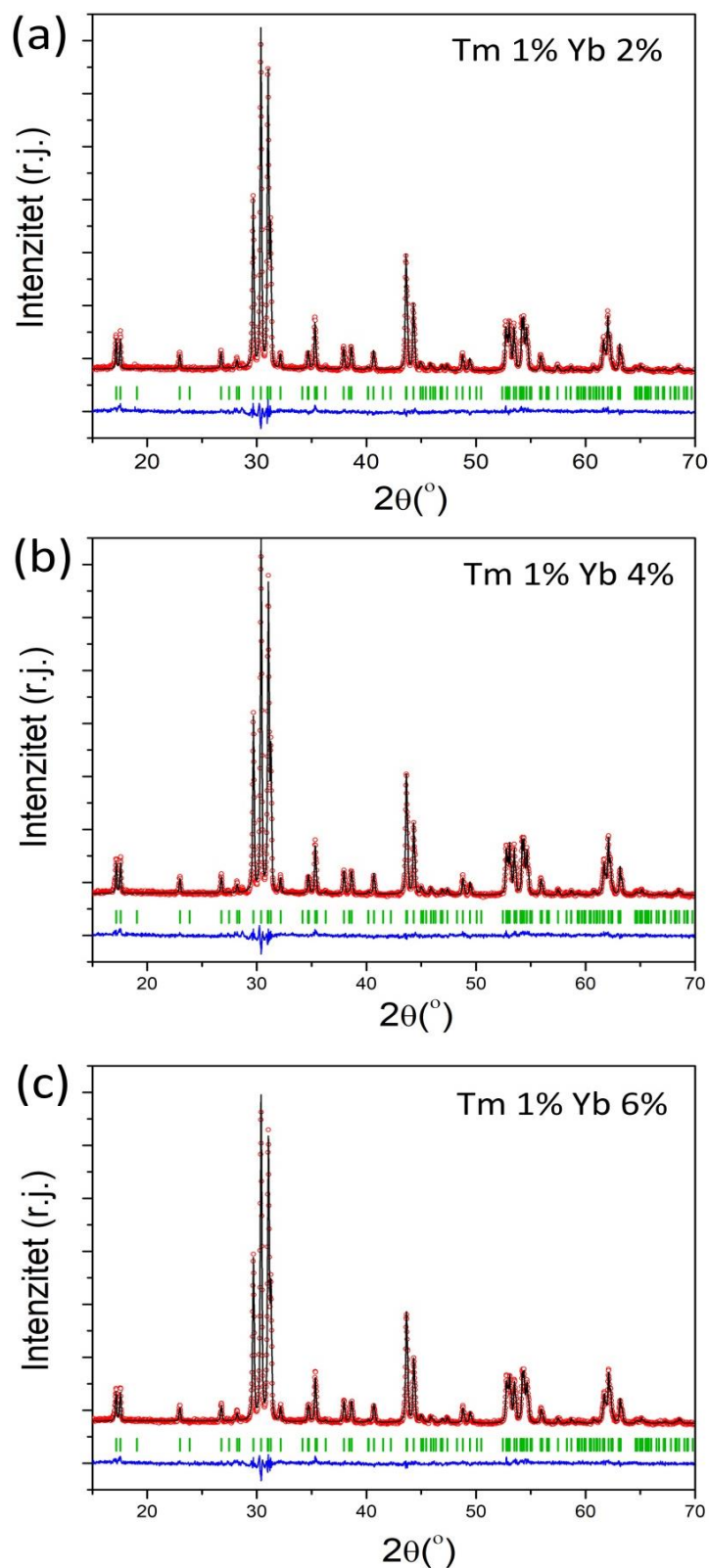
Na Slici 4.49. dat je uporedni prikaz rendgenskih difraktograma za sisteme dopirane nepromenjenom koncentracijom jona Tm³⁺ (1 at %) i različitim koncentracijama jona Yb³⁺ (2, 4 i 6 at %). Ono što se može zaključiti na osnovu izgleda difraktograma je da su sistemi monofazni, pri

čemu pikovi odgovaraju položajima difrakcionih pikova čiste ortorombične faze SrGd_2O_4 sa prostornom grupom $Pnma$, i indeksirani su prema odgovarajućoj kartici: JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232. Ortorombična struktura nije narušena dopiranjem, a nisu detektovani ni drugi pikovi, što znači da nema stvaranja novih/drugih kristalnih faza.



Slika 4.49. Uporedni prikazi rendgenskih difraktograma uzorka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Tm^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

Utačnjavanje Le Bail-ovom metodom urađeno je za sva tri uzorka iz serije SrGd_2O_4 dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} , i na Slici 4.50. prikazani su odgovarajući difraktogrami. Mikrostrukturni parametri rešetke izračunati su za sva tri uzorka i u Tabeli 4.7. se mogu videti predstavljeni rezultati. Uočljivo je da postoji isti trend kada se govori o vrednostima parametara rešetke kod uzorka dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} , u odnosu na vrednosti koje se odnose na nedopirani SrGd_2O_4 ($a = 10,1226 \text{ \AA}$, $b = 3,4720 \text{ \AA}$ i $c = 12,0482 \text{ \AA}$) kao što je to slučaj i kod prethodno predstavljenih „up“-konvertorskih sistema (videti poglavlja 4.3.1. i 4.4.1.), što je uslovljeno različitim jonskim radijusima ($\text{Gd}^{3+} = 0,938 \text{ \AA}$, $\text{Yb}^{3+} = 0,868 \text{ \AA}$, $\text{Tm}^{3+} = 0,880 \text{ \AA}$) i različitim vrednostima afiniteta prema elektronu jona Gd^{3+} i jona Yb^{3+} koji se umesto gadolinijuma ugrađuju u kristalnu rešetku. Vrednost prosečne veličine kristalita je oko 52 nm.



Slika 4.50. Difraktogrami i strukturno utajčnjavanje uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (2 at %) (a), jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) (b) i jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) (c); crvene tačke predstavljaju izmereni difraktogram, crna linija predstavlja izračunati difraktogram, plava linija predstavlja njihovu razliku a zelene linije su Bragove refleksije.

Tabela 4.7. Mikrostrukturni parametri rešetke uzoraka dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+}

	<i>2 at % Yb³⁺</i>	<i>4 at % Yb³⁺</i>	<i>6 at % Yb³⁺</i>
<i>Parametar rešetke, a (Å)</i>	10.1308(6)	10.1265(6)	10.1235(6)
<i>Parametar rešetke, b (Å)</i>	3.4735(2)	3.4711(2)	3.4692(2)
<i>Parametar rešetke, c (Å)</i>	12.0576(7)	12.0513(7)	12.0468(8)
<i>Zapremina kristalita, V (Å³)</i>	424.298 (2)	423.604 (2)	423.088 (4)
<i>Veličina kristalita, D (nm)</i>	54(3)	53(3)	50(2)
<i>Mikronaprezanje, ε (%)</i>	0.024(3)	0.047(2)	0.012(2)

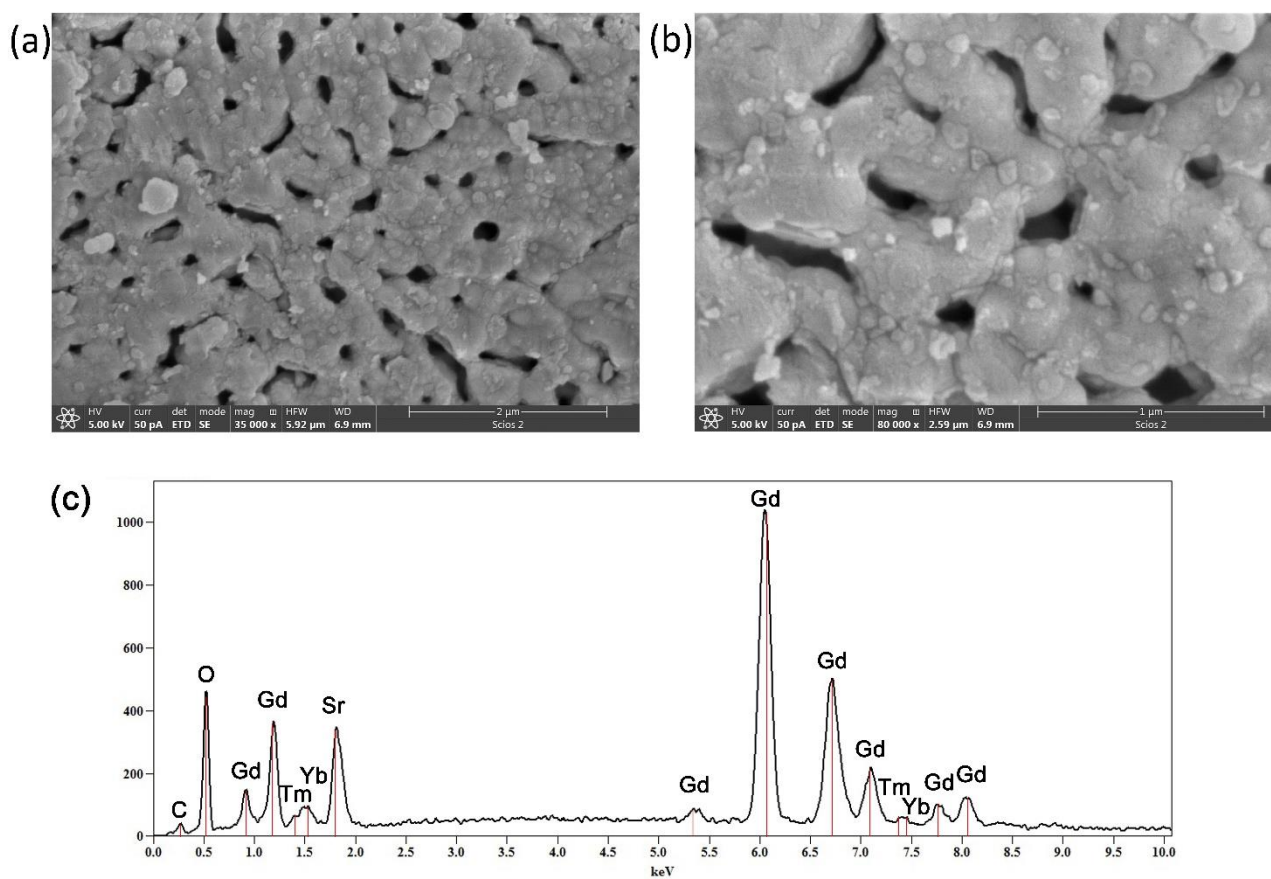
4.5.2. Morfološka, mikrostrukturna i hemijska analiza SrGd₂O₄:Tm,Yb

Morfološka i mikrostrukturna svojstva sintetisanih uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} , ispitivana su metodama SEM i TEM elektronske mikroskopije, zajedno sa EDS analizom. Rezultati su pokazali da su morfološke karakteristike uzorka veoma slične prethodno ispitivanim sistemima, što dovodi do zaključka da uvođenje Tm, kao novog dopanta, ne utiče značajno na morfologiju sintetisanih uzoraka. Pored toga, nađeno je da promena koncentracije jona Yb^{3+} , kojima su ovi sistemi dopirani, takođe ne utiče na njihova, kako morfološka, tako i mikrostrukturna svojstva, pa su ovde predstavljeni rezultati dobijeni za uzorak SrGd₂O₄ dopiran sa 1 at % jona Tm^{3+} i najvećom koncentracijom jona Yb^{3+} od 6 at %, koji je izabran kao reprezentativni uzorak.

Na Slici 4.51. (a) i (b), prikazane su SEM mikrofotografije ovog uzorka, snimljene na različitim uvećanjima (35.000 i 80.000, respektivno). Sa slika se jasno vidi da se uzorak sastoji od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika i dimenzija od oko 100 nm do 300 nm, koji formiraju strukture u vidu isprepletanih, međusobno povezanih lanaca, razdvojenih porama različitih dimenzija. Pored toga, na slici snimljenoj na većem uvećanju (Slikai 4.51. (b)), primećuje se postojanje malih sferičnih čestica prečnika od oko 60 nm, koje su slepljene na površinu velikih aglomerata.

Hemijski sastav uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) potvrđen je rezultatima EDS analize. Na EDS spektru prikazanom na Slici 4.51. (c), mogu se videti linije svih elemenata koji ulaze u sastav sintetisanog materijala. Iako u određenoj oblasti energija postoji

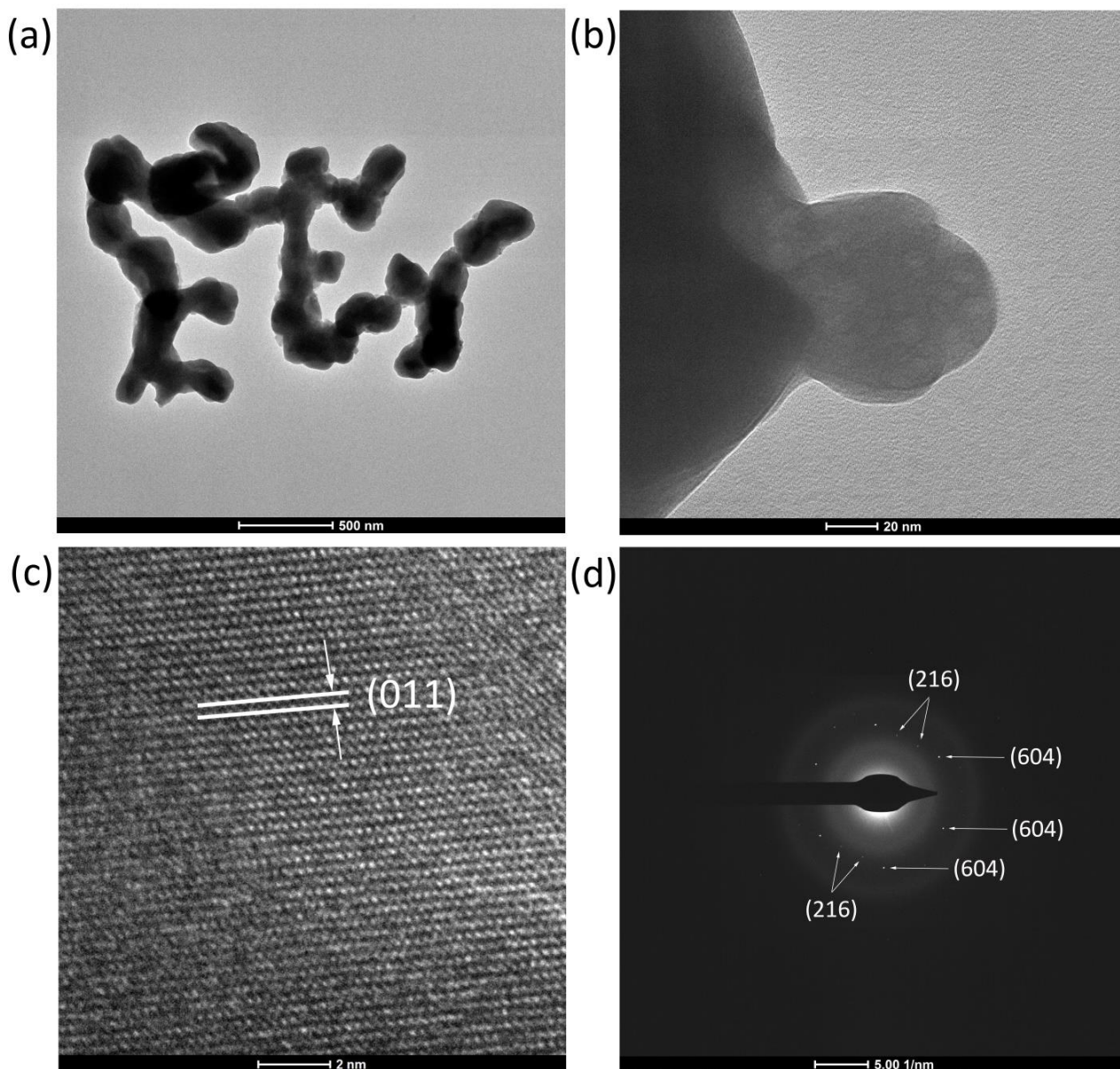
preklapanje karakterističnih linija tulijuma i iterbijuma sa linijama gadolinijuma (koje su mnogo veće po intenzitetu od linija Tm i Yb), postojanje po dve linije za svaki od ova dva dopanta, nedvosmisleno pokazuju njihovo prisustvo u strukturi materijala. Osim toga, kao i u slučaju kod prethodno opisanih sistema, prisustvo ugljenika u spektru potiče od površinske kontaminacije uzorka, koja je posledica izloženosti vazduhu.



Slika 4.51. SEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b) i odgovarajući EDS spektar (c)

Rezultati detaljne mikrostrukturne karakterizacije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) dobijeni TEM analizom, predstavljeni su na Slici 4.52. Sa TEM mikrofotografije snimljene na nižem uvećanju (Slika 4.52. (a)), može se jasno uočiti da se uzorak sastoji od aglomerata nepravilnog oblika, koji su uglavnom sačinjeni od čestica dimenzija 150-200 nm, dok se prisustvo sitnijih čestica, veličine manje od 100 nm, jasno vidi na uvećanoj slici uzorka (Slika 4.52. (b)). Kristalna struktura uzorka ispitivana je analiziranjem na većim uvećanjima. Na Slici 4.52. (c), predstavljena je HR-TEM mikrofotografija izolovanog kristalnog zrna, koja pokazuje jasno definisane ravni i potvrđuje kristalnu strukturu sintetisanog materijala.

Izračunavanjem međuravanskog rastojanja dobijena je vrednost od 0,331 nm, što daje dobro slaganje sa referentnom vrednosti d -rastojanja (011) kristalografskih ravni za čistu SrGd_2O_4 strukturu (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232).

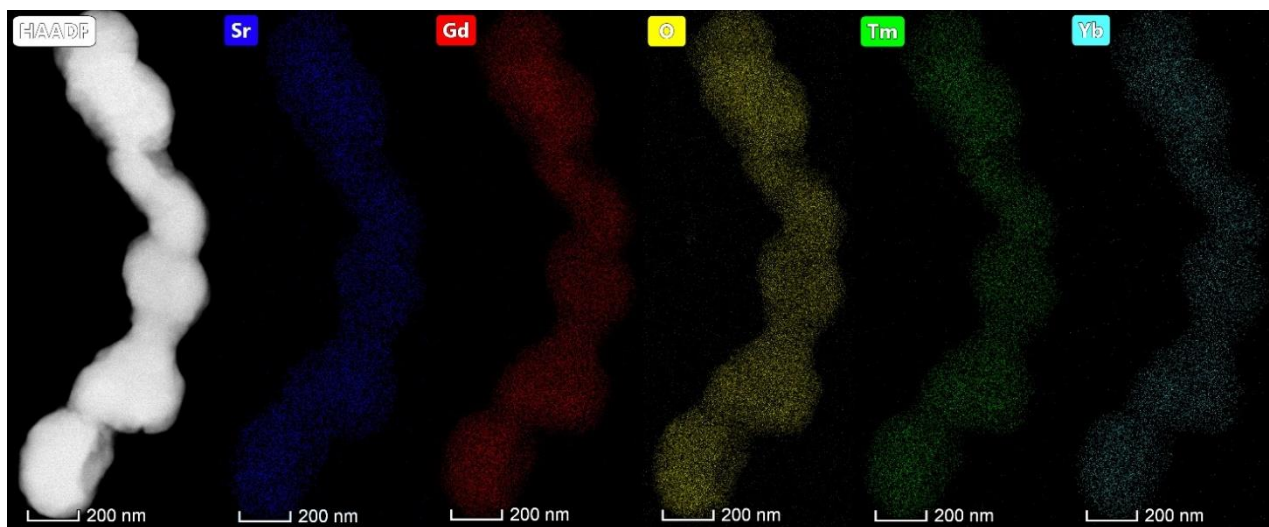


Slika 4.52. TEM mikrofotografije uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) snimljene pri različitim uvećanjima (a, b), HR-TEM mikrofotografija izolovanog kristalita sa izmerenim međuravanskim rastojanjem (c) i elektronska difrakcija sa karakterističnim difrakcionim prstenovima koji odgovaraju refleksijama sa označenih kristalografskih ravni (d)

Kristalna struktura je, takođe, potvrđena metodom elektronske difrakcije. Na Slici 4.52. (d) prikazana je karakteristična difrakciona slika ispitivanog uzorka, koja odgovara oblasti uzorka sa

većim brojem čestica. Na slici se može uočiti prisustvo difrakcionih prstenova, koji ukazuju na polikristalnu strukturu uzorka. Merenjem rastojanja tačaka od centra difrakcije, dobijene su vrednosti za međuravanska rastojanja od 0,164 nm i 0,146 nm, koje odgovaraju refleksijama sa (216) i (604) ravni SrGd_2O_4 strukture (JCPDS Card No.:01-072-6387, ICSD: 96232), respektivno. Međutim, dobijene vrednosti međuravanskih rastojanja su malo niže od očekivanih koje se javljaju kod čistog SrGd_2O_4 , što ukazuje da postoji efekat dopiranja na strukturu materijala. Rezultati koji su dobijeni mikrostrukturnom analizom uzoraka pokazali su dobro slaganje sa XRD metodom, gde je uočeno da dopiranje SrGd_2O_4 matrice jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) neznatno menja parametre kristalne rešetke (Tabela 4.7.).

Raspodela elemenata prisutnih u uzorku SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) dobijena je korišćenjem metode EDS mapiranja. Na Slici 4.53. data je STEM/HAADF mikrofotografija uzorka, zajedno sa odgovarajućim EDS mapama, na kojima je stroncijum prikazan plavom, gadolinijum cvenom, kiseonik žutom, tulijum zelenom i iterbijum tirkiznom bojom. Sa slika se jasno može videti homogena distribucija svih elemenata u uzorku, što potvrđuje, ne samo prisustvo dopanata tulijuma i iterbijuma, već i njihovu uniformnu distribuciju u SrGd_2O_4 matrici.

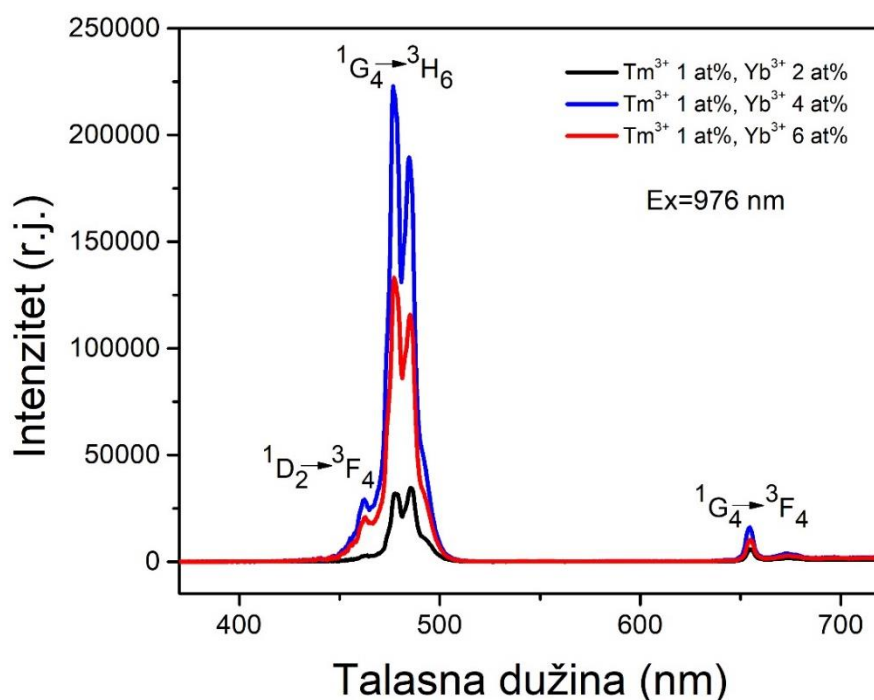


Slika 4.53. STEM/HAADF mikrofotografija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) sa odgovarajućim STEM-EDS mapama prisutnih hemijskih elemenata

4.5.3. Optičke osobine $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Tm},\text{Yb}$

Merenja fotoluminescencije uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih nepromenjenom koncentracijom jona Tm^{3+} (1 at %) i različitim koncentracijama jona Yb^{3+} (2, 4 i 6 at %), vršena su na sobnoj

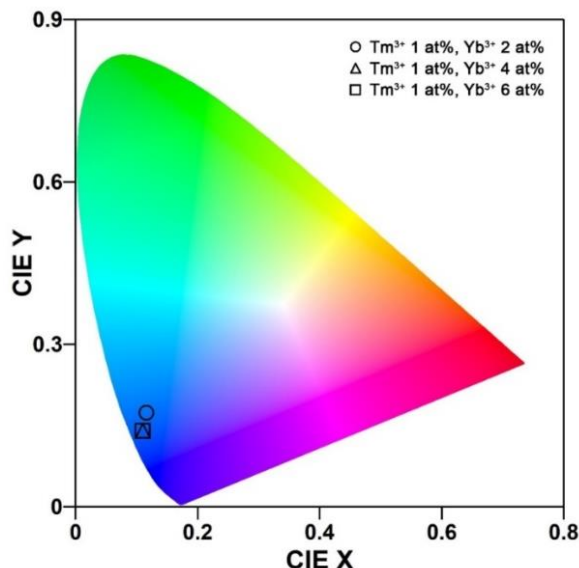
temperaturi pri talasnoj dužini ekscitacije od 976 nm. Na Slici 4.54. prikazani su uporedni fotoluminescentni emisijski spektri sva tri uzorka, gde se jasno uočavaju dve plave emisije linije i jedna slaba crvena emisija linija, pri čemu sve tri linije potiču od jona Tm^{3+} . Plava emisija koja se javlja na 450 nm potiče od elektronskih prelaza sa pobuđenog nivoa $^1\text{D}_2$ na osnovni nivo $^3\text{F}_4$, dok druga plava emisija koja se javlja na 474 nm, nastaje kao rezultat elektronskih prelaza sa pobuđenog nivoa $^1\text{G}_4$ na nivo $^3\text{H}_6$. Crvena emisija se javlja na 650 nm i odgovara prelazu sa pobuđenog nivoa $^1\text{G}_4$ na osnovni nivo $^3\text{F}_4$. Uzorci dopirani jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} svetle plavom bojom, jer je plava emisija znatno intenzivnija u odnosu na crvenu. Ukoliko se posmatra zavisnost intenziteta luminescentne emisije od koncentracije jona aktivatora Yb^{3+} , može se ustanoviti da sa porastom koncentracije jona Yb^{3+} od 2 at % do 4 at %, dolazi do povećanja intenziteta luminescencije. Daljim povećavanjem koncentracije jona Yb^{3+} do 6 at % smanjuje se intenzitet luminescentne emisije, odnosno, dolazi do gašenja luminescencije, što znači da uzorak dopiran sa 4 at % jona Yb^{3+} ispoljava najbolje luminescentne karakteristike.



Slika 4.54. Emisioni spektri uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih istom koncentracijom jona Tm^{3+} i različitim koncentracijama jona Yb^{3+}

CIE dijagram hromatičnosti sistema uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} prikazan je na Slici 4.55., odakle se vidi boja koju svaki uzorak emituje. Vrednosti koordinata X/Y su (0,12/0,17), (0,11/0,14) and (0,11/0,14) za uzorke SrGd_2O_4 dopirane sa 2, 4 i 6 at % jona Yb^{3+} ,

respektivno. Posmatrajući CIE dijagram, primetno je da postoji blaga promena u boji emisije prilikom povećanja koncentracije Yb^{3+} jona od 2 at % do 4 at %, nakon čega daljim povećanjem koncentracije do 6 at % emitovana boja uzorka se ne menja.

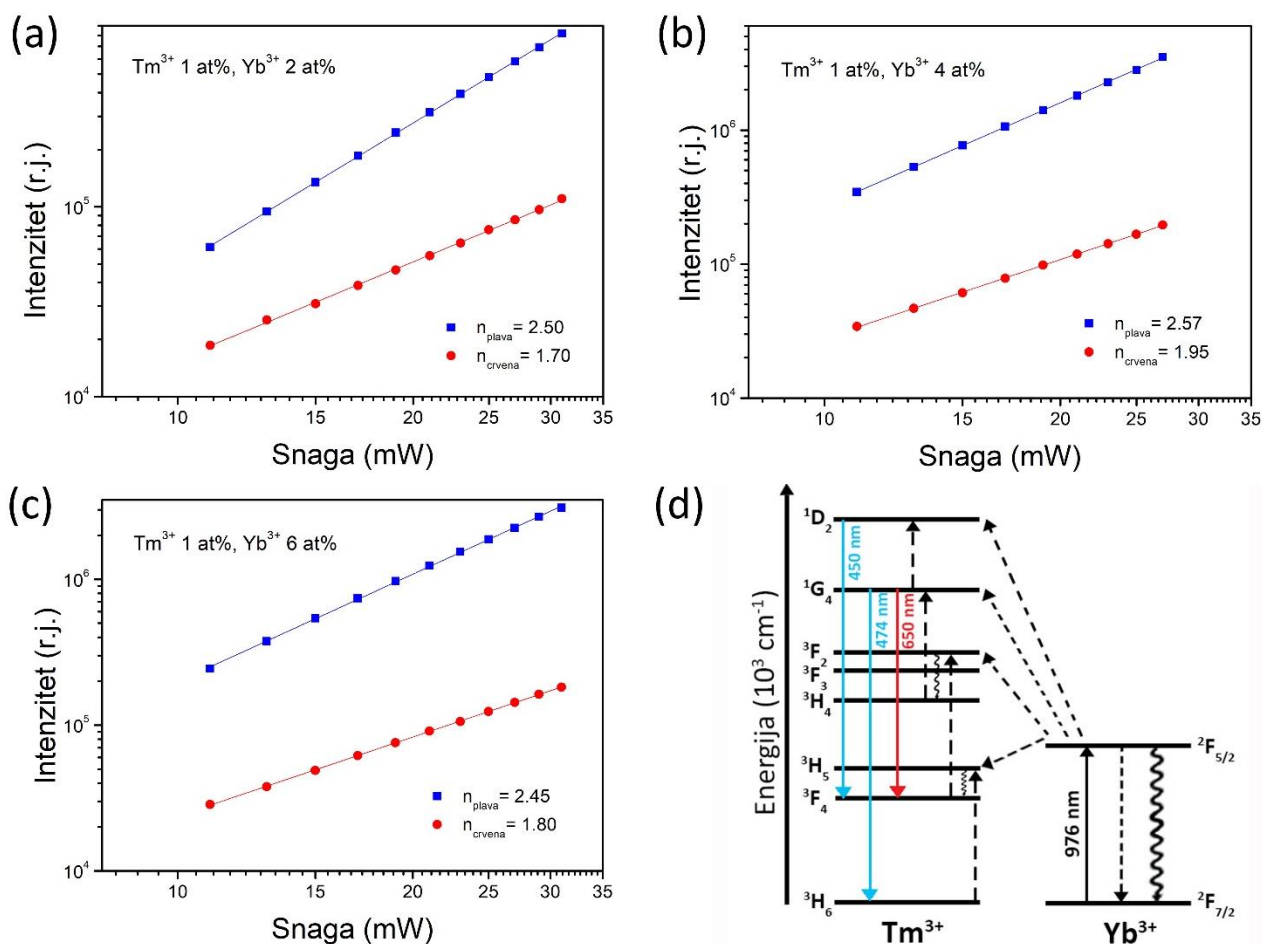


Slika 4.55. CIE dijagrami sa hromatičnim koordinatama za uzorake dopirane jonima Tm^{3+} i Yb^{3+}

Zavisnost inteziteta luminescentne emisije od snage lasera merena je za sva tri sistema uzoraka SrGd_2O_4 dopiranim jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} (Slika 4.56), da bi se utvrdilo koliko je fotona neophodno za svaku od emisija da bi se ona desila. Kod ovih sistema imamo slučaj da je vrednost n za plavu emisiju između 2 i 3, što znači da je za nju potrebno tri fotona. Kod crvene emisije vrednost n nalazi se između 1 i 2, a to znači da je crvena emisija dvofotonski proces.

Energetski dijagram jona Tm^{3+} i Yb^{3+} predstavljen je na Slici 4.56. (d) gde su se mogu videti prelazi odgovorni za emisiju u ovom sistemu. I u ovom slučaju, kao i u sistemu gde su dopanti joni Er^{3+} i Yb^{3+} , direktna pobuda jona Tm^{3+} fotonima talasne dužine 976 nm nije moguća pa se i on aktivira uz pomoć jona Yb^{3+} , koji se pobuđuju sa nivoa $^2\text{F}_{7/2}$ na nivo $^2\text{F}_{5/2}$. Nakon toga dolazi do prenosa energije i pobuđivanja jona Tm^{3+} do njegovih nivoa $^3\text{H}_5$, $^3\text{F}_2$ i $^1\text{G}_4$. Sa nivoa $^1\text{G}_4$ moguće su dve radijativne relaksacije: jedna je do nivoa $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) i daje plavu emisiju na 474 nm, a druga je do nivoa $^3\text{H}_6$ (Tm^{3+}), i odgovorna je za crvenu emisiju na 474 nm. Usled velikog energetskog neslaganja, nivo $^1\text{D}_2$ (Tm^{3+}) se ne može pobuditi prenosom energije sa Yb^{3+} , ali je to moguće procesom „cross“ relaksacije sa nivoa $^1\text{G}_4$ (Tm^{3+}) i $^3\text{F}_4$ (Tm^{3+}) na nivoe $^1\text{D}_2$ (Tm^{3+}) i $^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}). Nivo $^3\text{H}_4$ (Tm^{3+}) može da se populiše i neradijativnom relaksacijom sa nivoa $^3\text{F}_2$ (Tm^{3+}).

Radijativna de-ekscitacija sa nivoa 1D_2 (Tm^{3+}) na nivo 3F_4 (Tm^{3+}) odgovorna je za pojavu druge plave emisije na 450 nm.

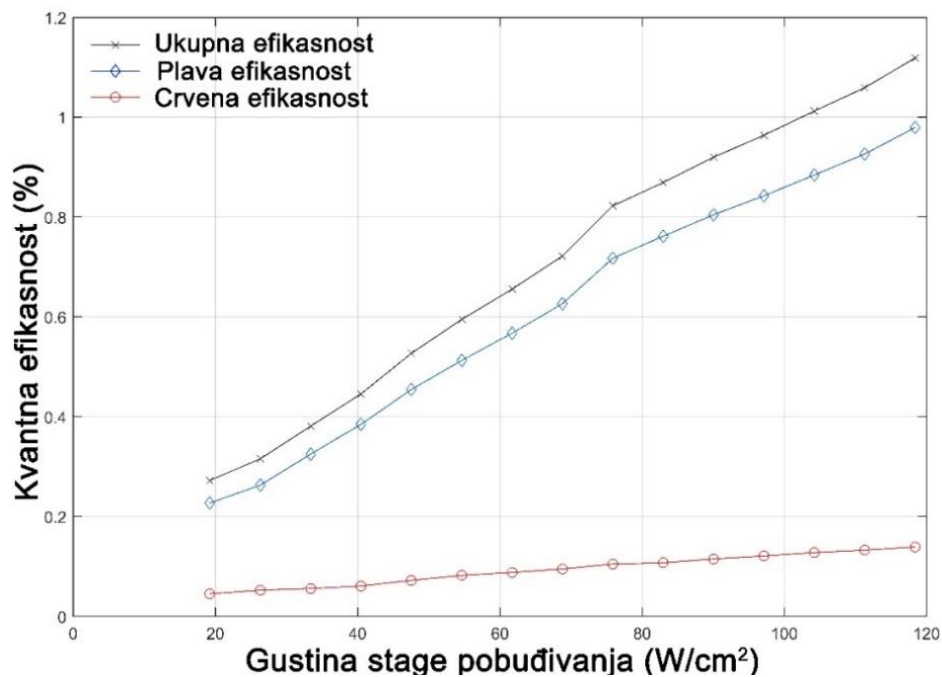


Slika 4.56. Zavisnost inteziteta emisije od snage lasera za uzorke SrGd₂O₄ dopirane jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (2 at %) (a), jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (4 at %) (b), jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %) (c) i energetski dijagram jona Tm³⁺ i Yb³⁺ (d)

Kako je najbolja luminescentna svojstva pokazao uzorak dopiran sa 1 at % jona Tm³⁺ i 4 at % jona Yb³⁺, on će biti prikazivan kao reprezentativan u nastavku karakterizacije ovih sistema, jer će se on koristiti i u procesima fotokatalize odabrane organske boje, u svrhu ispitivanja njegove potencijalne primene kao fotokatalizatora.

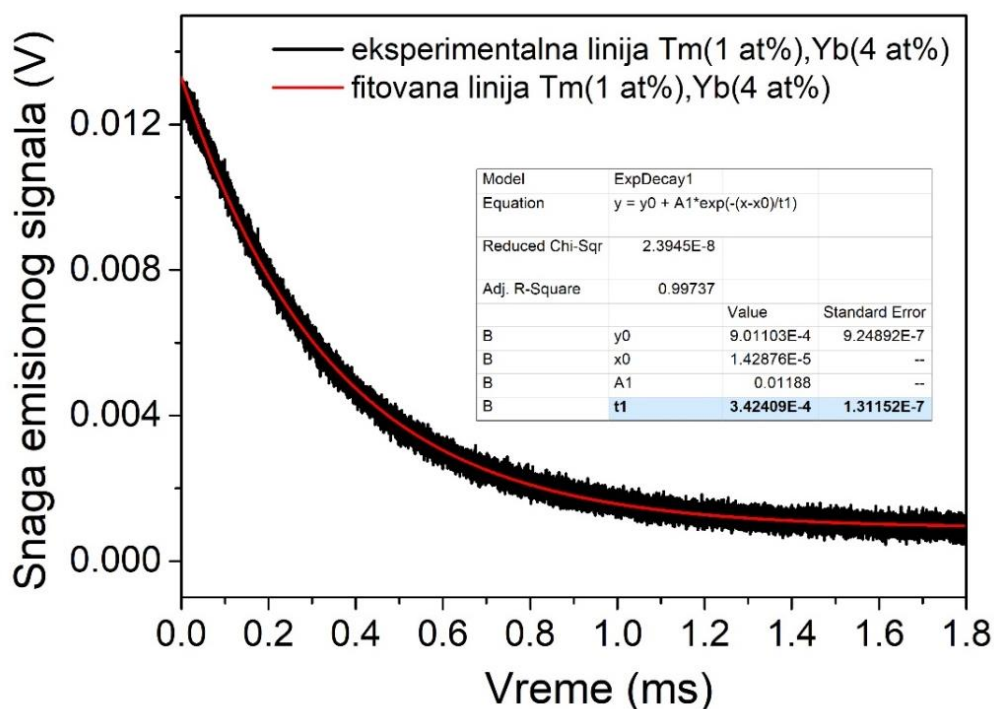
Kvantna efikasnost uzoraka SrGd₂O₄ dopiranog sa 1 at % jona Tm³⁺ i 4 at % jona Yb³⁺ izmerena je i Slici 4.57. predstavljena kao ukupna, plava i crvena efikasnost. Na slici se uočava nelinearni porast efikasnosti sa porastom gustine upadnog snopa laserskog zračenja. Efikasnost ukupne emisije iznosi 1,12 % pri gustini upadnog snopa zračenja od 120 W/cm², dok efikasnost plave i crvene emisije iznosi 0,98 % i 0,14 %, respektivno. Dobijena ukupna vrednost efikasnosti za

uzorak dopiran jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) najveća je od svih do sada dobijenih i predstavljenih vrednosti ukupne kvantne efikasnosti za proučavane „up“-konvertorske sisteme.



Slika 4.57. Dijagram kvantne efikasnosti za uzorak $SrGd_2O_4$ dopiran jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %)

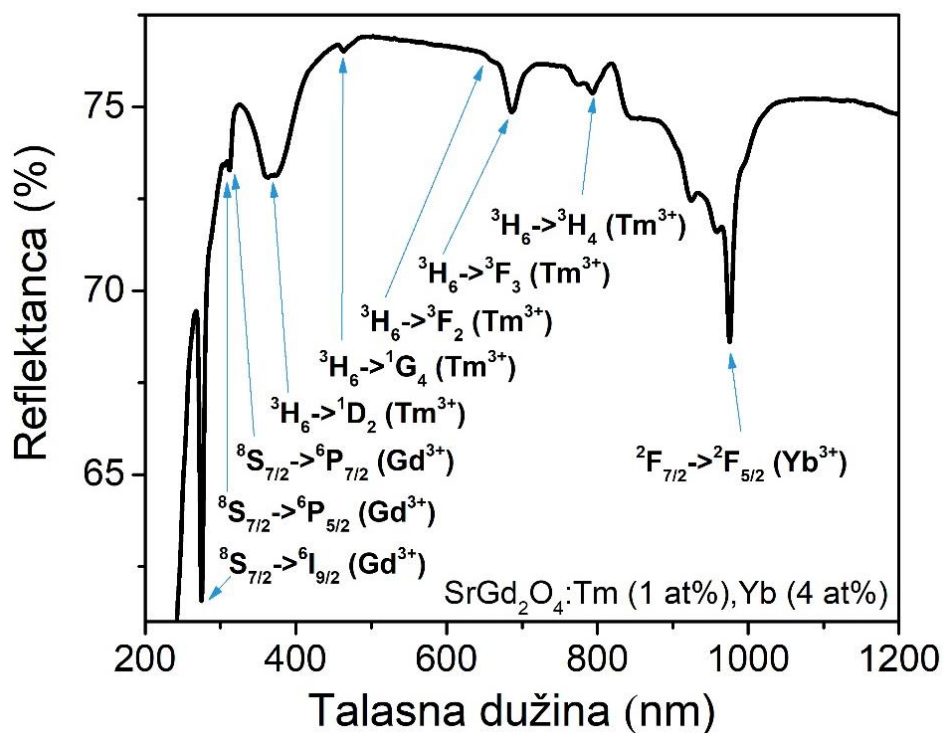
Vreme gašenja luminescencije mereno je pri ekscitaciji na 976 nm kod uzorka $SrGd_2O_4$ dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) . Na Slici 4.58. predstavljena je kriva gašenja, na osnovu koje se fitovanjem (kao eksponencijalne funkcije prvog reda) sa grafika očitava vrednost za vreme života posmatranog uzorka, koje u ovom slučaju iznosi 342 μs .



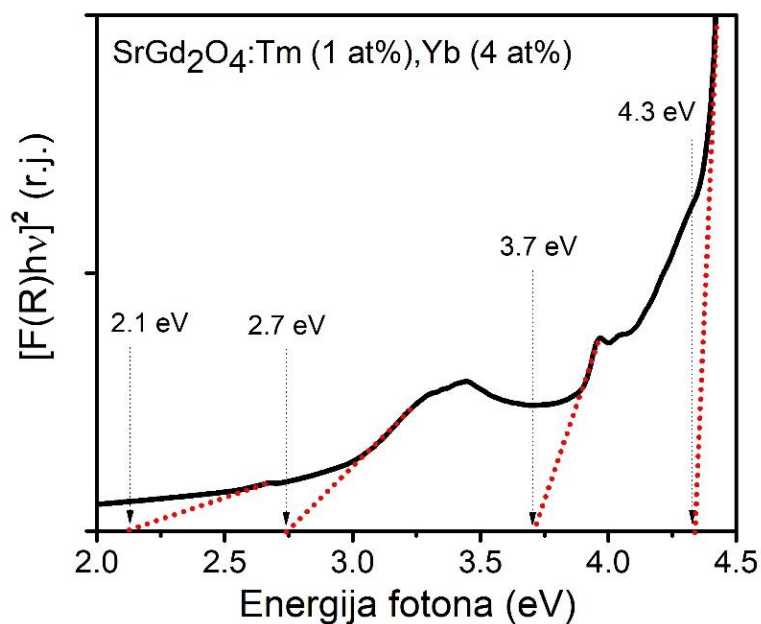
Slika 4.58. Dijagram vremena života, kriva zavisnosti za uzorak SrGd₂O₄ dopiran jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (4 at %)

Karakteristične apsorpcione trake jona Gd³⁺, Tm³⁺ i Yb³⁺ predstavljene su na Slici 4.59. u vidu UV-VIS difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (4 at %). Trake koje se odnose na f-f elektronske prelaze jona Gd³⁺ sa njegovog osnovnog nivoa ⁸S_{7/2} na pobuđene nivoe ⁶I_{9/2} (276 nm), ⁶P_{5/2} (307 nm) i ⁶P_{7/2} (313 nm), nalaze se u UV spektralnom regionu. Trake koje se pripisuju prelazima jona Tm³⁺ sa njegovog osnovnog nivoa ³H₆ na pobuđene nivoe ¹D₂ (380 nm), ¹G₄ (487 nm), ³F₂ (521 nm), ³F₃ (542 nm) i ³H₄ (924 nm), nalaze se u vidljivom delu spektra, kao i jedna koja pripada bliskom IC spektralnom regionu. Druga traka koja takođe pripada bliskom IC spektralnom regionu, pripisuje se prelazima jona Yb³⁺ sa njegovog osnovnog nivoa ²F_{7/2} na pobuđeni nivo ²F_{5/2} (976 nm).

Kubelka-Munk transformacija difuziono-refleksionog spektra uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (4 at %) prikazana je na Slici 4.60., odakle se može očitati vrednost Ep koja i kod ovog uzorka iznosi 4,3 eV. Takođe, slično svim prethodnim sistemima, javljaju se trake na nižim vrednostima energije. Ti dodatni dodatni nivoi unutar zabranjene zone pozicionirani su na energijama 2,1; 2,7 i 3,7 eV. Kako sada već znamo da nivoi na energijama od 2,7 i 3,7 eV pripadaju nedopiranoj matrici SrGd₂O₄, može se izvesti zaključak da jedini preostali nivo koji se nalazi na 2,1 eV potiče od dopanata tulijuma.



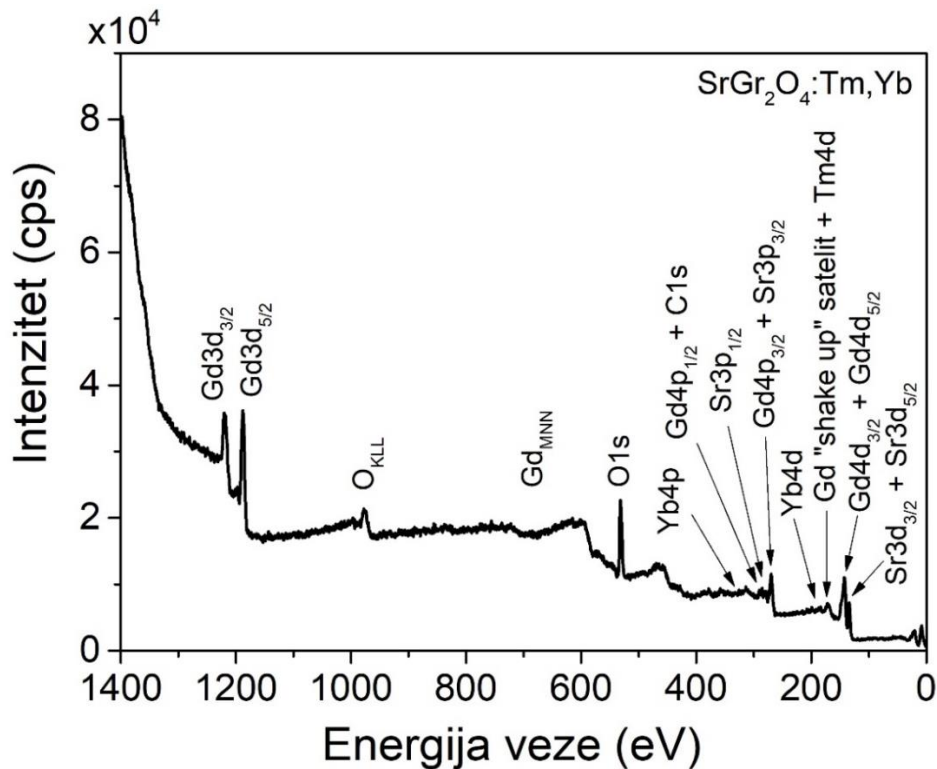
Slika 4.59. UV-VIS difuziono-refleksioni spektar uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %)



Slika 4.60. Kubelka-Munk funkcija uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %)

4.5.4. Površinska svojstva SrGd₂O₄:Tm,Yb

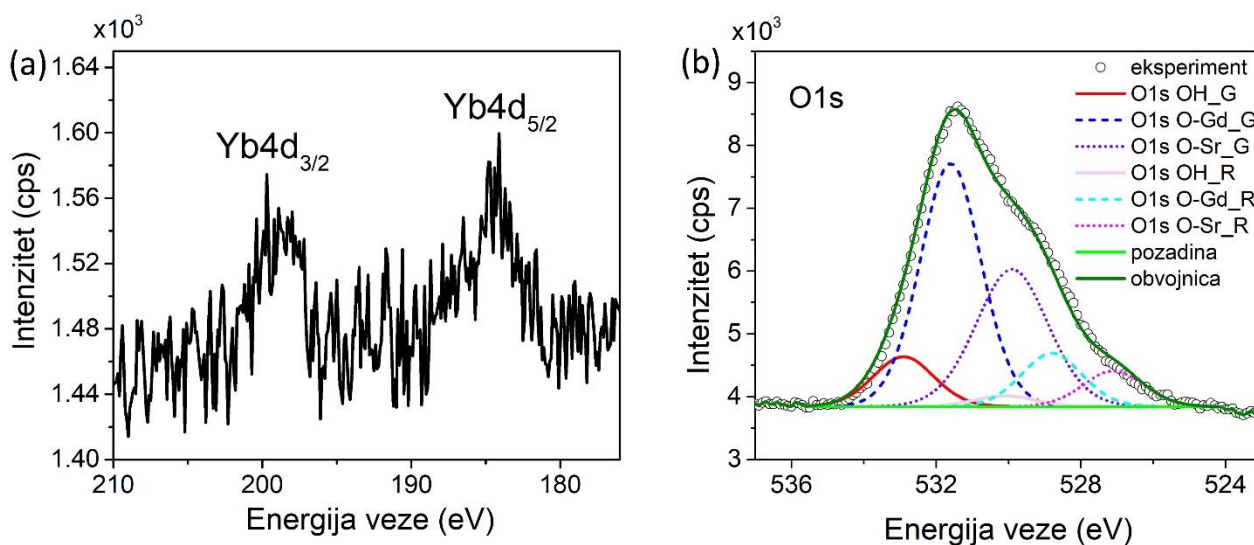
Kao i kod prethodnih sistema, ispitivanje površinskih karakteristika uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Tm³⁺ (1 at %) i jonima Yb³⁺ (4 at %) urađeno je metodom fotoelektronske spektroskopije izazvane X-zracima. Rezultati su predstavljeni u vidu preglednog spektra, spektra visoke rezolucije linije dopanata iterbijuma Yb 4d, i fitovanog spektra kiseonikove linije O 1s. Na Slici 4.61. prikazan je pregledni spektar uzorka snimljen u opsegu energija veze od 1400 eV do 0 eV, na kome su obeležene karakteristične fotoelektronske linije elemenata koji čine njegovu strukturu, kao i položaji gde se očekuju najintenzivnije linije dopanata tulijuma i iterbijuma. Fotoelektronska linija tulijuma Tm 4d, koja se očekuje na oko 177 eV, preklapa se sa širokim i intenzivnijim „shake up” satelitom gadolinijuma, onemogućavajući na taj način identifikaciju tulijuma na površini uzorka. Identifikacija iterbijuma, kao drugog dopanta, nije bila problematična, jer nije bilo preklapanja njegove najintenzivnije linije sa drugim linijama elemenata koji su prisutni u uzorku.



Slika 4.61. Pregledni XPS spektar uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Tm³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (4 at %), sa položajima fotoelektronskih linija označenim strelicama

Prisustvo jona Yb^{3+} na površini uzorka potvrđeno je snimanjem njegove karakteristične linije Yb 4d u visokoj rezoluciji, koja se javlja kao dublet Yb $4d_{3/2}$ i Yb $4d_{5/2}$, što se može videti na spektru prikazanom na Slici 4.62. (a). Položaji linija dubleta Yb $4d_{3/2}$ i Yb $4d_{5/2}$ su na 199 eV i 185,5 eV, respektivno, dok je vrednost spin-orbitnog sprežanja 14,5 eV.

Fotoelektronska linija kiseonika O 1s, čiji je spektar zajedno sa fitom prikazan na Slici 4.62. (b), analizirana je kao i kod prethodnih uzoraka, na osnovu već opisanog modela [151]. U procesu fitovanja tačno je definisano da svaki glavni pik ima po jednu repliku koja je od njega pomeren za 2,8 eV ka manjim vrednostima energije, dok su intenziteti replika 22 % od vrednosti intenziteta glavnog pika. Fotoelektronska linija kiseonika O 1s fitovana je na tri doprinosa koji se nalaze na položajima 532,9 eV, 531,6 eV i 530,0 eV, što odgovara vezi kiseonika u površinskim OH⁻ grupama, O-Gd vezi i O-Sr vezi, respektivno. Odnos intenziteta doprinosa veza O-Sr:O-Gd je u ovom slučaju 1:1,5 dok je doprinos koji potiče od prisustva površinskih OH⁻ grupa 8,96 % od ukupnog doprinosa kiseonika.



Slika 4.62. XPS spektar visoke rezolucije Yb $4d_{3/2}$ i Yb $4d_{5/2}$ linije (a) O 1s linije zajedno sa fitom (b) uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %)

4.6. Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih prahova

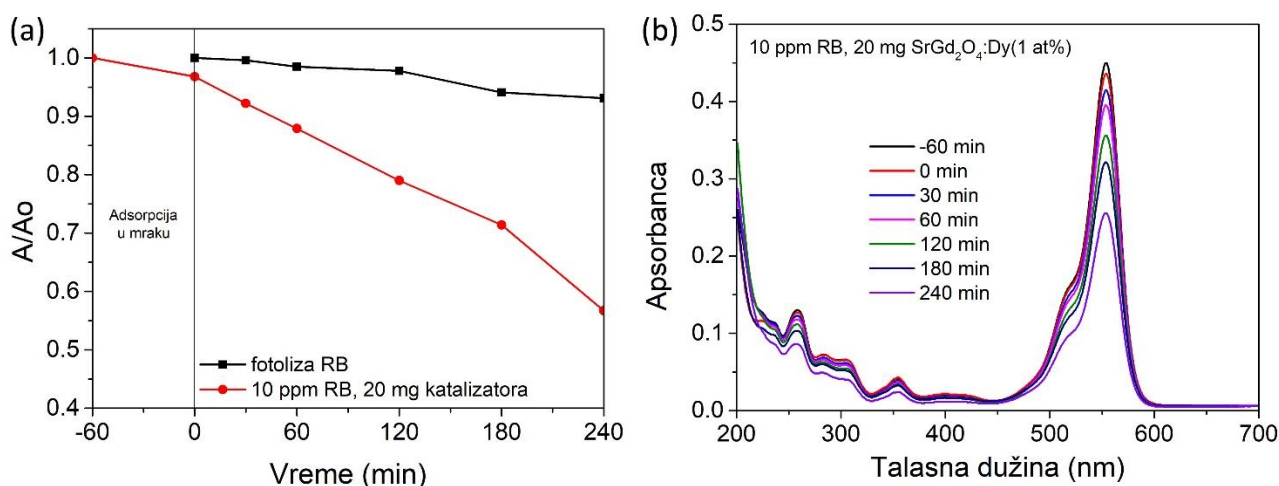
Fotokatalitička svojstva nanoprahova na bazi mešovitog oksida SrGd_2O_4 dopiranog jonima retkih zemalja po prvi put su izučavana i predstavljena u ovoj tezi. U postojećoj naučnoj literaturi

do sada nisu pronađeni podaci na temu ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti ovih materijala, zbog čega ova studija predstavlja bitan doprinos nauci i budućim istraživanjima.

4.6.1. Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Dy

Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Dy³⁺ (1 at %) rađeno je u test reakcijama razgradnje boje RB kao model polutanta. Boja RB odabrana je zbog toga što je stabilna i ne dolazi do njene razgradnje stajanjem u mraku ili prilikom direktnog izlaganja svetlosti (fotoliza). Početna koncentracija boje koja je korišćena u eksperimentu je 10 ppm, masa katalizatora je 20 mg, dok pH rastvora nije menjan (originalna vrednost pH rastvora boje RB).

Stepen fotokatalitičke razgradnje boje RB, kao i stepen njene fotolitičke razgradnje, prikazani su na Slici 4.63. (a). Smanjenje koncentracije boje u rastvoru praćeno je preko promene apsorbanacije na glavnom apsorpcionom piku koji je pozicioniran na talasnoj dužini od 554 nm. Sa grafika se zapaža da je fotoliza zanemarljivo mala (što je i očekivano) u odnosu na fotokatalitičku reakciju prilikom koje je koncentracija RB u rastvoru smanjena za skoro polovinu (na oko 55 %) od njene inicijalne koncentracije, nakon reakcije koja je praćena tokom 240 min. Takođe, sa grafika se može videti da je adsorpcija boje na površini praha vrlo mala, ali je to i dalje dovoljno da omogući stvaranje pogodnih uslova za odigravanje fotokatalitičke reakcije [36].



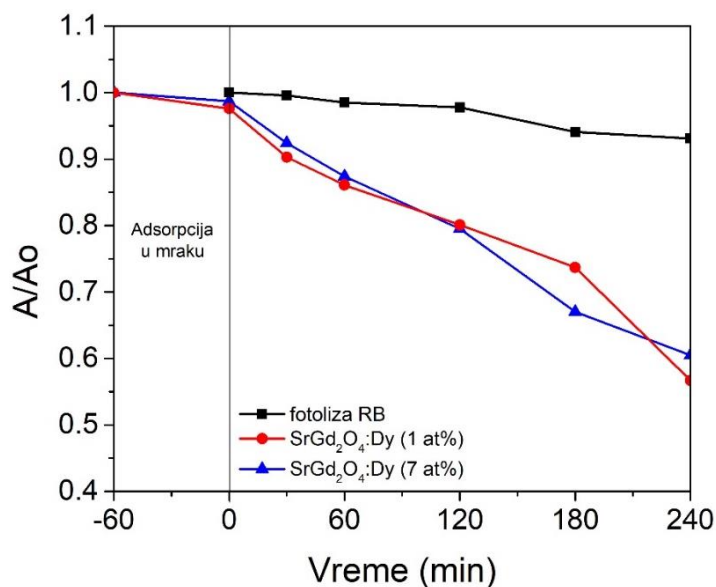
Slika 4.63. Stepen fotokatalitičke degradacije boje RB (a) i apsorpcione krive fotokatalitičke degradacije boje RB u prisustvu praha SrGd₂O₄ dopiranog jonima Dy³⁺ (1 at %) (b), pri eksperimentalnim uslovima: C = 10 ppm, m = 0,020 g, pH = 4,6

Količina boje koja je adsorbovana na površini sintetisanog praha (fotokatalizatora) u trenutku uspostavljanja ravnoteže, može se izračunati preko jednačine 4.1.:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \times V \quad (4.1)$$

gde je q_e količina RB adsorbovana u trenutku uspostavljanja ravnoteže (mmol/g), C_0 i C_e su koncentracije RB u rastvoru u početnom i ravnotežnom stanju (mmol/dm³), respektivno, V (dm³) je zapremina rastvora RB, i m je masa katalizatora (g). Izračunata vrednost količine adsorbovane boje na površini katalizatora, za proces u kome je korišćeno 20 mg praha a koncentracija boje bila 10 ppm, je 0,00768 mmol/g. Adsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje RB prikazane su na Slici 4.63. (b) [36].

Kako bi se ispratio uticaj različite koncentracije dopanda na reakciju fotokatalitičke razgradnje RB, urađen je eksperiment sa uzorkom koji je dopiran sa 7 at % jona Dy³⁺. Reakcioni uslovi bili su identični kao u slučaju fotokatalitičkog procesa sa uzorkom koji je dopiran sa 1 at % jona Dy³⁺. Na Slici 4.64. prikazani su rezultati gde se može videti da je uzorak dopiran manjom koncentracijom jona Dy³⁺ pokazao nešto bolju fotokatalitičku efikasnost [36].



Slika 4.64. Poređenje stepena fotokatalitičke degradacije boje RB u prisustvu čestica SrGd₂O₄ dopiranih jonima Dy³⁺ (1 at % i 7 at %), pri eksperimentalnim uslovima: C = 10 ppm, m = 0,020 g, pH = 4,6

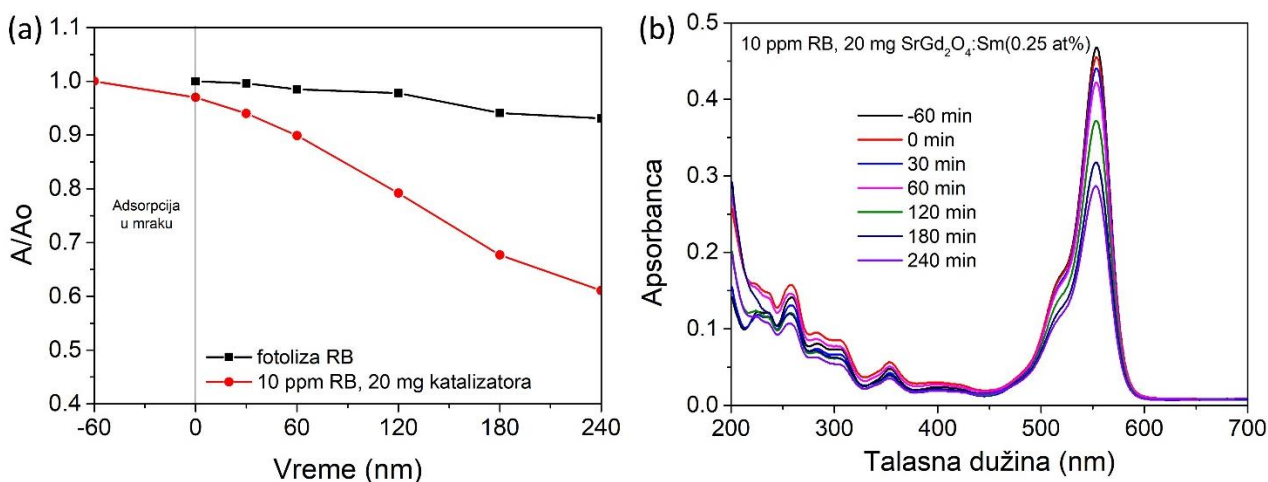
Zanimljivo je da je smanjenje koncentracije RB u rastvoru od početka reakcije bolje kod ovog uzorka (adsorpcija na površini praha je, takođe, malo veća), sve do 120-og min reakcije kada

su koncentracije boje praktično jednake. U 180-om minutu se dešava da je koncentracija boje manja u sistemu sa većom koncentracijom jona Dy^{3+} . Nakon toga, koncentracija RB opada znatno više kod uzorka dopiranog sa 1 at % jona Dy^{3+} , te nakon 240-og min reakcije kao rezultat imamo bolju razgradnju boje prilikom korišćenja uzorka koji sadrži manju koncentraciju dopanta. Do ovakvog odstupanja od očekivanog trenda krive (kod 180-og min) može doći ukoliko se u nekom vremenskom periodu dešava proces desorpcije, i/ili ako dođe do zasićenja aktivne površine katalizatora molekulima intermedijera, što onemogućava molekulima RB da se oni adsorbuju i razgrade [36].

Dobijeni rezultati ukazuju na činjenicu da odabrani uzorak (iz sistema) koji je pokazao najbolja luminescentna svojstva, pokazuje i bolje fotokatalitičke sposobnosti. Razlog tome mogu biti kiseonične vakancije koje sprečavaju da dođe do rekombinacije na površini, a takođe omogućavaju adsorpciju molekula vode i/ili OH^- grupa koji su neophodni za odvijanje fotokatalitičkih procesa. Većina podataka koji se u naučnoj literaturi mogu naći pokazuju da materijali koji poseduju dobra luminescentna svojstva imaju lošu fotokatalitičku aktivnost [125–127]. Međutim, urađeni eksperimenti u okviru ove teze pokazali su da su uspešno sintetisani materijali koji imaju odlične kako luminescentne tako i fotokatalitičke osobine. Dobijanje materijala sa ovakvim karakteristikama ukazuje na njegovu multifunkcionalnost, tj. postojanje više mogućnosti za njegovu primenu u različitim oblastima [36].

4.6.2. Fotokatalitička aktivnost sistema $SrGd_2O_4:Sm$

Fotokatalitička aktivnost uzorka $SrGd_2O_4$ dopiranog jonima Sm^{3+} (0,25 at %) ispitivana je u test reakcijama razgradnje boje RB kao model polutanta. Početna koncentracija boje koja je korišćena u eksperimentu je 10 ppm, masa katalizatora je 20 mg, dok pH rastvora nije menjan (originalna vrednost pH rastvora boje RB). Stepenu fotolitičke i fotokatalitičke razgradnje boje RB, predstavljeni su na Slici 4.65. (a). Apsorbancija najintenzivnijeg apsorpcionog pika RB (koji se nalazi na talasnoj dužini od 554 nm) korišćena je za praćenje promene koncentracije boje u rastvoru. Adsorpcija boje na površini praha u mraku izračunata je na osnovu jednačine 4.1. i ima vrednost 0,0072 mmol/g. Nakon 240 min od početka fotokatalitičke reakcije, koncentracija RB u rastvoru smanjena je za oko 40 % od njene početne koncentracije. Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje RB korišćenjem $SrGd_2O_4$ dopiranog jonima Sm^{3+} (0,25 at %) prikazane su na Slici 4.65. (b) [36].



Slika 4.65. Stepen fotokatalitičke degradacije boje RB (a) i apsorpcione krive fotokatalitičke degradacije boje RB u prisustvu praha SrGd₂O₄ dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %) (b), pri eksperimentalnim uslovima: C = 10 ppm, m = 0,020 g, pH = 4,6

4.6.3. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje RB

Na osnovu apsorpcionih krivi fotokatalitičke razgradnje RB dobijenih korišćenjem sintetisanih uzoraka „down“-konvertorskih materijala kao fotokatalizatora (Slike 4.63. (b) i 4.65. (b)), može se pretpostaviti da se radi o direktnoj razgradnji molekula boje. Razlog tome je trend promene apsorpcionih pikova RB na 554 nm i 498 nm tokom reakcije fotokatalize. Ukoliko tokom fotokatalitičke reakcije vremenom dolazi do ravnomernog smanjenja oba pika, kao što je to ovde slučaj, onda se ne dešava proces N-dimetilovanja već direktna razgradnja molekula RB. Takođe, nije primećeno ni da se boja rastvora tokom reakcije degradacije menja od roze ka žutoj (kao što bi to bio slučaj da je reč o N-dimetilovanju), već je ostala roze, a vremenom dolazi samo do smanjenja njenog intenziteta, što je još jedan dokaz direktne razgradnje molekula boje. Dobijeni rezultati ukazuju na to da bi dalja optimizacija fotokatalitičkog procesa, u kome se kao katalizator koristi uzorak SrGd₂O₄ dopiran jonima Sm³⁺ ili Dy³⁺, mogla dovesti do efikasnijeg procesa i potpune mineralizacije RB.

Da bi se videlo koji su mogući procesi u okviru mehanizma fotokatalitičke reakcije RB na prahu SrGd₂O₄ dopiranom jonima Dy³⁺ ili Sm³⁺, treba uporediti energije na kojima se nalaze valentni (E_{VN}) i provodni (E_{PN}) nivoi ovih materijala sa vrednostima na kojima se nalaze potencijali stvaranja reaktivnih vrsta ($O_2^{\cdot-}$ i OH^{\cdot}), kao i sa vrednostima energije na kojima se nalaze HOMO (engl. *highest occupied molecular orbital*) i LUMO (engl. *lowest unoccupied molecular orbital*) nivoi boje koja se razgrađuje. Vrednosti energije valentnog i provodnog nivoa sintetisanih

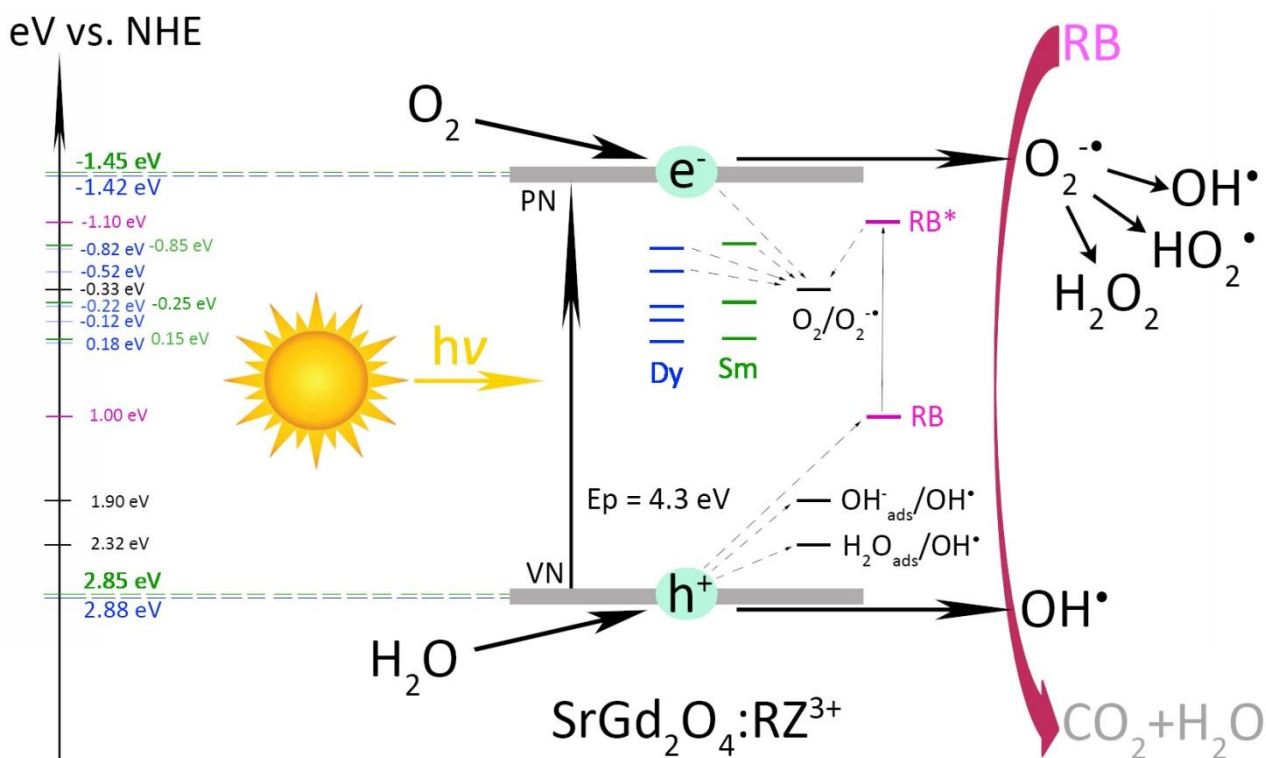
materijala izračunavaju se na osnovu jednačina 4.2. i 4.3., dok se ostali podaci mogu lako pronaći u postojećoj literaturi ($RB/RB^* = 1,00/-1,10$ eV, $O_2^-/O_2^{\cdot-} = -0,33$ eV, $OH^-_{ads}/OH^{\cdot} = 1,90$ eV, $H_2O_{ads}/OH^{\cdot} = 2,32$ eV) [36].

$$E_{PN} = \chi - E^0 - \frac{1}{2}E_p \quad (4.2)$$

$$E_{VN} = E_{PN} + E_p \quad (4.3)$$

gde je χ apsolutna elektronegativnost, E^0 je razlika između normalne vodonične elektrode (engl. *normal hydrogen electrode*, NHE) i vakuuma (uzima se da je ta vrednost 4,5 eV), a E_p predstavlja energiju procepa. Za uzorak $SrGd_2O_4$ koji je dopiran jonima Dy^{3+} , izračunata vrednost χ iznosi 5,23 eV, a vrednost χ koja je dobijena za uzorak dopiran jonima Sm^{3+} iznosi 5,20 eV [36].

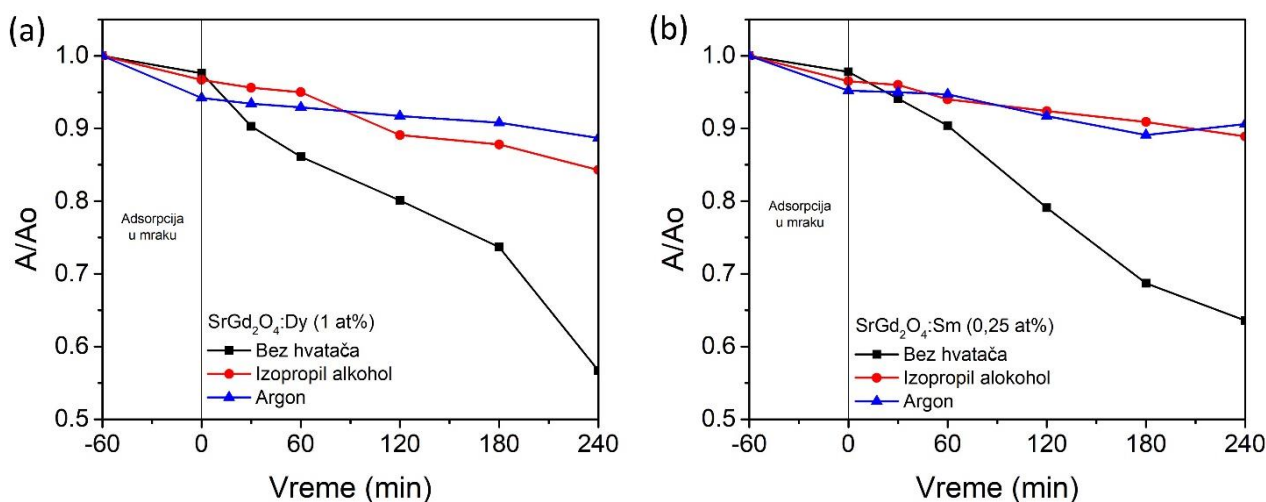
Izračunato je da su vrednosti E_{PN} na potencijalima -1,42 eV i -1,45 eV, dok se vrednosti E_{VN} nalaze na potencijalima +2,88 eV i +2,85 eV, za uzorke dopirane jonima Dy^{3+} i Sm^{3+} , respektivno. Na osnovu svih navedenih podataka, konstruisana je šema mogućih procesa koji čine mehanizam fotokatalitičke reakcije boje RB na prahu $SrGd_2O_4$ dopiranom jonima Dy^{3+} ili Sm^{3+} , što se može videti na Slici 4.66. [36]



Slika 4.66. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje RB u prisustvu čestica $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima Dy^{3+} (1 at %) i Sm^{3+} (0,25 at %)

Imajući u vidu slabiju adsorpciju boje na katalizatoru, pretpostavlja se da u ovom slučaju reakcija direktne oksidacije boje ima vrlo malo udela u ukupnoj reakciji, a da je najvećim delom za fotokatalizu odgovorna upravo interakcija elektrona i šupljina sa adsorbovanim vrstama. Sa predstavljene šeme se može uočiti da se pozicije valentnih i provodnih nivoa oba sintetisana materijala nalaze na povoljnim položajima u odnosu na potencijale stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta, kao i na položaje HOMO i LUMO nivoa para RB/RB*, da bi interakcija fotogenerisanih elektrona i šupljina mogla da se odigra sa adsorbovanim vrstama na površini materijala. Prema tome, elektroni i šupljine, zajedno, učestvuju u stvaranju radikala, što je na Slici 4.66. isprekidanim linijama označeno u vidu mogućih puteva transfera naelektrisanja (elektrona i šupljina).

Da bi se detaljnije ispitaio mehanizam fotokatalize u ovim sistemima, urađeni su eksperimenti gde su reakcije fotokatalize rađene u prisustvu hvatača reaktivnih radikalskih vrsta. Kao hvatač $O_2^{\cdot -}$ korišćen je gas Argon, a izopropanol kao hvatač OH^{\cdot} . Na Slici 4.67. predstavljeni su rezultati u vidu poređenja stepena degradacije boje RB u prisustvu hvatača i bez njega. [36].



Slika 4.67. Uticaj hvatača na stepen fotokatalitičke degradacije boje RB u prisustvu čestica SrGd₂O₄ dopiranih jonima Dy³⁺ (1 at %) (a) i Sm³⁺ (0,25 at %) (b), pri eksperimentalnim uslovima: C = 10 ppm, m = 0,020 g, pH = 4,6

Kinetičke krive pokazuju da je efikasnost fotokatalitičke degradacije uzoraka dopiranih jonima Dy³⁺ i Sm³⁺ dosta smanjena kada su u reakciji korišćeni hvatači. Dobijeni su skoro identični rezultati sa obe vrste hvatača, što da znači da mehanizmu fotokatalitičke reakcije podjednako doprinose i jedna i druga reaktivna vrsta. Interesantno je istaći da se boja rastvora vremenom nije menjala, što su apsorpcione krive pokazale preko ravnomernog pada dva glavna pika RB (Slike 4.63. (b) i 4.65. (b)), a sve to ukazuje na mehanizam direktne razgradnje boje, za šta su odgovorne

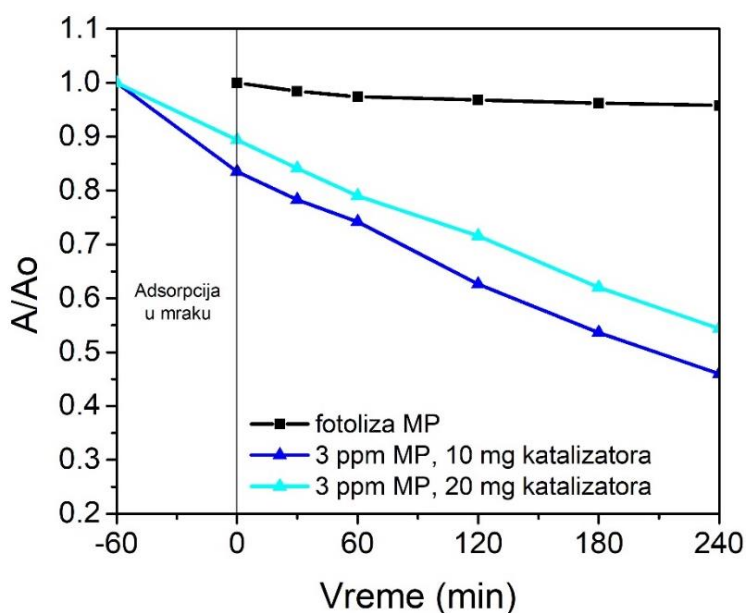
vrste OH[•]. Ova činjenica upućuje na to da se OH[•] stvaraju ne samo adsorpcijom molekula H₂O, već najverovatnije i adsorpcijom molekula O₂, putem mehanizma koji ide preko vrsta O₂^{-•}, kao što je na Slici 4.66. predstavljeno. Sa ovim u vezi, ne treba zanemariti ni OH⁻ grupe, čije je postojanje na površini čestica potvrđeno XPS metodom, a koje takođe doprinose procesu fotokatalitičke razgradnje boje [36].

4.6.4. Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Er,Yb

Fotokatalitička aktivnost uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Er³⁺ (0,5 at %) i Yb³⁺ (5 at %) analizirana je u test reakcijama razgradnje boje MP kao model polutanta. Praćenje promene koncentracije boje u rastvoru rađeno je preko apsorpcije glavnog apsorpcionog pika MP, koji se nalazi na talasnoj dužini od 665 nm. Ispitivana je zavisnost efikasnosti fotokatalitičkog procesa od mase katalizatora (10 i 20 mg) i inicijalne koncentracije boje (1, 3, 5 i 10 ppm), u cilju optimizacije procesa. Najpe su rađeni eksperimenti gde je praćen uticaj različite masa katalizatora, nakon čega je ispitan uticaj različite početne koncentracije boje, pri čemu je korišćena ona masa katalizatora koja je prethodno dala bolju efikasnost fotokatalitičke reakcije [155].

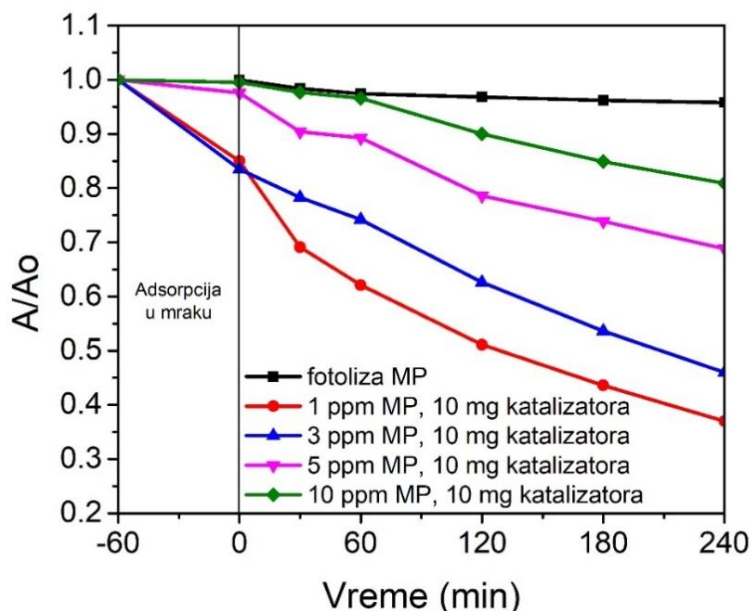
Na Slici 4.68. predstavljeno je poređenje stepena fotolitičke razgradnje MP i fotokatalitičke razgradnje MP korišćenjem dve različite mase katalizatora, pri upotrebi rastvora boje u koncentraciji od 3 ppm. Izračunato je na osnovu jednačine 4.1. da je količina adsorbovane boje na površini katalizatora 0,024 i 0,0074 mmol/g za procese u kojima je korišćeno 10 i 20 mg katalizatora, respektivno [155].

Sa grafika se može uočiti da su stepen adsorpcije i stepen fotokatalitičke razgradnje boje bolji u reakciji gde je korišćena manja masa katalizatora (10 mg), kada je razgrađeno oko 54% od ukupne početne koncentracije boje. Ovakav rezultat može biti posledica toga što su svi dostupni fotoni upadnog zračenja već iskorišćeni pa dalje povećavanje količine fotokatalizatora u reakcionom sistemu neće rezultirati efikasnijim procesom. Takođe, upotreba veće količine fotokatalizatora može da dovede do pada njegove aktivnosti usled agregacije čestica i rasipanja svetlosti, jer su na taj način fotoni upadnog zračenja sprečeni da prodru do aktivnih centara i omoguće odvijanje fotokatalitičke reakcije [155].



Slika 4.68. Uticaj različite mase katalizatora na stepen fotokatalitičke degradacije boje MP u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 3$ ppm, $\text{pH} = 6,2$

Uticaj različite početne koncentracije MP na stepen fotokatalitičke razgradnje boje predstavljen je na Slici 4.69. [155].

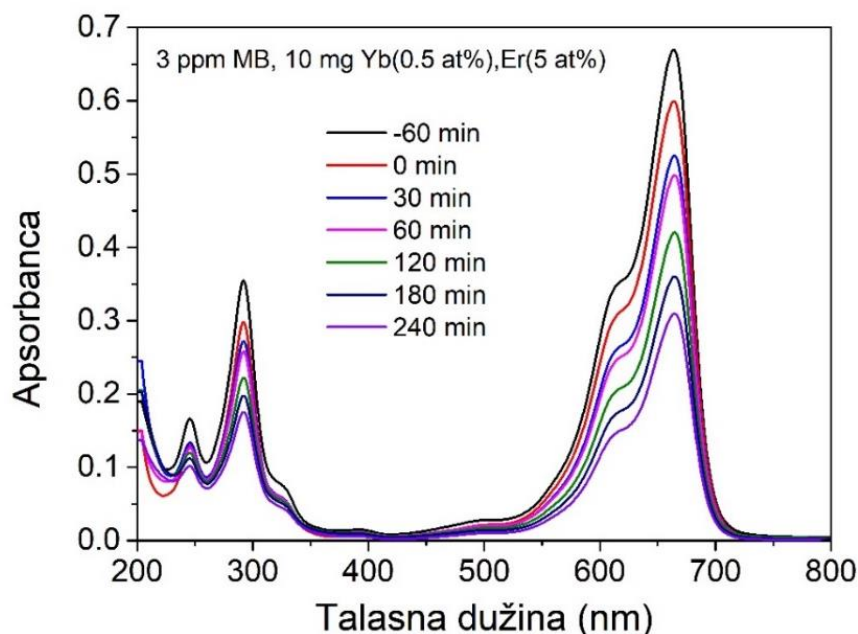


Slika 4.69. Uticaj različite početne koncentracije boje MP na stepen fotokatalitičke degradacije boje u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $m = 0,010$ g, $\text{pH} = 6,2$

Sa grafika je uočljivo da stepen razgradnje MP raste sa opadanjem njene koncentracije, pa je tako reakcioni sistem sa rastvorom najniže koncentracije (1 ppm) pokazao najveću efikasnost, kada je koncentracije MP u rastvoru smanjena za oko 65%. Razlog tome može biti uvećana adsorpcija boje (koja prati povećanje njene koncentracije) na površini katalizatora, što dovodi do zauzimanja aktivnih centara i onemogućavanja da se generišu reaktivni radikali. Ono što još može da izazove ovakav rezultat je i otežani pristup fotona do površine katalizatora, a to se dešava usled uvećane optičke gustine reakcionog rastvora i adsorpcije fotona od strane molekula boje [155].

Izračunato je da je količina adsorbovane boje 0,0072; 0,024; 0,0096 i 0,00339 mmol/g za koncentracije od 1, 3, 5 i 10 ppm MP, respektivno. Uočava se da je najviše boje adsorbovano pri njenoj koncentraciji od 3 ppm u rastvoru, nakon čeka apsorpcioni kapacitet praha sa povećanjem koncentracije boje opada [155].

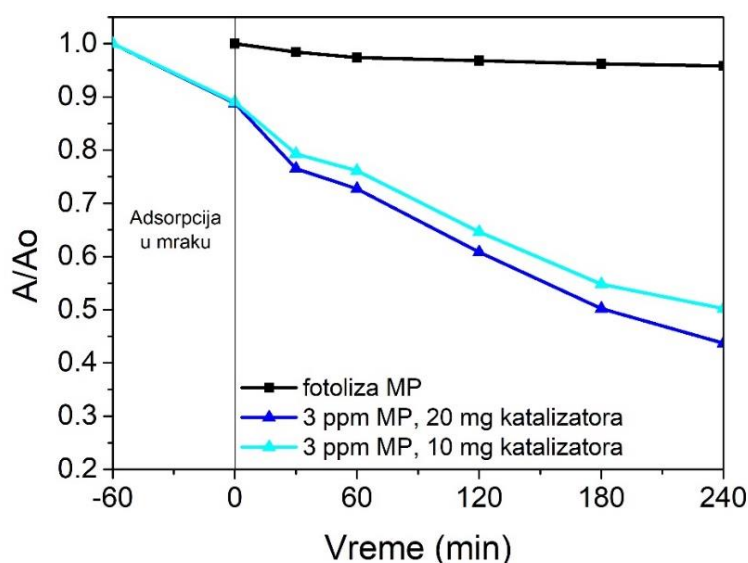
Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje MP prikazane su na Slici 4.70. na primeru jednog procesa koji je uzet kao reprezentativan (3 ppm boje i 10 mg katalizatora). Sa grafika se može videti ravnomerno smanjenje intenziteta apsorbancije (svih pikova boje) sa vremenom, što je bio slučaj i kod ostalih procesa [155].



Slika 4.70. Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje boje MP u prisustvu praha SrGd_2O_4 dopiranog jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 10$ ppm, $m = 0,020$ g, $\text{pH} = 6,2$

4.6.5. Fotokatalitička aktivnost sistema SrGd₂O₄:Ho,Yb

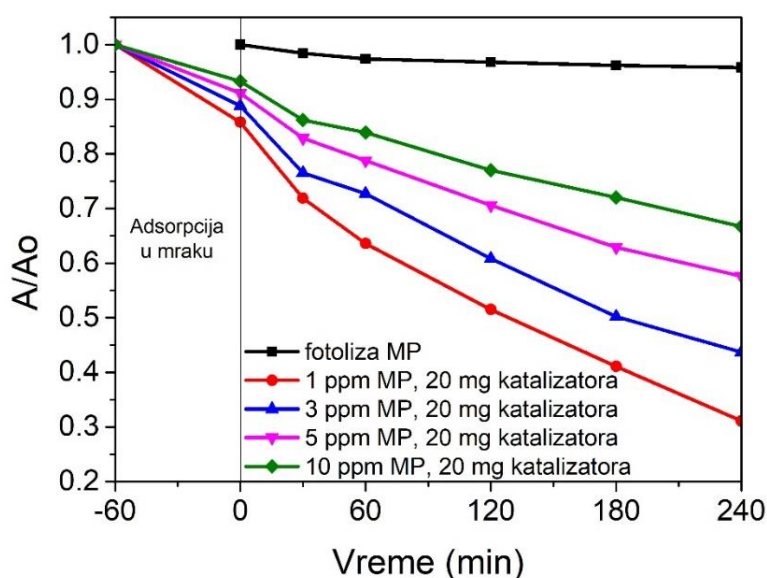
Fotokatalitička aktivnost uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %) analizirana je u test reakcijama razgradnje boje MP kao model polutanta. Praćenje promene koncentracije boje u rastvoru vršeno je preko apsorpcije glavnog apsorpcionog pika MP (665 nm), a u cilju optimizacije procesa ispitivana je zavisnost efikasnosti fotokatalitičkog procesa od mase katalizatora (10 i 20 mg) i inicijalne koncentracije boje (1, 3, 5 i 10 ppm). Na Slici 4.71. predstavljeno je poređenje stepena fotolitičke razgradnje MP i fotokatalitičke razgradnje MP upotrebom različitih masa katalizatora. Količina adsorbovane boje na površini katalizatora izračunata je na osnovu jednačine 4.1. i dobijene su vrednosti 0,0024 i 0,0081 mmol/g za procese u kojima je korišćeno 10 i 20 mg katalizatora, respektivno, pri koncentraciji rastvora MP od 3 ppm. Kada se govori o efikasnosti, sa grafika se vidi da je ona veća kod procesa tokom kog je korišćena veća masa katalizatora, gde je koncentracija MP smanjena za oko 56%. Dobijeni rezultat ukazuje na to da se, u ovom slučaju, sa povećanjem količine katalizatora dobija više reakcionih centara koji omogućavaju da veći broj upadnih fotona bude iskorišćen, što čini proces efikasnijim [156].



Slika 4.71. Uticaj različite mase katalizatora na stepen fotokatalitičke degradacije boje MP u prisustvu čestica SrGd₂O₄ dopiranih jonima Ho³⁺ (1 at %) i Yb³⁺ (6 at %), pri eksperimentalnim uslovima: C = 3 ppm, pH = 6,2

Uticaj različite inicijalne koncentracije na stepen fotokatalitičke razgradnje MP predstavljen je na Slici 4.72., odakle se može primetiti da stepen fotokatalitičke razgradnje MP raste sa

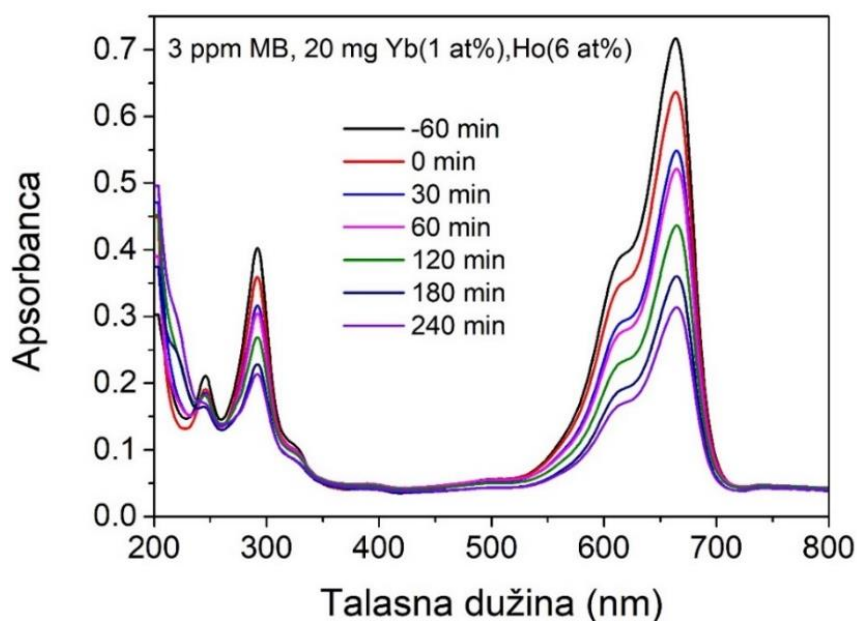
opadanjem njene koncentracije u rastvoru. Najbolju efikasnost pokazao je reakcioni sistem sa rastvorom najniže koncentracije MP (1 ppm), jer je koncentracija boje u rastvoru smanjena za oko 70% od njene ukupne početne koncentracije. Razlozi koji dovode do ovakvih rezultata objašnjeni su ranije (Poglavlje 4.6.4.) na primeru gde je kao fotokatalizator korišćen uzorak SrGd_2O_4 dopiran jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %) [35,155,156].



Slika 4.72. Uticaj različite početne koncentracije boje MP na stepen fotokatalitičke degradacije boje u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $m = 0,020$ g, $\text{pH} = 6,2$

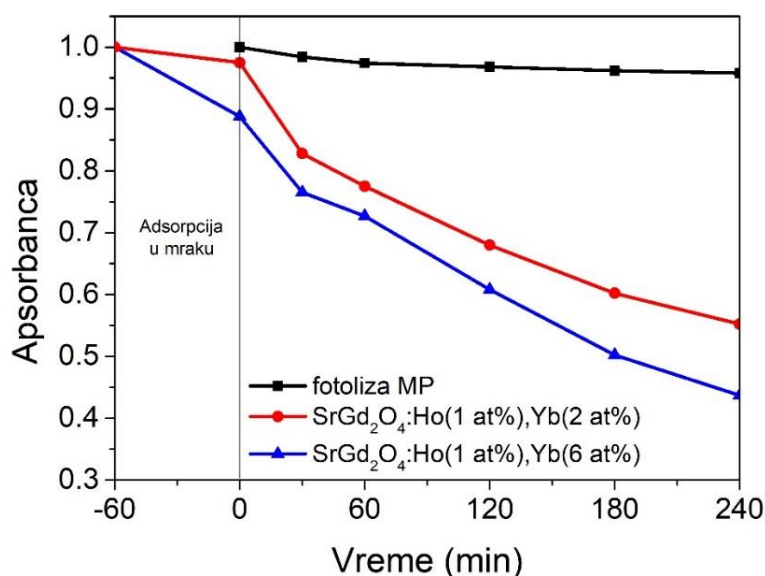
Dobijene vrednosti za količinu adsorbovane boje na fotokatalizatoru na bazi SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) su 0,0034; 0,0081; 0,0106 i 0,0160 mmol/g za koncentracije od 1, 3, 5 i 10 ppm MP, respektivno. Za razliku od rezultata koji je dobijen u reakcijama sa uzorkom SrGd_2O_4 dopiranim jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), u slučaju dopiranja kombinacijom holmijum/iterbijum, kao rezultat imamo porast adsorpcije boje sa povećanjem njene koncentracije u rastvoru.

Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje MP predstavljene su na Slici 4.73. na primeru jednog reprezentativnog procesa (3 ppm MP i 20 mg katalizatora). I u ovom slučaju, kao što je to bilo i na prethodnom primeru u sistemu sa kombinacijom dopanata erbijum/iterbijum, može se uočiti da se dešava ravnomerno smanjenje intenziteta apsorbancije kod svih pikova boje MP tokom vremena [156].



Slika 4.73. Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje boje MP u prisustvu praha SrGd_2O_4 dopiranog jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 3 \text{ ppm}$, $m = 0,020 \text{ g}$, $\text{pH} = 6,2$

Slično kao na primeru „down“-konvertorskog materijala, uzorka SrGd_2O_4 dopiranog Dy^{3+} jonima, ispitivan je uticaj različite koncentracije dopanta na reakciju fotokatalitičke razgradnje MP koristeći „up“-konvertorski materijal, i na Slici 4.74. prikazani su rezultati urađene analize.



Slika 4.74. Poređenje stepena fotokatalitičke degradacije boje MP u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) i Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (2 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 3 \text{ ppm}$, $m = 0,020 \text{ g}$, $\text{pH} = 6,2$

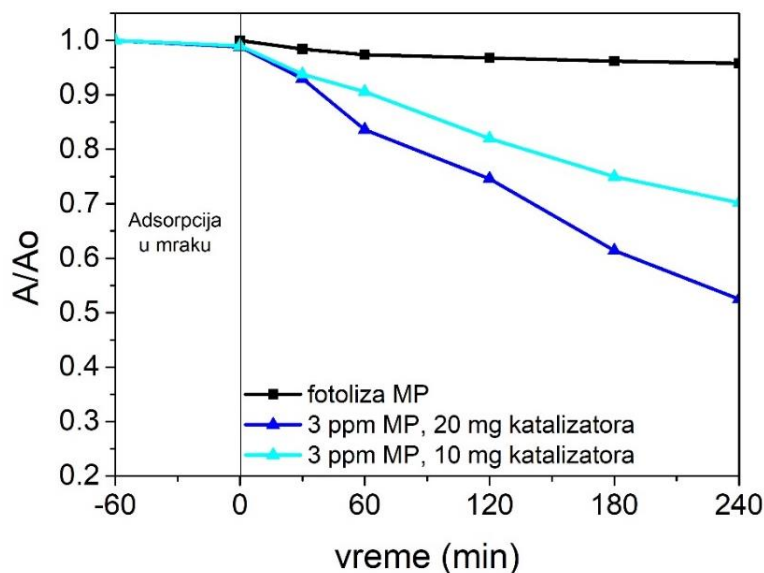
Eksperimenti su rađeni sa uzorkom SrGd_2O_4 koji je dopiran sa 1 at % jona Ho^{3+} i 6 at % jona Yb^{3+} , i sa uzorkom dopiranim sa 1 at % jona Ho^{3+} i 2 at % jona Yb^{3+} . Reakcioni uslovi bili su identični u obe reakcije (20 mg katalizatora, 3 ppm MP i originalni pH rastvora). Rezultati su pokazali da je uzorak dopiran većom koncentracijom jona Yb^{3+} pokazao bolju fotokatalitičku efikasnost. Ovo je uzorak koji je pokazao i bolja luminescentna svojstva, pa se može reći da poseduje potencijal za primenu kao multifunkcionalni materijal.

Dobijeni rezultati koji se odnose na korelaciju intenziteta luminescentne emisije i fotokatalitičke aktivnosti „up“-konvertorskih materijala (prikazanih na primeru sistema $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Ho},\text{Yb}$) u saglasnosti su sa dobijenim rezultatima za down“-konvertorske materijale (prikazanih na primeru sistema $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}$). To bi značilo da su uzorci, sintetisani u okviru istraživanja koje obuhvata ova teza, dali odlične rezultate u pogledu multifunkcionalnosti, uprkos velikom broju naučnih publikacija koje tvrde da materijali koji poseduju dobra luminescentna svojstva ne mogu biti dobri fotokatalizatori [125–128].

4.6.6. Fotokatalitička aktivnost sistema $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Tm},\text{Yb}$

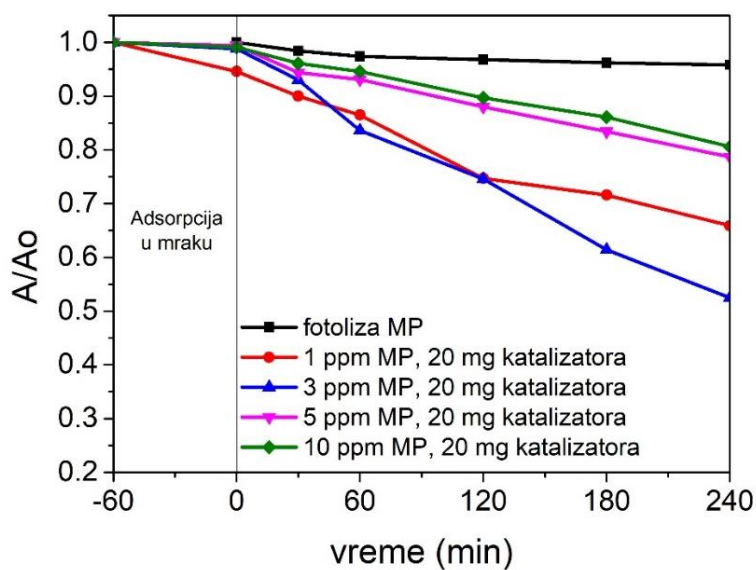
Fotokatalitička aktivnost uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) analizirana je u test reakcijama razgradnje boje MP kao model polutanta. Promena koncentracije MP u rastvoru praćena je na osnovu promene intenziteta apsorpcije glavnog apsorpcionog pika boje koji se javlja na 665 nm. Analizirana je zavisnost efikasnosti fotokatalize od mase katalizatora (10 i 20 mg) i inicijalne koncentracije boje (1, 3, 5 i 10 ppm), kako bi proces mogao da se optimizuje.

Slika 4.75. uporedno prikazuje stepen fotokatalitičke razgradnje MP i fotokatalitičke razgradnje MP upotrebom različitih masa katalizatora. Na osnovu jednačine 4.1. izračunata je količina adsorbovane boje na površini katalizatora, i dobijene su vrednosti 0,00144 i 0,00096 mmol/g za procese u kojima je korišćeno 10 i 20 mg katalizatora, respektivno, pri koncentraciji rastvora boje od 3 ppm. Efikasnost fotokatalitičkog procesa veća je pri upotrebi veće količine katalizatora (koncentracija boje nakon ovog procesa smanjena za oko 50%), što se objašnjava većim brojem dostupnih reakcionih mesta, čime se povećava broj fotona upadnog zračenja koji će biti iskorišćeni u procesu.



Slika 4.75. Uticaj različite mase katalizatora na stepen fotokatalitičke degradacije boje MP u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 3$ ppm, $\text{pH} = 6,2$

Stepen fotokatalitičke razgradnje MP korišćenjem uzorka SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) kao fotokatalizatora, pokazuje zavisnost od inicijalne koncentracije boje. Ova korelacija prikazana je na Slici 4.76. gde se može primetiti da stepen fotokatalitičke razgradnje MP raste sa opadanjem njene koncentracije u rastvoru.

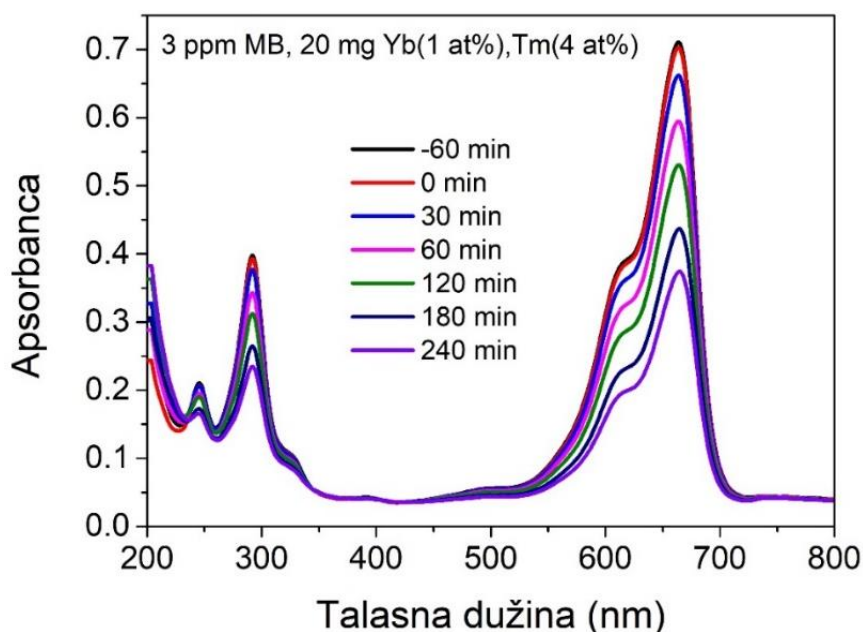


Slika 4.76. Uticaj različite početne koncentracije boje MP na stepen fotokatalitičke degradacije boje u prisustvu čestica SrGd_2O_4 dopiranih jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $m = 0,020$ g, $\text{pH} = 6,2$

Najbolju efikasnost pokazao je reakcioni sistem sa rastvorom MP od 3 ppm, gde je koncentracija boje u rastvoru smanjena za oko 50% od njene ukupne inicijalne koncentracije. Objašnjenje ovakvih rezultata dato je ranije (Poglavlje 4.6.4.) na primeru gde je kao fotokatalizator korišćen uzorak SrGd_2O_4 dopiran kombinacijom jona erbijum/iterbijum. Dalje smanjenje koncentracije boje na 1 ppm nije dalo bolje rezultate u pogledu fotokatalitičke razgradnje MP (kao što je to bio slučaj kod prethodno opisanih sistema sa kombinacijama dopanata erbijum/iterbijum i holmijum/iterbijum), iako je prva polovina posmatranog procesa ukazivala na mogućnost postizanja najboljih rezultata razgradnje MP u sistemu sa ovim dopantima.

Izračunate su vrednosti za količinu adsorbovane boje za fotokatalizatoru na bazi SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) su 0,00129; 0,00096; 0,00072 i 0,00216 mmol/g za koncentracije MP od 1, 3, 5 i 10 ppm, respektivno. U slučaju kombinacije tulijum/iterbijum, kao rezultat imamo smanjenje adsorpcije boje sa povećanjem njene koncentracije u rastvoru do 5 ppm. Dalje povećanje koncentracije MP do 10 ppm dovelo je do rasta adsorpcije na površini katalizatora.

Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje MP na fotokatalizatoru na bazi SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %) predstavljene su na Slici 4.77. na primeru odabranog reprezentativnog procesa (3 ppm MP i 20 mg katalizatora).



Slika 4.77. Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje boje MP u prisustvu praha SrGd_2O_4 dopiranog jonima Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %), pri eksperimentalnim uslovima: $C = 3$ ppm, $m = 0,020$ g, $\text{pH} = 6,2$

Kao i kod prethodno opisanih sistema (kombinacija dopanata erbijum/iterbijum i holmijum/iterbijum), na grafiku na Slici 4.77. jasno se vidi da se dešava ravnomerno smanjenje intenziteta apsorpcije kod svih pikova boje tokom odvijanja fotokatalitičkog procesa, što ukazuje na direktnu razgradnju boje.

4.6.7. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje MP

O mehanizmu fotokatalitičke razgradnje MP korišćenjem sintetisanih uzoraka „up“-konvertorskih materijala kao fotokatalizatora, može se dobiti informacija analizom apsorpcionih kriva iz spektara predstavljenih na Slikama 4.70., 4.73 i 4.77. Sva tri spektra imaju identičan trend promene intenziteta apsorpcionih pikova MP tokom fotokatalitičkog procesa u vidljivoj spektralnoj oblasti na 664 nm (najintenzivniji pik koji potiče od monomera) i 614 nm (dimer), a takođe i pikova koji pripadaju UV oblasti spektra i nalaze se na 292 nm i 246 nm. S obzirom na to da je primetno da tokom fotokatalitičke reakcije dolazi do ravnomernog smanjenja oba pika iz vidljive spektralne oblasti, to je jasan pokazatelj da se radi o direktnoj razgradnji molekula MP delovanjem OH[•] [155,156].

Drugi mehanizam razgradnje MP prepoznatljiv je po pojavi hipsohromnog efekta, tj. pomeraja maksimuma pikova ka manjim talasnim dužinama, što bi značilo da se radi o N-dimetilovanju. Daljom optimizacijom reakcionih parametara korišćenjem fotokatalizatora na bazi SrGd₂O₄ dopiranog kombinacijama jona erbijum/iterbijum, holmijum/iterbijum i tulijum/iterbijum, moguće je postići efikasniji proces i kompletnu degradaciju boje MP [155,156].

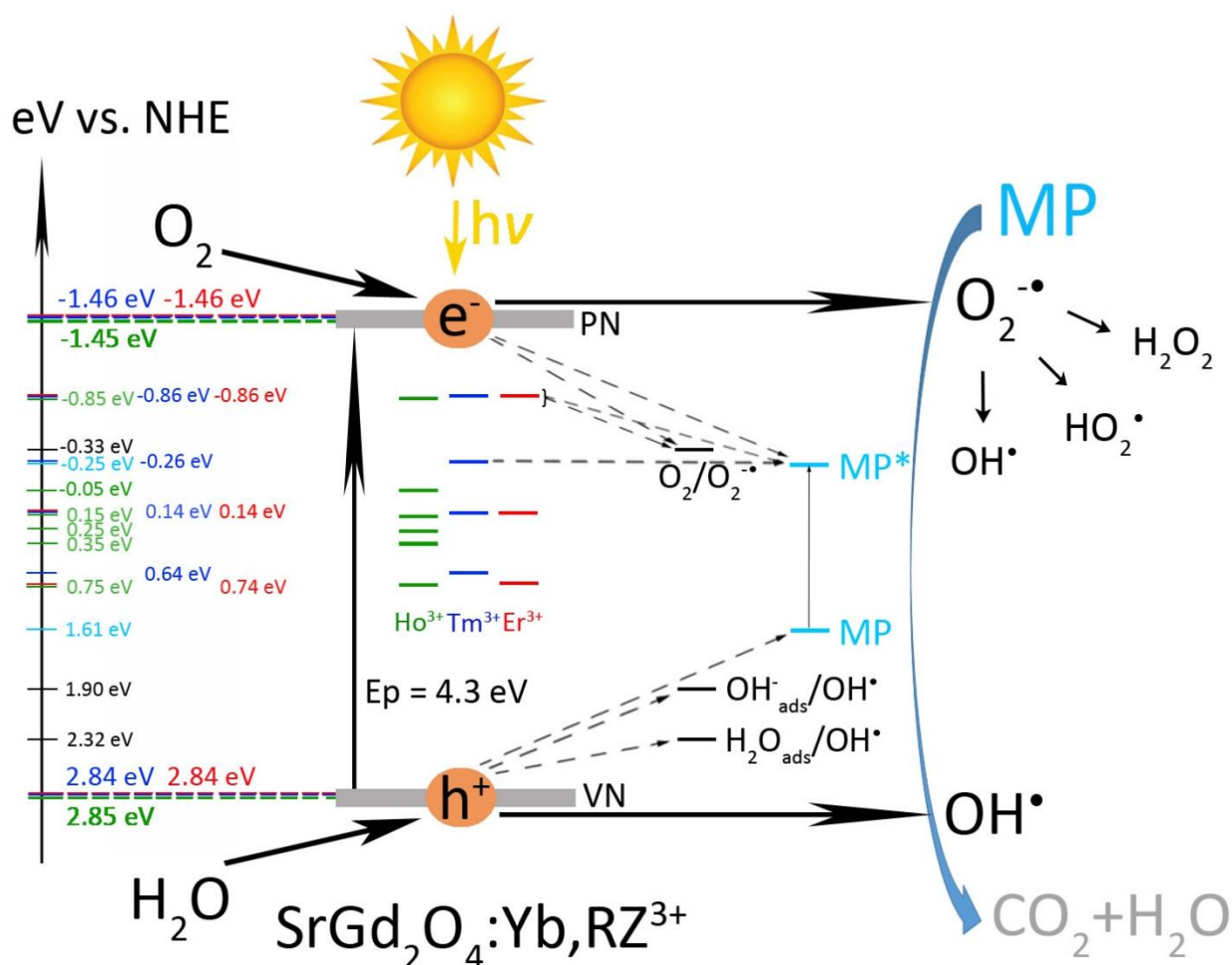
Upotrebom jednačina 4.2. i 4.3., izračunate su vrednosti za χ , E_{VN} i E_{PN} „up“-konvertorskih materijala koji su korišćeni u fotokatalitičkim eksperimentima. Upoređivanjem dobijenih vrednosti sa podacima iz postojeće naučne literature o potencijalima stvaranja reaktivnih vrsta (O₂^{-•} i OH[•]) i vrednostima na kojima se nalaze i HOMO i LUMO nivoi boje MP (MP/MP* = 1,61/-0,25 eV, O₂^{-•}/O₂^{-•} = -0,33 eV, OH_{ads}^{-•}/OH[•] = 1,90 eV, H₂O_{ads}^{-•}/OH[•] = 2,32 eV), dobija se bolji uvid u mehanizam fotokatalize i procese preko kojih se on odvija.

Izračunate vrednosti za χ , E_{VN} i E_{PN} uzoraka SrGd₂O₄ dopiranog kombinacijama jona Er³⁺(0,5 at %)/Yb³⁺(5 at %), Ho³⁺(1 at %)/Yb³⁺(6 at %) i Tm³⁺(1 at %)/Yb³⁺(4 at %), prikazane su u Tabeli 4.8.

Tabela 4.8. Izračunate vrednosti za χ , E_{VN} i E_{PN} „up“-konvertorskih materijala koji su korišćeni u fotokatalitičkim eksperimentima

	X (eV)	E_{VN} (eV)	E_{PN} (eV)
$Er^{3+}(0,5 \text{ at \%})/Yb^{3+}(5 \text{ at \%})$	5,19	+2,84	-1,46
$Ho^{3+}(1 \text{ at \%})/Yb^{3+}(6 \text{ at \%})$	5,20	+2,85	-1,45
$Tm^{3+}(1 \text{ at \%})/Yb^{3+}(4 \text{ at \%})$	5,19	+2,84	-1,46

Imajući u vidu sve navedene podatke, moguće je konstruisati šemu mogućih procesa koji čine mehanizam fotokatalitičke reakcije boje MP na prahu $SrGd_2O_4$ dopiranom jonima $Er^{3+}(0,5 \text{ at \%})/Yb^{3+}(5 \text{ at \%})$, $Ho^{3+}(1 \text{ at \%})/Yb^{3+}(6 \text{ at \%})$ i $Tm^{3+}(1 \text{ at \%})/Yb^{3+}(4 \text{ at \%})$. Šema mehanizma fotokatalize prikazana je na Slici 4.78. [156].



Slika 4.78. Mehanizam fotokatalitičke razgradnje boje MP u prisustvu čestica $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima Er^{3+} (0,5 at %) i Yb^{3+} (5 at %), Ho^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (6 at %) i Tm^{3+} (1 at %) i Yb^{3+} (4 at %)

Adsorpcija boje na katalizatoru nije velika (kao što nije bila ni u procesima sa „down“-konvertorima i bojom RB) pa se pretpostavlja da je mali njen uticaj, tj. udeo direktne oksidacije boje u ukupnoj reakciji. Naspram tome, očekivano je da je interakcija elektrona i šupljina sa adsorbovanim vrstama najvećim delom odgovorna za odvijanje fotokatalitičkog procesa. Na šemi sa Slike 4.78. primećuje se da se valentni i provodni nivoi sva tri sintetisana materijala nalaze na povoljnim položajima u odnosu na potencijale stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta i na položaje HOMO i LUMO nivoa para MP/MP*. To znači da dolazi do interakcije i fotogenerisanih elektrona i fotogenerisanih šupljina sa adsorbovanim vrstama (molekuli O₂ i H₂O) na površini fotokatalizatora, koji omogućavaju dešavanje fotokatalitičke reakcije. Na Slici 4.78. vide se mogući putevi transfera naelektrisanja (elektrona i šupljina), označeni isprekidanim linijama [156].

Na osnovu prikazanih rezultata dobijenih nakon sprovedenih fotokatalitičkih eksperimenata, sa sigurnošću se može reći da su sintetisani novi materijali na bazi mešovitog oksida stroncijuma i gadolinijuma dopirani jonima retkih zemaljama, koji pokazuju veliku perspektivu da se u budućnosti koriste za primenu u oblastima katalize, kao i za izradu izvora svetlosti. Uprkos tome što se u naučnoj literaturi fotoluminescencija i fotokataliza posmatraju kao kompetitivni procesi [125–128], postoje istraživanja koja kažu da je moguće sintetisati materijale koji ova dva svojstva mogu podjednako dobro da ispolje [130,133,134], što je pokazano i u ovoj tezi. Bilo da se radi o „down“-konvertorskim ili „up“-konvertorskim materijalima, svih pet sistema pokazali su odlične karakteristike i predispozicije za primenu u različitim oblastima. Stoga, rezultati predstavljeni u ovoj doktorskoj disertaciji predstavljaju veliki doprinos nauci i korak koji će pomoći daljim istraživanjima i unapređenju novih materijala i procesa.

5. Zaključak

U okviru ove doktorske disertacije urađena je sinteza, karakterizacija i ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti mešovito oksida stroncijuma i gadolinijuma dopiranog jonima retkih zemalja. Nakon predstavljenih rezultata i njihove analize, mogu se izvući sledeći zaključci:

- ✓ Modifikovani postupak sinteze sagorevanjem pokazao se kao vrlo lak i jednostavan način za pripremu uzoraka koji se sastoje od matrice SrGd_2O_4 koja je dopirana jonima retkih zemalja ($\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) različitim koncentracijama (at %).
- ✓ XRD analizom ustanovljeno je da su svi sistemi monofazni i da pripadaju ortorombičnoj fazi SrGd_2O_4 sa prostornom grupom $Pnma$.
- ✓ Nije bilo pojave dodatnih/novih pikova na difraktogramima, što ukazuje na to da originalna ortorombična struktura sistema nije narušena, i da su svi dopanti ugrađeni u kristalnu rešetku na predviđenim mestima umesto jona Gd^{3+} .
- ✓ Neznatne promene u parametrima kristalne rešetke uočavaju se nakon ugradnje dopanata, što je i očekivano s obzirom na to da postoje male razlike u jonskim radijusima između jona Gd^{3+} i drugih jona ($\text{Dy}^{3+}/\text{Sm}^{3+}/\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$) koji se umesto njega ugrađuju.
- ✓ Morfologija uzoraka SrGd_2O_4 dopiranih jonima retkih zemalja nezavisna je od vrste jona koji se kao dopant ugrađuje u strukturu, jer SEM mikrofotografije pokazuju da svih pet sistema imaju identične morfološke karakteristike. Takođe, pokazalo se da je morfologija nezavisna i od koncentracije dopanta, kod svakog sistema ponaosob.
- ✓ SEM mikrofotografije otkrivaju da se uzorci sastoje od aglomerisanih čestica nepravilnog oblika, u vidu strukture koja podseća na „isprepletane lance“ koji su međusobno povezani, sa jasno definisanim porama između. Ovakva morfologija posledica je stvaranja i brzog isparavanja značajne količine gasova iz materijala, što se dešava u toku sinteze materijala, a tačnije, u toku završnog procesa žarenja na temperaturi od 1000 °C.
- ✓ Pri većim uvećanjima, na SEM mikrofotografijama mogu se uočiti i sitnije čestice, uglavnom nepravilnog ali i sferičnog oblika, koje su slepljene na površinu većih aglomerata. Dimenzije/prečnik ovih čestica nalaze se u opsegu od oko 40 nm do 70 nm kod „down“-konvertorskih sistema, odnosno, od oko 60 nm do 100 nm kod „up“-konvertorskih sistema, što znači da pored aglomerata, uzorci su sastavljeni i od mnoštva malih čestica, od kojih su neke veličine zrna kristalita.
- ✓ STEM analiza sa metodom EDS mapiranja, pokazala je prisustvo svih elemenata koji ulaze u sastav materijala (matrice i dopanata), kao i njihovu ravnomernu raspodelu u česticama uzorka.

- ✓ Dobijena morfološka svojstva sintetisanih uzoraka pokazuju da dimenzije čestica/pora obezbeđuju mogućnost odvijanja procesa fotokatalitičke razgradnje odabranih model polutanta, jer postoji dovoljno prostora da se obezbedi difuzija molekula boje do aktivnih centara na površini praha.
- ✓ TEM mikrofotografije uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih jonima retkih zemalja potvrđuju da se materijali sastoje iz aglomerisanih čestica, najviše nepravilnog ali i sferičnog oblika, kod kojih se prosečna veličina čestica kreće od oko 30 nm do 150 nm kod „down“-konvertorskih sistema, odnosno, od oko 60 nm do 200 nm kod „up“-konvertorskih sistema.
- ✓ HR-TEM i SAED mikrofotografije pokazuju dobru kristaliničnost uzoraka i mogućnost određivanja kristalografskih ravni i međuravanskih rastojanja. Određene su kristalografske ravni koje su ranije potvrđene XRD metodom, ali i one koje se na difraktogramima nisu videle zbog manjeg intenziteta i manje osetljivosti metode. Takođe, nešto manje vrednosti dobijene za odgovarajuća referentna *d*-rastojanja kristalografskih ravni, ukazuju na efekat ugradnje dopanata u matricu, što je u saglasnosti sa rezultatima dobijenim XRD metodom.
- ✓ Luminescentna svojstva „down“-konvertora pokazala su da ovi sistemi uspešno konvertuju UV zračenje u vidljivu svetlost talasnih dužina karakterističnih za dopante koji su se koristili. U slučaju dopiranja jonima Dy³⁺, detektovane su jedna plava emisiona linija na 490 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{15/2}) i jedna žuta emisiona linija na 581 nm (⁴F_{9/2} → ⁶H_{13/2}), koje se pripisuju f-f prelazima jona Dy³⁺. Dopiranje jonima Sm³⁺ rezultuje jednom žutom emisionom linijom na 575 nm (⁴G_{5/2} → ⁶H_{5/2}), jednom narandžastom emisionom linijom na 615 nm (⁴G_{5/2} → ⁶H_{7/2}) i jednom crvenom emisionom linijom na 655 nm (⁴G_{5/2} → ⁶H_{9/2}) koje se pripisuju f-f prelazima jona Sm³⁺. Sa porastom koncentracije dopanta (Dy³⁺ ili Sm³⁺) u sistemu dolazi do smanjenja intenziteta luminescentne emisije (gašenje luminescencije), pa tako, u oba sistema, najintenzivniju luminescentnu emisiju pokazuju uzorci koji sadrže najmanju koncentraciju dopanta.
- ✓ Analiza luminescentnih osobina „up“-konvertorskih sistema pokazuje odlične rezultate konverzije IC zračenja u vidljivu svetlost talasnih dužina karakterističnih za kombinaciju dopanata koji su se u određenom sistemu koristili. Kod uzorka dopiranih kombinacijom jona Er³⁺/Yb³⁺ emisioni spektri daju dve zelene emisione linije na 523 i 551 nm (²H_{11/2} → ⁴I_{15/2} i ²H_{11/2} → ⁴S_{3/2}, respektivno) i jednu crvenu emisionu liniju na 661 nm (⁴F_{9/2} → ⁴I_{15/2}) koje se pripisuju f-f elektronskim prelazima jona Er³⁺. Emisioni spektri sistema dopiranih kombinacijom jona Ho³⁺/Yb³⁺ pokazali su dve jake zelene emisione linije na 540 i 550 nm (⁵F₄, ⁵S₂ → ⁵I₈), jednu slabu crvenu emisionu liniju na 671 nm (⁵F₅ → ⁵I₈) i jednu slabu emisionu liniju u bliskoj IC oblasti spektra na 758 nm (⁵S₂ → ⁵I₇), koje potiču od jona Ho³⁺.

Uzorci dopirani kombinacijom jona Tm^{3+}/Yb^{3+} daju dve plave emisione linije na 450 i 474 nm ($^1D_2 \rightarrow ^3F_4$ i $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$, respektivno) i jednu slabu crvenu emisiju na 650 nm ($^1G_4 \rightarrow ^3F_4$), koje potiču od jona Tm^{3+} .

- ✓ Intenzitet luminescentne emisije kod „up“-konvertora zavisi od koncentracije aktivatora (Yb^{3+}), i pokazuje drugačiju tendenciju kod svakog od tri predstavljenog sistema. U slučaju sistema dopiranog kombinacijom jona Ho^{3+}/Yb^{3+} , dolazi do porasta intenziteta luminescentne emisije sa porastom koncentracije aktivatora od 2 at % do 6 at %. Kod sistema sa kombinacijom Tm^{3+}/Yb^{3+} , dešava se porast intenziteta luminescentne emisije kada se koncentracija jona Yb^{3+} povećava od 2 at % do 4 at %, nakon čega dolazi do pada intenziteta tj. gašenja luminescencije, kada se koncentracija jona Yb^{3+} poveća do 6 at %. Kod sistema dopiranih kombinacijom jona Er^{3+}/Yb^{3+} situacija je nešto drugačija, jer povećanje koncentracije jona Yb^{3+} od 1 at % do 2,5 at %, dovodi najpre do povećanja zelene emisije u odnosu na crvenu, a zatim dolazi do povećanja crvene emisije u odnosu na zelenu, nakon što se koncentracija jona Yb^{3+} poveća na 5 at %.
- ✓ CIE dijagrami hromatičnosti svih uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima retkih zemalja pokazali su koju boju svaki od ispitivanih uzoraka emituje, kao i njenu zavisnost od koncentracije dopanta. Sa tim u vezi, dobijeni su podaci koji omogućavaju manipulaciju/optimizaciju postupka sinteze u cilju dobijanja materijala koji emituje svetlost željene talasne dužine.
- ✓ Zavisnost intenziteta luminescentne emisije od snage lasera kod „up“-konvertora pokazala je da su obe emisije kod sistema uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranih jonima Er^{3+} i Yb^{3+} dvofotonski procesi, kod sistema dopiranih jonima Ho^{3+} i Yb^{3+} sve tri emisije su dvofotonski procesi, a kod uzoraka dopiranih jonima Tm^{3+} i Yb^{3+} , plava (dominantna) emisija je trofotonski proces dok je crvena emisija dvofotonski proces.
- ✓ Izmerene vrednosti kvantne efikasnosti „up“-konvertorskih sistema ukazuju na veliki potencijal $SrGd_2O_4$ kao matrice dopirane retkim zemljama, za izradu materijala od kojih se zahtevaju dobre optičke karakteristike. Kod uzorka $SrGd_2O_4$ dopiranog sa 0,5 at % jona Er^{3+} i 5 at % jona Yb^{3+} izmerene vrednosti su 0,055 %, 0,025 % i 0,03 % za ukupnu, zelenu i crvenu emisiju, respektivno, pri gustini upadnog snopa zračenja od 200 W/cm^2 i više. Rezultati merenja efikasnosti uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranog sa 1 at % jona Ho^{3+} i 6 at % jona Yb^{3+} pokazuju da efikasnost crvene emisije ima vrlo mali udeo u ukupnoj emisiji pa je efikasnost ukupne emisije skoro jednaka efikasnosti zelene, i iznosi 0,028% pri gustini upadnog snopa zračenja od 20 W/cm^2 i više, što je veće od vrednosti za ukupnu efikasnost dobijenu za prethodno pomenuti uzorak. U slučaju uzoraka $SrGd_2O_4$ dopiranog sa 1 at %

jona Tm^{3+} i 4 at % jona Yb^{3+} izmerene vrednosti za efikasnost iznose 1,12 %, 0,98 % i 0,14 %, za ukupnu, plavu i crvenu emisiju, respektivno, pri gustini upadnog snopa zračenja od 120 W/cm^2 , što je najbolji dobijeni rezultat od sva tri ispitivana uzorka.

- ✓ Najveće vreme života izmereno je kod uzorka dopiranog kombinacijom jona $\text{Tm}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ gde ima vrednost od 342 μs . Kod uzorka sa kombinacijom dopanata $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ vreme života je nešto kraće i iznosi 207 μs , dok je kod uzorka koji je dopiran kombinacijom jona $\text{Ho}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ vreme života najkraće i ima vrednost od 111 μs .
- ✓ Analiza luminescentnih svojstava koja je odrađena u okviru ove teze, kako „down“ tako i „up“-konvertorskih sistema, pokazala je da su uspešno sintetisani novi materijali koji imaju odlične optičke karakteristike, a time i obećavajuće predispozicije da se primenjuju u mnogim oblastima kao različiti izvori svetlosti.
- ✓ Merenja UV-VIS difuzione refleksije pokazala su da se na svim spektrima vide apsorpcione trake koje odgovaraju f-f elektronskim prelazima sa osnovnog nivoa na pobuđene nivoe jona Gd^{3+} , koji je u sastavu matrice, dok se apsorpcione trake karakteristične za svaki dopant posebno javljaju samo u spektrima tog sistema.
- ✓ Kubelka-Munk transformacije difuziono-refleksionih spektra dale su E_p vrednost od 4,3 eV, identično za sva pet uzorka. Pored ove vrednosti, svaki sistem pokazao je postojanje dodatnih traka unutar zabranjene zone, na nižim vrednostima energija, koje se kod svakog sistema razlikuju. Ove trake posledica su prisustva dopanata inkorporiranih u matricu ali i kiseoničnih vakancija, što zajedno predstavlja defekte kristalne strukture materijala, za koje se očekuje da povoljno utiču na efikasnost ovih materijala u procesima fotokatalitičke razgradnje odabranih polutanata.
- ✓ Ispitivanje površinskih svojstava XPS metodom dokazalo je prisustvo svih elemenata koji čine strukturu ispitivanih materijala na površini, izuzev erbijuma, holmijuma i tulijuma. Položaji karakterističnih fotoelektronskih linija ova tri elementa nisu mogli da se odrede usled problema sa preklapanjem tih linija, koje su malog intenziteta, sa širokim „shake up“ satelitom gadolinijuma.
- ✓ Fitovanje karakteristične kiseonikove fotoelektronske linije O 1s ustanovilo je da ima tri doprinosa, koji po položajima u spektru odgovaraju vezi kiseonika u površinskim OH grupama, vezi O-Gd i vezi O-Sr. Postojanje OH⁻ grupa na površini uzoraka ukazuje na benefit u procesima fotokatalize, jer predstavlja poželjnu karakteristiku materijala koji će se upotrebljavati kao fotokatalizator.

- ✓ XPS analiza pokazala je da porast udela OH⁻ grupa na površini materijala daje efikasniju fotokatalitičku reakciju.
- ✓ Procesi fotokatalitičke razgradnje RB i MP u prisustvu SrGd₂O₄ dopiranog jonima retkih zemalja kao „down“ i „up“-konvertorskih materijala koji imaju ulogu fotokatalizatora, pokazali su odličnu efikasnost. Ovo je izuzetno značajan rezultat, imajući u vidu činjenicu da se radi o luminescentnim materijalima, za koje se ne očekuje dobra fotokatalitička aktivnost.
- ✓ Mogućnost odvijanja fotokatalitičke degradacije odabranih organskih boja, zavisna je od moguće adsorpcije boje na korišćenom fotokatalizatoru. Sintetisani materijali koji su se u ovoj tezi koristili kao fotokatalizatori, pokazali su mali procenat adsorpcije boja na svojoj površini. Iako je adsorpcija neznatna, svakako je dovoljna da bi se uopšte omogućilo odvijanje fotokatalitičkog procesa.
- ✓ Fotokatalitička aktivnost „down“-konvertora (uzorka SrGd₂O₄ dopiranog jonima Dy³⁺ (1 at %) i uzorka dopiranog jonima Sm³⁺ (0,25 at %)) ispitivana je u reakciji sa RB, pri čemu je nakon samo četiri sata u prisustvu simulirane sunčeve svetlosti (tokom najefikasnijeg procesa), koncentracija boje u rastvoru smanjena skoro za polovinu (za 45 % i 40 %, respektivno).
- ✓ Adsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje boje RB, kod oba „down“-konvertorska sistema, ukazuju na mehanizam direktne degradacije boje (umesto N-dimetilovanja) posredstvom OH radikala. Na ovaj mehanizam, takođe, ukazuje i činjenica da se boje rastvora tokom procesa nisu menjale ka žutim nijansama.
- ✓ Valentni i provodni nivoi oba uzorka „down“-konvertora nalaze se na povoljnim položajima u odnosu na potencijale stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta i na položaje HOMO i LUMO nivoa para RB/RB*, što znači da dolazi do interakcije i fotogenerisanih elektrona i šupljina sa adsorbovanim molekulima O₂ i H₂O na površini fotokatalizatora, koji omogućavaju odvijanje reakcije fotokatalize.
- ✓ Ispitivanje mehanizma fotokatalitičke razgradnje RB u prisustvu hvatača (argona i izopropanola), dokazalo je da su OH⁻ reaktivna grupa koja najviše doprinosi degradaciji boje u procesima sa „down“-konvertorima.
- ✓ Zavisnost efikasnosti procesa fotokatalize od koncentracije dopanta korišćenjem „down“-konvertora (pokazanog na primeru u procesima sa uzorcima SrGd₂O₄ dopiranim sa 1 at % i 7 at % jona Dy³⁺) otkriva da je efikasnost veća ukoliko je manja koncentracija dopanta. Posmatrajući zavisnost efikasnosti istih fotokatalitičkih procesa od intenziteta luminescentne

emisije datih materijala, vidi se da sa porastom efikasnosti fotokatalize raste i intenzitet luminescentne emisije. Iz navedenog se izvodi zaključak da su u okviru ove teze sintetisani i analizirani „down“-konvertorski materijali koji paralelno sa dobrim luminescentnim svojstvima ispoljavaju i dobru fotokatalitičku efikasnost, što ukazuje na uspešnu sintezu multifunkcionalnih materijala.

- ✓ Fotokatalitička aktivnost „up“-konvertorskih sistema (uzoraka SrGd₂O₄ dopiranih kombinacijom jona Er³⁺ (0,5 at %) / Yb³⁺ (5 at %), Ho³⁺ (1 at %) / Yb³⁺ (6 at %) i Tm³⁺ (1 at %) / Yb³⁺ (4 at %)) ispitivana je u reakciji sa MP, gde je nakon samo četiri sata u prisustvu simulirane sunčeve svetlosti (tokom najefikasnijeg procesa), koncentracija boje u rastvoru smanjena za polovinu i više (oko 65 %, 70 % i 50 %, respektivno) od njene inicijalne koncentracije.
- ✓ Ispitivanje procesnih parametara pokazalo je da adekvatna količina katalizatora povećava fotokatalitičku efikasnost procesa. U reakcijama sa uzorcima koji su dopirani kombinacijama jona Ho³⁺/Yb³⁺ i Tm³⁺/Yb³⁺, veća količina fotokatalizatora u reakcionom sistemu rezultirala je boljom razgradnjom boje, jer je došlo do povećanja broja aktivnih centara koji omogućavaju formiranje OH radikala neophodnih za nesmetano odvijanje procesa fotodegradacije. U slučaju kada se kao fotokatalizator koristio uzorak koji je dopiran kombinacijom jona Er³⁺/Yb³⁺, bolji rezultat je dobijen pri reakciji sa manjom količinom fotokatalizatora, jer dolazi do agregacije čestica i blokiranja aktivnih centara na katalizatoru, što onemogućava iskorišćenje upadnih fotona koji su neophodni za pokretanje fotokatalitičke reakcije.
- ✓ Efikasnost fotokatalitičke degradacije MP pokazala je zavisnost od inicijalne koncentracije boje. Rezultati ukazuju na veću efikasnost procesa pri upotrebi nižih početnih koncentracija boje, što važi za reakcije kod sva tri „up“-konvertora, što je posledica otežanog pristupa fotona do površine fotokatalizatora, zbog uvećane optičke gustine reakcionog rastvora i adsorpcije fotona od strane molekula boje.
- ✓ Apsorpcione krive fotokatalitičke razgradnje boje MP, kod sva tri „up“-konvertorska sistema, ukazuju na mehanizam direktne degradacije boje (umesto N-dimetilovanja) za koji su odgovorni OH radikali.
- ✓ Valentni i provodni nivoi se kod sva tri uzorka „up“-konvertora nalaze na povoljnim položajima u odnosu na potencijale stvaranja reaktivnih radikalskih vrsta i položaje HOMO i LUMO nivoa para MP/MP*, što omogućava interakciju fotogenerisanih elektrona i

šupljina sa adsorbovanim molekulima O_2 i H_2O na površini katalizatora, i dešavanja fotokatalitičkog procesa.

- ✓ Efikasnost procesa fotokatalize zavisi od koncentracije dopanta (aktivatora) kod procesa gde su kao fotokatalizatori korišćeni „up“-konvertori (pokazano na primeru u procesima sa uzorkom $SrGd_2O_4$ dopiranim jonima Ho^{3+} (1 at %) / Yb^{3+} (6 at %) i uzorkom dopiranim jonima Ho^{3+} (1 at %) / Yb^{3+} (2 at %)). Dobijeni rezultati ukazuju na to da je efikasnost veća kod reakcije sa manjom koncentracijom dopanta. Zavisnost efikasnosti istih fotokatalitičkih procesa od intenziteta luminescentne emisije ispitivanih materijala otkriva da sa porastom efikasnosti fotokatalize raste i intenzitet luminescentne emisije (kao što je to bio slučaj i kod fotokatalize sa „down“-konvertorskim sistemima). Stoga, izvodi se zaključak da su „up“-konvertorski materijali koji su sintetisani i ispitivani u okviru ove teze, ispoljili u isto vreme i dobra luminescentna svojstva i dobru fotokatalitičku efikasnost, odnosno, multifunkcionalni su.
- ✓ Ispitivanje fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih „down“ i „up“-konvertora, koje je obrađeno u okviru analiza koje obuhvata ova teza, dalo je odlične rezultate (imajući u vidu da se za luminescentne materijale ne očekuje dobra fotokatalitička aktivnost), ali je, takođe, ostavilo i otvoreni prostor za mogućnost buduće optimizacije procesnih parametara i daljeg usavršavanja procesa u cilju postizanja kompletne mineralizacije boja.

6. Literatura

- [1] Lj. Karanović, *Primenjena kristalografija*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
- [2] S.J. Marin, M. O’Keeffe, D.E. Partin, Structures and crystal chemistry of ordered spinels: LiFe_5O_8 , LiZnNbO_4 , and Zn_2TiO_4 , *J. Solid State Chem.* 113 (1994) 413–419. <https://doi.org/10.1006/jssc.1994.1389>.
- [3] P. V. Kovtunenکو, Defect formation in spinels in oxygen nonstoichiometry (a review), *Glas. Ceram.* 54 (1997) 143–148. <https://doi.org/10.1007/BF02767937>.
- [4] V.S. Zhandun, The magnetic, electronic, optical, and structural properties of the AB_2O_4 (A = Mn, Fe, Co; B = Al, Ga, In) spinels: Ab initio study, *J. Magn. Magn. Mater.* 533 (2021) 168015. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168015>.
- [5] D. Harrabi, S. Hcini, I. Ghiloufi, A. Mimouni, J. Dhahri, K. Khirouni, Studies of the microstructural, magnetic, electrical, and dielectric properties of $\text{Mg}_{0.6}\text{T}_{0.4}\text{Cr}_2\text{O}_4$ (T = Ni, Cu) spinel chromites for magnetic, high frequency, and microwave applications, *J. Magn. Magn. Mater.* 582 (2023) 171040. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2023.171040>.
- [6] Q. Lu, Z. Wei, X. Wu, S. Huang, M. Ding, J. Ma, Electronic structure and optical properties of spinel structure $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{Al}_2\text{O}_4$ nanopowders synthesized by sol–gel method, *Chem. Phys. Lett.* 772 (2021) 138582. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2021.138582>.
- [7] Y. Ahmad, T. Mustafa, B. Raina, K.K. Bhadwal, K.K. Bamzai, Calcium (Ca) and dysprosium (Dy) co – doped spinel zinc ferrite: Synthesis, multifunctional properties and its applications, *Inorg. Chem. Commun.* 158 (2023) 111484. <https://doi.org/10.1016/j.inoche.2023.111484>.
- [8] A.V. Trukhanov, M.A. Almessiere, A. Baykal, Y. Slimani, E.L. Trukhanova, A.V. Timofeev, V.G. Kostishin, S.V. Trukhanov, M. Sertkol, A. Ul-Hamid, Correlation between the composition, structural parameters and magnetic properties of spinel-based functional nanocomposites, *Nano-Struct. Nano-Objects.* 33 (2023) 100941. <https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2023.100941>.
- [9] S. Gu, Z. Lou, X. Ma, G. Shen, CuCo_2O_4 Nanowires Grown on a Ni Wire for High-Performance, Flexible Fiber Supercapacitors, *ChemElectroChem.* 2 (2015) 1042–1047. <https://doi.org/10.1002/celec.201500020>.
- [10] M. Rahim, F. Hussain, M. Khalid, N. Abbas, M. Ateeq, M.G.B. Ashiq, M. Younas, E.S. Yousef, T. Alshahrani, Structural and dielectric properties of Cerium doped Magnesium-Zinc Aluminate spinel nano-crystallites for high frequency applications, *Ceram. Int.* (2024) 1–10.

<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.01.042>.

- [11] S. Hcini, M. Brahmi, M.H. Dhaou, K. Khirouni, A. Mallah, F.S. Al mashary, A.E.A.E. Albadri, Studies of structural, dielectric, and optical properties of CuCoFeO_4 spinel for high frequency, microwave, and optoelectronic applications, *J. Mol. Struct.* 1291 (2023) 135981. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2023.135981>.
- [12] A. Srifa, R. Kaewmeesri, C. Fang, V. Itthibenchapong, K. Faungnawakij, NiAl_2O_4 spinel-type catalysts for deoxygenation of palm oil to green diesel, *Chem. Eng. J.* 345 (2018) 107–113. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.03.118>.
- [13] C. Ragupathi, J.J. Vijaya, L.J. Kennedy, Preparation, characterization and catalytic properties of nickel aluminate nanoparticles: A comparison between conventional and microwave method, *J. Saudi Chem. Soc.* 21 (2017) S231–S239. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2014.01.006>.
- [14] V. Elakkiya, Y. Agarwal, S. Sumathi, Photocatalytic activity of divalent ion (copper, zinc and magnesium) doped NiAl_2O_4 , *Solid State Sci.* 82 (2018) 92–98. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2018.06.008>.
- [15] S.P. Radhika, K.J. Sreeram, B. Unni Nair, Mo-doped cerium gadolinium oxide as environmentally sustainable yellow pigments, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 1251–1256. <https://doi.org/10.1021/sc500085m>.
- [16] R.A. Candeia, M.I.B. Bernardi, E. Longo, I.M.G. Santos, A.G. Souza, Synthesis and characterization of spinel pigment CaFe_2O_4 obtained by the polymeric precursor method, *Mater. Lett.* 58 (2004) 569–572. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00563-9](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00563-9).
- [17] R. Priya, S. Kaur, U. Sharma, O.P. Pandey, S.J. Dhoble, A review on recent progress in rare earth and transition metals activated SrY_2O_4 phosphors, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 31 (2020) 13011–13027. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-03930-6>.
- [18] S.K. Sampath, J.F. Cordaro, Optical properties of zinc aluminate, zinc gallate, and zinc aluminogallate spinels, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 649–654. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02385.x>.
- [19] A. Pathania, P. Thakur, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, L. V. Panina, U. Lüders, A. Thakur, Development of tungsten doped Ni-Zn nano-ferrites with fast response and recovery time for hydrogen gas sensing application, *Results Phys.* 15 (2019) 102531. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.102531>.
- [20] P. Thakur, P. Sharma, J.L. Mattei, P. Queffelec, A. V. Trukhanov, S. V. Trukhanov, L. V.

- Panina, A. Thakur, Influence of cobalt substitution on structural, optical, electrical and magnetic properties of nanosized lithium ferrite, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 16507–16515. <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9744-2>.
- [21] S. Sarikci, M. Topaksu, E. Ozturk, G. Souadi, O. Madkhali, A.Y. Madkhli, N. Can, Europium-doped strontium gadolinium oxide phosphor: Investigating structural and photoluminescence characteristics via sol-gel combustion synthesis, *Appl. Radiat. Isot.* 205 (2024) 111169. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2023.111169>.
- [22] S. Sarikci, M. Topaksu, O. Madkhali, N. Can, Thermoluminescence characteristics and kinetic analyses of europium doped strontium gadolinium oxide phosphor, *Appl. Radiat. Isot.* 191 (2023) 110549. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2022.110549>.
- [23] J. Singh, J. Manam, Effect of Y^{3+} on structural environment and luminescence characteristics of novel $SrGd_{1.94-2x}Eu_{0.06}Y_{2x}O_4$ phosphors for display and dosimetric applications, *Mater. Res. Bull.* 88 (2017) 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2016.12.024>.
- [24] J.F. Wang, H. Zu, C.W. Lin, S.J. Ding, P.Y. Shao, Y. Xia, Synthesis and Luminescence Properties of $SrGd_2O_4:Eu^{3+}$ Red Phosphors, *Int. J. Opt.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/3095429>.
- [25] J. Singh, J. Manam, F. Singh, Synthesis and thermoluminescence studies of γ -irradiated Dy^{3+} doped $SrGd_2O_4$ phosphor, *Mater. Res. Bull.* 94 (2017) 113–121. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.052>.
- [26] X.Y. Sun, T.T. Han, D.L. Wu, F. Xiao, S.L. Zhou, Q.M. Yang, J.P. Zhong, Investigation on luminescence properties of Dy^{3+} -, Eu^{3+} -doped, and Eu^{3+}/Dy^{3+} -codoped $SrGd_2O_4$ phosphors, *J. Lumin.* 204 (2018) 89–94. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2018.07.050>.
- [27] J. Singh, J. Manam, Synthesis, crystal structure and temperature dependent luminescence of Eu^{3+} doped $SrGd_2O_4$ host: An approach towards tunable red emissions for display applications, *Ceram. Int.* 42 (2016) 18536–18546. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.192>.
- [28] J. Zhang, Y. Wang, L. Guo, Y. Huang, Vacuum ultraviolet-ultraviolet, x-ray, and near-infrared excited luminescence properties of $SrR_2O_4: RE^{3+}$ ($R = Y$ and Gd ; $RE = Tb, Eu, Yb, Tm, Er,$ and Ho), *J. Am. Ceram. Soc.* 95 (2012) 243–249. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04763.x>.
- [29] J. Singh, P.K. Baitha, J. Manam, Influence of heat treatment on the structural and optical properties of $SrGd_2O_4:Eu^{3+}$ phosphor, *J. Rare Earths.* 33 (2015) 1040–1050.

[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60524-X](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60524-X).

- [30] J. Singh, J. Manam, F. Singh, Thermoluminescence studies of solid-state reaction derived and γ -irradiated SrGd₂O₄: Eu³⁺ phosphor, *Mater. Res. Bull.* 93 (2017) 318–324. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.014>.
- [31] S. Sarıkcı, M. Topaksu, M. Bakr, N. Can, Structural and analyses of thermoluminescence glow curves in Sm doped SrGd₂O₄ phosphor, *J. Alloys Compd.* 911 (2022) 165008. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.165008>.
- [32] J. Singh, J. Manam, Structural and spectroscopic behaviour of Eu³⁺-doped SrGd₂O₄ modified by thermal treatments, *J. Mater. Sci.* 51 (2016) 2886–2901. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9597-5>.
- [33] A. Zatsepin, Y. Kuznetsova, L. Spallino, V. Pustovarov, V. Rychkov, Photosensitive Defects in Gd₂O₃ - Advanced Material for Solar Energy Conversion, *Energy Procedia.* 102 (2016) 144–151. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.11.329>.
- [34] Y.A. Kuznetsova, D.A. Zatsepin, A.F. Zatsepin, N. V. Gavrilov, Energy gaps, refractive index and photon emission from point defects in copper-doped Gd₂O₃ nanocrystalline films, *J. Alloys Compd.* 904 (2022) 163872. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.163872>.
- [35] T. Stamenković, N. Radmilović, M. Prekajski Đorđević, M. Rabasović, I. Dinić, M. Tomić, V. Lojpur, L. Mančić, Quantum yield and energy transfer in up-conversion SrGd₂O₄:Yb, Er nanoparticles obtained via sol-gel assisted combustion, *J. Lumin.* 253 (2023) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119491>.
- [36] T. Stamenković, D. Pjević, J. Krstić, M. Popović, V. Rajić, V. Lojpur, Characterization and photocatalytic application of SrGd₂O₄ doped with rare earth Sm³⁺ and Dy³⁺ ions, *Surf. Interfaces.* 37 (2023) 102755. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102755>.
- [37] S.R. Nalluri, R. Nagarjuna, D. Patra, R. Ganesan, G. Balaji, Large Scale Solid-state Synthesis of Catalytically Active Fe₃O₄@M (M = Au, Ag and Au-Ag alloy) Core-shell Nanostructures, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–12. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-43116-7>.
- [38] R.S. Yadav, I. Kuřitka, J. Vilcakova, P. Urbánek, M. Machovsky, M. Masař, M. Holek, Structural, magnetic, optical, dielectric, electrical and modulus spectroscopic characteristics of ZnFe₂O₄ spinel ferrite nanoparticles synthesized via honey-mediated sol-gel combustion method, *J. Phys. Chem. Solids.* 110 (2017) 87–99. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2017.05.029>.
- [39] D. Bokov, A. Turki Jalil, S. Chupradit, W. Suksatan, M. Javed Ansari, I.H. Shewael, G.H. Valiev, E. Kianfar, Nanomaterial by Sol-Gel Method: Synthesis and Application, *Adv.*

Mater. Sci. Eng. 2021 (2021). <https://doi.org/10.1155/2021/5102014>.

- [40] R. Shaheen, H. Ullah, M.M. Moharam, A.M. Saeedi, E.A.M. Saleh, M. Ijaz, A.A. El-Zahhar, G.A.A.M. Al-Hazmi, S.U. Asif, H.M. Tahir, Structural, dielectric and magnetic properties of terbium doped strontium spinel ferrite (SrFe_2O_4) synthesized by sol-gel method, *J. Rare Earths*. (2023). <https://doi.org/10.1016/j.jre.2023.12.002>.
- [41] M. Sun, K. Cui, Y. Guo, L. Hou, C. Yuan, Sol-gel construction of honeycomb-like CuMn_2O_4 spinels with high infrared emissivity, *Ceram. Int.* 49 (2023) 33197–33204. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.08.023>.
- [42] Y.X. Gan, A.H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal Synthesis of Nanomaterials, *J. Nanomater.* 2020 (2020). <https://doi.org/10.1155/2020/8917013>.
- [43] G. Demazeau, Solvothermal processes: Definition, key factors governing the involved chemical reactions and new trends, *Zeitschrift Fur Naturforsch.* 65b (2010) 999–1006. <https://doi.org/10.1515/znb-2010-0805>.
- [44] M. Su, C. He, K. Shih, Facile synthesis of morphology and size-controlled $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Fe_3O_4 nano-and microstructures by hydrothermal/solvothermal process: The roles of reaction medium and urea dose, *Ceram. Int.* 42 (2016) 14793–14804. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.06.111>.
- [45] A. Varma, A.S. Mukasyan, A.S. Rogachev, K. V. Manukyan, Solution Combustion Synthesis of Nanoscale Materials, *Chem. Rev.* 116 (2016) 14493–14586. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00279>.
- [46] D.P. Tarragó, C. de F. Malfatti, V.C. de Sousa, Influence of fuel on morphology of LSM powders obtained by solution combustion synthesis, *Powder Technol.* 269 (2015) 481–487. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2014.09.037>.
- [47] A.N.G. Sathish Marimuthu, A. Christina Josephine Malathi, Vimala Raghavan, Processing of ceramics, in: Z.X. Peng Cao, Zhi-Gang Chen (Ed.), *Adv. Ceram. Energy Storage, Thermoelectr. Photonics*, Elsevier, 2023: pp. 19–39.
- [48] A. Kumar, S. Dutta, S. Kim, T. Kwon, S.S. Patil, N. Kumari, S. Jeevanandham, I.S. Lee, Solid-State Reaction Synthesis of Nanoscale Materials: Strategies and Applications, *Chem. Rev.* 122 (2022) 12748–12863. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00637>.
- [49] M.O. Besenhard, A.P. LaGrow, A. Hodzic, M. Kriechbaum, L. Panariello, G. Bais, K. Loizou, S. Damilos, M. Margarida Cruz, N.T.K. Thanh, A. Gavriilidis, Co-precipitation synthesis of stable iron oxide nanoparticles with NaOH: New insights and continuous

- production via flow chemistry, *Chem. Eng. J.* 399 (2020) 125740. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.125740>.
- [50] G. Antarnusa, P.D. Jayanti, Y.R. Denny, A. Suherman, Utilization of co-precipitation method on synthesis of Fe₃O₄/PEG with different concentrations of PEG for biosensor applications, *Materialia*. 25 (2022) 101525. <https://doi.org/10.1016/j.mtla.2022.101525>.
- [51] B.C.G. G. Blasse, *Luminescent Materials*, Springer Verlag, Berlin Heidelberg, 1994.
- [52] B. Valeur, M.N. Berberan-Santos, A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory, *J. Chem. Educ.* 88 (2011) 731–738. <https://doi.org/10.1021/ed100182h>.
- [53] J. Lucas, P. Lucas, T. Le Mercier, A. Rollat, W. Davenport, Applications of Rare Earth Luminescent Materials, in: *Rare Earths*, Elsevier B.V., 2015: pp. 281–318. <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62735-3.00015-2>.
- [54] A. Jabłoński, Efficiency of anti-stokes fluorescence in dyes, *Nature*. 131 (1933) 839–840. <https://doi.org/10.1038/131839b0>.
- [55] Y. Chen, Y. Bai, Z. Han, W. He, Z. Guo, Photoluminescence imaging of Zn²⁺ in living systems, *Chem. Soc. Rev.* 44 (2015) 4517–4546. <https://doi.org/10.1039/c5cs00005j>.
- [56] A.H. Khalid, K. Kontis, Thermographic phosphors for high temperature measurements: Principles, current state of the art and recent applications, *Sensors*. 8 (2008) 5673–5744. <https://doi.org/10.3390/s8095673>.
- [57] J.A. DeLuca, An introduction to luminescence in inorganic solids, *J. Chem. Educ.* 57 (1980) 541–545. <https://doi.org/10.1021/ed057p541>.
- [58] C.R. Ronda, T. Jüstel, H. Nikol, Rare earth phosphors: Fundamentals and applications, *J. Alloys Compd.* 275–277 (1998) 669–676. [https://doi.org/10.1016/S0925-8388\(98\)00416-2](https://doi.org/10.1016/S0925-8388(98)00416-2).
- [59] G. Bai, M.K. Tsang, J. Hao, Luminescent Ions in Advanced Composite Materials for Multifunctional Applications, *Adv. Funct. Mater.* 26 (2016) 6330–6350. <https://doi.org/10.1002/adfm.201602142>.
- [60] E.M.J. Weber, A.A. Kaminskii, M.J. Weber, M.J. Weber, M.J. Weber, *Phosphor Handbook*, 2018. <https://doi.org/10.1201/9781315222066>.
- [61] M. Nimbalkar, M. Yawalkar, N. Mahajan, S.J. Dhoble, Potential of luminescent materials in phototherapy, *Photodiagnosis Photodyn. Ther.* 33 (2021) 102082. <https://doi.org/10.1016/j.pdpdt.2020.102082>.

- [62] Y.C. Lin, M. Karlsson, M. Bettinelli, Inorganic phosphor materials for lighting, *Top. Curr. Chem.* 374 (2016) 374–421. <https://doi.org/10.1007/s41061-016-0023-5>.
- [63] P. Kim, A. Anderko, A. Navrotsky, R.E. Riman, Trends in structure and thermodynamic properties of normal rare earth carbonates and rare earth hydroxycarbonates, *Minerals*. 8 (2018). <https://doi.org/10.3390/min8030106>.
- [64] W.F. Meggers, Electron Configurations of "Rare-Earth" Elements, *Science, New Series*, 105 (1947) 514-516.
- [65] J.C.G. Bunzli and S.V. Eliseeva, *Basics of Lanthanide Photophysics*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2010. <https://doi.org/10.1007/4243>.
- [66] V. Balaram, Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact, *Geosci. Front.* 10 (2019) 1285–1303. <https://doi.org/10.1016/j.gsf.2018.12.005>.
- [67] A. De Bettencourt-Dias, *Luminescence of Lanthanide Ions in Coordination Compounds and Nanomaterials*, Wiley. 2014. <https://doi.org/10.1002/9781118682760>.
- [68] M. Cesaria, B.Di Bartolo, Nanophosphors-based white light sources, *Nanomaterials*. 9 (2019) 1–28. <https://doi.org/10.3390/nano9071048>.
- [69] J.D. Morgan, W. Kutzelnigg, Hund's rules, the alternating rule, and symmetry holes, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 2425–2434.
- [70] G.H. Dieke, H.M. Crosswhite, B. Dunn, Emission Spectra of the Doubly and Triply Ionized Rare Earths, *J. Opt. Soc. Am.* 51 (1961) 820. <https://doi.org/10.1364/josa.51.000820>.
- [71] M.F. Reid, Theory of Rare-Earth Electronic Structure and Spectroscopy, *Handb. Phys. Chem. Rare Earths*. 50 (2016) 47–64. <https://doi.org/10.1016/bs.hpre.2016.09.001>.
- [72] P.S. Peijzel, A. Meijerink, R.T. Wegh, M.F. Reid, G.W. Burdick, A complete $4f^n$ energy level diagram for all trivalent lanthanide ions, *J. Solid State Chem.* 178 (2005) 448–453. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2004.07.046>.
- [73] J. Withnall, R., Silver, *Physics of Light Emission from Rare-Earth Doped Phosphors*, in: M. Chen, J., Cranton, W., Fihn (Ed.), *Handb. Vis. Disp. Technol.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 2012. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-540-79567-4_68.
- [74] G.B. Nair, S.J. Dhoble, Highly enterprising calcium zirconium phosphate $[\text{CaZr}_4(\text{PO}_4)_6:\text{Dy}^{3+}, \text{Ce}^{3+}]$ phosphor for white light emission, *RSC Adv.* 5 (2015) 49235–49247. <https://doi.org/10.1039/c5ra07306e>.

- [75] S. Mahamuda, K. Swapna, P. Packiyaraj, A. Srinivasa Rao, G. Vijaya Prakash, Lasing potentialities and white light generation capabilities of Dy³⁺ doped oxy-fluoroborate glasses, *J. Lumin.* 153 (2014) 382–392. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2014.03.009>.
- [76] R. Shrivastava, J. Kaur, V. Dubey, White Light Emission by Dy³⁺ Doped Phosphor Matrices: A Short Review, *J. Fluoresc.* 26 (2016) 105–111. <https://doi.org/10.1007/s10895-015-1689-8>.
- [77] M. Shoaib, G. Rooh, R. Rajaramakrishna, N. Chanthima, H.J. Kim, S. Tuscharoen, J. Kaewkhao, Physical and luminescence properties of samarium doped oxide and oxyfluoride phosphate glasses, *Mater. Chem. Phys.* 229 (2019) 514–522. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.03.016>.
- [78] S.Q. Mawlud, M.M. Ameen, M.R. Sahar, Z.A.S. Mahraz, K.F. Ahmed, Spectroscopic properties of Sm³⁺ doped sodium-tellurite glasses: Judd-Ofelt analysis, *Opt. Mater.* 69 (2017) 318–327. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2017.04.022>.
- [79] L. Xie, D. Luo, Y. Zhu, C. Xu, G.X. Chen, R.J. Xu, X.Q. Zhou, Y. Li, Monitoring of hydroxyapatite conversion by luminescence intensity and color during mineralization of Sm³⁺-doped β-dicalcium silicate, *J. Lumin.* 226 (2020) 117468. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117468>.
- [80] Y.J. Liang, F. Liu, Y.F. Chen, X.J. Wang, K.N. Sun, Z. Pan, New function of the Yb³⁺ ion as an efficient emitter of persistent luminescence in the short-wave infrared, *Light Sci. Appl.* 5 (2016) 1–6. <https://doi.org/10.1038/lsa.2016.124>.
- [81] G. Boulon, Why so deep research on Yb³⁺-doped optical inorganic materials?, *J. Alloys Compd.* 451 (2008) 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.04.148>.
- [82] A. Ćirić, M. Sekulić, K. Shah, B.S. Chakrabarty, M.D. Dramićanin, Upconversion photoluminescence of sub-micron lanthanum oxysulfide particles co-doped with Yb³⁺/Ho³⁺ and Yb³⁺/Tm³⁺ synthesized by optimized combustion technique, *Opt. Mater. (Amst.)* 120 (2021) 111417. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.111417>.
- [83] Y. Wang, Z. Wen, W. Ye, Z. Feng, C. Zhao, C. Zuo, Y. Li, Z. Cao, Z. Cao, C. Ma, Y. Cao, Enhanced green up-conversion luminescence in In₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺ by tri-doping Zn²⁺, *J. Lumin.* 221 (2020) 117029. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117029>.
- [84] B. Tioua, M.T. Soltani, A. Khechekhouche, L. Wondraczek, Physical properties and luminescence of highly stable erbium-doped antimony glasses for NIR broadband amplification, *Opt. Laser Technol.* 152 (2022) 108152.

<https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2022.108152>.

- [85] H. Pang, Y. Fan, Y. Wang, Y. Wu, D. Li, D. Yang, Enhanced luminescence of erbium doped Ga₂O₃ films and devices by optimizing annealing process, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 171 (2024) 108029. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2023.108029>.
- [86] C.T.M. Dung, L.T.T. Giang, D.H. Binh, L. Van Hieu, T.T.T. Van, Understanding up and down-conversion luminescence for Er³⁺/Yb³⁺ co-doped SiO₂-SnO₂ glass-ceramics, *J. Alloys Compd.* 870 (2021) 159405. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159405>.
- [87] Q. Yu, F. Lu, L. Ma, P. Dai, F. Hu, H. Guo, R. Wei, Multiple optical thermometry and dynamic anti-counterfeiting based on multicolor luminescence of SrY₂O₄:Bi³⁺,Er³⁺ phosphor, *Ceram. Int.* 50 (2024) 15417–15425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.02.015>.
- [88] Y. Jiang, J. Fan, B. Jiang, X. Mao, J. Tang, Y. Xu, S. Dai, L. Zhang, Er³⁺-doped transparent glass ceramics containing micron-sized SrF₂ crystals for 2.7 μm emissions, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep29873>.
- [89] Y.K. Kshetri, B. Chaudhary, D.R. Dhakal, S.W. Lee, T.H. Kim, Ho-SiAlON Ceramics as Green Phosphors under Ultra-Violet Excitations, *Materials (Basel)*. 15 (2022) 1–13. <https://doi.org/10.3390/ma15196715>.
- [90] H. Li, H. Hao, S. Jin, W. Guo, X. Hu, H. Hou, G. Zhang, S. Yan, W. Gao, G. Liu, Synthesis and luminescence properties of Ho³⁺/Yb³⁺ co-doped bismuth tungstate nanopowder, *Mater. Res. Bull.* 89 (2017) 51–56. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.01.022>.
- [91] A.S. Alqarni, R. Hussin, S.K. Ghoshal, S.N. Alamri, Y.A. Yamusa, S.A. Jupri, Intense red and green luminescence from holmium activated zinc-sulfo-boro-phosphate glass: Judd-Ofelt evaluation, *J. Alloys Compd.* 808 (2019) 151706. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151706>.
- [92] P. Ropuszyńska-Robak, W. Ryba-Romanowski, J. Komar, J. Hanuza, L. MacAlik, Effect of thermal treatment on morphology and luminescence behaviour of potassium- and sodium-yttrium double tungstate nanopowders co-doped with holmium and ytterbium, *J. Lumin.* 168 (2015) 218–227. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.08.014>.
- [93] A. Pal, A. Dhar, S. Das, K. Annapurna, A. Schwuchow, T. Sun, K.T. V Grattan, R. Sen, Energy-transfer parameters in a Tm/Yb doped single mode silica fiber, *Opt. Commun.* 27 (12) (2010) 2174–2720 <https://doi.org/10.1364/JOSAB.27.002714>
- [94] O.A. Blackburn, M. Tropiano, T.J. Sorensen, J. Thom, A. Beeby, L.M. Bushby, D. Parker, L.S. Natrajan, S. Faulkner, Luminescence and upconversion from thulium(III) species in

solution, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 13378–13384.
<https://doi.org/10.1039/c2cp42228j>.

- [95] T. Niedźwiedzki, J. Komar, M. Głowacki, M. Berkowski, W. Ryba-Romanowski, Luminescence and energy transfer phenomena in $\text{Gd}_3(\text{Al,Ga})_5\text{O}_{12}$ crystals single doped with thulium and co-doped with thulium and holmium, *J. Lumin.* 192 (2017) 77–84.
<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.05.081>.
- [96] P. Vani, G. Vinitha, K.A. Naseer, K. Marimuthu, M. Durairaj, T.C. Sabari Girisun, N. Manikandan, Thulium-doped barium tellurite glasses: structural, thermal, linear, and non-linear optical investigations, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 23030–23046.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06787-5>.
- [97] Z. Chen, H. Zhu, J. Qian, Z. Li, X. Hu, Y. Guo, Y. Fu, H. Zhu, W. Nai, Z. Yang, D. Li, L. Zhou, Rare Earth Ion Doped Luminescent Materials: A Review of Up/Down Conversion Luminescent Mechanism, Synthesis, and Anti-Counterfeiting Application, *Photonics*. 10 (2023) 1014. <https://doi.org/10.3390/photonics10091014>.
- [98] R. Datt, S. Bishnoi, H.K.H. Lee, S. Arya, S. Gupta, V. Gupta, W.C. Tsoi, Down-conversion materials for organic solar cells: Progress, challenges, and perspectives: *Photovoltaics: Special Issue Dedicated to Professor Yongfang Li, Aggregate*. 3 (2022) 1–21.
<https://doi.org/10.1002/agt2.185>.
- [99] D.L. Dexter, Possibility of Luminescent Quantum Yields Greater than Unity, *Phys. Rev.* 108 (1957) 630–633. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.108.630>.
- [100] G. Alombert-Goget, D. Ristic, A. Chiasera, S. Varas, M. Ferrari, G.C. Righini, B. Dieudonne, B. Boulard, Rare-earth doped materials enhance silicon solar cell efficiency, *SPIE Newsroom*. (2011) 2–4. <https://doi.org/10.1117/2.1201105.003701>.
- [101] A.P. Jadhav, S. Khan, S.J. Kim, S.-H. Cho, Near-IR Quantum Cutting Phosphors: A Step Towards Enhancing Solar Cell Efficiency, *Appl. Sci. Converg. Technol.* 23 (2014) 221–239.
<https://doi.org/10.5757/asct.2014.23.5.289>.
- [102] Q.C. Sun, Y.C. Ding, D.M. Sagar, P. Nagpal, Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging, *Prog. Surf. Sci.* 92 (2017) 281–316.
<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.09.003>.
- [103] N. Dubey, S. Chandra, Upconversion nanoparticles: Recent strategies and mechanism based applications, *J. Rare Earths*. 40 (2022) 1343–1359. <https://doi.org/10.1016/j.jre.2022.04.015>.
- [104] M.F. Joubert, Photon avalanche upconversion in rare earth laser materials, *Opt. Mater.* 11

(1999) 181–203. [https://doi.org/10.1016/S0925-3467\(98\)00043-3](https://doi.org/10.1016/S0925-3467(98)00043-3).

- [105] F. Wang, R. Deng, J. Wang, Q. Wang, Y. Han, H. Zhu, X. Chen, X. Liu, Tuning upconversion through energy migration in core-shell nanoparticles, *Nat. Mater.* 10 (2011) 968–973. <https://doi.org/10.1038/nmat3149>.
- [106] Y. Shang, S. Hao, C. Yang, G. Chen, Enhancing solar cell efficiency using photon upconversion materials, *Nanomaterials.* 5 (2015) 1782–1809. <https://doi.org/10.3390/nano5041782>.
- [107] A. V. Emeline, V.N. Kuznetsov, V.K. Ryabchuk, N. Serpone, *Heterogeneous Photocatalysis: Basic Approaches and Terminology*, Elsevier B.V., 2013. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53872-7.00001-7>.
- [108] X. Yang, D. Wang, *Photocatalysis: From Fundamental Principles to Materials and Applications*, *ACS Appl. Energy Mater.* 1 (2018) 6657–6693. <https://doi.org/10.1021/acsaem.8b01345>.
- [109] C. Xu, P. Ravi Anusuyadevi, C. Aymonier, R. Luque, S. Marre, Nanostructured materials for photocatalysis, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 3868–3902. <https://doi.org/10.1039/c9cs00102f>.
- [110] S. Zhu, D. Wang, Photocatalysis: Basic principles, diverse forms of implementations and emerging scientific opportunities, *Adv. Energy Mater.* 7 (2017) 1–24. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700841>.
- [111] T.F. Qahtan, T.O. Owolabi, O.E. Olubi, A. Hezam, State-of-the-art, challenges and prospects of heterogeneous tandem photocatalysis, *Coord. Chem. Rev.* 492 (2023) 215276. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2023.215276>.
- [112] G. Ren, H. Han, Y. Wang, S. Liu, J. Zhao, X. Meng, Z. Li, Recent advances of photocatalytic application in water treatment: A review, *Nanomaterials.* 11 (2021) 1804. <https://doi.org/10.3390/nano11071804>.
- [113] A.O. Ibhaddon, P. Fitzpatrick, Heterogeneous photocatalysis: Recent advances and applications, *Catalysts.* 3 (2013) 189–218. <https://doi.org/10.3390/catal3010189>.
- [114] T. Deka, P. Ningthoukhongjam, M. Yadav, R.G. Nair, Optimization of various photocatalytic reaction parameters of Degussa P25 under UV irradiation, *J. Indian Chem. Soc.* 99 (2022) 100747. <https://doi.org/10.1016/j.jics.2022.100747>.
- [115] X. Li, Y. Chen, Y. Tao, L. Shen, Z. Xu, Z. Bian, H. Li, Challenges of photocatalysis and their coping strategies, *Chem Catal.* 2 (2022) 1315–1345. <https://doi.org/10.1016/j.checat.2022.04.007>.

- [116] K.M. Reza, A. Kurny, F. Gulshan, Parameters affecting the photocatalytic degradation of dyes using TiO₂: a review, *Appl. Water Sci.* 7 (2017) 1569–1578. <https://doi.org/10.1007/s13201-015-0367-y>.
- [117] Y. Zheng, J. Lin, Q. Wang, Emissions and photocatalytic selectivity of SrWO₄:Ln³⁺ (Eu³⁺, Tb³⁺, Sm³⁺ and Dy³⁺) prepared by a supersonic microwave co-assistance method, *Photochem. Photobiol. Sci.* 11 (2012) 1567–1574. <https://doi.org/10.1039/c2pp25184a>.
- [118] J. Reszczyńska, T. Grzyb, Z. Wei, M. Klein, E. Kowalska, B. Ohtani, A. Zaleska-Medynska, Photocatalytic activity and luminescence properties of RE³⁺-TiO₂ nanocrystals prepared by sol-gel and hydrothermal methods, *Appl. Catal. B Environ.* 181 (2016) 825–837. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.09.001>.
- [119] X. Li, W. Li, X. Liu, L. Geng, H. Fan, A. Khan, X. Ma, M. Dong, H. Qiu, The construction of Yb/Er/Pr triple-doped Bi₂WO₆ superior photocatalyst and the regulation of superoxide and hydroxyl radicals, *Appl. Surf. Sci.* 592 (2022) 153311. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153311>.
- [120] V.C. Bhethanabotla, D.R. Russell, J.N. Kuhn, Assessment of mechanisms for enhanced performance of Yb/Er/titania photocatalysts for organic degradation: Role of rare earth elements in the titania phase, *Appl. Catal. B Environ.* 202 (2017) 156–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.09.008>.
- [121] S. Kumar, P.D. Sahare, Nd-doped ZnO as a multifunctional nanomaterial, *J. Rare Earths.* 30 (8) (2012) 761–768. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(12\)60126-4](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(12)60126-4).
- [122] C. Coromelci, M. Ignat, L. Sacarescu, M. Neamtu, Enhanced visible light activated mesoporous titania by rare earth metal doping, *Microporous Mesoporous Mater.* 341 (2022) 112072. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2022.112072>.
- [123] S. Yao, C. Sui, Z. Shi, Preparation and characterization of visible-light-driven europium doped mesoporous titania photocatalyst, *J. Rare Earths.* 29 (10) (2011) 929–933. [https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(10\)60571-6](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(10)60571-6).
- [124] Z.M. El-Bahy, A.A. Ismail, R.M. Mohamed, Enhancement of titania by doping rare earth for photodegradation of organic dye (Direct Blue), *J. Hazard. Mater.* 166 (2009) 138–143. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.11.022>.
- [125] S.P. Ghorpade, N. Kottam, R. Melavanki, N.R. Patil, Photoluminescence, TGA/DSC and photocatalytic activity studies of Dy³⁺ doped SrY₂O₄ nanophosphors, *RSC Adv.* 10 (2020) 21049–21056. <https://doi.org/10.1039/d0ra03094e>.

- [126] M. Chang, Y. Song, Y. Sheng, J. Chen, H. Guan, Z. Shi, X. Zhou, K. Zheng, H. Zou, Photoluminescence and Photocatalysis Properties of Dual-Functional Eu^{3+} Doped Anatase Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 121 (2017) 2369–2379. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b11013>.
- [127] A.N. Kumar, D.M. Jnaneshwara, H. Nagabhushana, C. Pratapkumar, C.R. Ravikumar, M.R.A. Kumar, T.R.S. Shekhar, S.C. Prashantha, Photoluminescence, photocatalytic and electrochemical performance of $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}:\text{Sm}^{3+}$ nanophosphor: It's applications in display, photocatalytic and electrochemical sensor, *Appl. Surf. Sci. Adv.* 4 (2021) 100070. <https://doi.org/10.1016/j.apsadv.2021.100070>.
- [128] C. Akshayya, M.K. Okla, A.A. AL-ghamdi, M.A. Abdel-Maksoud, H. AbdElgawad, A. Das, S.S. Khan, Construction of S-scheme heterojunction $\text{CuFe}_2\text{O}_4/\alpha\text{-MnO}_2$ with tuned bandgap for enhanced white light harvesting: Insights of photoluminescence, Raman scattering and photocatalysis, *Surf. Interfaces.* 27 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101523>.
- [129] Y. Huang, J. Qin, Z. Fan, D. Wei, H.J. Seo, Photoenergy Conversion Behaviors of Photoluminescence and Photocatalysis in Silver-Coated $\text{LiBaPO}_4:\text{Eu}^{2+}$, *Inorg. Chem.* 58 (2019) 13161–13169. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.9b02037>.
- [130] D. Wojcieszak, D. Kaczmarek, J. Domaradzki, M. Mazur, Correlation of photocatalysis and photoluminescence effect in relation to the surface properties of $\text{TiO}_2:\text{Tb}$ thin films, *Int. J. Photoenergy.* 2013 (2013). <https://doi.org/10.1155/2013/526140>.
- [131] R. Arppe, I. Hyppänen, N. Perälä, R. Peltomaa, M. Kaiser, C. Würth, S. Christ, U. Resch-Genger, M. Schäferling, T. Soukka, Quenching of the upconversion luminescence of $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ and $\text{NaYF}_4:\text{Yb}^{3+}, \text{Tm}^{3+}$ nanophosphors by water: the role of the sensitizer Yb^{3+} in non-radiative relaxation, *Nanoscale.* 7 (2015) 11746–11757. <https://doi.org/10.1039/c5nr02100f>.
- [132] D. Wei, Y. Huang, J. Bai, H.J. Seo, Manipulating Luminescence and Photocatalytic Activities of BiVO_4 by Eu^{3+} Ions Incorporation, *J. Phys. Chem. C.* 124 (2020) 11767–11779. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c01845>.
- [133] Y. Peng, L. Xu, J. Peng, T. Wang, Q. Wang, Y. Li, Z. Yin, J. Han, J. Qiu, Z. Yang, Z. Song, Enhanced upconversion luminescence in layered $\text{Bi}_2\text{GdO}_4\text{Cl}:\text{Yb}^{3+}/\text{Er}^{3+}$ by reducing OV's and its application in photocatalysis, *J. Lumin.* 252 (2022) 119269. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119269>.

- [134] N. Basavaraju, S.C. Prashantha, H. Nagabhushana, C. Pratapkumar, C.R. Ravikumar, M.R.A. Kumar, B.S. Surendra, T.R.S. Shekhar, H.B. Premkumar, H.P. Nagaswarupa, MgNb₂O₆:Dy³⁺ nanophosphor: A facile preparation, down conversion photoluminescence and UV driven photocatalytic properties, *Ceram. Int.* 47 (2021) 10370–10380. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.10.186>.
- [135] D. Wei, Z. Fan, Y. Huang, H.J. Seo, Particularly developed transition from the ⁵D₁ level of Eu³⁺ and its significant contribution to the improved photocatalysis of (Bi₃Li)O₄Cl₂ via prolonging the decay time of the excited state, *J. Mater. Chem. C.* 8 (2020) 15717–15727. <https://doi.org/10.1039/d0tc03718d>.
- [136] J. Divya, N.J. Shivaramu, E. Coetsee, R.E. Kroon, W. Purcell, H.C. Swart, Enhanced luminescence and photocatalytic activity of Bi₂O₃:Ho³⁺ needles, *J. Alloys Compd.* 842 (2020) 155641. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155641>.
- [137] C.H. Nguyen, C.C. Fu, R.S. Juang, Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways, *J. Clean. Prod.* 202 (2018) 413–427. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.08.110>.
- [138] H.Y. Yang, C.S. He, L. Li, J. Zhang, J.Y. Shen, Y. Mu, H.Q. Yu, Process and kinetics of azo dye decolourization in bioelectrochemical systems: effect of several key factors, *Sci. Rep.* 6 (2016) 1–9. <https://doi.org/10.1038/srep27243>.
- [139] S. Ramamoorthy, S. Das, R. Balan, I.C. Lekshmi, TiO₂-ZrO₂ nanocomposite with tetragonal zirconia phase and photocatalytic degradation of Alizarin Yellow GG azo dye under natural sunlight, *Mater. Today Proc.* 47 (2021) 4641–4646. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.482>.
- [140] Y. Liu, L. Zong, C. Zhang, W. Liu, A. Fakhri, V.K. Gupta, Design and structural of Sm-doped SbFeO₃ nanopowders and immobilized on poly(ethylene oxide) for efficient photocatalysis and hydrogen generation under visible light irradiation, *Surf. Interfaces.* 26 (2021) 101292. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2021.101292>.
- [141] D.M. Tejashwini, H.V. Harini, H.P. Nagaswarupa, R. Naik, V.V. Deshmukh, N. Basavaraju, An in-depth exploration of eco-friendly synthesis methods for metal oxide nanoparticles and their role in photocatalysis for industrial dye degradation, *Chem. Phys. Impact.* 7 (2023) 100355. <https://doi.org/10.1016/j.chphi.2023.100355>.
- [142] A.V. Mohod, M. Momotko, N.S. Shah, M. Marchel, M. Imran, L. Kong, G. Boczkaj, Degradation of Rhodamine dyes by Advanced Oxidation Processes (AOPs) – Focus on

cavitation and photocatalysis - A critical review, *Water Resour. Ind.* 30 (2023) 100220. <https://doi.org/10.1016/j.wri.2023.100220>.

- [143] M. Sundararajan, V. Sailaja, L.J. Kennedy, J.J. Vijaya, Photocatalytic degradation of rhodamine B under visible light using nanostructured zinc doped cobalt ferrite: Kinetics and mechanism, *Ceram. Int.* 43 (2017) 540–548. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.191>.
- [144] N. Mzimela, S. Tichapondwa, E. Chirwa, Visible-light-activated photocatalytic degradation of rhodamine B using WO₃ nanoparticles, *RSC Adv.* 12 (2022) 34652–34659. <https://doi.org/10.1039/d2ra06124d>.
- [145] I. Khan, K. Saeed, I. Zekker, B. Zhang, A.H. Hendi, A. Ahmad, S. Ahmad, N. Zada, H. Ahmad, L.A. Shah, T. Shah, I. Khan, Review on Methylene Blue: Its Properties, Uses, Toxicity and Photodegradation, *Water.* 14 (2022) 242. <https://doi.org/10.3390/w14020242>.
- [146] M.I. Din, R. Khalid, J. Najeeb, Z. Hussain, Fundamentals and photocatalysis of methylene blue dye using various nanocatalytic assemblies- a critical review, *J. Clean. Prod.* 298 (2021) 126567. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.126567>.
- [147] S. Waseem, H. Saleem, M.N. Akhtar, M. Imran, A. Javaid, M.A. AlDamen, R. Bikas, M.A. Khanfar, A Zn-based Zig-Zag 1D chain type coordination polymer for removal of methylene blue dye from an aqueous solution, *Inorganica Chim. Acta.* 559 (2024) 121756. <https://doi.org/10.1016/j.ica.2023.121756>.
- [148] W.S. Rasband, ImageJ, (n.d.). <https://imagej.net/ij/>.
- [149] T. Stamenković, N. Radmilović, M. Nikolić, V. Lojpur, Structural and Luminescence Properties of SrGd₂O₄ Nanocrystalline Phosphor Doped with Dy³⁺ and Sm³⁺, *Sci. Sinter.* 54 (2022) 295–303. <https://doi.org/https://doi.org/10.2298/SOS2203295S>.
- [150] E. Novitskaya, J.P. Kelly, S. Bhaduri, O.A. Graeve, A review of solution combustion synthesis: an analysis of parameters controlling powder characteristics, *Int. Mater. Rev.* 66 (2021) 188–214. <https://doi.org/10.1080/09506608.2020.1765603>.
- [151] T. Stamenković, N. Bundaleski, T. Barudžija, I. Validžić, V. Lojpur, XPS study of iodine and tin doped Sb₂S₃ nanostructures affected by non-uniform charging, *Appl. Surf. Sci.* 567 (2021) 150822. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150822>.
- [152] S. Jeon, H. Hwang, Effect of hygroscopic nature on the electrical characteristics of lanthanide oxides (Pr₂O₃, Sm₂O₃, Gd₂O₃, and Dy₂O₃), *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 6393–6395. <https://doi.org/10.1063/1.1569028>.
- [153] N.C. Wu, E.W. Shi, Y.Q. Zheng, W.J. Li, Effect of pH of medium on hydrothermal synthesis

of nanocrystalline cerium(IV) oxide powders, *J. Am. Ceram. Soc.* 85 (10), (2002) 2462–2468. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00481.x>.

- [154] Y.J. Wang, H. Dong, G.M. Lyu, H.Y. Zhang, J. Ke, L.Q. Kang, J.L. Teng, L.D. Sun, R. Si, J. Zhang, Y.J. Liu, Y.W. Zhang, Y.H. Huang, C.H. Yan, Engineering the defect state and reducibility of ceria based nanoparticles for improved anti-oxidation performance, *Nanoscale*. 7 (2015) 13981–13990. <https://doi.org/10.1039/c5nr02588e>.
- [155] T. Stamenković, M. Randelović, V. Lojpur, Investigation of the photocatalytic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ doped strontium gadolinium oxide nanopowder, 12 (2), (2023) 5–11. <https://doi.org/10.5937/savteh2302004S>.
- [156] T. Stamenković, I. Dinić, M. Vuković, N. Radmilović, T. Barudžija, M. Tomić, L. Mančić, V. Lojpur, Effect of Bi³⁺ co-doping on the up-converting and photocatalytic properties of SrGd₂O₄:Yb³⁺/Ho³⁺ phase, *Ceram. Int.* 49 (2023) 2–11. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.103>.

7. Izvod

Tema kojom se ova disertacija bavi, podrazumeva sintezu, ispitivanje svojstava i primenu novih, nanostrukturnih, multifunkcionalnih materijala. U zavisnosti od oblasti primene kojima se teži, pažljivim dizajniranjem mogu se dobiti materijali koji poseduju određene karakteristike, koje u kombinaciji omogućavaju obavljanje kompleksnih funkcija, odnosno, multifunkcionalnost. U ovom slučaju, cilj je bio sintetisati materijal koji će posedovati luminescentna svojstva kako bi mogao da se koristi kao izvor svetlosti, dok će u isto vreme pokazati i dobru fotokatalitičku aktivnost, kako bi mogao da se koristi u procesima prečišćavanja voda kao fotokatalizator. Primena materijala na bazi SrGd_2O_4 u fotokatalizi do sada nije ispitivana, pa će dobijeni rezultati predstavljati značajan doprinos u nauci i daljim istraživanjima u oblasti zaštite životne sredine.

Sintetisani materijal je u formi praha, i po svojoj hemijskoj strukturi predstavlja mešoviti oksid stroncijuma i gadolinijuma, formule SrGd_2O_4 , koji je odabran da bude matrica, i dopiran je jonima retkih zemalja (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Sintetisano je pet različitih sistema: dva „down“-konvertorska ($\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}$, $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Sm}$) i tri „up“-konvertorska ($\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Er},\text{Yb}$, $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Ho},\text{Yb}$ i $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Tm},\text{Yb}$) sistema. U okviru svakog sistema sintetisano je više uzoraka koji se razlikuju prema koncentraciji dopanta koju sadrže, sa ciljem analize uticaja koncentracije dopanta na ispitivana svojstva materijala.

Kao pogodna metoda za pripremu materijala odabrana je sinteza sagorevanjem, iz razloga što je ekonomična, laka, daje visoki prinos i omogućava dobijanje uzoraka čiste kristalne strukture. Limunska kiselina korišćena je kao helacioni agens, a glicin je korišćen kao gorivo. Sagorevanje (žarenje) je vršeno na temperaturi od $1000\text{ }^\circ\text{C}$ u vremenskom periodu od 2,5 h, što predstavlja blaže uslove pri kojima je vršeno sagorevanje, za razliku od uslova koje su drugi autori do sada koristili za sintezu materijala na bazi SrGd_2O_4 .

Urađena je kompletna fizičko-hemijska karakterizacija sintetisanog materijala, sa ciljem ispitivanja strukturnih, morfoloških, hemijskih, optičkih i površinskih svojstava, a sa posebnim akcentom na ispitivanju luminescentnih osobina.

Ispitivanja strukture pokazala su da su dobijeni uzorci čiste ortorombične faze koja odgovara jedinjenju SrGd_2O_4 , pri čemu nije primećeno stvaranje drugih faza. Promena dopanta, kao i aleracija u njegovoj koncentraciji, nije uticala na narušavanje strukture, niti dovela do formiranja novih faza, što je elementarnom/hemijskom analizom, takođe, potvrđeno. Uticaj dopanta i promena njegove njegove koncentracije nisu doveli do promena u morfologiji uzoraka.

Analiza optičkih osobina sintetisanih prahova dala je informacije koje ukazuju na potencijal primene materijala kao različitih izvora svetlosti, ali i kao fotokatalizatora. Inkorporacija jona retkih zemalja u matricu SrGd_2O_4 dovela je do ispoljavanja luminescentnih osobina materijala. Zavisno od

jona koji se kao dopant koristio, kao i modifikacije njegove koncentracije, utvrđeno je da talasna dužina emitovane svetlosti, kao i njen intenzitet, mogu da se menjaju, što ukazuje na mogućnost dobijanja luminescentnih materijala tačno određenih karakteristika. Pored toga, ugradnja dopanta pokazala je da ne dolazi do promene u vrednosti energetskog procepa, ali da dolazi do stvaranja dodatnih nivoa unutar samog procepa, što bi imalo pozitivan uticaj na potencijalnu fotokatalitičku aktivnost ispitivanih materijala.

Organske boje, kao jedna grupa od jedinjenja koje se u prirodi javljaju kao zagađujuće materije, odabrane su za ispitivanja fotokatalitičke aktivnosti sintetisanih uzoraka. „down“-konvertori su testirani u reakcijama fotokatalitičke razgradnje boje Rodamin B, dok su „up“-konvertori testirani u reakcijama fotokatalitičke razgradnje boje Metilen plavo kao model polutanta. Ispitivan je mehanizam reakcija, kako i optimizacija odabranih reakcionih parametara u cilju povećanja efikasnosti fotokatalitičkog procesa. Dobijeni rezultati fotokatalitičkih ispitivanja pokazali su da ispitivani materijali ispoljavaju dobru fotokatalitičku aktivnost. Ovo znači da su sintetisani novi materijali koji, pored dobrih luminescentnih karakteristika, pokazuju i dobru fotokatalitičku efikasnost.

Može se zaključiti da rezultati, koje je ova disertacija pokazala, predstavljaju nova saznanja i doprinos nauci. Sintetisani su novi, nanostrukturni, multifunkcionalni materijali, koji se zahvaljujući svojim luminescentnim svojstvima mogu koristiti kao izvori svetlosti, a u isto vreme, zahvaljujući dobroj efikasnosti u fotokatalitičkim reakcijama, mogu se koristiti i u procesima prečišćavanja voda i zaštite životne sredine.

8. Summary

Subject of this doctoral dissertation includes synthesis, characterization and investigation on the possible applications for the new, nanostructural, multifunctional materials. Determined by the particular application desire, careful design can produce materials with special characteristics, which, all together, can fulfill complex function as multifunctional material. Here, the main goal was to create materials that will possess luminescent properties to be used as a light source, while at the same time, will demonstrate good photocatalytic activity to be used as photocatalyst in water purification systems. The use of materials based on SrGd_2O_4 in photocatalytic reactions has not yet been studied, therefore, findings gathered through this work will represent great benefit to science and further investigations in the field of environmental protection.

Prepared samples are in powder form, and are based on mixed strontium and gadolinium oxide (SrGd_2O_4) as matrix doped with rare earth ions (Dy^{3+} , Sm^{3+} , Yb^{3+} , Er^{3+} , Ho^{3+} , Tm^{3+}). Five different systems were prepared: two „down“-convertors ($\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Dy}$, $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Sm}$) i tri „up“-convertors ($\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Er}, \text{Yb}$, $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Ho}, \text{Yb}$ i $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Tm}, \text{Yb}$). Within each system, few samples were prepared with different dopant concentration, in order to examine influence of dopant concentration on material properties.

Combustion synthesis was chosen as the appropriate method for sample preparation, since it is low-cost, easy to perform, gives high yield and enables production of samples with pure crystal structure. Citric acid was used as chelation agent, and glycine was used as fuel. Calcination was performed at 1000 °C during 2,5 h, which represent milder reaction conditions, unlike the conditions the other authors were using for calcination of SrGd_2O_4 based materials, so far.

Complete physico-chemical characterisation was performed, in the interest of examining structural, morphological, chemical, optical and surface properties, with special accent on the investigation of luminescent properties.

Analyzing the structure of as-synthesized samples proved pure orthorhombic phase which corresponds to SrGd_2O_4 , while formation of other phases was not found. Change of dopants, as well as altering concentration of dopants, did not affect crystalline structure, or lead to the formation of new phases, which was also confirmed by using elemental/chemical analysis. Also, influence of different dopant/dopant concentration showed no change in morphology of the samples.

Study of the optical properties of as-synthesized powders revealed informations that indicate opportunities for application as diverse light sources, but also as photocatalysts. Incorporation of rare earth ions into SrGd_2O_4 host demonstrated luminescent properties. Varying dopant ions, and also, dopant concentration, confirmed that luminescent emission wavelength, as well as emission intensity can be altered, which suggests to a possibility of producing luminescent materials with

precisely desired characteristics. Along with that, dopant incorporation showed no change in band gap energy, but demonstrated creation of additional levels within the band gap, that could have positive impact on the photocatalytic activity of as-synthesized material.

Organic dyes, as a group of compounds that can act as environmental pollutants, are chosen to be investigated in the photocatalytic reactions. „down“-convertors were tested in reactions of the photocatalytic degradation of Rodhamine B dye, while the „up“-convertors were tested in reactions of the photocatalytic degradation of Methylene blue dye, as model pollutant. Reaction mechanism was examined, along with optimisation of selected reaction parameters, for the sake of increasing photocatalytic efficiency. Obtained results implied good photocatalytic activity of as-synthesized materials. This fact suggests that new material is prepared, that possess both luminescent properties and photocatalytic efficiency.

It can be summarized that results acquired from this research represent novel findings and contribution to science. New multifunctional nanostructural materials were successfully synthesized, with large potential to be used as light sources, but also in water purification systems for environmental protection.

9. Biografija

Tijana Stamenković je rođena 30.11.1988. godine u Nišu, gde je završila osnovnu školu „Radoje Domanović“ kao nosilac diplome „Vuk Karadžić“ i gimnaziju „Stevan Sremac“ (prirodno-matematički smer) sa odličnim uspehom.

Osnovne akademske studije na Departmanu za hemiju, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2007./2008. godine, a završila 2010. godine sa prosečnom ocenom 8,21.

Master akademske studije primenjene hemije, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2010./2011. godine, a završila 2012. godine sa prosečnom ocenom 9,53, uz odbranu master rada (tema „Fotokatalitička razgradnja metilen plavog na katalizatoru na bazi TiO₂“) iz uže naučne oblasti Primenjena i industrijska hemija, bližeg tematskog područja Materijali i hemijske tehnologije, sa ocenom 10. Bila je stipendista Ministarstva prosvete i nauke 2011./2012. godine, na završnoj godini master studija.

Pohađala je školu masene spektrometrije (na engleskom jeziku) na Prirodno-matematičkom fakultetu, Univerziteta u Nišu, u saradnji sa Univerzitetom „Pierre et Marie Curie“ iz Pariza, 2010., 2011. i 2012. godine, za šta poseduje sertifikate.

Doktorske akademske studije na studijskom programu Hemija, Prirodno-matematičkog fakulteta, Univerziteta u Nišu, upisala je 2012./2013. godine i položila sve predviđene ispite sa prosečnom ocenom 10.

Radila je kao master hemičar na poziciji tehnologa u dve firme u okviru Optoelektronske grupacije u Nišu (Real Electronics Serbia i Harder Digital Sova) u periodu od 01.01.2016. do 01.08.2020. godine. Od 01.08.2020. godine zasnovala je radni odnos u Institutu za nuklearne nauke „Vinča“, Institutu od nacionalnog značaja za republiku Srbiju, u Laboratoriji za atomsku fiziku, na temi u okviru programa 1 „Novi materijali i nanonauke“, pod nazivom „Razvoj i primena neorganskih nanostrukturnih luminescentnih materijala dopiranih jonima retkih zemalja i prelaznih metala“ čiji je rukovodilac dr Vesna Lojpur.

Bila je član Tehničkog odbora na međunarodnoj konferenciji elektronske mikroskopije nanomaterijala „ELMINA“ 2022. godine u Beogradu, i kopredsedavajuća na međunarodnoj konferenciji mladih istraživača „21st Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering“ 2023. godine u Beogradu. Dobitnik je nagrade za najbolju prezentaciju rezultata istraživanja na međunarodnoj konferenciji mladih istraživača „21st Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering“ 2023. godine u Beogradu.

Učestvovala je na naučnim skupovima u zemlji i inostranstvu, i kao autor ili koautor publikovala rezultate istraživanja u časopisima nacionalnog i međunarodnog značaja. Objavila je

dva rada u međunarodnom časopisu izuzetnih vrednosti (M21a), dva rada u vrhunskom međunarodnom časopisu (M21), jedan rad u istaknutom međunarodnom časopisu (M22), jedan rad u međunarodnom časopisu (M23), jedan rad u nacionalnom časopisu međunarodnog značaja (M24), jedan rad u časopisu nacionalnog značaja (M53), i ima sedamnaest saopštenja sa međunarodnih skupova štampanih u izvodu (M34), kao i jedno saopštenje sa nacionalnog skupa štampanog u izvodu (M64) .

10. Bibliografija

Radovi u međunarodnim časopisima izuzetnih vrednosti (M21a):

1. **T. Stamenković**, N. Bundaleski, T. Barudžija, I. Validžić, V. Lojpur, XPS study of iodine and tin doped Sb_2S_3 nanostructures affected by non-uniform charging, *Applied Surface Science*, 2021, 567, 150822, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2021.150822>
2. **T. Stamenković**, D. Pjević, J. Krstić, M. Popović, V. Rajić, V. Lojpur, Characterization and photocatalytic application of SrGd_2O_4 doped with rare earth Sm^{3+} and Dy^{3+} ions, *Surfaces and Interfaces*, 2023, 37, 102755, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102755>

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21):

1. **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Prekajski Đorđević, M. Rabasović, I. Dinić, M. Tomić, V. Lojpur, L. Mančić, Quantum yield and energy transfer in up-conversion $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Yb}$, Er nanoparticles obtained *via* sol-gel assisted combustion, *Journal of Luminescence*, 2023, 253, 119491, <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2022.119491>
2. **T. Stamenković**, I. Dinić, M. Vuković, N. Radmilović, T. Barudžija, M. Tomić, L. Mančić, V. Lojpur, Effect of Bi^{3+} co-doping on the up-converting and photocatalytic properties of $\text{SrGd}_2\text{O}_4:\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ phase, *Ceramics International*, 2023, 49, 37758–37767, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.09.103>

Radovi u istaknutim međunarodnim časopisima (M22):

1. **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Nikolić, J. Erčić, V. Lojpur, Structural and Luminescence Properties of SrGd_2O_4 Nanocrystalline Phosphor Doped with Dy^{3+} and Sm^{3+} , *Science of sintering*, 2022, 54, 295-303, <https://doi.org/10.2298/SOS2203295S>

Radovi u međunarodnim časopisima (M23):

1. M. Marinković, N. Stojković, M. Vasić, R. Ljupković, **T. Stamenković**, M. Randelović, A. Zarubica, $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$ as heterogeneous catalyst in biodiesel preparation: K^+ key factor for catalyst efficiency, *Oxidation Communications*, 2016, 39, 3A, 2606-2617

Radovi u nacionalnim časopisima međunarodnog značaja (M24):

1. **T. Stamenković**, M. Ranđelović, V. Lojpur, Investigation of the photocatalytic properties of Er³⁺ and Yb³⁺ doped strontium gadolinium oxide nanopowder (Ispitivanje fotokatalitičkih osobina Er³⁺ i Yb³⁺ dopiranog nanopraha stroncijum-gadolinijum-oksida), *Advanced Technologies*, 2023, 12(2), 5-11, <https://doi.org/10.5937/savteh2302004S>

Radovi u časopisima nacionalnog značaja (M53):

1. **T. Stamenković**, M. Petrović, T. Anđelković, A. Zarubica, Pesticidi – fotoliza i fotokataliza, *Hemijski pregled*, 2013, 54/3, 66

Radovi sa međunarodnog skupa štampani u izvodu (M34):

1. J. Mladenović, B. Radovanović, **T. Stamenković**, Determination of phenol content and antioxidant activity of leek (*Allium porrum* L.) extract, Intensive Lecture Course, From molecules to Functionalised Materials, Stability Pact from South Eastern Europe, Book of abstract, 49, Skopje, Macedonia, 2011
2. **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Prekajski-Đorđević, I. Dinić, L. Mančić, V. Lojpur, Characterization of a new Yb³⁺/Er³⁺ doped SrGd₂O₄ up-conversion nanomaterial obtained via glycine-assisted combustion synthesis, 19th Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 33, 2021
3. **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Čebela, M. Prekajski-Đorđević, V. Lojpur, Investigation of Yb³⁺/Er³⁺ doped SrGd₂O₄ up-conversion nanomaterial obtained via combustion synthesis, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 50, 2022
4. **T. Stamenković**, N. Radmilović, J. Erčić, M. Čebela, V. Lojpur, Synthesis and characterization of a new Dy³⁺ and Sm³⁺ doped SrGd₂O₄ downconversion nanomaterial obtained via glycine-assisted combustion synthesis, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 51, 2022

5. N. Radmilović, **T. Stamenković**, V. Lojpur, Influence of host lattice on luminescence properties of up-conversion Ln_2MoO_6 ($\text{Ln}=\text{Y}, \text{Gd}$) powders co-doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ synthesised at high temperatures, 1st International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 62, 2022
6. **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Čebela, V. Lojpur, Influence of Yb^{3+} concentration on structural and luminescent properties of Tm^{3+} doped SrGd_2O_4 , 6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 37, 2022
7. **T. Stamenković**, M. Popović, D. Pjević, M. Čebela, V. Lojpur, Surface characterization and photocatalytic activity of newly synthesized Dy doped SrGd_2O_4 phosphorus, 6th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 61, 2022
8. **T. Stamenković**, I. Dinić, M. Vuković, V. Rajić, N. Radmilović, L. Mančić, V. Lojpur, Scanning and Transmission Electron Microscopy Investigation of SrGd_2O_4 : Yb,Tm Up-conversion Luminescent Material, Second international conference ELMINA, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 192, 2022
9. N. Radmilović, **T. Stamenković**, V. Lojpur, I. Dinić, L. Mančić, Different Up-conversion Oxides Co-doped with $\text{Er}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$ Synthesized at High Temperatures, Second international conference ELMINA, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 194, 2022
10. **T. Stamenković**, V. Lojpur, N. Radmilović, M. Vuković, I. Dinić, L. Mančić, Optically active SrGd_2O_4 phase: $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ and $\text{Yb}^{3+}/\text{Tm}^{3+}$ co-doping, The Tenth Serbian Ceramic Conference Advanced Ceramics and Application , Belgrade, 2022
11. Dinić, **T. Stamenković**, N. Radmilović, M. Vuković, M. D. Rabasović, V. Lojpur, L. Mančić, Quantum efficiency of up-converting SrGd_2O_4 :Yb,Er nanoparticles, The Tenth Serbian Ceramic Conference Advanced Ceramics and Application , Belgrade, 2022
12. **T. Stamenković**, M. Čebela, V. Lojpur, The synthesis and characterization of Yb^{3+} and Ho^{3+} doped SrGd_2O_4 , Coin, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 41, 2022
13. **T. Stamenković**, M. Ranđelović, M. Čebela, M. Vuković, I. Dinić, L. Mančić, V. Lojpur, Characterization and photocatalytic activity of newly synthesized Er and Yb doped SrGd_2O_4 nanophosphorus, 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 107, 2023
14. **T. Stamenković**, N. Radmilović, I. Dinić, M. Vuković, T. Barudžija, M. Čebela, V. Lojpur, Enhancement of up-conversion luminescent characteristics of $\text{Yb}^{3+}/\text{Ho}^{3+}$ co-doped Bi^{3+} based SrGd_2O_4 nanoparticles, 7th Conference of The Serbian Society for Ceramic Materials, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 113, 2023

15. **T. Stamenković**, V. Lojpur, Photocatalytic activity of SrGd₂O₄ down and up-converter systems, The Eleventh Serbian Ceramic Conference Advanced Ceramics and Application, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 64, 2023
16. **T. Stamenković**, M. Ranđelović, I. Dinić, L. Mančić, V. Lojpur, Yb³⁺/Tm³⁺ doped SrGd₂O₄ as photoluminescent and photocatalytic material, 21st Young Researchers' Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 45, 2023
17. **T. Stamenković**, M. Čebela, M. Rosić, V. Lojpur, Photocatalytic application of SrGd₂O₄ nanoparticles doped with rare earth, 2nd International Conference on Innovative Materials in Extreme Conditions, Belgrade, Serbia, Book of abstract, 63, 2024

Radovi sa nacionalnog skupa štampani u izvodu (M64):

1. **T. Stamenković**, M. Ranđelović, V. Lojpur, Multifunctional up-converting nanophosphorus: photoluminescent and photocatalytic properties, 9th Conference of Young Chemists of Serbia, Novi Sad, Serbia, Book of abstract, 159, 2023

11. Izjave autora

ИЗЈАВА О АУТОРСТВУ

Изјављујем да је докторска дисертација, под насловом

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ФОТОКАТАЛИТИЧКА ПРИМЕНА
НАНОЧЕСТИЦА СТРОНЦИЈУМ-ГАДОЛИНИЈУМ-ОКСИДА ДОПИРАНИХ
ЈОНИМА РЕТКИХ ЗЕМАЉА**

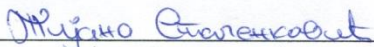
која је одбрањена на Природно-математичком факултету Универзитета у Нишу:

- резултат сопственог истраживачког рада;
- да ову дисертацију, ни у целини, нити у деловима, нисам пријављивао/ла на другим факултетима, нити универзитетима;
- да нисам повредио/ла ауторска права, нити злоупотребио/ла интелектуалну својину других лица.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци, који су у вези са ауторством и добијањем академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада, и то у каталогу Библиотеке, Дигиталном репозиторијуму Универзитета у Нишу, као и у публикацијама Универзитета у Нишу.

У Нишу, 09.04.2024.

Потпис аутора дисертације:


Тијана Стаменковић

**ИЗЈАВА О ИСТОВЕТНОСТИ ШТАМПАНОГ И ЕЛЕКТРОНСКОГ ОБЛИКА
ДОКТОРСКЕ ДИСЕРТАЦИЈЕ**

Наслов дисертације:

**СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ФОТОКАТАЛИТИЧКА ПРИМЕНА
НАНОЧЕСТИЦА СТРОНИЦИЈУМ-ГАДОЛИНИЈУМ-ОКСИДА ДОПИРАНИХ
ЈОНИМА РЕТКИХ ЗЕМАЉА**

Изјављујем да је електронски облик моје докторске дисертације, коју сам предао/ла за уношење у **Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу**, истоветан штампаном облику.

У Нишу, 09.04.2024.

Потпис аутора дисертације:

Тијана Стаменковић
Тијана Стаменковић

ИЗЈАВА О КОРИШЋЕЊУ

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Никола Тесла“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу унесе моју докторску дисертацију, под насловом:

СИНТЕЗА, КАРАКТЕРИЗАЦИЈА И ФОТОКАТАЛИТИЧКА ПРИМЕНА НАНОЧЕСТИЦА СТРОНЦИЈУМ-ГАДОЛИНИЈУМ-ОКСИДА ДОПИРАНИХ ЈОНИМА РЕТКИХ ЗЕМАЉА

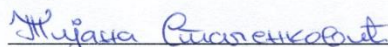
Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском облику, погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију, унету у Дигитални репозиторијум Универзитета у Нишу, могу користити сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons), за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство (CC BY)
2. Ауторство – некомерцијално (CC BY-NC)
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде (CC BY-NC-ND)
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима (CC BY-NC-SA)
5. Ауторство – без прераде (CC BY-ND)
6. Ауторство – делити под истим условима (CC BY-SA)

У Нишу, 03.04.2024.

Потпис аутора дисертације:


Тијана Стаменковић